

# Prozesstechnische Fraktionierung von nanoskaligen Partikeln in Röhrenzentrifugen

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  
Marvin Winkler, M.Sc.  
aus Emmendingen

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2023

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

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



Für meine Mama.

*Genug Smalltalk,  
jetzt wird gearbeitet!*

- Marvin Winkler II

# Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des KIT. Mit den folgenden Zeilen möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich in dieser Zeit begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die vielen Freiheiten, die meine fachliche und persönliche Entwicklung gefördert haben. Darüber hinaus trugen viele Diskussionen, Anregungen und eine stets angenehme Atmosphäre zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb für seine Zeit als Zweitgutachter und für seine Arbeitsgruppe im Norden, die mir sehr sympathisch ist.

Ein großer Dank gilt allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts, die ich im Laufe der Jahre kennen lernen durfte und die mich bei meiner Arbeit tatkräftig unterstützt haben. Hierzu zählen alle Personen der mechanischen Werkstatt, der Verwaltung, unserer PMT und der Technik. Insbesondere in herausfordernden Zeiten, in denen z.B. das thermische Fügen eines Zentrifugenrotors erforderlich war, wird mir ihre Hilfsbereitschaft in Erinnerung bleiben. Gerne werde ich mich auch an die unzähligen Kaffeerunden, Seminare und Konferenzen mit Kolleginnen und Kollegen erinnern, die mich immer wieder persönlich sowie fachlich an- und umgetrieben haben. Ein besonderer Dank gilt hier meinem Gruppenleiter Marco Gleiß, der für mich zu jeder Zeit ein offenes Ohr und Ratschläge parat hatte. Viele Kollegen, allen voran mein wohlriechender Bürokollege Frank Rhein, sind gute Freunde geworden, mit denen ich auch außerhalb des Instituts Spaß und Freude hatte. Diese Menschen dürfen mir jederzeit wieder den einen oder anderen Bären aufbinden. Mein Dank gilt dem Circle of Trust.

Ein großer Teil meiner Motivation ergab sich durch die Arbeit mit vielen freundlichen und engagierten Studierenden, die ich während ihren Abschlussarbeiten oder einer Hiwi-Tätigkeit betreuen durfte. Auf ihrer Hilfe, vielen Diskussionen und der gemeinsamen Suche nach Lösungen beruhen große Teile des Inhalts dieser Arbeit. Ich sage danke an Julia Behr, Heiko Sonner, Anita Köber, Annette Magin, Dorina Straub, Peter Czadek, Fabian Kösegi, Alexandra Bauermeister, Sören Barthel und Heike Balmer.

Ohne die geschulten Augen von Andrian Uihlein, Marco Gleiß, Frank Rhein, Melissa Wolf

und Annika Uihlein wären viele Fehler, Unstimmigkeiten und Lyrismen unentdeckt geblieben. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die dafür aufgewendete Zeit möchte ich euch herzlich danken.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich mich auch bei meiner Familie aber ganz besonders bei meiner Mama Uschi bedanken. Du hast mich großgezogen, mein Studium ermöglicht und bist für mich da gewesen, wenn ich dich gebraucht habe. Ich danke dir von ganzem Herzen dafür.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Freundin Annika Uihlein bedanken, die mir seit den Anfängen meiner Zeit am Institut zur Seite steht und der wahre Grund dafür ist, dass ich das MVM niemals vergessen werde. ...

# Zusammenfassung

Die Verarbeitung und Aufbereitung partikulärer Produkte ist ein wichtiger Prozess in der modernen Industrie und Wissenschaft. Das enorme Innovationspotenzial in Forschung und Entwicklung ist dabei auf die komplexen Wechselwirkungen der Feststoffe mit ihrer Umgebung zurückzuführen. Herstellungsprozesse zielen auf hohe Ausbeuten eng verteilter Partikelgrößen, Formen oder Materialzusammensetzungen, die vorteilhafte Produktspezifikationen einstellen. Die Integration der Fest-Flüssig-Trennung in diese Abläufe erweitert den verfahrenstechnischen Spielraum hinsichtlich der Produktqualität. Allerdings stellt die Auslegung dieser Prozesse unter Berücksichtigung einer Vielzahl von Trenneigenschaften auf kleinen Partikelgrößenskalen eine besondere Herausforderung dar.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der mehrdimensionalen Fraktionierung von Nanosuspensionen im Zentrifugalfeld einer Röhrenzentrifuge. Das Trennprinzip beruht auf unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten innerhalb der partikulären Phase und der geringeren Dichte des umliegenden Fluids. Das Apparatekonzept ermöglicht Fraktionierungen im Submikron- und Nanobereich bei Durchsätzen, die am oberen Ende des Labormaßstabs und darüber liegen. Die semi-kontinuierliche Arbeitsweise der Röhrenzentrifuge ist jedoch ein entscheidender Nachteil des Verfahrens, da eine konstante Trenneffizienz mit fortschreitender Prozesszeit nur durch eine Regelung der Betriebsparameter möglich ist. Vor dem Hintergrund, dass die Funktionen partikulärer Produkte von mehreren Eigenschaften der Nanopartikel abhängen, stellt die gleichzeitige Berücksichtigung mehrerer Separationsmerkmale eine zusätzliche Herausforderung dar. Die Partikeltechnologie forscht daher an Lösungen, die eine mehrdimensionale Quantifizierung bestehender Trennprozesse ermöglichen. Für erweiterte Analysen von Feststoffkonzentrationen und Partikelgrößenverteilungen bedeutet dies die Handhabung von Mehrkomponentengemischen oder die parallele Erfassung mehrerer geometrischer Trennmerkmale.

Unter diesen Gesichtspunkten verfolgt die vorliegende Arbeit das Ziel, zwei Optimierungsstrategien zur Klassierung feinsten Partikelsysteme in Röhrenzentrifugen auf das mehrdimensionale Konzept der Fraktionierung anzuwenden. Die erste befasst sich mit der Entwicklung einer Messtechnik, die nicht nur eine, sondern mehrere Bewertungsgrößen der Separation zeiteffizient auflösen kann. Die zweite Strategie beinhaltet die Weiterentwicklung einer dynamischen Simulation, die den zeit- und ortsabhängigen Vorgang des

Massentransports im Apparat modelliert und damit Trennprozesse vorhersagen kann. Im ersten Teil adressiert die UV/vis Spektroskopie als quantitative Analytik die Evaluation der Separation in Röhrenzentrifugen, die Einstoff- und Mehrstoffsysteme prozessiert. Neben der Betrachtung des Einflusses von Konzentration und Partikelgröße auf das Messsignal werden erste Konzepte der multivariaten Datenanalyse einbezogen. Die Untersuchungen bestätigen, dass eine Extraktion multivariater Suspensionseigenschaften aus der offline Messung mehrerer Spektren möglich ist. Die Auswertung der experimentellen Trennversuche verdeutlicht das Potential der UV/vis-Spektroskopie und gibt Impulse für wichtige apparative Weiterentwicklungen.

Der zweite Teil überträgt die gewonnenen Erkenntnisse auf die Problematik der semi-kontinuierlichen Prozessführung. Im Mittelpunkt steht der Aufbau und die Inbetriebnahme eines Soft-Sensors, der eine multivariate Regression auf Basis online aufgenommener UV/vis-Spektren durchführt. Kernfokus der vorgestellten Software ist die nachvollziehbare Definition und Diagnose eines zentralen Regressionsmodells, das die einfach zu ermittelnde Messgröße der Extinktion in die schwer zugängliche Zielgröße der Zentralkonzentration in Echtzeit übersetzen kann. Die Erweiterung des verfahrenstechnischen Aufbaus durchläuft vorab eine Inbetriebnahme, die Fragen bezüglich der zu erwartenden Signalgüte und der Vergleichbarkeit zwischen offline und online Messungen beantwortet. Die Erfüllung der wichtigsten Sensorfunktion wird durch die experimentelle Untersuchung der Dichtefraktionierung einer Mischsuspension aus schweren und leichten Kolloiden verifiziert. Die Ergebnisse bestätigen eine reaktionsschnelle Erfassung von Extinktionsdaten, die qualitativ und zuverlässig Änderungen der Produkteigenschaften bei variierenden Betriebsparametern erkennen kann. Darüber hinaus übersetzt ein datengetriebenes, multivariates Regressionsmodell die optischen Signale bei mehreren Wellenlängen augenblicklich in eine Vorhersage der stofflichen Zusammensetzung des Feingutes. Aufwändige Laboranalysen liefern zeitverzögert Referenzwerte, die eine akzeptable Quantifizierung der gesuchten Zielparameter durch den Soft-Sensor validieren. Als Fazit können zukünftige Forschungsanstrengungen die entwickelte online Analytik als Teil eines Regelungskonzeptes für Röhrenzentrifugen in Prozesse der Fraktionierung von Nanopartikeln integrieren.

Der letzte Teil konzentriert sich auf die theoretische Betrachtung der mehrdimensionalen Fraktionierung. Konkret wird auf ein bestehendes mathematisches Modell eingegangen, das eine zeit- und orts aufgelöste Beschreibung des Partikeltransports und der Sedimentbildung erlaubt. Ziel ist dabei, die dynamische Simulation so zu erweitern, dass Trennergebnisse anhand einzelner oder mehrerer Trennmerkmale apparatespezifisch vorhergesagt werden können. Nach Beschreibung aller notwendigen Modifikationen der grundlegenden Programmstruktur wird die Plausibilität der Berechnungen anhand von experimentellen Daten mehrerer Klassierungen validiert. Die Trenngrade aus Simulation und Experiment



stimmten dabei gut überein. Mögliche Ursachen für signifikante Abweichungen werden auf Messungenauigkeiten und die getroffenen Modellannahmen zurückgeführt. Abschließend erfolgt eine rein theoretische Betrachtung der Fraktionierung nach Partikelvolumen und -form. In diesem Fall ist die Sedimentationsgeschwindigkeit der Nanopartikel nach den hinterlegten Modellgleichungen von drei geometrischen Merkmalen, der Stoffdichte und den Betriebsparametern der Zentrifuge abhängig. Im Zuge dessen wird die graphische Darstellung von mehrdimensionalen Eigenschaftsverteilungen und Trenngraden in der Partikeltechnologie thematisiert. Als Modellsystem für die Berechnungen wird ein virtuelles Partikelsystem verwendet. Die erzielten Ergebnisse stützen die These, dass die Partikelform ein sekundäres Trennmerkmal darstellt. Primär wird das Ergebnis eines Trennversuchs im Nanometerbereich durch das Partikelvolumen und die Dichte bestimmt.

# Abstract

The processing and purification of nanoscale products is becoming increasingly important in modern industry and science. The great potential for innovation in research and development in this field is due to the complex interactions of solids with their environment. Manufacturing processes target high yields of narrowly distributed particle sizes, shapes, or material compositions that define advantageous product properties. The integration of solid-liquid separation into these processes extends the control of product quality. However, the design of these processes involving a variety of separation characteristics on small particle size scales is particularly challenging.

This work deals with the multidimensional fractionation of nanosuspensions in the centrifugal field of a tubular centrifuge. The separation principle is based on different settling velocities within the particulate phase and the lower density of the surrounding fluid. The machine concept allows fractionation in the submicron and nanometer range at throughput rates that are located at the upper end of laboratory scale and above. However, the semi-continuous operation mode of the apparatus is a major disadvantage of the process. This is due to the fact that a constant separation efficiency within the given process time can only be achieved by controlling the operating parameters. Given that the functions of particulate products depend on several properties of the nanoparticles, the simultaneous consideration of multiple separation characteristics is an additional challenge. Consequently, the particle science research and industry are looking for solutions that enable multidimensional quantification of established separation processes. For existing analyses of solids concentration and particle size distribution, this means dealing with mixtures of multiple components or considering multiple geometric separation features in parallel.

With these considerations in mind, the present work aims to apply two optimization strategies for tubular centrifuges to the multidimensional concept of fractionation. The first involves the development of a measurement methodology that can resolve not only a single, but multiple target quantities of nanoparticle separation in a time-efficient manner. The second strategy involves the further development of a dynamic simulation that models the time- and space-dependent process of mass transport in the apparatus and can thus predict separation processes.

In the first part, UV/vis spectroscopy as a quantitative analysis is used to evaluate separa-

tion experiments in tubular centrifuges processing single and multicomponent systems. In addition to considering the influence of concentration and particle size on the extinction signal, the first concepts of multivariate data analysis are covered. The studies confirm the feasibility of extracting several suspension properties from the online data. The evaluation of the experimental separation tests demonstrates the potential of UV/vis spectroscopy and provides inspiration for further instrumental developments.

The second part applies the knowledge gained to the problem of semi-continuous process control. The emphasis lies on the design and commissioning of a soft sensor that performs multivariate regression operations based on online recorded UV/vis spectra. The main task of the presented software is the clear definition and diagnosis of a key regression model that can translate the easily measurable parameter of extinction into the difficult to obtain target parameter of centrate concentration in real time. The extension of the experimental setup is first subjected to a functional test, which provides positive answers to questions regarding the expected signal quality and the comparability between offline and online measurements. The fulfilment of the primary sensor function is investigated by an experimental study of the density fractionation of a mixed suspension of heavy and light colloids. The results confirm a responsive acquisition of extinction data that can qualitatively and reliably detect changes in product properties under changing operating parameters. In addition, a data-driven multivariate regression model rapidly translates optical signals at multiple wavelengths into a prediction of the material composition of the fine fraction. Complex laboratory analyses provide time-delayed reference data confirming adequate quantification of the target variables by the soft sensor. As a result, future research efforts can benefit from incorporating the developed online analytics as part of a control concept in nanoparticle fractionation processes performed by tubular centrifuges.

The final part focuses on the theoretical consideration of multidimensional fractionation. Specifically, an existing mathematical model is described that allows for a time- and space-resolved description of particle transport and sediment formation. The aim is to extend the dynamic simulation in such a way that fractionation can be predicted on the basis of single or multiple separation characteristics for a wide range of machines. After describing all the necessary changes to the basic program structure, the plausibility of the calculations is validated using experimental data from several classification experiments. The separation efficiencies obtained from simulation and experiment are in good agreement. Possible causes for significant deviations are attributed to measurement inaccuracies and the model assumptions made. Finally, a theoretical consideration of volume and shape fractionation follows. According to the model equations used, the sedimentation of nanoparticles depends on three geometric features, the material density and the operating conditions of the tubular centrifuge. The graphical communication of multi-

dimensional property distributions and separation efficiencies in particle technology is addressed. A virtual particle system is used as a model system for the calculations. The results obtained support the thesis that particle shape is a secondary separation criterion. The outcome of a separation experiment is primarily determined by particle volume and density.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung . . . . .	1
1.2	Stand der Forschung . . . . .	3
1.3	Zielsetzung . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Sedimentation im Zentrifugalfeld . . . . .	7
2.1.1	Makroskopische Charakterisierung eines Ellipsoids . . . . .	7
2.1.2	Herleitung des Sedimentationskoeffizienten . . . . .	9
2.1.3	Konzentrierte Systeme . . . . .	11
2.1.4	Einfluss von Diffusion und Agglomeration . . . . .	13
2.2	Funktionsweise von Röhrenzentrifugen . . . . .	14
2.3	Charakterisierung einer Trennung . . . . .	17
2.3.1	Eigenschaftsverteilungen von Partikelkollektiven . . . . .	17
2.3.2	Definition des Trenngrads . . . . .	19
2.4	UV/vis Spektroskopie . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>25</b>
3.1	Versuchsaufbau und Apparaturen . . . . .	25
3.1.1	Prozesszentrifugen . . . . .	25
3.1.2	Zulaufseite (Upstream) . . . . .	28
3.1.3	Ablaufseite (Downstream) . . . . .	29
3.1.4	Versuchsdurchführung . . . . .	30
3.2	Analytik . . . . .	31
3.2.1	Äquivalentdurchmesser . . . . .	31
3.2.2	Sedimentationsverhalten . . . . .	33
3.2.3	Feststoffkonzentration . . . . .	35
3.3	Partikelsysteme . . . . .	39
3.3.1	Pyrogene Oxide . . . . .	40
3.3.2	MePTCDI . . . . .	41

3.3.3	PMMA . . . . .	42
3.3.4	ZnO . . . . .	43
3.3.5	Carbon Black . . . . .	43
3.3.6	Virtuelle Partikelsysteme . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Untersuchung der Trenneffizienz mittels UV/vis</b>	<b>49</b>
4.1	Trenntechnische Experimente . . . . .	49
4.2	Optische Ermittlung der Feststoffkonzentration . . . . .	53
4.2.1	Messung und Diskussion der Kalibrierdaten . . . . .	53
4.2.2	Regressionsanalyse der Klassierung . . . . .	56
4.2.3	Regressionsanalyse der Fraktionierung . . . . .	58
4.3	Fazit: UV/vis als offline Analytik . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Entwicklung eines Soft-Sensors zur Überwachung der Separation</b>	<b>63</b>
5.1	Aufbau, Kalibrierung und Modellstruktur . . . . .	63
5.2	Inbetriebnahme . . . . .	66
5.2.1	Vergleich der offline/online Extinktionsmessung . . . . .	66
5.2.2	Langzeitanalytik und Signalstabilität . . . . .	67
5.3	Mehrdimensionale Analytik . . . . .	71
5.3.1	Adaption an das Mehrstoffsystem . . . . .	71
5.3.2	Kalibrierung des Soft-Sensors . . . . .	74
5.3.3	Trenntechnische Experimente . . . . .	77
5.4	Adaptive Verdünnung des Zentratstroms . . . . .	83
5.4.1	Funktionsweise der Verdünnungsstation . . . . .	83
5.4.2	Trenntechnische Experimente . . . . .	84
5.5	Fazit: UV/vis als online Analytik . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Dynamische Simulation der Mehrdimensionalen Trennung</b>	<b>88</b>
6.1	Mathematische Modellierung . . . . .	89
6.1.1	Adaption des Bilanzraumansatzes . . . . .	89
6.1.2	Haufwerkseigenschaften . . . . .	94
6.1.3	Sedimentationsbehinderung . . . . .	96
6.2	Trennung nach Volumen und Dichte . . . . .	98
6.2.1	Diskretisierung . . . . .	98
6.2.2	Validierung . . . . .	99
6.3	Trennung nach Volumen und Form . . . . .	105
6.3.1	Eigenschaften des verwendeten Modellsystems . . . . .	105
6.3.2	Evaluation der Formfraktionierung . . . . .	109
6.4	Fazit: Dynamische Simulation . . . . .	112

<b>7 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>114</b>
<b>Anhang</b>	<b>120</b>
<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>124</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>124</b>

# Kapitel 1

## Motivation und Zielsetzung

### 1.1 Einleitung

Die Verarbeitung und Aufbereitung partikulärer Produkte ist ein wichtiges Verfahren der modernen Industrie und Wissenschaft. Speziell die Nanotechnologie untersucht dabei physiko-chemische und biologische Systeme von atomarer bis hin zu sub-mikroner Größe [1, 2]. Durch aufwändige Synthesen [3, 4] und mechanische Formulierungen [5, 6] in der flüssigen Phase ist es möglich, ein breites Sortiment an Nanopartikeln (NP) kontrolliert herzustellen. Beispiele der Einsatzmöglichkeiten reichen von biomedizinischer Diagnostik und Krankheitsbekämpfung [7], über organische Halbleiter [8], bis hin zur Konzipierung neuer Materialien [9, 10].

Das enorme Innovationspotential in Forschung und Entwicklung ist dabei auf die vielfältigen Interaktionen der Nanopartikel mit ihrer Umgebung zurückzuführen. Eine Vielzahl an Studien charakterisieren hierbei gezielt die Zusammenhänge zwischen Partikeleigenschaften und der Steigerung gewollter Produkteigenschaften [11, 12, 13, 14, 15, 16]. Deshalb sind Herstellungsprozesse idealerweise auf eine hohe Ausbeute der gewünschten, eng verteilten Partikeleigenschaften wie Größe, Morphologie und Materialzusammensetzung ausgelegt. Durch nachgeschaltete Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung lassen sich die Eigenschaften der hergestellten Partikel weiter optimieren, was den Handlungsspielraum hinsichtlich der Produktqualität erweitert. Die Auftrennung eines Partikelkollektivs anhand eines einzelnen Merkmals (univariat, eindimensional (1D)) ist in der Grundoperation des Klassierens zusammengefasst. Eine Berücksichtigung mehrerer (multivariat, mehrdimensional) Trennmerkmale bei der Prozessauslegung findet hingegen seltener statt. Die Klassierung ist ein Spezialfall der übergeordneten Fraktionierung, welche die Anzahl und Art der betrachteten Trennmerkmale nicht direkt vorgibt. Eine Schwierigkeit ist das notwendige Verständnis der komplexen physikalischen Prozesse, die während der Trennung ablaufen. Gleichzeitig steigen die Anforderungen an die Prozessanalytik und die Qualitäts-



sicherung. Erweiterungen bestehender Abläufe auf mehrere Dimensionen sind noch nicht umfassend beschrieben und daher Gegenstand aktueller Forschung [17].

Die vorliegende Arbeit behandelt die mehrdimensionalen Fraktionierung von Nanosuspensionen im Zentrifugalfeld einer Röhrenzentrifuge. Das Trennprinzip beruht auf unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten innerhalb der partikulären Phase und der geringeren Dichte des umliegenden Fluids. Eine einströmende Feed-Suspension wird in eine Grobfraction (Sediment) und eine Feinfraction (Zentrat) aufgetrennt. Der für diese Arbeit definierte Begriff der Dichtefraktionierung beschreibt eine parallele Trennung nach Partikelgröße und -dichte. In ähnlicher Weise bewertet die Formfraktionierung den Ausgang eines Trennexperimentes anhand mehrerer geometrischer Dispersitätsgrößen. Der betrachtete Partikelgrößenbereich zwischen 30 nm und 1 µm ist Teil einer Trennlücke, d.h. Trenntechnologien sind hinsichtlich größerer Prozessmaßstäbe und hohen Durchsätzen nicht ausgereift und unzureichend optimiert. Bei sinkendem Volumen der Partikel wird es zunehmend schwieriger, ausreichend hohe Massenkräfte für die Sortierung zu generieren. Das Apparatekonzept der Röhrenzentrifuge begegnet diesen Herausforderungen mit hohen Zentrifugalkräften, moderaten Durchsätzen und einer semi-kontinuierlichen Betriebsweise.

Im Rahmen dieser Arbeit stehen zwei Strategien zur Optimierung des Verfahrens im Vordergrund. Zum einen erlaubt die online Messung der Zentrat-Konzentration eine Beurteilung der momentanen Trenneffizienz. Eine zuverlässige Sensorik ist Grundvoraussetzung für eine adaptive Regelung der Betriebsparameter, welche wiederum kürzere Standzeiten und konstante Produktqualitäten ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit kommt hier die UV/vis (ultraviolett/sichtbar) Spektroskopie in Kombination mit multivariaten Regressionsmodellen zum Einsatz. Die zweite Optimierungsstrategie beinhaltet eine dynamische Simulation des Prozesses, die ein tieferes, modellbasiertes und experimentell gestütztes Verständnis der physikalischen Vorgänge liefert. Beide Strategien ändern sich grundlegend, wenn nicht nur eine, sondern mehrere Partikeleigenschaften simultan von Interesse sind. Die zentralen Fragestellungen dieser Arbeit befassen sich mit der Weiterentwicklung etablierter Methoden unter dem Gesichtspunkt der mehrdimensionalen Fraktionierung kolloidaler Partikel und der multivariaten Quantifizierung von Trennprozessen am Beispiel einer Röhrenzentrifuge.

## 1.2 Stand der Forschung

Eine der wichtigsten Grundoperationen in der Trenntechnik ist, neben der Filtration, die Zentrifugation, welche auf verschiedenen Prozess- und Partikelgrößenskalen umsetzbar ist. Die gängigsten Apparate im Labormaßstab sind Batch-Zentrifugen, die Behälter und kleine Küvetten mit Volumina von wenigen Millilitern zentrifugieren. Bemerkenswerte Trennqualitäten im Nanometerbereich erzielt die Methode der Dichtegradienten-Zentrifugation, die umfangreich in der Literatur dokumentiert ist [18, 19, 20]. Die Ergebnisse der Studien bestätigen, dass eine erfolgreiche Fraktionierung nach der Größe, Dichte und Form für verschiedene Materialien möglich ist. Nachteile solcher Single-Batch-Verfahren sind jedoch kleine Chargen, geringe Durchsätze, eine herausfordernde Skalierbarkeit und die Vernachlässigung der Kosteneffizienz zugunsten einer hohen Produktqualität und Reinheit.

Dem gegenüber steht die Prozessierung von Suspensionen in Dekantierzentrifugen. Diese Bauart der Vollmantelzentrifuge arbeitet auf kleinen Labor-, bis hin zu großtechnischen Maßstäben und trennt üblicherweise (Sub-)Mikrometer-Partikel ab. Der Apparat besteht aus einer horizontalen Trommel und einem spiralförmigen Einbau (Schnecke), der sich im Inneren eines Gehäuses mit einer Differenzdrehzahl dreht. Über einen konischen Teil transportiert die Schnecke das Sediment zum Kuchenauslass, während das Zentrat über ein Wehr separat ausgetragen wird. Jüngste Studien zeigen das Potential des kontinuierlichen Verfahrens bei der Trennung verschiedener Weizenproteine [21], der Aufbereitung feinkörniger Minenrückstände [22], oder der Klassierung von Kohleschlämmen [23].

Inmitten der Maßstäbe beider genannten Apparaturen ordnet sich die Röhrenzentrifuge ein. Die Bauweise der Zentrifuge zeichnet sich durch einen schlanken, zylindrischen Rotor aus, der einseitig gelagert ist. Dadurch lassen sich hohe Zentrifugalbeschleunigungen bis 80.000 g im technischen Maßstab erzielen. Wie auch bei Dekantierzentrifugen strömt die Suspension in einem Flüssigkeitsteich vom Einlass über das Wehr zum Auslass des Rotors. Eine Vielzahl von Studien dokumentieren die Vorteile des erzeugten Zentrifugalfelds bei der Klassierung und Abscheidung feinsten Partikel ( $<1 \mu\text{m}$ ) [24, 25, 26, 27].

Den größten Nachteil des Apparates stellt die semi-kontinuierliche Fahrweise dar, die ein periodisches Entfernen des sich bildenden Sediments erforderlich macht. Der abgetrennte Feststoff verkleinert die Querschnittsfläche der Flüssigkeit, so dass sich die Partikel mit erhöhter Geschwindigkeit durch ein stetig abnehmendes Teichvolumen bewegen. Die veränderten Bedingungen wirken sich über längere Prozesszeiten direkt auf die Trenneffizienz aus und verhindern somit konstante Produktqualitäten. In Vorarbeiten entwickeln Konrath et. al. eine online Messtechnik, die den Zentratstrom während des Versuchs über eine Streulichtmessung überwacht [28]. Ein mathematisches Modell übersetzt zeitgleich

die optischen Signale in eine univariate Feststoffkonzentration, welche eine Evaluation der Trenneffizienz vornimmt. Die Autoren zeigen, dass eine Anpassung der Drehzahl auf Basis der messbaren Echtzeitinformationen zu einer gleichbleibenden Produktqualität führt.

Weiterführende Überlegungen deuten jedoch darauf hin, dass die gezeigten Nachweismethoden den Ansprüchen der mehrdimensionalen Fraktionierung nicht genügen. Aufgezeichnete Messdaten müssen zwingend die Informationen mehrerer Eigenschaften enthalten, damit eine multivariate Evaluation möglich ist. Datengetriebene Software-Sensoren (kurz Soft-Sensor) bezeichnen quantitative Module, die eine computergestützte Extraktion mehrerer Zielgrößen aus einfach zu bestimmenden Messgrößen vornehmen. Durch eine Vielzahl an anwendbaren Regressionsmodellen gelten Soft-Sensoren als flexibel. Sie können mittels historischen Prozessdaten oder offline Messungen definierter Kalibrierproben für verschiedene Anwendungen trainiert werden [29, 30]. Der Artikel von Butler et. al. hebt diesbezüglich sowohl etablierte Methoden des maschinellen Lernens, als auch deren Potential in der Partikeltechnik und Materialwissenschaft hervor [31].

Im direkten Vergleich zu einer einfachen Streulichtmessung generiert die UV/vis Spektroskopie eine größere Datenmenge, auf deren Basis ein mathematisches Modell entwickelt werden kann. Haiss et. al. bestimmen auf diese Weise sowohl den Durchmesser als auch die Konzentration von dispergierten Gold-NP und zeigen damit, dass sich aus den gemessenen Spektren multivariate Informationen extrahieren lassen [32]. Ein weiteres Beispiel für einen offline Soft-Sensor wird von Stone et. al. vorgestellt [33]. Die Autoren verwenden ein multivariates Regressionsmodell und ein UV/vis-Spektrum, um die Konzentrationen von zwei Mikroorganismen in einer Mischung vorherzusagen.

In der Literatur finden sich auch Beispiele für online Messungen, mit deren Hilfe mehrere Suspensionseigenschaften über einen bestimmten Prozesszeitraum überwacht werden können. Der Fokus liegt dabei allerdings häufig auf der Bewertung von Partikelsynthesen auf kleinen Maßstäben [34, 35]. Aufbauend auf diesem Entwicklungsstand wird in der vorliegenden Arbeit ein Konzept zur Integration der UV/vis Spektroskopie in eine Trennprozessüberwachung vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der zuverlässigen, multivariaten online Analyse der stofflichen Zusammensetzung des Zentrats einer Röhrenzentrifuge.

Für ein tieferes Verständnis der physikalischen Vorgänge innerhalb der Röhrenzentrifuge und die effiziente Gewinnung wichtiger Prozesskenntnisse ist die mathematische Modellierung des Trennverfahrens von entscheidender Bedeutung. Angelehnt an das auf die Partikeltechnik erweiterte Konzept der dynamische Fließschemasimulation [36, 37] brachten Forschungsansätze der letzten Jahre numerische Modelle hervor, die eine Echtzeitevaluation der Trenneffizienz und des Sedimentaufbaus in Vollmantelzentrifugen ermöglichen [38, 39]. Diese dynamischen Simulationen beschreiben dabei komplizierte physikalische

Vorgänge während des Trennprozesses auf Basis empirischer Materialfunktionen, der Geometrie des Apparates und einigen vereinfachenden Annahmen. Unabhängig von Prozesstyp und -führung hilft die numerische Berechnung bei der Optimierung des Betriebsablaufs und der Identifikation vorteilhafter Prozessparameter. Darüber hinaus wird durch einen Ausschluss unzureichender Betriebseinstellungen die Versuchsplanung unterstützt, was eine Reduktion der notwendigen Experimente bedeutet. Schließlich liefern die dynamischen Prozessmodelle, im Gegensatz zu Anwendungen der numerischen Strömungssimulation, Ergebnisse in Echtzeit und sind daher im Rahmen einer modellprädiktiven Regelung anwendbar [40]. Abschließend ist hervorzuheben, dass sich die theoretische Betrachtung der Fraktionierung in Röhrenzentrifugen bisher lediglich auf eine Dimension beschränkt [41].

Die mehrdimensionale Beschreibung etablierter Trennprozesse in der Partikeltechnik erfordert eine simultane Betrachtung mehrerer geometrischer und stofflicher Merkmale [42, 43]. Diese sind im technischen Anwendungsfall als kontinuierliche oder diskrete Dispersitätsgrößen zu betrachten, die eng bis breit verteilt vorliegen können. Diese Herausforderung motiviert die Suche nach einer allgemeinen Definition mehrdimensionaler Partikeleigenschaftsverteilungen (PEV) [44, 45, 46]. Im Vergleich zur klassischen 1D Partikelgrößenverteilung (PGV) enthält die PEV je nach Definition zweidimensionale (2D), dreidimensionale (3D) oder auch  $n$ -dimensionale Deskriptoren. Die genannten Konzepte fließen bisher nicht in die experimentelle und theoretische Betrachtung der Fraktionierung mittels Röhrenzentrifugen ein.

### 1.3 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit fokussiert sich auf den Trennprozess der mehrdimensionalen Fraktionierung von feinsten Partikeln in Röhrenzentrifugen. Dabei stellt die simultane Betrachtung mehrerer Partikeleigenschaften eine große Herausforderung für bereits erprobte Strategien dar. Hierzu zählt die online Analytik des Feinguts im Zentrat, in dem mehrere partikuläre Stoffsysteme dispergiert sein können. Die zweite Schwierigkeit umfasst die numerische Berechnung des Trennprozesses auf Basis mehrdimensionaler Partikeleigenschaftsverteilungen (PEV). Folgende Teilziele geben dabei die Struktur dieser Arbeit vor:

#### **Evaluation der Fraktionierung mittels UV/vis Spektroskopie und multivariater Datenanalyse**

Die UV/vis Spektroskopie ist ein vielseitig einsetzbares und quantitatives Analyseverfahren. Geometrische und stoffliche Partikeleigenschaften einer Nanosuspension sind entscheidende Einflussfaktoren, die den Verlauf eines Spektrums verändern können. Diese

Tatsache motiviert die Anwendung der Messmethode im Rahmen der offline Evaluation der mehrdimensionalen Fraktionierung von Ein- und Mehrstoffsystemen. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluss der Konzentration und der Partikelgröße auf das Spektrum. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht die Frage, ob die Konzentrationen der Nanopartikel über eine multivariate Regression aus den gemessenen UV/vis Spektren bestimmt werden können. Die Auswertung experimenteller Trennversuche soll das Potential des Messprinzips bestätigen und den Ausgangspunkt für apparative Weiterentwicklungen bilden.

### **Entwicklung eines Soft-Sensors zur Überwachung der Fraktionierung: Messung der Zentratzusammensetzung bei Mischsuspensionen**

Die semi-kontinuierliche Arbeitsweise der Röhrenzentrifuge gilt als entscheidender Nachteil des Trennverfahrens gegenüber vergleichbaren, kontinuierlichen Trennprozessen. Da sich die abgetrennten Grobfractionen als Sediment an der Rotorwand absetzen, nimmt die Trenneffizienz mit fortschreitender Prozesszeit ab. Vorarbeiten haben gezeigt, dass eine online Analyse der Feinfraktion (Zentrat) als Regelgröße dienen kann. Anpassungen der Betriebsparameter reagieren auf die strömungsbedingten Schwankungen und gewährleisten so eine konstante Trennleistung. Das eingesetzte optische Messverfahren war jedoch nur für univariate Problemstellungen anwendbar. Bei der mehrdimensionalen Fraktionierung ist die gleichzeitige Messung mehrerer Produkteigenschaften erforderlich. Ein entwickelter Soft-Sensor adressiert die multivariate Analyse durch die Kombination der UV/vis Spektroskopie und einer flexiblen Routine der Regressionsanalyse in höherer Dimension, die auf verschiedene Stoffsysteme und deren Mischungen anwendbar sein soll.

### **Dynamische Simulation der Fraktionierung nach Form, Dichte und Volumen in Röhrenzentrifugen für partikuläre Mehrkomponentensysteme**

Umfangreiche Vorarbeiten definieren ein dynamisches Prozessmodell, das den Partikeltransport und die Sedimentbildung in Röhrenzentrifugen numerisch beschreibt. Durch eine zeitaufgelöste Evaluation des Trennergebnisses unterstützt die Modellierung verschiedene Optimierungsansätze und kann weiteres Prozesswissen generieren. Der derzeitige Entwicklungsstand des Prozessmodells bildet jedoch nur eindimensionale Trennprozesse wie die Klassierung ab. Im Zuge der Betrachtung einer mehrdimensionalen Fraktionierung besteht das Ziel darin, mehrere Partikeleigenschaften gleichzeitig zu berücksichtigen. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Entwicklung eines Algorithmus zur Verarbeitung und Vorhersage von mehrdimensionalen Verteilungen und Trenngraden in Echtzeit.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Sedimentation im Zentrifugalfeld

Die Sedimentation beschreibt den grundlegenden physikalischen Vorgang des Absetzens eines Feststoffes, der eine höhere Dichte gegenüber der kontinuierlichen Phase besitzt. Die mathematische Beschreibung erfordert sowohl die Berücksichtigung der stofflichen Eigenschaften des Feststoffs und des umgebenden Fluids als auch der interpartikulären Wechselwirkungen und der Partikelmorphologie. In diesem Kapitel erfolgt die Herleitung mathematischer Grundgleichungen der Sedimentation im Zentrifugalfeld unter Betrachtung eines Einzelpartikels, dessen Geometrie durch ein Ellipsoid angenähert wird.

#### 2.1.1 Makroskopische Charakterisierung eines Ellipsoids

Die gängigste Variable zur physikalischen Beschreibung eines Partikels ist der so genannte Äquivalentdurchmesser

$$d = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_s} \quad (2.1)$$

einer Kugel mit dem identischen Volumen  $V_s$ . Unter Annahme einer konstanten Partikeldichte  $\rho_s$  ist so die direkte Bestimmung der Masse möglich. Aus diesem Grund beruht die Mehrheit der Charakterisierungsstrategien in der Partikeltechnik auf eben dieser richtungsunabhängigen Größe. Der Nachteil dieses eindimensionalen Eigenschaftsparameters ist, dass die einfache Morphologie einer Kugel nur selten der Realität entspricht. Die wahre geometrische Gestalt eines Partikels ist vielfältig und besitzt je nach Stoffsystem verschiedene Komplexitätsgrade. Glatte Kugeln, Stäbchen, Würfel und Plättchen, aber auch komplexere Strukturen wie konkave Aggregate und raue Oberflächen kommen in der Natur vor. Mit dem Ziel, diese Aspekte der Geometrie zu charakterisieren beschreiben Barrett et. al. [47] die drei Parameter Form, Rundheit und Oberflächenstruktur, welche im

linken Teil der Abbildung 2.1 an einer 2D Projektion eines Partikels zu sehen sind. Eine gleichbedeutende Unterteilung in Makro-, Meso- und Mikrodeskriptoren erfolgt in der DIN ISO 9276-6 [48]. Hierbei geben die Makrodeskriptoren auf Basis messbarer geometrischer Eigenschaften die Partikelform wieder. Zu diesen zählen beispielsweise der Ferret-Durchmesser, die geodätische Länge oder die Abmessungen entlang der kartesischen Hauptachsen  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$ . Insbesondere Letztere sind entscheidend, da in der vorliegenden Arbeit die geometrische Charakterisierung von Partikeln mit beliebiger Gestalt durch das so genannte Trägheitsellipsoid erfolgt. Das Zentrum dieses approximierenden Körpers liegt dabei im Partikelschwerpunkt und besitzt die selben geometrischen Momente wie das originale Volumen. Mit anderen Worten umgibt ein konvexes Ellipsoid mit den sechs Scheitelpunkten  $(\pm s_1, 0, 0)$   $(0, \pm s_2, 0)$   $(0, 0, \pm s_3)$  den realen Körper. Für punktsymmetrische Ellipsoide im kartesischen Koordinatensystem gilt

$$\frac{x_1^2}{s_1^2} + \frac{x_2^2}{s_2^2} + \frac{x_3^2}{s_3^2} \leq 1 \quad . \quad (2.2)$$

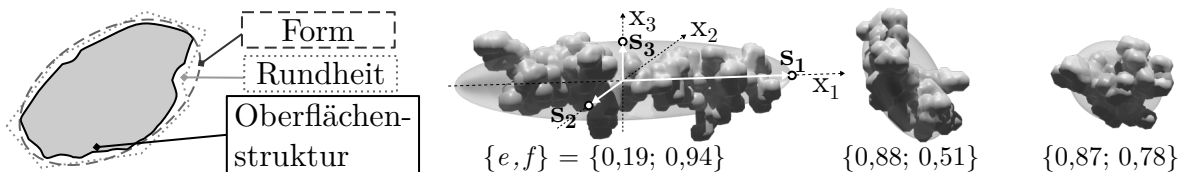
Eine detaillierte Herleitung der Ellipsenfunktionen ist in [49] zu finden.

Für eine vereinfachte Diskussion der makroskopischen Gestalt bietet es sich an, Verhältnisse der Deskriptoren zu bilden. Zingg [50] betrachtet ein Partikel basierend auf den zwei Quotienten

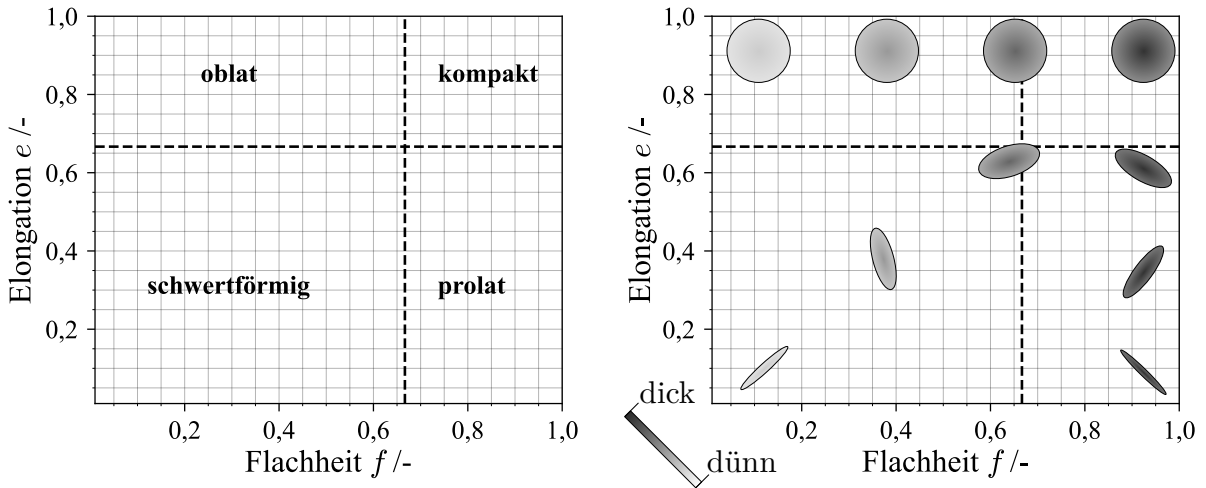
$$e = \frac{x_L}{x_I} \quad \text{und} \quad f = \frac{x_S}{x_I} \quad , \quad (2.3)$$

die als Elongation und Flachheit bezeichnet werden und mit der längsten  $x_L$ , intermediären  $x_I$  und kürzesten  $x_S$  geometrischen Abmessung des Körpers berechenbar sind. Am Beispiel des Ellipsoids ergeben sich die drei Strecken aus der absoluten Distanz zwischen den jeweiligen Scheitelpunkten.

Das in Abbildung 2.2 gezeigte Zingg-Diagramm sowie Erweiterungen der Theorie durch Angelidakis et. al. [51] ermöglichen die übersichtliche, makroskopische Klassifizierung von Einzelpartikeln. Im rechten Teil der Abbildung 2.1 sind beispielhaft drei Aggregate mit unterschiedlichen Elongations- und Flachheitswerten dargestellt. Beide Charakteristiken basieren auf ihren Trägheitsellipsoiden, die als durchsichtige Hülle ebenfalls eingezeichnet sind. Schlussfolgernd ist die Form der Partikel durch den konvexen Körper eindeutig cha-



**Abbildung 2.1:** Geometrische Charakterisierung nach Barrett et. al. [47] (links). Darstellung von drei 3D Aggregaten und deren korrespondierende Trägheitsellipsoide als transparente Hülle (rechts).



**Abbildung 2.2:** Zingg-Diagramm mit Einteilung der Formcharakterisierung (links). Beispielhafte Darstellung mehrerer Ellipsoide und ihrer Zuordnung nach Elongation und Flachheit (rechts).

rakterisiert. Die Rundheit und Oberflächenstruktur, also Meso- und Mikroskriptoren, werden im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Der Fall  $e = f = 1$  an der oberen rechten Grenze des Zingg-Diagramms in Abbildung 2.2 definiert die Kugel. Für kleine  $e$  oder  $f$  resultieren prolata, oblate oder schwertförmige Körper. Ohne extreme Ausdehnung in die jeweiligen Raumrichtungen ist von kompakten Partikeln die Rede. Mit dem Äquivalentdurchmesser aus Gleichung 2.1 und den Parametern der Elongation und Flachheit ist somit eine dreidimensionale Einteilung eines Partikels nach dessen Volumen und Form möglich.

### 2.1.2 Herleitung des Sedimentationskoeffizienten

Nach der Benennung aller geometrischen Größen, die für eine Charakterisierung der Partikelform Verwendung finden, folgt in diesem Abschnitt die mathematische Beschreibung der Bewegung von Kugeln und Ellipsoiden im Zentrifugalfeld. Entlang der Radialkoordinate  $r$  wirken auf ein glattes Partikel, welches von einem umgebenden Fluid kriechend umströmt wird, Massen- und Widerstandskräfte. Für ungeladene Einzelpartikel in stark verdünnten Suspensionen und unter Ausschluss jeglicher Partikel-Partikel-Wechselwirkungen liefert das Kräftegleichgewicht zwischen Widerstandskraft, Auftrieb und Zentrifugalkraft die zeitliche Änderung

$$u_0 := \frac{d}{dt}r = \sqrt{\frac{V_s r \omega^2 \Delta \rho}{c_w A \frac{1}{2} \rho_l}} \quad (2.4)$$

des Abstands  $r$  von der Rotationsachse. Der Radius  $r$  auf der rechten Seite der Gleichung entspricht hierbei einem Bezugspunkt für die Zentrifugalbeschleunigung, welcher beispielsweise nach der Langarmnäherung in der Mitte der betrachteten Sedimentations-



strecke liegt. Mit dieser Näherung kann der Ausdruck in Gleichung 2.4 als terminale Sinkgeschwindigkeit  $u_0$  definiert werden, mit der sich die Feststoffe nach ihrer Beschleunigung aus der Ruhelage stationär bewegen. Ein großes Partikelvolumen  $V_s$ , eine hohe Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und eine große Dichtedifferenz zwischen Feststoff und Fluid  $\Delta\rho = (\rho_s - \rho_l)$  erhöhen die Sinkgeschwindigkeit. Der Staudruck auf die Projektionsfläche  $A$  in Richtung der Radialkoordinate und Reibungseffekte bremsen das Partikel. Den hydrodynamischen Widerstand quantifiziert der Widerstandskoeffizient  $c_W$ . Eine wichtige dimensionslose Einflussgröße dieses Faktors ist die Partikel-Reynoldszahl

$$\text{Re} = \frac{\rho_l d u_0}{\eta} \quad , \quad (2.5)$$

die das Verhältnis aus Trägheits- zu Zähigkeitskräften beschreibt. Hier ist  $\eta$  die dynamische Viskosität der Flüssigkeit und  $d$  die charakteristische Länge des Partikeldurchmessers. Aufgrund der kleinen Größenskalen von Submikron- und Nanopartikeln sind sehr kleine Reynoldszahlen ( $\text{Re} \ll 1$ ) zu erwarten. Stokes [52] definiert für dieses Regime der laminaren Umströmung eine analytische Lösung für die terminale Sinkgeschwindigkeit

$$u_{0,\text{st}} = \frac{d^2 \Delta\rho r \omega^2}{18\eta} \quad (2.6)$$

einer harten Kugel. Er verwendet hierfür Gleichung 2.4 in Kombination mit der geometrischen Projektionsfläche  $A_K = \frac{\pi}{4}d^2$  einer Kugel, ihrem Volumen und dem Widerstandskoeffizient  $c_{W,\text{st}} = 24 \text{Re}^{-1}$  des Stokes-Regimes. Eine detaillierte Herleitung dieses Ansatzes zeigt Stieß [53].

Nach Gleichung 2.6 ist die Sinkgeschwindigkeit von nur einem geometrischen Parameter, dem Äquivalentdurchmesser, abhängig. Um diese eindimensionale Definition auf mehrere Partikelmerkmale zu erweitern, finden sich zahlreiche Ansätze in der Literatur, die auf dem Prinzip der Korrektur des Stokes-Widerstandskoeffizienten beruhen [54, 55, 56]. Eine umfassende Studie von Trunk et. al. stellt Korrelationen zur Beschreibung von  $c_W$  in Abhängigkeit mehrerer makro- und mesoskopischer Deskriptoren nicht-sphärischer Partikel auf [57]. Für weiterführende Betrachtungen und eine Erweiterung der Korrelationen jenseits des Stokes-Regimes sei auf diese Veröffentlichung verwiesen. Die vorliegende Arbeit verwendet als Widerstandskoeffizienten

$$c_{W,E} = c_{W,\text{st}} k_{\text{St}} \quad , \quad (2.7)$$

nach [55, 56]. Dabei ist  $k_{\text{St}}$  der so genannte Stokes-Korrekturfaktor. Für ungleichseitige Ellipsoide existieren wie im Falle der Kugel analytische Lösungen, die durch Oberbeck [58] ausführlich beschrieben sind. Eine umfassende Studie zur Modellierung von  $c_{W,E}$  in gasförmigen und flüssigen Medien beschreiben die Autoren Bagheri et.al. [59]. Ihre Modellgleichung umfasst einen großen Bereich sub-kritischer Re-Zahlen ( $\text{Re} \leq 3 \times 10^5$ ). Im

Stokes-Bereich verwenden sie die analytischen Lösungen von Oberbeck und argumentieren, dass die Einbringung einfach abzuleitender Formfaktoren aus technischer Perspektive vorteilhaft sei. Basierend auf den in Kapitel 2.1.1 eingeführten Deskriptor-Verhältnissen ergibt sich der angepasste Korrekturfaktor zu

$$k_{\text{St,E}} = \frac{1}{2} \left( (f e^{1,3})^\alpha + (f e^{1,3})^{-\alpha} \right) . \quad (2.8)$$

Der Exponent  $\alpha$  in Gleichung 2.8 legt den Einfluss der Orientierung des sedimentierenden Körpers fest. Für den Fall  $\alpha = \frac{1}{3}$  ist die Ausrichtung der Partikel zufällig. Ein solches Verhalten tritt bei Nanopartikeln häufig auf, da aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung eine zeitlich unveränderliche und präferierte Ausrichtung unwahrscheinlich ist [60, 61]. Nach Einsetzen von  $c_{\text{W,E}}$  in Gleichung 2.4 folgt nach analogem Vorgehen für die Sinkgeschwindigkeit von beliebig geformten, zufällig orientierten Ellipsoiden in schleichender Strömung:

$$u_{0,\text{E}} = \frac{d^2 \Delta\rho}{\underbrace{9\eta \left( (f e^{1,3})^{1/3} + (f e^{1,3})^{-1/3} \right)}_{\text{Sedimentationskoeffizient } s_{0,\text{E}}}} r \omega^2 . \quad (2.9)$$

Der Durchmesser  $d$  in Kombination mit der Feststoffdichte  $\rho_s$  definieren den Einfluss der Masse einer volumengleichen Kugel, während die formabhängige Entschleunigung des Partikels durch ein Trägheitsellipsoid mit Elongation  $e$  und Flachheit  $f$  approximiert wird. In der beschriebenen Modellvorstellung ist also die Kugel die am schnellsten sedimentierende Partikelmorphologie.

In Anlehnung an die Charakterisierung von Makromolekülen und Kolloiden ist in Gleichung 2.9 der Sedimentationskoeffizient (SK)

$$s_{0,\text{E}} = \frac{u_{0,\text{E}}}{r \omega^2} \quad (2.10)$$

hervorgehoben. Bei gleichbleibender Temperatur der Suspension und konstanter Zentrifugalkraft stellt der Wert eine charakteristische Größe für jedes Partikel dar. Der Quotient aus Sedimentationsgeschwindigkeit und Zentrifugalbeschleunigung besitzt die Einheit Sekunde. [62]

### 2.1.3 Konzentrierte Systeme

Die verwendete Definition des SK in Gleichung 2.10 gilt für Einzelpartikel in einer unendlich verdünnten Suspension. Diese Annahme ist i.d.R. für technische Anwendungen nicht zutreffend und nur mit Hinblick auf die theoretischen Grundlagen relevant. Verfahren in industriellen Maßstäben prozessieren höher konzentrierte Suspensionen, wodurch zusätzliche physikalische Effekte auftreten. Sowohl Dichte als auch Viskosität einer Suspension

steigen bei Erhöhung des Feststoffvolumenanteils  $\phi$ . Gleichzeitig resultiert aus der gerichteten Partikelbewegung während der Zentrifugation eine inverse Ausgleichsströmung der Flüssigkeit. Steigt der Impulsaustausch zwischen fester und flüssiger Phase weiter an, führt das zur so genannten Zonensedimentation. Hierbei sedimentieren alle Partikel eines Kollektivs mit einheitlicher Geschwindigkeit und es bildet sich eine scharfe Phasengrenze zwischen geklärter Flüssigkeit und der Suspension aus. Weitere physiko-chemische Einflussfaktoren basieren auf interpartikulären Interaktionen wie beispielsweise Wechselwirkungen durch Oberflächenladungen oder sterischer Hinderung.

Einen bekannten empirischen Ansatz für die Modellierung der Zonensedimentation für monodisperse Partikel liefern Richardson und Zaki [63]. Gestützt durch experimentelle Studien leiten die Autoren den Zusammenhang

$$u = u_0(1 - \phi)^{4,65} \quad (2.11)$$

für die reale Sinkgeschwindigkeit der konzentrierten Suspension ab. Wichtig für die Gültigkeit dieses Zusammenhangs ist eine konstant bleibende Anfangskonzentration des sedimentierenden Kollektivs ohne Inhomogenitäten in der lokalen Dichte. Folglich ist das Modell für den Fall der Flockung, also für sich schneller absetzende Agglomerate, nicht anwendbar. Ein weiterer Spezialfall ist die Betrachtung stark verdünnter Suspensionen, die für diese Arbeit von besonderer Bedeutung sind. Batchelor [64] leitet eine mathematische Abhängigkeit erster Ordnung

$$s_E = s_{0,E} (1 + w \phi)^{-1}, \quad (2.12)$$

für den konzentrationsabhängigen SK monodisperser Partikel her. Dabei berücksichtigt der Konzentrationskoeffizient  $w$  die Sedimentationsbehinderung und nimmt für harte Kugeln den Wert 6,55 an. Einflüsse zweiter oder höherer Ordnung sind für niedrig konzentrierte Suspensionen näherungsweise vernachlässigbar [65]. Basierend auf dem Messprinzip der analytischen Ultrazentrifugation beschreiben Mächtle et. al. [66] eine Methode, die aus experimentellen Daten des SK und Gleichung 2.12 eine empirische Lösung für  $w$  ableitet. In Bezug auf niedrig konzentrierte Suspensionen findet das Vorgehen auch in dieser Arbeit Verwendung und ist in Kapitel 3.2.2 näher beschrieben.

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, führen starke Abweichungen von einer idealisierten oder kompakten Partikelform zu einer Erhöhung des Widerstandsbeiwerts. So untersuchen beispielsweise He et. al. [67] den überlagerten Konzentrations- und Formeinfluss beim Absetzvorgang kolloidaler Plättchen in einer analytischen Zentrifuge. Die Studie hält fest, dass bei höheren Konzentrationen zusätzliche Einflussfaktoren, wie die Orientierung der Plättchen im Kollektiv, eine Rolle spielen.

### 2.1.4 Einfluss von Diffusion und Agglomeration

Dieses Unterkapitel erläutert zwei weitere physikalische Vorgänge, die den SK beeinflussen können: die Diffusion der Nanopartikel und eine mögliche Agglomeration zu größeren Partikel-Clustern.

Neben Massenkräften und hydrodynamischer Hinderung übt auch die Diffusion eine Kraft auf ein dispergiertes Partikel aus. Insbesondere bei Durchmessern im Nanometerbereich und bei niedriger Zentrifugalbeschleunigung ist die Ausbildung eines Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichts möglich. Aufgrund der gerichteten Partikelbewegung entstehen Konzentrationsgradienten und dadurch eine Kraft, die der Gravitation entgegen gerichtet ist [68]. Wie auch schon bei der Definition von  $\alpha$  in Gleichung 2.8 ist dieser Effekt mit der Brown'schen Molekularbewegung zu begründen. Der Diffusionskoeffizient ist mit der Stokes-Einstein-Gleichung

$$D = \frac{k_B \theta}{3 \pi \eta_l d} \quad (2.13)$$

quantifizierbar [69]. Sie gilt für Kugeln mit Durchmesser  $d$  bei konstanter Viskosität  $\eta_l$  und Temperatur  $\theta$  des Fluids. Der Faktor  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Die Diffusion führt zu einer Unschärfe im Hinblick auf den Sedimentationskoeffizienten. Für mono- und polydisperse Stoffsysteme bedeutet das eine Verbreiterung des zu erwartenden Konzentrationsprofils bei Sedimentationsvorgängen entlang der Radialkoordinate [68].

Aus Gleichung 2.4 ist ersichtlich, dass die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels quadratisch mit dem Äquivalentdurchmesser skaliert. In Folge dessen bedeutet ein Zusammenschluss von Primärpartikeln zu Agglomeraten oder Aggregaten immer eine Erhöhung des SK. Eine grundlegende Beschreibung der Agglomerationsneigung in Abhängigkeit interpartikulärer Wechselwirkungen formulieren die Autoren Derjaguin, Landau [70], Verwey und Overbeek [71]. Die hier aufgeführten Grundvorstellungen zur Stabilität von Nanosuspensionen basieren auf der nach ihnen benannten DLVO-Theorie. Im Zentrum steht die elektrochemische Doppelschicht, die sich als räumliche Ionenstruktur um ein dispergiertes Kolloid aufbaut. Je nach Oberflächenladung des Partikels und der umliegenden Elektrolytlösung ist diese Schicht von Kationen und Anionen besetzt. Bei einer Überlappung der Ionenhüllen stoßen sich zwei gleich geladene Partikel ab. Gleichzeitig wirken attraktive Wechselwirkungen wie beispielsweise die Van-der-Waals Kraft. Die Superposition elektrostatischer, hydrophober und Van-der-Waals Potentiale ergibt letztlich die resultierende Anziehungskraft als Funktion des Partikelabstands. Die Oberflächenladung ist nur indirekt über das Zeta-Potential  $\zeta$  messbar und dient im technischen Umfeld als Richtwert für die Evaluation der Suspensionsstabilität. Dabei ist das Zeta-Potential stets niedriger als das tatsächliche Oberflächenpotential. Suspensionen gelten als stabil, wenn dispergier-

te Partikel durch starke Oberflächenladungen mit gleichem Vorzeichen, bzw. den daraus resultierenden Ionenhüllen, oder durch adsorbierte Oberflächenmoleküle voneinander abgeschirmt sind. Für letztere Form der Stabilisierung bieten sich langkettige Polymere an, die durch ihre Molekülstruktur eine so genannte sterische Hinderung erzeugen.

Im Hinblick auf die Untersuchung der Fraktionierung in Röhrenzentrifugen ist eine Stabilisierung der verwendeten Produkte von großer Bedeutung. Hintergrund ist der, dass eine aufgelöste Quantifikation der Einflussfaktoren auf die Separation anhand einer oder mehrerer Partikeleigenschaften den idealen Fall der Einzelkornsedimentation voraussetzen.

## 2.2 Funktionsweise von Röhrenzentrifugen

Die Fraktionierung und Abscheidung von Nanopartikeln in Röhrenzentrifugen erfolgt in einer semi-kontinuierlichen Fahrweise. Ein Motor treibt eine Hohlwelle, den Rotor, an und erzeugt damit das wirkende Zentrifugalfeld. Der Rotor ist dabei mit Wasser oder Suspension gefüllt, sodass sich ein Teich mit Phasengrenze zu einem zentralen Gaskern bildet. Die Höhe des Teichs wird durch den Wehrradius am Ende des Rotors festgelegt, welcher direkt aus der Dimensionierung des Trennapparates folgt. Idealerweise ist die Annahme einer Starrkörperrotation des Flüssigkeitsteichs zutreffend. Das bedeutet, dass die vom Rotor erzeugte Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und die des Fluids  $\omega_1$  gleichzusetzen sind. Eine typische dimensionslose Kennzahl bildet die so genannte Schleuderziffer

$$C = \frac{\omega^2 r_b}{g} , \quad (2.14)$$

welche Zentrifugal- und die Erdbeschleunigung  $g$  ins Verhältnis setzt. Die Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = 2 \pi n \quad (2.15)$$

leitet sich direkt aus dem Betriebsparameter der Drehzahl  $n$  ab. Streng genommen ist die lokale Zentrifugalbeschleunigung eine Funktion der Radialkoordinate  $r$  und somit an der Gas-Flüssig-Phasengrenze gegenüber Bezugspunkten innerhalb des Teichs kleiner. Aufgrund der geringen Höhe des Flüssigkeitsteichs von nur wenigen Millimetern bei Röhrenzentrifugen des Labormaßstabs ist die Langarmnäherung mit Bezugspunkt in der Teichmitte oder an der Rotorwand (Radius  $r_b$ ) eine akzeptable Vereinfachung des Systems.

Der zweite Betriebsparameter ist der Volumenstrom  $\dot{V}_1$  mit dem eine Pumpe die Suspension über den Zulauf in den Rotor fördert. Während einer i.d.R. konstant gehaltenen Förderung der Suspension in die Trennzone setzen sich die Partikel als flüssigkeitsgesättigtes Sediment an der Rotorwand ab. Nicht abgetrennter Feststoff tritt über das Wehr in eine kreisrunde Auffangschale und anschließend in den *Downstream* des Trennprozesses

ein. Semi-kontinuierlich ist dieser Prozess deshalb, da bei Dauerbetrieb ein regelmäßiges Herunterfahren des Motors und das Ausräumen des Sediments aus dem Rotor erforderlich ist. Größere Vollmantelzentrifugen wie Dekanter ermöglichen einen kontinuierlichen Betrieb, generieren aber aufgrund ihrer Bauweise ein deutlich schwächeres Zentrifugalfeld. Folglich sind schwierige Trennaufgaben, wie die Fraktionierung von Nanopartikeln oder die Abtrennung von Feststoffen mit geringer Dichte, vorwiegend mit dem schlankeren Apparatedesign der Röhrenzentrifuge auf Labormaßstabsebene realisierbar.

Ob ein eintretendes Partikel mit definierten physikalischen Eigenschaften bei festgelegten Betriebsparametern die Trennzone vollständig passiert, hängt vom Verhältnis der radialen Sedimentations- zur axialen Verweilzeit ab. Die zweidimensionale Betrachtung geht dabei von einer idealisierten Pfropfenströmung innerhalb des Teichs aus. Die Verweilzeit

$$t_V = \frac{V}{\dot{V}_1} = \frac{\pi(r_b^2 - r_w^2)L}{\dot{V}_1} \quad (2.16)$$

beim Durchschreiten eines Volumens  $V$  mit Länge  $L$  normal zur Querschnittfläche  $A = \pi(r_b^2 - r_w^2)$  des Teichs ist betriebsseitig durch den Volumenstrom festgelegt. Dabei bezeichnet  $r_b$  den Radius zur Rotorwand und  $r_w$  den Wehrradius als Distanz zwischen Drehachse und Techoberfläche. Die Herleitung der Sedimentationszeit  $t_{0,E}$  ist mit Hilfe von Gleichung 2.9 möglich, welche die zeitlichen Änderung der radialen Partikelposition als Funktion des SK beschreibt [72]. Nach einer Trennung der Veränderlichen

$$\int_{r_c}^{r_b} \frac{1}{r} dr = \int_{t=0}^{t_{0,E}} s_{0,E} \omega^2 dt \quad (2.17)$$

und Integration zwischen  $r_b$  und einem kritischen Radius  $r_c$  folgt für die integrale Sedimentationszeit:

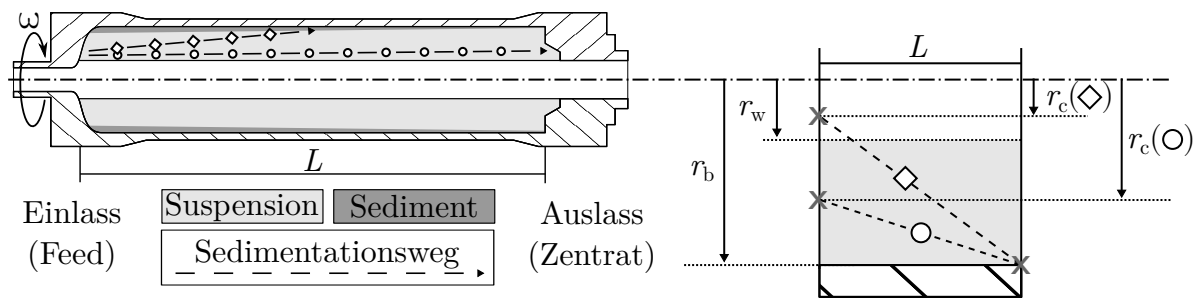
$$t_{0,E} = \ln\left(\frac{r_b}{r_c}\right) \frac{1}{s_{0,E} \omega^2} \quad (2.18)$$

Letztlich resultiert nach Gleichsetzen und Umstellen der Gleichungen 2.16 und 2.18 ein Ausdruck für den kritischen Radius

$$r_c(s_{0,E}) = r_b \exp\left(-s_{0,E} \omega^2 \frac{\pi(r_b^2 - r_w^2)L}{\dot{V}_1}\right). \quad (2.19)$$

Abbildung 2.3 veranschaulicht diesen Parameter grafisch. Ein Fixpunkt am Ende eines Abschnitts der Länge  $L$  wird mit dem kritischen Radius bei  $L=0$  verbunden. Die gestrichelte Linie beschreibt den idealisierten Sedimentationsweg eines Partikels, das mit Startposition  $r_c(s_{0,E})$  in der betrachteten Trennzone gerade noch die Wand erreicht und damit als abgeschlossen zählt. Startet ein Partikel bei  $r < r_c(s_{0,E})$ , gilt es als ausgetra-

gen und überschreitet das Wehr. In Kombination mit der Annahme, dass alle Partikel am Wehrradius in den Flüssigkeitsteich treten, kann so eine überschlägige Berechnung der Trenngrenze erfolgen. Partikel, deren SK einen kritischen Radius von  $r_c(s_{0,E}) = r_w$  berechnen, bilden diese Grenze. Eine solche Näherung ermöglicht eine schnelle Prozessevaluation, vereinfacht die Partikelbewegung aber sehr. Rückströmungen und Turbulenzen im Teich können zu Abweichungen zwischen dieser überschlägigen Berechnung und der Realität führen. Auch der Suspensionseinlass und die Geometrie des Wehrs, d.h. apparative Limitationen, spielen eine Rolle.



**Abbildung 2.3:** Schematische Schnittzeichnung eines Zentrifugenrotors mit Visualisierung der Abscheidung zweier Partikel mit unterschiedlichen Sedimentationskoeffizienten. Die Skizze auf der rechten Seite veranschaulicht die begrenzenden Radien des Flüssigkeitsteichs und die über Gleichung 2.19 berechneten kritischen Radien.

Insbesondere bei längeren Prozesszeiten beeinflusst die Bildung des Sediments die Strömungsverhältnisse im Teich und darüber die Partikelbewegung. In Gleichung 2.19 wird dieser Effekt über die Substitution von  $r_b$  mit dem Radius der Sedimentoberfläche berücksichtigt. Der Übergang zwischen Suspension und Haufwerk zeichnet sich durch eine sprunghafte Änderung des Materialverhaltens aus. Partikel innerhalb des Sediments bilden ein Netzwerk aus, welches Kräfte aufnehmen kann und über eine Porosität charakterisierbar ist. Für kompressible Haufwerke ist der Feststoffvolumenanteil des Sediments eine Funktion des so genannten Feststoffgerüstdrucks, für den empirische Modelle existieren [73]. Die Sedimenthöhe ist in diesem Fall direkt von der wirkenden Zentrifugalkraft abhängig. Bei einem homogenen, inkompressiblen Kuchen ist die Feststoffkonzentration hingegen als konstant definiert und experimentell aus Sedimentationsversuchen in Standzylindern oder Becherzentrifugen ableitbar. Für diese Arbeit werden die gebildeten Sedimente aus nanoskaligen Partikeln in einer Röhrenzentrifuge als inkompressibel angenommen. Der Feststoffvolumenanteil  $\phi_{\text{mpd}}$  eines mit Flüssigkeit gesättigten Haufwerks bei maximaler Packungsdichte legt die Porosität fest [74]. Dadurch wird die Sedimenthöhe, bei konstanter Feststoffdichte sowie unter Vernachlässigung von Randeffekten und Segregation, empirisch an eine Konzentration der Partikel im Sediment geknüpft.

Die Modellgleichung des kritischen Radius findet in Kapitel 6.1 Verwendung und bildet

die Grundlage der angenäherten Berechnung des lokalen Trenngrads als Funktion der Partikeleigenschaften und Prozessbedingungen.

## 2.3 Charakterisierung einer Trennung

Die Partikeltechnik handhabt i.d.R. Kollektive, deren geometrische und stoffliche Merkmale multivariat sind und verteilt vorliegen. Die Darstellung der Häufigkeit bestimmter Mengenanteile ist für die Beschreibung eines Partikelsystems vor und nach einem Trennschritt wichtig. Ein Vergleich der Verteilungen ist zudem eine Voraussetzung für die Bewertung der Trennleistung. Dieses Kapitel führt zunächst die statistischen Grundlagen der Häufigkeitsverteilungen in verschiedenen Dimensionen auf. Es nimmt dabei Bezug auf die technische Anwendung und auf die in Kapitel 2.1.1 genannten Deskriptoren der Partikelmasse und -form. Anschließend folgt auf Basis der beschriebenen Verteilungen die Herleitung wichtiger separationsbezogener Größen für die Evaluation von Trennexperimenten. Herleitungen und weiterführende Betrachtungen sind in folgenden Lehrbüchern [53, 75, 76, 77] zu finden.

### 2.3.1 Eigenschaftsverteilungen von Partikelkollektiven

Die klassische Partikelgrößenverteilung (PGV) ist das Ergebnis einer gewichteten Mengenbestimmung repräsentativer Teilkollektive einer einzelnen Dispersitätsgröße wie z.B. dem Äquivalentdurchmesser. Je nach Messprinzip entstehen dadurch anzahl-, oberflächen- oder volumengewichtete Verteilungen. Das Subskript  $r$  kategorisiert diese so genannte Mengentypen einer Häufigkeitsverteilung  $q_r(d)$ . Alle Teilmengen sind zwingend unabhängig von der gewählten Probemenge (Stichprobe) und charakterisieren somit das Stoffsystem. Die vorliegende Arbeit behandelt ausschließlich volumengewichtete Verteilungen mit  $r = 3$ .

Um mehrere Partikelmerkmale mit einer Eigenschaftsverteilung zu beschreiben, erfolgt zunächst die grundlegende und statistische Definition einer Häufigkeit über 1D bis hin zum 3D Fall. Eine äquidistant verteilte Zufallsvariable  $Z = \{d_1, d_2, \dots, d_m, \dots, d_M\}$  spannt den Wertebereich für die Dispersitätsgröße  $d$  auf. Die Wahrscheinlichkeit  $P$  ein zu charakterisierendes Partikel dem Intervall  $[d_1, d_2]$  zuzuordnen ist:

$$P(d_1 \leq Z \leq d_2) = \int_{d_1}^{d_2} q_3(d) dd \quad . \quad (2.20)$$

Die Wahrscheinlichkeitstheorie führt  $q_3(d): \mathbb{R} \rightarrow [0, \infty)$  als stetig differenzierbare Häufigkeitsdichte von  $Z$  auf. Wichtig ist, dass die Verteilung nach  $\int_{-\infty}^{\infty} q_3(d) dd = 1$  normiert und Lebesgue integrierbar ist. In diskreter Schreibweise ist die eindimensionale Dichtevertei-



lung

$$q_3(\bar{d}_m) = P(Z = \bar{d}_m) \frac{1}{\Delta d_m} = \frac{\mu_m}{\sum_{m=1}^M \mu_m} \frac{1}{\Delta d_m} , \quad (2.21)$$

als Funktion der relativen Teilvolumina  $\mu_m$  des Gesamtvolumens  $\sum_{m=1}^M \mu_m$  und dem Intervall  $\Delta d_m$  definiert und über den arithmetischen Mittelwert aufgetragen. Die Wahrscheinlichkeit  $P(Z = \bar{d}_m)$  ist somit äquivalent zur relativen Häufigkeit  $\mu_m \left(\sum_{m=1}^M \mu_m\right)^{-1}$ . Nach Notation in der Partikeltechnik ist ein Intervall gleichbedeutend mit einer Klasse, in die Partikel mit ähnlichen Eigenschaft zugeordnet werden. Ebenfalls gebräuchlich für die Darstellung von PGVs ist eine über die Intervallobergrenze  $d_{m^*}$  aufgetragene Summenverteilung

$$Q_3(d_{m^*}) = \sum_{m=1}^{m^*} q_3(\bar{d}_m) \Delta d_m . \quad (2.22)$$

Eine Erweiterung des Problems um die zwei Zufallsvariablen  $Y = \{e_1, e_2, \dots, e_l, \dots, e_L\}$  und  $X = \{f_1, f_2, \dots, f_k, \dots, f_K\}$  führt zu einer kombinierten Häufigkeitsdichte  $q_3(f, e, d): \mathbb{R}^3 \rightarrow [0, \infty)$  des Vektors  $\vec{v} = (Z, Y, X)$ . Analog zur definierten Fläche nach Gleichung 2.20 in einer Dimension gleicht die Wahrscheinlichkeit

$$P(f_1 \leq X \leq f_2, e_1 \leq Y \leq e_2, d_1 \leq Z \leq d_2) = \int_{f_1}^{f_2} \int_{e_1}^{e_2} \int_{d_1}^{d_2} \mathbf{q}_3(f, e, d) dd de df \quad (2.23)$$

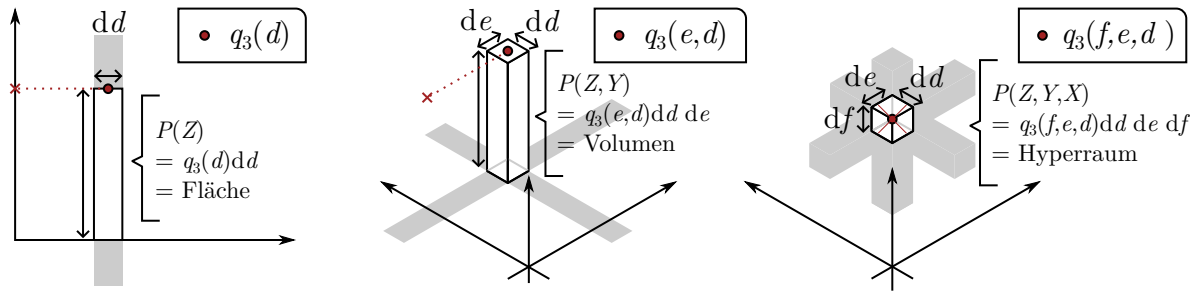
ein Partikel im 3D Parameterraum anzutreffen dem Volumen eines Quaders mit den Kantenlängen  $df$ ,  $de$  und  $dd$ . Wie auch im 1D Fall ist die Häufigkeitsdichte größer Null, normiert

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{q}_3(f, e, d) df de dd = 1$$

und Lebesgue integrierbar. Analog zu Gleichung 2.21 ist die diskrete Häufigkeitsdichte für drei Dimensionen wie folgt definiert:

$$\mathbf{q}_3(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{d}_m) = \frac{\mu_{klm}}{\sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^L \sum_{m=1}^M \mu_{klm}} \frac{1}{\Delta f_k \Delta e_l \Delta d_m} . \quad (2.24)$$

Die gezeigten Ausdrücke sind in eine beliebige Dimension  $n \in \mathbb{N}_{>0}$  des Eigenschaftsvektors  $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$  erweiterbar. Bei der Betrachtung von Rotationsellipsoiden gilt beispielsweise  $X \vee Y = 1$  und führt damit zu 2D Partikeleigenschaftsverteilungen (PEV). Für eine bildhafte Erläuterung der genannten Definitionen mehrdimensionaler PEVs sei an dieser Stelle auf Abbildung 2.4 verwiesen.



**Abbildung 2.4:** Visualisierung der relativen Häufigkeit und Häufigkeitsdichte am Beispiel diskreter Partikeleigenschaftsverteilungen (PEV) in 1D, 2D und 3D.

Eine große Schwierigkeit im praktischen Umgang mit dreidimensionalen Verteilungen ist, dass ihre Darstellungsmöglichkeiten im planaren Raum (Papier, Bildschirm) limitiert sind. Eine Lösungsstrategie bieten die so genannten Randverteilungen, die eine Reduktion der Komplexität und somit eine bessere Lesbarkeit der Daten ermöglichen [44]. Praktisch führt die als Marginalisierung bezeichnete Methode eine Integration entlang einer Dispersitätsgröße durch und normiert anschließend die Verteilungsdichte auf den neuen Parameterraum. In kontinuierlicher Schreibweise reduziert der Ausdruck

$$\mathbf{q}_3(f,e) = \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} \mathbf{q}_3(f,e,d) dd, \quad (2.25)$$

nach Normierung die Daten innerhalb eines Tensors auf eine 2D-Matrix, welche die erste Randverteilung beschreibt. Einen praktischen Fall zur Eliminierung der formdefinierenden Dispersitätsgrößen  $e$  und  $f$  liefert

$$q_3(d) = \int_{f_{\min}}^{f_{\max}} \int_{e_{\min}}^{e_{\max}} \mathbf{q}_3(f,e,d) de df. \quad (2.26)$$

Hier entsteht aus einer 3D PEV durch die Marginalisierung eine traditionelle PGV, welche mit konventionellen Methoden grafisch darstellbar ist. Verteilungen höherer Dimensionen und deren Randverteilungen sind zentraler Bestandteil der Ergebnisse in Kapitel 6.3.

### 2.3.2 Definition des Trenngrads

Das Resultat eines Separationsschritts in Röhrenzentrifugen ist eine Verminderung des Feststoffvolumenanteils des Zentrats  $\phi_z$  gegenüber der Feed-Suspension. Der Abscheidegrad

$$A = 1 - \frac{\phi_z}{\phi_F} = 1 - \frac{c_z}{c_F} \quad (2.27)$$

ist eine der einfachsten Beziehungen, die ein solches Trennexperiment bewertet. Eine

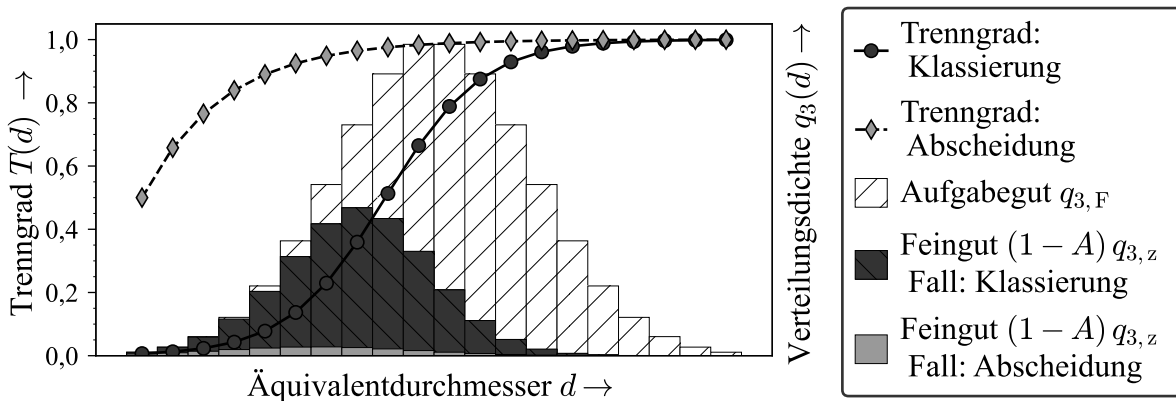
Definition über die Feststoffkonzentration  $c$  ist analog hierzu. Eine effiziente Analytik der Konzentration kann beispielsweise dabei helfen, auftretende Schwankungen während des Prozesses zu beobachten. Zusätzlich liefert ein gleichbleibender Feststoffgehalt im Überlauf der Zentrifuge eine qualitative Aussage zur eingestellten Produktqualität. Aus der integralen Prozessbetrachtung folgt aber auch, dass der Ansatz keinerlei Information über die Trennung in Bezug auf Partikeleigenschaften enthält. Für die Trenntechnik von entscheidender Bedeutung ist die Ermittlung von eigenschaftsspezifischen Abtrennwahrscheinlichkeiten, die in engem Bezug zur vorliegenden PEV stehen. Die Metrik hierfür ist der Trenngrad

$$\mathbf{T}(\vec{v}) = 1 - \left( (1 - A) \frac{\mathbf{q}_{3,z}(\vec{v})}{\mathbf{q}_{3,F}(\vec{v})} \right) . \quad (2.28)$$

Der dargestellte Ausdruck ist nach der Schließbedingung gleichermaßen mit der PEV und Feststoffkonzentration des im Sediment verbleibenden Grobguts ermittelbar, jedoch bieten sich einige Vorteile aus dem Feinkornbezug. Zum einen ist eine praktikable Probenahme am Überlauf der Röhrenzentrifuge auch während des Prozesses möglich. Andererseits sind aufgrund der hohen Konzentrationen und der geringen mittleren Weglängen zwischen den Partikeln auch bei ausreichend stabiler Feed-Suspension Agglomerationsprozesse im Sediment zu erwarten. Folglich ist die Quantifizierung der PEV auf Basis des Aufgabe- und Grobguts speziell für diesen Trennapparat aufwändiger. Eine repräsentative Probe des Sediments muss zwingend einen Deagglomerationsschritt durchlaufen, wohingegen das Partikelkollektiv des Zentrats i.d.R. direkt nach der Probenahme charakterisiert werden kann.

In Gleichung 2.28 ist der Eigenschaftsvektor  $\vec{v}$  analog zu Kapitel 2.3.1 als Element des  $n$ -dimensionalen Variablenraums zu verstehen. In Bezug auf die volumengewichtete Definition der PEV im vorherigen Kapitel ist das Gesamtvolumen als Summe der Teilmengen  $\mu$  bei konstanter Partikeldichte ein Äquivalent zur Masse. Damit steht der Trenngrad laut Definition sinngemäß für den Massenanteil, welcher ein Trennvorgang aus der jeweiligen Klasse entfernt. Die anschaulichste Auftragung des Trenngrads folgt aus der üblichen, d.h. 1D Betrachtung der Trennleistung in Bezug auf den Äquivalentdurchmesser in Abbildung 2.5.

Das Schema veranschaulicht zwei Standardformen experimenteller Trenngradkurven. Ausgehend von einer PGV des Feeds  $q_{3,F}(d)$  quantifiziert die mit dem Faktor  $(1-A)$  gewichtete Feingutverteilung  $q_{3,z}(d)$  den verbleibenden Massenanteil in der jeweiligen Größenklasse. Die dargestellten Feingutverteilungen beziehen sich jeweils auf eine der im Folgenden erläuterten Trenngradkurven. Im Falle der Klassierung verläuft  $T(d)$  s-förmig und charakterisiert die Trennung mit der so genannten Trennkorngrenze  $d_{T,50}$  und einer Trennschärfe. Der Wert von  $d_{T,50}$  steht für den Partikeldurchmesser, welcher mit identischer Wahrscheinlichkeit dem Fein- oder Grobgut zuzuordnen ist. Nähert sich die Trenngrad-



**Abbildung 2.5:** Diskrete Partikelgrößenverteilung (PGV) des Aufgabeguts und Feinguts nach Klassierung oder Abscheidung und deren assoziierte Trenngradkurven. Feianteile sind mit einem Faktor des Abscheidegrads gewichtet und daher nicht normiert.

kurve einer Sprungfunktion an, so ist von einer zunehmend scharfen Trennung die Rede. Der unerwünschter Eintrag von groben Partikeln in das Feingut ist in einem solchen Fall vermindert. Der zweite Verlauf zeigt ebenfalls eine Abnahme der Abtrennwahrscheinlichkeit für kleinere Partikel, jedoch verliert auch das kleinste Teilkollektiv einen signifikanten Anteil seiner Masse. Diese Kurvenform ist dem Verfahrensschritt der Abscheidung zuzuordnen. Widerspricht der ermittelte Trenngrad dem zu erwartenden Ausgang der Separation sind weitere Überlegungen notwendig. Neben Messfehlern bei der Erfassung von  $q_{3,F}(d)$  und  $q_{3,z}(d)$  kann auch die Wahl einer nicht repräsentativen Probe die Ursache sein. So können sich beispielsweise bei einer unzureichenden Stabilisierung der Feingutprobe Primärpartikel und Aggregate zu größeren Agglomeraten zusammenschließen, was wiederum zu einer Verringerung der Feingutmasse führt. Schlussendlich sind die Trenngrade immer im Zusammenhang mit dem zugrunde liegenden Messverfahren der PEV und dessen Genauigkeit zu diskutieren.

## 2.4 UV/vis Spektroskopie

Die Spektroskopie bezeichnet die Wissenschaft, die sich mit der Emission und Absorption von elektromagnetischer Strahlung auseinandersetzt. Eine Definition im Sinne der praktische Anwendung ist die Aufzeichnung und Untersuchung von Spektren, welche Materie nach Interaktion mit Licht charakterisieren. Partikel zeigen ihre Wechselwirkungen mit dem elektromagnetischen Spektrum in Form von Ladungsanregungen ihres molekularen Gefüges, welche die aufgenommene Energie durch Emissions- und Streumechanismen erneut im Raum verteilt. Zeitgleich geschieht die Umwandlung absorbierten Photonen in thermische Energie durch die Anregung der Bindungselektronen der Moleküle. Die Methodik der UV/vis Spektroskopie begrenzt dabei den betrachteten Energiebereich einzelner Photonen auf 153,37 kJ/mol bis 598,14 kJ/mol. Abbildung 2.6 zeigt auf der linken Sei-

te den zugehörigen Wellenlängenbereich von  $200 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$  sowie die Übergänge vom ultravioletten (UV)- zum visuellen (vis) bis hin zum nahen Infrarot (NIR) Bereich. Die Energieerhaltung bedingt, dass die Energie des monochromatischen Lichts mit der Intensität  $I_0$  nicht verloren geht, jedoch eine Intensität  $I$  nach Umwandlungsprozessen verbleibt. Der Weg eines parallelisierten Lichtstrahls durch eine Suspension ist in der Mitte von Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Eine Lichtquelle sendet Photonen aus, die auf einer Länge  $h$  mit den Partikeln interagieren und anschließend mit einer gebündelten Intensität  $I$  auf einen Detektor treffen. Die Abschwächung der Lichtintensität ist die zu bestimmende experimentelle Größe der Extinktion  $E$  einer spektroskopischen Analyse. Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz

$$E(\lambda) = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = b_{\text{ext}}(\lambda) h \quad (2.29)$$

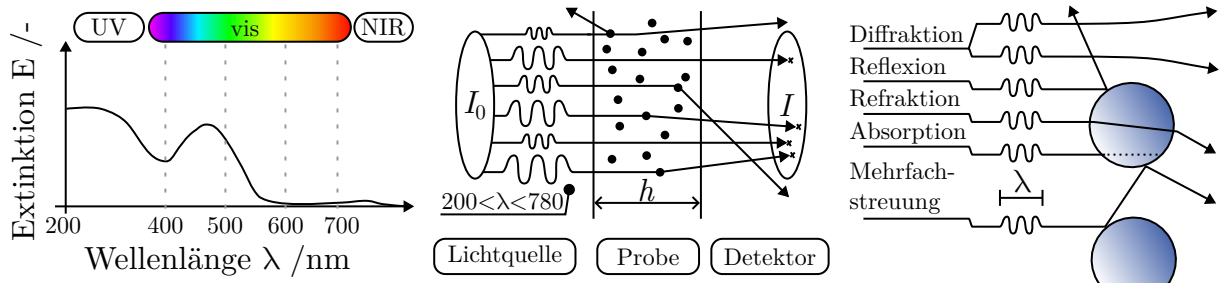
beschreibt dabei die Abhängigkeit der Extinktion von den äußeren Gegebenheiten und dem so genannten Extinktionskoeffizienten  $b_{\text{ext}}(\lambda)$ . Im Folgenden werden alle für diese Arbeit relevanten Einflussgrößen mit Bezug zur Interaktion von Licht mit einer Suspension aus den theoretischen Grundlagen [78, 79, 80] abgeleitet.

Die Extinktion entspricht der Summe aus Absorption und elastischen Streuung von Licht an einem suspendierten Partikel. Das klassische Problem der Physik und dessen mathematische Zusammenhänge sind in der so genannten Lorenz-Mie-Theorie aufgeführt, die nur für kugelförmige Einzelpartikel gilt. Abbildung 2.6 (rechts) zeigt die wichtigsten Mechanismen der Interaktion zwischen elektromagnetischer Strahlung und Partikeln. Hier entspricht der Extinktionsquerschnitt

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}} \quad (2.30)$$

einer vom Festkörper induzierten Schattenfläche auf die eintreffende Energie, die sich additiv aus den abgebildeten Streu- und Absorptionsanteilen zusammensetzt. Zu den wichtigsten Einflussgrößen zählen der Partikeldurchmesser  $d$ , die Wellenlänge des auftreffenden Lichts  $\lambda$  und die optischen Eigenschaften des suspendierten Materials in Bezug auf die der umliegenden Flüssigkeit. Letztere ist physikalisch durch den relativen Real- und Imaginärteil des Brechungsindex  $\kappa$  definiert. Die Mie-Theorie findet dann Anwendung, wenn Partikelgröße und Wellenlänge in einer ähnlichen Größenordnung liegen ( $d \approx \lambda$ ). Eine Approximation des unteren Nanometerbereichs ( $d \ll \lambda$ ) liefert eine erweiterte Theorie von Rayleigh. Aufgrund der geringen Größenskalen ist bei der so genannten Rayleigh-Streuung auch von Molekularstreuung die Rede.

Eine theoretische Berechnung der Lichtschwächung durch Absorption- sowie Mie- und Rayleigh-Streuung kann nur unter bestimmten Voraussetzungen auch für ein Partikelkollektiv (s. Mitte Abbildung 2.6) erfolgen. Ein zentraler Aspekt ist, dass die mittlere freie Weglän-



**Abbildung 2.6:** Schematisches Extinktionsspektrum im UV/vis Spektralbereich (links). Schema des Durchdringens eines monochromatischen Lichtstrahls durch eine Suspension (Mitte). Mechanismen der Interaktion elektromagnetischer Strahlung mit einem kleinen Partikel nach [79] (rechts).

ge zwischen den dispergierten Partikeln deutlich größer als ihr mittlerer Durchmesser ist. Bei zu großer Anzahlkonzentration  $\mathcal{N}$  im Messvolumen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Mehrfachstreuung eine schwer vorhersehbare Änderung des Lichtwegs induziert. Nach diesem Prinzip ist auch die Breite  $h$  des Messraumes entscheidend, da eine geringe optische Weglänge die Mehrfachstreuung hemmt. Für monodisperse Suspensionen definiert der Extinktionskoeffizient

$$b_{\text{ext}}(\lambda) = C_{\text{ext}}(\lambda, \kappa, d) \mathcal{N} , \quad (2.31)$$

aus Gleichung 2.29 einen Proportionalitätsfaktor für die Lichtschwächung, der lediglich einen einzelnen Extinktionsquerschnitt einbezieht. Die Tatsache, dass Partikel unterschiedlicher Größe optische Analysen erheblich beeinflussen, ist ein Schlüsselfaktor in vielen Bereichen der modernen Analytik [81, 82]. In direktem Bezug auf die UV/vis Spektroskopie führt die stoffliche und geometrische Vielfalt der dispergierten Partikel in polydispersen Suspensionen zu einer angepassten Formulierung von Gleichung 2.31. Die integrale Schreibweise

$$b_{\text{ext}}(\lambda, \phi) = \int_{d_{\text{min}}}^{d_{\text{max}}} C_{\text{ext},V}(\lambda, \kappa, d) \phi(d) dd \quad (2.32)$$

verdeutlicht einen anteiligen Beitrag jedes Partikels zur gesamten Absorption und Streuung. Ein Bezug des größenabhängigen Extinktionsquerschnitt  $C_{\text{ext},V} = \frac{C_{\text{ext}}}{V_s}$  auf das Partikelvolumen  $V_s$  erlaubt die Substitution von  $\mathcal{N}$  mit dem Feststoffvolumenanteil  $\phi = \mathcal{N} V_s$ . Ein letzter Aspekt, den es zu beleuchten gibt, ist das Vorkommen mehrerer Stoffkomponenten in der polydispersen Suspension. Für  $p$  Komponenten, deren Partikelgrößen verteilt vorliegen und konstante optische Eigenschaften angenommen werden können, gilt:

$$b_{\text{ext}}(\lambda, \phi) = \sum_{p=1}^P \left( \int_{d_{\text{min}}}^{d_{\text{max}}} C_{\text{ext},V,p}(\lambda, \kappa_p, d) \phi_p(d) dd \right) . \quad (2.33)$$

Mit anderen Worten setzt sich ein UV/vis Spektrum nach der vereinfachten Modellannahme additiv aus den Einzelstoffspektren der dispergierten Komponenten und deren Teilmengen zusammen. Jede Wellenlänge interagiert dabei auf unterschiedliche Weise mit den dispergierten Stoffen, wodurch ein charakteristisches Spektrum entsteht. Auf Basis der Modellgleichung für den Extinktionskoeffizienten und des Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz sind aus einer Veränderung der Extinktion Rückschlüsse auf die physikalische Parameter wie z.B. die Partikelgröße oder die Zusammensetzung der Probe möglich. Eine der gängigsten technischen Anwendungen ist die datengestützte Ermittlung der Konzentration einer Chemikalie oder einer Suspension. Nach Kapitel 2.3.2 spielt der Feststoffvolumenanteil bei der Evaluation von Trennprozessen eine zentrale Rolle. Die effiziente Ermittlung dieser Größe im Zentrat einer Röhrenzentrifuge stellt ein übergeordnetes Ziel dieser Arbeit dar. Grundlegende Ansätze der analytischen Chemie zur Lösung einer solchen Aufgabe verwenden Regressionsmodelle, um einen funktionalen Zusammenhang zwischen Mess- und Zielgrößen zu finden. Ein linearer Ansatz, dessen mathematische Struktur auf Gleichung 2.29 aufbaut, wird in Kapitel 3.2.3 ausführlich beschrieben.

# Kapitel 3

## Material und Methoden

Im folgenden Kapitel steht der Aufbau zur Realisierung der prozesstechnischen Fraktionierung von Nanopartikeln und alle verwendeten Materialien und Methoden im Vordergrund. Abschnitt 3.1 gibt Auskunft über die miteinander verknüpften Module, die ein Trennergebnis einstellen und eine online Prozessanalytik ermöglichen. Anschließend beschreibt Abschnitt 3.2 die angewandte Analytik, die über eine offline Quantifizierung im Labor wichtige Prozessgrößen ermittelt. Abschließend stellt das Unterkapitel 3.3 eine Reihe physischer und auch virtueller Partikelsysteme vor, welche für die systematische Untersuchung der Fraktionierung von Nanopartikeln Verwendung finden. Weiterführende Methoden, die auf experimentellen Beobachtungen, Erkenntnissen und Schlussfolgerungen aufbauen, sind in darauf folgenden Ergebniskapiteln beschrieben.

### 3.1 Versuchsaufbau und Apparaturen

#### 3.1.1 Prozesszentrifugen

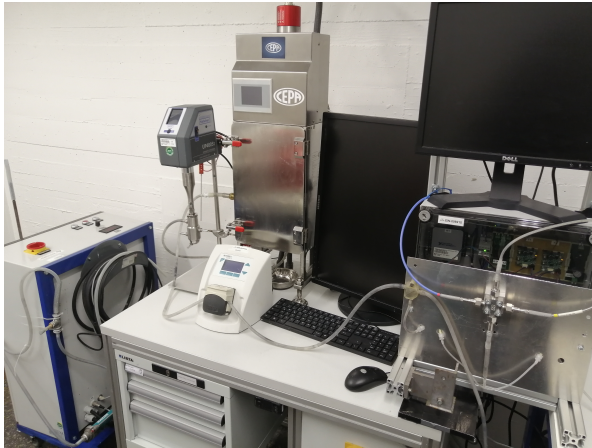
Im Rahmen dieser Arbeit kommen zwei Hochleistungszentrifugen zum Einsatz, die im gezeigten Fließschema in Abbildung 3.4 das Herzstück der Fraktionierung bilden.

##### **CEPA Z11**

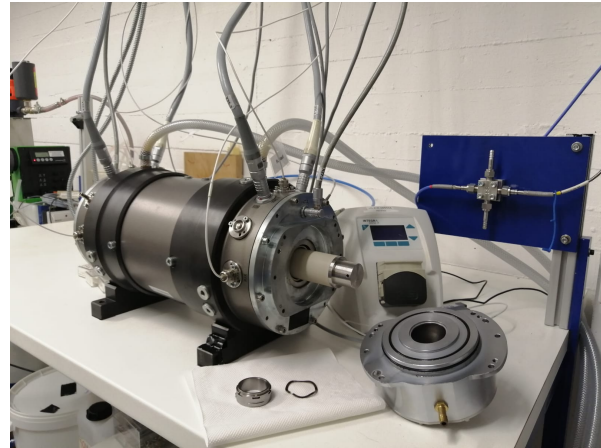
Als kommerziell erhältlicher Apparat kommt eine Röhrenzentrifuge vom Typ Z11 vom Hersteller *Carl Padberg Zentrifugenbau GmbH* (CEPA) zum Einsatz. Ab Werk ist ein Direktantrieb verbaut, der über eine Spindel den Rotor auf bis zu  $60.000 \text{ min}^{-1}$  beschleunigt. Dabei erfolgt die Drehzahlvorgabe manuell über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS). Eine integrierte Drehzahlregelung ermöglicht die präzise Steuerung des Betriebsparameters. Die Totalansicht der geschlossenen Zentrifuge ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Der Rotor ist über ein Kopflager hängend (fest) und über ein Fanglager am Boden der Maschi-



ne lose gelagert. Die Suspension strömt über eine Lanze auf ein Beschleunigungskreuz im Inneren des Rotors und bildet anschließend den Flüssigkeitsteich aus. Eine Überlauftasse sammelt die Feinfraktion, welche über das Wehr aus der Trennzone austritt. Während des Betriebs ist das umliegende Gehäuse fest verschlossen und die Freigabe der Drehzahlsteuerung an diesen Zustand gekoppelt, um den Anwender vor drehenden Teilen und jeglichen Formen dissipierender Energie zu schützen. Die kommerzielle Zentrifuge findet für mehrere experimentelle Versuche in Kapitel 5 und Kapitel 6 Verwendung.



**Abbildung 3.1:** Totalansicht der CEPA Z11 Röhrenzentrifuge.

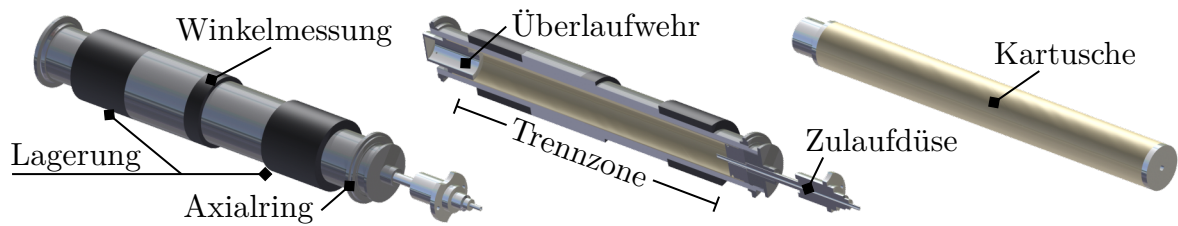


**Abbildung 3.2:** Totalansicht der magnetgelagerten Zentrifuge (MGZ)

### Magnetgelagerter Prototyp (MGZ)

Eine neuartige Antriebs- und Lagerungstechnik bietet die Hochleistungszentrifuge mit der Kennung MGZ, welche im Rahmen dieser Arbeit die Bezeichnung *magnetgelagerte Zentrifuge* abkürzt. Eine Zusammenarbeit mit der Fa. EAAT GmbH Chemnitz, dem Institut für Produktentwicklung (IPEK) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und der Fa. CEPA brachte den Prototyp hervor. An dieser Stelle sei explizit Konrath erwähnt, der in seiner Arbeit die Eigenschaften des Apparates, dessen Konzept und Anwendungen bei der Klassierung feinsten Partikel detailliert beschreibt [83]. Abbildung 3.2 zeigt die Totalansicht des Gehäuses mit Anschlüssen für Kühlwasser, Elektrik und Helium zur Reduktion der inneren Gasreibung. Die Suspension strömt über eine Lanze in die horizontal ausgerichtete Kartusche, die als Trennzone fungiert und innerhalb des Rotors mitrotiert. Eine detaillierte 3D Darstellung des Rotors ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Das Material der führenden Hohlwelle ist ein sogenannter Maraging-Stahl mit hohen Anteilen an Nickel, Kobalt und Molybdän.

Eine aufwändige Wärmebehandlung des Materials hat eine herausragende Festigkeit zur Folge [84]. Diese Eigenschaft soll bei hohen Beanspruchungen während des Betriebs einer Verformungen des Rotors entgegenwirken. Fünf Pressverbände gewährleisten weitere notwendige Funktionen der Antriebstechnik. Über carbonfaserverstärkte Kunststoffe



**Abbildung 3.3:** 3D Modell des Rotors der magnetgelagerten Röhrenzentrifuge (MGZ) als Vollansicht und Halbschnitt, sowie die suspensionsführende Kartusche.

und Längspressverbände sind drei Permanentmagnete an der Oberfläche des Rotors angebracht. Diese realisieren Lagerung und Antrieb der Welle sowie die Messung des Drehwinkels als Maß für die Umfangsgeschwindigkeit. Über Querpressverbände sind zwei Axialringe stirnseitig mit dem Rotor verbunden. Die Ringelemente dienen als Bezugsfläche für die axiale Positionsabnahme. Radiale Umfangsflächen führen den Rotor beim Ausschalten der Magnetlagerung im Fanglager des Gehäuses. Die SPS der Anlage ist außerhalb des Raumes aufgebaut und ermöglicht die geregelte Stabilisierung des Rotors und die präzise Steuerung der Drehzahl. Ein anhaltender Prototyp-Status bedingt dabei zusätzlichen Maßnahmen hinsichtlich des Personenschutzes. Die Probenahme und Suspensionszufuhr erfolgt nicht wie bei der Z11 manuell sondern ferngesteuert über ein zusätzliches Bedienelement.

Für die jeweils durchgeführten Experimente laufen beide Zentrifugen nicht auf Vollast, sondern unterhalb ihrer Betriebsgrenzen für die Schleuderziffer  $C$ . Im Hinblick auf die MGZ bedeuten Einstellungen moderater Drehzahlen einen verlässlicheren Betrieb der Hochleistungszentrifuge und eine reduzierte Wahrscheinlichkeit eines irreparablen Schadens im Falle einer technischen Störung oder fehlerhafter Handhabung.

Der festgelegte Betriebsbereich sowie die geometrischen Abmessungen beider Trennzonen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die MGZ kommt für experimentelle Studien in Kapitel 4 und 5.2 zum Einsatz.

**Tabelle 3.1:** Kenngrößen und Betriebsbereich der verwendeten Prozesszentrifugen.

	Z11	MGZ	SI-Einheit
Schleuderziffer	10.000 - 50.000	7000 - 50.000	–
Teichlänge	0,175	0,359	m
Wandradius	0,0215	0,023	m
Wehrradius	0,0073	0,0155	m
Volumenstrom	$1,6 \times 10^{-6} - 6,6 \times 10^{-6}$		$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$

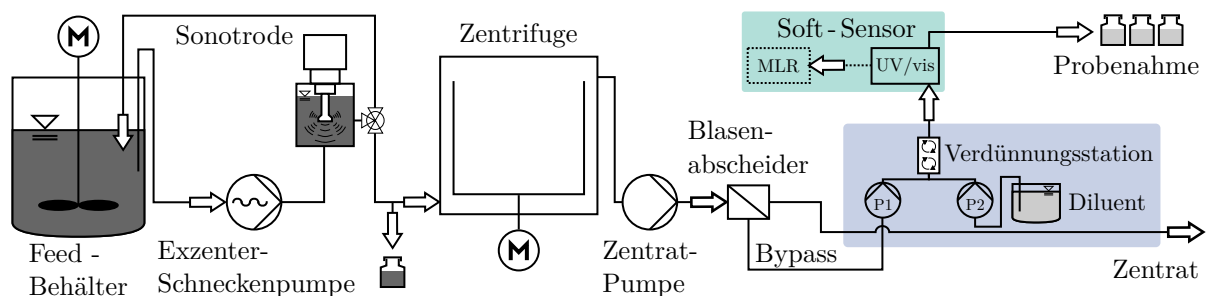
### 3.1.2 Zulaufseite (Upstream)

Die Zulaufseite oder auch *Upstream* der Fraktionierung beinhaltet, wie in Abbildung 3.4 veranschaulicht, Module zur Bereitstellung, Förderung und Vorbehandlung einer gewählten Feed-Suspension. Alle verwendeten Apparate und Hilfsstoffe sind im Folgenden genauer beschrieben und nach der gewünschten Funktion im Prozess gegliedert.

Der Volumenstrom  $\dot{V}_1$  ist nach Abschnitt 2.2 ein wichtiger Betriebsparameter, der die mittlere Axialgeschwindigkeit im Flüssigkeitsteich und damit die Separation der Nanopartikel beeinflusst. Um diesen bereitzustellen, wurden zwei verschiedene Bauarten von Pumpen verwendet, die einen Betriebsbereich von sechs bis  $24 \text{ L h}^{-1}$  abdeckten (vgl. Tabelle 3.1). Die erste Bauform ist die Dosierpumpe *DDI 222* der Firma *Grundfos*. Ein Kolben bewegt eine Membran in steuerbarer Frequenz und fördert damit die Feed-Suspension mit einer hohen Pulsation. Um von Seiten der Prozessführung hydrodynamischen Inhomogenitäten bei Eintritt des Fluids in die Trennzone entgegenzuwirken, ist eine pulsationsarme Förderung der Suspension jedoch wichtig. Eine Verringerung der Druckschwankungen ist mit einem Pulsationsminderer möglich, welcher auf der Druckseite der Pumpe über eine zweite Membran den Flüssigkeitsstrom dämpft. Die Membranpumpe kommt in Kapitel 4 und 5.2 zum Einsatz. Für alle anderen Experimente ersetzte eine Exzentrerschneckenpumpe der Firma *NETZSCH Pumpen und Systeme GmbH* den beschriebenen Aufbau. Die vorteilhafte Bauweise der Förderschnecke bewegt die Suspension mit stark verringerter Pulsation und präzise einstellbarem Volumenstrom.

Der gezeigte Prozess ist noch dem Labormaßstab zuzuordnen, verarbeitet aber je nach Bedarf niedrig konzentrierte Feed-Suspensionen von bis zu 60 L aus einem gerührten Behälter. Vorteilhaft ist, dass eine Einspeisung einer zuvor definiert hergestellten Suspension in den semi-kontinuierlichen Trennprozess mehrmals am Tag durchführbar ist und dadurch wiederholte Experimente zeiteffizienter und reproduzierbarer sind. Insbesondere nach Lagerung und Transport hochkonzentrierter Stammlösungen oder der direkten Dispergierung von Pulvern sind jedoch Partikelaggregate und -agglomerate in der Suspension zu erwarten. Alle Untersuchungen dieser Arbeit zur Fraktionierung anhand diverser Partikeleigenschaften streben den Idealfall der Einzelkornsedimentation an, weshalb zusätzliche Vorbehandlungsschritte notwendig sind. Eine im *Upstream* dauerhaft installierte Ultraschall-Dispergierung wird hierfür verwendet. Das Modul besteht aus einem Ultraschallprozessor vom Typ *UP400St*, einer Durchflusszelle und einer Sonotrode der Firma *Hielscher Ultrasonics*. Vor jedem Trennversuch durchläuft eine Feed-Suspension den in Abbildung 3.4 gezeigten Kreislaufstrom zwischen dem Vorlagebehälter und der Durchflusszelle. Die Spitze der Sonotrode taucht dabei in die strömende Suspension ein. Über Vorversuche ist festzulegen, wie viel Zeit zur Deagglomeration der Partikel-Cluster nötig ist.

Eine weitere Problematik der Suspensionspräparation ist die in Abschnitt 2.1.4 beschriebene Reagglomeration und deren Einfluss auf das Trennexperiment sowie die nachfolgende Analytik. Insbesondere bei Verwendung verschiedener partikulärer Produkte in Mischsuspensionen ist eine Heteroagglomeration aufgrund unterschiedlicher Vorzeichen oder niedriger Absolutwerte des Zeta-Potentials  $\zeta$  zu erwarten. Um eine erneute Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers zu inhibieren, ist ein essentieller Schritt jeder Suspensionsherstellung die Zugabe eines Stabilisators zur jeweiligen Flüssigkeit. Verwendung findet das sechswertige Salz Natriumhexametaphosphat (NaHMP) mit der chemischen Bezeichnung  $\text{Na}_6^+(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$ . Die Entscheidung beruht auf diversen Vorstudien, welche eine stabilisierende Wirkung bei kolloiddispersen Suspensionen bereits bei geringen Salzkonzentrationen von ca.  $10^{-4}$  mol/L bestätigten. Ansätze zur Erklärung dieses Effekts liefern Eiberweiser et. al., die eine vergleichsweise große Hydratationszahl von  $\approx 39$  bei Phosphationen ( $(\text{PO}_4)^{3-}$ ) aufgrund ihrer hohen Polarität beschreiben [85]. Folglich sind mit einem Ion 39 Wassermoleküle assoziiert. Auch Rhein unterbindet in seiner Arbeit Reagglomerationsprozesse mittels gelöster Diphosphat-Ionen des Salzes Natriumpyrophosphat [86]. Er präzisiert, dass Diphosphat-Ionen aufgrund ihrer erhöhten Polarität den so genannten *ion-size-effect* [87, 88, 89] induzieren. Nach Adsorption der Ionen an die elektrochemische Doppelschicht führt ein hohes Volumen-Ladungs-Verhältnis zu einer sterischen Stabilisation. Schlussendlich bieten die durch NaHMP eingetragenen Hexaphosphat-Ionen eine identische Funktion in Bezug auf die Gewährleistung der Einzelkornsedimentation in stabilisierten Feed-Suspensionen.



**Abbildung 3.4:** Schema des *Upstream* der Fraktionierung mit Sonotroden-Kreislauf zur Deagglomeration (links) und des *Downstream* der Fraktionierung (rechts). Die Module der Ablaufseite sind: Soft-Sensor als Kombination aus Spektrometer und Multipler Linearer Regression (MLR) sowie eine Verdünnungsstation. In der Mitte des Fließschemas ist die Röhrenzentrifuge mit Zentratpumpe zu sehen.

### 3.1.3 Ablaufseite (Downstream)

Der *Downstream* des Prozesses beginnt hinter der Trennzone mit einer Auffangschale für das Zentrat. Bei beiden Bauarten fördert die Schlauchpumpe *DOSE IT* der Firma *INTEGRA Biosciences GmbH* das Zentrat und eingefangene Luft über eine kurze Rohrleitung

mit Tülle weiter. Die Prozessüberwachung der Fraktionierung mit Hilfe einer geeigneten online Analytik ist eines der Ziele dieser Arbeit. Der Zentrifugen *Downstream* bietet hierfür ideale Bedingungen. Ein frei gestaltbares und zugängliches Schlauchsystem ermöglicht die repräsentative Probenahme direkt nach der Aufzeichnung des UV/vis Spektrums des Zentrats. Das optische Signal der Extinktion steht nach Gleichung 2.29 und 2.33 in direktem Zusammenhang mit den momentanen Feinguteigenschaften. Die verwendete Hardware setzt sich aus Bauteilen des Herstellers *Ocean Insight Inc.* zusammen. Eine *DH-2000* Lichtquelle erzeugt über eine Deuterium- und Halogenlampe Licht in einem Wellenlängenbereich von 190 bis 2500 nm. Über Quarzglasfasern wandern die Photonen zu einer Durchflusszelle und über eine Kollimatorlinse zum Analyten. Die Linse parallelisiert das Licht. Eine fixierte Position in der Durchflusszelle gewährleistet eine konstante Weglänge  $h$  durch die Probe. Eine gegenüberliegende Kollimatorlinse sammelt das abgeschwächte Licht, bevor es in einem Spektrometer vom Typ *FLAME-S-XR1-ES* analysiert wird. Die optische Weglänge in der Durchflusszelle ist stufenlos von einem bis 15 mm einstellbar. Eine genauere Betrachtung des Fließschemas in Abbildung 3.4 zeigt, dass ein Blasenabscheider als Gas-Flüssig-Trennschritt vor die optische Messung geschaltet ist. Das Eindringen von Luft in der Messkammer sowie ein mögliches Festsetzen von Gasblasen zwischen den Kollimatorlinsen ist dadurch annähernd ausgeschlossen. Das wiederum steigert die Messgüte der optischen Analyse. Eine Schlauchpumpe (P1) vom Typ *ETL-200* der Firma *Gardner Denver Thomas GmbH* transportiert den Bypassstrom mit vernachlässigbar kleinen Totvolumina von unten in die Durchflusszelle. Eine zweite Pumpe (P2) des selben Typs ermöglicht eine adaptive Verdünnung des Bypasses oder ein Säubern der Messkammer mit voll entsalztem (VE) Wasser. Als Mischstrecke kommt ein modifizierter Klebstoffmischer der Fa. *UHU GmbH & Co. KG* aus Kunststoff zum Einsatz.

### 3.1.4 Versuchsdurchführung

Dieser Abschnitt beschreibt die grundlegende Durchführung eines Trennversuchs im oben beschriebenen Aufbau. Dabei sind die genannten Vorgänge auf beide Bauarten der verwendeten Röhrenzentrifugen anzuwenden.

Jeder Versuch startet mit der Vorgabe einer Soll-Drehzahl des Antriebsmotors, wodurch sich die gewünschte Schleudertziffer einstellen lässt. Anschließend beginnt die Pumpe im *Upstream* die Förderung von VE-Wasser ins Innere des Rotors. Nach Erreichen eines maximalen Teichfüllstandes gelangt das VE-Wasser in den *Downstream* des Trennprozesses. Im Falle einer gewünschten Aufzeichnung der online Extinktion über das UV/vis Spektrometer beginnt Pumpe P1 im Anschluss die Förderung des VE-Wassers aus dem Blasenabscheider in die Durchflusszelle. Zu diesem Zeitpunkt ist die Aufzeichnung eines Hintergrundspektrums über die Software des UV/vis Spektrometers möglich. Dies ist auch bei offline Analysen zwingend erforderlich. Dieses Vorgehen stellt sicher, dass während der

Analyse lediglich die dispergierten Nanopartikel im Zentrat zum gemessenen Extinktionssignal beitragen. Nun beginnt der eigentliche Separationsschritt, indem die Feed-Suspension aus dem Vorlagebehälter in den Rotor gepumpt wird und anschließend das Zentrat aus der Auffangschale zur Ablaufseite strömt. Eine optionale Verdünnung des Zentratstroms im Bypass über die gesteuerte Zugabe eines Diluenten realisiert die vorgestellte Verdünnungsstation. Während der gesamten Prozesszeit ist über einen Schlauch am Auslass der UV/vis Durchflusszelle oder an der Position des Blasenabscheiders eine Referenzprobenahme möglich.

Jeder Trennversuch wird mindestens einmal wiederholt, um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der Separation zu treffen. Im Falle einer Abweichung vom beschriebenen Vorgehen wird in den jeweiligen Ergebniskapiteln darauf hingewiesen. Die Nachbereitung eines Trennversuchs beinhaltet den Ausbau des Zentrifugenrotors und die Entfernung des akkumulierten Sediments. Zuletzt werden alle Schlauchleitungen gespült und insbesondere darauf geachtet, dass sich keine partikulären Ablagerungen an den Quarzglaslinsen des UV/vis Sensors gebildet haben.

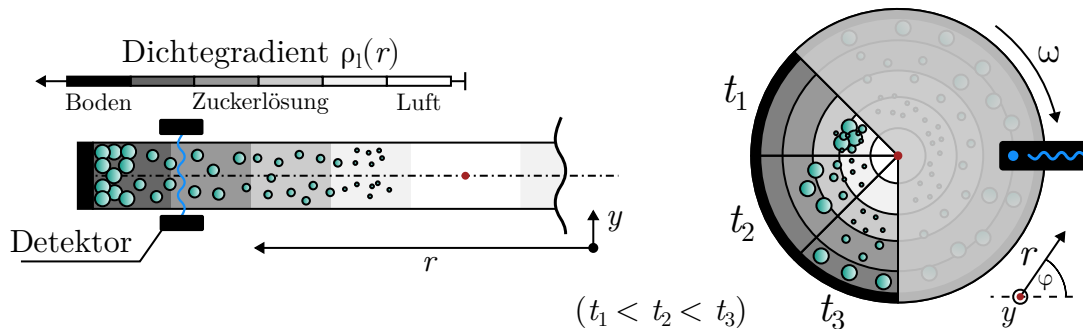
## 3.2 Analytik

Das folgende Kapitel erläutert alle verwendeten Methoden zur Messung trenntechnischer Größen, die für die Evaluation der durchgeführten Experimente zum Einsatz kommen.

### 3.2.1 Äquivalentdurchmesser

Die Verteilung des Äquivalentdurchmessers ist eine der wichtigsten Eigenschaftsfunktionen für die Quantifizierung der Fraktionierung in Röhrenzentrifugen. Die Dispersitätsgröße leitet sich nach Gleichung 2.1 direkt vom Volumen des Partikels ab und definiert so maßgeblich dessen Sedimentationsgeschwindigkeit. Erst nach erfolgreicher Charakterisierung der PGV ist die Bestimmung des Trenngrads (vgl. Kapitel 2.3) möglich, der die Leistung eines Trennapparats bewertet. In der vorliegenden Arbeit kommt für die Messung der 1D PGV die analytische Scheibenzentrifuge (ASZ) *CPS 24000* der Firma *CPS Instruments Inc.* zum Einsatz. Der Apparat setzt sich aus dem Gehäuse, einem Direktantrieb und einer führenden Welle zusammen, auf deren Spitze eine transparente Scheibe angebracht ist. Sowohl der Aufbau als auch der Messablauf sind in Abbildung 3.5 schematisch abgebildet. Zu Beginn einer Messung stellt der Anwender eine gewünschte Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  ein und gibt anschließend über eine Kanüle und Spritze alternierend hoch und niedrig konzentrierte Zuckerlösungen in die Mitte der Scheibe. Ausgehend von dem Einlassstutzen baut sich so innerhalb von 15 Minuten ein Dichtegradient  $\rho_1(r)$  entlang der Radialkoordinate auf. Am Rand der Scheibe tritt ein Laser mit der Wellenlänge  $\lambda = 470$  nm durch das Kunststoffglas und trifft auf den dahinter positionierten Detektor. Die in Kapitel 2.4

beschriebenen Grundlagen der Spektroskopie sind auch hier anwendbar. Photonen durchqueren die konzentrierte Zuckerlösung, der je nach Messvorschrift ein exakt definierter Brechungsindex  $\kappa_Z$  zugeordnet werden kann. Nach den Vorbereitungen bringt eine weitere Kanüle 0,1 ml der zu analysierenden Suspension in die rotierende Scheibe ein (Zeitpunkt  $t_1$ ). Der Dichtegradient stabilisiert die Sedimentation des Kollektivs und begünstigt, dass der Laser stufenweise Fraktionen immer kleiner werdender Partikel erfasst.



**Abbildung 3.5:** Funktionsschema der analytischen Scheibenzentrifuge (ASZ). Die linke Seite zeigt eine Momentaufnahme der Partikelbewegung durch einen Dichtegradienten in einer Schnittdarstellung. Die rechte Seite stellt die Partikelbewegung an drei Zeitpunkten in der Vorderansicht dar.

Im Schema ist dies durch die drei Teilkreise versinnbildlicht, die Zeitausschnitte der Messung darstellen ( $t_1 < t_2 < t_3$ ). Die Software zeichnet in fixen Intervallen die Extinktion über der Zeit auf. Eine Zuordnung dieser Zeitpunkte zu Partikelgrößenklassen erfolgt durch Einsetzen der Stokes-Formel 2.6 in Gleichung 2.18 und Umformung nach dem Äquivalentdurchmesser  $d$ . Die Integrationsgrenzen laufen dabei vom Radius der Phasengrenze bis hin zur Position des Sensors. In einem letzten Schritt leitet die Software der ASZ aus Extinktion, Partikelgröße und der Mie-Theorie eine relative Massenkonzentration für jedes Teilkollektiv ab. Alle für die Auswertung benötigten Materialparameter (Dichte, Viskosität, optische Eigenschaften) der festen und flüssigen Phase sind im Vorfeld jeder Messung in einer Vorschrift anzulegen. Schlussendlich resultiert aus dem Messprinzip eine volumengewichtete PGV über die Dispersitätsgröße des Äquivalentdurchmessers. Die Verwendung der ASZ hat einige Vorteile. Auch bei limitierter Probenmenge sind Mehrfachmessungen dank eines geringen Messvolumens möglich. Die resultierende Verdünnung der Suspension in Relation zu den ca. 15 ml des Dichtegradienten unterbindet zudem Partikel-Partikel-Wechselwirkungen. Als dritten Vorteil ist der hohe Drehzahlbereich von bis zu  $24.000 \text{ min}^{-1}$  zu nennen. Die in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme haben nach erfolgreicher Präparation eine mittlere Partikelgröße unter 500 nm. Das bedeutet, dass die beschriebenen Diffusionseffekte aus Abschnitt 2.1.4 nicht kategorisch auszuschließen sind. Einer diffusionsbedingten Verbreiterung des Konzentrationsprofils wirkt die höhere Viskosität  $\eta_1$  des Dichtegradienten entgegen. Zusätzlich ist es dem Anwender gestattet, die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe so einzustellen, dass die Zeitskalen der Sedi-

mentation und Diffusion weit auseinander liegen. Erfasst der Sensor in einer festgelegten Prozedur jede Fraktion, so ist die gewünschte Einzelkornsedimentation gewährleistet. Die Einstellung einer produktspezifischen Prozedur geschieht auf Basis von Erfahrungswerten, den physikalischen Eigenschaften des Feststoffs und dem zu erwartenden Partikelgrößenbereich. Streng genommen verarbeitet das Messsystem der ASZ lediglich Einstoffsuspensionen, da die Umrechnung der Extinktion in eine relative Masse von konstanten optischen Eigenschaften eines einzelnen Stoffes ausgeht. Tragen folglich mehrere Materialien zur Abschwächung des Laserlichts bei, ist aus der überlagerten Information keine entkoppelte Auswertung möglich. Dennoch findet die ASZ im Rahmen dieser Arbeit auch bei Mischungen mehrerer Partikelsysteme Verwendung. Nötige Anpassungen im Umgang mit den erhaltenen Daten sind in den jeweiligen Ergebniskapiteln beschrieben.

### 3.2.2 Sedimentationsverhalten

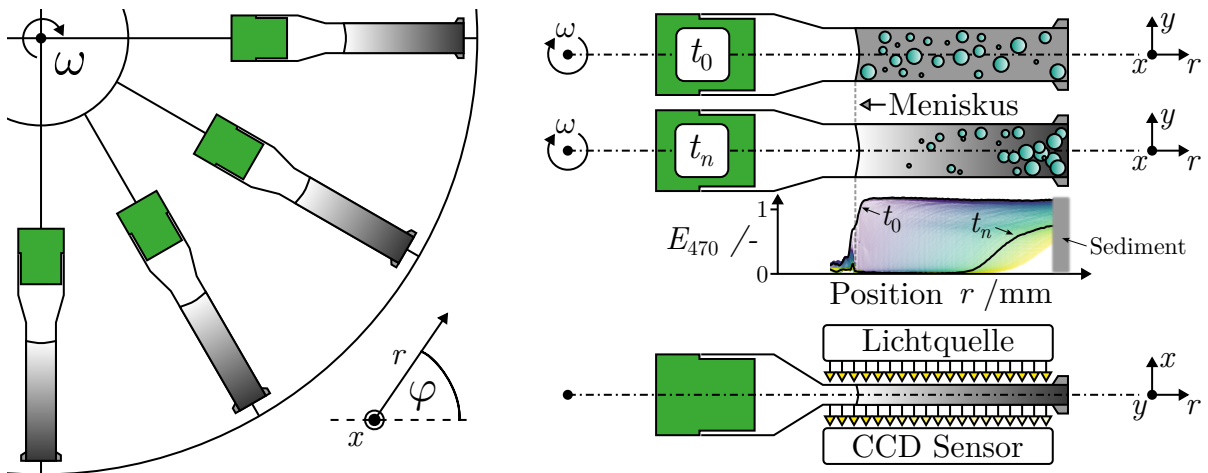
Für die Analyse des Sedimentationsverhaltens einer Suspension ohne Verdünnung der dispersen Phase wird in dieser Arbeit eine analytische Zentrifuge (AZ) mit dem Handelsnamen *LUMiSizer* eingesetzt. Das Gerät der Fa. *LUM GmbH* verarbeitet bis zu zwölf Proben gleichzeitig, die nach ihrer Befüllung in Küvetten auf einem rotierenden Teller eingespannt werden. Abbildung 3.6 stellt schematisch vier dieser Behälter in einer Draufsicht, die optische Messmethodik und das Prinzip der Datenerhebung dar. Mit Drehzahlen bis zu  $4000 \text{ min}^{-1}$  erzeugt der Teller ein Zentrifugalfeld, welches die Partikel zum Boden der Küvette transportiert. Eine Lichtquelle bestrahlt die Proben unterdessen entlang der Radialkoordinate. Nach den Grundlagen des Abschnitts 2.4 verarbeitet ein *charge-coupled device* (CCD)-Sensor das Signal und bestimmt die Transmission  $T_{470} = I(I_0)^{-1}$ , welche nach Gleichung 2.29 direkt in die Extinktion  $E_{470}$  umrechenbar ist. Die Wellenlänge des Lichts beträgt, analog zur ASZ,  $\lambda = 470 \text{ nm}$ . Oberhalb des sich ausbildenden Meniskus schwächt nur die Küvette das einfallende Licht ab. Jenseits der Phasengrenze ist  $E_{470}$  zum Zeitpunkt  $t_0$  über der Lichtquelle näherungsweise konstant und korreliert mit dem Feststoffvolumenanteil nach Gleichung 2.29. Die AZ analysiert zeit- und orts aufgelöst Veränderungen in den Extinktionsprofilen. Ein großer Vorteil liegt darin, dass zeitgleich eine Mehrfachmessung verschiedenster Proben mit unterschiedlichen Startkonzentrationen möglich ist. [90]

Um aus den Rohdaten Informationen über das Sedimentationsverhalten zu extrahieren, verwendet diese Arbeit eine Methodik, die auf der so genannten Lamm-Gleichung

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left[ r D \frac{\delta c}{\delta r} - s \omega^2 r^2 c \right] \quad (3.1)$$

beruht [91]. Die eindimensionale Stofftransportgleichung beschreibt allgemein, wie sich die





**Abbildung 3.6:** Funktionsschema der analytischen Zentrifuge (AZ). Draufsicht des rotierenden Tellers (links). Drauf- und Seitenansicht der Küvetten mit exemplarischer Aufzeichnung der Extinktion zu zwei Zeitpunkten (rechts).

Konzentration  $c$  einer dispersen Phase global unter Einfluss der Diffusion und Zentrifugalbeschleunigung ändert. In Gleichung 3.1 taucht erneut der Diffusionskoeffizient  $D$  und der SK  $s$  auf. Zur Vereinfachung sei in diesem und folgenden Kapiteln stets die Diffusion vernachlässigbar klein, wodurch die Differentialgleichung deutlich einfacher zu lösen ist. In der Literatur finden sich diverse Methoden, die Rohdaten der AZ über eine Auswerterroutine in Verteilungen des Sedimentationskoeffizienten (SKV) übersetzen. Dabei führen die Autoren eine Notation  $g(s^*)$  für die SKV ein. Der SK  $s^*$  ist dabei eine Annäherung der tatsächlichen Größe. Die Verbreiterung der SKV durch Diffusionseffekte kann folglich nur empirisch mitberücksichtigt werden. Eine Berechnungsstrategie leitet die SKV aus einer räumlichen Ableitung  $\frac{\delta c}{\delta r}$  der vereinfachten Lamm-Gleichung und den gemessenen Konzentrationsprofilen her. Für eine tiefgründigere mathematische Beschreibung sei an dieser Stelle auf [68] verwiesen. Eine alternative Strategie von Stafford et. al. beschreibt die Berechnung von  $g(s^*)$  auf Basis der zeitlichen Ableitung  $\frac{\delta c}{\delta t}$  [92]. Vorteil dieser Methode ist, dass die Lösung nur ein kleines Zeitfenster der Sedimentation benötigt. Einer Verfälschung des Endergebnisses aufgrund von Veränderung des optischen Hintergrunds oder anderen zeitinduzierten Phänomenen wird so entgegengewirkt. Auf Basis dieser Vorkenntnisse wendet diese Arbeit das so genannte Least-Squares-Boundary-Modeling (LSBM) auf gemessene AZ Daten an. Eine detaillierte Herleitung mit Beispielen der Methode führen Schuck et. al. ein [93]. Sie definieren zunächst den Zusammenhang

$$E_{470}(r,t) = \int g(s^*) U(s,r,t) ds \quad , \quad (3.2)$$

der ein gemessenes Extinktionsprofil als Integral der SKV multipliziert mit der Stufenfunktion

$$U(s,r,t) = \begin{cases} 0 & , r < r_m e^{\omega^2 st} \\ e^{-2\omega^2 st} & , \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.3)$$

ausdrückt. Hier ist zu beachten, dass nach dem in Gleichung 2.29 festgelegten Zusammenhang eine Substitution der Konzentration  $c$  mit der Extinktion nur anwendbar ist, wenn auch eine lineare Abhängigkeit zwischen den beiden Größen besteht. Der Radius  $r_m$  gibt die Position des Meniskus an. Aus den Rohdaten ist dieser Radius leicht abzulesen, da durch die Phasengrenze das einfallende Licht stark streut und dadurch die Extinktion lokal Extremwerte annimmt. Die Lösungsstrategie diskretisiert zunächst Gleichung 3.2 über eine finite Anzahl an Stützstellen von  $s^*$ . Anschließend ist über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Funktion

$$\min_{g_i(s^*)} \sum_r \sum_t \left[ E_{470}(r,t) - \sum_{s_i^*=s_{\min}}^{s_{\max}} g_i(s_i^*) U(s_i^*, r, t) \right]^2 \quad (3.4)$$

zu minimieren, sodass die Stufenfunktion eine gute Anpassung der Extinktionsprofile darstellt. Die resultierenden Koeffizienten  $g_i(s_i^*)$  bilden die extinktionsgewichtete Häufigkeit des empirischen SK  $s^*$  der analysierten Probe. Die numerische Lösung erfolgt über einen *non-negative-least-squares* (NNLS) Algorithmus [94], da negative Werte für  $g(s^*)$ , im Sinne der in Kapitel 2.3.1 eingeführten Grundlagen der statistischen Verteilungen, unphysikalisch sind. Werte der Radialkoordinate  $r$  sind durch die AZ vorgegeben. Alle Extinktionsprofile, die in das Modell einfließenden sollen, werden manuell ausgewählt. Der Auswertungszeitpunkt ist so zu wählen, dass sich alle Fraktionen in Bewegung setzten aber noch keine der größeren Partikel den Küvettenboden erreicht haben. Alle mathematischen Operationen und das Einlesen der Rohdaten aus den AZ Messungen führt eine Python-Routine durch.

Im Rahmen dieser Arbeit findet die Methode gezielt bei der Quantifizierung des Konzentrationseinflusses auf die Sedimentation Verwendung. Näheres zum Einsatz der SKV und den daraus resultierenden Schlussfolgerungen ist in Ergebniskapitel 6.1.3 aufgeführt.

### 3.2.3 Feststoffkonzentration

Um die Prozessierung von Suspensionen und deren Mischungen stofflich bewerten zu können, führt dieses Kapitel zunächst die Notation der globalen Feststoffkonzentration

$$c_g = \frac{M_{s,g}}{V} = \sum_{p=1}^P \left( \frac{M_{s,p}}{V} \right) \quad (3.5)$$

ein. Der Ausdruck legt allgemein fest, dass  $p$  Stoffe mit einer zugehörigen Feststoffmasse  $M_{s,p}$  in dem Suspensionsvolumen  $V$  dispergiert sind. Die Konzentration  $c_p$  ist eine

zusätzliche Metrik des Feststoffgehalts, welche über

$$\phi_p = \frac{c_p}{\rho_s} \quad (3.6)$$

in direktem Zusammenhang mit dem Feststoffvolumenanteil  $\phi_p$  steht. Es folgt die Beschreibung zweier Methoden, welche für die Quantifizierung dieser Größen Verwendung finden.

### Gravimetrische Bestimmung

Eine konventionelle Messmethode ist die gravimetrische Bestimmung. Nach Differenzwägung eines definierten Probevolumens und des Trocknungsrückstands sind verlässliche Aussagen über die Feststoffkonzentration  $c_g$  der Gesamtprobe möglich. Die Methode liefert zwar genaue und zuverlässige Ergebnisse, ist aber sehr zeitaufwendig. Außerdem ist die Gravimetrie nicht in der Lage, stoffspezifische Massen selektiv zu bestimmen. Um dennoch Informationen über die Zusammensetzung einer Mischsuspension zu erhalten, kommt im Rahmen dieser Arbeit die optische Emissionsspektrometrie durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES) zum Einsatz. Die Elementaranalyse ermöglicht eine Konzentrationsbestimmung chemischer Verbindungen über eine vorhergehende Kalibrierung. Aber auch diese Methodik hat den Nachteil, dass erst ein hoher technischer Aufwand über mehrere Stunden zum gewünschten Resultat führt. Abhilfe soll hier die UV/vis Spektroskopie schaffen und eine einfache Bedienung mit einer kurzen Analysedauer kombinieren. Dadurch ist die optische Analyse der Feed- und Zentratströme auch online während einer Separation möglich. Die Erprobung der Methodik im Rahmen der Fraktionierung von Nanopartikeln stellt eines der Hauptziele dieser Arbeit dar. Aus diesem Grund ist die selektive Konzentrationsbestimmung auf Basis von UV/vis Daten im folgenden Kapitel beschrieben.

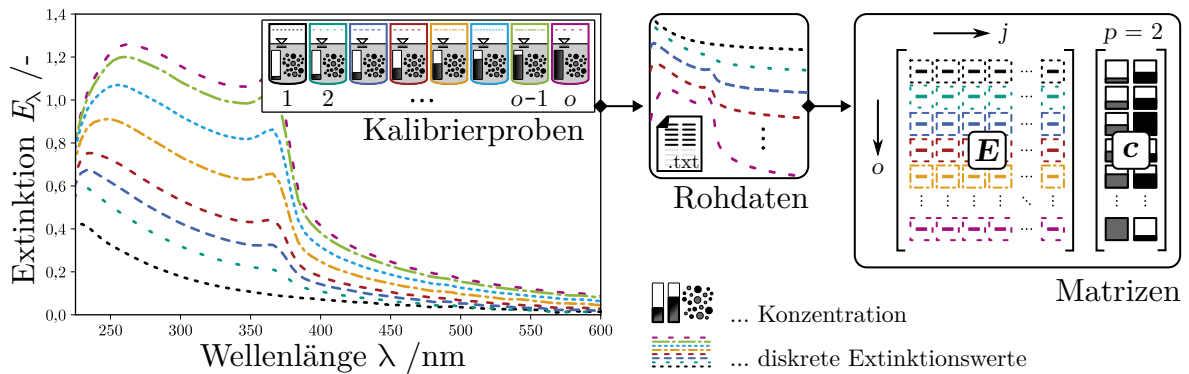
### Kalibrierung über UV/vis Extinktionsmessung

Der theoretische Hintergrund einer weiteren Möglichkeit zur stoffspezifischen Quantifizierung der Feststoffkonzentration ist im Kapitel 2.4 beschrieben. Als Grundlage dient der über das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz formulierte Zusammenhang zwischen Extinktion und Feststoffvolumenanteil. Gleichung 2.33 drückt hierbei die Annahme aus, dass die gemessene Extinktion in Mischsystemen der Summe der Extinktionen aller dispergierten Einzelstoffe entspricht. In der Literatur ist die hier verfolgte Strategie als spektroskopische Multikomponentenanalyse betitelt. Die Ermittlung eines funktionalen Zusammenhangs zwischen mehreren Zielgrößen (hier: Zusammensetzung einer Suspension) und Messgrößen (Extinktion an mehreren Wellenlängen) ist über eine Regressionsanalyse möglich. Im Rahmen dieser Arbeit findet die Multiple Lineare Regression (MLR) Verwendung.

Nähere Informationen zu den gewählten Methoden ist in der Fachliteratur [95, 96, 94, 97] zu finden. Die mathematische Struktur der Analytik bildet ein System aus linear unabhängigen Gleichungen

$$c_p = \beta_{p0} + \beta_{p1}E_1 + \beta_{p2}E_2 + \dots + \beta_{pj}E_j \quad (3.7)$$

Die Feststoffkonzentration des  $p$ -ten Stoffs steht auf der linken Seite. Die gemessenen Extinktionen an  $j$  Wellenlängen und die zugehörigen Regressionskoeffizienten  $\beta_{pj}$  stehen auf der rechten Seite der Gleichung.



**Abbildung 3.7:** Prinzip der Kalibrierung eines analytischen Modells über mehrere Kalibrierproben mit bekannten Konzentrationen der dispergierten Stoffe.

Die datengestützte Berechnung der Koeffizienten ist über die Analyse mehrerer Proben möglich. Nach dem Grundprinzip der *inversen* Kalibrierung erfolgt eine Zuweisung bekannter Konzentrationen von insgesamt  $o$  Proben zu einem eindeutig zuordenbaren Spektrum  $E_{\lambda,o} \in \mathbb{R}^{1 \times j}$ . Das Prinzip ist in Abbildung 3.7 anhand von acht Proben mit zunehmender Feststoffkonzentration visualisiert. Das in Kapitel 3.1.3 vorgestellte Spektrometer speichert die gemessenen Extinktionen jeder Probe in eine separate Textdatei. Nach Zusammenfassung der Einzelgleichungen in Matrixschreibweise folgt

$$\mathbf{c} = \mathbf{E} \boldsymbol{\beta} \quad (3.8)$$

mit  $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^{o \times p}$ ,  $\mathbf{E} \in \mathbb{R}^{o \times j}$  und  $\boldsymbol{\beta} \in \mathbb{R}^{j \times p}$ . Unter Einbindung des Absolutglieds  $\beta_{p0}$  in Gleichung 3.7 ist den Matrizen  $\mathbf{E}$  und  $\boldsymbol{\beta}$  noch der Vektor  $\mathbf{1}_j = (1, 1, \dots, 1) \in \mathbb{R}^j$  hinzuzufügen. Das bindet den Schnittpunkt der Extinktionsachse in das lineare Modell mit ein, womit eine Zentrierung der Kalibrierdaten nicht erforderlich ist. Gleichung 3.8 stellt für den in dieser Arbeit untersuchten Fall von  $p < o \leq j$  ein überbestimmtes Gleichungssystem dar. Die Ermittlung der Regressionsparameter erfolgt daher über die Minimierung der Residuen  $e_o = \hat{\phi}_o - \phi_o$ , welche die Differenz aus den modellierten und realen Zielgrößen darstellt. Der mittlere quadratische Fehler  $e$  ist dann minimal, wenn  $\boldsymbol{\beta}^*$  Lösung der Normalengleichung

$$\mathbf{E}^T \mathbf{E} \boldsymbol{\beta}^* = \mathbf{E}^T \mathbf{c} \quad (3.9)$$

ist. Nach dem generalisierten Ansatz der linearen Regression liefert die Pseudo-Inverse die gesuchte Näherung

$$\boldsymbol{\beta} = \left( \mathbf{E}^T \mathbf{E} \right)^{-1} \mathbf{E}^T \mathbf{c} \quad (3.10)$$

für die Regressionskoeffizienten  $\boldsymbol{\beta}$ . Die Zusammensetzung  $\hat{\mathbf{c}}$  einer unbekannt Probe ist letztlich über die Multiplikation

$$\hat{\mathbf{c}} = \hat{\mathbf{E}} \boldsymbol{\beta} \quad (3.11)$$

mit  $\hat{\mathbf{c}} \in \mathbb{R}^{1 \times p}$ ,  $\hat{\mathbf{E}} \in \mathbb{R}^{1 \times j+1}$  und  $\boldsymbol{\beta} \in \mathbb{R}^{j+1 \times p}$ , des neuen, zugehörigen Spektrums  $\hat{\mathbf{E}}$  und der berechneten Regressionsmatrix möglich. [95]

Diese Arbeit erstellt und verwendet Kalibrierdaten für Einstoff- und Zweistoffsysteme. Liegt nur ein partikulärer Feststoff vor, so ist das zu ermittelnde Modell *univariat* und  $\boldsymbol{\beta}$  ein Vektor mit Dimension  $(j+1 \times 1)$ . *Multivariate* Modelle mit  $p=2$  führen die Vorhersage einer unbekannt Zusammensetzung nach Gleichung 3.11 mit einer  $\boldsymbol{\beta}$ -Matrix der Form  $(j+1 \times 2)$  aus.

Neben dem Verständnis der mathematischen Grundlagen für die Erstellung eines Regressionsmodells wird für die Anwendung in der Praxis die Überprüfung einiger Fehlergrößen dringend empfohlen. Hierzu zählt die intrinsische Güte der Kalibrierung und eine Leistungsziffer, die im Rahmen einer Validierung die Vorhersagegenauigkeit von  $\hat{\mathbf{c}}$  auf Basis unbekannter Spektren quantifiziert. Letzteres geschieht in dieser Arbeit über die mittlere prozentuale Abweichung (MPA)

$$\text{MPA}_p = \sum_{n=1}^N \left( \frac{|\hat{c}_{p,n} - c_{p,n}|}{c_{p,n}} \cdot 100\% \right) \frac{1}{N} \quad (3.12)$$

speziell für jedes Material  $p$ . Die Größe berechnet den Fehler zwischen einer vorhergesagten Konzentration und einem Referenzwert für  $N$  analysierte Proben. Der zweite verwendete Güteparameter ist das Bestimmtheitsmaß

$$R_p^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^N (c_{p,n} - \hat{c}_{p,n})^2}{\sum_{n=1}^N (c_{p,n} - \bar{c}_{p,n})^2}, \quad (3.13)$$

welches im Rahmen dieser Arbeit in der Modelldiagnostik Verwendung findet. Hierbei stellen die zu den Kalibrierspektren zugehörigen Konzentrationen die Referenzwerte dar. Aus ihnen setzen sich teilweise Validierungsdatensätze zusammen. Eine genauere Erklärung anhand eines anschaulichen Anwendungsfalls ist in Ergebniskapitel 5.1 aufgeführt.

Grundlegend erklärt die Größe, wie gut eine Varianz in den Kalibrierdaten durch ein Modell beschreibbar ist. So legt in einem 1D Fall beispielsweise der Nenner des Quotienten in Gleichung 3.13 die Streuung der Kalibrierdaten um die Werte  $\hat{c}_{p,n}$  einer ermittelten Ausgleichsgeraden fest. Die Gesamtstreuung (Zähler des Quotienten) bezieht die Abweichung der Punkte von den Mittelwerten der Konzentration  $\bar{c}_{p,n}$  ein. Durch Subtraktion des Verhältnisses aus nicht erklärbarer Streuung und Gesamtstreuung vom Wert eins resultiert letztlich das Bestimmtheitsmaß. Präzise Modelle liefern Werte von  $R_p^2 > 0.98$  wodurch mindesten 98% der Konzentrationsvarianz durch die Messgröße der Extinktion beschreibbar ist.

### 3.3 Partikelsysteme

In diesem Kapitel sind alle verwendeten Partikelsysteme und ihre physikalischen Eigenschaften aufgeführt. Für ihre Eignung sind zwei Kriterien ausschlaggebend. Alle genannten Produkte haben gemeinsam, dass ein Großteil der Feststoffmasse auf Partikelgrößenklassen unter 500 nm verteilt ist. Der zweite wichtige Aspekt involviert deren Dichte, welche sich zwingend unterscheiden und ein breites Spektrum ( $\sim 1000 \text{ kg/m}^3 \leq \rho \leq \sim 6000 \text{ kg/m}^3$ ) abdecken soll. Hintergrund ist die Sicherstellung, dass die vorgegebenen Betriebsparameter der Röhrenzentrifuge eine Fraktionierung und keine komplette Abscheidung der Systeme begünstigen. Beispielsweise ist bei einer Trennung nach Dichte und Partikelgröße das Ziel, keines der beiden Stoffsysteme vollständig abzuscheiden, sondern noch detektierbare Mengen im Feingut vorzufinden. Zusätzlich gilt stets die Annahme, dass das gesamte Volumen eines Partikels homogen aus einem Stoff mit gleichbleibender Dichte besteht und keine Heteroaggregate vorliegen. Abbildung 3.12 zeigt die volumengewichtete Summenverteilung aller Stoffe, welche die Röhrenzentrifugen im Rahmen dieser Arbeit prozessiert haben. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, erfolgt die Probenahme der jeweiligen Feed-Suspension unmittelbar vor Eintritt in die Zentrifuge im *Upstream*. Eine reproduzierbare Deagglomeration im Sonotrodenkreislauf sowie eine Stabilisierung der wässrigen Suspension mit 0,1 mM NaHMP ist zu jedem Zeitpunkt gewährleistet. Verdünnungsmedium aller verwendeten Suspensionen ist VE-Wasser.

Die in Abbildung 3.12 gezeigten Summenverteilungen resultieren aus einer Auswerterroutine, welche die gespeicherten ASZ Daten verarbeitet und eine automatisierte Fehlerquantifizierung durchführt. Sofern nicht explizit darauf hingewiesen ist, basiert jede PGV auf mindestens drei Wiederholungsmessungen. Daraus ergibt sich wiederum eine Standardabweichung zum Zweck einer Messfehlerbetrachtung des Analyseapparates. Eine schnelle Evaluation der zu erwartenden Trennkorngröße lieferte Gleichung 2.19 und der im Abschnitt 2.2 präsentierte theoretische Ansatz. Damit evaluiert bereits eine einzelne ASZ Messung überschlägig die Eignung des Stoffsystems.

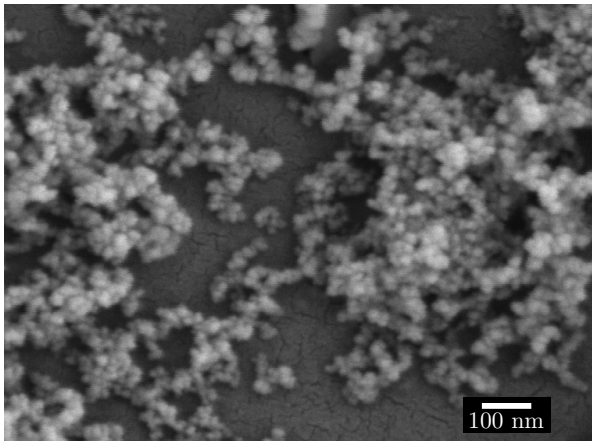
Eine exemplarische Darstellung der Partikelmorphologie geschieht durch Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop (REM). Bei der Probenpräparation appliziert zunächst eine Pipette geringe Mengen der jeweiligen Feed-Suspension auf eine Membran. Anschließend folgt die Entfernung der kontinuierlichen Phase und ein Trocknen der Partikel. Aufgrund des hohen Zeitaufwandes der optischen Analyse und nicht auszuschließender Agglomerationsprozesse während der Präparation wird die Methode nur zur qualitativen Identifizierung der Primärpartikelgrößen eingesetzt.

### 3.3.1 Pyrogene Oxide

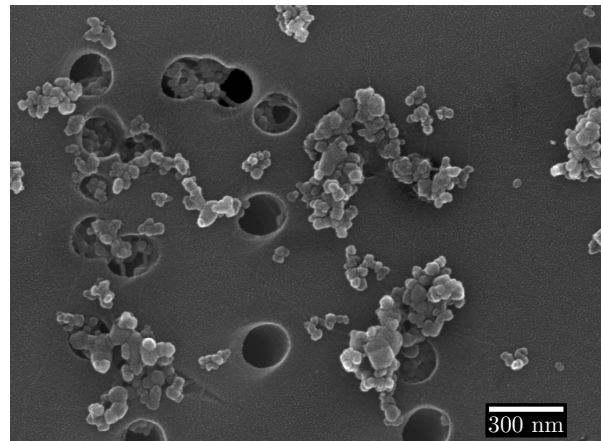
Zu den pyrogenen Oxiden zählen die anorganischen Stoffe Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ). Sie werden durch die so genannten Flammen-Spray-Pyrolyse hergestellt, die deren verzweigte Morphologie begründet [98]. Nach der Bildung von Primärpartikeln führen interpartikuläre Stöße in der Flamme zu Versinterungen, aus denen Aggregate im Nanomaßstab entstehen. Weitere Kollisionen erzeugen in darauf folgenden Schritten größere Agglomerate.

Unter dem Handelsnamen AS 200 vertreibt die *Evonik Industries AG* pyrogenes  $\text{SiO}_2$  in Pulverform. Das Produkt findet in dieser Arbeit vorrangig als Referenzsystem Verwendung. Experimentell ermittelte Trenngrade bilden eine Datengrundlage, auf deren Basis die Plausibilität einer mehrdimensionalen Echtzeitsimulation prüfbar ist (Kapitel 6.3). Die Feststoffdichte beträgt  $2200 \text{ kg m}^{-3}$  bei einer mittleren Partikelgröße von  $64,7 \text{ nm}$ . Abhängig von der Dispergierzeit im Sonotrodenkreislauf kann die mittlere Partikelgröße jedoch auch zu größeren Äquivalentdurchmessern verschoben sein. Eine leichte Handhabung und ausreichende Suspensionsstabilität dokumentiert Konrath in seiner Arbeit bei einem pH-Wert von 4,5 in wässriger Suspension [83].

Das Angebot der *Evonik Industries AG* listet ebenfalls das Produkt Aerodisp W 740 X, das aus  $\text{TiO}_2$ -Partikel der Anatase-Modifikation besteht und als hochkonzentrierte Dispersion mit 40 Ma.-% geliefert wird. Ähnlich wie bei AS 200 entstehen im Herstellungsprozess Primärpartikel mit  $d \approx 21 \text{ nm}$ , aus denen sich die Abbildung 3.9 dargestellten, verzweigten Aggregate bilden. Titandioxid ist ein essentielles Pigment in der Farbindustrie und kommt aufgrund einiger weiterer wertschöpfender Eigenschaften auch in der Pharmazie zum Einsatz. Zusätzlich ermöglicht eine hohe photo-katalytische Aktivität des Materials dessen Anwendung bei der Aufspaltung von Wasser und der Energieerzeugung mittels Photovoltaik [99]. Mit einer Dichte von  $3900 \text{ kg m}^{-3}$  ist das Metalloxid dem oberen Dichtespektrum dieser Arbeit zuzuordnen und findet bei der Erprobung einer quantitativen UV/vis Konzentrationsanalyse in Kapitel 4 Verwendung. Die Herstellung der Feed-Suspension besteht dabei lediglich aus einem Verdünnungsschritt auf die einzustellende Feststoffkonzentration, der Zugabe des Stabilisators NaHMP und der Ultraschall-Dispergierung.



**Abbildung 3.8:** REM Aufnahme des Stoffsystems  $\text{SiO}_2$ .



**Abbildung 3.9:** REM Aufnahme des Stoffsystems  $\text{TiO}_2$ .

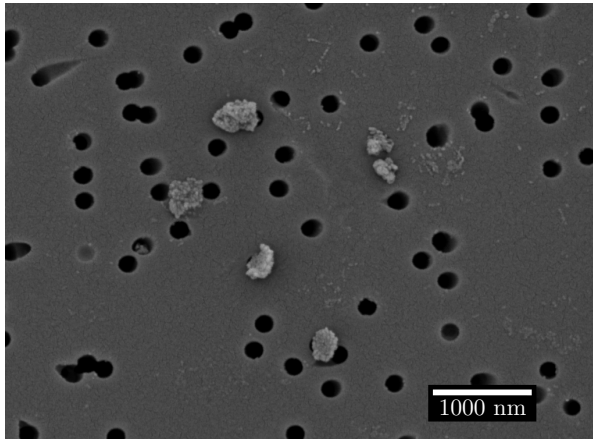
### 3.3.2 MePTCDI

Die chemische Bezeichnung  $N,N'$ -Dimethyl-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (MePTCDI) benennt einen roten Feststoff, dessen molekulare Struktur auf dem polycyclischen Kohlenwasserstoff-Aromaten Perylen basiert. In der Industrie gibt das Pigment unter der Bezeichnung *Pigment Red 179* beispielsweise Plastik und Lack die gewünschte Farbe. Zusätzlich finden sich in der Literatur Anwendungsmöglichkeiten als Komponente in Gassensoren und beim Bau organischer Solarzellen, da MePTCDI ein organischer Halbleiter ist [100, 101].

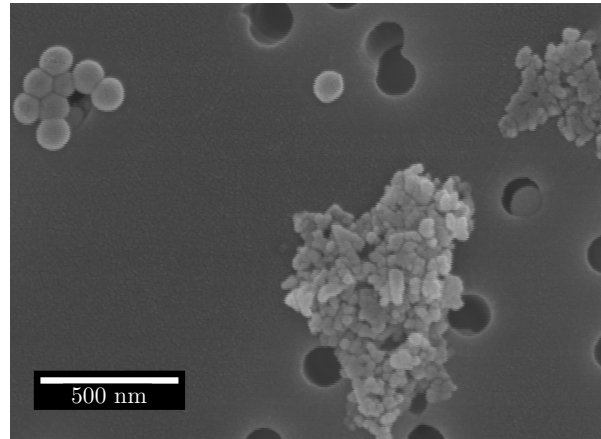
Wie auch das Metalloxid  $\text{TiO}_2$  kommt das Rotpigment in einer Studie zur Evaluation der Trenneffizienz bei einer Fraktionierung nach Dichte und Partikelgröße zum Einsatz. Die Stoffdichte von MePTCDI beträgt  $1500 \text{ kg m}^{-3}$  und ist im unteren Dichtespektrum dieser Arbeit angesiedelt. Das kommerzielle Produkt Paliogen<sup>®</sup> Red L 3885 der Firma *BASF SE* dient als Ausgangsstoff für die Herstellung einer geeigneten Feed-Suspension. Nach der Dispergierung einer definierten Menge des dunkelroten Pulvers in wässriger 0,1 mM NaHMP Lösung ist eine Vorklassierung notwendig. Grund hierfür ist, dass auch nach intensiver Ultraschall dispergierung der angerührten Suspension grobe Partikel und Agglomerate zwischen 0,5 und  $1 \mu\text{m}$  in der ASZ detektierbar sind. Als Apparat für die Vorklassierung ist in diesem Fall die Röhrenzentrifuge vom Typ GLE der Firma *CEPA* vorgesehen, die einen baugleichen Rotor wie die Z11 besitzt. Eine Klassierung der hergestellten Urlösung bei  $C = 10.600$  und einem Volumenstrom von  $6 \text{ L/h}$  zeigt im Rahmen einer Vorversuchsreihe die Reduktion des mittleren Partikeldurchmesser der MePTCDI Suspension auf  $< 100 \text{ nm}$ . In Abbildung 3.3 ist die Summenverteilung der klassierten Suspension eingezeichnet. Die nanoskaligen Primärpartikel und Agglomerate sind exemplarisch in Abbildung 3.10 erkennbar. Die Aufnahme zeigt eine getrocknete Probe der Urlösung. All jene Agglomerate, die nicht mit Hilfe der Sonotrode zerstörbar sind, trennt die GLE während der Vorklassie-



Abbildung 3.10 zeigt die REM-Aufnahme des Stoffsystems MePTCDI. Die Aufnahme zeigt eine Vielzahl von kleinen, dunklen, runden Partikeln, die auf einer hellen, texturierten Oberfläche verteilt sind. Ein Maßstab von 1000 nm ist unten rechts eingezeichnet.



**Abbildung 3.10:** REM Aufnahme des Stoffsystems MePTCDI.



**Abbildung 3.11:** REM Aufnahme der Stoffsysteme ZnO und PMMA.

### 3.3.3 PMMA

Ein weiteres Partikelsystem, das sich für die Untersuchung der Fraktionierung in Röhrenzentrifugen eignet, ist Polymethylmethacrylat (PMMA). Als Nebenprodukt der PLEXIGLAS® Herstellung stellte die Firma *Evonik Industries AG* eine hochkonzentrierte Suspension ( $9 \text{ Vol.-%} < \phi < 10 \text{ Vol.-%}$ ) zur Verfügung. Die annähernd sphärischen Nanopartikel besitzen eine Dichte von  $1193 \text{ kg m}^{-3}$  und sind in Abbildung 3.11 unter dem REM zu sehen. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften eignen sich die Nanopartikel als Modellsystem für biologische Materialien wie Zellen, Viren und kleine Bakterien [25]. Eine definierte Zugabe von VE-Wasser und Stabilisator zur Stammsuspension ermöglicht eine zeiteffiziente Herstellung niedrig konzentrierter Volumina in größeren Maßstäben. Aufgrund der großen Mengen und der genannten physikalischen Eigenschaften dient das Partikelsystem zum einen für die Untersuchung der Langzeitstabilität eines UV/vis Messsignals bei einer Klassierung in Kapitel 5.2 und zum anderen als Bestandteil einer Mischsuspension aus einem leichten und schwereren Stoff bei der Dichtefraktionierung in Kapitel 5.3.

### 3.3.4 ZnO

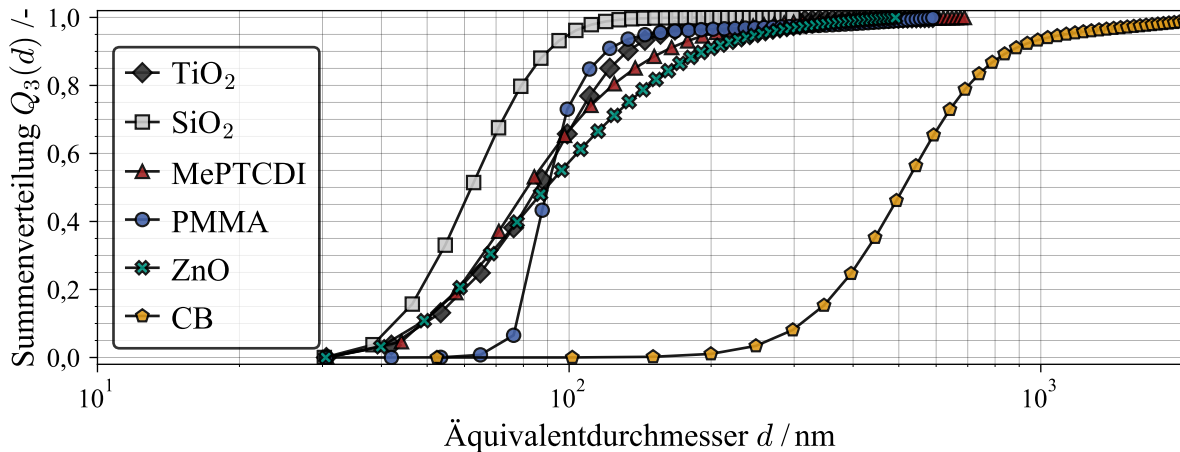
Zur Abdeckung des oberen Dichtespektrums nutzt die vorliegende Arbeit das Stoffsystem Zinkoxid (ZnO). Das verwendete Produkt ist ein wesentlicher Bestandteil einer Mischsuspension für die Untersuchung der Fraktionierung in Röhrenzentrifugen in Kapitel 5.3. Genauer gesagt dient das Produkt als Modellsystem, mit dem ein etabliertes UV/vis Sensor-System getestet und weiterentwickelt wird. Im Umgang mit dem Halbleitermaterial sind einzigartige optische und elektrische Eigenschaften beobachtbar. Dies begründet den Einsatz von ZnO in der Solarzellenherstellung und als Bestandteil akusto-optischer oder photo-elektronischer Bauelemente [102, 103, 104]. Eine Auflistung von weiteren bekannten Anwendungen, zum Beispiel die Verwendung als wärmeleitender Füllstoff in der Gummiindustrie oder als Absorber von UV-Strahlung in pharmazeutischen und kosmetischen Produkten, findet sich in dieser Übersicht [105].

Für die Herstellung der verwendeten ZnO Suspensionen kommt eine 20 Ma.-%-ige Suspension der Firma *Merck KGaA* zum Einsatz. Die REM Aufnahme in Abbildung 3.11 verdeutlicht, dass es sich um Primärpartikel mit Durchmessern von etwa 40 nm handelt. Die Partikel liegen teilweise als Aggregate vor und lagern sich zu Agglomeraten zusammen. Zusätzlich zeigen Beobachtungen verdünnter Suspensionen, dass sich die dispergierten Partikel innerhalb weniger Minuten am Boden eines Gefäßes absetzen. Das ist mit einer Stoffdichte von  $5610 \text{ kg m}^{-3}$  und großen Agglomeraten in der unbehandelten Suspension zu erklären. Nach erfolgreicher Ultraschallbehandlung und Zugabe des Stabilisators NaHMP entsteht letztlich eine stabile Feed-Suspension. Dem Kollektiv an dispergierten Nanopartikeln ist nach der Vorbehandlung die in Abbildung 3.12 abgebildete PGV zuzuordnen.

### 3.3.5 Carbon Black

Kapitel 5.4 stellt das Konzept der adaptiven Verdünnung des Zentraltstroms während einer Klassierung vor. Als Modellsystem kommt hier der Leitruß *C-ENERGY SUPER C65* der Fa. *NANOGRAPHI Co. Inc.* zum Einsatz. Im technischen Umfeld verallgemeinert die Bezeichnung Carbon Black (CB) dabei Industrieruße, die unter kontrollierten Bedingungen in thermischen Prozessen hergestellt werden. Die synthetisierten Aggregate und Agglomerate bestehen dabei aus verzweigten Clustern vieler Primärpartikel [106]. Wie die Bezeichnung „Leitruß“ des Additivs vermuten lässt, begünstigt CB die Leitfähigkeit eines Verbundwerkstoffes, da sich die C-Atome graphitähnlich anordnen [107]. Für die in dieser Arbeit durchgeführte Studie sind jedoch lediglich die optische Eigenschaften einer Suspension aus den genannten CB Partikeln von Interesse. Sowohl Literaturstellen [108, 109], als auch eigene Voruntersuchungen führen zu dem Schluss, dass bereits geringe Feststoffanteile an CB Nanopartikeln eine hohe Extinktion im UV/vis Spektrum hervorbringen.

Wie bereits bei den vorherigen Stoffsystemen beschrieben, beinhaltet die Herstellung der CB Suspensionen zunächst eine kontrollierte Deagglomeration mit anschließender Stabilisierung. In diesem Spezialfall hemmt die Zugabe von 0,1 Ma.-% Carboxymethylcellulose (CMC) die Reagglomeration der Aggregate. Die Stabilisierung erfolgt über den Mechanismus der sterischen Partikelabschirmung.



**Abbildung 3.12:** Summenverteilungen der verwendeten Partikelsysteme.

### 3.3.6 Virtuelle Partikelsysteme

Neben der Verwendung realer Partikelsysteme in experimentellen Studien beschäftigt sich ein Teil dieser Arbeit mit der theoretischen Betrachtung des Fraktionierprozesses anhand ausgewählter Formdeskriptoren. Hierfür kommen virtuelle Nanopartikel-Kollektive zum Einsatz, die nach Kombination mehrerer Computerprogramme in einer für diesen Zweck erstellten Routine generierbar sind. Der schematische Ablauf ist in Abbildung 3.13 dargestellt und in diesem Kapitel ausführlich beschrieben.

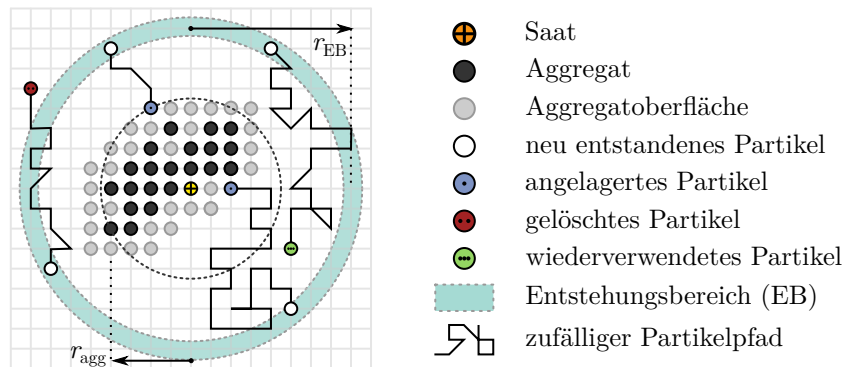


**Abbildung 3.13:** Schematische Darstellung der Routine zur Generierung virtueller Nanopartikel-(NP) Kollektive gekoppelt mit einer statistischen Auswertung der Partikeleigenschaftsverteilung (PEV).

### Modul M1: Generierungsalgorithmen für 3D Körper

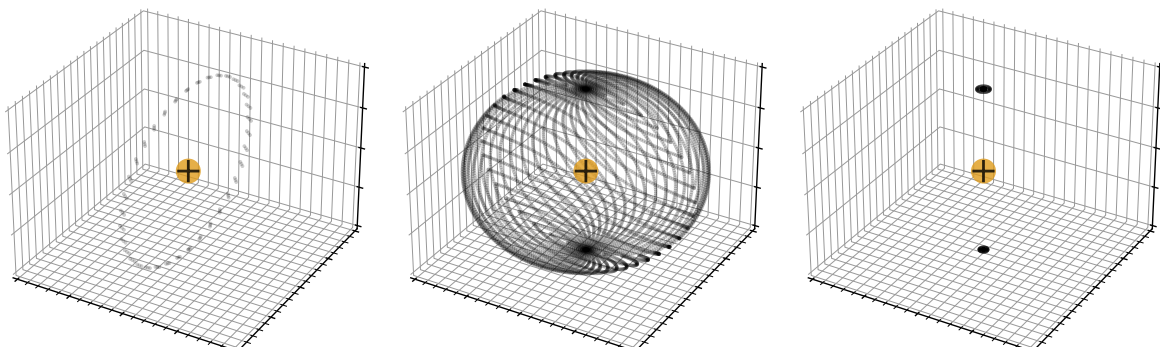
Der erste Teil der Routine beinhaltet eine Auswahl an Algorithmen in der Python Programmiersprache. Je nach Art des zu erstellenden Körpers generiert ein dafür vorgesehenes Skript mit eingebetteten Befehlsabfolgen eine Liste an Ortsvektoren im dreidimensionalen Raum. Diese Punkte definieren zusammengenommen die Gestalt eines jeweiligen Partikels. Die einfachsten Beispiele hierfür sind geometrische Standardformen wie Oktaeder, Ikosaeder, Kugeln, Ellipsoide oder Zylinder. Die quelloffene 3D-Grafiksoftware *Blender* [110] ermöglicht über eine eingebaute Python-Schnittstelle die automatisierte Generierung und Visualisierung einer Vielzahl solcher Partikel im Raum. Zusätzlich ist das Programm in der Lage, den Einzelpartikeln spezielle geometrische Eigenschaften zu verleihen. Beispielsweise kann ein stäbchenförmiges Partikel orthogonal zu seiner Längenaschse mit einer Biegung versehen werden. Der Ablauf speichert alle erstellten Körper als Objektdatei in der so genannten Standard Triangle Language (STL).

Neben der Erstellung dieser exakt definierten Grundformen sind auch komplexere Geometrien möglich, deren Aussehen an nanoskalige Aggregate angelehnt ist. In diesem Fall beinhaltet die berechnete Liste Positionsvektoren vieler Primärpartikel. An diesen Koordinaten platziert die 3D-Software fortlaufend Standard-Geometrien, wodurch sich ein Aggregat formt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein spezieller Algorithmus umgesetzt, dessen Ziel die virtuelle Nachbildung einer Aggregatmorphologie aus der Flammen-Spray-Pyrolyse war. Möglichkeiten der mathematischen Beschreibung des Vorgangs sind bereits über diverse Kinetikmodelle in der Literatur aufgeführt [111, 112]. Im Kern führt der hier verwendete Code eine spezialisierte Simulation der diffusions-limitierten Aggregation (DLA) in drei Raumrichtungen durch. Eine grafische Darstellung der internen Schritte für den 2D Fall ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Die Berechnung beginnt mit der Initialisierung einer Startkoordinate (Saat) in der Mitte eines rechteckigen Rechengitters. In einem Radius  $r_{EB}$  um diese Position befindet sich der Entstehungsbereich (EB). Hier entstehen neue Partikel und beginnen sich innerhalb der Domäne zufällig entlang eines Pfades zu bewegen. Die Bewegungsrichtungen von jeder Zwischenposition sind dabei auf 26 Möglichkeiten beschränkt. Schneidet der zufällige Pfad umliegende Gitterpunkte des Aggregats, registriert das Programm eine Kollision und der Cluster mit Radius  $r_{agg}$  wächst. Die Längen  $r_{EB}$  und  $r_{agg}$  sind über einen konstanten Faktor gekoppelt, sodass EB und Partikel sich nicht schneiden können. Während der Anlagerung vergrößert sich sukzessive die reaktive Oberfläche.



**Abbildung 3.14:** Funktionsschema eines mathematischen Modells der diffusions-limitierten Aggregation (DLA) in 2D.

Führt einer der Pfade jenseits des EB, wird das zugehörige Partikel entfernt und neu in die Domäne entlassen. Liegt ein Partikel am Ende der festgelegten Anzahl an Schritten zwischen EB und dem Aggregat, führt es seine Reise mit zurückgesetzter Schrittzahl fort. Die wichtigsten Parameter des Algorithmus sind in Tabelle A.1 des Anhangs aufgeführt. Eine Besonderheit des vorgestellten DLA-Algorithmus stellen verschiedene Konfigurationen des EB dar, welche in Abbildung 3.15 visualisiert sind. Eine mathematische Beschränkung des Polarkoordinatenraums fügt neben dem globalen noch einen polaren und äquatorialen Bereich ein. Zwischen diesen drei Optionen wählt der Algorithmus zu Beginn der Berechnung eines jeden neuen Aggregats zufällig aus. Welche Unterschiede dieses Vorgehen in den erstellten Partikeln hervorbringt ist in Kapitel 6.3.1 thematisiert. Für den letzten Schritt verarbeitet die Programmierschnittstelle von *Blender* die individuellen Koordinatenpakete pro Aggregat weiter. Die 3D-Software besetzt jeden Punkt mit einer manuell gewählten Geometrie und kombiniert die entstehende Ansammlung zu einem Objekt, das daraufhin als STL Datei gespeichert wird.



**Abbildung 3.15:** Visualisierung der drei möglichen Entstehungsbereiche (EB) als schwarze Punkte an ausgewählten Polarkoordinaten: äquatorial (links), global (Mitte) und polar (rechts) des umgesetzten Algorithmus der diffusions-limitierten Aggregation (DLA).

## Modul M2: Volumetrische Analyse

Das zweite Modul der Routine führt eine volumetrische Analyse mehrerer gespeicherter Objekte aus M1 durch. Inspiration schöpft die Methode aus der quantitativen Computertomographie im Mikro- ( $\mu$ -CT) und Nanobereich (nano-CT) [113]. In diesem Forschungsfeld der Partikeltechnologie rekonstruieren spezielle Bildverarbeitungsschritte 3D Aufnahmen einer Probe aus einer Röntgenmessung. Nach Aufteilung in einen Bildstapel aus 2D Informationen mit anschließender Segmentierung und Auszählung untersucht das Vorgehen diskrete Partikel und ordnet ihnen so genannte Eigenschaftsvektoren zu. Letztere können geometrische und stoffliche Informationen des jeweiligen Partikelsystems enthalten. Eine ausführliche Dokumentation zur *state-of-the-art* Durchführung von  $\mu$ -CT Messungen und Routinen der Bildauswertung ist hier [114] zu finden.

Mit dem Ziel, die Methode in einer rein virtuellen Umgebung zu adaptieren, kommt erneut die 3D-Software *Blender* zum Einsatz. Die inkludierte Programmierschnittstelle liest die gespeicherten STL Dateien aus Modul M1 ein und verteilt die Partikel zufällig in einem rechteckigen Volumen mit einer Grundfläche von  $3,3 \mu\text{m}^2$ . Dieser Raum stellt sinnbildlich den  $\mu$ -CT Messbereich dar. Die maximale Anzahl der platzierten Strukturen ist dabei so limitiert, dass sich jene nicht gegenseitig berühren. Das ist für nachfolgende Schritte von großer Bedeutung. Nach Ende der Präparation mehrerer dieser Volumina speichert *Blender* auch diese im STL Format ab. Das nächste Programm dieses Moduls nennt sich *Fiji* und ist eine in der Wissenschaft etablierte Bildauswertungs-Software [115]. Das interne Plugin *SciView* [116] übernimmt die Aufgabe der 2D-Bildstapelgenerierung aus den eingelesenen STL Dateien. Die Auflösung der einzelnen Bilder beträgt  $600 \times 600$  Pixel, woraus eine Voxelgröße von  $5,5 \text{ nm}$  resultiert. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die technisch umsetzbare räumliche Auflösung nach jetzigem Stand der Technik niedriger ist. Ditscherlein et. al [114] nennen hier zum Vergleich Voxelgrößen von  $16$  bis  $64 \text{ nm}$ , je nach Konfiguration der nano-CT Messung. Eine Weiterverarbeitung der binären Bildstapel im so genannten *3D Objects Counter*-Plugin [117] erstellt eine indizierte Voxel-Repräsentation aller verteilten Partikel im analysierten Volumen. Diese automatisierte Vorbehandlung ermöglicht als Abschluss der Befehlsfolge eine Analyse des Bildstapels mittels *MorphoLibJ* [118]. Die darin enthaltenen Operationen sind in der Lage, für jedes Partikel die Hauptlängachsen des Trägheitsellipsoids und das kumulierte Voxelvolumen zu berechnen. Wie in Kapitel 2.1.1 aufgeführt, beschreiben diese Größen sowohl die Form, als auch das Volumen der Nanopartikel. Nach Sicherung der partikeldiskreten Eigenschaften in einer Liste folgt das finale Modul dieser Routine.

### Modul M3: Statistische Auswertung der Formdeskriptoren

Modul M3 hat die Aufgabe, die diskreten Eigenschaften von  $N$  Partikeln in eine volumengewichtete PEV  $\mathbf{q}_3(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{d}_m)$  umzuwandeln. Die entscheidende Größe, die es hierfür zu analysieren gilt, ist nach Gleichung 2.24 das relative Partikelvolumen  $\mu$  in jeder Eigenschaftskombination aus Elongation, Flachheit und Äquivalentdurchmesser. Die jeweiligen Dimensionen sind manuell über die Variablen  $K$ ,  $L$  und  $M$  festgelegt. Ein speziell konzipiertes Python-Skript liest zunächst die von M2 generierte Liste der diskreten Makrodeskriptoren  $x_L$ ,  $x_I$ ,  $x_S$  und dem Volumen  $V_s$  ein. Anschließend ergeben sich über die Gleichungen 2.1 und 2.3 die in dieser Arbeit verwendeten Formcharakteristika. Tabelle 3.2 zeigt beispielhaft die erhaltene Datenstruktur für  $N$  diskrete Partikel, die von nun an als Ellipsoide betrachtet werden.

In einem finalen Schritt führt das Programm einen Sortieralgorithmus aus, der die Daten der  $N$  Partikel zu den jeweiligen Eigenschaftsklassen zuordnet, deren Volumina aufsummiert und auf das Gesamtvolumen des Kollektivs normiert. Final speichert das Skript die berechnete Matrix  $\mathbf{q}_3 \in \mathbb{R}^{K-1 \times L-1 \times M-1}$  der Verteilungsdichte von  $\mu_{klm}$  und die zugehörigen Vektoren der arithmetischen Mittelwerte  $\bar{f}_k, \bar{e}_l$  und  $\bar{d}_m$ .

**Tabelle 3.2:** Durch das zweite Modul (M2) ausgegebene Liste diskreter Eigenschaftsvektoren für ein generiertes, virtuelles Stoffsystem mit  $N$  Partikeln.

Partikel $n$	gemessene Information				berechnete Information		
	$V_s$ /m <sup>3</sup>	$x_L$ /nm	$x_I$ /nm	$x_S$ /nm	$d$ /nm	$e$ /–	$f$ /–
1	$5,76 \times e^{-22}$	208,2	152,0	91,9	103,3	0,73	0,60
...	...	...	...	...	...	...	...
$N$	$6,04 \times e^{-23}$	109,95	50,04	44,87	48,68	0.46	0,90

# Kapitel 4

## Untersuchung der Trenneffizienz mittels UV/vis

Dieses Kapitel behandelt den Einfluss der Partikelgröße und Dichte auf den Trenngrad. Dabei steht die Eignung der UV/vis Spektroskopie als Evaluationswerkzeug der Zentralkonzentration im Mittelpunkt der Untersuchungen. Suspensionen zweier Materialien mit unterschiedlicher Dichte und deren Mischung dienen als Feed für die Untersuchung der Klassierung und Fraktionierung. Je nach Anzahl der Komponenten in der Suspension ist eine entsprechende Kalibrierungsstrategie nach Abschnitt 3.2.3 notwendig. Die Ergebnisse sind in [119] veröffentlicht und zeigen sowohl Vorteile, als auch Limitationen der Methode im Vergleich zur Gravimetrie auf. Schlussendlich bilden die gewonnenen Erkenntnisse das Fundament für die Weiterentwicklung des Konzepts der optischen Feststoffkonzentrationsanalyse von einer offline zu einer online Konfiguration.

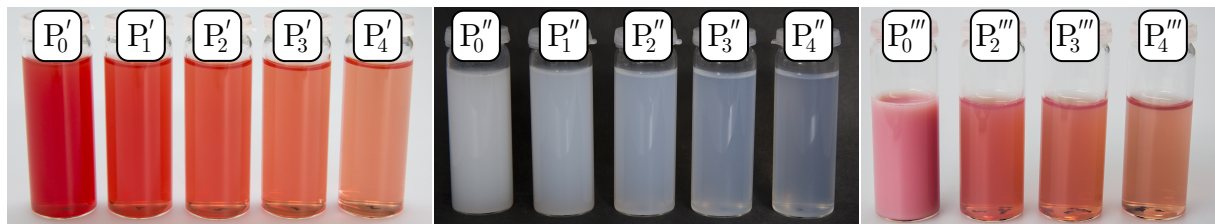
### 4.1 Trenntechnische Experimente

Die nachfolgenden Ergebnisse resultieren aus experimentellen Versuchsreihen unter Verwendung der MGZ als Prozesszentrifuge mit der in Abbildung 3.4 dargestellten Vorlaufkonfiguration. Die zusätzliche Ausstattung des *Downstream*, bestehend aus dem UV/vis Sensor und einer Verdünnungsstation, war zu diesem Zeitpunkt der Arbeit noch nicht Teil des Versuchsaufbaus. Es erfolgte lediglich eine Probenahme, gefolgt von einer offline Analyse des Zentrats. Die präsentierte Studie baut auf den von Konrath et. al. [120] gewonnenen Erkenntnissen auf und erweitert die trenntechnische Charakterisierung des Prototyps durch die Verwendung weiterer Partikelsysteme. Die in Abschnitt 3.3 vorgestellten Stoffe MePTCDI und TiO<sub>2</sub> dienen als Modellsysteme aus dem unteren und oberen Dichtespektrum. Die wichtigsten Eigenschaften der hergestellten Suspensionen finden sich in Tabelle 4.1.



**Tabelle 4.1:** Materialparameter und -eigenschaften der verwendeten Feed-Suspensionen.

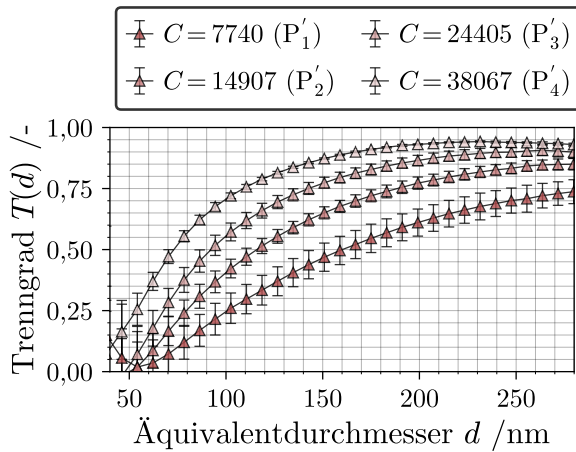
Feed-Suspension	$c_{\text{TiO}_2}$ /mg ml <sup>-1</sup>	$c_{\text{MePTCDI}}$ /mg ml <sup>-1</sup>	$c_{\text{NaHMP}}$ /mM	$\zeta$ /mV	Farbe –
P' <sub>0</sub> (MePTCDI)	0	0,044 ± 0,002	0,83	-19,9 ± 0,3	rot
P'' <sub>0</sub> (TiO <sub>2</sub> )	0,412 ± 0,004	0	0,83	-19,1 ± 0,3	weiß
P''' <sub>0</sub> (Mischung)	0,412	0,044	0,83	–	rosa

**Abbildung 4.1:** Feed- (Index 0) und Zentratproben (Index 1-4) der Stoffe MePTCDI (P'), TiO<sub>2</sub> (P'') und deren Mischung (P''') in VE-Wasser, entnommen bei  $\dot{V}_1 = 12,6 \text{ L h}^{-1}$  und verschiedenen Schleuderziffern. Die Indizes  $\{0, 1, 2, 3, 4\}$  stehen für  $C = \{0, 7740, 14.907, 22.405, 38.067\}$ .

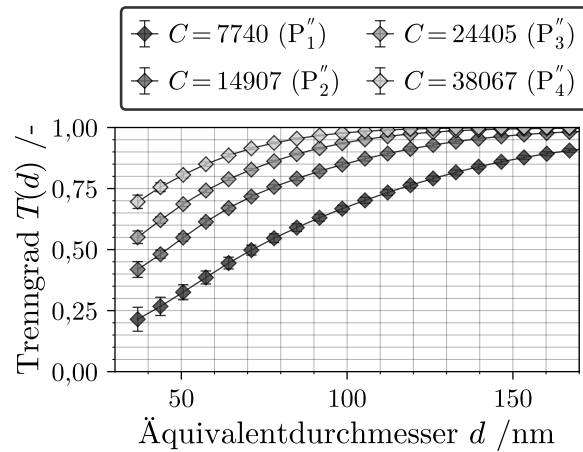
Der Einfluss einer Drehzahlerhöhung ist bei qualitativer Betrachtung der entnommenen Zentratproben in Abbildung 4.1 bereits mit dem bloßem Auge zu erkennen. Trotz der geringen Konzentration an MePTCDI von nur  $0,044 \text{ mg ml}^{-1}$  nach der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Vorklassierung, besitzt Probe P'<sub>0</sub> eine markante Rotfärbung. Im Vergleich dazu erscheint die verdünnte TiO<sub>2</sub> Suspension weiß mit einer deutlich stärkeren Trübung, was mit der höheren Partikelkonzentration und einem Brechungsindex von  $\kappa \approx 2.77$  bei 470 nm zu erklären ist. Eine Mischung der beiden Suspensionen bei gleichbleibender relativer Zusammensetzung führt zu Probe P'''<sub>0</sub>. Das Zweikomponenten-Gemisch behält die besagte Trübe bei und besitzt einen rosa Farbton.

Mit steigender Schleuderziffer steigt auch die Sinkgeschwindigkeit der suspendierten Partikel und damit der Abscheidegrad, was Abbildung 4.4 für beide Materialien nach eindimensionaler Trennung darstellt. Die Verringerung der Feststoffkonzentration zeigt sich bei allen Zentratproben mit einer Zunahme der Transparenz. Eine genaue Quantifizierung der Klassierung der Proben P'<sub>0</sub> und P''<sub>0</sub> liefert die Partikelgrößenanalyse mit der ASZ nach Abschnitt 3.2.1 und die Berechnung des Trenngrads nach Gleichung 2.28. Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen die Trenngradkurven von Feed- und Zentratproben.

Die Trennkurven des Rotpigments bestätigen eine erfolgreiche Klassierung des leichteren Stoffsystems. Die mittlere Trennkorngröße  $d_{T,50}$  mit  $T(d_{T,50}) = 0.5$  beschreibt, dass Partikel der besagten Eigenschaft mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% das Überlaufwehr passieren. Für steigende Schleuderziffern verschiebt sich dieser charakteristische Wert hin zu kleineren Partikelgrößen. Zusätzlich ist die Trennung bei  $C = 38.067$  am schärfsten, da



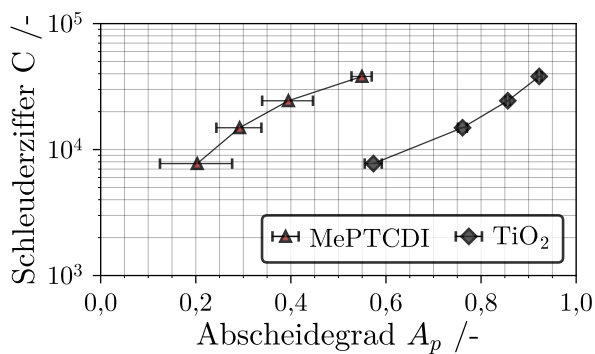
**Abbildung 4.2:** Mit der analytischen Scheibenzentrifuge (ASZ) bestimmte Trenngrade der Klassierung von MePTCDI.



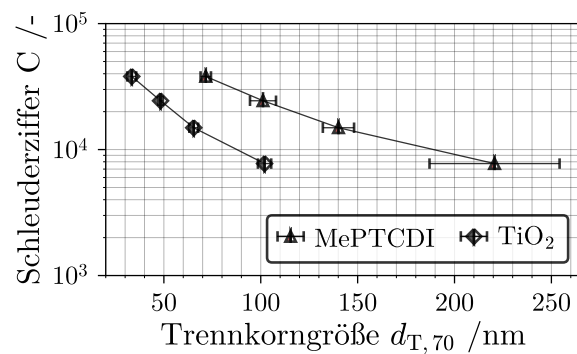
**Abbildung 4.3:** Mit der analytischen Scheibenzentrifuge (ASZ) bestimmte Trenngrade der Klassierung von  $\text{TiO}_2$ .

die Trennkurve hier eine größere Steigung aufweist und sich damit der idealen Form einer Sprungfunktion besser annähert. Bei  $\text{TiO}_2$  in Abbildung 4.3 folgen die Kurven dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Verlauf der Abscheidung. Eine Erklärung liefert die Tatsache, dass das Metalloxid eine um den Faktor  $\sim 2,6$  erhöhte Stoffdichte besitzt. Folglich ist die Sinkgeschwindigkeit im Vergleich zu dem leichteren MePTCDI erhöht. Nach den beschriebenen Grundprinzipien der Trennung in Abschnitt 2.2 sind auch  $\text{TiO}_2$ -Partikel der kleineren Größenklassen mit einem großen kritischen Radius im Flüssigkeitsteich behaftet. Liegt die Größe in der Nähe des Wehrradius oder darüber, in Richtung der Drehachse, kommt es mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Abtrennung. Eine weitere Erklärung für den gezeigten Verlauf der Trenngradkurven ist, dass die Konzentration an Nanopartikeln in den unteren Größenklassen extrem gering ist. Als Konsequenz registriert die ASZ nur ein schwaches Extinktionssignal mit kleinerem Signal-Rausch-Verhältnis (SNR). Beim Eintreten dieses Falls ist auch eine verlässliche Berechnung des Trenngrads nach Gleichung 2.28 erschwert, da insbesondere die Unsicherheiten bezüglich  $q_{3,z}(d)$  groß sind. In Abbildung 4.2 und 4.3 äußert sich diese Tatsache durch eine erhöhte Standardabweichung der Mehrfachbestimmung bei kleinen Partikelgrößen.

Aufgrund der Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  fehlen Messwerte für die charakteristische Trennkorngröße  $d_{T,50}$ . Deshalb trägt Abbildung 4.5 den  $d_{T,70}$  über der Schleuderziffer auf. Der zu erwartende Trend ist dabei identisch zur Auftragung des  $d_{T,50}$ . Im direkten Vergleich der beiden Stoffsysteme zeigt sich, dass auch die zu erwartende Trennkorngröße bei diesem definierten Bezugspunkt für das schwerere Material hin zu kleineren Äquivalentdurchmessern verschoben ist. Die Ergebnisse beider Klassierungen bestätigen die zugrunde liegende Theorie, dass eine erhöhte Feststoffdichte über den betrachteten Partikelgrößenbereich zu einer effektiveren Trennung führt [120].



**Abbildung 4.4:** Gravimetrisch bestimmter Abscheidegrad der Klassierung von MePTCDI und  $\text{TiO}_2$  in Abhängigkeit der Schleuderziffer.



**Abbildung 4.5:** Mittels ASZ bestimmte Trennkorngröße  $d_{T,70}$  der Klassierung von MePTCDI und  $\text{TiO}_2$  in Abhängigkeit der Schleuderziffer.

Eine verfahrenstechnisch motivierte Erweiterung dieser Untersuchung stellt die Fraktionierung einer Mischsuspension aus schwerer und leichter Komponente dar. Seitens der Probenhandhabung ist hier im Vergleich zu Einstoffsystemen ein höheres Maß an Vorbereitung notwendig. Beide Einstoffsuspensionen besitzen ein moderat negatives Zetapotential von ca.  $-20$  mV, welches durch die Mikroelektrophorese-Apparatur *PEN KEM 501* der Fa. *Collotec* ermittelt wurde. Demnach ist eine Agglomeration der Einstoffproben und Mischungen bei Standzeiten von mehreren Stunden bis Tagen nicht auszuschließen. Als Lösungsansatz findet die in Abschnitt 3.1.2 beschriebene Stabilisierung mit NaHMP-Lösung Verwendung. Eine Beobachtung der UV/vis Spektren der Proben  $P'_0$ ,  $P''_0$  und  $P'''_0$  in Abbildung A.1 des Anhangs über einen Zeitraum von 21 Tagen zeigt, dass die Zugabe des Stabilisators ausreicht, um für die weiteren Versuche von einer stabilen Mischsuspension ausgehen zu können. Änderungen der PGV durch Reagglomerationsvorgänge beeinflussen demzufolge nicht den Ausgang eines Trennexperimentes. Schlussfolgernd ist eine vergleichbare Untersuchung der Mischung  $P'''_0$  bei identischen Drehzahlen möglich.

Mit bloßem Auge ist auch bei den Proben  $P'''_2$ ,  $P'''_3$  und  $P'''_4$  eine ausgeprägte Reduktion der Trübe zu beobachten. Zusätzlich behalten die Zentratproben nach ihrer Entnahme aus dem *Downstream* ihre rosa Färbung. Schlussfolgernd lässt sich festhalten, dass auch nach erfolgreicher Fraktionierung das Material MePTCDI in allen Zentratproben dispergiert vorliegt. Zeitgleich bestätigt die exemplarische Gegenüberstellung von Probe  $P'_4$  und  $P'''_4$  qualitativ, dass große Mengen des Metalloxids  $\text{TiO}_2$  aus der Mischung entfernt wurden. Eine exakte Bestimmung des globalen Abscheidegrads erfolgt auf Basis der totalen Feststoffkonzentration  $c_g$  aller Proben nach Abschnitt 3.2.3. Die Werte sind zur Übersicht in Tabelle 4.2 eingetragen. Verwendung finden die Daten bei der Erstellung und Erprobung definierter Regressionsmodelle, die auf Basis der UV/vis Extinktionsspektren eine Quantifizierung der Feststoffkonzentrationen ermöglichen sollen. Aufbau und Erprobung der

**Tabelle 4.2:** Übersicht der durch Differenzwägung bestimmten Feststoffkonzentrationen der Zentratproben.

Zentratproben	Feststoffkonzentration /mg ml <sup>-1</sup>			
	$C = 7740$	$C = 14.907$	$C = 24.405$	$C = 38.067$
P' (MePTCDI)	0,0350 ± 0,0027	0,0311 ± 0,0012	0,0266 ± 0,0017	0,0198 ± 0,0033
P'' (TiO <sub>2</sub> )	0,181 ± 0,005	0,108 ± 0,003	0,073 ± 0,006	0,049 ± 0,004
P''' (Mischung)	-	0,237 ± 0,010	0,182 ± 0,014	0,125 ± 0,003

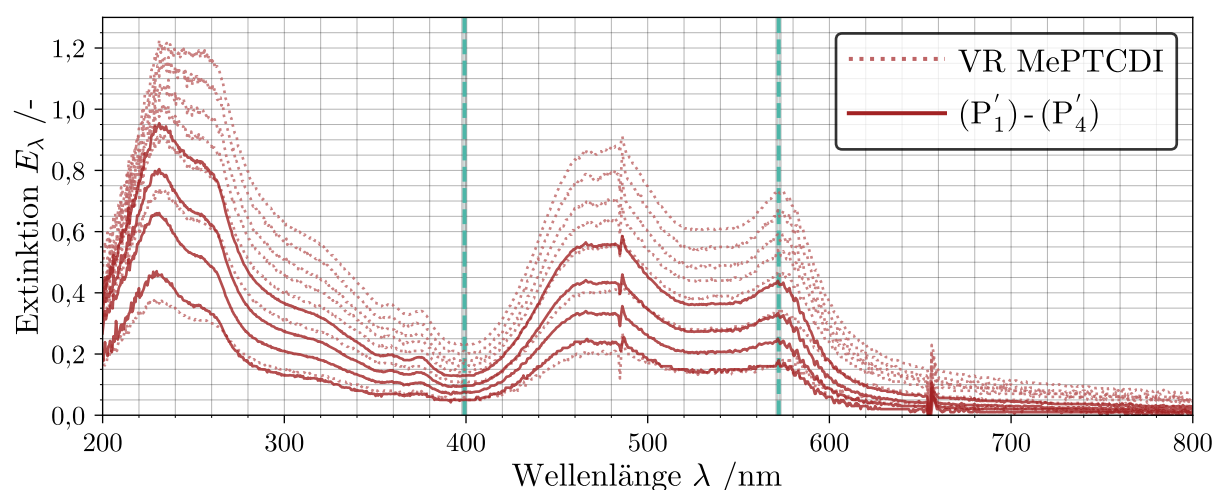
optischen Evaluationsmethode ist im folgenden Kapitel für den Fall der Klassierung und Fraktionierung beschrieben.

## 4.2 Optische Ermittlung der Feststoffkonzentration

### 4.2.1 Messung und Diskussion der Kalibrierdaten

Für die offline Analyse der UV/vis Spektren kommt das in Abschnitt 3.1.3 vorgestellte Spektrometer und eine speziell angefertigte Halterung zum Einsatz. Letztere erlaubt das Einspannen von Quarzglasküvetten mit verschiedenen optischen Weglängen. Die Lichtquelle bestrahlt die Probe über zwei Kollimatorlinsen, mit denen die Lichtleiter verschraubt sind. Wie auch bei der in späteren Studien verwendeten Durchflusszelle, handelt es sich um spezielle Linsen, welche das Licht parallelisieren, sammeln und auch kleinere Wellenlängen ohne ausgeprägten Intensitätsverlust passieren lassen. Eine Küvette der Fa. *Hellma GmbH & Co. KG* mit einer optischen Weglänge von  $h = 2$  mm dient als Messgefäß für die zu analysierenden Proben. Die gesammelten Extinktionsdaten des Einstoffsystems MePTCDI sind in Abbildung 4.6 für jede Probe über der Wellenlänge  $\lambda$  aufgetragen. Ein Spektrum besteht dabei aus insgesamt 2048 Datenpunkten, von denen 1339 im UV/vis Wellenlängenbereich von  $200 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$  liegen. Durchgezogene Linien repräsentieren die Spektren der entnommenen Proben aus dem Klassiersuch, die gepunkteten Linien resultieren aus einer Verdünnungsreihe (VR) der Probe P'<sub>0</sub>. Die Erstellung der VR findet im Labor mittels definierter Zugabe von VE-Wasser in eine Reihe von Schnappdeckelgläsern statt. Alle gemessenen Kurven deuten auf systematische und stoffspezifische Merkmale hin. Im niedrigen Wellenlängenbereich zeigt sich ein ausgeprägtes Maximum der Extinktion. Die gängige Definition als charakteristischer Peak ist hier allerdings nur mit Bedacht auszusprechen. Grund hierfür ist, dass das Quarzglas die Wellenlängen des UV-Bereichs unter 220 nm immer stärker abschwächt, was zu einem verminderten Signal

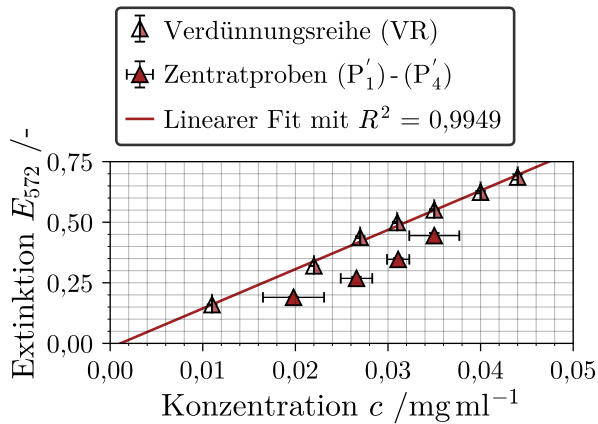
führt. Es bleibt anzunehmen, dass der verwendete Messaufbau diese Extremstellen für alle Proben begründet und folglich deren Wellenlängen nicht als charakteristisch anzusehen sind. Das Licht interagiert hingegen im visuellen Bereich auf eine für MePTCDI charakteristische Art und Weise mit der Suspension. Vergleichbare Ergebnisse und eine ausführliche Erklärung der zugrundeliegenden Mechanismen sind in [121] zu finden. Ein lokales Minimum bei 400 nm und zwei lokale Maxima der Extinktion bei 475 nm und 575 nm sind für alle Proben erkennbar.



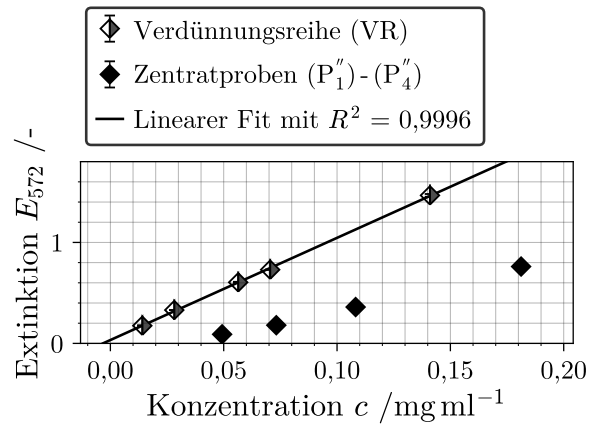
**Abbildung 4.6:** UV/vis Spektren der MePTCDI Verdünnungsreihe (VR) und der vier Zentratproben. Vertikale Linien markieren die von der Multiplen Linearen Regression (MLR) einbezogenen Wellenlängen.

Ein direkter Vergleich von VR und Zentratproben zeigt, dass sich die Form der Spektren vor und nach der Klassierung unterscheiden. Diese Beobachtung ist insbesondere für Wellenlängen  $> 600$  nm gültig, da hier die Extinktion schneller auf einen sehr geringen Wert abfällt. Eine Erklärung liefert Gleichung 2.32, die den Extinktionskoeffizienten an verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration und der Partikelgrößen des Kollektivs definiert. Die ermittelten Trenngrade in Abbildung 4.2 bestätigen, dass nach der Klassierung die groben Partikelklassen effektiver entfernt werden und demzufolge die Extinktion der größeren Wellenlängen abgeschwächt ist. Der absolute Betrag dieses Effekts ist allerdings von materialspezifischen Parametern, wie dem Brechungsindex, abhängig und damit schwer zu quantifizieren.

In Abbildung 4.7 sind die Konzentrationen von VR und Zentratproben über die Extinktion  $E_{572}$  zu sehen. Nach den in Kapitel 2.4 beschriebenen Grundlagen entspricht der lineare Verlauf der Theorie des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes, da sich die Extinktion proportional zu Feststoffkonzentration erhöht. Ein Least-Squares-Fit der VR mit einem hohen Bestimmtheitsmaß  $R^2$  bestätigt den linearen Zusammenhang eindeutig. Auch bei der detaillierteren Betrachtung dieser Wellenlänge ist festzuhalten, dass die Extinktionswerte der Zentratproben bei vergleichbarer Feststoffkonzentration unterhalb der VR liegen.

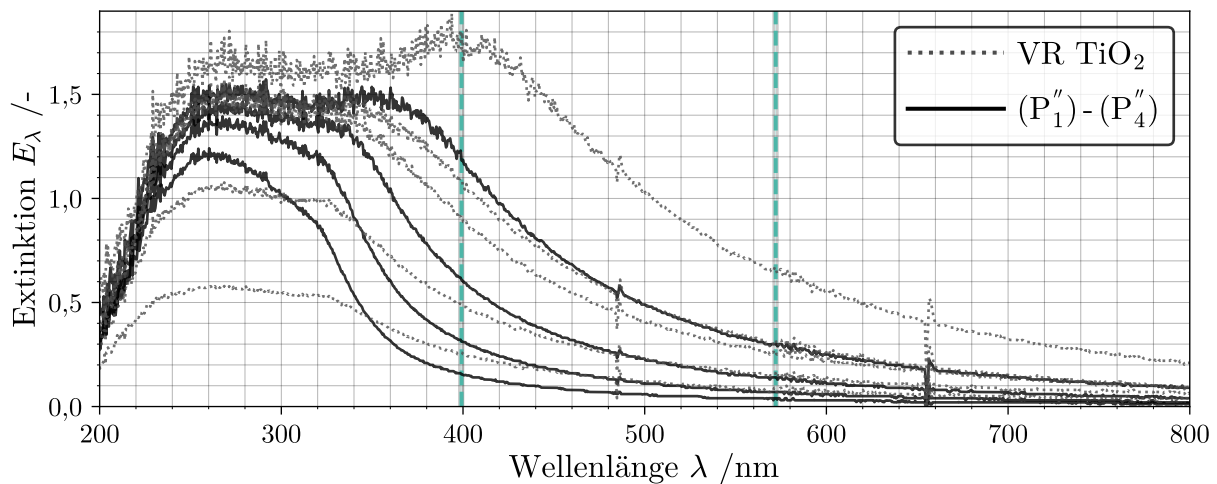


**Abbildung 4.7:** Extinktionswerte bei  $\lambda = 572$  nm der MePTCDI Verdünnungsreihe (VR) und der vier Zentratproben über der gravimetrisch bestimmten Konzentration. Die durchgezogene Linie markiert einen linearen Fit auf Basis der VR.



**Abbildung 4.8:** Extinktionswerte bei  $\lambda = 572$  nm der  $\text{TiO}_2$  Verdünnungsreihe (VR) und der vier Zentratproben über der gravimetrisch bestimmten Konzentration. Die durchgezogene Linie markiert einen linearen Fit auf Basis der VR.

Eine identische Auftragung der Daten für  $\text{TiO}_2$  in den Abbildungen 4.9 und 4.8 zeigt den selben Trend in größerem Ausmaß. Die Flächen unter den Spektren der VR sind größer und die Extinktion ist bei höheren Wellenlängen ebenfalls größer. Im Vergleich dazu sind die Flächen unter den Spektren der Überlaufproben kleiner und die Extinktion nimmt bei energieärmerem Licht, d.h. bei höheren Wellenlängen, schneller ab. Auch diese Effekte sind mit den theoretischen Zusammenhängen aus Kapitel 2.4 zu begründen. Ein hoher Wert für den Brechungsindex der  $\text{TiO}_2$ -Partikel ist vermutlich der Grund für die signifikanten Veränderungen im Spektralverlauf.



**Abbildung 4.9:** UV/vis Spektren der  $\text{TiO}_2$  Verdünnungsreihe (VR) und der vier Zentratproben. Vertikale Linien markieren die von der Multiplen Linearen Regression (MLR) einbezogenen Wellenlängen.

Die Beobachtungen zur Größenabhängigkeit sind plausibel und werden beispielsweise von Untersuchungen zur Trübungsmessung an partikelbeladenen Strömungen gestützt [122]. Auch das Forschungsfeld der analytischen Ultrazentrifugation beweist den entscheidenden Einfluss der PGV auf multi-wellenlängen Extinktionsmessungen [123]. Die gesammelten Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen sind für die Regressionsanalyse von entscheidender Bedeutung und werden bei den nachfolgenden Diskussionen über die Qualität der Vorhersagegenauigkeit wieder aufgegriffen.

## 4.2.2 Regressionsanalyse der Klassierung

Nach Kapitel 3.2.3 benötigt die Methode der MLR einen geeigneten Kalibrierdatensatz, der aus Messdaten und Zielgrößen besteht. Erstere sind hier die Spektren der Proben aus den beiden Klassierungen (Abbildung 4.1) die gravimetrisch jeweils einer bekannten Konzentration zugeordnet sind. Die rechnergestützte Vorhersage unbekannter Zielgrößen auf Basis neuer UV/vis Spektren läuft über die *numpy* [124] und *scikit-learn* [125] Bibliotheken in der Programmiersprache Python ab. Ein übergeordnetes Skript automatisiert Dateneinlesevorgänge, die Kennzeichnung der Spektren mit deren Zielgrößen und die mathematischen Rechenoperationen, wie beispielsweise die Matrixmultiplikation. In der Programmsyntax ist eine schnelle Anpassung der Menge an Regressionskoeffizienten möglich was die Anzahl der verwendeten Extinktionswerte auf nur wenige Wellenlängen reduzieren kann. Nach Prüfung der Dimensionen aller verwendeten Matrizen folgt die Lösung von Gleichung 3.10 auf Basis manuell gewählter Kalibrierproben. Anschließend ermöglichen neue Extinktionsdaten eine Approximation der zugehörigen Konzentration. Die gewählte Programmierschnittstelle erleichtert die Definition unterschiedlicher Regressionsmodelle in einer einzigen Routine. Im Hinblick auf die Vorhersage der Feststoffkonzentration nach erfolgreicher Klassierung von MePTCDI und TiO<sub>2</sub> in der MGZ werden pro Material zwei Regressionmodelle definiert und erprobt.

### Kalibrierung auf Basis einer Verdünnungsreihe

Das erste Modell für MePTCDI trägt die Bezeichnung  $R'_{VR}$  und basiert auf den Kalibrierdaten der Verdünnungsreihe. Jedem Eintrag des Zielgrößenvektors  $c_{o,VR} \in \mathbb{R}^{o \times 1}$  sind Extinktionswerte an  $j = 4$  Wellenlängen zugeordnet, wodurch sich die Daten der Matrix  $E_{VR} \in \mathbb{R}^{o \times 5}$  ergeben. Ausgewählt wurden die Wellenlängen  $\lambda = \{399, 400, 572, 573\}$ , deren Positionen auf der Abszisse in Abbildungen 4.6 und 4.9 durch vertikale Strichpunktlinien hervorgehoben sind. Der Grund für diese Auswahl wird im nächsten Abschnitt genannt. Für die Berechnung der univariaten Regressionskoeffizienten  $\beta_{VR}^{5 \times 1}$  nach Gleichung 3.10 sind dadurch alle Voraussetzungen erfüllt. Die identische Strategie verfolgt auch Modell  $R''_{VR}$ , welches Extinktionswerte und bekannte Konzentrationen der TiO<sub>2</sub>-VR verwendet. Für beide Materialien und Modelle stellen die Extinktionsspektren der Zentratproben die

Werte der Matrix  $\hat{\mathbf{E}}_z \in \mathbb{R}^{4 \times 5}$ , welche analog zu Gleichung 3.11 über eine Matrixmultiplikation mit  $\beta_{\text{VR}} \in \mathbb{R}^{5 \times 1}$  die Approximation  $\hat{c}_z \in \mathbb{R}^{4 \times 1}$  der jeweiligen Feststoffkonzentration liefert. Abbildungen 4.10 und 4.11 visualisieren die Modellgüte für  $R'_{\text{VR}}$  und  $R''_{\text{VR}}$ . Die bekannten Konzentrationen  $c_z \in \mathbb{R}^{4 \times 1}$  aus Tabelle 4.2 stehen den berechneten Werten auf Basis der optischen Analyse gegenüber. Die schwarze Linie kennzeichnet die Winkelhalbierende. Je näher eine Datenpunktreihe an dieser Hilfsgeraden liegt, desto geringer ist die mittlere Abweichung (MPA) nach Gleichung 3.12 der ausgeführten MLR. Die Ergebnisse zeigen, dass beide Regressionsmodelle die Feststoffkonzentration der Zentratproben mit großem Fehler unterschätzen. Wie bereits beschrieben deuten die Abbildungen 4.6-4.8 darauf hin, dass sich die Form der Spektren mit der Anpassung der PGV verändert. Das führt nach Gleichung 2.32 zu einer Veränderung des Extinktionskoeffizienten. Mit anderen Worten ändert sich durch die Separation der funktionale Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration in Abhängigkeit der betrachteten Wellenlänge. Eine Verdünnung des Feeds vereinfacht das Regressionsmodell und legt die PGV als konstant fest. Schlussfolgernd sind die Kalibrierdaten  $\mathbf{E}_{\text{VR}} \in \mathbb{R}^{5 \times 5}$  und die Regressionskoeffizienten  $\beta_{\text{VR}}^{5 \times 1}$  der Modelle  $R'_{\text{VR}}$  und  $R''_{\text{VR}}$  nicht verwendbar, um die Zentrat-Konzentration nach erfolgreicher Trennung mit geringem Fehler zu quantifizieren.

Die grundlegende Strategie ist aber nicht direkt zu verwerfen, da die Änderung des Spektrums von den optischen Eigenschaften des Systems an individuellen Wellenlänge abhängt. Damit ist gemeint, dass es in anderen Anwendungsfällen Wellenlängen geben kann, an denen die Extinktion besonders auf die Änderung der Feststoffkonzentration reagiert, eine Veränderung der PGV jedoch nur einen geringfügigen Einfluss auf sie nimmt. Darüber hinaus können auch Prozessdaten als Kalibrierdaten fungieren, wodurch die Anpassung der PGV indirekt mit in das Modell einfließt. Letzteres wird im nächsten Abschnitt genauer beschrieben.

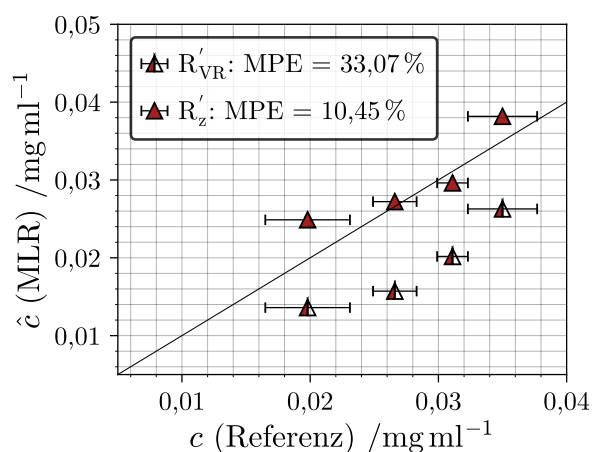
### Kalibrierung mittels Prozessdaten

Die bisherigen Zwischenergebnisse werfen die Frage auf, ob der Zusammenhang zwischen Extinktion und Feststoffkonzentration bei Veränderungen der PGV über die MLR modellierbar ist. Das würde bedeuten, dass trotz angepasster Extinktionskoeffizienten nur geringfügige Abweichungen zwischen einer Vorhersage und der gravimetrischen Referenz beobachtbar sind.

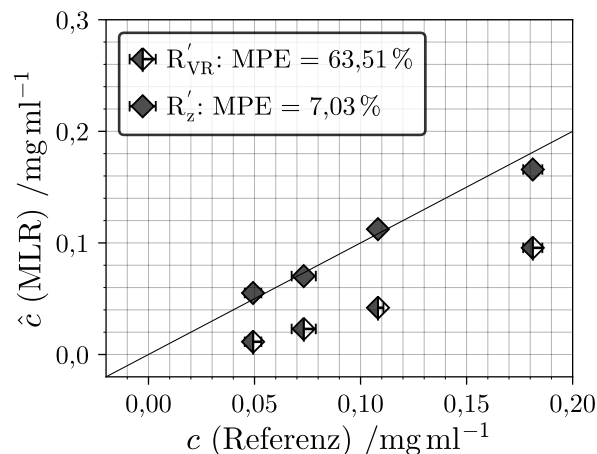
Zur Untersuchung dieser These wird die Kalibrierung mit Prozessdaten wiederholt und so ein unabhängiges Regressionsmodell erstellt. Aufgrund der begrenzten Anzahl an verfügbaren Prozessdaten wird folgende Validierungsstrategie verwendet: Extinktionsdaten von jeweils drei Überlaufspektren der Zentratproben  $P'_{1-4}$  und  $P''_{1-4}$  füllen die Matrix  $\mathbf{E}_z \in \mathbb{R}^{3 \times 5}$  und deren bekannte Konzentrationen den Vektor  $c_z \in \mathbb{R}^{3 \times 1}$ . Die MLR ermittelt anschließend  $\beta_z \in \mathbb{R}^{5 \times 1}$  wodurch sich die Modelle  $R'_z$  und  $R''_z$  ergeben. Das Spektrum der



letzten Probe ergibt den Vektor  $\hat{E}_z^{1 \times 5}$ . Nach Gleichung 3.11 berechnen die Modelle eine Schätzung für die Konzentration der ausgelassenen Zentratprobe. Die Python-Routine wiederholt das für jede der vier Spektren, weshalb die Validierungsmethode den Namen Leave-One-Out (LOO) trägt.



**Abbildung 4.10:** Vergleich der mittels Gravimetrie und MLR bestimmten Feststoffkonzentrationen für das Stoffsystem MePTCDI. Die durchgezogene Linie stellt die Winkelhalbierende dar.



**Abbildung 4.11:** Vergleich der mittels Gravimetrie und MLR bestimmten Feststoffkonzentrationen für das Stoffsystem  $\text{TiO}_2$ . Die durchgezogene Linie stellt die Winkelhalbierende dar.

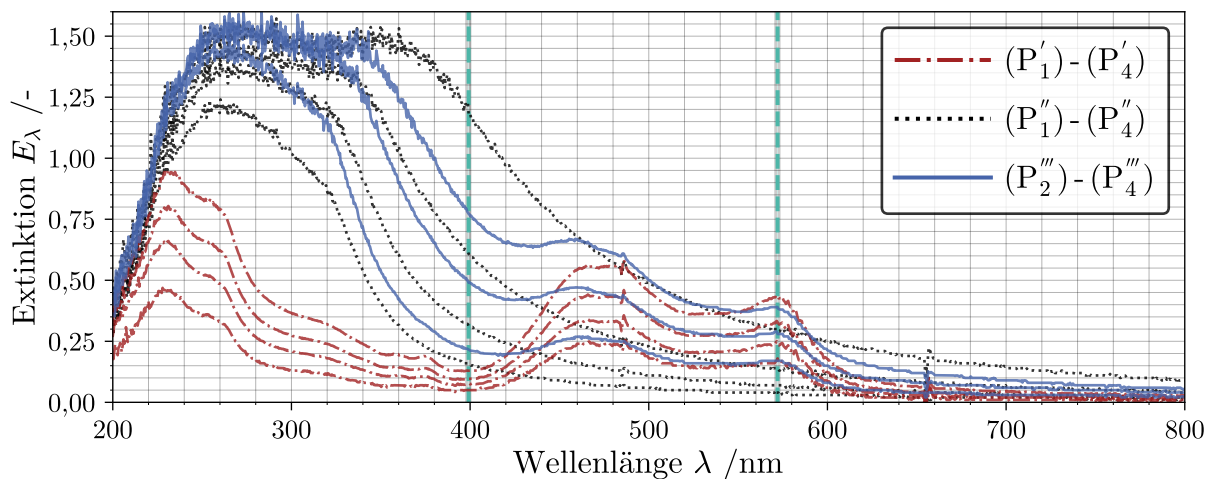
Das Resultat ist ebenfalls in den Abbildungen 4.10 und 4.11 zu sehen. Die MPA für MePTCDI und  $\text{TiO}_2$  sinkt deutlich, was für eine erhöhte Eignung der Modelle zur Vorhersage einer unbekanntem Zentrat-Konzentration innerhalb des gewählten Parameterraumes spricht. Die größten Abweichungen ergeben sich bei den Schleuderskizzen 7740 und 38.067. Eine Erklärung hierfür ist, dass die assoziierten Extinktionswerte dieser Zentratproben am Rand des Kalibrierdatensatzes liegen. Lineare Modelle tendieren dazu, in der Mitte ihres Datenbereichs die genauesten Vorhersagen zu liefern. Die korrekte Vorhersage von Konzentrationsdaten außerhalb dieses Wertebereichs, genannt Extrapolation, ist nur erschwert möglich, da dem Regressionsmodell Informationen fehlen, die nur durch eine Erweiterung des Kalibrierdatensatzes adressierbar sind. Nichtsdestotrotz bestätigen die Modelle  $R'_z$  und  $R''_z$ , dass auch bei technischen Suspensionen eine univariate Vorhersage der Feststoffkonzentration nach einer Klassierung möglich ist.

### 4.2.3 Regressionsanalyse der Fraktionierung

Die eindimensionale Betrachtung und univariate Regressionsanalyse dienen als Grundlage für die Erprobung der multivariaten MLR. Die Zielgrößen sind nun die Konzentrationen an MePTCDI und  $\text{TiO}_2$  in den Proben  $P_2'''$ ,  $P_3'''$  und  $P_4'''$ . Die Spektren der drei Suspensionen sind in Abbildung 4.12 als volle Linien dargestellt. Gleichung 2.33 beschreibt die

Additivität oder auch Superposition der Spektren über die Erhöhung des Extinktionskoeffizienten der Mischung. Um diesen theoretischen Hintergrund zu beleuchten, sind auch die Spektren der Proben aus den Klassierexperimenten in der Abbildung eingezeichnet. Wie auch nach farblicher Bewertung der Zentratproben (vgl. Abbildung 4.1) ist zu erkennen, dass das Rotpigment auch nach der Fraktionierung bei allen drei Schleuderziffern noch in der Suspension vorliegt. Ein messbarer Nachweis ist mit den charakteristischen Peaks im visuellen Spektralbereich möglich, die nicht durch den geringen Beitrag der  $\text{TiO}_2$ -Partikel zur Gesamtextinktion überdeckt werden. Auch im UV-Bereich addieren sich die Spektren, was zu hohen Extinktionen und zum Rauschen des Signals führt. Sowohl Untersuchungen in anderen Arbeiten [126] als auch die Grundlagenliteratur [95] bewerten eine spektrale Überlappung als Herausforderung im Sinne der quantitativen Analytik. Die in Gleichung 2.33 beschriebene Superposition der Extinktion ist nicht für jede Mischsuspension gültig, da Partikeleigenschaften je nach Stoffsystem oft schwer zu modellierende Effekte mit sich bringen. Große Differenzen der stofflichen Extinktionskoeffizienten können beispielsweise dafür sorgen, dass eine Komponente, die nur ein geringes optisches Signal erzeugt, komplett vom Spektrum eines ähnlich konzentrierten Stoffes überschattet wird. Von Kollinearitäten ist dann die Rede, wenn Extinktionskoeffizienten ähnliche Werte besitzen und deshalb Änderungen in der Extinktion nicht eindeutig einer einzelnen Komponente zugeordnet werden kann. All das sind mögliche Gründe für eine ungenaue Vorhersage der Konzentration als Zielgröße einer Regressionsanalyse. Wie die vorliegende Arbeit diesen Schwierigkeiten bei der Erstellung des Modells  $R_z'''$  entgegenwirkt, ist im Folgenden näher beschrieben.

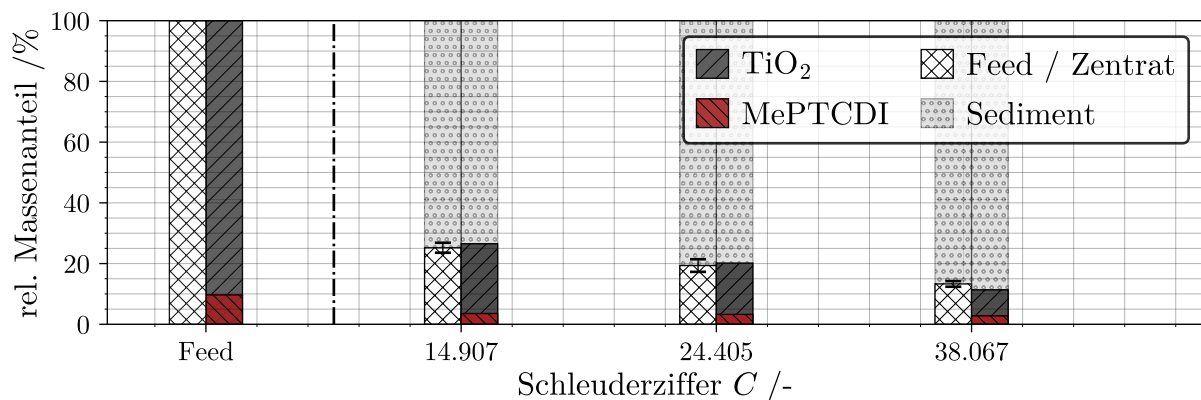
In allen gezeigten Modellen dieser Studie finden die Extinktionswerte der Wellenlängen 399, 400, 572 und 573 Verwendung. Bei genauer Betrachtung der Spektren in Abbildung 4.12 wird deutlich, dass diese Kombination die geringstmögliche spektrale Überlappung im Mischspektrum ergibt. Folglich ist der charakteristische MePTCDI Peak bei  $\lambda \approx 572$  nm noch zu erkennen und das lokale Minimum bei  $\lambda \approx 400$  nm steigert gleichzeitig den Informationsgehalt des  $\text{TiO}_2$ , wodurch die Kollinearität reduziert werden soll. Mit den gewonnenen Erfahrungswerten des vorhergehenden Kapitels 4.2.2 kommen für die Zusammenstellung der Kalibrierdaten die acht Zentratproben der 1D Klassierexperimente zum Einsatz. Die Prozessdaten befüllen in diesem Fall die Extinktionsmatrix  $\mathbf{E}_z \in \mathbb{R}^{8 \times 5}$ . Die Konzentrationsdaten aus Tabelle 4.2 sind in der zugehörige Konzentrationsmatrix  $\mathbf{c}_z \in \mathbb{R}^{8 \times 2}$  gespeichert. Da es sich um eine multivariate MLR handelt, ist der Zielgrößenvektor zweidimensional, wodurch nach Lösen der Gleichung 3.10 eine Matrix  $\boldsymbol{\beta} \in \mathbb{R}^{5 \times 2}$  resultiert. Mit dieser Datenkonstellation ist die Routine in der Lage, aus den gewählten Extinktionswerten der Mischspektren  $\hat{\mathbf{E}}_z \in \mathbb{R}^{3 \times 5}$  die relativen Konzentrationen  $\hat{\mathbf{c}}_z \in \mathbb{R}^{3 \times 2}$  der beiden Materialien zu berechnen.



**Abbildung 4.12:** UV/vis Spektren aller entnommenen Zentratproben (Klassierung und Fraktionierung). Vertikale Linien markieren die von der Multiplen Linearen Regression (MLR) einbezogenen Wellenlängen.

Zuletzt gilt es zu bewerten, ob die nicht invasive Analytik auch im Falle der Fraktionierung vertrauenswürdige Ergebnisse liefert. Im Rahmen dieser Studie steht lediglich die totale Feststoffmasse (TFM) als Vergleichsgröße zu Verfügung. Die Zahlenwerte der gravimetrischen Analyse aus Tabelle 4.2 sind zu Vergleichszwecken im Balkendiagramm 4.13 als Massenanteil der Suspension über der Schleuderziffer aufgetragen. Ein Balken repräsentiert dabei die Zusammensetzung vor und nach der Trennung und ist demnach wie ein Kuchendiagramm zu lesen. Analog zu den Ergebnissen der Klassierung sinkt die globale Feststoffmasse im Zentrat mit steigender Schleuderziffer. Die Zusammensetzung des Feeds ist nach wie vor bekannt, wodurch auch der relative Anteil an Rot- und Weißpigment mit einem weiteren Balken darstellbar ist. Die Ausgabe der multivariaten MLR ermöglicht eine Auftragung der relativen Massenanteile für alle Zentratproben. Die Betrachtung der Extinktionskurven zeigt, dass der größte Teil des Massenstroms in das Sediment aus  $\text{TiO}_2$ -Partikeln besteht. Das ist plausibel, da bereits die Diskussion von Abbildung 4.4 einen höheren Abscheidegrad des schwereren Materials bestätigte.

Die Auswertung der Extinktionssignale bei  $\lambda \approx 572 \text{ nm}$  weisen zusätzlich den Stoff MePTCDI mit nur leicht verminderter Konzentration in allen drei Proben nach, was für eine ineffizientere Separation der roten Nanopartikel spricht. Ein Vergleich mit der gravimetrischen Referenzmessung zeigt, dass die Summe der vorhergesagten Massenanteile mit der gravimetrischen Referenzmessung übereinstimmt. Eine exakte Güte der Quantifizierung ist jedoch ohne eine selektive Referenzmessung bezüglich  $\text{TiO}_2$  und MePTCDI nicht möglich. Bei weiterführenden Untersuchungen zur Dichtefraktionierung in Kapitel 5.3 kommt daher die selektive Methode der ICP-OES Analyse zum Einsatz.



**Abbildung 4.13:** Gravimetrisch bestimmte Massenanteile der totalen Feststoffmasse (TFM) und stoffspezifische Anteile (MLR) für jedes dispergierte Material, aufgetragen über der jeweiligen Schleuderziffer des Trennprozesses. Die Balken visualisieren die Zusammensetzung der Proben und sind wie ein Kuchen-  
diagramm zu lesen.

### 4.3 Fazit: UV/vis als offline Analytik

Die in Kapitel 4 vorgestellten Erkenntnisse zeigen, dass sowohl die Partikelgröße als auch die Stoffdichte entscheidende Trennmerkmale darstellen. Die Eigenschaftskombination gibt eine Sinkgeschwindigkeit vor, welche die radiale Bewegung der Partikel im Flüssigkeitsteich des Zentrifugenrotors maßgeblich beeinflusst. Zusätzlich liefern die Ergebnisse weitere Daten, die eine ergänzende Charakterisierung der NP-Fraktionierung des magnetgelagerten Zentrifugen-Prototyps ermöglichen.

Die zentrale Fragestellung der Studie ist, ob die UV/vis Spektroskopie als Weiterentwicklung in das Grundkonzept der Separationsüberwachung integrierbar ist. Ergebnisse aus Kapitel 4.2.2 bestätigen, dass eine multi-wellenlängen Extinktionsmessung der Feinfraktion alle nötigen Informationen zur Approximation des Abscheidegrads beinhaltet. Die Umsetzung erfolgt datengetrieben, über die Bildung eines univariaten Regressionsmodells. Es zeigt sich, dass eine Veränderung der PGV während des Trennprozesses (Klassierung) auch die optischen Eigenschaften der Suspension in entscheidendem Maße beeinflussen können. Die Kalibrierung der Regressionsanalyse auf Basis historischer Prozessdaten liefert eine mögliche Lösung dieser Problemstellung.

Ein entscheidender Vorteil, welcher die UV/vis Spektroskopie von herkömmlichen optischen Analysen abhebt, zeigt sich in der qualitativen Analyse der Zentratzusammensetzung einer Mischsuspension. Ergebnisse des Kapitels 4.2.3 bestätigen die Anwendbarkeit multivariater Regressionsmodelle im Rahmen der Dichtefraktionierung des Zweistoffsystems [MePTCDI, TiO<sub>2</sub>]. Ein Vergleich mit gravimetrisch bestimmten Referenzanalysen liefert plausible Werte für die qualitativen Zusammensetzungen der Proben. Dadurch ist der Beweis erbracht, dass sich die UV/vis Spektroskopie als neue Messmethode zur Eva-

luation der Trenneffizienz von Röhrenzentrifugen umsetzen lässt. Zu Beachten ist jedoch, dass nicht gewünschte Effekte wie die spektrale Überlappung und Kollinearität mit steigender Anzahl an Komponenten häufiger auftreten. Schlussendlich erfordern neue Mischsuspensionen daher auch eine angepasste Konzeptionierung der gesamten Analytik, deren Anwendbarkeit durch die Anzahl der Stoffsysteme limitiert ist.

# Kapitel 5

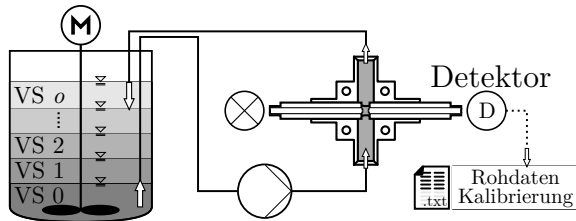
## Entwicklung eines Soft-Sensors zur Überwachung der Separation

Dieses Kapitel beschreibt die Entwicklung und Erprobung einer Echtzeit-Quantifizierung der Feststoffkonzentration und Materialzusammensetzung verschiedener Nanosuspensionen. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Soft-Sensor entwickelt, der die Feinfraktion nach der Separation in einer Röhrenzentrifuge analysiert. Diese Art der Messtechnik stellt eine Verbindung aus einem Sensor und einer Software dar, die eine schwer messbare Größe, wie die Feststoffkonzentration, aus einer leicht messbaren Größe, wie der Extinktion, ableitet. Abbildung 3.4 zeigt die Position der Sensors im Gesamtprozess der Fraktionierung. Zu Beginn dieses Kapitels werden die Funktionen der Hardware und deren Handhabung beschrieben. Anschließend erklärt ein weiterer Abschnitt den logischen Aufbau eines Modells der MLR, welches in einer automatisierten Routine eingebettet ist. Zuletzt folgen wichtige Praxistests der Neuentwicklung, welche die Langzeitstabilität des Messsignals, die Vorhersagegenauigkeit bei einer Dichtefraktionierung (vgl. Kapitel 4.2) und Lösungsstrategien für hochkonzentrierte Systeme adressieren. Die Beschreibung der Funktionsweise des Soft-Sensors in Kapitel 5.1 und dessen Erprobung bei der Überwachung einer Dichtefraktionierung in Kapitel 5.3 sind in [127] veröffentlicht.

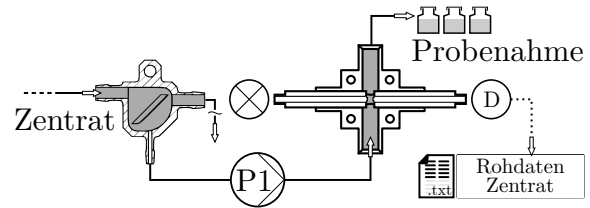
### 5.1 Aufbau, Kalibrierung und Modellstruktur

In Abbildung 3.4 ist die Position des Soft-Sensors im *Downstream* der Röhrenzentrifuge zu sehen. Eine schematische Darstellung der verwendeten Durchflusszelle (Sensoraufbau *OM*) ist in Abbildung 5.2 abgebildet, welche die Hardware während der Analyse eines Zentratstroms zeigt. Wie bereits in Kapitel 3.1.3 beschrieben, separiert ein vorgeschalteter Blasenabscheider Luft aus der zu analysierenden Suspension. Die Kollimatorlinsen sind so eingestellt, dass sich eine optische Weglänge von  $h = 1$  mm ergibt. Direkt nach der

UV/vis Analyse ist zu festgelegten Prozesszeiten eine Probenahme möglich. Der Aufbau *BK* in Abbildung 5.1 stellt eine alternative Konfiguration dar, die zur zeiteffizienteren Aufzeichnung von Kalibrierdaten Verwendung findet. Die Strategie involviert eine kontinuierliche Homogenisierung und Förderung einer vorgelegten Suspension mit definierter Konzentration. Zu festgelegten Zeitpunkten erfolgt stufenweise eine definierte Verdünnung der Probe unter Zugabe von VE-Wasser oder weiterer Suspension. Nachträglich ordnet eine Python-Routine die gemessenen Spektren den jeweiligen Konzentrationen zu.

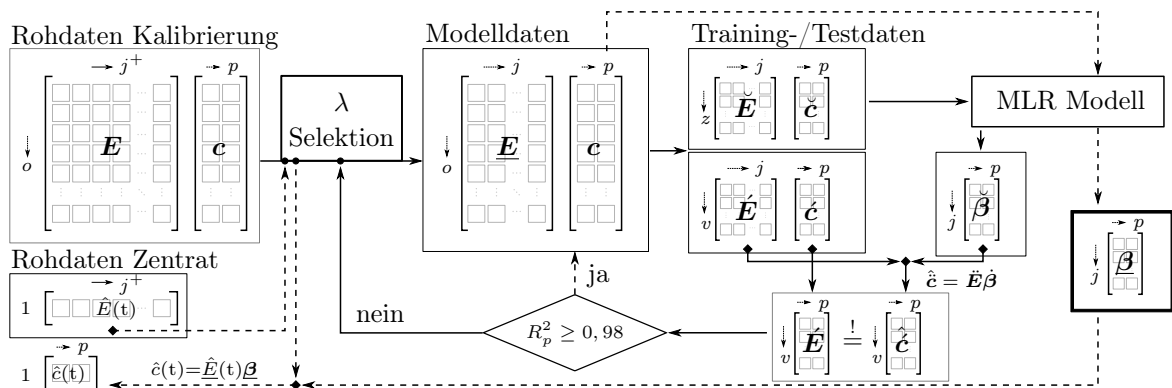


**Abbildung 5.1:** Schema des Sensoraufbaus mit der Bezeichnung *BK* zur zeiteffizienten Aufzeichnung von Kalibrierdaten. In der Mitte ist eine detaillierte Zeichnung der UV/vis Durchflusszelle abgebildet.



**Abbildung 5.2:** Schema des Sensoraufbaus mit der Bezeichnung *OM* zur online Analyse des Zentratstroms. Im linken Teil ist eine Schnittdarstellung des Blasenabscheiders zu sehen.

Sowohl der logische Software-Aufbau als auch die erhaltene Datenstruktur der Rohdaten  $\mathbf{E}$  ist in Abbildung 5.3 visualisiert. Dabei gilt eine festgelegte Konvention an Laufvariablen und eine vorgeschaltete Methode (hier „ $\lambda$ -Selektion“) reduziert die Anzahl der betrachteten Wellenlängen, sodass eine verkleinerte Matrix  $\underline{\mathbf{E}}$  entsteht. Unterschiede zu vorherigen Versionen der Routine zeigen sich in der Art und Weise, wie die Kalibrierdaten im Vorfeld statistisch analysiert werden. So führt das neue System konkret eine Berechnung der univariaten Transinformation (TI) aus. Dieser numerische Wert quantifiziert die Stärke des Zusammenhangs individueller Extinktionen  $E_{j,o} \in \mathbb{R}^{\times 1}$  an einer Wellenlänge mit dem zugehörigen Konzentrationsvektor  $c_{p,o} \in \mathbb{R}^{o \times p}$  der Komponente  $p$ .



**Abbildung 5.3:** Logischer Aufbau und Datenvernetzung des Soft-Sensors bei der Kalibrierung, Diagnostik und Anwendung einer Regression auf neue online Prozessdaten.

Der Algorithmus verwendet dabei eine *nearest-neighbor*-Methode, deren Theorie hier [128] genauer beschrieben ist. Aufgetragen über der Wellenlänge  $\lambda$ , bietet die TI eine zusätzliche Entscheidungsgrundlage, auf deren Basis ein manueller Ausschluss einiger Wellenlängen möglich ist.

Eine Erweiterung der verwendeten Auswerterroutine erlaubt neben dieser Strategie auch eine komplett computergestützte Exklusion, die in der *scikit-learn* Bibliothek als rekursive Eigenschaftseliminierung (RFE) implementiert ist. Speziell führt die RFE eine so genannte Hauptkomponentenanalyse durch. Die Strategie ermittelt innerhalb des Kalibrierdatensatzes  $\mathbf{E}$  die Wellenlängen  $j$ , mit denen die Varianz in den Daten am besten durch eine lineare Beziehung erklärt werden kann. Möchte ein Anwender also bei fünf Wellenlängen auswerten, wird die  $\mathbf{E}$ -Matrix so reduziert, dass die gewählten Wellenlängen Änderungen der Extinktion innerhalb des Interpolationsbereichs robust darstellen. In der Theorie vermindert dieses Verfahren die Auswirkungen der Kollinearität auf den Ausgang der Regressionsanalyse durch den intelligenten Ausschluss nicht zielführender Wellenlängen. [96]

Ein weiteres ergänzendes Modul zu der in Kapitel 4.2 erprobten Auswerterroutine stellt eine systematische und automatisierbare Gütebestimmung der Kalibrierung über eine Kreuzvalidierung dar. Der optionale Vorgang teilt die  $\mathbf{E}$ -Matrix zunächst in einen Trainings- und Testdatensatz auf. Anschließend werden mit den Trainingsdaten nach Gleichung 3.10 die Regressionskoeffizienten  $\hat{\beta}$  berechnet, welche dann wiederum eine Vorhersage der Konzentrationen des bekannten Testdatensatzes ermöglichen. Ein hohes Bestimmtheitsmaß  $R_p^2$  für jedes der  $p$  Materialien bestätigt, dass sich der Modelldatensatz für technische Anwendungen eignet. Ein weiterer Vorteil des Tests ist, dass zufällige oder systematische Fehler bei der Messung von  $\mathbf{E}$  frühzeitig erkennbar sind. Die gewählten Kalibrierdaten  $\mathbf{E}$  ergeben nach globaler Anwendung der MLR die Regressionskoeffizienten-Matrix  $\underline{\beta}$ , welche in der online Analytik zum Einsatz kommt. Abbildung 5.3 visualisiert diesen Hauptpfad der Datenverarbeitung durch eine gestrichelte Linie.

Die hardwareseitige UV/vis Analyse des Zentrats erfolgt mit einer Abtastrate von 2,5 Hz, wodurch eine zeitlich hochaufgelöste Überwachung des Trennexperimentes möglich ist. Das Spektrometer verarbeitet ein Spektrum  $\hat{E}(t)$  pro Zeiteinheit, welches von der Auswerterroutine in Echtzeit eingelesen wird. Nach erneuter  $\lambda$ -Selektion und Multiplikation mit  $\underline{\beta}$  errechnet die Syntax eine Approximation der Feststoffkonzentrationen aller dispergierten Stoffe. Die Vorhersage ist je nach Dimensionalität des Trennexperimentes ein skalarer Wert (Klassierung) oder ein 2D Vektor im Falle einer Dichtefraktionierung mit  $p = 2$  dispergierten Stoffen.



## 5.2 Inbetriebnahme

Dieses Kapitel stellt die Inbetriebnahme des Soft-Sensors nach Installation im *Downstream* der MGZ vor. Im Rahmen einiger Klassierversuche des Stoffsystems PMMA sind dabei das Zusammenspiel der apparativen Module, die Langzeit-Signalgüte und eine modellgestützte Vorhersage der Feststoffkonzentration Kernpunkte der Untersuchung.

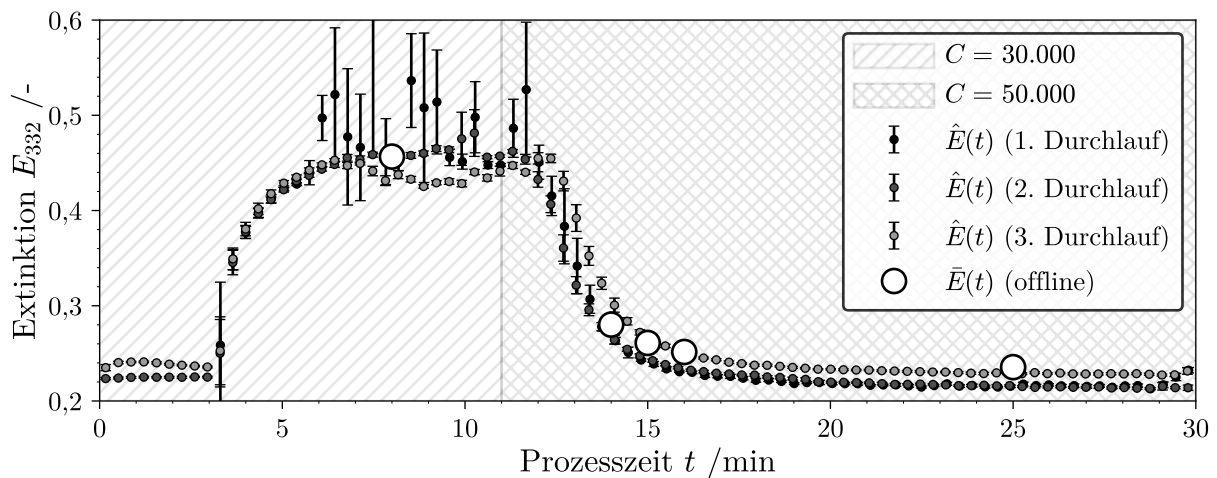
### 5.2.1 Vergleich der offline/online Extinktionsmessung

Kapitel 4.1 beschreibt die offline Kalibrierung und Analyse von UV/vis Spektren in Batch-Küvetten. Die Umsetzung einer online Analytik benötigt hingegen eine momentane Aufzeichnung und Verarbeitung der Daten in einer dafür vorgesehenen Durchflusszelle. Folglich ist es wichtig vor einer Inbetriebnahme experimentell zu belegen, dass auch die Spektralmessung im Durchfluss vergleichbare Prozess- und Kalibrierdaten liefert. Als experimentelle Studie dient hier die Klassierung einer PMMA-Feed-Suspension bei einem konstanten Volumenstrom von  $100 \text{ ml min}^{-1}$  in der MGZ.

Um systematische Fehler auszuschließen, findet eine zweifache Wiederholung der Separation unter konstanten Betriebsbedingungen statt. Eine einstufige Erhöhung der Schleuderziffer von 30.000 auf 50.000 nach elf Minuten induziert eine sprunghafte Änderung der Zentrategie. Abbildung 5.4 visualisiert die Dynamik der gewählten Prozessführung auf Basis einer kontinuierlichen Aufzeichnung der Zentrat-Extinktion bei  $\lambda = 332 \text{ nm}$ . Zur besseren Darstellung sind die Extinktionswerte der Spektren eines 20 s Zeitintervalls gemittelt und mit ihrer jeweiligen Standardabweichung aufgetragen. Zu Beginn des Prozesses steigt die Extinktion kontinuierlich, da die zugeführte Suspension das im Rotor vorgelegte Wasser verdrängt und stetig mehr Nanopartikel über Wehr und den Blasenabscheider zwischen die Quarzglaslinsen der Durchflusszelle gelangen. Nach knapp fünf Minuten erreicht der Trennprozess einen quasi-stabilen Zustand (Plateau der Extinktion).

Über den gesamten Versuchszeitraum werden insgesamt fünf Proben entnommen. Die Erste nach 8 min im ersten Plateau der Extinktion. Drei weitere Proben direkt nach der Drehzahlerhöhung zwischen 14 min und 16 min. Nach Erhöhung der Schleuderziffer sinkt wie zu erwarten die Extinktion, da die Polymerpartikel effektiver abgetrennt werden. Die letzte Entnahme erfolgt nach 25 min bei einem erneut quasi-stabilen Zustand. Abbildung 5.4 zeigt deutlich, dass sowohl das Trennexperiment, als auch die Extinktionsmessung mit einer zufriedenstellenden Reproduzierbarkeit durchführbar sind. Lediglich der erste Durchlauf zeigt starke Schwankungen der Extinktionsmessung bei  $C = 30.000$ . Diese Beobachtung ist mit einer Luftblase zu begründen, die nicht vom Blasenabscheider zurückgehalten wurde und sich zwischen den Kollimatorlinsen festsetzte. Je nach Durchmesser verringert eine Luftblase die messbare Extinktion erheblich, da weder Partikel noch Flüss-

sichtigkeit nach ihrer Verdrängung aus der Messstelle zur Extinktion beitragen. Jedoch ist auch eine sprunghafte Erhöhung der Extinktion möglich, da das monochromatische Licht am gekrümmten Rand einer oder mehrerer Blasen gebrochen und stark gestreut werden kann. Durch leichte Stöße auf die Durchflusszelle ließ sich die festgesetzte Blase entfernen. Um im weiteren Versuchsverlauf den Eintrag von Blasen in die Messzelle zu unterbinden, wurde der Bypass-Volumenstrom von  $60 \text{ ml min}^{-1}$  auf  $50 \text{ ml min}^{-1}$  reduziert. Aus der Signalgüte der Messdaten geht hervor, dass durch diese Parameteranpassung das ungewollte Ansaugen von Blasen unterdrückt werden konnte.



**Abbildung 5.4:** UV/vis Extinktionsdaten aus online und offline Zentratmessungen während der Klassierung von PMMA bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 332 \text{ nm}$ . Schraffierte Bereiche im Hintergrund markieren den Wechsel auf eine höhere Schleuderriffer.

Um die Vergleichbarkeit der offline und online Daten zu zeigen, sind in Abbildung 5.4 neben den kontinuierlichen Messungen weiße Kreise zu den Zeiten der Probenahme eingetragen. Diese Extinktionswerte resultieren aus einer nachträglichen Messung der Extinktionsspektren von Probe 1-5 mittels des spektroskopischen Aufbaus. Ein Verschluss am Zulauf der Durchflusszelle und das Einfüllen von ca. 3 ml Probe von oben ermöglicht die Messung der Extinktion bei ruhender Suspension. Da die gemessenen Extinktionswerte beider Messmethoden übereinstimmen, lässt sich festhalten, dass die strömende Bewegung einer Suspension keine Auswirkungen auf ihr resultierendes Extinktionsspektrum hat. Schlussfolgernd kann eine online Messung bedenkenlos sowohl für eine Kalibrierung, als auch für die Prozessüberwachung genutzt werden.

## 5.2.2 Langzeitanalytik und Signalstabilität

Dieser Abschnitt präsentiert eine Folgestudie, welche die kontinuierliche Messung der Feststoffkonzentration in einer Langzeit-Klassierung von PMMA thematisiert. Die gewählte

Röhrenzentrifuge und alle weiteren Randbedingungen sind identisch zu den Experimenten des vorangegangenen Kapitels 5.2.1 mit dem Unterschied, dass die Zentrifugensteuerung über die gesamte Prozesszeit von mehr als 150 Minuten die Schleuderziffer konstant auf einem Wert von  $C = 45.000$  hält. Über eine solch lange Prozesszeit und bei der verwendeten Feedkonzentration von  $5,87 \text{ mg ml}^{-1}$  ist mit einer Abnahme der Trenneffizienz aufgrund von Sedimentbildung auszugehen, da sich durch die Ansammlung von Feststoff an der Rotorwand die Querschnittsfläche der Suspension reduziert. Eine abschließende Überprüfung des Kartuscheninhalts zeigt, dass sich ein stabiles Sediments aus PMMA bildet. Als Folge des voranschreitenden Sedimentaufbaus bewegen sich die Partikel in der Trennzone mit einer größeren mittleren Geschwindigkeit in axialer Richtung durch das Suspensionsvolumen. Nach den grundlegenden Gleichungen in Kapitel 2.2 bedingt ein verkürzter Sedimentationsweg eine verminderte Abtrennwahrscheinlichkeit der Polymerpartikel. Mit diesem Zusammenhang und der Kopplung von Extinktion und Feststoffkonzentration über Gleichung 2.32 ist eine sukzessive Erhöhung beider Größen während des Langzeitexperiments zu erwarten.

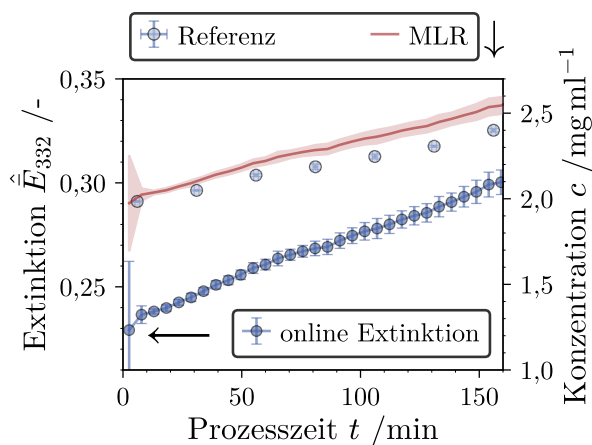
Abbildung 5.5 trägt die vom UV/vis Sensor gemessene Extinktion auf der linken Ordinate über der Prozesszeit auf. Jeder Datenpunkt repräsentiert den Mittelwert der Extinktion  $\hat{E}_{332}(t)$  in einer Periode von ca. 313 Sekunden. Die zweite Ordinate zeigt die durch Differenzwägung bestimmte Feststoffkonzentration von insgesamt sieben entnommenen Proben, welche als Referenz für die modellgestützte Vorhersage dienen. Eine rote Linie zeichnet in den Zeitintervallen der Extinktionsmessung die Vorhersage der Feststoffkonzentration  $\hat{c}(t)$  auf Basis der in Abbildung 5.3 gezeigten Modellstruktur auf.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 4.2.2 werden die offline Spektren von vier Zentratproben aus vorangegangenen Klassiersuchen zur Kalibrierung des Soft-Sensors verwendet. Die Kurven sind in Abbildung 5.6 als gepunktete Linien dargestellt. Eine Analyse der Kalibrierdaten mittels RFE ergibt, dass die Messdaten an der Wellenlänge  $\lambda = 332 \text{ nm}$  ein Maximum der Varianz zwischen  $E$  und  $c$  beschreiben. Da es sich um ein univariates Regressionsproblem mit nur einer dispergierten Komponente ( $p = 1$ ) handelt, ist die Auswertung an nur einer Wellenlänge möglich. Die zugehörigen Extinktionswerte füllen die Matrix  $\mathbf{E} \in \mathbb{R}^{4 \times 2}$ . Alle weiteren Informationen zu den Kalibrierproben und der verwendeten Feed-Suspension sind in Tabelle 5.1 eingetragen. Aufgrund der Gesamtmenge an Kalibrierproben ( $o = 4$ ) wird die optionale Kreuzvalidierung übersprungen und direkt über Gleichung 3.10 die Matrix  $\beta \in \mathbb{R}^{2 \times 1}$  berechnet.

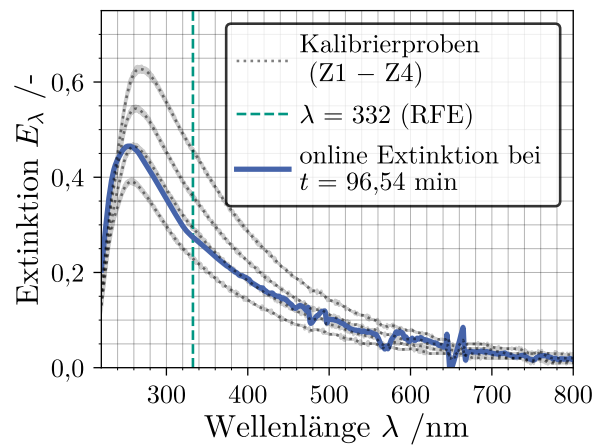
Als Hilfestellung zur Soft-Sensor Funktion ist in Abbildung 5.6 zusätzlich ein gemittelt online Spektrum  $\hat{E}_\lambda(t=96,54 \text{ min})$  der Langzeitklassierung eingezeichnet. Am Schnittpunkt mit der Vertikalen bei 332 nm findet sich der Extinktionswert  $\hat{E}(t=96,54 \text{ min})$ , der zu diesem Zeitpunkt mittels Gleichung 3.11 eine Vorhersage der Feststoffkonzentration liefert.

**Tabelle 5.1:** Gravimetrisch bestimmte Konzentration der PMMA-Feed-Suspension und vier Zentratproben nach Klassierung in der MGZ bei  $\dot{V}_1 = 6 \text{ L/h}$ ; Die Probenahme erfolgt nach Erreichen konstanter Prozessbedingungen nach 7 min.

	Feed	Z1	Z2	Z3	Z4
Schleuderziffer $C$ /-	-	20.000	30.000	40.000	50.000
Konzentration $c$ / $\text{mg ml}^{-1}$	5,87	3,830	2,993	2,540	1,950
	$\pm 0,012$	$\pm 0,044$	$\pm 0,02$	$\pm 0,059$	$\pm 0,02$



**Abbildung 5.5:** UV/vis Extinktion und Konzentration des Zentrats über der Prozesszeit bei der Klassierung von PMMA in der MGZ. Die mittlere prozentuale Abweichung (MPA) der Konzentrationsvorhersage beträgt  $4,28 \pm 1,39 \%$ .



**Abbildung 5.6:** UV/vis Spektren mehrerer PMMA Zentratproben nach Klassierung bei den Schleuderziffern 20.000, 30.000, 40.000 und 50.000 und ein online Extinktionsspektrum, aufgenommen nach ca. 100 Minuten der Langzeit-Klassierung.

Ein Vergleich von Modellapproximation und gravimetrisch bestimmter Referenz zeigt einen ähnlichen Trend der Daten. Während der ersten 45 min des Versuchs gelingt die Übersetzung der Extinktion in die Feststoffkonzentration mit einer mittleren prozentualen Abweichung (vgl. Gleichung 3.12) von nur  $2,28 \pm 0,61 \%$ . Mit voranschreitender Prozesszeit überschätzt der Sensor den PMMA-Gehalt zunehmend und auch die Standardabweichung der Vorhersage steigt. Unter Einbezug der gesamten Prozessdaten berechnen die arithmetischen Mittelwerte von  $\hat{c}$  und  $c$  eine Abweichung von  $MPA = 4,28 \pm 1,39 \%$ . Eine parallele Betrachtung des Extinktionsverlaufs zeigt auch hier eine stetige Erhöhung der Standardabweichung, was auf eine abnehmende Signalgüte hindeutet. Von Seiten der Prozessführung ist hier zu erwähnen, dass während des Prozesses eine Tendenz zur Schaum-

bildung beobachtbar war. Ein Eintrag von Luftblasen in den Zentratstrom kann somit nicht ausgeschlossen werden. Eine Förderung kleiner Luftblasen in die UV/vis Durchflusszelle führt zu sprunghaften Änderungen der Extinktion und begründen damit die leichte Erhöhung des Rauschens in  $\hat{E}(t)$ . Wie die Messdaten belegen, übt diese Ungenauigkeit einen negativen Einfluss auf die MLR und damit auf die Leistung des Soft-Sensors aus.

Eine weitere Erklärung für die steigende Abweichung von der gravimetrischen Referenzmessung ist über die Argumentation der momentanen Partikeleigenschaften möglich. Zu Beginn des Langzeit-Experiments herrschen ähnliche Bedingungen wie bei der Herstellung von Probe Z1 bis Z4 mittels einzelner Klassierexperimente. Der Rotor ist zu diesem Zeitpunkt nur mit wenig Sediment gefüllt. Bei einem Langzeitexperiment ist das nicht der Fall. Ab einem bestimmten Füllgrad wirkt sich das akkumulierte Sediment auf die Strömungsbedingungen in der Zentrifuge aus [129, 130]. Eine Vielzahl experimenteller und numerischer Studien dokumentieren zudem eindeutig, dass sich die PGV des Zentrats bei steigendem Füllgrad hin zu größeren Partikeldurchmessern verschiebt [27, 72]. Diese Argumentation ist vergleichbar zu der in Kapitel 4.2.2. Die gezeigten Ergebnisse beschreiben die Formänderung des UV/vis Spektrums nach Abtrennung der größeren Fraktionen. Als Konsequenz ändert sich der Extinktionskoeffizient nach Gleichung 2.32 und damit die optischen Eigenschaften der Suspension. Dadurch wird der, durch die Kalibrierung gebildete, funktionale Zusammenhang zwischen Extinktion und Feststoffkonzentration unscharf. Im Falle der gezeigten Langzeit-Klassierung von PMMA ist die Ausgangslage invers, jedoch zeigt sich der selbe Effekt. Grobe Fraktionen treten mit steigender Wahrscheinlichkeit über das Wehr und beeinflussen die optischen Eigenschaften der Suspension und damit die UV/vis Spektren. Eine vergleichbare Studie von Konrath et. al. beobachtet ähnliche Phänomene bei der online Analytik auf Basis einer Streuchlichtmessung: Große Änderungen der PGV im Zentrat in Relation zu denen der Kalibrierproben behindern eine fehlerfreie optische Analyse der Feststoffkonzentration [28]. Im Rahmen dieser Inbetriebnahme bestätigt sich, dass eine Kalibrierung auf Basis historischer Prozessdaten für das jeweilige Stoffsystem die Anwendungsgrenzen eines Soft-Sensors erweitert und den Fehler der Konzentrationsbestimmung reduzieren kann. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass je nach Stoffsystem auch eine Kalibrierung anhand einer Verdünnungsreihe des Feeds zweckmäßig sein kann, sofern sich die optischen Eigenschaften der Suspension nach der Trennung nur geringfügig ändern. Eine weitere mögliche Strategie die datengestützte Ableitung eines Korrekturfaktors, der die zeitabhängigen Einflüsse des Sedimentaufbaus auf die Trenneffizienz empirisch berücksichtigt.

Es bleibt festzuhalten, dass über eine Prozesszeit von mehr als 150 Minuten eine online Messung der Feststoffkonzentration mit dem neu entwickelten Soft-Sensor bei einem mitt-

leren Vorhersagefehler von ca. fünf Prozent möglich ist. Die entscheidende Neuerung im Vergleich zur Arbeit von Konrath et. al. ist, dass die UV/vis Spektroskopie eine multivariate Analyse von Mehrstoffsystemen ermöglicht. Aufbauend auf den Ergebnissen des Kapitels 4.2.3 fokussiert sich das nächste Kapitel daher auf die online Quantifizierung im Prozess der Dichtefraktionierung.

## 5.3 Mehrdimensionale Analytik

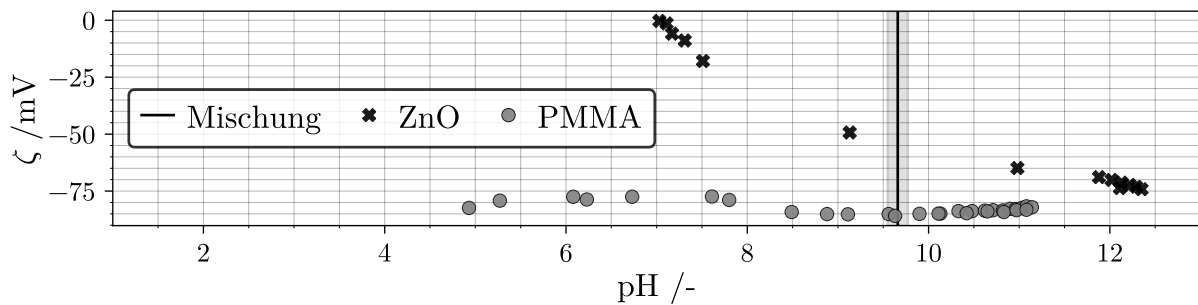
Der wahre Mehrwert einer UV/vis Analytik ergibt sich aus additiven, materialspezifischen Einflussfaktoren auf den Extinktionskoeffizienten nach Gleichung 2.33 und der Konstruktion eines multivariaten Regressionsmodells. Den Beweis, dass die in Abbildung 5.3 skizzierte Datenstruktur eine online Charakterisierung einer Zentratzusammensetzung vornehmen kann, liefern die Inhalte dieses Kapitels. Die Übertragbarkeit der Sensorfunktionalität auf abweichende Prozesskonfigurationen ist ebenfalls Teil der Untersuchung, da für die hier gezeigten Ergebnisse die kommerziell erhältliche Röhrenzentrifuge des Typs Z11 aus Abbildung 3.1 Verwendung findet. Zulauf- und Ablaufseite der Versuchsanordnung bleiben unverändert. Die Wahl der verwendeten Stoffsysteme fällt auf PMMA als leichte und ZnO als schwere Komponente. Das Polymer ist in großen Mengen verfügbar und benötigt, anders als das im vorherigen Kapiteln verwendete Stoffsystem MePTCDI, keine vorgeschaltete Anpassung der PGV. Das in Kapitel 3.3.4 beschriebene Zinkoxid besitzt neben seiner vorteilhaften Stoffdichte zudem einzigartige optische Eigenschaften, die während der Diskussion der Kalibrierdaten genauer beschrieben sind. Zu Vergleichszwecken mit Ergebnissen aus Kapitel 5.2.2 ist zusätzlich eine online Analytik der PMMA Klassierung in der Z11 Teil der Untersuchung.

### 5.3.1 Adaption an das Mehrstoffsystem

#### Stabilitätsuntersuchung der Mischsuspension

Die Evaluation der Trenneffizienz bei Mehrstoffsystemen setzt insbesondere bei der Anwendung optischer Messverfahren eine stabile Suspension voraus. Änderungen der PGV durch (Hetero-)Agglomerationsprozesse während der Zentrifugation schließt beispielsweise die Untersuchung der Fraktionierung unter dem Aspekt der Einzelkornsedimentation aus. Gleichzeitig führen Instabilitäten in entnommenen Proben zu nicht reproduzierbaren offline Analysen der PGV. Abbildung 5.7 zeigt Zetapotentialmessung eines *AcustoSizerII* der Fa. *Colloidal Dynamics, LLC* für beide Reinstoffsysteme. Es zeigt sich, dass das Zetapotential beider Partikelsysteme über einen breiten Bereich des pH-Werts negativ ist. Das Zetapotential von ZnO liegt bei neutralem pH nahe Null und sinkt bei Zugabe von  $\text{OH}^-$ -Ionen ab. Beim Polymer zeigen die Messdaten nur geringfügige Änderung von  $\zeta$  im betrachteten Wertebereich. Der pH-Wert der Mischsuspension, die in dieser Zusammensetzung

zung auch als Feed für die Fraktionierung dient, ist durch eine senkrechte schwarze Linie gekennzeichnet. Negative Vorzeichen des Zetapotentials bei Werten von  $<30$  mV sprechen für eine elektrostatische Stabilisierung der Mischsuspension. Um jedoch das Risiko einer Heteroagglomeration der beiden Stoffsysteme weiter zu reduzieren, wird eine Stabilisierung mit NaHMP durchgeführt.



**Abbildung 5.7:** Verlauf des Zetapotentials der Stoffsysteme PMMA und ZnO über dem pH-Wert. Die vertikale Linie markiert das Zetapotential der verwendeten Feed-Suspension.

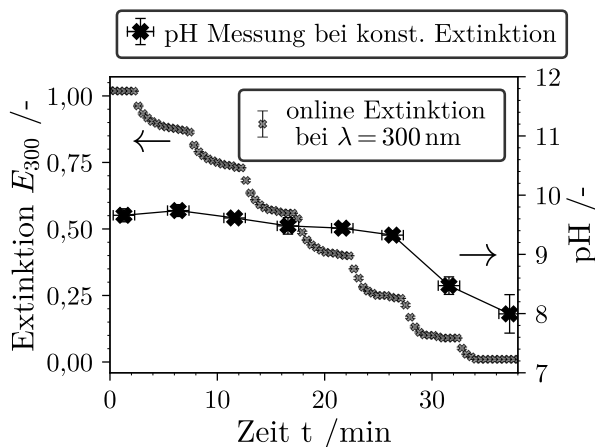
Um die Vermeidung der Heteroagglomeration experimentell zu bestätigen, wird die besagte Mischsuspension zunächst mit 0,1 mM NaHMP-Lösung stabilisiert und im Anschluss unter ständigem Rühren im Aufbau *BK* des UV/vis Spektrometers analysiert. Einige Spektren der Lanzeitanalyse sind in Abbildung A.3 des Anhangs an markierten Zeitpunkten aufgetragen. Die Betrachtung ergibt, dass auch über einen Zeitraum von fünf Stunden die Extinktionsspektren kongruent sind. Eine Änderung der PGV durch Heteroagglomerationsvorgänge induziert, nach den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2 und den theoretischen Grundlagen, eine Verbreiterung des Spektrums. Da eine solche Veränderung hier nicht feststellbar ist, deutet alles auf eine ausreichende Stabilisierung der Mischsuspension hin.

### Lösungsstrategie für die analytische Scheibenzentrifuge

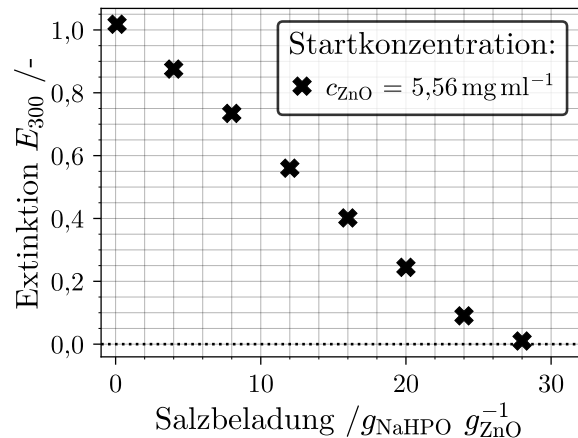
Das in Kapitel 3.2.1 vorgestellte Messprinzip der ASZ erlaubt keine simultane Messung einer PGV mehrerer dispergierter Komponenten in einer Mischsuspension. Grund hierfür ist, dass die hinterlegte Prozedur mit den Stoffdaten einer einzelnen Komponente rechnet. Passieren beide Materialien zeitgleich den Sensor, sind keine stoffspezifischen Informationen messbar. Um trotz dieses Umstandes das Signal einer einzelnen Komponente zu isolieren, muss der Beitrag zur Extinktion der Zweiten vernachlässigbar klein sein. Eine Laborstudie untersuchte für die gewünschte Kombination aus PMMA und ZnO in Suspension einen Lösungsansatz, der sich die Auflösung des Metalloxids durch eine Erhöhung der NaHMP Konzentration zu Nutze machte. Eine Erklärung des Effekts liefern die Autoren Lv et. al. in ihrer Studie zum Einfluss von Phosphat-Ionen auf ZnO-Nanopartikel [131]. Die Konzentration an freien  $Zn^{2+}$ -Ionen in Lösung sinkt durch eine Reaktion zu Zinkphosphat, wodurch in einem nächsten Schritt die vorhandenen Zink-Ionen im ZnO

das entstandene Ungleichgewicht ausgleichen.

Um den Effekt und dessen Eignung nachzuweisen, zeigt Abbildung 5.8 eine kontinuierliche Messung der Extinktion einer ZnO-Suspension im Aufbau *BK* des Soft-Sensors. Die sichtbaren Stufen stehen in Verbindung mit einer kontinuierlichen Erhöhung der Salzbeladung durch weitere Zugabe von NaHPM zur vorgelegten Suspension. Abbildung 5.9 trägt die Salzbeladung der acht Stufen ebenfalls über die gemessene Extinktion bei  $\lambda = 300$  nm auf. Beide Darstellungen legen nahe, dass sich der Feststoff durch die Zugabe des Stabilisators auflöst. Bei einer Salzkonzentration von  $28 \text{ g g}_{\text{ZnO}}^{-1}$  misst der UV/vis Aufbau das Spektrum des VE-Wasser Hintergrunds. Eine parallele pH-Messung ergibt einen nahezu konstanten Wert für die ersten sechs Stufen und eine Abnahme des pH-Werts auf  $pH = 8$  am Ende der Reaktion. Wichtig für die weitere Verwendung einer  $0,1 \text{ mM}$  NaHMP Lösung zur Stabilisierung ist zudem die Beobachtung, dass sich bei der zugehörigen Salzbeladung von nur  $0,153 \text{ g g}_{\text{ZnO}}^{-1}$  eine vernachlässigbar kleine Änderung der Extinktion ergibt.



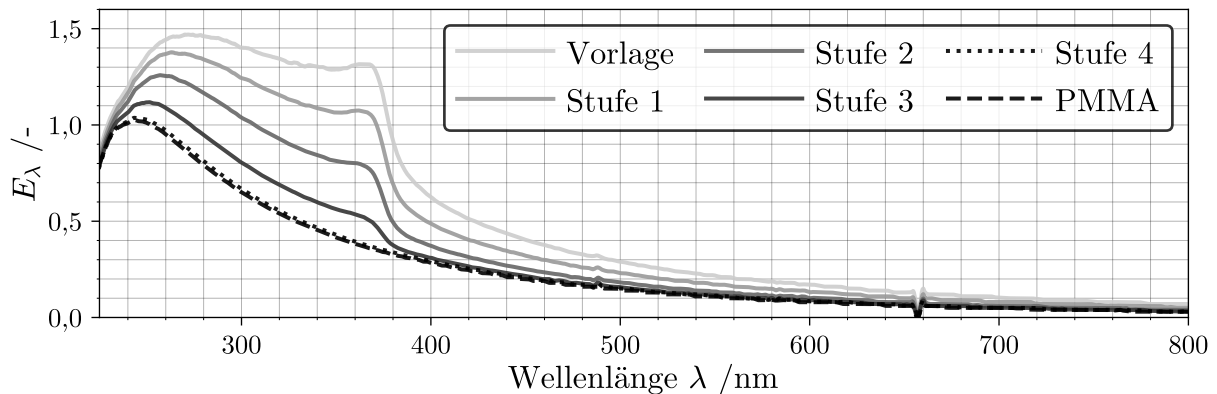
**Abbildung 5.8:** Verlauf der UV/vis Extinktion des Stoffsystems ZnO, gemessen im Aufbau *BK* bei periodischer Zugabe von NaHMP. Die zweite Achse markiert den pH-Wert jeder Stufe.



**Abbildung 5.9:** UV/vis Extinktion des Stoffsystems ZnO über der Salzbeladung bei periodischer Zugabe von NaHMP.

Die zweite Bedingung der untersuchten Methode ist, dass dispergierte PMMA-Partikel und deren Interaktion mit der UV/vis Lichtquelle nicht durch einer Erhöhung der Salzkonzentration beeinträchtigt werden. Zur Überprüfung dieser These zeigt Abbildung 5.10 Mittelwerte der Spektren einer in Aufbau *BK* vorgelegten Mischsuspension beider Materialien. Die anfängliche Salzbeladung ist  $0,153 \text{ g g}_{\text{ZnO}}^{-1}$  und wird durch weitere Zugaben linear in vier Stufen auf  $28 \text{ g g}_{\text{ZnO}}^{-1}$  erhöht. Zu Vergleichszwecken ist das Spektrum einer PMMA Suspension mit identischer Feststoffkonzentration als Strichpunktlinie eingezeichnet. Die Kongruenz des Mischspektrums der Stufe 4 (gepunktete Linie) mit dem Referenzspektrum deutet auf die Eignung des Verfahrens zur erfolgreichen Eliminierung des optischen Signals der ZnO-Nanopartikel hin.





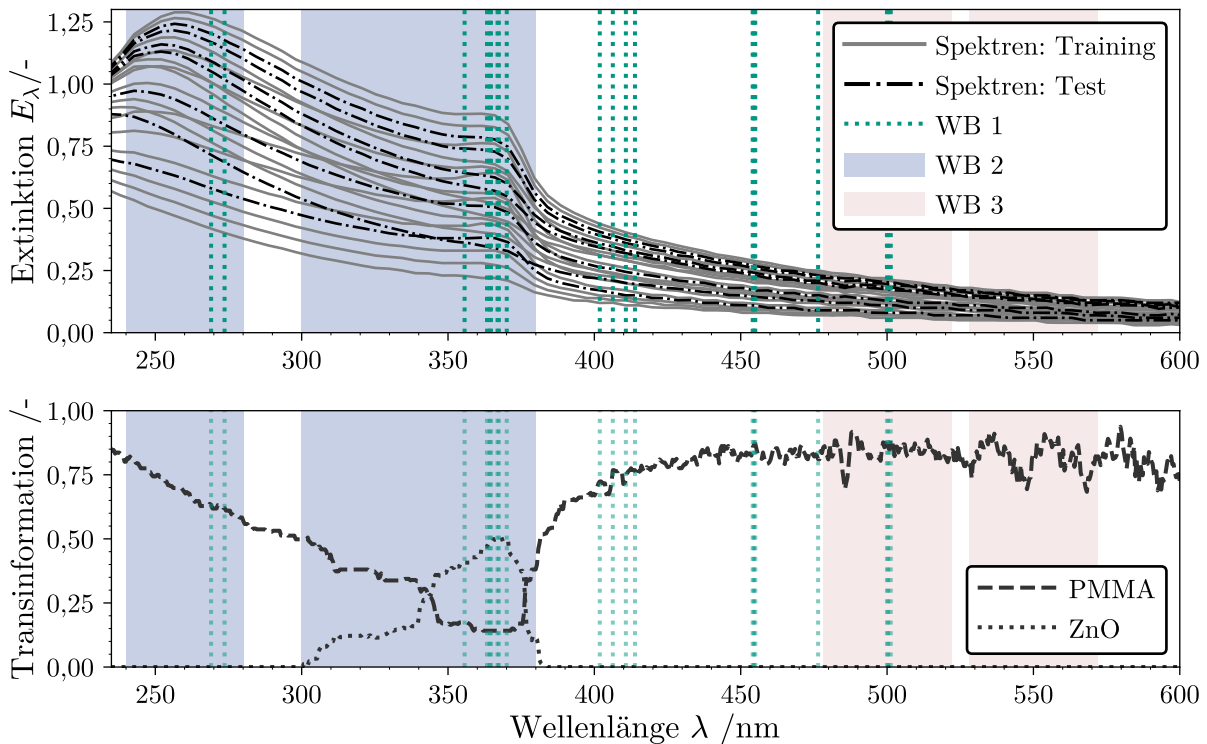
**Abbildung 5.10:** UV/vis Spektren einer Mischsuspension aus PMMA und ZnO bei verschiedenen Stufen der Zugabe von NaHMP. Die gestrichelte Linie zeigt das Einstoffspektrum von PMMA bei gleicher Konzentration wie in der Mischung.

### 5.3.2 Kalibrierung des Soft-Sensors

Die Aufzeichnung der Kalibrierdaten erfolgt in der Kreisstromkonfiguration *BK* des Sensor-Aufbaus aus Abbildung 5.1. Eine definierte Verdünnung einer PMMA Stammlösung liefert die Daten für eine univariate Zentratanalyse der Klassierung. Im Falle der multivariaten Regression verwendet der Soft-Sensor UV/vis Spektren aus mehreren Verdünnungsreihen beider Materialien. Hierbei verdünnen PMMA-Partikel und VE-Wasser eine vorgelegte ZnO Suspension in mehreren Stufen. Währenddessen speichert die bereits vorgestellte Python-Routine *o* Spektren jeder Probe und schreibt deren Zusammensetzung in die Konzentrationsmatrix  $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^{o \times p}$ . Hier sei erneut auf das Schema in Abbildung 3.7 verwiesen, das Ablauf und Datenstruktur für genau diesen Fall anschaulich aufzeigt.

Wie bereits zur Inbetriebnahme des Sensors schließt sich der Kalibrierdatenerhebung eine Auswahl geeigneter Wellenlängen für die MLR mittels des in Abbildung 5.3 gezeigten Ablaufs an. Zur Übersicht ist hier lediglich der Vorgang für die Sensorkalibrierung der Dichtefraktionierung aufgeführt. Abbildung 5.11 zeigt die 23 Mischspektren der Kalibrierung und visualisiert zeitgleich die Aufteilung in  $z = 7$  Test- und  $v = 16$  Trainingsspektren. Zwei hervorgehobene Bereiche und vertikale, gestrichelte Linien deuten auf drei Wertebereiche (WB) hin, die zur Veranschaulichung der Modelldiagnostik Verwendung finden. Die Python-Routine führt mit jedem einzelnen Wertebereich eine separate Modellbildung und Kreuzvalidierung durch. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 zu sehen. Je genauer die Zahlenwerte der berechneten Konzentration  $\hat{c}$  mit denen der bekannten Referenz  $\hat{c}$  übereinstimmen, desto näher liegt ein Datenpunkt an der durchgezogenen Winkelhalbierenden. In der Legende ist zudem für jeden Stoff und pro WB-Analyse das Bestimmtheitsmaß  $R_p^2$  nach Gleichung 3.13 eingetragen.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass sich der manuell gewählte WB 2 am besten für

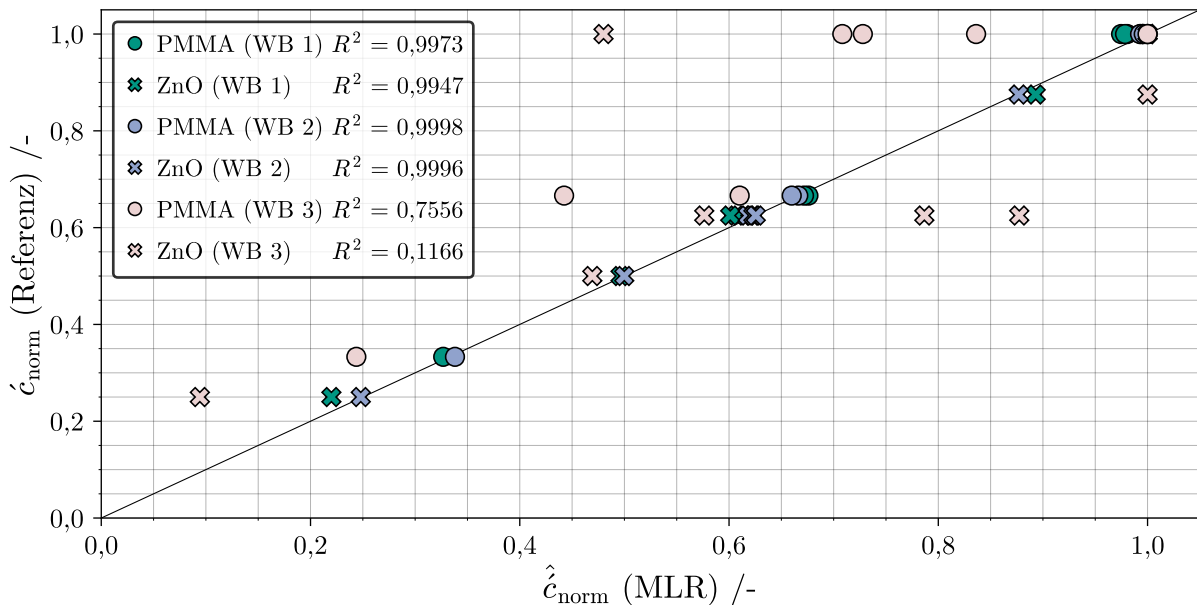


**Abbildung 5.11:** UV/vis Spektren mehrerer Verdünnungsreihen (VR) der Zweistoff-Suspension [PMMA, TiO<sub>2</sub>] mit Unterteilung in Trainings- und Testdaten der Modelldiagnostik (oben). Univariate Transinformation (TI) im Datensatz  $\mathbf{E}$  für beide Materialien über der Wellenlänge (unten)

die modellgestützte Quantifizierung der Konzentration auf Basis der exkludierten Testdaten eignet. Die mittels RFE bestimmte Kombination aus 20 Wellenlängen im WB 1 berechnen nur geringfügig kleinere Werte für das Bestimmtheitsmaß. Daten innerhalb des WB 3 trainieren das am wenigsten geeignete Modell mit dem größten Vorhersagefehler. Schlussfolgernd legt die durchgeführte Kreuzvalidierung WB 2 als gute  $\lambda$ -Selektion fest. Der Soft-Sensor verwendet für die Untersuchung der in Kapitel 5.3.3 gezeigten Dichtefraktionierung diesen Bereich. Abbildung 5.11 verdeutlicht die Entscheidungsgrundlage der manuellen Auswahl des WB 2.

Im unteren Diagramm sind neben den präsentierten Wertebereichen auch die stoffspezifischen Transformationen (TI) des gesamten Datensatzes  $\mathbf{E}$  über der Wellenlänge zu sehen. Für PMMA ist die TI für den UV-Bereich am größten und nimmt zu Beginn des visuellen Bereichs ab. Ab einer Wellenlänge von ca. 380 nm steigt der Wert, allerdings ist ein zunehmendes Rauschen für den oberen Wellenlängenbereich festzustellen. Die Betrachtung der TI des Metalloxids zeigt ein gegensätzliches Bild. Bei großen Wellenlängen und im UV-Bereich geht die TI gegen Null. Lediglich bei  $300 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$  deutet die Methode auf geeignete Daten hin. Diese Beobachtung ist mit den optischen Eigenschaften von ZnO zu erklären. UV/vis Spektren des Materials zeigen einen charakteristischen Peak bei  $\lambda \approx 370 \text{ nm}$ . Grund hierfür ist eine nachgewiesene Absorptionskante bei Interaktion des

Metalloxids mit dem elektromagnetischen Spektrum [132, 133]. Demnach ist es plausibel, dass Wellenlängen nahe der Absorptionskante stoffliche Informationen enthalten, die eine analytische Modellierung begünstigen. Aus den genannten Gründen sind diese Wellenlängen und Signale des UV-Bereichs Teil des verwendeten WB 2. Nach dieser Argumentation ist ersichtlich, wieso der ebenfalls betrachtete WB 3 eine schlechte Wahl darstellt. Zum einen sind in besagten Extinktionswerten keine TI für das Stoffsystem ZnO vorhanden, was zum niedrigsten Bestimmtheitsmaß von nur 0,12 führt. Andererseits sind die TI für PMMA zwar hoch, allerdings interagieren die energieärmeren Wellenlängen ( $\lambda \gtrsim 450$  nm) immer weniger mit den dispergierten Nanopartikeln, was sich in einem kleinen Signal und SNR widerspiegelt. Als Folge schlägt die gebildete MLR bei der Kreuzvalidierung fehl und ist anfälliger für systematische Fehler, die während einer unabhängigen UV/vis Messung über längere Zeit auftreten können.



**Abbildung 5.12:** Auf Basis der Multiplen Linearen Regression (MLR) berechnete Vorhersage der Konzentrationen  $\hat{c}$  über der Referenzkonzentration mit eingezeichneter Winkelhalbierenden. Die Konzentrationsgrößen sind normiert dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß jedes Datensatzes ist in der Legende eingetragen.

Zuletzt ist noch die Wahl des RFE Algorithmus zu diskutieren. Viele der 20 ausgewählten Wellenlängen befinden sich in direkter Umgebung zum charakteristischen Peak, was erneut dessen Wichtigkeit hervorhebt. Auch weitere Wellenlängen des WB 2 und 3 erklären nach der RFE einen großen Teil der Varianz in den Daten. Der Algorithmus bezieht also auch Wellenlängen mit ein, an denen die TI bezüglich ZnO niedrig sind. Das ist eine mögliche Erklärung für die geringfügig niedrigeren Werte für  $R_{\text{ZnO}}^2$  im Vergleich zu denen des WB 2. Eine abschließende Gütebestimmung ist zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht möglich. Erst nach einer Fehlerquantifizierung der online ermittelten Zentratzusammensetzung bei

der Dichtefraktionierung zeigt sich, wie zielführend die Modelle auf Basis von WB 1 und WB 2 mit unbekanntem Prozessdaten umgehen.

### 5.3.3 Trenntechnische Experimente

Dieses Kapitel beschreibt die Ergebnisse mehrerer Separationsexperimente in der Z11. Der Soft-Sensor quantifiziert dabei die Zentrat-Konzentration von PMMA in einer Klassierung und die Zentratzusammensetzung einer Mischsuspension aus PMMA und ZnO. Nach der Inbetriebnahme des Sensors an der MGZ zielen diese Experimente auf eine aussagekräftige Evaluation der Vorhersagegenauigkeit ab. Letzteres gilt insbesondere für die simultane Sortierung nach Stoffdichte und Partikelgröße im Falle der Dichtefraktionierung.

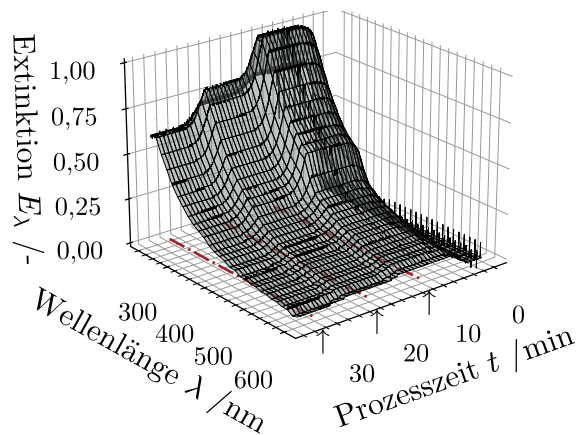
#### Prozessführung

Die Konzentrationen der verwendeten Feed-Suspensionen und die eingestellten Prozessparameter der Experimente sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Bezeichnung *expK-1* steht für die Klassierung einer PMMA Einstoffsuspension bei konstanter Drehzahl über eine Prozesszeit von 60 min. Zu Vergleichszwecken wird in der Zentrifuge auch eine ZnO Suspension bei einer Drehzahl von  $C = 10.000$  prozessiert (*expK-2*) und eine Probe nach 15 min entnommen. Die entscheidende Herausforderung für den Soft-Sensor liefert eine Fraktionierung mit der Kurzbezeichnung *expF*. In einer Prozesszeit von knapp 35 min zeichnet das Spektrometer bei insgesamt drei Einstellungen der Schleuderrate kontinuierlich Spektren auf, die in Abbildung 5.13 als 3D Darstellung eingezeichnet sind. Rote Linien und Pfeile auf der Zeitachse markieren drei Probenahmen bei den Plateaus der Extinktion. Die Drehzahländerung geschieht nach 15 und 25 min. Eine sprunghafte Erhöhung der Betriebsparameter soll zusätzlich die Totzeit des Soft-Sensors während der Echtzeitanalyse überprüfen, die ca. 85 Sekunden beträgt.

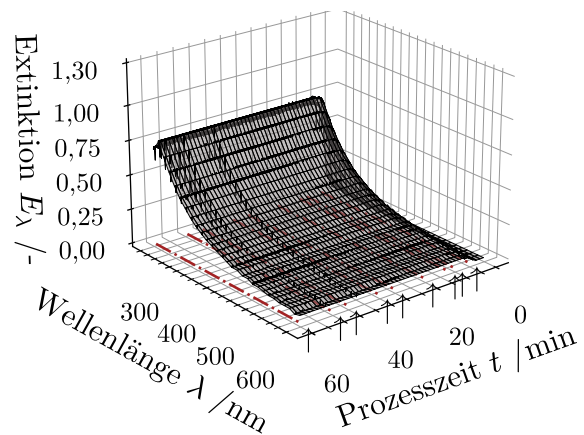
**Tabelle 5.2:** Gravimetrisch bestimmte Feed-Konzentrationen und Betriebsparameter zweier Klassierexperimente und einer Dichtefraktionierung der Stoffsysteme PMMA und ZnO.

Experiment	$c_{\text{PMMA}}$ /mg ml <sup>-1</sup>	$c_{\text{ZnO}}$ /mg ml <sup>-1</sup>	$\dot{V}_1$ /ml min <sup>-1</sup>	$C_1$ /-	$C_2$ /-	$C_3$ /-	$t$ /min
<i>expK-1</i>	1,693 ± 0,073	0	100	30.000	-	-	60
<i>expK-2</i>	0	0,619 ± 0,012	100	10.000	-	-	15
<i>expF</i>	1,95 ± 0,029	0,4 ± 0,002	100	10.000	30.000	50.000	35

Abbildung 5.14 zeigt äquivalent dazu die Extinktionsmessung der PMMA Klassierung und insgesamt neun Zeitpunkte der Referenzprobenahme. Der Volumenstrom der Pumpe P1



**Abbildung 5.13:** Online gemessene UV/vis Spektren der Dichtefraktionierung *expF* für verschiedene Prozesszeiten. Pfeile und Strichpunktlinien markieren die Zeiten der Referenzprobenahme.



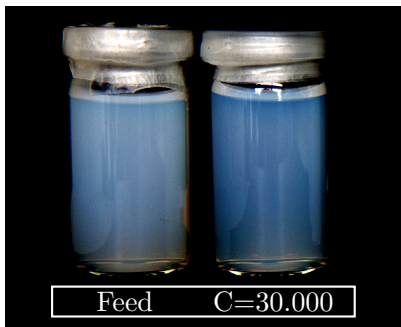
**Abbildung 5.14:** Online gemessene UV/vis Spektren der Klassierung *expK-1* für verschiedene Prozesszeiten. Pfeile und Strichpunktlinien markieren die Zeiten der Referenzprobenahme.

liegt nach den gesammelten Erfahrungswerten aus Kapitel 5.2 konstant bei  $50 \text{ ml min}^{-1}$  und ist auf die Dimensionierung des Blasenabscheiders angepasst. Infolgedessen begünstigt die Einstellung eine effektive Phasentrennung auf der Ablaufseite und sorgt für eine hohe Signalgüte der UV/vis Extinktionsmessung.

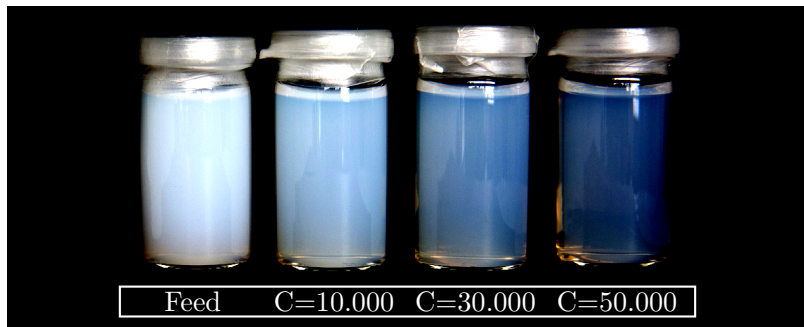
### Offline Analytik des Abscheide- und Trenngrads

Die offline Analytik der Trennexperimente umfasst die Messung der eindimensionalen PGV mit Hilfe der ASZ und die Bestimmung der Feststoffkonzentration der dispergierten Partikel. Abbildung 5.15 zeigt eine Feedprobe des Versuchs *expK-1* und eine Zentratprobe, die nach 12,5 min entnommen wurde. Da es sich um Einstoffsysteme handelt, liefert eine einfache Differenzwägung beider Proben einen Abscheidegrad von ca. 37%. Die Abtrennung der Nanopartikel ist bei näherer Betrachtung auch anhand der verminderten Trübe der Suspension zu erkennen. Die entnommenen Proben der Fraktionierung sind in Abbildung 5.16 zu sehen. Die ZnO-Partikel tragen durch ihren hohen Brechungsindex von 2,08 bei 470 nm stark zur Extinktion bei [134]. Im direktem Vergleich liegt der Wert für PMMA mit  $\kappa \approx 1,499$  deutlich darunter [135]. Die weiße Trübung der Feed-Suspension ist demnach dem Metalloxid zuzuschreiben. Wie zu erwarten, steigt auch nach Fraktionierung der Mischsuspension die Transparenz der Suspension mit steigender Schleuderziffer.

Hervorzuheben sind die Probegläschen aus *expF* und *expK-1*, die bei  $C = 30.000$  entnommen wurden. Unter identischer Belichtung ist mit dem bloßen Auge kaum ein Unterschied der Trübe festzustellen. Gleiches gilt für die in Abbildung 5.13 und 5.14 aufgetragenen Spektren. Die Verläufe der beiden Proben ähneln sich stark und der charakteristische Peak für ZnO bei  $\lambda = 370 \text{ nm}$  ist kaum noch zu erkennen. Diese Beobachtungen bestätigen die Tatsache, dass sich Zinkoxidpartikel aufgrund ihrer hohen Stoffdichte bereits bei gerin-



**Abbildung 5.15:** Aufnahme von Feed- und Zentratprobe der Klassierung *expK-1* des Stoffsystems PMMA.



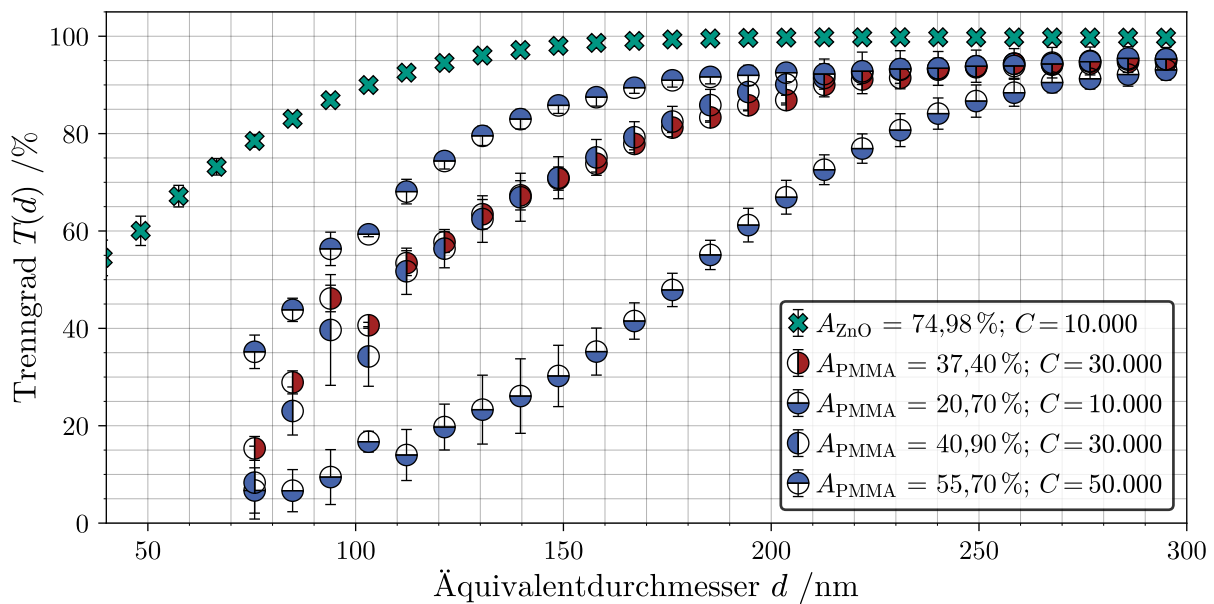
**Abbildung 5.16:** Aufnahme von Feed- und Zentratproben der Dichtefraktionierung *expF* von Mischung [PMMA, ZnO] bei drei unterschiedlichen Schleuderziffern.

gen Schleuderziffern effektiv an der Rotorwand abscheiden, wohingegen die Trennung der PMMA-Nanopartikel deutlich höhere Schleuderziffern voraussetzt.

Da es sich bei den Proben der Versuchsreihe *expF* um Mehrstoffsysteme handelt, ist die Laboranalyse der Konzentration beider dispergierten Stoffe eine Herausforderung. Um dennoch Referenzwerte zur Bewertung der Soft-Sensor-Genauigkeit zu erhalten, kommt die ICP-OES Analyse zum Einsatz. Ein speziell auf Zink kalibriertes Messverfahren liefert die entsprechenden Konzentrationen in den Proben. Zusätzlich wird eine Differenzwägung zur Bestimmung der TFM durchgeführt. Über stöchiometrische Berechnungen und dem Schließen der Gesamtmassenbilanz sind letztlich alle notwendigen Konzentrationsdaten verfügbar. Eine detaillierte Auflistung der Daten ist in Tabelle A.2 und A.3 des Anhangs zu finden.

Die Trenngrade der vorgestellten Versuchsreihen sind in Abbildung 5.17 über dem Äquivalentdurchmesser aufgetragen. Zusätzlich listet die Legende für jeden Versuch den Mittelwert des Abscheidegrads. Für die Diskussion der Daten aus *expF* sei zunächst auf die in Abschnitt 5.3.1 präsentierte Methodik verwiesen. Eine offline Präparation der Zentratproben ermöglichte die Berechnung der drei Trenngrade für PMMA, die aus der Dichtefraktionierung stammen. Der zugrunde liegenden Theorie entsprechend, verschiebt sich die Trennkorngröße  $d_{T,50}$  hin zu kleineren Partikeldurchmessern für höhere Schleuderziffern. Eine stoffspezifische Quantifizierung der Zentrat-PGV von  $\text{TiO}_2$  ist mit der vorgestellten Methode in der ASZ nicht möglich und wird hier nicht weiter verfolgt. Für weitere Lösungsstrategien im Hinblick auf die gezielte Messung einer schwereren Komponente in binären Mischungen mittels ASZ sei an dieser Stelle auf Peppersack et. al. [136] verwiesen. Um dennoch Aussagen über die Trenneffizienz der schweren Komponente als Funktion des Äquivalentdurchmessers zu tätigen, stellen die Kreuze den Trenngradverlauf der Versuchsreihe *expK-2* dar (s. Abbildung 5.17). Wie bereits bei  $\text{TiO}_2$  in Kapitel 4.2.2 ist eine Abscheidung der schweren Nanopartikel zu beobachten. Proben, die bei  $C = 30.000$  entnommen werden, ergeben bereits Abscheidegrade von  $> 98\%$  und sind für eine Analyse

in der ASZ damit zu gering konzentriert. Das leichtere Stoffsystem PMMA zeigt hingegen die klassischen Verläufe einer Klassierung. Die Trenngrade der Experimente aus *expK-1* und *expF* stimmen beinahe exakt überein, was für eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche spricht. Gleichzeitig sprechen die vergleichbaren Verläufe dafür, dass die Auflösung der ZnO-Partikel keinen hinderlichen Einfluss auf die ASZ Messung nimmt. Die Messergebnisse geben ebenfalls Aufschluss darüber, ob sich die dispergierten Komponenten bei der Sedimentation im Rotor der Röhrenzentrifuge gegenseitig beeinflussen. Dass dies den Messdaten zufolge nicht der Fall ist, lässt sich auf die niedrigen Feststoffkonzentrationen der Feed-Suspensionen zurückzuführen.



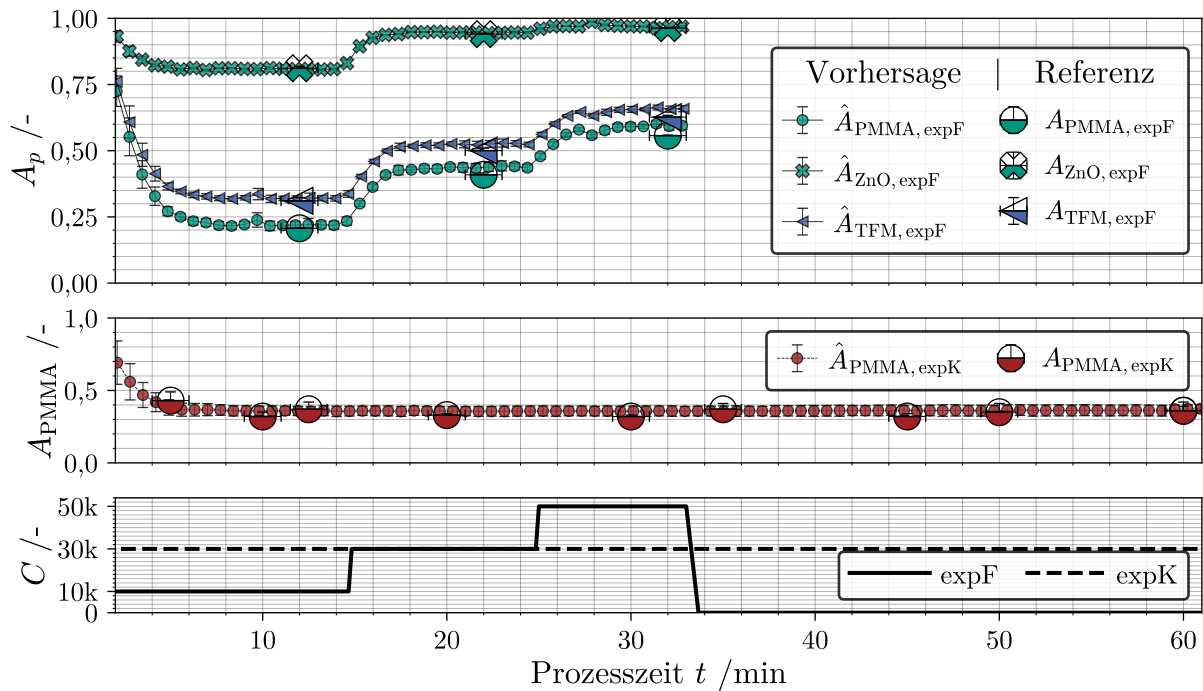
**Abbildung 5.17:** Mittels der ASZ bestimmte Trenngrade der durchgeführten Trennversuche und gravimetrische Analysen des Abscheidegrads.

### Online Prozessanalytik der Zentrat-Konzentration

Als letzter Teil dieser Studie stehen erneut die online gemessenen Extinktionsdaten aus Abbildungen 5.13 und 5.14 sowie die Funktionserfüllung des Soft-Sensors im Fokus. Die Kombination des kalibrierten Sensors mit den im Labor bestimmten Referenzdaten erlaubt zudem eine in dieser Arbeit bislang noch ausstehende Quantifizierung der Messgenauigkeit im Zweistoffsystem.

Abbildung 5.18 trägt den Betriebsparameter Schleuderziffer und den Abscheidegrad über der Prozesszeit auf. Große, halb gefüllte Symbole markieren die offline Referenzdaten. In einem Zeitintervall von fünf Sekunden übersetzt der Soft-Sensor ein gemittelttes Spektrum  $\hat{E}(\bar{t})$  in eine Vorhersage der Feststoffkonzentration  $\hat{c}$ , die wiederum mit der bekannten Feedkonzentration nach Gleichung 2.27 den Abscheidegrad  $\hat{A}$  berechnet. Wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, findet die Berechnung auf Basis des manuell gewählten Wellenlängen-

bereichs WB 2 statt. Neben den ICP-OES Referenzdaten sind zusätzlich Abscheidegrade aus der TFM Messung dargestellt. Die zugehörigen kleinen, blauen Dreiecke errechnen sich dabei aus den online Vorhersagen des Sensors.



**Abbildung 5.18:** Steuerung der Schleudertziffer (unten). Abscheidegrad über der Prozesszeit für die Klassierung von PMMA (*expK-1*) mit gravimetrisch bestimmten Referenzwerten (Mitte). Abscheidegrad über der Prozesszeit für die Fraktionierung der Mischsuspension (*expF*) mit stöchiometrisch bestimmten Referenzwerten für die Komponenten PMMA und ZnO sowie der totalen Feststoffmasse (TFM) (oben).

Zu Beginn des Experiments sinkt  $\hat{A}$  in den ersten Minuten auf einen konstanten Wert, was mit der Verdrängung des vorgelegten VE-Wassers aus dem Zentrifugenrotor in Verbindung steht. Die weiteren Verläufe für *expK-1* und *expF* folgen den Gradienten der Extinktionsmessungen und treffen die Laborwerte mit sehr guter Übereinstimmung. Die mittlere prozentuale Abweichung nach Gleichung 3.12 für jedes Material ist in Tabelle 5.3 aufgelistet und dient der Diskussion der Soft-Sensor Leistung. Mit Ausnahme der Konzentration an Zinkoxid liegt die MPA über die gesamte Datenreihe bei weniger als 6%. Die Konzentration des Metalloxids ist mit einem mittleren Vorhersagefehler von 8,8% behaftet. Eine mögliche Erklärung ist, dass eine zu geringe ZnO Konzentration im Zentrat die genaue Erfassung der chemische Informationen einschränkt. Zudem misst der Sensor im Falle der multivariaten Analyse stets ein Mischspektrum, in dem die PMMA Signale und das Grundrauschen des Spektrometers eine fehlerfreie Analyse erschweren. Ein weiterer nennenswerter Aspekt ist die Datengrundlage der Kalibrierung. Eine experimentell bestätigte Erkenntnis aus Kapitel 4.2 ist, dass Änderungen der PGV eine Analytik auf Basis einer Verdünnungsreihe nur unter bestimmten Voraussetzungen zulässt. Die Ergeb-



nisse der Klassierung  $expK-1$  und der Fraktionierung  $expF$  in dieser Studie liefern ein Beispiel dafür, dass auch Kalibrierdaten aus mehreren Verdünnungsreihen funktionierende Regressionsmodelle bilden können. Die geringen Abweichungen (MPA) für WB 2 in Tabelle 5.3 deuten darauf hin, dass sich für das Stoffsystem PMMA keine signifikanten Änderungen der optischen Eigenschaften durch den Separationsschritt ergeben. Hinsichtlich des schwereren Stoffes Zinkoxid wird eine große Menge der Partikel abgeschieden, allerdings bestätigt der Trenngradverlauf auch eine Klassierung anhand des Äquivalentdurchmessers. Dadurch ergeben sich Abweichungen im UV/vis Spektrum im Vergleich zu den aufgezeichneten Kalibrierdaten, die den größeren Fehler während der Vorhersage der Konzentration im Zentrat begründen können.

**Tabelle 5.3:** Mittlere Prozentuale Abweichung zwischen MLR und Referenzmessungen für  $expK-1$  und  $expF$  anhand zweier Wertebereiche.

	Mittlere prozentuale Abweichung (MPA) /%			
	PMMA	PMMA	ZnO	TFM
WB 1	$5,691 \pm 1,720$	$9,650 \pm 5,248$	$48,86 \pm 40,333$	$9,671 \pm 3,850$
WB 2	$5,913 \pm 1,922$	$4,696 \pm 2,587$	$8,803 \pm 6,049$	$4,743 \pm 2,685$
Experiment	$expK-1$	$expF$	$expF$	$expF$

Zu Vergleichszwecken ist in Tabelle 5.3 auch die MPA nach Wiederholung der Auswertung mittels WB 1 gelistet. Für die Klassierung der PMMA Suspension bei konstanter Drehzahl treffen beide Modelle des Soft-Sensors ähnlich Vorhersagen. Ein anderes Bild zeigt sich im Falle der Dichtefraktionierung, da hier die Vorhersage aller Zielgrößen, insbesondere aber die Approximation der ZnO Konzentration, mit einem hohen Fehler behaftet sind. Es liegt die Vermutung nahe, dass der RFE-Algorithmus nicht die idealen Wellenlängen zur Quantifizierung neuer Messdaten ausgewählt hat. Bei genauer Betrachtung besagter Wellenlängen in Abbildung 5.11 fällt auf, dass WB 1 eine größere Anzahl an Extinktionswerten bei langwelligem Licht für die Bildung des Regressionsmodells verwendet. Nach der Ergebnisdiskussion in Kapitel 4.2.2 und 5.2.2 sind die selben Argumente auch hier aufzuführen. Eine Veränderung der PGV beider Materialien und eine Abtrennung der größeren Fraktionen ist durch die Auswertung der Trenngradverläufe bestätigt. Nach Gleichung 2.33 ist die zugrundeliegende Proportionalitätskonstante der UV/vis Spektroskopie  $\beta_{ext}$  zeitgleich abhängig von Konzentration und Äquivalentdurchmesser. Folglich sind signifikantere Änderungen des Extinktionsspektrums im höheren Wellenlängenbereich zu erwarten. Neue online Daten werden so mit größerer Wahrscheinlichkeit durch eine MLR auf Basis einer Verdünnungsreihe zu falschen Zielgrößen zugeordnet. Die manuelle Wahl des WB 2 beinhaltet lediglich Werte des unteren visuellen und UV-Bereichs. Zeitgleich

fokussiert sich der Bereich auf die Extinktionsdaten, welche laut den errechneten TI ein Maximum der Informationen an ZnO enthalten. Die Kombination dieser manuellen, wissensbasierten Modellbildung resultiert letztlich in einer zufriedenstellenden Vorhersage der Zentratzusammensetzung. Nach derzeitigem Forschungsstand bietet sich demnach eine automatisierte, computergestützte  $\lambda$ -Selektion mittels RFE nur für univariate Modelle an. Um die vorteilhaften Aspekte einer automatisierten Auswahl auch für die multivariate MLR nutzen zu können, ist für zukünftige Studien eine Erweiterung der Modelldiagnostik denkbar. Die Literatur beschreibt in diesem Zusammenhang eine Vielzahl an Methoden, welche unter der übergeordneten Bezeichnung der Hyperparameter-Approximation bekannt sind [137, 138].

## 5.4 Adaptive Verdünnung des Zentratsstroms

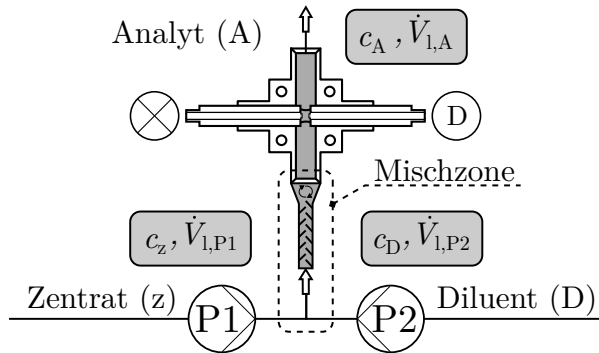
Die vorherigen Abschnitte dieses Kapitels untersuchen die Genauigkeit und Verlässlichkeit des Soft-Sensors bei der uni- und multivariaten Prozessüberwachung. Die bisher analysierten Konzentrationen des Zentrats ergeben dabei Extinktionsmaxima, die innerhalb des Gültigkeitsbereichs des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz liegen. Neben der spektralen Überlappung in der multivariaten Regression kann eine zu hohe Konzentration der untersuchten Probe in der allgemeinen Praxis ebenfalls Probleme verursachen. Eine zu große Abschwächung des einfallenden Lichts durch Effekte wie die in Kapitel 2.4 beschriebene Mehrfachstreuung führen unweigerlich zu einer verringerten Vorhersagegenauigkeit linearer Modelle, wie der MLR. Lösungsansätze in der Literatur beschreiben die Verwendung angepasster Regressionsmodelle, die einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen optischen Signalen und der Zielgröße modellieren können [139, 140]. Diese Arbeit schlägt diesbezüglich eine rein apparative Lösungsstrategie vor.

### 5.4.1 Funktionsweise der Verdünnungsstation

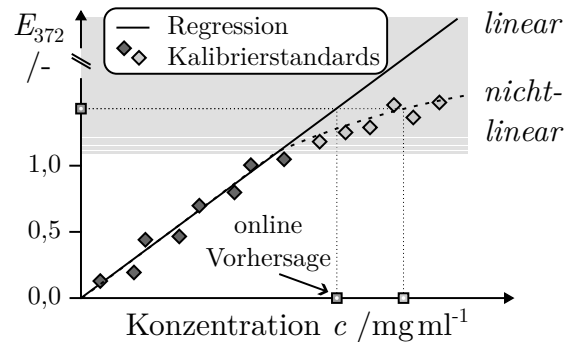
Die in Abbildung 3.4 dargestellte Verdünnungsstation ist in der Lage, über die Steuerung der Volumenströme  $\dot{V}_{1,P1}$  und  $\dot{V}_{1,P2}$  den Bypassstrom in-situ zu verdünnen. Die Dimensionen beider Pumpen ermöglichen theoretische Verdünnungsfaktoren von bis zu 40. Große Volumenströme beider Pumpen begünstigen durch entstehende Turbulenzen in der Mischkammer eine ausreichende Durchmischung des Zentrats mit dem Diluenten VE-Wasser. Ein detaillierteres Schema der Station und eine Kennzeichnung der Volumenströme ist in Abbildung 5.19 zu sehen. In dieser Konfiguration der Ablaufseite bestimmt ein kalibriertes Soft-Sensor Modell die Konzentration des Analyten  $\hat{c}_A$  nach der Mischung. Über die Massenbilanz

$$\hat{c}_z = \frac{(\dot{V}_{1,P1} + \dot{V}_{1,P2})}{\dot{V}_{1,P1}} \hat{c}_A \quad (5.1)$$

um die Mischzone ist für jede Vorhersage der Zielgröße ein Rückschluss auf die momentane Zentrat-Konzentration  $\hat{c}_z$  möglich. Den Nutzen des Aufbaus dokumentiert das folgende Kapitel am Beispiel der Klassierung des Stoffsystems Carbon Black (CB).



**Abbildung 5.19:** Detailliertes Funktionsschema der Verdünnungsstation mit Kennzeichnung der Mischzone und der Volumenströme sowie deren Konzentrationen.



**Abbildung 5.20:** Schema zur Erklärung der linearen Regression innerhalb (linear) und außerhalb (nicht-linear) der Gültigkeitsgrenzen des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes.

## 5.4.2 Trenntechnische Experimente

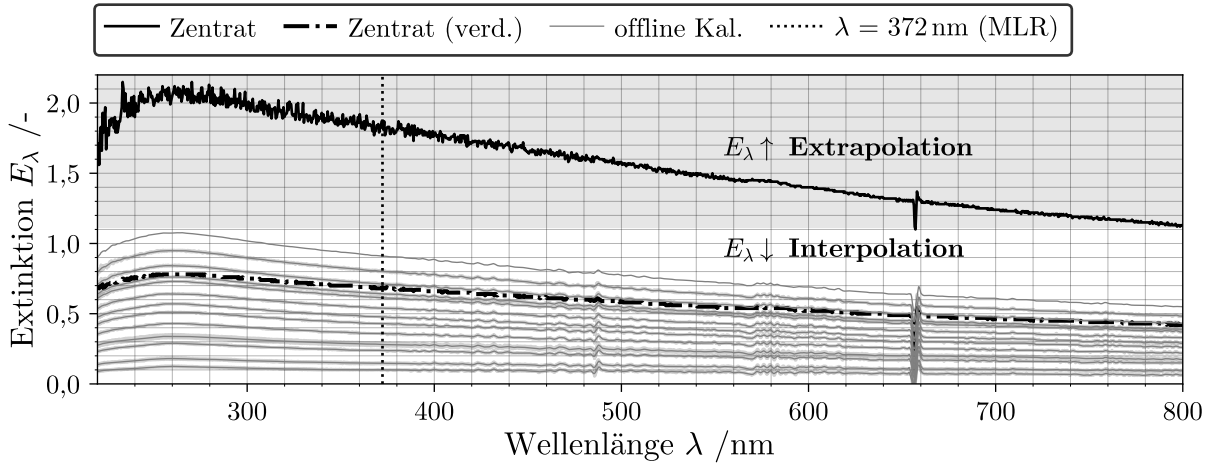
In Tabelle 5.4 sind die wichtigsten Parameter der Klassierung einer CB Suspension aufgeführt. Die Zentrat-Konzentration  $c_{z,CB}$  ergibt sich aus einer gravimetrischen Analyse mehrerer Proben nach Entnahme am rechten Auslass des Blasenabscheiders.

**Tabelle 5.4:** Betriebsparameter der Z11 Röhrenzentrifuge und gravimetrische Konzentrationsdaten bei der Carbon Black (CB) Klassierung.

$c_{F,CB}$ /mg ml <sup>-1</sup>	$c_{z,CB}$ /mg ml <sup>-1</sup>	$\dot{V}_1$ /ml min <sup>-1</sup>	$C_1$ /-	$t$ /min
0,609 ± 0,017	0,317 ± 0,011	256	20.000	7,5

Abbildung 5.21 zeigt das zugehörige UV/vis Spektrum dieser unverdünnten Zentratprobe als schwarze durchgezogene Linie. Graue Linien markieren die Extinktionswerte mehrerer Proben einer Verdünnungsreihe aus offline Analysen der Feed-Suspension. Aus den Daten an Wellenlänge  $\lambda = 372$  nm entsteht die Matrix  $\mathbf{E} \in \mathbb{R}^{12 \times 2}$ . Die Positionswahl trifft hier der in Kapitel 5.1 vorgestellte RFE-Algorithmus automatisch. Das Diagramm hebt hervor, dass das initiale Spektrum des Zentrats nicht in den Interpolationsbereich des linearen Modells fällt. Es ist also davon auszugehen, dass die MLR für dieses Spektrum

keine korrekte Vorhersage für  $c_z$  treffen kann. Nach der Verdünnung liegt die Extinktion des Analyten (Strichpunktlinie) hingegen innerhalb des Interpolationsbereichs.



**Abbildung 5.21:** UV/vis Spektren der Kalibrierdaten von Carbon Black (CB) und zwei Zentratproben vor und nach manueller Verdünnung über die Verdünnungsstation. Die gepunktete Linie markiert eine über die RFE ermittelte Wellenlänge für die MLR.

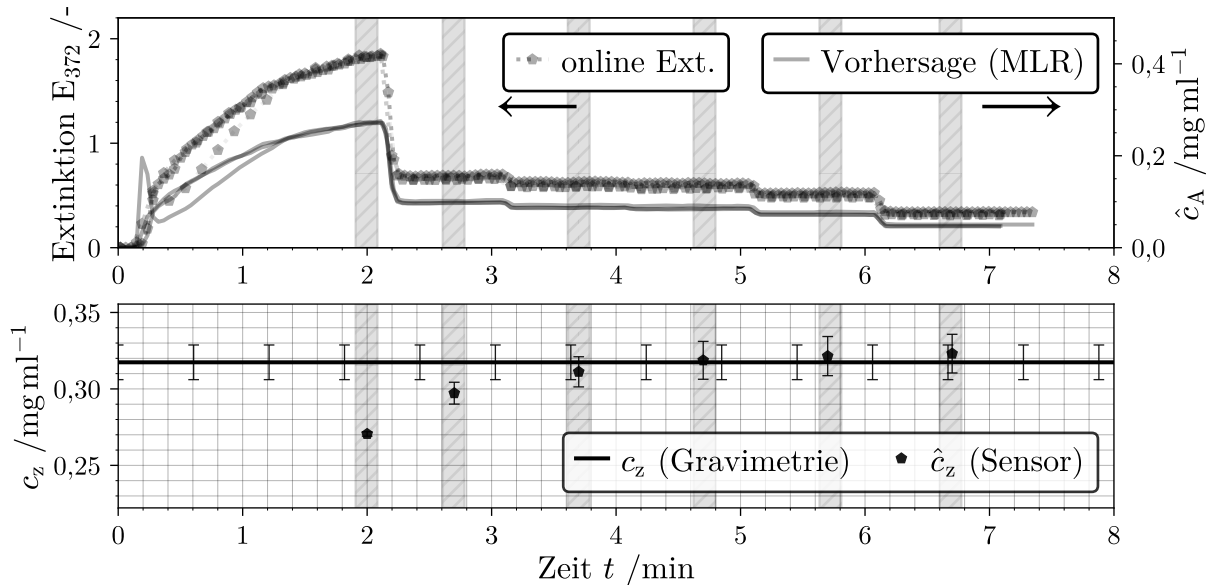
Die Untersuchung dieser These findet in Form einer zweifach wiederholten online Analyse der CB Klassierung statt. Für unterschiedliche Einstellungen der Pumpen P1 und P2 ergeben sich während des Prozesses insgesamt sechs Kombinationen, die in Tabelle 5.5 eingetragen sind.

**Tabelle 5.5:** Übersicht der Volumenströme des Bypasses (V1) und des Diluents (V2) sowie des Verdünnungsfaktors für jede Stufe, die während der Klassierung durchlaufen wird.

	Verdünnungsstufe (VS) /-					
	1	2	3	4	5	6
$\dot{V}_{1,V1}$ /ml min <sup>-1</sup>	12,92	12,92	15,50	19,38	15,50	9,04
$\dot{V}_{1,V2}$ /ml min <sup>-1</sup>	0,0	25,98	38,97	51,96	51,96	51,96
Verdünnungsfaktor /-	-	2,01	2,51	2,68	3,35	5,75

Den Einfluss der Pumpenparameter auf die gemessene Extinktion des Analyten ist im oberen Teil der Abbildung 5.22 zu sehen. Nach ca. zwei Minuten erreicht der Trennprozess seinen quasi-stabilen Zustand und das Spektrometer analysiert die unverdünnte Probe der VS 1. Die sukzessiv gesteigerten Verdünnungsfaktoren erniedrigen die Extinktion zunehmend, während die MLR zeitgleich eine Umrechnung von  $\hat{E}_{372}$  in die Analytkonzentration  $\hat{c}_A$  durchführt. Die grau hervorgehobenen, vertikalen Zonen markieren die Werte einer jeweiligen Stufe, welche über Gleichung 5.1 in einen Mittelwert der gesuchten Zentrat-Konzentration umgerechnet werden. Letztlich ist  $\hat{c}_z$  und die resultierende Standardabweichung

aus drei unabhängigen Trennexperimenten entlang der identischen Abszisse im unteren Teil der Abbildung 5.22 eingetragen. Ohne eine adäquate Verdünnung unterschätzt das hier verwendete Regressionmodell die Zielgröße.



**Abbildung 5.22:** UV/vis Extinktionsmessung über der Prozesszeit und durch die MLR errechnete Analytkonzentration  $\hat{c}_A$  (oben). Rückrechnung und Referenz für die Zentralkonzentration  $c_z$  (unten). Die sechs Auswertebereiche der jeweiligen Verdünnungsstufen aus Tabelle 5.5 sind als vertikale, schraffierte Bereiche eingezeichnet.

Eine anschauliche Erklärung liefert das Schema aus Abbildung 5.20. Für Extinktionen größer eins zeigen viele Stoffsysteme ein nichtlineares Verhalten mit steigender Konzentration [141]. Ist das der Fall, führt die Anwendung eines linearen Modells nach dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz zu dem beobachteten Effekt. Es zeigt sich, dass ab einem Verdünnungsfaktor von 2,68 in VS 4 eine gute Übereinstimmung zwischen  $\hat{c}_z$  und der gravimetrischen Referenzkonzentration  $c_z$  besteht. Eine weitere Erhöhung des Verdünnungsfaktors führt zu keiner Verbesserung. Wird das Zentrat noch weiter verdünnt, ist mit einer Verschlechterung der Vorhersagegenauigkeit durch ein höheres SNR zu rechnen.

Zusammenfassend kann der Mehrwert einer adaptiven Verdünnung folgendermaßen formuliert werden: Für konzentrierte Suspensionen ist die Zentralkonzentration nicht zwangsläufig im Vorfeld eines Trennexperimentes bekannt. Die Extinktion kann unter Umständen außerhalb des Interpolationsbereichs eines linearen Regressionsmodells liegen. Das kann wiederum zu einer verminderten Vorhersagegenauigkeit der Zielgröße führen. Durch eine präzise Einstellung des Verdünnungsfaktors ist eine Reduktion der Extinktion, gekoppelt mit einer ausreichenden Homogenisierung des Bypass- und Diluentstroms, möglich. Infolge dessen ermöglicht das Modul die Verwendung eines Soft-Sensors auf Basis linearer Regressionsmodelle und führt eine Rückrechnung auf eine online Zentralkonzentration

mit geringem Fehler durch.

## 5.5 Fazit: UV/vis als online Analytik

Kapitel 5 überträgt die gewonnenen Erkenntnisse aus Kapitel 4 auf ein online Messprinzip in Form eines Soft-Sensors. Der Fokus liegt vor allem auf dem Verständnis der zugrundeliegenden Struktur und der Verschaltung von apparativer Aufzeichnung der Extinktion und deren Verarbeitung durch eine abgestimmte Software. Nach der Messung aller benötigten Kalibrierspektren besteht die Möglichkeit, einzelne Wellenlängen für die Bildung eines Regressionsmodells auszuwählen. Eine Modelldiagnostik prüft, ob der gewählte Bereich des UV/vis Spektrums ausreichende Informationen bezüglich der Feststoffkonzentration aller dispergierten Materialien liefert. Zusätzlich automatisiert ein hinterlegter RFE Algorithmus nach Bedarf die Wellenlängenauswahl. Das bietet sich insbesondere bei univariaten Regressionsmodellen an und vereinfacht die Prozedur zusätzlich.

Während der Inbetriebnahme des Sensors bestätigt ein Vergleich zwischen offline und online Extinktionsdaten, dass die Suspensionsförderung ins Innere der UV/vis Durchflusszelle keinen Einfluss auf die optische Analyse hat.

Wie auch in Kapitel 4 stellt sich im Rahmen eines Langzeitexperiments heraus, dass eine Veränderung der PGV im Laufe des Trennexperimentes eine Fehlerquelle darstellt. Stoffsystemabhängig ist hier die Auswahl der Kalibrierproben entscheidend.

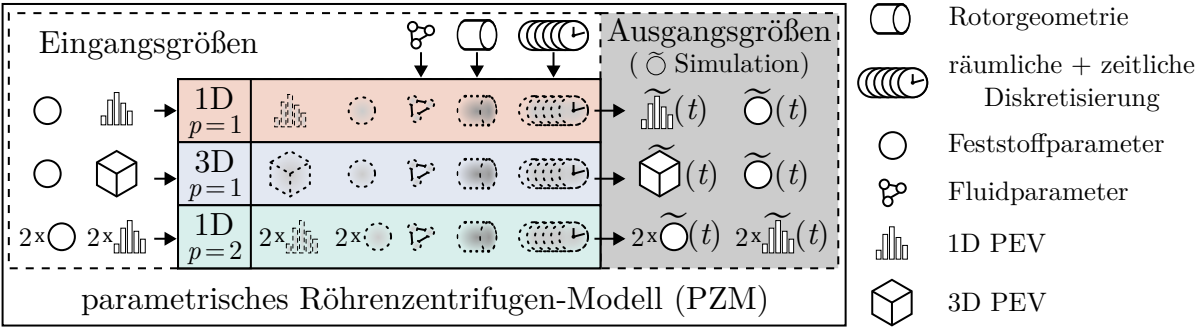
Die wichtigste Erkenntnis der vorliegenden Studie ist, dass erstmals eine online Vorhersage der Materialzusammensetzung des Zentrats möglich ist. Der Soft-Sensor ermöglicht hier eine Schätzung auf Basis der Extinktionsdaten in Echtzeit, wodurch die Signale zur Prozessüberwachung und -regelung einsetzbar sind.

Zuletzt ist noch die apparative Neuerung in Form einer automatisierbaren Verdünnungsstation hervorzuheben. Sie zeigt, dass der Soft-Sensor in der Lage ist, auch auf kritische Änderungen der Produkteigenschaften zu reagieren. Die beispielhafte Anpassung der Konzentration einer zu hoch konzentrierten CB Suspension zeigt das in dieser Hinsicht vorhandene Potential auf.

# Kapitel 6

## Dynamische Simulation der Mehrdimensionalen Trennung

Das folgende Kapitel setzt sich mit dem Konzept der dynamischen Simulation eines mehrdimensionalen Trennprozesses auseinander. Der zugrunde liegende Algorithmus für Röhrenzentrifugen baut auf der Arbeit von Gleiß et. al. auf [41, 142]. Im Kern handelt es sich dabei um ein parametrisches Röhrenzentrifugen-Modell (PZM), welches den zeitabhängigen Vorgang des Massentransports im Apparat modelliert. Ein handelsüblicher Rechner (PC) mit einem Intel® Core™ i5-7400 Prozessor und 3,0 GHz Taktung liefert die notwendige Rechenleistung für alle gezeigten Simulationen.



**Abbildung 6.1:** Schema des parametrischen Röhrenzentrifugen-Modells (PZM). Piktogramme visualisieren essentielle Eingangs- und die berechneten Ausgangsgrößen der dynamischen Simulation. Die adaptive Struktur der Algorithmen erlaubt je nach Problemstellung die Verarbeitung von 1D bis 3D Verteilungen.

Die vorliegende Arbeit erweitert ausgewählte Teile des Algorithmus mit dem Ziel, sowohl Klassierungen als auch Fraktionierungen von Nanopartikeln simulieren zu können. Das grundlegende Schema der Simulation ist in Abbildung 6.1 visualisiert. Im Hinblick auf die bereits beschriebene Notation der Trennexperimente in höheren Dimensionen sind zentral drei Segmente farblich hervorgehoben, die für eine Klassierung (1D,  $p = 1$ ), Fraktionierung anhand der Partikelform (3D,  $p = 1$ ) und Dichtefraktionierung (1D,  $p = 2$ ) stehen.

Die Laufvariable  $p$  gibt die Anzahl der Komponenten in einer Suspension an. Im Rahmen dieser Fallbeispiele erläutert dieses Kapitel die Funktionalität des erweiterten mathematischen Modells. Je nach Auswahl des Segments sind notwendige Eingangsgrößen in die Simulation einzubringen, damit die gewünschten Ausgangsgrößen berechenbar sind. Zu Beginn liest der Programmcode die PEV, die Feststoffkonzentration und die Stoffdichten der festen und flüssigen Phasen ein. Gleichzeitig können Materialfunktionen hinterlegt werden, die auf der Basis von Laborversuchen physikalische Prozesse wie z.B. die Sedimentationsbehinderung abbilden. Die gewählten Betriebsparameter und die Rotorgeometrie bestimmen den durch das Modell abgebildeten Apparatetyp. Eine zeitliche und räumliche Diskretisierung nähert die tatsächliche Prozessdynamik an. Die Größenordnung dieser Diskretisierung muss eine physikalische Partikelbewegung in der Trennzone und eine Simulation in Echtzeit ermöglichen. Details zu den ermittelten Werten dieser Hyperparameter sind in den folgenden Ergebniskapiteln beschrieben.

Hintergründe der mathematische Modellierung und globale Randbedingungen sind in Kapitel 6.1 aufgeführt. Für die Stoffsysteme PMMA, ZnO und SiO<sub>2</sub> fokussiert sich das Kapitel 6.2 auf die Validierung des angepassten Simulationstools anhand experimenteller Klassiersversuche und der Dichtefraktionierung des Zweistoffsystems [PMMA, ZnO]. Eine theoretische Untersuchung der Trennung des Einstoffsystems SiO<sub>2</sub> anhand der Partikelform sowie eine Diskussion des Einflusses dieses Trennmerkmals zeigt Kapitel 6.3.

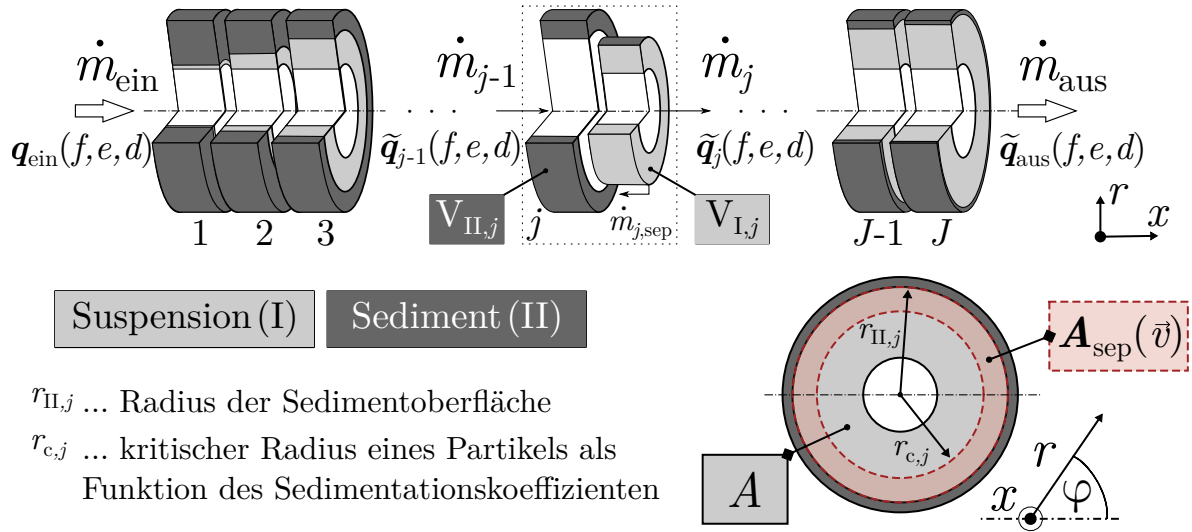
## 6.1 Mathematische Modellierung

Dieser Abschnitt beschreibt den numerischen Algorithmus des PZM, die verwendeten Bilanzgleichungen und deren Lösung. Alle getroffenen Modellannahmen und bekannten Limitationen werden genannt und diskutiert. Anschließend wird die experimentelle Ableitung empirischer Materialparameter erläutert, die in der Realität auftretende Phänomene berücksichtigen.

### 6.1.1 Adaption des Bilanzraumansatzes

Aufbauend auf den in Abschnitt 2.2 beschriebenen physikalischen Prozessen verdeutlicht Abbildung 6.2 den von Gleiß [142] verwendeten Bilanzraumansatz für Röhrenzentrifugen. Der obere Teil des Schemas visualisiert die räumliche Diskretisierung in  $J$  volumengleiche Abschnitte, die über den Bilanzraum der Suspensionszone (I) gekoppelt sind. Der zweite Bilanzraum in jedem Kompartiment  $j$  ist die Sedimentzone (II) und registriert die Masse an lokal abgeschiedenen Partikeln. Durch die Begrenzung der Kompartiment-Anzahl ist eine modellseitige Abbildung der Partikelverweilzeit sowie eine lokale Schätzung der Sedimenthöhe mit einem geringen Rechenaufwand möglich [143]. Die Bilanz





**Abbildung 6.2:** Schema des Bilanzraumansatzes für Röhrenzentrifugen mit Kennzeichnung eintretender und austretender Ströme (oben). Querschnittsflächen der Suspensionszone (I) und der kritischen Zone  $A_{\text{sep}}(\vec{v})$  aus Gleichung 6.5 (unten).

$$\frac{dm_{I,j}}{dt} = \dot{m}_{I,j-1} - \dot{m}_{I,j} - \dot{m}_{j,\text{sep}} \quad (6.1)$$

beschreibt die zeitliche Massenänderung in Abhängigkeit eines eintretenden, und zweier austretender Massenströme für die Suspensionszone von Kompartiment  $j$ . Dabei koppelt der Massenstrom  $\dot{m}_{j,\text{sep}}$  die Zonen I und II. Unter der Annahme einer konstanten Stoffdichte jedes Materials ist eine Substitution der Partikelmasse durch das Produkt aus dem Volumen der Suspensionszone  $V_{I,j}$  und dem Feststoffvolumenanteil nach Gleichung 3.6 möglich, wodurch sich der Ausdruck:

$$\frac{d(\phi_{I,j} V_{I,j})}{dt} = \dot{V}_I \phi_{I,j-1} (1 - \epsilon_{j,\text{sep}}) - \dot{V}_I \phi_{I,j} \quad (6.2)$$

ergibt. Analog liefert die Massenbilanz um Zone II den Ausdruck

$$\frac{d(\phi_{II,j} V_{II,j})}{dt} = \epsilon_{j,\text{sep}} \dot{V}_I \phi_{I,j-1} \quad (6.3)$$

für die zeitliche Änderung des Sedimentvolumens durch abgeschiedene Fraktionen, die das Fluid nicht ins nächste Kompartiment transportiert. In Gleichung 6.2 und 6.3 ist das Verhältnis aus einströmender zu abgeschiedener Partikelmasse als lokale Separationseffizienz

$$\epsilon_{j,\text{sep}} = \dot{m}_{j,\text{sep}} (\dot{m}_{I,j-1})^{-1} = \tilde{\mathbf{T}}_j(\vec{v}) \tilde{\mathbf{q}}_{3,j}(\vec{v}) \quad (6.4)$$

definiert. Die Formulierung der Separationseffizienz über eine Multiplikation des lokalen Trenngrads  $\tilde{\mathbf{T}}_j(\vec{v})$  und der PEV  $\tilde{\mathbf{q}}_{3,j}(\vec{v})$  stammt aus [143, 38]. Die verwendete Definition des lokalen Trenngrads

$$\tilde{\mathbf{T}}_j(\vec{v}) = \frac{\mathbf{A}_{\text{sep}}(\vec{v})}{A} = \frac{r_{\text{b},j}^2 - r_{\text{c},j}^2(\vec{v})}{r_{\text{b},j}^2 - r_{\text{w}}^2} \quad (6.5)$$

als Funktion des kritischen Radius geht dabei auf den Ansatz von Beiser zurück [144]. Zu beachten ist die Annahme, dass dispergierte Partikel nach ihrem Eintritt in ein beliebiges Bilanzvolumen  $j$  homogen durchmischte sind. Die Fläche  $\mathbf{A}_{\text{sep}}$  ergibt sich über Gleichung 2.19 direkt aus den physikalischen Eigenschaften der betrachteten Partikel, wodurch erneut der Fokus auf den Sedimentationskoeffizienten (SK) zur Beschreibung der Sedimentation fällt. Eine schematische Darstellung der einbezogenen Querschnittsflächen ist unten in Abbildung 6.2 zu sehen. Gleichungen 2.9 und 6.5 zeigen, dass sowohl  $s_{0,E}$  als auch  $r_{c,j}$  über die drei Deskriptoren  $e, f$  und  $d$  definiert sind. In Kapitel 2.1.1 und speziell in Abbildung 2.4 sind zudem die Ansätze der Definition von höher dimensionierten PEV beschrieben. Die Kombination der Inhalte dieser referenzierten Abschnitte liefert eine Erklärung dafür, wie die Handhabung der höheren Dimensionen durch das PZM realisiert ist.

Das dynamische Modell liest eine PEV mit einer definierten Dimension ( $K-1 \times L-1 \times M-1$ ) ein und der Algorithmus berechnet, basierend auf der hinterlegten Modellgleichung zur Sedimentation nanoskaliger Ellipsoide nach [59], die angepasste Separationseffizienz

$$\epsilon_{j,\text{sep}} = \sum_{k=0}^{K-1} \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=0}^{M-1} \left( \tilde{\mathbf{T}}_j(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{d}_m) \tilde{\mathbf{q}}_{3,j}(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{d}_m) \right) \quad (6.6)$$

Unabhängig von der Dimension des zu berechnenden Trennprozesses führt der Algorithmus eine numerische Integration über den Variablenraum der PEV durch. Die aus Kompartiment  $j-1$  ausströmende PEV

$$\tilde{\mathbf{q}}_{3,j}(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{d}_m) = \tilde{\mathbf{q}}_{3,j-1}(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{d}_m) \frac{\left(1 - \tilde{\mathbf{T}}_j(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{d}_m)\right)}{\left(1 - \epsilon_{j,\text{sep}}\right)} \quad (6.7)$$

ist über die Differenz  $(1 - \epsilon_{j,\text{sep}})$  in jedem Kompartiment normiert. Für den Fall  $j=1$  gilt dabei  $\tilde{\mathbf{q}}_{3,j=1} = \mathbf{q}_{3,\text{ein}}$ .

Alle aufgestellten Abhängigkeiten ergeben für  $J$  Kompartimente ein Gleichungssystem aus gewöhnlichen Differentialgleichungen. Das Schema aus Abbildung 6.2 stellt die räumliche Diskretisierung grafisch dar. Der Lösungsansatz beginnt mit der Anwendung der Produktregel auf die Gleichungen 6.2 und 6.3. Die zeitliche Diskretisierung (Prozessdynamik) wird durch ein explizites Euler-Verfahren festgelegt. Nach anschließender Umformung in eine diskrete Schreibweise ergibt sich für die Suspensionszone (I) die Gleichung

$$\begin{aligned}
 0 &= \Delta t \left( \dot{V}_1 \phi_{I,j-1} (1 - \epsilon_{j,\text{sep}}) - \dot{V}_1 \phi_{I,j} \right) \\
 &\quad - \left( \left( \phi_{I,j}^{[t+1]} - \phi_{I,j} \right) \Delta L_j \pi \left( r_{II,j}^2 - r_w^2 \right) \right) \\
 &\quad - \left( \phi_{I,j} \Delta L_j \pi \left( r_{II,j}^2 - r_{II,j}^{2[t+1]} \right) \right)
 \end{aligned} \tag{6.8}$$

und für die Sedimentzone (II) der Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 0 &= \Delta t \left( \epsilon_{j,\text{sep}} \dot{V}_1 \phi_{I,j-1} \right) \\
 &\quad - \left( \phi_{II,j} \Delta L_j \pi \left( r_{II,j}^2 - r_{II,j}^{2[t+1]} \right) \right) .
 \end{aligned} \tag{6.9}$$

Dabei werden die Volumina der beiden Zonen durch die begrenzenden Radien der zugehörigen Querschnittsfläche und dem Längeninkrement  $\Delta L_j$  ersetzt. Das koppelt die beiden Bilanzräume über eine Schließbedingung und reduziert die Anzahl der Unbekannten auf zwei pro Kompartiment. Der Exponent  $[t+1]$  markiert die beiden zu bestimmenden Parameter des nächsten Zeitschritts. Eine Lösung des linearen Gleichungssystems (s. Gleichungen 6.8 und 6.9) als Anfangswertproblem erfolgt numerisch über die Funktion *fsolve* [145, 146] in einem Python-Programm. Nach Festlegung der Eingangsgrößen (vgl. Abbildung 6.1) berechnet der Algorithmus für jeden Zeitschritt  $\Delta t$  die gesuchten Nullstellen  $\phi_{I,j}^{[t+1]}$  und  $r_{II,j}^{[t+1]}$ . Vor jedem neuen Zeitschritt aktualisiert die Simulation die Ergebnisse der Gleichungen 6.5-6.7, wodurch sich neue Anfangswerte für die Lösung der diskretisierten Massenbilanzen ergeben. Als Beispiel ist hier Gleichung 6.5 zu nennen, die zu Beginn der Simulation den Wandradius  $r_{b,j}$  einbezieht, für alle weiteren Zeitschritte jedoch mit dem Radius der momentanen Sedimentoberfläche  $r_{II,j}$  rechnet. Eine Übersicht einiger festgelegter Randbedingungen der mathematischen Modellierung sind in Tabelle 6.1 gelistet.

Zum Zwecke der Prozessevaluation hervorzuhebende Ausgabegrößen der Simulation sind der globale Abscheidegrad

$$\tilde{A}_{p,g}(t_n) = 1 - \frac{\tilde{\phi}_{\text{aus}}(t_n)}{\phi_{\text{ein}}} \tag{6.10}$$

für jede Komponente  $p$  und der zugehörige Trenngrad

**Tabelle 6.1:** Globale Randbedingungen des parametrischen Röhrenzentrifugen-Modells (PZM), die in jedem der vorgestellten Modelle mit den angegebenen Zahlenwerten definiert sind.

Parameter	Symbol	Zahlenwert	SI Einheit
Wehrradius (MGZ)	$r_w$	0,0155	m
Wehrradius (Z11)	$r_w$	0,0073	m
Wandradius	$r_b(t_0)$	0,0215	m
Teichlänge (MGZ)	$L$	0,359	m
Teichlänge (Z11)	$L$	0,175	m
Dichte	$\rho_l$	998,207	kg m <sup>3</sup>
Viskosität	$\eta_l$	$1.0027 \times 10^{-3}$	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Kompartimente	$J$	20	–
Simulationszeit	$t_N$	fallspezifisch	s
Zeitschrittweite	$\Delta t$	0,5	s

$$\tilde{T}_{p,g}(\bar{d}_m, t_n) = 1 - \frac{(1 - \tilde{A}_{p,g})(t_n) \tilde{q}_{3,\text{aus}}(\bar{d}_m, t_n)}{q_{3,\text{ein}}(\bar{d}_m)} \quad (1D)$$

$$\tilde{\mathbf{T}}_{p,g}(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{d}_m, t_n) = 1 - \frac{(1 - \tilde{A}_{p,g})(t_n) \tilde{\mathbf{q}}_{3,\text{aus}}(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{d}_m, t_n)}{\mathbf{q}_{3,\text{ein}}(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{d}_m)} \quad (3D) \quad (6.11)$$

in Abhängigkeit der Dimension der Feed-PEV. An dieser Stelle sei erwähnt, dass das PZM die oben aufgeführten Bilanzgleichungen parallel für jedes betrachtete Stoffsystem löst. Im Hinblick auf die Transparenz und die Erörterung der Einschränkungen des Modells in den folgenden Abschnitten ist abschließend die folgende Liste der Annahmen und Modellvereinfachungen angegeben:

- 1) Das Strömungsbild in der Zentrifuge ist eine Pfropfenströmung. Fest-Flüssig- oder Fest-Fest-Wechselwirkungen werden lediglich in radialer Richtung über einen mittleren Konzentrationskoeffizienten  $w$  berücksichtigt.
- 2) Verschiedene Stoffsysteme bei  $p > 1$  sedimentieren unabhängig voneinander und deren Massenbilanzen sind nicht gekoppelt.
- 3) Die Partikel sind im Vergleich zur Rotorlänge und zum Wehrradius sehr klein. Daher ist die Beeinflussung des Flüssigkeitstransports durch die dispergierten Nanopartikel vernachlässigbar klein.
- 4) Es herrscht eine ausgeprägte radiale Durchmischung innerhalb des Teichs, wodurch eintretende Partikel ideal rückvermischt und homogen verteilt sind.

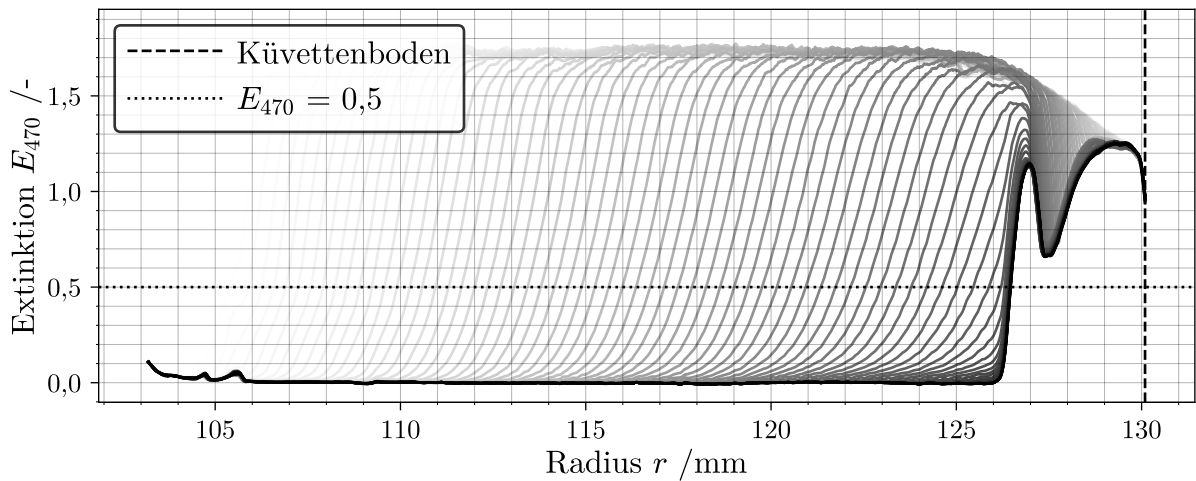
- 5) Das sich bildende Sediment ist inkompressibel mit  $\frac{d}{dt} \phi_{II,j} = 0$  und hat eine konstante Porosität. Der Feststoffvolumenanteil des mit Flüssigkeit gesättigten Haufwerks entspricht der bei maximaler Packungsdichte  $\phi_{II,j} = \phi_{mpd}$ .
- 6) Die Sedimenthöhe setzt sich bei  $p > 1$  aus der Summe aller abgetrennten Materialvolumina zusammen.
- 7) Die sich ausbildende gas-flüssig Phasengrenze nimmt keinen Einfluss auf den Trennprozess.
- 8) Die Suspension ist stabil und suspendierte Partikel erhalten ihre geometrische Gestalt und homogene Stoffdichte. Folglich tritt weder Bruch noch Bildung von Aggregaten auf. Ein relativer Volumen- oder Masseverlust in einer Klasse der PEV tritt nur durch den Massenstrom in das Sediment ein.

Zusätzlich gelten die in Kapitel 2.1 beschriebenen Vereinfachungen bezüglich der radialen Bewegung von Ellipsoiden in einem Zentrifugalfeld.

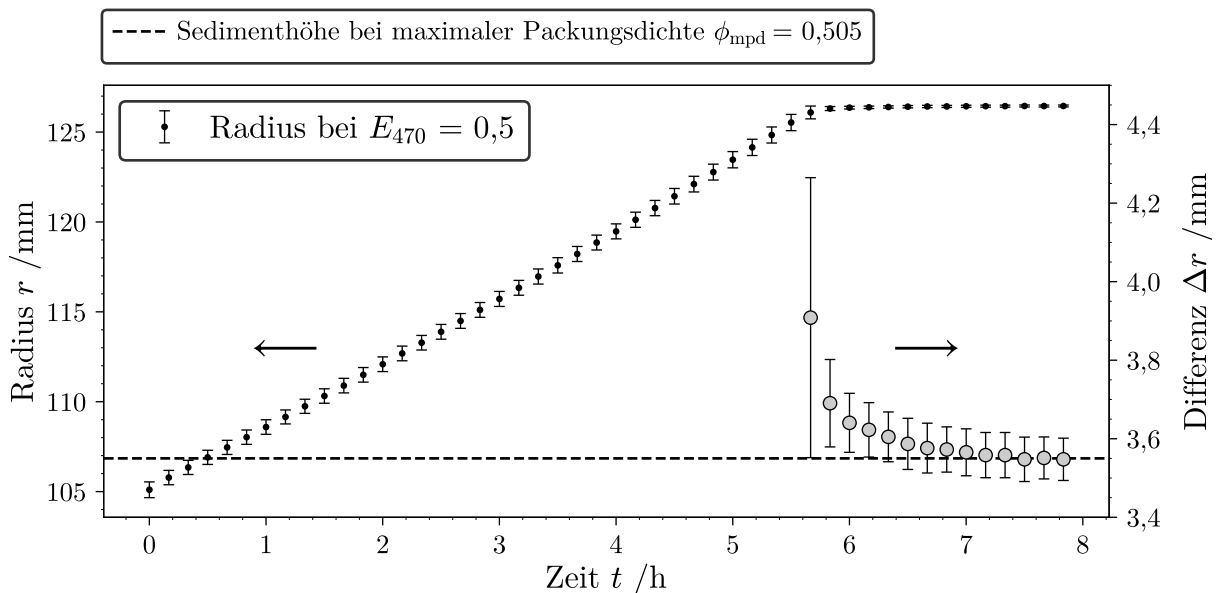
### 6.1.2 Haufwerkseigenschaften

Die Dynamik des Trennprozesses ist bei konstanten Betriebsbedingungen primär durch den Aufbau eines Sediments an der Rotorwand zu begründen. Die Zusammenhänge aus Gleichungen 2.19 und 6.5 führen zu der bereits beschriebenen Abhängigkeit des lokalen Trenngrads von der Sedimenthöhe. Bei inkompressiblen Haufwerken legt die Feststoffkonzentration  $\phi_{mpd}$  als Materialparameter des Sediments diese Höhe bei maximaler Packungsdichte fest.

Im Folgenden wird die experimentelle Ableitung des Parameters für das Stoffsystem PMMA beschrieben. Abbildung 6.3 zeigt die Extinktionsprofile einer PMMA Suspension mit 7,8 Vol.-%, gemessen in der AZ über einen Zeitraum von acht Stunden und bei einer Drehzahl von  $4000 \frac{1}{\text{min}}$ . Dunklere Graustufen stehen dabei für eine längere Messzeit. Die Profile zeigen, dass ab einem gewissen Zeitpunkt die Flüssigkeit komplett geklärt ist und sich ein Sediment am Boden der Küvette gebildet hat. Die Höhe des Sediments kann qualitativ an dem Punkt im Diagramm abgelesen werden, an dem die Extinktion sprunghaft ansteigt.



**Abbildung 6.3:** Mit der analytischen Zentrifuge (AZ) gemessene Extinktionsprofile für PMMA über dem Radius der Küvette. Die Graustufen geben die verstrichene Messzeit an, welche insgesamt ca. acht Stunden (schwarze Kurve) beträgt.



**Abbildung 6.4:** Position der Extinktionsprofile bei  $E_{470} = 0,5$  und die Differenz  $\Delta r$  zwischen diesem Bezugspunkt und dem Küvettenboden ( $r = 130$  mm) über der Messzeit. Die gestrichelte Linie markiert die mittlere Sedimenthöhe, die zur Berechnung des Feststoffvolumenanteils bei maximaler Packungsdichte ( $\phi_{mpd}$ ) zum Einsatz kommt.

Für eine quantitative Ermittlung der Sedimenthöhe zeigt Abbildung 6.4 die Position  $r$  der Extinktionsprofile bei  $E_{470} = 0,5$  über der Prozesszeit sowie die Differenz  $\Delta r$  zwischen diesem Bezugspunkt und dem Radius  $r = 130$  mm des Küvettenbodens. Die Daten basieren dabei auf einer dreifach wiederholten Messung der Extinktionsprofile in der AZ. Nach ca. sieben Stunden Messzeit geht die Änderung von  $\Delta r$  über der Zeit gegen Null. Folglich kann ab diesem Zeitpunkt die mittlere Höhe  $H = 3,55$  mm für das Haufwerk abgelesen werden. Über die Grundfläche der Küvette  $A = 2 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>, dem Feststoffvolumenanteil  $\phi_{PMMA}$

und dem vorgelegten Suspensionsvolumen  $V = 0,46$  ml ist die Berechnung des gesuchten Materialparameters

$$\phi_{\text{mpd}} = \frac{V}{HA} \phi_{\text{PMMA}} \quad (6.12)$$

möglich. Die maximale Packungsdichte ist nach dieser Auswertung mit einem Wert von  $\phi_{\text{mpd}} = 0,505$  verknüpft und bedeutet, dass die Porosität des Haufwerks bei ca. 0,5 liegt. Im Rahmen einer Validierung in Kapitel 6.2.2 korrigiert dieser Wert die dynamische Simulation bei der Langzeit-Klassierung von PMMA.

### 6.1.3 Sedimentationsbehinderung

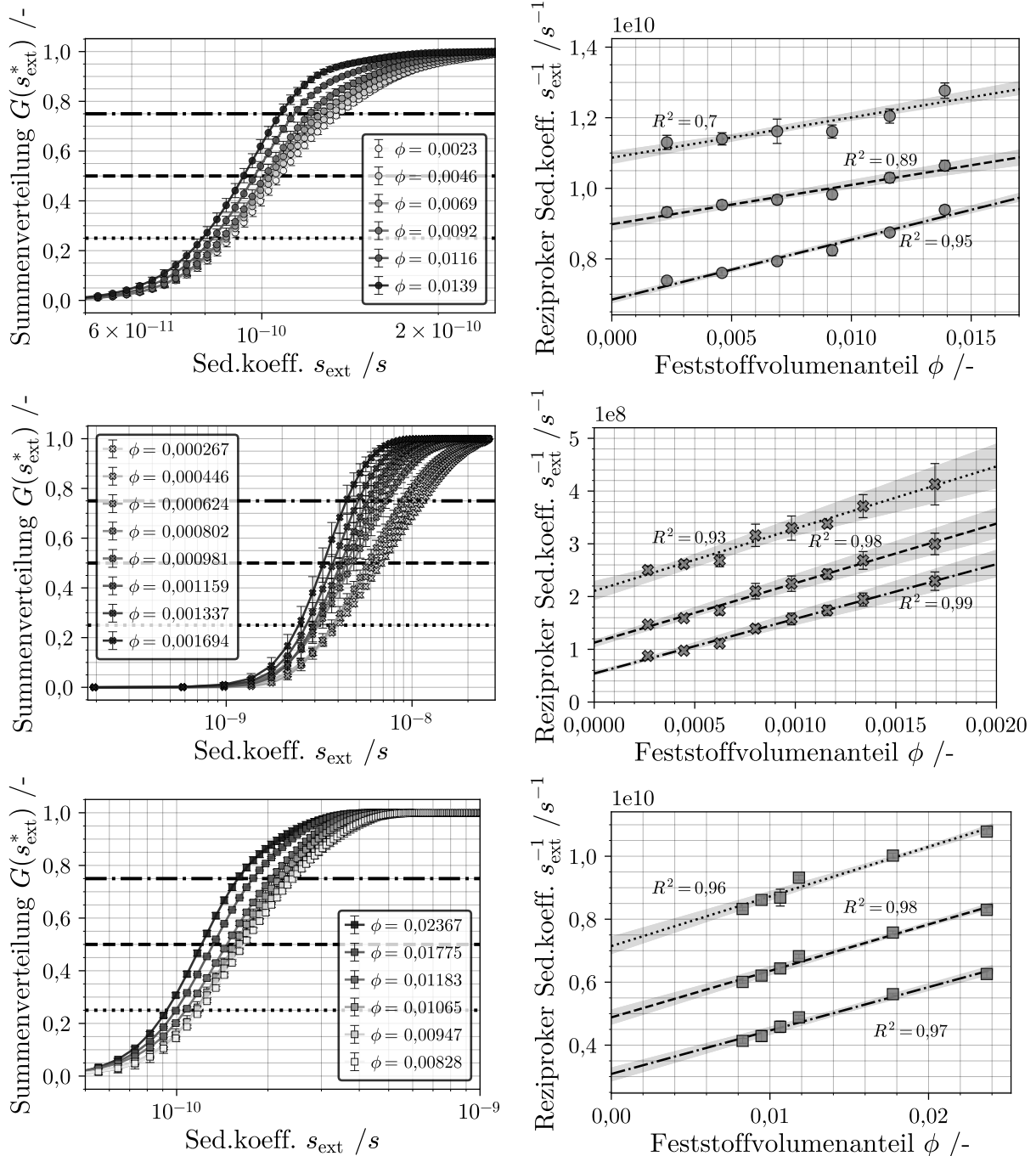
Das PZM errechnet lokale Trenngrade innerhalb der Kompartimente auf Basis des kritischen Radius, welcher durch den SK berechenbar ist. Um die in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Partikel-Partikel-Wechselwirkungen bei der Sedimentation zu berücksichtigen, schlägt die Literatur eine Modellierung über Gleichung 2.12 vor. Hierfür ist die Angabe des Konzentrationskoeffizienten  $w$  erforderlich. Zur Quantifizierung des empirischen Stoffsystemparameters verwendet diese Arbeit eine in [65, 66] dokumentierte Regressionsmethode. Ausgangspunkt ist die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene, empirische Ableitung der SKV eines Stoffsystems für verschiedene Feststoffvolumenanteile  $\phi$  aus den Messdaten der AZ (vgl. Abbildung 6.3). Eine Umstellung von Gleichung 2.12 führt zu der Linearisierung

$$\frac{1}{\bar{s}^*(\phi)} = \frac{w}{s_0^*} \phi + \frac{1}{s_0^*}, \quad (6.13)$$

die einen reziproken Referenzwert  $\bar{s}^*(\phi)$  der jeweiligen SKV als Funktion von  $\phi$  und des SK  $s_0^*$  bei unendlicher Verdünnung bildet. Abbildung 6.5 zeigt für die Einstoffsysteme PMMA, ZnO und SiO<sub>2</sub> auf der linken Seite die Summenverteilung  $G(s_{\text{ext}}^*)$  bei verschiedenen Feststoffvolumenanteilen. Eine Betrachtung der Daten zeigt bereits qualitativ den Einfluss der Konzentration auf das Sedimentationsverhalten. Für größere  $\phi$  erhöht sich die Steigung der Kurve signifikant. Das bedeutet, dass das gesamte Partikelkollektiv langsamer und mit einer einheitlicheren Geschwindigkeit in der Küvette sedimentiert.

Als Bezugspunkte für die Linearisierung nach Gleichung 6.13 bietet sich der SK  $s_{50}^*(\phi)$  an, welcher über die entsprechende Summenverteilung bei  $G(s_{50}^*(\phi)) = 0.5$  ableitbar ist. Zusätzlich wertet das Skript an den Stützstellen  $G(s_{25}^*(\phi)) = 0.25$  und  $G(s_{75}^*(\phi)) = 0.75$  aus. Abbildung 6.5 trägt für jedes Stoffsystem die reziproken Werte der extrahierten SK über der zugehörigen Konzentration auf. Über eine Minimierung der Fehlerquadrate zwischen Linearisierung und der jeweiligen Datenserie berechnet die Routine einen y-Achsenabschnitt  $s_0^*$  und eine Steigung  $\frac{w}{s_0^*}$  aus denen schlussendlich der empirische Konzentrationsfaktor  $w_p$  für jedes Material berechenbar ist. Die Standardabweichung der dreifachen Wiederholung jeder AZ Messung ist über den grau hinterlegten Vertrauensbereich der

linearen Regression mitberücksichtigt. Das eingetragene Bestimmtheitsmaß prüft dabei die Linearität und damit auch die Vertrauenswürdigkeit der Extrapolation hin zur unendlichen Verdünnung.



**Abbildung 6.5:** Mit Hilfe der AZ bestimmte Summenverteilung des Sedimentationskoeffizienten (SK) für die Stoffsysteme PMMA (oben), ZnO (Mitte) und SiO<sub>2</sub> (unten) in Abhängigkeit des Feststoffvolumenanteils (links). Reziproker SK über dem Feststoffvolumenanteil für drei charakteristische Werte der  $G(s_{ext}^*)$ -Verteilung mit linearen Ausgleichsgeraden (rechts).



Die durchgeführten Simulationen der drei Stoffsysteme verwenden als Eingabegröße zur Modellierung der Sedimentationsbehinderung in den folgenden Kapiteln den Median für  $w_p$  basierend auf  $s_{50}^*(\phi)$ . Für Weiterentwicklungen der Simulation bleibt die Option bestehen, weitere Stützstellen in die Beschreibung der Sedimentationsbehinderung einfließen zu lassen. Insbesondere im Hinblick auf polydisperse Suspensionen könnten so zukünftig auch größenabhängige Effekte in der Modellierung berücksichtigt werden.

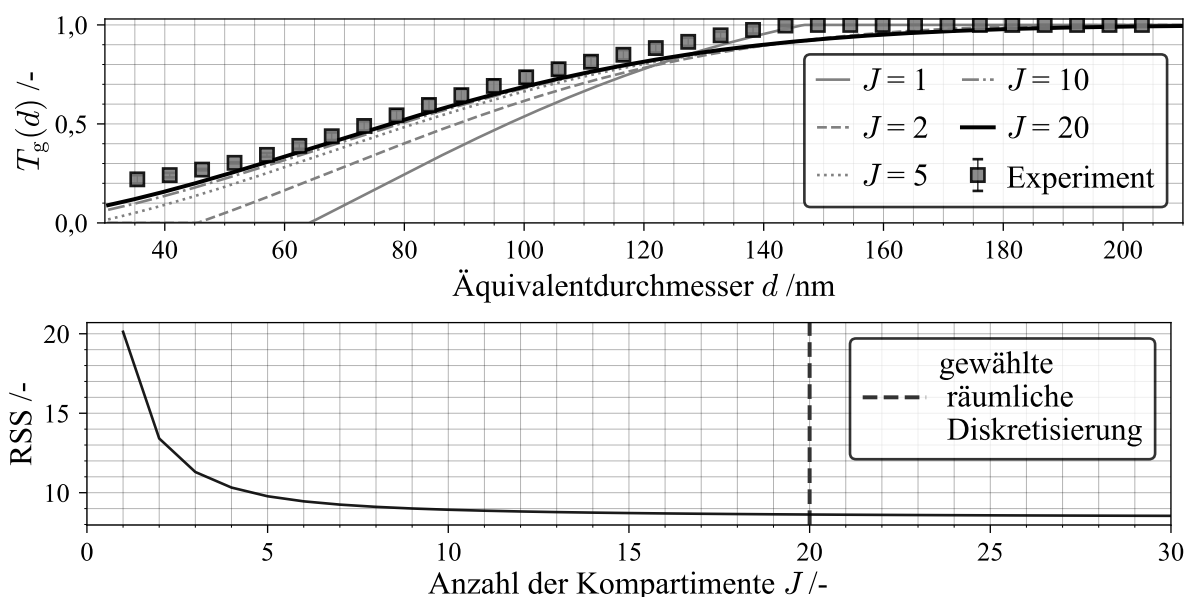
## 6.2 Trennung nach Volumen und Dichte

Dieses Kapitel wendet das 1D PZM auf Eingangsgrößen realer Trennexperimente an. Eine Validierung des Modells erfolgt durch Vergleiche der berechneten mit den experimentell ermittelten Trenn- und Abscheidegraden.

### 6.2.1 Diskretisierung

Neben den fallspezifischen Parametern, wie der Feed-PEV, Feststoffkonzentration und Materialdichten, sind in Tabelle 6.1, gemeinsam mit global gültigen Konstanten, zwei Diskretisierungsgrößen aufgeführt. Gemeint sind die Zeitschrittweite  $\Delta t$  und die Anzahl an Kompartimenten  $J$ , welche in Kombination die zeitliche und räumliche Diskretisierung definieren. Die Auswahl der Zeitschrittweite ist an zwei Dinge gekoppelt. Der Wert für  $\Delta t$  muss groß genug sein, damit das PZM mindestens in Echtzeit rechnet. Zeitgleich ist zu gewährleisten, dass ein Partikel nicht mehrere Kompartimente innerhalb eines Zeitschritts durchläuft, da dies zu Instabilitäten und Massenverlusten während der Simulation führen kann. Die Modellgleichungen des PZM vernachlässigen zwar die Diffusion in der Approximation des lokalen Trenngrades, jedoch gilt stets die Annahme, dass sich Partikel in einem neuen Kompartiment über einen idealisierten radialen Austausch perfekt rückvermischen. Demnach beeinflusst die Anzahl der Kompartimente das scheinbare Verweilzeitverhalten der Partikel für grobe Rechengitter maßgeblich. Bei einer zunehmenden Verfeinerung der räumlichen Diskretisierung wird dieser Einfluss ab einem gewissen Punkt vernachlässigbar klein.

Für eine empirische Bestimmung des idealen Wertes für  $J$  über eine Gitterstudie zeigt Abbildung 6.6 einen über die ASZ bestimmten Trenngrad von  $\text{SiO}_2$ . Die Daten stammen aus der PGV-Messung von Zentrat und Feed nach einer einfach wiederholten Klassierung des Stoffsystems in der Z11 Röhrenzentrifuge. Ergänzende Informationen zu den Randbedingungen des Experiments sind in Tabelle 6.2 gelistet. Neben den experimentell ermittelten Werten für  $T(d)$  sind die globalen Trenngrade  $\tilde{T}_g(d)$  nach Gleichung 6.11 für einige räumliche Auflösungen eingezeichnet.



**Abbildung 6.6:** Mit Hilfe der ASZ und dem PZM ermittelter Trenngrad für das Stoffsystem  $\text{SiO}_2$  bei verschiedenen Einstellungen der räumlichen Diskretisierung (oben). Fehlerquadratsumme zwischen Experiment und Simulation über die Kompartiment-Anzahl (unten).

Es ist zu erkennen, dass für höhere  $J$  der experimentelle und berechnete Trenngradverlauf besser übereinstimmen. Quantifizierbar ist diese Beobachtung über die Summe der Fehlerquadrate (RSS) zwischen den Referenzdatenpunkten und der Simulation, die in Abbildung 6.6 im unteren Diagramm über  $J$  aufgetragen sind. Die Auswertung ergibt, dass bereits ab  $J=10$  eine gute Abschätzung des Trenngrades im 1D PZM möglich ist. Diese Beobachtungen decken sich mit den Studien aus [142], welche die korrekte Auswahl der Kompartimentanzahl für Dekantierzentrifugen ebenfalls untersuchen. Eine weitere Erhöhung der Bilanzraumzahl  $J$  führt lediglich geringfügige Verbesserungen herbei. Der leicht erhöhte Rechenaufwand wird allerdings für die hier aufgeführten Simulationen in Kauf genommen und  $J=20$  als räumliche Auflösung fixiert.

## 6.2.2 Validierung

Das Kapitel 6.1 beschreibt einige Funktionserweiterungen der dynamischen Simulation von Röhrenzentrifugen basierend auf der Arbeit von Gleiß et. al. [41]. Ein wichtiger Fokus dieser Arbeit ist es, eine Rückwärtskompatibilität in Bezug auf die betrachteten Dispersitätsgrößen zu gewährleisten. Mit anderen Worten soll das Modell so anpassungsfähig sein, dass, je nach Anwendungsfall, eine Einzelne, oder auch mehrere Partikeleigenschaften gleichzeitig in die Berechnung einfließen können.

### Klassierung

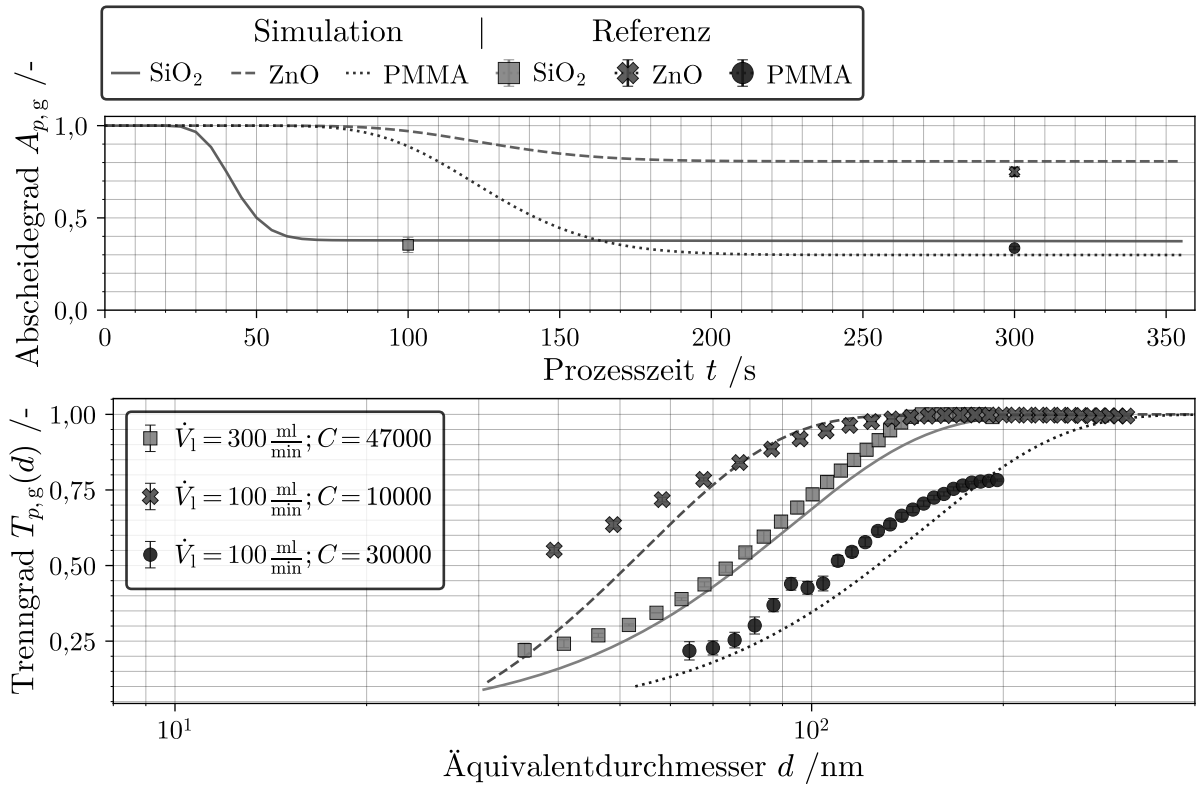
Um die Eignung des PZM zur Prozesssimulation zunächst im Standard-1D-Verfahren zu überprüfen, finden Referenzdaten der Klassierungen *expK-1* und *expK-2* aus Kapitel 5.3.3 Verwendung. Zusätzlich liefert, wie in Abschnitt 6.2.1 bereits angedeutet, eine Klassierung des Stoffsystems SiO<sub>2</sub> weitere Daten zur Validierung der 1D PZM. Alle Randbedingungen der Simulationen sind den Tabellen 6.1 und 6.2 zu entnehmen. Aufgrund der kurzen Prozesszeit von nur ca. fünf Minuten bis zur Referenzprobenahme wird der Sedimentaufbau für die Validierung auf Basis der Kurzzeit-Klassierungen nicht berücksichtigt. Dementsprechend ist die Porosität der Haufwerke für alle Materialien Null und wird über  $\phi_{j,\text{mpd}} = 1$  im PZM festgelegt.

**Tabelle 6.2:** Materialparameter und Betriebsbedingungen der Simulation von drei Kurzzeit-Klassierungen in der Z11 und drei Langzeit-Klassierungen in der MGZ.

Feed	Dichte /kg m <sup>3</sup>	Konzentration /mg ml <sup>-1</sup>	Schleuderziffer /-	Volumenstrom /ml min <sup>-1</sup>
Kurzzeit-Klassierung				
SiO <sub>2</sub>	2200	18,37	47.000	300
PMMA	1193	1,663	30.000	100
ZnO	5610	0,619	10.000	100
Langzeit-Klassierung				
		6,11	35.000	
PMMA	1193	6,17	40.000	100
		5,87	45.000	

Im oberen Teil der Abbildung 6.7 sind die globalen Abscheidegrade nach Gleichung 6.10 und drei gravimetrisch bestimmte Referenzwerte zu sehen. Ein Vergleich zum Zeitpunkt einer quasi-stabilen Trenneffizienz zeigt eine gute Übereinstimmungen der simulativen Vorhersage des Zentrat-Feststoffanteils  $\phi_{I,J} = \phi_{\text{aus}}$  jedes Materials mit dem Experiment. Im Falle der SiO<sub>2</sub>-Klassierung stellt sich eine quasi-stabile Trenneffizienz schneller ein, da der Volumenstrom im Vergleich zu *expK-1* und *expK-2* um den Faktor drei höher liegt. Im unteren Teil der Abbildung 6.7 sind die Berechnungen der Verläufe für  $\tilde{T}(d)$  und den Referenzmessungen der ASZ aufgetragen. Für den betrachteten Parameterbereich der Materialdichte und verschiedenen Konfigurationen der Betriebsparameter zeigt sich auch hier eine gute Übereinstimmung der Daten. Abweichungen im Messbereich der kleinsten und größten Partikelklassen sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Messprinzip der ASZ und die geringe Konzentration der entnommenen Zentratproben zurückzuführen. Im Hinblick auf das in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte Messprinzip führt die zusätzliche Verdün-

nung der Proben im Dichtegradient dazu, dass zu Beginn und am Ende der Messung eine geringere Anzahl an Partikeln vom Sensor erfasst werden. Dieses kleine Signal erschwert die fehlerfreie Umrechnung der optischen Messdaten in eine PGV.



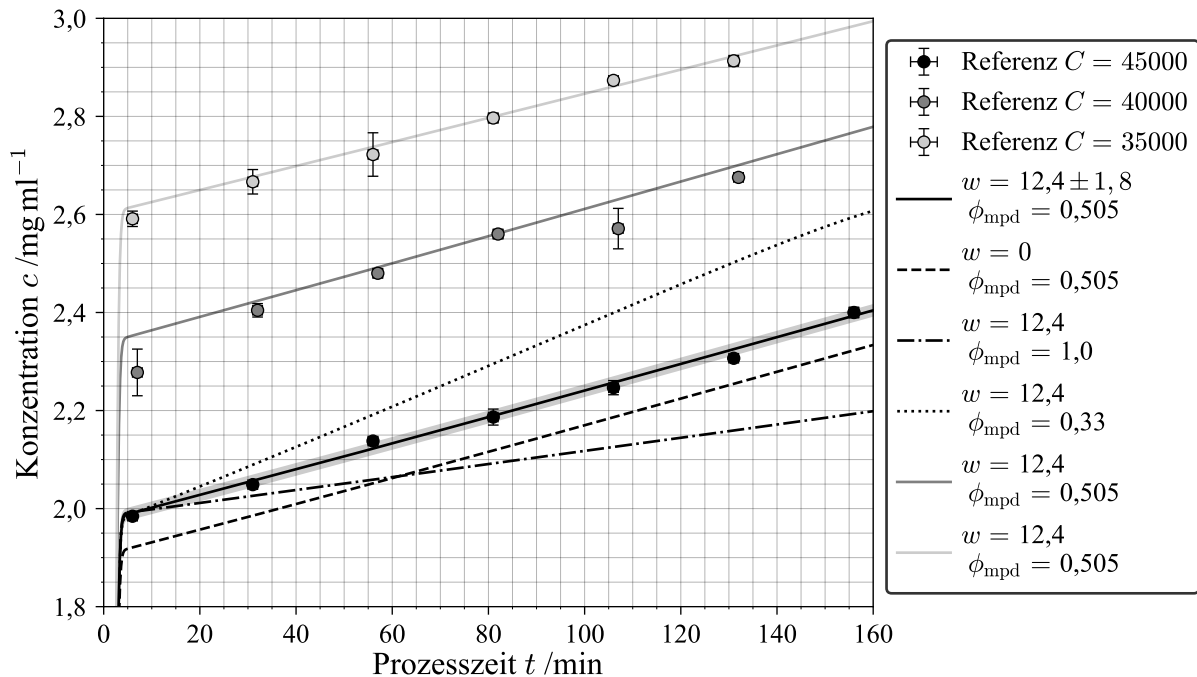
**Abbildung 6.7:** Durch das PZM ermittelter Verlauf des Abscheidegrads über der Zeit und drei gravimetrisch bestimmte Referenzwerte (oben). Vergleich zwischen experimentell ermitteltem Trenngrad und der Simulation (unten).

Die Autoren Konrath et. al. [26] zeigen ebenfalls Ergebnisse einer Klassierung des Produkts AS 200 in einem vergleichbaren Szenario. Eine qualitative Gegenüberstellung ihrer Daten mit denen aus Abbildung 6.7 bestätigt, dass die mittleren Trennkorngrößen der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel in einem ähnlichen Größenbereich liegt. Das bestärkt zusätzlich die Plausibilität der vorgestellten Ergebnisse und den Erfolg der Validierung.

Eine Anpassung des Konzentrationskoeffizienten  $w$  im Rahmen der gemessenen Standardabweichung verändert die Werte für  $\tilde{T}_g(d)$  in geringem Maße. Die durchgeführte Sensitivitätsanalyse ergibt, dass eine Variation des mittleren Trenngrades  $\tilde{T}_{g,50}$  von  $<0,6\%$  für alle Stoffsysteme feststellbar ist.

Für eine weitere Validierung des 1D PZM werden die Daten einer Langzeit-Klassierung mehrerer PMMA Suspensionen bei unterschiedlichen Schleuderziffern und konstantem Volumenstrom in der MGZ herangezogen. Die mittlere Konzentration des Feeds beträgt

ca.  $6 \text{ mg ml}^{-1}$  (vgl. Tabelle 6.2). Im Gegensatz zu den oben gezeigten Ergebnissen läuft die Langzeit-Klassierung in einem Zeitraum von bis zu 160 min ab, wodurch der Einfluss der Sedimentbildung auf die Prozessdynamik zwingend berücksichtigt werden muss. Eine Auftragung der Zentrat-Konzentration über der Prozesszeit in Abbildung 6.8 wird für die Diskussion der zu erwartenden Dynamik und dessen Vorhersage durch das PZM verwendet.



**Abbildung 6.8:** Durch das PZM ermittelter Verlauf der Zentrat-Konzentration von PMMA bei drei verschiedenen Schleudern und unterschiedlichen Werten für den Konzentrationskoeffizienten  $w$  und der maximalen Packungsdichte  $\phi_{\text{mpd}}$ . Verschiedene Graustufen zeigen die zugehörigen gravimetrischen Referenzwerte und ordnen zeitgleich die variierten Simulationsparameter den simulierten Daten zu. Ein grau hinterlegter Bereich bei  $C = 45.000$  zeigt den Einfluss der Standardabweichung von  $w$  auf das simulierte Ergebnis.

Für alle drei eingestellten Schleudern steigt die gravimetrisch bestimmte Feststoffkonzentration des Feinguts linear an. Auch die Simulation des Trennprozesses zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf für alle drei Konfigurationen der Betriebsparameter. Das ist allerdings nur dann der Fall, wenn die experimentell ermittelten Materialparameter in die Berechnungen mit einfließen. Um diese Beobachtung hervorzuheben, sind für  $C = 45.000$  weitere Simulationsergebnisse im Diagramm dargestellt. Die gestrichelte Linie basiert auf einer Lösung der Massenbilanz, die von keiner Sedimentationsbehinderung ( $w_{\text{PMMA}} = 0$ ) ausgeht. Es folgt eine effektivere Abtrennung der Polymer-NP, da keine Partikel-Partikel-Wechselwirkungen deren Sedimentationsgeschwindigkeit in der Suspensionszone reduzieren. Folglich berechnet das PZM höhere Abscheidegrade und damit eine herabgesetzte

Zentrat-Konzentration. Als Ergebnis einer Sensitivitätsanalyse, welche die Standardabweichung des empirisch ermittelten Konzentrationskoeffizienten mit einbezieht, ist die geringe Streuung der simulierten Zentrat-Konzentration für  $C = 45.000$  in Abhängigkeit von  $w_{\text{PMMA}}$  als grauer Bereich eingezeichnet.

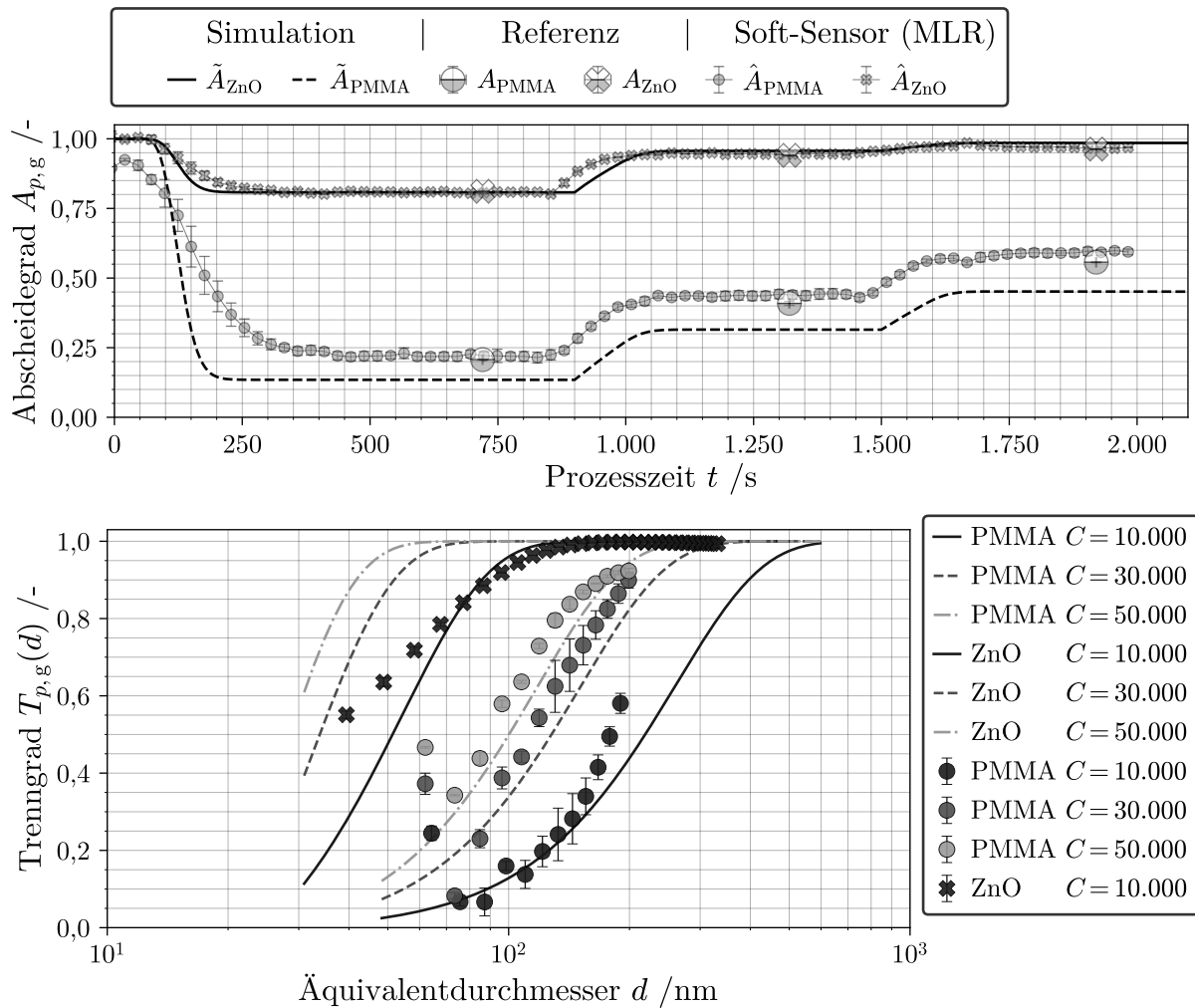
Die gepunktete Linie sowie die Strichpunktlinie in Abbildung 6.8 liefern eine Diskussionsgrundlage für den Einfluss der Sedimenthöhe als Funktion von  $\phi_{\text{mpd}}$ . Die Daten der Strichpunktlinie korrespondieren mit der Annahme einer Porosität von Null im gebildeten Haufwerk. Daraus folgt für die dynamische Berechnung, dass sich, bei gleicher Masse des abgetrennten Grobguts, das Sediment deutlich langsamer aufbaut. Schlussendlich bewegen sich die Partikel mit einer langsameren mittleren Geschwindigkeit durch den Teich und die Trenneffizienz ist größer. Einen gegenteiligen Effekt bewirkt die Festlegung der Materialkonstante auf den beispielhaft gewählten Wert  $\phi_{\text{mpd}} = 0,33$ . Das Sediment nimmt mehr Volumen im Bilanzraum ein, wodurch die Trenneffizienz lokal sowie global abfällt und dadurch mit höheren Zentrat-Konzentrationen zu rechnen ist.

### Dichtefraktionierung

Für eine Validierung der 1D PZM mit zwei Stoffkomponenten besteht die Datengrundlage aus den experimentellen Ergebnissen der Dichtefraktionierung *exp-F* des Kapitels 5.3. Die Randbedingungen der Simulation sind identisch zu den Werten aus Tabelle 6.1. Auf Seiten der Betriebsparameter ist die Rampe der Schleuderziffer (s. Abbildung 5.18) im Programm berücksichtigt. Da es sich um Kurzzeitversuche bei sehr niedrigen Feed-Konzentrationen handelt, wird der Einfluss des Sedimentaufbaus bei der Simulation vernachlässigt. Abbildung 6.9 trägt im oberen Teil die berechneten Abscheidegrade  $\tilde{A}_{p,g}$  über der Prozesszeit auf. Zusätzlich sind die bereits diskutierten Referenzpunkte der ICP-OES Analyse und die Ausgabe des Soft-Sensors im Diagramm zu sehen. Positiv hervorzuheben ist, dass die Verläufe von  $\hat{A}_g$  und  $\tilde{A}_g$  beim Wechsel auf eine höhere Drehzahl gut mit der online Messung des Sensor übereinstimmen. Diese Tatsache zeigt, dass das Verweilzeitverhalten der Partikel auch bei einer dynamischen Variation der Schleuderziffer rechnerisch ableitbar ist.

Die simulierten Abscheidegrade für das Stoffsystem ZnO liegen sehr nahe an den offline bestimmten Referenzwerten der ICP-OES Analyse. Für das Stoffsystem PMMA ist die Diskrepanz größer, da das Modell den Abscheidegrad unterschätzt. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung liefert die Liste der getroffenen Modellannahmen für das PZM. Die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen werden lediglich über den eindimensionalen Konzentrationskoeffizienten  $w$  berücksichtigt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass eine materialspezifische Wechselwirkung zwischen den Partikeln in einer Mischsuspension auftritt. Ein Mitreißen der leichteren PMMA-Partikel durch die schwereren und deutlich schneller sedimentierenden ZnO-NP würde für die beobachtete Erhöhung von  $A_{\text{PMMA}}$  bei

der Dichtefraktionierung sprechen. Die Fähigkeit des Modells, eine präzise Vorhersage des Abscheidegrads zu berechnen, zeigen die oben vorgestellten Ergebnisse im Rahmen der Klassierung des Stoffsystems (s. Abbildungen 6.7 und 6.8). Das bestärkt die Vermutung, dass ein verändertes Sedimentationsverhalten durch weitere Komponenten den Ausgang einer Fraktionierung beeinflussen kann. Durch eine empirische Ableitung des Konzentrationskoeffizienten für Mischsuspensionen könnte dieser Effekt in Zukunft näher untersucht und in die Modellstruktur des PZM eingepflegt werden.



**Abbildung 6.9:** Durch das PZM ermittelter Verlauf des Abscheidegrads über der Zeit, drei gravimetrisch bestimmte Referenzwerte der offline Analyse und die online Vorhersage des Soft-Sensors (oben). Vergleich zwischen Datenpunkten des experimentell bestimmten Abscheidegrades und der Simulation (unten).

Im unteren Teil der Abbildung 6.9 sind die Verläufe von  $\tilde{T}_g(d)$  und  $T_g(d)$  zu sehen. Zu beachten ist, dass die Referenzwerte für ZnO aus der Klassierung *expK-2* stammen, da eine Messung der Zentrat-PGV im Zweistoffsystem nicht verfolgt wurde. Die Daten bestätigen die plausible Verschiebung der mittleren Trennkorngröße hin zu kleineren Äquivalent-

durchmessern für steigende Schleuderziffern und höhere Stoffdichten. Für das Stoffsystem PMMA deuten die experimentell ermittelten Werte im Vergleich zur Ausgabe des PZM auf eine effektivere Klassierung hin. Hervorzuheben ist, dass die Daten der oben angesprochenen Argumentation nicht widersprechen. Die Erklärung, dass nicht berücksichtigte Wechselwirkungen zwischen den Stoffsystemen in der Modellierung die Abweichungen begründen, bleibt eine mögliche Ursache.

Zusammenfassend unterstreichen die Ergebnisse, dass sowohl die Partikelgröße als auch die Dichte als primäre Partikeleigenschaften den Ausgang eines Trennexperimentes diktieren und das erstmals eine parallele Berechnung der Trenngrade für zwei Komponenten in einer Mischsuspension möglich ist.

## 6.3 Trennung nach Volumen und Form

Dieses Kapitel thematisiert das Potential des angepassten PZM, neben dem Partikelvolumen auch dessen Form in der Simulation eines Trennexperimentes zu berücksichtigen. Zunächst wird eine virtuelle Nanosuspension vorgestellt, die das Material und die PEV als Eingabegrößen vorgibt. Möglichkeiten zur Darstellung von Verteilungen und Trenngraden in höheren Dimensionen sind ebenfalls Teil des Abschnitts. Schließlich folgt eine Diskussion über die Funktionalität des 3D PZM und die Eignung der vorgeschlagenen Deskriptoren als Separationskriterien in Röhrenzentrifugen. Die gezeigten Ergebnisse sind in [147] veröffentlicht.

### 6.3.1 Eigenschaften des verwendeten Modellsystems

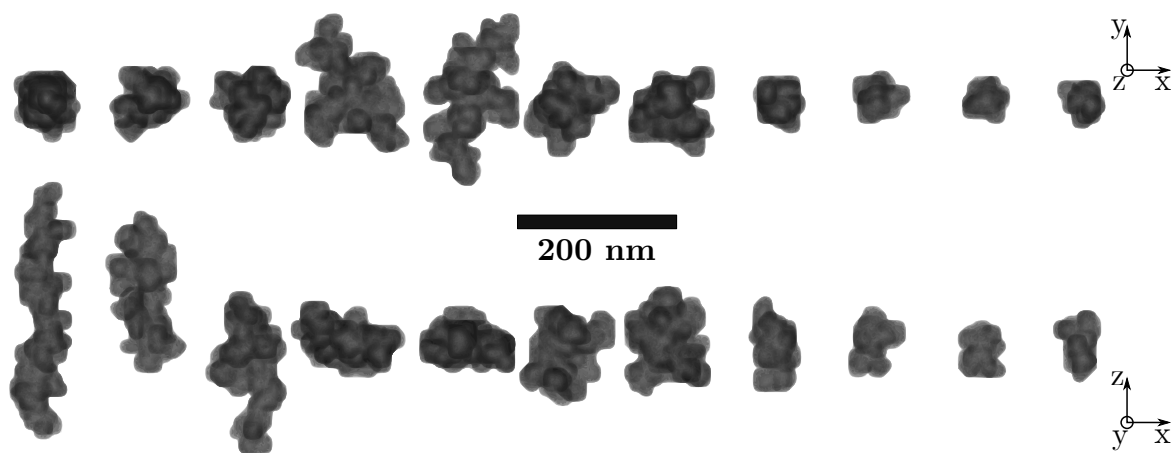
Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Beschreibung eines virtuellen  $\text{SiO}_2$ -Partikelsystems, das die Bezeichnung VP trägt. Das reale Partikelsystem RP, welchem VP nachempfunden ist, wurde bereits in Kapitel 3.3.1 vorgestellt und in Kapitel 6.2 im Rahmen einer Klassierung anhand des Äquivalenzdurchmessers charakterisiert.

#### Visualisierung und Diskussion der 3D PEV

Der speziell entwickelte DLA-Algorithmus aus Kapitel 3.3.6 generiert über Modul M1 insgesamt  $N = 3771$  individuelle Aggregate, von denen elf in Abbildung 6.10 dargestellt sind. Infolge der Anpassung des Entstehungsbereichs im DLA Algorithmus ist zu beobachten, dass Partikel mit länglicher, flacher und kompakter Form entstehen können. Es sei hier erwähnt, dass es sich um keine exakte Kopie der in Abbildung 3.8 gezeigten Partikel und des Stoffsystems selbst handelt. Vielmehr sollte in Anlehnung an die Bildungsmechanismen der Flammen-Spray-Pyrolyse ein ähnliches Kollektiv aus ideal charakterisierten Aggregaten entstehen. Die Partikel besitzen eine homogene Stoffdichte, die mit der von  $\text{SiO}_2$  übereinstimmt. Sowohl VP als auch RP liegen in Bezug auf deren Äquivalentdurch-



messer in einem ähnlichen Größenbereich ( $d_{50} \approx 90$  nm).



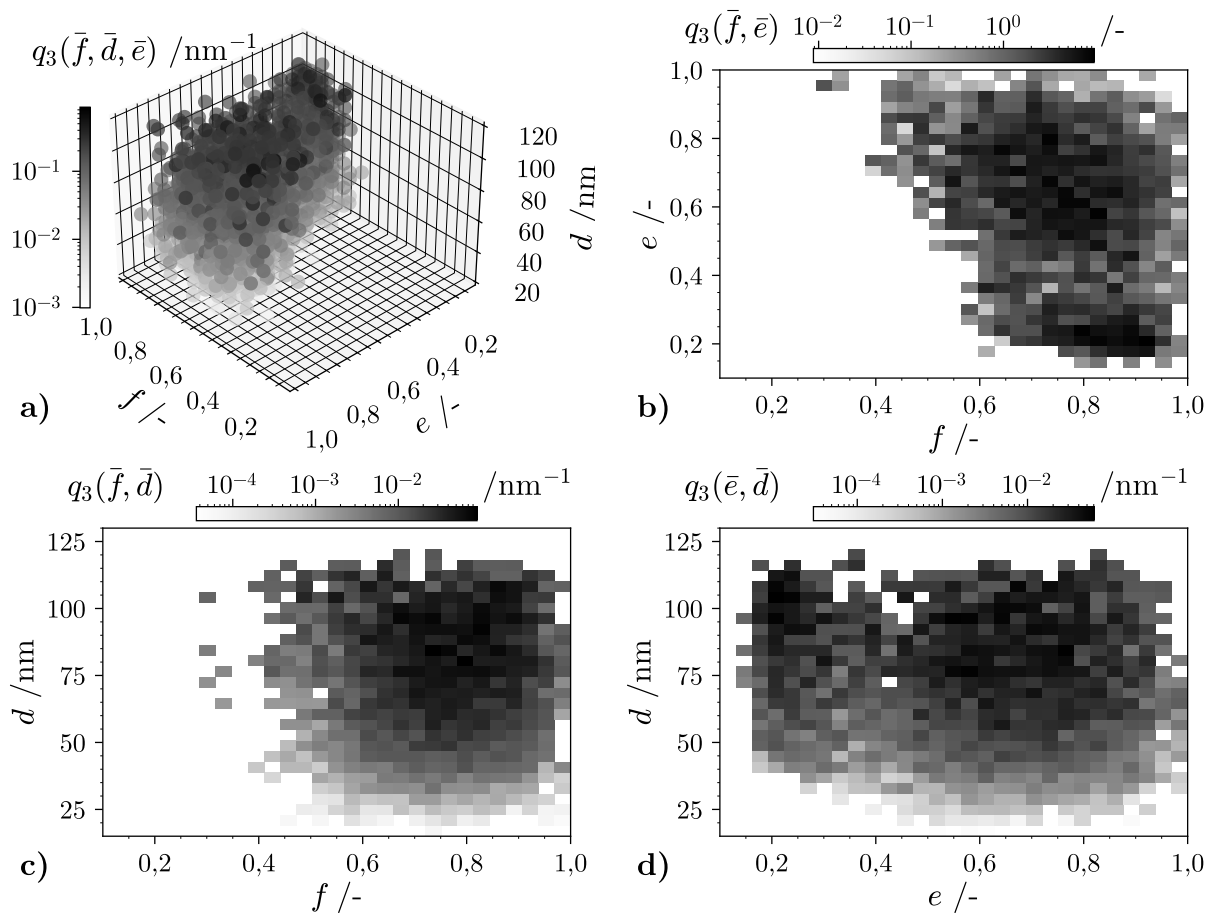
**Abbildung 6.10:** Zweidimensionale (2D) Darstellung von elf Nanopartikeln des virtuellen Partikelsystems (VP), erstellt durch einen DLA Algorithmus innerhalb der beschriebenen Partikelgenerierung aus Abbildung 3.13. Zwei verschiedene Projektionen heben mögliche Unterschiede in der Aggregatform hervor.

Im Anschluss an die Generierung führt Modul M2 die volumetrische Analyse durch und Modul M3 gibt zuletzt die mehrdimensionale PEV  $\mathbf{q}_3 \in \mathbb{R}^{K-1 \times L-1 \times M-1}$  als Matrix aus. Ist  $f = e = 1$ , resultiert die in der Partikeltechnik bekannte Form einer PGV mit  $(M-1)$  Klassen und  $q_3 \in \mathbb{R}^{1 \times 1 \times M-1}$ . In einem solchen Fall ist die Darstellung der Verteilungsdichte trivial. Die Diskussion dreidimensionaler PEVs ist für die Partikeltechnik hingegen eine neue und große Herausforderung. Diese Arbeit stellt einen Lösungsvorschlag vor, der im Kern auf der bereits aufgeführten Wahrscheinlichkeitstheorie aus Kapitel 2.3.1 beruht. Abbildung 6.11 a zeigt die errechnete 3D PEV des VP über insgesamt

$$(K-1) (L-1) (M-1) = 29^3 = 24389$$

Eigenschaftskombinationen. Die Datenpräsentation gleicht einer Wolke aus schattierten Punkten, die jeweils eine Eigenschaftsklasse markieren. Dunkle Schattierungen bedeuten, dass die assoziierte Verteilungsdichte  $q_3(\bar{f}_k, \bar{e}_l, \bar{a}_m)$  große Werte annimmt. Mit anderen Worten ist an dieser Stelle die Wahrscheinlichkeit, ein Partikel mit dieser Eigenschaftskombination im Kollektiv anzutreffen, höher. Ihnen wird folglich ein höheres relatives Volumen zugeordnet. Leere Klassen besitzen keine Färbung und sind komplett transparent. Die dargestellten Balken ordnen den jeweiligen Graustufen einen Wert der volumengewichteten Verteilungsdichte zu. Ein Vorteil dieser Darstellung ist eine schnelle Identifizierung von länglichen, flachen oder schwertförmigen NP-Populationen. Damit orientiert sich die grafische Visualisierung in hohem Maße an der in Kapitel 2.1.1 eingeführten Klassifizierungsmethode nach Zingg [50]. Ein entscheidender Nachteil ist jedoch, dass ein großer Teil

der Datenpunkte je nach Blickrichtung und Diagrammorientierung überdeckt ist. Zudem sind Werte, die innerhalb der Wolke liegen, in keinem Betrachtungswinkel zu sehen. Abhilfe schafft hier die in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Randverteilungen (s. Gleichungen 2.25 - 2.26). Nach einmaliger numerischer Integration entlang jeder Dispersitätsgröße entstehen die in Abbildung 6.11 b-d dargestellten Heatmaps. In ihnen sind die normierten Verteilungsdichten in einer rechteckigen Klasse schattiert hervorgehoben. Diese Darstellungen verdeutlichen beispielsweise, dass das VP-Kollektiv längliche Aggregate ( $f \leq 0.25$ ) zwischen ca. 30 nm und 120 nm enthält. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Diskussion mehrdimensionaler Informationen bezüglich der Form und des Volumens der virtuellen SiO<sub>2</sub>-Partikel durch die Randverteilungen vereinfacht wird.



**Abbildung 6.11:** 3D Darstellung der PEV des virtuellen Partikelsystems (a) und deren 2D Randverteilungen (b,c,d)

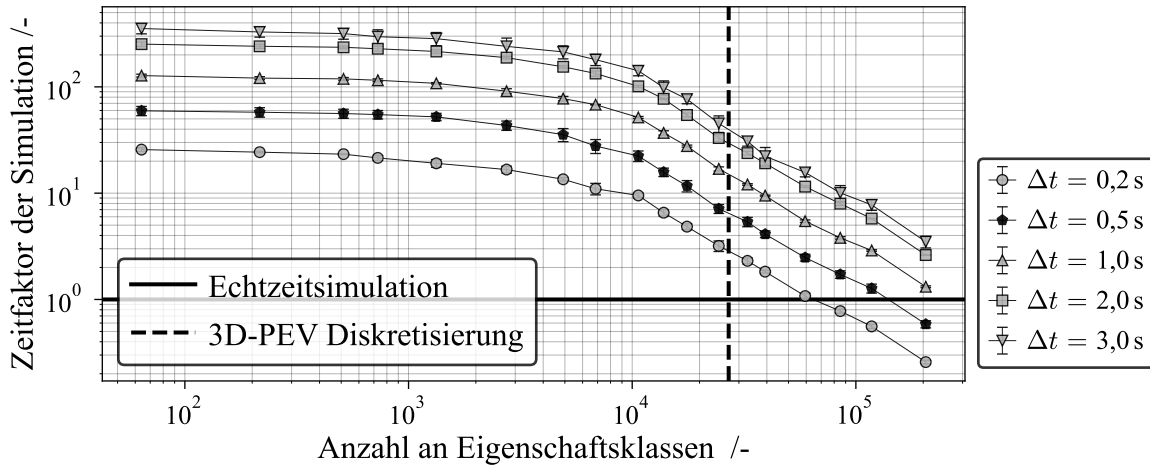
Eine Verallgemeinerung der Thematik weist auf weitere Vorteile der in Kapitel 3.3.6 vorgestellten Routine hin. Das Modul M3 der ist unabhängig von Modul M1 und M2. Das bedeutet, dass auch andere Listen an diskreten Eigenschaftsvektoren durch den Sortieralgorithmus zu einer 3D PEV umwandelbar sind. Konkret könnte es sich dabei um experimentelle Daten aus einer nano-CT- oder  $\mu$ -CT-Messung handeln. Genau diese generierten Verteilungen liefern schließlich eine der wichtigsten Eingangsgrößen für das PZM

oder auch für gänzlich andere Simulationsansätze. Damit wird ein Beitrag zur Vorausberechnung der zu erwartenden Trenneffizienz verschiedenster Partikelsysteme in höheren Dimensionen geleistet.

### **Einfluss der gewählten PEV-Diskretisierung auf die Rechenzeit**

Eine geforderte Eigenschaft des PZM ist dessen Fähigkeit der Echtzeitsimulation. Die Auflösung der PEV spielt hier eine entscheidende Rolle. Im Vergleichsfall des 1D PZM diktiert die experimentelle Messmethode und die Nachbereitung der PGV-Daten die Gittergröße der Eigenschaftskombinationen. In dieser Arbeit liefert die ASZ die Feed-PGV  $q_{3,\text{ein}}(d)$ , deren Dispersitätsgröße auf insgesamt 500 Klassen verteilt ist. Eine Hinzunahme der Formparameter  $e$  und  $f$  in der selben Größenordnung führt zu einer Anzahl von  $500^3$  Klassen. Da der PZM Algorithmus in Gleichung 6.6 und 6.7 numerische Integration und Multiplikationen mit  $n$ -dimensionalen Matrizen für jedes Kompartiment  $j$  durchführt, ist ein Anstieg der Rechenzeit mit  $K, L$  und  $M$  unumgänglich.

Um den Einfluss der gewählten Auflösung zu quantifizieren, bestimmt eine Vorstudie die nötige Rechenzeit des 3D PZM bei der Fraktionierung des VP in der Z11 Röhrenzentrifuge. Randbedingungen der Simulation sind identisch mit denen der Klassierung des RP in Abschnitt 6.2.2. Abbildung 6.12 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung. Auf der Ordinate ist der Zeitfaktor aufgetragen, der das Verhältnis aus Rechenzeit zu realer Zeit beschreibt. Ein Wert von eins entspricht demnach der Echtzeitsimulation des PZM. Auf der Abszisse ist die Anzahl der Eigenschaftsklassen abgebildet. Die eingetragenen Datenpunkte stellen Mittelwerte aus mehrmals wiederholten Simulationen unter variablen Systemlasten des PC dar, was die eingetragenen Standardabweichungen erklärt. Die Simulation liefert für eine moderate Auflösung der PEV bei Zeitschrittweiten von  $\Delta t = 0,5$  s einen Zeitfaktor von ca. 70. Wie zu erwarten steigt für feinere Auflösungen des PEV-Gitters die Rechenzeit. Eine vertikale Linie im Diagramm markiert die manuelle Auswahl der Diskretisierung, welche auch in Abbildung 6.11 a zu sehen ist. Neben der schnelleren Rechenzeit ist auch die grafische Darstellung der PEV ein wichtiges Entscheidungskriterium. Nur wenige Einträgen in der Liste der Eigenschaftsvektoren, d.h. eine kleine Anzahl der betrachteten Partikel in einer Stichprobe der Eigenschaftsanalyse, führen bei feinen Gittern zwangsläufig zu vielen leeren Klassen. Dadurch wird die Lesbarkeit der grafischen Darstellung durch einen zu hohen Detailgrad erschwert. Werden die Partikel anhand ihrer Eigenschaften in eine zu kleine Anzahl an vorhandenen Klassen einsortiert, führt das wiederum zu Diskretisierungsfehlern und damit zu einer fehlerhaften Repräsentation des Stoffsystems.

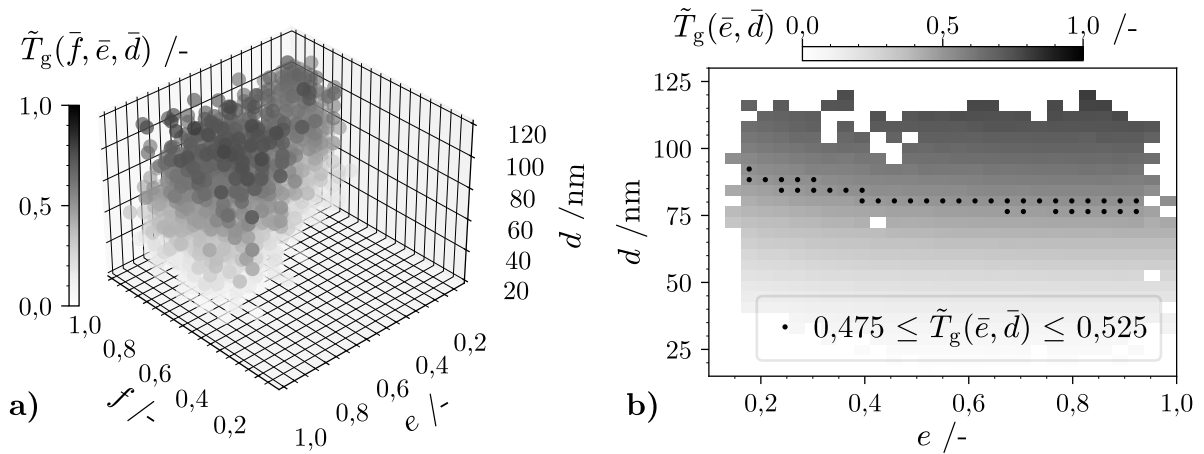


**Abbildung 6.12:** Zeitfaktor über der Summe an Eigenschaftsklassen einer PEV für verschiedene Zeitschnittweiten der dynamischen Simulation. Eine horizontale Linie markiert den Beginn der Echtzeitsimulation. Im Vergleich dazu bedeuten größere Werte, dass die Simulation mit diesem Faktor schneller rechnet.

### 6.3.2 Evaluation der Formfraktionierung

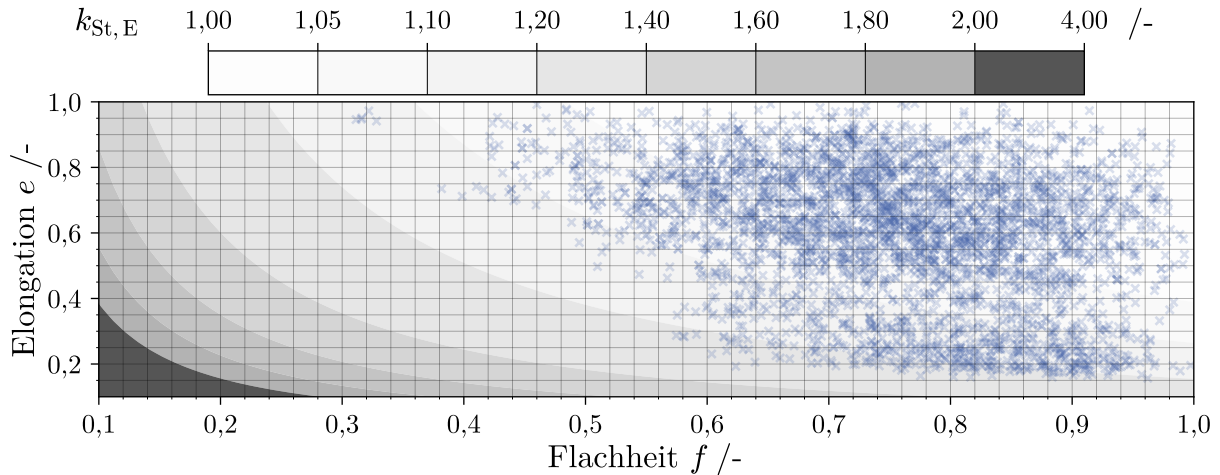
Dieses Unterkapitel stellt die Ergebnisse einer theoretischen Fraktionierung des Partikelsystems VP in der Z11 Röhrenzentrifuge vor. Die Randbedingungen des 3D PZM sind dabei identisch zu denen in den Tabellen 6.1 und 6.2. Die Simulationszeit beträgt  $t_N = 360$  s. Der empirisch ermittelte Konzentrationskoeffizient  $w_{\text{SiO}_2}$  wird erneut in die Simulation eingepflegt. Abbildung 6.13 a quantifiziert den Ausgang der virtuellen Fraktionierung über eine 3D Darstellung des Trenngrads, berechnet nach Gleichung 6.11. Die Daten zeigen, dass der Trenngrad für Partikel mit größerem Äquivalentdurchmesser höher ist. Diese Schlussfolgerung kann sowohl für den 1D- als auch für den 3D-Fall mit der Stokes'schen Sinkgeschwindigkeit (Gleichung 2.6) erklärt werden. Der Durchmesser einer volumenäquivalenten Kugel geht mit der zweiten Potenz in die Definition der radialen Bewegungsgeschwindigkeit ein.

Abbildung 6.13 b hebt das primäre Trennmerkmal des Partikelvolumens in 2D über die Randverteilungen  $\mathbf{q}_{3,\text{ein}}(\bar{e}_l, \bar{d}_m)$  und  $\tilde{\mathbf{q}}_{3,\text{aus}}(\bar{e}_l, \bar{d}_m)$  hervor, die zusammen den abgebildeten Trenngrad  $\tilde{\mathbf{T}}_g(\bar{e}_l, \bar{d}_m)$  ergeben. Die Marginalisierung erlaubt eine isolierte Betrachtung der Elongation als weiteres Trennmerkmal. Schwarze Punkte markieren hierfür jene Klassen, in denen das 3D PZM einen Trenngrad mit Werten nahe 0,5 berechnet hat. Die Markierungen zeigen dadurch die Trennkorngröße  $d_{T,50}$  der mehrdimensionalen Fraktionierung auf. Nach der in Kapitel 2.1.2 eingeführten Definition des formabhängigen SK resultieren kleinere Werte für die Elongation in einer Verringerung der Sinkgeschwindigkeit. Schlussfolgernd verschiebt sich die Trennkorngröße für kleinere  $e$  hin zu größeren Äquivalenzdurchmessern. Genau dieser Effekt ist auch in Abbildung 6.13 b zu sehen, jedoch nur in einem geringen Maße. Mit anderen Worten bewegen sich Partikel, deren Form



**Abbildung 6.13:** 3D Darstellung des simulierten Trenngrads für jede Eigenschaftskombination des virtuellen Partikelsystems (a). Aus den zugehörigen Randverteilungen errechneter 2D Trenngrad nach der Formfraktionierung (b).

zunehmend von einer kompakten Kugelmorphologie abweichen, langsamer entlang der Radialkoordinate innerhalb des Rotors. Der assoziierte Radius  $r_c$  (Gleichung 2.19) liegt für diese Kombinationen der makroskopischen Partikeldescriptoren weiter von der Drehachse entfernt, was zu einer verringerten Abtrennwahrscheinlichkeit führt. In welchem Maß die Partikelform zur Entschleunigung beiträgt, ist für das VP in Abbildung 6.14 dargestellt.



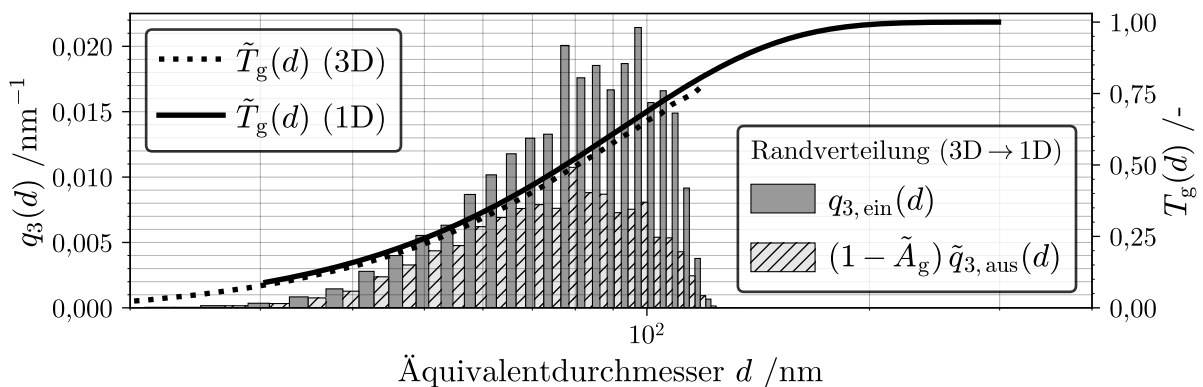
**Abbildung 6.14:** Heatmap des Korrekturfaktors  $k_{St,E}$  als Funktion der Elongation und Flachheit nach Gleichung 2.8. Diskrete Punkte repräsentieren die 3771  $\text{SiO}_2$ -Partikel des virtuellen Partikelsystems.

Die Heatmap visualisiert über verschiedene Grautöne den Parameter  $k_{St,E}$ , welchen der Algorithmus des PZM als konstante Größe über Gleichung 2.8 hinterlegt. Zusätzlich sind über transparente Kreuze die Eigenschaftskombination  $[e, f]$  der insgesamt 3771 generierten Partikel eingetragen. Die räumliche Verteilung der Punkte zeigt, dass ein Großteil der Partikel nach Zingg [50] kompakt und damit kugelhähnlich ist. Der  $k_{St,E}$ -Wert liegt in diesem Fall unterhalb von 1,05. Lediglich ein kleiner Anteil der Partikel besitzt einen stark

verringerten Wert für  $e$  und ist damit eindeutig als stäbchenförmig zu klassifizieren. Der Korrekturfaktor des SK liegt in diesem Fall knapp über dem Wert 1,2. Diese Tatsache begründet den insignifikanten Einfluss, welchen die Partikelform auf den Ausgang des hier präsentierten Trennexperimentes nimmt. Nichtsdestotrotz vermitteln die Ergebnisse und deren Diskussion wichtige Ansätze, deren Verständnis für eine mehrdimensionale Evaluation eines Trennverfahrens notwendig ist. Der Fokus liegt dabei auf der Visualisierung und Verarbeitung mehrerer Partikeleigenschaften zur selben Zeit und deren Charakterisierung mit Partikeleigenschaftsverteilungen.

Einen anschaulicheren Vergleich zwischen dem 1D und 3D PZM zeigt Abbildung 6.15 über die Auftragung der Trenngrade beider Modelle für das VP und RP. Zusätzlich sind Balkendiagramme mit jeweils  $M = 29$  Klassen eingezeichnet, welche die 1D Randverteilung der virtuellen  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel zeigen. Die einströmende PEV  $q_{3,\text{ein}}$  ist dabei normiert, wohingegen die Zentrat-PEV  $\tilde{q}_{3,\text{aus}}$  mit dem Verhältnis  $\phi_{\text{ein}}/\phi_{\text{aus}}$  gewichtet ist.

Zur qualitativen Validierung des 3D PZM erfolgt ein direkter Vergleich der Ergebnisse und eine Überprüfung auf Plausibilität. Sowohl das VP, als auch das reale Produkt AS 200 enthalten ein Kollektiv an Nanopartikel, die in Bezug auf deren Volumen in einem ähnlichen Größenbereich liegen. Des Weiteren sind die Randbedingungen der Simulation identisch zum 1D Fall. Es ist also zu erwarten, dass bei kurzen Prozesszeiten und der gewählten, niedrigen Konzentration der Feed-Suspension auch die Abtrennwahrscheinlichkeiten der Partikel nah beieinander liegen. Genau das ist für die beiden durchgeführten Simulationen nachweislich der Fall. Lediglich bei größeren Äquivalentdurchmessern zeigen sich Unterschiede in den Daten. Für den 3D-Fall liegt der berechnete Trenngrad geringfügig unterhalb der Ausgabe der eindimensionalen Modellierung.



**Abbildung 6.15:** Vergleich der Trennergebnisse für das virtuelle Partikelsystem (VP) und das reale Partikelsystem (RP) bei identischen Randbedingungen der Simulation.

Eine Erklärung liefert erneut Abbildung 6.11 d. Die 2D Randverteilung hebt hervor, dass ein großer Anteil der generierten Partikel mit  $e \leq 0,25$  einen Äquivalentdurchmesser von  $d \geq 75$  nm besitzen. Das bedeutet, dass bemerkbare Abweichungen von einer Kugelform

überwiegend bei den großen Partikeln des Kollektivs zu beobachten sind. Zur Erinnerung: das 1D PZM verwendet als Eingangsgröße eine herkömmliche PGV, deren Verteilungsdichten über die analytischen Scheibenzentrifuge bestimmt wird. Die Analytik des Messgeräts erfasst nur den Äquivalentdurchmesser der Aggregate als alleinige Dispersitätsgröße. Die Sedimentationsgeschwindigkeit einer Kugel ist nach den implementierten Modellgleichungen stets größer als die eines nicht-sphärischen Partikels. Es ist somit plausibel, dass durch das 3D PZM ein niedrigerer Trenngrad für diese Eigenschaftskombinationen berechnet werden.

Im Vergleich zu den in Kapitel 6.2 beschriebenen Trennmerkmalen der Partikelgröße und -dichte ist bei den hier festgelegten Parametereinstellungen und Stoffgrößen von einer vernachlässigbar kleinen Änderung des Trenngrads durch die Partikelform auszugehen. Demnach sind Elongation und Flachheit für einen Großteil prozesstechnischer Anwendungen in der Trenntechnik als sekundäre Trennmerkmale zu definieren. Eine scharfe technische Trennung in Röhrenzentrifugen ist nach dem jetzigen Wissensstand nur schwer umzusetzen. Unter anderen Prozess- und Randbedingungen ist eine mögliche Steigerung des Formeinflusses auf den globalen Trenngrad jedoch nicht auszuschließen. Als Beispiel ist hier die theoretische Betrachtung von Partikeln zu nennen, die eine extreme räumliche Ausdehnung besitzen ( $e \ll 1$  und  $f \ll 1$ ).

## 6.4 Fazit: Dynamische Simulation

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das mathematische Modell zur dynamischen Simulation der Separation in Röhrenzentrifugen erfolgreich erweitert wurde. Die Funktionalität des bestehenden PZM bleibt erhalten und kann den Ausgang eindimensionaler Trennverfahren in Röhrenzentrifugen, unter Berücksichtigung einiger grundlegender Annahmen, vorhersagen. Mehrere Klassierungen von Einstoffsystemen und deren offline Analyse im Labor ermöglichen eine Validierung der Simulation für sowohl kurze als auch lange Prozesszeiten.

Neben der Trennung anhand des Partikeldurchmessers als einzelne, kontinuierliche Dispersitätsgröße stellt das Kapitel auch die Dichtefraktionierung einer Mischsuspension zweier Komponenten vor. Die PGV der beiden Materialien und deren unterschiedliche Stoffdichten werden zeitgleich berücksichtigt und in kombinierter Form zur Lösung der Massenbilanz verwendet. Experimentelle Ergebnisse validieren auch hier die Simulation mit Hilfe eines Vergleichs der Trenngrade und Zentrat-Konzentrationen.

Zuletzt zeigen theoretische Ergebnisse des 3D PZM, dass auch eine Modellierung der dreidimensionalen Fraktionierung umsetzbar ist. Das Partikelvolumen und dessen Form, charakterisiert durch die Elongation und Flachheit eines assoziierten Trägheitsellipsoids,

fließen in die Massenbilanz des Modells ein. Das untersuchte Stoffsystem besteht aus virtuellen  $\text{SiO}_2$ -Aggregaten, die das reale Produkt AS200 nachbilden. Die direkte Validierung der Simulation ist nicht möglich, da keine messtechnischen Informationen über die Form der Partikel zur Verfügung stehen. Eine nano-CT Analytik oder vergleichbare, hochauflösende Methoden der bildgestützten und diskreten Charakterisierung von Partikelkollektiven stellen eine Lösungsstrategie dar. Die in der Literatur genannten Grenzen der Messverfahren lassen jedoch vermuten, dass eine Validierung im nanoskaligen Partikelgrößenbereich nach derzeitigem Stand der Technik nicht umsetzbar ist. Nichtsdestotrotz liefern computergenerierte Nanopartikel und deren volumetrische Analyse eine Zwischenlösung, die letztlich auch eine Erprobung des 3D PZM ermöglicht.

Die vorgestellten Ergebnisse bekräftigen die Aussage, dass es sich bei dem Volumen und der Dichte um primäre, und bei Deskriptoren der Partikelform um sekundäre Trennmerkmale handelt. Schlussfolgernd ist eine isolierte und effiziente Trennung nach der Partikelform im Nanometerbereich, mit dem in dieser Arbeit verwendeten Trennapparat und im untersuchten Parameterbereich, nicht möglich.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht den Prozess der mehrdimensionalen Fraktionierung in Röhrenzentrifugen. Eine partikelbeladene Flüssigkeit strömt bei hoher Drehzahl in einen Rotor und trennt sich dabei in eine Fein- und Grobfraction auf. Der Apparat arbeitet semi-kontinuierlich, da sich ein Sediment im Rotor ansammelt, das in regelmäßigen Abständen auszutragen ist, um konstante Prozessbedingungen zu garantieren. Die Feinfraktion tritt über ein Wehr aus dem System. Die hohen Zentrifugalkräfte und moderaten Volumenströme ermöglichen eine Separation im Submikron- bis hin zum Nanometerbereich, wodurch ein Beitrag zur Schließung der Trennlücke für Partikel  $<1\ \mu\text{m}$  in der Partikeltechnik erfolgt. Die semi-kontinuierliche Arbeitsweise ist jedoch ein entscheidender Nachteil des Verfahrens, da eine konstante Trenneffizienz bei voranschreitender Prozesszeit nur durch eine Regelung der Betriebsparameter möglich ist.

Die Funktionen partikulärer Systeme sind von einer Vielzahl von Eigenschaften der dispergierten Stoffe abhängig. Daher ist eine mehrdimensionale Beurteilung von Trennprozessen erforderlich, was ein aktuelles Forschungsfeld der Partikeltechnik darstellt. Für standardisierte Analysen bedeutet das, Mischungen aus mehreren Komponenten zu bearbeiten und/oder mehrere geometrische Trennmerkmale parallel zu berücksichtigen. Unter diesen Gesichtspunkten verfolgt diese Arbeit das Ziel, zwei Optimierungsstrategien der Klassierung feinsten Partikelsysteme in Röhrenzentrifugen auf das mehrdimensionale Konzept der Fraktionierung anzuwenden. Ersteres befasst sich mit der Entwicklung einer Methodik, die nicht nur eine, sondern mehrere Prozessgrößen während der Separation messtechnisch erfassen kann. Die zweite Strategie involviert die Weiterentwicklung einer dynamischen Simulation, welche über zeit- und orts aufgelöste Berechnungen den Trennprozess modelliert.

Zunächst behandelt diese Arbeit den Einfluss der Partikelgröße und Dichte auf den Ausgang eines Trennexperimentes und wie die UV/vis Spektroskopie einen entscheidenden Beitrag zu dessen offline Quantifizierung leistet. Einstoffsysteme aus schweren  $\text{TiO}_2$  und leichteren MePTCDI-Partikeln dienen als Modellsysteme. Hergestellte Feedsuspensionen werden unter Variation der Schleuderziffer prozessiert und liefern experimentelle Referenzdaten. Sowohl ein UV/vis Sensor als auch die analytische Scheibenzentrifuge (ASZ) untersuchen dabei entnommene Proben des Zentrats. Beide Stoffsysteme trennen sich wie zu erwarten anhand ihrer Dichte und dem kontinuierlichen Trennmerkmal des Äquivalentdurchmessers in eine Fein- und Grobfraction auf. Neben der gravimetrischen Bestimmung des Abscheidegrads ermöglicht ein multivariates Regressionsmodell die Vorhersage der selbigen Größe. Im Vorfeld liefern mehrere Verdünnungen der Feedsuspensionen Kalibrierproben, die einen funktionalen Zusammenhang zwischen Extinktion und Feststoffkonzentration bilden. Da sich bei den untersuchten Systemen die optischen Eigenschaften durch die Abtrennung größerer Fraktionen ändern, sind teilweise signifikanter Fehler bei der offline Vorhersage zu beobachten. Eine Kalibrierung der Regressionsanalyse auf Basis entnommener Zentratsproben (historische Prozessdaten) führt hingegen zu einer zufriedenstellenden Quantifizierung der Feingut-Konzentration. Eine Erklärung liefert die grundlegende Theorie der Absorption und Streuung an Nanopartikeln. Es ist festzuhalten, dass eine multiwellenlängen Extinktionsmessung der Feinfraktion alle nötigen Informationen zur Approximation des Abscheidegrads beinhaltet. Entscheidend ist jedoch, dass sich die Form der Kalibrierspektren und die des Analyten nicht signifikant unterscheiden. Eine Untersuchung von Partikeln des mittleren bis unteren Nanometerbereichs sowie eine geringe Polydispersität der Suspensionen begünstigen demnach die Analytik.

Der entscheidende Vorteil einer UV/vis Extinktionsmessung ist, dass bei entsprechender Kalibrierung mehrere Informationen aus nur einem Spektrum ableitbar sind. Diese Hypothese bestätigen Ergebnisse einer Dichtefraktionierung eines Zweistoffsystems aus einem Rot- und Weißpigment. In einer ersten qualitativen Auswertung liefert ein multivariates Regressionsmodell auf Basis historischer Prozessdaten plausible Werte für die Zentratzusammensetzung. Diese Form der Datenerhebung kann durch keine gravimetrische Messung in vergleichbarer Zeit reproduziert werden.

Das Kapitel 5 überträgt die gewonnenen Erkenntnisse auf die Problemstellung der semi-kontinuierlichen Prozessführung. Im Mittelpunkt stehen Aufbau und Inbetriebnahme eines Soft-Sensors, der eine multivariate Regression auf Basis online aufgezeichneter UV/vis Spektren durchführt. Der Aufbau des Soft-Sensors wurde zunächst im *Downstream* des Trennapparats installiert und anschließend eine Funktionsprüfung durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Aufzeichnung der Spektren zwingend in einem Bypass erfolgen muss, da sonst Luftblasen im System eine mangelhafte Signalgüte hervorrufen.

Besagte Lufteinschlüsse werden durch einen 3D-gedruckten Blasenabscheider verlässlich aus dem Analyten entfernt.

Der Kernfokus des Abschnitts liegt auf der transparenten Definition und Diagnostik des hinterlegten Regressionsmodells. Die beschriebene Programmstruktur ermöglicht die Verarbeitung univariater und multivariater Kalibrierdatensätze. Dabei steht es dem Anwender frei, manuell Wellenlängen für eine Modellbildung auszuwählen oder aber die Datenstruktur durch statistische Methoden automatisiert festlegen zu lassen. Nach Reduktion des Kalibrierdatensatzes ermittelt der MLR-Algorithmus die benötigten Regressionskoeffizienten. Eine parallele Validierung der Modellgüte erlaubt eine, auf statistischen Methoden gestützte, Auswahl vorteilhafter Wellenlängen, aus denen ein Modell aufgebaut werden sollte.

Im Zuge der Inbetriebnahme ermöglicht die Überwachung einer Langzeitklassierung des Stoffsystems PMMA eine erste Beurteilung der Soft-Sensor-Funktion. Es ist eine präzise Schätzung der Zentrat-Konzentration über das Regressionsmodell und die online aufgezeichneten Extinktionsspektren möglich, wenngleich bei voranschreitender Prozesszeit der Vorhersagefehler leicht ansteigt. Diese Beobachtung ist erneut mit einer geringfügigen Diskrepanz zwischen den Kalibrierdaten und der online Extinktion zu erklären. Nichtsdestotrotz ist die momentane Trenneffizienz auch aus UV/vis Daten ableitbar, was die Einsatzmöglichkeit der optischen Echtzeitanalyse zu Regelungszwecken unterstreicht.

Die Erfüllung der wichtigsten Sensorfunktion zeigt die experimentelle Studie der Dichtefraktionierung einer Mischsuspension von PMMA und ZnO. Eine dynamische Erhöhung der Schleuderrate stellt während des Prozesses eine mögliche Änderungen äußerer Einflussfaktoren nach. Die reaktionsschnelle Extinktionsmessung detektiert auch in diesem Fall die Änderungen der Produktzusammensetzung verlässlich und schnell. Des Weiteren berechnet ein speziell für den Prozess konzipiertes, multivariates Regressionsmodell aus den optischen Signalen an mehreren Wellenlängen eine Vorhersage der Zentrat-Zusammensetzung in Echtzeit. Demgegenüber liefert eine zeitaufwändige Laboranalyse mehrerer entnommener Zentratproben Referenzwerte, die zur Quantifizierung der Vorhersagegenauigkeit herangezogen werden. Der Soft-Sensor bestimmt die Zentrat-Konzentrationen beider Partikelsysteme in der Mischsuspension mit geringem Fehler.

In Abschnitt 5.4 wird eine apparative Weiterentwicklung des Soft-Sensors in Form einer Verdünnungsstation vorgestellt. Durch die steuerbare Zugabe eines Diluenten ist es möglich, die optische Dichte des Zentratstroms auch während des Trennprozesses zu reduzieren. Das ermöglicht die Schätzung der Konzentration von Zentrat-Suspensionen, deren Extinktionswerte außerhalb der Anwendungsgrenzen des Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetzes liegen. Die Verdünnung eines Zentrats aus Carbon Black NP während der Klassierung, mit anschließender Schätzung der Konzentration auf Basis eines linearen Regressionsmodells, führen die Vorteile der Methode vor.

In Kapitel 6 steht die theoretische Betrachtung der mehrdimensionalen Fraktionierung im Fokus. Genauer ist von einem numerischen Simulationstool (PZM) die Rede, das eine zeit- und orts aufgelöste Beschreibung des Partikeltransports und der Sedimentbildung erlaubt. Ziel ist es, die dynamische Simulation so zu erweitern, dass sowohl 1D als auch höher dimensionierte Trennexperimente apparatespezifisch vorhergesagt werden können. Nach detaillierter Beschreibung aller notwendigen Änderungen der initialen Programmstruktur wird die Plausibilität der Kalkulationen mittels experimenteller Daten mehrerer 1D Klassierungen validiert. Trenngrade aus Simulation und Experiment zeigen eine gute Übereinstimmung. Als mögliche Ursachen signifikanter Abweichungen werden messtechnische Ungenauigkeiten und die getroffenen Modellannahmen vermutet und diskutiert.

Im Zuge einer rein theoretischen Betrachtung der Fraktionierung nach Partikelvolumen- und Form durch das PZM beschreibt diese Arbeit die computergestützte Generierung eines virtuellen SiO<sub>2</sub>-Partikelsystems, welches ein bereits untersuchtes, vergleichbares Realsystem nachbildet. Über eine Auswertung, die an Methoden der  $\mu$ -CT angelehnt ist, erlaubt die Routine eine vollständige Volumen- und Formcharakterisierung mehrerer tausend Nanopartikel. Anschließend verarbeitet ein Sortieralgorithmus die gespeicherte Liste aus diskreten Eigenschaftsvektoren zu einer 3D PEV, die vom Programmcode des PZM eingelesen werden kann. In Folge der mehrdimensionalen Datenstruktur stellt die Studie einen Vorschlag zur grafischen Darstellung mehrdimensionaler Verteilungen und Trenngrade vor. Letztlich zeigt ein Vergleich zwischen der 1D und 3D PZM grundlegend, dass die simulierten Ergebnisse in einem ähnlichen Größenbereich liegen und der Programmcode trotz Betrachtung zweier weiterer Partikeleigenschaften plausible Werte ausgibt. Beobachtbar ist, dass sich die von Seiten des Modells eingebrachten Gleichungen zur Beschreibung der Sedimentation nicht-sphärischer Partikel wie zu erwarten auf das 3D Trennergebnis auswirken. Es wird deutlich, dass es sich bei der Partikelgröße und -dichte um primäre Trennmerkmale handelt. Eine Variation dieser Parameter hat große Auswirkungen auf das Ergebnis der Fraktionierung. Die Elongation und Flachheit, welche die Form der Partikel als zusätzliche Eigenschaften makroskopisch definieren, sind für einen Großteil prozesstechnischer Anwendungen in der Trenntechnik jedoch als sekundäre Trennmerkmale zu definieren. Eine scharfe technische Trennung dieser nicht-sphärischen NP in Röhrenzentrifugen ist nach derzeitigem Kenntnisstand nur schwer durchführbar.

Schlussendlich sind die definierten Ziele dieser Arbeit erreicht worden. Die UV/vis Spektroskopie bietet eine vielseitige und verlässliche Messmethodik für die Partikeltechnik und kann mehrere Suspensionseigenschaften in nur kurzer Zeit analysieren. Beispiele für den zu erwartenden Mehrwert bei der Fraktionierung von Nanopartikeln sind durch die darge-

stellten Versuchsreihen gegeben. Durch die Erweiterung einer dynamischen Simulation im Sinne der mehrdimensionalen Fraktionierung findet auch eine theoretische Betrachtung des Trennprozesses statt. Es werden mehrere relevante Abhängigkeiten der Sedimentation und mehrdimensionale Verteilungen der Partikeleigenschaften beleuchtet. Die Modellierung gewährt Einblicke in nur schwer messbare Größen und ermöglicht eine Einschätzung des Trennergebnisses unter Betrachtung einer Vielzahl an Prozessparametern.

## Ausblick

Die gesammelten Erkenntnisse erweitern zwei grundlegende Optimierungsstrategien der Fraktionierung in Röhrenzentrifugen und bieten daher Potential für weitere Forschung. Im Hinblick auf den Mehrwert der UV/vis Spektroskopie als Evaluationswerkzeug bleiben noch einige aussichtsreiche Forschungsansätze offen. Speziell der Funktionsspielraum des entwickelten Soft-Sensors lässt sich durch eine Reihe von Anpassungen signifikant erweitern. Der messbare Verlauf eines UV/vis Spektrums hängt sowohl von der Konzentration als auch der PGV des dispergierten Kollektivs ab. Die Dimension der Eigenschaftsvektoren, mit denen ein einzelnes Spektrum in Zusammenhang gebracht wird, ist demnach beliebig. Denkbar wäre also eine Erweiterung des multivariaten Regressionsmodells, das mit einer Kombination aus Konzentrationsdaten und charakteristischen Größen der PGV trainiert wird. Nicht-lineare Zusammenhänge in den Kalibrierdaten können nach heutigem Stand der Technik mit einer Vielzahl an Methoden des maschinellen Lernens datengetrieben abgebildet werden. Eine Approximation der PGV bei gleichzeitiger Bewertung des Abscheidegrades generiert mit hoher Wahrscheinlichkeit einen Mehrwert für Konzepte der Prozessüberwachung und adaptiven Regelung.

In Bezug auf die Modellierung der mehrdimensionalen Fraktionierung bleiben noch einige interessante Fragestellungen offen. Die Haufwerksbildung im Inneren des Rotors hängt von einer Vielzahl an Eigenschaften der dispersen Phase (Partikelmorphologie, interpartikuläre Wechselwirkungen, Porosität) und den Betriebsbedingungen ab. Eindimensionale PZM von Gleiß et. al. und Menesklou et. al. haben bereits Algorithmen in die numerische Lösung integriert, die eine Kompression des Sediments unter Einfluss der Zentrifugalkraft beschreibt [41, 38]. Die Modellierung basiert hier auf empirischen Materialfunktionen. Eine Integration des Mechanismus der polydispersen Sedimentation und Haufwerksbildung von Mehrstoffsystemen ist hier denkbar [148, 149]. In diesem Zuge kann auch die empirische Messung der Sedimentationsbehinderung als Funktion mehrdimensionaler Partikeleigenschaften genannt werden.

Abschließend kann die präsentierte Routine zur computergestützten Generierung diverser Partikelkollektive einen Grundstein für zukünftige Optimierungen legen. Für Realsysteme entstand in den letzten Jahren eine erweiterbare Partikeldatenbank [150], die verschiede-

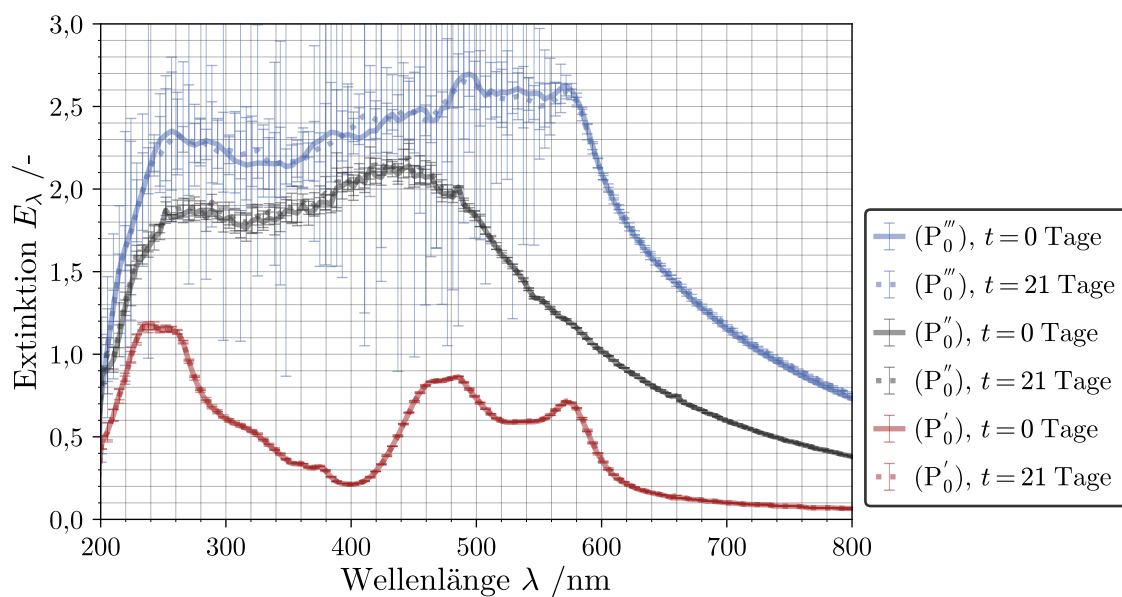
ne Realsysteme führt. Kerninformationen bilden Listen mit diskreten Einträgen wichtiger Eigenschaftsvektoren, wie beispielsweise geometrische Deskriptoren und Stoffparameter. Das Ziel ist die Bereitstellung der Daten als Grundlage für Simulationen von Prozessen der Partikeltechnik in einer höheren Dimension. Die generierten, virtuellen Messdaten dieser Arbeit teilen die selbe Datenstruktur wie die Realsysteme und sind daher in die Datenbank integrierbar. Folglich wird eine alternative Quelle an Simulationsdaten geboten, die von keiner aufwändigen Messung der Eigenschaftsvektoren abhängig ist.

# Anhang A

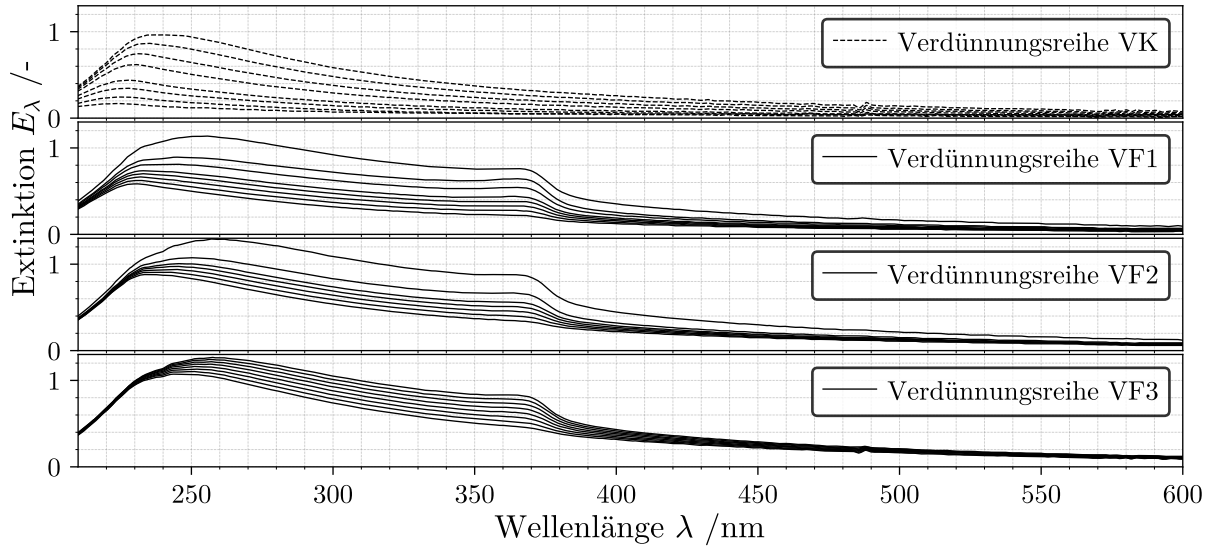
## Diagramme und Tabellen

**Tabelle A.1:** Parameter des Algorithmus zur Modellierung der diffusions-limitierten Aggregation (DLA).

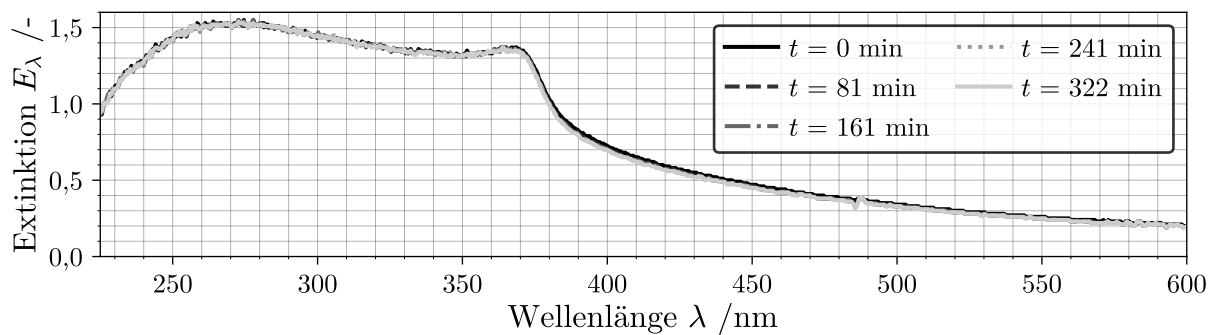
Parameter	Wert
Größe des Rechengitters	120
Rechteckige Dimensionen des Rechengitters	120×120×120
Anzahl der Primärpartikel (minimal)	20
Anzahl der Primärpartikel (maximal)	500
Maximale Schrittzahl	1000



**Abbildung A.1:** UV/vis Spektren der MePTCDI-, TiO<sub>2</sub>- und Mischsuspension, beobachtet über mehrere Tage.



**Abbildung A.2:** UV/vis Spektren verschiedener Verdünnungsreihen der Stoffsysteme PMMA und [PMMA, ZnO].



**Abbildung A.3:** UV/vis Spektren der Mischsuspension [PMMA, ZnO] über einen Zeitraum von fünf Stunden.



**Tabelle A.2:** Über die ICP-OES Analyse ermittelte Konzentrationsdaten für reines Zink (Zn) in Feed- und Zentratsuspensionen der Fraktionierung *expF*; Gehalt von Zinkoxid (ZnO) ergibt sich über die Anteile  $Zn^{2+}$  und  $O^{2-}$  aus stöchiometrischer Berechnung.

Schleuderziffer	Messung	Zinkionen ( $Zn^{2+}$ )		Sauerstoffionen ( $O^{2-}$ )		Zinkoxid (ZnO)	
		$c_{Zn^{2+}} / mg\ ml^{-1}$	$c_{O^{2-}} / mg\ ml^{-1}$	$c_{ZnO} / mg\ ml^{-1}$	$\phi_{ZnO} / -$	$(1 - A_{ZnO}) / -$	
$C = 0$ (Feed)	1	326,6 $\pm 5,8$	79,170 $\pm 1,418$	402,800 $\pm 2,313$	$7,180 \times 10^{-5}$ $\pm 4,124 \times 10^{-7}$		
	2	60,9 $\pm 1,3$	14,895 $\pm 0,319$	75,784 $\pm 1,389$	$1,351 \times 10^{-5}$ $\pm 2,477 \times 10^{-7}$	0,188 $\pm 7,40 \times 10^{-3}$	
$C = 10.000$ (Zentrat)	1	61,3 $\pm 1,2$	14,984 $\pm 0,289$	76,236 $\pm 1,253$	$1,359 \times 10^{-5}$ $\pm 2,234 \times 10^{-7}$	0,189 $\pm 7,40 \times 10^{-3}$	
	2	19,1 $\pm 0,5$	4,668 $\pm 0,115$	23,749 $\pm 1,342$	$4,233 \times 10^{-6}$ $\pm 2,392 \times 10^{-7}$	0,059 $\pm 2,50 \times 10^{-3}$	
$C = 30.000$ (Zentrat)	1	19,4 $\pm 0,5$	4,746 $\pm 0,120$	24,146 $\pm 1,384$	$4,304 \times 10^{-6}$ $\pm 2,467 \times 10^{-7}$	0,060 $\pm 2,59 \times 10^{-3}$	
	2	12,1 $\pm 0,4$	2,959 $\pm 0,100$	15,055 $\pm 1,784$	$2,684 \times 10^{-6}$ $\pm 3,181 \times 10^{-7}$	0,037 $\pm 1,93 \times 10^{-3}$	
$C = 50.000$ (Zentrat)	1	12,0 $\pm 0,3$	2,947 $\pm 0,072$	14,996 $\pm 1,300$	$2,673 \times 10^{-6}$ $\pm 2-318 \times 10^{-7}$	0,037 $\pm 1,58 \times 10^{-3}$	
	2						

**Tabelle A.3:** Gravimetrisch bestimmte TFM des Zweistoffgemischs [PMMA, ZnO] und berechnete Referenzdaten für das Material PMMA über Daten aus Tabelle (A.2) und der Gesamtmassenbilanz.

Schleuderziffer	Messung	Totale Feststoffmasse (TAF)		Polymethylmethacrylat (PMMA)		
		$c_{TFM} / \text{mg ml}^{-1}$	$(1 - A_{TFM}) / -$	$c_{PMMA} / \text{mg ml}^{-1}$	$\phi_{PMMA} / -$	$(1 - A_{PMMA}) / -$
$C = 0$ (Feed)		2348,8		1946,00	$1,631 \times 10^{-3}$	
		$\pm 27,081$		$\pm 29,40$	$\pm 2,4639 \times 10^{-5}$	
$C = 10.000$ (Zentrat)	1	1626,7	0,693	1550,92	$1,300 \times 10^{-3}$	0,797
		$\pm 11,542$	$\pm 0,013$	$\pm 12,93$	$\pm 1,0840 \times 10^{-5}$	$\pm 0,019$
	2	1610,9	0,686	1534,66	$1,286 \times 10^{-3}$	0,789
		$\pm 9,698$	$\pm 0,012$	$\pm 10,95$	$\pm 9,1795 \times 10^{-6}$	$\pm 0,015$
$C = 30.000$ (Zentrat)	1	1156,0	0,492	1132,25	$9,491 \times 10^{-4}$	0,582
		$\pm 3,872$	$\pm 0,007$	$\pm 5,214$	$\pm 4,3705 \times 10^{-6}$	$\pm 0,009$
	2	1190,9	0,507	1166,75	$9,780 \times 10^{-4}$	0,600
		$\pm 13,895$	$\pm 0,012$	$\pm 15,28$	$\pm 1,2807 \times 10^{-5}$	$\pm 0,018$
$C = 50.000$ (Zentrat)	1	868,78	0,370	853,73	$7,156 \times 10^{-4}$	0,439
		$\pm 3,865$	$\pm 0,006$	$\pm 5,649$	$\pm 4,7355 \times 10^{-6}$	$\pm 0,014$
	2	884,260	0,376	869,26	$7,286 \times 10^{-4}$	0,447
		$\pm 7,686$	$\pm 0,008$	$\pm 8,986$	$\pm 7,5325 \times 10^{-6}$	$\pm 0,017$

# Literaturverzeichnis

- [1] J. Hulla, S. Sahu und A. Hayes. Nanotechnology: History and future. *Human & Experimental Toxicology*, 34(12): 1318–1321, 2015.
- [2] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi und Z. Issaabadi. An introduction to nanotechnology. In *Interface Science and Technology*, S. 1–27. Elsevier, 2019.
- [3] A. Wong, Q. Liu, S. Griffin, A. Nicholls und J. R. Regalbuto. Synthesis of ultrasmall, homogeneously alloyed, bimetallic nanoparticles on silica supports. *Science*, 358(6369): 1427–1430, 2017.
- [4] J. H. Adair und E. Suvaci. Morphological control of particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5(1-2): 160–167, 2000.
- [5] J. Zhang, S. Yang, Z. Chen, Y. Yan, J. Zhao, J. Li und Z. Jiang. In situ synthesis of SiC-graphene core-shell nanoparticles using wet ball milling. *Ceramics International*, 44(7): 8283–8289, 2018.
- [6] M. Malamataris, K. M. Taylor, S. Malamataris, D. Douroumis und K. Kachrimanis. Pharmaceutical nanocrystals: production by wet milling and applications. *Drug Discovery Today*, 23(3): 534–547, 2018.
- [7] A. P. Ramos, M. A. E. Cruz, C. B. Tovani und P. Ciancaglini. Biomedical applications of nanotechnology. *Biophysical Reviews*, 9(2): 79–89, 2017.
- [8] Z. He, Z. Zhang und S. Bi. Nanoparticles for organic electronics applications. *Materials Research Express*, 7(1): 012004, 2020.
- [9] C. S. Plüsch und A. Wittemann. Shape-tailored polymer colloids on the road to become structural motifs for hierarchically organized materials. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(23-24): 1798–1814, 2013.
- [10] N. Vogel, M. Retsch, C.-A. Fustin, A. del Campo und U. Jonas. Advances in colloidal assembly: The design of structure and hierarchy in two and three dimensions. *Chemical Reviews*, 115(13): 6265–6311, 2015.

- 
- [11] R. Narayanan und M. A. El-Sayed. Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. *Nano Letters*, 4(7): 1343–1348, 2004.
- [12] 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.
- [13] A. Kutvonen, G. Rossi, S. R. Puisto, N. K. J. Rostedt und T. Ala-Nissila. Influence of nanoparticle size, loading, and shape on the mechanical properties of polymer nanocomposites. *The Journal of Chemical Physics*, 137(21): 214901, 2012.
- [14] N. P. Truong, M. R. Whittaker, C. W. Mak und T. P. Davis. The importance of nanoparticle shape in cancer drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 12(1): 129–142, 2014.
- [15] T. S. Rodrigues, A. G. M. da Silva und P. H. C. Camargo. Nanocatalysis by noble metal nanoparticles: controlled synthesis for the optimization and understanding of activities. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(11): 5857–5874, 2019.
- [16] R. M. Visalakshan, L. E. G. García, M. R. Benzigar, A. Ghazaryan, J. Simon, A. Mierczynska-Vasilev, T. D. Michl, A. Vinu, V. Mailänder, S. Morsbach, K. Landfester und K. Vasilev. The influence of nanoparticle shape on protein corona formation. *Small*, 16(25): 2000285, 2020.
- [17] DFG Schwerpunktprogramm 2045: Hochspezifische mehrdimensionale Fraktionierung von technischen Feinstpartikelsystemen. <https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/313858373?language=de>. Aufgerufen am 31.01.23.
- [18] J. A. Fagan, M. L. Becker, J. Chun, P. Nie, B. J. Bauer, J. R. Simpson, A. Hight-Walker und E. K. Hobbie. Centrifugal length separation of carbon nanotubes. *Langmuir*, 24(24): 13880–13889, 2008.
- [19] X. Sun, S. Tabakman, W.-S. Seo, L. Zhang, G. Zhang, S. Sherlock, L. Bai und H. Dai. Separation of nanoparticles in a density gradient: FeCo@c and gold nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(5): 939–942, 2009.
- [20] C. S. Plüsch, B. Bössenecker, L. Dobler und A. Wittemann. Zonal rotor centrifugation revisited: new horizons in sorting nanoparticles. *RSC Advances*, 9(47): 27549–27559, 2019.
- [21] N. Haller und U. Kulozik. Separation of whey protein aggregates by means of continuous centrifugation. *Food and Bioprocess Technology*, 12(6): 1052–1067, 2019.

- 
- [22] T. Boundy, J. A. J. Garcia, M. U. R. Sotelo und K. Adams. Decanter centrifuges and dewatering technology selection: A case study. In *Proceedings of the 61st Conference of Metallurgists, COM 2022*, S. 887–896. Springer International Publishing, 2023.
- [23] A. P. Pinkerton und M. S. Klima. Evaluation of a solid-bowl centrifuge for ultrafine size separations. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 18(3): 162–166, 2001.
- [24] S. Kohsakowski, F. Seiser, J.-P. Wiederrecht, S. Reichenberger, T. Vinnay, S. Barcikowski und G. Marzun. Effective size separation of laser-generated, surfactant-free nanoparticles by continuous centrifugation. *Nanotechnology*, 31(9): 095603, 2019.
- [25] L. E. Spelter, A. Steiwand und H. Nirschl. Processing of dispersions containing fine particles or biological products in tubular bowl centrifuges. *Chemical Engineering Science*, 65(14): 4173–4181, 2010.
- [26] M. Konrath, A.-K. Brenner, E. Dillner und H. Nirschl. Centrifugal classification of ultrafine particles: Influence of suspension properties and operating parameters on classification sharpness. *Separation and Purification Technology*, 156: 61–70, 2015.
- [27] S. Stahl, L.-E. Spelter und H. Nirschl. Investigations on the separation efficiency of tubular bowl centrifuges. *Chemical Engineering & Technology*, 31(11): 1577–1583, 2008.
- [28] M. Konrath, M. Hackbarth und H. Nirschl. Process monitoring and control for constant separation conditions in centrifugal classification of fine particles. *Advanced Powder Technology*, 25(3): 991–998, 2014.
- [29] P. Kadlec, B. Gabrys und S. Strandt. Data-driven soft sensors in the process industry. *Computers & Chemical Engineering*, 33(4): 795–814, 2009.
- [30] F. A. Souza, R. Araújo und J. Mendes. Review of soft sensor methods for regression applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 152: 69–79, 2016.
- [31] K. T. Butler, D. W. Davies, H. Cartwright, O. Isayev und A. Walsh. Machine learning for molecular and materials science. *Nature*, 559(7715): 547–555, 2018.
- [32] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard und D. G. Fernig. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-vis spectra. *Analytical Chemistry*, 79(11): 4215–4221, 2007.
- [33] K. A. Stone, D. Shah, M. H. Kim, N. R. M. Roberts, Q. P. He und J. Wang. A novel soft sensor approach for estimating individual biomass in mixed cultures. *Biotechnology Progress*, 33(2): 347–354, 2017.

- 
- [34] M. Bartosiak, J. Giersz und K. Jankowski. Analytical monitoring of selenium nanoparticles green synthesis using photochemical vapor generation coupled with MIP-OES and UV–vis spectrophotometry. *Microchemical Journal*, 145: 1169–1175, 2019.
- [35] X. Chen, J. Wang, R. Pan, S. Roth und S. Förster. Insights into growth kinetics of colloidal gold nanoparticles: In situ SAXS and UV–vis evaluation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(1): 1087–1095, 2020.
- [36] J. Werther, S. Heinrich, M. Dosta und E.-U. Hartge. The ultimate goal of modeling—simulation of system and plant performance. *Particuology*, 9(4): 320–329, 2011.
- [37] M. Dosta, S. Antonyuk, E.-U. Hartge und S. Heinrich. Parameter estimation for the flowsheet simulation of solids processes. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(7): 1073–1079, 2014.
- [38] P. Menesklou, H. Nirschl und M. Gleiss. Dewatering of finely dispersed calcium carbonate-water slurries in decanter centrifuges: About modelling of a dynamic simulation tool. *Separation and Purification Technology*, 251: 117287, 2020.
- [39] P. Menesklou, T. Sinn, H. Nirschl und M. Gleiss. Scale-up of decanter centrifuges for the particle separation and mechanical dewatering in the minerals processing industry by means of a numerical process model. *Minerals*, 11(2): 229, 2021.
- [40] H. Nirschl, M. Winkler, T. Sinn und P. Menesklou. Autonomous processes in particle technology. *Chemie Ingenieur Technik*, 94(3): 230–239, 2021.
- [41] M. Gleiss und H. Nirschl. Dynamic simulation of mechanical fluid separation in solid bowl centrifuges. In *Dynamic Flowsheet Simulation of Solids Processes*, S. 237–268. Springer International Publishing, 2020.
- [42] E. Schach, M. Buchmann, R. Tolosana-Delgado, T. Leißner, M. Kern, K. G. 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.
- [43] M. Buchmann, E. Schach, T. Leißner, M. Kern, T. Mütze, M. Rudolph, U. A. Peuker und R. Tolosana-Delgado. Multidimensional characterization of separation processes – part 2: Comparability of separation efficiency. *Minerals Engineering*, 150: 106284, 2020.

- 
- [44] U. Frank, S. E. Wawra, L. Pflug und W. Peukert. Multidimensional particle size distributions and their application to nonspherical particle systems in two dimensions. *Particle & Particle Systems Characterization*, 36(7): 1800554, 2019.
- [45] O. Furat, T. Leißner, K. Bachmann, J. Gutzmer, U. Peuker und V. Schmidt. Stochastic modeling of multidimensional particle properties using parametric copulas. *Microscopy and Microanalysis*, 25(3): 720–734, 2019.
- [46] O. Furat, U. Frank, M. Weber, S. Wawra, W. Peukert und V. Schmidt. Estimation of bivariate probability distributions of nanoparticle characteristics, based on univariate measurements. *Inverse Problems in Science and Engineering*, 29(9): 1343–1368, 2020.
- [47] P. J. BARRETT. The shape of rock particles, a critical review. *Sedimentology*, 27(3): 291–303, 1980.
- [48] ISO9276. Representation of results of particle size analysis – Part 6: Descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology. Technical report, January 2012.
- [49] F. Bowman. *Introduction to elliptic functions: with applications*. Dover books on advanced mathematics. Dover Publ., New York, N.Y., 1961.
- [50] Z. Theodor. *Beitrag zur Schotteranalyse*. Dissertation, Zürich, 1935.
- [51] V. Angelidakis, S. Nadimi und S. Utili. Elongation, flatness and compactness indices to characterise particle form. *Powder Technology*, 396: 689–695, 2022.
- [52] G. Stokes. On the effect of internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Trans. Camb. Philos.*, 9: 8–106, 1851.
- [53] M. Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [54] D. Leith. Drag on nonspherical objects. *Aerosol Science and Technology*, 6(2): 153–161, 1987.
- [55] G. H. Ganser. A rational approach to drag prediction of spherical and nonspherical particles. *Powder Technology*, 77(2): 143–152, 1993.
- [56] E. Loth. Drag of non-spherical solid particles of regular and irregular shape. *Powder Technology*, 182(3): 342–353, 2008.

- 
- [57] R. Trunk, C. Bretl, G. Thäter, H. Nirschl, M. Dorn und M. J. Krause. A study on shape-dependent settling of single particles with equal volume using surface resolved simulations. *Computation*, 9(4): 40, 2021.
- [58] A. Oberbeck. Ueber stationäre flüssigkeitsbewegungen mit berücksichtigung der inneren reibung. In *Journal für die reine und angewandte Mathematik Band 81*, S. 62–80. De Gruyter, dec 1876.
- [59] G. Bagheri und C. Bonadonna. On the drag of freely falling non-spherical particles. *Powder Technology*, 301: 526–544, 2016.
- [60] A. Banerjee und K. D. Kihm. Experimental verification of near-wall hindered diffusion for the brownian motion of nanoparticles using evanescent wave microscopy. *Physical Review E*, 72(4): 042101, 2005.
- [61] S. Goudarzi, M. Shekaramiz, A. Omidvar, E. Golab, A. Karimipour und A. Karimipour. Nanoparticles migration due to thermophoresis and brownian motion and its impact on ag-MgO/water hybrid nanofluid natural convection. *Powder Technology*, 375: 493–503, 2020.
- [62] H.-D. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme : Physik und Chemie ; mit 579, zum Teil farbigen Abb. und 88 Tabellen*. Springer, Berlin, 2002.
- [63] J. Richardson und W. Zaki. Sedimentation and fluidisation: Part i. *Chemical Engineering Research and Design*, 75: S82–S100, 1954.
- [64] G. K. Batchelor. Sedimentation in a dilute dispersion of spheres. *Journal of Fluid Mechanics*, 52(2): 245–268, 1972.
- [65] M. J. Uttinger, J. Walter, T. Thajudeen, S. E. Wawra und W. Peukert. Brownian dynamics simulations of analytical ultracentrifugation experiments exhibiting hydrodynamic and thermodynamic non-ideality. *Nanoscale*, 9(45): 17770–17780, 2017.
- [66] W. Mächtle und L. Börger (Hrsg.). *Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles*. Springer-Verlag, 2006.
- [67] P. He, A. F. Mejia, Z. Cheng, D. Sun, H.-J. Sue, D. S. Dinair und M. Marquez. Hindrance function for sedimentation and creaming of colloidal disks. *Physical Review E*, 81(2), 2010.
- [68] H. Fujita. *Mathematical theory of sedimentation analysis*. Physical chemistry ; 11. Acad. Press, New York, NY [u.a.], 1962.



- 
- [69] 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.
- [70] 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(1-4): 30–59, 1993.
- [71] E. J. W. Verwey und J. T. G. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer*. Elsevier, Amstadam, Niederlande, 1948.
- [72] L. E. Spelter, H. Nirschl, A. D. Stickland und P. J. Scales. Pseudo two-dimensional modeling of sediment build-up in centrifuges: A compartment approach using compressional rheology. *AIChE Journal*, 59(10): 3843–3855, 2013.
- [73] M. D. Green, M. Eberl und K. A. Landman. Compressive yield stress of flocculated suspensions: Determination via experiment. *AIChE Journal*, 42(8): 2308–2318, 1996.
- [74] S. P. Usher, L. J. Studer, R. C. Wall und P. J. Scales. Characterisation of dewaterability from equilibrium and transient centrifugation test data. *Chemical Engineering Science*, 93: 277–291, 2013.
- [75] M. Bohnet. *Mechanische Verfahrenstechnik*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [76] L. Wasserman. *All of Statistics*. Springer New York, 2004.
- [77] J. Pitman. *Probability*. Springer New York, 1993.
- [78] C. F. Bohren und D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [79] J. H. Seinfeld und S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Incorporated, New York, UNITED STATES, 2016.
- [80] P. M. Skrabal. *Spektroskopie: eine methodenübergreifende Darstellung vom UV- bis zum NMR-Bereich*. vdf Hochschulverl. AG an der ETH Zürich, Zürich, 2009.
- [81] M. Naim, A. Boualem, C. Ferre, M. Jabloun, A. Jalocha und P. Ravier. Multiangle dynamic light scattering for the improvement of multimodal particle size distribution measurements. *Soft Matter*, 11(1): 28–32, 2015.
- [82] P. A. Hassan, S. Rana und G. Verma. Making sense of brownian motion: Colloid characterization by dynamic light scattering. *Langmuir*, 31(1): 3–12, 2014.

- 
- [83] M. Konrath. *Klassierung von Feinstpartikeln mittels schnell-drehender Sedimentationszentrifugen*. Dissertation, Karlsruhe, 2016.
- [84] W. Sha und G. Zhali. *Maraging steels : modelling of microstructure, properties and applications*. Woodhead Publishing in materials. CRC Press [u.a.], Boca Raton, Fla. [u.a.], 2009.
- [85] 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.
- [86] F. Rhein. *Mehrdimensionale Trennung mit Hilfe magnetischer Partikel*. Dissertation, Karlsruhe, 2022.
- [87] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Elsevier, Amsterdam, Heidelberg [u.a.], 2011.
- [88] K. Bohinc, V. Kralj-Iglič und A. Iglič. Thickness of electrical double layer. effect of ion size. *Electrochimica Acta*, 46(19): 3033–3040, 2001.
- [89] I. Borukhov, D. Andelman und H. Orland. Steric effects in electrolytes: A modified poisson-boltzmann equation. *Physical Review Letters*, 79(3): 435–438, 1997.
- [90] T. Detloff, T. Sobisch und D. Lerche. Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation (concentrated systems). *Powder Technology*, 174(1-2): 50–55, 2007.
- [91] O. Lamm. Die Differentialgleichung der Ultrazentrifugierung. *Arkiv för matematik, astronomi och fysik*, 21B(2): 1–4, 1929.
- [92] W. F. Stafford. Boundary analysis in sedimentation transport experiments: A procedure for obtaining sedimentation coefficient distributions using the time derivative of the concentration profile. *Analytical Biochemistry*, 203(2): 295–301, 1992.
- [93] P. Schuck und P. Rossmanith. Determination of the sedimentation coefficient distribution by least-squares boundary modeling. *Biopolymers*, 54(5): 328–341, 2000.
- [94] C. L. Lawson und R. J. Hanson. *Solving Least Squares Problems*. Society for Industrial and Applied Mathematics, jan 1995.
- [95] M. Otto. *Chemometrics Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2016.
- [96] W. Kessler. *Multivariate Datenanalyse : für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik; ein Lehrbuch*. Wiley Interscience online books. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

- 
- [97] K. Backhaus, B. Erichson, W. Plinke und R. Weiber. *Multivariate Analysemethoden*. Springer Berlin Heidelberg, 2018.
- [98] W. Y. Teoh, R. Amal und L. Mädler. Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication. *Nanoscale*, 2(8): 1324, 2010.
- [99] X. Chen und S. S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 107(7): 2891–2959, 2007.
- [100] D. Wöhrle und D. Meissner. Organic solar cells. *Advanced Materials*, 3(3): 129–138, 1991.
- [101] H. Hoppe und N. S. Sariciftci. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, 19(7): 1924–1945, 2004.
- [102] S. Pizzini, N. Buttá, D. Narducci und M. Palladino. Thick film ZnO resistive gas sensors: Analysis of their kinetic behavior. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(7): 1945–1948, 1989.
- [103] J. Müller und S. Weissenrieder. ZnO-thin film chemical sensors. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 349(5): 380–384, 1994.
- [104] N. Senoussaoui, M. Krause, J. Müller, E. Bunte, T. Brammer und H. Stiebig. Thin-film solar cells with periodic grating coupler. *Thin Solid Films*, 451-452: 397–401, 2004.
- [105] A. Kołodziejczak-Radzimska und T. Jesionowski. Zinc oxide—from synthesis to application: A review. *Materials*, 7(4): 2833–2881, 2014.
- [106] M.-J. Wang, C. A. Gray, S. A. Reznick, K. Mahmud und Y. Kutsovsky. Carbon black, 2003.
- [107] U. Leute. Wie macht man kunststoffe leitfähig? In *Elektrisch leitfähige Polymerwerkstoffe*, S. 3–12. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [108] C. Jäger, T. Henning, R. Schlögl und O. Spillecke. Spectral properties of carbon black. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 258(1-3): 161–179, 1999.
- [109] M. S. Sh., F. G. Fard, E. Khatibi und H. Sarpoolaky. Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet–visible spectroscopy. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40(5): 524–527, 2009.
- [110] Blender Online Community. *Blender - a 3D modelling and rendering package; Version 3.2.2*. Blender Foundation, Blender Institute, Amsterdam, 2022.

- 
- [111] D. W. Schaefer. Fractal models and the structure of materials. *MRS Bulletin*, 13(2): 22–27, 1988.
- [112] P. Meakin. A historical introduction to computer models for fractal aggregates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15(2): 97–117, 1999.
- [113] E. Maire und P. J. Withers. Quantitative x-ray tomography. *International Materials Reviews*, 59(1): 1–43, 2013.
- [114] R. Ditscherlein, O. Furat, M. de Langlard, J. M. de Souza e Silva, J. Sygusch, M. Rudolph, T. Leißner, V. Schmidt und U. A. Peuker. Multiscale tomographic analysis for micron-sized particulate samples. *Microscopy and Microanalysis*, 26(4): 676–688, 2020.
- [115] 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.
- [116] U. Gunther, T. Pietzsch, A. Gupta, K. I. Harrington, P. Tomancak, S. Gumhold und I. F. Sbalzarini. scenery: Flexible virtual reality visualization on the java VM. In *2019 IEEE Visualization Conference (VIS)*. IEEE, oct 2019.
- [117] S. Bolte und F. P. Cordelières. A guided tour into subcellular colocalization analysis in light microscopy. *Journal of Microscopy*, 224(3): 213–232, 2006.
- [118] D. Legland, I. Arganda-Carreras und P. Andrey. MorphoLibJ: integrated library and plugins for mathematical morphology with ImageJ. *Bioinformatics*, S. btw413, 2016.
- [119] M. Winkler, H. Sonner, M. Gleiss und H. Nirschl. Fractionation of ultrafine particles: Evaluation of separation efficiency by UV–vis spectroscopy. *Chemical Engineering Science*, 213: 115374, 2020.
- [120] M. Konrath, J. Gorenflo, N. Hübner und H. Nirschl. Application of magnetic bearing technology in high-speed centrifugation. *Chemical Engineering Science*, 147: 65–73, 2016.
- [121] F. Muniz-Miranda, P. Minei, L. Contiero, F. Labat, I. Ciofini, C. Adamo, F. Bellina und A. Pucci. Aggregation effects on pigment coatings: Pigment red 179 as a case study. *ACS Omega*, 4(23): 20315–20323, 2019.
- [122] C. J. Gippel. Potential of turbidity monitoring for measuring the transport of suspended solids in streams. *Hydrological Processes*, 9(1): 83–97, 1995.

- 
- [123] J. Walter, P. J. Sherwood, W. Lin, D. Segets, W. F. Stafford und W. Peukert. Simultaneous analysis of hydrodynamic and optical properties using analytical ultracentrifugation equipped with multiwavelength detection. *Analytical Chemistry*, 87(6): 3396–3403, 2015.
- [124] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke und T. E. Oliphant. Array programming with NumPy. *Nature*, 585(7825): 357–362, 2020.
- [125] L. Buitinck, G. Louppe, M. Blondel, F. Pedregosa, A. Mueller, O. Grisel, V. Niculae, P. Prettenhofer, A. Gramfort, J. Grobler, R. Layton, J. Vanderplas, A. Joly, B. Holt und G. Varoquaux. Api design for machine learning software: experiences from the scikit-learn project. 2013.
- [126] G. Langergraber, N. Fleischmann und F. Hofstädter. A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. *Water Science and Technology*, 47(2): 63–71, 2003.
- [127] M. Winkler, M. Gleiss und H. Nirschl. Soft sensor development for real-time process monitoring of multidimensional fractionation in tubular centrifuges. *Nanomaterials*, 11(5): 1114, 2021.
- [128] B. C. Ross. Mutual information between discrete and continuous data sets. *PLoS ONE*, 9(2): e87357, 2014.
- [129] X. Romaní Fernández. *Prediction of multiphase flow and separation efficiency of industrial centrifuges by means of numerical simulation*. Dissertation, Karlsruhe, 2012.
- [130] S. Hammerich. *Numerische Simulation des Fest-Flüssig-Trennprozesses in Vollmantelzentrifugen: Simulationsmethode und Bestimmung des Materialverhaltens*. Dissertation, Karlsruhe, 2020.
- [131] J. Lv, S. Zhang, L. Luo, W. Han, J. Zhang, K. Yang und P. Christie. Dissolution and microstructural transformation of ZnO nanoparticles under the influence of phosphate. *Environmental Science & Technology*, 46(13): 7215–7221, 2012.
- [132] H. Y. H. Yoshikawa und S. A. S. Adachi. Optical constants of ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(10R): 6237, 1997.

- 
- [133] V. Srikant und D. R. Clarke. Optical absorption edge of ZnO thin films: The effect of substrate. *Journal of Applied Physics*, 81(9): 6357–6364, 1997.
- [134] W. L. Bond. Measurement of the refractive indices of several crystals. *Journal of Applied Physics*, 36(5): 1674–1677, 1965.
- [135] N. Sultanova, S. Kasarova und I. Nikolov. Dispersion properties of optical polymers. *Acta Physica Polonica A*, 116(4): 585–587, 2009.
- [136] C. Peppersack, A. Kwade und S. Breitung-Faes. Selective particle size analysis in binary submicron particle mixtures using density dependent differential sedimentation. *Advanced Powder Technology*, 32(11): 4049–4057, 2021.
- [137] P. Schratz, J. Muenchow, E. Iturritxa, J. Richter und A. Brenning. Hyperparameter tuning and performance assessment of statistical and machine-learning algorithms using spatial data. *Ecological Modelling*, 406: 109–120, 2019.
- [138] L. Yang und A. Shami. On hyperparameter optimization of machine learning algorithms: Theory and practice. *Neurocomputing*, 415: 295–316, 2020.
- [139] H. Yang, P. R. Griffiths und J. Tate. Comparison of partial least squares regression and multi-layer neural networks for quantification of nonlinear systems and application to gas phase fourier transform infrared spectra. *Analytica Chimica Acta*, 489(2): 125–136, 2003.
- [140] F. Serra und E. M. Terentjev. Nonlinear dynamics of absorption and photobleaching of dyes. *The Journal of Chemical Physics*, 128(22): 224510, 2008.
- [141] W. Mäntele und E. Deniz. UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-beer reloaded. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173: 965–968, 2017.
- [142] M. Gleiß. *Dynamische Simulation der Mechanischen Flüssigkeitsabtrennung in Vollmantelzentrifugen*. Dissertation, Karlsruhe, 2018.
- [143] M. Gleiss, S. Hammerich, M. Kesppe und H. Nirschl. Application of the dynamic flow sheet simulation concept to the solid-liquid separation: Separation of stabilized slurries in continuous centrifuges. *Chemical Engineering Science*, 163: 167–178, 2017.
- [144] M. Beiser. *Sedimentation submikroner Partikel in Abhängigkeit physikalisch-chemischer Einflüsse und ihr Separationsverhalten in Dekantierzentrifugen*. Dissertation, Karlsruhe, 2006.

- [145] B. Garbow, K. Hillstrom und J. More. Implementation guide for MINPACK-1. [package of fortran subprograms for solution of systems of nonlinear equations]. Technical report, July 1980.
- [146] J. More, B. Garbow und K. Hillstrom. User guide for MINPACK-1. [in FORTRAN]. Technical report, aug 1980.
- [147] M. Winkler, F. Rhein, H. Nirschl und M. Gleiss. Real-time modeling of volume and form dependent nanoparticle fractionation in tubular centrifuges. *Nanomaterials*, 12(18): 3161, 2022.
- [148] S. Berres und R. Bürger. On gravity and centrifugal settling of polydisperse suspensions forming compressible sediments. *International Journal of Solids and Structures*, 40(19): 4965–4987, 2003.
- [149] E. M. Tory, K. H. Karlsen, R. Bürger und S. Berres. Strongly degenerate parabolic-hyperbolic systems modeling polydisperse sedimentation with compression. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 64(1): 41–80, 2003.
- [150] R. Ditscherlein, O. Furat, E. Löwer, R. Mehnert, R. Trunk, T. Leißner, M. J. Krause, V. Schmidt und U. A. Peuker. PARROT: A pilot study on the open access provision of particle-discrete tomographic datasets. *Microscopy and Microanalysis*, 28(2): 350–360, 2022.