

# Mehrdimensionale Trennung mit Hilfe magnetischer Partikel

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

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

DISSERTATION

von  
Frank Rhein, M.Sc.  
aus Eberbach

Tag der mündlichen Prüfung: 10.06.2022

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Franzreb



Für meine ersten und wichtigsten Lehrer:  
Klaus und Helga Rhein.

*Wo war ich unsicher?*

Oliver Kahn

# Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik des KIT. Im Folgenden möchte ich denjenigen Personen danken, die maßgeblich zu deren Gelingen beigetragen haben.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl für das über Jahre hinweg entgegengebrachte Vertrauen. Besonders zu schätzen weiß ich die gegebenen Freiheiten in Kombination mit einem stets offenen Ohr für Probleme und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb danke ich herzlich für seine Zeit als Zweitgutachter dieser Arbeit sowie einiger, von mir betreuten Abschlussarbeiten.

Diese Arbeit verdankt ihr Gelingen nicht zuletzt den vielen helfenden Händen und Köpfen am Institut. Neben den Mitarbeiter\*innen aus mechanischer Werkstatt, Verwaltung, PMT und Technik, sind hier besonders die vielen Kolleg\*innen, mit denen ich in den letzten Jahren zusammen arbeiten durfte, zu nennen. Der lebhaft Austausch beim Kaffee, aber auch die unvergesslichen Zeiten auf Konferenzen und Seminaren motivierten auch in schwierigen Zeiten am Ball zu bleiben, während immer Zeit für tiefgehende Diskussionen blieb. Besonderer Dank gilt meinem Bürokollegen Marvin Winkler, der mich als Hauptleidtragender die letzten Jahre am Institut begleitet hat. Aber auch den vielen Kolleg\*innen, die zu guten Freunden geworden sind und mit denen ich abseits von Institut und Alltag Einiges erleben durfte. Mein Dank gilt dem Circle of Trust.

Ich hatte das Glück viele motivierte und engagierte Studierende bei ihren Abschlussarbeiten oder Hiwi-Tätigkeiten betreuen zu dürfen. Aus den Diskussionen ergaben sich oftmals neue Anregungen und Lösungsansätze, die in dieser Arbeit festgehalten sind. Mein Dank gilt Lukas Dold, Frederik Blase Esquivel, Adrian Hauser, Leonard Hibbe, Steffen Kaiser, Kai Müller, Fabio Öhl, Bartholomäus Rebmann, Felix Ruß, Stefan Sagewitz, Vanessa Schäfer, Eric Schmid, Felix Scholl und Ouwen Zhai.

Ein Teil dieser Arbeit stammt aus einem dreimonatigen Forschungsaufenthalt an der eawag in Dübendorf (Zürich, Schweiz). Dieser Auslandsaufenthalt wurde vom Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) gefördert, wofür ich sehr dankbar bin. Besonderer Dank gilt Dr. Ralf Kägi, der mich herzlich aufgenommen und betreut hat, aber auch allen Mitarbeiter\*innen vor Ort, die meine Zeit in der Schweiz unvergesslich gemacht haben.

Die Fehlerdichte dieser Arbeit konnte aufgrund intensiver Korrekturarbeiten von Marvin

Winkler, Lucas Jakob, Lena Killinger, Michael Rhein und Philipp Menesklou maßgeblich reduziert werden. Vielen Dank dafür!

Ich möchte die Gelegenheit nutzen meinen Eltern Klaus und Helga sowie meinen Geschwistern Verena und Michael zu danken. Ohne Euren ständigen Rückhalt und eure Unterstützung wäre Vieles nicht möglich gewesen. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit gilt besonders Dir, Michael mein Dank. Neben fragwürdigen gemeinsamen Experimenten und vielen fachlichen Diskussionen haben besonders die unzähligen Stunden abseits der Arbeit ihren Beitrag geleistet.

Abschließend möchte ich meiner Freundin Lena Killinger danken, die mir in Hoch-, besonders aber auch Tiefphasen zur Seite stand und mir den nötigen Rückhalt und Freiraum zum Gelingen dieser Arbeit gegeben hat.

# Zusammenfassung

In der Partikeltechnik wurden aufgrund erheblicher Forschungsanstrengungen in den letzten Jahren große Fortschritte mit immer breiteren Anwendungsmöglichkeiten erzielt. Diese Anwendungen stellen hohe Anforderungen an die eingesetzten Partikelsysteme hinsichtlich diverser Qualitätskriterien, was wiederum Trennschritte bezüglich verschiedenster Eigenschaften, wie z. B. Partikelgröße, Oberflächeneigenschaften und Partikelform während der Herstellung erforderlich macht. Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit besteht in der Weiterentwicklung der wenig bekannten *magnetic seeded filtration* (MSF) zu einem selektiven und mehrdimensionalen Fest-Flüssig-Trennverfahren. Bei diesem Verfahren werden der aufzutrennenden Suspension in einem ersten Schritt magnetische Hilfspartikel zugegeben. Anschließend erfolgt eine selektive Agglomeration zwischen den magnetischen und nichtmagnetischen Partikeln und die gebildeten Hetero-Agglomerate werden anschließend über eine Magnetseparation abgetrennt.

Im ersten Teil stehen die Oberflächeneigenschaften als Trennmerkmal im Fokus. Das Zusammenspiel der verschiedenen Partikel-Partikel Wechselwirkungen legt fest, ob eine Agglomeration stattfindet oder nicht. Im Fall einer ladungsbasierten Trennung entscheiden besonders  $pH$ -Wert und Ionenstärke über den Abscheidegrad: Der  $pH$ -Wert beeinflusst maßgeblich die Ladung der Partikel und folglich die Stärke der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung, während die Ionenstärke deren Reichweite bestimmt. Liegen hydrophobe Oberflächen vor, so bestimmen besonders deren hydrophobe Wechselwirkungen das Agglomerationsverhalten. Diese Arbeit zeigt experimentell, dass hohe bzw. nahezu vollständige Abscheidegrade mittels MSF auch in verdünnten Suspensionen umsetzbar sind und identifiziert die wesentlichen Prozessparameter. Für die angestrebte mehrdimensionale Trennung ist die Abhängigkeit bezüglich eines zweiten Trennkriteriums erforderlich. Grundlegende Experimente zeigen, dass der Trenngrad mit steigender Partikelgröße zunimmt, was sich anhand der Abhängigkeiten von Kollisionsfrequenz und Agglomerationswahrscheinlichkeit erklären lässt.

Der Übergang in die Mehrstoffsuspension stellt insbesondere die Selektivität, d. h. das Verhältnis der Abscheidegrade der nichtmagnetischen Stoffsysteme in den Vordergrund. Eine selektive Trennung auf Basis der Oberflächenladung ist zwar möglich, jedoch führt die unerwünschte Hetero-Agglomeration zwischen nichtmagnetischen Partikeln zu einer

reduzierten Selektivität. Dieser Effekt ist bei einer Trennung auf Basis der Hydrophobizität nicht zu beobachten, was in hoch selektiven Trennprozessen resultiert. Die Kombination aller gewonnenen Erkenntnisse resultiert in der erstmaligen Umsetzung einer mehrdimensionalen Trennung, d. h. Partikel einer Mischsuspension werden in einem einzelnen Trennschritt bezüglich Oberflächenladung sowie Partikelgröße klassiert.

Die experimentellen Untersuchungen basieren auf Analysen vor und nach dem Trennschritt und erlauben keine Einblicke in die ablaufenden Mikroprozesse. Aus diesem Grund etabliert die vorliegende Arbeit die parallele, modellhafte Berechnung der Agglomerationsvorgänge mittels Populationsbilanzen. Nach einer allgemeinen Validierung des Modells erfolgt die Anwendung auf experimentelle Parameterstudien. Hierbei wird deutlich, dass die prädiktive Berechnung der Agglomerationsraten bzw. die Genauigkeit der zugrunde liegenden Stoffdaten limitierend ist. Die Integration von Korrekturfaktoren erlaubt zwar die experimentellen Abscheidegrade zufriedenstellend wiederzugeben, jedoch resultiert hieraus eine undurchsichtige Modellstruktur und ein komplexes Optimierungsproblem. Als Alternative wird ein hybrider Ansatz vorgestellt, bei dem ein datengetriebenes Modell aus dem Bereich des maschinellen Lernens die Berechnung der Agglomerationsraten ersetzt. Auch dieser Ansatz bildet, trotz deutlich reduzierter Modellkomplexität, die experimentellen Daten zufriedenstellend ab. Das Modell gewährt Einblicke in nicht messbare Größen, wie z. B. die zeitlich aufgelöste Agglomerat-Zusammensetzungsverteilung und liefert anschauliche Darstellungen der ablaufenden Agglomerationsprozesse.

Abschließend widmet sich die vorliegende Arbeit Fragestellungen hinsichtlich der Umsetzbarkeit und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Hierzu werden drei Strategien zum Wiederaufschluss der abgetrennten Agglomerate sowie der Rückgewinnung der eingesetzten magnetischen Hilfspartikel experimentell untersucht: Beim thermischen Aufschluss wird die nichtmagnetische Fraktion unter erhöhten Temperaturen zersetzt, beim chemischen Aufschluss erfolgt ein Auflösen der nichtmagnetischen Fraktion in einem geeigneten Lösungsmittel und beim mechanischen Aufschluss werden die Agglomerate unter Energieeintrag aufgebrochen. Die rückgewonnenen magnetischen Partikel werden über mehrere Zyklen ohne Zugabe neuen Materials eingesetzt, um eventuelle Langzeiteffekte zu identifizieren. Alle Strategien zeigen hohe Recyclingraten der magnetischen Komponente und folglich auch hohe Abscheidegrade über den Verlauf der Versuchsreihen. Auch die Rückgewinnung der separierten, nichtmagnetischen Fraktion ist zu einem hohen Anteil möglich. Dargelegte Optimierungsansätze geben Anhaltspunkte zur zukünftigen Verbesserung von Abscheidegrad und Rückgewinnungsrate und die durchgeführte Studie trägt somit dazu bei, die MSF wettbewerbsfähig und anwendungsorientiert umzusetzen.

# Abstract

In particle technology, great progress with ever broader application possibilities has been achieved in recent years due to considerable research efforts. These applications place high demands on the particle systems used with respect to various quality criteria. This necessitates separation steps concerning a wide range of properties, such as particle size, surface properties and particle shape during production. The objective of this work is to further develop the lesser-known *magnetic seeded filtration* (MSF) into a selective and multidimensional solid-liquid separation process. At first, magnetic seed particles are added to the suspension. This is followed by selective agglomeration between the magnetic and non-magnetic particles and subsequent magnetic separation of the formed hetero-agglomerates.

Initially, the focus is on the surface properties as separation criterion. The interplay of the various particle-particle interactions determines whether agglomeration occurs or not. In the case of charge-based separation, the  $pH$  value and ionic strength in particular, determine the separation efficiency: The  $pH$  value has a significant influence on the charge of the particles and consequently on the strength of the repulsive electrostatic interaction, while the ionic strength determines its range. If hydrophobic surfaces are present, their hydrophobic interactions determine the agglomeration behavior. This work shows experimentally that high, or nearly complete, degrees of separation by MSF can be realized even in dilute suspensions and identifies the essential process parameters. For the desired multidimensional separation, dependence on a second separation criterion is required. Experiments show that the separation efficiency increases with increasing particle size, which can be explained based on the dependencies of collision frequency and collision efficiency. The subsequent transition to multi-component suspensions places particular emphasis on selectivity, i.e. the ratio of the separation efficiencies of the non-magnetic systems. Selective separation based on surface charge is possible, but an undesirable hetero-agglomeration between the non-magnetic particles leads to reduced selectivity. This effect is not observed with separation based on hydrophobicity, resulting in highly selective separation processes. Subsequently, all gained knowledge is combined in the realization of a multidimensional separation, i.e. particles of a mixed suspension are classified in a single separation step with respect to surface charge as well as particle size.

The experimental investigations are based on analyses before and after the separation step and do not allow any insight into occurring micro-processes. For this reason, the present work establishes the parallel, model-based calculation of the agglomeration processes utilizing population balances. After a general validation of the model, the application to experimental parameter studies is carried out. Here, the predictive calculation of the agglomeration rates or the accuracy of the underlying material data is limiting. By integrating correction factors, the experimental separation efficiencies can be reproduced satisfactorily, but this results in a non-transparent model structure and a complex optimization problem. As an alternative, a hybrid approach is presented in which a data-driven model from the field of machine learning replaces the calculation of agglomeration rates. This approach also satisfactorily reproduces the experimental data, despite significantly reduced model complexity. The model allows insights into non-measurable quantities, such as the time-resolved agglomerate composition distributions and provides vivid representations of the agglomeration processes taking place.

Finally, the present work is devoted to questions concerning the feasibility and economic efficiency of the process. For this purpose, three strategies for processing the separated agglomerates and recovery of the magnetic seed particles are investigated experimentally: In thermal treatment, the non-magnetic fraction is decomposed under elevated temperatures. In chemical treatment, the non-magnetic fraction is dissolved in a suitable solvent and in mechanical treatment, the agglomerates are broken up under energy input. The recovered magnetic particles are used for several cycles without adding new material to identify any long-term effects. All strategies show high recycling rates of the magnetic component and consequently high separation efficiencies over the course of the experimental series. The recovery of the separated non-magnetic fraction is also possible to a high extent. The optimization approaches outlined provide indications for future improvement of the separation efficiency and recovery rate and the study carried out thus contributes to the competitive and application-oriented implementation of MSF.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung . . . . .	1
1.2	Stand der Forschung . . . . .	3
1.3	Zielsetzungen und Struktur dieser Arbeit . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Partikel-Partikel Wechselwirkungen . . . . .	7
2.1.1	Elektrostatische Wechselwirkung . . . . .	7
2.1.2	Van der Waals Wechselwirkung . . . . .	11
2.1.3	Hydrophobe Wechselwirkung . . . . .	15
2.1.4	Weitere Wechselwirkungen . . . . .	16
2.1.5	Superposition . . . . .	17
2.2	Magnetseparation . . . . .	19
2.3	Modellierung der Magnetic Seeded Filtration . . . . .	21
2.3.1	Grundlegende Agglomerationskinetik . . . . .	21
2.3.2	Berechnung mittels Populationsbilanzen . . . . .	25
2.3.3	Magnetseparation . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>36</b>
3.1	Partikelsysteme . . . . .	36
3.1.1	Allgemeine Eigenschaften der anorganischen Stoffsysteme . . . . .	36
3.1.2	Hydrophobierung der Oberfläche . . . . .	38
3.1.3	Herstellung und Charakterisierung der Mikroplastik Referenzpartikel . . . . .	40
3.2	Versuchsdurchführung . . . . .	42
3.2.1	Vor- und Nachbehandlung von Suspensionen . . . . .	42
3.2.2	Agglomeration und Separation . . . . .	44
3.2.3	Wiederaufschluss und Recycling der Magnetpartikel . . . . .	46
3.3	Analytik . . . . .	49
3.3.1	Konzentrationsbestimmung mittels UV-VIS Spektroskopie . . . . .	49
3.3.2	Bestimmung der PGV mittels analytischer Zentrifugation . . . . .	51

3.3.3	Herausforderungen im Mehrstoffsystem: Komponentenreduktion . . .	53
3.3.4	Konzentrationsbestimmung der Mikroplastik Referenzsysteme . . .	54
<b>4</b>	<b>Grenzflächen- und Größenabhängigkeit der MSF</b>	<b>56</b>
4.1	Abscheidung auf Basis der Oberflächenladung . . . . .	56
4.2	Abscheidung auf Basis hydrophober Wechselwirkungen . . . . .	60
4.2.1	Grundlagenorientierte Studie im Labormaßstab . . . . .	60
4.2.2	Anwendungsorientierte Studie zur Separation von Mikroplastik . . .	63
4.3	Trennung auf Basis der Partikelgröße . . . . .	67
4.4	Fazit: Grenzflächen- und Größenabhängigkeit . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Selektive und mehrdimensionale Trennung mittels MSF</b>	<b>73</b>
5.1	Selektivität auf Basis der Oberflächenladung . . . . .	73
5.2	Selektivität auf Basis hydrophober Wechselwirkungen . . . . .	77
5.3	Mehrdimensionale Trennung mittels MSF . . . . .	82
5.4	Fazit: Selektive und mehrdimensionale Trennung mittels MSF . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Theoretische Betrachtung der MSF</b>	<b>86</b>
6.1	Validierung und Gitterstudie . . . . .	86
6.2	Berechnung experimenteller Parameterstudien . . . . .	89
6.3	Integration datengetriebener Modelle . . . . .	92
6.4	Erkenntnisgewinn am Beispiel eines Modellsystems . . . . .	96
6.5	Fazit: Theoretische Betrachtung . . . . .	98
<b>7</b>	<b>Wiederaufschluss und Recycling der Magnetpartikel</b>	<b>100</b>
7.1	Thermischer Aufschluss . . . . .	100
7.2	Mechanischer Aufschluss . . . . .	103
7.3	Chemischer Aufschluss . . . . .	106
7.4	Fazit: Wiederaufschluss und Recycling der Magnetpartikel . . . . .	110
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>112</b>
	<b>Anhang</b>	<b>117</b>
	<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>121</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>

# Kapitel 1

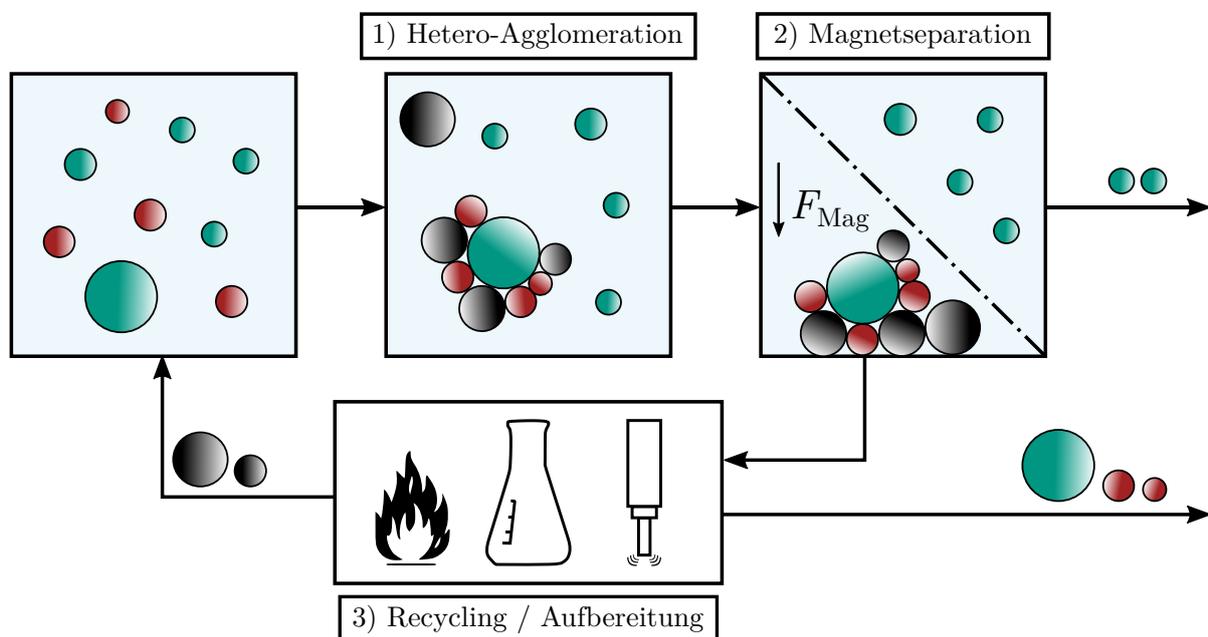
## Motivation und Zielsetzung

### 1.1 Einleitung

In der Partikeltechnik wurden aufgrund erheblicher Forschungsanstrengungen in den letzten Jahren große Fortschritte mit immer breiteren Anwendungsmöglichkeiten erzielt. Sogenannte *engineered nanoparticles* [1] sind speziell hergestellte Partikelsysteme, die aufgrund ihrer wünschenswerten Eigenschaften bereits in vielen Branchen Anwendung finden [2]. Ausgewählte Einsatzgebiete reichen von der Einarbeitung in Elektronikgeräten [3, 4], der Anwendung als Katalysatormaterial [5, 6, 7], dem Einsatz in der Krebstherapie [8, 9, 10], bis hin zur Verwendung in der Abwasserbehandlung [11, 12, 13]. Solche Anwendungen stellen hohe Anforderungen an die eingesetzten Partikelsysteme: Eigenschaften, wie z. B. Partikelgröße, -oberfläche und -form sind definiert einzustellen, was präzise Trennschritte während der Produktion erfordert. Des Weiteren stellt die Freisetzung dieser Nanopartikel in die Umwelt Risiken mit schwer abzuschätzenden Folgen dar [14, 15, 16, 17], weshalb effektive Verfahren zur Abtrennung dieser Stoffe aus Abwasserströmen notwendig sind. Die Separationstechnik konnte mit dem Fortschritt der Partikeltechnik nur bedingt mithalten. Da die meisten Trennverfahren auf Basis eines einzelnen Partikelmerkmals operieren, erfordert die Separation von Partikeln mit einer Vielzahl an definierten Eigenschaften in der Regel die Reihenschaltung verschiedener Trennapparate. Dies führt zu ineffizienten Prozessen und einem erhöhten Energieaufwand. Aus diesem Grund ist die Identifikation mehrdimensionaler Separationstechniken, die in der Lage sind zeitgleich nach mehreren Eigenschaften zu trennen, Gegenstand aktueller Forschung [18, 19, 20, 21]. Die vorliegende Arbeit untersucht hierzu die Anwendung der bisher wenig bekannten *magnetic seeded filtration* (MSF) als selektives und mehrdimensionales Trennverfahren.

Bei der MSF werden der aufzutrennenden Suspension in einem ersten Schritt magnetische Hilfspartikel zugegeben. Anschließend erfolgt eine selektive Agglomeration zwischen den magnetischen und nichtmagnetischen Partikeln und die gebildeten Agglomerate werden

anschließend über eine Magnetseparation abgetrennt. Der prozessbestimmende Agglomerationsschritt ist sowohl abhängig von den Oberflächeneigenschaften (Trennmerkmal 1) sowie der Größe (Trennmerkmal 2) der Partikel. Abbildung 1.1 visualisiert den Prozess schematisch und zeigt dessen Abhängigkeiten: In einer wässrigen Suspension befinden sich die zu trennenden nichtmagnetischen Partikel mit unterschiedlichen Größen und durch die Farbgebung symbolisierten Oberflächeneigenschaften. Im ersten Schritt findet die Hetero-Agglomeration bevorzugt bzw. selektiv zwischen den magnetischen (schwarz) und roten nichtmagnetischen Partikeln statt. Die grünen Partikel zeigen aufgrund ihrer Oberflächeneigenschaften eine geringere Affinität zum magnetischen Material. Die dennoch agglomerierenden grünen Partikel besitzen bevorzugt einen großen Durchmesser, während die Feinfraktion des grünen Stoffsystems aus den Agglomeraten ausgeschlossen bleibt. Durch Variation der verwendeten Magnetpartikel bzw. der Suspensions- und Prozessbedingungen lassen sich die gezeigten Trenngrenzen und Selektivitäten beeinflussen oder gar umkehren. Im zweiten Prozessschritt scheidet eine Magnetseparation die gebildeten Agglomerate ab. Ein anschließender Aufbereitungsschritt erlaubt zum einen die Gewinnung der eingeschlossenen nichtmagnetischen Fraktion und zum andern die Rückführung der magnetischen Partikel. Die MSF ist somit in der Lage, Partikelfractionen mit definierten Größen und/oder Oberflächeneigenschaften aus einer Mehrstoffsuspension abzutrennen.



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung der mehrdimensionalen magnetic seeded filtration. Schwarz: Magnetpartikel. Grün / Rot: Nichtmagnetische Partikel.

## 1.2 Stand der Forschung

Die MSF ist trotz vielfältiger und vielversprechender Anwendungsstudien ein noch relativ unbekanntes Verfahren in der Separationstechnik. Ein Grund hierfür liegt unter Umständen in der inkonsistenten Bezeichnung des Separationskonzepts in der Literatur: *Magnetic flocculation* [22], *magnetic adsoption* [23] und wie hier verwendet *magnetic seeded filtration* [24] sind nur Beispiele unterschiedlicher Namensgebung des doch letztlich selben Trennprinzips. Im Folgenden wird ein umfassender Überblick zum Stand der Forschung dargelegt und offene Fragestellungen herausgearbeitet.

Der Übersichtsartikel von Franzreb [23] gibt eine hervorragende Zusammenstellung aktueller Anwendungsmöglichkeiten: Vom Einsatz in der Ernte von Mikroalgen [25], der Separation von Phosphaten aus Abwässern [26], der Beseitigung von Ölleckagen [27], bis hin zur Aufreinigung von Proteinen [28, 29], zeigt die MSF ein breites Einsatzspektrum. Obwohl die Anzahl an relevanten Publikationen in den letzten Jahrzehnten exponentiell steigen, wurden neben der MIEX Technologie zur Wasseraufbereitung [30] bisher keine Anwendungen im industriellen Maßstab realisiert [23]. Chin et al. [31] verwenden die MSF zur Aufreinigung von Abwässern aus dem chemisch-mechanischen Polieren und erreichen hierbei eine fast vollständige Klärung für den Fall, dass magnetische und nichtmagnetische Partikelsysteme entgegengesetzte Ladungen aufweisen. Ähnliche Ergebnisse erzielen Chin et al. [32] für die Klärung von stark trübem Grundwasser. Hier zeigt sich, dass bereits eine Magnetpartikelkonzentration von 1 g/L genügt, um eine nahezu vollständige Separation der Trübstoffe herbeizuführen. Wan et al. [33] wenden das Verfahren auf Abwässer aus der Halbleiterindustrie an und erzielen auch hier für verschiedene Parametervariationen hohe Abscheidegrade. Weiterhin zeigen Fang et al. [34], dass auch die Abtrennung von organischen Farbstoffen mit der MSF problemlos möglich ist. Grbic et al. [35] separieren erfolgreich größere Mikroplastik-Partikel aus Umweltproben durch Agglomeration mit oberflächenfunktionalisierten, nanoskaligen Eisenoxidpartikeln und anschließender Magnetseparation. Xiong et al. [36] demonstrieren die Übertragbarkeit des Verfahrens auf einen größeren Maßstab sowie einen kontinuierlichen Prozess: Mittels MSF werden Kühlschmiermittel aufgereinigt, deren erhöhte Viskosität die Anwendung konventioneller Trennverfahren unwirtschaftlich macht. Ähnlich dazu berichten Förster et al. [37] eine Separation nichtmagnetischer Partikel während der magnetischen Aufreinigung von Getriebeölen, die auf eine Hetero-Agglomeration zurückzuführen ist.

Einer der Hauptkritikpunkte gegenüber dem Verfahren ist die notwendige Zugabe von magnetischem Material. Gray et al. [38] zeigen, dass es mittels MSF möglich ist, auf Basis hydrophober Wechselwirkungen eine Abtrennung von Goldpartikeln aus Bergbauabwässern herbeizuführen. Das Recycling von magnetischen Partikeln durch hohe Scherraten wird zwar diskutiert, aber nicht experimentell untersucht. Mandel et al. [39] demonstrieren die

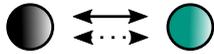
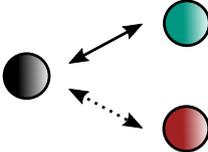
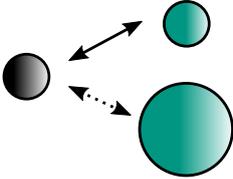
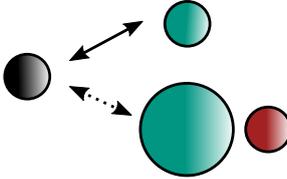
Separation und Rückgewinnung von Schwermetallionen mit Hilfe superparamagnetischen Partikel. Nach der Abtrennung wird das magnetische Material in saurer Lösung gereinigt, wodurch die separierten Ionen in Lösung gehen und die Magnetpartikel für künftige Zyklen wiederverwendet werden können. In ähnlicher Weise untersuchen Terashima et al. [40] die Abtrennung gelöster Schwermetalle mit Magnetit. Es wird eine nahezu vollständige Separation erzielt und die Schwermetalle chemisch zurückgewonnen. Darüber hinaus erlaubt eine zweite Magnetseparation unter hohen Durchflussraten die Rückgewinnung des eingesetzten Magnetits. Tuhtan et al. [41] erzielen hohe Abscheidegrade von Phosphaten aus Abwasser und zeigen, dass das magnetische Material nach Desorption auch über 15 Zyklen hinweg intakt bleibt. Kurinobu et al. [42] stellen Untersuchungen im Labormaßstab zur Trennung von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln mit Magnetit vor. Die Agglomerate werden durch starkes Rühren mechanisch aufgeschlossen und das magnetische Material in einer zweiten Magnetseparation zurückgewonnen. Auch hier werden hohe Abscheidegrade und Rückgewinnungsraten von Magnetit erzielt.

All diese Studien zeigen wesentliche Vorteile des Verfahrens auf: Die Magnetseparation führt gegenüber herkömmlichen Filtrationsverfahren zu geringen Druckverlusten und kann durch den Einsatz von Permanentmagneten wirtschaftlich umgesetzt werden. Weiterhin sind hohe Abscheidegrade, selbst bei niedriger Magnetpartikelkonzentration erreichbar. In der Literatur finden sich ebenfalls Beispiele für die erfolgreiche Rückgewinnung magnetischer Partikel, jedoch sind die Techniken immer auf die spezifische Anwendung angepasst. Ein kohärenter und allgemeiner Überblick über die verschiedenen Verfahren zum Agglomerataufschluss bleibt bisher aus. Außerdem finden sich zwar Angaben zur Rückgewinnungsrate der magnetischen Partikel, jedoch wird nur selten untersucht, inwiefern deren Funktionalität auch nach mehreren Zyklen gewährleistet ist. Im Hinblick auf die Anwendung als selektives und mehrdimensionales Trennverfahren bleiben zwei Fragestellungen auch nach intensiver Literaturrecherche offen: Die Größenabhängigkeit der eingesetzten Partikelsysteme wurde bisher noch nicht in der Literatur behandelt oder diskutiert. Weiterhin behandeln nahezu alle Veröffentlichungen ein Zweikomponentensystem bestehend aus einem magnetischen und einem nichtmagnetischen Partikelsystem. Zielsetzung ist dabei in der Regel die möglichst vollständige Abscheidung der nichtmagnetischen Partikel, jedoch wird die Thematik der Selektivität in einem Mehrkomponentensystem bisher außer Acht gelassen.

### 1.3 Zielsetzungen und Struktur dieser Arbeit

Um den in Abbildung 1.1 dargestellten Prozess verstehen und umsetzen zu können, sind zunächst Kenntnisse über diverse, vereinfachte Teilsysteme erforderlich. Diese Aufteilung ist in Tabelle 1.1 grafisch dargestellt und bildet die grundlegende Struktur dieser Arbeit.

**Tabelle 1.1:** Systematik der experimentellen Untersuchungen.

Zweistoffsystem (M, NM1) Kapitel 4	Dreistoffsystem (M, NM1, NM2) Kapitel 5
Grenzflächenabhängigkeit Kapitel 4.1, 4.2	Selektivität Grenzfläche Kapitel 5.1, 5.2
	
Größenabhängigkeit Kapitel 4.3	Mehrdimensionale Trennung Kapitel 5.3
	

Davon abgeleitet lassen sich folgende Zielsetzungen definieren:

#### Identifikation der Zusammenhänge im Zweistoffsystem

Im Zweistoffsystem erfolgt die Abscheidung einer einzelnen nichtmagnetischen Partikelfraktion durch Zugabe der magnetischen Hilfspartikel. Hier stehen zunächst die Abhängigkeiten bezüglich der Grenzfläche sowie die Identifikation der entscheidenden Prozessvariablen im Mittelpunkt: Die Untersuchungen beziehen sich dabei sowohl auf die Oberflächenladung (siehe Kapitel 4.1) als auch auf die hydrophoben Eigenschaften der Grenzfläche (siehe Kapitel 4.2). Anschließend erfolgt erstmals die Untersuchung der Größenabhängigkeit des Prozesses (siehe Kapitel 4.3).

#### Erweiterung der Erkenntnisse auf das Dreistoffsystem

In einem nächsten Schritt erfolgt der Übergang vom Zwei- ins Dreistoffsystem, d. h. es wird die Auftrennung von Suspensionen mit zwei nichtmagnetischen Partikelsystemen

untersucht. Dabei rückt besonders die Selektivität bezüglich der Grenzfläche in den Vordergrund. Erneut wird zwischen der ladungsbasierten Trennung in Kapitel 5.1 und der Trennung auf Basis hydrophober Eigenschaften in Kapitel 5.2 unterschieden. Die anschließende Kombination der gewonnenen Erkenntnisse resultiert in der erstmaligen Durchführung einer mehrdimensionalen Trennung, d. h. der parallelen Trennung nach mehreren Partikeleigenschaften (siehe Kapitel 5.3).

### **Theoretische Betrachtung der MSF**

Experimentelle Untersuchungen erlauben oftmals keine Einblicke in die während der MSF ablaufenden Mikroprozesse. Mittels Populationsbilanzen werden deshalb parallele, modellhafte Berechnungen zu den jeweiligen Experimenten durchgeführt und deren Ergebnisse in Kapitel 6 dargelegt.

### **Wiederaufschluss der Agglomerate und Rückgewinnung der magnetischen Partikel**

Um das Verfahren vom ökonomischen und ökologischen Standpunkt aus sinnvoll umzusetzen, ist eine Rückführung bzw. ein Recycling der eingesetzten magnetischen Fraktion unumgänglich. Kapitel 7 adressiert diese Fragestellung durch experimentelle Untersuchungen hinsichtlich dreier Aufbereitungsstrategien (thermisch, mechanisch und chemisch). Dabei steht die Funktionalität der rückgewonnenen magnetischen Partikel über den Einsatz in mehreren Separationszyklen im Mittelpunkt.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Partikel-Partikel Wechselwirkungen

Die Agglomeration von Partikeln bildet den zentralen Prozessschritt der MSF und ist folglich essentiell für die vorliegende Arbeit. Die wesentlichen Vorgänge laufen dabei im Bereich der Partikel-Fluid-Partikel Grenzfläche ab und sind von den sogenannten Partikel-Partikel Wechselwirkungen dominiert. Das folgende Kapitel zeigt die grundlegende Theorie zu den wichtigsten Wechselwirkungen auf und legt besonderes Augenmerk auf deren Einflussparameter, die die entscheidenden Stellschrauben im späteren Prozess darstellen. Weitergehende Betrachtungen sind in diversen Lehrbüchern [43, 44, 45] ausgeführt.

#### 2.1.1 Elektrostatische Wechselwirkung

Die elektrostatische Wechselwirkung stellt die vielleicht entscheidendste Wechselwirkung dar, da über diese der größte Einfluss auf die Agglomerationsvorgänge in einer Suspension auszuüben ist.

#### Die elektrochemische Doppelschicht

Ursprung bildet die sogenannte elektrochemische Doppelschicht. Partikel sind in wässriger Umgebung, bzw. einem Elektrolyten meist geladen. Ursachen hierfür sind z. B. die Ionisierung von Oberflächengruppen (z. B. durch Deprotonierung einer organischen Säuregruppe) oder die Adsorption von Ionen an die Oberfläche. Um die wenig zielführende, diskrete Betrachtung einzelner Punktladungen zu vermeiden, wird die Oberflächenladungsdichte  $\sigma_{el}$  als Ladung  $dq_{el}$  pro Flächenelement  $dA$  definiert. Die Oberflächenladung birgt nach dem Coulomb'schen Gesetz die Möglichkeit, Kräfte auf andere geladene Teilchen auszuüben. In anderen Worten: Es existiert ein elektrisches Potential  $\Psi_{el}$  in der Umgebung der Oberfläche. Die ortsabhängige Beschreibung dieses Potentials erlaubt letztlich die elek-

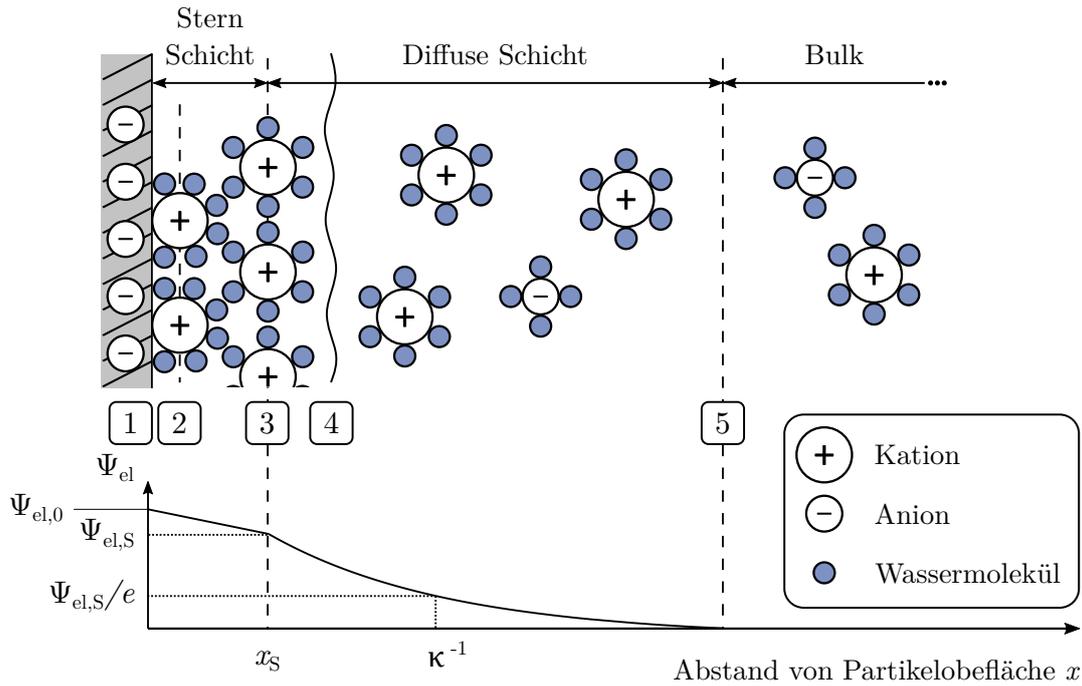
trostatische Kraft, die zwei Partikel aufeinander ausüben, zu quantifizieren und bildet somit das Ziel der folgenden Überlegungen. Ausgangspunkt aller Beschreibungen bildet die in Gleichung 2.1 gegebene Poisson Gleichung, die das elektrische Potential in Zusammenhang mit der örtlichen Ladungsdichte  $\rho_{\text{el}}(x,y,z)$  und der Permittivität des Materials  $\epsilon$  bringt.

$$\nabla^2 \Psi_{\text{el}}(x,y,z) = \frac{\partial^2 \Psi_{\text{el}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi_{\text{el}}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi_{\text{el}}}{\partial z^2} = \frac{\rho_{\text{el}}(x,y,z)}{\epsilon} \quad (2.1)$$

Die Suche nach dem orts aufgelösten Potential hat sich somit auf die Suche nach der ortsabhängigen Ladungsdichte im Elektrolyten verlagert. Hierzu existieren verschiedene modellhafte Beschreibungen, die unterschiedlichen Detaillierungsgrad aufweisen und teilweise Erweiterungen voneinander darstellen. Im Folgenden ist lediglich das wahrscheinlich am weitesten verbreitete Modell, das Stern-Grahame Modell, näher ausgeführt. Zur Vollständigkeit sei jedoch betont, dass jedes Modell diverse Annahmen bezüglich der Oberfläche, sowie der Anordnung der Ionen im umgebenden Elektrolyten trifft, d. h. keine allgemeingültige theoretische Lösung von Gleichung 2.1 existiert.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch, wie sich die Ionen des umgebenden Fluids an eine hier negativ geladene Oberfläche (1) anlagern. Unmittelbar an der Oberfläche kommt es zu einer Adsorption von nicht hydratisierten Ionen in der inneren (2) bzw. von hydratisierten Ionen in der äußeren Helmholtzschicht (3). Diese Ionen können als fest an der Oberfläche gebunden betrachtet werden und bilden die sogenannte Sternschicht mit lediglich geringem Abstand zur Partikeloberfläche. Die angelagerten Gegenionen schirmen die Oberflächenladung teilweise aber nicht vollständig ab, sodass es zu einer weiteren, jedoch schwächer gebundenen Anlagerung von Gegenionen kommt. Da diese schwach gebundenen Ionen zu einem gewissen Grad zur Diffusion fähig sind, werden diese als diffuse Schicht bezeichnet. Bei einer Bewegung des Partikels können diese Ionen abgeschert werden, wobei die Position der eingezeichneten Scherebene (4) abhängig von der Bewegungsgeschwindigkeit des Partikels und an späterer Stelle erneut von Bedeutung ist. Die diffus gebundenen Ionen schirmen die Oberflächenladung weiter ab, bis an der Gouy-Schicht (5) schließlich nichts mehr von der Ladung spürbar ist und der Übergang zum Bulk-Elektrolyten erfolgt.

Weiterhin zeigt Abbildung 2.1 den aus Gleichung 2.1 abgeleiteten Potentialverlauf: Das Potential sinkt dabei zunächst ausgehend vom Oberflächenpotential  $\Psi_{\text{el},0}$  innerhalb der Sternschicht auf das sogenannte Sternpotential  $\Psi_{\text{el},S}$  ab. Dieser Abfall ist in verdünnten Elektrolyten gering, d. h.  $\Psi_{\text{el},S} \approx \Psi_{\text{el},0}$ , in hoch konzentrierten Elektrolyten jedoch signifikant. Aufgrund vielfältiger Abhängigkeiten muss hier auf numerische Beschreibungen oder Experimente zur genauen Quantifizierung zurückgegriffen werden. Des Weiteren können auch Anionen in der inneren Helmholtzschicht spezifisch adsorbiert bzw. chemisch gebunden vorliegen, was zu einem anfänglichen Anstieg des Potentials innerhalb der Stern-



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Stern-Grahame Modells und des daraus resultierenden Potentialverlaufs. 1: Partikeloberfläche, 2: Innere-, 3: Äußere Helmholtzschicht, 4: Scherebene, 5: Gouy-Schicht.

schicht führt. In der sich anschließenden diffusen Schicht kann die Raumladungsdichte der angelagerten Gegenionen mit Hilfe der Boltzmann Verteilung

$$\rho_{el}(x,y,z) = -2eIN_A \sinh\left(\frac{e\Psi_{el}(x,y,z)}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

beschrieben werden. Hierbei beschreibt  $I$  die Ionenkonzentration bzw. Ionenstärke des Bulk-Elektrolyten,  $e$  die Elementarladung,  $N_A$  die Avogadro Konstante,  $k_B$  die Boltzmann Konstante und  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin. Für den in Abbildung 2.1 gezeigten eindimensionalen Fall einer planaren Oberfläche ergibt die Kombination aus Gleichung 2.1 und 2.2 den in Gleichung 2.3 und Abbildung 2.1 dargestellten exponentiellen Verlauf für das elektrische Potential. Dabei ist die Dicke der Sternschicht gegenüber der diffusen Schicht vernachlässigbar ( $x_S/x \approx 0$ ).

$$\Psi_{el}(x) = \Psi_{el,S} \exp(-\kappa(x - x_S)) \approx \Psi_{el,S} \exp(-\kappa x) \quad (2.3)$$

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 I N_A}} \quad (2.4)$$

$\kappa^{-1}$  wird als Debye-Länge bezeichnet und beschreibt denjenigen Abstand von der Par-

tikeloberfläche, an dem das Sternpotential auf das  $1/e$ -fache abgesunken ist. Die Debye-Länge ist somit ein Maß für die räumliche Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht und lediglich von den Elektrolyt- und nicht von den Partikeleigenschaften abhängig. Die Ausdehnung der Doppelschicht bzw. der Ionenhülle um ein Partikel verringert sich mit abnehmender Temperatur sowie mit zunehmender Ionenstärke. Der Temperatureinfluss lässt sich auf eine verringerte Ionendiffusion zurückführen, während eine steigende Ionenstärke  $I$  bzw. eine zunehmende Ionenkonzentration zu einer dichteren Ionenanordnung um die Partikeloberfläche führt und somit das Abschirmen der Oberflächenladung bereits bei kürzerem Partikelabstand erfolgt.

Neben der Ausdehnung der Ionenhülle ist besonders die Stärke des Oberflächenpotentials  $\Psi_{el,0}$  bzw. Sternpotentials  $\Psi_{el,S}$  von entscheidender Bedeutung. Zur experimentellen Bestimmung werden Partikel in einem oszillierenden elektrischen Feld in Bewegung versetzt, was zu einer möglichst vollständigen Abscherung der diffusen Schicht führt. Aus der resultierenden Geschwindigkeit des Partikels lässt sich das dort herrschende Potential ableiten, welches als Zeta-Potential  $\zeta$  definiert wird. Im Falle einer vollständigen Abscherung gilt  $\zeta = \Psi_{el,S}$ . Die in der Sternschicht gebunden Ionen verbleiben während der Messung auf der Oberfläche, weshalb keine Aussage zum Oberflächenpotential  $\Psi_{el,0}$  möglich ist. Nichtsdestotrotz kann  $\zeta$  als Maß für  $\Psi_{el,0}$  angesehen werden, jedoch liegt es betragsmäßig stets unter dessen Wert.

### Partikel-Partikel Wechselwirkung

Aufbauend auf dem Verständnis der elektrochemischen Doppelschicht um ein Partikel sowie dessen physikalischer Beschreibung lässt sich die Frage nach der Wechselwirkung, die zwei geladene Partikel aufeinander ausüben, beantworten. Nähern sich zwei Partikel einander an, so überlappen sich deren Ionenhüllen und bei gleich geladenen Partikeln kommt es zu einer Abstoßung. Da dies wiederum Auswirkungen auf die resultierende Ionenverteilung und somit die Potentialverläufe nimmt, bedarf es weiterer Randbedingungen, um diese Wechselwirkungsenergie in mathematische Form zu bringen. Besonders entscheidend ist hierbei, ob ein konstantes Oberflächenpotential oder eine konstante Oberflächenladung angenommen wird. Beide Größen lassen sich über Gleichung 2.5 in Zusammenhang bringen:

$$\sigma_{el} = -\epsilon \left. \frac{d\Psi_{el}(x)}{dx} \right|_{x=0} \quad (2.5)$$

Gleichung 2.5 betrachtet den eindimensionalen Fall von Gleichung 2.1 und es ergibt sich, dass die Oberflächenladung bis auf eine Konstante gleich zum Gradienten des Oberflächenpotentials ist. Es existieren weitere Randbedingungen, die zwischen beiden Bedingungen stehen, jedoch soll an dieser Stelle nicht weiter hierauf eingegangen werden. Weiterhin ist

die geometrische Form beider Oberflächen für die Herleitung von Bedeutung. Für Gleichung 2.1 existieren diverse Lösungen für die Fälle Platte-Platte, Kugel-Kugel usw., die abhängig von den oben gezeigten Randbedingungen und weiteren Annahmen hergeleitet wurden. Elimelech [45] und Israelachvili [43] zeigen tabellarisch verschiedene resultierende Ausdrücke für die Wechselwirkungsenergie  $E_{\text{el}}$ . In Gleichung 2.6 ist exemplarisch die Lösung nach Gregory [46] gezeigt, die für den Fall von zwei ungleich geladenen Kugeln 1 und 2 hergeleitet wurde und im Rahmen dieser Arbeit Verwendung findet.

$$E_{\text{el}}(h) = \frac{128\pi r_1 r_2 I N_A k_B T}{(r_1 + r_2) \kappa^2} \gamma_1 \gamma_2 \exp(-\kappa h) \quad (2.6)$$

$$\gamma_i = \tanh\left(\frac{ze\Psi_{\text{el,S},i}}{4k_B T}\right) \quad (2.7)$$

Dabei ist  $\gamma$  die dimensionslose Form des Sternpotentials  $\Psi_{\text{el,S}}$ ,  $r_i$  beschreibt den Radius des Partikels  $i$  und  $h$  den Oberflächenabstand zwischen beiden Partikeln. Für  $\Psi_{\text{el,S}}$  wird in der Regel der Zahlenwert des Zeta-Potentials  $\zeta$  eingesetzt. Gleichung 2.6 erlaubt somit die abstands-, elektrolyt- und stoffabhängige Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie (und folglich auch der Kraft), die zwei geladene Partikel aufeinander ausüben. Die Debye-Länge  $\kappa^{-1}$  beeinflusst, analog zum Potentialverlauf die Reichweite, während die Stärke der Wechselwirkung maßgeblich durch  $\gamma$  bzw.  $\zeta$  bestimmt wird. Ein typischer Verlauf sowie weitere Diskussionen finden sich in Kapitel 2.1.5.

## 2.1.2 Van der Waals Wechselwirkung

Van der Waals Kräfte sind anziehende Kräfte von universeller Bedeutung, da sie grundlegend zwischen allen Molekülen und Oberflächen existieren. Im folgenden Kapitel werden zunächst die Ursprünge auf molekularer Ebene erläutert und anschließend auf makroskopische Partikel-Partikel Wechselwirkungen übertragen.

### Betrachtung auf molekularer Ebene

Die van der Waals Wechselwirkung stellt letztlich einen Sammelbegriff für drei Effekte dar, die auf der Elektronenverteilung von Atomen und Molekülen beruhen:

- Die Keesom- oder Orientationswechselwirkung beschreibt die Interaktion von zwei permanenten Dipolen. Durch günstige Ausrichtung der Teilladungen entsteht hierbei eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Molekülen bzw. Atomen.
- Die Debye- oder Induktionswechselwirkung beschreibt die Interaktion von einem permanenten Dipol und einem grundsätzlich neutralen Molekül. Bei letzterem wird durch

die Annäherung des Dipols die Elektronenverteilung beeinflusst und ein temporärer Dipol induziert. Es kommt zur Ausrichtung und einer anziehenden Wechselwirkung.

- Die London- oder Dispersionswechselwirkung beschreibt die Interaktion zwischen zwei grundsätzlich neutralen Molekülen. Der Ursprung und die Erklärung ist ein quantenmechanischer Effekt. Aufgrund der Elektronenbewegung besitzt auch ein neutrales Molekül zu jedem Zeitpunkt ein finites Dipolmoment, welches wiederum in der Lage ist, nahegelegene Moleküle zu polarisieren.

Hervorzuheben ist, dass besonders die London Kräfte von großer Bedeutung sind, da diese immer auftreten, während Keesom und Debye Effekte auf permanente Dipole angewiesen sind. Für alle Effekte lassen sich Wechselwirkungsenergien herleiten, die alle eine Abstandsabhängigkeit von  $\propto h^{-6}$  aufweisen. Folglich lassen sich die Effekte zu einer einzelnen Wechselwirkung, der van der Waals Energie

$$E_{\text{vdW}}(h) = - (C_{\text{Keesom}} + C_{\text{Debye}} + C_{\text{London}}) \frac{1}{h^6} = -C_{\text{vdW}} \frac{1}{h^6} , \quad (2.8)$$

aufsummieren. Um das Zusammenspiel der verschiedenen Effekte besser beurteilen zu können, sind in Tabelle 2.1 Zahlenwerte der jeweiligen Konstanten für ausgewählte Moleküle dargestellt. Es wird deutlich, dass beim unpolaren  $\text{CH}_4$  lediglich die London Wechselwirkung von Bedeutung ist, während auch bei  $\text{HCl}$  trotz Dipoleigenschaften die London Konstante betragsmäßig überwiegt. Dies ist ein genereller Trend, von dem lediglich kleine, stark polare Moleküle wie z. B.  $\text{H}_2\text{O}$  abweichen: Hier zeigt sich eine Dominanz der Keesom bzw. der Orientierungswechselwirkung, obwohl auch hier die London Wechselwirkung nicht zu vernachlässigen ist.

### Betrachtung auf makroskopischer Ebene

Nähern sich zwei makroskopische Oberflächen, so wechselwirken deren Atome wie in Gleichung 2.8 dargestellt. Analog zu den elektrostatischen Wechselwirkungen in Kapitel 2.1.1 ist es auch hier nicht zielführend, einzelne Atome (bzw. dort Ladungen) zu betrachten, sondern einen makroskopischen Ansatz zu wählen. Hamaker summierte dazu in seinem

**Tabelle 2.1:** Zahlenwerte der Keesom, Debye, London sowie der resultierenden van der Waals Konstanten für ausgewählte Moleküle. Konstanten  $C$  in  $10^{-79} \text{ Jm}^6$ . [43]

Wechselwirkende Moleküle	$C_{\text{Keesom}}$	$C_{\text{Debye}}$	$C_{\text{London}}$	$C_{\text{vdW}}$
$\text{CH}_4\text{--CH}_4$	0	0	102	102
$\text{HCl--HCl}$	11	6	106	123
$\text{H}_2\text{O--H}_2\text{O}$	96	10	33	139

grundsteinlegenden Werk [47] alle atomaren Wechselwirkungen von zwei sphärischen Partikeln auf und formulierte daraus folgende Gleichung:

$$E_{\text{vdW}}(h) = -\frac{A_{\text{H},12}}{6} \left[ \frac{2r_1r_1}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h} + \frac{2r_1r_2}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h + 4r_1r_2} \right. \\ \left. + \ln \left( \frac{h^2 + 2r_1h + 2r_2h}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h + 4r_1r_2} \right) \right]. \quad (2.9)$$

Deutlich anschaulicher werden die Zusammenhänge in der vereinfachten Form

$$E_{\text{vdW}}(h) = -\frac{A_{\text{H},12}r_1r_2}{6h(r_1 + r_2)}, \quad (2.10)$$

die für kleine Partikelabstände ( $h \ll r$ ) gültig ist [45]. Hervorzuheben ist die Abhängigkeit vom Oberflächenabstand gemäß  $h^{-1}$ , obwohl auf molekularer Ebene eine Abhängigkeit gemäß  $h^{-6}$  beobachtet wird. Dies ist zum einen auf die Integration der atomaren Wechselwirkungen, aber auch auf geometrische Herleitungen zurückzuführen und kann im Fall Platte-Platte z. B. anders ausfallen. Die oben differenzierten Anteile an der van der Waals Wechselwirkung bzw. van der Waals Konstante  $C_{\text{vdW}}$  werden makroskopisch zur Hamaker-Konstante  $A_{\text{H}}$  zusammengefasst. Die Indizes 1 und 2 deuten an, dass es sich hierbei um eine stoffspezifische Konstante für die Wechselwirkung zwischen Stoffsystem 1 und 2 handelt. Genauer betrachtet beschreibt eine solche Konstante die Wechselwirkungen im Vakuum, was für die hier vorliegende Arbeit von geringerem Interesse ist. Es existieren jedoch diverse Beziehungen, die das Bestimmen von Hamaker-Konstanten in einem beliebigen Medium (Index 3) vereinfachen und in Gleichung 2.11 dargestellt sind [45, 43].

$$A_{\text{H},12} \approx \sqrt{A_{\text{H},11}A_{\text{H},22}} \quad (2.11)$$

$$A_{\text{H},132} \approx \left( \sqrt{A_{\text{H},11}} - \sqrt{A_{\text{H},33}} \right) \left( \sqrt{A_{\text{H},22}} - \sqrt{A_{\text{H},33}} \right)$$

Die Zahlenwerte für Hamaker-Konstanten sind analytisch äußerst aufwendig zu bestimmen und auch tabellierte Zahlenwerte sind an Annahmen und Bedingungen geknüpft. Daraus folgt, dass Hamaker-Konstanten oft eine gewisse Unsicherheit in sich tragen und deshalb in theoretischen Studien oftmals als Anpassungsparameter an experimentelle Daten verwendet werden [45]. Als typische Größenordnungen für  $A_{\text{H}}$  lassen sich  $10^{-19}$  J im Vakuum und  $10^{-20}$  J in wässriger Umgebung angeben [43].

### Weiterführende Aspekte

Die Theorie von Hamaker beruht auf der Annahme, dass sich Wechselwirkungen zwischen Atomen paarweise addieren lassen und darüber die Wechselwirkung zwischen makroskopischen Oberflächen abzuleiten ist. Diese Annahme erweist sich für van der Waals Wechselwirkungen jedoch als nicht haltbar, da benachbarte Atome Einfluss auf die Polarisierung nehmen und somit sämtliche Paar-Wechselwirkungen vom Umfeld abhängig sind. Eine Herleitung basierend auf der atomaren Struktur macht die makroskopische Betrachtung überaus komplex. Lifshitz [48] umgeht dieses Problem, indem er beide Körper als Kontinuum betrachtet und das Wechselwirkungspotential aus den Stoffeigenschaften ableitet. Da hierfür ein tiefes Verständnis der Quantenfeldtheorie von Nöten ist, soll auf eine weitere Herleitung verzichtet werden. Entscheidend ist aber, dass sich an der grundlegenden Form von Gleichung 2.9 bzw. 2.10 nichts ändert, sondern lediglich die Berechnung der Hamaker-Konstanten unterschiedlich ausfällt.

Weiterhin ist der sogenannte *retardation* Effekt von Bedeutung, der ebenfalls in der ursprünglichen Abhandlung von Hamaker [47] unbeachtet bleibt. Wenn zwei Atome einen gewissen Mindestabstand zueinander aufweisen, so liegen die Ausbreitungsgeschwindigkeit des elektrischen Feldes und die Periodizität der fluktuierenden Dipole auf vergleichbaren Zeitskalen. Anschaulich bedeutet dies, dass die günstige Orientierung zweier Dipole bereits verloren sein kann, ehe eine anziehende Wechselwirkung zwischen diesen stattfindet. Als Folge nimmt die Stärke der van der Waals Wechselwirkung bei zunehmenden Atom- bzw. Partikelabständen schneller ab als in Gleichung 2.10 angegeben. Gregory [49] integriert diesen *retardation* Effekt mit einem empirischen Faktor und konnte damit experimentelle Wechselwirkungskurven auch bei größeren Partikelabständen abbilden. Es ergibt sich für das retardierte van der Waals Potential:

$$E_{\text{vdW,ret}}(h) = E_{\text{vdW}}(h) \frac{\lambda_{\text{ret}}}{\lambda_{\text{ret}} + 14h} \quad (2.12)$$

$$\lambda_{\text{ret}} = \frac{2\pi c_{\text{L}}}{\omega_{\text{v}}} \quad (2.13)$$

Dabei beschreibt  $\lambda_{\text{ret}}$  eine Art charakteristische Wellenlänge der Interaktion und errechnet sich aus der Lichtgeschwindigkeit  $c_{\text{L}}$  und einem Materialparameter, der Dispersionsfrequenz  $\omega_{\text{v}}$  [45]. Aus Gleichung 2.12 folgt ebenfalls, dass die van der Waals Wechselwirkung bei größeren Abständen eher proportional zu  $h^{-2}$  als  $h^{-1}$  abnimmt.

### 2.1.3 Hydrophobe Wechselwirkung

Die hydrophobe Wechselwirkung beschreibt eine grundsätzlich anziehende Kraft zwischen zwei hydrophoben Oberflächen in einer polaren Flüssigkeit wie z. B. Wasser. Als inoffizielles Maß der Hydrophobizität hat sich der Kontaktwinkel  $\theta$  einer Oberfläche mit Wasser und Luft etabliert. Israelachvili [43] definiert über die Cassie Gleichung [50] eine Oberfläche mit  $\theta > 90^\circ$  als vollkommen hydrophob, teilweise hydrophob im Bereich  $45^\circ < \theta < 90^\circ$  und schwach hydrophob für Werte  $0^\circ < \theta < 45^\circ$ . Die vorliegende Arbeit orientiert sich an dieser Einteilung, jedoch sei gesagt, dass die Verwendung des Kontaktwinkels in partikulären Systemen umstritten ist, da Messungen von vielen Faktoren abhängig und die Zahlenwerte somit schwer vergleichbar sind [51]. Außerdem sind nicht alle stoffspezifischen Effekte im Bezug auf die hydrophoben Wechselwirkungen durch einen reinen Vergleich der Kontaktwinkel erklärbar.

Bis heute existiert weder ein theoretisch hergeleiteter funktionaler Zusammenhang für die Wechselwirkungsenergie, noch konnten alle Effekte der anziehenden hydrophoben Wechselwirkung abschließend erklärt werden. Die wohl vollständigste Übersicht und Diskussion zu diesem Thema findet sich in [43], wobei im Folgenden sowohl ein empirischer Zusammenhang als auch die gängigsten Erklärungen für die hydrophoben Wechselwirkungen dargelegt sind. Christenson und Claesson [52] analysieren eine große Anzahl an publizierten *Atomic-Force-Microscope* (AFM) Messungen zwischen hydrophoben Oberflächen und zeigen, dass sich der Großteil der Daten mit einem bi-exponentiellen Ansatz

$$E_{\text{hyd}}(h) = -\frac{r_1 + r_2}{2} \left[ C_{\text{h,a}} \lambda_{\text{h,a}} \exp\left(-\frac{h}{\lambda_{\text{h,a}}}\right) + C_{\text{h,b}} \lambda_{\text{h,b}} \exp\left(-\frac{h}{\lambda_{\text{h,b}}}\right) \right] \quad (2.14)$$

beschreiben lässt. Gleichung 2.14 ist in der Lage, sowohl Wechselwirkungen bei kleinen Partikelabständen (Index a) als auch weitreichende Kräfte (Index b) abzubilden. Die Parameter  $C_{\text{h}}$  beschreiben hier die Stärke des jeweiligen Anteils, während  $\lambda_{\text{h}}$  ein Maß für die Reichweite darstellt. Grundlegende Abhängigkeiten vom Kontaktwinkel sind zwar qualitativ zu beobachten, jedoch lassen diese sich nicht in eine allgemeine Beschreibung fassen, weshalb sämtliche Parameter über eine Anpassung von Gleichung 2.14 an experimentelle Daten zu bestimmen sind.  $\lambda_{\text{h,a}}$  liegt in der Regel im einstelligen nm Bereich, während gravierende Unterschiede für den weitreichenden Term berichtet werden: Christenson und Claesson [52] geben hier je nach Studie Zahlenwerte im Bereich  $\lambda_{\text{h,b}} \in [5 \text{ nm}, 60 \text{ nm}]$  an, was in manchen Systemen dazu führt, dass die hydrophoben Wechselwirkungen sowohl im Bezug auf Stärke als auch Reichweite die anderen Partikel-Partikel Wechselwirkungen dominieren. Dem gegenüber ist der Anteil mit langer Reichweite in anderen Systemen nicht nachweisbar, was eine allgemeine Diskussion erschwert.

Auf molekularer Ebene dient der sogenannte hydrophobe Effekt als Erklärung für die

anziehende Wechselwirkung: Wassermoleküle bilden aufgrund ihrer Polarität Wasserstoffbrücken untereinander aus, was in einer geordneten Molekülstruktur resultiert. Eine unpolare bzw. hydrophobe Oberfläche ist nicht in der Lage, Wasserstoffbrücken einzugehen und zwingt die umgebenden Wassermoleküle folglich in eine energetisch ungünstigere Struktur. Kommen sich zwei hydrophobe Oberflächen näher, so kann die Grenzflächenenergie des Gesamtsystems dadurch minimiert werden, dass Wasser aus dem Kontaktpalt entfernt wird und die Oberflächen sich zusammenlagern. Dies wird makroskopisch als anziehende, hydrophobe Kraft wahrgenommen. Hervorzuheben ist, dass diese Wechselwirkung auf molekularer Ebene einen exponentiellen Verlauf mit effektiver Reichweite von 1,5 nm – 2 nm aufweist und als Erklärung für Term a in Gleichung 2.14 anzuführen ist [53, 43]. Die Umstrukturierung der Wassermoleküle ist jedoch nicht in der Lage, die beobachteten, weitreichenden Wechselwirkungen über Partikelabstände von  $h \geq 100$  nm zu erklären. Eine gängige Erklärung liegt in der Anwesenheit sogenannter *nanobubbles* auf hydrophoben Partikeloberflächen, die sich aus thermodynamischer Sicht nach wenigen ms auflösen sollten, jedoch nachweislich über mehrere Tage stabil sind [54, 55]. Diese *nanobubbles* sind in der Lage, starke Kapillarkräfte zwischen den Oberflächen auszubilden und erklären somit die weitreichende Wechselwirkung. Diese Theorie wird dadurch gestützt, dass die makroskopische hydrophobe Wechselwirkung davon abhängt, ob die Wasserphase zuvor entgast wurde oder nicht [54, 56].

Die Diskussion zur hydrophoben Wechselwirkung ist aufgrund der teils gegensätzlichen experimentellen Datenlage kontrovers geführt. Ob eine anziehende Wechselwirkung herrscht, wie stark diese ist und welche Reichweite sie besitzt, hängt von einer Vielzahl an Faktoren ab und muss im jeweiligen Stoffsystem geprüft werden. Die hier gegebenen Erklärungen dienen lediglich als Überblick des Themengebiets, wobei für weiterführende Diskussionen erneut auf [43, 52] verwiesen ist.

### 2.1.4 Weitere Wechselwirkungen

Die in Kapitel 2.1.1 bis 2.1.3 dargelegten Wechselwirkungen sind ausreichend, um nahezu alle Agglomerationsphänomene mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben. Es existieren weitere Kräfte, die im Rahmen dieser Arbeit zwar eine untergeordnete Rolle spielen, zur Vollständigkeit jedoch im Folgenden kurz erläutert sind.

#### Hydratation

Der Begriff Hydratation bezeichnet abstoßende Wechselwirkungen zwischen hydrophilen Oberflächen in wässriger Umgebung bei kleinen Partikelabständen. Die Erklärung erfolgt analog zur hydrophoben Wechselwirkung auf molekularer Ebene: Nähern sich zwei hydrophile Oberflächen an, so wird die energetisch günstige, benetzende Wasserstruktur gestört

bzw. im Kontakt sogar entfernt, was eine abstoßende Kraft zur Folge hat.

### **Sterische Wechselwirkung**

Im Zuge der sterischen Wechselwirkung werden in der Regel Partikel betrachtet, auf deren Oberflächen langkettige Polymere adsorbiert sind. Dies vergrößert den effektiven Partikeldurchmesser und führt bei Annäherung an ein anderes Partikel dazu, dass zunächst die adsorbierten Polymere wechselwirken. Hier treten zum Teil Hydratationseffekte (s.o.) oder Überlagerungen auf, was aufgrund niedriger van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten in einer Abstoßung resultiert. Die Gesamtanziehung zweier Partikel wird weiter verringert, da diese sich nicht ausreichend nahe kommen können, um van der Waals Wechselwirkungen zwischen den eigentlichen Oberflächen auszubilden. Solche Polymere werden als Stabilisatoren bezeichnet, da sie eine Agglomeration zuverlässig unterbinden und eine Suspension folglich stabil halten.

### **Magnetische Wechselwirkungen**

Befinden sich ferromagnetische Partikel in einem Magnetfeld, so üben diese eine starke und weitreichende, anziehende Wechselwirkung aufeinander aus. In einem solchen Fall überwiegt die magnetische Kraft in der Regel sämtliche anderen Wechselwirkungen, was in einer raschen Agglomeration resultiert. Im Rahmen dieser Arbeit spielen die magnetischen Wechselwirkungen eine untergeordnete Rolle für die Agglomeration, da das Magnetfeld lediglich zur Abscheidung der Hetero-Agglomerate verwendet wird und nicht während der Agglomeration präsent ist. Weitere Ausführungen zur magnetischen Kraft und zur Magnetseparation finden sich in Kapitel 2.2.

#### **2.1.5 Superposition**

Wie in den vorherigen Kapiteln dargelegt, gibt es eine Vielzahl an sowohl anziehenden als auch abstoßenden Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Abstandsabhängigkeiten. Es ist letztlich das Zusammenspiel dieser Kräfte, das die Agglomeration von Partikeln maßgeblich beeinflusst. Benannt nach Derjaguin und Landau [57] sowie Verwey und Overbeek [58], die als Vorreiter auf dem Gebiet gelten, ist die DLVO Theorie eine der bekanntesten und einflussreichsten Theorien im Bereich der partikulären Wechselwirkungen. Hier werden Abschätzung zur Stabilität von Suspensionen auf Basis des Zusammenspiels von elektrostatischen und van der Waals Wechselwirkungen getroffen. Andere, sogenannte nicht-DLVO Wechselwirkungen finden keine Beachtung, weshalb weiterhin allgemein vom Superpositionsprinzip die Rede ist. Die grundlegende Annahme besteht darin, dass die Wechselwirkungsenergien additiv sind, d. h. für die resultierende Wechselwirkungsenergie  $E_{\Sigma}$  der Zusammenhang

$$E_{\Sigma}(h) = \sum_i E_i(h) = E_{\text{el}}(h) + E_{\text{vdW}}(h) + E_{\text{hyd}}(h) \quad (2.15)$$

gilt. Abbildung 2.2 zeigt beispielhaft einen resultierenden Wechselwirkungsenergie-Verlauf sowie die zugehörigen Anteile. Die Kurven errechnen sich aus den oben aufgeführten Gleichungen 2.6, 2.9 und 2.14. Anschaulich beschreibt Abbildung 2.2 die Wechselwirkung zwischen einem Partikel, dessen Oberfläche am Ursprung ( $h = 0$ ) fixiert ist und einem weiteren Partikel, das sich ausgehend von großen Partikelabständen nähert. Die Kraft, die das sich nähernde Partikel erfährt, errechnet sich nach Gleichung 2.16 aus dem Gradienten der Wechselwirkungsenergie.

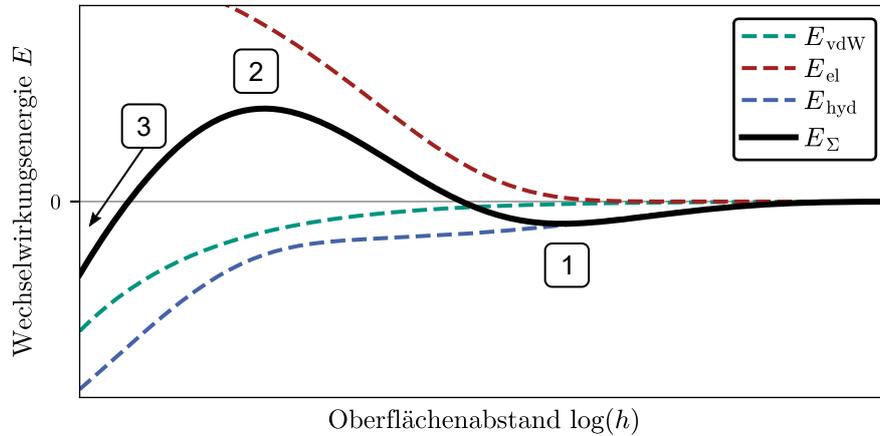
$$\vec{F}(h) = -\nabla E_{\Sigma}(h) = -\frac{dE_{\Sigma}(h)}{dh} \vec{e}_h \quad (2.16)$$

Diese ist in positiver  $h$ -Richtung (angegeben durch den Einheitsvektor  $\vec{e}_h$ ) definiert. Drei charakteristische Stellen sind in Abbildung 2.2 besonders hervorgehoben: Nähern sich zwei Partikel sukzessive an, so ist bei noch relativ großen Abständen ein sekundäres Minimum (1) im Energieverlauf möglich. Partikel in einem solchen Minimum können als gebunden betrachtet werden, da eine Auslenkung unabhängig von der Richtung eine rücktreibende Kraft ins Minimum zur Folge hat. Sekundäre Minima zeichnen sich jedoch in der Regel durch eine niedrige Energiemulde aus, weshalb hier gebildete Agglomerate leicht wieder aufzubrechen sind. Die notwendige Gesamtarbeit  $W_{12}$ , um zwei Partikel von Abstand  $h_1$  bis  $h_2$  anzunähern bzw. voneinander zu entfernen, errechnet sich nach Gleichung 2.17 aus der Differenz der Wechselwirkungsenergien beider Zustände.

$$W_{12} = -\int_{h_1}^{h_2} \vec{F}(h) \cdot \vec{e}_h dh = \int_{h_1}^{h_2} dE_{\Sigma} = E_{\Sigma}(h_2) - E_{\Sigma}(h_1) \quad (2.17)$$

Ein Typisches Beispiel für die Agglomeration im sekundären Minimum ist die Flockung in der Abwasseraufbereitung. Es ist zu betonen, dass ein solches sekundäres Minimum nicht immer existiert. Besonders bei weitreichender elektrostatischer Abstoßung, bzw. niedriger Ionenkonzentration ist die Ausbildung unwahrscheinlich. Eine weitere Verringerung des Partikelabstands aus dem sekundären Minimum erfordert Arbeit, um die Energiebarriere (2) zu überwinden. Die Höhe einer solchen Barriere bildet letztlich einen der Hauptparameter zur Abschätzung der Agglomerationswahrscheinlichkeit (siehe Kapitel 2.3.1). In Systemen mit schwachen oder nicht existenten abstoßenden Wechselwirkungen ist ebenfalls das Verschwinden der Barriere möglich. Dieser Fall wird als rasche Agglomeration bezeichnet, da jede Partikelkollision auch zur Agglomeration führt und der Prozess lediglich kinetisch limitiert ist. Nach dem Überwinden der Energiebarriere wirkt aufgrund der

dominierenden van der Waals Wechselwirkung eine anziehende Kraft, die die Partikel in Richtung des primären Minimums (3) bewegt. Bei geringen Partikelabständen auf molekularer Ebene kommt es hingegen erneut zu einer abstoßenden Wechselwirkung. Diese ist entweder auf eine Überlappung der Elektronenhüllen der Oberflächen, d. h. die sogenannten Bornschen Abstoßung oder auf die oben beschriebenen Hydratationseffekte zurückzuführen. Diese Abstoßung verhindert den tatsächlichen Partikelkontakt und legt den Partikelabstand im primären Minimum und somit die minimale Wechselwirkungsenergie fest. Hier liegen stabile Agglomeraten vor, da erneut die Energiebarriere zu überwinden ist, um beide Partikel voneinander zu trennen.



**Abbildung 2.2:** Wechselwirkungsenergie über dem Oberflächenabstand. (1) Sekundäres Minimum, (2) Energiebarriere, (3) Primäres Minimum.

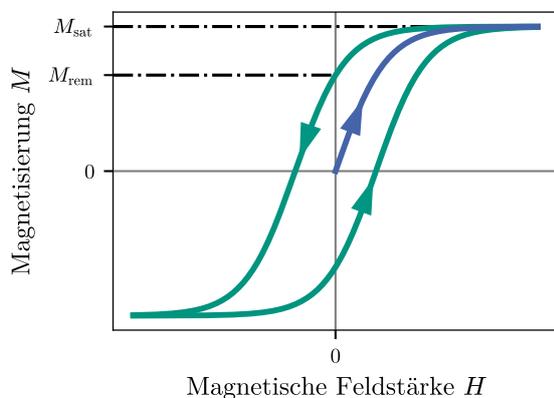
## 2.2 Magnetseparation

Die Magnetseparation bildet den zweiten Prozessschritt der MSF und trennt die zuvor gebildeten Hetero-Agglomerate zusammen mit nicht agglomerierten Magnetpartikeln aus der Suspension ab. Im Rahmen dieser Arbeit werden keine grundlegenden Untersuchungen oder Parameterstudien zur Magnetseparation durchgeführt, sondern lediglich deren Funktion validiert. Aus diesem Grund sind im Folgenden lediglich die Grundzüge der Magnetseparation dargestellt, während für tiefer gehende Informationen auf die Literatur [59, 60, 61] verwiesen ist. Magnetische Felder sind in der Lage eine Kraft

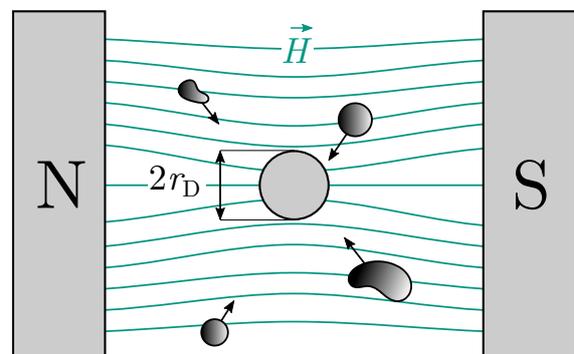
$$\vec{F}_M = \mu_0 V_P M_P \nabla H \quad (2.18)$$

$$M_P = \chi_P H \quad (2.19)$$

auf Partikel auszuüben [60]. Dabei beschreibt  $\mu_0$  die Permeabilitätskonstante im Vakuum und  $\nabla H$  den Gradienten der magnetischen Feldstärke. Die entscheidenden partikelbezogenen Parameter sind das Volumen  $V_P$  und die Magnetisierung  $M_P$  eines Partikels. Gleichung 2.19 zeigt, dass die Magnetisierung wiederum aus dem Produkt der magnetischen Feldstärke  $H$  und der magnetischen Volumenssuszeptibilität  $\chi_P$  des Materials berechnet wird. An dieser Stelle lassen sich drei grundsätzliche Typen von Materialien, auf Basis ihres magnetischen Verhaltens unterscheiden: Diamagnetisch, paramagnetisch und ferro- bzw. ferrimagnetisch. Für dia- und paramagnetische Stoffe ist  $\chi$  eine vom Magnetfeld unabhängige Konstante. Die Unterscheidung erfolgt durch das Vorzeichen:  $\chi < 0$  für dia- und  $\chi > 0$  für paramagnetische Materialien. Bei ferromagnetischen Substanzen ist die magnetische Suszeptibilität erneut vom anliegenden Magnetfeld abhängig. Weiterhin weisen ferro- im Gegensatz zu dia- und paramagnetischen Materialien eine sogenannte Remanenz auf, d. h. die Magnetisierung bleibt beim Entfernen des magnetischen Felds zu einem gewissen (remanenten) Teil  $M_{\text{rem}}$  erhalten. Dieses Verhalten ist bei Permanentmagneten zu beobachten und durch die in Abbildung 2.3 gezeigte Hysteresekurve verdeutlicht. Weiterhin existiert das Phänomen der magnetischen Sättigung, d. h. die Magnetisierung steigt lediglich bis zur sogenannten Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat}}$  an und bleibt auf diesem Wert auch für weiter steigende Magnetfeldstärken. In [60] sind Zahlenwerte für Suszeptibilitäten der verschiedenen Stoffgruppen gegeben. Obwohl es schwierig ist pauschale Zahlenwerte anzugeben, so ist dennoch festzuhalten, dass die resultierenden Magnetisierungen von ferromagnetischen Materialien die der dia- und paramagnetischen um einige Größenordnungen übersteigen. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit ferromagnetische Materialien vereinfacht als *magnetisch* und dia- sowie paramagnetische Materialien als *nichtmagnetisch* bezeichnet. Es ist erneut zu betonen, dass die in Gleichung 2.18 dargestellte magnetische Kraft auf sämtliche Materie wirkt, in der Regel aber nur bei ferromagnetischer bzw. *magnetischer* Materie bedeutende Auswirkungen hat.



**Abbildung 2.3:** Hysteresekurve der Magnetisierung eines ferromagnetischen Materials.



**Abbildung 2.4:** Querschnitt eines Einzeldrahts mit Radius  $r_D$  im magnetischen Feld.

Neben den partikelbezogenen Parametern ist der Gradient der magnetischen Feldstärke  $\nabla H$  prozessbestimmend. Dies hat entscheidende Implikationen für eine erfolgreiche Magnetseparation: Nicht allein die absolute Stärke eines Magnetfeldes ist entscheidend für eine Abtrennung, sondern es sind lokale Inhomogenitäten erforderlich, um eine magnetische Kraft auf die Materialien auszuüben. Bei der Hochgradienten-Magnetseparation (HGMS) werden hierfür ferromagnetische Drahtmatrizen in ein Magnetfeld eingebracht, an deren Oberfläche die Abscheidung von Partikeln aus der Suspension erfolgt. In Abbildung 2.4 ist eine schematische Darstellung eines Einzeldrahts im Magnetfeld und die resultierenden Gradienten des magnetischen Felds gezeigt. Die eingesetzten Drahtmatrizen ähneln oft klassischen Tiefenfiltern, obwohl der Funktionsprinzip ein grundlegend anderes ist. Filter für den Einsatz in der HGMS sind offenporig gestaltet und der resultierende Druckverlust fällt somit deutlich niedriger aus [61]. Die erforderliche Energie bei einer kontinuierlichen Separation entfällt somit weniger auf das Pumpen einer Suspension, sondern eher auf das Erzeugen der notwendigen Feldstärken, was im Falle von Elektromagneten energieintensiv ausfallen kann. Menzel et al. [62] zeigen, dass es durch geschickte Anordnung von Permanentmagneten in einem sogenannten Halbach Array [63] möglich ist, ähnlich hohe Magnetfeldstärken bei gleichzeitig wegfallendem Energieaufwand zu erzielen. Dies macht die Magnetseparation bei wirtschaftlicher Betrachtung attraktiv und die MSF wettbewerbsfähig. Auch über die richtige Auswahl der eingesetzten Matrizen lässt sich das Separationsergebnis beeinflussen: Der erzeugte Gradient verhält sich im Falle eines Einzeldrahts umgekehrt proportional zu dessen Radius ( $\nabla H \propto r_D^{-1}$ ) [64], weshalb möglichst feine Drahtmatrizen zum Einsatz kommen. Die korrekte Auswahl der Matrixgeometrie ist jedoch ein tiefgehendes Thema, das anwendungsspezifischer Optimierung bedarf.

## 2.3 Modellierung der Magnetic Seeded Filtration

Neben experimentellen Untersuchungen behandelt die vorliegende Arbeit ebenfalls die theoretische bzw. modellhafte Beschreibung der MSF. Kapitel 2.3.1 stellt die grundlegenden Zusammenhänge zwischen den Partikel-Partikel Wechselwirkungen (siehe Kapitel 2.1), den herrschenden Strömungsbedingungen und der letztlich auftretenden Agglomeration her. Kapitel 2.3.2 zeigt anschließend wie diese Zusammenhänge auf reale Problemstellungen anzuwenden sind um damit ganze Agglomerationsprozesse zu berechnen. Abschließend geht Kapitel 2.3.3 näher auf die Umsetzung der in Kapitel 2.2 beschriebenen Magnetseparation im Modell ein.

### 2.3.1 Grundlegende Agglomerationskinetik

Es bietet sich an, als Ausgangspunkt der Beschreibungen einen vereinfachten bzw. reduzierten Fall zu betrachten. Agglomerieren Partikel (1) und Partikel (2) zu Agglomerat

(1,2) ohne, dass andere Agglomerations- oder Bruchprozesse auftreten, so lässt sich die Änderungsrate der Stoffmengen- bzw. Anzahlkonzentration von Agglomerat (1,2) wie folgt ausdrücken:

$$\frac{dN_{1,2}}{dt} = N_1 N_2 \beta_{1,2} \alpha_{1,2} \quad (2.20)$$

Gleichung 2.20 beschreibt die grundlegende Agglomerationskinetik und hat eine anschauliche Bedeutung. Für eine erfolgreiche Agglomeration zweier Partikel, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- (1) und (2) müssen *existieren*: Diese offensichtliche Bedingung wird durch die Stoffmengenkonzentrationen  $N_1$  und  $N_2$  ausgedrückt. Es liegt ebenfalls nahe, dass die Stoffmengenänderung des Agglomerats zunimmt, wenn mehr Primärpartikel im System vorhanden sind.
- (1) und (2) müssen *kollidieren*: Die Kollisionsfrequenz zwischen den Partikeln ist durch die sogenannte *collision frequency*  $\beta_{1,2}$  gegeben.
- (1) und (2) müssen *haften*: Die Haft- bzw. Agglomerationswahrscheinlichkeit beim Aufeinandertreffen wird durch die sogenannte *collision efficiency*  $\alpha_{1,2}$  definiert.

Letztlich lässt sich die gesamte Physik hinter einem Agglomerationsvorgang auf die zwei Parameter  $\beta$  und  $\alpha$  reduzieren, weshalb diese im Folgenden näher ausgeführt sind.

### Collision frequency $\beta$

Die Kollisionsfrequenz  $\beta$  wird maßgeblich durch die Partikelbewegung sowie Partikelgröße beeinflusst. Dabei werden drei Transportmechanismen unterschieden, die für verschiedene Systeme bzw. Größenbereiche relevant sind.

Bei kleinen Partikeln spielt besonders der Transport durch Brownsche Bewegung bzw. Diffusion eine entscheidende Rolle. Dies wird als perikinetische Agglomeration bezeichnet. Ausgehend von sphärischen Partikeln ergibt sich die Kollisionsfrequenz aus dem Kollisionsradius  $(r_1 + r_2)$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D_{1,2}$  nach Gleichung 2.21 [45]. Die Herleitung findet sich im grundsteinlegenden Werk zur Agglomerationstheorie von Smoluchowski [65] und die Umformung des Diffusionskoeffizienten erfolgt mittels Stokes-Einstein Gleichung [66, 67].

$$\beta_{\text{diff},1,2} = 4\pi (r_1 + r_2) D_{1,2} = \frac{2k_B T (r_1 + r_2)^2}{3\eta r_1 r_2} \quad (2.21)$$

Bei größeren Partikeln dominiert in der Regel der konvektive Partikeltransport, d. h. die orthokinetische Agglomeration. Dabei folgen Partikel den von der Fluidströmung induzierten Stromlinien und die Kollisionsfrequenz lässt sich in Abhängigkeit der mittleren Scherrate  $\bar{G}$  ausdrücken [45].

$$\beta_{\text{konv},1,2} = \frac{4}{3} (r_1 + r_2)^3 \bar{G} \quad (2.22)$$

Die mittlere Scherrate berechnet sich abhängig von der verwendeten Versuchsanordnung. Für eine definierte Scherströmung ist die Bestimmung von  $\bar{G}$  trivial, bei einer turbulenten Strömung, wie z. B. in einem Rührbehälter, erfolgt hingegen eine Abschätzung über die mittlere, massenbezogene Energiedissipation  $\bar{\varepsilon}$  bzw. die Rührerleistung  $P_R$  [68].

$$\bar{G} = \sqrt{\frac{\bar{\varepsilon} \rho_L}{\eta}} = \sqrt{\frac{P_R}{\eta V}} \quad (2.23)$$

Als abschließender Transportmechanismus ist die sedimentationsinduzierte Kollision aufzuführen, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Beachtung findet und folglich nicht weiter erläutert werden soll.

Die Frage, ob für die Berechnung von  $\beta$  Gleichung 2.21 oder 2.22 zu verwenden ist, hängt letztlich davon ab, welcher der beiden aufgeführten Transportmechanismen dominiert. Eine graphische Darstellung von  $\beta$  als Funktion der Partikelgröße findet sich in [45], als schnelle und einfache Abschätzung lässt sich jedoch auch die Péclet-Zahl  $Pe$  verwenden, die in Gleichung 2.24 definiert ist [68]. Sie beschreibt das Verhältnis des konvektiven Transports, ausgedrückt durch die charakteristische Geschwindigkeit  $v_c$ , zum diffusiven Transport.

$$Pe = \frac{1}{2} \frac{(r_1 + r_2)}{D_{1,2}} v_c = 2 \frac{(r_1 + r_2)^2}{D_{1,2}} \sqrt{\frac{\bar{\varepsilon} \rho_L}{12\eta}} \quad (2.24)$$

Für  $Pe \gg 1$  dominiert der konvektive, für  $Pe \ll 1$  der diffusive Transport und im Übergangsbereich, d. h. für  $Pe \approx 1$  sollten beide Transportmechanismen berücksichtigt werden. Es wird gemeinhin angenommen, dass die Transportmechanismen unabhängig voneinander und deren Anteile folglich additiv sind [69]:

$$\beta_{1,2} = \beta_{\text{diff},1,2} + \beta_{\text{konv},1,2} \quad (2.25)$$

### Collision efficiency $\alpha$

Die *collision efficiency* bzw. Agglomerationswahrscheinlichkeit taucht in der Literatur oft unter dem Begriff *stability ratio*  $W_S$  auf.  $W_S$  ist definiert als das Verhältnis der Agglomerationsraten zwischen dem vollständig destabilisierten Grenzfall und dem tatsächlichen System unter Einfluss abstoßender Wechselwirkungen. Folglich gilt  $W_S > 1$  und ein hoher Zahlenwert repräsentiert ein stabiles System. Die *collision efficiency* ist als Kehrwert des *stability ratio* definiert, liegt folglich im Wertebereich  $\alpha \in [0,1]$  und kann somit als Agglomerationswahrscheinlichkeit interpretiert werden. Auch bei der Berechnung von  $\alpha$  ist grundsätzlich zwischen dem perikinetischen (diffusionskontrollierten) und orthokinetischen (strömungskontrollierten) Fall zu unterscheiden. Im perikinetischen Fall findet in der Regel ein modifizierter Fuchs Ansatz [70] Verwendung, bei dem  $\alpha$  aus geometrischen Parametern, aber hauptsächlich aus dem resultierenden Wechselwirkungspotential der Partikel (siehe Gleichung 2.15) abgeleitet wird [45].

$$\alpha_{1,2} = W_{S,1,2}^{-1} = \left[ 2 \int_0^\infty \frac{D_\infty}{D_{1,2}} \exp\left(\frac{E_\Sigma}{k_B T}\right) \frac{du}{(u+2)^2} \right]^{-1} \quad (2.26)$$

Die Modifikation zum ursprünglichen Fuchs Ansatz liegt im Korrekturterm  $D_\infty/D_{1,2}$ , der den hydrodynamischen Effekt reduzierter Diffusion bei kleinen Partikelabständen berücksichtigt. Ursache hierfür ist die erforderliche Energie, um vorhandene Flüssigkeit aus dem Spalt zwischen den Partikeln zu entfernen. Honig et al. [71] stellen den in Gleichung 2.27 gezeigten empirischen Zusammenhang vor, der gut mit theoretischen Abhandlungen wie z. B. [72] übereinstimmt.

$$\frac{D_\infty}{D_{1,2}} \approx \frac{6u^2 + 13u + 2}{6u^2 + 4u} \quad (2.27)$$

Der dimensionslose Oberflächenabstand  $u$

$$u(h) = \frac{2h}{r_1 + r_2} \quad , \quad (2.28)$$

ist aus dem absoluten Oberflächenabstand  $h$  abzuleiten und bildet das Argument von Gleichungen 2.26 und 2.27. Mit Hilfe von Gleichungen 2.26 bis 2.28 lässt sich  $\alpha$  über eine Integration des Gesamtenergieverlaufs, wie er schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt ist, berechnen. Die Berechnung der Wechselwirkungsenergien aller potentieller Agglomerationspartner sowie deren Integration tragen dazu bei, dass die Modellierung ganzer Agglomerationsprozesse oftmals rechenintensiv ausfällt. Aufgrund der Exponentialfunktion stammt der größte Beitrag zum Integral in Gleichung 2.26 aus einer Region nahe um das Maximum im Energieverlauf. Vereinfacht kann die *collision efficiency* deshalb auch

ohne Integration nach Gleichung 2.29 berechnet werden [73, 45]. Entscheidend ist hierbei lediglich die Höhe der Energiebarriere  $E_{\Sigma, \max}$ .

$$\alpha_{1,2} = W_{S,1,2}^{-1} = \left[ \frac{1}{\kappa (r_1 + r_2)} \exp \left( \frac{E_{\Sigma, \max}}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (2.29)$$

Auf Seiten der orthokinetischen Agglomeration fällt die Berechnung von  $\alpha$  weit komplizierter aus. Hier sind Strömungseffekte zu berücksichtigen, die in der Regel zu einer Verringerung der Agglomerationswahrscheinlichkeit führen. In der Literatur [68, 45] werden in diesem Fall Trajektorienanalysen zwischen einem örtlich fixierten und einem der Strömung folgenden Partikel durchgeführt. Daraus ergeben sich gewisse Einfanggradien, aus denen sich wiederum  $\alpha$  abschätzen lässt. Die Verringerung von  $\alpha$  hängt dabei in besonderem Maß von der Partikelgröße sowie dem Partikelgrößenverhältnis der Agglomerationspartner ab [69]. Um die aufwendigen und zeitintensiven Berechnungen zu umgehen, werden in der Literatur [74, 75, 76] häufig empirische Gleichungen verwendet, um den Einfluss dieser Strömungseffekte und folglich der Partikelgröße auf die *collision efficiency* abzuschätzen. Im Rahmen dieser Arbeit findet Gleichung 2.30 nach [75] Verwendung, während für eine detaillierte Betrachtung auf [69] verwiesen ist.

$$\alpha_{1,2}^* = \alpha_{1,2} \frac{\exp \left( -x_S \left( 1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \right)}{(r_1 r_2)^{y_S}} \quad (2.30)$$

Gleichung 2.30 führt zu einer Reduktion der aus Gleichung 2.26 resultierenden *collision efficiency*, sowohl bei stark unterschiedlich großen ( $r_1/r_2 \ll 1$ ) als auch bei insgesamt großen Partikeln.  $x_S$  und  $y_S$  sind Modellparameter, die durch Anpassung an experimentelle Daten zu ermitteln sind. Dieser Ansatz erlaubt eine klare Trennung zwischen Strömungseffekten ( $\beta$ ) und Partikel-Partikel Wechselwirkung ( $\alpha$ ), ermöglicht jedoch gleichzeitig den Einfluss der Partikelgröße auf die *collision efficiency* zu berücksichtigen.

### 2.3.2 Berechnung mittels Populationsbilanzen

Kapitel 2.3.1 beschreibt die grundlegende Agglomerationskinetik zwischen zwei Partikeln. Um darauf aufbauend einen ganzen Prozess zu modellieren, muss diese Kinetik auf sämtliche ablaufenden Agglomerationsteilprozesse angewendet und die daraus resultierenden Stoffmengenänderungen bilanziert werden. Dies wird klassischerweise mit sogenannten Populationsbilanzen (PB) umgesetzt, deren grundlegenden Theorien im Folgenden zusammengefasst sind. Für eine umfassende Abhandlung zu Populationsbilanzen ist auf Ramkrishna [77] verwiesen, während in einem weiteren Artikel [78] des selben Autors, eine hervorragende Übersicht zum aktuellen Stand der Methoden und zu den vielfältigen

Anwendungsbereichen zu finden ist.

### Allgemeine zweidimensionale Populationsbilanz

Die Betrachtung beschränkt sich zunächst auf den zweidimensionalen (2D) Fall, d. h. den Hetero-Agglomerationsprozess von einem magnetischen (M) und einem nichtmagnetischen (NM) Stoffsystem. Ziel der Berechnung ist die Verteilungsfunktion  $n(x,y,t)$ , die zu jedem Zeitpunkt  $t$  die Anzahlkonzentration eines Partikels bzw. Agglomerats mit den zwei Eigenschaften  $x$  und  $y$  angibt. Hier beschreibt  $x$  das Volumen der nichtmagnetischen und  $y$  das Volumen der magnetischen Komponente, sodass sich jedes denkbare Agglomerat aus den verwendeten Stoffsystemen mit einem Wertepaar  $(x,y)$  vollständig charakterisieren lässt. Durch die Definition von  $x$  und  $y$  als Volumina ist die Additivität direkt durch die Massenerhaltung gegeben. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die allgemeine Populationsbilanzgleichung nach [77, 79] wie folgt definieren:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n(x,y,t)}{\partial t} = & \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^x \int_0^y k(x-x',y-y',x',y')n(x-x',y-y',t)n(x',y',t)dx'dy'}_{(A)} & (2.31) \\
 & - \underbrace{\int_0^\infty \int_0^\infty k(x,y,x',y')n(x,y,t)n(x',y',t)dx'dy'}_{(B)} \\
 & + \underbrace{\int_x^\infty \int_y^\infty r_B(x',y')f_B(x,y,x',y')n(x',y',t)dx'dy'}_{(C)} - \underbrace{r_B(x,y)n(x,y,t)}_{(D)} \\
 & + \underbrace{\frac{\dot{V}_{\text{konv}}(t)}{V(t)}n_{\text{konv}}(x,y,t)}_{(E)} + \underbrace{B(x,y,t)}_{(F)}
 \end{aligned}$$

Gleichung 2.31 scheint zunächst undurchsichtig, weshalb die einzelnen Summanden markiert und im Folgenden näher diskutiert sind. Term (F) beschreibt die spontane Entstehungsrate von neuen Partikeln mit den Eigenschaften  $(x,y)$  und ist aufgrund der Keimbildung z. B. für Kristallisationsprozesse entscheidend, für agglomerierende, partikuläre Systeme hingegen vernachlässigbar. Term (E) beschreibt den konvektiven Transport von Partikeln in das System. Dieser Term entfällt bei Betrachtung eines geschlossenen Prozesses ohne ein- und ausströmendes Volumen ( $\dot{V}_{\text{konv}} = 0$ ). Term (D) besitzt ein negatives Vorzeichen und beschreibt den Verlust von  $(x,y)$  aufgrund von Bruchprozessen. Ein Agglomerat in Klasse  $(x,y)$  kann jedoch ebenfalls aufgrund von Bruch in einer höheren Klasse (siehe Integrationslimits) entstehen, was durch Term (C) beschrieben ist. Hier beschreibt

$r_B(x,y)$  die Rate, mit der ein Agglomerat  $(x,y)$  bricht und  $f_B(x,y,x',y')$  die Wahrscheinlichkeit, dass  $(x,y)$  bei Bruch von  $(x',y')$  entsteht. Im Rahmen dieser Arbeit wird lediglich die Agglomeration im primären Minimum betrachtet, weshalb Brucheffekte, d. h. sowohl Ausdruck (D) als auch (C) vernachlässigt werden. Folglich bleiben nur noch Terme (A) und (B) zur Beschreibung des Problems. Summand (A) bildet die Entstehungsrate von  $(x,y)$  aus Agglomerationsprozessen von kleineren Klassen ab. Da die Eigenschaften wie oben beschrieben additiv sind, ergibt sich  $(x,y)$  aus der Agglomeration einer beliebigen Klasse  $(x',y')$  (mit  $x' < x$  und  $y' < y$ ) und dem zugehörigen Partner  $(x - x', y - y')$ . Die Änderungsrate errechnet sich nach der in Gleichung 2.20 dargestellten grundlegenden Kinetik, wobei  $k$  die Agglomerationsrate und somit das Produkt aus *collision frequency* und *collision efficiency* darstellt ( $k = \beta\alpha$ ). Letztere werden über die Gleichungen 2.22 und 2.26 bzw. 2.30 berechnet. Der Faktor  $\frac{1}{2}$  verhindert eine doppelte Berücksichtigung der auftretenden Agglomerationsprozesse durch die Integration. Term (B) besitzt ein negatives Vorzeichen und beschreibt den Verlust von  $(x,y)$  durch weitere Agglomeration. Da  $(x,y)$  grundsätzlich in der Lage ist, mit allen möglichen Klassen  $(x',y')$  zu agglomerieren, wird an dieser Stelle über den gesamten Wertebereich integriert.

### Diskrete zweidimensionale Populationsbilanz

Gleichung 2.31 ist eine Integro-Differentialgleichung und lediglich für spezielle bzw. vereinfachte Fälle analytisch lösbar, weshalb eine numerische Betrachtung des Problems notwendig ist. Briesen [79] unterscheidet grundlegend zwischen Ansätzen, die auf Approximation der Gleichungen und Ansätzen, die auf Approximation der Lösung basieren, während detaillierte Übersichten der Lösungsstrategien in [77, 79, 80, 81] zu finden sind. Ein Beispiel zur Approximation der Lösung gibt Lee [82]. Hier wird die eindimensionale PB unter der Annahme gelöst, dass die Verteilungsfunktion  $n$  zu jedem Zeitpunkt als logarithmische Normalverteilung beschreibbar ist. Dies behebt die mathematischen Herausforderungen von Integro-Differentialgleichungen, da sich für die Momente der Verteilungsfunktion ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem erster Ordnung ergibt. Gleichzeitig schränkt dieses Vorgehen aber den Lösungsraum und somit die Allgemeingültigkeit der PB ein. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die diskrete Betrachtung des Problems, d. h. eine Approximation von Gleichung 2.31. Der einfachste Fall bildet das sogenannte *uniform grid*. Hier wird die Verteilung vom kontinuierlichen Raum  $(x,y)$  auf den diskreten Raum  $(i,j)$  übertragen. Ausgehend von den Primärpartikeln  $(i,j) = (1,0)$  für NM und  $(i,j) = (0,1)$  für M, werden alle denkbaren Agglomeratkombinationen bis zu einer kritischen Agglomeratgröße gebildet, die durch den Gitterparameter  $N_S$  definiert ist. Dabei erhöht sich das Teilvolumen stets um einen konstanten Betrag, d. h.  $V_{NM}(i,j) = iV(1,0)$ ,  $V_M(i,j) = jV(0,1)$ , bzw.  $V(i,j) = iV(1,0) + jV(0,1)$ . Dies führt zu einem detaillierten Gitter ohne Diskretisierungsfehler, jedoch ebenfalls zu einem enormen Rechenaufwand bei großen Werten für  $N_S$ .

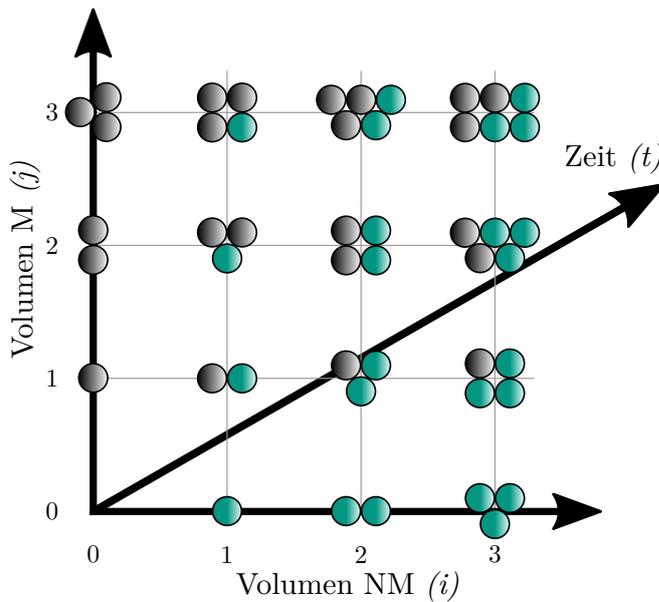
Abbildung 2.5 veranschaulicht die Diskretisierung für  $N_S = 3$  und unter Vernachlässigung von Konvektion, spontaner Partikelentstehung und Brucheffekten ergibt sich die diskrete Form von Gleichung 2.31 zu

$$\begin{aligned} \frac{dn(i,j,t)}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{l=1}^i \sum_{m=1}^j k(i-l, j-m, l, m) n(i-l, j-m, t) n(l, m, t) \\ & - \sum_{l=1}^{N_S-i} \sum_{m=1}^{N_S-j} k(i, j, l, m) n(i, j, t) n(l, m, t) . \end{aligned} \quad (2.32)$$

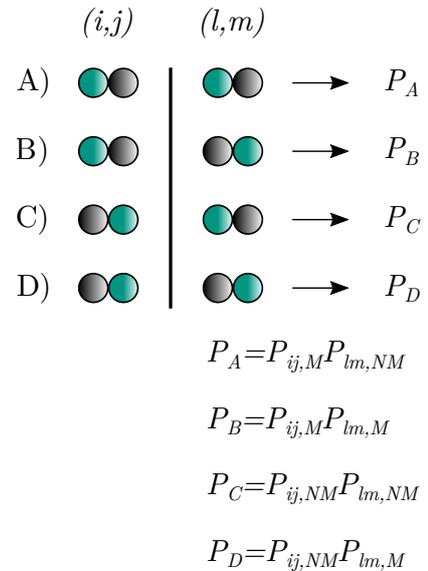
Gleichung 2.32 ist eine gewöhnliche Differentialgleichung und kann mit diversen Verfahren gelöst werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Euler-Verfahren Anwendung findet. Ausgehend vom Zeitpunkt  $t$  ergibt sich für den darauffolgenden Zeitpunkt  $t + 1$  die diskrete Verteilungsfunktion mit der Zeitschrittweite  $\Delta t$  aus

$$n(i, j, t + 1) = n(i, j, t) + \Delta t \frac{dn(i, j, t)}{dt} . \quad (2.33)$$

Grundsätzlich sind damit alle Gleichungen gegeben, die für eine Berechnung eines zweidimensionalen Hetero-Agglomerationsvorgangs notwendig sind. Bei genauerer Betrachtung ergibt sich jedoch ein entscheidendes Problem, das im folgenden Unterkapitel näher beleuchtet wird.



**Abbildung 2.5:** Diskretisierung der zweidimensionalen Populationsbilanz mittels *uniform grid* und  $N_S = 3$ .



**Abbildung 2.6:** Definition der möglichen Kollisionsfälle sowie der zugehörigen Wahrscheinlichkeiten.

### Collision Case Model

Für eine Anwendung von Gleichung 2.32 ist zunächst die Berechnung der Agglomerationsraten  $k$  zwischen allen auftretenden Agglomeratkombinationen erforderlich. Gleichungen 2.22 und 2.26 setzen hierfür Kenntnisse über die Stoff- bzw. Oberflächeneigenschaften der Agglomerationspartner voraus. Im einfachen Fall der Agglomeration von Primärpartikeln ist dies kein Hindernis, bei der Betrachtung heterogener Agglomeratklassen, die aus beiden Stoffsystemen zusammengesetzt sind, jedoch kein triviales Problem. Eine Hetero-Agglomerat Oberfläche weist lokal unterschiedliche Eigenschaften auf. Letztlich ist das Zusammenspiel dieser lokalen Oberflächen beim Kontakt bzw. in der Kollisionsebene entscheidend, um eine Agglomerationswahrscheinlichkeit abzuschätzen. Eine Mittlung oberflächenbezogener Größen, wie z. B. dem Zeta-Potential oder der Hamaker-Konstante nach der Agglomeratzusammensetzung scheint deshalb nicht zielführend. Zur Lösung dieses Problems wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das sogenannte *collision case model* entwickelt und zusammen mit dessen Validierung in [83] veröffentlicht. Das folgende Beispiel betrachtet die Kollision zweier identischer Agglomerate der Klasse (1,1). Ein solches Agglomerat ist aus einem Primärpartikel NM und einem Primärpartikel M aufgebaut. Zwischen diesen Partnern sind vier Kollisionsfälle zu unterscheiden, die in Abbildung 2.6 veranschaulicht sind. Dabei symbolisiert eine Mittellinie die Kollisionsebene zwischen den Partnern, d. h. am Beispiel von Fall A), dass Agglomerat  $(i,j)$  mit seiner magnetischen Seite auf die nichtmagnetische Seite von  $(l,m)$  trifft. Vorteil einer solchen Unterscheidung ist, dass die Oberflächeneigenschaften in der Kontaktstelle klar definiert sind und sich somit die Agglomerationswahrscheinlichkeit  $\alpha_{A-D}$  des jeweiligen Falls A) bis D) berechnen lassen. Dabei erhält am Beispiel von Fall A) das gesamte Agglomerat  $(i,j)$  magnetische und das gesamte Agglomerat  $(l,m)$  nichtmagnetische Oberflächeneigenschaften. Weiterhin sind die Wahrscheinlichkeiten für das Eintreten des jeweiligen Kollisionsfalls erforderlich. Für Fall A) ist diese durch das Produkt der Wahrscheinlichkeiten gegeben, dass  $(i,j)$  mit seiner magnetischen Seite und  $(l,m)$  mit seiner nichtmagnetischen Seite kollidieren ( $P_A = P_{ij,M}P_{lm,NM}$ ). An dieser Stelle wird angenommen, dass diese Größen lediglich von der stofflichen Zusammensetzung an der Agglomeratoberfläche abhängen und sich keine bevorzugten Orientierungen ausbilden. Unter der Auffassung eines Agglomerats als perfekte Kugel mit Porosität 0 und der Annahme einer homogenen Verteilung der Teilvolumina innerhalb des Agglomerats, ist der gesuchte Oberflächenanteil identisch zum Volumenanteil. Die gesuchten Wahrscheinlichkeiten ergeben sich nach

$$P_{ij,\text{NM}} = \frac{A_{\text{NM}}(i,j)}{A_{\text{ges}}(i,j)} = \frac{V_{\text{NM}}(i,j)}{V_{\text{ges}}(i,j)} = \frac{iV(1,0)}{iV(1,0) + jV(0,1)} \quad (2.34)$$

$$P_{ij,\text{M}} = 1 - P_{ij,\text{NM}} = \frac{jV(0,1)}{iV(1,0) + jV(0,1)} \quad (2.35)$$

Mit den vorgestellten Gleichungen ist es somit möglich, für jeden der vier Kollisionsfälle ein  $\alpha_{\text{A-D}}$  sowie die zugehörige Wahrscheinlichkeit  $P_{\text{A-D}}$  zu berechnen. Da sich alle Fallwahrscheinlichkeiten zu 1 aufsummieren, ergibt sich die *collision efficiency* für den Gesamtprozess zu:

$$\alpha(i,j,l,m) = P_{\text{A}}\alpha_{\text{A}} + P_{\text{B}}\alpha_{\text{B}} + P_{\text{C}}\alpha_{\text{C}} + P_{\text{D}}\alpha_{\text{D}} \quad (2.36)$$

Die Unterscheidung zwischen den möglichen Kollisionsfällen erlaubt die Berechnung von Agglomerationswahrscheinlichkeiten für heterogene Agglomerate, ohne dafür physikalisch fragliche mittlere Stoffeigenschaften zu definieren. Die Berechnung erfolgt lediglich anhand Primärpartikeleigenschaften sowie der durch das diskrete Rechengitter definierten Agglomeratzusammensetzung.

### Erweiterung für den dreidimensionalen Fall

Für die Beschreibung der Vorgänge im Dreistoffsystem, ist eine Erweiterung der in Gleichung 2.32 gegebenen Populationsbilanz um eine weitere Dimension erforderlich. Die Verteilungsfunktion  $n(i,j,t)$  wird in diesem Fall zu  $n(i,j,o,t)$ , wobei die Indizes  $i$ ,  $j$  und  $o$  ihre anschauliche Bedeutung der Teilvolumina von Komponente 1, 2 und 3 beibehalten. Die in Gleichung 2.33 dargestellte zeitliche Diskretisierung und somit die Bedeutung des Index  $t$  bleiben identisch zum Zweistoffsystem. Weiterhin bleiben die Grundzüge der in Gleichung 2.32 gegebenen Bilanzierung erhalten, es ist lediglich über alle drei räumlichen Indizes zu summieren. Bei der Berechnung der *collision efficiency* mit dem *collision case model* in Gleichung 2.36 sind im Dreistoffsystem neun (anstelle von bisher vier) Kollisionsfälle zu unterscheiden. Die Vorgehensweise und Berechnung der Fallwahrscheinlichkeiten ergibt sich analog. Aus Gründen der Anschaulichkeit beschränken sich die Ergebnisse in Kapitel 6 lediglich auf den 2D-Fall, es sei jedoch betont, dass die Umsetzung der diskreten 3D-PB keine nennenswerten neuen Probleme schafft. Eine detaillierte Beschreibung der diskreten 3D-PB ist in [84] veröffentlicht.

### Alternative Diskretisierung für breite Partikelgrößenverteilungen

Wie oben bereits angedeutet beansprucht das *uniform grid* für breite Partikelgrößenverteilungen enorme Rechenzeiten. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass sämtliche Agglomerationsraten  $k = \alpha\beta$  zwischen allen auftretenden Klassen einmalig zu berechnen sind. Die Anzahl der erforderlichen Operationen beträgt somit mindestens  $N_S^{\text{dim}}$ , was die eigentliche Populationsbilanz, d. h. die Berechnung der Stoffmengenänderungen zu jedem Zeitschritt noch nicht mit einschließt. Der Exponent dim steht hierbei für die Dimension des Problems (1D, 2D, 3D). Weiterhin wird aus Abbildung 2.5 ersichtlich, dass sich das Gesamtvolumen eines Agglomerats entlang einer Achse proportional zum Index entwickelt, d. h.  $V(i) = iV(1)$ . Da in der Partikeltechnik Größenverteilungen in der Regel über dem Durchmesser bzw. Radius aufgetragen sind, erscheint die analoge Darstellung  $r(i) = \sqrt[3]{i}r(1)$  wertvoller. Tabelle 2.2 verdeutlicht, dass zur Darstellung von realistischen, durchmesserbezogenen Größenbereichen im *uniform grid* große Gitterparameter  $N_S$  erforderlich sind, die wiederum eine große Anzahl an notwendigen Rechenoperationen mit sich führen.

**Tabelle 2.2:** Benötigte Gittergröße  $N_S$  zur Abbildung eines gewünschten Partikelgrößenfaktors  $r(i)/r(1)$ .

Partikelgrößenfaktor $r(i)/r(1)$	<i>uniform grid</i>	<i>geometric grid</i> , $s = 1.2$	<i>geometric grid</i> , $s = 2$
10 (z. B. $1 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$ )	$N_S = 10^3$	$N_S = 39$	$N_S = 11$
100 (z. B. $1 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$ )	$N_S = 10^6$	$N_S = 77$	$N_S = 21$

Beim sogenannten *geometric grid* nimmt das Agglomeratvolumen entlang einer Achse um den selben konstanten Faktor  $s$ , anstatt wie bisher um das selbe absolute Volumen, zu. Folglich ergibt sich für die Volumina:  $V_{\text{NM}}(i,j) = s^{i-1}V(1,0)$ ,  $V_{\text{M}}(i,j) = s^{j-1}V(0,1)$ , bzw.  $V(i,j) = s^{i-1}V(1,0) + s^{j-1}V(0,1)$ . Für den Durchmesser entlang Index  $i$  gilt die Beziehung  $r(i) = s^{\frac{i-1}{3}}r(1)$ . Tabelle 2.2 vergleicht das *geometric grid* für zwei Gitterfaktoren  $s = 1,2$  und  $s = 2$  mit dem zuvor behandelten *uniform grid*. Die Reduktion der erforderlichen Gittergröße fällt bereits für den Faktor  $s = 1,2$  (d. h. jeweils eine Zunahme von 20%) gravierend aus, während eine Verdopplung des Volumens ( $s = 2$ ) das Gitter besonders für hohe Partikelgrößenfaktoren handhabbar macht. Selbstredend kommt eine solche Reduktion der Gittergröße nicht ohne Nachteile: Da die räumliche Diskretisierung lediglich auf einem Faktor  $s$  beruht, fallen nicht mehr alle Agglomerate, die sich aus den Primärpartikeln bilden lassen, auf genau einen Gitterpunkt, wie es beim *uniform grid* der Fall ist. Dies hat zur Folge, dass eine über Gleichung 2.32 berechnete Stoffmengenänderung nicht immer direkt bilanziert werden kann, sondern zunächst in irgendeiner Weise auf die vorhandenen Gitterpunkte zu verteilen ist. Kumar et al. [85, 86] stellen hierzu die

*cell average technique* vor, bei der eine eben beschriebene Stoffmengenänderung derart auf umliegende Gitterpunkte verteilt wird, dass die Massenerhaltung im System gewährleistet ist. Für eine detailliertere Betrachtung der mathematischen Zusammenhänge sei auf [85, 86] verwiesen. Eine generelle Validierung der Umsetzung auf Basis analytischer Lösungen ist in Kapitel 6.1 dargestellt und zeigt, dass eine zufriedenstellende Genauigkeit trotz großer Zeitersparnisse erreicht wird, weshalb alle in Kapitel 6 gezeigten Ergebnisse mittels *geometric grid* und *cell average technique* generiert wurden.

Zusammenfassend sind die hier dargestellten Modifikationen der Diskretisierung und Bilanzierung keineswegs lediglich Optimierungsansätze, welche die Berechnung bequemer und etwas schneller gestalten. Besonders im dreidimensionalen Fall und für realistische Partikelgrößenbereiche sind sie unerlässlich, um eine Berechnung überhaupt erst zu ermöglichen, da der exponentielle Anstieg der Rechenzeit sonst nicht umzusetzen ist.

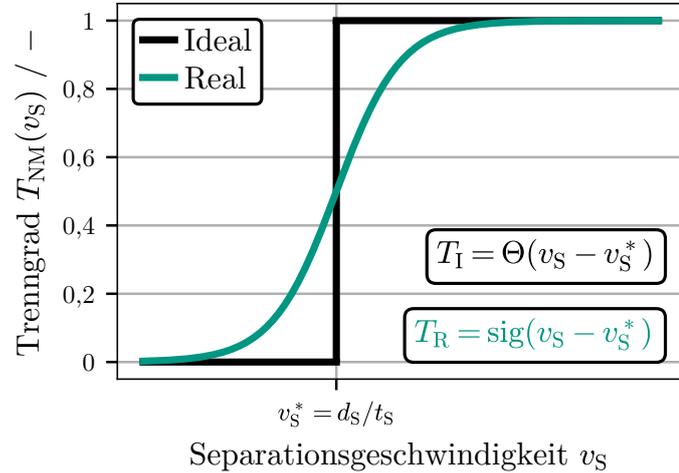
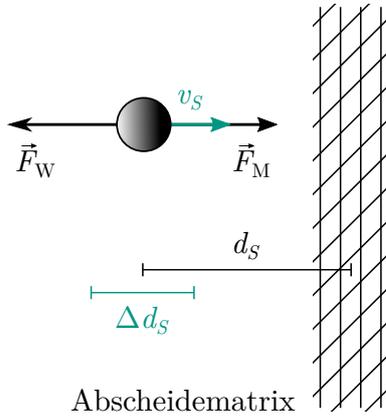
### 2.3.3 Magnetseparation

Das Ergebnis der in Kapitel 2.3.2 ausgeführten Berechnungen ist die diskrete größen-, zusammensetzungs- und zeitabhängige Anzahlkonzentrationsverteilung  $n(i,j,t)$ . Das Ergebnis der experimentellen Untersuchungen ist hingegen der Abscheidegrad  $A_{\text{NM}}$ , d. h. die globale Information über die Menge der abgeschiedenen Partikel des jeweiligen Partikelsystems. In diesem Kapitel werden Modelle dargestellt, um die Lücke zwischen diesen Größen zu schließen, d. h. um aus  $n(i,j,t)$  einen Abscheidegrad  $A_{\text{NM}}$  abzuleiten. Ausführliche Definitionen von Abscheidegrad  $A_{\text{NM}}$  und Trenngrad  $T_{\text{NM}}$  sind in Kapitel 3.2.2 gegeben. Grundsätzlich liefert eine voll aufgelöste Simulation der Magnetseparation, bei der die Trajektorien sämtlicher Agglomerate unter Berücksichtigung der wirkenden Kräfte, Strömungsbedingungen und -geometrien berechnet werden, die bestmögliche Abbildung der Realität. Eine solche Berechnung ist jedoch aufwendig und der Mehrwert ist durch fehlende Validierungsmöglichkeiten und notwendige Annahmen fraglich. Weiterhin sind aus der PB keine Informationen zur räumlichen Verteilung der Agglomerate bekannt, was eine genaue Definition der Anfangsbedingungen verhindert. Aus diesen Gründen wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei vereinfachende Modellansätze entwickelt und verwendet, die im Folgenden näher ausgeführt sind.

Der einfachste Ansatz nimmt an, dass jedes Agglomerat, das mindestens ein magnetisches Primärpartikel enthält, erfolgreich abgeschieden wird, d. h. lediglich Agglomerate zurückbleiben, die aus reinem nichtmagnetischen Material bestehen ( $j = 0$ ). Im zweidimensionalen Fall führt dies zur simplen, in Gleichung 2.37 dargestellten, Beziehung.

$$A_{\text{NM}} = 1 - \frac{V_{\text{NM}}(t = t_A)}{V_{\text{NM}}(t = 0)} = 1 - \frac{\sum_{i=0}^{N_S} n(i,0,\text{end})V(i,0)}{\sum_{i=0}^{N_S} n(i,0,0)V(i,0)} \quad (2.37)$$

Dieser Ansatz berücksichtigt keine der in Gleichung 2.18 enthaltenen Größen und ist somit völlig losgelöst von den physikalischen Gegebenheiten. Um einen Bezug zwischen den Agglomerat- bzw. Stoffeigenschaften und dem Trennerfolg herzustellen, wird im Folgenden ausgehend von Gleichung 2.18 eine Trennbedingung hergeleitet.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der wirkenden Kräfte und resultierenden Geschwindigkeiten.

**Abbildung 2.8:** Ideale und reale Trenngradkurven in Abhängigkeit von  $v_S$ .

Ausgangspunkt ist die in Abbildung 2.7 visualisierte und Gleichung 2.38 ausgeführte Kräftebilanz zwischen Magnetkraft  $\vec{F}_M$  und Widerstandskraft  $\vec{F}_W$ . Unter Vernachlässigung sonstiger Strömungseffekte, der Annahme eines konstanten Gradienten der magnetischen Feldstärke sowie zäher Umströmung (Stokes-Bereich) ergibt sich daraus die stationäre Separationsgeschwindigkeit  $v_S$  nach Gleichung 2.39.

$$|\vec{F}_M| = \mu_0 \frac{4}{3} \pi r^3 M_P \nabla H = 6\pi r \eta v_S = |\vec{F}_W| \quad (2.38)$$

$$v_S = \underbrace{\frac{2\mu_0 M_{M,\text{sat}}}{9\eta}}_{\text{Stoff}} \cdot \underbrace{\nabla H}_{\text{Prozess}} \cdot \underbrace{r^2 X_M}_{\text{Agglomerat}} \quad (2.39)$$

Unter der Annahme, dass das magnetische Material gesättigt ist und das nichtmagnetische Material nicht zur Magnetkraft beiträgt, wird die Magnetisierung des gesamten Agglomerats vereinfacht aus  $M_P = M_{M,\text{sat}} X_M$  berechnet, wobei  $X_M$  den Volumenanteil der magnetischen Komponente im Agglomerat darstellt. Die Separationsgeschwindigkeit setzt sich, wie in Gleichung 2.39 gezeigt, aus stoff-, prozess- und agglomeratspezifischen Größen zusammen. Entscheidend dafür, ob ein Agglomerat abgeschieden wird, ist neben dessen stationärer Separationsgeschwindigkeit ebenfalls der Abstand zur Drahtmatrix  $d_S$

sowie die zur Verfügung stehende Zeit  $t_s$ . Für den idealen Fall, dass alle Agglomerate den selben anfänglichen Abstand zur Drahtmatrix besitzen, lässt sich die kritische Separationsgeschwindigkeit, die gerade noch zu einer Abscheidung führt, über den Zusammenhang  $v_s^* = \frac{d_s}{t_s}$  beziffern. Dieser Fall der idealen Trennung ist in Abbildung 2.8 veranschaulicht und mit der *heaviside* Funktion  $\theta$  beschreibbar. In der Realität sind jedoch die anfänglichen Positionen der Agglomerate und folglich auch die Separationswege verteilt (siehe Abbildung 2.7), was zu einer unscharfen, nicht idealen Trennung führt. Auch dieses Verhalten ist in Abbildung 2.8 dargestellt und lässt sich mit der Sigmoidfunktion  $\text{sig}$  modellieren. An dieser Stelle wird der Trenngrad  $T$  anstelle des Abscheidegrads  $A$  verwendet, um die kontinuierliche Abhängigkeit bezüglich der Separationsgeschwindigkeit zu verdeutlichen. Mit dem Zusammenhang aus Gleichung 2.39 ergibt sich der Trenngrad zu

$$\begin{aligned}
 T(i,j) &= \text{sig}(v_s(i,j) - v_s^*) = [1 + \exp(-c(v_s(i,j) - v_s^*))]^{-1} \\
 &= \left[ 1 + \exp\left(-\frac{2\mu_0 M_{M,\text{sat}}}{9\eta} \nabla H c \left( r^2(i,j) X_M(i,j) - [r^2 X_M]^* \right) \right) \right]^{-1} \\
 &= \left[ 1 + \exp\left(-C_{M,1} \left( r^2(i,j) X_M(i,j) - C_{M,2} \right) \right) \right]^{-1} . \tag{2.40}
 \end{aligned}$$

Sowohl Radius als auch magnetischer Volumenanteil jeder Agglomeratklasse sind durch die Diskretisierung vorgegeben und bekannt. Alle stoff- und prozessabhängigen Größen sind zu den beiden Konstanten  $C_{M,1}$  und  $C_{M,2}$  zusammengefasst. Diese Konstanten können entweder als variable Modellparameter aufgenommen und anhand einer Anpassung an experimentelle Ergebnisse kalibriert oder, wie nachfolgend gezeigt, über zwei Annahmen bzw. Randbedingungen näherungsweise bestimmt werden.

- Trenngrad eines nichtmagnetischen Primärpartikels ( $X_M = 0$ ):  $T_{c,\text{NM}} \approx 0 = 10^{-3}$
- Trenngrad eines magnetischen Primärpartikels ( $X_M = 1$ ):  $T_{c,\text{M}} \approx 1 = 1 - 10^{-3}$

Aufgrund der Annahme einer Sigmoidfunktion für den Trenngrad sind die exakten Zahlenwerte  $T = 0$  und  $T = 1$  unzulässig. Die Definition von  $T_{c,\text{NM}}$  und  $T_{c,\text{M}}$  legt sowohl Lage als auch Breite der in Abbildung 2.8 gezeigten Trennfunktion fest. Das Einsetzen in Gleichung 2.40 ergibt

$$C_{M,2} = r(0,1)^2 \left[ 1 - \ln \left( \frac{1 - T_{c,M}}{T_{c,M}} \right) \ln \left( \frac{1 - T_{c,NM}}{T_{c,NM}} \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (2.41)$$

$$C_{M,1} = \ln \left( \frac{1 - T_{c,NM}}{T_{c,NM}} \right) \frac{1}{C_{M,2}} \quad (2.42)$$

und analog zu Gleichung 2.37 resultiert für den gesamten Abscheidegrad der nichtmagnetischen Komponente

$$A_{NM} = 1 - \frac{V_{NM}(t = t_A)}{V_{NM}(t = 0)} = \frac{\sum_{i=0}^{N_S} \sum_{j=0}^{N_S} n(i,j,\text{end}) V(i,j) (1 - X_M(i,j)) T(i,j)}{\sum_{i=0}^{N_S} \sum_{j=0}^{N_S} n(i,j,0) V(i,j) (1 - X_M(i,j))} . \quad (2.43)$$

Anschaulich führt die Verwendung von Gleichung 2.43 anstelle von Gleichung 2.37 zu einer Berücksichtigung der Größenverhältnisse zwischen magnetischen und nichtmagnetischen Partikeln bzw. der Volumenzusammensetzungen der Agglomerate. Ein großes Agglomerat mit lediglich einem einzelnen magnetischen Primärpartikel wird nach Gleichung 2.37 definitionsgemäß abgetrennt, während nach Gleichung 2.43 eine Abtrennung unwahrscheinlich ist. Aufgrund des vernachlässigbaren Mehraufwands in der Berechnung und der verbesserten physikalischen Aussagekraft, wird Gleichung 2.43 für die in dieser Arbeit gezeigten Berechnungen verwendet. Es ist jedoch zu betonen, dass diese Erweiterung die Einführung von zwei Modellparametern  $T_{c,NM}$  und  $T_{c,M}$  mit sich bringt.

# Kapitel 3

## Material und Methoden

Kapitel 3 führt alle notwendigen Materialien und allgemeine Methoden auf, die für ein Verständnis der nachfolgenden Ergebniskapitel entscheidend sind. Kapitel 3.1 behandelt die verwendeten Partikelsysteme, deren allgemeine Eigenschaften und gezielte Anpassung, um bestimmte Effekte systematisch zu untersuchen. Anschließend werden in Kapitel 3.2 die allgemeine experimentelle Durchführung beschrieben sowie die relevanten Zielgrößen definiert. Kapitel 3.3 beschreibt die angewandten analytischen Methoden, die zur Bestimmung der notwendigen Prozessgrößen erforderlich sind. Spezifischere Methoden, die unter Umständen auf ersten Ergebnissen aufbauen, sind im jeweiligen Ergebniskapitel ausgeführt.

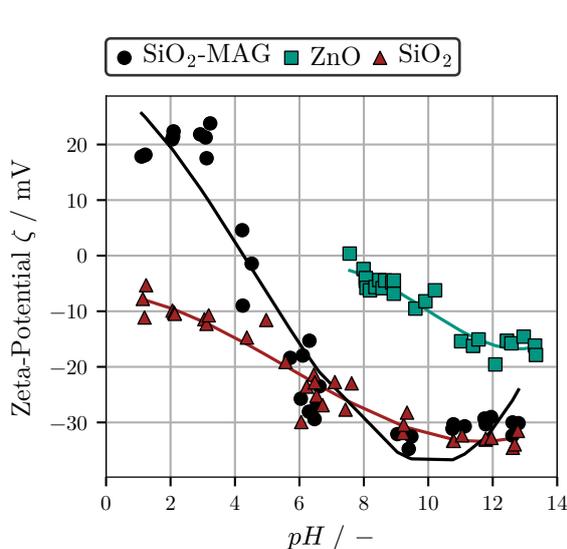
### 3.1 Partikelsysteme

Im Folgenden werden die für Kapitel 4-7 relevanten Partikeleigenschaften diskutiert. Kapitel 3.1.2 behandelt darüber hinaus die Hydrophobierung der Partikeloberfläche für die in Kapitel 4.2.1 durchgeführten Untersuchungen zur hydrophoben Wechselwirkung. Kapitel 3.1.3 thematisiert die Herstellung der Referenzstoffsysteme für die anwendungsorientierte Studie zu selektiven Trennung von Mikroplastik in Kapitel 4.2.2. Eine Übersicht aller in dieser Arbeit verwendeten Partikelsysteme ist in Tabelle A.2 im Anhang A dargestellt.

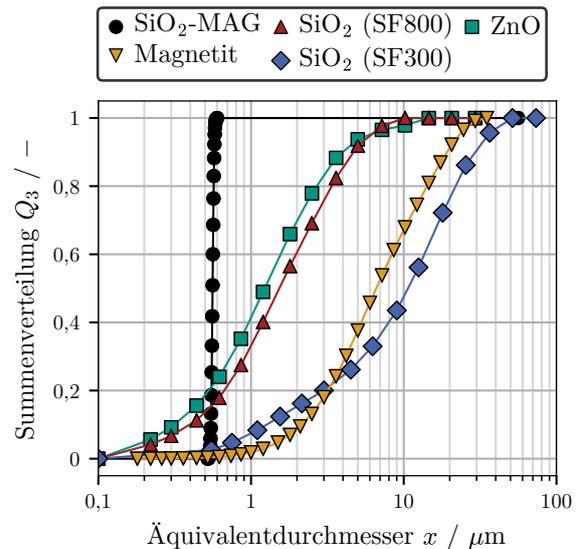
#### 3.1.1 Allgemeine Eigenschaften der anorganischen Stoffsysteme

Für einen Großteil der gezeigten experimentellen Ergebnisse kommen die anorganischen Partikelsysteme  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  sowie das  $\text{SiO}_2$ -Magnetit Komposit-Partikelsystem  $\text{SiO}_2$ -MAG zum Einsatz. Besonders das Zeta-Potential und die Partikelgrößen bestimmen den Agglomerationsprozess, weshalb eine detaillierte Betrachtung dieser Partikeleigenschaf-

ten in Abbildungen 3.1 und 3.2 gegeben ist. Die Zeta-Potentiale in Abbildung 3.1 wurden mit dem *Zetasizer Nano ZS* der Firma *Malvern Panalytical* bei konstanter Ionenstärke  $I = 0,1 \text{ M}$  und Partikelkonzentration  $c_V = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ Vol.}\%$  für unterschiedliche  $pH$ -Werte bestimmt. Die Messmethode beruht auf der sogenannten Laser-Doppler Elektrophorese [87], bei der ein geladenes Partikel durch ein elektrisches Feld in Bewegung versetzt und aus der Messung der resultierenden Geschwindigkeit die Ladung bzw. das Zeta-Potential abgeleitet wird. Die Datenpunkte sind darüber hinaus mit einem Polynom dritten Grades angepasst, welches in der Populationsbilanz Verwendung findet, um den  $pH$ -Wert als kontinuierlichen Parameter einzubinden. Die Zeta-Potentiale aller dargestellten Stoffsysteme sinken mit zunehmendem  $pH$ -Wert, weisen jedoch bestimmte Unterschiede auf:  $\text{SiO}_2$  besitzt über den gesamten  $pH$ -Bereich keinen isoelektrischen Punkt (IEP), während  $\text{SiO}_2$ -MAG einen IEP bei ca.  $pH = 4$  und bei niedrigeren  $pH$ -Werten eine positiv geladene Oberfläche aufweist. Bei hohen  $pH$  Werten zeigen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ -MAG nahezu identisches Verhalten bei  $\zeta = -30 \text{ mV}$ .  $\text{ZnO}$  ist bei hohem  $pH$  generell schwächer geladen und besitzt einen IEP bei ca.  $pH = 8$ . Im sauren Milieu kommt es zur Auflösung der  $\text{ZnO}$  Partikel, weshalb hier keine Daten dargestellt sind.



**Abbildung 3.1:** Zeta-Potentiale der anorganischen Partikelsysteme.



**Abbildung 3.2:** Summenverteilungen der anorganischen Partikelsysteme.

Die Partikelgrößenverteilungen (PGV) in Abbildung 3.2 zeigen deutlich, dass die verwendeten magnetischen Partikel monodispers vorliegen, während die nichtmagnetischen Partikelsysteme polydispers verteilt sind. Die Datenpunkte für  $\text{SiO}_2$ -MAG wurden mittels analytischer Zentrifugation (siehe Kapitel 3.3.2) bestimmt, während die restlichen Partikelsysteme mittels Laserbeugung im Gerät *Helos* der Firma *Sympatec* analysiert wurden. Abbildung 3.2 unterstreicht, dass  $\text{SiO}_2$  (SF800) und  $\text{ZnO}$  eine nahezu identische PGV aufweisen, was für die Ergebnisse in Kapitel 4.1 bzw. 5.1 von Bedeutung ist. Das Stoffsystem

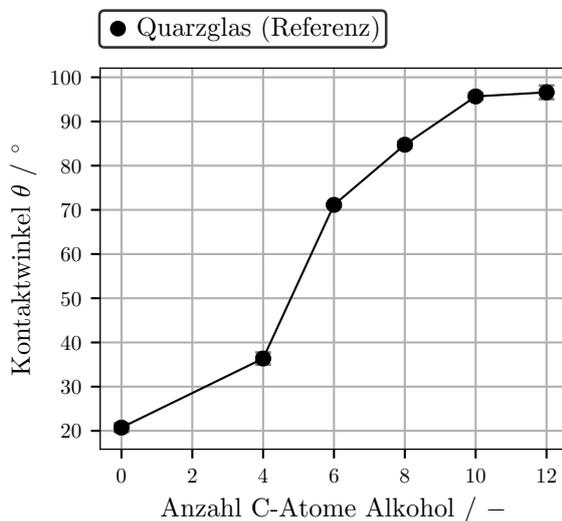
SiO<sub>2</sub> (SF300) eignet sich zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße in Kapitel 4.3, da es stofflich identisch zu SF800 ist (siehe Tabelle A.2), die PGV jedoch signifikant hin zu höheren Partikeldurchmessern verschoben ist. Die in Kapitel 4.2.2 und 5.2 eingesetzten Magnetit-Partikel liegen ebenfalls polydispers vor.

### 3.1.2 Hydrophobierung der Oberfläche

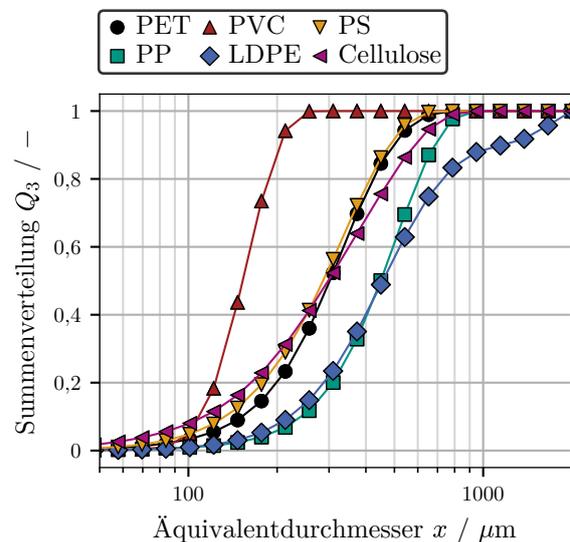
Neben der Oberflächenladung wird im Rahmen dieser Arbeit die Hydrophobizität der Oberfläche als Trennmerkmal untersucht. Damit dies systematisch erfolgen kann, werden SiO<sub>2</sub> (SF800) Partikel zu unterschiedlichen Graden der Hydrophobizität mittels Veretherung funktionalisiert. Die Methodik und Durchführung basiert dabei auf der Arbeit von Sygusch et al. [51]. Zunächst werden die SiO<sub>2</sub> Partikel wie nachfolgend beschrieben gewaschen, um eine möglichst reine Oberfläche zu gewährleisten. Dazu werden 10 g der Partikel mit 20 mL HCl (0,5 M) versetzt und für 3 min geschüttelt. Anschließend erfolgt die mehrmalige Zentrifugation und Waschung mit Reinstwasser, bis ein neutraler *pH*-Wert wieder hergestellt ist. Eine analoges Vorgehen erfolgt mit NaOH (0,5 M). Die Partikel werden mit folgenden Alkanolen unterschiedlicher Kettenlänge verethert: 1-Butanol (C4), 1-Hexanol (C6), 1-Octanol (C8), 1-Decanol (C10) und 1-Dodecanol (C12). 5 g der gewaschenen SiO<sub>2</sub> Partikel werden mit 70 mL des jeweiligen Alkohols in einem 250 mL Rundkolben vorgelegt und für 7 h refluxiert. Während der Veretherung reagiert die Hydroxylgruppe des Alkohols unter Wasserabspaltung mit den Hydroxylgruppen der SiO<sub>2</sub> Oberfläche [51, 88]. Anschließend wird die restliche Flüssigkeit abzentrifugiert, die Partikel zweifach mit Ethanol und einfach mit Aceton gewaschen und für 24 h bei 80° C Normaldruck getrocknet. Eine Möglichkeit den Erfolg der Reaktion bzw. die resultierende Hydrophobizität zu quantifizieren, ist die Messung des Kontaktwinkels der funktionalisierten Partikel. Da eine Kontaktwinkelbestimmung an partikulären Stoffen jedoch aufgrund diverser Effekte nur bedingt sinnvoll ist [51], wird jedem Reaktionsvolumen ein Mikroskopieträger aus Quarzglas, dessen Hauptbestandteil ebenfalls SiO<sub>2</sub> ist, als Referenz zugegeben. Aufgrund der planaren Oberfläche ist es anschließend möglich, den statischen Kontaktwinkel der veretherten Glasplättchen mit Reinstwasser gegen Luft mittels *sessile drop* Methode [89, 51] zu bestimmen. Die resultierenden Kontaktwinkel sind in Abbildung 3.3 gegen die Anzahl der C-Atome in der Alkylkette des verwendeten Alkohols aufgetragen. Es zeigt sich ein deutlicher Anstieg des Kontaktwinkels und somit der Hydrophobizität mit zunehmender Alkylkettenlänge. Der Kontaktwinkel der unfunktionalisierten Glasplättchen liegt bei  $\theta \approx 20^\circ$  und steigt ab eine Kettenlänge von C10 auf  $\theta > 90^\circ$  an. Hier wird im Allgemeinen von einer vollständig hydrophoben Grenzfläche ausgegangen [44, 52]. Da es sich bei den Referenzplättchen nicht um exakt das selbe Material handelt, bleibt offen, inwiefern die Zahlenwerte auf die funktionalisierten SiO<sub>2</sub> Partikel übertragbar sind. Der ersichtliche Trend ist jedoch ebenfalls für die partikulären Systeme zu erwarten, weshalb von einer

erfolgreichen Hydrophobierung der Oberfläche ausgegangen wird.

Alternativ zur Veretherung lassen sich Oberflächen mit OH-Gruppen durch die sogenannte Silanisierung hydrophobieren. Die Reaktion erfolgt dabei ähnlich, jedoch kommt kein Alkylalkohol, sondern ein Alkylsilan zum Einsatz. Eine Silangruppe besteht aus einem Si-Atom, das an drei OH-Gruppen gebunden ist. Ähnlich zur Veretherung kommt es unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  zur chemischen Bindung an die Partikeloberfläche. Die anwendungsorientierte Studie zur selektiven Trennung von Mikroplastik in Kapitel 4.2 bzw. 5.2 erfordert den Einsatz hydrophober magnetischer Partikel. Diese werden durch Silanisierung von hydrophilem, mineralischem Magnetit (siehe Tabelle A.2) mit Hexadecyl-trimethoxysilan (HDTMS) hergestellt. Die Durchführung orientiert sich an den in [35, 90] beschriebenen Verfahren. 4 g Magnetit-Partikel werden zusammen mit 36 mL Ethanol analytischer Qualität, 4 mL Reinstwasser und 0,85 mL HDTMS (85Vol.%) in einem 50 mL Zentrifugenröhrchen vorgelegt. Die Suspension wird anschließend in einem Überkopfschüttler für 24 h bei Raumtemperatur gemischt. Anschließend werden die silanisierten Magnetit-Partikel mit einem Permanentmagneten abgetrennt, dreifach mit je 30 mL Ethanol gewaschen und abschließend bei  $40^\circ\text{C}$  für 17 h bei  $80^\circ\text{C}$  Normaldruck getrocknet. Die Hydrophobizität der funktionalisierten Partikel wird mittels flüssig-flüssig Extraktion nachgewiesen und ist zusammen mit den hydrophoben Eigenschaften der Mikroplastik Referenzpartikelsysteme in Tabelle 3.1 in Kapitel 3.1.3 dargestellt.



**Abbildung 3.3:** Resultierende Kontaktwinkel der Veretherung mit Alkoholen.



**Abbildung 3.4:** Summenverteilungen der Mikroplastik Modellstoffsysteme.

### 3.1.3 Herstellung und Charakterisierung der Mikroplastik Referenzpartikel

Kapitel 4.2.2 und 5.2 behandeln eine anwendungsorientierte Studie zur selektiven Separation von Mikroplastik-Partikeln, deren Herstellung im Folgenden beschrieben ist. Polyethylenterephthalat (PET), Polypropylen (PP), *low-density* Polyethylen (LDPE) und Polystyrol (PS) wurden von *Goodfellow GmbH* (siehe Tabelle A.2), in Form von Beads mit 5 mm Originalgröße bezogen. Um Polymerpartikel in einem für Mikroplastik repräsentativeren Größenbereich zu erhalten, werden 5 g dieser Beads ähnlich zu [91] in der Schwingmühle *MM400* der Firma *Retsch GmbH* gemahlen. In dem 35 mL-Mahlbecher aus rostfreiem Stahl werden zunächst die Mahlkugel mit einem Durchmesser von 20 mm und die Polymerbeads vorgelegt und anschließend für 10 min mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Ein Mahlzyklus besteht aus 1 min Mahlen bei  $f = 30 \text{ s}^{-1}$  und 1,5 min Kühlung mit flüssigem Stickstoff zwischen den Zyklen. Die Anzahl der erforderlichen Mahlzyklen variiert zwischen den Materialien in Abhängigkeit der Härte: PET und PS werden für 5, PP für 16 und LDPE für 15 Zyklen gemahlen. Polyvinylchlorid (PVC) Partikel wurden ohne weitere Behandlung direkt in partikulärer Form von *Goodfellow GmbH* und Cellulose in Form von Zellstofffasern von *J. Rettenmaier & Söhne GmbH* bezogen. Die resultierenden PGV der Mikroplastik Referenzpartikel wurden mittels Laserbeugung im Gerät *LS13 320 XR* der Firma *Beckman Coulter* bestimmt und sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Generell liegt die Größe aller Polymerpartikel in der selben Größenordnung, lediglich PVC weist eine engere Verteilung bei kleineren Durchmessern auf. Auf eine weitere Einengung der PGV durch Siebung wurde verzichtet, da Mikroplastik in der Realität auch in einer großen Bandbreite von Partikelgrößen und -formen auftritt. Die verwendete Cellulose liegt faserförmig [92] und in ähnlicher Größe zu den Mikroplastik-Partikeln vor, obwohl beide Eigenschaften inhomogen verteilt sind. Auch hier gilt, dass für diese anwendungsorientierte Studie ein inhomogeneres Partikelsystem die reale Trennaufgabe besser abbildet. Es ist zu betonen, dass die PGV der Cellulosefasern identisch zu denen der anderen Partikelsysteme gemessen wurde, die Interpretation der Zahlenwerte jedoch aufgrund der länglichen Form besonderer Vorsicht bedarf. Als magnetisches Material kommen Magnetit-Partikel zum Einsatz, die etwa zwei Größenordnungen kleiner sind als die Polymerpartikel (siehe Abbildung 3.2). Dies führt zu einer wünschenswerten, höheren volumenspezifischen Oberfläche, zu einer besseren Verteilung innerhalb der Suspension und letztlich zu höheren Kollisionswahrscheinlichkeiten während der Agglomeration. Im Allgemeinen sind die magnetischen Partikel hydrophil, wurden jedoch, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, durch Silanisierung hydrophobiert.

Zur Quantifizierung der Hydrophobizität kommen im Rahmen dieser Studie zwei Methoden zum Einsatz: Für die Stoffsysteme PET, PP, PVC, LDPE und PS wurde der statische Kontaktwinkel  $\theta$  an Folien des selben Materials und Herstellers mittels *sessile*

*drop* Methode bestimmt. Für die magnetischen Partikel und Cellulose Fasern existiert jedoch kein planares Referenzmaterial, weshalb hier keine sinnvolle Kontaktwinkelbestimmung möglich ist. Stattdessen wurde eine analytische flüssig-flüssig Extraktion (FFE) im Octanol-Wasser Gemisch durchgeführt [91]: Dazu werden zunächst 25 mg trockene Partikel in einem 15 mL Zentrifugenröhrchen zu 5 mL Reinstwasser gegeben und in einem Ultraschallbad für 2 min dispergiert. Anschließend werden 5 mL 1-Octanol hinzugefügt, das Gemisch erneut für 2 min im Ultraschallbad dispergiert und die Suspension in einem Überkopfschüttler für 20 min durchmischt. Nach dem Mischen ruht die Suspension bis eine klare Phasentrennung zwischen Octanol und Wasser zu erkennen ist. Anschließend werden 5 mL der oberen Octanolphase abpipettiert und es erfolgt ein Dekantieren der verbleibenden Wasserphase. Beide Fraktionen werden bei 40° C vollständig getrocknet und gewogen. Als Maß für die Hydrophobizität dient, in Anlehnung an den Verteilungskoeffizienten, der Massenanteil des untersuchten Stoffsystems  $i$  in der Octanol Phase

$$X_{\text{Oc},i} = \frac{m_{\text{Oc},i}}{m_{\text{Oc},i} + m_{\text{H}_2\text{O},i}} . \quad (3.1)$$

Je höher die Hydrophobizität eines Materials ist, desto eher akkumuliert es sich in der Octanolphase und nicht in der Wasserphase, d. h. ein großes  $X_{\text{Oc},i}$  deutet auf hydrophobe Partikeleigenschaften hin. Alle Extraktionsversuche wurden dreifach durchgeführt. Die größte Herausforderung liegt in der Akkumulation von Partikeln in der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche, wie sie im Beispiel von silanisierten Magnetit-Partikeln durch Sedimentation innerhalb der Octanolphase auftritt. Da die Phasenseparation schneller abläuft als die Sedimentation, schwächt eine Verkürzung der Ruhezeit diesen Effekt zufriedenstellend ab. Im Fall der Polymerpartikel liefert die analytische FFE allerdings keine zuverlässigen Ergebnisse, da sich ein Großteil des Materials direkt an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche ansammelt und folglich keiner der beiden Phasen zuzuordnen ist. Für die Cellulosefasern ist dieser Effekt lediglich in abgeschwächter Form präsent, was zu zuverlässigen und reproduzierbaren Ergebnissen mit einer leichten Zunahme von  $X_{\text{Oc,Cel}}$  führt. Es ist zu betonen, dass die FFE lediglich ein qualitatives Verständnis der Benetzbarkeit von Partikeln liefern kann bzw. als Verfahren zum Vergleich zwischen zwei Partikelsystemen einzusetzen ist. Dies wird hier als ausreichend erachtet, um sowohl die in Kapitel 3.1.2 diskutierte Silanisierung der Magnetit-Partikel zu validieren als auch das hydrophile Verhalten der ursprünglichen Magnetit und Cellulose-Partikel zu demonstrieren. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung und analytischen FFE sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Im unbehandelten Magnetitsystem befinden sich nur wenige, nach der Silanisierung dagegen nahezu alle Partikel in der hydrophoben Octanolphase. Dies bestätigt den Erfolg der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Funktionalisierung und zeigt, dass die Herstellung von hydrophobem magnetischem Material einfach und günstig umsetzbar ist. Die FFE bestätigt

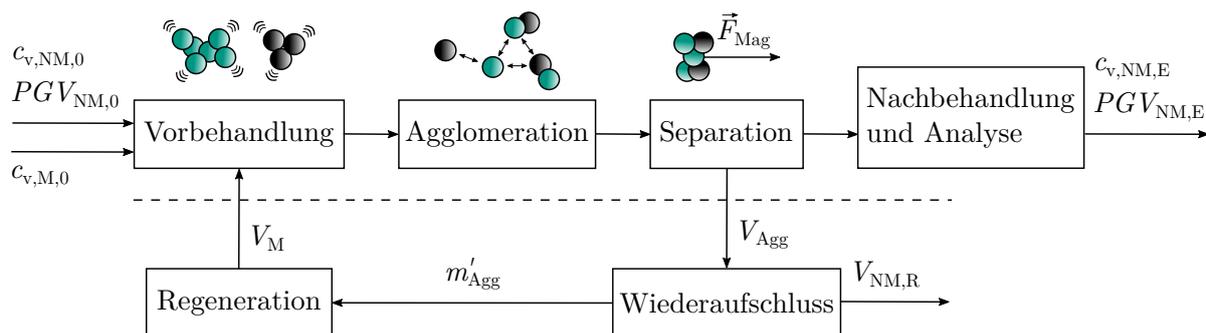
außerdem das hydrophile Verhalten der Cellulose Fasern, die zum Großteil in der Wasserphase verbleiben. Im Hinblick auf die untersuchten Polymere zeigen die Kontaktwinkel ein hydrophobes Verhalten, wobei PET mit  $\theta \approx 77^\circ$  den niedrigsten und PP mit  $\theta \approx 102^\circ$  den höchsten Kontaktwinkel aufweist.

**Tabelle 3.1:** Hydrophobe Eigenschaften der Referenzsysteme für Mikroplastik.

	Magne- tit	Magne- tit-C16	Cellu- lose	PET	PP	LDPE	PVC	PS
$\theta$ [°]	–	–	–	76,6 $\pm 0,7$	101,5 $\pm 3,4$	96,6 $\pm 0,6$	85,5 $\pm 1,3$	89,9 $\pm 3,2$
$X_{Oc}$ [%]	6,48 $\pm 3,03$	90,21 $\pm 4,49$	12,41 $\pm 6,56$	–	–	–	–	–

## 3.2 Versuchsdurchführung

Das folgende Kapitel legt die allgemeine Durchführung der experimentellen Untersuchungen dar. Ein Schema des Versuchsablaufs und der relevanten Variablen ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Hervorzuheben ist, dass nicht jedes Experiment alle der gezeigten Schritte durchläuft. So beinhalten z. B. die Versuche zur Größen- und Grenzflächenabhängigkeit bzw. der Selektivität in Kapitel 4 und 5 nicht den Wiederaufschluss der Agglomerate im unteren Teil von Abbildung 3.5. Außerdem variiert die exakte Durchführung je nach Zielsetzung des jeweiligen Experiments, was an entsprechender Stelle angegeben ist.



**Abbildung 3.5:** Schema der experimentellen Durchführung.

### 3.2.1 Vor- und Nachbehandlung von Suspensionen

Jedes Agglomerationsexperiment beginnt mit der Vorbehandlung von Suspensionen. Die in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme liegen pulverförmig vor, weshalb die erste und

gleichfalls entscheidende Aufgabe darin liegt, diese in reproduzierbarer Form in eine Suspension zu überführen. Bei der Betrachtung von Agglomerationsprozessen ist die anfängliche Dispersität der eingesetzten Stoffsysteme entscheidend, denn sie nimmt direkten Einfluss auf die *collision frequency* und somit ebenfalls auf die Separationseigenschaften. Wo es sinnvoll und umsetzbar ist, kommen Stammsuspensionen der Partikelsysteme zum Einsatz. Dies erhöht die Reproduzierbarkeit innerhalb einer Versuchsreihe, da nicht jeder einzelne experimentelle Ansatz eingewogen werden muss, sondern durch pipettieren der korrekten Volumina zusammengesetzt wird. Für jedes Stoffsystem werden deshalb zunächst Voruntersuchungen zur Dispersionskinetik und Stabilität der Stammsuspensionen durchgeführt. Dazu wird das zu untersuchende Partikelsystem eingewogen und mit der jeweiligen Menge Reinstwasser versetzt. Typische Konzentration der Stammsuspensionen liegen bei  $c_m \approx 1 \text{ g/L}$ . Anschließend wird eine Sonotrode (*Digital Sonifier 450, Branson Ultrasonics Co.*) ca. 1 cm tief in die Suspension getaucht und diese unter Rühren sonotriert. Zu definierten Zeitpunkten erfolgt die Probennahme sowie die Bestimmung der Trübung bzw. Extinktion. Ein Beispiel für eine resultierende Dispersionkinetik ist in Abbildung 7.3 in Kapitel 7.2 gegeben und dort näher diskutiert. Generell stehen Agglomerat- aufbruch und -neubildung in Konkurrenz zueinander, wobei das Verhältnis beider Effekte stoffsystemspezifisch ist. Jede Dispersionkinetik erreicht nach einer bestimmten Zeit einen stationären Endwert. Dieser Zeitpunkt  $t_{\text{disp}}$  ist charakteristisch für das jeweilige Stoffsystem und muss in Vorversuchen bestimmt werden. Ist der stationäre Endwert erreicht, wird die Sonotrode entfernt, die Suspension weiter gerührt und erneut Proben über der Zeit entnommen sowie analysiert. Zeigt das Stoffsystem eine Affinität zur Re-Agglomeration, sinkt die Extinktion in kurzer Zeit signifikant ab. In einem solchen Fall handelt es sich um eine instabile Stammsuspension, die vor jedem Agglomerationsversuch neu dispergiert werden muss, um den stationären Dispersitätsgrad wiederherzustellen. Ist kein Abfall der Trübung erkennbar, ist eine Stammsuspension ohne vorheriges Re-Dispergieren für mehrere Experimente verwendbar. Nach dem Ansetzen einer Stammsuspension wird eine Probe  $P_0$  entnommen und deren tatsächliche Konzentration bestimmt. Dies erlaubt das spätere Berücksichtigen von Abweichungen in der Einwaage der Komponenten.

Da sowohl die Bestimmung der Konzentration als auch der PGV vom Dispersionsgrad der Probe abhängen, ist dieser nach dem Agglomerationsversuch erneut auf den vergleichbaren, stationären Endpunkt einzustellen. Dies geschieht wie zuvor durch Sonotrieren und erfordert eine stoffsystem- und durchführungs-spezifische Validierung. Hierzu werden sogenannte Nullversuche durchgeführt, bei denen keine Zugabe magnetischer Partikel, die restliche Durchführung jedoch analog erfolgt. Die Vor- und Nachbehandlung sowie die verwendete Analytik gelten als validiert, wenn sowohl Konzentration als auch PGV vor und nach dem Agglomerationsversuch unverändert sind.

### 3.2.2 Agglomeration und Separation

Das Agglomerationsexperiment beginnt mit dem Zusammensetzen der Suspension. Dazu werden zunächst die jeweiligen Volumina der Stammsuspensionen in das Versuchsgefäß pipettiert, um die angestrebten Volumenkonzentrationen  $c_{v,i}$  zu erreichen. Anschließend erfolgt das Einstellen der Suspensionsparameter Ionenstärke  $I$  durch Zugabe von NaCl-Lösung und  $pH$  durch Zugabe von HCl- bzw. NaOH-Lösung. Das experimentelle Volumen wird abschließend mit Reinstwasser auf  $V_L = 30$  mL aufgefüllt. Es folgt die Agitation der Suspension für die jeweilige Agglomerationszeit des Versuchs  $t_A$ . Die exakten, untersuchten Suspensions- und Prozessparameter sind in den jeweiligen Ergebniskapiteln im Detail aufgeführt. Sofern nicht anders angemerkt, erfolgt die Durchmischung im Laborschüttler *Vortex Genius 3* der Firma *IKA GmbH*. Für die anwendungsorientierte Studie zur Separation von Mikroplastik in Kapitel 4.2 und 5.2 kommt aufgrund des größeren Suspensionsvolumens der Rüttler *KS260 basic* der Firma *IKA GmbH* zum Einsatz. Die Versuche zum Wiederaufschluss und Recycling der Magnetpartikel in Kapitel 7 werden mit einem Propellerrührer durchgeführt, was im nachfolgenden Kapitel 3.2.3 näher ausgeführt ist. Nach Ablauf der Agglomerationszeit wird eine Abscheidematrix bestehend aus ferromagnetischem Material in die Suspension getaucht und der Ansatz neben einem Permanentmagneten positioniert. Die Magnetseparation erfolgt für eine Abscheidezeit von  $t_S = 2$  min. Auf Basis vollständiger Separation einer reinen magnetischen Suspension konnte diese Zeit für beide verwendeten magnetischen Stoffsysteme und die experimentellen Setups validiert werden. Abschließend wird eine repräsentative Probe  $P_E$  der nicht separierten Suspension entnommen und wie in Kapitel 3.2.1 dargelegt, erneut sonotriert. Es erfolgt die Analyse der Proben  $P_0$  vor und  $P_E$  nach dem Versuch, wobei für Probe  $P_0$  die zuvor entnommene Probe der Stammsuspension unter Berücksichtigung der Verdünnung im Experiment verwendet wird.

Grundlegende Zielgröße der Experimente ist der in Gleichung 3.2 definierte Abscheidegrad der nichtmagnetischen Komponente  $A_{NM}$ . Der Abscheidegrad gibt an, welcher Anteil der nichtmagnetischen Partikel, bezogen auf die ursprünglich zugegebene Menge, durch die MSF abgetrennt wird und berechnet sich folglich aus den absoluten Partikelmassen der jeweiligen Fraktionen vor und nach dem Experiment [93]. Diese lassen sich aus den Volumenkonzentrationen  $c_{v,NM}$  sowie dem zugehörigen Suspensionsvolumen und der Partikeldichte ableiten. Aufgrund konstanter Dichte ist es nicht von Bedeutung, ob der Abscheidegrad massen- oder volumenbezogen berechnet wird.

$$A_{NM} = \frac{m_{NM,SEP}}{m_{NM,0}} = 1 - \frac{m_{NM,E}}{m_{NM,0}} \quad (3.2)$$

Ein Abscheidegrad von  $A_{NM} = 1$  bedeutet, dass das gesamte anfänglich vorhandene Ma-

terial der jeweiligen Komponente separiert wurde, während im Fall  $A_{\text{NM}} = 0$  keine Separation stattgefunden hat. Im Fall einer Klassierung, d. h. der Auftrennung einer Mischung bezüglich der Partikelgröße, sind Informationen zur PGV vor und nach dem Separationsschritt erforderlich. Das Prozessergebnis wird klassischerweise nicht mit dem Abscheidegrad sondern dem Trenngrad quantifiziert, der nach Gleichung 3.3 analog definiert ist. Hier wird lediglich die Masse in der jeweiligen Partikelgrößenklasse  $m_x(x)$  anstelle der Gesamtmasse betrachtet. In Gleichung 3.3 ist als Ergänzung die in Lehrbüchern geläufigere Definition [93, 94] über den Abscheidegrad und die Dichteverteilungen  $q_3$  dargestellt, welche ineinander überführbar sind.

$$\begin{aligned}
 T_{\text{NM}}(x) &= \frac{m_{x,\text{NM,SEP}}(x)}{m_{x,\text{NM,0}}(x)} &= 1 - \frac{m_{x,\text{NM,E}}(x)}{m_{x,\text{NM,0}}(x)} & (3.3) \\
 &= \frac{m_{\text{NM,SEP}}}{m_{\text{NM,0}}} \frac{q_{3,\text{SEP}}(x)}{q_{3,0}(x)} = A_{\text{NM}} \frac{q_{3,\text{SEP}}(x)}{q_{3,0}(x)} = 1 - (1 - A_{\text{NM}}) \frac{q_{3,\text{E}}(x)}{q_{3,0}(x)}
 \end{aligned}$$

Ist in einer Suspension mehr als eine nichtmagnetische Komponente enthalten, so ist besonders die Selektivität der Separation von Bedeutung. Diese gibt Aufschluss darüber, wie sich die Abscheidegrade der jeweiligen Komponenten relativ zueinander verhalten. In der mechanischen Verfahrenstechnik existiert keine konsistente Definition für eine stoffsystemspezifische Selektivität. Der Begriff der Trennschärfe ist lediglich auf eine Klassierung bezüglich der Partikelgröße bezogen und reicht im Rahmen dieser Arbeit folglich nicht aus, um die Experimente im Mehrstoffsystem zu quantifizieren. In der chemischen Verfahrenstechnik definiert sich die Selektivität einer Reaktion bezüglich Produkt  $i$  durch den Quotienten aus gebildeter Stoffmenge  $i$  und der gesamten umgesetzten Stoffmenge [95]. Eine Übertragung dieser Definition auf den Trennprozess ergibt z. B. für die massenbezogene Selektivität  $S_{\text{m},i}$  bezüglich Komponente  $i$  das Verhältnis von abgeschiedener Masse der Komponente  $i$  zur gesamten abgetrennten Masse. Gleichung 3.4 zeigt für ein System mit  $N$  Komponenten wie diese Definition auf den in Gleichung 3.2 dargestellten Abscheidegrad zurückzuführen ist.

$$S_{\text{m},i} = \frac{m_{\text{NM}i,\text{SEP}}}{\sum_{n=1}^N m_{\text{NM}n,\text{SEP}}} = \frac{m_{\text{NM}i,\text{SEP}}}{\sum_{n=1}^N A_{\text{NM}n} m_{\text{NM}n,0}} \cdot \frac{m_{\text{NM}i,0}}{m_{\text{NM}i,0}} = \frac{A_{\text{NM}i} X_{\text{m,NM}i,0}}{\sum_{n=1}^N A_{\text{NM}n} X_{\text{m,NM}n,0}} \quad (3.4)$$

$$X_{\text{m,NM}i,0} = \frac{m_{\text{NM}i,0}}{\sum_{n=1}^N m_{\text{NM}n,0}} \quad (3.5)$$

Hier beschreibt  $X_{\text{m,NM}i,0}$  nach Gleichung 3.5 den Massenanteil der nichtmagnetischen Komponente  $i$  in Bezug auf die gesamte nichtmagnetische Masse in der Ausgangssus-

pension. Die Definition in Gleichung 3.4 ist massenspezifisch und von der ursprünglichen Zusammensetzung der Suspension abhängig. Ziel ist jedoch, die Selektivität als Eigenschaft des Trennschritts und somit möglichst unabhängig von der Zusammensetzung der Suspension aufzustellen. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit eine allgemeinere Definition, wie in Gleichung 3.6 gezeigt, verwendet. Gleichung 3.4 lässt sich für identische Massenanteile  $X_{m,NM_i,0}$  in Ausdruck 3.6 überführen. Außerdem behält die Schließbedingung  $\sum_{n=1}^N S_n = 1$  ihre Gültigkeit.

$$S_i = \frac{A_{NM_i}}{\sum_{n=1}^N A_{NM_n}} \quad (3.6)$$

Für das in Kapitel 5 untersuchte Dreistoffsystem sind zwei nichtmagnetische (und ein magnetisches Stoffsystem) vorhanden. Eine Selektivität bezüglich NM1 von  $S_{NM1} = 1$  bedeutet folglich, dass ausschließlich NM1, nicht aber NM2 abgetrennt wird, d. h.  $A_{NM1} > 0, A_{NM2} = 0$ . Zu betonen ist, dass dies keinen Aufschluss darüber gibt, wie hoch der Zahlenwert von  $A_{NM1}$  ist. Im umgekehrten Fall, d. h.  $A_{NM1} = 0, A_{NM2} > 0$ , beträgt die Selektivität bezüglich NM1  $S_{NM1} = 0$ . Werden beide Stoffsysteme identisch separiert, d. h.  $A_{NM1} = A_{NM2}$ , so ergibt sich eine Selektivität von  $S_{NM1} = 0,5$ .

### 3.2.3 Wiederaufschluss und Recycling der Magnetpartikel

Die experimentelle Durchführung zur Untersuchung von Wiederaufschluss und Recycling der magnetischen Partikel folgt zwar den in Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 beschriebenen Prinzipien, weicht jedoch in Prozessparametern und Methodik ab. Die Untersuchungen knüpfen an eine zuvor veröffentlichte Studie zur Abtrennung feiner Polymerpartikel mittels MSF [96] an, weshalb die selben Stoffsystemkombinationen [Magnetit | PVC (P70)] und [Magnetit | PMMA] verwendet werden. Bezüglich Agglomeration und Separation findet keine Parametervariation statt. Das in Abbildung 3.5 gezeigte Prozessschema lässt sich in den Abschnitt Agglomeration und Separation in der oberen Hälfte und den Abschnitt Agglomerataufschluss und Recycling in der unteren Hälfte unterteilen. Das Etablieren einer zyklischen Prozessführung erlaubt die Wiederverwendung der recycelten magnetischen Partikel im nachfolgenden Experiment. In jedem Zyklus  $i$  werden nichtmagnetische Partikel in  $V_L = 350$  mL Reinstwasser eingewogen und eine Anfangskonzentration von  $c_{v,NM,0}(i) = 0,03$  Vol.% eingestellt. Die exakte Anfangskonzentration wird mittels UV-VIS Spektroskopie (siehe Kapitel 3.3.1) bestimmt. Die Suspension weist einen pH-Wert von  $pH = 5,35$  auf und die Ionenstärke wird durch Zugabe von NaCl Lösung auf  $I = 10^{-2}$  M eingestellt. Die nichtmagnetische Partikelsuspension wird für  $t_{disp} = 20$  min dispergiert, um vorhandene Homo-Agglomerate aufzubrechen und konstante Agglomerationsbedingungen zwischen aufeinanderfolgenden Experimenten zu gewährleisten. An-

schließlich erfolgt die Zugabe der magnetischen Partikel und eine weitere Dispergierung für  $t_{\text{disp}} = 2 \text{ min}$ . Für den ersten Zyklus ( $i = 1$ ) kommen frische Magnetit-Partikel in einer Volumenkonzentration von  $c_{v,M,0}(1) = 0,03 \text{ Vol.}\%$  zum Einsatz, was in einem Konzentrationsverhältnis von 1 zwischen den magnetischen und nichtmagnetischen Partikeln resultiert und die Vergleichbarkeit mit [96] gewährleistet. Für alle nachfolgenden Zyklen ( $i > 1$ ) finden die recycelten und getrockneten Magnetit-Partikel des vorangegangenen Zyklus ohne Zugabe von frischem Magnetit Verwendung. Für die eigentliche Agglomeration wird die Sonotrode entfernt und die Suspension für  $t_A = 10 \text{ min}$  im Fall von PMMA und  $t_A = 15 \text{ min}$  im Fall von PVC mit einem Propellerrührer durchmischt. Um vergleichbare Abscheidegrade zu gewährleisten, ist die Rührerdrehzahl über alle Versuche konstant. Anschließend erfolgt die magnetische Separation, indem das Gefäß für  $t_S = 30 \text{ s}$  neben einem Permanentmagneten platziert und die nicht abgetrennte Suspension dekantiert wird, während die Magnetkraft magnetischen Partikel und Hetero-Agglomerate zurückhält. Die Effektivität der Magnetseparation wurde in Vorversuchen sichergestellt, bei denen eine vollständige Abscheidung der reinen Magnetit-Partikel erreicht wurde. Eine Probe der nicht abgetrennten Suspension wird gesammelt und die Konzentration der nichtmagnetischen Fraktion nach dem Experiment  $c_{v,NM,E}(i)$  bestimmt. Da sowohl die Konzentrationen vor als auch nach dem Experiment bekannt sind, berechnet sich der Abscheidegrad  $A_{NM}$  des MSF-Experiments nach Gleichung 3.2. Die abgeschiedenen Agglomerate werden anschließend auf drei verschiedene Arten prozessiert: Thermisch, mechanisch und chemisch. Einzelheiten zur Durchführung sind in den jeweiligen Unterkapiteln 7.1 bis 7.3 beschrieben, da diese von den Ergebnissen der dort besprochenen Vorversuche abhängen. Das übergreifende Ziel aller drei Verfahren ist jedoch die erneute Trennung von magnetischen und nichtmagnetischen Partikeln. Je nach Aufschluss kann die nichtmagnetische Fraktion zurückgewonnen werden, wobei der Rückgewinnungsmodus

$$r_R = \begin{cases} 0, & \text{Keine Rückgewinnung (thermisch)} \\ 1, & \text{Rückgewinnung möglich (chemisch, mechanisch)} \end{cases} \quad (3.7)$$

als Abkürzung definiert ist. Für  $r_R = 1$  wird das absolute Volumen des zurückgewonnenen nichtmagnetischen Materials  $V_{NM,R}$  bestimmt. Beim mechanischen Aufschluss erfolgt dies durch UV-VIS-Spektroskopie und beim chemischen Aufschluss durch Differenzwägung nach Verdampfen des Lösungsmittels. Die nichtmagnetische Rückgewinnungsrate

$$R_{NM}(i) = \frac{V_{NM,R}(i)}{V_{NM,0}(i)} = \frac{V_{NM,R}(i)}{c_{v,NM,0}(i) \cdot V_L} \quad (3.8)$$

beschreibt das Verhältnis zwischen rückgewonnenem und ursprünglich zugegebenem nichtmagnetischen Material. Nach dieser Definition ist  $R_{NM}$  ein Maß für die Effizienz des

Gesamtprozesses und nicht nur der Rückgewinnung, da die Rückgewinnung nichtmagnetischer Partikel deren vorherige Separation erfordert. Abschließend wird die Magnetitfraktion bei  $\vartheta = 70^\circ \text{C}$  unter Normaldruck getrocknet und im nächsten Zyklus wiederverwendet. Um mögliche Verluste der magnetischen Partikel während den Zyklen zu quantifizieren, wird das relative Volumen

$$v_{\text{rel}}(i) = \frac{V_{\text{M}}(i)}{V_{\text{M}}(1)} \quad (3.9)$$

als Anteil der recycelten, im Verhältnis zu den ursprünglich, d. h. im ersten Zyklus zugegebenen magnetischen Partikeln definiert und untersucht. An dieser Stelle erfolgt der Übergang zum darauffolgenden Zyklus:  $V_{\text{M}}(i)$  ist als Eingangsgröße für Zyklus  $i$  definiert, wird jedoch aus der getrockneten Agglomeratmasse  $m'_{\text{Agg}}$  nach dem Aufschluss im vorherigen Zyklus  $i-1$  bestimmt (siehe Abbildung 3.5). Für  $r_{\text{R}} = 0$  ist die genaue Zusammensetzung des Agglomerats nach dem Aufschluss unbekannt, da keine Quantifizierung des zersetzten, nichtmagnetischen Materials erfolgt. Die Annahme einer vollständigen Zersetzung bzw. dass  $m'_{\text{Agg}}$  nur aus magnetischem Material besteht, resultiert in dem in Gleichung 3.10 dargestellten Zusammenhang. Kapitel 7.1 prüft und diskutiert diese Annahme. Für  $r_{\text{R}} = 1$  sind sowohl der abgetrennte als auch der zurückgewonnene, nichtmagnetische Anteil bekannt (siehe Gleichung 3.2 und 3.8). Ist die Rückgewinnung nicht perfekt, so kann und muss der oben erwähnte Verbleib von nichtmagnetischem Material nach Gleichung 3.10 berücksichtigt werden.

$$V_{\text{M}}(i) = \begin{cases} \frac{m'_{\text{Agg}}(i-1)}{\rho_{\text{M}}}, & r_{\text{R}} = 0 \\ \frac{m'_{\text{Agg}}(i-1)}{\rho_{\text{M}}} - \frac{\rho_{\text{NM}}}{\rho_{\text{M}}} \sum_{n=1}^{i-1} (c_{\text{v,NM},0}(n) V_{\text{L}} A_{\text{NM}}(n) - V_{\text{NM,R}}(n)), & r_{\text{R}} = 1 \end{cases} \quad (3.10)$$

Der Abscheidegrad und die Rückgewinnung in Gleichung 3.2 und 3.8 sind mit dem im jeweiligen Zyklus hinzugefügten, nichtmagnetischen Volumen  $V_{\text{NM},0}(i)$  ohne Berücksichtigung des im Magnetit verbleibenden nichtmagnetischen Materials definiert. Dies resultiert in einer Unabhängigkeit von  $A_{\text{NM}}$  und  $R_{\text{NM}}$  von der Vorgeschichte der magnetischen Fraktion und verbessert die Darstellung des Langzeitverhaltens, da eine solche Akkumulation grundsätzlich als inhärente Eigenschaft betrachtet wird. Außerdem erhöht diese Definition die Vergleichbarkeit zwischen allen Ansätzen, da eine Berücksichtigung für  $r = 0$  aus den oben dargelegten Gründen nicht möglich ist.

Alle drei Aufschlussmethoden werden für mindestens  $i_{\text{max}} = 5$  Zyklen untersucht. Drastische Eigenschaftsveränderungen der magnetischen Partikel sollten in einem Leistungsver-

lust bzw. einem sinkenden Abscheidegrad über der Zeit erkennbar sein. Für jeden Ansatz werden drei parallele Zyklen ohne Vermischung untereinander durchgeführt, um Informationen über die Reproduzierbarkeit des Wiederaufschlusses zu erhalten.

### 3.3 Analytik

Im folgenden Kapitel werden die angewandten analytischen Methoden vorgestellt, deren theoretischen Grundlagen umrissen und Umsetzung diskutiert. Kapitel 3.3.1 beschreibt die Konzentrationsbestimmung mittels UV-VIS Spektroskopie und gibt eine generelle Einführung in die optische Analyse von partikulären Suspensionen. Kapitel 3.3.2 legt die Grundzüge der analytischen Zentrifugation bzw. der Bestimmung von PGV dar. Abschließend weist Kapitel 3.3.3 auf Hindernisse im Mehrstoffsystem hin und liefert mit der Methode der Komponentenreduktion einen Lösungsansatz, um diese zu überwinden.

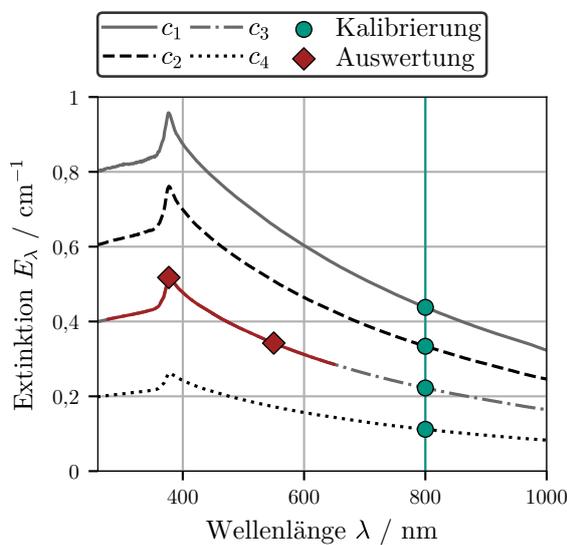
#### 3.3.1 Konzentrationsbestimmung mittels UV-VIS Spektroskopie

Wird Licht bekannter Intensität  $I_{L,0}$  durch ein Medium gestrahlt, so nimmt diese Intensität ab, d. h. für die Intensität nach der Probe  $I_L$  gilt  $I_L < I_{L,0}$ . Die UV-VIS Spektroskopie beruht auf der Messung dieser Intensitätsdifferenz und bringt diese in Zusammenhang mit der Konzentration gelöster bzw. suspendierter Stoffe im durchstrahlten Medium. Die Abschwächung innerhalb des Mediums ist auf zwei Effekte zurückzuführen: Zum einen wird Licht absorbiert, d. h. die Energie der Lichtwellen wird vom Medium teilweise aufgenommen und zum anderen wird Licht gestreut, d. h. durch enthaltene Materie werden Lichtwellen umgelenkt. Die sogenannte Extinktion  $E_\lambda$  beinhaltet sowohl Absorptions- als auch Streueffekte und bringt, wie in Gleichung 3.11 gezeigt, die Intensitäten  $I_L$  und  $I_{L,0}$  in Zusammenhang. Des Weiteren lässt sich die Extinktion  $E$  mit der Länge der durchstrahlten Strecke  $d$ , den Konzentrationen an gelösten oder suspendierten Stoffen  $c_n$ , sowie deren Extinktionskoeffizienten  $k_{n,\lambda}$  in Verbindung bringen [97, 98]. Dabei wird zunächst monochromatisches Licht einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  betrachtet.

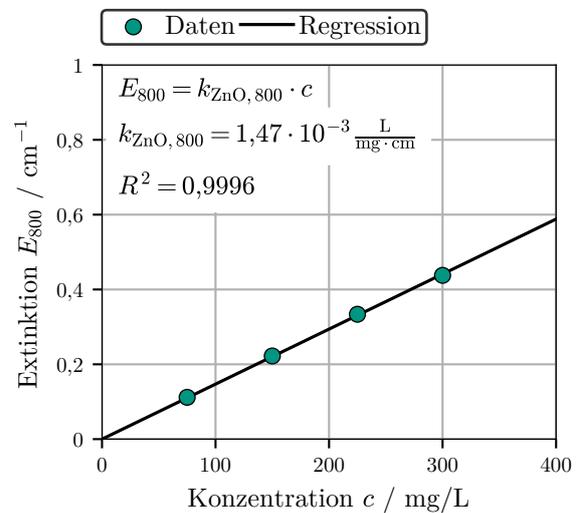
$$E_\lambda = \log_{10} \left( \frac{I_L}{I_{L,0}} \right)_\lambda = d \sum_n^N c_n k_{n,\lambda} \quad (3.11)$$

Ein UV-VIS Spektrometer misst die wellenlängenspezifischen Intensitäten  $I_L$  und  $I_{L,0}$  für Licht des UV und sichtbaren (VIS) Bereichs, d. h.  $\lambda \approx 200 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$ , jedoch sind auch höhere Wellenlängen des Nahinfrarot-Bereichs nicht ausgeschlossen. Um daraus Konzentrationsinformationen abzuleiten, ist Kenntnis über die Extinktionskoeffizienten  $k_{n,\lambda}$  der enthaltenen Komponenten erforderlich. Abbildung 3.6 zeigt gemessene Extinktionsspek-

tren von vier ZnO Suspensionen bekannter Konzentration. Die Extinktion ist auf die Länge der durchstrahlen Küvette  $d$  bezogen und folglich nicht mehr dimensionslos. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten bzw. zur Kalibrierung der Stoffsystems sind in Abbildung 3.7 beispielhaft die Extinktionen  $E_{800}$ , d. h. bei der Wellenlänge  $\lambda = 800$  nm, über der Konzentration aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Verlauf mit hohem Bestimmtheitsmaß, dessen Steigung dem Extinktionskoeffizienten  $k_{\text{ZnO},800}$  entspricht. Dieser Zusammenhang ist nicht für alle Wellenlängen und Stoffsysteme linear, d. h. der Extinktionskoeffizient ist zwar oftmals, jedoch nicht im Allgemeinen als konstant anzusehen. Den Vorgang der Kalibrierung bzw. linearen Regression der Extinktion über der Konzentration lässt sich für sämtliche Wellenlängen wiederholen.



**Abbildung 3.6:** UV-VIS Analyse einer ZnO Verdünnungsreihe.



**Abbildung 3.7:** Kalibrierung an fixer Wellenlänge  $\lambda = 800$  nm.

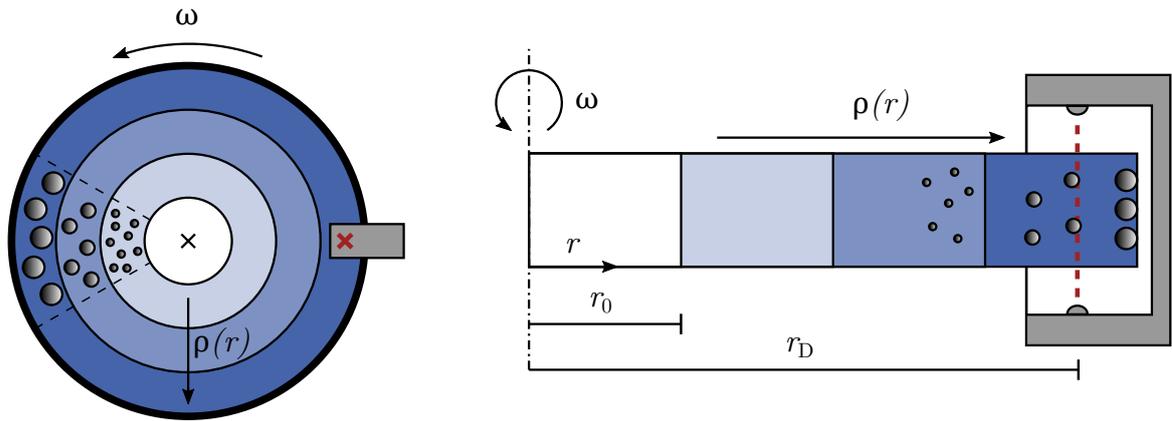
Sind folglich die Extinktionskoeffizienten  $k_{n,\lambda}$  aller Komponenten bekannt, so sind aus der Messung des Extinktionsspektrums einer unbekannt Probe die Konzentrationen der enthaltenen Komponenten über Gleichung 3.11 abzuleiten. Eine entscheidende Eigenschaft, die in Gleichung 3.11 ersichtlich wird, ist hierfür die Additivität der Extinktionen verschiedener Komponenten  $n$ . Um ein vollständig bestimmtes Gleichungssystem zu erhalten, ist im Fall von  $N$  Komponenten die Auswertung von Gleichung 3.11 an  $N$  Wellenlängen erforderlich. Für das Beispiel einer Zweistoffsuspension genügt folglich die Auswertung an zwei einzelnen Wellenlängen, um die beiden unbekannt Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  zu bestimmen, was in Abbildung 3.6 durch die beiden rechteckigen Datenpunkte angedeutet ist. Dies führt zu einer starken Abhängigkeit der Konzentrationsbestimmung von der Messgenauigkeit exakt dieser Datenpunkte. Um dies zu umgehen, lässt sich durch Auswerten an  $N' > N$  Wellenlängen ein überbestimmtes Gleichungssystem aufstellen. Hier sind die gesuchten Konzentrationen über einen Optimierungsalgorithmus, wie z. B. die

Methode der kleinsten Fehlerquadrate, zu bestimmen. Dieses Vorgehen ist schematisch in Abbildung 3.6 dadurch gekennzeichnet, dass die Auswertung nicht mehr an einzelnen Datenpunkten, sondern in einem zuvor festgelegten Wellenlängenbereich erfolgt. Dies reduziert in der Regel die Fehleranfälligkeit der Konzentrationsbestimmung, da letztlich die an einer Vielzahl von Wellenlängen bestimmten Konzentrationen interpoliert werden. Für eine detaillierte Beschreibung der Kalibrierung und Auswertung in einem überbestimmten Gleichungssystem ist auf [99] verwiesen. Für eine genaue Konzentrationsbestimmung im Mehrkomponentensystem ist es essenziell, dass sich die Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Komponenten an den ausgewerteten Wellenlängen unterscheiden. Die Auswahl geeigneter Wellenlängen bzw. Wellenlängenbereiche erfolgt deshalb stoffsystemspezifisch anhand der Kalibrierdaten und ist ebenfalls in [99] thematisiert. Die Analyse im Mehrstoffsystem wird in Kapitel 3.3.3 erneut aufgegriffen.

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Daten wurden mit den UV-VIS Spektrometern *UV-1900* der Firma *Shimadzu* bzw. *FLAME-S-XR1-ES* des Herstellers *Ocean Insight Inc.* aufgezeichnet. Die eingesetzten PMMA- bzw. Glasküvetten besitzen eine optische Weglänge von  $d = 1$  cm und die zugrunde liegenden Kalibrierungen erfolgten stoff- sowie systemspezifisch.

### 3.3.2 Bestimmung der PGV mittels analytischer Zentrifugation

Die Partikelgrößenverteilung ist ein entscheidender Parameter der MSF und wird im Rahmen dieser Arbeit mittels analytischer Zentrifugation ermittelt. Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Aufbau einer analytischen Scheibenzentrifuge (ASZ). Das grundlegende Prinzip ist die Auftrennung eines Partikelkollektivs in einzelne Größenfraktionen und die anschließende Bestimmung der jeweiligen Konzentrationen. Die Auftrennung erfolgt durch Zentrifugation der Partikel innerhalb einer flüssigen Phase. Die linke Hälfte von Abbildung 3.8 zeigt die Draufsicht auf das rotierende, scheibenförmige Flüssigkeitsvolumen. Um eine stabilere Sedimentation und schärfere Trennung zu gewährleisten, wird ein radialer Dichtegradient  $\rho_L(r)$  innerhalb des Volumens aufgebaut. Hierzu werden identische Volumina an Zuckerlösung mit abnehmenden Massenkonzentration von 24 Ma.% bis 8 Ma.% unter Rotation eingespritzt. Rotiert das Flüssigkeitsvolumen mit Rotationsfrequenz  $\omega$ , so lässt sich unter Vernachlässigung von Partikel-Partikel sowie Partikel-Fluid Wechselwirkungen für den laminaren Fall ein Kräftegleichgewicht zwischen der Reibungs-, Auftriebs- und Zentrifugalkraft aufstellen. Hieraus ergibt sich die in Gleichung 3.12 dargestellte Sedimentationsgeschwindigkeit einer perfekten Sphäre mit Durchmesser  $x$  in Abhängigkeit ihrer radialen Position  $r$ .



**Abbildung 3.8:** Schema der analytischen Scheibenzentrifuge (ASZ).

$$\frac{dr}{dt} = v_{\text{sed}}(r) = \frac{x^2 (\rho_F - \rho_L) r \omega^2}{18\eta_L} \quad (3.12)$$

Durch Integration von Gleichung 3.12 im Intervall  $[r_0, r_D]$  ist der in Gleichung 3.13 dargestellte Zusammenhang zwischen dem Äquivalentdurchmesser einer perfekten Kugel  $x$  und der erforderlichen Sedimentationszeit  $t_{\text{sed}}$  abzuleiten, die ein Partikel nach Aufgabe benötigt, um die Strecke  $r_0 \rightarrow r_D$  zurückzulegen.

$$x = \sqrt{\frac{18\eta_L}{(\rho_F - \rho_L) \omega^2 t_{\text{sed}}} \ln\left(\frac{r_D}{r_0}\right)} = \sqrt{\frac{C_{\text{sed}}}{t_{\text{sed}}}} \quad (3.13)$$

Im Experiment wird die Flüssigkeit bei  $r = r_D$  mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 470 \text{ nm}$  durchstrahlt und die zeitabhängige Extinktion  $E_{470}(t)$  am Detektor gemessen. Nach Gleichung 3.13 lässt sich dieses Zeitsignal in ein Partikelgrößensignal transformieren, während der Zahlenwert der Extinktion, wie in Kapitel 3.3.1 dargelegt, Aufschluss zur Konzentration der jeweiligen Partikelgröße gibt. Gleichung 3.13 zeigt weiterhin, dass sämtliche stoff- und prozessbezogenen Parameter zu einer Sedimentationskonstante  $C_{\text{sed}}$  zusammenzufassen sind. Um Ungenauigkeiten der geometrischen Abmessungen und der Zusammensetzung des Dichtegradienten in der Analytik auszuklammern, wird zunächst ein Sedimentationsexperiment mit einem monodispersen Kalibrierstandard bekannter Partikelgröße durchgeführt. Dies erlaubt die direkte Bestimmung von  $C_{\text{sed}}$  über Gleichung 3.13 und die Messung unbekannter PGV im somit kalibrierten Setup. Die Analysen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit der ASZ *DC24000* des Herstellers *CPS Instruments Inc.* durchgeführt.

### 3.3.3 Herausforderungen im Mehrstoffsystem: Komponentenreduktion

Um eine mehrdimensionale Trennung experimentell zu quantifizieren, ist die Bestimmung der Konzentrationen und PGV im Mehrstoffsystem notwendig. Wie in Kapitel 3.3.1 bzw. Gleichung 3.11 beschrieben, sind Extinktionen generell additiv. Durch eine Messung des Extinktionsspektrums und der Auswertung an mehr als einer Wellenlänge lassen sich in der Theorie die gesuchten Konzentrationen bestimmen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass sich die Extinktionskoeffizienten  $k_{n,\lambda}$  der enthaltenen Komponenten unterscheiden. Oft dominieren stoffunabhängige Streueffekte das Extinktionsspektrum partikulärer Stoffe, welche in der Regel nur schwach von der Wellenlänge abhängen. Dies resultiert in ähnlichen Spektren der Stoffsysteme, was eine präzise Auswertung erschwert. Auf Seiten der PGV (siehe Kapitel 3.3.2) stellt sich die Limitation, dass die ASZ lediglich die Extinktion an einer Wellenlänge misst. In einer Zweistoffsuspension folgt daraus ein unterbestimmtes Gleichungssystem bzw. anschaulich lässt sich die gemessene Extinktion nicht auf die jeweiligen Komponenten aufteilen. Eine Messung ist nur dann möglich, wenn sich beide Stoffsysteme in ihrer Partikelgröße und/oder Dichte derart unterscheiden, dass sie zeitlich getrennt am Detektor eintreffen. Allgemein ist hiervon jedoch nicht auszugehen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit der Ansatz der Komponentenreduktion entwickelt, validiert und angewendet. Es ist zu betonen, dass diese Methode explizit im Stoffsystem [SiO<sub>2</sub> | ZnO] erprobt ist, der Grundgedanke sich jedoch auch auf andere Suspensionen übertragen lässt. Dabei wird die Mehrstoffsuspension zunächst in zwei Proben geteilt und eine davon sowohl im UV-VIS Spektrometer als auch der ASZ analysiert. Anschließend wird durch Zugabe von HCl-Lösung der *pH*-Wert der anderen Probe auf *pH* < 2 gesenkt, wobei die dadurch entstandene Verdünnung in der späteren Auswertung berücksichtigt wird. Die Bestimmung der Zeta-Potentiale hat gezeigt, dass ZnO im sauren Bereich in Lösung übergeht. Weiterhin zeigt eine solche Lösung keine messbaren Extinktionen im untersuchten Wellenlängenbereich, was letztlich bedeutet, dass ZnO durch Absenken des *pH*-Werts für die Spektralanalyse nicht detektierbar wird. In Voruntersuchungen mit reinen SiO<sub>2</sub> Suspensionen wurde außerdem bestätigt, dass der niedrige *pH*-Wert keinen Einfluss auf die Extinktionseigenschaften von SiO<sub>2</sub> nimmt. Daraus folgt, dass eine Analyse der angesäuerten Mehrstoffsuspension mit einer Einstoffsuspension gleichzusetzen ist, die nur SiO<sub>2</sub> in identischer Konzentration und PGV enthält, welche somit mit bekannten Methoden zu bestimmen sind. Erneut lässt sich die Additivität der Extinktion nutzen: Da nur zwei Komponenten (SiO<sub>2</sub> und ZnO) ursprünglich vorhanden waren, ergibt sich das Signal der reinen ZnO Partikel durch Subtraktion des sauren Extinktionssignals vom neutralen. Aus diesen Daten kann dann die Konzentration und PGV der enthaltenen ZnO Partikel bestimmt werden. Abbildungen 3.9 und 3.10 zeigen dieses Vorgehen anhand eines konkreten Beispiels für die Messung im UV-VIS Spektrometer und

der ASZ. Besonders Abbildung 3.10 verdeutlicht die Additivität der Extinktionen, da die individuellen Peaks in der neutralen Probe zwar zu erahnen sind, durch die Methode der Komponentenreduktion jedoch zuverlässig aufgeteilt werden.

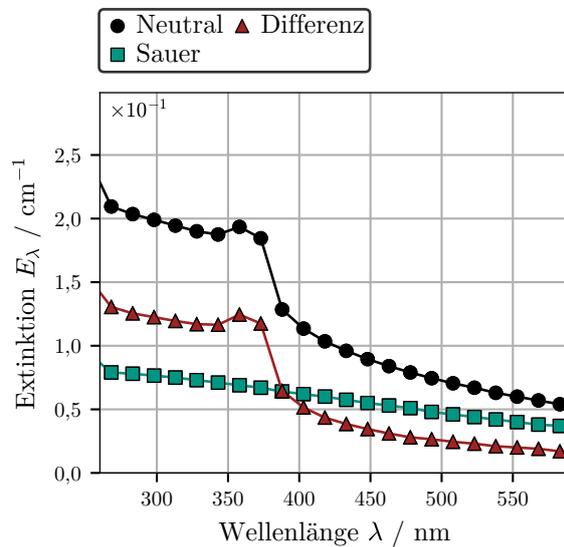


Abbildung 3.9: Komponentenreduktion UV-VIS Spektroskopie.

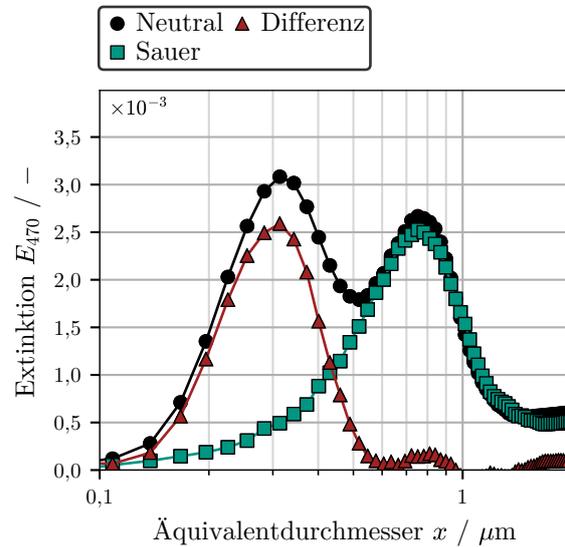


Abbildung 3.10: Komponentenreduktion ASZ.

### 3.3.4 Konzentrationsbestimmung der Mikroplastik Referenzsysteme

Die verwendeten Mikroplastik Referenzsysteme der Untersuchungen in Kapitel 4.2.2 und 5.2 weisen um Größenordnungen höhere Partikelgrößen auf als die oben betrachteten anorganischen Partikelsysteme (siehe Abbildungen 3.2 und 3.4). Dies hat Konsequenzen für die Versuchsdurchführung und verwendete Analytik. Die in Kapitel 3.3.1 beschriebene Konzentrationsbestimmung mittels UV-VIS Spektroskopie ist hier aufgrund von Sedimentationseffekten während der Messung und niedriger Extinktionskoeffizienten nicht anwendbar. Deshalb wird im Rahmen dieser Studie auf eine gravimetrische Analyse der Konzentrationen zurückgegriffen. Nach Einwaage der Partikelsysteme und den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Prozessschritten Agglomeration und Separation, erfolgt ein Dekantieren der nicht separierten Suspension. Anschließend wird das Agglomerationsvolumen mit Wasser der experimentellen Ionenstärke gespült und es erfolgt eine zweite Magnetseparation. Die gesammelten Überstände werden auf eine zuvor gewogene Membran mit Durchmesser 25 mm und  $0,2\ \mu\text{m}$  Porengröße des Herstellers *Whatman* filtriert und bei  $40^\circ\text{C}$  bis zum Erreichen konstanter Masse, mindestens aber für 12 h getrocknet und anschließend gewogen. Der Abscheidegrad ergibt sich analog nach Gleichung 3.2. Die gravimetrischen Analysen wurden auf einer *AX205 DeltaRange* Waage von *Mettler To-*

*ledo Inc.* mit einer Genauigkeit von 0,01 mg durchgeführt. Vor den Trennexperimenten wurde die Genauigkeit der gravimetrischen Analyse untersucht, indem das gesamte in Kapitel 3.2.2 beschriebene experimentelle Verfahren ohne Zugabe magnetischer Partikel durchgeführt wurde. Es ist zu erwarten, dass die gesamte eingewogene, nichtmagnetische Partikelmasse nach der Filtration und Trocknung auf der Membran zurückbleibt. Durch den Vergleich von Anfangs- und Endmasse der Partikel kann der relative Fehler der gravimetrischen Analyse bestimmt werden. Die Experimente wurden in dreifacher Ausführung mit PET-Partikeln in vier verschiedenen Anfangskonzentrationen durchgeführt. Der relative Fehler ist über die verschiedenen Konzentrationen hinweg praktisch konstant und beträgt über alle Messungen im Durchschnitt  $\bar{\Delta}_{\text{rel}} = 6,19\% \pm 6,23\%$ . Dieser relative Fehler wird als akzeptabel angesehen, besonders da alle späteren Experimente dreifach bestimmt sind.

# Kapitel 4

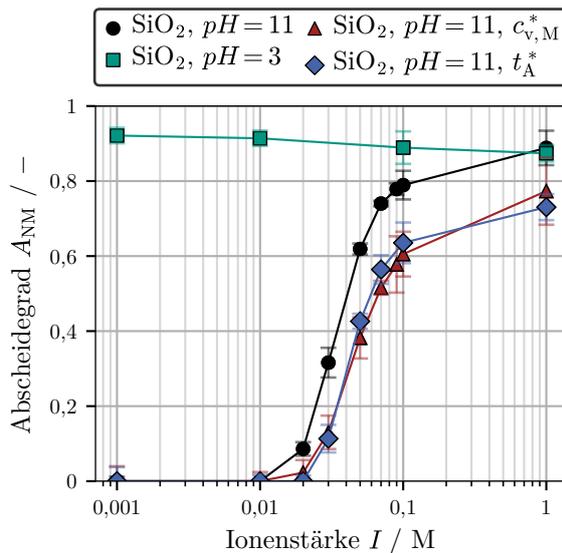
## Grenzflächen- und Größenabhängigkeit der MSF

Dieses Kapitel behandelt die grundlegenden Abhängigkeiten der MSF bezüglich Grenzflächeneigenschaften und Partikelgröße. Alle diskutierten Ergebnisse beziehen sich dabei auf das Zweistoffsystem, d. h. die Separation einer nichtmagnetischen mit Hilfe einer magnetischen Komponente. Die im Folgenden gezeigten experimentellen Ergebnisse schaffen die Grundlage zum Verständnis der ablaufenden Hetero-Agglomerationsvorgänge und legen folglich den Grundstein für eine selektive bzw. mehrdimensionale Trennung. Im Hinblick auf die Grenzfläche der Partikel wird zwischen der Trennung auf Basis der Oberflächenladung bzw. elektrostatischer Wechselwirkungen und der Trennung auf Basis hydrophober Eigenschaften unterschieden.

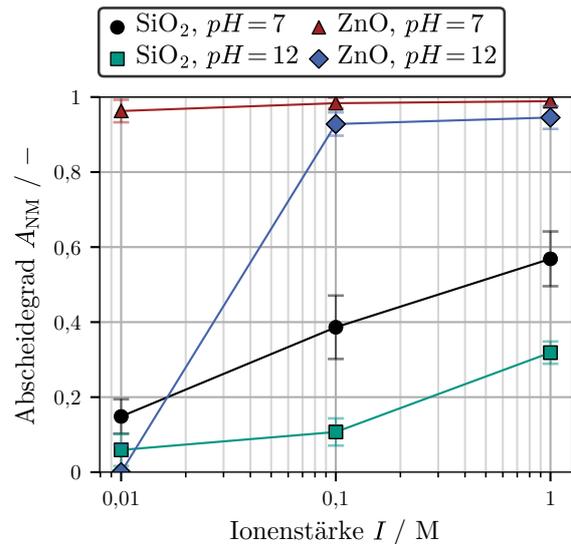
### 4.1 Abscheidung auf Basis der Oberflächenladung

In Abbildung 4.1 sind Abscheidegrade aus dem Stoffsystem [SiO<sub>2</sub>-MAG | SiO<sub>2</sub> (SF800)] für verschiedene Parameterkombinationen über der Ionenstärke dargestellt, welche teilweise in [84] veröffentlicht sind. Eine Übersicht der eingestellten Prozessparameter findet sich in Tabelle 4.1. Für  $pH = 11$  ist ein Anstieg des Abscheidegrades mit zunehmender Ionenstärke erkennbar. Auffällig ist dabei der schmale Bereich zwischen  $I = 0,01 \text{ M}$  und  $I = 0,1 \text{ M}$ , in dem der Abscheidegrad von nahezu 0 auf  $> 0,6$  ansteigt. Dieser Trend ist mit den in Kapitel 2.1.1 dargelegten Zusammenhängen bzw. genauer mit Gleichung 2.4 zu erklären: Bei  $pH = 11$  sind beide Partikeloberflächen negativ geladen (siehe Abbildung 3.1), was zu einer abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkung führt. Die Debye Länge  $\kappa^{-1}$  bestimmt die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht und somit die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung. Nach Gleichung 2.4 ist  $\kappa^{-1}$  invers proportional zur Ionenstärke, was bei niedrigen Ionenkonzentrationen zu einer weitreichenden

Abstoßung führt. Entscheidend für die Wahrscheinlichkeit einer Agglomeration, d. h. die *collision efficiency* ist nach Gleichung 2.26 die Summe der Wechselwirkungsenergien  $E_{\Sigma}$ . Da sich durch Variation der Ionenstärke keine signifikante Änderung am Verlauf der van der Waals Wechselwirkung ergibt, führt eine zunehmende Reichweite in der Elektrostatik direkt zu einer Verschiebung der Gesamtenergie hin zu größeren Partikelabständen bzw. zu einem Anstieg der Potentialbarriere aus Abbildung 2.2. Dies erhöht den Wert des Integrals in Gleichung 2.26 und führt zu einer Verringerung der *collision efficiency*. Anschaulich wird mehr Energie benötigt, um zwei Partikel über die Potentialbarriere hin ins primäre Minimum anzunähern. Bei einer Erhöhung der Ionenstärke nimmt die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung sukzessive ab, was zu einer Verringerung der Potentialbarriere, folglich zu einem Anstieg in der Agglomerationswahrscheinlichkeit und letztlich ebenfalls dem Abscheidegrad führt. Die Ionenstärke kann somit als prozessbestimmender Parameter identifiziert werden, der eine Separation zwischen gleich geladenen Partikeln induzieren aber auch verhindern kann.



**Abbildung 4.1:** SiO<sub>2</sub> Abscheidegrad in Abhängigkeit von  $I$  und  $pH$ .



**Abbildung 4.2:** SiO<sub>2</sub> und ZnO Abscheidegrad in Abhängigkeit von  $I$  und  $pH$ .

Eine Verringerung von  $pH = 11$  auf  $pH = 3$  führt bei sonst gleich bleibenden Parametern zu einem konstant hohen Abscheidegrad der SiO<sub>2</sub>-Partikel, unabhängig von der Ionenstärke. Für sinkende  $pH$ -Werte nehmen die Beträge der Zeta-Potentiale in Abbildung 3.1 ab und können im Säuren ebenfalls entgegen gerichtete Vorzeichen annehmen. Nach Gleichung 2.6 führt dies zu einer betragsmäßigen Verringerung der abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkung bzw. im Extremfall sogar zum Verschwinden der Repulsion. In Abwesenheit dieser Kräfte nähert sich die *collision efficiency* ihrem Maximalwert an, d. h. nahezu alle Partikel-Partikel Kollisionen führen auch zu einer Agglomeration. Dieser Zustand wird als vollständig destabilisiertes System bezeichnet und die Anzahl der

**Tabelle 4.1:** Experimentelle Parameter der Ergebnisse in Kapitel 4.1.

	M	NM	$c_{v,M}$ [Vol. %]	$c_{v,NM}$ [Vol. %]	$t_A$ [min]
Abb. 4.1	SiO <sub>2</sub> -MAG	SiO <sub>2</sub> (SF800)	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	15
Abb. 4.1, $c_{v,M}^*$	SiO <sub>2</sub> -MAG	SiO <sub>2</sub> (SF800)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	15
Abb. 4.1, $t_A^*$	SiO <sub>2</sub> -MAG	SiO <sub>2</sub> (SF800)	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	5
Abb. 4.2	SiO <sub>2</sub> -MAG	SiO <sub>2</sub> (SF800), ZnO	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	10

Agglomerationsevents bzw. letztlich die Höhe des Abscheidegrads hängt lediglich von der Kollisionsfrequenz, bzw. der *collision frequency* ab. Interessant ist der Vergleich der Punkte bei  $I = 1$  M für  $pH = 11$  und  $pH = 3$ : In beiden Fällen ist die Suspension vollständig destabilisiert und da sich die Kollisionsfrequenzen nicht unterscheiden, sind folglich auch die Abscheidegrade identisch. Dies zeigt, dass sowohl eine Veränderung des  $pH$ -Werts als auch eine Variation in der Ionenstärke in der Lage sind, die elektrostatische Wechselwirkung aufzuheben und eine Separation zu induzieren.

In Abbildung 4.1 sind zwei weitere, mit  $c_{v,M}^*$  und  $t_A^*$  gekennzeichnete Kurven dargestellt.  $c_{v,M}^*$  deutet an, dass die Konzentration der verwendeten Magnetpartikel in dieser Versuchsreihe um Faktor 2 verringert, während für  $t_A^*$  lediglich 5 min anstelle von 15 min agglomeriert wurde (siehe Tabelle 4.1). Ein Vergleich beider Versuchsreihen mit der Grundeinstellung zeigt generell niedrigere Abscheidegrade. Spannend ist, dass sich kein signifikanter Unterschied der Abhängigkeit bezüglich der Ionenstärke zeigt, d. h. der Anstieg im Abscheidegrad im selben Bereich mit der selben Dynamik erfolgt, die absoluten Zahlenwerte jedoch um einen Faktor niedriger liegen als in der Grundeinstellung. Dies unterstreicht die Unabhängigkeit der verschiedenen Faktoren der in Gleichung 2.20 dargestellten Agglomerationskinetik: Eine Verringerung der Magnetpartikelkonzentration führt zu einer niedrigeren Anzahl an Kollisionen pro Zeitschritt, da weniger Partikel in einem definierten Volumenelement vorhanden sind. Ähnlich führt eine Reduktion in der Agglomerationszeit trivialerweise zu einer Reduktion der insgesamt auftretenden Agglomerationsevents. Beides scheint jedoch auf die *collision efficiency*, bzw. deren Abhängigkeit von der Ionenstärke keinen signifikanten Einfluss zu nehmen.

Vorbereitend auf eine selektive Trennung zwischen verschiedenen Materialien sind in Abbildung 4.2 die Ergebnisse einer weiteren Studie bezüglich der Grenzflächenabhängigkeit dargestellt. Hier werden die Stoffsysteme [SiO<sub>2</sub>-MAG | SiO<sub>2</sub> (SF800)] und [SiO<sub>2</sub>-MAG | ZnO] bei unterschiedlichen Werten für  $pH$  und  $I$  untersucht. Ein Vergleich der SiO<sub>2</sub> Abscheidegrade in Abbildung 4.2 und 4.1 zeigt eine gewisse Diskrepanz, die mit der lediglich leicht angepassten Agglomerationszeit (vgl. Tabelle 4.1) schwer erklärbar ist. Die Abscheidegrade in Abbildung 4.2 liegen niedriger, obwohl keine Veränderung der Grenz-

flächeneigenschaften und Konzentrationen vorliegt. Zwar wurden beide Studien im Labormaßstab angefertigt, jedoch unterscheiden sie sich minimal im experimentellen Aufbau. Es ist folglich davon auszugehen, dass bei den Experimenten in Abbildung 4.2 andere Strömungsbedingungen, bzw. in diesem Fall niedrigere Kollisionsfrequenzen vorherrschen. Nichtsdestotrotz zeigen auch die Verläufe in Abbildung 4.2 die selben Tendenzen: Für beide dargestellten  $pH$ -Werte nimmt der Abscheidegrad mit zunehmender Ionenstärke zu. Da im gezeigten  $pH$  Bereich  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ -MAG negativ geladen sind, führt nach Gleichung 2.4 eine Erhöhung der Ionenstärke zu einer Reduktion der Debye Länge, einer verringerten Reichweite der elektrostatischen Abstoßung und somit einer Erhöhung der *collision efficiency* und des Abscheidegrads. Analog ergibt sich für niedrigere absolute Zeta-Potentiale, d. h. bei  $pH = 7$  gegenüber  $pH = 12$ , eine Reduktion der abstoßenden Wechselwirkung, was ebenfalls zu einem Anstieg des Abscheidegrads führt. Augenmerk der Studie liegt jedoch auf dem Vergleich zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZnO}$ : Generell ist eine erhöhte Abtrennung von  $\text{ZnO}$  gegenüber  $\text{SiO}_2$  für den dargestellten Parameterbereich ersichtlich. Auf Basis der bereits geführten Diskussion ist dies mit Blick auf Abbildung 3.1 zu erwarten, denn  $\text{ZnO}$  weist ein betragsmäßig niedrigeres Zeta-Potential auf als  $\text{SiO}_2$ . Folglich fällt die abstoßende elektrostatische Wechselwirkung zwischen  $\text{ZnO}$  und den magnetischen Partikeln niedriger und der Abscheidegrad folglich höher aus. Die Unterschiede im Zeta-Potential führen darüber hinaus zu einer anderen Dynamik der Abhängigkeit bezüglich der Ionenstärke: Für  $pH = 7$  ist das  $\text{ZnO}$  System bereits vollständig destabilisiert und somit unabhängig von der Ionenstärke, während im  $\text{SiO}_2$  System eine Abhängigkeit zu beobachten ist. Für  $pH = 12$  erfolgt bei  $I = 0,01 \text{ M}$  keine Separation von  $\text{ZnO}$ , jedoch genügt hier bereits eine Erhöhung auf  $I = 0,1 \text{ M}$  aus um das System erneut zu destabilisieren. Im Hinblick auf die angestrebte selektive Trennung zeigt Abbildung 4.2 interessante Parameterkombinationen auf. Besonders die Einstellung  $pH = 12, I = 0,1 \text{ M}$  ist vielversprechend, da sich hier die Abscheidegrade von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  deutlich unterscheiden. Die weiterführenden Untersuchungen hierzu sind in Kapitel 5.1 ausgeführt.

Sowohl Abbildung 4.1 als auch 4.2 unterstreichen das allgemeine Potential der MSF: Bereits mit wenig Aufwand und Materialeinsatz ist bei korrekter Wahl der Suspensionsparameter eine nahezu vollständige Separation ( $A_{\text{NM}} \approx 1$ ) sowohl von  $\text{SiO}_2$ , als auch  $\text{ZnO}$  möglich. Besonders die Eignung für verdünnte Suspensionen und geringe Partikelgrößenbereiche grenzt die MSF von bekannten Verfahren, wie z. B. der Filtration oder Zentrifugation ab.

## 4.2 Abscheidung auf Basis hydrophober Wechselwirkungen

Neben der elektrostatischen und van der Waals sind besonders hydrophobe Wechselwirkungen im Bereich der Agglomeration von Relevanz. Die Grundzüge der hydrophoben Wechselwirkung sind in Kapitel 2.1.3 zusammengefasst, wobei zu betonen ist, dass bis heute noch kein Konsens in der Literatur über die genaue Ursache, Stärke und Reichweite herrscht. Deshalb beginnt dieses Kapitel mit einer grundlegenden Untersuchung im Labormaßstab. Im Fokus steht dabei besonders die Fragestellung, ob die hydrophobe Wechselwirkung lediglich zwischen zwei hydrophoben oder ebenfalls zwischen einer hydrophoben und hydrophilen Oberfläche auftritt. Dies ist im Hinblick auf eine selektive Trennung entscheidend und wird in Kapitel 5.2 erneut aufgegriffen. Anschließend sind die Ergebnisse einer anwendungsorientierten Studie zur selektiven Trennung von Mikroplastik und Cellulose dargestellt, die das Potential der hydrophoben Wechselwirkung als Trennmerkmal der MSF untermauern.

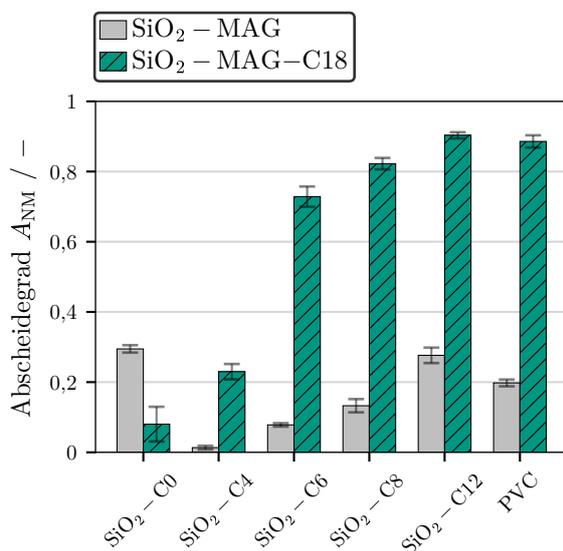
### 4.2.1 Grundlagenorientierte Studie im Labormaßstab

Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen Abscheidegrade aus zwei Versuchsreihen für unterschiedlich funktionalisierte SiO<sub>2</sub>- und PVC-Partikel. Die Funktionalisierung erfolgte dabei nach der in Kapitel 3.1.2 dargelegten Veretherung mit Alkoholen verschiedener Alkylkettenlänge. Die Nomenklatur eines funktionalisierten SiO<sub>2</sub>-Partikelsystems folgt  $Ca$ , wobei  $a$  für die Länge des Alkyrests steht. Als Ausgangsmaterial findet SiO<sub>2</sub> (SF800) Verwendung, das in unbehandelter Form folglich als C0 und nach Funktionalisierung mit 1-Octanol beispielsweise als C8 bezeichnet wird. Als magnetische Partikel kommen SiO<sub>2</sub>-MAG sowie eine hydrophobe Variante SiO<sub>2</sub>-MAG-C18 zum Einsatz, welche nicht eigenständig funktionalisiert, sondern direkt vom Hersteller bezogen wurden. Auch hier bezeichnet C18 den auf der Oberfläche gebundenen Octadecylrest. Eine Übersicht der relevanten experimentellen Parameter ist in Tabelle 4.2 dargestellt.

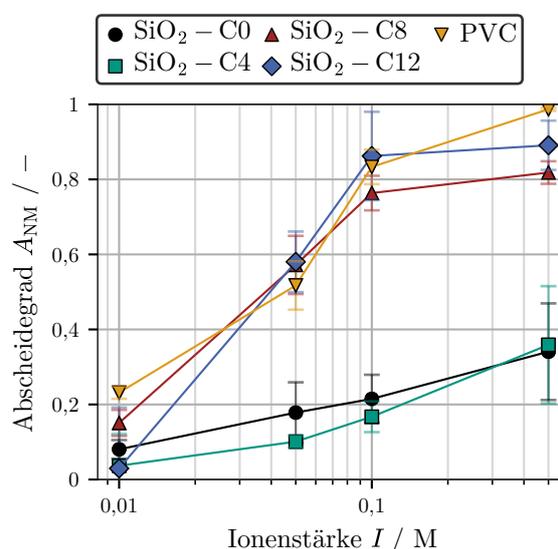
In Abbildung 4.3 steht der Einfluss der eingesetzten Magnetpartikel im Vordergrund: Die unfunktionalisierten und folglich hydrophilen SiO<sub>2</sub>-MAG-Partikel führen bei den eingestellten Suspensionsbedingungen zu Abscheidegraden im niedrigen Bereich  $A_{NM} < 0,3$ . Der Abscheidegrad wird für die unfunktionalisierten C0-Partikel maximal, sinkt für die C4-Partikel auf nahezu null ab und nimmt anschließend mit zunehmender Alkylkettenlänge wieder zu. Die eingesetzten PVC-Partikel, die als inhärent hydrophob anzusehen sind, lassen sich ebenfalls nur bedingt mit Hilfe der hydrophilen Magnetpartikel separieren. Kommen stattdessen hydrophobe C18-funktionalisierte Magnetpartikel zum Einsatz, zeigt sich ein deutlich anderer Verlauf: Der minimale Abscheidegrad stellt sich für die un-

funktionalisierten C0-Partikel ein und steigt daraufhin mit zunehmender Alkylkettenlänge kontinuierlich an, bis ab der Funktionalisierung C8 Abscheidegrade von  $A_{NM} > 0,8$  erreicht werden. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass eine verstärkte Hetero-Agglomeration und somit ein erhöhter Abscheidegrad zwischen zwei hydrophoben Partikeln auftritt. Dies belegt die Existenz einer anziehenden Wechselwirkung zwischen zwei hydrophoben Oberflächen, die bei konstanter elektrostatischer Abstoßung die Energiebarriere absenkt und folglich zu einem Anstieg der *collision efficiency* führt. Abbildung 4.3 deutet ebenfalls darauf hin, dass die Stärke bzw. Reichweite generell vom Grad der Hydrophobizität der Oberfläche abhängt. Die beobachtete Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge spiegelt sich ebenfalls in den Kontaktwinkeldaten in Abbildung 3.3 wider. Weiterhin finden sich Hinweise auf die Frage, ob eine solche Wechselwirkung auch zwischen einer hydrophilen und einer hydrophoben Oberfläche zu erwarten ist, wenngleich keine abschließende Antwort auf Basis der gezeigten Daten gegeben werden kann: Der Abscheidegrad der unfunktionalisierten, hydrophilen C0-Partikel sinkt beim Einsatz der C18 Magnetpartikel signifikant ab. Dies lässt sich mit einer verstärkten Homo-Agglomeration der magnetischen Partikel aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung untereinander erklären. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der Gesamtanzahl der zur Verfügung stehenden Magnetpartikel und folglich zu einer Reduktion der Agglomerationskinetik in Gleichung 2.20. Dieses Argument ist jedoch nur dann haltbar, wenn sich an der *collision efficiency* zwischen magnetischen und nichtmagnetischen Partikeln nichts, bzw. nichts in dem Maße ändert, um den zuvor beschriebenen Effekt aufzuwiegen. Die gezeigten Daten bestätigen dies und deuten folglich darauf hin, dass keine zusätzliche hydrophobe Wechselwirkung zwischen den C0 und hydrophoben Magnetpartikeln herrscht. Dem gegenüber steht der Verlauf des Abscheidegrades mit zunehmender Alkylkettenlänge unter Verwendung hydrophiler Magnetpartikel: Auch hier ist mit der grundlegenden Agglomerationskinetik aus Gleichung 2.20 nachvollziehbar, wieso der Abscheidegrad der C4-Partikel unterhalb dem der C0-Partikel liegt. Die eintretende Homo-Agglomeration der C4-Partikel untereinander führt zu einer sinkenden Gesamtanzahl an Hetero-Agglomerationsevents und zu einem sinkenden Abscheidegrad. Analog zum eben diskutierten Effekt deutet dies auf die Abwesenheit einer hydrophoben Wechselwirkung hin. Dieser Logik folgend sollte der Abscheidegrad mit zunehmender Alkylkettenlänge konstant bleiben oder weiter sinken, da eine stärkere Homo-Agglomeration zu erwarten ist. Es zeigt sich jedoch der gegenteilige Verlauf, was für eine steigende, anziehende Wechselwirkung zwischen den hydrophilen magnetischen und hydrophoben nichtmagnetischen Partikeln spricht. Abbildung 4.3 zeigt lediglich das Gesamtergebnis von vielen sich gegenseitig bedingenden, teilweise entgegengesetzten Agglomerationseffekten, weshalb eine abschließende Klärung auf Basis der gezeigten Daten nicht möglich ist. Entscheidend für die MSF allgemein und aus den Daten klar ersichtlich ist jedoch, dass sich hydrophobe nichtmagnetische Partikel durch den Einsatz hydropho-

ber Magnetpartikel signifikant besser separieren lassen, während der Abscheidegrad von hydrophilen Partikeln tendenziell sinkt. So steigt der Abscheidegrad der C12-Partikel unter Verwendung hydrophober statt hydrophiler Magnetpartikel z. B. von  $A_{NM} \approx 0,3$  auf  $A_{NM} \approx 0,9$  an.



**Abbildung 4.3:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der verwendeten Magnetpartikel.



**Abbildung 4.4:** Abscheidegrad in Abhängigkeit von  $I$  unter Verwendung von SiO<sub>2</sub>-MAG-C18.

**Tabelle 4.2:** Experimentelle Parameter der Ergebnisse in Kapitel 4.2.1.

	M	$c_{v,M}$ [Vol.%]	$c_{v,NM}$ [Vol.%]	$t_A$ [min]	$pH$ [-]	$I$ [M]
Abb. 4.3	SiO <sub>2</sub> -MAG SiO <sub>2</sub> -MAG-C18	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	10	11	0,5
Abb. 4.4	SiO <sub>2</sub> -MAG-C18	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	10	12	var.

Abbildung 4.4 erlaubt einen detaillierteren Blick auf die zuvor diskutierten Erkenntnisse: Hier ist der Abscheidegrad für die unterschiedlich funktionalisierten SiO<sub>2</sub>-Partikel sowie die inhärent hydrophoben PVC-Partikel über der Ionenstärke dargestellt. Alle Experimente wurden mit den hydrophoben magnetischen SiO<sub>2</sub>-MAG-C18-Partikeln bei  $pH = 12$  durchgeführt. Allgemein steigt der Abscheidegrad aller dargestellten Versuchsreihen mit der Ionenstärke an. Dies ist in Kapitel 4.1 bereits ausführlich diskutiert und auf eine Reduktion der Debye-Länge zurückzuführen. Der Verlauf für C0- und C4-Partikel ist nahezu identisch, verhältnismäßig flach und passt sehr gut zu den in Abbildung 4.2 gezeigten Daten für unbehandeltes SiO<sub>2</sub>. Hervorzuheben ist, dass durch weiteres Erhöhen der Alkylkettenlänge zwar ein deutlich steilerer Anstieg in Abhängigkeit der Ionenstärke, ab  $C > 8$  jedoch keine weitere Verbesserung der Separation zu beobachten ist. Ein Blick

in Abbildung 3.3 macht deutlich, dass ab  $C = 8$  der Kontaktwinkel bei  $\theta \approx 90^\circ$  und darüber liegt. Die Ergebnisse suggerieren folglich, dass die Trennung nicht kontinuierlich vom Grad der Hydrophobizität abhängt, sondern ein kritischer Kontaktwinkel bzw. ein schmaler Kontaktwinkelbereich existiert, in dem der Abscheidegrad sprunghaft ansteigt, sich aber durch weitere Erhöhung von  $\theta$  nicht weiter steigern lässt. Selbstverständlich sind die gezeigten Daten nur ein Ausschnitt aus einem breiten Parameterfeld und die Vorgänge während der Agglomeration vielschichtig, weshalb diese These auf Basis der gezeigten Daten nicht zu beweisen ist. Es ist anzunehmen, dass sich die Dynamik des Anstiegs bzw. allgemein die Abhängigkeit vom Kontaktwinkel erst aus dem Zusammenspiel mit den van der Waals und elektrostatischen Wechselwirkungen ergibt, weshalb die gezeigten Daten als Momentaufnahmen in diesem breiten Parameterspektrum zu bewerten sind.

Nichtsdestotrotz unterstreichen die in Abbildung 4.3 und 4.4 gezeigten Ergebnisse die Bedeutung der hydrophoben Wechselwirkung in der MSF und präsentieren interessante Erkenntnisse für eine potentielle selektive Trennung: In Abbildung 4.4 beträgt der Abscheidegrad der hydrophilen C0-Partikel beispielsweise lediglich  $A_{NM} \approx 0,2$  bei  $I = 0,1$  M, während hydrophobe Partikel zu  $A_{NM} \approx 0,8$  separiert werden. In Kombination mit der These, dass eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen hydrophilen und hydrophoben Partikeln hier vernachlässigbar ist, ist daraus eine hohe Selektivität im Mehrstoffsystem zu erwarten.

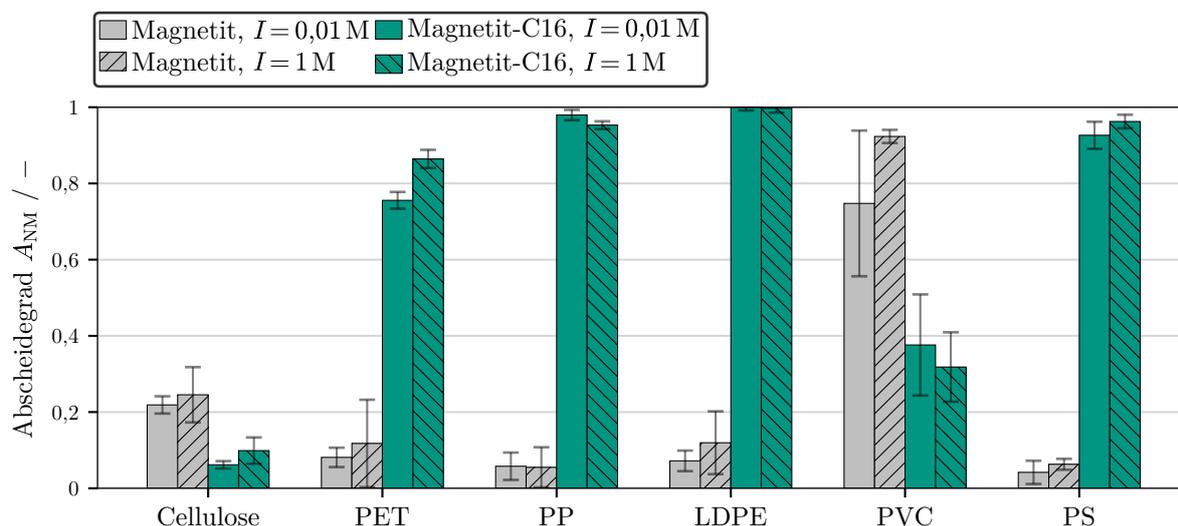
## 4.2.2 Anwendungsorientierte Studie zur Separation von Mikroplastik

Mikroplastik ist ein aktuell viel diskutiertes Thema: Ob durch die Zersetzung größerer Plastikabfälle [100] oder die direkte Verwendung kleiner Polymerpartikel in Kosmetika [101] und Kleidung [102], findet Mikroplastik einen Weg in das natürliche Ökosystem [103, 104, 105]. Lebewesen nehmen diese Partikel auf [106], was zu einem Eintrag in die Nahrungskette führt. Insbesondere die auf Mikroplastik absorbierten Chemikalien haben noch nicht vollständig verstandene Konsequenzen für den Menschen [107, 108]. Um effektive Lösungen für die Mikroplastik-Problematik zu finden, ist zunächst ein fundiertes Wissen über Art und Menge der Vorkommen entscheidend. Hinsichtlich der Quantifizierung des menschlichen Eintrags in die Umwelt eignet sich die Analytik von Mikroplastik in Kläranlagen. Klärschlamm stellt eine Senke für Mikroplastik dar und führt aufgrund langer Verweilzeiten zu einer Aufkonzentrierung der Partikel [109, 110, 111]. Durch oxidative Behandlung lässt sich die enthaltene Organik entfernen und es resultiert eine Partikelmischung, in der Mikroplastik zu einem signifikanten Anteil enthalten ist. Hier stellt sich jedoch das Problem, dass aufgrund des Eintrags durch Toilettenpapier ebenfalls eine große Menge Cellulosefasern in dieser Fraktion enthalten sind, die mit analytischen Methoden interferieren [112] und sich aufgrund ähnlicher physikalischer Eigenschaften wie Größe und

Dichte nur schlecht mit konventionellen Methoden separieren lassen [113]. Im Rahmen eines dreimonatigen Forschungsaufenthalts an der *eawag*, dem Wasserforschungsinstitut des ETH-Bereichs in Zürich, wurde deshalb die selektive Trennung von Cellulose und Mikroplastik mittels MSF untersucht. Analog zur Systematik dieser Arbeit sind im folgenden Kapitel zunächst die Ergebnisse aus dem Zweistoffsystem dargestellt. Die Separation aller Polymerarten sowie Cellulosefasern wird einzeln untersucht, um die entscheidenden Parameter bzw. deren geeignete Einstellungen für eine spätere selektive Trennung zu identifizieren. Die Herstellung und Eigenschaften der Polymer Referenzsysteme sind in Kapitel 3.1.3 dargestellt, die Hydrophobierung der eingesetzten Magnetit-Partikel wird in Kapitel 3.1.2 thematisiert und Kapitel 3.3.4 beschreibt die Bestimmung der Konzentrationen bzw. des Abscheidegrads mittels Gravimetrie. Die eingestellten Versuchparameter orientieren sich an den Untersuchungen der übrigen Kapitel und sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Abbildung 4.5 zeigt die experimentellen Ergebnisse.

Analog zu Kapitel 4.2.1 stehen zunächst die hydrophoben Eigenschaften der magnetischen Komponente im Vordergrund: Mit unbehandeltem, hydrophilem Magnetit zeigen sich im Allgemeinen niedrige Abscheidegrade. Lediglich Cellulose wird zu  $A_{NM} \approx 0,2$  und PVC sogar zu  $A_{NM} \approx 0,8$  separiert. Kommen die hydrophoben magnetischen Partikel zum Einsatz, sind gegensätzliche Effekte beobachtbar: Die Polymere PP, LDPE und PS werden nahezu vollständig abgetrennt, während für PET hohe Abscheidegrade von  $A_{NM} \approx 0,8$  erreicht werden. Die Abscheidegrade von Cellulose und PVC fallen hingegen deutlich niedriger aus als unter Verwendung der hydrophilen Magnetpartikel. Die beobachteten Abhängigkeiten lassen sich auf die in Tabelle 3.1 aufgeführten hydrophoben Eigenschaften der Polymere zurückführen. Dabei wird der Sonderfall PVC zunächst ausgeklammert. PP, LDPE und PS weisen Kontaktwinkel von  $\theta = 90^\circ$  und darüber auf gelten folglich als vollständig hydrophob. Dies erklärt die starke Wechselwirkung zwischen den hydrophoben Magnetpartikeln und der Polymeroberfläche, was in einer vollständigen Separation resultiert. Diese Wechselwirkung verschwindet, wenn stattdessen hydrophile Magnetpartikel zum Einsatz kommen. Auch für PET ist eine erfolgreiche Separation nur unter Verwendung hydrophober magnetischer Partikel zu erreichen. Der Abscheidegrad liegt niedriger als bei den zuvor diskutierten Polymeren, was unter Umständen auf den niedrigeren Kontaktwinkel von  $\theta \approx 77^\circ$  und eine abgeschwächte hydrophobe Wechselwirkung zurückzuführen ist. Die Resultate der FFE in Tabelle 3.1 zeigen deutlich, dass Cellulose sich bevorzugt in der wässrigen Phase anreichert und folglich als hydrophil anzusehen ist. Die Abscheidegrade fallen hier durchgängig niedrig aus, wobei eine weitere Verringerung für hydrophobes Magnetit beobachtbar ist. Letzteres ist mit einer steigenden Homo-Agglomeration der Magnetit-Partikel und einer folglich reduzierten Kollisionsfrequenz zu erklären. Ein Vergleich der gezeigten Abscheidegrade mit den Erkenntnissen aus dem Labormaßstab in Abbildungen 4.3 bzw. 4.4 erlaubt die folgenden allgemeinen

Aussagen: Hydrophobe nichtmagnetische Partikel erfordern den Einsatz von hydrophoben magnetischen Partikeln um eine hohe Separation zu erzielen. Unter Verwendung hydrophober magnetischer Partikel werden hydrophile nichtmagnetische Partikel generell schlechter separiert.



**Abbildung 4.5:** Abscheidegrad der Mikroplastik-Referenzsysteme in Abhängigkeit der verwendeten Magnetpartikel und  $I$ .

**Tabelle 4.3:** Experimentelle Parameter der Ergebnisse in Kapitel 4.2.2.

	M	$c_{v,M}$ [Vol. %]	$c_{v,NM}$ [Vol. %]	$t_A$ [min]	$pH$ [-]	$I$ [M]
Abb. 4.5	Magnetit Magnetit-C16	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	10	7	0,01 1

Ein wesentlicher Unterschied zu den Resultaten in Kapitel 4.2.1 liegt jedoch darin, dass eine Variation der Ionenstärke im Rahmen dieser Studie keinen signifikanten Einfluss auf den Abscheidegrad nimmt. Dies steht zunächst im Kontrast zu allen bisher gezeigten Ergebnissen, denn eine Erhöhung der Ionenstärke führt nach Kapitel 4.1 erwartungsgemäß zu einer Reduktion der Debye-Länge, einer Destabilisierung der Suspension und letztlich zu einem Anstieg im Abscheidegrad. Da dies hier offensichtlich nicht der Fall ist, lässt sich daraus ableiten, dass im betrachteten Parameterfeld dieser Studie die elektrostatische, vor allem aber die van der Waals Wechselwirkung keinen Einfluss auf die Agglomeration der Partikel nimmt: Die angesprochene Destabilisierung folgt aus der Reduktion der repulsiven elektrostatischen bei zeitgleich konstanter anziehender van der Waals Wechselwirkung. Auf Basis der in Kapitel 4.1 gezeigten Abhängigkeiten ist bei  $I = 1$  M keine signifikante Repulsion zu erwarten. Die Tatsache, dass dies nicht zu einem Anstieg des

Abscheidegrades führt, muss folglich in einer für das System vernachlässigbar geringen van der Waals Anziehung liegen. Die plausibelste Erklärung für dieses Phänomen findet sich in den um Größenordnungen höheren Partikeldurchmessern (siehe Abbildungen 3.2 und 3.4): Während die van der Waals Wechselwirkung nach Gleichung 2.10 proportional zum Partikeldurchmesser  $x$  steigt, nehmen Trägheitskräfte bzw. Strömungseffekte proportional zum Volumen des Partikels, d. h.  $x^3$  zu. Ein Faktor von 10 im Durchmesser erhöht folglich das Verhältnis von Trägheits- zu van der Waals Kräften bereits um Faktor 100. Dies reduziert die *collision efficiency* drastisch bzw. führt aufgrund verhältnismäßig schwacher Anziehung im primären Minimum zu einem Aufbrechen bereits gebildeter Agglomerate. Die Abhängigkeit der Partikelgröße ist ebenfalls in Gleichung 2.30 ersichtlich und wird in Kapitel 4.3 nochmals im Detail diskutiert. Umso eindrücklicher ist die Fähigkeit der hydrophoben Wechselwirkung, die nach Gleichung 2.14 ebenfalls nur proportional mit dem Partikeldurchmesser steigt, trotz stark erhöhter Trägheitseffekte dennoch eine Agglomeration zwischen Partikeln zu induzieren. Dies steht in Einklang mit der Literatur bzw. Kapitel 2.1.3: Die hydrophobe übertrifft die van der Waals Wechselwirkung je nach Stoffsystem sowohl in Reichweite als auch Stärke um mehrere Größenordnungen [114, 52], was die hier gezeigten experimentellen Erkenntnisse eindrücklich unterstreichen.

Fraglich bleibt, wieso PVC ein deutlich anderes Separationsverhalten aufweist als die restlichen Polymere. Nach Tabelle 3.1 liegt der Kontaktwinkel mit  $\theta \approx 86^\circ$  signifikant höher als für PET. Die Partikeloberfläche kann folglich als hydrophob angesehen werden. Der Unterschied zu den restlichen Polymeren liegt darin, dass PVC nicht durch Mahlung großer Beads hergestellt, sondern direkt in partikulärer Form bezogen wurde. Dies resultiert in einer geringeren Partikelgröße (siehe Abbildung 3.4). Auffällig ist die hohe Standardabweichung für  $I = 0,01$  M: Dies lässt sich durch schwach gebundene Agglomerate im sekundären Minimum interpretieren, da hieraus bereits durch geringe experimentelle Einflüsse ein Aufbruch erfolgen kann, der Schwankungen im Abscheidegrad mit sich führt. Generell unterstreicht der hohe Abscheidegrad für hydrophile Magnetpartikel jedoch, dass die van der Waals Wechselwirkungen die Trägheitskräfte übersteigen und in der Lage sind, eine Agglomeration zu induzieren. Dies kann sowohl auf die geringere Partikelgröße, aber unter Umständen auch auf eine glattere Oberfläche aufgrund des Herstellungsprozesses zurückgeführt werden. Oberflächenrauigkeiten, wie sie im Mahlprozess zu erwarten sind, sind in der Lage, die effektiven Hamaker-Konstanten von Partikeln um mehrere Größenordnungen abzusenken [115]. Die Kombination aus verstärkter van der Waals Wechselwirkung und verringerten Trägheitskräften erklärt folglich den hohen Abscheidegrad unter Verwendung hydrophiler Magnetit-Partikel. Für hydrophobe Magnetpartikel ist auf Basis des Kontaktwinkels eine mindestens identisch hohe *collision efficiency* zu erwarten, da eine zusätzliche, anziehende Wechselwirkung hinzukommt, ohne dass dies Einfluss auf die übrigen Wechselwirkungen nimmt. Der signifikante Abfall im Abscheidegrad muss demnach

auf eine reduzierte *collision frequency* zurückzuführen sein. Wie bereits angesprochen, neigen hydrophobe Magnetit-Partikel zur Homo-Agglomeration, was die Gesamtanzahl der zur Verfügung stehenden magnetischen Partikel reduziert. Gleichzeitig führt eine verringerte Partikelgröße ebenfalls zu einer geringeren Kollisionsfrequenz. Es ist anzunehmen, dass die Kombination dieser Effekte ausreicht, um den Abscheidegrad der PVC-Partikel im Vergleich zu den übrigen Polymeren abzusinken.

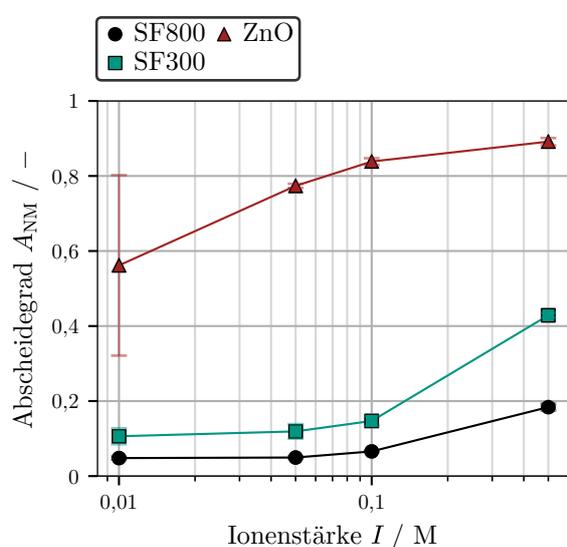
Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die hydrophobe Wechselwirkung vielfältigen Einfluss auf die Agglomerationsvorgänge während der MSF nimmt und gezielt einsetzbar ist, um den Abscheidegrad zu steuern. Die Separation von hydrophoben nichtmagnetischen Partikeln lässt sich durch Verwendung hydrophober magnetischer Partikel realisieren ohne den Abscheidegrad von hydrophiler Cellulose zu erhöhen. Hervorzuheben ist das Ausmaß dieses Effekts: Liegen die Abscheidegrade für PP, LDPE und PS für hydrophile Magnetpartikel nahe null, so lässt sich mit hydrophobem Magnetit eine nahezu vollständige Separation erzielen. Die gezeigten Resultate unterstreichen dabei auch die Stärke der hydrophoben im Vergleich zur van der Waals Wechselwirkung: Stark erhöhte Trägheitseffekte durch zunehmende Partikelgrößen verhindern eine Agglomeration auf Basis von van der Waals, während hydrophobe Wechselwirkungen dennoch in der Lage sind eine Agglomeration zu induzieren. Abschließend zeigt besonders der Sonderfall des PVC die teilweise entgegen gerichteten Abhängigkeiten der *collision efficiency* und *collision frequency* auf und verdeutlicht die Komplexität der im Prozess ablaufenden Agglomerationsprozesse. Im Hinblick auf die angestrebte selektive Trennung zwischen Cellulose und Mikroplastik machen die gezeigten Ergebnisse des Zweistoffsystems Hoffnung: Unter Einsatz hydrophober Magnetpartikel lassen sich alle betrachteten Modellstoffsysteme signifikant besser separieren als Cellulose, was eine Selektivität in Aussicht stellt, die in Kapitel 5.2 weiter untersucht wird.

### 4.3 Trennung auf Basis der Partikelgröße

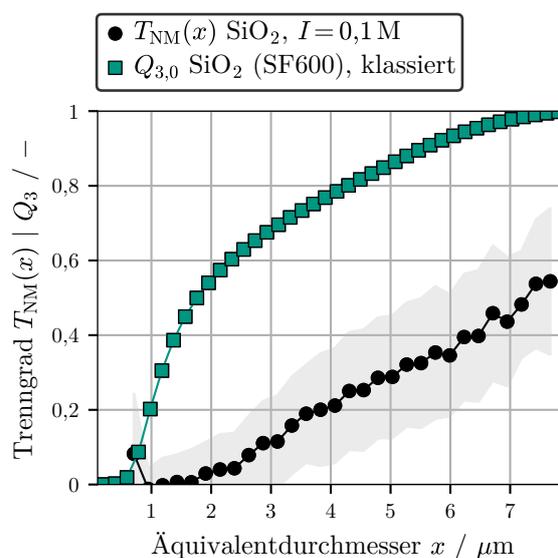
Die Partikelgröße bildet neben den Oberflächeneigenschaften das zweite Trennkriterium der mehrdimensionalen MSF. Im Folgenden werden die grundsätzlichen Abhängigkeiten im Zweistoffsystem untersucht, wobei der Einfluss der Grenzflächeneigenschaften möglichst ausgeklammert wird. Die Untersuchungen folgen dabei zwei generell unterschiedlichen Ansätzen: Zum einen erfolgt ein Vergleich der Abscheidegrade  $A_{NM}$  zweier  $\text{SiO}_2$ -Partikelsysteme unterschiedlicher PGV. Hierzu genügt eine Analyse der Gesamtkonzentrationen mittels UV-VIS Spektroskopie (siehe Kapitel 3.3.1). Im zweiten Ansatz gibt die Analyse der PGV (siehe Kapitel 3.3.2) vor und nach der Separation in einem einzelnen Experiment Aufschluss über den partikelgrößenabhängigen Trenngrad  $T_{NM}(x)$ .

Abbildung 4.6 zeigt die Ergebnisse des ersten Ansatzes, d. h. der Separation von  $\text{SiO}_2$

(SF800), SiO<sub>2</sub> (SF300) oder ZnO, jeweils unter Verwendung von SiO<sub>2</sub>-MAG als magnetisches Stoffsystem. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Analog zu den in Kapitel 4.1 präsentierten Ergebnissen wird ZnO deutlich effizienter separiert als beide SiO<sub>2</sub> Stoffsysteme. Dies ist auf die niedrigeren Zeta-Potentiale des ZnO Stoffsystems zurückzuführen, die eine Reduktion der elektrostatischen Abstoßung bewirken. Auch der positive Effekt der Ionenstärke wurde bereits in Kapitel 4.1 im Detail beleuchtet. An dieser Stelle ist besonders der Vergleich zwischen SF800 und SF300 von Bedeutung: Abbildung 4.6 zeigt, dass SF300 für alle untersuchten Ionenstärken stärker separiert wird als SF800. Der absolute Unterschied ist für niedrige Ionenstärken zwar gering, aufgrund der niedrigen Standardabweichung in den Experimenten jedoch als signifikant zu betrachten. Für  $I = 0,5$  M wird der Unterschied deutlicher und es zeigt sich eine Differenz von  $\Delta A_{NM} \approx 0,2$ . SF300 und SF800 sind Partikelsysteme aus identischem Material des selben Herstellers (siehe Tabelle A.2), die sich, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, lediglich in ihrer PGV unterscheiden. SF800 besitzt einen mittleren Durchmesser von  $x_{50,3} = 1,5 \mu\text{m}$  und ist somit deutlich kleiner als SF300 mit einem mittleren Durchmesser von  $x_{50,3} = 10,8 \mu\text{m}$ . Folglich legt Abbildung 4.6 nahe, dass eine Zunahme der Partikelgröße in einem erhöhten Abscheidegrad resultiert.



**Abbildung 4.6:** Mittels UV-VIS bestimmter Abscheidegrad in Abhängigkeit von  $I$ .



**Abbildung 4.7:** Mittels ASZ bestimmter Trenngrad und anfängliche PGV.

Diese Beobachtung wird durch den partikelgrößenbezogenen Trenngrad  $T_{NM}(x)$  in Abbildung 4.7 gestützt. Im gezeigten Experiment kommt das zuvor klassierte Stoffsystem SiO<sub>2</sub> (SF600) desselben Herstellers (siehe Tabelle A.2) zum Einsatz. Grund für die Klassierung liegt in den speziellen Anforderungen der ASZ an das zu analysierende Partikelsystem: Die vom System vorgeschlagene Drehzahl richtet sich nach der maximalen zu analysierenden Partikelgröße, da diese Partikel zuerst den Detektor erreichen. Gleichzeitig kommt

**Tabelle 4.4:** Experimentelle Parameter der Ergebnisse in Kapitel 4.3.

	M	NM	$c_{v,M}$ [Vol.-%]	$c_{v,NM}$ [Vol.-%]	$t_A$ [min]	$pH$ [-]
Abb. 4.6	SiO <sub>2</sub> -MAG	SiO <sub>2</sub> (SF800), SiO <sub>2</sub> (SF300)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	5	12
Abb. 4.6	SiO <sub>2</sub> -MAG	ZnO	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$	5	12
Abb. 4.7	SiO <sub>2</sub> -MAG	SiO <sub>2</sub> (SF600) (klassiert)	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	5	12

es beim Unterschreiten einer kritischen Drehzahl in der ASZ zu Instabilitäten im Sedimentationsverhalten, was zu einem schwankenden und unbrauchbaren Messsignal führt. In Vorversuchen korrespondierte diese Drehzahl unter Berücksichtigung der Dichte, mit SiO<sub>2</sub>-Partikeln eines Durchmessers von  $x_{50,3} \approx 10 \mu\text{m}$ . Diese Partikelgröße limitiert den Messbereich nach oben hin und zeigt, wieso SF300 mit einem mittleren Durchmesser von  $x_{50,3} = 10,8 \mu\text{m}$  nicht für eine Analyse in der ASZ geeignet ist. Eine Analyse kann erst dann erfolgen, wenn alle Partikel der vorherigen Messung durch das gesamte Flüssigkeitsvolumen der ASZ sedimentiert sind, bzw. den Detektor passiert haben. Andernfalls werden diese Partikel undefiniert vom Detektor erkannt und verfälschen das Messsignal. Die Sedimentationszeit verhält sich nach Gleichung 3.13 invers proportional zum Quadrat des Partikeldurchmessers. Dies führt zu stark ansteigenden Sedimentationszeiten der Feinfraktion eines Partikelsystems und folglich zu langen erforderlichen Wartezeiten zwischen den Experimenten. Daraus ergibt sich die untere zulässige Grenze für die Partikelgröße einer Probe, welche für das SiO<sub>2</sub> System bei der oben festgelegten Drehzahl bei etwa  $x_{50,3} \approx 0,5 \mu\text{m}$  liegt. Ein Blick auf Abbildung 3.2 macht deutlich, weshalb SF800 folglich nicht für Messungen innerhalb der ASZ geeignet ist. Das ideale Stoffsystem für die Experimente in der ASZ weist somit eine PGV im Bereich von  $0,5 \mu\text{m} < x_{50,3} < 10 \mu\text{m}$  auf. Das Stoffsystem SF600 erfüllt diese Voraussetzungen, wobei die restliche Feinfraktion durch eine Klassierung in der Laborzentrifuge 5430R der *Eppendorf AG* entfernt wurde. Die resultierende PGV wurde mittels ASZ bestimmt und ist ebenfalls in Abbildung 4.7 dargestellt.

Auch in dieser Studie zeigt sich der zuvor beobachtete Anstieg des Trenngrads mit steigender Partikelgröße. Dargestellt ist nur jeder 50. Datenpunkt und die Standardabweichung der Dreifachbestimmung ist durch den grauen Bereich gekennzeichnet. Der Fehlerbereich ist auf den ersten Blick groß, jedoch nahezu konstant über dem Partikeldurchmesser. Dies liegt daran, dass die einzelnen Messungen im Trenngrad zwar verschoben sind, jede Einzelmessung jedoch den selben, hier relevanten Anstieg des Trenngrades zeigt. Zu betonen ist, dass mit steigendem Trenngrad die Partikelkonzentration der jeweiligen Durchmesserklasse in der Probe nach der Separation  $P_E$  und folglich auch deren Extinktion sinkt.

Der zusätzliche Effekt, dass große Partikel generell eine geringere konzentrationsbezogene Extinktion aufweisen als kleine, resultiert in einem verstärkten Abfall der Extinktion für steigende Partikelgrößen. Um die daraus resultierenden Unsicherheiten zu minimieren, sind in Abbildung 4.7 lediglich Trenngrade gezeigt, die mindestens ein *signal to noise ratio* von 2 aufweisen. Die meisten Datenpunkte, besonders im mittleren Partikelgrößenbereich, übersteigen diesen Wert um ein Vielfaches. Zusätzlich wurden Vorversuche ohne Zugabe von magnetischen Partikeln unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt, welche keine Veränderung der PGV zeigten und somit einen scheinbaren Trenngrad durch Verschiebung der Partikelgrößen aufgrund von Homo-Agglomerationsvorgängen ausschließen. All diese Punkte sprechen für die Signifikanz der gezeigten Abhängigkeit des Trenngrad von der Partikelgröße. Im Rahmen dieser Studie wurden ebenfalls die Ionenstärken  $I = 0,01 \text{ M}$  und  $I = 0,05 \text{ M}$  untersucht, bei denen jedoch keine Separation zu beobachten war, weshalb an dieser Stelle keine Darstellung erfolgt.

Die Diskussion der Partikelgrößenabhängigkeit ist keineswegs trivial, da alle in Gleichung 2.20 aufgeführten Faktoren der Agglomerationskinetik betroffen sind: Einerseits führt ein steigender Partikeldurchmesser nach Gleichung 2.22 zu einer zunehmenden *collision frequency* im orthokinetischen Bereich, was auf die größeren Kollisionsradien zurückzuführen ist. Gleichzeitig resultiert eine steigende Partikelgröße bei konstanter Volumenkonzentration in einer sinkenden Partikelanzahlkonzentration, was sich wiederum negativ auf die Gesamtanzahl der Agglomerationsereignisse pro Zeitschritt auswirkt. Die Berechnung der *collision efficiency* erfordert für den konvektiven Transport die Betrachtung der Partikeltrajektorien, die auf Basis der Wechselwirkungen zu einer Agglomeration führen (siehe Kapitel 2.3.1). Alle in Kapitel 2.1 aufgeführten Wechselwirkungsenergien steigen proportional zum Durchmesser der Partikel  $x$ , was sowohl zu verstärkten abstoßenden aber auch anziehenden Kräften führt. Gleichzeitig nehmen jedoch ebenfalls Trägheitskräfte bzw. Strömungseffekte mit steigender Partikelgröße zu, die einer Agglomeration entgegenwirken. Da es sich hierbei im Allgemeinen um Volumenkräfte handelt, ist die Abhängigkeit proportional zu  $x^3$ , weshalb für große Partikel Trägheitseffekte die Partikel-Partikel Wechselwirkungen überwiegen. Dieser Effekt wird bereits eindrucksvoll in der anwendungsorientierten Studie zu Mikroplastik in Kapitel 4.2.2 gezeigt, in der eine starke Zunahme der Partikelgröße in einer Unabhängigkeit von elektrostatischen Parametern resultiert. Das Zusammenspiel dieser Effekte führt generell zu einer Reduktion der *collision efficiency* bei zunehmenden Partikelgrößen, wie es auch in Gleichung 2.30 durch den Nenner des Korrekturfaktors berücksichtigt ist. In Gleichung 2.30 ist zusätzlich die Abhängigkeit vom Partikelgrößenverhältnis  $r_1/r_2$  ersichtlich: Für unterschiedlich große Partikel sinkt die Wahrscheinlichkeit einer Agglomeration aufgrund von Umströmungsphänomenen ab. Da die verwendeten magnetischen Partikel monodispers und signifikant kleiner sind als das  $\text{SiO}_2$  Stoffsystem, sinkt dieses Partikelgrößenverhältnis mit zunehmender Größe der

nichtmagnetischen Partikel und führt nach Gleichung 2.30 zu einer reduzierten *collision efficiency*. Letztlich ergibt sich aus dem Zusammenspiel all dieser Einflüsse, ob die Agglomerationsrate und damit der Trenngrad mit steigender Partikelgröße zu- oder abnimmt. Unwahrscheinlich ist hingegen der Fall, dass sich alle Effekte exakt gegenseitig aufheben und der Trenngrad somit keine Abhängigkeit von der Partikelgröße zeigt. Da die Gewichtung zwischen *collision efficiency* und *collision frequency*, wie bereits mehrfach angesprochen, stark vom jeweiligen System bzw. den eingestellten Parametern abhängt, ist eine allgemeine Aussage darüber, wie sich der Trenngrad der MSF mit steigender Partikelgröße verhält, nicht zulässig. Im hier betrachteten Parameterfeld überwiegt der positive Effekt auf die *collision frequency* jedoch den negativen Effekt auf die *collision efficiency* und die Partikelanzahlkonzentrationen, weshalb eine Zunahme des Trenngrads mit steigender Partikelgröße zu beobachten ist.

## 4.4 Fazit: Grenzflächen- und Größenabhängigkeit

Die in Kapitel 4 vorgestellten experimentellen Erkenntnisse zeigen, dass der Trennerfolg während der MSF sowohl von den Grenzflächeneigenschaften als auch der Partikelgröße der Agglomerationspartner abhängt. Die Untersuchungen zur ladungsbasierten Trennung in Kapitel 4.1 arbeiten besonders die Relevanz von Ionenstärke und *pH*-Wert heraus: Für hohe *pH*-Werte sind die untersuchten Partikelsysteme stark negativ geladen, was zu einer abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkung führt und einer Agglomeration entgegenwirkt. Durch eine Erhöhung der Ionenstärke kann die Debye-Länge und damit die Reichweite der Elektrostatik gesenkt und folglich eine Separation induziert werden. Nähern sich die *pH*-Werte dem isoelektrischen Punkt bzw. sind die Zeta-Potentiale wie im Fall des ZnO niedriger, so senkt dies die Höhe der zu überwindenden Energiebarriere und fördert eine Abscheidung im Prozess. Hydrophobe Wechselwirkungen stehen im Fokus der in Kapitel 4.2 gezeigten Studien. Erste Experimente im Labormaßstab unter Verwendung von Partikelsystemen mit definiert hydrophobierten Oberflächen zeigen, dass eine Separation von hydrophoben nichtmagnetischen Partikeln durch den Einsatz von hydrophoben magnetischen Partikeln induziert werden kann (siehe Kapitel 4.2.1). Besonders die Tatsache, dass der Abscheidegrad für hydrophile nichtmagnetische Partikel dadurch kaum beeinflusst wird, ist für eine spätere selektive Trennung entscheidend. Die anwendungsorientierte Studie zu selektiven Trennung von Mikroplastik in Kapitel 4.2.2 bestätigt diese Beobachtungen. Hier ist besonders die Stärke der hydrophoben Wechselwirkung hervorzuheben, die trotz erhöhter Trägheitseffekte aufgrund hoher Partikeldurchmesser dennoch in der Lage ist, eine Agglomeration zu induzieren. Abschließend zeigt Kapitel 4.3, dass der Trenngrad im untersuchten Parameterbereich mit steigender Partikelgröße zunimmt. Eine tiefgehende Diskussion legt offen, dass sich diese Abhängigkeit aus einem vielschichti-

gen Zusammenspiel teilweise entgegen gerichteter Effekte ergibt. Zusammenfassend bildet Kapitel 4 die Grundlage für eine gezielte Anwendung der MSF, da eine Vielzahl an relevanten Parametern, Effekten und Abhängigkeiten experimentell identifiziert, aber auch auf Basis der grundlegenden Agglomerationstheorie diskutiert werden. Die hier vorgestellten Resultate schaffen ebenfalls die Basis für Untersuchungen zur Selektivität und mehrdimensionalen Trennung mittels MSF, die im folgenden Kapitel ausgeführt sind.

# Kapitel 5

## Selektive und mehrdimensionale Trennung mittels MSF

In diesem Kapitel erfolgt der Übertrag der in Kapitel 4 vorgestellten Erkenntnisse vom Zwei- ins Dreistoffsystem. Folglich wird nicht mehr nur die Abscheidung eines nichtmagnetischen Stoffsystems quantifiziert, sondern vielmehr steht die Frage im Vordergrund, wie selektiv sich die MSF umsetzen lässt. Die hierzu durchgeführten Untersuchungen orientieren sich in ihrer Struktur an Kapitel 4: Zunächst wird in Kapitel 5.1 die Selektivität auf Basis der Oberflächenladung näher beleuchtet. Anschließend betrachtet in Kapitel 5.2 erneut die hydrophobe Wechselwirkung bzw. deren Eignung für eine selektive Trennung. Abschließend erfolgt die Kombination aller zu diesem Zeitpunkt gewonnenen Erkenntnisse und die erstmalige Realisierung einer mehrdimensionalen Trennung mittels MSF in Kapitel 5.3.

### 5.1 Selektivität auf Basis der Oberflächenladung

Zunächst eine kurze Rekapitulation der Erkenntnisse aus Kapitel 4.1: Abbildung 4.2 bzw. deren Diskussion legt dar, dass ZnO aufgrund des niedrigeren Zeta-Potentials bei sonst gleichen Parametern signifikant besser separiert wird als SiO<sub>2</sub>. Als Grund hierfür sind die reduzierten repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen anzuführen. In Erweiterung dieser Erkenntnisse erfolgt in diesem Kapitel die Untersuchung der Selektivität im Mehrstoffsystem [SiO<sub>2</sub>-MAG | SiO<sub>2</sub> (SF800) | ZnO]. Die zentrale Fragestellung liegt darin, ob die unterschiedlichen Separationseigenschaften auch im Dreistoffsystem beobachtbar sind und ZnO folglich selektiv von SiO<sub>2</sub> zu separieren ist. Näheres zur Analytik im Mehrkomponentensystem ist in Kapitel 3.3.3 ausgeführt.

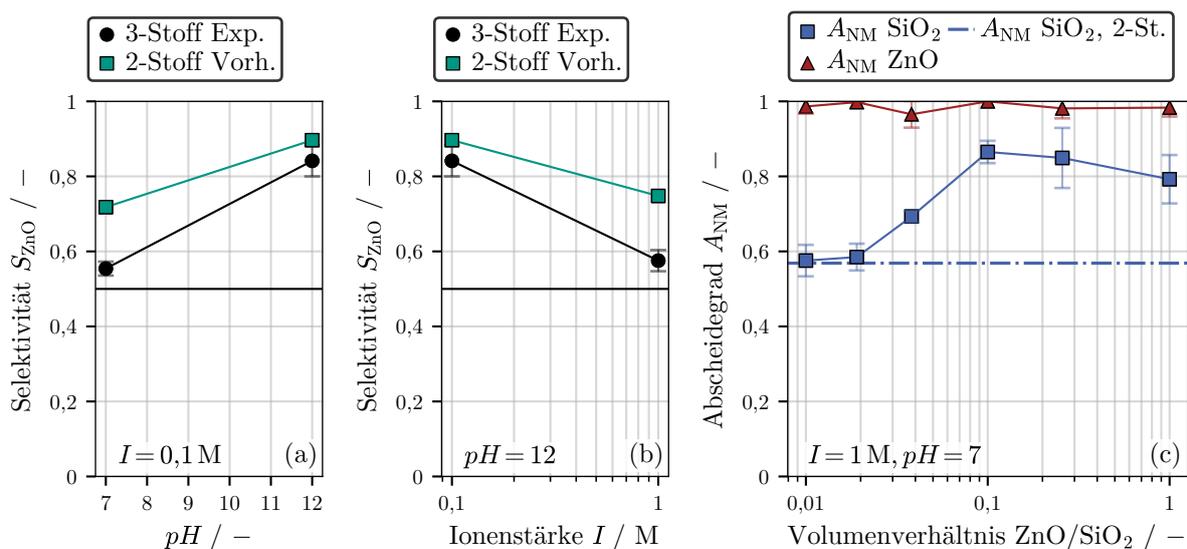
In den Diagrammteilen (a) und (b) der linken Hälfte von Abbildung 5.1 sind die experimentell bestimmten Daten der Selektivität bezüglich ZnO  $S_{\text{ZnO}}$  für unterschiedliche Ein-

stellungen von  $pH$  und  $I$  aufgetragen. Tabelle 5.1 führt die übrigen Prozessparameter auf. Die Definition der Selektivität ist in Gleichung 3.6 gegeben und wird 1 für den Fall, dass kein  $\text{SiO}_2$  bzw. 0,5 für den Fall dass  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  identisch abgeschieden werden. Eine Selektivität unter 0,5 bedeutet eine verstärkte Separation von  $\text{SiO}_2$  und war im Rahmen dieser Studie nicht zu beobachten. Zusätzlich zur experimentell bestimmten Selektivität aus dem Dreistoffsystem sind Vorhersagen der Selektivität auf Basis des Zweistoffsystems dargestellt. Diese basieren auf den in Abbildung 4.2 gezeigten Abscheidegraden und der Annahme, dass diese ins Dreistoffsystem übertragbar sind, d. h.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  identisch zu Abbildung 4.2 separiert werden. Der in beiden Diagrammteilen enthaltene Datenpunkt  $I = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH = 12$  weist eine experimentelle Selektivität von  $S_{\text{ZnO}} > 0,8$  auf und belegt, dass in der Tat eine selektive Trennung zwischen  $\text{ZnO}$  und  $\text{SiO}_2$  erfolgt. Nach Gleichung 3.6 bedeutet dies, dass der Abscheidegrad von  $\text{ZnO}$  um mehr als Faktor 4 höher ist als der des  $\text{SiO}_2$ . Eine Reduktion des  $pH$ -Werts auf  $pH = 7$  führt, wie in Diagrammteil (a) dargestellt, zu einer drastischen Abnahme der Selektivität. Gleiches gilt für die in Teil (b) dargestellte Erhöhung der Ionenstärke auf  $I = 1 \text{ M}$ . Hier wird lediglich eine Selektivität von  $S_{\text{ZnO}} < 0,6$  erzielt, was bedeutet, dass  $\text{ZnO}$  und  $\text{SiO}_2$  ähnliche Abscheidegrade aufweisen. Beide Effekte sind auf Basis von Abbildung 4.2 in Kapitel 4.1 zu erwarten: Sowohl eine Reduktion des  $pH$  Werts als auch einer Erhöhung der Ionenstärke wirken sich nicht signifikant auf den Abscheidegrad der  $\text{ZnO}$ -Partikel aus, da diese für alle hier gezeigten Parametereinstellungen nahezu vollständig separiert werden. Beide angesprochenen Veränderungen führen jedoch zu einer Zunahme des Abscheidegrads von  $\text{SiO}_2$  aufgrund der reduzierten Reichweite und Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung und der damit einhergehenden, zunehmenden Agglomerationsneigung. Steigt der Abscheidegrad von  $\text{SiO}_2$ , während der des  $\text{ZnO}$  konstant bleibt, so folgt daraus der beobachtete negative Trend der Selektivität.

**Tabelle 5.1:** Experimentelle Parameter der Ergebnisse in Kapitel 5.1.

	$c_{v,M}$ [Vol. %]	$c_{v,\text{SiO}_2}$ [Vol. %]	$c_{v,\text{ZnO}}$ [Vol. %]	$t_A$ [min]
Abb. 5.1 (a), (b)	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	10
Abb. 5.1 (c)	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	var.	10

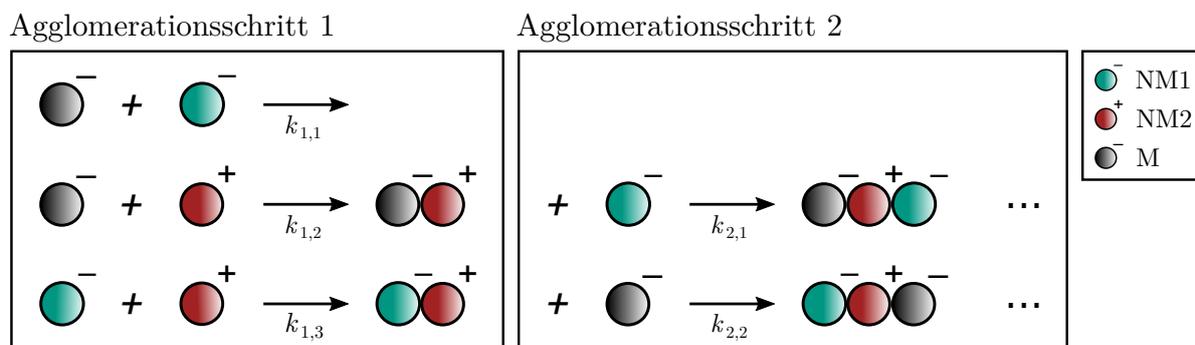
Ein Vergleich zu den Zahlenwerten des Zweistoffsystems zeigt jedoch, dass die Selektivität im Dreistoffsystem konsistent unterhalb der erwarteten Selektivität liegt. Dies bedeutet konkret, dass  $\text{SiO}_2$  im Dreistoffsystem zu einem höheren Anteil separiert wird als im Zweistoffsystem. Ein Vergleich zu Tabelle 4.1 zeigt weiterhin, dass im Dreistoffversuch identische Volumenkonzentrationen eingesetzt werden. Aufgrund der zusätzlichen nicht-magnetischen Komponente verringert dies das gesamte Volumenverhältnis zwischen magnetischen und nichtmagnetischen Partikeln. Falls relevant, sollte dies zu einer Reduktion



**Abbildung 5.1:** Selektive Trennung auf Basis der Oberflächenladung.  $S_{\text{ZnO}}$  in Abhängigkeit von  $pH$  (a) und  $I$  (b). (c) Abscheidegrade von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  in Abhängigkeit von deren Volumenverhältnis.

des Abscheidegrads von  $\text{SiO}_2$  führen und kann somit als Erklärung für die Beobachtung ausgeschlossen werden. Die Differenz zwischen Zwei- und Dreistoffsystem ist für die Einstellung  $I = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH = 12$  gering, nimmt jedoch zu, sobald entweder der  $pH$ -Wert gesenkt oder die Ionenstärke erhöht wird. Da sonst gleiche Versuchsparameter herrschen, muss diese Diskrepanz auf eine Wechselwirkung zwischen den  $\text{ZnO}$ - und  $\text{SiO}_2$ -Partikeln zurückzuführen sein, die den Abscheidegrad von  $\text{SiO}_2$  erhöht und folglich die Selektivität senkt. Eine detaillierte Betrachtung der möglichen Agglomerationsvorgänge ist in Abbildung 5.2 visualisiert und liefert die Erklärung des Phänomens. Im gezeigten Beispiel wird angenommen, dass die beiden nichtmagnetischen Stoffsysteme NM1 und NM2 unterschiedliche Ladung aufweisen, während NM1 und M gleich geladen sind. Bezogen auf das durchgeführte Experiment repräsentiert NM1 folglich das  $\text{SiO}_2$ -Partikelsystem, das aufgrund gleichgerichteter Ladung schlecht separiert wird, während NM2 stellvertretend für  $\text{ZnO}$  zu betrachten ist.  $\text{ZnO}$  ist nach Abbildung 3.1 zwar nicht entgegen gerichtet geladen, jedoch liegt das Zeta-Potential deutlich niedriger, was zu der beobachteten Agglomerationsneigung mit den magnetischen Partikeln und einem hohen Abscheidegrad führt. Zu Beginn des Experiments liegen nur Primärpartikel vor, weshalb im gezeigten Agglomerationsschritt 1 NM2 mit M agglomeriert, während NM1 dies aufgrund der Elektrostatik nicht tut. Für die dargestellten Agglomerationsraten gilt folglich  $k_{1,1} = 0$  bzw.  $k_{1,2} > 0$ . Im Dreistoffsystem ist selbstverständlich auch eine Interaktion zwischen NM1 und NM2 möglich, was auf Basis der getroffenen Annahmen bezüglich Oberflächenladung ebenfalls zu einer Agglomeration führt ( $k_{1,3} > 0$ ). Die so gebildeten Hetero-Agglomerate enthalten kein magnetisches Material, werden folglich nicht separiert und sind deshalb auch nicht direkt für ein Absinken der Selektivität verantwortlich. Sie weisen jedoch eine heterogene

Oberfläche auf, die sowohl negativ als auch positiv geladene Bereiche enthält. Aus diesem Grund ist es in späteren Agglomerationschritten möglich und auch zu erwarten, dass es, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, ebenfalls zu Bildung von Dreistoffagglomeraten kommt. Diese Hetero-Agglomerate werden aufgrund des enthaltenen magnetischen Materials separiert, weshalb im gezeigten Beispiel auch NM1-Partikel abgeschieden werden, obwohl diese keine direkte Agglomeration mit M eingehen. Anschaulich formuliert wird NM1 über die Agglomeration mit NM2 an magnetische Partikel gebunden und aus der Suspension abgetrennt. Im übertragenen Sinn agiert NM2 folglich als eine Art Flockungsmittel für NM1 und M. Dieser Effekt ist auch im Experiment zu erwarten: Da  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ -MAG ähnliche Zeta-Potentiale aufweisen und  $\text{SiO}_2$ -MAG bekannterweise mit ZnO agglomeriert, ist auch eine Agglomeration zwischen  $\text{SiO}_2$  und ZnO wahrscheinlich. Dies führt nach Abbildung 5.2 zur beobachteten, erhöhten Abscheidung der  $\text{SiO}_2$ -Partikel und folglich zur niedrigeren Selektivität gegenüber der Vorhersage des Zweistoffsystems.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung zum Selektivitätsverlust bei ladungsbasierter Trennung.

Um diese Theorie experimentell zu prüfen, wurde eine weitere Versuchsreihe unter Variation der Volumenkonzentration der ZnO-Partikel  $c_{v,\text{ZnO}}$  bzw. des Volumenverhältnis zwischen ZnO und  $\text{SiO}_2$ , durchgeführt. Die Konzentration der  $\text{SiO}_2$ -Partikel  $c_{v,\text{SiO}_2}$  bleibt dabei nach Tabelle 5.1 konstant. Die Ergebnisse sind in Diagrammabschnitt (c) in der rechten Hälfte von Abbildung 5.1 dargestellt. Wie zu erwarten, erfolgt eine vollständige Separation von ZnO. Ausgehend von einem Volumenverhältnis von 1 ist der Abscheidegrad der  $\text{SiO}_2$ -Partikel für sinkende ZnO Konzentrationen zunächst konstant, sinkt jedoch ab einem Volumenverhältnis von 0,1 signifikant ab. Hervorzuheben ist, dass sich der  $\text{SiO}_2$  Abscheidegrad für geringste Mengen ZnO dem beobachteten Abscheidegrad aus dem Zweistoffsystem (siehe Abbildung 4.2) annähert, der durch die horizontale Linie dargestellt ist. Dies belegt eindeutig, dass der gemessene Selektivitätsverlust im Dreistoffsystem auf eine Hetero-Agglomeration zwischen den nichtmagnetischen Partikeln zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist für eine selektive Trennung zwar unerwünscht, kann jedoch in anderen Anwendungen von Nutzen sein: Abbildung 5.2 zeigt, dass der Abscheidegrad eines Stoffsystems, das von Natur aus keine, bzw. wenig Hetero-Agglomerationsvorgänge mit

den magnetischen Partikeln eingeht, bereits durch Zugabe geringer Mengen entgegengesetzt, bzw. ungeladener Partikel signifikant gesteigert werden kann. Stellt die Zielgröße in Klärungsanwendungen z. B. eine von  $\text{SiO}_2$  gereinigte Flüssigphase dar, so lässt sich das Prozessergebnis durch Zugabe von ZnO-Partikeln verbessern. Unter Umständen kann eine solche Zugabe die Anpassung der Suspensionsparameter  $pH$  und  $I$  überflüssig machen, was oftmals eine Rahmenbedingung bei der Klärung darstellt.

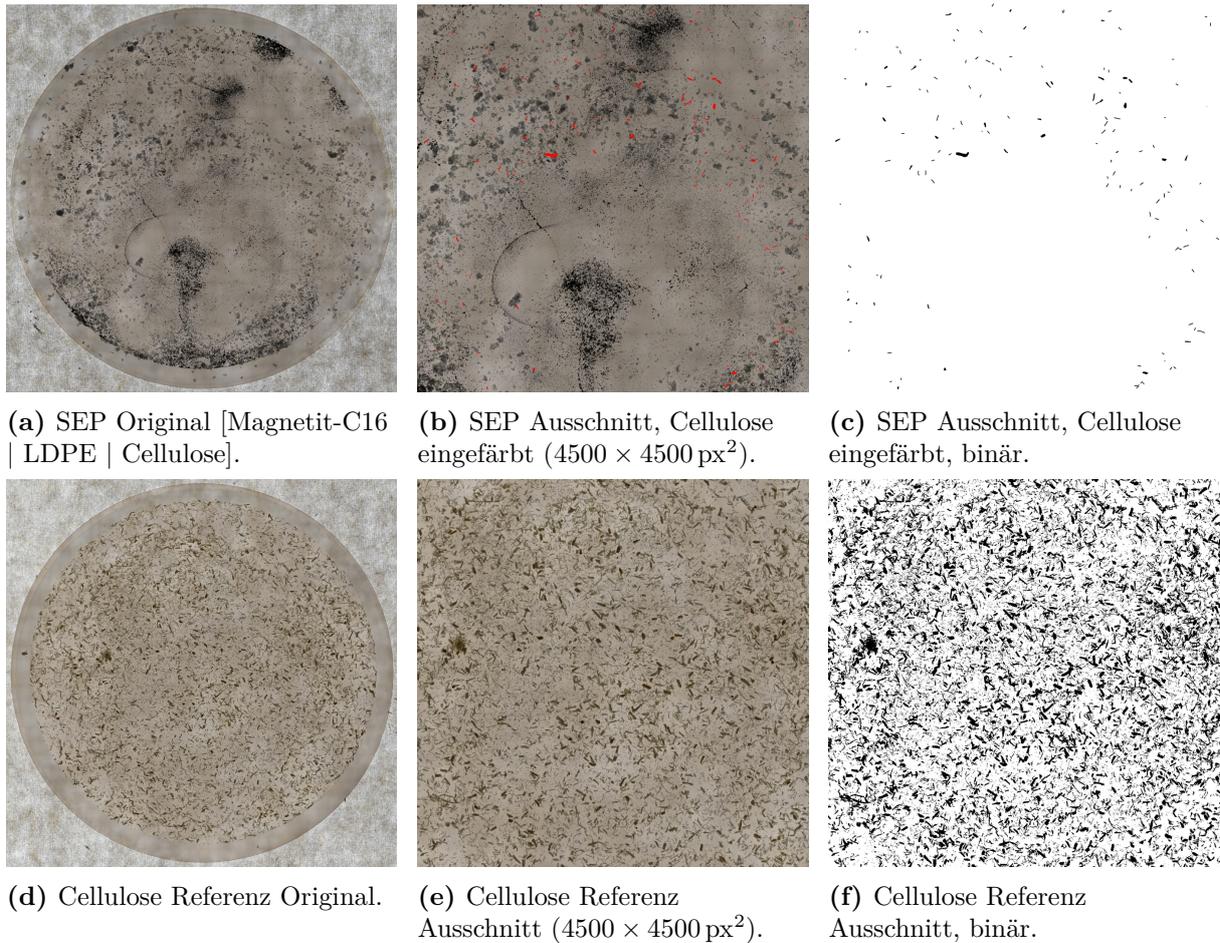
## 5.2 Selektivität auf Basis hydrophober Wechselwirkungen

Die Erkenntnisse aus Kapitel 5.1 zeigen, dass Hetero-Agglomerationsprozesse zwischen nichtmagnetischen Partikeln zu einem Selektivitätsverlust im Mehrstoffsystem führen. Unter Einsatz der Oberflächenladung als Trennmerkmal lässt sich dieser Effekt durch die Wahl geeigneter Suspensionsparameter zwar abschwächen, jedoch niemals ganz verhindern, denn die Agglomeration wird durch eine *Unähnlichkeit* im Separationskriterium induziert. Sind M und NM1 unterschiedlich geladen, so findet eine Agglomeration statt. Gleichzeitig soll NM2 selektiv aus den Agglomeraten ausgeschlossen werden, weshalb M und NM2 eine ähnliche Oberflächenladung aufweisen müssen. Daraus resultiert jedoch, dass eine Affinität zwischen NM1 und NM2 nicht ausgeschlossen werden kann, da auch NM1 und NM2 sich in ihrer Ladung unterscheiden. Im Folgenden steht die selektive Trennung auf Basis der in Kapitel 4.2 diskutierten Hydrophobizität im Fokus. Der entscheidende Unterschied besteht darin, dass diese auf einer *Ähnlichkeit* der Oberfläche beruht. Eine Affinität kommt aufgrund ähnlicher, bzw. in diesem Fall hydrophober Grenzflächeneigenschaften zu Stande, weshalb hier eine Agglomerationsneigung zwischen M und NM1 nicht direkt auch eine Agglomeration zwischen NM1 und NM2 zur Folge hat. Diese Annahme gilt es zu überprüfen, bzw. zu zeigen, dass hydrophobe Wechselwirkungen in der Tat nur zwischen zwei hydrophoben und nicht auch zwischen einer hydrophoben und einer hydrophilen Oberfläche in der Lage sind, eine verstärkte Agglomeration zu induzieren. Die experimentellen Untersuchungen dieses Kapitels sind die Fortführung der in Kapitel 4.2.2 präsentierten, anwendungsorientierten Studie zu Separation von Mikroplastik. Die Motivation besteht darin, hydrophobe Mikroplastik-Partikel selektiv von hydrophiler Cellulose zu separieren, um somit die quantitative Analytik von Mikroplastik im Klärschlamm umsetzbar zu machen. Die in Kapitel 4.2.1 gezeigten Experimente im Labormaßstab lassen sich zwar grundsätzlich ebenfalls ins Dreistoffsystem übertragen, jedoch stand im Rahmen dieser Arbeit keine Analytik mit hinreichender Genauigkeit zur Verfügung, um die Separation zwischen funktionalisierten, hydrophoben und hydrophilen unfunktionalisierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln zu quantifizieren.

Wie bereits in Kapitel 3.3.4 ausgeführt, ist eine Analytik mittels UV-VIS Spektroskopie

aufgrund der großen Partikeldurchmesser und den daraus folgenden Sedimentationseffekten nicht durchführbar. Gleichzeitig reicht die bisher verwendete, gravimetrische Analyse allein nicht aus, um die Zusammensetzung der separierten Fraktion und damit die Selektivität des Prozesses zu beurteilen. Es ist eine Schließbedingung erforderlich, um die separierte Masse zwischen dem jeweils eingesetzten Polymer und der Cellulose aufzuteilen. Voruntersuchungen mit hydrophoben Magnetit-Partikeln deuteten darauf hin, dass Cellulose im Dreistoffsystem nur vernachlässigbar gering separiert wird, was dem aus Abbildung 4.5 bekannten Verhalten entspricht. Um dies zu überprüfen, wird für jedes durchgeführte Dreistoffexperiment eine separierte Probe zunächst im Ultraschallbad in 1-Octanol für 5 min dispergiert. Das Octanol trägt aufgrund seiner unpolaren Eigenschaften dazu bei, auch Agglomerate aus hydrophoben Partikeln aufzubrechen. Anschließend wird die Probe auf eine Membran mit Durchmesser 47 mm und Porengröße  $0,2 \mu\text{m}$  des Herstellers *Whatman* filtriert und bei  $40^\circ \text{C}$  getrocknet, bis sich eine konstante Masse einstellt. Um die Zusammensetzung der Probe zu analysieren, werden Aufnahmen dieser Membranen mit dem Lichtmikroskop *Eclipse Ni* des Herstellers *Nikon Co.* angefertigt. Ein automatischer Mikroskoptisch realisiert dabei die Probenverschiebung, was in einer hochaufgelösten Darstellung der gesamten Membranfläche resultiert. Zentriertes Zuschneiden auf eine repräsentative Fläche von  $4500 \times 4500 \text{ px}^2$  gewährleistet die Vergleichbarkeit der Bilddaten. Anschließend werden die Cellulosefasern in den Bildern der abgetrennten Fraktion manuell eingefärbt, wodurch sich Binärbilder der isolierten Cellulosefasern generieren lassen. Cellulose ist aufgrund ihrer charakteristischen, faserartigen Form und einer leichten Farbverschiebung einfach von den Polymerpartikeln in der separierten Probe zu unterscheiden. Die Einfärbung erfolgt manuell, da lediglich eine geringe Probenmenge vorliegt und automatisierte Algorithmen zur Partikelerkennung einer aufwendigen Validierung bedürfen. Die Binärbilder werden daraufhin mit der Open Source Software *Fiji* [116] analysiert, um die gesamte Pixelfläche der Cellulosefasern zu bestimmen. Als Referenz durchläuft eine zu den Dreistoffversuchen identische Menge Cellulose die selben Schritte. Da diese Probe nur Cellulosefasern enthält, ist ein manuelles Einfärben überflüssig. Das Bild wird über einen Schwellenwert direkt binarisiert und die gesamte Pixelfläche der Cellulosefasern bestimmt. Eine Visualisierung der durchgeführten Schritte zur Bildanalyse ist sowohl für die separierte Probe im Stoffsystem [Magnetit-C16 | LDPE | Cellulose] als auch für die angesprochene Cellulose Referenz in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Bilddaten aller Proben, deren Ausschnitte sowie die Aufnahmen mit eingefärbter Cellulose finden sich in Abbildung B.2 in Anhang B.

Aus dem Vergleich zwischen separierter Probe und Cellulose Referenz ergibt sich eine quantitative Abschätzung zum Abscheidegrad der Cellulose. Um den Einfluss der Binarisierung aufzuzeigen, erfolgt die Auswertung mit zwei Cellulose Referenzen, die ausgehend von der selben Aufnahme mit unterschiedlichem Schwellenwert binarisiert wurden. Die



**Abbildung 5.3:** Workflow zur Bildauswertung der Dreistoffversuche mittels *Fiji*.

Schwellenwerte bzw. die daraus abgeleiteten Referenzen dienen als Minimal- bzw. Maximalabschätzung für die Pixelfläche und damit auch den Abscheidegrad. Tabelle 5.2 stellt die Ergebnisse dieser Analyse dar. Es zeigen sich Abscheidegrade im Bereich von  $A_{\text{Cel}} = 0,023$  für PVC und  $A_{\text{Cel}} = 0,0037$  für PS. Ein Vergleich zu Abbildung 4.5 in Kapitel 4.2.2 macht deutlich, dass die so bestimmten Abscheidegrade unterhalb dem Resultat des Zweistoffsystems ( $A_{\text{Cel}} \approx 0,06$ ) liegen. Auch ein Blick auf die Binärbilder in Abbildung 5.3 legt nahe, dass nur ein vernachlässigbarer Anteil der Cellulose separiert wird. Aus diesem Grund wird als Schließbedingung zur Auswertung der gravimetrischen Daten angenommen, dass der Abscheidegrad der Cellulose im Dreistoffsystem dem des Zweistoffsystems entspricht, d. h.  $A_{\text{Cel},2\text{-Stoff}} = A_{\text{Cel},3\text{-Stoff}}$ . Auf Basis der Zahlenwerte in Tabelle 5.2 ist dies als konservative Annahme bezüglich der Selektivität zu bewerten. Selbstverständlich führen individuelle Fehler beim Einfärben, überlappende Cellulosefasern und dreidimensionale Forminhomogenitäten zu Fehlern in den Zahlenwerten der dargestellten Abscheidegrade. Aus diesem Grund wird diese konservative Annahme für den Abscheidegrad der direkten Verwendung der Zahlenwerte aus Tabelle 5.2 vorgezogen.

In Dreistoffexperimenten sind mehr Einzelwägungen erforderlich, was zu einem erhöhten

**Tabelle 5.2:** Ergebnisse der quantitativen Bildauswertung.

Referenz	Abscheidegrad Cellulose 3-Stoffsystem $A_{\text{Cel},3\text{-Stoff}} [-]$				
	PET	PP	LDPE	PVC	PS
Cellulose 1	0,0085	0,0038	0,0058	0,012	0,0037
Cellulose 2	0,016	0,0072	0,011	0,023	0,0069

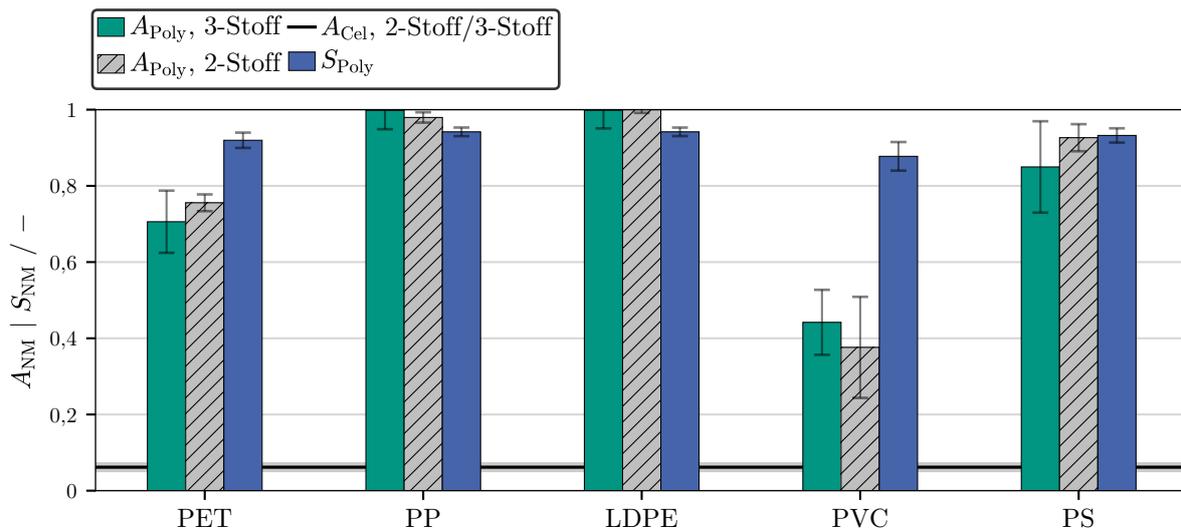
Gesamtfehler der gravimetrischen Analytik führt. Aus diesem Grund wird ebenfalls die abgetrennte Fraktion wiedergewonnen und deren Masse bestimmt, um eventuelle Partikelverluste während der Separation zu berücksichtigen. Unter der Annahme, dass der gemessene Partikelverlust  $\Delta m$  zu gleichen Teilen auf die separierte (SEP) und nicht separierte (E) Fraktion entfällt und dass Cellulose identisch zum Zweistoffsystem separiert wird ( $A_{\text{Cel},2\text{-Stoff}} = A_{\text{Cel},3\text{-Stoff}}$ ), ergibt sich der Abscheidegrad des Polymersystems nach Gleichung 5.1.

$$A_{\text{Poly},3\text{-Stoff}} = \left( 1 - \frac{m_{\text{E}} - \frac{\Delta m}{2} - m_{\text{Cel},0} (1 - A_{\text{Cel},2\text{-Stoff}})}{m_{\text{Poly},0}} \right) \quad (5.1)$$

$$\Delta m = m_{\text{E}} + m_{\text{SEP}} - m_{\text{Poly},0} - m_{\text{M},0} - m_{\text{Cel},0}$$

Die Ergebnisse der Dreistoffversuche sind in Abbildung 5.4 zusammen mit den jeweiligen Ergebnissen der Zweistoffversuche aus Abbildung 4.5 dargestellt und eine Zusammenfassung der experimentellen Parameter findet sich in Tabelle 5.3. Abbildung 5.4 macht deutlich, dass die Abscheidegrade der Polymere im Dreistoffsystem nahezu identisch zu den Abscheidegraden des Zweistoffsystems sind. Erneut ist eine nahezu vollständige Separation von PP, LDPE und PS ersichtlich, während PET noch immer zu  $A_{\text{PET}} > 0,7$ , PVC hingegen lediglich zu  $A_{\text{PVC}} \approx 0,4$  abgetrennt werden. Es ist zu betonen, dass die gezeigten Zahlenwerte auf der Annahme bezüglich des Abscheidegrads der Cellulose beruhen. Deren oben ausgeführte Validierung mittels Bildanalyse stellt für sich selbst genommen bereits einen entscheidenden Erkenntnisgewinn dar: Cellulose wird im Dreistoffsystem unverändert schlecht separiert, was sich auch in den dargestellten Selektivitäten widerspiegelt. Selbst PVC, das unter allen Polymeren den niedrigsten Abscheidegrad aufweist, wird dennoch hoch selektiv mit  $S_{\text{PVC}} > 0,85$  abgetrennt. Die übrigen Polymere weisen Selektivitäten von über  $S_{\text{Poly}} > 0,9$  auf. Dies unterstreicht, dass für eine selektive Trennung eine hohe bzw. nahezu vollständige Abscheidung des Zielsystems weniger relevant ist, als niedrige Abscheidegrade der unerwünschten Partikelsysteme. Im Fall des PVC bedeuten die gezeigten Zahlenwerte konkret, dass zwar lediglich 40% der eingesetzten PVC Masse abgetrennt wird, diese jedoch eine hohe Reinheit, d. h. wenig Verunreinigung

mit Cellulose aufweist. Es ist denkbar, den Abscheidegrad über eine längere Prozesszeit oder einen erneuten Separationsschritt zu erhöhen, während die Selektivität davon nur wenig beeinflusst wird. Besonders der Nachweis einer schlechten Separation von Cellulose legt die Unterschiede zu der in Kapitel 5.1 diskutierten ladungsbasierten Selektivität offen: Durch den Einsatz von hydrophoben Wechselwirkungen als Trennmerkmal kann die Agglomeration zwischen den nichtmagnetischen Partikeln, d. h. zwischen Cellulose und Mikroplastik verringert bzw. verhindert werden. Die Daten sprechen somit gegen eine hydrophobe Wechselwirkung zwischen einer hydrophilen und hydrophoben Partikeloberfläche. Dies resultiert in signifikant höheren Selektivitäten, die gleichzeitig wenig von den Suspensionsparametern beeinflusst werden. Abbildung 5.4 unterstreicht eindrucksvoll das Potential der MSF in der angestrebten Anwendung, aber auch im Bezug auf andere Problemstellungen: Ein Gemisch aus Cellulose und Mikroplastik kann mit hoher Selektivität in eine Cellulose-freie und eine Cellulose-haltige Fraktion aufgetrennt werden. Allgemein präsentiert sich die hydrophobe Wechselwirkung somit als geeignetes Trennmerkmal, besonders wenn Selektivität im Fokus steht.



**Abbildung 5.4:** Abscheidegrad und Selektivität der Mikroplastik Modellsysteme sowie der Cellulose. Dargestellt sind die Daten des Dreistoff- aber auch Zweistoffversuchs (siehe Abbildung 4.5).

**Tabelle 5.3:** Experimentelle Parameter der Ergebnisse in Kapitel 5.2.

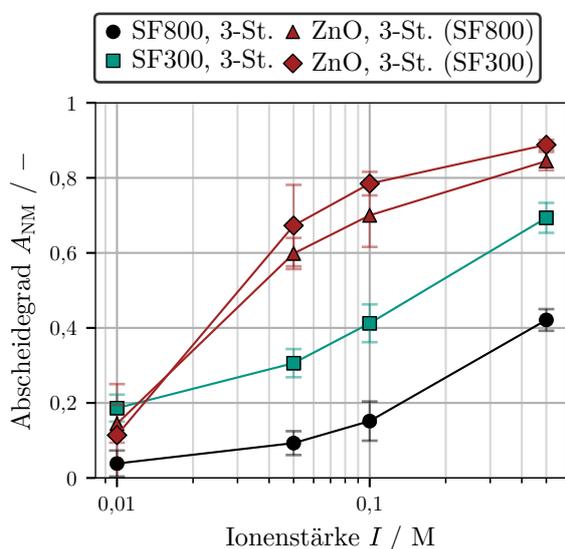
M	$c_{v,M}$ [Vol.%]	$c_{v,Cel}$ [Vol.%]	$c_{v,Poly}$ [Vol.%]	$t_A$ [min]	$I$ [M]
Abb. 5.4 Magnetit-C16	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	10	0,01

## 5.3 Mehrdimensionale Trennung mittels MSF

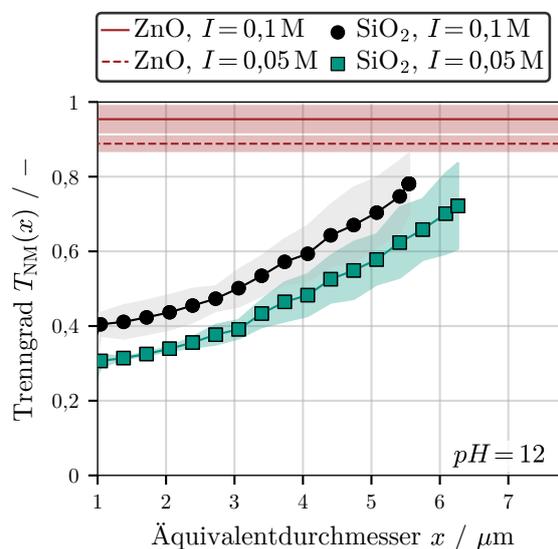
In diesem Kapitel erfolgt die Kombination aller bisher gesammelter Erkenntnisse und die erstmalige Realisierung einer mehrdimensionalen Trennung mittels MSF. Die in Kapitel 4.3 diskutierte Größenabhängigkeit wird mit der Selektivität bezüglich Oberflächenladung aus Kapitel 5.1 kombiniert, um eine Mischsuspension in Fraktionen unterschiedlicher Partikelgröße und Grenzflächeneigenschaften aufzuteilen. Analog zu Kapitel 4.3 werden zwei Ansätze verfolgt. Zunächst erfolgt eine Trennung auf Basis der Oberflächenladung in den Stoffsystemen [SiO<sub>2</sub>-MAG | SiO<sub>2</sub> (SF800) | ZnO] und [SiO<sub>2</sub>-MAG | SiO<sub>2</sub> (SF300) | ZnO], um zu überprüfen ob sich die Abhängigkeit von der Partikelgröße auch ins Dreistoffsystem übertragen lässt. Zur Beurteilung dienen hier die Abscheidegrade der jeweiligen Stoffsysteme, die mittels UV-VIS Spektroskopie bestimmt werden (siehe Kapitel 3.3.1). Anschließend wird eine tatsächlich mehrdimensionale Klassierung in einem einzelnen Experiment durchgeführt. Zusätzlich zur UV-VIS Spektroskopie erfolgen dazu Messungen der PGV vor und nach der Separation. Eine ausführliche Beschreibung der Analytik im Mehrkomponentensystem findet sich in Kapitel 3.3.3.

Die Ergebnisse des ersten Versuchsansatzes sind in Abbildung 5.5 dargestellt, während Tabelle 5.4 die relevanten Prozessparameter zusammenfasst. Gezeigt sind Daten aus zwei getrennt durchgeführten Versuchsreihen, eine mit SF800, die andere mit SF300 als SiO<sub>2</sub> Modellsystem. Es handelt sich folglich nicht um eine mehrdimensionale Trennung, sondern um einen Vorversuch, der zum Ziel hat, die Erkenntnisse zur Größenabhängigkeit in Kapitel 4.3 ins Dreistoffsystem zu übertragen. Die ZnO Abscheidegrade beider Versuchsreihen sind nahezu identisch, was zeigt, dass eine Variation des SiO<sub>2</sub>-Partikelsystems keine Auswirkung auf die Separation von ZnO nimmt. Außerdem zeigt der Vergleich zu Abbildung 4.6, dass sich die ZnO Abscheidegrade im Dreistoffsystem nicht signifikant von denen im Zweistoffsystem unterscheiden. Im Fall der SiO<sub>2</sub> Stoffsysteme ist dies nicht der Fall: Sowohl SF800 als auch SF300 weisen im Dreistoffsystem deutlich höhere Abscheidegrade auf. Dieser Effekt ist auf die Hetero-Agglomeration mit ZnO-Partikeln zurückzuführen, was nachfolgend in der Bildung von Dreistoffagglomeraten und in einer erhöhten Separation von SiO<sub>2</sub> resultiert. Eine ausführliche Diskussion dieses Effekts findet sich in Kapitel 5.1. An dieser Stelle ist besonders der Vergleich zwischen SF800 und SF300 von Interesse: Auch im Dreistoffsystem zeigt sich, dass der Abscheidegrad des SF300 für alle untersuchten Parametereinstellungen über dem des SF800 liegt. Da es sich um Partikel des selben Materials, lediglich unterschiedlicher Partikelgröße handelt (siehe Tabelle A.2), unterstreicht dies die Aussage, dass größere Partikel in der MSF stärker separiert werden als kleine. Für eine detaillierte Diskussion ist auf Kapitel 4.3 verwiesen, jedoch zeigt die verstärkte Separation, dass im betrachteten Parameterfeld die Zunahme der *collision frequency* die Abnahme der *collision efficiency* und der absoluten Partikelanzahl

überwiegt. Zusammenfassend zeigt Abbildung 5.5, dass die im Zweistoffsystem beobachtete Größenabhängigkeit sich generell auf das Dreistoffsystem übertragen lässt, was eine mehrdimensionale Klassierung überhaupt erst ermöglicht.



**Abbildung 5.5:** Mittels UV-VIS bestimmter Abscheidegrad in Abhängigkeit von  $I$  (3-Stoff).



**Abbildung 5.6:** Mittels ASZ quantifizierte, mehrdimensionale Trennung (3-Stoff).

**Tabelle 5.4:** Experimentelle Parameter der Ergebnisse in Kapitel 5.3.

	SiO <sub>2</sub> Stoffsystem	$c_{v,M}$ [Vol. %]	$c_{v,SiO_2}$ [Vol. %]	$c_{v,ZnO}$ [Vol. %]	$t_A$ [min]	$pH$ [–]
Abb. 5.5	SF800	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$	5	12
Abb. 5.5	SF300	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$	5	12
Abb. 5.6	SiO <sub>2</sub> (SF600) (klassiert)	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$	5	12

Die experimentellen Ergebnisse des zweiten Ansatzes sind in Abbildung 5.6 für zwei Ionenstärken dargestellt, während die zugehörigen Prozessparameter in Tabelle 5.4 zu finden sind. Als SiO<sub>2</sub> Modellstoffsystem kommt analog zu Kapitel 4.3 das zuvor klassierte Stoffsystem SiO<sub>2</sub> (SF600) zum Einsatz, dessen resultierende PGV in Abbildung 4.7 dargestellt ist. Wie bereits in Kapitel 4.3 diskutiert, stößt die ASZ im Fall von großen Partikeln und hohen Abscheidegraden an ein Detektionslimit. Es zeigt sich, dass ZnO-Partikel unabhängig ihrer Partikelgröße nahezu vollständig separiert werden, da bei der Analyse mittels ASZ nach der Separation in keiner Partikelgrößenklasse ein signifikantes Extinktionssignal messbar war. Aus diesem Grund sind in Abbildung 5.6 die mittels UV-VIS Spektrometer bestimmten Abscheidegrade der ZnO-Partikel lediglich als horizontale Linie dargestellt. Außerdem ist der Trenngrad der SiO<sub>2</sub>-Partikel nur für Datenpunkte mit einem *signal to*

*noise ratio* größer 2 dargestellt. Dies ist dadurch ersichtlich, dass beide gezeigten Trenngradkurven ab einer bestimmten Partikelgröße bzw. einem bestimmten Trenngrad stoppen, obwohl die Messung mittels ASZ über den gesamten Partikelgrößenbereich erfolgt. Auch hier ist nach der Separation kein signifikantes Extinktionssignal messbar, weshalb auch hier von einer nahezu vollständigen Separation der jeweiligen Partikelgrößenklasse auszugehen ist. Erneut zeigt sich, dass der Trenngrad der SiO<sub>2</sub>-Partikel mit steigender Partikelgröße zunimmt. Dies steht in Übereinstimmung zu den Daten in Abbildung 5.5 bzw. den Erkenntnissen aus Kapitel 4.3. Der Vergleich zu Abbildung 4.7 zeigt weiterhin, dass der Trenngrad im Dreistoffsystem deutlich über dem des Zweistoffsystems liegt, was auf die bereits mehrfach angesprochene Hetero-Agglomeration mit ZnO zurückzuführen ist. Dieser Effekt führt ebenfalls zu einer nachweisbaren Separation bei  $I = 0,05$  M, was in Kapitel 4.3 aufgrund der starken Elektrostatik nicht möglich war. Es ist ersichtlich, dass eine Verringerung der Ionenstärke eine Reduktion des Trenngrades mit sich führt, was aufgrund der verringerten Debye-Länge auch zu erwarten ist. Interessant ist hingegen, dass die Abhängigkeit bezüglich der Partikelgröße dadurch augenscheinlich nicht beeinflusst wird. Die Trenngradkurven sind zwar versetzt, jedoch sind deren Steigungen nahezu identisch. Dies deutet darauf hin, dass die Abhängigkeit bezüglich Partikelgröße in erster Näherung als unabhängig von der bezüglich Oberflächeneigenschaften anzusehen ist. Dies ist ein entscheidendes Detail im Bezug auf eine Anwendung der mehrdimensionalen MSF, da dies impliziert, dass beide Abhängigkeiten getrennt voneinander und die Trennfraktionen somit definiert einzustellen sind. Im gezeigten Beispiel kann die Trennkurve durch eine Reduktion der Ionenstärke hin zu größeren Partikeldurchmessern verschoben werden. Anschaulich betrachtet zeigt Abbildung 5.6, dass es mittels MSF möglich ist, eine Mischsuspension aus polydispersen ZnO- und SiO<sub>2</sub>-Partikeln in einem einzelnen Trennschritt nach den Merkmalen Größe und Ladung aufzutrennen. In der separierten Fraktion findet sich sämtliches ZnO- sowie bevorzugt die großen SiO<sub>2</sub>-Partikel, während lediglich die Feinfraktion des SiO<sub>2</sub>-Partikelsystems im nicht separierten Strom nachweisbar ist. Auch wenn die Trennschärfe bezüglich der Partikelgröße sowie die Selektivität bezüglich der Oberflächeneigenschaften keineswegs ideal sind, unterstreichen diese Resultate doch die Vielseitigkeit und das Potential des MSF als neues, bisher noch nicht etabliertes Trennverfahren in der mehrdimensionalen Trennung. Ein Rückblick zu Kapitel 1.1 bzw. Abbildung 1.1 unterstreicht, dass die ursprüngliche Vision bzw. Motivation erfolgreich experimentell umgesetzt wurde.

## 5.4 Fazit: Selektive und mehrdimensionale Trennung mittels MSF

Kapitel 5 überträgt die grundlegenden Erkenntnisse aus Kapitel 4 ins Dreistoffsystem. Anstelle des Abscheidegrads einer einzelnen Komponente, steht hier besonders die Selektivität bezüglich der Trennmerkmale im Vordergrund. Kapitel 5.1 behandelt zunächst die Oberflächenladung als Trennkriterium und zeigt, dass eine selektive Trennung unter der Voraussetzung korrekter Suspensionsparameter möglich ist. Im Experiment wird ZnO zwar signifikant stärker separiert als SiO<sub>2</sub>, jedoch bleibt die erreichte Selektivität hinter der Vorhersage des Zweistoffsystems zurück. Dies ist auf eine einsetzende Hetero-Agglomeration zwischen ZnO und SiO<sub>2</sub> zurückzuführen, die im darauffolgenden Agglomerationsschritt zur Bildung von Dreistoffagglomeraten, einer erhöhten Separation von SiO<sub>2</sub> und folglich der beobachteten Reduktion in der Selektivität führt. Da die ladungsbasierte Trennung auf Unähnlichkeit im Trennmerkmal basiert, kann dieser Effekt durch die Wahl der Suspensionsparameter zwar verringert, jedoch nie ganz verhindert werden. Die Trennung auf Basis der Hydrophobizität basiert hingegen auf einer Ähnlichkeit im Trennmerkmal, was die Selektivität der Trennung grundsätzlich verbessert. Diese Logik wird in Kapitel 5.2 experimentell geprüft und bestätigt: Auf Basis einer quantitativen Bildanalyse der separierten Fraktion wird gezeigt, dass Cellulose als hydrophiles Stoffsystem in der Tat auch in der Mehrkomponentensuspension nur zu einem vernachlässigbaren Anteil separiert wird. Die untersuchten hydrophoben Mikroplastik-Partikel werden hingegen teilweise vollständig abgeschieden was in hohen Selektivitäten resultiert. Die Daten weisen darauf hin, dass sich die Abscheidegrade aus dem Zweistoffsystem nahezu unverändert ins Dreistoffsystem übertragen lassen, was gegen eine Agglomeration der nichtmagnetischen Partikel spricht und die Eignung hydrophober Wechselwirkungen zur selektiven Trennung unterstreicht. Abschließend behandelt Kapitel 5.3 die mehrdimensionale Trennung mittels MSF. Es wird gezeigt, dass die in Kapitel 4.3 beobachtete Abhängigkeit von der Partikelgröße auch im Mehrstoffsystem nachweisbar ist. Durch die parallele Analyse von PGV und Konzentration der enthaltenen Komponenten wird erstmals eine mehrdimensionale Trennung mittels MSF umgesetzt. Eine Suspension bestehend aus polydispersen ZnO- und SiO<sub>2</sub>-Partikeln lässt sich somit in einem einzelnen Trennschritt in eine Fraktion, die sämtliches ZnO, jedoch lediglich die Grobfraction des SiO<sub>2</sub> und eine Fraktion, die nur die feinen SiO<sub>2</sub>-Partikel enthält, auftrennen.

# Kapitel 6

## Theoretische Betrachtung der MSF

Das folgende Kapitel zeigt die Möglichkeiten und Problemstellungen einer theoretischen Betrachtung der MSF mit Hilfe des in Kapitel 2.3 vorgestellten Populationsbilanzmodells (PBM). Kapitel 6.1 thematisiert zunächst die generelle Validierung und Gitterabhängigkeit der Berechnung. Anschließend erfolgt der Vergleich mit experimentellen Daten in Kapitel 6.2 und die daraus motivierte Integration von datengetriebenen Modellen in Kapitel 6.3. Abschließend steht der Erkenntnisgewinn der theoretischen Betrachtung in Kapitel 6.4 im Mittelpunkt.

### 6.1 Validierung und Gitterstudie

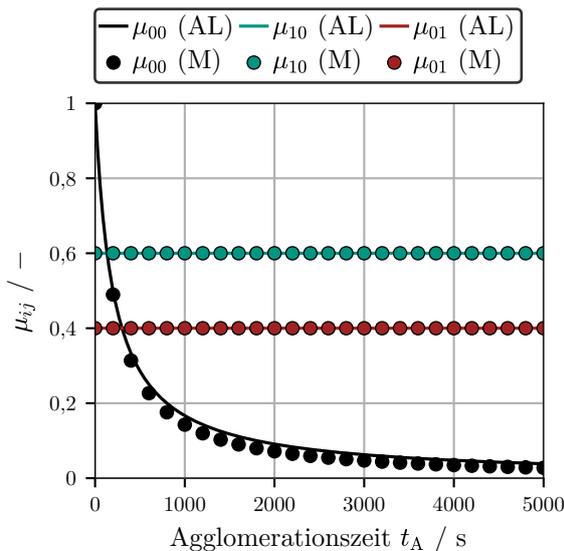
Um fundierte Aussagen mit Hilfe des PBM treffen zu können, muss das in Kapitel 2.3.2 beschriebene Modell sowie dessen räumliche Diskretisierung mittels *geometric grid* zunächst validiert werden. Die Validierung erfolgt gegenüber analytischen Lösungen, um von experimentellen Daten unabhängig zu sein und physikalische Effekte auszuklammern. Die in Gleichung 2.31 gezeigte kontinuierliche Populationsbilanz (PB) ist nur für bestimmte Annahmen sowie Anfangs- und Randbedingungen lösbar. Für den 1D-Fall präsentiert Smoluchowski in seinem grundsteinlegenden Werk zur Agglomeration [65] die analytische Lösung der zeitlichen Dichteverteilung  $n(x,t)$  für eine monodisperse PGV als Startbedingung und konstante Agglomerationsraten. Eine Übersicht der resultierenden Gleichungen sowie Lösungen für andere Randbedingungen sind in [117] zusammengefasst. Im Rahmen dieser Arbeit ist mindestens die Betrachtung von zwei internen Koordinaten in der PB notwendig, um Hetero-Agglomerationsprozesse zu beschreiben. Analytische Lösungen beschränken sich lediglich auf den zeitlichen Verlauf der Momente der Verteilungsfunktion  $n(x,y,t)$ . Die formale Definition des Moments  $\mu_{ij}(t)$  ist in Gleichung 6.1 dargestellt.

$$\mu_{ij}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^i y^j n(x,y,t) dx dy \quad (6.1)$$

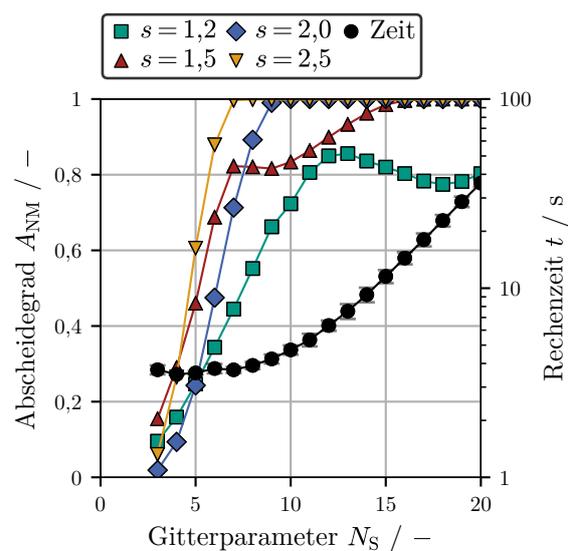
Anschauliche Bedeutung haben besonders das nullte Moment  $\mu_{00}$ , das die Gesamtanzahl aller Agglomerate im System beschreibt sowie die ersten Momente  $\mu_{10}$  bzw.  $\mu_{01}$ , über die sich die Gesamtvolumina der nichtmagnetischen bzw. magnetischen Komponente ausdrücken lassen. Nach Lushnikov [118, 86] ergeben sich diese Momente für den Fall monodisperser Anfangsbedingungen und konstanter Agglomerationsraten  $k$  zu:

$$\mu_{00}(t) = \frac{2(V_{x,0} + V_{y,0})}{2 + tk(V_{x,0} + V_{y,0})} \quad \left| \quad \mu_{10}(t) = V_{x,0} \quad \right| \quad \mu_{01}(t) = V_{y,0} \quad (6.2)$$

Abbildung 6.1 vergleicht den zeitlichen Verlauf der analytischen Momente mit dem mittels PB berechneten Verlauf für  $V_{x,0} = 0,6$ ,  $V_{y,0} = 0,4$  und  $k = 0,01s^{-1}$ .  $V_{x,0}$  und  $V_{y,0}$  sind hier entdimensioniert dargestellt. Ein grobes Gitter mit  $s = 2,5$  erlaubt die Untersuchung des maximalen Gitterfehlers. Die ersten Momente  $\mu_{10}$  und  $\mu_{01}$  werden vom Modell perfekt wiedergegeben, was die Erhaltung der Masse gewährleistet. Im nullten Moment  $\mu_{00}$  liegt das Modell unterhalb des theoretischen Verlaufs und überschätzt somit leicht die Agglomerationsgeschwindigkeit. Der Fehler ist im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit und fällt erst bei stark agglomerierten Systemen ( $\mu_{00}(t)/\mu_{00}(0) \ll 1$ ) ins Gewicht. Das PBM ist folglich in der Lage, die generelle Prozessdynamik auch für grobe Gitterparameter  $s$  zufriedenstellend wiederzugeben.



**Abbildung 6.1:** Vergleich zwischen analytischer Lösung (AL) [118, 86] und Modell (M).



**Abbildung 6.2:** Gitterstudie zur Abhängigkeit von  $N_S$  und  $s$ .

Im nächsten Schritt wird die Unabhängigkeit der Berechnung von den verwendeten Modellparametern  $N_S$  und  $s$  überprüft. Die Ergebnisse der hierzu durchgeführten Gitterstudie sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Eine Limitation durch das Rechengitter tritt dann auf, wenn Agglomerationsvorgänge eigentlich stattfinden würden, gebildete Agglomerate jedoch aufgrund eines zu kleinen und/oder feinen Gitters nicht mehr abgebildet werden können. Unter Verwendung einer vollständig destabilisierten Prozessparameter-Kombination führt jede Kollision auch zu einer Agglomeration ( $\alpha = 1$ ). Dies gewährleistet, dass die in Abbildung 6.2 gezeigten Abhängigkeiten als *worst-case* Abschätzung zu beurteilen sind und für alle untersuchten, experimentellen Bedingungen ihre Gültigkeit behalten. Die Berechnung erfolgt für  $I = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH = 12$  und einer Agglomerationszeit von  $t_A = 5 \text{ min}$  bei einer Zeitschrittweite von  $\Delta t = 1 \text{ s}$  in der Stoffsystemkombination [SiO<sub>2</sub>-MAG | ZnO] (siehe Abbildung 4.2). Für  $s = 2,5$  und  $s = 2$  steigt der Abscheidegrad mit zunehmendem  $N_S$  steil an und erreicht bei  $N_S = 7$  bzw.  $N_S = 9$  den Maximalwert von 1. Eine weitere Erhöhung von  $N_S$  ändert nichts am Abscheidegrad, d. h. die Gitterunabhängigkeit ist erreicht. Für  $s = 1,5$  zeigt sich ein zunächst unphysikalisch scheinender Verlauf: Der Abscheidegrad steigt ähnlich wie zuvor steil an, erreicht aber bei  $N_S = 7$  ein Plateau. Ab  $N_S = 10$  steigt der Abscheidegrad weiter an, bis schließlich bei  $N_S = 15$  auch hier die Gitterunabhängigkeit erreicht wird. Dieser zweigeteilte Verlauf resultiert aus dem Zusammenspiel zwischen Agglomerationsdynamik und dem verwendeten Magnetseparationsmodell in Gleichung 2.40: Für niedrige  $N_S$  limitiert das maximal mögliche, magnetische Teilvolumen, d. h. Gleichung 2.40 den zu erreichenden Abscheidegrad, während für größere  $N_S$  vor allem die durch ein zu kleines Gitter gehinderte Agglomeration den Abscheidegrad begrenzt. Das feiner aufgelöste Gitter bei  $s = 1,2$  erreicht für die verwendeten Parameter im untersuchten Bereich gar keine Gitterunabhängigkeit, was die Bedeutung der korrekten Wahl der Gitterparameter unterstreicht.

Zusätzlich zum resultierenden Abscheidegrad ist die über den Gitterparametern  $s$  gemittelte Rechenzeit des Modells dargestellt. Diese steigt erwartungsgemäß mit zunehmender Gittergröße  $N_S$  an, ist jedoch unabhängig von der Auflösung des Gitters  $s$ , was anhand der geringen Standardabweichungen der Daten ableitbar ist. Im niedrigen  $N_S$ -Bereich beträgt die Rechenzeit konstant ca. 3 s und beginnt erst ab  $N_S \approx 10$  signifikant anzusteigen. Anschließend zeigt sich der erwartete exponentielle Anstieg der Rechenzeit mit zunehmender Gittergröße, wobei das PBM im gezeigten Bereich um ein bis zwei Größenordnungen schneller als Echtzeit rechnet ( $t_A = 5 \text{ min} = 300 \text{ s}$ ). Dennoch ist eine Minimierung der Rechenzeit, besonders im Hinblick auf die im folgenden Kapitel behandelte Parameteroptimierung, entscheidend, da diese eine wiederholte Berechnung notwendig macht. Für die in Kapitel 6.2 gezeigten Untersuchungen werden folglich  $N_S = 12$  und  $s = 2,5$  als Gitterparameter ausgewählt, da eine Limitierung durch das Gitter auszuschließen ist, während die Rechenzeit noch immer im einstelligen Sekundenbereich liegt.

## 6.2 Berechnung experimenteller Parameterstudien

Das Ziel der theoretischen Betrachtungen liegt in der Gewinnung nicht messbarer Prozessinformationen. Es liegt daher nahe, die in vorangegangenen Kapiteln diskutierten experimentellen Parameterstudien mit Hilfe des PBM nachzurechnen. Um die Komplexität möglichst gering zu halten, beschränken sich die Untersuchungen auf Experimente im Zweistoffsystem und lediglich auf die Stoffsysteme  $\text{SiO}_2$  (SF800),  $\text{ZnO}$  und  $\text{SiO}_2$ -MAG, da hier die beste Datenlage gegeben ist. Betrachtet werden folglich die Datensätze (A) und (B) aus Abbildungen 4.1 und 4.2 sowie der Datensatz (C), der einen Teil der Daten aus Abbildung 4.7 beinhaltet.

Das PBM enthält die in Tabelle 6.1 dargestellten Modellparameter und Korrekturfaktoren, die vor Beginn der Berechnung festzulegen sind. Neben numerischen Parametern, wie den in Kapitel 6.1 diskutierten Gittergrößen  $N_S$  und  $s$ , sind hier  $T_{c,NM}$  und  $T_{c,M}$  aufzuführen, welche die in Kapitel 2.3.3 gezeigte Trenngradkurve festlegen, aber auch die Parameter  $x_s$  und  $y_s$ , die nach Gleichung 2.30 die Größenabhängigkeit der *collision efficiency* beschreiben und nicht *a priori* bekannt sind. Darüber hinaus beinhaltet Tabelle 6.1 drei Korrekturfaktoren für unzureichend bestimmte Stoff- und Prozessdaten. Die mittlere Scherrate  $\bar{G}$  definiert die Durchmischung bzw. den Energieeintrag im System und ist für die auf dem Laborschüttler durchgeführten Experimente lediglich abzuschätzen. Folglich ist es sinnvoll,  $\bar{G}$  als variablen Modellparameter aufzunehmen und an experimentelle Daten anzupassen. Ähnlich zur mittleren Scherrate sind die Zeta-Potentiale der Partikelsysteme aus Abbildung 3.1 lediglich fehlerbehaftete Behelfsgrößen für das in die Berechnung von  $\alpha$  einfließende Sternpotential. Um diesen Einfluss zu berücksichtigen, wird der Korrekturfaktor  $C_\zeta$  eingeführt, der die für Gleichung 2.6 benötigten Sternpotentiale mit den gemessenen Zeta-Potentialen nach  $\Psi_{el,S}(pH) = C_\zeta \zeta(pH)$  in Verbindung bringt. Analog bilden die in Tabelle A.2 dargestellten Literaturwerte der Hamaker-Konstanten nur bedingt die Realität ab: Die Stoffsysteme  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  entspringen einem Mahlprozess und besitzen folglich keine eindeutig definierten Oberflächenrauheiten. Letztere können jedoch die effektiven Hamaker-Konstanten von Partikeln um mehrere Größenordnungen verschieben [115]. Aus diesem Grund werden auch hier Korrekturfaktoren  $C_{A,i}$  eingesetzt, die die effektiven Hamaker-Konstanten gemäß  $A_{\text{eff},ii} = C_{A,i} A_{ii}$  skalieren. Da es sich hier um eine Eigenschaft des jeweiligen Stoffsystems handelt, sind drei Korrekturfaktoren  $C_{A,\text{SiO}_2}$ ,  $C_{A,\text{ZnO}}$  und  $C_{A,\text{SiO}_2\text{-MAG}}$  zu unterscheiden, während  $C_\zeta$  die Oberflächenpotentiale aller Stoffsysteme identisch skaliert.

Unter Berücksichtigung der angesprochenen Effekte und Verwendung von  $N_S$ ,  $s$  und  $\Delta t$  nach Kapitel 6.1, ist die Anpassung von neun Modellparametern erforderlich. Dies spannt einen mehrdimensionalen Parameterraum auf, in dem eine Optimierung auf Basis der beschränkten Datenlage nahezu unmöglich ist. Um die Anzahl der Freiheitsgrade zu re-

**Tabelle 6.1:** Überblick der relevanten Modellparameter (MP) und Korrekturfaktoren (KF).

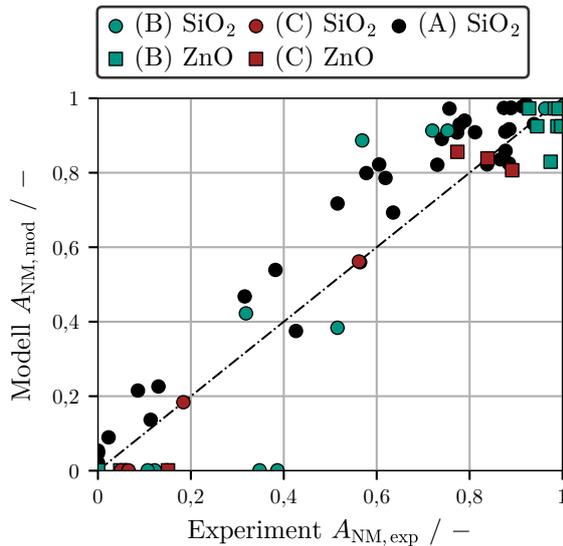
Parameter	Bedeutung	Einfluss
Generelle Modellparameter		
$N_S$	Maximale Gittergröße	Diskretisierung
$s$	Gitterparameter	Diskretisierung, $V_i = sV_{i-1}$
$\Delta t$	Zeitschrittweite	Zeitliche Diskretisierung
$x_S$	MP Größenabhängigkeit	<i>collision efficiency</i> , Gl. 2.30
$y_S$	MP Größenabhängigkeit	<i>collision efficiency</i> , Gl. 2.30
$T_{c,NM}$	MP Magnetseparation	Gl. 2.40
$T_{c,M}$	MP Magnetseparation	Gl. 2.40
Korrekturfaktoren für unzureichend bestimmte Stoff- und Prozessdaten		
$\bar{G}$	Mittlere Scherrate	<i>collision frequency</i> , Gl. 2.22
$C_\zeta$	KF Zeta-Potential	<i>collision efficiency</i> , Gl. 2.6, 2.26 $\Psi_{el,S}(pH) = C_\zeta \zeta(pH)$
$C_{A,SiO_2}$	KF Hamaker-Konstante $SiO_2$	<i>collision efficiency</i> , Gl. 2.9, 2.26 $A_{eff,ii} = C_{A,i} A_{ii}$
$C_{A,ZnO}$	KF Hamaker-Konstante $ZnO$	<i>collision efficiency</i> , Gl. 2.9, 2.26 $A_{eff,ii} = C_{A,i} A_{ii}$
$C_{A,SiO_2-MAG}$	KF Hamaker-Konstante $SiO_2$ -MAG	<i>collision efficiency</i> , Gl. 2.9, 2.26 $A_{eff,ii} = C_{A,i} A_{ii}$

duzieren, werden zunächst die Parameter der Magnetseparation  $T_{c,NM}$  und  $T_{c,M}$  auf  $10^{-3}$  bzw.  $1 - 10^{-3}$ , nach den in Kapitel 2.3.3 vorgestellten Überlegungen, festgelegt. Auf Basis der Daten in Abbildung 4.7 liefern Voruntersuchungen bezüglich der Größenabhängigkeit die Zahlenwerte  $x_S = 0,31$  bzw.  $y_S = 1,06$ , die mit Blick auf [75, 119] im erwarteten Größenbereich liegen. Aufgrund der Annahme konstanter Modellparameter während der Optimierung ist zu betonen, dass eine Veränderung dieser Parameter die Prozessdynamik und folglich auch die gefundenen Minima verschiebt. Die genannten Werte bilden somit weitere Annahmen des Modells, unter denen eine Abbildung der experimentellen Parameterstudien erfolgt. Der Parameterraum ist damit auf die fünf Korrekturfaktoren für unzureichend bestimmter Stoff- und Prozessdaten reduziert, stellt aber dennoch ein schwer zu lösendes Optimierungsproblem dar. Unterschiedlichen Optimierungsalgorithmen des *Python*-Toolkits *SciPy* finden mit variablen Start- und Randbedingungen Verwendung, um Optima des Modellparameterraums für jeden der drei Datensätze zu finden und somit die experimentellen Daten bestmöglich widerzuspiegeln. Die globalen Optimierer *basinhopping* [120] und *shgo* [121] dienen der Identifikation temporärer Minima in einem breit gestreuten Suchfeld, welche anschließend mit dem lokalen Optimierer *mini-*

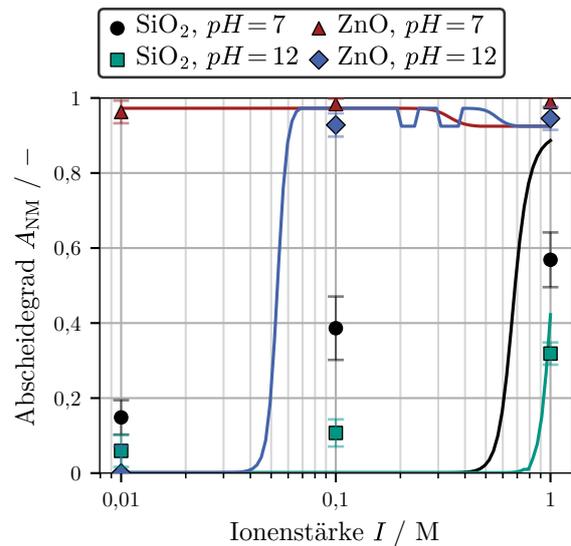
mize [122] weiter verbessert werden. Als Güte- bzw. Minimierungskriterium kommt der *root-mean-square error* RMSE

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N_E} \sum_{n=1}^{N_E} (A_{\text{NM,exp}}(n) - A_{\text{NM,mod}}(n))^2} \quad (6.3)$$

zum Einsatz, der große Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten Abscheidegraden stärker gewichtet als kleinere. Tabelle 6.2 stellt die Anzahl an experimentellen Daten  $N_E$  sowie die optimalen Modellparameter der Datensätze mit zugehörigem RMSE dar, während Abbildung 6.3 vergleichend die zugehörigen berechneten und experimentellen Abscheidegrade zeigt. Es bleibt zu betonen, dass die gefundenen Modellparameterkombinationen lokale Minima des Optimierungsproblems darstellen. Aufgrund des mehrdimensionalen Parameterraums kann nicht gewährleistet werden, dass es sich ebenfalls um globale Minima des Problems handelt.



**Abbildung 6.3:** Vergleich Experiment und *Whitebox*-Modell.



**Abbildung 6.4:** Vergleich Experiment und Modell. Datensatz (B), vgl. Abbildung 4.2. Punkte: Experiment, Linien: *Whitebox*-Modell.

**Tabelle 6.2:** Optimierte Modellparameter der Ergebnisse in Abbildung 6.3.

Datensatz	$N_E$	$\bar{G} [\text{s}^{-1}]$	$C_\zeta$	$C_{\text{A,SiO}_2}$	$C_{\text{A,ZnO}}$	$C_{\text{A,SiO}_2\text{-MAG}}$	RMSE [%]
(A)	38	1,138	0,171	0,023	—	0,113	4,4
(B)	21	0,907	0,681	0,01	0,915	0,344	16,9
(C)	8	1,929	0,494	0,013	0,566	0,839	5,3

Die in Tabelle 6.2 dargestellten Modellparameter liegen zwar in der selben Größenordnung, weisen jedoch signifikante Unterschiede in den Zahlenwerten auf. Eine Betrachtung

der zu Grunde liegenden experimentellen Daten zeigt jedoch, dass auch hier Diskrepanzen im Abscheidegrad zu finden sind und unterschiedliche Modellparameter nur die logische Konsequenz daraus sind. Als Beispiel sei der  $\text{SiO}_2$  Abscheidegrad genannt, der im Datensatz (A) bzw. in Abbildung 4.1 für  $pH = 11$  einen maximalen Wert von 0,8 erreicht, im Datensatz (B), d. h. in Abbildung 4.2 hingegen selbst für  $pH = 7$  lediglich auf  $\approx 0,6$  steigt. Hervorzuheben ist der Korrekturfaktor der Hamaker-Konstante für  $\text{SiO}_2$ , der in allen drei Datensätzen in der Größenordnung  $10^{-2}$  liegt. Die in Tabelle A.2 aufgeführten Literaturwerte scheinen folglich die untersuchten  $\text{SiO}_2$ -Partikel nur schlecht zu beschreiben, was in einer erhöhten Oberflächenrauheit der Partikel begründet liegen kann. Weiterhin ist auffällig, dass die Zahlenwerte des RMSE im Datensatz (C) und (A) niedriger liegen als im Datensatz (B). Dies ist damit zu begründen, dass Datensatz (B) als einziger eine Variation des  $pH$ -Werts beinhaltet und folglich nicht nur von der absoluten Höhe der Zeta-Potentiale in Abbildung 3.1, sondern auch von deren  $pH$ -Abhängigkeit beeinflusst wird und folglich mit größerer Unsicherheit abgebildet ist. Die modellhafte Berechnung weiterer, zwischen den gemessenen Punkten liegender Einstellungen der Ionenstärke erlaubt die nähere Beleuchtung dieses Datensatzes als eine Art *worst-case* Abschätzung. Die Ergebnisse finden sich zusammen mit den experimentellen Daten in Abbildung 6.4. Das Modell ist grundsätzlich in der Lage den positiven Effekt der Ionenstärke und den negativen Effekt des  $pH$ -Wertes auf den Abscheidegrad wiederzugeben. Es zeigt sich ein sprunghafter Anstieg des Abscheidegrads in Abhängigkeit der Ionenstärke, d. h. leichte Veränderungen der Ionenstärke führen zu einer spontanen Destabilisierung des Systems. Interessanterweise beschreibt diese Dynamik die beobachtete Abhängigkeit im Datensatz (A) in Abbildung 4.1 treffend, scheint aber für den Datensatz (B) abzuweichen. Besonders auffällig ist diese Diskrepanz zwischen Modell und Experiment für  $pH = 7$ . Weder decken sich die experimentellen Datenpunkte mit den berechneten, noch gibt das Modell den langsamen Anstieg des Abscheidegrades über der Ionenstärke wieder. Nichtsdestotrotz trifft das Modell für die anderen betrachteten  $pH$ -Werte die experimentellen Daten gut. Letztlich bleibt eine abschließende Validierung bzw. Falsifizierung des gezeigten interpolierten Verlaufs aufgrund mangelnder experimenteller Datenpunkte aus.

### 6.3 Integration datengetriebener Modelle

Basierend auf der zuvor ausgeführten Überlegungen stellt sich die Frage, wie sinnvoll der Weg über die Modellparameteroptimierung ist. Es scheint fraglich und sogar teilweise paradox in Kapitel 2 detaillierte Gleichungen zur Berechnung von  $\alpha$  und  $\beta$  aufzustellen, wenn die dafür benötigten Stoffdaten entweder nicht oder nur unter enormem Aufwand zu messen sind bzw. dann die Genauigkeit der Zahlenwerte nicht ausreicht um das System prädiktiv zu berechnen. Die in Kapitel 6.2 dargestellten Untersuchungen belegen, dass ei-

ne Berechnung ohne Anpassung an experimentelle Daten weder möglich noch sinnvoll ist. Die zu klärende Frage ist somit nicht ob, sondern an welcher Stelle bzw. auf welche Weise die experimentellen Daten zu berücksichtigen sind. Aus diesem Grund beleuchtet das folgende Kapitel die Möglichkeiten datengetriebener Modelle bzw. Ansätze des maschinellen Lernens, welche in den vergangenen Jahren immer mehr Einzug in die Verfahrenstechnik halten [123, 124]. Je nachdem in welcher Modelltiefe die experimentellen Daten zum Tragen kommen, begrenzen zwei Extremfälle das resultierende Spektrum an Möglichkeiten: Ein Modell, das zunächst komplett unabhängig von experimentellen Daten rechnet und erst am Ende bzw. unter Umständen gar nicht darauf angepasst wird, stellt die maximale Tiefe dar und wird als mechanistisches bzw. *white-box* Modell bezeichnet. Dies entspricht dem in Kapitel 6.2 vorgestellten Modell. Dem gegenüber steht ein komplett datengetriebener Ansatz, der auf Basis von Experimenten direkt einen Zusammenhang zwischen Abscheidegrad und den eingestellten Parametern herstellt. Da keine physikalischen Zusammenhänge vorgegeben werden, ist hier von einem empirischen bzw. *black-box* Modell die Rede. Zwischen beiden Fällen liegen weitere Ansätze, die physikalische Gleichungen beibehalten, jedoch Teilaspekte der Berechnung datengetrieben durchführen. Ein solcher Ansatz wird als hybrides bzw. *grey-box* Modell bezeichnet, welches einige entscheidende Vorteile für die betrachtete Problemstellung bietet: Ein generelles Ziel der Modellierung ist es, Einblicke in nicht messbare Prozessinformationen, wie z. B. die zeitlich aufgelöste Agglomerat Zusammensetzungs- und Größenverteilung  $n(i,j,t)$ , zu gewinnen. Ein reines *black-box* Modell bringt hingegen nur messbare Daten miteinander in Verbindung und erlaubt mangels physikalischen Bezugs folglich auch keine Einblicke in die Mikroprozesse. Aus diesem Grund soll die grundlegende Struktur des PBM in den folgenden Überlegungen erhalten bleiben. Die Integration datengetriebener Modelle für Teilaspekte der Berechnung bzw. das Etablieren eines *grey-box* Ansatzes ist dennoch in der Lage, die Komplexität des Gesamtmodells signifikant zu reduzieren. Eine aktuelle Übersicht zum hybriden Modellansatz findet sich in [125] und für beispielhafte Anwendungen in der Auslegung von Dekantierzentrifugen oder der Flockung ist auf [126, 127] verwiesen. Der datengetriebene Teil des hybriden Modells fasst im besten Fall alle Unzulänglichkeiten, Unsicherheiten und Größen, die einer aufwändigen Korrektur bedürfen, zusammen und ersetzt diese mit einfachen empirischen Zusammenhängen. Für das PBM liegt es unter Betrachtung von Tabelle 6.1 deshalb nahe, die Berechnung der *collision efficiencies*  $\alpha(i,j,l,m)$  in ein *black-box* Modell auszulagern. Die folgenden Überlegungen dringen nicht zu tief in das Themengebiet des maschinellen Lernens vor, sondern verdeutlichen anhand eines möglichst einfachen Beispiels die Möglichkeiten im Zusammenhang mit der MSF. Für detailliertere Betrachtungen ist auf diverse Lehrbücher [128, 129] verwiesen. Abbildung 6.5 zeigt die Verschaltung des resultierenden *grey-box* Modells. Ein künstlich neuronales Netz bzw. *artificial neural network* (ANN) realisiert den *black-box*

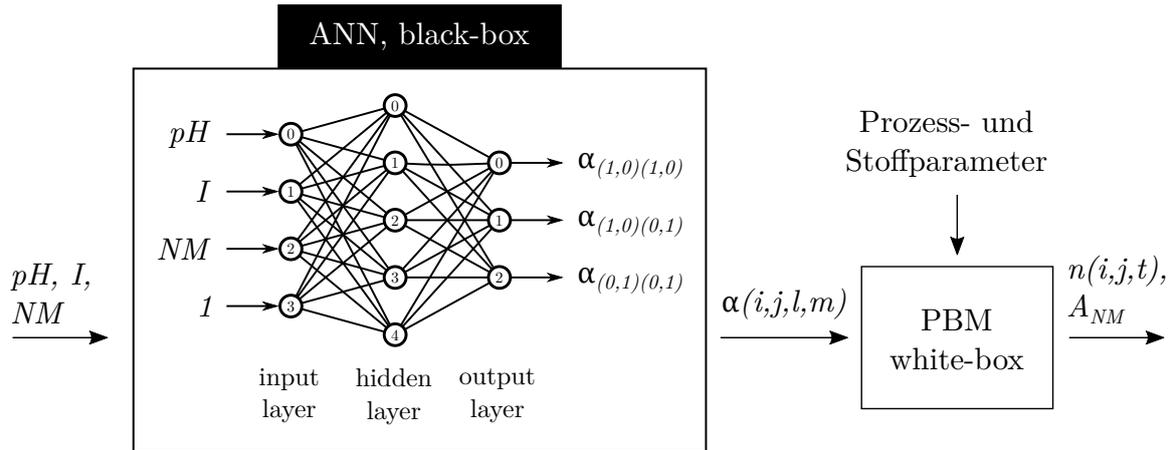
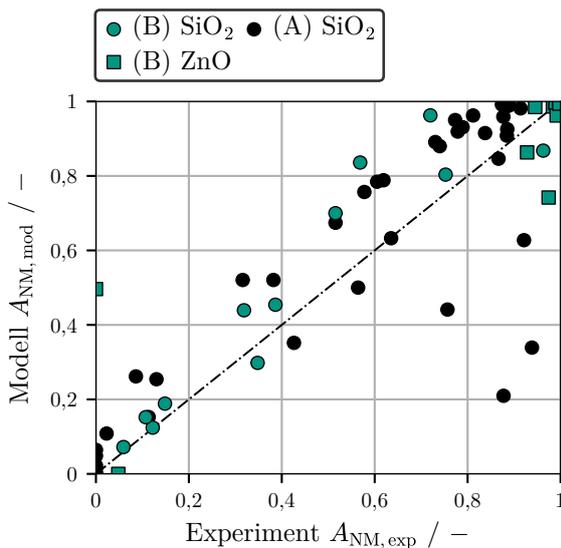


Abbildung 6.5: Struktur des *grey-box* Modells.

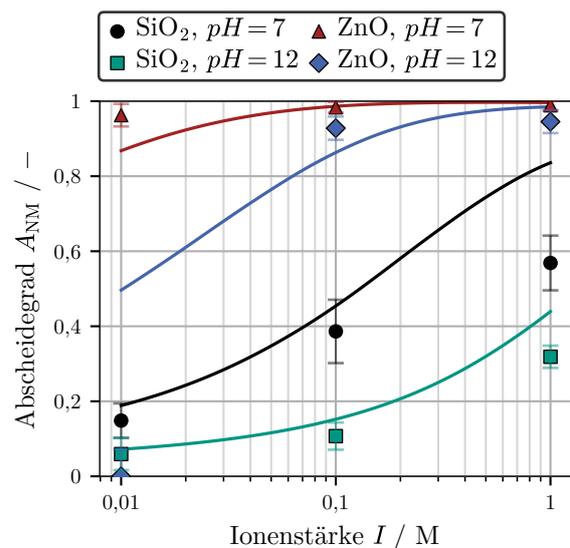
Anteil, dessen generelle Struktur ebenfalls in Abbildung 6.5 ersichtlich ist. ANN besitzen eine variable Anzahl an Schichten, die wiederum aus mehreren Neuronen aufgebaut sind. Die *input-layer* bindet die Eingangsgrößen, d. h. in diesem Fall den  $pH$ -Wert, die Ionenstärke  $I$  und die Information zum betrachteten, nichtmagnetischen Stoffsystem  $NM$  ein. Zusätzlich enthält die erste Schicht ein sogenanntes *bias*-Neuron, in dem konstant der Input 1 anliegt. Die Eingangsgrößen werden im Fall von  $NM$  zunächst in numerische Form gebracht und anschließend auf den Zahlenbereich  $[-1,1]$  normiert. Anschließend durchlaufen sie eine sogenannte *hidden layer*, die aus einer beliebigen Anzahl an Neuronen aufgebaut ist. Wie in Abbildung 6.5 ersichtlich, sind alle Neuronen einer Schicht mit allen Neuronen der darauf folgenden Schicht verknüpft, weshalb diese Struktur als *feed-forward* Netz bezeichnet wird. Jedes Neuron führt eine Summation seiner Inputs durch, wobei jeder Input mit einem konstanten Faktor  $w_{a,b}^l$  gewichtet wird. Die Indizes beschreiben, dass es sich um das Gewicht der Verbindung zwischen Neuron  $a$  der Schicht  $l$  und dem Neuron  $b$  der Schicht  $l + 1$  handelt. Anschließend wird eine Aktivierungsfunktion auf die gebildete Summe angewendet und der so berechnete Output in die nächste Schicht weitergegeben. Typische Aktivierungsfunktionen sind  $\tanh$ , die *heaviside* oder, wie im Folgenden verwendet, die Sigmoidfunktion. Die *output layer* besitzt je Ausgabegröße ein Neuron. Im gezeigten Beispiel soll das ANN die *collision efficiencies*  $\alpha_{(i,j)(l,m)}$  zwischen den Primärpartikeln schätzen, da diese unter Verwendung des in Kapitel 2.3.2 vorgestellten *collision case model* ausreichend sind. Eine Kollision verläuft symmetrisch, d. h.  $\alpha_{(1,0)(0,1)} = \alpha_{(0,1)(1,0)}$ , weshalb drei anstatt vier Output-Neuronen genügen. Nach der Definition der Struktur des ANN, erfolgt dessen Training anhand experimenteller Daten. Konkret liegt darin ein Optimierungsproblem der Gewichte  $w_{a,b}^l$ , sodass die Abweichung zwischen experimentellen Daten und Modellvorhersage minimal wird. Für *feed-forward* Netze geschieht dies mit einer Abwandlung des Gradientenverfahrens, der sogenannten

*backpropagation*. Da die zu schätzenden Größen  $\alpha_{(i,j)(l,m)}$  nicht direkt experimentell bestimmbar sind, kommt als Trainingsdatensatz das in Kapitel 6.2 beschriebene, modellparameteroptimierte *white-box* Modell zum Einsatz. Hieraus lassen sich die gesuchten  $\alpha_{(i,j)(l,m)}$  für die jeweilige experimentelle Parameterkombination extrahieren, wobei diese zusätzlich auf die mittlere Scherrate  $\bar{G}$  normiert werden, um auch diesen Modellparameter im ANN zu integrieren. Perspektivisch ist aber auch ein Training des Gesamt- bzw. *grey-box* Modells direkt, unter Verwendung des experimentellen Abscheidegrads  $A_{\text{NM}}$  denkbar. Das Vorgehen ein ANN mit Hilfe eines vorgegebenen Datensatzes zu trainieren, wird als überwachtes Lernen bezeichnet. Zu betonen ist, dass die Anzahl der *hidden-layer* und Neuronen pro Schicht frei wählbar sind und diese sogenannten Hyperparameter des ANN in der Regel einer eigenen problembezogenen Optimierung bedürfen. Generell gilt, dass ein komplexeres Modell mit mehr Schichten und Neuronen zwar detailliertere Effekte abbilden kann, aber der Gefahr des sogenannten *overfitting* unterliegt. Ein solches Modell bildet dann einzelne, experimentell bedingte Schwankungen ab, besitzt jedoch eine schlechte Vorhersagekraft zwischen den trainierten Daten und ist somit für die angestrebte Interpolation ungeeignet. Eine niedrige Modellkomplexität, d. h. Anzahl an *hidden layer* und Neuronen trägt besonders für kleine Datensätze dazu bei *overfitting* zu vermeiden [128]. Außerdem sind bereits einfache ANN Architekturen nach [130] in der Lage, nahezu alle Funktionszusammenhänge abzubilden, weshalb im Folgenden ein ANN mit nur einer *hidden layer* mit 5 Neuronen, wie in Abbildung 6.5 dargestellt, Verwendung findet. Die besprochenen Methoden und Algorithmen sind im *Python*-Toolkit *scikit-learn* enthalten. Für die Datensätze (B) und (A) (siehe Tabelle 6.2) wird jeweils ein ANN mit der beschriebenen Architektur trainiert und in das mechanistische PBM integriert. Aufgrund der geringen Datenmenge scheint eine Abbildung des Datensatzes (C) mittels *grey-box* Modell nicht sinnvoll. Abbildung 6.6 zeigt den Vergleich der experimentellen Daten zu den mittels *grey-box* Modell berechneten theoretischen Abscheidegraden. Die experimentellen Daten werden prinzipiell gut wiedergegeben, aber es kommt zu einzelnen, schlecht vorausgesagten Abscheidegraden im Datensatz (A). Dieses Beispiel zeigt, dass bereits eine einfache ANN Architektur in der Lage ist, einen sinnvollen Zusammenhang zwischen den Prozessgrößen  $pH$ ,  $I$  und  $NM$  und den *collision efficiencies* der Primärpartikel herzustellen. Perspektivisch beinhalten sowohl eine Optimierung der Hyperparameter als auch das Testen anderer *blackbox*-Architekturen Verbesserungspotential. Im Hinblick auf das Gesamtmodell ist besonders die Vorhersagekraft bzw. die Fähigkeit zur Interpolation zwischen den Trainingsdaten von Interesse, die in Abbildung 6.7 für den Datensatz (B) näher beleuchtet wird. Es zeigt sich eine fundamental andere Dynamik gegenüber den mittels *white-box* Modell berechneten Ergebnissen in Abbildung 6.3: Die Datenpunkte sind bis auf einzelne Ausnahmen unabhängig vom  $pH$ -Wert hinreichend genau getroffen. Mittels *grey-box* Modell ist es jedoch möglich, den langsamen Anstieg des Abscheidegrads über

der Ionenstärke abzubilden. Augenscheinlich bildet der vom *grey-box* Modell vorhergesagte Verlauf die Realität besser ab als die vom *white-box* Modell beschriebene sprunghafte Dynamik. Auch hier gilt jedoch, dass eine abschließende Validierung dieser Aussage aufgrund mangelnder experimenteller Datenpunkte im interpolierten Bereich ausbleibt. Mit Bestimmtheit ist jedoch festzuhalten, dass das *grey-box* Modell nach Training des ANN anschaulicher und kompakter ist als das in Kapitel 6.2 vorgestellte *white-box* Modell. Alle Korrekturfaktoren für unzureichend bestimmte Stoff- und Prozessdaten sind im *black-box* Anteil des Modells integriert, ohne dass die Aussagekraft des PBM verloren geht. Die vorgestellte hybride Modellarchitektur bietet darüber hinaus weitere Möglichkeiten, um die theoretische Betrachtung der MSF zu verbessern: Aktuell ist für die Generierung des Trainingsdatensatzes eine Modellparameteroptimierung notwendig, da die *collision efficiencies* erforderlich sind. Denkbar ist jedoch, das Gesamtmodell direkt mit dem experimentell bestimmten Abscheidegrad zu trainieren, was den Weg zu einem selbst lernenden System ebnet, das in der Lage ist, sich selbstständig auf neue Prozessbedingungen anzupassen.



**Abbildung 6.6:** Vergleich Experiment und *Greybox*-Modell.



**Abbildung 6.7:** Vergleich Experiment und Modell. Datensatz (B), vgl. Abbildung 4.2. Punkte: Experiment, Linien: *Greybox*-Modell.

## 6.4 Erkenntnisgewinn am Beispiel eines Modellsystems

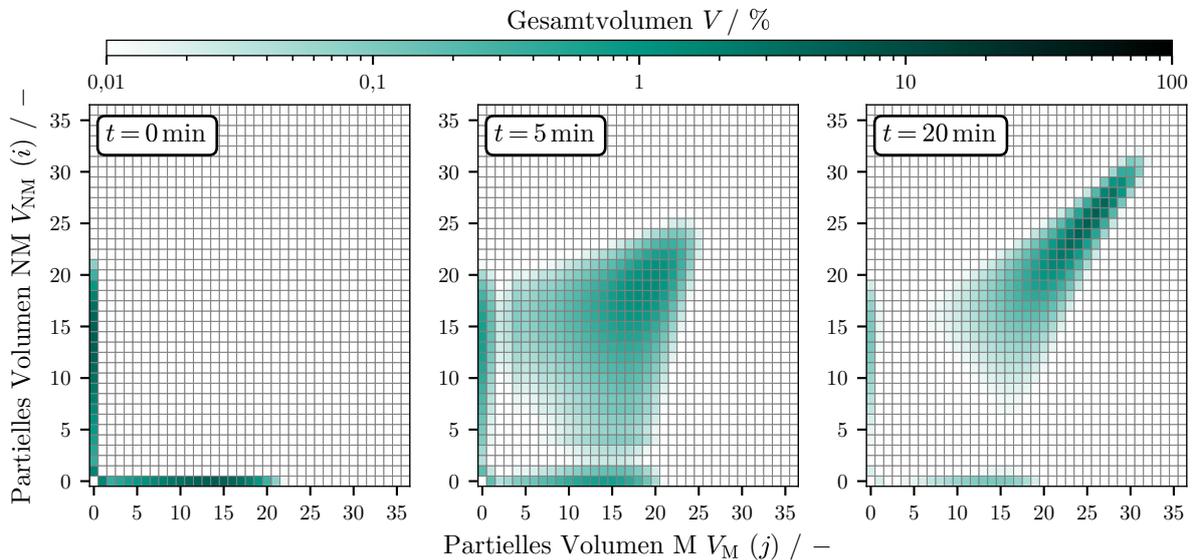
Wie die vorangegangenen Kapitel 6.1, 6.2 und 6.3 darlegen, ist das PBM generell in der Lage reale Agglomerationsvorgänge zu beschreiben. Die notwendige Optimierung auf mehrdimensionalen Modellparameterräumen sowie limitierten Datenmengen und Validie-

rungsmöglichkeiten resultieren jedoch aktuell noch in Unsicherheiten bezüglich der korrekten Prozessdynamik. Um dennoch die Möglichkeiten eines solchen Modells aufzuzeigen, sind in diesem Kapitel Ergebnisse der Berechnung eines Modellsystems gezeigt. Es ist zu betonen, dass sich die im Folgenden gezeigten Größen ebenfalls aus den in Kapitel 6.2 bzw. 6.3 diskutierten, experimentbezogenen Berechnungen extrahieren lassen, dies jedoch aufgrund mangelnder Validierungsmöglichkeiten umgangen wird. Perspektivisch liegt gerade hier der Mehrwert des PBM, da es den Zugang zu zeitlich aufgelösten, schwer-messbaren Prozessdynamiken erlaubt.

Als Modellsysteme für die Agglomeration kommen zwei polydisperse Stoffe (nichtmagnetisch/magnetisch) zum Einsatz. Die anfänglichen PGV beider Stoffe sind identisch und durch eine Normalverteilung mit Erwartungswert bzw. mittlerem Partikeldurchmesser  $\mu = x_{50,3} = 1 \mu\text{m}$  und Standardabweichung  $\sigma = \frac{1}{3} \mu\text{m}$  definiert. Weiterhin erfolgt die Berechnung eines vollständig destabilisierten Systems, d. h.  $\alpha_{(i,j)(x,y)} = 1$ . Dies macht die Berücksichtigung von Oberflächeneigenschaften bzw. deren Korrekturfaktoren oder die Integration eines *black-box* Anteils überflüssig. Als mittlere Scherrate wird  $\bar{G} = 10 \text{s}^{-1}$  und für die Modellparameter bezüglich Größenabhängigkeit die zuvor gefundenen Zahlenwerte  $x_s = 0,311$  und  $y_s = 1,062$  angenommen. Um eine Limitation durch das Gitter auszuschließen und fein aufgelöste Informationen zu erhalten, erfolgt die Berechnung mit  $N_s = 40$  und  $s = 1,3$ . Die gesamte Agglomerationszeit beträgt  $t = 20 \text{min}$  bei einer Zeitschrittweite von  $\Delta t = 2 \text{s}$ .

Abbildung 6.8 zeigt die zweidimensionale Volumendichteverteilung für die Zeitpunkte  $t = 0 \text{min}$ ,  $t = 5 \text{min}$  und  $t = 20 \text{min}$ . Auf den Achsen ist das partielle Volumen des jeweiligen Agglomerats aufgetragen, wobei die Darstellung mittels Gitterposition  $(i,j)$  erfolgt. Das tatsächliche partielle Volumen errechnet sich aus dem Gitterparameter  $s$  nach  $V_{\text{NM}}(i) = s^{i-1}V_{\text{NM}}(1)$  bzw.  $V_{\text{M}}(j) = s^{j-1}V_{\text{M}}(1)$ . Die gezeigte Volumendichteverteilung ist das direkte Resultat der Populationsbilanz und in dieser Form nahezu unmöglich experimentell zu bestimmen. Abbildung 6.8 gibt auf direkte und anschauliche Weise Einblicke in die während der Agglomeration ablaufenden Mikroprozesse: Zum Zeitpunkt  $t = 0 \text{min}$ , d. h. beim Start der Berechnung sind beide Stoffsysteme um ihren Erwartungswert verteilt und es existieren noch keine Hetero-Agglomerate, d. h.  $V(i,j) = 0$ , für  $ij > 0$ . Mit zunehmender Agglomerationszeit füllt sich das Innere des Berechnungsgitters, während der Volumenanteil an Reinstoff-Agglomeraten sinkt. Es ergibt sich eine Agglomerationsdynamik, die auf Basis der symmetrischen Startbedingungen nachvollziehbar ist. Die Agglomerate liegen um die Winkelhalbierende  $i = j$  verteilt vor, wobei die Verteilung mit zunehmender Agglomerationszeit enger wird und sich hin zu größeren Gesamtvolumina, d. h. zu größeren Werten von  $i$  und  $j$  verschiebt. An dieser Stelle sind lediglich drei ausgewählte Zeitpunkte dargestellt, die errechnete Datenmenge enthält jedoch Informationen zur zweidimensionalen Verteilung an  $\frac{t}{\Delta t} = 600$  diskreten Zeitpunkten. Eine solche

Auflösung ermöglicht eine zeitlich animierte und anschauliche Darstellung des Agglomerationsprozesses. Neben dieser qualitativen Betrachtung sind die angesprochenen Effekte auch quantitativ aus den Daten abzuleiten.

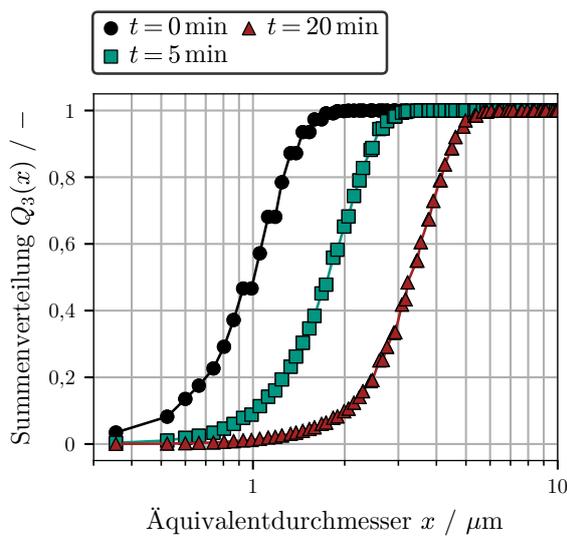


**Abbildung 6.8:** Zeitlich aufgelöste 2D-Volumendichteverteilung.

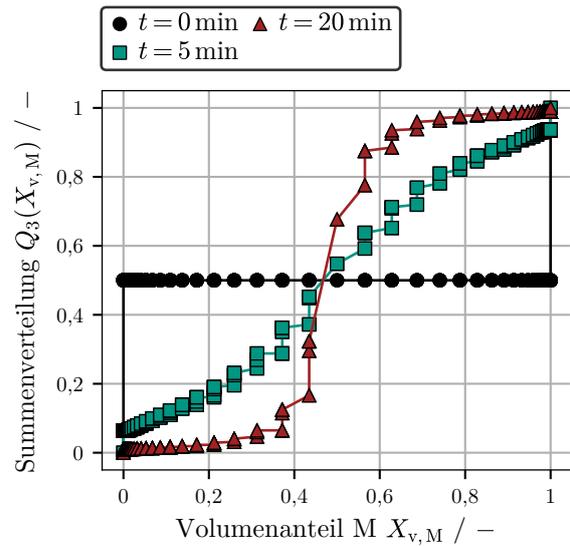
Abbildung 6.9 zeigt die Summenverteilung des Äquivalentdurchmessers und belegt die Zunahme des Agglomeratvolumens über der Prozesszeit. Da hier die PGV des Gesamtsystems betrachtet wird, sind diese Verteilungen auch experimentell durch online Messtechniken bestimmbar. Dies bildet eine Verbindung zur Dynamik realer Stoffsysteme und kann perspektivisch zur Anpassung der Modellparameter bzw. zur Validierung herangezogen werden. In Abbildung 6.10 ist die Summenverteilung des Volumenanteils der magnetischen Komponente dargestellt. Zum Zeitpunkt  $t = 0 \text{ min}$  existieren lediglich Reinstoff-Agglomerate, d. h.  $X_M = 1$  bzw.  $X_M = 0$ . Mit zunehmender Prozesszeit tritt der oben angesprochene Effekt einer Verschiebung zur und Verengung um die Winkelhalbierende, d. h.  $i = j$  bzw.  $X_M = 0,5$ , ein. Diese Zusammensetzungsverteilung beeinflusst die nachfolgende Magnetseparation maßgeblich und ist in einem realen Beispiel somit von Bedeutung. Dies unterstreicht erneut das Potential des PBM, da es Einblicke in sonst nicht messbare Verteilungen gewährt, die für eine Optimierung und ein tiefes Verständnis des Gesamtprozesses wertvoll sind.

## 6.5 Fazit: Theoretische Betrachtung

Die in Kapitel 6 diskutierten Erkenntnisse unterstreichen das Potential, aber auch die Herausforderungen einer Modellierung der MSF mittels Populationsbilanzen. Das allgemeine Modell bzw. die enthaltene Diskretisierung kann anhand analytischer Lösungen



**Abbildung 6.9:** Mittels PBM bestimmte Summenverteilung des Äquivalentdurchmessers.



**Abbildung 6.10:** Mittels PBM bestimmte Summenverteilung des Volumenanteils der magnetischen Komponente.

validiert werden. Jedoch zeigt Kapitel 6.2 deutlich, dass die größte Herausforderung bei der Anwendung auf experimentelle Daten in der prädiktiven Berechnung von Agglomerationsraten liegt. Benötigte physikalische Größen sind entweder unbekannt, nur mit großem Aufwand ermittelbar oder fehlerbehaftet. Dies erfordert die Integration von Korrekturfaktoren, die die Anpassung an experimentelle Daten erlauben. Da es sich bei der MSF um ein Mehrstoffproblem handelt, resultiert hieraus ein komplexer Parameterraum, auf dem die Identifikation eines globalen Optimums eine Herausforderung darstellt. Nichtsdestotrotz werden lokale Optima für die experimentellen Datensätze gefunden und vorgestellt, die in der Lage sind, die gemessenen Abscheidegrade zufriedenstellend wiederzugeben. Kapitel 6.3 beleuchtet den alternativen und vielversprechenden Ansatz der hybriden bzw. *grey-box* Modellierung, bei dem ein empirisches Modell aus dem Bereich des maschinellen Lernens die Berechnung der Agglomerationsraten übernimmt. Der besondere Vorteil liegt in einer deutlichen Reduktion der Modellkomplexität, während gleichzeitig die Aussagekraft des PBM erhalten bleibt. Abschließend verdeutlicht Kapitel 6.4 den Erkenntnisgewinn bzw. Mehrwert der theoretischen Betrachtung anhand eines Modellsystems. Die Populationsbilanz erlaubt Einblicke in nicht-messbare Prozessgrößen und veranschaulicht die ablaufenden Agglomerationsvorgänge. Dies unterstreicht die symbiotische Beziehung zwischen experimenteller und theoretischer Betrachtung der *magnetic seeded filtration*.

# Kapitel 7

## Wiederaufschluss und Recycling der Magnetpartikel

Die notwendige Zugabe magnetischer Hilfspartikel bildet einen der Hauptkritikpunkte bzw. Nachteile der *magnetic seeded filtration*. Um das Verfahren vom ökonomischen und ökologischen Standpunkt aus sinnvoll umzusetzen, ist eine Rückführung bzw. ein Recycling der eingesetzten magnetischen Fraktion unumgänglich. Je nach Anwendung stellt darüber hinaus auch die im Agglomerat eingeschlossene, nichtmagnetische Fraktion das Wertprodukt dar und muss nach dem Prozess wiedergewonnen werden. Im Folgenden werden drei Strategien zum Agglomerataufschluss und zum Recycling der magnetischen und teilweise der nichtmagnetischen Komponente untersucht. Der thermische, mechanische und chemische Aufschluss weisen alle individuelle Vor- und Nachteile auf und sind je nach Zielsetzung bzw. Wertprodukt im Prozess einzusetzen. Kapitel 3.2.3 beschreibt die allgemeine Durchführung und Zielgrößen der Experimente. Die Details zu den jeweiligen Aufschlüssen sind an Vorversuche gekoppelt und deshalb in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben. Als Stoffsystemkombinationen kommen [Magnetit | PVC (P70)] und [Magnetit | PMMA] zum Einsatz, wobei nicht jede Methode für jede Stoffsystemkombination untersucht wird. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse sind in [131] publiziert und basieren auf einer vorausgegangenen Studie zur Abtrennung feiner Polymerpartikel aus wässrigen Suspensionen [96].

### 7.1 Thermischer Aufschluss

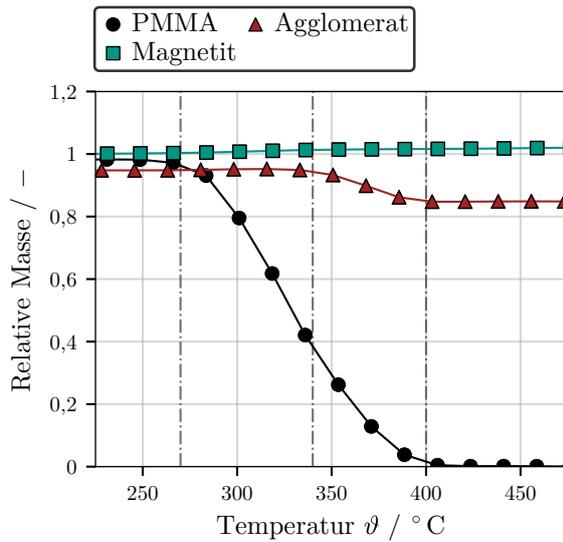
Grundgedanke des thermischen Aufschlusses ist die Zersetzung oder Verbrennung der nichtmagnetischen Fraktion in einem Agglomerat. Selbstverständlich ist dieser Ansatz nur dann anwendbar, wenn die nichtmagnetischen Partikel keinen Wertstoff darstellen und das übergeordnete Ziel darin besteht, die magnetischen Hilfspartikel zu recyceln. Das

Hauptanwendungsgebiet liegt folglich in der Klärung von Suspensionen, wie z. B. bei der Abtrennung von Mikroplastik [96].

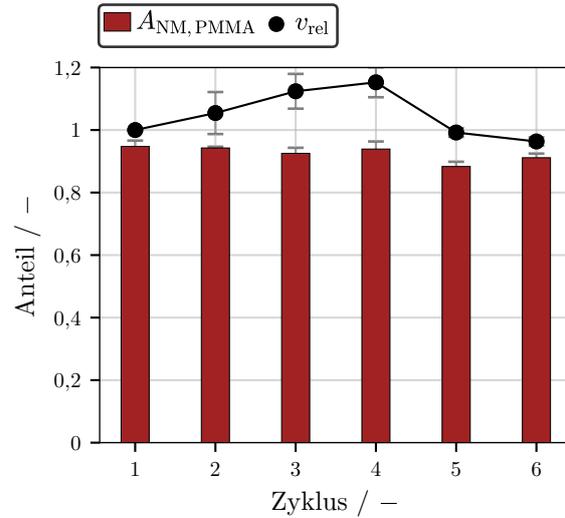
PVC setzt unter erhöhten Temperaturen gasförmige Salzsäure als Hauptprodukt [132, 133] und bei undefinierten Bedingungen ebenfalls Phosgen [134] frei. PMMA depolymerisiert hingegen fast vollständig und die entstehenden Monomere werden verbrannt, ohne nennenswerte Gefahrstoffe zu bilden [132]. Deshalb wird im Folgenden nur die thermische Zersetzung im Stoffsystem [Magnetit | PMMA] untersucht. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die thermische Zersetzung von PVC oder anderen Stoffen unter den erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen keine größeren Hindernisse darstellt und davon auszugehen ist, dass diese analog verläuft.

Hinsichtlich der Betriebsbedingungen, d. h. der Zersetzungstemperatur und -zeit, besteht das Hauptziel in einer vollständigen Zersetzung der nichtmagnetischen Fraktion, wobei gleichzeitig Temperatur und Zeit so niedrig wie möglich zu halten sind, um mögliche Oxidationsreaktionen der Magnetit-Partikel zu minimieren. Zur Identifikation optimaler Bedingungen, werden thermo-gravimetrische Analysen (TGA) mit reinem Magnetit, reinem PMMA und Hetero-Agglomeraten, die aus beiden Fraktionen bestehen, durchgeführt. Die Ergebnisse für einen konstanten Temperaturgradienten  $\Delta\vartheta/\Delta t = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Zersetzung von reinem PMMA bei  $\vartheta \approx 260^\circ\text{C}$  beginnt und eine vollständige Zersetzung ab  $\vartheta \approx 400^\circ\text{C}$  erreicht ist. Die Massenabnahme der Agglomerate beginnt verzögert bei  $\vartheta \approx 340^\circ\text{C}$ , aber nach  $\vartheta \approx 400^\circ\text{C}$  ist auch hier keine weitere Änderung messbar. Als Grund für die verzögerte Zersetzung ist im Agglomerat eingeschlossene Restfeuchte anzuführen. Die relative Masse des stationären Endpunktes stimmt mit der bekannten Agglomeratzusammensetzung überein, sodass eine vollständige Zersetzung der nichtmagnetischen Fraktion auch innerhalb eines Agglomerats gewährleistet ist. Die reine Magnetit-Probe zeigt während der thermischen Behandlung keine messbare Massenänderung. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird die Temperatur für die folgenden Experimente zum thermischen Aufschluss auf  $\vartheta = 375^\circ\text{C}$  festgelegt. Während der thermischen Behandlung werden die Hetero-Agglomerate aus dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen MSF-Experiment in einen vorgeheizten Ofen gegeben. Da hier jedoch andere Bedingungen herrschen als im hoch-definierten TGA-Gerät, unterscheidet sich die Zersetzungskinetik. Voruntersuchungen mit feuchten PMMA-Proben identifizierten eine Aufschlusszeit von  $t = 120\text{ min}$  für eine vollständige Zersetzung.

Wie in Kapitel 3.2.3 bereits angedeutet, werden drei individuelle Versuchsreihen mit jeweils  $i_{\text{max}} = 6$  aufeinanderfolgenden Zyklen durchgeführt. Die Entwicklung des Abscheidegrads  $A_{\text{NM}}$  und des relativen Magnetit-Volumens  $v_{\text{rel}}$  sind in Abbildung 7.2 dargestellt. In Übereinstimmung mit [96] erreicht die MSF hohe Abscheidegrade von bis zu  $A_{\text{NM}} > 0,95$ , was eine praktisch vollständige Separation der nichtmagnetischen Partikel bedeutet. Darüber hinaus zeigt Abbildung 7.2, dass der Abscheidegrad über mehrere Zyklen hinweg



**Abbildung 7.1:** TGA von reinem Magnetit, reinem PMMA und deren Hetero-Agglomeraten.



**Abbildung 7.2:** Thermisches Recycling PMMA.

auf diesem hohen Niveau zu halten ist. Dies belegt, dass die thermische Behandlung keinen messbaren negativen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften der magnetischen Hilfspartikel nimmt. Das relative Volumen der Magnetit-Partikel  $v_{rel}$  steigt während den ersten Zyklen an, was eine Zunahme der anfänglichen Magnetit-Masse zwischen den Zyklen bedeutet. Dies ist offensichtlich unphysikalisch und lässt sich auf eine unvollständige Zersetzung der nichtmagnetischen Fraktion zurückführen. Der Verlauf des relativen Volumens deutet darauf hin, dass ein Teil des PMMA im Agglomerat verbleibt und sich im Laufe der folgenden Zyklen anreichert, was letztlich in einer Zunahme von  $v_{rel}$  resultiert. Als Gründe für die unvollständige Zersetzung sind Temperaturgradienten innerhalb des Ofens oder eine erhöhte Restfeuchte der Agglomerate beim Einbringen in den Ofen anzuführen. Aus diesem Grund werden die Agglomerate in den letzten beiden Zyklen 5 und 6 vor dem thermischen Aufschluss bei  $\vartheta = 70^\circ\text{C}$  unter Normaldruck getrocknet. Es folgt ein Absinken des relativen Volumens auf den stationären Wert von 1, wie er aus den oben gezeigten TGA-Messungen zu erwarten ist. Dies unterstreicht, dass auch eine unvollständige Zersetzung und eine Akkumulation von nichtmagnetischem Material generell reversibel ist. Abschließend ist denkbar, dass die thermische Zersetzung der nichtmagnetischen Fraktion unter den richtigen Umständen energetisch neutral erfolgt. Dies hängt jedoch von der Gesamtmenge der verarbeiteten Agglomerate, der Art sowie dem Anteil des brennbaren nichtmagnetischen Materials ab und bedarf weiterer Untersuchungen.

Zusammenfassend stellt der thermische Aufschluss eine vielversprechende Methode für das Recycling von magnetischen Hilfspartikeln in Klärungsanwendungen dar. Besonderer Anreiz liegt in der Einfachheit des Verfahrens bei gleichzeitig hoher Performance und Rückgewinnungsrate der magnetischen Fraktion. Da die nichtmagnetischen Partikel wäh-

rend dem Prozess zerstört werden, ist der thermische Aufschluss nur dann eine Option, wenn diese keinen Wert besitzen.

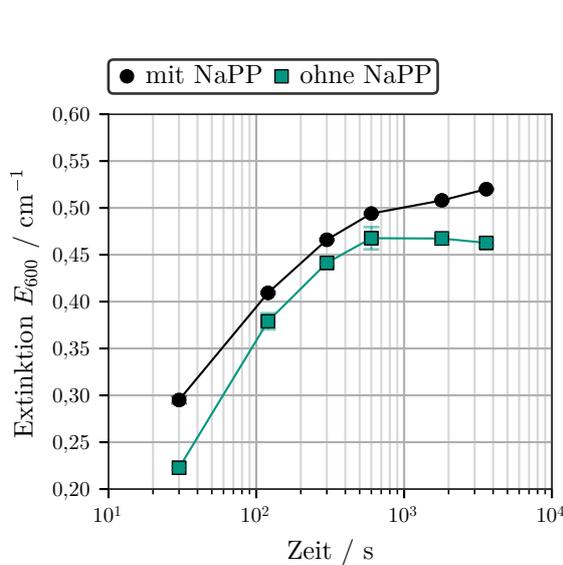
## 7.2 Mechanischer Aufschluss

Der mechanische Aufschluss von Hetero-Agglomeraten erfolgt durch Beanspruchung in Form von Scherkräften. Liegen die magnetische und nichtmagnetische Fraktion folglich getrennt vor, werden diese über eine zweite Magnetseparation separiert. Der mechanische Aufschluss ist somit besonders dann von Interesse, wenn die nichtmagnetische Fraktion Wertprodukt und in ihrer ursprünglichen, partikulären Form zurückzugewinnen ist. Beispiele hierfür sind die in Kapitel 5 und [84] beschriebene mehrdimensionale Trennung mittels MSF bzw. die Herstellung hochspezifischer Partikelsysteme im Allgemeinen.

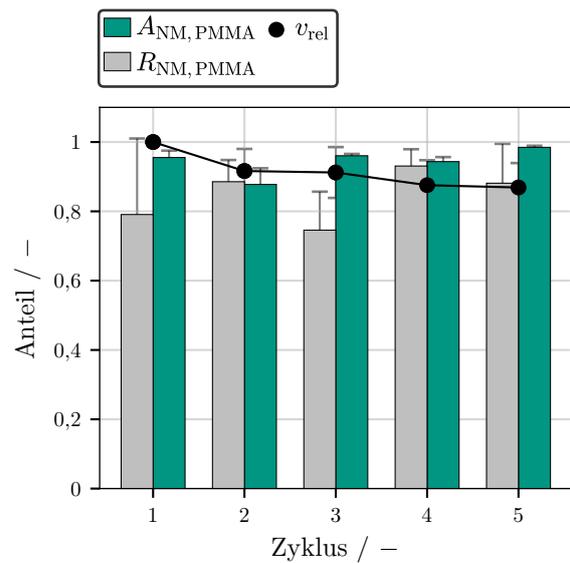
Der mechanische Aufschluss ist ein dynamischer Prozess, bei dem Agglomerate aufgebrochen werden, während gleichzeitig eine Reagglomeration stattfindet. Vorangegangene Studien zeigten, dass durch einfache mechanische Belastung der Agglomerate das Recycling der magnetischen und nichtmagnetischen Fraktion zwar generell möglich, aufgrund der anhaltenden Reagglomeration jedoch weder zufriedenstellend noch reproduzierbar umzusetzen ist. Für einen möglichst vollständigen Aufschluss wird im Folgenden zunächst eine Reduktion der problematischen Reagglomeration durch Zugabe von Natriumpyrophosphat (NaPP,  $\text{Na}_4^+(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ ) als Stabilisator untersucht. Die Zugabe von NaPP als mehrwertiges asymmetrisches Salz ist auf den ersten Blick widersprüchlich: Die Anwesenheit hochwertiger Salze führt nach Gleichung 2.4 zu einer Verringerung der Debye-Länge, also zu einer verringerten Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung und letztlich zu einer verstärkten Agglomeration zwischen den Partikeln (siehe Kapitel 4 und 5). Eiberweiser et al. [135] zeigen jedoch die besonderen Eigenschaften von Phosphationen in diesem Zusammenhang:  $(\text{PO}_4)^{3-}$  besitzt aufgrund hoher Polarität bereits eine Hydratationszahl von  $\approx 39$ , d. h. ein Ion ist mit 39 Wassermolekülen assoziiert. Das im NaPP enthaltene Diphosphat-Ion wird diese Zahl aufgrund der erhöhten Polarität noch übertreffen. Folglich besitzt ein Diphosphat-Ion, das in der elektrochemischen Doppelschicht adsorbiert ist, ein hohes Volumen-Ladungs-Verhältnis und führt somit zu einer Vergrößerung der Debye-Länge aufgrund sterischer Effekte. Dies wird gemeinhin als *ion-size effect* [43, 136, 137, 138] bezeichnet und ist für die Stabilisierung in kolloidalen Systemen verantwortlich. Analog dazu zeigen Trefalt et al. [139], dass mehrwertige Ionen eine stabilisierende Wirkung besitzen und die kritische Salzkonzentration, ab der eine Koagulation eintritt, erhöhen. Um die stabilisierende Wirkung von NaPP im Zusammenhang mit dem mechanischen Aufschluss zu überprüfen, werden zwei PVC-Suspensionen, von denen eine mit  $c_n = 2 \cdot 10^{-3}$  M NaPP stabilisiert ist, unter identischen Bedingungen in einer Sonotrode dispergiert. In definierten zeitlichen Abständen werden Proben entnommen

und deren Extinktionswerte bei der Wellenlänge  $\lambda = 600 \text{ nm}$  bestimmt. Die Extinktion dient als Indikator für den Dispersionsgrad der Proben, da sowohl mehr als auch feinere Partikel zu einem Anstieg der Trübung führen. Die Experimente werden dreifach durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Wie zu erwarten, nimmt die Extinktion mit der Zeit zu, da der Agglomerataufbruch zunächst die Reagglomeration dominiert. Je mehr feine Partikel entstehen, desto höher wird nach Gleichung 2.20 jedoch die Reagglomerationsrate, bis schließlich ein Gleichgewicht erreicht ist. In diesem Gleichgewicht sind die Bruch- und Reagglomerationsraten identisch, was zu einer konstanten Extinktion führt. Abbildung 7.3 zeigt, dass NaPP einen signifikanten Einfluss auf dieses Gleichgewicht nimmt: Aufgrund der gehemmten Reagglomeration wird ein angestrebter Dispersionszustand schneller erreicht und es stellen sich höhere stationäre Endwerte der Extinktion ein. Dies bedeutet, dass der maximale Dispersionsgrad steigt, wenn NaPP als Stabilisator eingesetzt wird. Der Einsatz von NaPP hat jedoch ebenfalls eine Kehrseite: In Vorversuchen wurde zwar ein nahezu vollständiges Recycling der magnetischen Fraktion, im anschließenden Agglomerationszyklus hingegen keine Separation mehr erzielt. Dies deutet darauf hin, dass NaPP nach dem Aufbruch in der elektrochemischen Doppelschicht verbleibt und ebenfalls den gewünschten bzw. angestrebten Agglomerationsprozess während der MSF hemmt. Vor dem darauffolgenden Zyklus ist deshalb das Entfernen von NaPP von der magnetischen Partikeloberfläche erforderlich. Mehrere Waschschrte sowohl mit Reinstwasser als auch mit hochkonzentrierter NaCl-Lösung zeigen keinen positiven Effekt. Das Entfernen der NaPP-Ionen erfordert eine Verschiebung des  $pH$ -Werts auf  $pH = 11$ , da hier die magnetische Partikeloberfläche stark negativ geladen ist und die hydratisierten Diphosphate durch kleinere, positiv geladene Na-Ionen ersetzt werden. Der  $pH$ -Shift ist eine gängige Methode der Ionenchromatographie, um gebundene Ionen wieder freizusetzen [140].

Für die Experimente zum mechanischen Aufschluss werden die Agglomerate aus dem in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Vorgehen zunächst in 350 mL Reinstwasser gegeben und anschließend für  $t_{\text{disp}} = 20 \text{ min}$  im Fall von PVC und  $t_{\text{disp}} = 2 \text{ min}$  im Fall von PMMA mittels Sonotrode dispergiert. Wie oben erwähnt, wird NaPP in einer Konzentration von  $c_n = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  zugegeben. Nach dem Dispersionsschritt erfolgt die Separation der magnetischen Fraktion mit einem Permanentmagneten und das Dekantieren der Suspension mit den redispergierten nichtmagnetischen Partikeln. Die Konzentrationsbestimmung der nichtmagnetischen Partikel mittels UV-VIS-Spektroskopie erlaubt die Berechnung der Rückgewinnungsrate  $R_{\text{NM}}$  gemäß Gleichung 3.8. Vor der Trocknung für den nächsten Zyklus werden die magnetischen Partikel einfach mit Wasser bei  $pH = 11$  und zweifach mit Reinstwasser gewaschen, um NaPP und andere Restionen aus der Doppelschicht zu entfernen. Die Untersuchungen zum mechanischen Aufschluss erfolgen sowohl unter Einsatz von PVC als auch PMMA, da beide Partikelsysteme unterschiedliches Agglomerations-



**Abbildung 7.3:** Dispersionskinetik PVC mit und ohne Zugabe von NaPP.



**Abbildung 7.4:** Mechanisches Recycling PMMA.

verhalten aufweisen und folglich zu erwarten ist, dass sie sich auch in ihren mechanischen Aufschlussverhalten unterscheiden.

Die Ergebnisse zum mechanischen Aufschluss sind in Abbildung 7.4 für PMMA und in Abbildung 7.5 für PVC dargestellt. Beide Studien zeigen durchgängig hohe Abscheidegrade mit  $A_{\text{NM}} \approx 0,95$ . Darüber hinaus sind die Standardabweichungen im Abscheidegrad gering, was die Reproduzierbarkeit unterstreicht. Hinsichtlich des relativen Magnetit-Volumens  $v_{\text{rel}}$  ist in beiden Experimenten ein langsamer Abfall zu beobachten. Im Laufe der untersuchten Zyklen geht somit zwar Magnetit verloren, jedoch wirkt sich dieser Verlust nicht negativ auf den Abscheidegrad aus. Der wahrscheinlichste Grund für ein sinkendes  $v_{\text{rel}}$  liegt im unvollständigen Aufbruch der Agglomerate und dem Austrag von an nichtmagnetische Partikel gebundenem Magnetit. Generell ist dieser Effekt aber auf Agglomerate mit niedrigem Magnetit-Volumenanteil bzw. die Feinfraktion des Magnetits beschränkt, da die Agglomerate sonst in der zweiten Magnetseparation zurückgehalten würden. Die Rückgewinnungsrate  $R_{\text{NM}}$  ist in Abbildung 7.4 für PMMA Schwankungen unterworfen, während sie in Abbildung 7.5 ansteigt, bis sie bei  $R_{\text{NM}} \approx 0,9$  ein konstantes Niveau erreicht. Auch dies deutet auf einen unvollständigen Aufschluss der Agglomerate hin. Eine niedrige Rückgewinnung bedeutet, dass nichtmagnetische Partikel im Agglomerat verbleiben und in den nächsten Zyklus übertragen werden. Da die Rückgewinnung mit der im jeweiligen Zyklus zugegebenen, nichtmagnetischen Fraktion definiert ist, wird deutlich, warum  $R_{\text{NM}}$  im Fall von PVC ansteigt: Nichtmagnetische Partikel akkumulieren sich in der magnetischen Fraktion und da sich folglich zu Beginn des Aufschlusses mehr PVC im Agglomerat befindet, wird ebenfalls mehr PVC nach dem Versuch zurück-

gewonnen. Wie in Abbildung 7.5 ersichtlich, ergibt sich nach einigen Zyklen ein Gleichgewichtszustand, bei dem das PVC zwar in den folgenden Zyklus überführt, dort aber wieder zurückgewonnen wird. Der mechanische Aufschluss ist folglich in der Lage, sowohl hohe Abscheidegrade als auch Rückgewinnungsraten zu erreichen, während die Menge des verlorenen magnetischen Materials tolerierbar ist. Es bleibt jedoch zu betonen, dass dieser Verlust zu einer, je nach Anwendung problematisch einzustufenden, Verunreinigung der zurückgewonnenen, nichtmagnetischen Fraktion führt. In realen Anwendungen besteht durch den Einsatz stärkerer Magnetfeldgradienten oder anderer Stabilisatoren, Scherspannungen und Dispergiervverfahren, weiteres Optimierungspotential für den mechanischen Aufschluss. Nichtsdestotrotz zeigen die dargestellten Ergebnisse, dass der mechanische Aufschluss als vielversprechende Recyclingstrategie sowohl für die magnetische als auch für die nichtmagnetische Partikelfraktion einzusetzen ist.

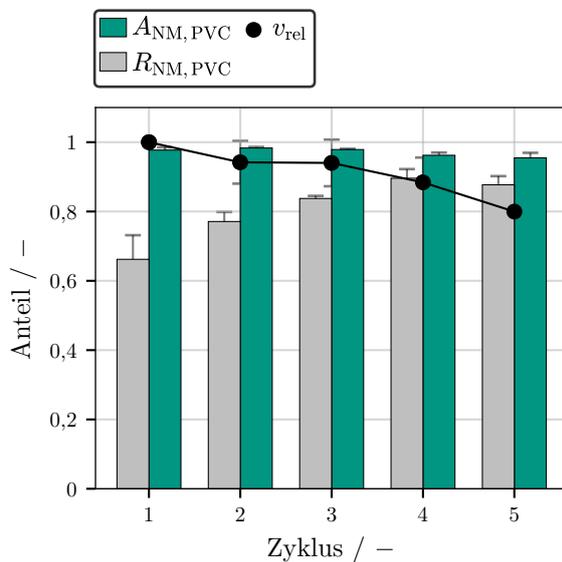


Abbildung 7.5: Mechanisches Recycling PVC.

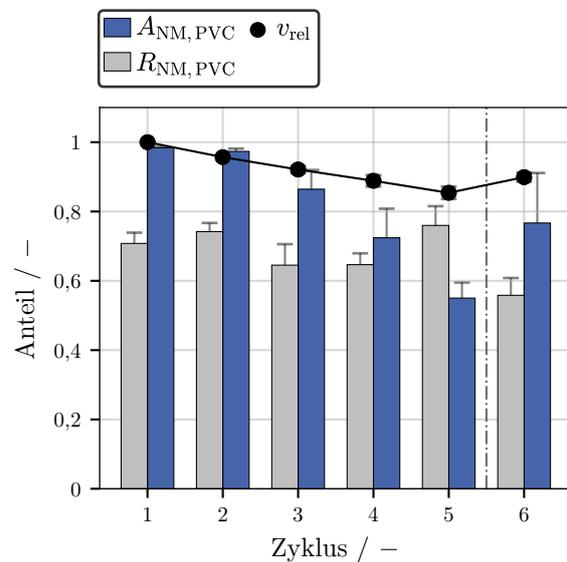


Abbildung 7.6: Chemisches Recycling PVC.

### 7.3 Chemischer Aufschluss

Der chemische Aufschluss zielt darauf ab, die nichtmagnetische Fraktion aus dem Agglomerat mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels herauszulösen und die magnetische Fraktion daraufhin durch eine zweite Magnetseparation wiederzugewinnen. Eine anschließende Destillation der Polymerlösung erlaubt das Recycling des Lösungsmittels sowie des Polymers. Dieser Ansatz bietet sich folglich an, wenn der nichtmagnetische Anteil sowohl wertvoll als auch löslich ist. Eine denkbare Anwendung liegt in der Aufreinigung von Industrieabwässern der Polymerindustrie: Neben der notwendigen Klärung erzielt dieser Ansatz gleichzeitig eine erhöhte Ausbeute durch Minimierung des Produktverlustes, sowie

eine Einsparung wertvoller Ressourcen.

Die Schwierigkeit liegt in der Identifikation eines geeigneten Lösungsmittels. Die weithin bekannte Aussage *Gleiches löst sich in Gleichem* ist zwar im Allgemeinen zutreffend, in der Praxis jedoch nur von begrenztem Nutzen. In dieser Arbeit wird der Hansen Löslichkeitsparameter (HSP) verwendet, um zu quantifizieren, was *gleich* in diesem Zusammenhang bedeutet. Die Löslichkeit wird hauptsächlich von den Molekülwechselwirkungen bestimmt, die sich auf drei Anteile bzw. deren Energieterme  $\delta$  zurückführen lassen [141, 142]:  $\delta_d$  beschreibt die dispersive,  $\delta_p$  die polare und  $\delta_h$  die Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindung. Jedes Lösungsmittel und jeder gelöste Stoff weisen einen Zahlenwert für diese Anteile auf und sind somit durch einen Punkt in dem von diesen Parametern aufgespannten 3D-Raum definiert. Je kleiner der Abstand

$$D_H = \sqrt{4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2} \quad (7.1)$$

zwischen zwei Stoffen 1 und 2 ist, desto ähnlicher und im Allgemeinen besser ineinander löslich sind zwei Stoffe. Für jeden gelösten Stoff existiert ein kritischer Abstand  $D_{H,c}$ , der den Radius der sogenannten Hansen-Sphäre um den Punkt  $[\delta_d, \delta_p, \delta_h]$  beschreibt. Liegt ein potentiell Lösungsmittel innerhalb dieser Sphäre, ist von Löslichkeit auszugehen.

Materialdaten für Hansen-Parameter sind in der Literatur verfügbar. Auf Grundlage von [141, 143, 144] erfolgt eine Auswahl möglicher Lösungsmittel für PMMA und PVC, wobei die Löslichkeit in anschließenden Experimenten getestet wird. Zu diesem Zweck wird eine Polymerkonzentration von  $c_m = 1 \text{ mg/mL}$  in  $V_L = 10 \text{ mL}$  des Lösungsmittels eingestellt. Anschließend wird die Probe für  $t = 24 \text{ h}$  bei Raumtemperatur und Normaldruck gerührt. Die Beurteilung der Löslichkeit erfolgt qualitativ anhand der Trübung des Lösungsmittels: (+) bedeutet eine vollständige Auflösung, d. h. ein klares Lösungsmittel, (–) bedeutet, dass keine Verringerung der Trübung erkennbar ist und ( $\sim$ ) bedeutet, dass die Trübung zwar abnimmt, aber keine vollständige Auflösung stattgefunden hat. Es ist zu betonen, dass das Ziel dieser Voruntersuchung darin besteht, ein praktikables und nicht zwingend optimales Lösungsmittel zu finden, da der Schwerpunkt auf dem Recycling der magnetischen Komponente liegt. Der qualitative Ansatz wird daher als ausreichend angesehen und keine weitere Optimierung durchgeführt. Deshalb ist diese Arbeit auch lediglich mit dem chemischen Aufschluss unter Normalbedingungen befasst, obwohl eine Temperatur- und Druckerhöhung das Löslichkeitsprodukt von Polymeren häufig erhöht. Die Ergebnisse der Lösungsmittelstudie sowie die entsprechenden theoretischen Hansen-Abstände sind in Tabelle 7.1 dargestellt, während die Rohdaten mit den entsprechenden Referenzen in Tabelle A.1 in Anhang A zu finden sind.

Tabelle 7.1 verdeutlicht, dass ein niedriger Zahlenwert für  $D_H$  nicht zwangsweise zu einer besseren Löslichkeit führt. Folglich ist der HSP allein nicht in der Lage, die Löslichkeit

**Tabelle 7.1:** Qualitative Lösungsmittelstudie und berechnete Werte für  $D_H$  [MPa<sup>1/2</sup>]. Angaben zur Löslichkeit (LK): (+) vollständige, (∼) teilweise bzw. (−) keine Auflösung beobachtbar. Rohdaten in Tabelle A.1 in Anhang A. Wasser als Referenz.

	Cyclo- hexanon	Pyridin	Benz- aldehyd	Diethyl- phthalat	Anisol	Wasser
PMMA LK	(−)	(+)	(−)	(∼)	(+)	(−)
PMMA $D_H$	5,10	2,47	4,12	3,72	6,63	35,87
PVC LK	(+)	(+)	(+)	(−)	(−)	(−)
PVC $D_H$	4,57	3,10	3,68	2,64	7,19	40,27

ausreichend vorherzusagen und die experimentelle Überprüfung potentieller Lösungsmittel bleibt entscheidend. Dies kann jedoch auch auf ungenaue Daten über die untersuchten Polymere zurückgeführt werden. In der Literatur (z. B. [144, 143]) sind je nach Hersteller und sogar Handelsmarke des Polymers starke Unterschiede im Molekulargewicht und folglich ihren Lösungseigenschaften bzw. den HSP erkennbar. Des Weiteren gibt der Hansen-Parameter nur bedingt Aufschluss zur Kinetik des Prozesses, d. h. die Löslichkeit kann unter Umständen durch Variation von Energieeintrag, Temperatur, Druck oder Dauer gesteigert werden. Nichtsdestotrotz hilft der HSP bei der Identifikation potentieller Lösungsmittel. Für die folgenden Experimente wird Pyridin als Lösungsmittel ausgewählt, weil es sowohl für PMMA als auch für PVC anwendbar ist. Darüber hinaus ist ein vergleichbares Ergebnis hinsichtlich der Wiedergewinnung der magnetischen Fraktion zu erwarten, weshalb der chemische Aufschluss nur für eines der beiden Polymere, in diesem Fall PVC, untersucht wird.

Nach der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Agglomeration und Separation wird das Agglomerat zunächst bei  $\vartheta = 70^\circ \text{C}$  getrocknet, um die Restfeuchte zu reduzieren und zum Lösen der PVC Fraktion in  $V_L = 50 \text{ mL}$  Pyridin gegeben. Nach  $t = 24 \text{ h}$  wird die Polymerlösung dekantiert, während der restliche Feststoff durch einen Permanentmagneten zurückgehalten wird. Das restliche Magnetit wird mit  $V_L = 10 \text{ mL}$  Pyridin gewaschen und die Pyridin Fraktionen vereint. Anschließend erfolgt die Destillation des Lösungsmittels in einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck, welches im folgenden Zyklus erneut eingesetzt wird. Die Wägung des Polymerrückstands erlaubt die Bestimmung der Rückgewinnungsrate der nichtmagnetischen Komponente  $R_{NM}$  nach Gleichung 3.8. Die Magnetit-Fraktion wird durch dreimaliges Waschen mit  $V_L = 125 \text{ mL}$  Reinstwasser und anschließendem Trocknen zurückgewonnen und im nächsten Zyklus eingesetzt.

Die Ergebnisse zum chemischen Aufschluss sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Es ist anzumerken, dass sich die eigentliche Studie über die Zyklen 1 – 5 erstreckt, Zyklus 6\* hingegen aus später ausgeführten Gründen markiert wurde und separat zu betrachten ist. Der Abscheidegrad  $A_{NM}$  zeigt für die ersten beiden Zyklen typisch hohe Werte, nimmt

dann jedoch stetig ab, bis in Zyklus 5 nur noch ca. 55% des nichtmagnetischen Materials abgetrennt wird. Dies zeigt, dass ein chemisches Recycling generell möglich ist und Magnetit-Partikel nicht in einer Weise verändert werden, die sie für nachfolgende Trennschritte komplett ungeeignet macht. Im Vergleich zum thermischen Aufschluss in Kapitel 7.1 ist der Leistungsverlust jedoch signifikant. Ein potentieller Grund für dieses Verhalten liegt im ebenfalls abnehmenden, relativen Magnetit-Volumen  $v_{\text{rel}}$ , da dies zu einem geringeren Konzentrationsverhältnis zwischen magnetischen und nichtmagnetischen Partikeln führt. Der Magnetit-Verlust ähnelt jedoch dem des mechanischen Recyclings in Kapitel 7.2 und scheint folglich mit einem systematischen Verlust im experimentellen Ablauf zusammenzuhängen. Das abnehmende Magnetit-Volumen allein kann die sinkenden Abscheidegrade jedoch nicht erklären, da ähnliche Materialverluste keinen signifikanten Einfluss auf  $A_{\text{NM}}$  während dem mechanischen Aufschluss zeigen.

Die Rückgewinnung  $R_{\text{NM}}$  in Abbildung 7.6 zeigt ein näherungsweise konstantes Verhalten und schwankt um  $R_{\text{NM}} \approx 0,7$ . Das bedeutet, dass in jedem Zyklus nur 70% der hinzugefügten, nichtmagnetischen Partikel zurückgewonnen werden, während die restlichen 30% entweder gar nicht abgeschieden werden oder in der magnetischen Fraktion verbleiben. In jedem Zyklus, in dem mehr nichtmagnetisches Material abgetrennt als zurückgewonnen wird, d. h.  $A_{\text{NM}} > R_{\text{NM}}$ , erhöht sich die Menge des nichtmagnetischen Materials in der magnetischen Fraktion. Da dies in den ersten vier Zyklen der Fall ist, kommt es folglich zu einer allmählichen Akkumulation von PVC im recycelten Magnetit. Diese Anreicherung ist qualitativ auch während der Experimente zu beobachten: Mit zunehmender Zyklenzahl zeigt die Magnetit-Fraktion ausgehend von einem partikulären ein zunehmend gelartiges Verhalten, was sich insbesondere in verschlechterten Dispersionseigenschaften vor dem Agglomerationsschritt niederschlägt. Dies resultiert in größeren, bereits aggregierten magnetischen Partikeln zum Versuchsstart und einer verringerten *collision frequency* sowie einem schlechteren Abscheidegrad. Bei der in Kapitel 7.2 beschriebenen Akkumulation von nichtmagnetischem Material ist dieses Verhalten nicht beobachtbar, weshalb davon auszugehen ist, dass das Lösungsmittel bzw. teilweise aufgelöste PVC-Partikel für diesen Effekt verantwortlich sind. Um diese Theorie zu prüfen und einen möglichen Lösungsansatz zu präsentieren, wird ein weiterer Zyklus ( $i = 6^*$ ) durchgeführt, bei dem die Dispergierzeit der kombinierten magnetischen und nichtmagnetischen Fraktionen von  $t_{\text{disp}} = 2$  min auf  $t_{\text{disp}} = 10$  min erhöht wird. Wie aus Abbildung 7.6 ersichtlich, führt die erhöhte Dispergierzeit zu einem deutlichen Anstieg im Abscheidegrad. Folglich ist festzustellen, dass eine Anreicherung von PVC zwar negative Auswirkungen auf die Performance der magnetischen Fraktion hat, dieser Effekt unter den richtigen Prozessbedingungen aber reversibel ist. Wie bereits hinreichend erwähnt, besteht das primäre Ziel dieser Untersuchung darin, die allgemeine Durchführbarkeit aufzuzeigen. Es ist anzunehmen, dass der Prozess deutliches Optimierungspotential besitzt und es folglich möglich ist, die Rückgewinnung

$R_{\text{NM}}$  signifikant zu steigern, was wiederum die Schwere des gezeigten Problems verringert. Denkbare Ansätze liegen in der mehrmaligen Waschung von Magnetit, unter Umständen mit Eintrag von Scherkräften oder dem Einsatz unterschiedlicher Waschflüssigkeiten, wie z. B. Ethanol. Abschließend wird die Reinheit des zurückgewonnenen PVC mittels TGA untersucht. Bei  $\vartheta = 800^\circ\text{C}$  ergibt sich für den Massenanteil der nicht zersetzbaren Komponente (in diesem Fall Magnetit) ein durchschnittlicher Massenanteil von  $X_{\text{m}} = 1,02\%$  ( $\pm 0,07\%$ ) über die drei Versuchsreihen. Gleichzeitig kann bei dieser Temperatur von einer vollständigen Zersetzung des PVC ausgegangen werden. Dies zeigt die hohe Reinheit der zurückgewonnenen, nichtmagnetischen Fraktion. Zu betonen ist jedoch, dass die ursprüngliche, d. h. partikuläre Form im Prozess verloren geht und durch weitere Prozessschritte wieder hergestellt werden muss.

Zusammenfassend präsentiert sich das chemische Recycling als vielversprechender Ansatz für die Separation löslicher, nichtmagnetischer Partikel. Es handelt sich um ein recht einfaches Verfahren mit niedrigem Energieaufwand, das dennoch die Rückgewinnung sowohl der magnetischen als auch der nichtmagnetischen Fraktion ermöglicht. Die Untersuchungen zeigen aber ebenfalls, dass es weiterer Optimierung bedarf, um die Rückgewinnungsraten und Abscheidegrade über einen längeren Zeitraum auf einem hohen Niveau zu halten.

## 7.4 Fazit: Wiederaufschluss und Recycling der Magnetpartikel

Diese Arbeit untersucht drei verschiedene Strategien zur Weiterverarbeitung von Agglomeraten und dem Recycling der magnetischen Partikel experimentell: Beim thermischen Aufschluss wird die nichtmagnetische Fraktion unter erhöhten Temperaturen zersetzt, beim chemischen Aufschluss erfolgt ein Auflösen der nichtmagnetischen Fraktion in einem geeigneten Lösungsmittel und beim mechanischen Aufschluss werden die Agglomerate unter Energieeintrag aufgebrochen. Eine zyklische Versuchsdurchführung legt eventuelle Langzeiteffekte offen. Im Allgemeinen zeigen alle Ansätze hohe Recyclingraten der magnetischen Fraktion. Beim thermischen und mechanischen Recycling resultieren hieraus gleichbleibend hohe Abscheidegrade, was zusätzlich die Intaktheit der Obeflächen- bzw. Agglomerationseigenschaften der rückgewonnenen magnetischen Partikel unterstreicht. Im Fall des mechanischen Recyclings wird ebenfalls die nichtmagnetische Fraktion zu einem hohen Anteil zurückgewonnen. Für den chemischen Aufschluss zeigt sich ein sinkender Trend im Abscheidegrad, der auf eine Akkumulation von PVC in der magnetischen Komponente zurückzuführen ist. Durch Variation der Versuchsparameter ist dieser Effekt jedoch teilweise reversibel. Zusammenfassend zeigt die vorliegende Arbeit die Machbarkeit aller drei Recyclingansätze und diskutiert die jeweiligen Vorteile, Einschränkungen und möglichen Anwendungen. Optimierungsansätze werden dargelegt, mit denen sich sowohl

Abscheidegrad als auch Rückgewinnungsrate in Zukunft verbessern lassen.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit liegt in der Weiterentwicklung der wenig bekannten *magnetic seeded filtration* zu einem selektiven und mehrdimensionalen Fest-Flüssig-Trennverfahren. Einer aufzutrennenden Mehrstoffsuspension werden zunächst magnetische Hilfspartikel zugegeben und eine selektive Hetero-Agglomeration mit diesen induziert. Anschließend erfolgt die magnetische Separation der gebildeten Agglomerate. Diese Arbeit klärt grundlegende Zusammenhänge und Abhängigkeiten bezüglich der Oberflächeneigenschaften und Größe der beteiligten Partikel, zeigt auf unter welchen Bedingungen eine selektive bzw. mehrdimensionale Trennung möglich ist und beleuchtet den Wiederaufschluss und das Recycling der eingesetzten Magnetpartikel. Zusätzlich erfolgt eine theoretische Betrachtung des Verfahrens mittels Populationsbilanzen.

Im ersten Teil stehen die grundlegenden Abhängigkeiten des Abscheidegrads von den **Oberflächeneigenschaften** der beteiligten Partikel im Fokus. Die Untersuchungen erfolgen im Zweistoffsystem, d. h. einer Suspension bestehend aus der nichtmagnetischen Ziel- und der zugegebenen magnetischen Hilfskomponente. Der *pH*-Wert steuert maßgeblich die Oberflächenladung der Partikel und bildet somit einen Hauptparameter in den Untersuchungen. Im Falle starker, gleichgerichteter Ladung wirken repulsive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Partikeloberflächen, die einer Agglomeration und folglich Separation entgegenwirken. Durch die Erhöhung der Ionenstärke kann die Debye-Länge und folglich die Reichweite dieser Wechselwirkung jedoch so weit reduziert werden, dass die anziehenden van der Waals Kräfte überwiegen und eine Agglomeration erfolgt. Eine Verschiebung des *pH*-Werts in Richtung des isoelektrischen Punkts führt zu einer allgemein abgeschwächten Elektrostatik, zunehmenden Agglomerationsraten und letztlich einem erhöhten Abscheidegrad. Neben den elektrostatischen und van der Waals Wechselwirkungen beeinflussen insbesondere Kräfte zwischen hydrophoben Oberflächen das

Agglomerationsverhalten. Experimente mit  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, deren Oberflächen definiert hydrophobiert wurden zeigen, dass die Separation von hydrophoben nichtmagnetischen Partikeln den Einsatz hydrophober magnetischer Partikel erfordert, während hydrophile Oberflächen davon unbeeinflusst bleiben. Diese Ergebnisse werden durch eine Studie zur Separation von hydrophoben Mikroplastik-Partikeln gestützt: Auch hier ist eine erfolgreiche Abscheidung nur unter Verwendung hydrophober magnetischer Partikel möglich, während hydrophile Stoffe nicht abgetrennt werden. Besonders die Stärke der hydrophoben Wechselwirkung ist hervorzuheben, die trotz stark erhöhter Trägheitseffekte aufgrund hoher Partikeldurchmesser dennoch in der Lage ist, eine Agglomeration und folglich Separation zu induzieren. Die Zielsetzung einer mehrdimensionalen Trennung erfordert die Abhängigkeit bezüglich einer zweiten Partikeleigenschaft. Grundlegende Experimente zeigen, dass der Trenngrad mit steigender **Partikelgröße** zunimmt. Eine tiefgreifende Diskussion legt offen, dass diese trivial erscheinende Abhängigkeit als Resultat vieler entgegen gerichteter Effekte zu bewerten ist: Eine zunehmende Partikelgröße erhöht zwar die Kollisionsfrequenz zwischen Partikeln, reduziert jedoch gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit, dass auftretende Kollisionen auch zu einer Agglomeration führen. Die Resultate des Zweistoffsystems bilden die Grundlage zur gezielten Anwendung der MSF und zeigen, dass die beobachteten Effekte und Abhängigkeiten in Einklang mit der grundlegenden Theorie zur Agglomeration und den Partikel-Partikel Wechselwirkungen stehen.

Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben den Übergang ins Dreistoffsystem, d. h. die Zugabe einer weiteren nichtmagnetischen Komponente. Hier steht besonders die **Selektivität**, d. h. das Verhältnis der Abscheidegrade der nichtmagnetischen Stoffsysteme im Vordergrund. Erste Experimente zeigen, dass eine selektive Trennung auf Basis der Oberflächenladung zwar möglich ist, die Selektivität jedoch hinter den Erwartungen des Zweistoffsystems zurück bleibt. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass die Trennung auf einer Unähnlichkeit im Trennmerkmal basiert: Für eine selektive Trennung muss die Zielkomponente ungleich zum magnetischen Stoffsystem geladen sein, während die restlichen nichtmagnetischen Partikel ähnliche Ladungen aufweisen, um deren Agglomeration entgegenzuwirken. Daraus resultiert jedoch ebenfalls eine Affinität zwischen den nichtmagnetischen Partikeln untereinander, die durch korrekte Wahl der Suspensionsparameter zwar abgeschwächt, jedoch nicht verhindert werden kann. Diese Hetero-Agglomeration führt im Folgenden zur Bildung von Dreistoffagglomeraten, der unerwünschten Abscheidung aller Komponenten und dem beobachteten Selektivitätsverlust. Dem gegenüber basiert die Trennung auf Basis hydrophober Wechselwirkungen auf einer Ähnlichkeit im Trennmerkmal, weshalb hier nicht grundsätzlich von einer störenden Hetero-Agglomeration zwischen nichtmagnetischen Partikeln auszugehen ist. Die vorliegende Arbeit bestätigt diese These experimentell, indem eine hohe Selektivität in der Trennung von hydrophoben Mikroplastik-Partikeln und hydrophilen Cellulosefasern nachgewiesen wird. Die **mehr-**

**dimensionale Trennung** einer Mischsuspension aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  kombiniert alle gesammelten Erkenntnisse in einem Prozessschritt. Die experimentellen Daten belegen, dass eine zeitgleiche Trennung auf Basis der Oberflächenladung sowie der Partikelgröße erfolgt und die Mischung folglich in eine Fraktion, die sämtliches  $\text{ZnO}$  sowie bevorzugt große  $\text{SiO}_2$ -Partikel und eine Fraktion die lediglich die Feinfraktion der  $\text{SiO}_2$ -Partikel enthält, aufgetrennt wird.

Die experimentellen Untersuchungen basieren auf einer Analyse der Suspension vor und nach dem Trennschritt und erlauben keine Einblicke in die während der MSF ablaufenden Mikroprozesse. Die vorliegende Arbeit etabliert deshalb die parallele, **modellhafte Berechnung** mittels Populationsbilanzen, um ein tieferes Verständnis zu generieren. Zunächst erfolgt die allgemeine Validierung des Modells bzw. der verwendeten Diskretisierung anhand analytischer Lösungen, die für bestimmte Annahmen und Randbedingungen existieren. Die Anwendung des Modells auf experimentelle Parameterstudien macht deutlich, dass die größte Herausforderung in der prädiktiven Berechnung der Agglomerationsraten liegt. Benötigte physikalische Größen sind entweder unbekannt, nur aufwendig zu messen oder fehlerbehaftet. Ein untersuchter Lösungsansatz liegt in der Integration von Korrekturfaktoren zur Anpassung an experimentelle Daten. Für das hieraus resultierende Optimierungsproblem auf einem mehrdimensionalen Parameterraum werden lokale Optima vorgestellt, die in der Lage sind, die experimentellen Abscheidegrade zufriedenstellend wiederzugeben. Alternativ dazu wird ein hybrider bzw. *grey-box* Ansatz vorgestellt, bei dem ein datengetriebenes Modell aus dem Bereich des maschinellen Lernens die Berechnung der Agglomerationsraten ersetzt. Dies resultiert in einer Reduktion der Modellkomplexität, während gleichzeitig die physikalischen Bilanzgleichungen des Populationsbilanzmodells erhalten bleiben. Auch dieser Ansatz bildet die experimentellen Daten zufriedenstellend ab, jedoch zeigt sich eine andere Dynamik im Prozessverhalten zwischen den bekannten Datenpunkten. Da eine abschließende Beurteilung auf Basis der vorhandenen Daten ausbleibt, wird der Erkenntnisgewinn bzw. Mehrwert einer parallelen theoretischen Betrachtung anhand eines Modellstoffsystems verdeutlicht: Das Modell erlaubt Einblicke in nicht messbare Größen, wie z. B. die zeitlich aufgelöste Agglomerat-Zusammensetzungsverteilung und liefert anschauliche Darstellungen der ablaufenden Agglomerationsprozesse.

Neben den experimentellen und theoretischen Untersuchungen zu den Prozessschritten Agglomeration und Separation, stehen Fragestellungen hinsichtlich der Umsetzbarkeit und Wirtschaftlichkeit im Fokus dieser Arbeit. Hierzu werden drei Strategien zum **Wiederaufschluss** der abgetrennten Agglomerate sowie der **Rückgewinnung** der eingesetzten magnetischen Hilfspartikel experimentell untersucht. Die Studie etabliert eine zyklische Versuchsdurchführung, bei der die rückgewonnenen magnetischen Partikel im darauffolgenden Zyklus ohne Zugabe neuen Materials eingesetzt werden. Beim thermischen Auf-

schluss erfolgt die Zersetzung der nichtmagnetischen Fraktion unter erhöhten Temperaturen. Eine denkbare Anwendung liegt in der Klärung von Suspensionen, bzw. wenn die separierten Partikel kein Wertprodukt darstellen. Beim mechanischen Aufschluss werden die Agglomerate unter Energieeintrag aufgebrochen und eine zweite Magnetseparation trennt die magnetische von der separierten nichtmagnetischen Partikelfraktion. Beide Ansätze zeigen hohe Recyclingraten der magnetischen Komponente, was ebenfalls in unverändert hohen Abscheidegraden resultiert. Der mechanische Aufschluss erlaubt darüber hinaus hohe Rückgewinnungsraten der separierten nichtmagnetischen Fraktion. Der chemische Aufschluss basiert auf einem Auflösen der nichtmagnetischen Fraktion und erlaubt sowohl das Recycling des eingesetzten Lösungsmittels, als auch des nichtmagnetischen Materials. Hier zeigt sich ein sinkender Abscheidegrad über den Zyklen, der auf eine Akkumulation von PVC in der magnetischen Fraktion zurückzuführen, durch Variation der Versuchsparmeter jedoch teilweise reversibel ist. Zusammenfassend verdeutlicht die vorliegende Arbeit, dass alle untersuchten Recyclingansätze sowohl umsetzbar als auch effektiv sind und diskutiert deren jeweilige Vorteile, Einschränkungen und mögliche Anwendungen. Die dargelegten Optimierungsansätze geben Anhaltspunkte zur zukünftigen Verbesserung von Abscheidegrad und Rückgewinnungsrate und diese Studie trägt somit einen großen Teil dazu bei, die MSF wettbewerbsfähig und anwendungsorientiert umzusetzen.

Zusammenfassend ist die zuvor definierte Zielsetzung dieser Arbeit als erreicht anzusehen. Die dargestellten Versuchsreihen beleuchten verschiedenste Aspekte der selektiven Hetero-Agglomeration und belegen, dass eine mehrdimensionale Trennung mit Hilfe magnetischer Partikel umsetzbar ist. Relevante Abhängigkeiten und auch Limitationen werden offen gelegt, während die theoretische Betrachtung Einblicke in experimentell nicht zugängliche Prozessgrößen gewährt. Das Recycling der eingesetzten magnetischen Hilfspartikel erlaubt darüber hinaus eine ökonomische sowie ökologische Umsetzung.

## Ausblick

Die gezeigten Erkenntnisse legen den Grundstein für vielfältige Erweiterungen, Untersuchungen und Optimierungsmöglichkeiten: Im Hinblick auf **grundlegende Fragestellungen** bleibt offen, ob und wie sich Selektivität in einer komplexen Mehrstoffsuspension, d. h. unter Anwesenheit einer Vielzahl nichtmagnetischer Partikelsysteme, auf Basis der Oberflächenladung realisieren lässt. Die vorgelegte Arbeit zeigt deutlich, dass es essentiell ist, eine Hetero-Agglomeration zwischen den nichtmagnetischen Partikeln zu verhindern. Je mehr Komponenten enthalten sind, desto wahrscheinlicher ist es, dass eine davon nur schwach geladen vorliegt und folglich als eine Art Flockungsmittel wirkt. Hydrophobe Wechselwirkungen sind davon nur bedingt betroffen und eignen sich deshalb erwartungsgemäß besser als Trennmerkmal zur selektiven Trennung. Auch die Trennschärfe bezüglich

der Partikelgröße bedarf weiterer Optimierung, besonders im Hinblick auf eine mehrdimensionale Trennung. Wichtig ist hier das Zusammenspiel zwischen Kollisionsfrequenz und Agglomerationswahrscheinlichkeit. Durch Variation der Scherrate während der Agglomeration ist es denkbar, dieses Verhältnis gezielt zu stören, um somit eine schärfere Trennung zu erreichen.

Bezüglich der **Modellierung** zeigen die Untersuchungen mittels Populationsbilanzen, dass besonders die prädiktive Berechnung der Agglomerationsraten bzw. die zugrunde liegenden Stoffdaten fehlerbehaftet sind und einer Anpassung bedürfen. Aus diesem Grund ist die Frage weniger ob, sondern vielmehr an welcher Stelle bzw. auf welche Art experimentelle Daten zu integrieren sind. Das in dieser Arbeit vorgestellte hybride Modell kann dabei als Fingerzeig auf die vielfältigen Methoden des maschinellen Lernen verstanden werden, die es zu integrieren, testen und vergleichen gilt. Besonders im Zuge der fortschreitenden Digitalisierung scheinen datengetriebene Modelle zukunftsweisend, jedoch verdeutlicht die vorliegende Arbeit ebenfalls die Vorteile einer Integration physikalischer Bilanzgleichungen. Insbesondere bei begrenzter Datenmenge, wie es in der Prozessindustrie zu erwarten ist, sind die resultierenden hybriden bzw. *grey-box* Modelle vielversprechend.

Hinsichtlich der **Anwendung** steht besonders die Frage des *scale-up* im Vordergrund: Generell zeigen die Resultate dieser Arbeit, dass bereits geringe Mengen magnetischen Materials ausreichen, um hohe Abscheidegrade zu erzielen. Des Weiteren genügen je nach Anwendung günstige, mineralische Magnetit-Partikel, deren Oberfläche mittels einfacher Silanisierung funktionalisiert werden kann. Da die eingesetzten magnetischen Partikel darüber hinaus effektiv zurückzugewinnen sind, liegt hier keine ökonomische Limitierung vor. Zu klären ist vielmehr, ob sich die vielschichtigen Agglomerationsprozesse auch in undefinierter Industrieumgebung analog realisieren lassen bzw. auf welche Parameter hierbei der Fokus zu legen ist. Ein weiterer anwendungsrelevanter Aspekt liegt in der Umsetzung eines kontinuierlichen Verfahrens. Die präsentierten Ergebnisse legen nahe, dass besonders eine zuverlässige Dispersität der Partikel sowie Verweilzeit im System zu gewährleisten sind.

Die Summe der hier gezeigten Resultate verdeutlicht das Potential und die Vielseitigkeit der MSF als neuartiges Trennverfahren. Aus diesem Grund ist die Weiterentwicklung bezüglich der oben aufgeführten Punkte lohnenswert.

# Anhang A

## Partikelübersicht und Stoffdaten

**Tabelle A.1:** Rohdaten der Hansen Parameter mit zugehöriger Referenz.

	Dispersiv $\delta_d$	Polar $\delta_p$	Wasserstoff- brücken $\delta_h$	Referenz
	[MPa <sup>1/2</sup> ]	[MPa <sup>1/2</sup> ]	[MPa <sup>1/2</sup> ]	
Lösungsmittel				
Cyclohexanon	17,8	6,3	5,1	[141, 143]
Pyridin	19,0	8,8	5,9	[141, 143]
Benzaldehyd	19,4	7,4	5,3	[141, 143]
Diethylphthalat	17,6	9,6	4,5	[141, 143]
Anisol	17,8	4,1	6,7	[141, 143]
Water	15,5	16,0	42,4	[141, 143]
Polymere				
PMMA	18,6	10,5	7,5	[144]
PVC	18,7	10,0	3,1	[144]

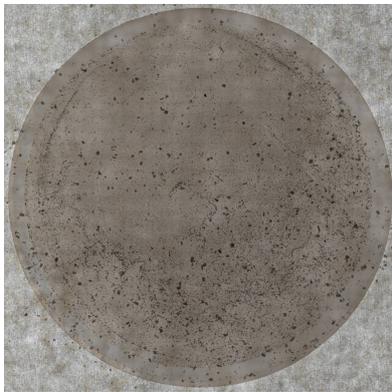
Tabelle A.2: Relevante Partikeleigenschaften der verwendeten Stoffsysteme.

Bezeichnung	Material	Hersteller	Handelsname	Mittlerer Durchmesser $x_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Hamaker-Konstante $A_{\text{Hwi}}$ [ $10^{-20}$ J]
Magnetische Partikelsysteme					
SiO <sub>2</sub> -MAG	SiO <sub>2</sub> (Silica) + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetit)	Microparticles GmbH	SiO <sub>2</sub> -MAG-AR1062	0,6 <sup>a</sup>	0,5 <sup>d</sup>
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetit)	Kremer Pigmente GmbH	Magnetit, extra fein	2,6 <sup>b</sup>	–
Nichtmagnetische Partikelsysteme					
SiO <sub>2</sub> (SF800)	SiO <sub>2</sub> (Quarz)	Quarzwerke GmbH	Sikron SF800	1,5 <sup>b</sup>	1,0 <sup>d</sup>
SiO <sub>2</sub> (SF300)	SiO <sub>2</sub> (Quarz)	Quarzwerke GmbH	Sikron SF300	10,8 <sup>b</sup>	1,0 <sup>d</sup>
SiO <sub>2</sub> (SF600)	SiO <sub>2</sub> (Quarz)	Quarzwerke GmbH	Sikron SF600	2,6 <sup>b</sup>	1,0 <sup>d</sup>
ZnO	ZnO	Quarzwerke GmbH	Silatherm	1,3 <sup>b</sup>	1,9 <sup>d</sup>
PVC (P70)	Polyvinylchlorid	Vinnolit GmbH	P70	2,1 <sup>b</sup>	–
PMMA	Polymethylmethacrylat	Goodfellow GmbH	ME306006	6,0 <sup>b</sup>	–
Cellulose	Zellstoff	J. Rettenmaier & Söhne GmbH	Filtracel EFC1350	310 <sup>c</sup>	–
PET	Polyethylenterephthalat	Goodfellow GmbH	ES306313	310 <sup>c</sup>	–
PP	Polypropylen	Goodfellow GmbH	PP306312	450 <sup>c</sup>	–
LDPE	Low-density Polyethylen	Goodfellow GmbH	ET316311	450 <sup>c</sup>	–
PVC	Polyvinylchlorid	Goodfellow GmbH	CV316010	147 <sup>c</sup>	–
PS	Polystyrol	Goodfellow GmbH	ST316311	282 <sup>c</sup>	–

<sup>a</sup> Analytische Scheibenzentrifuge (CPS Instruments) | <sup>b</sup> Laserbeugung (Helos, Sympatec) | <sup>c</sup> Laserbeugung (LS 13 320 XR, Beckman Coulter) | <sup>d</sup> Aus [145]

# Anhang B

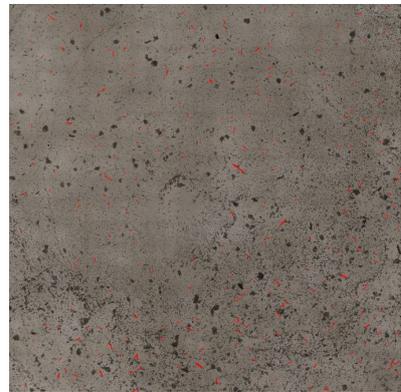
## Bilddaten zu Kapitel 5.2



(a) PET Original.



(b) PET Ausschnitt.



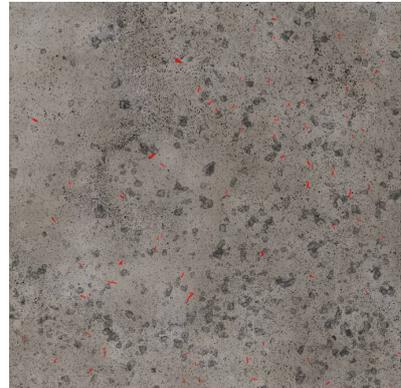
(c) PET Cellulose eingefärbt



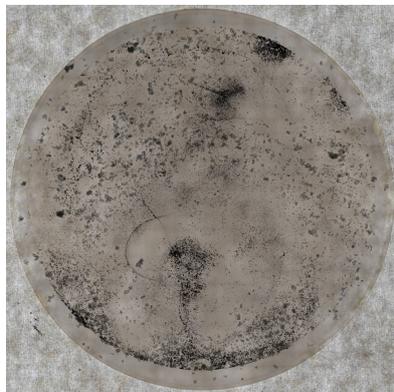
(d) PP Original.



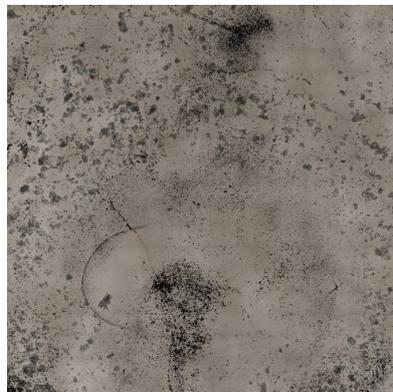
(e) PP Ausschnitt.



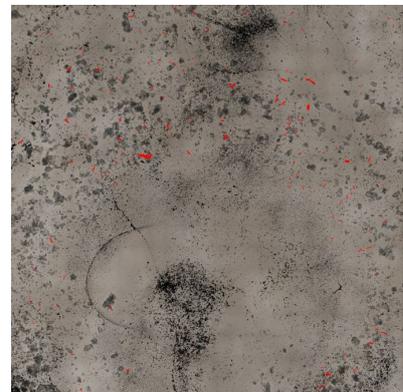
(f) PP Cellulose eingefärbt



(g) LDPE Original.



(h) LDPE Ausschnitt.



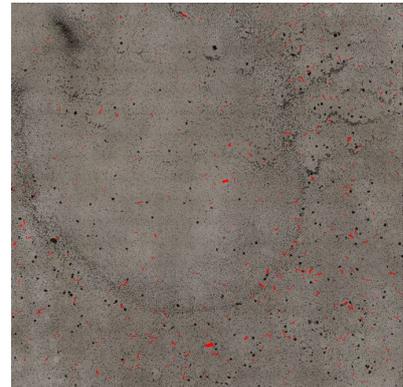
(i) LDPE Cellulose eingefärbt



(j) PVC Original.



(k) PVC Ausschnitt.



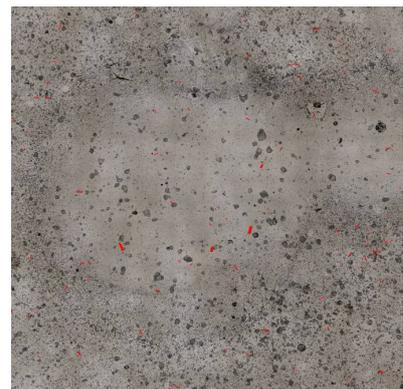
(l) PVC Cellulose eingefärbt



(m) PS Original.



(n) PS Ausschnitt.



(o) PS Cellulose eingefärbt

**Abbildung B.2:** Bilddaten zur quantitativen Auswertung in Kapitel 5.2.

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Lateinische Symbole

$\Delta t$	Zeitschrittweite	s
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$
$\vec{e}$	Einheitsvektor	–
$A$	Abscheidegrad	–
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$A_H$	Hamaker-Konstante	$\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$
$B$	Entstehungsrate	$\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$
$C_h$	Parameter Stärke hydrophobe WW	$\text{kg}\text{s}^{-2}$
$c_L$	Lichtgeschwindigkeit	$2,99 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$
$C_M$	Parameter Magnetseparation Modell 2.41	–
$c_n$	Molare Konzentration	$\text{molm}^{-3}$
$C_\zeta$	Korrekturfaktor Zeta-Potential	–
$C_{A,i}$	Korrekturfaktor Hamaker-Konstante Stoff $i$	–
$c_m$	Massenkonzentration	$\text{kgm}^{-3}$
$C_{\text{sed}}$	Sedimentationskonstante	$\text{m}^2\text{s}$
$c_v$	Volumenkonzentration	–
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$
$d$	Länge	m
$D_H$	Abstand im Hansen Raum	$\text{MPa}^{1/2}$
$E$	Energie	$\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$
$e$	Elementarladung	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{As}$
$E_\lambda$	Extinktion	–
$F$	Kraft	$\text{kgms}^{-2}$
$f$	Frequenz	$\text{s}^{-1}$

$f_B$	Bruchfunktion	—
$G$	Scherrate	$s^{-1}$
$H$	Magnetische Feldstärke	$Am^{-1}$
$h$	Oberflächenabstand	m
$I$	Ionenstärke	$molm^{-3}$
$i$	Index zyklische Versuchsdurchführung	—
$i,j,l,m$	Indizes diskrete Populationsbilanz	$\in \mathbb{N}$
$I_L$	Lichtintensität	$ks^{-3}$
$k$	Agglomerationsrate $k = \beta\alpha$	$m^3s^{-1}$
$k_{i,\lambda}$	Extinktionskoeffizient Stoff $i$	$m^{-1}$
$k_B$	Boltzmann Konstante	$1,38 \cdot 10^{-23} kgm^2s^{-2}K^{-1}$
$M$	Magnetisierung	$Am^{-1}$
$m$	Masse	kg
$m_x$	Masse in Partikelgrößenklasse $x$	kg
$N$	Partikelanzahlkonzentration	$m^{-3}$
$n$	Verteilungsfunktion Anzahlkonzentration	$m^{-3}$
$N_A$	Avogadro Konstante	$6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
$N_E$	Anzahl experimentelle Daten	—
$N_S$	Maximale Gittergröße diskrete Populationsbilanz	—
$P$	Probe	—
$P$	Wahrscheinlichkeit	—
$P_R$	Rührerleistung	$kgm^2s^{-3}$
$Pe$	Péclet-Zahl	—
$Q$	Summenverteilung	—
$q$	Dichteverteilung	—
$q_{el}$	Ladung	As
$R$	Rückgewinnungsrate	—
$r$	Radius	m
$r_B$	Bruchrate	$s^{-1}$
$r_R$	Rückgewinnungsmodus	$\in [1,2]$
$S$	Selektivität	%
$s$	Gitterfaktor <i>geometric grid</i>	—
$T$	Absolute Temperatur	K
$T$	Trenngrad	—

$t$	Zeit	s
$T_{c,M}$	Parameter Magnetseparation Modell 2.41	—
$T_{c,NM}$	Parameter Magnetseparation Modell 2.41	—
$u$	Dimensionsloser Oberflächenabstand	—
$V$	Volumen	$m^3$
$v$	Geschwindigkeit	$ms^{-1}$
$v_{rel}$	Relatives Volumen	%
$W$	Arbeit	$kgm^2s^{-2}$
$w$	Gewicht im ANN	—
$W_S$	<i>stability ratio</i>	$m^3$
$X$	Anteil	—
$x$	Partikeldurchmesser	m
$x, y, z$	Räumliche Koordinaten	m
$x, y, x', y'$	Indizes kontinuierliche Populationsbilanz	$\in \mathbb{R}^+$
$x_S$	Modellparameter Größenabhängigkeit Gleichung 2.30	—
$y_S$	Modellparameter Größenabhängigkeit Gleichung 2.30	—
$z$	Ionenwertigkeit	—

## Griechische Symbole

$\alpha$	Collision efficiency	—
$\bar{\epsilon}$	Mittlere massebezogene Energiedissipation	$m^2s^{-3}$
$\beta$	Collision frequency	$m^3s^{-1}$
$\chi$	Magnetische Volumenssuszeptibilität	—
$\delta$	Energieterm Hansen Löslichkeitsparameter	$MPa^{1/2}$
$\Delta_{rel}$	Relativer Fehler	%
$\epsilon$	Permittivität	$AsV^{-1}m^{-1}$
$\eta$	Dynamische Viskosität	$kgm^{-1}s^{-1}$
$\gamma$	Dimensionsloses Oberflächenpotential	—
$\kappa^{-1}$	Debye Länge	m
$\lambda$	Wellenlänge	m
$\lambda_h$	Parameter Reichweite hydrophobe WW	m
$\lambda_{ret}$	Retardations-Konstante	m
$\mu_0$	Permeabilitätskonstante im Vakuum	$NA^{-2}$

$\mu_{ij}$	Moment der Verteilungsfunktion	$\text{m}^{3(i+j)}$
$\omega$	Rotationsfrequenz	$\text{s}^{-1}$
$\omega_v$	Dispersionsfrequenz	$\text{s}^{-1}$
$\Psi_{\text{el}}$	Elektrisches Potential	$\text{kgm}^2\text{s}^{-3}\text{A}^{-1}$
$\rho$	Dichte	$\text{kgm}^{-3}$
$\rho_{\text{el}}$	Raumladungsdichte	$\text{Asm}^{-3}$
$\sigma_{\text{el}}$	Oberflächenladungsdichte	$\text{Asm}^{-2}$
$\theta$	Kontaktwinkel	$^\circ$
$\vartheta$	Temperatur	$^\circ\text{C}$
$\zeta$	Zeta-Potential	V

## Indizes

$\lambda$	An Wellenlänge $\lambda$
$\Sigma$	Summiert
0	Oberfläche (Elektrostatik)
0	Vor Separation/Probe
A	Agglomeration
Agg	Separiertes Agglomerat
c	Kritisch
Cel	Cellulose
D	Detektor
d	Dispersiv
diff	Diffusiv
disp	Dispergieren
E	Nach Separation (nicht separiert)
el	Elektrisch / elektrostatisch
F	Feststoff
ges	Gesamt
h	Wasserstoffbrückenbindung
H <sub>2</sub> O	Wasser
hyd	Hydrophob
konv	Konvektiv
L	Flüssigphase

M	Magnetisch
M	Magnetisches Partikelsystem
m	Massebezogen
max	Maximum
NM	Nichtmagnetisches Partikelsystem
Oc	Octanol
P	Partikel
p	Polar
Poly	Polymer / Mikroplastik
R	Rückgewonnene Fraktion
rem	Remanenz
ret	Retardiert
S	Separation
S	Stern (Elektrostatik)
sat	Sättigung
sed	Sedimentation
SEP	Nach Separation (separiert)
v	Volumenbezogen
vdW	Van der Waals
W	Widerstand

## Abkürzungen

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
AFM	<i>Atomic force</i> Mikroskop
ANN	<i>Artificial neural network</i> , künstlich neuronales Netz
ASZ	Analytische Scheibenzentrifuge
FFE	Flüssig-flüssig Extraktion
HGMS	Hoch-Gradienten Magnetseparation
HSP	Hansen Löslichkeitsparameter
IEP	Isoelektrischer Punkt
LDPE	<i>Low-density</i> Polyethylen

MSF	<i>Magnetic seeded filtration</i>
NaPP	Natriumpyrophosphat
PB	Populationsbilanz
PBM	Populationsbilanz Modell
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
RMSE	<i>Root-mean-square error</i> (Gleichung 6.3)
TGA	Thermo-gravimetrische Analyse

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Auffan, J. Rose, J.-Y. Bottero, G. V. Lowry, J.-P. Jolivet und M. R. Wiesner. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nature Nanotechnology*, 4(10): 634–641, 2009.
- [2] M. C. Roco, C. A. Mirkin und M. C. Hersam. Nanotechnology research directions for societal needs in 2020. *Retrospective and Outlook. National Science Foundation*, 2010.
- [3] H. M. Gramling, M. E. Kiziroglou und E. M. Yeatman. Nanotechnology for consumer electronics. *Nanoelectronics: Materials, Devices, Applications*, 1: 501–526, 2017.
- [4] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini und B. Scrosati. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*, 14(3): 271–279, 2015.
- [5] D. Astruc. Introduction: Nanoparticles in catalysis. *Chemical Reviews*, 120(2): 461–463, 2020.
- [6] Z. Li, S. Ji, Y. Liu, X. Cao, S. Tian, Y. Chen, Z. Niu und Y. Li. Well-defined materials for heterogeneous catalysis: From nanoparticles to isolated single-atom sites. *Chemical Reviews*, 120(2): 623–682, 2020.
- [7] S. Reichenberger, G. Marzun, M. Muhler und S. Barcikowski. Perspective of surfactant-free colloidal nanoparticles in heterogeneous catalysis. *ChemCatChem*, 11(18): 4489–4518, 2019.
- [8] T. Sun, Y. S. Zhang, B. Pang, D. C. Hyun, M. Yang und Y. Xia. Engineered nanoparticles for drug delivery in cancer therapy. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(46): 12320–12364, 2014.
- [9] M. E. Aikins, C. Xu und J. J. Moon. Engineered nanoparticles for cancer vaccination and immunotherapy. *Accounts of Chemical Research*, 53(10): 2094–2105, 2020.

- 
- [10] N. Gong, N. C. Sheppard, M. M. Billingsley, C. H. June und M. J. Mitchell. Nanomaterials for t-cell cancer immunotherapy. *Nature Nanotechnology*, 16(1): 25–36, 2021.
- [11] H. Sari Erkan, N. Bakaraki Turan, G. Onkal Engin und M. S. Bilgili. A review of advantages and challenges of using engineered nanoparticles for waste and wastewater treatments. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(10): 3295–3306, 2021.
- [12] S. Khan, M. Naushad, A. Al-Gheethi und J. Iqbal. Engineered nanoparticles for removal of pollutants from wastewater: Current status and future prospects of nanotechnology for remediation strategies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5): 106160, 2021.
- [13] X. Qu, P. J. J. Alvarez und Q. Li. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47(12): 3931–3946, 2013.
- [14] B. Giese, F. Klaessig, B. Park, R. Kaegi, M. Steinfeldt, H. Wigger, A. von Gleich und F. Gottschalk. Risks, release and concentrations of engineered nanomaterial in the environment. *Scientific Reports*, 8(1): 1–18, 2018.
- [15] A. T. Besha, Y. Liu, D. N. Bekele, Z. Dong, R. Naidu und G. N. Gebremariam. Sustainability and environmental ethics for the application of engineered nanoparticles. *Environmental Science & Policy*, 103: 85–98, 2020.
- [16] N. Prajitha, S. S. Athira und P. V. Mohanan. Bio-interactions and risks of engineered nanoparticles. *Environmental Research*, 172: 98–108, 2019.
- [17] Y. Su, V. Ashworth, C. Kim, A. S. Adeleye, P. Rolshausen, C. Roper, J. White und D. Jassby. Delivery, uptake, fate, and transport of engineered nanoparticles in plants: a critical review and data analysis. *Environmental Science: Nano*, 6(8): 2311–2331, 2019.
- [18] DFG Schwerpunktprogramm 2045: Hochspezifische mehrdimensionale Fraktionierung von technischen Feinstpartikelsystemen. <https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/313858373?language=de>. Zugriff am 10.12.2021.
- [19] J. Giesler, L. Weirauch, J. Thöming, M. Baune und G. R. Pesch. Separating microparticles by material and size using dielectrophoretic chromatography with frequency modulation. *Scientific Reports*, 11(1): 16861, 2021.
- [20] P. Lösch, K. Nikolaus und S. Antonyuk. Fractionating of finest particles using cross-flow separation with superimposed electric field. *Separation and Purification Technology*, 257: 117820, 2021.

- 
- [21] E. Schach, M. Buchmann, R. Tolosana-Delgado, T. Leißner, M. Kern, K. Gerald van den Boogaart, M. Rudolph und U. A. Peuker. Multidimensional characterization of separation processes – part 1: Introducing kernel methods and entropy in the context of mineral processing using sem-based image analysis. *Minerals Engineering*, 137: 78–86, 2019.
- [22] C. Tsouris, S. Yiacoumi und T. C Scott. Kinetics of heterogeneous magnetic flocculation using a bivariate population-balance equation. *Chemical Engineering Communications*, 137(1): 147–159, 1995.
- [23] M. Franzreb. New classes of selective separations exploiting magnetic adsorbents. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 46: 65–76, 2020.
- [24] T. Y. Ying, S. Yiacoumi und C. Tsouris. High-gradient magnetically seeded filtration. *Chemical Engineering Science*, 55(6): 1101–1113, 2000.
- [25] S.-K. Wang, A. R. Stiles, C. Guo und C.-Z. Liu. Harvesting microalgae by magnetic separation: A review. *Algal Research*, 9: 178–185, 2015.
- [26] C. Du, Y. Hu, H. Han, W. Sun, P. Hou, R. Liu, L. Wang, Y. Yang, R. Liu, L. Sun und T. Yue. Magnetic separation of phosphate contaminants from starch wastewater using magnetic seeding. *Science of The Total Environment*, 695: 133723, 2019.
- [27] S. Mirshahghassemi, A. D. Ebner, B. Cai und J. R. Lead. Application of high gradient magnetic separation for oil remediation using polymer-coated magnetic nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 179: 328–334, 2017.
- [28] M. Ebeler, F. Pilgram, T. Wellhöfer, K. Frankenfeld und M. Franzreb. First comprehensive view on a magnetic separation based protein purification processes: From process development to cleaning validation of a gmp-ready magnetic separator. *Engineering in Life Sciences*, 19(8): 591–601, 2019.
- [29] M. Franzreb, M. Siemann-Herzberg, T. J. Hobley und O. R. T. Thomas. Protein purification using magnetic adsorbent particles. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 70(5): 505–516, 2006.
- [30] M. Drikas, M. Dixon und J. Morran. Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding nom removal. *Water Research*, 45(4): 1539–1548, 2011.
- [31] C.-J. M. Chin, P.-W. Chen und L.-J. Wang. Removal of nanoparticles from CMP wastewater by magnetic seeding aggregation. *Chemosphere*, 63(10): 1809–1813, 2006.

- 
- [32] C.-J. M. Chin und Z.-G. Fan. Magnetic seeding aggregation of high turbid source water. *Journal of Environmental Engineering and Management*, 20(3): 145–150, 2010.
- [33] T.-J. Wan, S.-M. Shen, S.-H. Siao, C.-F. Huang und C.-Y. Cheng. Using magnetic seeds to improve the aggregation and precipitation of nanoparticles from backside grinding wastewater. *Water Research*, 45(19): 6301–6307, 2011.
- [34] M. Fang, F. Mishima, Y. Akiyama und S. Nishijima. Fundamental study on magnetic separation of organic dyes in wastewater. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 470(20): 1827–1830, 2010.
- [35] J. Grbic, B. Nguyen, E. Guo, J. B. You, D. Sinton und C. M. Rochman. Magnetic extraction of microplastics from environmental samples. *Environmental Science & Technology Letters*, 6(2): 68–72, 2019.
- [36] Y. Xiong, B. Wu, X. Huang, C. Li, B. Lu, J. Liu, L. Lu, S. Li und K. Peng. Coupling magnetic particles with flocculants to enhance demulsification and separation of waste cutting emulsion for engineering applications. *Journal of Environmental Sciences*, 105: 173–183, 2021.
- [37] E. Förster, A. Schmidt, F. Rhein, H. Anlauf und H. Nirschl. Hetero agglomeration processes in a high-gradient magnetic filter design. *Chemical Engineering & Technology*, 39(3): 477–483, 2016.
- [38] S. R. Gray, D. E. Langberg und N. B. Gray. Fine mineral recovery with hydrophobic magnetite. *International Journal of Mineral Processing*, 41(3): 183–200, 1994.
- [39] K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann und G. SEXTL. Reusable superparamagnetic nanocomposite particles for magnetic separation of iron hydroxide precipitates to remove and recover heavy metal ions from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 109: 144–147, 2013.
- [40] Y. Terashima, H. Ozaki und M. Sekine. Removal of dissolved heavy metals by chemical coagulation, magnetic seeding and high gradient magnetic filtration. *Water Research*, 20(5): 537–545, 1986.
- [41] A. Drenkova-Tuhtan, K. Mandel, A. Paulus, C. Meyer, F. Hutter, C. Gellermann, G. SEXTL, M. Franzreb und H. Steinmetz. Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers. *Water Research*, 47(15): 5670–5677, 2013.

- 
- [42] S. Kurinobu, J. Uesugi, Y. Utumi und H. Kasahara. Performance of HGMS filter and recycling of magnetic seeding material on magnetic seeding method. *IEEE Transactions on Magnetics*, 35(5): 4067–4069, 1999.
- [43] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Elsevier, Amsterdam, Niederlande, 3. Edition, 2011.
- [44] H.-J. Butt und M. Kappl. *Surface and interfacial forces*. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2. Edition, 2018.
- [45] M. Elimelech. *Particle deposition and aggregation : measurement, modelling and simulation*. Colloid and surface engineering series. Butterworth-Heinemann, Woburn, Massachusetts, 1998.
- [46] J. Gregory. Interaction of unequal double layers at constant charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 51(1): 44–51, 1975.
- [47] H. C. Hamaker. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10): 1058–1072, 1937.
- [48] E. Lifshitz. The theory of molecular attractive forces between solids. *Soviet Physics JETP*, 2(1): 73–83, 1956.
- [49] J. Gregory. Approximate expressions for retarded van der Waals interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1): 138–145, 1981.
- [50] A. B. D. Cassie. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society*, 3: 11–16, 1948.
- [51] J. Sygusch und M. Rudolph. A contribution to wettability and wetting characterisation of ultrafine particles with varying shape and degree of hydrophobization. *Applied Surface Science*, 566: 150725, 2021.
- [52] H. K. Christenson und P. M. Claesson. Direct measurements of the force between hydrophobic surfaces in water. *Advances in Colloid and Interface Science*, 91(3): 391–436, 2001.
- [53] J. Israelachvili und R. Pashley. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance. *Nature*, 300: 341, 1982.
- [54] N. Ishida, M. Sakamoto, M. Miyahara und K. Higashitani. Attraction between hydrophobic surfaces with and without gas phase. *Langmuir*, 16(13): 5681–5687, 2000.
- [55] X. H. Zhang, A. Quinn und W. A. Ducker. Nanobubbles at the interface between water and a hydrophobic solid. *Langmuir*, 24(9): 4756–4764, 2008.

- 
- [56] H. Stevens, R. F. Consideine, C. J. Drummond, R. A. Hayes und P. Attard. Effects of degassing on the long-range attractive force between hydrophobic surfaces in water. *Langmuir*, 21(14): 6399–6405, 2005.
- [57] B. Derjaguin und L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, 43(1): 30–59, 1941.
- [58] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek und K. Van Nes. *Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer*. Elsevier, Amsterdam, Niederlande, 1948.
- [59] J. Svoboda. *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. Springer, Amsterdam, Niederlande, 2004.
- [60] M. Franzreb. *Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik wässriger Medien*. Habilitation, 2003.
- [61] K. Menzel. *Anwendung der Hoch-Gradienten Magnetfiltration und apparative Weiterentwicklung für den Einsatz in der Schmieröltreinigung und Bioprozesstechnik*. Dissertation, 2015.
- [62] K. Menzel, C. W. Windt, J. A. Lindner, A. Michel und H. Nirschl. Dipolar openable halbach magnet design for high-gradient magnetic filtration. *Separation and Purification Technology*, 105: 114–120, 2013.
- [63] K. Halbach. Design of permanent multipole magnets with oriented rare earth cobalt material. *Nuclear Instruments and Methods*, 169(1): 1–10, 1980.
- [64] W. Ge, A. Encinas, E. Araujo und S. Song. Magnetic matrices used in high gradient magnetic separation (HGMS): A review. *Results in Physics*, 7: 4278–4286, 2017.
- [65] M. v. Smoluchowski. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 92: 129–168, 1917.
- [66] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8): 549–560, 1905.
- [67] M. von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der Physik*, 326(14): 756–780, 1906.
- [68] C.-J. Chin, S. Yiaccoumi und C. Tsouris. Shear-induced flocculation of colloidal particles in stirred tanks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 206(2): 532–545, 1998.

- 
- [69] M. Han und D. F. Lawler. The (relative) insignificance of G in flocculation. *Journal AWWA*, 84(10): 79–91, 1992.
- [70] N. Fuchs. Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole. *Zeitschrift für Physik*, 89(11): 736–743, 1934.
- [71] E. P. Honig, G. J. Roebersen und P. H. Wiersema. Effect of hydrodynamic interaction on the coagulation rate of hydrophobic colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 36(1): 97–109, 1971.
- [72] L. A. Spielman. Viscous interactions in brownian coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 33(4): 562–571, 1970.
- [73] H. Reerink und J. T. G. Overbeek. The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols. *Discussions of the Faraday Society*, 18: 74–84, 1954.
- [74] R. I. Jeldres, P. D. Fawell und B. J. Florio. Population balance modelling to describe the particle aggregation process: A review. *Powder Technology*, 326: 190–207, 2018.
- [75] C. Selomulya, G. Bushell, R. Amal und T. D. Waite. Understanding the role of restructuring in flocculation: The application of a population balance model. *Chemical Engineering Science*, 58(2): 327–338, 2003.
- [76] F. Bülow, H. Nirschl und W. Dörfler. Simulating orthokinetic heterocoagulation and cluster growth in destabilizing suspensions. *Particuology*, 31: 117–128, 2017.
- [77] D. Ramkrishna. *Population balances : theory and applications to particulate systems in engineering*. Academic Press, San Diego, USA, 2000.
- [78] D. Ramkrishna und M. R. Singh. Population balance modeling: Current status and future prospects. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 5(1): 123–146, 2014.
- [79] H. Briesen. *Modeling of suspension crystallization processes with complex particle characterization*. Habilitation, 2008.
- [80] D. Ramkrishna. The status of population balances. *Reviews in Chemical Engineering*, 3(1): 49–95, 1985.
- [81] M. Vanni. Approximate population balance equations for aggregation–breakage processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221(2): 143–160, 2000.
- [82] K. W. Lee. Change of particle size distribution during brownian coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 92(2): 315–325, 1983.

- 
- [83] F. Rhein, F. Ruß und H. Nirschl. Collision case model for population balance equations in agglomerating heterogeneous colloidal systems: Theory and experiment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 572: 67–78, 2019.
- [84] F. Rhein, E. Schmid, F. B. Esquivel und H. Nirschl. Opportunities and challenges of magnetic seeded filtration in multidimensional fractionation. *Chemie Ingenieur Technik*, 92(3): 266–274, 2020.
- [85] J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke, S. Heinrich und L. Mörl. Improved accuracy and convergence of discretized population balance for aggregation: The cell average technique. *Chemical Engineering Science*, 61(10): 3327–3342, 2006.
- [86] J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke und S. Heinrich. The cell average technique for solving multi-dimensional aggregation population balance equations. *Computers & Chemical Engineering*, 32(8): 1810–1830, 2008.
- [87] I. M. Tucker, J. C. W. Corbett, J. Fatkin, R. O. Jack, M. Kaszuba, B. MacCreath und F. McNeil-Watson. Laser doppler electrophoresis applied to colloids and surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(4): 215–226, 2015.
- [88] G. C. Ossenkamp, T. Kemmitt und J. H. Johnston. Toward functionalized surfaces through surface esterification of silica. *Langmuir*, 18(15): 5749–5754, 2002.
- [89] J. Drelich. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique. *Surface Innovations*, 1(4): 248–254, 2013.
- [90] T. Ji, C. Ma, L. Brisbin, L. Mu, C. G. Robertson, Y. Dong und J. Zhu. Organosilane grafted silica: Quantitative correlation of microscopic surface characters and macroscopic surface properties. *Applied Surface Science*, 399: 565–572, 2017.
- [91] J. Seghers, E. A. Stefaniak, R. La Spina, C. Cella, D. Mehn, D. Gilliland, A. Held, U. Jacobsson und H. Emteborg. Preparation of a reference material for microplastics in water—evaluation of homogeneity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414(1): 385–397, 2022.
- [92] V. Bächle, P. Morsch, M. Gleiß und H. Nirschl. Influence of the precoat layer on the filtration properties and regeneration quality of backwashing filters. *Eng*, 2(2): 181–196, 2021.
- [93] W. Müller. *Mechanische Verfahrenstechnik und ihre Gesetzmäßigkeiten*. Studium. De Gruyter Oldenbourg, Berlin, Deutschland, 2. Edition, 2014.
- [94] M. Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, Deutschland, 3. Edition, 2009.

- 
- [95] K. Schwister. *Taschenbuch der Verfahrenstechnik : mit 49 Tabellen*. Carl Hanser, München, Deutschland, 4. Edition, 2010.
- [96] F. Rhein, F. Scholl und H. Nirschl. Magnetic seeded filtration for the separation of fine polymer particles from dilute suspensions: Microplastics. *Chemical Engineering Science*, 207: 1278–1287, 2019.
- [97] C. F. Bohren und D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2004.
- [98] B. Van Eerdenbrugh, D. E. Alonzo und L. S. Taylor. Influence of particle size on the ultraviolet spectrum of particulate-containing solutions: Implications for in-situ concentration monitoring using UV/Vis fiber-optic probes. *Pharmaceutical Research*, 28(7): 1643–1652, 2011.
- [99] M. Winkler, M. Gleiss und H. Nirschl. Soft sensor development for real-time process monitoring of multidimensional fractionation in tubular centrifuges. *Nanomaterials*, 11(5), 2021.
- [100] A. L. Andrady. Persistence of plastic litter in the oceans. In M. Bergmann, L. Gutow und M. Klages (Hrsg.), *Marine Anthropogenic Litter*, S. 57–72. Springer, Cham, Schweiz, 2015.
- [101] C. Guerranti, T. Martellini, G. Perra, C. Scopetani und A. Cincinelli. Microplastics in cosmetics: Environmental issues and needs for global bans. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 68: 75–79, 2019.
- [102] M. A. Browne, P. Crump, S. J. Niven, E. Teuten, A. Tonkin, T. Galloway und R. Thompson. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. *Environmental Science & Technology*, 45(21): 9175–9179, 2011.
- [103] M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband und T. S. Galloway. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12): 2588–2597, 2011.
- [104] D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson und M. Barlaz. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526): 1985, 2009.
- [105] F. Galgani, G. Hanke und T. Maes. Global distribution, composition and abundance of marine litter. In M. Bergmann, L. Gutow und M. Klages (Hrsg.), *Marine Anthropogenic Litter*, S. 29–56. Springer, Cham, Schweiz, 2015.

- 
- [106] M. Cole, P. Lindeque, E. Fileman, C. Halsband, R. Goodhead, J. Moger und T. S. Galloway. Microplastic ingestion by zooplankton. *Environmental Science & Technology*, 47(12): 6646–6655, 2013.
- [107] C. M. Rochman. The complex mixture, fate and toxicity of chemicals associated with plastic debris in the marine environment. In M. Bergmann, L. Gutow und M. Klages (Hrsg.), *Marine Anthropogenic Litter*, S. 117–140. Springer, Cham, Schweiz, 2015.
- [108] C. M. Rochman, M. A. Browne, B. S. Halpern, B. T. Hentschel, E. Hoh, H. K. Karapanagioti, L. M. Rios-Mendoza, H. Takada, S. Teh und R. C. Thompson. Classify plastic waste as hazardous. *Nature*, 494: 169, 2013.
- [109] S. Freeman, A. M. Booth, I. Sabbah, R. Tiller, J. Dierking, K. Klun, A. Rotter, E. Ben-David, J. Javidpour und D. L. Angel. Between source and sea: The role of wastewater treatment in reducing marine microplastics. *Journal of Environmental Management*, 266: 110642, 2020.
- [110] O. S. Alimi, J. Farner Budarz, L. M. Hernandez und N. Tufenkji. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport. *Environmental Science & Technology*, 52(4): 1704–1724, 2018.
- [111] E. A. Gies, J. L. LeNoble, M. Noël, A. Etemadifar, F. Bishay, E. R. Hall und P. S. Ross. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Marine Pollution Bulletin*, 133: 553–561, 2018.
- [112] A. Dyachenko, J. Mitchell und N. Arsem. Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. *Analytical Methods*, 9(9): 1412–1418, 2017.
- [113] B. Nguyen, D. Claveau-Mallet, L. M. Hernandez, E. G. Xu, J. M. Farner und N. Tufenkji. Separation and analysis of microplastics and nanoplastics in complex environmental samples. *Accounts of Chemical Research*, 52(4): 858–866, 2019.
- [114] Y. I. Rabinovich und B. V. Derjaguin. Interaction of hydrophobized filaments in aqueous electrolyte solutions. *Colloids and Surfaces*, 30(2): 243–251, 1988.
- [115] V. Valmacco, M. Elzbiaciak-Wodka, C. Besnard, P. Maroni, G. Trefalt und M. Borokovec. Dispersion forces acting between silica particles across water: influence of nanoscale roughness. *Nanoscale Horizons*, 1(4): 325–330, 2016.

- 
- [116] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak und A. Cardona. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*, 9(7): 676–682, 2012.
- [117] D. J. Aldous. Deterministic and stochastic models for coalescence (aggregation and coagulation): a review of the mean-field theory for probabilists. *Bernoulli*, 5(1): 3–48, 1999.
- [118] A. A. Lushnikov. Evolution of coagulating systems: III. Coagulating mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(1): 94–101, 1976.
- [119] M. Soos, L. Wang, R. O. Fox, J. Sefcik und M. Morbidelli. Population balance modeling of aggregation and breakage in turbulent taylor–couette flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2): 433–446, 2007.
- [120] D. J. Wales und J. P. K. Doye. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(28): 5111–5116, 1997.
- [121] S. C. Endres, C. Sandrock und W. W. Focke. A simplicial homology algorithm for lipschitz optimisation. *Journal of Global Optimization*, 72(2): 181–217, 2018.
- [122] R. H. Byrd, P. Lu, J. Nocedal und C. Zhu. A limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM Journal on scientific computing*, 16(5): 1190–1208, 1995.
- [123] V. Venkatasubramanian. The promise of artificial intelligence in chemical engineering: Is it here, finally? *AIChE Journal*, 65(2): 466–478, 2019.
- [124] K. McBride, E. I. Sanchez Medina und K. Sundmacher. Hybrid semi-parametric modeling in separation processes: A review. *Chemie Ingenieur Technik*, 92(7): 842–855, 2020.
- [125] M. von Stosch, R. Oliveira, J. Peres und S. Feyo de Azevedo. Hybrid semi-parametric modeling in process systems engineering: Past, present and future. *Computers & Chemical Engineering*, 60: 86–101, 2014.
- [126] P. Menesklou, T. Sinn, H. Nirschl und M. Gleiss. Grey box modelling of decanter centrifuges by coupling a numerical process model with a neural network. *Minerals*, 11(7): 755, 2021.

- 
- [127] N. Nazemzadeh, A. A. Malanca, R. F. Nielsen, K. V. Gernaey, M. P. Andersson und S. S. Mansouri. Integration of first-principle models and machine learning in a modeling framework: An application to flocculation. *Chemical Engineering Science*, 245: 116864, 2021.
- [128] J. Frochte. *Maschinelles Lernen: Grundlagen und Algorithmen in Python*. Carl Hanser, München, Deutschland, 2020.
- [129] K.-L. Du. *Neural networks and statistical learning*. Springer, London, Großbritannien, 2. Edition, 2019.
- [130] K. Hornik, M. Stinchcombe und H. White. Multilayer feedforward networks are universal approximators. *Neural Networks*, 2(5): 359–366, 1989.
- [131] F. Rhein, S. Kaiser, M. Rhein und H. Nirschl. Agglomerate processing and recycling options in magnetic seeded filtration. *Chemical Engineering Science*, 238: 116577, 2021.
- [132] J. Troitzsch. *Plastics flammability handbook: principles, regulations, testing and approval*. Hanser, München, Deutschland, 3. Edition, 2004.
- [133] K. L. Paciorek, R. H. Kratzer, J. Kaufman, J. Nakahara und A. M. Hartstein. Oxidative thermal decomposition of poly(vinyl chloride) compositions. *Journal of Applied Polymer Science*, 18(12): 3723–3729, 1974.
- [134] J. E. Brown und M. M. Birky. Phosgene in the thermal decomposition products of poly (vinyl chloride): Generation, detection and measurement. *Journal of Analytical Toxicology*, 4(4): 166–174, 1980.
- [135] A. Eiberweiser, A. Nazet, G. Hefter und R. Buchner. Ion hydration and association in aqueous potassium phosphate solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(16): 5270–5281, 2015.
- [136] D. Ben-Yaakov, D. Andelman, R. Podgornik und D. Harries. Ion-specific hydration effects: Extending the Poisson-Boltzmann theory. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(6): 542–550, 2011.
- [137] K. Bohinc, V. Kralj-Iglič und A. Iglič. Thickness of electrical double layer. effect of ion size. *Electrochimica Acta*, 46(19): 3033–3040, 2001.
- [138] I. Borukhov, D. Andelman und H. Orland. Steric effects in electrolytes: A modified Poisson-Boltzmann equation. *Physical Review Letters*, 79(3): 435–438, 1997.

- [139] G. Trefalt, I. Szilagyi, G. Téllez und M. Borkovec. Colloidal stability in asymmetric electrolytes: Modifications of the Schulze–Hardy rule. *Langmuir*, 33(7): 1695–1704, 2017.
- [140] GE Healthcare. *Ion Exchange Chromatography Handbook*. 2016.
- [141] C. M. Hansen. The three dimensional solubility parameter. *Danish Technical: Copenhagen*, 14, 1967.
- [142] W. Zeng, Y. Du, Y. Xue und H. L. Frisch. Solubility parameters. In J. E. Mark (Hrsg.), *Physical Properties of Polymers Handbook*, S. 289–303. Springer, New York, New York, 2007.
- [143] C. M. Hansen. *Hansen solubility parameters : a users handbook*. CRC, Boca Raton, Florida, 2. Edition, 2007.
- [144] A. F. Barton. *CRC handbook of polymer liquid interaction parameters and solubility parameters*. CRC, Boca Raton, Florida, 1990.
- [145] L. Bergström. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70: 125–169, 1997.