



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6916

Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik wässriger Medien

M. Franzreb

Institut für Technische Chemie

Oktober 2003

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6916

Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik
wässriger Medien

Matthias Franzreb

Institut für Technische Chemie

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der
Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Habilitationsschrift

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Abstract

Die Magnetseparation und hier insbesondere die sogenannte Hochgradienten-Magnetseparation (HGMS) stellt als relativ neues Verfahren zur Fest-Flüssig-Trennung eine interessante Alternative zu konventionellen Methoden wie z.B. der Sedimentation oder der Tiefenfiltration dar. Die vorliegende Habilitationsschrift beschreibt daher in Kapiteln zur Theorie der Magnetseparation, zu den verfahrenstechnischen Aspekten, zur Herstellung magnetischer Zusatzstoffe, zu den Bautypen magnetischer Separatoren sowie schließlich zu Anwendungen im industriellen und kommunalen Bereich den aktuellen Stand der Theorie und Praxis zur Nutzung dieses Verfahrens in der Wassertechnologie.

Das umfassende theoretische Kapitel erläutert zunächst die Annahmen und Vereinfachungen, die von den exakten, jedoch oftmals komplexen, physikalischen Grundgleichungen zu den in den Berechnungsmodellen eingesetzten Zusammenhängen führen. Im Falle der magnetischen Eigenschaften der Abscheidematrix und der abzuscheidenden Partikel zeigt sich, dass hierbei insbesondere die Phänomene stark magnetischer Substanzen wie Selbstdemagnetisierung und magnetische Sättigung beachtet werden müssen. Im Falle paramagnetischer Partikel tritt dagegen das Phänomen der magnetischen Sättigung im Bereich praktisch nutzbarer Flusssdichten nicht auf. Neben der Diskussion des Magnetfeldeinflusses werden im theoretischen Teil die in den Berechnungsmodellen verwandten hydrodynamischen Modellvorstellungen kritisch betrachtet und verglichen sowie für das Modell der zähen Zylinderumströmung erstmals eine allgemeingültige Näherungslösung vorgestellt. Trotz der Erweiterung und Verifizierung der Beschreibung der hydrodynamischen Verhältnisse innerhalb eines HGMS ist ein Rechenmodell mit fixen Werten für Partikelgröße und Partikelsuszeptibilität jedoch nicht in der Lage, die experimentellen Ergebnisse von Experimenten zur magnetischen Abscheidung magnetithaltiger, amorpher Fällungsprodukte zu beschreiben. Durch die Einführung einer separat ermittelten Flockendichte-Funktion gelingt demgegenüber eine befriedigende Vorhersage der experimentell über Mikroskopbeobachtung und Videoauswertung bestimmten Daten.

Im folgenden Kapitel werden zwei Synthesewege zur Herstellung von Magnetitsuspensionen mit Partikelgrößen der primären Magnetitkristalle von nur ca. 10 – 30 nm vorgestellt. Diese Partikel eignen sich wesentlich besser als Zusatzstoff zur Erhöhung des magnetischen Moments von Fällungsprodukten, als z. B. natürlicher Magnetit im Größenbereich von 2 – 3 μm . Das Kapitel zu den Bautypen magnetischer Separatoren liefert eine Übersicht der möglichen Magnetfeldquellen sowie deren Einsatz im Zusammenhang mit Trommelmagnetscheidern, Hochgradienten-Magnetseparatoren (HGMS) und Offene-Gradienten-Magnetseparatoren (OGMS). Besonderes Augenmerk gilt dabei den vom Autor speziell für die Wassertechnologie entwickelten Technologien eines Karussell-Magnetseparators unter Einsatz von Permanentmagneten sowie der sogenannten magnetischen Barriere, einem kontinuierlich arbeitenden OGMS-System.

Als Beispiele für potenzielle Anwendungen magnetischer Verfahren in der Wassertechnologie werden der Ferritprozess sowie die Schwermetall- und Phosphatelimination durch Hochgradienten-Magnetseparation unter Verwendung eines magnetischen Zusatzes vorgestellt. Das Anwendungskapitel endet mit einer Übersicht zu weiteren in Verbindung mit wässrigen Medien stehenden Einsatzgebieten der Magnetseparation und den Ergebnissen entsprechender Versuche am Forschungszentrum Karlsruhe. Zu diesen Einsatzgebieten gehören insbesondere die Abtrennung metallischer Feinstpartikel aus Reinigungsbädern und Spülwässern der Stahl- und Automobilindustrie. Den Abschluss der Habilitationsschrift bildet ein ausführlicher Ausblick, der ausgehend von dem erarbeiteten Stand der Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik wässriger Medien die in Zukunft anzugehenden Fragestellungen identifiziert.

Magnetic technology in the processing of aqueous media

Abstract

Magnetic separation, in particular the so-called high-gradient magnetic separation (HGMS), represents a relatively new method for solid/liquid separation and an interesting alternative to conventional methods, such as sedimentation or depth filtration. The present professorial dissertation therefore describes the theory of magnetic separation, process technology aspects, the production of magnetic additives, types of magnetic separators as well as applications in industry and the municipal sector. Hence, it deals with the current state of theory and practice of the use of this method in water technology.

The comprehensive theoretical section first explains the assumptions and simplifications that lead from the exact, but often complex, basic physical equations to the relationships used in the calculation models. As far as magnetic properties of the separation matrix and the particles to be separated are concerned, it is found that the phenomena of strongly magnetic substances, e.g. self-demagnetization and magnetic saturation, have to be observed. Paramagnetic particles, however, do not exhibit the phenomenon of magnetic saturation in the range of practically usable flux densities. Apart from the discussion of the magnetic field effect, the theoretical part contains a critical review and comparison of the hydrodynamic model conceptions used in the calculation models. For the model of viscous flow around a cylinder, a generally valid approximative solution is presented for the first time. In spite of the extended and verified description of hydrodynamic conditions in an HGMS, however, a calculation model with fixed values for particle size and particle susceptibility cannot describe the results of experiments regarding the magnetic separation of magnetite-containing, amorphous precipitation products. In contrast to this, introduction of a separately determined floc density function allows for a satisfactory prediction of experimental data to be obtained by microscope observation and video evaluation.

The following sections present two synthesis paths for the production of magnetite suspensions with particle sizes of the primary magnetite crystals being in the range of about 10 – 30 nm only. These particles are a far better suited additive to increase the magnetic momentum of precipitation products than e.g. natural magnetite of 2 – 3 μm in size. The section dealing with the types of magnetic separators gives a survey of potential sources of magnetic fields as well as of their use in drum-type magnetic separators, high-gradient magnetic separators (HGMS), and open-gradient magnetic separators (OGMS). Particular emphasis is put on carousel-type magnetic separators based on permanent magnets or the so-called magnetic barrier, a continuously operating OGMS system, which has been specially developed by the author for use in the field of water technology.

As examples of potential applications of magnetic processes in water technology, the ferrite process as well as heavy metal and phosphate elimination by high-gradient magnetic separation using a magnetic additive are presented. The section dealing with the applications of the latter method is completed by a survey of additional fields of use of magnetic separation in connection with aqueous media and the results of corresponding tests at Forschungszentrum Karlsruhe. These fields of use include the separation of finest metal particles from cleaning baths and rinsing waters of steel and automotive industry. The professorial dissertation ends with a detailed outlook, in which the problems to be dealt with in the future are identified on the basis of the present state of the art of magnetic technology in the processing of aqueous media.

Vorwort

Auf die Frage, was sie mit dem Stichwort „Magnet“ verbinden, nennt die überwiegende Anzahl der Angesprochenen einfache Anwendungen für Haftmagnete zum Beispiel in Spielzeug oder im Büro. Stellt man die gleiche Frage einem Chemiker oder Mediziner kommen zu diesen einfachen Anwendungen noch komplexe Verfahren hinzu, wie „Nuclear Magnetic Resonance“ (NMR) zur Strukturanalyse chemischer Verbindungen und das Verfahren der bildgebenden Kernspintomographie oder „Magnetic Resonance Imaging“ (MRI). Physiker berichten bei dem Stichwort „Magnet“ gerne von internationalen Großforschungsprojekten zur Kernfusion und zur Entdeckung subatomarer Teilchen, in denen supraleitende Magnete eine Schlüsselrolle spielen.

Im Falle der Befragung von Verfahrenstechnikern oder Maschinenbauingenieuren erweitert sich die Liste unter anderem um Magnetventile, Magnete in Elektromotoren und die seit längerem in Deutschland stattfindende Diskussion um die Magnetschwebbahn Transrapid. Mit Ausnahme der letzteren finden sich die genannten Technologien insbesondere in der Peripherie verfahrenstechnischer Anlagen und dienen dort zur Steuerung und zum Antrieb verschiedenster Aggregate. Es gibt jedoch auch zahlreiche Technologien, in denen die Magnetkraft direkt zur Handhabung oder Umwandlung des Prozessguts eingesetzt wird. Zu diesen Technologien gehören u.a. Magnet-Trommelseparatoren, Hochgradienten-Magnetseparatoren, Wirbelstromseparatoren und magnetisch stabilisierte Wirbelschichten. Die Anwendungen der Separatoren finden sich bisher überwiegend in der Erzaufbereitung und der Recyclingindustrie, die der magnetisch stabilisierten Wirbelschicht dagegen in der Petrochemie. Die genannten Technologien besitzen jedoch das Potenzial, auch in anderen Gebieten der Verfahrenstechnik etablierte Technologien zu ergänzen oder zu ersetzen. Darüber hinaus existieren Forschungsprojekte, in denen mit Hilfe von Magneten versucht wird verfahrenstechnische Möglichkeiten zu schaffen, die auf konventionellem Wege nicht erreichbar sind. Hierzu gehören die Kristallzüchtung unter Ausschluss der Schwerkraft durch magnetische Levitation, die Beeinflussung der Struktur von Polymeren, die Qualitätskontrolle mittels Magnet-Resonanz-Imaging (MRI) und die Schaffung eines leistungsfähigen magneto-hydrodynamischen Antriebs. Einige der hierbei bereits industriell genutzten Anwendungen sind erst durch die innerhalb des letzten Jahrzehnts erfolgte rasante Entwicklung auf den Gebieten der Permanentmagneten und der supraleitenden Magnete möglich geworden. Andere Projekte, wie z.B. die magnetische Levitation diamagnetischer Substanzen, setzen für eine breitere Anwendung eine weitere Verbesserung der erreichbaren Feldstärken bei gleichzeitiger Reduzierung der Kosten voraus.

Nach Wissen des Autors existiert derzeit kein Buch oder Bericht, der eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der Magnettechnologie speziell unter dem Aspekt der Abwasserreinigung bzw. Wasseraufbereitung liefert. Bestehende Bücher konzentrieren sich auf die mit Abstand größte Anwendung der Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik, d.h. die Separation bzw. Anreicherung mineralischer Komponenten aus trockenen bzw. suspendierten Produktströmen sowie das Recycling metallischer Komponenten aus Abfall. Die vorliegende Arbeit hat dagegen nicht diese bekannten Anwendungen zum Thema, sondern beschreibt bestehende und mögliche zukünftige Anwendungen in der Wassertechnologie sowie die Konsequenzen in Bezug auf die Theorie der Magnetseparation und des Designs von Magnetseparatoren, die sich daraus ergeben. Ziel ist es, unter dem Gesichtspunkt der Abwasserreinigung bzw. Wasseraufbereitung eine umfassende Darstellung des Einsatzpotenzials der Magnetseparation zu liefern, wobei sich die Form an die Darstellung in Lehrbüchern anlehnt. Dementsprechend enthält der Text neben den eigenen Arbeiten auch zum Teil weitreichende Darstellungen des "Standes der Technik" in Bezug auf die Theorie der Magnetseparation sowie das Design und die Leistungsdaten bestehender Magnetseparatoren. Desweiteren bilden die über einen Zeitraum von ca. sieben Jahren entstandenen eigenen Arbeiten zu zahlreichen Aspekten der Magnetseparation keinen geschlossenen Block, sondern sind an den entsprechenden Stellen der didaktisch geordneten Kapitel eingefügt.

Der Text untergliedert sich in drei Hauptabschnitte. Der erste Teil (Kapitel 1 und 2) enthält die relevanten Grundlagen des Magnetismus sowie eine detaillierte Theorie der Hochgradienten-Magnetseparation. Vereinfachend lässt sich sagen, dass in den beiden Kapiteln hauptsächlich der Frage nachgegangen wird, wie sich verschiedene räumliche und zeitliche Anordnungen von Magnet- und Strömungsfeldern auf Substanzen auswirken, die innerhalb eines Magnetseparators diesen ausgesetzt sind. Ziel ist eine quantitative Beschreibung der auftretenden Effekte, wie z.B. der Bahnen magnetischer Partikel oder der Ausdehnung der sich im Bereich der Magnetpole ausbildenden Ablagerungen. Aufgrund der Übereinstimmung der zugrundeliegenden physikalischen Gesetze können hierbei viele der benötigten Grundgleichungen aus den bekannten Texten zur Mineralseparation übernommen werden. Der Text enthält jedoch auch die im Rahmen der eigenen Forschungsarbeiten ermittelten Ergänzungen und Erweiterungen dieses theoretischen Grundgerüsts, wie z.B. die Beschreibung der Drahtumströmung mittels numerischer Finiteelementmethoden (2.1.5.4), eine implizite Näherungslösung zur Beschreibung der Separationseffizienz von Hochgradienten-Magnetseparatoren unter Annahme einer schleichenden Umströmung der Abscheidematrix (2.4.2), die Abschätzung der maximalen Ausdehnung des Partikelanlagerungen an magnetisierten Drähten im Falle einer transversalen Anordnung zwischen Draht, Strömungsrichtung und Magnetfeld (2.5.3) sowie die Diskussion eines verbesserten Kennwerts zur Abschätzung der Abscheideeffizienz (2.6).

Der zweite Teil des Textes befasst sich in Kapitel 3 mit den verfahrenstechnischen Aspekten einer Anwendung der Magnetseparation in der Wassertechnologie sowie in Kapitel 4 mit der Synthese wässriger Magnetitsuspensionen als Zusatzmittel zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften von praktisch unmagnetischen Ausfällungen, wie z.B. Zink- oder Aluminiumhydroxid. Die Relevanz dieser beiden Kapitel zeigt sich unter anderem darin, dass die Optimierung der Eigenschaften der bei Fällprozessen gebildeten Suspensionen magnetithaltiger, amorpher Flocken für die Entwicklung eines allgemein anwendbaren magnetotechnologischen Verfahrens zur Abwasserreinigung entscheidend ist. Neben theoretischen Modellen und Gleichungen zur Berechnung, z.B. der mittleren Flockensuszeptibilität, enthält dieser zweite Teil auch die Ergebnisse zahlreicher Laborexperimente zur Verifikation dieser Beziehungen.

Der dritte Teil befasst sich in Kapitel 5 mit den bekannten Typen von Magnetfeldquellen und Magnetseparatoren einschließlich den eigenen Entwicklungen neuartiger kontinuierlich arbeitender Separatorsysteme auf Basis von Permanentmagneten und supraleitenden Magnetsystemen (5.4.3; 5.5). Kapitel 6 diskutiert industriell etablierte bzw. sich im Versuchsstadium befindliche Anwendungen von Magnetseparatoren im Zusammenhang mit der Wassertechnologie. Einen Schwerpunkt bilden hierbei eigene Untersuchungen zur Schwermetallabtrennung (6.1.2; 6.3; 6.4) sowie zur Phosphatelimination aus kommunalen Abwässern mittels kontinuierlich arbeitender Magnetseparatoren (6.7.4). Den Abschluss des Textes bildet ein ausführlicher Ausblick (Kapitel 7), der die zukünftigen Aufgaben und Chancen für einen Einsatz von Magnetseparatoren in der Wassertechnologie aus Sicht des Autors wiedergibt. Der Ausblick beleuchtet dabei Aspekte der Theorie der Magnetseparation sowie der Separator- und Verfahrensentwicklung.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1994 bis 2001 am Institut für Technische Chemie, Abteilung Wasser- und Geotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe. Die Anregung, das erst wenig untersuchte Einsatzpotenzial der Magnettechnologie im Zusammenhang mit wassertechnologischen Fragestellungen zu bearbeiten, erfolgte durch Herrn Professor Dr. S. H. Eberle, den Leiter der Abteilung Wasser- und Geotechnologie bis Februar 1997, dem ich hierfür zu großem Dank verpflichtet bin. Ich habe diese Wahl meines Forschungsgebiets, das eine höchst interessante Schnittstelle zwischen Chemie, Physik und Verfahrenstechnik darstellt, nie bereut.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Professor W. H. Höll, der mir in seinen Funktionen als ehemaliger Betreuer meiner Doktorarbeit, als Leiter des Bereichs Wassertechnologie, als kommissarischer Institutsleiter und nicht zuletzt als zuverlässiger Ratgeber für alle wissenschaftlichen aber auch persönlichen Fragen stets hilfreich und freundschaftlich zur Seite stand. Seine Unterstützung und Anregungen haben zu einem erheblichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Um zu einem komplexen Forschungsgebiet wie der Magnetseparation nach einer Einarbeitungszeit international relevante Beiträge leisten zu können, bedarf es eines Teams, dessen Mitglieder sich in persönlichen und wissenschaftlichen Aspekten ergänzen und die an einem Strang ziehen. Ich hatte das Glück, mit allen meiner Arbeitsgruppe zugeordneten Doktoranden hervorragende Mitarbeiter und Freunde zu gewinnen. Zu nennen sind hier Dr. Markus Franz, Dr. Percy Kampeis, Dr. Rudolf Hausmann, Dipl.-Ing. Christian Hoffmann und Dipl.-Ing. Christian Reichert. Ich danke Ihnen für ihren weit überdurchschnittlichen Einsatz und das Interesse an der gemeinsamen Arbeit.

Zur erfolgreichen Durchführung der wissenschaftlichen Arbeiten sowie zur Umsetzung der Ergebnisse in ein industrielles Produkt haben ferner weitere Institutionen und Mitarbeiter des Forschungszentrums Karlsruhe sowie Firmen beigetragen. Mein Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. R. Nüesch, dem neuen Leiter der Abteilung Wasser- und Geotechnologie für sein von Anfang an reges Interesse an dem Forschungsgebiet der Magnetseparation und seinen persönlichen Einsatz für die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe;
- allen Praktikanten, Seminar- und Diplomarbeitern, die die vorgeschlagenen Themenstellungen stets mit großer Motivation bearbeiteten und zahlreiche wertvolle Anregungen zum Fortschritt des Arbeitsgebiets gaben;
- Herrn Richard Seile, Herrn Herbert Metzger sowie der Zentralwerkstatt des Forschungszentrums für die Unterstützung in konstruktiven Fragen und für den Bau der Versuchsanlagen;
- meinen Laboranten Herrn Jonas Wohlgemuth und Frau Melanie Hoffmann für die Durchführung umfangreicher Versuchsreihen und die Bereitschaft zur Übernahme auch ungewöhnlicher Aufgaben;
- Herrn Dr. Wiczorek, Herrn Dr. Windmann sowie der gesamten Abteilung Technologietransfer des Forschungszentrums für ihre finanzielle Unterstützung und ihre Bemühungen zur kommerziellen Umsetzung der Forschungsergebnisse;
- Herrn Dr. Jüngst am Institut für Technische Physik für meine Einführung in die „community“ der Magnettechnologen und für seine ständige Bereitschaft zu Beantwortung von Fragen bezüglich supraleitender Magnete;
- den Herren Warlitz, Leinen, Habich und Resch der Firma Steinert Elektromagnetbau für ihr Interesse an einer kommerziellen Nutzung der Forschungsergebnisse;

- Herrn Dr. Gilbert, Herrn Dr. Donnert sowie allen Mitarbeitern der Abteilung Wasser- und Geotechnologie für die kollegiale Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima;
- sowie last not least Herrn Prof. Dr. F. H. Frimmel für die stete Unterstützung und das Interesse an meiner Arbeit sowie die Gelegenheit, eine Vorlesung zur Technologie der Behandlung industrieller Abwässer an der Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Karlsruhe (TH) anbieten zu können.

Zusammenfassung

Die Magnetseparation und hier insbesondere die sogenannte Hochgradienten-Magnetseparation (HGMS) stellt als relativ neues Verfahren zur Fest-Flüssig-Trennung eine interessante Alternative zu konventionellen Methoden wie z.B. der Sedimentation oder der Tiefenfiltration dar. Das Grundprinzip der HGMS ähnelt dabei dem der Tiefenfiltration, das heißt während des Betriebs durchströmt die zu reinigende Suspension eine Filterkammer, wobei die abzutrennenden Feststoffpartikel an einer Abscheidematrix zurückgehalten werden. Im Unterschied zur Tiefenfiltration dienen jedoch durch ein Hintergrundmagnetfeld aufmagnetisierte Drahtnetze bzw. Stahlwolle mit einem Füllvolumenanteil von nur ca. 5% als Abscheidematrix. Ein weiterer wichtiger Unterschied ergibt sich daraus, dass die Filamente der Abscheidematrix über makroskopische Distanzen von mehreren Filamentdurchmessern eine stark anziehende Kraft auf magnetische Partikel ausüben. Aufgrund des über die sehr hohe Filterporosität bedingten niedrigen Druckverlusts und der durch die aktive Anziehungskraft bedingten hohen Effizienz können Hochgradienten-Magnetseparatoren mit Filtergeschwindigkeiten von bis zu 1000 m/h betrieben werden. Der zur Generierung starker Magnetfelder benötigte zusätzliche Aufwand wird daher in verschiedenen Anwendungsfällen durch die pro Filterfläche realisierbaren hohen Durchsätze ausgeglichen.

Während in der Erzaufbereitung und Mineralindustrie die Vorzüge der HGMS rasch erkannt wurden und die Technologie inzwischen eine breite Anwendung erfährt, existieren in der allgemeinen Verfahrenstechnik wässriger Medien erst vereinzelt Ansätze die Magnetseparation zu nutzen. In der Wasseraufbereitung bzw. Abwasserreinigung ist die Hauptursache hierfür darin zu sehen, dass der bei weitem größte Teil der natürlich vorhandenen oder durch Fällung bzw. Kristallisation erzeugten partikulären Wasserinhaltsstoffe nur dia- bzw. paramagnetische Eigenschaften besitzt. Während im ersten Fall die Partikel somit von einem Magnetfeld sogar sehr schwach abgestoßen werden, existiert im zweiten Fall eine geringe Anziehung. Der Betrag dieser Anziehungskraft ist jedoch klein, so dass für paramagnetische Partikel eine effektive Magnetseparation nur bei hohen Magnetfeldstärken und bei vergleichsweise geringen Filtergeschwindigkeiten gelingt. Einen Ausweg bietet der Einsatz eines gut magnetischen Zusatzstoffes, wie zum Beispiel Magnetit, der sich mit den abzutrennenden Partikeln verbindet oder während einer Fällungsstufe in entstehende Flocken eingeschlossen wird. Der Einsatz eines Zusatzstoffes ist jedoch mit zusätzlichem apparativem und finanziellem Aufwand verbunden. Zudem stellt der abgetrennte Feststoff in diesem Fall zwangsläufig eine Mischung dar, wodurch eine eventuelle Nutzung erschwert wird.

Die vorliegende Habilitationsschrift stellt den Versuch dar, erstmals den aktuellen Stand der Theorie und der Praxis zur Nutzung der Magnetseparation in der Wassertechnologie umfassend darzustellen und alle aus den Gebieten der Physik, Mineralogie, Chemie und Verfahrenstechnik notwendigen Aspekte aufzuzeigen, die für eine Beurteilung und Optimierung des Einsatzpotentials dieser Technologie notwendig sind. Die Kapitel zur Theorie der Magnetseparation, zu den verfahrenstechnischen Aspekten, zur Herstellung magnetischer Zusatzstoffe, zu den Bautypen magnetischer Separatoren sowie schließlich zu Anwendungen magnetischer Verfahren in der Wassertechnologie sind dabei nach didaktischen Gesichtspunkten geordnet und enthalten Abschnitte, die den Stand des in der Literatur verfügbaren Wissens reflektieren, und eigene Beiträge in oftmals abwechselnder Reihenfolge. Die folgende Zusammenfassung legt ihren Schwerpunkt jedoch auf die innerhalb der letzten Jahre erarbeiteten theoretischen und experimentellen Ergebnisse meiner Arbeitsgruppe "Magnetseparation" am Forschungszentrum Karlsruhe.

Nach der Entdeckung des HGMS-Konzepts Anfang der 1970er Jahre kam es sowohl bei der Konstruktion verschiedener Bauformen als auch bei der Herleitung theoretischer Berechnungsmodelle zu einer rasanten Entwicklung. Ausgehend von den bekannten Gleichungen zur Beschreibung der magnetischen Feldstärke in der Umgebung eines magnetisierten Einzeldrahts und den verschiedenen

Näherungslösungen für eine Zylinderumströmung wurden bis Ende der 1970er Jahre Berechnungsmodelle für die Abscheidung sphärischer, paramagnetischer Partikel für beliebige räumliche Anordnungen sowie für die hydrodynamischen Modelle einer Potentialströmung, einer zähen Zylinderumströmung und eines Grenzschichtmodells erstellt. Das umfassende theoretische Kapitel der vorliegenden Arbeit erläutert die hierbei getroffenen Annahmen und Vereinfachungen, die von den exakten, jedoch oftmals komplexen, physikalischen Grundgleichungen zu den in den Berechnungsmodellen eingesetzten Zusammenhängen führen. Im Falle der magnetischen Eigenschaften der Abscheidematrix und der abzuscheidenden Partikel zeigt sich, dass hierbei insbesondere die Tendenz stark magnetischer Substanzen zur Selbstdemagnetisierung beachtet werden muss. Die in Stoffwertesammlungen angeführten Daten zur Magnetisierbarkeit verschiedener Stähle oder z.B. Ferrite in Abhängigkeit des herrschenden Hintergrundmagnetfelds gelten nur für ringförmige Probenkörper bzw. Probenkörper, die in ein geschlossenes Magnetjoch eingespannt werden. Liegen die magnetischen Materialien dagegen in gewöhnlichen Formen wie Kugeln oder Stäben vor, so wirkt das durch das Hintergrundfeld induzierte Magnetfeld der Probe in gewissen Bereichen des Probenvolumens dem äußeren Feld entgegen und führt zu dessen Abschwächung. Dieser „Selbstdemagnetisierung“ genannte Effekt geht dabei für stark magnetische Materialien und schwache Hintergrundfelder so weit, dass die Magnetisierung der Probe keine Funktion des Materials sondern nur noch der Form ist. Insbesondere für den hier verstärkt untersuchten Einsatz von Permanentmagneten, das heißt nur relativ schwacher Magnetfelder, ist dieser Umstand für ein vertieftes Verständnis der Abhängigkeit der Effizienz der Magnetseparation von der magnetischen Feldstärke von entscheidender Bedeutung. Wird Magnetit als magnetischer Zusatzstoff verwendet, so steigen bis ca. 0,2 Tesla die Partikelmagnetisierung und die Drahtmagnetisierung linear mit der Flussdichte an, wodurch sich insgesamt eine quadratische Abhängigkeit der Magnetkraft von der Flussdichte ergibt. Im Feldbereich zwischen 0,2 und 0,8 Tesla befinden sich die Partikel weitestgehend in der magnetischen Sättigung, während die Drahtmagnetisierung und damit die Magnetkraft weiterhin linear mit der Flussdichte ansteigen. Für Flussdichten oberhalb ca. 0,8 Tesla lässt sich für die HGMS unter Einsatz stark magnetischer Zusatzstoffe keine nennenswerte Steigerung der Magnetkraft mehr erreichen. Im Falle paramagnetischer Partikel tritt das Phänomen der magnetischen Sättigung im Bereich praktisch nutzbarer Flussdichten nicht auf. Hierdurch erstreckt sich der Bereich der quadratischen Abhängigkeit der Magnetkraft von der Flussdichte bis ca. 0,8 Tesla, während für noch höhere Magnetfelder eine lineare Steigerung vorhergesagt werden kann.

Neben der Diskussion des Magnetfeldeinflusses werden im theoretischen Teil die in den Berechnungsmodellen verwandten hydrodynamischen Modellvorstellungen kritisch betrachtet und verglichen. Aus Literaturdaten und eigenen experimentellen Ergebnissen ist dabei bekannt, dass im praktisch interessierenden Filtergeschwindigkeitsbereich das Modell der zähen Zylinderumströmung gegenüber dem Modell der Potentialströmung die besseren Vorhersagen liefert. Die eigenen Beiträge zur Theorie der HGMS konzentrieren sich daher auf die Verbesserung und die Erweiterung des Einsatzbereichs des Modells der zähen Zylinderumströmung. Eine wichtige Kenngröße bei der Beurteilung der Effizienz einer HGMS ist der sogenannte Einfangradius, wobei dieser den Abstand zwischen der Grenzpartikelbahn eines gerade noch abscheidbaren Partikels und der Staustromlinie bezeichnet. Alle Partikel mit einem kleineren Abstand von der Staustromlinie als der Einfangradius werden abgeschieden, alle Partikel mit einem größeren Abstand können dagegen den betrachteten Abscheidendraht passieren. In der Literatur existierten bisher für Berechnungsmodelle unter Annahme einer zähen Zylinderumströmung nur komplexe numerische Lösungen bzw. eine Näherungslösung mit erheblichen Einschränkungen im Gültigkeitsbereich. Die vorliegende Habilitationsschrift enthält demgegenüber eine allgemeingültige Näherungslösung. Zusätzlich wird erstmals der Versuch unternommen für dieses hydrodynamische Modell die maximale Beladungskapazität bei transversaler Matrixanordnungen abzuschätzen. Schließlich wird ein Vorschlag zur Behebung einer weiteren, starken Einschränkung der bisherigen Vorhersagemodelle unterbreitet. Die aus der Literatur bekannten Gleichungen zur Berechnung der Stromlinien bzw. Partikelbahnen unter Annahme einer

zähen Zylinderumströmung sind nur für Drahtreynoldszahlen kleiner $Re_D \approx 7,4$ definiert und ergeben bereits ab Reynoldszahlen von ca. $Re_D = 4$ deutlich zu kleine Einfangradien. Wird anstelle der Gleichungen für die Stromlinien dagegen ein zeitunabhängige Darstellung für das Strömungsfeld betrachtet, kürzen sich die die Reynoldszahl enthaltenden Terme. In eigenen Berechnungen mit Hilfe von Finite-Element-Programmen zeigte sich, dass das zeitunabhängige Strömungsfeld der zähen Zylinderumströmung auch für Reynoldszahlen von $Re_D = 20$ und darüber eine bessere Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse erlaubt als das Potentialströmungsmodell. Die zeitunabhängige Form eignet sich jedoch nicht zur Berechnung von Einfangradien. Als Ausweg wird eine Modifikation der Näherungslösung für die zähe Zylinderumströmung vorgeschlagen, in der in erster Näherung die Reynoldszahlterme durch eine Konstante ersetzt werden. Für die Konstante wurde nach Vergleich mit Ergebnissen der Finite-Element Rechnung ein Wert von $2 - \ln Re_D = 1$ gewählt, entsprechend $Re_D \approx 2,7$. Bereits mit dieser einfachen Abschätzung gelang mit Hilfe des im Gültigkeitsbereich erweiterten Modells einer zähen Zylinderumströmung eine bessere Beschreibung des Abscheideverhaltens von Hochgradienten-Magnetseparatoren im Bereich $4 < Re_D < 20$ als unter Annahme des Modells der Potentialströmung.

Die Modellvorstellung der Umströmung eines magnetisierten Einzeldrahts stellt eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Magnet- und Strömungsfeldverteilung in einem Hochgradienten-Magnetseparator mit geordneter oder sogar ungeordneter dreidimensionaler Abscheidematrix dar. Zur Abschätzung des Einflusses benachbarter Abscheidendrähte wurde daher erstmals das hydrodynamische Modell von Miyagi für die Durchströmung einer Zylinderreihe in ein Programm zur Berechnung der Partikelbahnen innerhalb eines HGMS integriert. Hierbei zeigte sich, dass der zu erreichende Genauigkeitsgewinn in der Regel den erheblichen zusätzlichen mathematischen Aufwand nicht rechtfertigt. Nur für den Fall von Einfangradien, die mehr als das dreifache des Drahtradiuses betragen — resultierend aus z.B. einer Kombination hoher Magnetfeldstärken und geringer Strömungsgeschwindigkeiten — ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den Vorhersagen des Einzel- und des Mehrdrahtmodells. Diese Betriebsbedingungen sind jedoch für den praktischen Betrieb von untergeordnetem Interesse.

Trotz der Erweiterung und Verifizierung der Beschreibung der hydrodynamischen Verhältnisse innerhalb eines HGMS ist ein Rechenmodell mit fixen Werten für Partikelgröße und Partikelsuszeptibilität nicht in der Lage, die experimentellen Ergebnisse von Experimenten zur magnetischen Abscheidung magnetithaltiger, amorpher Fällungsprodukte zu beschreiben. Ursache hierfür ist nicht eine mangelnde Kenntnis der magnetischen Eigenschaften des Feststoffs — eine gute Vorhersage gelingt durch einfache Addition der Beiträge der enthaltenen Komponenten — sondern das Problem einer Abschätzung des Feststoffgehalts der Fällungsprodukte. Mit Sedimentationsexperimenten unter gleichzeitiger Flockengrößenbestimmung konnte gezeigt werden, dass der Feststoffgehalt der Fällungsprodukte entsprechend einem Potenzansatz mit der Flockengröße abnimmt. Der Exponent dieser Flockendichte-Funktion erwies sich als konstant und steht in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten zur Fällungsflockung unmagnetischer Trübstoffe in der klassischen Wassertechnologie. Mit Hilfe der separat ermittelten Flockendichte-Funktion gelingt eine befriedigende Vorhersage der experimentell über Mikroskopbeobachtung und Videoauswertung bestimmten Einfangradien. Eine Auftragung über der Flockengröße zeigt, dass entgegen der Vorhersage der aus der Literatur bekannten HGMS-Theorien nur eine schwache Zunahme der Einfangradien mit steigendem Flockendurchmesser erfolgt. Ursache hierfür ist die Abnahme des Feststoffgehalts und damit der Volumenssuszeptibilität der Flocken mit zunehmender Größe.

Für die Effizienz der Magnetseparation von Wasserinhaltsstoffen unter Einsatz eines stark magnetischen Zusatzstoffes sind die Eigenschaften dieses Stoffes, insbesondere seine Partikelgröße, von entscheidender Bedeutung. In Vorversuchen zeigte sich, dass natürlicher Magnetit auch als feingemahlene Pulver mit Partikeldurchmessern von nur ca. $2 - 3 \mu\text{m}$ als Zusatzstoff nur bedingt

geeignet ist. Aufgrund ihrer hohen Dichte sedimentieren Magnetitteilchen selbst dieser Größe verhältnismäßig rasch und werden daher nur unzureichend während einer Fällung in die entstehenden Flocken eingebunden. Des Weiteren sind die innerhalb eines HGMS herrschenden Magnetkräfte so stark, dass eingeschlossene Magnetitpartikel aus ihrem Flockenverbund gerissen werden und die verbleibenden nahezu unmagnetischen Flocken den Magnetseparator ohne Abscheidung passieren. Als Zusatzstoff wesentlich besser geeignet erwiesen sich dagegen synthetisch hergestellte Magnetitsuspensionen mit Partikelgrößen der primären Magnetitkristalle von nur ca. 10 – 30 nm. Die Synthese derartiger Magnetitsuspensionen wurde im Temperaturbereich 5 - 40 °C systematisch untersucht, wobei die Fragen nach dem Einfluss chemischer Parameter, wie z.B. der Konzentration bestimmter Anionen oder Schwermetallkationen, ebenso eine Rolle spielten, wie die Fragen nach dem Einfluss verfahrenstechnischer Parameter, wie z.B. der Größe des Sauerstoffeintrages. Die Synthese wurde auf zwei verschiedene Arten durchgeführt: Zum Einen wurde aus einer Eisen(II)-Lösung mit Natronlauge Eisen(II)-hydroxid ausgefällt und dieses dann unter Variation der oben angesprochenen Parameter mit synthetischer Luft oxidiert („Oxidationsmethode“); zum Anderen wurde eine Eisen(II)- und Eisen(III)-haltige Lösung einer Neutralisationsfällung unterzogen. Aus dem sich dabei bildenden Mischhydroxid können Ferrite entstehen, wenn eine Oxidation unterbunden wird („Mischungsmethode“). Durch festkörperanalytische Untersuchungen der Reaktionsprodukte konnten die Phasen Magnetit, Maghemit, Goethit, δ -FeOOH und amorphes Eisen(III)-oxid-Hydrat identifiziert werden. Dabei stellen im Falle der „Oxidationsmethode“ Magnetit / Maghemit-Mischkristalle bei Sauerstoffeinträgen bis $1 \text{ mg min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ und Temperaturen oberhalb von ca. 15 °C das Hauptprodukt dar. Goethit wird in größerem Maße über 35 °C und δ -FeOOH unterhalb ca. 10 °C gebildet. Bei der „Mischungsmethode“ stellen Magnetit bzw. Maghemit bei allen gewählten Temperaturen das Hauptprodukt dar.

Wird die Magnetitbildung in Anwesenheit zweiwertiger Schwermetallionen durchgeführt, so können diese in das Magnetitgitter unter Ausbildung eines Schwermetallferrits eingebaut werden. Im Rahmen des sogenannten Ferritprozesses werden die gebildeten, magnetisierbaren Schwermetallferrite anschließend mit hoher Effizienz magnetisch abgetrennt. Als Grundlage einer alternativen Möglichkeit zur magnetotechnologischen Schwermetallentfernung wurde die Ferritbildung daher ebenfalls untersucht und unter dem Gesichtspunkt einer Minimierung der benötigten Chemikaliendosierung optimiert. Eine Magnetit- bzw. Schwermetallferrit-Bildung kann in der „Oxidationsmethode“ nur bei Molverhältnissen $\text{Cu/Fe} \leq 0.5$ bzw. $\text{Cd/Fe} \leq 0.05$ in genügendem Umfang registriert werden. Bei höheren Molverhältnissen kommt es zur Ausbildung nur schwach paramagnetischer Schwermetallhydroxide. Bei der „Mischungsmethode“ sind die Störungen im Fall von Kupfer noch stärker ausgeprägt und ein Molverhältnis $\text{Cu/Fe} \leq 0.2$ ist notwendig. Allerdings ist dabei eine Reaktionstemperatur bis hinab zu 5 °C möglich. Cadmiumionen stören bei der „Mischungsmethode“ weniger: Ein Molverhältnis von $\text{Cd/Fe} \leq 0.2$ bringt auch hier zufriedenstellende Ergebnisse.

Das Kapitel zu den Bautypen magnetischer Separatoren liefert eine Übersicht der möglichen Magnetfeldquellen sowie deren Einsatz im Zusammenhang mit Trommelmagnetscheidern, Hochgradienten-Magnetseparatoren (HGMS) und Offene-Gradienten-Magnetseparatoren (OGMS). Während im Falle der Trommelmagnetscheider und der OGMS eine kontinuierliche Trennung des Zulaufs in einen mit magnetischen Partikeln angereicherten und einen weitestgehend von magnetischen Partikeln befreiten Teilstrom erfolgt, kommt es für die HGMS zu einer Akkumulation der magnetischen Partikel im Separatorvolumen. Ist die Aufnahmekapazität erschöpft, muss ein Reinigungszyklus erfolgen, der durch ein Abschalten des Magnetfelds oder eine räumliche Trennung der Abscheidematrix und der Magnetfeldquelle eingeleitet wird. Aufgrund des voluminösen Charakters amorpher Fällungsprodukte ist die Beladungskapazität eines HGMS für Anwendungsfälle der Wassertechnologie oftmals relativ gering, was eine häufige Reinigung notwendig macht. Um einen hohen Anteil der hieraus resultierenden Reinigungszeiten an der Gesamtbetriebsdauer zu

vermeiden, wurde vom Autor eine speziell für die Wassertechnologie geeignete Bauvariante eines Karussell-Magnetseparators entwickelt und patentiert. Bei einem Karussell-Magnetseparator finden Partikelabscheidung und Matrixreinigung gleichzeitig aber an räumlich verschiedenen und über eine Dichtung getrennten Bereichen einer ringförmigen Abscheidematrix statt. Durch langsame Drehung der Abscheidematrix gelangen partikelbeladene Abschnitte in den Bereich der Matrixreinigung und gereinigte Abschnitte in die Abscheidezone. Im Unterschied zu den bekannten, auf Elektrosolen basierenden, Bauvarianten aus der Erzaufbereitung werden bei dem entwickelten Karussellseparator Permanentmagneten eingesetzt und die Abscheidematrix ist komplett durch ein Gehäuse gekapselt. Der Karussellseparator wird durch den Lizenz- und Kooperationspartner Steinert Elektromagnetbau gefertigt und in Zusammenarbeit mit dem Autor weiterentwickelt.

Neben bereits industriell umgesetzten HGMS-Bauvarianten wurden auch neuartige OGMS erdacht, patentiert und im Labormaßstab gefertigt. Während bekannte OGMS für die trockene Separation von Mischungen verschiedener Minerale eine Magnetkraft erzeugen, deren Richtung senkrecht zur Hauptbewegungsrichtung der Partikel verläuft, basieren die entwickelten OGMS für wässrige Medien auf einer antiparallelen Ausrichtung von Magnetkraft und Strömungsrichtung. Hierdurch werden magnetische Partikel trotz einer kontinuierlichen Durchströmung des Separators im Bereich des Magnetfelds zurückgehalten, aufkonzentriert und kontinuierlich oder zyklisch über einen separaten Konzentratauslauf abgezogen.

Als Beispiele für potentielle Anwendungen magnetischer Verfahren in der Wassertechnologie wurden der Ferritprozess sowie die Schwermetall- und Phosphatelimination durch Hochgradienten-Magnetseparation unter Verwendung eines magnetischen Zusatzes untersucht. Die Ergebnisse der eigenen Optimierungsversuche zum Ferritprozess wurden bereits knapp im Abschnitt zur Magnetitbildung zusammengefasst. Als Fazit ist für den Ferritprozess festzuhalten, dass der Prozess eine Elimination zahlreicher Schwermetalle bis deutlich unter 0,5 mg/l erlaubt. Die Elimination gelingt dabei auch für ansonsten oftmals problematische Schwermetalle wie Cd, Pb oder Hg mit hoher Effizienz. Einer breiten Anwendung des Verfahrens steht aber entgegen, dass der zur Einstellung der benötigten Eisen-/Schwermetallverhältnisse erforderliche Chemikalienbedarf hoch ist. Die Folgen sind eine Aufsalzung des Ablaufs, hohe Betriebskosten und ein erhöhter Schlammfall. Das Einsatzgebiet des Ferritprozesses ist daher bisher auf spezielle Anwendungen mit geringen Volumina von Abwässern wechselnder Zusammensetzung beschränkt.

Die Entfernung reiner, schwach paramagnetischer Schwermetallhydroxide wie z.B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mittels HGMS wurde bei magnetischen Flussdichten bis 7 Tesla untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass unter Einsatz feiner Abscheidematrizes und hoher Magnetfelder zwar eine nahezu vollständige Abtrennung möglich ist, die vergleichsweise geringen erreichbaren Filtergeschwindigkeiten von ca. 50 m/h und der erforderliche Aufwand im Zusammenhang mit supraleitenden Magnetsystemen lassen aber ein entsprechendes Verfahren unwirtschaftlich erscheinen. Der Einsatz eines magnetischen Zusatzstoffes während des Fällungsschritts führt zu einer starken Verbesserung der magnetischen Eigenschaften der Fällungsprodukte, wodurch sich die entwickelten kostengünstigen Magnetseparatoren auf Permanentmagnetbasis einsetzen lassen. In einem Versuch über 24 Abscheidezyklen konnten bei einem aus der Magnetitdosierung resultierenden Cu:Fe-Verhältnis von 1 und einer Flussdichte von 0,6 Tesla 99 % des Kupfers der Zulauflösung entfernt werden. In einem entsprechenden Versuch mit dem kontinuierlich arbeitenden Karussell-Magnetseparator wurde bei einer Flussdichte von 0,4 Tesla eine Abscheideeffizienz von ca. 98 % erreicht. Aufgrund des voluminösen Charakters der Fällungsprodukte sind im Falle hoher Zulaufkonzentrationen jedoch häufige Reinigungsvorgänge notwendig, so dass der Einsatz des Verfahrens nur für Ausgangsschwermetallkonzentrationen bis ca. 5 mg/l sinnvoll erscheint.

Für den Fall der Phosphatelimination aus kommunalen Abwässern durch chemische Fällung mittels $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und anschließende Fest/Flüssig-Trennung wurde der Einsatz der HGMS in Kombination mit der Dosierung einer synthetisch erzeugten Magnetitsuspension eingehend in verschiedenen Versuchsanlagen mit Durchsätzen bis zu $3 \text{ m}^3/\text{h}$ untersucht. Eine Ermittlung der benötigten Konzentrationen an Eisen und Magnetit ergab, dass die Fällmittelmenge mindestens das zweifache des stöchiometrischen Bedarfs und das Magnetit zu Eisen(III)-Chlorid Mengenverhältnis ca. 1:1 betragen muss. Anschließende Versuche am Karussell-Magnetseparator resultierten bei einer Flussdichte von 0,4 Tesla, einer Filtergeschwindigkeit von 150 m/h und einer Zulaufkonzentration von $2 \text{ mg/l PO}_4\text{-P}$ in Ablaufkonzentrationen zwischen 0,3 – 0,4 mg/l.

Das Anwendungskapitel endet mit einer Übersicht zu weiteren in Verbindung mit wässrigen Medien stehenden Einsatzgebieten der Magnetseparation und den Ergebnissen entsprechender Versuche am Forschungszentrum Karlsruhe. Zu diesen Einsatzgebieten gehören insbesondere die Abtrennung metallischer Feinstpartikel aus Reinigungsbädern und Spülwässern der Stahl- und Automobilindustrie. Den Abschluss der Habilitationsschrift bildet ein ausführlicher Ausblick, der ausgehend von dem erarbeiteten Stand der Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik wässriger Medien die in Zukunft anzugehenden Fragestellungen identifiziert.

Inhaltsverzeichnis:

1 Grundlagen der Magnetseparation und des Magnetismus	1
1.1 Physikalische Grundlagen der Magnetseparation.....	1
1.2 Definition magnetischer Kenngrößen.....	4
1.3 Magnetische Materialeigenschaften.....	6
1.3.1 Verhalten im Magnetfeld.....	6
1.3.2 Einfluß der Partikelform.....	8
1.3.3 Einfluß der Partikelgröße	9
1.3.4 Suszeptibilität von Mischungen aus magnetischen und unmagnetischen Partikeln	10
2 Theorie der Magnetseparation	13
2.1 Definition des Systems und Diskussion der Annahmen	13
2.1.1 Magnetfeld in der Umgebung eines zylindrischen Einzeldrahts	14
2.1.2 Magnetisierung des Einzeldrahts.....	15
2.1.3 Einfluss der Partikelform und -größe	17
2.1.3.1 Berücksichtigung eines Formfaktors	17
2.1.3.2 Berücksichtigung der Feldveränderung über das Partikelvolumen	18
2.1.3.3 Einfluss der Partikelgröße.....	18
2.1.4 Magnetische Eigenschaften der Partikel.....	19
2.1.5 Umströmungsmodelle für Einzeldrähte.....	19
2.1.5.1 Potentialströmungsmodell.....	20
2.1.5.2 Das Modell einer zähen Zylinderumströmung.....	21
2.1.5.3 Grenzschichtmodell	23
2.1.5.4 Numerische Lösungen der Zylinderumströmung.....	24
2.1.6 Anordnung zwischen Strömungsrichtung, Draht und Magnetfeld	26
2.2 Partikelbahnen im Bereich magnetisierter Einzeldrähte.....	27
2.2.1 Definition und Grundlagen.....	27
2.2.2 Magnetkraft	28
2.2.3 Hydrodynamischer Widerstand.....	30
2.2.4 Differentialgleichungen der Partikelbahnen	32
2.3 Partikelbahnen im Bereich eines Drahtgitters.....	35
2.3.1 Beschreibung des betrachteten Systems	35
2.3.2 Die magnetische Kraft F_m im Drahtgitter	36
2.3.3 Berechnung der Partikelbahnen.....	39
2.4 Einfangradienten	41
2.4.1 Einfanggradienten für longitudinale und transversale Anordnung	41
2.4.2 Verbesserte Näherungslösung für Einfanggradienten im Falle einer zähen Zylinderumströmung und Vergleich der Voraussagen	44
2.4.3 Axiale Anordnung	46
2.4.4 Ungeordnete Abscheidematrices	48
2.4.5 Experimentelle Beobachtung von Einfanggradienten	49
2.4.6 Einfanggradienten von Drahtgittern	49
2.4.7 Dreidimensionale Drahtgitteranordnungen	51

2.5	Der Anlagerungsbereich	52
2.5.1	Allgemeines.....	52
2.5.2	Longitudinale Anordnung	54
2.5.3	Transversale Anordnung	57
2.5.4	Axiale Anordnung und ungeordnete Matrizes.....	59
2.6	Berechnung der Konzentrations- und Beladungsprofile innerhalb eines HGMS	60
2.6.1	Herleitung der Filtergleichung und Parameterdiskussion.....	60
2.6.2	Abschätzung von Filterkoeffizienten auf Basis von Einzeldrahtmodellen.....	63
2.6.3	Veränderung der Filtereffizienz mit zunehmender Beladung.....	66
2.6.4	Axiale Anordnung	68
2.7	Kolloidale Partikel.....	69
2.7.1	Vernachlässigung zwischenpartikulärer Wechselwirkungen	70
2.7.2	Berücksichtigung zwischenpartikulärer Wechselwirkungen.....	72
3	Verfahrenstechnische Aspekte zur Anwendung der Magnetseparation in der Wassertechnologie	77
3.1	Magnetische Eigenschaften suspendierter Wasserinhaltsstoffe	77
3.1.1	Allgemeines.....	77
3.1.2	Abschätzung der Suszeptibilität	78
3.1.2.1	<i>Mischungen para- bzw. diamagnetischer Verbindungen</i>	<i>78</i>
3.1.2.2	<i>Mischungen mit ferri- bzw. ferromagnetischen Anteilen.....</i>	<i>79</i>
3.1.3	Feststoffgehalt von amorphen Fällungsprodukten	81
3.1.4	Suszeptibilität amorpher Fällungsprodukte.....	84
3.2	Einfangradien und maximale Sättigungsbeladungen für amorphe Fällungsprodukte.....	86
3.2.1	Einfluss der Flockengröße auf den Einfangradius.....	86
3.2.2	Abschätzung der Sättigungsbeladung im Falle der Abscheidung amorpher Fällungsprodukte.	91
3.2.3	Einfluss der Filterlänge.....	93
4	Herstellung und Eigenschaften synthetischer Magnetitsuspensionen....	94
4.1	Magnetitsynthese durch partielle Oxidation von Eisen(II)-hydroxid.....	94
4.1.1	Grundsätzlicher Verlauf der Magnetitbildungsreaktion	95
4.1.2	Einfluss des Sauerstoffeintrags.....	96
4.1.3	Interpretation des pH-Wert-Verlaufs.....	97
4.1.4	Größe der gebildeten Partikel.....	99
4.1.5	Magnetische Eigenschaften der Reaktionsprodukte.....	100
4.2	Magnetitsynthese durch Reaktion von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid.....	102
4.2.1	Grundlagen und Reaktionsbedingungen.....	102
4.2.2	Charakterisierung der gebildeten Reaktionsprodukte.....	102
4.3	Verfahren zur kontinuierlichen Magnetiterzeugung	105
4.3.1	Rohrreaktoren bzw. Füllkörperkolonnen.....	105
4.3.2	Kontinuierlich durchströmter Rührkessel.....	108
4.4	Magnetitproduktion aus konzentrierten Lösungen.....	110

5	Bautypen magnetischer Separatoren.....	113
5.1	Erzeugung magnetischer Felder.....	113
5.1.1	Permanentmagnete	113
5.1.2	Elektromagneten.....	116
5.1.3	Supraleitende Spulen.....	117
5.2	Übersicht der Arten von Magnetseparatoren	119
5.3	Trommel-Magnetscheider.....	121
5.3.1	Trommelmagnetscheider auf Permanentmagnetbasis	121
5.3.2	Trommelmagnetscheider mit Elektromagneten.....	122
5.3.3	Trommelmagnetscheider auf Basis supraleitender Magnete	123
5.4	Hochgradienten-Magnetseparatoren.....	124
5.4.1	Zyklisch betriebene Hochgradienten-Magnetseparatoren	124
5.4.2	Reziprozierende Magnetseparatorsysteme	126
5.4.2.1	<i>Reziprozierende Systeme auf Basis supraleitender Magnete</i>	<i>126</i>
5.4.3	Kontinuierlich betriebene Hochgradienten-Magnetseparatoren.....	127
5.4.3.1	<i>Grundprinzip und Arbeitsweise</i>	<i>127</i>
5.4.3.2	<i>Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Bauvarianten.....</i>	<i>128</i>
5.5	Separatorentwicklung am Forschungszentrum Karlsruhe	129
5.5.1	Reziprozierender Magnetseparator auf Permanentmagnetbasis.....	129
5.5.2	Karussell-Magnetseparatoren auf Permanentmagnetbasis	131
5.5.2.1	<i>Optimierung der Abscheideeffizienz.....</i>	<i>131</i>
5.5.2.2	<i>Optimierung der Durchsatzmenge.....</i>	<i>134</i>
5.5.3	Offene-Gradienten Magnetseparatoren	136
6	Anwendungen magnetischer Verfahren in der Wassertechnologie.....	139
6.1	Schwermetallentfernung durch Ferritbildung (Ferritprozess)	139
6.1.1	Grundlagen und Stand des Ferritprozesses.....	139
6.1.2	Optimierung der Ferritbildungsbedingungen im Hinblick auf eine Schwermetallelimination mittels Hochgradienten-Magnetseparatoren	142
6.1.2.1	<i>Einfluss der Temperatur und des Schwermetall/Eisen Verhältnisses.....</i>	<i>143</i>
6.1.2.2	<i>Ferritbildung aus Fe(II)/Fe(III)-Mischungen.....</i>	<i>147</i>
6.2	Schwermetallentfernung durch Zusatz von feinpartikulärem, natürlichem Magnetit (Magnetic Seeding)	149
6.2.1	Grundlagen des Verfahrens	149
6.2.2	Übersicht der in der Literatur beschriebenen Verfahrensvarianten zur Schwermetallentfernung mittels Magnetic Seeding.....	150
6.3	Verfahrensentwicklung zur Schwermetallentfernung mittels Hochgradienten- Magnetseparation am Forschungszentrum Karlsruhe	151
6.3.1	Allgemeine Betrachtungen	151
6.3.2	Ergebnisse von Laborversuchen.....	152
6.3.2.1	<i>Kompakte paramagnetische Partikel.....</i>	<i>152</i>
6.3.2.2	<i>Amorphe, paramagnetische Verbindungen</i>	<i>154</i>
6.3.2.3	<i>Magnetithaltige, amorphe Fällungsprodukte</i>	<i>157</i>
6.3.3	Verfahrenstechnische Aspekte der Schwermetallentfernung unter Zusatz synthetischer Magnetitsuspensionen.....	160

6.4	Verfahrensentwicklung zur Schwermetallentfernung mittels Magnetischer Barrieren am Forschungszentrum Karlsruhe.....	163
6.5	Schwermetallelimination mittels magnetischer Sorbentien.....	166
6.5.1	Magnetische Mikrosorbentien	167
6.5.2	Magnetische Ionenaustauscherpartikel.....	168
6.5.3	Magnetische Biosorbentien	170
6.6	Minen- und Oberflächenwasseraufbereitung	172
6.6.1	Reinigung von Minenabflüssen.....	172
6.6.2	Aufbereitung von Oberflächenwässern	173
6.7	Einsatz in kommunalen Kläranlagen	174
6.7.1	Behandlung der Abläufe von Überlaufbecken	175
6.7.2	Abtrennung von Belebtschlamm	175
6.7.3	Grundlagen und Stand der Phosphatelimination mittels Magnettechnologie.....	176
6.7.4	Verfahrensentwicklung zur Phosphatelimination unter Zusatz von synthetischem Magnetit am Forschungszentrum Karlsruhe	177
6.7.4.1	<i>Einfluss der Fällungsparameter</i>	177
6.7.4.2	<i>Verfahrenstechnische Aspekte</i>	180
6.8	Weitere Anwendungsbereiche von Magnetseparatoren	184
6.8.1	Übersicht der in der Literatur beschriebenen Arbeiten.....	184
6.8.2	Arbeiten am Forschungszentrum Karlsruhe	185
7	Ausblick.....	187
8	Anhang.....	193
8.1	Formelzeichen und Symbole.....	193
8.2	Literatur	198

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1.1-1: Grundprinzip der Hochgradienten-Magnetseparation	2
Abbildung 1.1-2: Variation der Kennzahl v_m/v_0 über dem Partikelradius für verschiedene Partikeltypen.....	3
Abbildung 1.3-1: Magnetisierungskurve einer ferromagnetischen Substanz ausgehend vom Zustand der magnetischen Sättigung.....	7
Abbildung 1.3-2: Abhängigkeit der Suszeptibilität von Magnetit von der Partikelgröße.....	9
Abbildung 1.3-3: Suszeptibilität einer Mischung aus ferromagnetischen Partikeln ($\kappa_m = 3$) und einem unmagnetischen Material in Abhängigkeit vom Volumenanteil der magnetischen Partikel.....	12
Abbildung 2.1-1: Definition des Koordinatensystems	14
Abbildung 2.1-2: Feldlinien konstanten Betrages eines Magnetfelds, das sich aus dem Streufeld eines in x-Richtung magnetisierten Zylinders und einem in x-Richtung verlaufenden homogenen Feld zusammensetzt.....	15
Abbildung 2.1-3: Magnetisierungskurven eines kurzen Stückes ferromagnetischen Drahts (1.4016) bei unterschiedlicher Ausrichtung der Drahtachse zum Magnetfeld.....	17
Abbildung 2.1-4: Strömungsfeld einer Potentialströmung.....	21
Abbildung 2.1-5: Strömungsfeld einer zähen Zylinderumströmung.....	23
Abbildung 2.1-6: Definition der zur numerischen Berechnung der Zylinderumströmung benutzten Parameter.....	24
Abbildung 2.1-7: Darstellung des Strömungsfelds um einen Zylinder.....	25
Abbildung 2.1-8: Darstellung des Strömungsfelds um einen Zylinder. $Re_D = 20$, $a = 0,5$ mm	26
Abbildung 2.1-9: Geometrische Grundkonfigurationen der Anordnung zwischen Draht, Magnetfeld und Strömungsrichtung sowie zugehörige Partikelanlagerungsbereiche.....	27
Abbildung 2.2-1: Variation der Kennzahl v_m^*/v_0 über dem Partikelradius für Magnetit bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.....	32
Abbildung 2.2-2: Partikelbahnen paramagn. Teilchen unter Annahme einer Potentialströmung.....	34
Abbildung 2.2-3: Partikelbahnen paramagnetischer Teilchen unter Annahme einer zähen Zylinderumströmung.....	34
Abbildung 2.3-1: Draufsicht auf eine transversale Anordnung eines ebenen Drahtgitters.....	35
Abbildung 2.3-2: Draufsicht auf eine longitudinale Anordnung eines ebenen Drahtgitters.....	35
Abbildung 2.3-3: Partikelbahnen in einem Drahtgitter bei longitudinaler Anordnung.....	40
Abbildung 2.3-4: Partikelbahnen in einem Drahtgitter bei transversaler Anordnung.....	40
Abbildung 2.4-1: Definition des Einfangradiuses R_{ca} für den Fall einer transversalen Anordnung... ..	41
Abbildung 2.4-2: Schematische Darstellung der Rolle des Einfangradiuses für die Abscheideeffizienz eines Magnetseparators.....	42
Abbildung 2.4-3: Vergleich der näherungsweise berechneten Einfangradien für Potentialströmung und zähe Zylinderumströmung ($x_{ai} = 12$).....	45
Abbildung 2.4-4: Definition des Koordinatensystems für axiale Anordnung.....	46
Abbildung 2.4-5: Änderung der Magnetfeldrichtung innerhalb eines ferromagnetischen Drahts.....	48
Abbildung 2.4-6: Normierte Einfangradien für verschiedene v_m/v_0 -Verhältnisse	50
Abbildung 2.4-7: Einfangradien als Funktion von v_m/v_0 für verschiedene Drahtgitter.....	50
Abbildung 2.4-8: Stromlinien für verschiedene Achsenabstände	51
Abbildung 2.5-1: Anlagerungsbereich für paramagnetische Partikel bei verschiedenen K-Werten.....	54
Abbildung 2.5-2: Darstellung des Bereichs in dem die Partikelanlagerung möglich ist.....	56
Abbildung 2.5-3: Schematische Darstellung eines Anlagerungsbereichs für die transversale Anordnung zwischen Magnet- und Strömungsfeld.....	57
Abbildung 2.6-1: Verlauf normierter Durchbruchkurven eines HGMS.....	62
Abbildung 2.6-2: Mittlere Abscheideeffizienz in Abhängigkeit der normierten Dauer des Betriebszykluses für verschiedene Werte des Produkts $\lambda_0 \cdot L_F$	63

Abbildung 2.6-3: Erforderlicher Einfangradius zum Erreichen von $\lambda_0 \cdot L_F = 5$ in Abhängigkeit von Filterlänge und Drahradius.	65
Abbildung 2.7-1: Anreicherung kolloidaler Sideritpartikel im Bereich magnetisierter Drähte:	71
Abbildung 2.7-2: Definition der Partikelabstände für den Fall einer eindimensionalen Betrachtung der Coulomb-schen Wechselwirkungen.	72
Abbildung 2.7-3: Einfluss zwischenpartikulärer Wechselwirkungen auf die Anreicherung kolloidaler Sideritpartikel im Bereich magnetisierter Drähte.	76
Abbildung 3.1-1: Gem. Massensuszeptibilitäten verschiedener Nickel-Zink-Mischphosphate.....	79
Abbildung 3.1-2: Hysteresekurven von Mischungen aus Kupferhydroxid und Magnetit für unterschiedliche Cu/Fe-Verhältnisse.	80
Abbildung 3.1-3: Spezifische Sättigungsmagnetisierung des Feststoffanteils der magnetit-haltigen Kupferhydroxidflocken in Abhängigkeit des Cu/Fe-Verhältnisses.	81
Abbildung 3.1-4: Feststoffgehalt magnetithaltiger Kupferhydroxidflocken in Abhängigkeit der Flockengröße für unterschiedliche Cu/Fe-Verhältnisse.....	83
Abbildung 3.1-5: Berechnete Flockensuszeptibilitäten von magnetithaltigen Kupferhydroxidflocken in Abhängigkeit der Flockengröße.	84
Abbildung 3.1-6: Partikelgrößenverteilung eines Flockenkollektivs mit Cu/Fe = 2.....	85
Abbildung 3.2-1: Vergleich der nach verschiedenen Modellvorstellungen berechneten Einfangradien in Abhängigkeit vom Flockenradius für magnetithaltige Kupferhydroxidflocken.....	88
Abbildung 3.2-2: Vergleich theoretischer und experimentell bestimmter Einfangradien für den Fall magnetithaltiger Kupferhydroxidflocken.	88
Abbildung 3.2-3: Experimentell bestimmte und durch Mittelwertbildung aus Modell 2 und 3 berechnete Einfangradien für magnetithaltige Kupferhydroxidflocken mit unterschiedlichem Cu/Fe-Massenverhältnis.	89
Abbildung 3.2-4: Partikelgrößenverteilung von Eisenhydroxidflocken ($x_{\text{Feret}} = 50 \mu\text{m}$) im Zu- und Ablauf eines Hochgradienten-Magnetseparators.....	90
Abbildung 3.2-5: Partikelgrößenverteilung von Eisenhydroxidflocken ($x_F = 90 \mu\text{m}$) im Zu- und Ablauf eines Hochgradienten-Magnetseparators.....	90
Abbildung 3.2-6: Filterdurchbruchskurven bei Variation der Rondenzahl.	93
Abbildung 4.1-1: Zeitliche Verläufe von pH-Wert, Sauerstoffkonzentration und Redoxpotential gegen Normalwasserstoffelektrode	4-2
Abbildung 4.1-2: Abschätzung der Redoxspannung in einer 5 mmol/l Fe(II)-Lsg. nach stöchiometrischer Fällung mit NaOH	4-3
Abbildung 4.1-3: pH-Wert am Ende der Reaktion ($t = 120 \text{ min}$) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen	4-5
Abbildung 4.1-4: Mittlerer Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Sauerstoffeinträgen.....	4-6
Abbildung 4.1-5: TEM-Aufnahme von bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $0,88 \text{ mg min}^{-1} \text{ l}^{-1}$ Sauerstoffeintrag gebildetem Magnetit.....	4-7
Abbildung 4.1-6: Hysteresekurve eines Reaktionsprodukts.	4-8
Abbildung 4.1-7: Spezifische Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen.....	4-8
Abbildung 4.2-1: Zeitlicher Verlauf von pH-Wert, Konzentration an gelöstem Sauerstoff und Redoxpotential gegen Ag/AgCl-Referenz ($c(\text{Cl}^-) = 3 \text{ mol.l}^{-1}$) während der Magnetitbildung aus einer Fe(II)-Fe(III)-hydroxid-Mischung	4-10
Abbildung 4.2-2: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte mit Natronlauge- oder Kalkmilch-Fällung für verschiedene Reaktionstemperaturen.....	4-11
Abbildung 4.2-3: Sättigungsmagnetisierungen von Reaktionsprodukten mit unterschiedlichen Reaktionszeiten. Reaktionstemperatur: $5 \text{ }^\circ\text{C}$	4-12
Abbildung 4.3-1: Schematische Darstellung der Füllkörperkolonnen zur kontinuierlichen Erzeugung von Magnetit mit der „Mischungsmethode“.....	4-13

Abbildung 4.3-2: Verweilzeitsummenkurve der „Mischungssäule“ im Vergleich zum theoretischen Verlauf bei einem idealen Rohr und einer Rührkesselskaskade.....	4-14
Abbildung 4.3-3: Zeitlicher Verlauf der spezifischen Sättigungsmagnetisierung des Reaktionsprodukts bei der kontinuierlichen Magnetitsynthese in einer Füllkörperkolonne.	4-15
Abbildung 4.3-4: Verweilzeitsummenkurve des kontinuierlichen Kessels im Vergleich zum theoretischen Verlauf bei einem idealen, kontinuierlich durchströmten Rührkessel.....	4-16
Abbildung 4.3-5: Zeitlicher Verlauf der Sättigungsmagnetisierung der Reaktionsprodukte bei der Magnetitsynthese in einem kontinuierlich durchströmten Rührkessel.	4-16
Abbildung 4.4-1: Spezifische Sättigungsmagnetisierung der gebildeten Eisenverbindungen unter Variation der dosierten NaOH-Menge.....	4-18
Abbildung 4.4-2: Spezifische Sättigungsmagnetisierungen der gebildeten Eisenverbindungen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses α_{Fe} und der Natronlagedosierung.....	4-19
Abbildung 4.4-3: Remanenzmagnetisierung der gebildeten Eisenverb. für Ansätze nach der Mischungsmethode.....	4-19
Abbildung 5.1-1: Zeitliche Entwicklung der Maximalwerte für Energieprodukt und Koerzitivfeldstärke der Werkstoffe für Permanentmagnete.	114
Abbildung 5.1-2: Entmagnetisierungskennlinie und Definition des Arbeitspunkts (schematisch)....	116
Abbildung 5.1-3: Grundsätzliche Bautypen von Elektromagneten mit Rückschluss des magn. Flusses über Weicheisen.....	117
Abbildung 5.1-4: Schematische Seitenansicht und Aufsicht eines "cryogenfree"-Magnetsystems....	118
Abbildung 5.2-1: Einteilung der Bautypen von Magnetseparatoren	120
Abbildung 5.3-1: Grundprinzip von Trommel-Magnetseparatoren	121
Abbildung 5.3-2: Bau- und Betriebsweisen von Trommelmagnetscheidern.....	122
Abbildung 5.3-3: „Induced magnetic roll separator“ auf Elektromagnetbasis.....	122
Abbildung 5.3-4: Abscheidetrommel des DESCOS-Magnetscheiders.	124
Abbildung 5.4-1: Schematischer Aufbau eines zyklisch betriebenen HGMS.....	125
Abbildung 5.4-2: Schnittzeichnung eines zyklisch betriebenen HGMS der Firma Svedala.....	125
Abbildung 5.4-3: Betriebszyklen des Cryofiltersystems bei der Kaolinitaufbereitung.....	126
Abbildung 5.4-4: Front- und Seitenansicht des Cryofilters.....	127
Abbildung 5.4-5: Detailansicht eines Hochgradienten- Karussellmagnetseparators.....	128
Abbildung 5.4-6: Karussell-Magnetseparator mit Eisenjoch (Jones-Prinzip).	128
Abbildung 5.5-1: Schematischer Aufbau eines HGMS mit verfahrbarer Magnetfeldquelle	130
Abbildung 5.5-2: Schematische Ansicht eines HGMS mit drehbarer Magnetfeldquelle.....	130
Abbildung 5.5-3: Schematische Aufsicht auf den bezüglich der Abscheideeffizienz optimierten Prototypen KMP2.	131
Abbildung 5.5-4: Schnittzeichnung durch den Abscheidebereich des Prototypen KMP2.....	132
Abbildung 5.5-5: Strömungsrichtung innerhalb eines markierten Segments: a) vor der Rotation b) nach der Rotation des Karussells um ein Segment	133
Abbildung 5.5-6: Seitenansicht des auf Permanentmagneten basierenden Karussell-Magnetseparators KMP2.....	133
Abbildung 5.5-7: Explosionszeichnung der Gehäusedeckel und des Filterkarussells des Prototypen KMP3.....	135
Abbildung 5.5-8: Seitenansicht des auf Permanentmagneten basierenden Karussell-Magnetseparators KMP3.....	135
Abbildung 5.5-9: Prinzip der magnetischen Barriere.....	136
Abbildung 5.5-10: Prototyp einer Magnetischen Barriere mit Schlammräumer und einer Trennzone.	137
Abbildung 5.5-11: Prototyp einer Magnetischen Barriere mit Schlammräumer und zwei Trennzonen.	138
Abbildung 5.5-12: Ansicht der in ein supraleitendes Magnetsystem eingebauten Magnetischen Barriere.	138

Abbildung 6.1-1: Abwasserbehandlungsanlage nach dem Ferritprozess am Tokyo Institute of Technology.....	140
Abbildung 6.1-2: Schema eines Ferritprozesses mit teilweiser Schlammrückführung. [Ito 1985].....	141
Abbildung 6.1-3: Scheibenmagnetseparator zur Abtrennung von Ferritpartikeln.	141
Abbildung 6.1-4: Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte mit Cu/Fe = 1/10 (unten), 1/7 (mitte) und 4/1 (oben).....	143
Abbildung 6.1-5: Spezifische Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von dem zu Beginn der Reaktion eingestellten Cu/Fe-Massenverhältnis bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Volumenströmen an synth. Luft.....	144
Abbildung 6.1-6: Röntgendiffraktogramme (bei Verwendung der Cu-K α -Strahlung) der getrockneten Oxidationsprodukte mit Zn/Fe-Molverhältnissen von 0,1 (oben) und 1 (unten).....	145
Abbildung 6.1-7: IR-Transmissionsspektrum des Reaktionsprodukts, das aus einem Zn/Fe-Molverhältnis von 1:1 erhalten wurde.	145
Abbildung 6.1-8: Sättigungsmagnetisierung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Zn/Fe-Molverhältnis.....	146
Abbildung 6.1-9: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte aus kupferhaltiger Lösung nach der „Mischungsmethode“ im Vergleich zu den bei der „Oxidationsmethode“ erzielten Werten.	148
Abbildung 6.1-10: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte aus cadmiumhaltiger Lösung nach der „Mischungsmethode“ im Vergleich zu den bei der „Oxidationsmethode“ erzielten.	148
Abbildung 6.2-1: Grundschemata des Ablaufs einer Schwermetallentfernung durch Magnetic Seeding.	149
Abbildung 6.2-2: Verfahrens-Fliessbild der Kupferelimination aus Abwässern einer Kunststofffabrik mittels Magnetic Seeding und HGMS.....	150
Abbildung 6.2-3: Ansicht des von der Firma Oosterhof Holman Milieutechnik entwickelten Magnetseparators Aquamag [®] in Verbindung mit einem Flockungsrohr.....	151
Abbildung 6.3-1: Abscheidegrade verschiedener, kristalliner Schwermetallphosphate in Abhängigkeit der Massenssuszeptibilität.....	153
Abbildung 6.3-2: Theoretisch berechnete Abscheidegrade für Nickelphosphat-Mikropartikel.....	153
Abbildung 6.3-3: Abhängigkeit des Abscheidegrads von der Feldstärke.	154
Abbildung 6.3-4: Zeitlicher Verlauf der normierten Ablaufkonzentration für die Magnetseparation von Eisenhydroxid.....	156
Abbildung 6.3-5: Zinkelimination durch Zugabe von synthetischem Magnetit und anschließender Hochgradienten-Magnetseparation.....	158
Abbildung 6.3-6: Effekt des Ausschaltens des Magnetfelds während der Separation magnetithaltiger Zinkhydroxid-Flocken.....	158
Abbildung 6.3-7: Durchbruchskurve eines Versuchs zur Magnetfiltration magnetithaltiger Nickelhydroxidflocken.....	160
Abbildung 6.3-8: Zyklisch betriebene Versuchsanlage zur Schwermetallelimination.....	161
Abbildung 6.3-9: Ergebnisse des zyklischen Betriebs eines HGMS zur Abtrennung magnetithaltiger Kupferhydroxide.....	162
Abbildung 6.3-10: Kontinuierliche Abtrennung magnetithaltiger Kupferhydroxide mittels eines Karussell-Magnetseparators.....	162
Abbildung 6.4-1: Kupferelimination mittels Magnetic Seeding und Magnetischer Barrieren in Abhängigkeit vom Volumenstromverhältnis Filtrat : Konzentrat.....	164
Abbildung 6.4-2: Kupferelimination mittels Magnetic Seeding und Magnetischer Barrieren in Abhängigkeit von der Magnetitdosierung ausgedrückt als c(Cu) : c(Fe).....	164
Abbildung 6.4-3: Kupferelimination mittels Magnetic Seeding und Magnetischer Barrieren in Abhängigkeit von der Filtergeschwindigkeit.....	165

Abbildung 6.4-4: Schwermetallverhältnis $c(\text{Cu}):c(\text{Fe})$ in Filtrat und Konzentrat in Abhängigkeit vom Volumenstromverhältnis Filtrat : Konzentrat.	166
Abbildung 6.5-1: Typen magnetischer Sorbentien, die im Zusammenhang mit einer Schwermetallelimination aus Abwässern eingesetzt werden.....	167
Abbildung 6.5-2: Verfahrensschema einer Versuchsanlage zur Schwermetallelimination mittels magnetischer Ionenaustauschpartikel. [Becker 1989]	169
Abbildung 6.5-3: Mikroskopische Aufnahme der Bettstruktur sedimentierter, permanent magnetischer Mikro-ionenaustauscher.	170
Abbildung 6.6-1: Verfahrensschema des Sirofloc-Verfahrens.....	173
Abbildung 6.7-1: Ergebnisse der Flockungstests zur Ermittlung der benötigten Fällmittelmenge.....	178
Abbildung 6.7-2: Abhängigkeit der Restphosphatkonzentration im Ablauf des Karussell-Magnetseparators von der eingesetzten Magnetitmenge.	179
Abbildung 6.7-3: Abhängigkeit der Phosphatkonzentration im Filtrat von der zudosierten Magnetitmenge.	180
Abbildung 6.7-4: Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf die Phosphatelimination.....	180
Abbildung 6.7-5: Einfluss der Magnetitdosierung auf den Phosphat-Abscheidegrad.	181
Abbildung 6.7-6: Zeitlicher Verlauf der Phosphatkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Karussell-Magnetseparators KMP3	182
Abbildung 6.7-7: Schematische Seitenansicht eines geplanten Karussell-Magnetseparators für 100-150 m ³ /h.	183

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1.3-1: Beispiele für Suszeptibilitätswerte diamagnetischer, paramagnetischer sowie ferro- und ferrimagnetischer Stoffe.	1-7
Tabelle 1.3-2: Demagnetisierungsfaktoren für Zylinderstäbe und Ellipsoide [Svoboda 1987]	1-8
Tabelle 2.1-1: Experimentelle und empirische Angaben der Position der Stromlinienablösung und der Wirbellänge bei einer Zylinderumströmung durch Wasser.	24
Tabelle 2.6-1: Mittlere Abscheideeffizienzen für $t_N = 1$ für verschiedene Werte des Parameters $\lambda_0 \cdot L_F$	63
Tabelle 3.1-1: Ermittelte Werte für die Konstanten a und b der Porositätsfunktion	83
Tabelle 3.2-1: Abschätzung der maximalen Beladungskapazität und der maximal zulässigen Zulaufkonzentration für den Fall der Hochgradienten-Magnetseparation verschiedener Wasserinhaltsstoffe.	92
Tabelle 3.2-2: Abschätzung der Beladungskapazität und der maximal zulässigen Zulaufkonzentration für den Fall der Hochgradienten-Magnetseparation verschiedener Wasserinhaltsstoffe unter Annahme einer Flockenkompression im Magnetfeld.	92
Tabelle 4.1-1: Oxidationszeiten und darin umgesetzte Eisen(II)-menge bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Sauerstoffeinträgen (in $\text{mg min}^{-1} \text{l}^{-1}$).....	4-3
Tabelle 4.2-1: pH_{End} -Werte der Versuche zur Magnetitsynthese nach der Mischungsmethode in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.	4-10
Tabelle 4.3-1: Versuchsparameter zur kontinuierlichen Magnetiterzeugung in einer Füllkörperkolonne.	4-13
Tabelle 4.3-2: Dimensionen und Versuchsparameter zur kontinuierlichen Magnetiterzeugung in einem kontinuierlich durchströmten Rührkessel.	4-15
Tabelle 4.4-1: Löslichkeiten verschiedener Eisensalze.....	4-17
Tabelle 5.1-1: Eigenschaften verschiedener Magnet-Werkstoffe (Richtwerte)	115
Tabelle 5.1-2: Spezifikationen des "cryogenfree"-Magnetsystems des Instituts für Technische Chemie am Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.	119
Tabelle 5.5-1: Technische Daten des Karussell-Magnetseparators KMP2	134
Tabelle 5.5-2: Technische Daten des Karussell-Magnetseparators KMP3	136
Tabelle 6.1-1: Versuchsergebnisse eines batchweise betriebenen Ferritprozesses [Okuda 1975]	141
Tabelle 6.1-2: Ausgangs- und Endkonzentrationen an Zink, End-pH-Werte und berechnete	147
Tabelle 6.2-1: Ergebnisse der Behandlung von schwermetallhaltigen Gaswäscherabwässern mittels Fällung durch Calciumpolysulfid und FeCl_3 , Sedimentation und Feinreinigung über HGMS [Terashima 1986]......	150
Tabelle 6.3-1: Erzielte Abscheidegrade und Sättigungsbeladungen bei der Hochgradienten-Magnetseparation magnetithaltiger Schwermetallhydroxide	159
Tabelle 6.6-1: Betriebsparameter und Betriebsergebnis der Sirofloc-Anlage in Bell Bay, Tasmanien	174
Tabelle 6.7-1: Betriebsbedingungen der Behandlung kombinierter Regenwasserüberläufe mittels zyklischer HGMS	175
Tabelle 6.7-2: Leistungsdaten der Behandlung kombinierter Sturmwasserüberläufe mittels zyklischer HGMS.....	175
Tabelle 6.7-3: Auszug aus einer typischen Analyse des häuslichen FZK-Abwassers	177
Tabelle 6.7-4: Betriebsparameter der Versuchsreihe zur Variation der Magnetitdosierung	181
Tabelle 6.7-5: Betriebsparameter zur Phosphatelimination mittels des Prototypen KMP3 unter optimierten Bedingungen.....	182

1 Grundlagen der Magnetseparation und des Magnetismus

Magnetismus und insbesondere das Verfahren der Magnetseparation sind keine Themen, die im Rahmen einer Ingenieursausbildung vertieft behandelt werden. Das folgende Kapitel umfasst daher die für ein Verständnis der Theorie der Magnetseparation notwendigen Grundlagen, die Definition verschiedener magnetischer Kenngrößen sowie eine weitergehende Diskussion der magnetischen Eigenschaften reiner Substanzen bzw. Mischungen. Insbesondere der hierbei ebenfalls behandelte Einfluss von Größen wie Partikelform und Partikelgröße auf die Magnetisierbarkeit ist, obwohl unter dem Aspekt der Magnetseparation von hoher Relevanz, dabei oftmals selbst Physikern oder Mineralogen nicht bewusst.

1.1 Physikalische Grundlagen der Magnetseparation

Grundlage für alle Typen von Magnetseparatoren bildet die Eigenschaft magnetischer Felder auf Materie eine Kraft auszuüben. Der allgemeine Zusammenhang für diese Magnetkraft F_m lautet:

$$F_m = \mu_0 V_p M_p \nabla H \quad \text{Gl. [1.1-1]}$$

mit der Permeabilitätskonstante des Vakuums μ_0 , dem Partikelvolumen V_p , der Partikelmagnetisierung M_p und dem Gradienten der magnetischen Feldstärke ∇H am Ort des Partikels. Die Partikelmagnetisierung lässt sich wiederum über die magnetische Volumenssuszeptibilität κ und die magnetische Feldstärke H ausdrücken:

$$M_p = \kappa H \quad \text{Gl. [1.1-2]}$$

wobei die Volumenssuszeptibilität κ für dia- und paramagnetische Substanzen im interessierenden Feldbereich eine Konstante darstellt, wogegen sie für ferri- und ferromagnetische Substanzen unter anderem eine Funktion der Partikelform und -größe sowie der Feldstärke ist. Einen Eindruck der stark unterschiedlichen Größenordnungen der Volumenssuszeptibilitäten verschiedener Substanzen vermitteln die Beispiele aus Tabelle 1.3-2. Da die Art der abzutrennenden Partikel in der Regel vorgegeben ist, bilden die Einflussgrößen auf die innerhalb eines Separators erzielbare Magnetkraft die vorherrschende Feldstärke und insbesondere deren Gradient (siehe Gl. [1.1-1]). Während einfache Trommelseparatoren (Kapitel 5.3) für diese Größen nur vergleichsweise moderate Werte erzielen, erreichen sogenannte Hochgradienten-Magnetseparatoren (HGMS) (Kapitel 5.4) auf Elektromagnetbasis Flussdichten von 1-2 Tesla und Gradienten bis über 10^5 T/m. Die Grenzen der mittels Magnetseparation abtrennbaren Partikel werden daher durch die HGMS-Technologie bestimmt, so dass sich die folgende kurze Diskussion der physikalischen Gesetzmäßigkeiten auf diesen Typ beschränkt.

Das in Abbildung 1.1-1 erläuterte Grundprinzip der Hochgradienten-Magnetseparation ist einfach und ähnelt dem der Tiefenfiltration. In den Bereich eines äußeren Magnetfelds wird eine mit einer magnetisierbaren Abscheidematrix gefüllte Filterkammer eingebracht. Diese Abscheidematrix, in der Abbildung durch einen einzelnen Drahtquerschnitt symbolisiert, besteht zum Beispiel aus einer lockeren Packung grober Stahlwolle oder einem Stapel Drahtnetze. Die Matrixdrähte bündeln das äußere Magnetfeld in ihrer Umgebung und schaffen so auf ihrer Oberfläche Bereiche, die auf para-,

ferri- bzw. ferromagnetische Partikel stark anziehend wirken. Die Partikel werden an die Oberfläche der Matrix angelagert und die gereinigte Suspension verlässt das System. Ist die Aufnahmekapazität der Matrix erschöpft, wird die Zufuhr der Suspension gestoppt, der Magnet ausgeschaltet und die abgeschiedenen Partikel werden im Gegenstrom ausgespült. Anschließend kann ein neuer Abscheidezyklus beginnen.

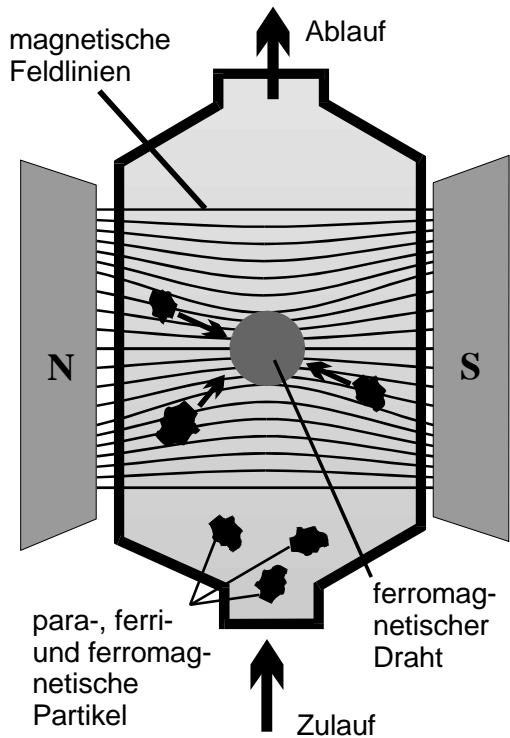


Abbildung 1.1-1:
Grundprinzip der
Hochgradienten-
Magnetseparation

Nachdem mit dem Frantz-Scheider [Frantz 1937] und dem Jones-Separator [Iannicelli 1976] bereits seit den 40-er bzw. 60-er Jahren Vorläufer dieser Technik bekannt waren, wurde der erste wirkliche Hochgradienten-Magnetseparator mit einer Abscheidematrix aus feinen Filamenten eines ferromagnetischen Materials Anfang der 70-er Jahre von Kolm vorgeschlagen [Kolm 1971]. Bereits rasch nach der Entwicklung des Prinzips wurden erste Bautypen zur Kaolin-Reinigung, zur Wasseraufbereitung in Stahlwerken, zum Kondensatpolishing in Kraftwerken und zur Anreicherung schwach magnetischer Erze eingesetzt. Gute Übersichten zu den Grundlagen der Hochgradienten-Magnetseparation und ihrer Anwendung in den genannten Anwendungsgebieten finden sich u.a. bei [Pfister 1979, Gerber 1983a, Svoboda 1987].

Im Folgenden soll anhand einer kurzen Abschätzung demonstriert werden, dass die Hochgradienten-Magnetseparation auch für die Wassertechnologie eine interessante Alternative zu etablierten Fest-Flüssig-Trennverfahren darstellt, die insbesondere in der Lage ist auch Feinstpartikel im Mikrometerbereich effektiv abzutrennen. Die in erster Linie für die Abtrennung magnetisierbarer Feinstpartikel aus Wässern entscheidenden Kräfte sind die magnetische Kraft und die hydrodynamische Widerstandskraft. Unter Annahme der Feldverteilung in der Umgebung eines magnetisch gesättigten Drahts und der Gültigkeit der Stokesschen Gleichung lässt sich ein näherungsweise Ausdruck für die maximal durch die Magnetkraft verursachte Partikelgeschwindigkeit in unmittelbarer Drahtnähe ableiten [Watson 1973, 1991a, 1994c,d]:

$$v_m = \frac{2}{9} \cdot \mu_0 \cdot \Delta\kappa \cdot M_{S,D} \cdot H_0 \cdot \frac{b^2}{a \cdot \eta} \quad \text{Gl. [1.1-3]}$$

Hierin sind b der Partikelradius, $\Delta\kappa$ die Differenz der Volumenssuszeptibilitäten des Partikels und des Fluids, $M_{S,D}$ die Sättigungsmagnetisierung eines zur Abscheidung benutzten ferromagnetischen Drahts, H_0 die durch einen Magneten erzeugte Hintergrundfeldstärke und η die Viskosität des Fluids ($\approx 10^{-3}$ Pa·s für Wasser bei Raumtemperatur). In zahlreichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen erwies sich das Verhältnis dieser sogenannten magnetischen Geschwindigkeit zu der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des Separators „ v_m/v_0 “ als wichtiger Anhaltswert für die voraussichtliche Effizienz einer Magnetseparation (siehe auch Kapitel 2.4). Für Werte von $v_m/v_0 > 1$ ähnelt das Abscheideverhalten eines Hochgradienten-Magnetseparators bei ausreichender Filterlänge dem klassischer Tiefenfilter, d.h. innerhalb der Abscheidematrix kommt es zur Ausbildung einer verhältnismäßig scharfen Beladungsfront, die sich über die Zeit entlang des Filters in Richtung Auslauf verschiebt. Für Werte $v_m/v_0 \ll 1$ ergeben sich dagegen sehr langgestreckte Beladungsfronten und eine magnetische Separation gelingt nur unzureichend.

Ein Darstellung der über die Kennzahl v_m/v_0 abschätzbaren Grenzen der Hochgradienten-Magnetseparation findet sich in Abbildung 1.1-2, wobei anzumerken ist, dass die zur Herleitung von Gl. [1.1-3] getroffenen Annahmen für ferro- bzw. ferrimagnetische Partikel wie z.B. Magnetit (Fe_3O_4) nur beschränkt gültig sind. Wie aus dem Schnittpunkt der Kurven mit der Horizontalen $v_m/v_0 = 1$ zu erkennen, lassen sich reine Magnetitpartikel bis in den Submikronbereich mit hoher Effizienz abscheiden, wogegen für paramagnetische Sideritpartikel ($FeCO_3$) unter den gewählten Betriebsparametern eine Abscheidung nur bis zu Partikelgrößen von ca. 8 μm aussichtsreich erscheint. Durch die Verwendung höherer Flussdichten und feinerer Abscheidendrähte ist aber auch für diesen Partikeltyp eine effiziente Abscheidung von Teilchen mit 1-2 μm Durchmesser erreichbar. Bei der Abscheidung von Fällungsprodukten, die durch die Zugabe geringer Mengen Magnetitpulver magnetisierbar gemacht wurden, wird für 0,5 Gew.-% Magnetit die Abscheidengrenze bei ca. 20 μm Durchmesser erreicht. Die Gewichtsangabe für Magnetit bezieht sich dabei auf das gesamte Flockengewicht, d.h. einschließlich der eingeschlossenen Wassermengen.

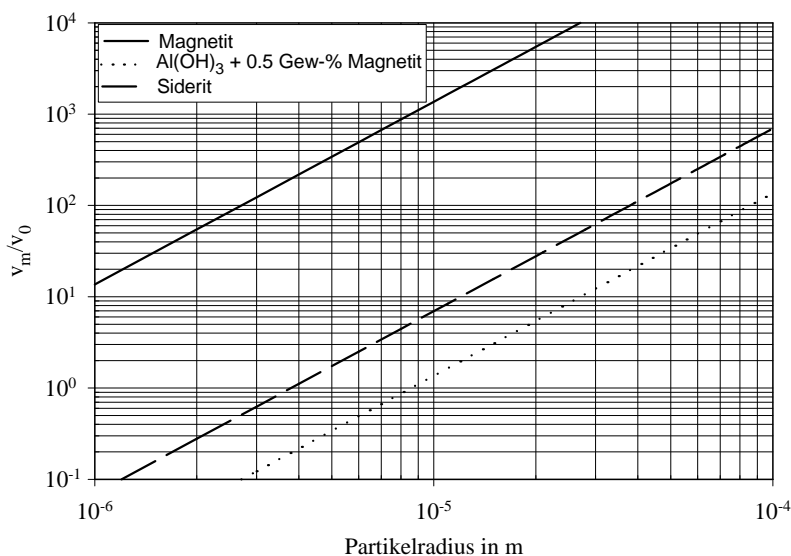


Abbildung 1.1-2: Variation der Kennzahl v_m/v_0 über dem Partikelradius für verschiedene Partikeltypen.

$$B_0 = 1 \text{ Tesla, } a = 500 \mu m,$$

$$v_0 = 100 \text{ m/h, } M_{S,D} = 8 \cdot 10^5 \text{ A/m}$$

$$\kappa_{\text{Magnetit}}(1T) = 0,61$$

$$\kappa_{\text{Al(OH)}_3 + 0,5 \text{ Gew.-% Fe}_3\text{O}_4} = 6 \cdot 10^{-4}$$

$$\kappa_{\text{Siderit}} = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

Die in Abbildung 1.1-2 veranschaulichte Abschätzung führt zu dem Fazit, dass die Magnettechnologie und hierbei insbesondere die in den folgenden Kapiteln eingehend besprochene Hochgradienten-Magnetseparation ein Verfahren zur Abscheidung zahlreicher in der Wassertechnologie vorkommender Partikeltypen bis in den Mikrometer- und teilweise den Submikrometerbereich darstellt. Im Falle ferro- und paramagnetischer Partikel ist dabei die direkte Anwendung eines Magnetseparators möglich. Für den Fall diamagnetischer Partikel bzw. für Fällungsprodukte mit sehr

hohem Wasseranteil ist dagegen die Anlagerung dieser Partikel an einen magnetischen Träger bzw. der Einschluss magnetischer Mikropartikel in die entstehende Flocke während der Fällung Voraussetzung für einen Einsatz der Magnettechnologie. Die Attraktivität von Magnetseparatoren für Anwendungen in der Wassertechnologie ist durch die robuste Ausführung, die realisierbaren hohen Durchsätze und den geringen Platzbedarf bedingt. Zudem weisen Hochgradienten-Magnetseparatoren oftmals noch im Partikelgrößenbereich von ca. 1µm hohe Abscheideeffizienzen auf, wogegen gewöhnliche Sandfilter für Partikel dieser Größenordnung eine schlechte Wirksamkeit zeigen.

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte qualitative Abschätzung der Effizienz von Magnetseparatoren wird in den Kapiteln 2 und 3 zu einer wesentlich tiefergehenden und in verschiedenen Bereichen erstmals auf die Verhältnisse der Wassertechnologie angepassten Theorie der Magnetseparation ausgebaut. Da hierbei Kenntnisse des Magnetismus und insbesondere des Einflusses magnetischer Felder auf Körper verschiedener Zusammensetzung, Größe und Form benötigt werden, folgt zuvor jedoch eine kompakte Darstellung der entsprechenden physikalischen Größen und Zusammenhänge.

1.2 Definition magnetischer Kenngrößen

Magnetische Flussdichte bzw. Induktion

In der Umgebung eines stromdurchflossenen Leiters herrscht ein Magnetfeld, dessen Feldlinien auf einer zum Stromleiter senkrechten, ebenen Fläche konzentrische Kreise bilden. Bringt man den Leiter in ein fremdes Magnetfeld, so überlagern sich die beiden Felder. Das superpositionierte Feld übt auf den Leiter eine Kraft aus, die senkrecht zu den Feldlinien des Magnetfeldes und zur Stromrichtung steht. Den Quotienten:

$$B = \frac{F}{I \cdot L} \quad \text{Gl. [1.2-1]}$$

nennt man den Betrag der magnetischen Induktion oder Flussdichte des magnetischen Felds. Wenn ein Leiter der Länge $L = 1 \text{ m}$, der von einem Strom $I = 1 \text{ A}$ durchflossen wird, in einem Magnetfeld die Kraft 1 N erfährt, so besitzt das Feld die Stärke 1 Tesla . Die magnetische Flussdichte B ist ein Vektor dessen Richtung derjenigen des Magnetfeldes entspricht und der senkrecht zur Kraft- und Stromrichtung steht. Das magnetische Feld kann somit durch die Wirkung beschrieben werden, die es auf einen stromdurchflossenen Leiter ausübt. Für die Einheit der magnetischen Flussdichte folgt demnach:

$$1 \frac{\text{N}}{\text{A} \cdot \text{m}} = 1 \frac{\text{V} \cdot \text{s}}{\text{m}^2} \hat{=} 1 \text{ Tesla} \quad \text{Gl. [1.2-2]}$$

Magnetische Feldstärke und Permeabilität

Ursache des magnetischen Feldes ist die magnetische Feldstärke H . Innerhalb einer stromdurchflossenen Spule wird ihr Betrag wie folgt definiert:

$$H = I \cdot \frac{n}{L} \quad \text{Gl. [1.2-3]}$$

Hierbei drückt L die Länge der Spule und n die Anzahl der Windungen aus. Die Einheit von H ist A/m und die Richtung von H entspricht derjenigen der magnetischen Flussdichte B . Zwischen der magnetischen Flussdichte und der magnetischen Feldstärke besteht ein linearer Zusammenhang. Es gilt:

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H \quad \text{Gl. [1.2-4]}$$

Dabei ist μ_0 die magnetische Feldkonstante und μ_r die Permeabilitätszahl. μ_r ist eine Maßzahl und beschreibt den verstärkenden oder abschwächenden Einfluss der innerhalb der Spule befindlichen Materie. Liegt innerhalb der Spule Vakuum vor, wird die Permeabilitätszahl zu eins.

Polarisation und Suszeptibilität

Bringt man eine Substanz in ein magnetisches Feld, so ändert sich die magnetische Flussdichte innerhalb der Materie von dem Anfangswert B_{Vakuum} auf einen neuen Wert B_{Materie} . Die Änderung der magnetischen Induktion ΔB wird magnetische Polarisation J genannt. Es gilt:

$$J = B_{\text{Materie}} - \mu_0 \cdot H \quad \text{Gl. [1.2-5]}$$

Mit Ausnahme ferro- bzw. ferrimagnetischer Substanzen ist die Polarisation bei allen Stoffen zu der Feldstärke, die sie hervorruft, proportional:

$$J = \kappa \cdot \mu_0 \cdot H \quad \text{Gl. [1.2-6]}$$

Der Proportionalitätsfaktor heißt magnetische Suszeptibilität κ :

$$\kappa = \mu_r - 1 \quad \text{Gl. [1.2-7]}$$

Je nach Größe der Permeabilitätszahl μ_r werden die Stoffe mit konstanter Suszeptibilität in zwei Gruppen eingeteilt:

Stoffe mit $\mu_r > 1$ bzw. $\kappa > 0$ heißen paramagnetisch und verstärken das Magnetfeld.

Stoffe mit $\mu_r < 1$ bzw. $\kappa < 0$ heißen diamagnetisch und schwächen das Magnetfeld.

Bei den ferro- bzw. ferrimagnetischen Stoffen ist die magnetische Polarisation J nicht proportional zu der Feldstärke H , sondern strebt bei großen Feldstärken einem Maximalwert zu. Die Permeabilitätszahl μ_r ist damit eine Funktion der Feldstärke H .

Magnetisierung

Anstelle der Polarisation J wird in der Technik der Einfluss eines Magnetfeldes auf ferro- bzw. ferrimagnetische Substanzen meist mit der scheinbaren Erhöhung der Feldstärke, der Magnetisierung M , beschrieben.

$$M = \Delta H = H_{\text{Materie}} - H_{\text{Vakuum}} \quad \text{Gl. [1.2-8]}$$

Die Einheit der Magnetisierung ist A/m. Den Maximalwert der Polarisation bzw. Magnetisierung bei ferro- bzw. ferrimagnetischen Stoffen bezeichnet man als Sättigungspolarisation J_S bzw. Sättigungsmagnetisierung M_S . Er kommt durch eine vollständige Ausrichtung der atomaren magnetischen Dipole unter der magnetischen Kraftwirkung des Magnetfeldes zustande. Die Magnetisierung wächst mit zunehmender Feldstärke solange, bis eine vollständige Ausrichtung aller Dipole vorliegt.

Energie des Magnetfelds

In jedem magnetischen Feld ist die Energie gespeichert, die zum Aufbau des Felds benötigt wurde. Diese Energie wird bei einem Zusammenbrechen des Feldes wieder frei. Für beliebig gestaltete Felder gilt:

$$W_{\text{mag}} = \frac{1}{2} B \cdot H \cdot V \quad \text{Gl. [1.2-9]}$$

1.3 Magnetische Materialeigenschaften**1.3.1 Verhalten im Magnetfeld**

Wie im Zusammenhang mit der Permeabilitätszahl μ_r erwähnt, bilden die Typen — diamagnetisch, paramagnetisch sowie ferro- und ferrimagnetisch — die drei wichtigsten Hauptgruppen zur Einteilung von Substanzen bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften. Daneben gibt es Sonderfälle, wie z.B. den Anti-Ferromagnetismus. Die physikalischen Erklärungen für die verschiedenen Erscheinungsformen des Magnetismus finden sich in Lehrbüchern und sollen hier nicht wiederholt werden [z.B. Gerthsen 1993]. Zur Veranschaulichung der stark unterschiedlichen Größenordnung der resultierenden Suszeptibilitäten und Magnetisierungen werden im Folgenden jedoch aus jeder Gruppe einige Beispiele angeführt (siehe auch [Michalowsky 1995]). Tabelle 1.3-1 enthält die entsprechenden Werte der Suszeptibilität κ sowie der auf die Dichte bezogenen Massensuszeptibilität κ_g . Im Falle ferro- und ferrimagnetischer Substanzen werden aufgrund der Abhängigkeit dieser Größen von der einwirkenden magnetischen Feldstärke die bei niedrigen Felder von einigen Millitesla auftretenden Maximalwerte der Suszeptibilität sowie die bei weitgehender magnetischer Sättigung der Substanzen ($B = 1$ Tesla) geltenden Werte aufgelistet.

Tabelle 1.3-1: Beispiele für Suszeptibilitätswerte diamagnetischer, paramagnetischer sowie ferro- und ferrimagnetischer Stoffe.

Diamagnetische Stoffe:

Stoff	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	Cu	PbCO ₃	NaCl	H ₂ O	Bi
$\kappa \cdot 10^6$	-12,9	-8,11	-9,61	-19,1	-14,1	-9,03	-165
$\kappa_g \cdot 10^9$	-4,78	-3,77	-1,08	-2,89	-6,53	-9,04	-16,8
in m ³ /kg							

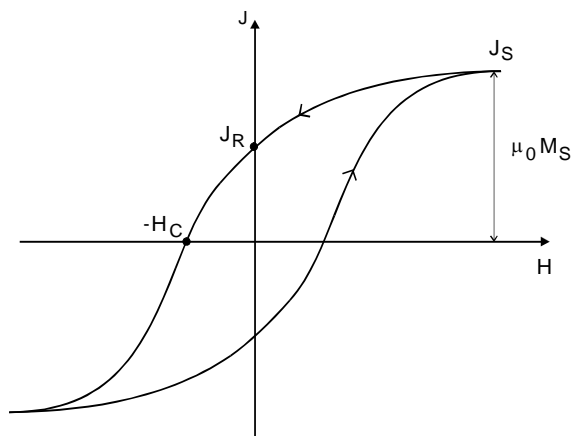
Paramagnetische Stoffe:

Stoff	Al	Pt	Cu(OH) ₂	FeCO ₃	FePO ₄	MnCO ₃	Dy
$\kappa \cdot 10^6$	20,7	279	508	3097	2625	3894	64860
$\kappa_g \cdot 10^9$	7,68	13	151	815	958	1246	7578
in m ³ /kg							

Ferro- und ferrimagnetische Stoffe

Stoff	Eisen (99,91%)	Eisen (99,95%)	Stahl (98,5 Fe)	Permaloy	Super- malloy	Magnetit	Nickel
κ_{\max}	5000	180000	2000	100000	800000	500	300
$\kappa_{g,\max}$	0,63	22,8	0,25	11,6	91	0,096	0,034
in m ³ /kg							
κ (1T)	2,15	2,15	2,1	≈ 1	0,8	0,61	0,618
$\kappa_g \cdot 10^4$ (1T)	2,73	2,73	2,66	≈ 1,2	0,9	1,2	0,694
in m ³ /kg							

Neben Angaben zur Suszeptibilität lassen sich die magnetischen Eigenschaften von Substanzen wesentlich detaillierter aus den Magnetisierungskurven dieser Stoffe ablesen. In Abbildung 1.3-1 ist eine solche Kurve exemplarisch dargestellt. Wird die Feldstärke ausgehend von einem zur magnetischen Sättigung ausreichenden Wert bis auf einen Wert von Null verringert, verbleibt in der Regel eine Remanenz J_R , d.h. die Polarisation verschwindet auch ohne äußeres Feld nicht vollständig. Um die Polarisation bzw. die Magnetisierung auf Null abzusenken bedarf es eines, dem ursprünglichen Feld entgegengesetzten, Feldes der Stärke H_c , die als Koerzitivfeldstärke bezeichnet wird. Die Form der Magnetisierungskurven ist normalerweise neben den Materialeigenschaften auch stark von der eingesetzten Probenform und deren Ausrichtung zum Magnetfeld abhängig (siehe Abschnitt 1.3.2). Von der Form unabhängige Magnetisierungskurven lassen sich durch die Verwendung ringförmig geformter Materialproben gewinnen.


Abbildung 1.3-1: Magnetisierungskurve einer ferromagnetischen Substanz ausgehend vom Zustand der magnetischen Sättigung.

1.3.2 Einfluss der Partikelform

Unter Einwirkung eines äußeren homogenen Magnetfelds der Stärke H_0 ergibt sich für ein isotropes Material im einfachsten Fall folgende Magnetisierung bzw. Polarisation entlang der Feldrichtung:

$$M = \kappa \cdot H_0 \quad \text{Gl. [1.3-1]}$$

bzw.

$$J = \mu_0 \cdot \kappa \cdot H_0 \quad \text{Gl. [1.3-2]}$$

Die Suszeptibilität ist hierbei jedoch keine reine Stoffeigenschaft, sondern sie ist neben der Partikelgröße (siehe Abschnitt 1.3.3) auch von der Partikelform abhängig. Die Ursache für die Formabhängigkeit liegt darin begründet, dass im Fall eines endlichen Körpers das Magnetfeld innerhalb des Körpers nicht dem äußeren Feld entspricht. Die innerhalb des Körpers induzierten Magnetpole überlagern das Hintergrundmagnetfeld, wobei die Richtung der Feldlinien in der Regel denen des äußeren Feldes entgegengesetzt ist. Unter Einführung des Demagnetisierungsfaktors D_m gilt:

$$H_i = H_0 - D_m \cdot M \quad \text{Gl. [1.3-3]}$$

Bei Kenntnis des Demagnetisierungsfaktors kann entsprechend die Magnetisierung eines Körpers aus seinen reinen Materialeigenschaften, d.h. der intrinsischen oder „Bulk“ Suszeptibilität κ_i , und dem äußeren Magnetfeld berechnet werden:

$$M = \frac{\kappa_i}{1 + D_m \kappa_i} H_0 \quad \text{Gl. [1.3-4]}$$

Der Demagnetisierungsfaktor ist in erster Linie formabhängig und liegt im Bereich von $0 < D_m < 1$. Eine Auswahl von Demagnetisierungsfaktoren verschiedener Körper ist in Tabelle 1.3-2 angeführt.

Tabelle 1.3-2: Demagnetisierungsfaktoren für Zylinderstäbe und Ellipsoide [Svoboda 1987]

Längen zu Durchmesser- Verhältnis	Zylinder	Ellipsoid (Prolat)	Ellipsoid (Oblat)
1	0.27	0.3333	0.3333
2	0.14	0.1735	0.2364
5	0.04	0.0558	0.1248
10	0.0172	0.0203	0.0696

Die intrinsische Suszeptibilität κ_i entspricht der Suszeptibilität, die an einem Probekörper gemessen wird, der keinerlei Selbstentmagnetisierung zeigt. Beispiele hierfür sind ein in axialer Richtung magnetisierter, sehr langer Zylinder oder ein aus dem Probenmaterial bestehender geschlossener Ring. Für die über Gl. [1.3-1] definierte Suszeptibilität gilt dann:

$$\kappa = \frac{\kappa_i}{1 + D_m \kappa_i} \quad \text{Gl. [1.3-5]}$$

Hieraus ergeben sich folgende Grenzfälle für ein stark magnetisches Material wie Magnetit:

$$H_0 \ll \frac{J_s}{\mu_0} \Rightarrow \kappa_i \gg \frac{1}{D_m} \Rightarrow \kappa \approx \frac{1}{D_m}$$

$$H_0 \gg \frac{J_s}{\mu_0} \Rightarrow \kappa_i \ll \frac{1}{D_m} \Rightarrow \kappa \approx \kappa_i$$

1.3.3 Einfluss der Partikelgröße

Partikel aus ferro- bzw. ferrimagnetischem Material, die aufgrund ihrer Größe nur eine oder wenige magnetische Domänen umfassen, zeigen ein magnetisches Verhalten, das sich von dem makroskopischer Materialproben stark unterscheidet. Partikel, die aufgrund ihrer Größe eine Vielzahl magnetischen Domänen beinhalten, ergeben weitgehend konstante Werte für die Remanenz und die Koerzitivfeldstärke H_C . Nach einer vorausgegangen magnetischen Sättigung finden sich z.B. für große Magnetitpartikel Werte von $H_C \approx 2000 \text{ A/m}$ und $M_R \approx 40000 \text{ A/m}$, entsprechend ca. 10% der Sättigungsmagnetisierung. Unterschreitet die Partikelgröße ca. $100 \mu\text{m}$, nimmt die Anzahl der magnetischen Domänen innerhalb der Partikel zunehmend ab. Dieser Rückgang ist begleitet von einem Anstieg der Koerzitivfeldstärke und einem Rückgang der Partikelsuszeptibilität (siehe Abbildung 1.3-3). Wird die Partikelgröße erreicht, unterhalb der das gesamte Partikel nur noch eine magnetische Domäne umfasst, ergibt sich für die Koerzitivfeldstärke ein Maximum und für die Partikelsuszeptibilität ein Minimum. Im Falle von Magnetit erfolgt der Übergang zu Eindomänenpartikeln bei einem Partikeldurchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$. In diesem Bereich finden sich Koerzitivfeldstärken von über 10000 A/m und Partikelremanenzen von bis zu $M_R \approx 80000 \text{ A/m}$ bzw. $J_R \approx 0,1 \text{ Tesla}$. Diese hohe Remanenz kann bei einer magnetischen Abtrennung zu Problemen führen, da die Partikel auch nach dem Entfernen des äußeren Magnetfelds an den Abscheidevorrichtungen, wie z.B. einer ferromagnetischen Matrix, haften bleiben, d.h. die Abreinigung des Abscheiders erfolgt nur unzureichend.

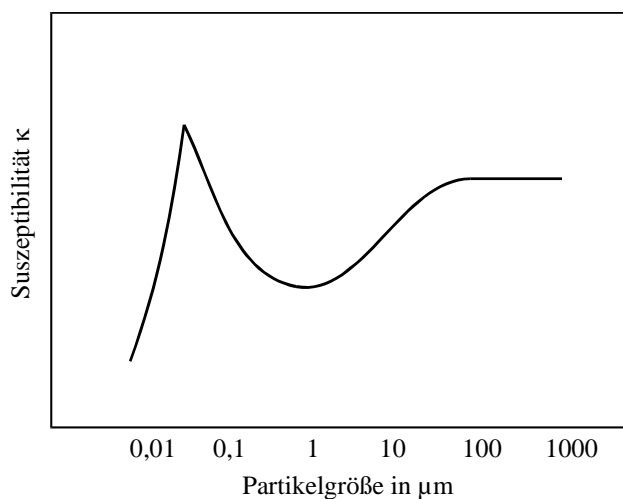


Abbildung 1.3-2: Abhängigkeit der Suszeptibilität von Magnetit von der Partikelgröße. (nach Svoboda 1987)

Für noch kleinere Partikel sinkt die Koerzitivfeldstärke rasch ab und erreicht schließlich den Wert null [Michalowsky 1995]. Ferromagnetische Nanopartikel dieser Größe verhalten sich in Bezug auf Remanenz und Koerzitivfeldstärke damit wie paramagnetische Stoffe, die Absolutbeträge der Magnetisierung sind aber wesentlich größer. Man spricht daher von Superparamagnetismus bzw. superparamagnetischem Verhalten. Die Eigenschaft einer verschwindenden Remanenz ist unter anderem für sogenannte magnetische Fluide wichtig, um eine bleibende Agglomeration der Einzelpartikel und damit eine Entmischung zu vermeiden. Die kritische Partikelgröße für den Superparamagnetismus liegt für sphärische Magnetitteilchen bei ca. 0,05 μm [Svoboda 1987]. In Analogie zum Paramagnetismus lässt sich auch der Superparamagnetismus sehr kleiner Teilchen in erster Näherung durch eine Langevin-Funktion beschreiben. Für die Abhängigkeit der Partikelmagnetisierung von der Partikelgröße gilt damit [Charles 1991]:

$$M_p = M_{s,p} \left[\coth\left(\frac{V_p M_{s,p} H_0}{kT}\right) - \frac{kT}{V_p M_{s,p} H_0} \right] \quad \text{Gl. [1.3-6]}$$

1.3.4 Suszeptibilität von Mischungen aus magnetischen und unmagnetischen Partikeln

Wie in Kapitel 3 noch näher ausgeführt wird, können Magnetitpartikel dazu dienen, im Prinzip unmagnetische Fällungs- bzw. Flockungsprodukte in magnetisch abtrennbare Partikel zu überführen. Dies wird durch den Einschluss feinsten Magnetitpartikel in die entstehenden Niederschläge erreicht. Ein anderer Anwendungsfall, in dem Mischungen aus magnetischen und unmagnetischen Partikeln auftreten, ist die Herstellung magnetischer Verbund- oder Trägerpartikel. Ein Beispiel hierfür sind magnetische Ionenaustauscherharze, bei denen Magnetit- oder Maghemitpartikel in eine Polymermatrix eingebunden sind. Für die Anwendung magnetischer Verfahren in der Wassertechnologie ist daher das magnetische Verhalten derartiger Mischungen von besonderem Interesse.

Die anschließende Betrachtung geht von folgenden Annahmen aus:

- In einem unmagnetischen Material sind eine große Anzahl ferromagnetischer Partikel zufällig verteilt.
- Für den gegenseitigen Abstand r der Partikel gilt: $r \gg d_p$.

Die Magnetisierung der Mischung M_b kann auf zwei Arten ausgedrückt werden. Zum einen rein formal, d.h. die Magnetisierung ist gleich dem Produkt aus der äußeren Feldstärke und der Suszeptibilität der Mischung:

$$M_b = \kappa_b \cdot H_0 \quad \text{Gl. [1.3-7]}$$

Zum Anderen über einen Ansatz, der die physikalischen Gegebenheiten der Mischung berücksichtigt. Innerhalb der Mischung herrscht die quasihomogene, innere Feldstärke H_b . Die Magnetisierung ergibt sich damit durch Produktbildung aus dem Volumenanteil der magnetischen Partikel, der Suszeptibilität dieser Partikel unter Einwirkung von H_b und der Feldstärke H_b selbst. Für die magnetischen Partikel entspricht dabei das quasihomogene Feld H_b einem äußeren Feld.

$$M_b = x_{v,m} \cdot \kappa_m \cdot H_b \quad \text{Gl. [1.3-8]}$$

Für die Suszeptibilität κ_m ergibt sich entsprechend Gl. [1.3-5]:

$$\kappa_m = \frac{\kappa_{i,m}}{1 + D_m \cdot \kappa_{i,m}} \quad \text{Gl. [1.3-9]}$$

wobei für den Wert der intrinsischen Suszeptibilität eventuell noch die Partikelgröße berücksichtigt werden muss. Bei der Betrachtung ist zu beachten, dass M_b die Magnetisierung eines theoretisch unendlich ausgedehnten Volumens der Mischung beschreibt. Im Falle eines geringen Anteils magnetischer Partikel in der Mischung ist der zusätzliche Effekt der Selbstdemagnetisierung des makroskopischen Probenkörpers jedoch vernachlässigbar gering, so dass M_b auch für endliche Körper herangezogen werden kann.

Für das Feld H_b innerhalb der Mischung gilt [Laurila 1961]:

$$H_b = H_0 + \frac{\kappa_b}{3} H_0 \quad \text{Gl. [1.3-10]}$$

Mit Hilfe von Gl. [1.3-7] bis Gl. [1.3-10] folgt:

$$\kappa_b = x_{v,m} \kappa_m \frac{\kappa_b + 3}{3} \quad \text{Gl. [1.3-11]}$$

und schließlich:

$$\kappa_b = \frac{3 x_{v,m} \kappa_m}{3 - x_{v,m} \kappa_m} \quad \text{Gl. [1.3-12]}$$

Von besonderem Interesse ist dabei der Fall kugelförmiger magnetischer Partikel und geringer Feldstärken ($H_0 \ll M_{s,p}$). Für diese Feldstärken ergeben sich für gut magnetische Partikel sehr große intrinsische Suszeptibilitäten. Aufgrund der Selbstdemagnetisierung liegt der Grenzwert der Suszeptibilität der Partikel daher bei $1/D_m$, d.h. für Kugeln bei $\kappa_m = 3$. Damit vereinfacht sich Gl. [1.3-12] zu:

$$\kappa_b = 3 \cdot \frac{x_{v,m}}{1 - x_{v,m}} \quad \text{Gl. [1.3-13]}$$

Dies bedeutet, die Bulk-Suszeptibilität der Mischung hängt in diesem Fall nur noch vom Volumenanteil der magnetischen Partikel, nicht aber von der tatsächlich verwendeten Substanz ab. Trotz der wesentlich höheren Sättigungsmagnetisierung von Eisen gegenüber Magnetit bringt daher die Verwendung von Eisen- anstelle von Magnetiteinschlüssen in Kompositpartikel – bei gleichem Volumenanteil und bei geringen Feldstärken – keine Verbesserung der erzielbaren Mischungs-

magnetisierung. Als Voraussetzung für diese Aussage ist aber zu beachten, dass die magnetischen Partikel keine Remanenz aufweisen bzw. vor Beginn des Versuchs demagnetisiert wurden.

Die Annahme $r \gg d_p$, unter der Gl. [1.3-13] gewonnen wurde, ist nur bis zu einem Volumenanteil der magnetischen Partikel von ca. 10 % ($x_{v,m} = 0,1$) gültig. Unter Berücksichtigung der Ausbildung von Partikelpaaren gibt Laurila [Laurila 1961] für den betrachteten Sonderfall kugelförmiger Teilchen eine Beziehung an, die bis $x_{v,m} = 0,5$ in guter Übereinstimmung mit an Mischungen unter Einschluss von Magnetitpartikeln gemessenen Suszeptibilitäten steht (siehe Abbildung 1.3-3):

$$\kappa_b = 3 \cdot \frac{x_{v,m} + 0,27x_{v,m}^2}{1 - x_{v,m} - 0,27x_{v,m}^2}$$

Gl. [1.3-14]

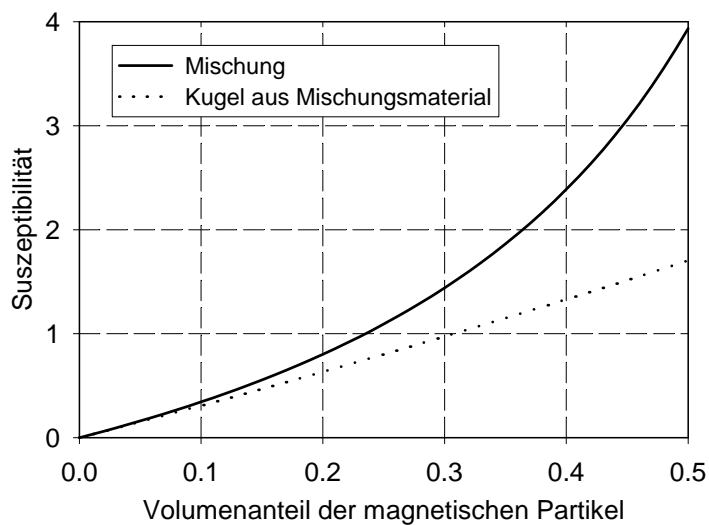


Abbildung 1.3-3: Suszeptibilität einer Mischung aus ferromagnetischen Partikeln ($\kappa_m=3$) und einem unmagnetischen Material in Abhängigkeit vom Volumenanteil der magnetischen Partikel.

2 Theorie der Magnetseparation

Die Theorie der Magnetseparation kombiniert die Physik magnetischer Felder sowie die Hydrodynamik der Umströmung von Zylindern und Kugeln mit verfahrenstechnischen Ansätzen zur Berechnung von Filtern. Bei einer Betrachtung der diesen Teilaufgaben entsprechenden Differentialgleichungen zeigt sich, dass für die Beschreibung der Magnetfelder im Bereich ferromagnetischer Drähte oder Kugeln seit langem exakte Lösungen bekannt sind. Auch die Berechnung von Konzentrations- und Beladungsprofilen in Hochgradienten-Magnetseparatoren stellt, bei Kenntnis der kinetischen Zusammenhänge und Massenbilanzen, im Prinzip kein Problem dar. In Bezug auf eine mathematische Beschreibung der hydrodynamischen Verhältnisse bei der Durchströmung eines Drahtgeflechts existiert jedoch bis heute kein theoretischer Ansatz, der eine geschlossene Lösung erlaubt. Dies gilt naheliegenderweise für ungeordnete Geflechte wie z.B. Stahlwolle, aber auch für geordnete Drahtnetze und sogar Einzeldrähte existieren für den Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung nur Näherungslösungen. Ein Ansatz über Finite-Element-Methoden, der auf den vollständigen Navier-Stokes-Gleichungen basiert, wäre zwar in der Lage zumindest die Umströmung von Einzeldrähten und geordneten Drahtgeflechten zu beschreiben, in Kombination mit der Theorie der Magnetseparation ergäbe sich aber ein Gleichungssystem, dessen numerische Lösung trotz der heutzutage zur Verfügung stehenden leistungsstarken Computer sehr lange Rechenzeiten benötigen würde. Entsprechend sind bisher, u.a. durch den Autor, nur erste Schritte in diese Richtung unternommen worden (siehe Abschnitt 2.1.5.4). Bereits an dieser Stelle lässt sich daher sagen, dass die Komplexität der Vorgänge bei der Hochgradienten-Magnetseparation bisher die Entwicklung einer allgemein gültigen Theorie verhindert hat. Es existieren vielmehr verschiedene theoretische Ansätze, die von unterschiedlichen Annahmen und Vereinfachungen ausgehen und entsprechend in ihren Vorhersagen variieren. Die überwiegende Anzahl der Ansätze beginnt dabei mit einer Betrachtung der Verhältnisse bei der Abscheidung von Partikeln an einem Einzeldraht und benutzt die dabei gewonnenen Kennzahlen innerhalb eines weitgehend empirischen Rechenmodells für den Gesamtseparator. Im Folgenden wird diese Vorgehensweise detailliert erläutert und insbesondere die Gültigkeit der dabei getroffenen Annahmen kritisch betrachtet.

2.1 Definition des Systems und Diskussion der Annahmen

Um ein qualitatives Verständnis der Einflüsse verschiedener Parameter auf den Abscheidevorgang innerhalb eines HGMS zu bekommen, wurden schon früh Rechenmodelle für die Abscheidung sphärischer Teilchen an Einzeldrähten entwickelt. Die erste Beschreibung der Partikelbahnen von Teilchen im Einflussbereich magnetisierter Drähte gelang Watson [Watson 1973], aufbauend auf den Ergebnissen von Zebel [Zebel 1965], für die Partikelabscheidung unter Einfluss eines elektrischen Felds. Das zugrundegelegte System entspricht dabei dem in Abbildung 2.1-1 gezeigten. Die Darstellung zeigt einen zylindrischen, ferromagnetischen Draht mit dem Radius a und der Sättigungsmagnetisierung $M_{S,D}$, der axial entlang der z -Achse eines orthogonalen Koordinatensystems angeordnet ist.

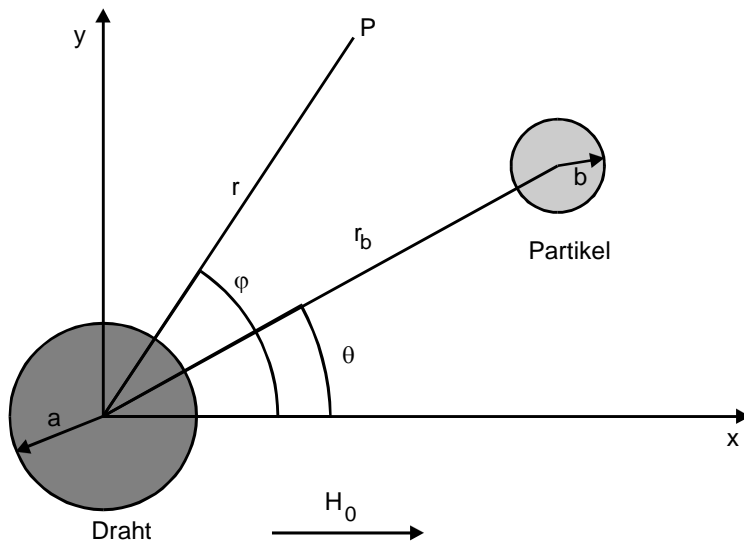


Abbildung 2.1-1: Definition des Koordinatensystems

Das zur Sättigung des Drahts ausreichende homogene Magnetfeld der Feldstärke H_0 weist in x -Richtung. Ein sphärisches, paramagnetisches Partikel mit Radius b befindet sich an einem Punkt Q (r_b, θ) in der Nähe des Drahts. Ausgehend von dieser Systemanordnung lassen sich die von Watson bei der Herleitung seines Einzeldrahtmodells getroffenen Annahmen in folgender Liste zusammenfassen:

- Abscheidung an einem zylindrischen Einzeldraht
- Magnetische Sättigung des Drahts
- Kugelförmige Partikel
- Paramagnetische Partikel
- Die Kräfte greifen im Schwerpunkt des Partikels an
- Partikel einheitlicher Größe
- Partikel einheitlicher Zusammensetzung
- Gültigkeit des Potentialströmungsmodells für die Zylinderumströmung, d.h. reibungsfreie Strömungsbedingungen
- Longitudinale Anströmung, d.h. Strömungsrichtung parallel zur Magnetfeldrichtung

Im Folgenden sollen für jede dieser Annahmen die resultierenden physikalischen Gleichungen angeführt und ihre Gültigkeit für die Magnetseparation kritisch betrachtet werden. Falls in der Theorie der Magnetseparation Lösungen für abweichende Annahmen, wie z.B. magnetisch nicht gesättigte Abscheidendrähte, existieren, werden diese ebenfalls in den entsprechenden Unterkapiteln erwähnt und diskutiert.

2.1.1 Magnetfeld in der Umgebung eines zylindrischen Einzeldrahts

Für das Problem des Magnetfelds in der Umgebung eines unendlich langen Zylinders, der durch ein senkrecht auf der Zylinderachse stehendes Magnetfeld mit der Stärke H_0 aufmagnetisiert wird, liefert Straton bereits 1941 folgende Lösung [Straton 1941]:

$$H = H_0 (e_r \cos \varphi - e_\varphi \sin \varphi) + H_0 \frac{a^2}{r^2} \left(\frac{\mu_D - \mu_f}{\mu_D + \mu_f} \right) (e_r \cos \varphi + e_\varphi \sin \varphi) \quad \text{Gl. [2.1-1]}$$

Hierin sind e_r bzw. e_φ die Einheitsvektoren des Polarkoordinatensystems und μ_D bzw. μ_f die Permeabilitäten des Drahts bzw. des ihn umgebenden Fluids. Ist das äußere Magnetfeld ausreichend für eine magnetische Sättigung des Zylinders bzw. Drahts und besitzt das den Draht umgebende Medium eine Permeabilität nahe eins, wie z.B. Wasser oder Luft, so lässt sich Gl. [2.1-1] wie folgt vereinfachen und in seine Komponenten aufteilen:

$$H_r = \left(H_0 + \frac{M_{S,D} \cdot a^2}{2r^2} \right) \cos \varphi \quad \text{Gl. [2.1-2]}$$

$$H_\varphi = \left(-H_0 + \frac{M_{S,D} \cdot a^2}{2r^2} \right) \sin \varphi \quad \text{Gl. [2.1-3]}$$

Das Magnetfeld kann durch das Einzeichnen von Linien, entlang derer der Betrag der Feldstärke konstant ist, veranschaulicht werden. Mit Hilfe dieser sogenannten Feldlinien wurde in Abbildung 2.1-2 das Magnetfeld in der Umgebung eines ferromagnetischen Zylinders skizziert, das von einem homogenen Hintergrundfeld H_0 induziert wird. Die Feldlinien von H_0 verlaufen parallel zur Abszissen- und senkrecht zur Zylinderachse. In den Bereichen der Pole, die sich bei $x = 1$ und $x = -1$ auf der Zylinderoberfläche befinden, tritt eine Verstärkung des Felds auf, entlang der Ordinatenachse wird das Feld geschwächt. Im dargestellten Fall würden sich somit Ferro- oder Paramagnetika rechts und links des Drahts anlagern.

Fehler! Keine gültige Verknüpfung.

Abbildung 2.1-2: Feldlinien konstanten Betrages eines Magnetfelds, das sich aus dem Streufeld eines in x-Richtung magnetisierten Zylinders und einem in x-Richtung verlaufenden homogenen Feld zusammensetzt.

Die Lösung der Gleichung für die Magnetfeldverteilung in der Umgebung eines Zylinders ist insofern von universeller Bedeutung, als dass sich die Feldverteilung auch für beliebige andere Drahtquerschnitte in größerer Entfernung vom Draht der durch Gl. [2.1-2] und Gl. [2.1-3] beschriebenen Feldverteilung annähert [Stekly 1976].

2.1.2 Magnetisierung des Einzeldrahts

Bei der Beschreibung der Magnetseparation wird in der Regel davon ausgegangen, dass sich die Abscheidendrähte im Zustand der magnetischen Sättigung befinden. Bei der Verwendung von supraleitenden Magnetsystemen oder Elektromagneten mit Flussdichten über einem Tesla ist diese Annahme auch weitestgehend erfüllt. Werden aber schwächere Elektromagnete oder Permanentmagnete verwendet, erreicht die Magnetisierung oftmals nicht ihren Maximalwert. Dies hat zur Folge, dass auch die auf Partikel resultierende Magnetkraft geringer ist als die mittels der Sättigungsmagnetisierung berechnete. Für die wahre Magnetisierung eines Einzeldrahts ist dabei –

neben dem äußeren Magnetfeld und den Materialeigenschaften – insbesondere auch seine Ausrichtung zum Magnetfeld entscheidend.

Der Demagnetisierungsfaktor (siehe Kapitel 1.3.2) eines unendlich langen Zylinders, dessen Längsachse senkrecht zum Magnetfeld steht, beträgt $D_m = 0,5$. Für die Magnetisierung des Drahts gilt damit:

$$M_D = \frac{\kappa_{D,i}}{1 + 0,5 \cdot \kappa_{D,i}} \cdot H_0 \quad \text{Gl. [2.1-4]}$$

mit $\kappa_{D,i}$ gleich der intrinsischen Suszeptibilität des Drahtmaterials bei der Feldstärke H_0 . Im Falle gut magnetisierbarer Drahtmaterialien und geringer Feldstärken ($H_0 \ll M_{S,D}$) gilt für die intrinsische Suszeptibilität $\kappa_{D,i} \gg 1$ und damit in guter Näherung M_D gleich $2H_0$. Die Magnetisierungskurve senkrecht zum Magnetfeld stehender Drähte lässt sich daher durch folgende Fallunterscheidung annähern:

$$M_D = \begin{cases} M_{S,D} , & (H_0 \geq M_{S,D}/2) \\ 2H_0 , & (H_0 < M_{S,D}/2) \end{cases} \quad \text{Gl. [2.1-5]}$$

Abbildung 2.1-3 zeigt ein Beispiel gemessener Magnetisierungskurven für ein Drahtstück aus dem Material DIN 1.4016, einem ferromagnetischen Chromstahl. Neben der Magnetisierungskurve im Falle eines senkrecht zur Drahtachse stehenden Felds ist zusätzlich die Magnetisierungskurve für den Fall aufgetragen, dass das Magnetfeld parallel zur Drahtachse verläuft. Diese Anordnung besitzt für unendlich lange Zylinder einen Demagnetisierungsfaktor von null und für das verwendete Längen- zu Durchmesser Verhältnis von 10 einen von ca. 0,02. Die durchgezogene Magnetisierungskurve entspricht mit ihrem steilen Verlauf daher bereits weitgehend der intrinsischen Magnetisierungskurve des Materials. Für das senkrecht zum Magnetfeld stehende Drahtstück ergibt sich aufgrund der Selbstdemagnetisierung ein wesentlich flacherer Verlauf, der, wie in Gl. [2.1-5] postuliert, für geringe Feldstärken direkt proportional H_0 ist. Die Steigung der Kurve verläuft jedoch steiler als nach Gl. [2.1-5] zu erwarten. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in dem geringen L/D-Verhältnis des verwendeten Drahtstücks sowie in einer nicht ideal senkrechten Ausrichtung zum Magnetfeld.

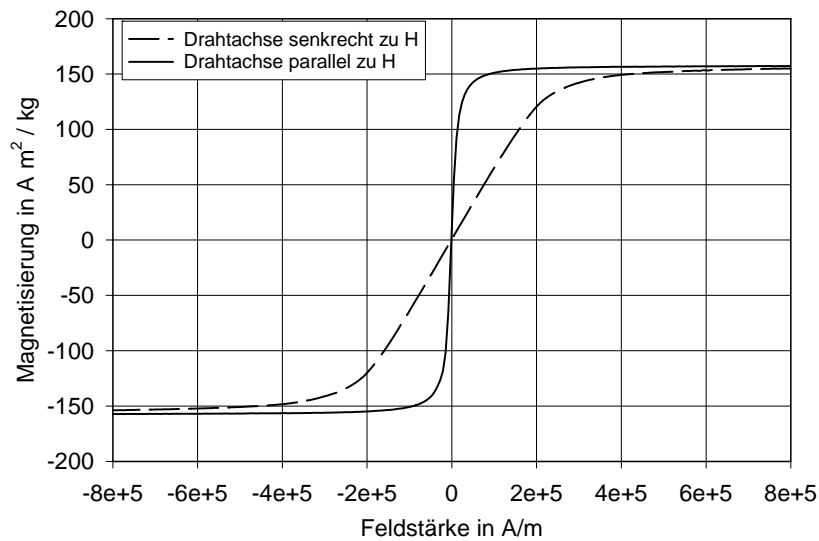


Abbildung 2.1-3: Magnetisierungskurven eines kurzen Stückes ferromagnetischen Drahts (1.4016) bei unterschiedlicher Ausrichtung der Drahtachse zum Magnetfeld.

Gl. [2.1-4] und Gl. [2.1-5] sind nur für weichmagnetische Materialien, d.h. Materialien mit sehr geringer Remanenz und Koerzitivfeldstärke uneingeschränkt gültig. Da hohe Remanenzwerte die Matrixreinigung nach erfolgter Abscheidung erschweren, werden für die Abscheidematrizes in Hochgradienten-Magnetseparatoren in der Regel weichmagnetische Materialien verwendet. Watson führt an, dass es unter gewissen Umständen aber auch vorteilhaft sein kann, hartmagnetische Materialien mit hoher Koerzitivfeldstärke zu nutzen [Watson 1978a]. Diese Materialien durchlaufen bei wechselnder Magnetisierung eine Hysterese, d.h. die Magnetisierung besitzt bei gleicher Feldstärke unterschiedliche Werte, abhängig davon, ob bei ansteigendem oder zurückgehendem äußerem Magnetfeld gemessen wird. Werden die Materialien zuerst einem hohen Magnetfeld ausgesetzt und wird das Magnetfeld anschließend bis auf den Wert H_0 zurückgenommen, so gilt unter der Annahme $\kappa_{D,i} \gg 1$ für die verbleibende Magnetisierung in erster Näherung:

$$M_D = 2 \cdot (H_0 + H_{C,i}) \quad \text{Gl. [2.1-6]}$$

mit $H_{C,i}$ gleich der intrinsischen Koerzitivfeldstärke.

2.1.3 Einfluss der Partikelform und -größe

2.1.3.1 Berücksichtigung eines Formfaktors

Sämtliche dem Autor bekannten Modellansätze zur Beschreibung der Partikelabscheidung an einem magnetisierten Einzeldraht gehen von kugelförmigen Teilchen aus. In der Praxis treten aber oftmals erhebliche Abweichungen von der Kugelform auf. Die unregelmäßige Form erhöht dabei in der Regel den Strömungswiderstand der Teilchen gegenüber einem volumengleichen sphärischen Partikel. Diese Erhöhung des Strömungswiderstands wurde in zahlreichen Arbeiten zur Sedimentationsgeschwindigkeit von Partikeln untersucht. Der Einfluss der Partikelform wird dabei in der überwiegenden Anzahl der Fälle durch einen Formfaktor Ψ_F in den Gleichungen berücksichtigt. Einen ersten Ansatz zur Einführung von Formfaktoren in die Theorie der Magnetseparation unternahm Franz im Rahmen seiner Dissertation zur Magnetseparation magnetithaltiger Schwermetallhydroxide [Franz 1997a].

2.1.3.2 Berücksichtigung der Feldveränderung über das Partikelvolumen

Ist der Radius des Abscheidedrahts a wesentlich größer als der Partikelradius b , so ist die Magnetfeldänderung entlang einer Strecke, die dem Partikeldurchmesser entspricht, gering. Die Annahme der Werte von Feldstärke und Feldstärkegradient im Partikelschwerpunkt für das gesamte Partikelvolumen verursacht daher zumindest für para- und diamagnetische Partikel nur einen geringen Fehler. Erreichen die Partikel jedoch den Größenbereich der Abscheidedrähte, kann die Zulässigkeit dieser Annahme nicht von vorneherein vorausgesetzt werden. Aharoni berechnete daher die Magnetkraft auf sphärische Partikel über eine Integration der auf differentielle Volumenelemente wirkenden Magnetkraft [Aharoni 1976]. Das Ergebnis dieser Berechnungen zeigt, dass die Vereinfachung auch für Verhältnisse $a/b \approx 1$ in guter Näherung zulässig ist und nur einen geringen Fehler verursacht.

2.1.3.3 Einfluss der Partikelgröße

Wie aus der Grundgleichung für die magnetische Kraft (siehe Gl. 1.1-1) ersichtlich, ist diese direkt proportional zum Partikelvolumen, also zu b^3 . Zum anderen ergibt sich bei Annahme der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für den hydrodynamischen Widerstand auf das Partikel nur eine einfache Abhängigkeit vom Partikelradius. Als Folge lässt sich für Partikel des gleichen Typs aber unterschiedlicher Größe erwarten, dass sich große Partikel wesentlich besser abscheiden lassen als kleine Partikel. Für kompakte Partikel mit $b \ll a$ lässt sich dieser Zusammenhang auch experimentell beobachten. Liegt die Partikelgröße aber im Bereich des Drahtdurchmessers kommt ein zweiter Effekt zum Tragen. Die Abnahme der lokalen Felderhöhung und des hierdurch erzeugten Feldgradientens im Bereich der induzierten Drahtmagnetpole erfolgt nahezu vollständig über eine Strecke von nur 1-2 Drahradien. Partikel, deren Durchmesser ebenfalls in diesem Größenbereich liegen, erfahren daher in großen Bereichen ihres Volumens nur eine schwache Magnetkraft. In verschiedenen Arbeiten wurde – ausgehend von der räumlichen Verteilung des Magnetfelds in der Umgebung eines Drahts – das für die Magnetseparation optimale Verhältnis von Draht- zu Partikelradius berechnet. Unter Annahme einer punktförmig angreifenden Magnetkraft im Partikelschwerpunkt finden Oberteuffer et al. [Oberteuffer 1974] ein steiles Maximum bei $a/b = 2,7$. Dieser Wert gilt dabei für direkt am Draht anliegende Partikel. Ist das Partikel weiter vom Draht entfernt, verschiebt sich das Magnetkraftoptimum hin zu größeren Verhältnissen a/b . Unter Berücksichtigung des über das Partikelvolumen veränderlichen Magnetfelds ermittelt Aharoni [Aharoni 1976] ein deutlich flacheres Maximum, dessen Lage aber weitgehend mit dem von Oberteuffer berechneten Wert übereinstimmt.

Systematische experimentelle Untersuchungen des Partikelgrößeneinflusses auf die Abscheideeffizienz finden sich in [Maxwell 1981] und [Shalom 1981]. Die von Maxwell für rein paramagnetische $MnCO_3$ -Partikel im Größenbereich zwischen 1 bis 30 μm Durchmesser bestimmten Abscheidegrade weisen in Abhängigkeit vom Partikelradius flache Maxima auf, die zudem von der angelegten Feldstärke und der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst werden. Übereinstimmend mit der Theorie zeigt sich dabei, dass für hohe Feldstärken bzw. niedrigere Strömungsgeschwindigkeiten, d.h. in Fällen, in denen sich bereits in größerer Entfernung vom Draht die Magnetkraft entscheidend bemerkbar macht, sich das optimale Verhältnis a/b hin zu größeren Werten verschiebt. Eine der Hauptursachen für die beobachteten flachen Maxima besteht darin, dass Maxwell nicht die Abscheidung an einen Einzeldraht sondern an einem kompletten HGMS untersucht. Ein geringer Abscheidegrad der vorderen Drahtreihen wird dabei durch eine verstärkte Abscheidung in tiefer liegenden Separatorzonen teilweise ausgeglichen. Dieser Effekt führt zu einer Abflachung der Maxima, nicht jedoch zu einer Verschiebung. In einem späteren Artikel belegen Maxwell et al. zudem, dass es sich bei der Partikelabscheidung um einen reversiblen Vorgang handelt und dass sich die Partikelgrößenverteilung des Anlagerungsvolumens über die Zeit verändert [Bolsaitis 1982].

2.1.4 Magnetische Eigenschaften der Partikel

Die überwiegende Anzahl der Theorien zur Magnetseparation geht von para- oder diamagnetischen Partikeln aus. In diesem Fall ist die Partikelsuszeptibilität unabhängig vom äußeren Magnetfeld und von der Partikelform. Im Fall von Partikeln mit ferro- oder ferrimagnetischen Anteilen stellen sich die Zusammenhänge, ähnlich wie bei der Magnetisierung der Abscheidendrähte, komplizierter dar. Wenn keine Messung der Magnetisierungskurve der betreffenden Partikel zur Verfügung steht, kann die Magnetisierung sphärischer Partikel wie folgt abgeschätzt werden.

Für Multidomänen-Partikel gilt wiederum eine einfache Fallunterscheidung, die die Partikelmagnetisierung im Bereich der magnetischen Sättigung bzw. im Fall von Feldstärken, die nicht hierzu ausreichen, näherungsweise beschreibt:

$$M_P = \begin{cases} M_{S,P}, & (H_0 \geq M_{S,P}/3) \\ 3H_0, & (H_0 < M_{S,P}/3) \end{cases} \quad \text{Gl. [2.1-7]}$$

Bei Kenntnis des Verlaufs der intrinsischen Suszeptibilität $\kappa_{P,i}(H)$ des Partikelmaterials lässt sich die Fallunterscheidung aus Gl. [2.1-7] durch folgenden Ausdruck für die Magnetisierung sphärischer Partikel ersetzen:

$$M_P = \frac{\kappa_{P,i}}{1 + \frac{1}{3}\kappa_{P,i}} H_0 \quad \text{Gl. [2.1-8]}$$

2.1.5 Umströmungsmodelle für Einzeldrähte

Ausgangspunkt für die Berechnung des Strömungsfelds bei der Drahtumströmung sind die Navier-Stokes-Gleichungen, die bei Vernachlässigung von Volumenkräften für inkompressible, stationäre Strömungen in die Form:

$$\text{grad } v \cdot v = -\frac{1}{\rho_f} \cdot \text{grad } p + \nu_f \cdot \Delta v \quad \text{Gl. [2.1-9]}$$

übergehen. Hierin stellt p den statischen Druck und ρ_f die Dichte des Fluids dar. Der Laplace-Operator Δ ist in diesem Fall durch:

$$\Delta v = \text{grad } \text{div } v - \text{rot } \text{rot } v \quad \text{Gl. [2.1-10]}$$

definiert. Hinzu kommt das Kriterium der Massenerhaltung (Kontinuitätsgleichung):

$$\text{div } v = 0 \quad \text{Gl. [2.1-11]}$$

Aufgrund der konvektiven Trägheitsglieder auf der linken Seite von Gl. [2.1-9] sind die Navier-Stokes-Gleichungen nichtlinear und es sind daher nur für wenige Spezialfälle analytische Lösungen bekannt.

2.1.5.1 Potentialströmungsmodell

Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten werden die Trägheitskräfte des Fluids so groß, dass dessen Zähigkeit gegenüber der Trägheit vernachlässigt werden kann. Unter dieser Annahme gehen die Navier-Stokes-Gleichungen in die Eulerschen Differentialgleichungen über:

$$\text{grad } \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_f} \cdot \text{grad } p \quad \text{Gl. [2.1-12]}$$

Für einen Zylinder mit Radius a , der in einer ebenen Strömung parallel zur z -Achse eines orthogonalen Koordinatensystems liegt (siehe Abbildung 2.1-1) und in unendlicher Entfernung mit der konstanten Geschwindigkeit v_0 in positiver x -Richtung angeströmt wird, ergeben sich durch Lösen dieser Differentialgleichungen die Komponenten der Strömungsgeschwindigkeit am Punkt (r, φ) in Polarkoordinaten [Landau 1959, Franz 1997a]:

$$v_r = v_0 \cdot \cos(\varphi) \cdot \left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right) \quad \text{Gl. [2.1-13]}$$

$$v_\varphi = -v_0 \cdot \sin(\varphi) \cdot \left(1 + \frac{a^2}{r^2}\right) \quad \text{Gl. [2.1-14]}$$

Der mit Hilfe eines Runge-Kutta-Verfahrens hieraus berechnete Stromlinienverlauf einer Potentialströmung ist in Abbildung 2.1-4 dargestellt. Wie sich zeigt, ergibt die Annahme einer Potentialströmung einen zur y -Achse vollkommen symmetrischen Verlauf der Stromlinien, d.h. das Strömungsfeld vor und hinter dem Draht ist spiegelbildlich. Desweiteren ist das Strömungsfeld unabhängig von der Geschwindigkeit v_0 , was sich leicht durch die Bildung der zeitunabhängigen Form der Stromlinien $r(\varphi)$ zeigen lässt.

Durch die Vernachlässigung der viskosen Terme wird die tangential Geschwindigkeit in der Nähe der Drahtoberfläche stark überschätzt. Dieser offensichtliche Widerspruch zur Randbedingung ($v_\varphi(r = a) = 0$) ist dadurch möglich, dass durch Vernachlässigung der Zähigkeit des Fluids die Navier-Stokes-Gleichungen in Differentialgleichungen 1. Ordnung übergehen und somit nicht mehr alle Randbedingungen erfüllt werden können. Für große Reynoldszahlen ($Re_D > 100$) ist die Anwendung dieses Strömungsmodells noch gerechtfertigt, bei kleinen Reynoldszahlen ($Re_D < 5$) dürfen die Reibungskräfte des Fluids jedoch nicht mehr unberücksichtigt bleiben. Schon rasch nach der Vorstellung einer Theorie der Magnetseparation unter Annahme des Potentialströmungsmodells durch Watson [Watson 1973] erfolgte daher eine Modifizierung der Theorie unter Verwendung von Strömungsmodellen, die den Verhältnissen bei kleinen Reynoldszahlen eher gerecht werden.

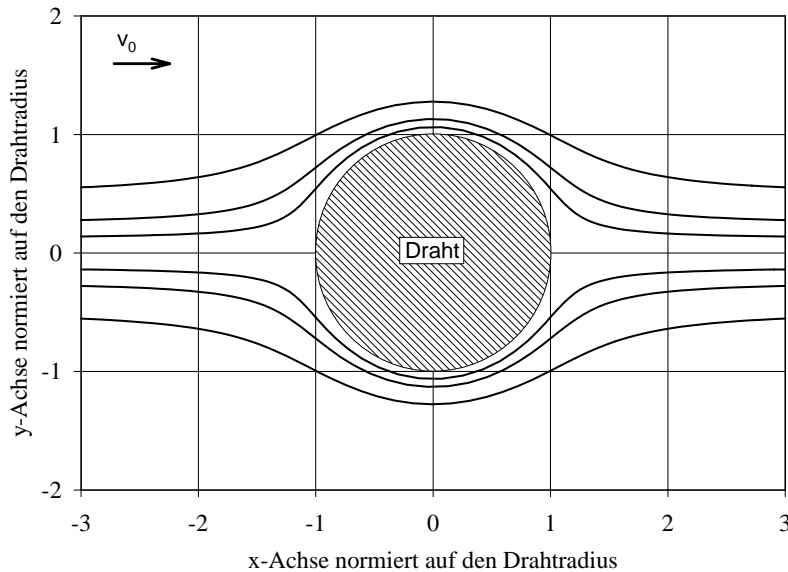


Abbildung 2.1-4: Strömungsfeld einer Potentialströmung

2.1.5.2 Das Modell einer zähen Zylinderumströmung

Bei kleiner werdenden Reynoldszahlen nimmt der Einfluss der Trägheitskräfte gegenüber den Reibungskräften ab. Entsprechend kann eine Beschreibung des Strömungsfelds durch Streichung der Trägheitsglieder in den Navier-Stokes-Gleichungen Gl. [2.1-9] erfolgen:

$$\text{grad } \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = \nu_f \cdot \Delta \mathbf{v} \quad \text{Gl. [2.1-15]}$$

Diese Vorgehensweise wurde von Stokes für die Umströmung einer Kugel erfolgreich durchgeführt und führte zu dem bekannten Ausdruck für deren hydrodynamische Widerstandskraft. Gleichzeitig konnte von ihm jedoch nachgewiesen werden, dass bei vollständiger Streichung der Trägheitsglieder in den Navier-Stokes-Gleichungen keine Lösung für die Zylinderumströmung gefunden werden kann. Dieses als „Stokessches Paradoxon“ bezeichnete Problem wurde von Oseen [Oseen 1927] dadurch umgangen, dass er in den Navier-Stokes-Gleichungen nur die wesentlichen Trägheitsglieder stehen ließ und die übrigen gleich Null setzte. In großer Entfernung vom Zylinder sind die durch diesen hervorgerufenen Störungen des Geschwindigkeitsfelds bereits weitgehend abgeklungen. Der Konvektionsterm $\text{grad } \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$ lässt sich daher durch $\text{grad } \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_0$ ersetzen. In kartesischen Koordinaten ergeben sich unter dieser Vereinfachung die sogenannten Oseenschen Gleichungen:

$$v_0 \frac{\partial v_x}{\partial x} = -\frac{1}{\rho_f} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \nu_f \Delta v_x \quad \text{Gl. [2.1-16]}$$

$$v_0 \frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_f} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} + \nu_f \Delta v_y \quad \text{Gl. [2.1-17]}$$

Die Randbedingungen, denen dieses Gleichungssystem im Falle einer zweidimensionalen Zylinderanströmung genügen muss, sind:

$$v_x = v_y = 0 \quad \text{für } r \rightarrow a \quad (\text{Haftbedingung}) \quad \text{Gl. [2.1-18]}$$

und

$$v_x \rightarrow v_0, \quad v_y \rightarrow 0 \quad \text{für } r \rightarrow \infty \quad (\text{Nach Voraussetzung}) \quad \text{Gl. [2.1-19]}$$

Aufgrund der Inkompressibilität des Fluids folgt über die Kontinuitätsbedingung als weitere Gleichung:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad \text{Gl. [2.1-20]}$$

Näherungslösung von Kotschin, Kibel und Rose

Kotschin, Kibel und Rose zeigten für die Bewegung einer Kugel bzw. eines Zylinders in einem zähen Fluid, dass die verallgemeinerten Stokesschen Gleichungen eine gute Näherung zur Beschreibung des Problems liefern [Kotschin 1955]. Die Anwendung eines von Lamb [Gerber 1983a] vorgeschlagenen Lösungsweges führt zu folgendem, analytischen Ausdruck für die Geschwindigkeitskomponenten in der Umgebung des Zylinders, ausgedrückt in Polarkoordinaten:

$$v_r = \frac{v_0 \cdot \cos(\varphi)}{1 - 2 \cdot \ln\left(\frac{1}{8} \cdot \gamma_{MK} \cdot Re_D\right)} \left[-1 + \frac{a^2}{r^2} + 2 \cdot \ln \frac{r}{a} \right] \quad \text{Gl. [2.1-21]}$$

$$v_\varphi = - \frac{v_0 \cdot \sin(\varphi)}{1 - 2 \cdot \ln\left(\frac{1}{8} \cdot \gamma_{MK} \cdot Re_D\right)} \left[1 - \frac{a^2}{r^2} + 2 \cdot \ln \frac{r}{a} \right] \quad \text{Gl. [2.1-22]}$$

γ_{MK} ist hierin die Mascheronische Konstante, mit dem Wert $\gamma_{MK} = 1,7811$. Der oftmals als „Hydrodynamischer Faktor“ bezeichnete Nenner von Gl. [2.1-21] und Gl. [2.1-22] lässt sich zusätzlich in sehr guter Näherung wie folgt vereinfachen:

$$1 - 2 \cdot \ln\left(\frac{1}{8} \cdot \gamma_{MK} \cdot Re_D\right) \approx 2 \cdot (2 - \ln Re_D) \quad \text{Gl. [2.1-23]}$$

Bei Kotschin, Kibel und Rose werden keine Angaben darüber gemacht, bis zu welcher Drahtreynoldszahl die oben angegebenen Gleichungen gültig sind. Das Einsetzen verschiedener Reynoldszahlen in Gl. [2.1-23] ergibt jedoch, dass bei Überschreiten einer Drahtreynoldszahl von 7,3 der hydrodynamische Faktor negativ wird und sich somit die berechnete Strömungsrichtung umkehren würde. Bereits für Reynoldszahlen über ca. 5 strebt die rechte Seite von Gl. [2.1-23] zunehmend gegen null, so dass die Anwendung der Näherungslösung in diesem Bereich zweifelhaft erscheint. Abbildung 2.1-5 zeigt das sich durch numerisches Lösen der Differentialgleichungen Gl. [2.1-21] und Gl. [2.1-22] ergebende Strömungsbild.

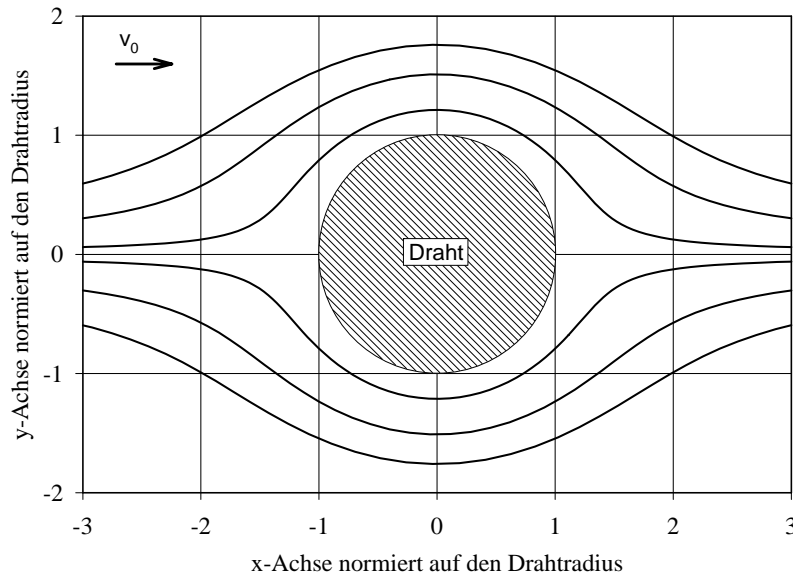


Abbildung 2.1-5: Strömungsfeld einer zähen Zylinderumströmung

Wie zu erkennen, verlaufen die Stromlinien bei nahezu gleichen Ausgangspunkten im Falle der zähen Zylinderumströmung in wesentlich größerer Entfernung vom Draht als unter Annahme einer Potentialströmung, wobei sich aber wiederum eine vollständige Symmetrie zur y-Achse ergibt. Interessant ist, dass sich für die zeitunabhängige Form der Stromlinien $r(\varphi)$ der Hydrodynamische Faktor herauskürzt, d.h. auch das Strömungsfeld der zähen Zylinderumströmung ist von der Reynoldszahl unabhängig. Wie sich in späteren Abschnitten zeigen wird, hat die größere Auslenkung der Stromlinien auch eine größere Auslenkung der abzuschneidenden Partikel und damit eine geringe Beeinflussung der Partikel durch das Magnetfeld des Drahts zur Folge. Entsprechend lässt sich bereits aufgrund der Strömungsbilder postulieren, dass die mit Hilfe der zähen Zylinderumströmung vorgesehnten Abscheideeffizienzen eines HGMS unter denen mit Hilfe eines Potentialströmungsmodells berechneten liegen müssen.

2.1.5.3 Grenzschichtmodell

Durch eine Kombination des Potentialströmungsmodells mit der Annahme einer den Draht umgebenden Grenzschicht, in der die Strömungsgeschwindigkeit bis auf den Wert $v = 0$ an der Drahtoberfläche sinkt, lieferten Clarkson und Kelland ein Zylinderumströmungsmodell, das über einen weiten Drahtreynoldszahlenbereich (ca. $0,1 < Re_D < 40$) eine gute Beschreibung der physikalischen Verhältnisse liefert [Clarkson 1976, 1978]. Das in den entsprechenden Veröffentlichungen beschriebene Rechenprogramm berücksichtigt zudem eine elliptische Drahtform, die geometrische Ausdehnung der Partikel, die Rückwirkung der angelagerten Partikelschicht auf die Zylinderumströmung sowie para- als auch ferromagnetische Partikeleigenschaften. Das von Clarkson und Kelland entwickelte Rechenprogramm stellt damit trotz seines Alters von über zwanzig Jahren die umfassendste Beschreibung der Vorgänge in einem HGMS dar, die dem Autor bekannt ist. In Anbetracht der enormen Variationsbreite der in den Separationsvorgang eingehenden Parameter und Materialeigenschaften ist aber auch dieses Programm trotz seiner Komplexität nicht in der Lage für sämtliche Anwendungsfälle der HGMS brauchbare Abschätzungen der Filtereffizienz zu liefern. Dies gilt insbesondere für den in der Wassertechnologie wichtigen Fall der Abscheidung amorpher Fällungsprodukte, da Effekte wie z.B. eine Kompressibilität der abzuschneidenden Teilchen in dem Modell unberücksichtigt bleiben.

2.1.5.4 Numerische Lösungen der Zylinderumströmung

Neben den bisher vorgestellten analytischen Näherungslösungen der Zylinderumströmung lassen sich die Stromlinien natürlich auch über rein numerische Finite-Element-Methoden (FEM) berechnen. Der Aufwand zum Erstellen der benötigten Gitternetze und zur eigentlichen Berechnung ist dabei aber bereits für sehr einfache Systeme beachtlich. Zudem ist im Falle einer numerischen Lösung des Strömungsfelds eine Berechnung der Partikelbahnen über eine Bilanzierung der hydrodynamischen Kräfte und der Magnetkräfte erschwert. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Strömungslehre der Universität Karlsruhe wurde dennoch die Umströmung eines orthogonal angeströmten Einzeldrahts über FEM berechnet, um durch den Vergleich mit den analytischen Näherungslösungen ein Gefühl für deren Genauigkeit zu erhalten. Bei den Arbeiten mit dem Programmpaket KAPPA [Alsalihi 1995] zeigte sich, dass die Qualität der Lösung entscheidend von der Güte des zugrundegelegten Gitternetzes abhängt [Leroy 1998]. Die Qualität der Lösung wurde dabei durch Vergleich der Rechenergebnisse mit experimentellen Daten [Höhn 1996] überprüft, wobei insbesondere die Lage und Größe der sich auf der strömungsabgewandten Drahtseite ausbildenden Wirbel von Interesse war. Die zu vergleichenden Parameter waren der Winkel Θ , bei dem die Ablösung der Stromlinien vom Zylinderprofil erfolgte, und die Länge L der auf der strömungsabgewandten Seite auftretenden Wirbel (siehe Abbildung 2.1-6).

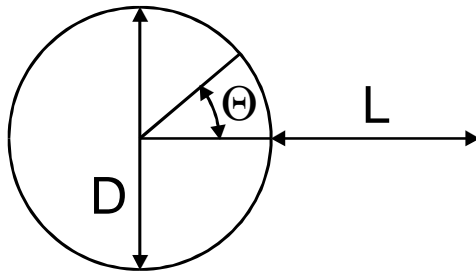


Abbildung 2.1-6: Definition der zur numerischen Berechnung der Zylinderumströmung benutzten Parameter.

Tabelle 2.1-1 enthält die entsprechenden Werte für verschiedene Reynoldszahlen. Zusätzlich werden in der Tabelle die Ergebnisse einer empirischen Beziehung von I. Brauer (noch unveröffentlicht) angegeben:

$$\Theta_{\text{emp}} = 40,4 \cdot (\ln \text{Re}_D - 1,83)^{0,456} \quad 6 < \text{Re}_D < 1000 \quad \text{Gl. [2.1-24]}$$

$$(L/D)_{\text{emp}} = 0,06 \cdot \text{Re}_D - 0,374 \quad 6 < \text{Re}_D < 140 \quad \text{Gl. [2.1-25]}$$

Tabelle 2.1-1: Experimentelle und empirische Angaben der Position der Stromlinienablösung und der Wirbellänge bei einer Zylinderumströmung durch Wasser.

Re_D	10	20	30	40
Θ_{exp}	29°	43°	49°	55°
$(L/D)_{\text{exp}}$	0.25	0.8	1.5	2.1
Θ_{emp}	28.7°	43.3°	49.6°	53.6°
$(L/D)_{\text{emp}}$	0.23	0.83	1.4	2.0

Die mittels des Programmpakets KAPPA von Leroy für $\text{Re}_D = 20$ bestimmten Parameter liegen bei $\Theta = 42,8^\circ$ und $L/D = 0,86$. Das generierte Gitternetz liefert demnach Lösungen, die gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen und erlaubt somit eine bessere Vorhersage des Strömungsfelds als die in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Näherungslösungen. Abbildung 2.1-7 zeigt

das Strömungsfeld für $Re_D = 5$, d.h. für eine Reynoldszahl, bei der noch keine Wirbelbildung zu beobachten ist. Bei einem Vergleich des Strömungsfelds mit dem der Potential- bzw. zähen Zylinderumströmung zeigt sich, dass die zähe Zylinderumströmung eine wesentlich bessere Annäherung der tatsächlichen Gegebenheiten erlaubt. Die zum Vergleich herangezogene Stromlinie mit einem Ausgangsabstand von 0,6 Drahradien von der Staustromlinie (x-Achse) erreicht folgende maximale Auslenkungen:

Potentialströmung	1,3 Drahradien	(siehe Abbildung 2.1-4)
Zähe Zylinderumströmung	1,8 Drahradien	(siehe Abbildung 2.1-5)
FEM-Lösung 0,5 mm \rightarrow	2,0 Drahradien	

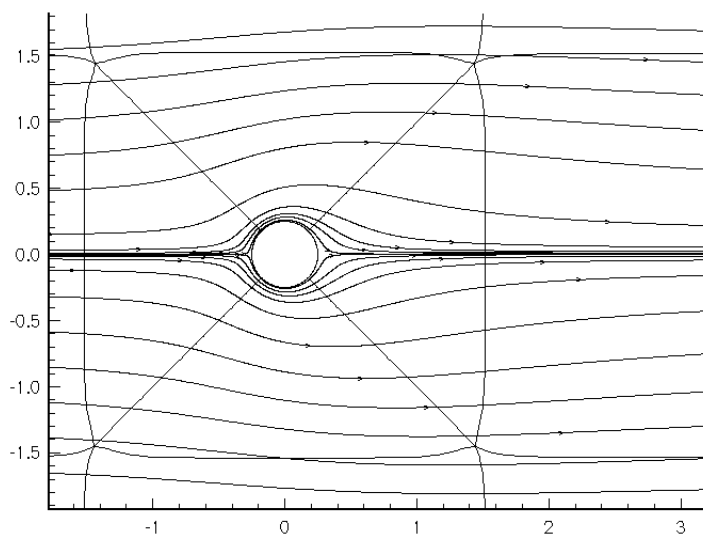


Abbildung 2.1-7: Darstellung des Strömungsfelds um einen Zylinder.
(Einheit der Achsenbeschriftung: mm)

$$Re_D = 5, a = 0.25 \text{ mm}$$

Abbildung 2.1-8 zeigt das numerisch berechnete Strömungsfeld für $Re_D = 20$. Obwohl die über Gl. [2.1-21] und Gl. [2.1-22] definierten Geschwindigkeitsvektoren der zähen Zylinderumströmung für diese Reynoldszahl keinen physikalischen Sinn ergeben, zeigt das in Abbildung 2.1-5 aufgetragene, zeitunabhängige Strömungsfeld einer zähen Zylinderumströmung auf der strömungszugewandten Drahtseite nach wie vor eine befriedigende Beschreibung der mittels FEM berechneten Stromlinien. Um den Ansatz einer zähen Zylinderumströmung in diesem Reynoldszahlenbereich für eine Theorie der Magnetseparation verwenden zu können, muss jedoch der Hydrodynamische Faktor in Gl. [2.1-21] und Gl. [2.1-22] durch eine Konstante ersetzt werden. Ein geeigneter Zahlenwert für diese Konstante lässt sich dabei durch eine Anpassung der berechneten Geschwindigkeiten v_r und v_ϕ an die Ergebnisse der FEM-Rechnung ermitteln.

Im Gegensatz zur strömungszugewandten Drahtseite versagen auf der strömungsabgewandten Drahtseite beide Näherungslösungen der Zylinderumströmung vollständig, da sie keine Wirbelbildung vorhersagen. Dies ist insofern von Bedeutung, als eine Ablagerung magnetischer Partikel auf der strömungsabgewandten Drahtoberfläche denkbar und auch experimentell beobachtet worden ist. Unter Vernachlässigung der Partikelträgheit und unter Annahme einer streng deterministischen Partikelbahn, d.h. die Positionsänderung des Partikels unterliegt keinen statistischen Einflüssen wie z.B. durch die Brownsche Molekularbewegung, zeigt sich, dass Partikel, die nach dem Passieren des anziehenden Bereichs in der Umgebung des strömungszugewandten Magnetpols in den abstoßenden Bereich des Magnetfelds eintreten, mit Sicherheit den Draht passieren. Dies ändert sich erst bei Berücksichtigung der Partikelträgheit bzw. unter Annahme einer statistisch bedingten Unschärfe der Partikelposition durch Brownsche Molekularbewegung und mikroskopische Strömungsturbulenzen [Watson 1997a].

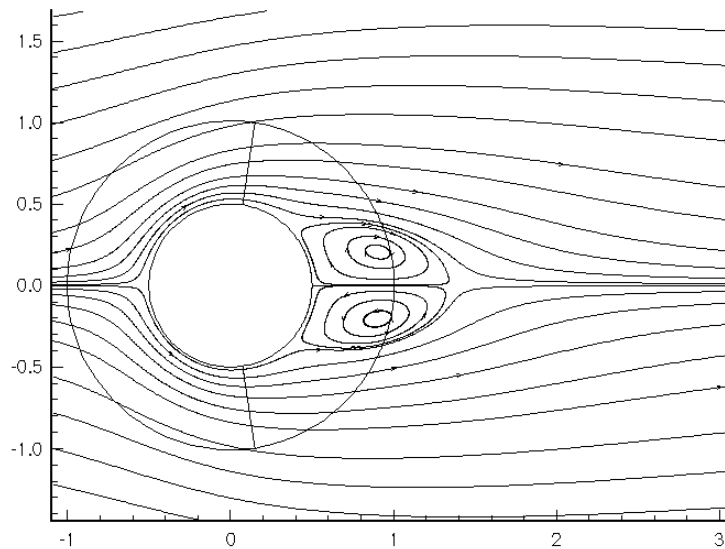


Abbildung 2.1-8: Darstellung des Strömungsfelds um einen Zylinder.

$Re_D = 20$, $a = 0,5$ mm

Hierdurch kann ein Partikel in den Bereich der strömungsabgewandten Wirbel eindringen und sich schließlich auf der strömungsabgewandten Drahtseite anlagern. Watson definierte den Begriff „Vortex magnetic separation“ kurz VMS (vortex = eng. Wirbel) für diesen Abscheidvorgang und postuliert ihm eine der normalen Abscheidung auf der strömungszugewandten Seite überlegene Selektivität bei der Trennung magnetischer und unmagnetischer Partikel [Li 1994, 1995, 1996; Watson 1989, 1997a]. Die Bedingungen für das Auftreten von VMS sind dabei Drahtreynoldszahlen im Bereich von $6 < Re_D < 40$ und ein Verhältnis $v_m/v_0 < 1$. Der praktischen Relevanz des Phänomens der „Vortex magnetic separation“ hält Svoboda entgegen, dass in industriell genutzten HGMS in der Regel aus Gründen der mechanischen Stabilität Abscheidematrizes aus größerem Streckmetall benutzt werden [Svoboda 1995]. Die dabei im Betrieb resultierenden Drahtreynoldszahlen liegen in der Regel über 200, d.h. deutlich oberhalb des Bereichs in dem VMS auftritt.

2.1.6 Anordnung zwischen Strömungsrichtung, Draht und Magnetfeld

Die von Watson in seiner Veröffentlichung aus dem Jahr 1973 getroffene Annahme einer longitudinalen Anordnung bedeutet, dass die Strömungsrichtung parallel zur Magnetfeldrichtung verläuft und dass diese senkrecht auf der Drahtachse steht. Die induzierten Magnetpole des Drahts liegen damit zentral auf der strömungszugewandten bzw. der strömungsabgewandten Drahtseite, wobei es im Falle nicht zu hoher Reynoldszahlen nahezu ausschließlich zur Partikelanlagerung auf der Staustromseite kommt (siehe Abbildung 2.1-9). Neben der longitudinalen Anordnung sind als Grenzfälle des geometrischen Aufbaus in HGMS noch die transversale und die axiale Anordnung zu nennen. Bei der transversalen Anordnung stehen die Strömungsrichtung, das Magnetfeld und die Drahtachse jeweils senkrecht aufeinander. Die Partikelabscheidung erfolgt in diesem Fall in zwei Anlagerungsbereichen, die gegenüber dem Staupunkt an der strömungszugewandten Drahtseite um $\pm 90^\circ$ verdreht sind. Schließlich ist eine Partikelabscheidung auch bei axialer Anordnung möglich, bei der die Strömung parallel zur Drahtachse verläuft. Die Anlagerungen bilden sich hierbei in der Magnetfeldebene entlang des Drahts. Wie sich in den folgenden Abschnitten zeigen wird, verläuft die mathematische Behandlung der Fälle einer longitudinalen bzw. transversalen Anordnung über weite Strecken parallel. Die Theorie der Magnetseparation bei axialer Anordnung unterscheidet sich dagegen von der der anderen Anordnungen und wird in Abschnitt 2.4.3 gesondert behandelt.

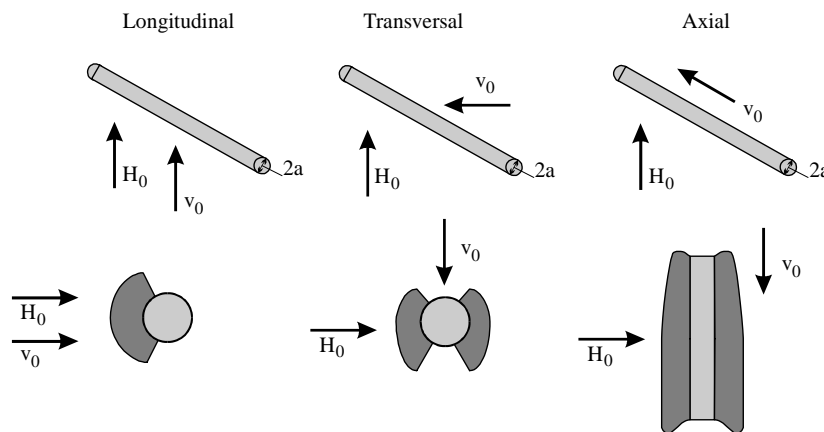


Abbildung 2.1-9: Geometrische Grundkonfigurationen der Anordnung zwischen Draht, Magnetfeld und Strömungsrichtung sowie zugehörige Partikelanlagerungsbereiche.

2.2 Partikelbahnen im Bereich magnetisierter Einzeldrähte

Die Frage, ob ein in den Bereich eines Einzeldrahts eintretendes Partikel abgeschieden wird oder nicht, lässt sich im Prinzip einfach dadurch beantworten, dass man der Bahn des Partikels folgt. Endet die Partikelbahn auf der Drahtoberfläche, so gilt das Partikel als abgeschieden. Führt die Bahn dagegen am Draht vorbei und entfernt sich zunehmend, so war die magnetische Anziehungskraft nicht ausreichend um dieses Partikel zu separieren. Die Partikelbahnen sind dabei komplexe Funktionen der Fluid-, Draht und Partikeleigenschaften, des äußeren Magnetfelds sowie der geometrischen Anordnung. Es ist daher nicht verwunderlich, dass nur für bestimmte Sonderfälle eine analytische Lösung angegeben werden kann und im Allgemeinen nur numerische Lösungen des die Zusammenhänge beschreibenden Systems partieller Differentialgleichungen existieren.

2.2.1 Definition und Grundlagen

Ausgangspunkt zur Bestimmung der Differentialgleichungen der Partikelbahnen ist das bekannte Newtonsche Grundgesetz der Mechanik, nach dem die Summe aller auf ein Partikel wirkenden Kräfte gleich dem Produkt seiner Masse mal seiner Beschleunigung a_p ist:

$$\sum_i F_i = m \cdot a_p \quad \text{Gl. [2.2-1]}$$

Neben den magnetischen und hydrodynamischen Kräften müssten in Gl. [2.2-1] im Allgemeinen auch die Gewichtskraft sowie zusätzliche Kräfte zwischen den Partikeln bzw. zwischen Partikeln und der Abscheidematrix berücksichtigt werden. Unter „zusätzliche Kräfte“ verstehen sich hier z. B. London-Van der Waals-kräfte fluktuierender elektrischer Dipole. Da es sich bei dieser Art von Kräften aber um solche mit sehr kurzer Reichweite handelt, spielen sie bei der Entscheidung, ob eine Partikelbahn auf der Drahtoberfläche endet oder nicht, nur eine sehr untergeordnete Rolle. Mit Ausnahme von Fällen in denen $v_m/v_0 \ll 1$ gilt, können diese Kräfte bei der Berechnung der Partikelbahnen demnach vernachlässigt werden. Auf den letztendlichen Ort der Partikelanlagerung und die Wahrscheinlichkeit der Partikelhaftung können diese Kräfte jedoch einen merklichen Einfluss ausüben [Cummings 1976a,b]. Da es sich bei den hier interessierenden Anwendungen um die Abscheidung feiner Partikel

aus einem wässrigen Medium handelt, ist auch der Einfluss der Gravitationskraft sehr gering und kann vernachlässigt werden¹. Werden die betrachteten Partikel sehr klein ($b < 1 \mu\text{m}$) beginnt die Brownsche Molekularbewegung die Partikelbewegung zu beeinflussen. Aufgrund des resultierenden statistischen Charakters der Partikelbewegung verliert das Konzept klar definierter Partikelbahnen in diesem Fall seinen Sinn und muss durch eine andere Betrachtungsweise ersetzt werden. Die Abscheidung kolloidaler Partikel an einem magnetisierten Einzeldraht wird daher separat in Abschnitt 2.7 behandelt. Zusätzlich beschränkt sich die folgende Diskussion auf den Fall der Verwendung zylindrischer Abscheidendrähte. Eine Diskussion der Partikelbahnen bei der Umströmung magnetisierter Kugeln findet sich u.a. bei [Friedländer 1981a].

Unter den genannten Einschränkungen ergibt sich, dass für die Bahnen magnetischer Partikel mit Radien größer $1\mu\text{m}$ in einem wässrigen Medium in erster Linie die Magnetkraft und die hydrodynamische Widerstandskraft entscheidend sind. Im Folgenden werden daher mit den in Kapitel 2.1 vorgestellten Zusammenhängen allgemeine Ausdrücke für diese Kräfte hergeleitet und anschließend über Gl. [2.2-1] verknüpft.

2.2.2 Magnetkraft

Aus einer Betrachtung der Energieänderung innerhalb des Volumenelements, das durch ein sphärisches Partikel belegt wird, in Folge einer Verschiebung dieses Partikels in einem inhomogenen Magnetfeld leitet Cummings folgenden Ausdruck für die Magnetkraft ab [Cummings 1976b]:

$$F_m = \frac{\mu_f (\mu_p - \mu_f)}{\mu_p + 2\mu_f} \cdot 2\mu_0 \pi b^3 \cdot \nabla (H^2) \quad \text{Gl. [2.2-2]}$$

Im Falle dia- oder paramagnetischer Partikeln und eines wässrigen Mediums als Fluid unterscheiden sich die Permeabilitäten des Partikels und des Fluids nur geringfügig von eins. Unter Zuhilfenahme des Zusammenhangs:

$$\mu = \kappa + 1 \quad \text{Gl. [2.2-3]}$$

lässt sich Gl. [2.2-2] damit für diese Partikel wie folgt vereinfachen:

$$F_m = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot \Delta\kappa \cdot V_p \cdot \nabla (H^2) \quad \text{Gl. [2.2-4]}$$

mit $\Delta\kappa = \kappa_p - \kappa_f$. Allgemein ergibt sich aus Gl. [2.1-1] und Gl. [2.2-2] folgender Ausdruck für die Magnetkraft auf ein Partikel an der Position (r, θ) , gerechnet von der Drahtachse aus:

$$F_m = -8\mu_0 \pi b^3 a^2 H_0^2 \cdot \alpha_{Df} \cdot \frac{\mu_f \gamma_{Pf}}{\gamma_{Pf} + 3} \cdot \left[e_r \left(\frac{\alpha_{Df} a^2}{r^5} + \frac{\cos 2\theta}{r^3} \right) + e_\theta \left(\frac{\sin 2\theta}{r^3} \right) \right] \quad \text{Gl. [2.2-5]}$$

¹ Beispiele für berechnete Partikelbahnen unter Berücksichtigung der Gravitation finden sich u.a. in [Lawson 1977].

mit:

$$\alpha_{Df} = \frac{\mu_D - \mu_f}{\mu_D + \mu_f} \quad \text{Gl. [2.2-6]}$$

und:

$$\gamma_{Pf} = \left(\frac{\mu_P}{\mu_f} \right) - 1 \quad \text{Gl. [2.2-7]}$$

Für hohe magnetische Feldstärken $H_0 > M_{S,D}$ und paramagnetische Partikel strebt α_{Df} gegen $M_{S,D}/2H_0$ sowie der α_{Df} nachfolgende Ausdruck in Gl. [2.2-5] gegen $\Delta\kappa/3$. Damit ergeben sich aus Gl. [2.1-2], Gl. [2.1-3] sowie Gl. [2.2-4] folgende vereinfachte Komponenten der Magnetkraft in Polarkoordinaten:

$$F_{m,r} = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot \Delta\kappa \cdot V_P \cdot \frac{\partial H^2}{\partial r} = - \frac{\mu_0 \cdot \Delta\kappa \cdot V_P \cdot M_{S,D} \cdot a^2}{r^3} \left(\frac{M_{S,D} a^2}{2r^2} + H_0 \cos 2\theta \right) \quad \text{Gl. [2.2-8]}$$

$$F_{m,\theta} = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot \Delta\kappa \cdot V_P \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial H^2}{\partial \theta} = - \frac{\mu_0 \cdot \Delta\kappa \cdot V_P \cdot M_{S,D} \cdot a^2}{r^3} H_0 \sin 2\theta \quad \text{Gl. [2.2-9]}$$

Der Grenzwinkel ab dem die Radialkomponente der Magnetkraft ihr Vorzeichen wechselt, d.h. aus der anziehenden Kraft eine abstoßende Kraft wird, ist gegeben durch:

$$\theta_G = \frac{1}{2} \arccos \left(- \frac{K}{r_a^2} \right) \quad \text{Gl. [2.2-10]}$$

mit:

$$K = \frac{M_{S,D}}{2H_0} \quad \text{Gl. [2.2-11]}$$

Das zur magnetischen Sättigung benötigte Hintergrundfeld beträgt für einen unendlich langen Zylinder der orthogonal zu seiner Längsachse magnetisiert wird in erster Näherung $H_0 = 0.5 M_{S,D}$. Für geringere Feldstärken gilt zudem für weichmagnetische Materialien: $M_D = 2H_0$ (siehe Abschnitt 2.1.2). Damit folgt für die Hilfsgröße K folgende Fallunterscheidung:

$$K = \begin{cases} \frac{M_{S,D}}{2H_0}, & (H_0 \geq M_{S,D}/2) \\ 1, & (H_0 < M_{S,D}/2) \end{cases} \quad \text{Gl. [2.2-12]}$$

Für die im Allgemeinen verwendeten Matrixmaterialien nimmt K folglich maximal den Wert eins an. Im Falle hartmagnetischer Materialien können aber durch eine vorausgegangene Aufmagnetisierung auch höhere Werte für K erzielt werden.

Neben der Abscheidung paramagnetischer Partikel unter Einsatz hoher Feldstärken ist für praktische Anwendungen auch der Fall der Abscheidung stark magnetischer Mikropartikel bei relativ geringen Feldstärken ($B \approx 0,1$ Tesla) interessant. Unter dieser Voraussetzung nehmen die intrinsische Permeabilität des Drahts und des Partikels sehr hohe Werte an und sowohl α_{Df} als auch der α_{Df} nachfolgende Ausdruck in Gl. [2.2-5] streben gegen eins. Damit ergeben sich aus Gl. [2.2-5] folgende vereinfachte Komponenten der Magnetkraft in Polarkoordinaten:

$$F_{m,r} = -\frac{6\mu_0 \cdot V_P \cdot H_0^2 \cdot a^2}{r^3} \left(\frac{a^2}{r^2} + \cos 2\theta \right) \quad \text{Gl. [2.2-13]}$$

$$F_{m,\theta} = -\frac{6\mu_0 \cdot V_P \cdot H_0^2 \cdot a^2}{r^3} \sin 2\theta \quad \text{Gl. [2.2-14]}$$

Aufgrund der Demagnetisierungseffekte sowohl der Abscheidematrix als auch der abzuscheidenden Partikel ist die Magnetkraft in diesem Fall nicht von den beteiligten magnetischen Materialien abhängig. Gl. [2.2-13] und Gl. [2.2-14] lassen sich dabei auch durch Einsetzen der für niedrige Feldstärken gültigen Zusammenhänge $\Delta\kappa \approx 3$ und $M_D \approx 2H_0$ in Gl. [2.2-8] und Gl. [2.2-9] ableiten.

2.2.3 Hydrodynamischer Widerstand

Infolge der einwirkenden Magnetkraft weicht die Bahn des Partikels von den Stromlinien des Fluids ab und das Partikel bewegt sich mit einer gewissen Geschwindigkeit v_{rel} relativ zum Fluid. Entsprechend wirkt auf das Partikel ein hydrodynamischer Widerstand, der jedoch aufgrund der Vielzahl der Einflussgrößen nicht in voller Allgemeinheit berechenbar ist. Für den Bereich sehr kleiner Partikel-Reynoldszahlen ($Re_p < 0,5$) ist das Problem der Kugelumströmung von Stokes analytisch gelöst worden. In Polarkoordinaten ausgedrückt ergeben sich dabei die bekannten Beziehungen für den hydrodynamischen Widerstand:

$$F_{w,r} = -6\pi\eta b \cdot \left(\frac{dr}{dt} - v_r \right) \quad \text{Gl. [2.2-15]}$$

$$F_{w,\theta} = -6\pi\eta b \cdot \left(r \frac{d\theta}{dt} - v_\theta \right) \quad \text{Gl. [2.2-16]}$$

Die Geschwindigkeitskomponenten des Fluids v_r und v_θ sind hierin von dem jeweils angewendeten Drahtumströmungsmodell (siehe Kapitel 2.1.5) abhängig.

Die in Kapitel 1.1 vorgestellte Einführung eines als magnetische Geschwindigkeit bezeichneten Parameters v_m erleichtert die Abschätzung der maximalen Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Fluid. Im allgemeinen Fall einer nicht notwendigerweise zur Drahtsättigung ausreichenden Feldstärke erhält v_m dabei folgende Schreibweise:

$$v_m = \frac{2}{9} \cdot \mu_0 \cdot \Delta\kappa \cdot M_D \cdot H_0 \cdot \frac{b^2}{a \cdot \eta} \quad \text{Gl. [2.2-17]}$$

Für ein Partikel, das sich entlang der Feldrichtung ($\theta = 0$) dem Draht nähert, ergibt sich aus einer einfachen Kräftebilanz zwischen der Magnetkraft und dem hydrodynamischen Widerstand:

$$\left(\frac{dr}{dt} - v_r \right) = - \frac{v_m}{r_a^3} \left(\frac{K}{r_a^2} + 1 \right) \quad \text{Gl. [2.2-18]}$$

Unter der Annahme $K \rightarrow 0$, d.h. $H_0 \gg 0,5 M_{S,D}$, liefert Gl. [2.1-18] für die maximale Relativgeschwindigkeit unmittelbar am Draht $|v_{rel}| = |v_m|$ sowie:

$$\text{Re}_{P,max} = \frac{v_m \cdot 2b}{\nu} \quad \text{Gl. [2.2-19]}$$

Die Gültigkeit der Annahme der Stokesschen Gleichung für den hydrodynamischen Widerstand bei der Partikelumströmung kann anhand von Gl. [2.2-19] abgeschätzt werden, wobei zu bedenken ist, dass die Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Fluid und damit die Partikelreynoldszahl mit zunehmenden Abstand vom Draht rasch absinkt. Auch für maximale Partikelreynoldszahlen bis ca. 5 kann daher davon ausgegangen werden, dass Gl. [2.2-15] und Gl. [2.2-16] im weitaus überwiegenden Bereich der berechneten Partikelbahn eine gute Abschätzung erlauben. Ergibt die Berechnung der maximalen Partikelreynoldszahl noch höhere Werte, ist eine Berechnung des hydrodynamischen Widerstands nach Gl. [2.2-15] jedoch unzulässig und muss durch einen allgemeineren Ansatz ersetzt werden. Für die Widerstandskraft gilt allgemein:

$$F_W = \frac{1}{2} C_w \cdot \rho_f \cdot \pi \cdot b^2 \cdot v_{rel}^2 \quad \text{Gl. [2.2-20]}$$

mit [Schillar 1933; Allen 1990] gilt für eine umströmte Kugel im Re_p -Bereich < 700 :

$$C_w = \frac{24}{\text{Re}_p} \cdot \left(1 + 0,15 \cdot \text{Re}_p^{0,687} \right) \quad \text{Gl. [2.2-21]}$$

Die aus der Kräftebilanz in unmittelbarer Drahtnähe mit Hilfe von Gl. [2.2-20] und Gl. [2.2-21] implizit berechenbare magnetische Geschwindigkeit v_m^* zeigt für Partikelreynoldszahlen größer eins einen deutlich langsameren Anstieg mit zunehmender Partikelgröße als die über Stokes berechneten Werte (siehe Vergleich Abbildung 1.1-2 mit Abbildung 2.2-1). Dennoch ergibt sich auch unter Berücksichtigung einer Partikelumströmung im Übergangsbereich, dass das Verfahren der Hochgradienten-Magnetseparation in der Lage ist stark magnetische Partikel, wie z.B. Magnetit, mit einem Durchmesser von nur $2\mu\text{m}$ bei einer Filtergeschwindigkeit von 1000 m/h noch effektiv abzuscheiden.

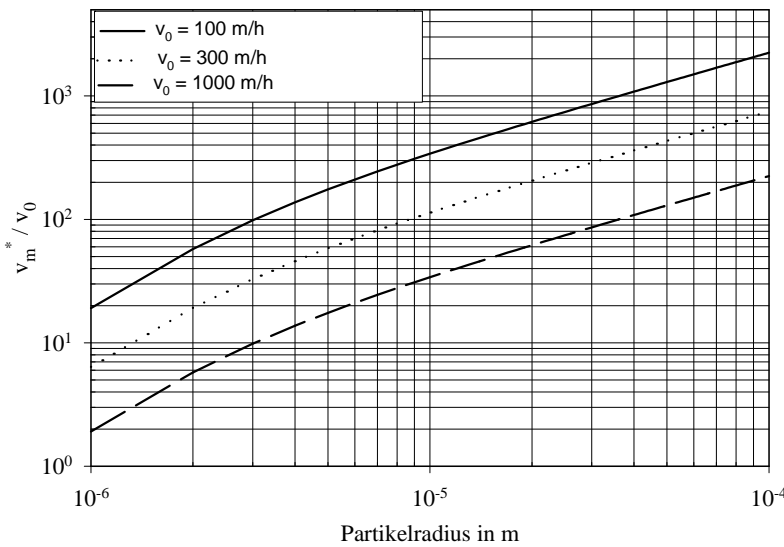


Abbildung 2.2-1: Variation der Kennzahl v_m^*/v_0 über dem Partikelradius für Magnetit bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.

$B_0 = 1$ Tesla, $a = 500 \mu\text{m}$,

$M_{S,D} = 8 \cdot 10^5$ A/m

$\kappa_{\text{Magnetit}}(1\text{T}) = 0,61$

2.2.4 Differentialgleichungen der Partikelbahnen

Unter Zugrundelegung der am Anfang von Kapitel 2.2 diskutierten Einschränkungen erhält Gl. [2.2-1] folgende Form:

$$m_p \cdot a_p = F_W + F_m \quad \text{Gl. [2.2-22]}$$

Aus den Ausführungen der vorhergehenden Unterkapitel sind die Abhängigkeiten der magnetischen Kraft F_m sowie der hydrodynamischen Widerstandskraft F_W von verschiedenen Parametern, wie z.B. dem äußeren Magnetfeld, der relativen Position zum Draht, den Materialeigenschaften u.s.w., bekannt. Da aufgrund der zylindrischen Drahtgeometrie die Beschreibung aller Kräfte in Polarkoordinaten erfolgt, ist es nötig, auch den Beschleunigungsvektor in Polarkoordinaten auszudrücken.

$$a_p = \left(\frac{d^2 r}{dt^2} - r \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right) e_r + \left(r \frac{d^2 \theta}{dt^2} + 2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} \right) e_\theta \quad \text{Gl. [2.2-23]}$$

e_r und e_θ sind Einheitsvektoren in r - und in θ -Richtung. Bei dem betrachteten System liegt das äußere Magnetfeld parallel zur x -Richtung des Koordinatensystems. Der Geschwindigkeitsvektor der Strömung v_0 schließt mit der x -Achse den Winkel α ein, d.h. $\alpha = 0$ steht für eine longitudinale Anordnung und $\alpha = \pi/2$ für eine transversale Anordnung. Mit Einführung einer dimensionslosen Zeit:

$$\tau = v_0 \cdot t / a \quad \text{Gl. [2.2-24]}$$

und $r_a = r/a$ ergibt sich unter Annahme der Stokesschen Widerstandsgleichungen nach Ausformulierung von Gl. [2.2-22] für die Kräftebilanz in radialer Richtung :

$$\Psi_T \cdot \left[\frac{d^2 r_a}{d\tau^2} - r_a \cdot \left(\frac{d^2 \theta}{d\tau^2} \right) \right] + \frac{dr_a}{d\tau} = \frac{\left[v_r - v_m \cdot r_a^{-3} \cdot \left(K \cdot r_a^{-2} + \cos(2 \cdot \theta) \right) \right]}{v_0} \quad \text{Gl. [2.2-25]}$$

und in tangentialer Richtung:

$$\Psi_T \cdot \left[r_a \cdot \left(\frac{d^2 \theta}{d\tau^2} + 2 \cdot \frac{dr_a}{d\tau} \cdot \frac{d\theta}{d\tau} \right) \right] + r_a \cdot \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{\left[v_\theta - v_m \cdot r_a^{-3} \cdot \sin(2 \cdot \theta) \right]}{v_0} \quad \text{Gl. [2.2-26]}$$

Die Variable Ψ_T stellt den Trägheitsparameter dar und wird wie folgt definiert:

$$\Psi_T = \frac{2}{9} \cdot \rho_p \cdot b^2 \cdot \frac{|v_0|}{\eta \cdot a} \quad \text{Gl. [2.2-27]}$$

Durch Ψ_T wird das Verhältnis der auf die Partikel wirkenden Trägheits- zu den auftretenden Widerstandskräften beschrieben. Mit zunehmender Partikelgröße und steigender Anfangsgeschwindigkeit v_0 sowie mit abnehmender Viskosität η nimmt der Trägheitsparameter zu. Hierdurch macht sich der Einfluss der Trägheitskräfte in verstärktem Maße bemerkbar und es kann eine zunehmende Abweichung der Partikelbahnen von den Stromlinien des Fluids erwartet werden. In der Regel nimmt Ψ_T für kleine Partikel jedoch sehr geringe Werte an und die Trägheitsterme auf den linken Seiten von Gl. [2.2-25] und Gl. [2.2-26] können vernachlässigt werden.

Aus der Bilanz der Kräfte in radialer Richtung ergibt sich in diesem Fall:

$$\frac{dr_a}{d\tau} = \frac{v_r}{v_0} - \frac{v_m}{v_0} \left(\frac{K}{r_a^5} + \frac{1}{r_a^3} \cos 2\theta \right) \quad \text{Gl. [2.2-28]}$$

Entsprechend ergibt eine Bilanzierung der Kräfte in θ -Richtung:

$$r_a \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{v_\theta}{v_0} - \frac{v_m}{v_0} \frac{\sin 2\theta}{r_a^3} \quad \text{Gl. [2.2-29]}$$

Schließlich führt die Elimination der dimensionslosen Zeit zu folgender zeitunabhängiger Differentialgleichung für den Verlauf der Partikelbahnen:

$$\frac{1}{r_a} \cdot \frac{dr_a}{d\theta} = \frac{\frac{v_r}{v_0} - \frac{v_m}{v_0} \cdot r_a^{-3} \left(\frac{K}{r_a^2} + \cos(2 \cdot \theta) \right)}{\frac{v_\theta}{v_0} + \frac{v_m}{v_0} \cdot \frac{\sin(2 \cdot \theta)}{r_a}} \quad \text{Gl. [2.2-30]}$$

Durch Einsetzen der in Kapitel 2.1.5 für verschiedene Umströmungsmodelle hergeleiteten Geschwindigkeitskomponenten v_r und v_θ lassen sich mit Hilfe der obigen Gleichung, die

Partikelbahnen numerisch für unterschiedliche Startkoordinaten berechnen. Die allgemeinen Polarkoordinaten r und φ werden dabei durch die Partikelkoordinaten (r_a, θ) ersetzt. Bis auf den Fall der Potentialströmung und der Drahtgitterdurchströmung nach Miyagi (siehe Abschnitt 2.4.6) sind dabei die Geschwindigkeitskomponenten v_r und v_θ von der Drahtreynoldszahl Re_D abhängig. Die Partikelbahnen lassen sich somit in allgemeiner Form durch die Funktion:

$$\frac{1}{r_a} \cdot \frac{dr_a}{d\theta} = f(Re_D, \frac{v_m}{v_0}, K) \quad \text{Gl. [2.2-31]}$$

ausdrücken. Der Verlauf der Partikelbahnen hängt hiernach außer von der Startposition nur von den drei Parametern Re_D , v_m/v_0 und dem K -Wert ab. Wie anhand von Gl. [2.2-30] zu erkennen ist, nimmt der den Parameter K enthaltende Term in zunehmender Entfernung vom Draht mit der fünften Potenz ab und ist daher nur in der unmittelbaren Umgebung des Drahts von Bedeutung.

Ausgehend von der Kräftebilanz Gl. [2.2-22] berechnete Cummings unter zusätzlicher Berücksichtigung der Gewichtskraft die Bahnen paramagnetischer Partikel in der Umgebung eines ferromagnetischen Abscheid drahts [Cummings 1976a,b]. Abbildung 2.2-2 und Abbildung 2.2-3 zeigen Beispiele für die Ergebnisse eines entsprechenden Rechenprogramms des Autors unter Annahme eines Potentialströmungsmodells bzw. einer zähen Zylinderumströmung. Das Rechenprogramm benutzt zur Lösung der Differentialgleichungen ein Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung und ist in der Lage die Partikelbahnen sowohl für longitudinale als auch transversale Anordnung zu bestimmen.

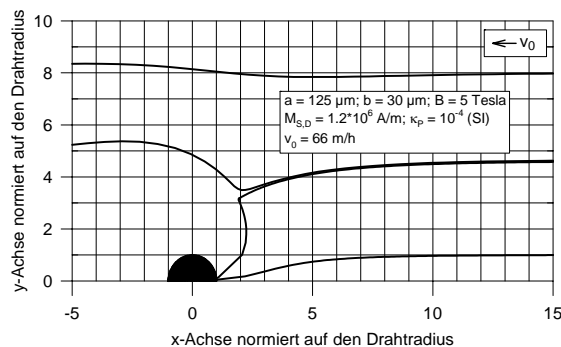


Abbildung 2.2-2: Partikelbahnen paramagnetischer Teilchen unter Annahme einer Potentialströmung.

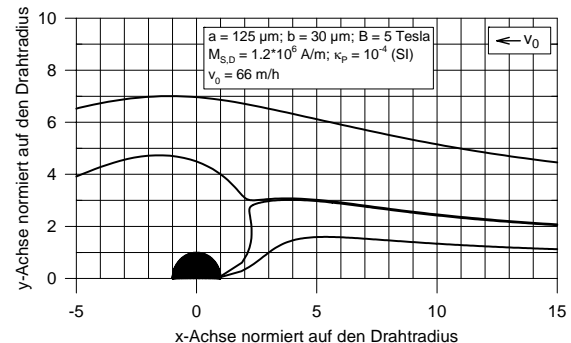


Abbildung 2.2-3: Partikelbahnen paramagnetischer Teilchen unter Annahme einer zähen Zylinderumströmung.

2.3 Partikelbahnen im Bereich eines Drahtgitters

2.3.1 Beschreibung des betrachteten Systems

Es wird eine unendliche Reihe aus ferromagnetischen Drahtzylindern mit Radius a betrachtet. Sämtliche Drähte sind parallel zur z -Achse angeordnet und liegen bei der transversalen Anordnung innerhalb der xz -Ebene (Abbildung 2.3-1) bzw. bei der longitudinalen Anordnung innerhalb der yz -Ebene (Abbildung 2.3-2) eines orthogonalen Koordinatensystems.

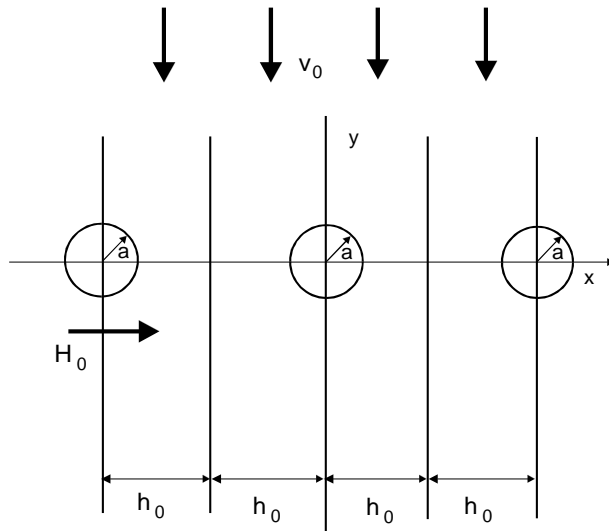


Abbildung 2.3-1: Draufsicht auf eine transversale Anordnung eines ebenen Drahtgitters

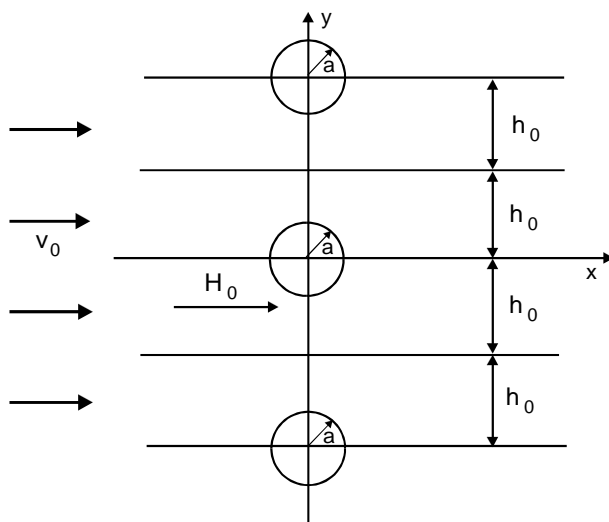


Abbildung 2.3-2: Draufsicht auf eine longitudinale Anordnung eines ebenen Drahtgitters

Der auf den Drahtradius normierte halbe Abstand zwischen den Drahtachsen beträgt $h_a = h_0/a$. In x -Richtung wirkt ein externes homogenes magnetisches Feld der Feldstärke H_0 , welches für eine magnetische Sättigung der Drähte des Gitters ausreicht. Die Drähte werden von einem Fluid der Viskosität η und der Suszeptibilität κ_f mit der Strömungsgeschwindigkeit v_0 angeströmt. Die Strömungsrichtung zeigt je nach Anordnung in Richtung der positiven x -Achse (longitudinale Anordnung), bzw. in Richtung der negativen y -Achse (transversale Anordnung). Die Strömung soll eben und stationär sein. Das Fluid besteht aus einer Suspension paramagnetischer, kugelförmiger Partikeln mit dem Radius b , dem Partikelvolumen V_p , der Suszeptibilität κ_p und der Dichte ρ_p .

2.3.2 Die magnetische Kraft F_m im Drahtgitter

Zur Herleitung der Ausdrücke für die magnetische Kraft im Drahtgitter müssen die möglichen geometrischen Anordnungen zwischen Drahtgitter, Magnetfeld und Strömungsrichtung getrennt voneinander behandelt werden. Zunächst soll auf die transversale Anordnung eingegangen werden.

Transversale Anordnung

Bleibt der Einfluss der benachbarten Drähte untereinander zunächst unberücksichtigt, so lässt sich das magnetische Potential Φ_0 in der Umgebung des Drahts, dessen Achse im Ursprung des Koordinatensystem liegt, durch den Ausdruck:

$$\Phi_0 = a \left(-H_0 x_a + \frac{1}{2} M_{S,D} \frac{x_a}{x_a^2 + y_a^2} \right) \quad \text{Gl. [2.3-1]}$$

beschreiben [Reger 1985]. Durch Superposition der m skalaren magnetischen Potentiale aller Drähte erhält man unter Verwendung von Gl. [2.3-1] das magnetische Potential Φ außerhalb der Drahtzylinder:

$$\Phi = a \left(-H_0 x_a + \frac{1}{2} M_{S,D} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{x_a + 2 \cdot h_a \cdot m}{(x_a + 2 \cdot h_a \cdot m)^2 + y_a^2} \right) \quad \text{Gl. [2.3-2]}$$

Hierbei wurde die Tatsache, dass sich die Magnetisierung eines Drahts durch die Beeinflussung des Magnetfelds in seiner Umgebung aufgrund benachbarter Drähte ebenfalls geringfügig ändert, nicht berücksichtigt. Durch Einführung von $x' = x_a/2h_a$ und $y' = y_a/2h_a$ lässt sich Gl. [2.3-2] leicht umformen zu:

$$\Phi = a \left(-H_0 x_a + \frac{1}{4 \cdot h_a} M_{S,D} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{x' + m}{(x' + m)^2 + (y')^2} \right) \quad \text{Gl. [2.3-3]}$$

Der Summenterm lässt sich dabei durch folgenden Ausdruck ersetzen [Reger 1985]:

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{x' + m}{(x' + m)^2 + (y')^2} = \frac{\pi \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot x')}{\cosh(2 \cdot \pi \cdot y') - \cos(2 \cdot \pi \cdot x')} \quad \text{Gl. [2.3-4]}$$

Demzufolge kann das magnetische Potential Φ durch Gl. [2.3-5] dargestellt werden, wobei gilt $\beta_a = \pi/h_a$.

$$\Phi = a \cdot \left(-H_0 \cdot x_a + \frac{1}{4} M_{S,D} \frac{\beta_a \cdot \sin(\beta_a \cdot x_a)}{\cosh(\beta_a \cdot y_a) - \cos(\beta_a \cdot x_a)} \right) \quad \text{Gl. [2.3-5]}$$

Entsprechend der Definition des magnetischen Potentials ergibt sich für die Komponenten der magnetischen Feldstärke:

$$H_x = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x_a} \quad \text{Gl. [2.3-6]}$$

$$H_y = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial y_a} \quad \text{Gl. [2.3-7]}$$

Damit folgen die Komponenten der Magnetkraft analog zur Einzeldrahttheorie:

$$F_{m,x} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot \kappa \cdot b^3}{3 \cdot a} \cdot \frac{\partial}{\partial x_a} \cdot (H_x^2 + H_y^2) \quad \text{Gl. [2.3-8]}$$

$$F_{m,y} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot \kappa \cdot b^3}{3 \cdot a} \cdot \frac{\partial}{\partial y_a} \cdot (H_x^2 + H_y^2) \quad \text{Gl. [2.3-9]}$$

Die Kombination von Gl. [2.3-5] bis Gl. [2.3-9] liefert schließlich:

$$F_{m,x} = -\frac{4 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot \kappa \cdot b^3 \cdot M_{s,D} \cdot H_0}{3 \cdot a} \cdot \text{fmt}_x \quad \text{Gl. [2.3-10]}$$

$$F_{m,y} = -\frac{4 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot \kappa \cdot b^3 \cdot M_{s,D} \cdot H_0}{3 \cdot a} \cdot \text{fmt}_y \quad \text{Gl. [2.3-11]}$$

Hierbei stehen fmt_x und fmt_y für:

$$\text{fmt}_x = \left\{ \frac{\beta_a^3 \cdot \sin(\beta_a \cdot x_a)}{4 \cdot [\cosh(\beta_a \cdot y_a) - \cos(\beta_a \cdot x_a)]^3} \cdot \left[1 - \cosh(\beta_a \cdot y_a) \cdot \cos(\beta_a \cdot x_a) - \sinh^2(\beta_a \cdot y_a) + \frac{1}{2} \cdot K \cdot \beta_a^2 \right] \right\} \quad \text{Gl. [2.3-12]}$$

$$\text{fmt}_y = \left\{ \frac{\beta_a^3 \cdot \sinh(\beta_a \cdot y_a)}{4 \cdot [\cosh(\beta_a \cdot y_a) - \cos(\beta_a \cdot x_a)]^3} \cdot \left[1 - \cosh(\beta_a \cdot y_a) \cdot \cos(\beta_a \cdot x_a) + \sin^2(\beta_a \cdot x_a) + \frac{1}{2} \cdot K \cdot \beta_a^2 \right] \right\} \quad \text{Gl. [2.3-13]}$$

Longitudinale Anordnung

Eine analoge Vorgehensweise liefert das magnetische Potential Φ für die longitudinale Anordnung durch Superposition der Einzelpotentiale. Unter Verwendung von Gl. [2.3-1] erhält man:

$$\Phi = a \cdot \left(-H_0 \cdot x_a + \frac{1}{2} M_{S,D} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{x_a}{(x_a)^2 + (y_a + 2 \cdot h_a \cdot m)^2} \right) \quad \text{Gl. [2.3-14]}$$

Dies lässt sich wieder leicht umformen zu:

$$\Phi = a \cdot \left(-H_0 \cdot x_a + \frac{1}{4 \cdot h_a} \cdot M_{S,D} \cdot \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{x'}{(x')^2 + (y' + m)^2} \right) \quad \text{Gl. [2.3-15]}$$

Für die unendliche Summe in Gl. [2.3-15] gilt nach [Reger 1985]:

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{x'}{x'^2 + (y' + m)^2} = \frac{\pi \cdot \sinh(2 \cdot \pi \cdot x')}{\cosh(2 \cdot \pi \cdot x') - \cos(2 \cdot \pi \cdot y')} \quad \text{Gl. [2.3-16]}$$

Mit der bereits eingeführten Hilfsgröße $\beta_a = \pi/h_a$ folgt damit für das magnetische Potential Φ :

$$\Phi = a \cdot \left[-H_0 \cdot x_a + \frac{1}{4} \cdot M_{S,D} \cdot \beta_a \cdot \frac{\sinh(\beta_a \cdot x_a)}{\cosh(\beta_a \cdot x_a) - \cos(\beta_a \cdot y_a)} \right] \quad \text{Gl. [2.3-17]}$$

Hierdurch lässt sich analog zur Vorgehensweise bei der transversalen Anordnung die Magnetkraft F_m ableiten. Es gilt:

$$F_{m,x} = - \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot \kappa \cdot M_{S,D} \cdot H_0 \cdot b^3}{3 \cdot a} \cdot fml_x \quad \text{Gl. [2.3-18]}$$

$$F_{m,y} = - \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot \kappa \cdot M_{S,D} \cdot H_0 \cdot b^3}{3 \cdot a} \cdot fml_y \quad \text{Gl. [2.3-19]}$$

mit

$$fml_x = \left\{ \frac{\beta_a^3 \cdot \sin(\beta_a \cdot x_a)}{4 \cdot [\cosh(\beta_a \cdot x_a) - \cos(\beta_a \cdot y_a)]^3} \cdot \left[\cosh(\beta_a \cdot x_a) \cdot \cos(\beta_a \cdot y_a) + \frac{1}{2} \cdot K \cdot \beta_a^2 + \sinh^2(\beta_a \cdot y_a) - 1 \right] \right\} \quad \text{Gl. [2.3-20]}$$

$$fml_y = \left\{ \begin{array}{l} \frac{\beta_a^3 \cdot \sin(\beta_a \cdot y_a)}{4 \cdot [\cosh(\beta_a \cdot x_a) - \cos(\beta_a \cdot y_a)]^3} \cdot \\ \left[\cosh(\beta_a \cdot x_a) \cdot \cos(\beta_a \cdot y_a) + \frac{1}{2} \cdot K \cdot \beta_a^2 + \cosh^2(\beta_a \cdot y_a) - 1 \right] \end{array} \right\} \quad \text{Gl. [2.3-21]}$$

2.3.3 Berechnung der Partikelbahnen

Uchiyama und Hayashi [Uchiyama 1979a] lieferten bereits 1979 eine analytische Näherungslösung für die Partikelbahnen beim Durchströmen magnetisierter Drahtreihen für den Fall einer longitudinalen Anordnung. Da sie bei der Herleitung dieser Näherungslösung jedoch von $K = M_{s,D}/2H_0 = 0$, d.h. sehr starken Magnetfeldern, ausgehen und im Zusammenhang dieser Arbeit insbesondere der Einsatz billiger, jedoch auch schwächerer Permanentmagnete interessiert, ist die analytische Lösung nicht anwendbar. Der folgende Abschnitt beinhaltet daher das Vorgehen für eine numerische Berechnung der Partikelbahnen für longitudinale und transversale Anordnung.

Unter Vernachlässigung der auf die Partikeln wirkenden Trägheitskräfte ergibt sich durch eine Kombination der Gleichungen für die Magnetfeldverteilung mit den Gleichungen für die Durchströmung einer Zylinderreihe nach Miyagi [Miyagi 1958] folgende Beziehung für die zeitliche Änderung der Partikelkoordinaten:

$$\frac{dx_a}{d\tau} = \frac{v_x}{|v_0|} - \frac{v_m}{|v_0|} \cdot fm_x \quad \text{und} \quad \frac{dy_a}{d\tau} = \frac{v_y}{|v_0|} - \frac{v_m}{|v_0|} \cdot fm_y \quad \text{Gl. [2.3-1]}$$

wobei für fm_x bzw. fm_y bei der transversalen Anordnung fmt_x , bzw. fmt_y eingesetzt werden muss und bei der longitudinalen Anordnung fml_x bzw. fml_y . Durch numerisches Lösen von Gl. [2.3-1] für ein v_m/v_0 -Verhältnis von 22,4 und einem auf den Drahtradius bezogenen, halben Abstand der Zylinderachsen von $h_a = 4,6$ ergeben sich die folgenden Abbildungen der Partikelbahnen.

Abbildung 2.3-3 zeigt die Partikelbahnen einer longitudinalen und Abbildung 2.3-4 die einer transversalen Anordnung. Deutlich erkennt man in beiden Grafiken, dass die Partikel mit einem Abstand zur Staustromlinie von h_a völlig unbeeinflusst durch das magnetisierte Drahtgitter hindurch laufen. Hier kompensieren sich die entgegengesetzt wirkenden Magnetkräfte zweier benachbarter Drähte genau. Da dies auch bei einer Erhöhung des v_m/v_0 -Verhältnisses weiterhin gilt, wirkt sich der Abstand zwischen den Zylinderachsen ($2h_a$) limitierend auf den maximal zu erhaltenden Einfangradius aus. Hierdurch kommt zu den Größen, die den Verlauf der Partikelbahnen beeinflussen, der Parameter h_a hinzu. Die Partikelbahnen sind somit eine Funktion der drei Kenngrößen v_m/v_0 , K und h_a . Ähnlich wie bei Annahme einer Potentialströmung ist bei Zugrundelegung eines Strömungsfelds, wie es von Miyagi [Miyagi 1958] beschrieben wurde, der Verlauf der Partikelbahnen unabhängig von der Drahtreynoldszahl.

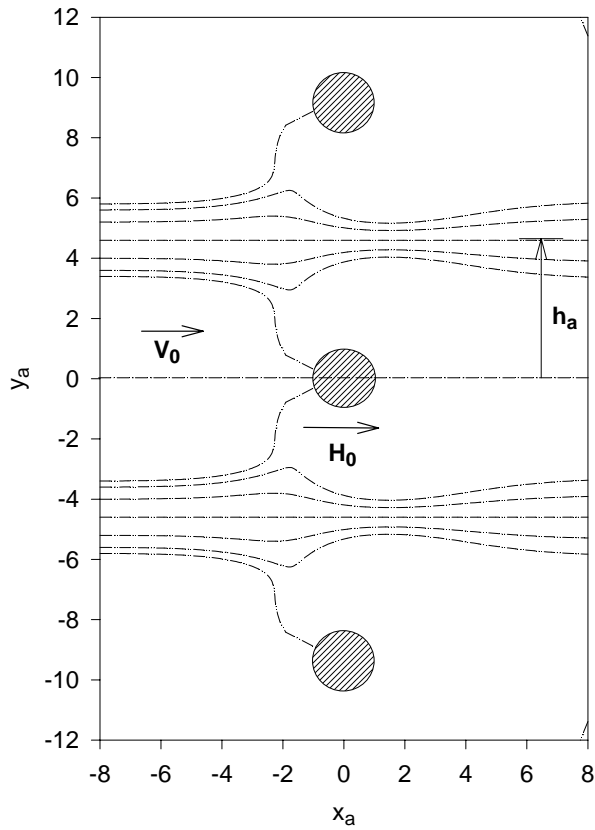


Abbildung 2.3-3: Partikelbahnen in einem Drahtgitter bei longitudinaler Anordnung ($h_a = 4,6$; $v_m/v_0 = 22,4$; $K = 1$)

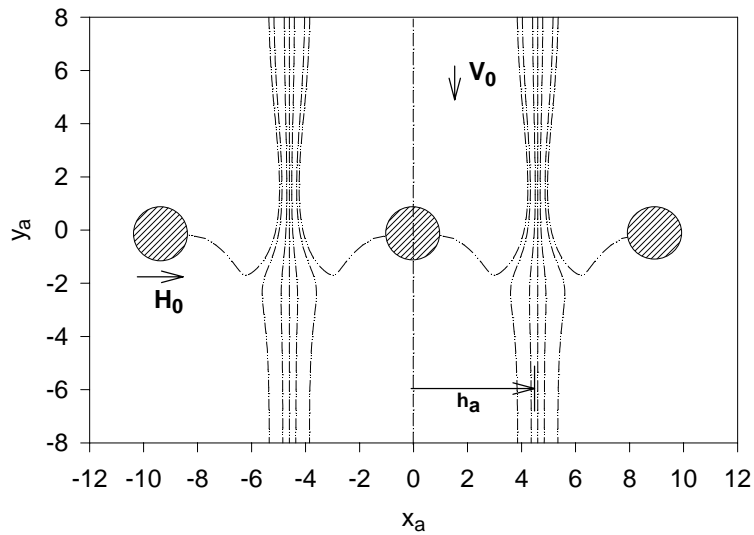


Abbildung 2.3-4: Partikelbahnen in einem Drahtgitter bei transversaler Anordnung ($h_a = 4,6$; $v_m/v_0 = 22,4$; $K = 1$)

2.4 Einfangradien

Bei einer Betrachtung von Partikelbahnen mit unterschiedlichen Startpunkten in großer Entfernung vom Draht fällt auf, dass Partikel, deren Startpunkte nur einen geringen Abstand zur x-Achse aufweisen, abgeschieden werden, während Partikel, die mit großem Abstand zu dieser Linie starten, den Draht weitgehend unbeeinflusst passieren. Der Ursprung des gewählten Koordinatensystems liegt auf der Drahtachse und die x-Achse verläuft parallel zur Richtung der ungestörten Anströmung. Die x-Achse trifft den Draht daher genau in seiner Mitte, d.h. dem Staupunkt und ist damit identisch mit der sogenannten Staustromlinie. Der Abstand einer Partikelbahn von der Staustromlinie in großer Entfernung vom Draht ist demnach ein wichtiger Parameter für die Theorie der Magnetseparation und es existiert ein kritischer Wert für diesen Abstand oberhalb dessen keine Abscheidung mehr erfolgt. Für diesen kritischen Abstand führte Watson bereits 1973 den Begriff „Einfangradius“ R_c des Drahts ein [Watson 1973]. Der Einfangradius beschreibt somit den Abstand zwischen der Staustromlinie und der Grenzpartikelbahn, die gerade noch auf der Partikeloberfläche endet. Alle Partikelbahnen mit einem geringeren Abstand von der Staustromlinie als R_c enden auf der Drahtoberfläche, die anderen passieren den Draht. Abbildung 2.4-1 veranschaulicht diese Definition des Einfangradiuses für den Fall einer transversalen Anordnung zwischen Magnetfeld, Drahtachse und Strömungsrichtung. Der Startpunkt eines Partikels wird dabei durch die kartesischen Koordinaten (x_{ai}, R_{ca}) bzw. durch die Polarkoordinaten (r_{ai}, θ_i) beschrieben. Bis auf die Winkelkoordinate werden dabei in der Regel alle Koordinatenangaben auf den Drahtradius a normiert.

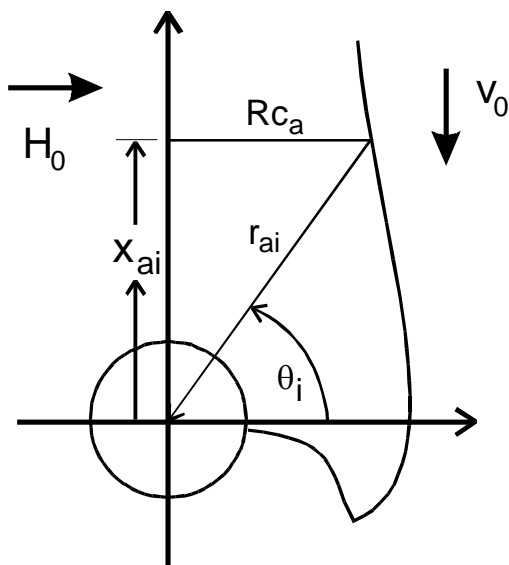


Abbildung 2.4-1: Definition des Einfangradiuses R_{ca} für den Fall einer transversalen Anordnung.

2.4.1 Einfangradien für longitudinale und transversale Anordnung

Die über die Einteilung von Partikelbahnen hinausgehende Bedeutung des Einfangradiuses wird in Abbildung 2.4-2 deutlich. Die Abbildung zeigt die Skizze eines Modellseparators mit rechteckigem Gehäuse und einem in der Mitte des Strömungskanals angeordnetem Abscheidendraht. Das schattierte Rechteck im Bereich der Einstromöffnung ist über den Einfangradius und die Drahtlänge definiert und besitzt die Fläche $2R_{ca} \cdot l_D$. Tritt ein im Fluid suspendiertes Partikel in diesen Bereich ein, so wird seine Bahn entsprechend der Definition des Einfangradiuses auf der Drahtoberfläche enden. Unter der Annahme einer gleichförmigen Anströmung und einer gleichförmigen Verteilung der Partikel ergibt

sich die mittlere Wahrscheinlichkeit einer Partikelabscheidung einfach aus dem Verhältnis der schattierten Fläche zu der Gesamtfläche im Einströmbereich. Der Einfangradius steht demnach in direktem Zusammenhang mit der Abscheideeffizienz. Aufgrund der generellen Aussagekraft von Einfangradien folgt daher eine ausführliche Besprechung von aus der Literatur bekannten bzw. unter Mitarbeit des Autors entwickelten Näherungslösungen für den Einfangradius unter Annahme verschiedener Strömungsmodelle und Systemanordnungen.

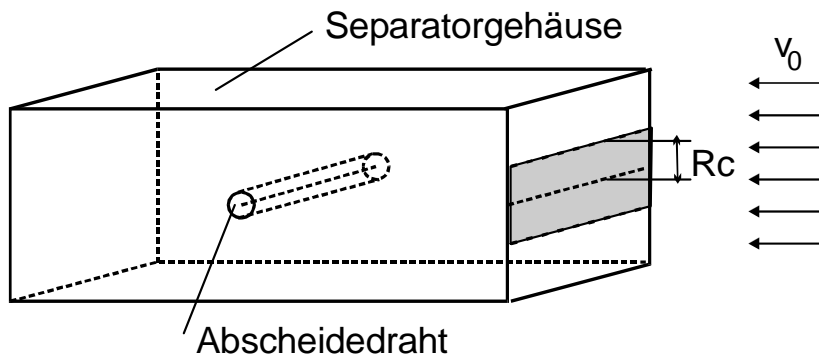


Abbildung 2.4-2: Schematische Darstellung der Rolle des Einfangradius für die Abscheideeffizienz eines Magnetseparators.

- Potentialströmungsmodell

Für den Bereich geringer magnetischer Geschwindigkeiten liefert Cowen sowohl für longitudinale als auch transversale Anordnung folgende Abschätzung für den Einfangradius [Cowen 1976a]:

$$Rc_a = \frac{1}{2} \left(\frac{v_m}{v_0} + K \sqrt{\frac{v_m}{v_0}} \right) \quad \frac{v_m}{v_0} < \sqrt{2} \quad \text{Gl. [2.4-1]}$$

Uchiyama und Hayashi [Uchiyama 1979a] liefern sowohl für hohe als auch niedrige Geschwindigkeits-Verhältnisse v_m/v_0 Näherungslösungen, die sich zudem für longitudinale und transversale Anordnung unterscheiden:

longitudinale Anordnung

$$Rc_a = \frac{3\sqrt{3}}{4} \left(\frac{v_m}{v_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 0,052K \right) \left(\frac{v_m}{v_0} \right)^{-1/3} \quad \frac{v_m}{v_0} > \frac{2}{\sqrt{1-K}}; \frac{v_m}{v_0} > 3 \quad \text{Gl. [2.4-2]}$$

$$Rc_a = \frac{v_m}{2v_0} \cdot \frac{\sqrt{1-K^2} + K(\pi - \arccos(K))}{1 + 0,8K \frac{v_m}{v_0}} \quad \frac{v_m}{v_0} < 0,1 \quad \text{Gl. [2.4-3]}$$

transversale Anordnung

$$Rc_a = 1,3 \left(\frac{v_m}{v_0} \right)^{1/3} - (0,87 - 0,36K) \left(\frac{v_m}{v_0} \right)^{-1/3} \quad \frac{v_m}{v_0} > 3 \quad \text{Gl. [2.4-4]}$$

$$Rc_a = \frac{v_m}{2v_0} \cdot \frac{\sqrt{1-K^2} + K(2\pi - \arccos(K))}{1 + 0,8K \frac{v_m}{v_0}} \quad \frac{v_m}{v_0} < 0,1 \quad \text{Gl. [2.4-5]}$$

Unter der Annahme, dass die kurzreichenden Komponenten der Magnetkraft und damit der den Parameter K enthaltende Term zu vernachlässigen sind, konnten Gerber und Birss für den Fall der Potentialströmung auf analytischem Weg eine Näherungslösung zur Bestimmung des Einfangradius ableiten [Gerber 1983a]. Hierbei erhielten sie sowohl für longitudinale als auch transversale Anordnung folgende Beziehung für den auf den Zylinderradius normierten Einfangradius Rc_a :

$$Rc_a \cong \frac{3}{4} \cdot \sqrt{3} \cdot \left(\frac{v_m}{v_0} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left[1 - \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{v_m}{v_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \right] \quad \text{Gl. [2.4-6]}$$

Aus Gl. [2.4-6] ist zu entnehmen, dass für $v_m/v_0 \gg 1$ der normierte Einfangradius proportional zur Kubikwurzel dieses Geschwindigkeitsverhältnisses ist.

- Zähle Zylinderumströmung

Für das Modell einer zähen Zylinderumströmung existierte neben numerischen Rechenmodellen, bis vor kurzem nur eine implizite Näherungslösung von Uchiyama [Uchiyama 1979a]. Ausgangspunkt sind dabei die von Lamb ermittelten analytischen Näherungslösungen für die Geschwindigkeitskomponenten (siehe Gl. [2.1-21] und Gl. [2.1-22]). Für den Einfangradius in Abhängigkeit der Parameter v_m/v_0 ; K und Re_D ergibt sich dann folgendes Gleichungssystem:

$$Rc_a = \frac{\left[\left(\ln r_{as} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{r_{as}^2} \right) \right) r_{as} \sin \theta_s + \frac{\Re \cdot v_m \sin 2\theta_s}{2v_0 r_{as}^2} + \frac{\Re K v_m C_s}{v_0} \right]}{\left(\ln \left(\sqrt{(Rc_a)^2 + (x_{ai})^2} \right) - 0,5 \right)} \quad \text{Gl. [2.4-7]}$$

Mit:

$$\Re = 2 - \ln Re_D \quad \text{Gl. [2.4-8]}$$

$$C_s = \begin{cases} 0,31 \theta_s r_{as}^{-4} \left(\Re \frac{v_m}{v_0} \right)^{-0,172} & \text{für } \Re \frac{v_m}{v_0} > 10^{-3} \\ \theta_s & \text{für } \Re \frac{v_m}{v_0} < 10^{-3} \end{cases} \quad \text{Gl. [2.4-9]}$$

$$r_{as} = \begin{cases} \sqrt{2} \left(\Re \frac{v_m}{v_0} \right)^{1/4} - \frac{1}{2} + 3 \cdot 2^{-7/2} \left(\Re \frac{v_m}{v_0} \right)^{-1/4} - \frac{K}{16} \left(\Re \frac{v_m}{v_0} \right)^{-1/2} & \text{für } 10 < \Re \frac{v_m}{v_0} < 1000 \\ 1 + \sqrt{\frac{1-K}{2}} \Re \frac{v_m}{v_0} \left[1 - \frac{10}{9} \sqrt{\frac{1-K}{2}} \Re \frac{v_m}{v_0} \right] & \text{für } \Re \frac{v_m}{v_0} < 0,5 \text{ und } 0 \leq K \leq 0,8 \\ 1 + \left(\Re \frac{v_m}{v_0} \right)^2 \left(1 - 8 \left(\Re \frac{v_m}{v_0} \right)^2 \right) & \text{für } \Re \frac{v_m}{v_0} \leq 0,2 \text{ und } K = 1 \end{cases} \quad \text{Gl. [2.4-10]}$$

$$\theta_s = \ar \cos \left[\left(\frac{v_0}{2 \Re v_m} \right) r_{as}^3 \left[\ln r_{as} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{r_{as}^2} \right) \right] \right] \quad \text{Gl. [2.4-11]}$$

Im Falle von Gl. [2.4-7] handelt es sich um einen impliziten Ausdruck, der sich jedoch numerisch über eine einfache Routine zur Nullstellensuche lösen lässt. Ein gewisses Problem ist, dass der Wert des Einfangradius Rc_a neben den genannten Parametern noch zusätzlich von dem Abstand x_{ai} abhängig ist (siehe Abbildung 2.4-1). Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass die Lambsche Lösung der zähen Zylinderumströmung nicht wie gefordert für große Abstände zum Draht parallel zur Anströmungsrichtung verlaufende Stromlinien ergibt, sondern, dass die Stromlinien sich mit zunehmendem Drahtabstand immer mehr der Staustromlinie nähern. Um einen eindeutigen Wert für den Einfangradius zu erhalten, wurde in dieser Arbeit daher für den Fall geordneter Drahtgitter als Abscheidematrix x_{ai} immer gleich dem mit dem Drahradius a normierten Abstand der einzelnen Drahtgitterebenen gesetzt.

2.4.2 Verbesserte Näherungslösung für Einfangradien im Falle einer zähen Zylinderumströmung und Vergleich der Voraussagen

Wie aus Gl. [2.4-10] ersichtlich, besitzt die Näherungslösung von Uchiyama zahlreiche Einschränkungen bezüglich der zulässigen Kombinationen an v_m/v_0 , K und Re_D . Zudem zeigte sich in Vergleichsrechnungen, dass die für größere v_m/v_0 -Werte ermittelten Einfangradien deutliche Abweichungen von der exakten numerischen Lösung aufweisen. Aus diesen Gründen wurde am Forschungszentrum Karlsruhe im Rahmen der Dissertation von Franz eine verbesserte implizite Näherungslösung für die bei zäher Zylinderumströmung resultierenden Einfangradien entwickelt. Die resultierenden Endgleichungen sind im Folgenden zusammengefasst, eine ausführliche Herleitung findet sich in [Franz 1997a]:

$$2 \cdot Rc_a \cdot \ln \left(\sqrt{x_{ai}^2 + Rc_a^2} \right) - Rc_a + \frac{Rc_a}{x_{ai}^2 + Rc_a^2} - \Re \cdot \left| \frac{v_m}{v_0} \right| \cdot \frac{2 \cdot x_{ai} \cdot Rc_a}{\left(x_{ai}^2 + Rc_a^2 \right)^2} \quad \text{Gl. [2.4-12]}$$

$$= \left(3 \cdot r_{as} \cdot \ln r_{as} - \frac{1}{2} \cdot r_{as} + \frac{1}{2 \cdot r_{as}} \right) \cdot \sin \theta_s$$

mit:

$$2 \cdot r_{as}^6 \cdot (\ln r_{as})^2 + r_{as}^6 \cdot \ln r_{as} - r_{as}^4 \cdot \ln r_{as} - 2 \cdot \Re^2 \left(\frac{v_m}{v_0} \right)^2 = 0 \quad \text{Gl. [2.4-13]}$$

$$\cos \theta_s = - \left| \frac{v_0}{v_m} \right| \frac{1}{4 \cdot \Re} \cdot r_{as}^3 \left[2 \cdot \ln r_{as} + 1 - \frac{1}{r_{as}^2} \right] \quad \text{Gl. [2.4-14]}$$

Zum Abschluss dieser Übersicht über analytische Näherungslösungen für die Berechnung von Einfangradien liefert Abbildung 2.4-3 einen Vergleich der eigenen Lösung für eine zähe Zylinderumströmung mit dem häufig benutzten Ansatz von Gerber u. Birss für eine Potentialströmung.

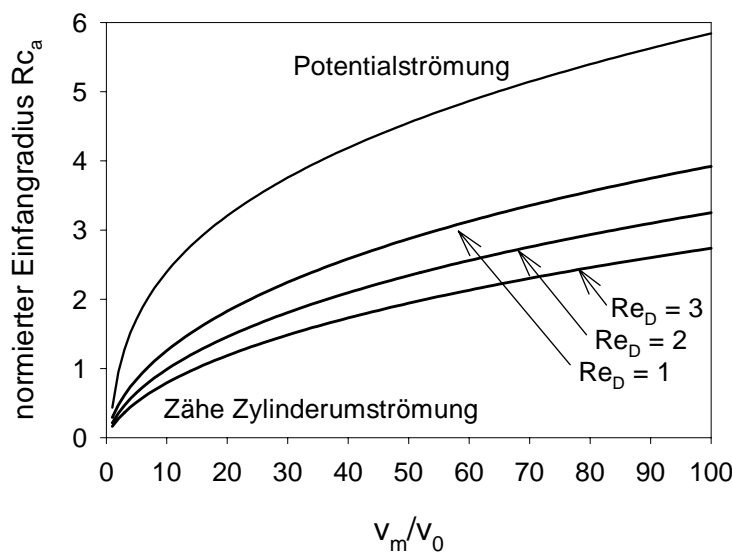


Abbildung 2.4-3: Vergleich der näherungsweise berechneten Einfangradien für Potentialströmung und zähe Zylinderumströmung ($x_{ai} = 12$).

Wie zu erkennen, sind die Einfangradien, die das Potentialströmungsmodell liefert, generell größer als die bei schleichender Zylinderumströmung berechneten. Ursache hierfür ist die größere Annäherung der Stromlinien der Potentialströmung an den Zylinder bzw. Draht. Entsprechend werden auch die in der Strömung befindlichen Partikel enger am Draht vorbeigeführt und hierdurch stärker von den Magnetkräften beeinflusst. Die in Abbildung 2.4-3 aufgetragenen Ergebnisse verdeutlichen zudem den starken Einfluss der Drahtreynoldszahl auf den Einfangradius im Falle des Modells der Zylinderumströmung. Hierbei ergibt sich das bereits in Abschnitt 2.1.5.4 angesprochene Problem, dass die klassische Lösung der zähen Zylinderumströmung sowie die daraus abgeleiteten Näherungsformeln für den Einfangradius spätestens ab Drahtreynoldszahlen $Re_D > 7,4$, d.h. $\Re \leq 0$, keinen physikalischen Sinn ergeben. Mit der Annäherung an $Re_D = 7,4$ wird der nach Gl. [2.4-7] bzw. Gl. [2.4-12] berechnete Einfangradius unabhängig vom v_m/v_0 -Verhältnis zu null. Dieses Ergebnis steht im klaren Widerspruch zu der experimentellen Beobachtung, dass auch für Drahtreynoldszahlen wesentlich größer als $Re_D = 7,4$ für ausreichende v_m/v_0 -Verhältnisse eine gute Partikelabscheidung stattfindet. Aufgrund dieser Unzulänglichkeiten des Modells der zähen Zylinderumströmung für höhere Reynoldszahlen generell zum Potentialströmungsmodell zu wechseln ist jedoch ebenso unbefriedigend. Wie in Abschnitt 2.1.5.4 dargestellt, stimmt das Strömungsfeld einer zähen Zylinderumströmung im entscheidenden Bereich selbst für Reynoldszahlen von ca. 20 wesentlich besser mit der physikalischen Realität überein als das Strömungsfeld des Potentialströmungsmodells. Zudem sind auch in diesem Reynoldszahlenbereich die vorhergesagten Einfangradien des Potentialströmungsmodells wesentlich zu hoch. Ein möglicher Ausweg aus diesem Dilemma könnte

darin bestehen, den in Gl. [2.4-7] bzw. Gl. [2.4-12] auftretenden Faktor \Re durch eine Konstante zu ersetzen. Der Wert $2\Re$ entspricht dabei dem in Abschnitt 2.1.5.2 vorgestellten Hydrodynamischen Faktor der zähen Zylinderumströmung. Ein entsprechender Ansatz ist rein empirisch und lässt sich nicht physikalisch begründen. Das berechnete Strömungsfeld bleibt unbeeinflusst, die Vereinfachung führt aber dazu, dass sich auch für hohe Reynoldszahlen physikalisch sinnvolle Geschwindigkeitsvektoren und Einfangradien ergeben. In den in Kapitel 3 gerechneten Beispielen wurde generell ein konstanter Hydrodynamischer Faktor von zwei ($\Re = 1$), entsprechend einer formalen Drahtreynoldszahl von $Re_D = 2,7$, benutzt. Diese Wahl ist sicherlich nicht optimal, führt aber bereits zu theoretischen Einfangradien, die wesentlich besser mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen, als die aus dem Potentialströmungsmodell berechneten. In späteren Arbeiten sollte der konstante Hydrodynamische Faktor durch eine von der Drahtreynoldszahl abhängige Funktion ersetzt werden, die auch für hohe Reynoldszahlen positive Werte annimmt. Eine derartige empirische Funktion könnte dabei durch den Vergleich der Ergebnisse numerischer Finite-Element-Berechnung mit den Ergebnissen des modifizierten Modells der zähen Zylinderumströmung gewonnen werden.

2.4.3 Axiale Anordnung

Die Berechnung der Bahn paramagnetischer Partikel ist für den Fall einer axialen Anordnung zwischen Draht und Strömungsrichtung relativ einfach, da in diesem Fall keine Magnetkräfte in Strömungsrichtung wirken [Birss 1976; Uchiyama 1976, 1977a,b; Rezlescu 1995]. Abbildung 2.4-4 veranschaulicht die zur mathematischen Formulierung verwendeten Größen in einem zylindrischen Koordinatensystem. Die Partikelbahn lässt sich in eine Bewegung in z-Richtung und eine in die xy-Ebene projizierte Bahn unterteilen.

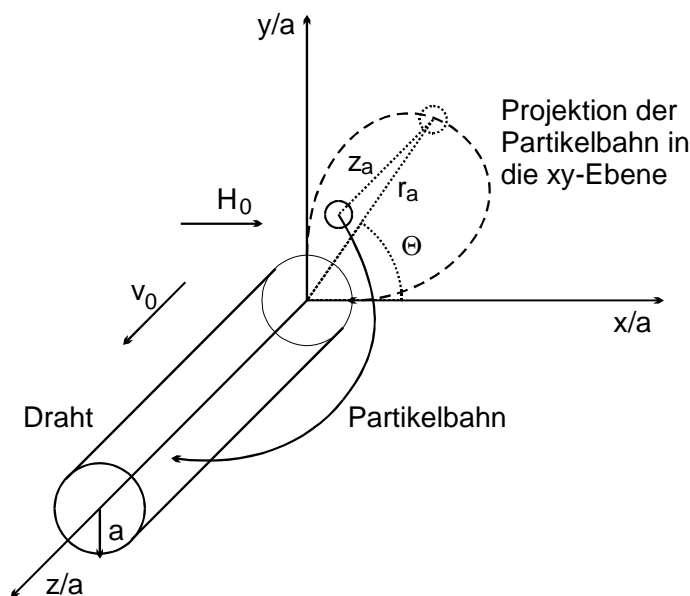


Abbildung 2.4-4: Definition des Koordinatensystems für axiale Anordnung.

Die differentielle Beschreibung der Partikelbahnen lautet unter Annahme viskositätsfreier Strömungsbedingungen:

$$\frac{dr_a}{dt} = - \frac{v_m}{a} \left(\frac{K}{r_a^5} + \frac{\cos 2\theta}{r_a^3} \right) \quad \text{Gl. [2.4-15]}$$

$$r_a \frac{d\theta}{dt} = - \frac{v_m \sin 2\theta}{a r_a^3} \quad \text{Gl. [2.4-16]}$$

$$\frac{dz_a}{dt} = \frac{v_0}{a} \quad \text{Gl. [2.4-17]}$$

Die Annahme viskositätsfreier Strömungsbedingungen ist im Falle einer axialen Anordnung gleichbedeutend mit der Annahme, dass die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in z-Richtung über den gesamten Filterquerschnitt konstant ist. Diese Annahme trifft in der Nähe der Drähte jedoch mit Sicherheit nicht zu, da direkt an der Drahtoberfläche die Haftbedingung $v = 0$ erfüllt sein muss. Ein besseres Modell der Strömungsbedingungen liefert die Annahme einer laminaren Umströmung der Drähte. Birss et al. lösten die Bewegungsgleichungen der Partikel auch für diesen Fall [Birss 1978a,b], wobei sich aber zeigte, dass die Unterschiede in den Partikelbahnen nur minimal sind und den erheblichen zusätzlichen Rechenaufwand nicht rechtfertigen.

Nach Elimination der Zeit aus den Gl. [2.4-15] bis Gl. [2.4-17] lassen sich die resultierenden Differentialgleichungen im Gegensatz zu den entsprechenden Gleichungen der transversalen oder longitudinalen Anordnung analytisch lösen. Als Lösung ergeben sich:

$$r_a = \left(-K \cos 2\theta + C |\sin 2\theta| \right)^{1/2} \quad \text{Gl. [2.4-18]}$$

$$z_a = \frac{v_0}{v_m} \left[\frac{K^2}{2} \ln \left(\frac{\tan \theta_i}{\tan \theta} \right) - K (r_{a,i}^2 - r_a^2) - \frac{K^2 + C^2}{2} (\cos 2\theta_i - \cos 2\theta) \right] \quad \text{Gl. [2.4-19]}$$

Die Integrationskonstante C ergibt sich dabei aus den Eintrittskordinaten $(r_{a,i}; \theta_i)$ des Partikels in den Einflussbereich des Drahts. Für die Charakterisierung eines axialen HGMS-Filters ist die Drahtlänge, die zur Abscheidung eines eintretenden Partikels benötigt wird, von besonderem Interesse. Die normierte Abscheidendrahnelänge $z_{a,e}$ lässt sich aus Gl. [2.4-19] durch Einsetzen der Endkoordinaten $(r_a = 1, \theta = \theta_e)$ der Partikelbahn berechnen, wobei für θ_e folgende Beziehung gilt:

$$\theta_e = \frac{1}{2} \arccos \left(\frac{-K + C \sqrt{K^2 + C^2 - 1}}{K^2 + C^2} \right) \quad \text{Gl. [2.4-20]}$$

Die erste experimentelle Beobachtung von Partikelbahnen im Falle einer axialen Anordnung erfolgte durch Paul et al. [Paul 1979] für rote Blutzellen, wobei die gemessenen Werte sich gut mit den theoretischen Ansätzen beschreiben ließen.

2.4.4 Ungeordnete Abscheidematrizes

Wie anhand des Umfangs der vorangegangenen Abschnitte deutlich wurde, geht die große Mehrheit der theoretischen Arbeiten zur Berechnung der Partikeleinfangradien an magnetisierten Einzeldrähten von einer der streng definierten Anordnungen – longitudinal, transversal, axial – aus. Demgegenüber steht aber die Tatsache, dass in praktischen Anwendungen oftmals einfach ungeordnete Stahlwolle oder z. B. sogenannte Streckmetallgitter als Abscheidematrix eingesetzt werden. Hierbei treten beliebige Winkel zwischen den Drähten einerseits und der Strömungsrichtung und dem Magnetfeld andererseits auf. Insbesondere ist zu erwähnen, dass Drähte, deren Längsachse parallel zum Magnetfeld liegen, nicht zur Abscheidung beitragen, da sie seitlich keine magnetischen Pole ausbilden. Zu den wenigen Autoren, die sich mit dem Einfluss einer beliebigen Drahtorientierung auf den Einfangradius und damit auf den Abscheidegrad beschäftigen, zählen Birss et al. [Birss 1980a] und Sheerer et al. [Sheerer 1981]. Birss veranschaulicht, dass selbst im Falle einer magnetischen Sättigung des Drahts sich die Richtung des Magnetfelds innerhalb des Drahts im Allgemeinen von der Magnetfeldrichtung außerhalb des Drahts unterscheidet (siehe Abbildung 2.4-5).

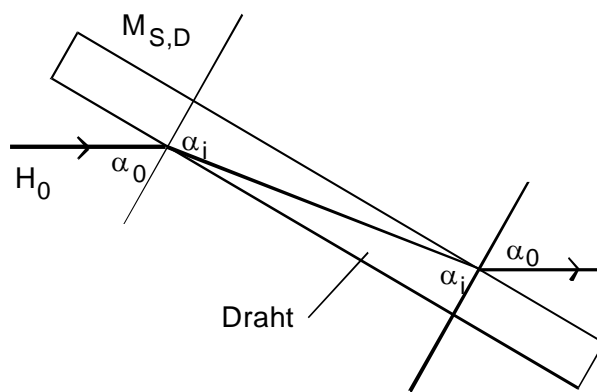


Abbildung 2.4-5: Änderung der Magnetfeldrichtung innerhalb eines ferromagnetischen Drahts.

Aufgrund der hohen Suszeptibilität des ferromagnetischen Drahtmaterials verlaufen die Feldlinien bevorzugt innerhalb des Drahts, wodurch die Feldrichtung zur Drahtachse hin gebrochen wird. Für die Feldrichtung innerhalb des Drahts ergibt sich dabei folgende implizite Gleichung:

$$\tan \alpha_i = \frac{H_0 \sin \alpha_0}{H_0 \cos \alpha_0 - \frac{1}{2} M_{S,D} \cos \alpha_i} \quad \text{Gl. [2.4-21]}$$

Führt das äußere Magnetfeld nicht bis zu einer magnetischen Sättigung des Drahtmaterials, so nimmt der Unterschied der Suszeptibilitäten zwischen Drahtinnerem und Drahtäußerem noch zu und die Auslenkung des Felds Richtung Drahtachse steigt. Je mehr die Feldlinien aber innerhalb des Drahts verlaufen, umso weniger ausgeprägt ist die Polbildung im Bereich der Drahtoberfläche und dementsprechend die resultierende Magnetkraft. Im Falle eines parallelen Verlaufs der Strömungsrichtung und des äußeren Magnetfelds H_0 ergibt sich für Winkel α_0 ungleich 90° aus einer Betrachtung der Auswirkungen der Magnetfeldablenkung, dass die Parameter v_m/v_0 und K der Korrelationen für Einfangradien bei longitudinaler Anordnung durch folgende Verallgemeinerung ersetzt werden müssen [Sheerer 1981]:

$$\frac{v_m'}{v_0} = \frac{v_m}{v_0} \cos \alpha_i \quad \text{Gl. [2.4-22]}$$

$$K' = K \frac{\cos \alpha_i}{\cos \alpha_0} \quad \text{Gl. [2.4-23]}$$

Ist die Matrix zudem noch ungeordnet ergibt sich unter der Annahme einer isotropen Drahtverteilung durch statistische Berechnungen ein mittlerer Einfangradius. Die hierfür benötigte Integration über alle Winkel zwischen 0 und $\pi/2$ ist aber im Allgemeinen nur numerisch durchführbar.

2.4.5 Experimentelle Beobachtung von Einfangradien

Parallel zu den theoretischen Arbeiten stellten Cowen et al. [Cowen 1975; 1976a,b; 1977] Methoden zur experimentellen Beobachtung des Strömungsfelds sowie der Partikelanlagerung an einem magnetisierten Einzeldraht vor. Die Beobachtung erfolgte fotografisch oder mittels eines Hitzdraht-Anemometers. Als Versuchspartikel benutzten sie MnO_2 -Partikel mit Durchmessern zwischen 1-100 μm . Die erste dynamische Beobachtung der Partikelanlagerung gelang Friedlaender et al. [Friedländer 1978a] mit einem Videosystem, wie es ähnlich auch von Paul [Paul 1982] sowie Franz u. Franzreb [Franz 1998a] benutzt wurde. Schewe, Takayasu u. Friedlaender [Schewe 1980] untersuchten die Partikelbahnen von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Partikeln mittels Einzelbildanalyse. Ein Vergleich mit den theoretischen Berechnungen für eine Potentialströmung bzw. zähe Zylinderumströmung ergab, dass erwartungsgemäß im Bereich kleiner Reynoldszahlen zwischen 0.1 - 0.5 nur das zweitgenannte Modell in der Lage war die experimentellen Daten zu beschreiben. Die Ergebnisse von Abscheideversuchen para-, dia- und ferrimagnetischer Partikeln sind in [Friedländer 1982] zusammengefasst. Speziell mit der Beobachtung der Abscheidung stark magnetischer Partikel befassen sich die Artikel [Friedlaender 1980, Takayasu 1983b].

2.4.6 Einfangradien von Drahtgittern

Beispiele für die im Falle der Durchströmung von Drahtgittern mittels der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Gleichungen resultierenden Einfangradien Rc_a für verschiedene v_m/v_0 -Verhältnisse sind in Abbildung 2.4-6 und Abbildung 2.4-7 dargestellt. Hierzu wurde Gl. [2.3-1] numerisch für verschiedene Startwerte gelöst und daraus der normierte Einfangradius Rc_a bestimmt. Wie anhand der Abbildung zu erkennen, strebt Rc_a bei beiden Anordnungen für große v_m/v_0 -Verhältnisse dem Maximalwert $Rc_a = h_a$ zu. Dabei werden bei longitudinaler Anordnung für gleiche v_m/v_0 -Verhältnisse geringfügig niedrigere Werte des Einfangradius erhalten, als bei der transversalen Anordnung. Ursache hierfür ist vermutlich die durch die benachbarten Drähte verursachte „Kompression“ des anziehend wirkenden Magnetfeldbereichs im Falle der longitudinalen Anordnung.

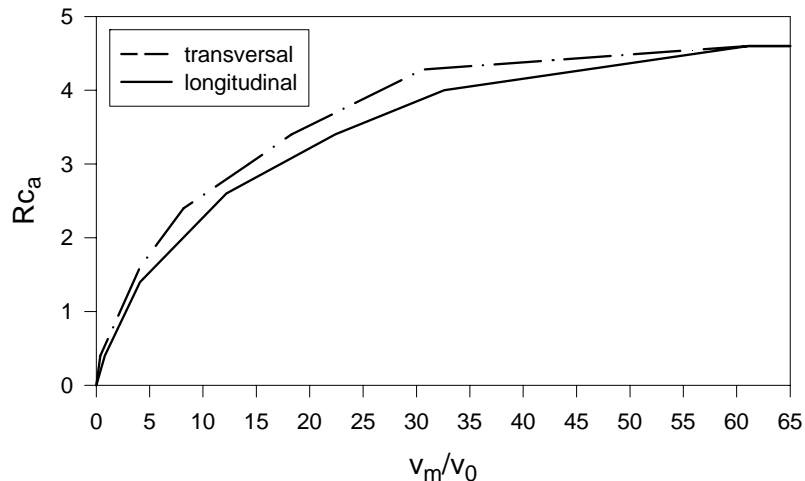


Abbildung 2.4-6: Normierte Einfangradien für verschiedene v_m/v_0 -Verhältnisse (Halber Abstand zwischen den Zylinderachsen $h_a = 4,6$)

Eine weitere Frage ist die nach dem Einfluss des Drahtachsenabstands auf den Einfangradius. Im Falle dicht beieinander liegender Drähte ist der Strömungsquerschnitt verengt und es kommt zu erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich der Drahtzwischenräume. Als Folge könnte eine Abnahme der Einfangradien mit abnehmendem Drahtabstand erwartet werden. Die numerische Bestimmung von R_{c_a} unter Variation des v_m/v_0 -Verhältnisses, bei zwei verschiedenen Werten für h_a bestätigt diese Vermutung jedoch nicht. In Abbildung 2.4-7 sind die entsprechenden R_{c_a} -Werte bei transversaler Anordnung als Funktion des v_m/v_0 -Verhältnis aufgetragen.

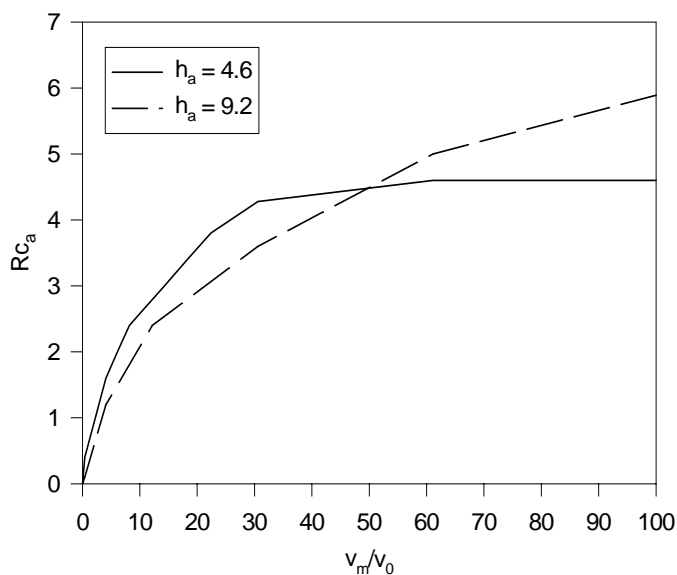


Abbildung 2.4-7: Einfangradien als Funktion von v_m/v_0 für verschiedene Drahtgitter

Wie sich zeigt, liegen die Einfangradien für das Gitter mit großem Drahtabstand ($h_a = 9.2$) über einen weiten Bereich unter den Werten, die bei einem halben Achsenabstand von $h_a = 4.6$ erreicht werden. Erst wenn der Einfangradius R_{c_a} für die Gitteranordnung mit kleinem Achsenabstand sich seinem Maximalwert nähert, führen die weiter ansteigenden Einfangradien der Gitteranordnung mit großem Achsenabstand zu einer Umkehr dieses Bilds. Eine Begründung hierfür liefert ein Vergleich mit den berechneten Stromlinienfeldern für die verschiedenen Gitteranordnungen (siehe Abbildung 2.4-8):

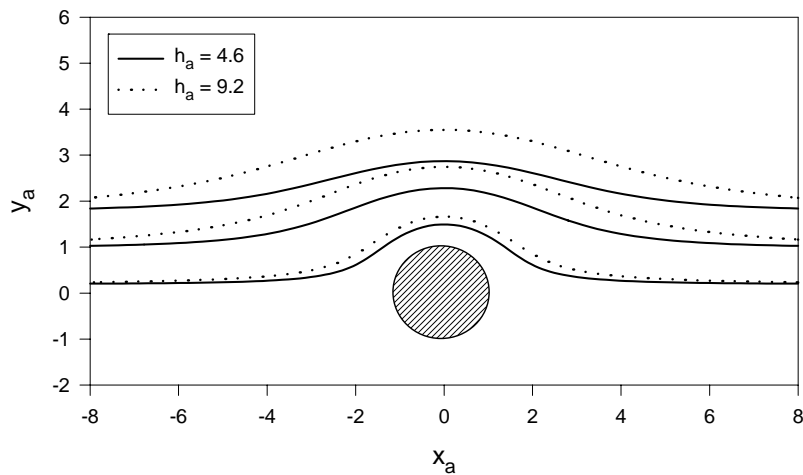


Abbildung 2.4-8: Stromlinien für verschiedene Achsenabstände

Es zeigt sich, dass bei kleineren Achsenabständen der Gitter die Stromlinien bei gleichem Ausgangspunkt näher am Draht verlaufen. Hierdurch werden die Partikel näher an den Draht und damit in den Bereich größerer Magnetkräfte transportiert, woraus höhere Einfangradienten resultieren. Dieser Effekt wird umso stärker, je größer die Anfangsabstände der Stromlinien zur Staustromlinie sind. Entsprechend erhöht sich mit zunehmenden v_m/v_0 -Verhältnis auch zunächst die Differenz zwischen den berechneten Einfanggradienten der beiden Gitteranordnungen. Erst bei Überschreiten eines bestimmten v_m/v_0 -Verhältnisses, bei dem der Maximalwert des Einfangradius für den kleinen Achsenabstand nahezu erreicht wird, ergeben sich für die Gitteranordnung mit großem Achsenabstand höhere Einfanggradienten. Zusätzlich ergeben sich – selbst bei gleichem absoluten Einfangradius – für geringe Achsenabstände höhere Werte für das Verhältnis des Strömungsquerschnitts aus dem die Partikel abgeschieden werden zu dem Gesamtströmungsquerschnitt und damit bessere statistische Abscheideeffizienzen (siehe Abbildung 2.4-2).

Unter dem reinen Aspekt der Abscheideeffizienz ist daher zumindest im untersuchten Bereich eine Verringerung des Achsenabstands solange sinnvoll bis, bei gegebenem v_m/v_0 -Verhältnis, der Einfangradius sich seinem theoretischem Maximalwert weitgehend angenähert hat. Andere wichtige Auslegungsparameter wie die erreichbare Beladungskapazität des Separators, der Druckverlust oder die Tendenz zur Verstopfung können aber dazu führen, dass höhere Drahtabstände sich insgesamt als günstiger erweisen. Höhere Drahtabstände bedeuten dabei in technischen Abscheidematrizes z.B. größere Maschenweiten der verwendeten Drahtnetze oder geringere Mengen an eingesetzter Stahlwolle pro Matrixvolumen.

2.4.7 Dreidimensionale Drahtgitteranordnungen

Auch die im vorhergehenden Kapitel besprochenen Drahtgitter geben die tatsächlichen Verhältnisse in einer realen, geordneten Abscheidematrix nur unvollständig wieder. In Wirklichkeit handelt es sich bei einer geordneten Abscheidematrix um ein dreidimensionales Gebilde mit zahlreichen aufeinanderfolgenden Drahtreihen bzw. Drahtgittern. Wie zu erwarten, erschwert sich die mathematische Behandlung hierdurch erneut beträchtlich, ohne dass aber wesentliche Unterschiede in den grundsätzlichen Zusammenhängen und Schlussfolgerungen auftreten. Die wesentlichen gegenseitigen Beeinflussungen der Abscheidendrähte werden bereits durch die Berücksichtigung einer Drahtreihe oder sogar von nur zwei angrenzenden Drähten erfasst. An dieser Stelle sollen daher nur kurz die entsprechenden Literaturstellen, die dreidimensionale Drahtgitter betrachten, erwähnt werden.

Als nächste Stufe im Vergleich zur Betrachtung einer Drahtreihe untersuchten Hayashi und Uchiyama [Hayashi 1980] den Abscheidegrad zweier versetzt aufeinander folgender Drahtreihen. Ihre Partikelbahnberechnungen führen zu dem Ergebnis, dass die Einfangradien der Drähte der zweiten Reihe weitgehend denen der ersten, direkt angeströmten Reihe entsprechen. Bei der Berechnung des Abscheidegrads der gesamten Anordnung ist daher nur zu beachten, in wie weit die Volumenkompartimente, die in den Abscheidebereich der zweiten Reihe eintreten, bereits durch die erste Drahtreihe von Partikeln befreit wurden. In einer überraschend einfachen Herleitung zeigen Too et al. [Too 1986], dass sich für Fälle, in denen der Einfangradius deutlich kleiner als der Drahtradius ist, die optimale Matrixanordnung derart gestaltet, dass nachfolgende Drahtreihen immer auf Lücke zu den vorhergehenden stehen. Auf Lücke ist hierbei nicht nur auf die unmittelbar vorhergehende sondern auf die Gesamtheit der vorhergehenden Drahtreihen bezogen.

Eisenstein liefert einen Ausdruck für die Magnetkraft auf ein paramagnetisches Partikel in einem geordneten, dreidimensionalen Gitter. Dabei werden sowohl Gitter mit exakt aufeinanderfolgenden Drahtreihen [Eisenstein 1978a] als auch Gitter, bei denen die Drahtreihen „auf Lücke“ gestapelt sind [Eisenstein 1978b] behandelt. Die Diskussion der Ergebnisse zeigt, dass für kleine Verhältnisse zwischen Partikel- und Drahtradius ($a \gg b$) bereits die Betrachtung zweier benachbarter Drähte eine gute Näherungslösung für die Verhältnisse in dreidimensionalen Abscheidegittern liefert. Eine weniger anschauliche, jedoch mathematisch elegantere Lösung liefern Greiner und Hoffmann [Greiner 1983]. Sie können zeigen, dass sich das Magnetfeld im Bereich eines regelmäßigen dreidimensionalen Drahtgitters durch die Weierstraßsche \wp -Funktion und ihre Ableitungen beschreiben lässt. Ebenfalls von Greiner et al. stammt eine experimentelle Verifizierung der durch die Drahtgittermodelle vorhergesagten Abscheidegrade für paramagnetische Partikel in HGMS-Filtern mit transversaler und axialer Anordnung [Greiner 1984]. Reger et al. [Reger 1985] berücksichtigen erstmals die Auswirkung einer zunehmenden Partikelanlagerung an den Drähten der Abscheidematrix.

2.5 Der Anlagerungsbereich

2.5.1 Allgemeines

Die exakte Beschreibung der Partikelanlagerung an der Oberfläche der Abscheidematrix stellt ein komplexes Problem dar, da aufgrund des Anlagerungsvorgangs sich die Kontur der Abscheidematrix und hierdurch auch das Strömungsfeld verändert. Unter der Voraussetzung, dass sich die Partikel in Schichten anlagern, müsste für jede Schicht das Strömungsfeld aus den Navier-Stokes-Gleichungen, mit den jeweiligen Randbedingungen bestimmt und die Partikelbahnen mit Hilfe von Gl. [2.2-28] und Gl. [2.2-29] berechnet werden. Diese Vorgehensweise ist mit einem erheblichen Rechenaufwand verbunden und nur mit Hilfe von Finite-Elemente-Methoden zu lösen. Im Folgenden wird daher ein wesentlich vereinfachtes Modell der Partikelanlagerung beschrieben, wobei sich die Diskussion auf den Fall der Partikelanlagerung an Drähten beschränkt. Für den weniger häufigen Fall der Partikelanlagerung an Kugeln finden sich eine entsprechende Ableitung sowie experimentelle Beobachtungen bei Friedländer [Friedländer 1981b, 1982].

Zunächst soll festgestellt werden, an welchen Bereich des Drahts sich die Partikel prinzipiell anlagern können. Für die Haftung der Partikel auf dem ferromagnetischen Draht bzw. auf bereits abgeschiedenen Partikeln ist es notwendig, dass die Partikel eine Kraft in Richtung des Drahtzentrums erfahren. Unter Vernachlässigung von Haftkräften bedeutet dies, dass die radiale Komponente der

Magnetkraft negativ werden muss. Für positive κ wirkt die Magnetkraft immer dann in Richtung zur Drahtoberfläche, wenn gilt (vgl. Gl. [2.2-8]):

$$\frac{M_D \cdot a^2}{2 \cdot r^2} + H_0 \cdot \cos(2 \cdot \theta) > 0 \quad \text{Gl. [2.5-1]}$$

bzw. für negative κ bei:

$$\frac{M_D \cdot a^2}{2 \cdot r^2} + H_0 \cdot \cos(2 \cdot \theta) < 0 \quad \text{Gl. [2.5-2]}$$

Durch diese Ungleichungen werden für die Abscheidung paramagnetischer Partikel ($\kappa > 0$) und diamagnetischer Partikel ($\kappa < 0$) jeweils zwei symmetrische Bereiche festgelegt, in denen die Partikelhaftung überhaupt möglich ist. Diese Bereiche werden durch die zwei kritischen Winkel φ_{c1} und φ_{c2} begrenzt, bei denen die radiale Komponente der Magnetkraft $F_{m,r} = 0$ wird. Durch Umformung ergibt sich:

$$|\varphi_{c1}| = \arcsin \left\{ \left[\frac{1 + K \cdot r_a^{-2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \text{Gl. [2.5-3]}$$

bzw.

$$|\varphi_{c2}| = \pi + \arcsin \left\{ \left[\frac{1 + K \cdot r_a^{-2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \text{Gl. [2.5-4]}$$

Paramagnetische Partikel können nur in den Bereichen $|\varphi| < |\varphi_{c1}|$ bzw. $|\varphi| < |\varphi_{c2}|$ abgeschieden werden, während sich diamagnetische Partikel nur in den Bereichen $|\varphi| > |\varphi_{c1}|$ bzw. $|\varphi| > |\varphi_{c2}|$ an den Draht anlagern können (vgl. Abbildung 2.5-1).

In Abbildung 2.5-1 sind die kritischen Winkel φ_{c1} als Funktion von r_a für verschiedene K-Werte dargestellt. Mit abnehmendem K-Wert, d.h. bei höheren Feldstärken, wird auch der Winkel φ_{c1} kleiner. Hierdurch verringert sich gleichzeitig der für paramagnetische Partikel maximal zur Verfügung stehende Anlagerungsbereich. Anhand der Abbildung wird deutlich, dass man zur Erhöhung der Effizienz eines HGMS-Filters nicht ohne weiteres die magnetische Feldstärke H_0 vergrößern darf. Bei Überschreitung der zur magnetischen Sättigung des Drahts benötigten Feldstärke wird der K-Wert kleiner eins und damit verringert sich auch der Winkelbereich, in dem eine Anlagerung paramagnetischer Partikeln möglich ist. In der Regel wird dieser Effekt aber durch eine größere Dicke des Anlagerungsbereichs bei höheren Feldstärken überkompensiert.

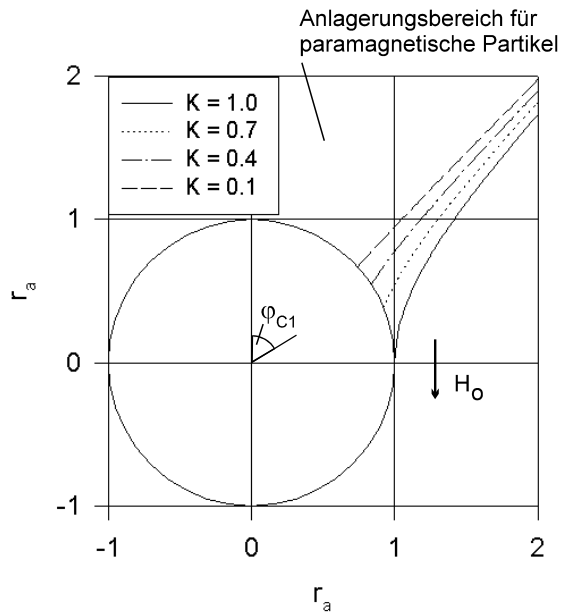


Abbildung 2.5-1: Anlagerungsbereich für paramagnetische Partikel bei verschiedenen K-Werten.

2.5.2 Longitudinale Anordnung

Der erste Versuch zur Beschreibung der Form des Partikelanlagerungsbereichs bei longitudinaler Anordnung stammt von Luborsky und Drummond [Luborsky 1975, 1976]. Dieser Ansatz wurde später von Nettet und Finch [Nettet 1980b, 1981] durch eine verbesserte Beschreibung der hydrodynamischen Scherkraft auf Partikel an der Grenze des Anlagerungsbereichs verfeinert. Die weitgehende Gültigkeit dieser Theorie zur Beschreibung der Anlagerungsbereiche sphärischer, monodisperser para- oder diamagnetischer Partikel wurde experimentell durch Glew [Glew 1982] verifiziert. Die im Folgenden beschriebene Herleitung der geometrischen Form des Anlagerungsbereichs orientiert sich daher im Wesentlichen an [Nettet 1981]. Weitere experimentelle Beobachtungen von Anlagerungsbereichen sowohl für longitudinale, transversale als auch axiale Anordnung finden sich bei Friedlaender [Friedlaender 1978a, 1979] sowie bei Gerber [Gerber 1989a, 1996]. Die Partikelanlagerung ist, wie durch die obigen Überlegungen bezüglich des kritischen Winkels φ_c bereits deutlich wurde, an zwei Seiten des Drahts möglich. Für den Spezialfall der longitudinalen Anordnung sind dies der stromaufwärts gelegene Bereich und der Bereich auf der stromabwärts gelegenen Seite des Drahts. Die Partikelanlagerung auf der stromabwärts gelegenen Seite ist nach Watson besonders für Verhältnisse $v_m/v_0 < 1$ und $6 < Re_D < 40$ von Bedeutung [Watson 1979], was auch durch Hollingworth experimentell bestätigt wurde [Hollingworth 1982]. Für die Größe des Anlagerungsbereichs auf dieser Seite des Drahts wurde bisher jedoch noch keine quantitative Beschreibung gefunden. Daher und aufgrund der Tatsache, dass die Mehrheit der praktischen HGMS-Anwendungen v_m/v_0 -Verhältnisse > 1 einsetzt, wird im Folgenden nur die Partikelanlagerung auf der stromaufwärts gelegenen Drahtoberfläche behandelt.

Damit ein Partikel auf der Matrix zurückgehalten wird, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Einerseits muss die auf die Partikel wirkende, resultierende radiale Kraftkomponente F_r anziehend sein, andererseits muss die resultierende tangentielle Kraftkomponente F_θ in einen Bereich zeigen, in dem das Partikel eine zusätzliche Erhöhung der anziehenden radialen Kraftkomponente erfährt. Nur so ist gewährleistet, dass das Partikel nicht in ein Gebiet gelangt, in dem die Radialkraft immer

schwächer wird und letztendlich zu einer Anlagerung am Draht nicht mehr ausreicht. Unter Vernachlässigung der Gewichtskraft und der Trägheitskräfte ergeben sich für die longitudinale Anordnung zwei Kriterien, die beide erfüllt sein müssen, damit ein Partikel auf dem Draht zurückgehalten wird:

$$F_r = F_{m,r} \leq 0 \quad \text{Gl. [2.5-5]}$$

$$F_\theta = \begin{cases} F_{m,\theta} + F_{S,\theta} \leq 0, & \text{für } \theta < \pi \\ F_{m,\theta} + F_{S,\theta} > 0, & \text{für } \theta > \pi \end{cases} \quad \text{Gl. [2.5-6]}$$

Die beiden Komponenten der Magnetkraft $F_{m,r}$ und $F_{m,\theta}$ wurden in Abschnitt 2.2.2 durch Gl. [2.2-8] und Gl. [2.2-9] bereits eingeführt. $F_{S,\theta}$ bezeichnet die Schleppkraft des Fluids, die der Scherspannung in der Grenzschicht der Strömung τ_0 proportional ist:

$$F_{S,\theta} = f_b \cdot 4 \cdot \pi \cdot b^2 \cdot \tau_0 \quad \text{Gl. [2.5-7]}$$

Der Faktor f_b beschreibt den Anteil der gesamten Partikeloberfläche ($4\pi b^2$) auf den die Scherspannung τ_0 wirkt und wird mit $f_b = \pi/8$ angegeben [Bird 1960]. Mit Hilfe der Blasius-Formel [Schlichting 1965] lässt sich im Bereich $3,5 \cdot 10^5 > Re_D \gg 1$ die Scherspannung τ_0 bestimmen, wodurch sich für die Schleppkraft $F_{S,\theta}$ folgender Ausdruck ergibt [Nesset 1981]:

$$F_{S,\theta} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{\pi^2}{4} \cdot b^2 \cdot v_0^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{\eta \cdot \rho_f}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (6,973 \cdot \theta - 2,732 \cdot \theta^3 + 0,292 \cdot \theta^5 - 0,0183 \cdot \theta^7) \\ + 0,000043 \cdot \theta^9 - 0,000115 \cdot \theta^{11} \dots \end{array} \right\} \quad \text{Gl. [2.5-8]}$$

Die exakte Vorgehensweise zur Bestimmung des Anlagerungsbereichs ist eine abschnittsweise Berechnung der durch die Bedingungen $F_r = 0$ und $F_\theta = 0$ festgelegten kritischen Winkel θ_c innerhalb derer sich die Anlagerungszone ausbildet. Die beiden Bedingungen liefern dabei unabhängig voneinander einen kritischen Winkel, wobei der Anlagerungsbereich durch den kleineren Winkel festgelegt wird. Ist die Ausdehnung der ersten Partikelschicht bestimmt, wird die darin enthaltene Fläche als erster Summand der Gesamtanlagerungsfläche notiert und die Berechnung für die zweite Partikelschicht mit entsprechend geändertem Radius r fortgesetzt. Hierbei ist zu beachten, dass im Falle ferri- oder ferromagnetischer Partikel aufgrund der Veränderung des magnetischen Felds mit r und θ auch die Partikelsuszeptibilität keine Konstante darstellt. Abbildung 2.5-2 zeigt ein Beispiel für die aus den Bedingungen ($F_r = 0$ und $F_\theta = 0$) berechneten Grenzkurven und den resultierenden Anlagerungsbereich für paramagnetische Partikel. Die beschriebene aufwendige abschnittsweise Berechnung des Anlagerungsbereichs lässt sich in guter Näherung durch ein vereinfachtes Vorgehen ersetzen. Wie anhand der Abbildung zu erkennen, bildet sich bei vollständiger Beladung des Drahts ein fächerförmiger Anlagerungsbereich mit einem Semiwinkel von etwa $\pi/4$ und einem Sättigungsradius r_s aus. Die Größe von r_s kann mit Hilfe von Gl. [2.5-6] für den Grenzfall $\theta = \pi/4$ bestimmt werden [Nesset 1980a,b]:

$$r_{sa} = \left(\frac{N_L}{2,5} \right)^{\frac{2}{5}} \quad \text{Gl. [2.5-9]}$$

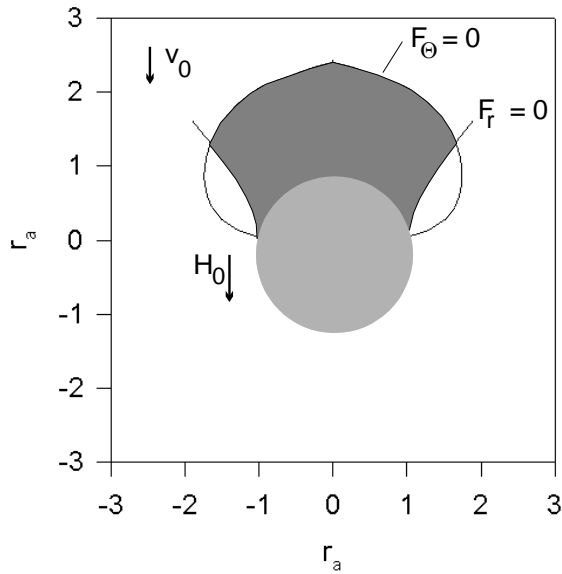


Abbildung 2.5-2: Darstellung des Bereichs in dem die Partikelanlagerung möglich ist.

$$B_0 = 0,7 \text{ Tesla}$$

$$\kappa_P = 10^{-4} \text{ (SI)}$$

$$M_{S,D} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ A/m}$$

$$v_0 = 66 \text{ m/h}$$

Für die Kennzahl N_L wählen Nessel und Finch den Begriff Beladungszahl. N_L lässt sich ähnlich wie v_m/v_0 als Verhältnis zwischen der Magnetkraft und der hydrodynamischen Scherkraft verstehen:

$$N_L = \frac{4\pi b H_0 \cdot \Delta \kappa \cdot M_D}{\rho_f v_0^{3/2} \sqrt{v} \cdot a} \quad \text{Gl. [2.5-10]}$$

Aus der Geometrie des Anlagerungsbereichs ergibt sich für das Verhältnis aus Anlagerungs- und Drahtvolumen:

$$\frac{V_{\text{Anlagerungsbereich}}}{V_{\text{Draht}}} = \frac{1}{4} (r_{sa}^2 - 1) \quad \text{Gl. [2.5-11]}$$

Zur Berechnung des tatsächlichen Volumens angelagerter Partikel muss zusätzlich die Packungsdichte ε_P der Partikel im Anlagerungsbereich berücksichtigt werden. Für das auf das Drahtvolumen bezogene angelagerte Partikelvolumen ergibt sich schließlich folgende Abhängigkeit von der Kennzahl N_L :

$$\gamma_V = \frac{\varepsilon_P}{4} \left(\left(\frac{N_L}{2,5} \right)^{4/5} - 1 \right) \quad \text{Gl. [2.5-12]}$$

bzw. für die auf die Drahtmasse bezogene, angelagerte Partikelmasse:

$$\gamma_M = \frac{\varepsilon_P}{4} \left(\left(\frac{N_L}{2,5} \right)^{4/5} - 1 \right) \cdot \frac{\rho_P}{\rho_D} \quad \text{Gl. [2.5-13]}$$

Die Beladungszahl N_L lässt sich durch Umformung auch als Produkt bekannterer Kennzahlen wie der Drahtreynoldszahl und dem Geschwindigkeitsverhältnis ausdrücken:

$$N_L = \frac{9 \cdot a}{\sqrt{2} \cdot b} \cdot \left(\frac{1}{\text{Re}_D} \right)^{0,5} \cdot \frac{v_m}{v_0} \quad \text{Gl. [2.5-14]}$$

2.5.3 Transversale Anordnung

Im Falle einer transversalen Anordnung zwischen Draht, Magnetfeld und Strömungsrichtung bilden sich an den induzierten Magnetpolen des Drahts zwei Anlagerungsbereiche aus. In der Literatur findet sich bis heute kein quantitativer Ansatz, der die Größe dieser Anlagerungsbereiche beschreibt. Um diesen Mangel zu beheben, entwickelten Franz und Franzreb ein vereinfachtes Modell, das die wesentlichen Grundzüge des Modells von Nasset und Finch für longitudinale Anordnung auf den Fall einer transversalen Anordnung überträgt.

Begrenzung der Anlagerungszone in radialer Richtung

Abbildung 2.5-3 veranschaulicht die Verhältnisse im Falle einer transversalen Anordnung, wobei von den beiden auftretenden Anlagerungsbereichen nur der im Winkelbereich $0 < \theta < \pi$ liegende eingezeichnet ist. Der angenommene symmetrische Aufbau des Anlagerungsbereichs stellt eine starke Vereinfachung dar, da in Realität der strömungszugewandte Teil des Anlagerungsbereichs stärkeren hydrodynamischen Scherkräften ausgesetzt ist als der strömungsabgewandte Teil. Hierdurch kommt es zu einer Verzerrung des Anlagerungsbereichs in Strömungsrichtung. In erster Näherung wurde für die folgende Ableitung jedoch angenommen, dass die verringerte Anlagerung auf der strömungszugewandten Drahtseite durch eine verstärkte Anlagerung auf der strömungsabgewandten Drahtseite weitgehend ausgeglichen wird. In der in Abbildung 2.5-3 dargestellten Modellvorstellung haftet ein kugelförmiges Partikel mit Radius b auf der Oberfläche des Anlagerungsbereichs. Es ragt bei $\theta = \pi/2$ in das strömende Fluid. Aufgrund der Symmetrie der Feldverteilung wird für $\theta = \pi/2$ die tangentielle Komponente der Magnetkraft zu null. Die beiden dominierenden Kräfte, die parallel zur Kontaktfläche auf das Partikel wirken, sind demnach der hydrodynamische Widerstand der Anströmung auf das Partikel F_W und eine Reibungskraft F_R , die einer Verschiebung des Partikels auf der Anlagerungsfläche entgegen wirkt.

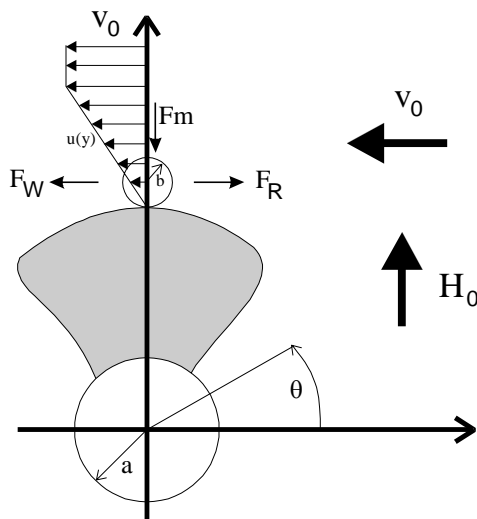


Abbildung 2.5-3: Schematische Darstellung eines Anlagerungsbereichs für die transversale Anordnung zwischen Magnet- und Strömungsfeld.

Die Reibungskraft ist der Anströmung entgegen gerichtet und der senkrecht zur Kontaktfläche radial wirkenden Magnetkraft $F_{m,r}$ proportional. Für die Reibungskraft ergibt sich somit der folgende Zusammenhang:

$$F_R = f_R F_{m,r} \quad \text{Gl. [2.5-15]}$$

Der Reibungskoeffizient f_R liegt im Bereich zwischen $0 < f_R < 1$, d.h. die Reibungskraft ist stets kleiner als die Normalkraft. Die Autoren verschiedener Arbeiten [O'Neill 1968; Goldmann 1967; Halow 1973] diskutieren die Bestimmung der an einem Partikel angreifenden hydrodynamischen Kräfte in unmittelbarer Wandnähe. Grundsätzlich gilt, dass Partikel in einer laminaren Grenzschicht schleichend umströmt werden. Zur Berechnung des hydrodynamischen Widerstands bei laminarer Umströmung kann die von Stokes entwickelte Formel für die Widerstandskraft an einer von Wandeinflüssen unabhängigen, laminar umströmten Kugel eingesetzt werden. Aufgrund der Scherströmung in Wandnähe liegt eine unsymmetrische Partikelumströmung vor. In allen Arbeiten wird dem Einfluss der Wand auf den Strömungswiderstand durch Einfügen einer Korrektur in die Stokes-Beziehung Rechnung getragen. Die hydrodynamische Widerstandskraft F_W kann dann entsprechend folgender Gleichung berechnet werden:

$$F_W = f_w 6\pi\eta b \cdot v(b) \quad \text{Gl. [2.5-16]}$$

Rubin [Rubin 1977] hat das Widerstandsverhalten eines einzelnen kugelförmigen Partikels in einer laminaren Kanalströmung an der Kanalwand experimentell bestimmt. Verglichen mit der Stokesschen Reibungskraft beobachtet er eine aufgrund des Wandeinflusses um den Faktor $f_w = 2,34$ erhöhte Widerstandskraft F_W , die durch die Resultate von Nirschl und Polzer [Nirschl 1996] bestätigt und deshalb in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. In ihren Arbeiten definieren dabei alle der genannten Autoren übereinstimmend die Geschwindigkeit $v(b)$ als die ungestörte Anströmgeschwindigkeit in Höhe des Partikelradiuses, ausgehend von der Oberfläche des Anlagerungsbereichs. Die Geschwindigkeit $v(b)$ ist damit kleiner als die Strömungsgeschwindigkeit außerhalb der laminaren Grenzschicht, die in erster Näherung gleich der Anströmgeschwindigkeit v_0 gesetzt wird. Das Partikel befindet sich innerhalb der dünnen Strömungsgrenzschicht mit der Dicke δ , in der die Strömungsgeschwindigkeit linear von v_0 in der Außenströmung bis auf Null an der Wand abfällt. In Abhängigkeit von der senkrecht zur Oberfläche definierten Koordinate y , lässt sich das Geschwindigkeitsprofil $v(y)$ wie folgt ableiten:

$$v(y) = \frac{v_0}{\delta} \cdot y \quad 0 \leq y \leq \delta \quad \text{Gl. [2.5-17]}$$

Ist $y > \delta$ hat die Geschwindigkeit den Wert der Außenströmung erreicht, und es gilt:

$$v(y) = v_0 \quad y > \delta \quad \text{Gl. [2.5-18]}$$

Für die laminare Grenzschichtdicke $\delta(x)$ bei der Überströmung einer Ebene liefert Schlichting [Schlichting 1965] in Abhängigkeit der Lauflänge x und der Geschwindigkeit der Außenströmung v_0 folgende Beziehung:

$$\delta(x) = f_G \sqrt{x} \sqrt{\frac{v}{v_0}} \quad \text{Gl. [2.5-19]}$$

Die Grenzschicht wird um so dünner, je größer die Geschwindigkeit der Außenströmung ist. Außerdem besteht ein Zusammenhang zwischen der Grenzschichtdicke und der Lauflänge bzw. der kinematischen Viskosität ν , d.h., je zäher ein Fluid ist, desto dicker wird die Grenzschicht. Da Zahlenwerte für den Faktor f_G nur für einfache Geometrien, wie z.B. dünne, längsangeströmte Platten bekannt sind, stellt f_G einen Anpassungsparameter dar, der aufgrund der geometrischen Ähnlichkeit der Anlagerungsbereiche verschiedener Substanzen jedoch im Allgemeinen übertragbar sein sollte. Die Tangentialgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Höhe y in der Grenzschicht ergibt sich aus Gl. [2.5-17] und Gl. [2.5-19] zu:

$$v(y) = \frac{v_0}{f_G} \sqrt{\frac{v_0}{x \nu}} y \quad \text{Gl. [2.5-20]}$$

Die Lauflänge x ist von der Größe der Anlagerungszone abhängig. Aus experimentellen Beobachtungen der Anlagerungsbereiche für transversale Anordnung ergab sich im Mittel ein Zentriwinkel der seitlichen Begrenzungslinien von 63° . Unter dieser Annahme ergibt sich die Lauflänge x als Kreisbogen mit Radius $r_{s,a}$ und halbem Zentriwinkel:

$$x = \frac{0,5 \cdot 63^\circ}{360^\circ} \cdot 2 \cdot \pi \cdot a \cdot r_{s,a} \quad \text{Gl. [2.5-21]}$$

Der maximale relative Anlagerungsradius $r_{s,a}$, bei dem ein Partikel gerade noch stabil haften bleibt, lässt sich aus einer Kräftebilanz bei einer Winkellage von $\pi/2$ herleiten. Der maximale Radius der Anlagerungszone errechnet sich schließlich durch Gleichsetzen der Beziehungen für F_w und F_R , wobei sich nach Umformungen folgende implizite Gleichung ergibt:

$$r_{s,a}^5 - \frac{f_R}{f_w} \frac{v_m}{v(b)} r_{s,a}^2 - \frac{f_R}{f_w} \frac{v_m}{v(b)} K = 0 \quad \text{Gl. [2.5-22]}$$

2.5.4 Axiale Anordnung und ungeordnete Matrizes

Weder für den Fall einer axialen Anordnung noch den einer ungeordneten Matrix gibt es bisher Modellrechnungen zur maximalen Ausdehnung der Anlagerungsbereiche. Es existieren jedoch einfache Theorien, die für eine axiale Anordnung eine anfängliche Zunahme der Ausdehnung des Anlagerungsbereichs $r_{s,a}$ proportional $t^{1/4}$ postulieren [Uchiyama 1977a,b]. Wird der Einfluss der Partikelträgheit berücksichtigt, ergibt sich ein variabler Exponent, der sich für die von Friedlaender et al. untersuchten Fälle im Bereich zwischen $1/3$ bis $1/4$ bewegt [Friedlaender 1978b]. Bis zum Zeitpunkt einer beginnenden Sättigung werden diese theoretischen Vorhersagen durch verschiedene experimentelle Beobachtungen der Anlagerung an axial angeordneten Einzeldrähten gestützt [Friedländer 1978b; McNeese 1979, 1980a,b]. Friedlaender et al. liefern zudem Daten experimentell

bestimmter maximaler Anlagerungsflächen für eine axiale Anordnung in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit [Friedlaender 1978a].

Für den Fall der ungeordneten Matrix wird – ähnlich wie für die Abschätzung der Abscheideeffizienz – aufgrund einfacher statistischer Überlegungen davon ausgegangen, dass 1/3 der Drähte parallel zum Magnetfeld liegen und damit nicht zur Abscheidung beitragen. Die restlichen 2/3 der Drähte liegen im Fall eines parallelen Verlaufs von Feld und Strömungsrichtung in longitudinaler Anordnung vor. Steht die Strömungsrichtung senkrecht auf der Feldrichtung liegt der Fall komplizierter. Je nach Winkel zwischen Strömungsrichtung und Draht ist die Anordnung eher transversal oder axial. Svoboda gibt in [Svoboda 1988] experimentell beobachtete Ausdehnungen der Anlagerungsbereiche für verschiedene Feldstärken und Anströmwinkel an, eine physikalische oder empirische Korrelation findet sich aber nicht. Als Konsequenz ergibt sich, dass für axiale und ungeordnete Anordnungen für jeden neuen Anwendungsfall die Bestimmung der Beladungskapazität der Matrix experimentell erfolgen muss [Ohara 1984].

2.6 Berechnung der Konzentrations- und Beladungsprofile innerhalb eines HGMS

In den vorhergehenden Abschnitten wurden Beziehungen für den Einfangradius von Einzeldrähten bzw. Drahtgittern sowie für die maximal erreichbare Beladungskapazität vorgestellt. Im folgenden Unterkapitel wird die noch ausstehende Verknüpfung dieser Beziehungen über eine Massenbilanz für die in den Separator eintretenden Partikel beschrieben, mit dem Ziel den zeitlichen Verlauf der Konzentrations- und Beladungsprofile zu berechnen. Der zeitliche Verlauf der Partikelkonzentration am Separatorablauf liefert dabei zusätzlich die für die praktische Auslegung wichtige Durchbruchkurve des Separators unter den gegebenen Bedingungen.

2.6.1 Herleitung der Filtergleichung und Parameterdiskussion

Unter der Annahme, dass makroskopisch betrachtet über der Filteranströmfläche eine gleichmäßige Trübstoffkonzentration und eine eindimensionale Kolbenströmung vorliegt, lautet unter Vernachlässigung der Dispersion die vollständige Trübstoff-Massenbilanz für ein differentielles Filterelement:

$$\dot{V} \cdot c(z,t) = \frac{\partial c}{\partial t} \cdot \varepsilon_F \cdot dV + \frac{\partial \sigma}{\partial t} dV + \dot{V} \cdot c((z+dz), t) \quad \text{Gl. [2.6-1]}$$

Nach einer Taylorentwicklung für die Trübstoffkonzentration $c(z+dz)$ und mit dem Zusammenhang $dV = A_F \cdot dz$ folgt:

$$v_0 \cdot A_F \cdot c = \frac{\partial c}{\partial t} \cdot A_F \cdot \varepsilon_F \cdot dz + \frac{\partial \sigma}{\partial t} \cdot A_F \cdot dz + v_0 \cdot A_F \cdot \left(c + \frac{\partial c}{\partial z} dz \right) \quad \text{Gl. [2.6-2]}$$

$$\text{beziehungsweise: } 0 = \varepsilon_F \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial \sigma}{\partial t} + v_0 \frac{\partial c}{\partial z}$$

Mit der Einführung einer Filtergeschwindigkeit $v_F = \frac{v_0}{\varepsilon_F}$ wird aus Gl. [2.6-2]:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z + \frac{1}{\varepsilon_F} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_z + v_F \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t = 0 \quad \text{Gl. [2.6-3]}$$

In dieser Differentialgleichung hängt c sowohl vom Ort als auch von der Zeit ab. Durch die Einführung der Filterzeit τ_F :

$$\tau_F = t - \frac{z}{v_F} \quad \text{Gl. [2.6-4]}$$

lässt sich Gl. [2.6-3] weiter vereinfachen zu:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_z + v_0 \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_\tau = 0 \quad \text{Gl. [2.6-5]}$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung muss ein kinetischer Ansatz eingeführt werden, der den Zusammenhang zwischen der zeitlichen Änderung der Beladung und der vorliegenden Partikelkonzentration beschreibt. Als kinetischer Ansatz dient ein allgemein aus der Modellierung von Tiefenfiltern bekannter Zusammenhang, wonach die Beladungszunahme direkt proportional der pro Zeiteinheit in ein Filterelement eintretenden Partikelmenge ist [Gimbel 1984].

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \lambda \cdot v_0 \cdot c \quad \text{Gl. [2.6-6]}$$

Die Proportionalitätskonstante λ ist ein Maß für die Filterwirksamkeit und wird als Filterkoeffizient bezeichnet. Der Filterkoeffizient ist dabei keine Konstante, sondern er ist zumindest von der Matrixbeladung und damit von der betrachteten Filterposition und der Zeit abhängig. Allgemein lässt sich formulieren:

$$\lambda = f_\lambda \cdot \lambda_0 \quad \text{Gl. [2.6-7]}$$

Hierin ist f_λ eine Korrekturfunktion, die die Abhängigkeit des Filterkoeffizientens von der Beladung und eventuell von weiteren Einflussparametern berücksichtigt. Mit zunehmender Beladung geht die Filterwirksamkeit zurück und erreicht im Grenzfall der Sättigung den Wert null. Der genaue Verlauf dieses Zusammenhangs ist von den gewählten Annahmen für den Verlauf der Beladungszunahme oder von dem zugrundegelegten empirischen Ansatz abhängig. Im einfachsten Fall wird rein empirisch eine lineare Abnahme des Filterkoeffizientens mit zunehmender Beladung angenommen:

$$f_\lambda = 1 - \frac{\sigma}{\sigma_s} \quad \text{Gl. [2.6-8]}$$

Unter der in Gl. [2.6-8] implizit enthaltenen Annahme, dass der Filterkoeffizient unabhängig von der Partikelkonzentration ist, ergeben sich nach einer Einlaufphase Konzentrations- und Beladungsprofile mit konstantem Muster, d.h. alle Punkte des Konzentrations- wie auch des Beladungsprofils besitzen die gleiche effektive Wanderungsgeschwindigkeit. Der Konzentrationsdurchbruch am Filterende lässt sich in diesem Fall wie folgt beschreiben [Watson 1973; Franz 1997a]:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp \left\{ \sigma_S^{-1} c_0 v_0 \lambda_0 \tau \right\}}{\exp \left\{ \sigma_S^{-1} c_0 v_0 \lambda_0 \tau \right\} + \exp \left\{ \lambda_0 L_F \right\} - 1} \quad \text{Gl. [2.6-9]}$$

Die aus dieser Gleichung resultierenden Durchbruchkurven lassen sich durch eine Normierung auf die theoretische Durchbruchzeit t_{Db} in eine einheitliche Darstellung überführen. Für die normierte Durchbruchzeit t_N gilt somit:

$$t_N = \frac{t}{t_{Db}} = \frac{t}{\frac{\sigma_S \cdot L_F}{v_0 \cdot c_0} + \frac{L_F \cdot \varepsilon_F}{v_0}} \quad \text{Gl. [2.6-10]}$$

Der zweite Term des Nenners dieser Gleichung ist dabei für nicht zu hohe Zulaufkonzentrationen in der Regel vernachlässigbar. Die unterschiedliche Abscheideeffizienz verschiedener Filter wird über das dimensionslose Produkt $\lambda_0 \cdot L_F$ ausgedrückt. Abbildung 2.6-1 veranschaulicht, dass das Produkt $\lambda_0 \cdot L_F$ zumindest Werte über 5 erreichen muss, damit sich das Filterverhalten eines HGMS dem klassischen Tiefenfilter annähert. Unter „klassischem Tiefenfilterverhalten“ wird hierbei die Ausbildung einer klar erkennbaren Beladungs- und Konzentrationsfront verstanden, die sich über die Zeit entlang der Filterlänge Richtung Auslauf verschiebt.

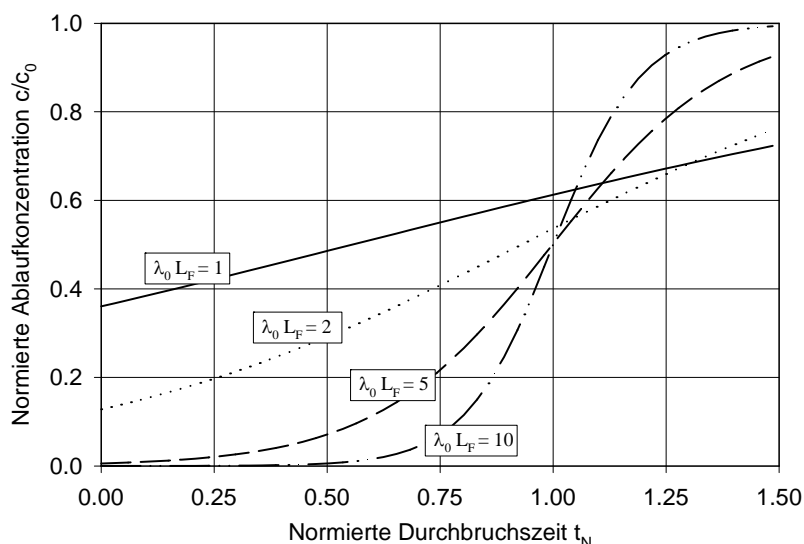


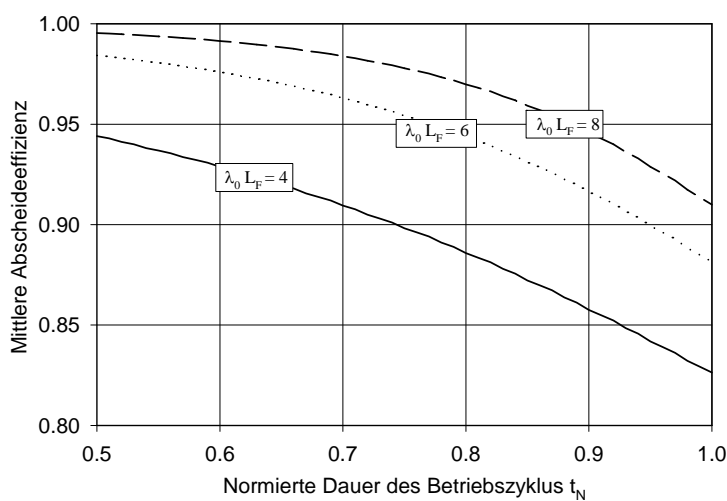
Abbildung 2.6-1: Verlauf normierter Durchbruchkurven eines HGMS.

Für den praktischen Einsatz von HGMS ist neben dem Verlauf der Durchbruchkurven insbesondere die mittlere Abscheideeffizienz bis zu einem Zeitpunkt t von Interesse. Tabelle 2.6-1 enthält die aus einer Integration von Gl. [2.6-9] bis zum Zeitpunkt $t_N = 1$ ermittelten mittleren Abscheideeffizienzen für die Durchbruchkurven aus Abbildung 2.6-1.

Tabelle 2.6-1: Mittlere Abscheideeffizienzen für $t_N = 1$ für verschiedene Werte des Parameters $\lambda_0 \cdot L_F$.

$\lambda_0 \cdot L_F$	1	2	5	10
$\bar{P}_F(t_N = 1)$	0.51	0.68	0.85	0.92

Aus den Werten wird ersichtlich, dass für mittlere Abscheideeffizienzen über 90% bis zu dem durch den stöchiometrischen Durchbruch festgelegten Zeitpunkt $\lambda_0 \cdot L_F$ -Werte von ca. 10 benötigt werden. Für geringere Werte dieses Parameters muss der Zeitpunkt, zu dem der Spülzyklus des Separators eingeleitet wird, zu entsprechend kleineren Werten t_N vorverlegt werden, wobei für wesentlich zu geringe $\lambda_0 \cdot L_F$ -Werte auch durch diese Maßnahme keine befriedigende Abscheideeffizienz zu erzielen ist. Abbildung 2.6-2 veranschaulicht diesen Zusammenhang. Für ein Produkt $\lambda_0 \cdot L_F = 4$ muss zum Beispiel die Dauer des Betriebszyklus auf 75% der stöchiometrischen Durchbruchzeit verkürzt werden um eine mittlere Abscheideeffizienz von 90% zu erreichen.

**Abbildung 2.6-2:** Mittlere Abscheideeffizienz in Abhängigkeit der normierten Dauer des Betriebszykluses für verschiedene Werte des Produkts $\lambda_0 \cdot L_F$.

Die vorangegangene Diskussion diente der Beschreibung des Einflusses des Parameters $\lambda_0 \cdot L_F$ auf das Durchbruchverhalten und die Abscheideeffizienz von HGMS. Um Gl. [2.6-9] zu einer direkten Vorhersage des Filterverhaltens nutzen zu können, muss jedoch zusätzlich ein Zusammenhang zwischen dem Filterkoeffizienten und den magnetischen Eigenschaften des Filters und der Partikel gefunden werden. Der grundsätzliche Ansatz hierzu wurde für die Abscheidewahrscheinlichkeit eines Einzeldrahts bereits in Abschnitt 2.4 vorgestellt. In den folgenden Abschnitten wird hierauf aufbauend der Zusammenhang zwischen dem Einfangradius eines Einzeldrahts bzw. Drahtgitters und dem Filterkoeffizienten eines vollständigen HGMS ermittelt.

2.6.2 Abschätzung von Filterkoeffizienten auf Basis von Einzeldrahtmodellen

Für den Fall einer longitudinalen bzw. transversalen Anordnung lässt sich der theoretische Filterkoeffizient eines HGMS-Filters in erster Näherung über den Einfangradius eines Einzeldrahts abschätzen. Die Rechnung geht dabei von folgenden Annahmen aus:

1. Die Partikel besitzen gleiche Größe und Suszeptibilität,
2. die Einfangradien der einzelnen Drähte überlappen sich nicht,
3. die Magnetisierungen der Drähte beeinflussen sich nicht gegenseitig,

4. die relative Lage der Drähte in verschiedenen Ebenen entlang der Filterachse ist regellos, d.h. die Drähte stehen z.B. nicht jeweils genau auf Lücke im Vergleich zu der vorhergehenden Drahtreihe,
5. das äußere Magnetfeld ist entlang der gesamten Filterlänge homogen.

Wie bereits diskutiert, ist die erste Annahme in realen Anwendungsfällen in der Regel nicht erfüllt. Durch die Einteilung der Partikel in eine Anzahl von Partikelklassen und eine Berechnung eines Gesamtabscheidegrads unter entsprechender Gewichtung der Einzelabscheidegrade lässt sich dieses Problem jedoch mit etwas Rechenaufwand lösen. Die Annahmen Nummer zwei und drei sind zumindest für den Fall paramagnetischer Partikel und Drahtabständen größer zehn Drahtradien eine gute Näherung. Auch die vierte Annahme ist in technischen HGMS zumeist erfüllt. Im Falle dreidimensional geordneter Abscheidematrizes müssen für eine bessere Abschätzung des Abscheidegrads jedoch Drahtgittermodelle verwendet werden (siehe Abschnitt 2.4.6). Die letzte Annahme lässt sich im Falle grundlagenorientierter Experimente einhalten, in praktischen Anwendungen, in denen es auf eine möglichst optimale Ausnutzung des gesamten äußeren Magnetfelds ankommt, ist sie jedoch nicht praktikabel. Zylindrische Magnetspulen zeigen einen Maximalwert des Magnetfelds im Zentrum und einen Abfall des Magnetfelds in Richtung der Spulenden. Im Falle von Magnetsystemen mit Polschuhen sind die Verhältnisse komplizierter, hier treten Maxima der Feldstärke an den Polflächen, insbesondere im Bereich der Polschuhkanten und -ecken, auf. Die Abschätzung des Filterkoeffizientens sollte daher nicht mit dem Maximalwert des äußeren Magnetfelds, sondern mit einer repräsentativen, effektiven Magnetfeldstärke durchgeführt werden. Insgesamt lässt sich sagen, dass die Berechnung der Filtereffizienz auf der Basis von Einzeldrahtmodellen in der Regel einen oberen Grenzwert für die erreichbaren Abscheidegrade liefert. Eine Ausnahme bilden hier lediglich vollständig geordnete Drahtgitter, die bei einer sorgfältigen Ausrichtung der Drahtebenen „auf Lücke“ die Effizienz ungeordneter Matrizes übertreffen können.

Aus geometrischen Betrachtungen (siehe Abschnitt 2.4) und durch die Annäherung einer mathematischen Reihe mittels einer Exponentialfunktion findet Watson [Watson 1973] folgende Beziehung für den Abscheidegrad P_F , d.h. für die Abnahme der Partikelkonzentration bei der Durchströmung eines Separators der Länge L_F :

$$P_F = \frac{c}{c_0} = \exp\{-f_M \cdot F_V \cdot L_a \cdot Rc_a\} \quad \text{Gl. [2.6-11]}$$

$F_V (= 1 - \varepsilon_F)$ ist hierin der Füllfaktor, d.h. der Anteil des Filtervolumens, der durch die Abscheidedrähte ausgefüllt ist. L_a ist die mit dem Drahtradius normierte Filterlänge. Gl. [2.6-11] wurde unter der Bedingung abgeleitet, dass der Einfangradius Rc_a über die Filterlänge konstant ist. Dies gilt jedoch nur für einen vollständig unbeladenen Filter, d.h. in der Anfangsphase der Filtration [Watson 1994c]. Ein Vergleich zwischen Gl. [2.6-11] und Gl. [2.6-9] zum Zeitpunkt $\tau_F = 0$ liefert folgenden Zusammenhang zwischen dem Filterkoeffizienten λ_0 und dem Einfangradius eines Einzeldrahts:

$$\lambda_0 = f_M \frac{F_V Rc_a}{a} \quad \text{Gl. [2.6-12]}$$

Der Faktor f_M berücksichtigt die räumliche Anordnung der Abscheidedrähte. Für eine geordnete, longitudinale Matrix folgt aus geometrischen Betrachtungen ein Wert von $f_M = 2/\pi$ [Gerber 1983a]. Unter der vereinfachenden Annahme, dass bei regelloser Anordnung ein Drittel der Drähte parallel zum Feld orientiert und damit wirkungslos ist, ergibt sich sowohl für die longitudinale als auch für die transversale Anordnung ein f_M -Wert von $4/(3\pi)$ [Watson 1973]. Eine genauere Analyse der

Auswirkung einer statistischen Verteilung der Winkel zwischen äußerer Magnetfeldrichtung und Drahtachse findet sich bei Birss et al. [Birss 1980a] sowie Sheerer et al. [Sheerer 1981]. Es zeigt sich, dass insbesondere die Tendenz der Drahtmagnetisierung sich entlang der Drahtachse auszurichten zu einer Verringerung der abscheidewirksamen Magnetfeldkomponenten und damit zu einer Verschlechterung der Abscheideeffizienz führt. Diese Tendenz ist dabei umso ausgeprägter, je schwächer das äußere Magnetfeld und je höher die Sättigungsmagnetisierung des Drahts sind. Für ein Hintergrundmagnetfeld von 1 Tesla und einer Sättigungspolarisation des Drahts von 1,6 Tesla ergibt sich für eine longitudinale Anordnung ein f_M -Wert von ca. 0,25 und für eine transversale Anordnung sogar nur von 0,12. Die Rechnung geht dabei von einer linearen Abhängigkeit zwischen dem Einfangradius R_C und dem Quotienten v_m/v_0 , d.h. $v_m/v_0 \ll 1$, aus.

Abbildung 2.6-1 macht deutlich, dass anstelle des in Kapitel 1 vorgestellten Parameters v_m/v_0 das Produkt aus Filterlänge und Filterkoeffizient ein besseres Hilfsmittel zur Abschätzung der theoretischen Effizienz einer Hochgradienten-Magnetseparation darstellt. Durch die Einbeziehung der Filterlänge und des Füllfaktors werden die Eigenschaften des für die Abscheidung in Betracht gezogenen Magnetseparators in der Abschätzung berücksichtigt. Als Richtlinie für die Grenzen der Hochgradienten-Magnetseparation in Bezug auf eine Verkürzung der Filterlänge zeigt Abbildung 2.6-3 die zum Erreichen von $\lambda_0 \cdot L_F = 5$ erforderlichen Einfangradien in Abhängigkeit von Filterlänge und Drahtradius.

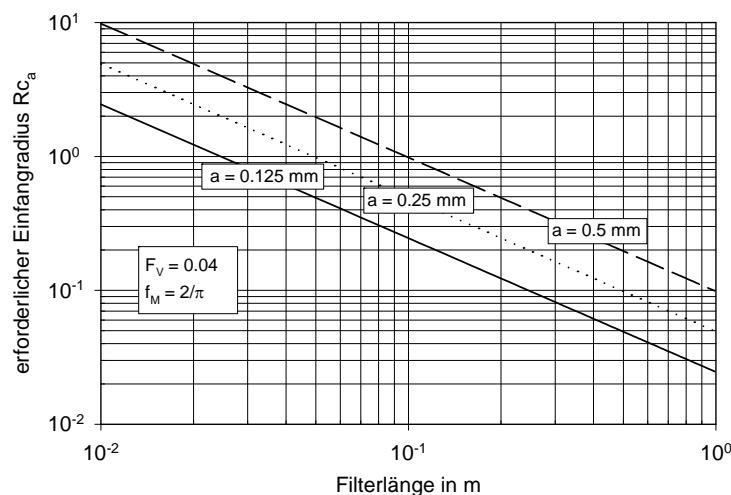


Abbildung 2.6-3: Erforderlicher Einfangradius zum Erreichen von $\lambda_0 \cdot L_F = 5$ in Abhängigkeit von Filterlänge und Drahtradius.

Longitudinale Anordnung,
geordnetes Gitter.

Auch wenn die zur Herleitung von Gl. [2.6-11] herangezogenen mathematischen Zusammenhänge für sehr kurze Filter mit nur wenigen Drahtebenen streng genommen ihre Gültigkeit verlieren, lässt sich sagen, dass die sinnvolle Obergrenze für erreichbare Einfangradien bei ca. 4 Drahttradien liegt. Wie in Kapitel 2.4.6 über Einfangradien von Drahtgittern dargestellt, werden hohe Einfangradien durch die gegenseitige Wechselwirkung der Abscheidendrähte und die mit zunehmender Beladung verengten Strömungsquerschnitte zunehmend erschwert. Ohne auf die spezifischen Eigenschaften der abzuscheidenden Partikel einzugehen, lässt sich aus Abbildung 2.6-3 daher bereits ableiten, dass z.B. für eine Abscheidematrix mit Drähten von 0,25 mm Radius die Matrixtiefe bzw. Filterlänge in einem Hochgradienten-Magnetseparator mindestens 1 cm betragen sollte. Für gröbere Abscheidendrähte nehmen die erforderlichen Mindestlängen weiter zu, wobei in technisch genutzten HGMS die derart abgeschätzte Mindestlänge in der Regel deutlich überschritten wird. In diesem Fall liefert Abbildung 2.6-3 die zur Ausbildung einer Beladungsfront notwendigen Einfangradien. Mit Hilfe des Einfangradius liefern Darstellungen des Zusammenhangs $R_{c_a} = f(v_m/v_0)$, wie z.B. Abbildung 2.4-3, den zugehörigen Wert des Parameters v_m/v_0 und mit Gl. [2.2-17] schließlich Auslegungsdaten wie die zulässige Filtergeschwindigkeit oder das benötigte Magnetfeld. Für eine Tiefe der Abscheidematrix

von 5 cm und einen Drahradius von 0,25 mm ergibt sich z.B. aus $\lambda_0 \cdot L_F = 5$ ein erforderlicher Einfangradius von $Rc_a = 1$. Unter Annahme des modifizierten Modells der zähe Zylinderumströmung, d.h. einem konstanten Hydrodynamischen Faktor von zwei, liefert Abbildung 2.4-3 für diesen Einfangradius einen benötigten Wert für den Parameter v_m/v_0 von ca. 12, wohingegen die bisher übliche Praxis Werte von $v_m/v_0 > 1$ als Bedingung für ein effiziente Partikelabscheidung ansieht. Als Konsequenz lässt sich sagen, dass im Falle kurzer Abscheideweglängen die Forderung $\lambda_0 \cdot L_F = 5$ eine wesentlich rigidere Einschränkung der noch abtrennbaren Teilchen darstellt als das bisher in der Praxis oftmals angewandte Konzept $v_m/v_0 > 1$.

2.6.3 Veränderung der Filtereffizienz mit zunehmender Beladung

Der Umstand, dass der Filterkoeffizient mit zunehmender Beladung abnimmt, kann auf zweierlei Weise berücksichtigt werden: Entweder durch Annahme einer empirischen Funktion $\lambda = f(\lambda_0, \sigma_s)$ wie in Gl. [2.6-8] oder durch eine direkte Berücksichtigung der Auswirkungen des Anlagerungsbereichs bei der Berechnung des Einfangradiuses. Im Prinzip ist dieser zweite Weg aufgrund der Berücksichtigung der Einflüsse verschiedener Parameter auf die Beladungszunahme vorzuziehen. Seine Realisierung ist jedoch äußerst komplex und bisher erst in Teilen verwirklicht. So berücksichtigen Gerber und Lawson bei der Berechnung des Einfangradiuses die zeitliche Veränderung der radialen Ausdehnung des Anlagerungsbereichs [Gerber 1989b; Lawson 1990]. Dabei ist kritisch anzumerken, dass damit zwar die zeitliche Veränderung von Rc_a berücksichtigt wird, durch die Verwendung von Gl. [2.6-11] in der Lösung ist aber nach wie vor die Annahme eines über die Filterlänge konstanten Einfangradiuses enthalten. Insbesondere für Systeme mit großer Separatorlänge ist diese Annahme aber mit Sicherheit unzutreffend. Empirische Lösungen, in denen der Filterkoeffizient sich sowohl mit der Zeit als auch entlang der Filterachse ändert, zeigen daher eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Befunden. Der einfachste derartige Ansatz wurde bereits in Abschnitt 2.6.1 vorgestellt. Im Folgenden werden weitere empirische Ansätze diskutiert, die eine nichtlineare Abhängigkeit $\lambda = \lambda(\sigma_s)$ berücksichtigen.

Einer der frühesten nichtlinearen Ansätze stammt von Collan et al. [Collan 1977, 1982], die auf der Basis experimenteller Durchbruchkurven folgende Beziehung zwischen dem Filterkoeffizientens λ und der Matrixbeladung σ vorschlagen:

$$\lambda(v_0, \sigma) = \lambda_{0,\text{exp}}(v_0) \cdot \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_s}\right)^2 \quad \text{Gl. [2.6-13]}$$

Die Umrechnung des experimentell bestimmten Filterkoeffizientens der unbeladenen Matrix $\lambda_{0,\text{exp}}$ auf andere Geschwindigkeiten geht dabei von der Annahme aus, dass die relative Veränderung dieser Größe der auf Basis des theoretischen Modells einer zähen Zylinderumströmung berechenbaren relativen Veränderung der Einfangradien entspricht (siehe auch Kap. 2.4.1):

$$\frac{\lambda_{0,\text{exp}}(v_{0,2})}{\lambda_{0,\text{exp}}(v_{0,1})} = \frac{Rc_a(v_{0,2})}{Rc_a(v_{0,1})} \quad \text{Gl. [2.6-14]}$$

Bei den untersuchten Partikeln handelte es sich um künstlich hergestellte Ferritpartikel mit einem Durchmesser von 0,8 μm und einer Sättigungspolarisation J_S von 0,13 Tesla. Die von Collan vorgestellte Methode zur Ermittlung der Abhängigkeit zwischen dem Filterkoeffizienten und der Matrixbeladung aus experimentellen Durchbruchkurven lässt sich allgemein anwenden, d.h. auch in Fällen in denen Suspensionen mit breiter Partikelgrößenverteilung und partikelgrößenabhängiger Suszeptibilität vorliegen. Allerdings verliert in diesem Fall Gl. [2.6-13] ihre Gültigkeit, was zur Folge hat, dass keine analytische Lösung zur Beschreibung der Durchbruchkurve mehr existiert. Die Berechnung der Durchbruchkurve muss daher abschnittsweise über numerische Methoden erfolgen.

Gerber und Watmough diskutieren in [Gerber 1982] zwei weitgehend allgemeine Ansätze für die Korrekturfunktion f_λ :

$$f_\lambda = 1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_S} \right)^\gamma \quad \text{Gl. [2.6-15]}$$

und:

$$f_\lambda = \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_S} \right)^\gamma \quad \text{Gl. [2.6-16]}$$

wobei es sich bei γ um einen empirischen Anpassungsparameter handelt. Für beide Korrekturfunktionen liefert [Gerber 1982] eine analytische Näherungslösung für die Anfangsphase der Filtration. Die dabei theoretisch vorhergesagten, über die Filterlänge exponentiell abfallenden, Beladungsprofile wurden von Birss unter Verwendung radioaktiver Tracer experimentell bestätigt [Birss 1980b].

Näherungslösungen für den kompletten Verlauf der Durchbruchkurven unter Annahme der allgemeinen Korrekturfunktionen aus Gl. [2.6-15] und Gl. [2.6-16] liefern dagegen Uchiyama und Kurinobu [Uchiyama 1979b]. Ihre Näherungslösungen gehen dabei von der Voraussetzung $\lambda_0 \cdot L_F \gg 1$ aus, d.h. die Filterlänge muss ein mehrfaches des Kehrwerts des Filterkoeffizienten betragen. Diese Voraussetzung ist aber insbesondere für Anwendungsfälle der Magnetseparation, in denen längere Filtrationszeiten mit großer Abscheideeffizienz benötigt werden, mit Sicherheit erfüllt.

In Analogie zu einem von Gimbel [Gimbel 1984] für Sandfilter entwickelten Berechnungsmodell wurde von Franz und Franzreb ein weiteres Zweiparametermodell auf den Fall der HGMS-Filtration übertragen [Franz 1994]. Der entsprechende Ansatz für die Korrekturfunktion lautet:

$$f_\lambda = \alpha \cdot \sigma^2 + \beta \cdot \sigma + 1 \quad \text{Gl. [2.6-17]}$$

Gl. [2.6-17] erfüllt die Bedingung $f_\lambda(\sigma = 0) = 1$. Zusätzlich muss die Korrekturfunktion für $\sigma = \sigma_S$ den Wert Null annehmen, woraus folgt:

$$\sigma_S = \frac{1}{2\alpha} \cdot \left[-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha} \right] \quad \text{Gl. [2.6-18]}$$

Da σ_S reell sein muss, ergibt sich als weitere Bedingung:

$$\beta^2 - 4\alpha > 0 \quad \text{Gl. [2.6-19]}$$

Nach mathematischen Umformungen [Gimbel 1984] folgt mit der Abkürzung $\zeta = 4\alpha - \beta^2$ hieraus schließlich eine implizite Lösung für das Konzentrationsprofil innerhalb des HGMS-Filters:

$$z = \frac{\beta}{2 \cdot \lambda_0 \cdot \sqrt{-\zeta}} \ln \left(\frac{2 \cdot \alpha \cdot \sigma_{\text{ein}} \cdot c / c_0 + \beta - \sqrt{-\zeta}}{2 \cdot \alpha \cdot \sigma_{\text{ein}} \cdot c / c_0 + \beta + \sqrt{-\zeta}} \cdot \frac{2 \cdot \alpha \cdot \sigma_{\text{ein}} + \beta + \sqrt{-\zeta}}{2 \cdot \alpha \cdot \sigma_{\text{ein}} + \beta - \sqrt{-\zeta}} \right) - \frac{1}{2 \cdot \lambda_0} \cdot \ln \left(\frac{\alpha \cdot \sigma_{\text{ein}}^2 + \beta \cdot \sigma_{\text{ein}} + 1}{\alpha \cdot \sigma_{\text{ein}}^2 + \beta \cdot \sigma_{\text{ein}} \cdot c / c_0 + (c / c_0)^2} \right) \quad \text{Gl. [2.6-20]}$$

Die darin auftretende Beladung σ_{ein} bezeichnet die zeitabhängige Beladung der Abscheidematrix am Filtereintritt:

$$\sigma_{\text{ein}} = \frac{2 - 2 \exp(\sqrt{-\zeta} \cdot c_0 \cdot v_0 \cdot \lambda_0 \cdot \tau)}{(\beta - \sqrt{-\zeta}) \cdot \exp(\sqrt{-\zeta} \cdot c_0 \cdot v_0 \cdot \lambda_0 \cdot \tau) - \beta - \sqrt{-\zeta}} \quad \text{Gl. [2.6-21]}$$

2.6.4 Axiale Anordnung

Im Falle einer axialen Anordnung zwischen Draht, Strömungsrichtung und Magnetfeld wird der normierte Einfangradius R_{c_a} durch die normierte Einfanglänge L_{va} als Hilfsgröße zur Charakterisierung der Abscheideeffizienz eines Einzeldrahts ersetzt [Birss 1976]. Die normierte Einfanglänge L_{va} ergibt sich dabei aus dem Produkt der normierten Drahtlänge L_a und dem Parameter v_m/v_0 :

$$L_{va} = \frac{v_m \cdot L_F}{v_0 \cdot a} \quad \text{Gl. [2.6-22]}$$

Die Drahtlänge entspricht bei einer idealisierten axialen Anordnung dabei genau der Filterlänge L_F . Der Füllfaktor der Matrix ergibt sich für die axiale Anordnung zu:

$$F_V = n_D \pi a^2 \quad \text{Gl. [2.6-23]}$$

mit n_D gleich der Anzahl der Abscheidedrähte pro m^2 Filterquerschnittsfläche. Unter Voraussetzung der in Abschnitt 2.6.2 angeführten Annahmen 1, 3 und 5 ergibt sich schließlich für den Abscheidegrad eines HGMS-Filters mit axialer Anordnung:

$$P_F = \exp \left[-F_V \cdot K - \frac{4F_V}{\pi} \left(1 + \frac{(K-1)^2}{8L_a} \right) L_{va}^{1/2} \right] \quad \text{Gl. [2.6-24]}$$

Ein Vergleich mit Gl. [2.6-11] zeigt, dass im Falle einer axialen Anordnung die Filterlänge in erster Näherung nur über die Quadratwurzel in die Exponentialfunktion eingeht. Es ist daher zu erwarten, dass für technische Magnetseparatoren mit Abscheidematrizes von mehreren Dezimetern Tiefe die axiale Anordnung einen geringeren Abscheidegrad besitzt als transversale oder longitudinale Anordnungen. Diese Annahme wurde auch experimentell bestätigt, so dass der Einsatz der axialen Anordnung nur für Anwendungsfälle in Frage kommt, bei denen ein Verstopfen der Matrix zu befürchten ist oder bei denen die Suspension besonders geringen Scherbeanspruchungen ausgesetzt werden soll [Kurinobu 1985; Kelland 1988]. Die zweite genannte Bedingung ist z.B. bei Anwendungen zur Zellabtrennung von Bedeutung.

2.7 Kolloidale Partikel

Im Falle kolloidaler Partikel muss der Einfluss der Brownschen Molekularbewegung auf die Partikelverteilung in der Nähe eines magnetisierten Einzeldrahts berücksichtigt werden. An die Stelle klar definierter Partikelbahnen, die entweder auf dem Draht auftreffen oder diesen verfehlen, tritt dabei das Konzept einer Aufkonzentrierung para- bzw. ferromagnetischer Partikel in den Polbereichen des Drahts. Der durch die Magnetkraft bewirkten Tendenz zu einer Aufkonzentrierung im Bereich der Drahtpole steht dabei die durch die Diffusion hervorgerufene Tendenz zu einem Konzentrationsausgleich entgegen. Zusätzlich wirken die bei der Zylinderumströmung auftretenden hydrodynamischen Kräfte. Insgesamt stellt sich nach einer gewissen Zeit ein stationäres Konzentrationsprofil im Bereich des Drahts ein, das aber aus mikroskopischer Sicht durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen neu eintretenden Partikeln und aus dem Drahtbereich ausgetragenen Partikeln geprägt wird. Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die Anreicherung kolloidaler Partikeln im Bereich magnetisierter Drähte. Eine entsprechende Theorie für eine Kugelmatrix findet sich bei Moyer et al. [Moyer 1986].

Die Literaturstellen [Gerber 1983b; Takayasu 1983a; Davies 1990; Fletcher 1991], auf denen die folgenden beiden Abschnitte beruhen, benutzen trotz der durch die Brownsche Molekularbewegung hervorgerufenen statistischen Natur der einzelnen Bahnen einzelner Partikel Kräftebilanzen als Ausgangspunkt ihrer Betrachtungen. Dieser Ansatz ist aufgrund der sehr hohen Anzahl der beteiligten kolloidalen Partikel zulässig. Ein alternativer Weg zur Berechnung der Verteilung der Partikelkonzentrationen im Bereich magnetisierter Drähte führt über die Energiepotentiale der auftretenden Wechselwirkungen [Glew 1984]. Beide Ansätze sind gleichwertig und führen zu den gleichen Ergebnissen, aus Gründen der Anschaulichkeit wurde an dieser Stelle aber der Ansatz über Kräftebilanzen bevorzugt.

2.7.1 Vernachlässigung zwischenpartikulärer Wechselwirkungen

Die Grundgleichung zur Beschreibung der zeitlichen Veränderung der Partikelkonzentration in der Nähe eines Einzeldrahts unter Einfluss der Diffusion und eines durch die Magnetkraft hervorgerufenen Partikeldrifts v_p ist [Gerber 1983b]:

$$\frac{\partial c_N}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c_N) - \nabla \cdot (c_N v_p) \quad \text{Gl. [2.7-1]}$$

Für D wird hierbei der Einsteinsche, thermische Diffusionskoeffizient:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta b} \quad \text{Gl. [2.7-2]}$$

eingesetzt. Laut Voraussetzung ist D damit konzentrationsunabhängig und isotrop. Der Partikeldrift ergibt sich aus den aus Abschnitt 2.2 bekannten Ausdrücken für die Magnetkraft und der hydrodynamischen Widerstandskraft. Unter Annahme eines stationären Zustands, d.h. $\partial c_N / \partial t = 0$, ergibt sich aus Gl. [2.7-1] nach Einsetzen dieser Ausdrücke [Takayasu 1983a; Gerber 1984]:

$$-\frac{1}{c_N} \frac{dc_N}{dr_a} = \frac{2W}{kT} \left(\frac{K}{r_a^5} + \frac{\cos 2\theta}{r_a^3} \right) \quad \text{Gl. [2.7-3]}$$

$$-\frac{1}{c_N} \frac{dc_N}{d\theta} = \frac{2W \sin 2\theta}{kT r_a^2} \quad \text{Gl. [2.7-4]}$$

mit:

$$W = \frac{2}{3} \pi \mu_0 \Delta \kappa \cdot M_{S,D} H_0 b^3 \quad \text{Gl. [2.7-5]}$$

Um einen Ausdruck für die Größenordnung der möglichen Anreicherung paramagnetischer Partikel zu bekommen, ist eine eindimensionale Betrachtung ausreichend. Für die $\theta = 0$ Ebene ergibt sich dann folgende Lösung von Gl. [2.7-3]:

$$c_N(r_a) = c_{N0} \cdot \exp \left(\frac{W}{kT} \left(\frac{K}{2r_a^4} + \frac{1}{r_a^2} \right) \right) \quad \text{Gl. [2.7-6]}$$

wobei es sich bei c_{N0} um die Partikelkonzentration in großer Entfernung vom Draht handelt. Der allgemeinere Fall der Anreicherung auch ferromagnetischer Mikropartikel im Bereich nur teilweise magnetisierter Drähte wird von Takayasu behandelt [Takayasu 1983a], wobei sich jedoch nur die Zusammenhänge für die Suszeptibilität und die Drahtmagnetisierung in Gl. [2.7-5] ändern. Abbildung 2.7-1 zeigt als Beispiel die Anreicherung kolloidaler Sideritpartikel (FeCO_3) im Bereich eines magnetisierten Drahts. Der dargestellte Bereich einer Partikelanreicherung bis zu einem Faktor 10^7

entspricht ungefähr dem Faktor zwischen der Partikelkonzentration in einem festen Anlagerungsbereich und einer Suspension mit nur ca. 0,2 mg/l Eisen. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass es nach Gl. [2.7-6] für Sideritpartikel mit 50 nm Radius zur Ausbildung eines festen Anlagerungsbereichs kommt, der eine Ausdehnung von ca. drei Drahtradien besitzt. Für Sideritpartikel von nur 10 nm Radius existiert dagegen kein fester Anlagerungsbereich mehr, sondern die Partikelkonzentration ist in Drahtnähe lediglich erhöht. Die Konzentrationserhöhung in unmittelbarer Drahtnähe entspricht dabei gegenüber der Lösung in großer Entfernung vom Draht maximal ca. das 15-fache.

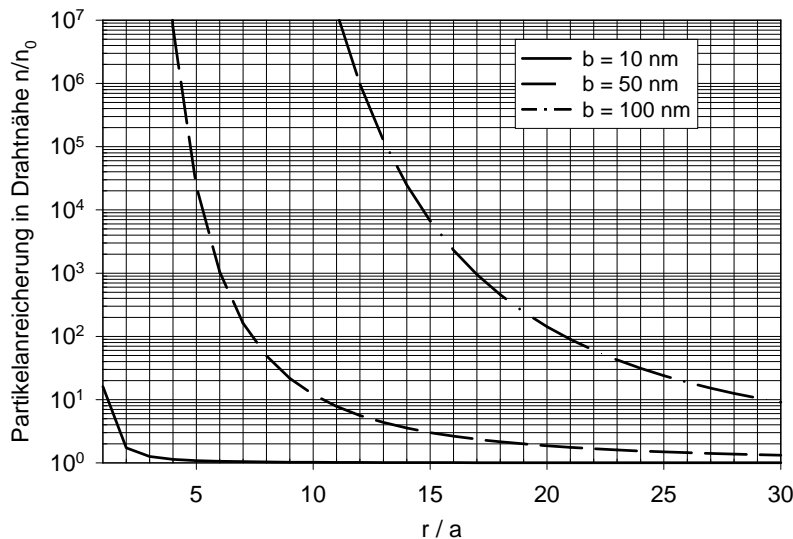


Abbildung 2.7-1: Anreicherung kolloidalen Sideritpartikel im Bereich magnetisierter Drähte:

$M_{S,D} = 1,7$ Tesla
 $H_0 = 800$ kA/m
 $\kappa = 0,003$ (SI)
 $T = 298$ K

Gl. [2.7-6] liefert keine obere Grenze für die Partikelkonzentration. Ein derartige Grenzkonzentration muss daher zusätzlich z.B. durch die Annahme einer maximal kubisch einfachen Packung der Partikel vorgegeben werden. Der Bereich in der Nähe der induzierten Drahtmagnetpole, in dem die daraus resultierende Grenzkonzentration erreicht wird, ist dann als der eigentliche feste Anlagerungsbereich zu verstehen. In weiterer Entfernung von den Drahtpolen liegt zwar auch eine stationäre Erhöhung der Partikelkonzentration vor, in diesem Fall handelt sich aber eher um eine Art „Partikelwolke“, die durch die Magnetkraft an ihrem Platz gehalten wird. Aus diesen Überlegungen folgt umgekehrt, dass für geringe Feldstärken H_0 oder Partikel geringer Suszeptibilität eine Grenzpartikelgröße existiert, unterhalb der es nicht mehr zur Ausbildung eines festen Anlagerungsbereichs kommt. Der Grenzpartikelradius ergibt sich durch Einsetzen von $r_a = 1$ in Gl. [2.7-6] und anschließendes Auflösen der Gleichung nach b [Fletcher 1991]:

$$b_c = \left(\frac{3kT \ln(c_{NL}/c_{N0})}{(2 + K)\pi M_{S,D} H_0 \Delta\kappa} \right)^{1/3} \quad \text{Gl. [2.7-7]}$$

Zum Anderen lässt sich bei bekannter Partikelgröße b die radiale Ausdehnung des festen Anlagerungsbereichs berechnen:

$$r_{a,L} = \left(\frac{2\pi b^3 M_{S,D} H_0 \Delta\kappa}{3kT \ln(c_{NL}/c_{N0})} \right)^{1/2} \quad \text{Gl. [2.7-8]}$$

Für das Volumen des festen Anlagerungsbereichs pro Längeneinheit Draht ergibt sich folgende einfache Abschätzung [Fletcher 1991]:

$$V_{\text{Anl}} = a^2 r_{a,L}^2 \quad \text{Gl. [2.7-9]}$$

Aufgrund der notwendigen, anspruchsvollen experimentellen Methoden zur Beobachtung der Anlagerung kolloidaler Partikel an sehr feinen Abscheidedrähten existieren nur wenige grundlagenorientierte experimentelle Arbeiten auf diesem Gebiet [Takayasu 1983a; deLatour 1983; Gerber 1984; Kramer 1990]. Die Experimente wurden zumeist mit Magnetitpartikeln mit ca. 10-20 nm Durchmesser bei magnetischen Flussdichten über 1 Tesla durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen im Wesentlichen die theoretischen Vorhersagen, wobei es aber in der Größe der Anlagerungsbereiche zu Abweichungen kommt. Hauptursache hierfür sind die in den bisherigen Gleichungen vernachlässigten zwischenpartikulären Wechselwirkungen. Gerade bei den von Takayasu [Takayasu 1983a] benutzten verdünnten Ferrofluiden werden die Magnetitpartikel aber mit speziellen Oberflächenschichten versehen, um die gegenseitige Coulombsche Abstoßung zu erhöhen und damit das Ferrofluid gegenüber einer Agglomeration der Partikel zu stabilisieren. Für eine korrekte Beschreibung der Anreicherung derartiger Partikel im Bereich eines magnetisierten Drahts müssen daher die Coulombsche Wechselwirkung sowie die zwischenpartikuläre magnetische Wechselwirkung berücksichtigt werden.

2.7.2 Berücksichtigung zwischenpartikulärer Wechselwirkungen

Neben den bereits erwähnten coulombschen und magnetischen Wechselwirkungen müssten in einer vollständigen Theorie auch die London- Van-der-Waalschen Wechselwirkungen sowie Strukturkräfte wandnaher Flüssigkeitsschichten und Kontaktkräfte behandelt werden (siehe z.B. [Gimbel 1984]). Da es sich hierbei aber um Kräfte mit, im Vergleich zur Magnetkraft, sehr geringer Reichweite handelt, werden sie bei den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt. Die folgende Ableitung folgt den Ausführungen von Fletcher [Fletcher 1991], wobei von folgender Systemanordnung ausgegangen wird:

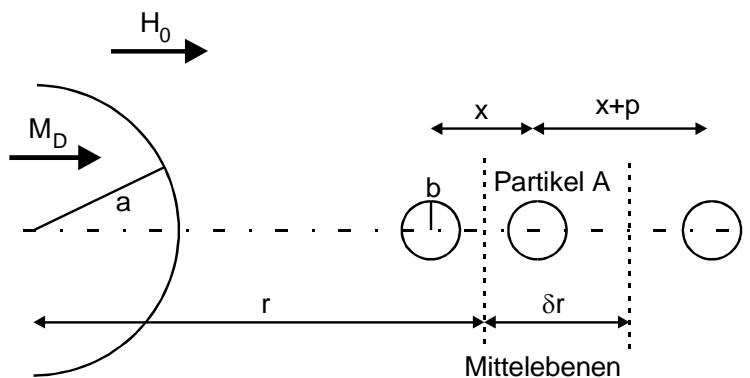


Abbildung 2.7-2: Definition der Partikelabstände für den Fall einer eindimensionalen Betrachtung der Coulombschen Wechselwirkungen.

Ausgehend von Abbildung 2.7-2 lässt sich folgender Zusammenhang zwischen der Partikelkonzentration und dem mittleren Partikelabstand in einer Entfernung r vom Draht formulieren:

$$x = \frac{1}{(c_N)^{1/3}} \quad \text{bzw.} \quad x + p = \frac{1}{\left(c_N + \frac{\partial c_N}{\partial r} \delta r\right)^{1/3}} \quad \text{Gl. [2.7-10]}$$

Das aufgrund der Coulombschen Wechselwirkung der Partikel hervorgerufene Energiepotential kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$E_{DC} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\Psi_0^2b^2\beta_F}{x} \cdot \exp[-\kappa_{DH}(x-2b)] \quad \text{Gl. [2.7-11]}$$

β_F ist hierin ein Formfaktor, der im Falle sphärischer Partikel eins wird, Ψ_0 steht für das Oberflächenpotential der Partikel. Der in Gl. [2.7-11] auftretende Debye-Hückel Parameter κ_{DH} lässt sich wie folgt berechnen:

$$\kappa_{DH} = \sqrt{\frac{F^2 \cdot \sum z_i^2 c_i}{\epsilon_r \epsilon_0 RT}} \quad \text{Gl. [2.7-12]}$$

Der Kehrwert des Debye-Hückel-Parameters ist dabei ein Maß für die Dicke der diffusen Doppelschicht, die sogenannte Debye Länge. Für in Wasser bei 25°C gelöste Salze, in denen alle Kationen und Anionen vom Betrag her die gleiche Valenzen z_1 besitzen, ergibt sich folgende einfache Zahlenwertgleichung:

$$\frac{\kappa_{DH}}{\text{cm}^{-1}} = 32,87 \cdot 10^6 z_1 \sqrt{\frac{c}{\text{mol/l}}} \quad \text{Gl. [2.7-13]}$$

Die Dicke der diffusen Grenzschicht in einer 10^{-3} molaren Lösung eines einwertigen Salzes beträgt demnach ca. 10 nm. Innerhalb kompakter Anlagerungen im Bereich magnetisierter Drähte liegt der Abstand der Partikeloberflächen ($x-2b$) sicherlich unterhalb dieses Wert, so dass gilt $\kappa_{DH} \cdot (x-2b) \ll 1$. Unter dieser Annahme folgt für die mit dem Potential verknüpfte Abstoßungskraft:

$$F_{DC} = -\frac{dE_{DC}}{dx} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\Psi_0^2b^2}{x^2} \quad \text{Gl. [2.7-14]}$$

Unter Zugrundelegung des Stokesschen Gesetzes kann der aus dieser Kraft resultierende Partikeldrift berechnet werden, wobei zu beachten ist, dass das Partikel A mit beiden Nachbarpartikeln wechselwirkt:

$$v_{DC} = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\Psi_0^2b}{3\eta} \cdot \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{(x+p)^2} \right) \quad \text{Gl. [2.7-15]}$$

Einsetzen von Gl. [2.7-10] und Reihenentwicklung des Potenzausdrucks mit Abbruch nach dem ersten Glied liefert als Näherung für den Partikelfluss:

$$\phi_{DC} = -c_N v_{DC} = \frac{4\epsilon_r\epsilon_0\Psi_0^2b \cdot (c_N)^{2/3} \delta r}{9\eta} \cdot \frac{\partial c_N}{\partial r} \quad \text{Gl. [2.7-16]}$$

Für den Abstand der Mittelebenen gilt in guter Näherung:

$$\delta r = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{\left(c_N + \frac{\partial c_N}{\partial r} \delta r \right)} + \frac{1}{(c_N)^{1/3}} \right] \quad \text{Gl. [2.7-17]}$$

Von besonderem Interesse ist der theoretisch durch die Coulombsche Wechselwirkung hervorgerufene Partikelfluss an der Grenze des festen Anlagerungsbereichs. An dieser Stelle gilt für eine kubisch einfache Packung von Kugeln mit Radius b :

$$(c_{N,G})^{2/3} = \frac{1}{4b^2} \quad \text{Gl. [2.7-18]}$$

Vergleicht man den Partikelfluss ϕ_{DC} mit dem durch thermische Diffusion hervorgerufenen Partikelfluss ϕ_{TD} :

$$\phi_{TD} = - \frac{kT}{6\pi\eta b} \cdot \frac{\partial c_N}{\partial r} \quad \text{Gl. [2.7-19]}$$

lässt sich formal eine maximale der Coulombschen Wechselwirkung entsprechende Temperatur definieren:

$$T_{DC,max} = \left(\frac{4\pi}{3} \right) \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \psi_0^2 \cdot b}{k} \quad \text{Gl. [2.7-20]}$$

Bei größerem Drahtabstand, d.h. in Bereichen mit $c_N < c_{N,G}$ ist folgender Zusammenhang in guter Näherung gültig:

$$T_{DC} = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \psi_0^2 \cdot b^2 \cdot (c_N)^{2/3}}{k} \cdot \delta r \quad \text{Gl. [2.7-21]}$$

Der Einfluss der Coulombschen Wechselwirkung auf die Partikelkonzentrationsprofile lässt sich hierdurch sehr einfach abschätzen, wenn in Gl. [2.7-6] anstelle von T die Temperatur $T^* = T + T_{DC}$ gesetzt wird.

Analog zur Coulombschen Wechselwirkung lässt sich ausgehend von der in Abbildung 2.7-2 dargestellten Anordnung auch die magnetische Wechselwirkung der Partikel berechnen. Für das Energiepotential der magnetischen Wechselwirkung zwischen zwei paramagnetischen Partikeln im Bereich eines Magnetfelds H gilt:

$$E_{DM} = -\frac{4\pi\mu_0(\Delta\kappa)^2 H^2 b^6}{9x^3} \quad \text{Gl. [2.7-22]}$$

Für den betrachteten eindimensionalen Fall ($\theta = 0$) ergibt sich das Magnetfeld an der Stelle r_a aus der aus Abschnitt 2.1.1 bekannten Beziehung:

$$H(r_a) = H_0 \left(1 + \frac{K}{r_a^2} \right) \quad \text{Gl. [2.7-23]}$$

Unter Zugrundelegung des Stokesschen Gesetzes ergibt sich folgender Ausdruck für den Partikeldrift aufgrund der zwischenpartikulären magnetischen Wechselwirkung [Fletcher 1991]:

$$\phi_{DM} = - \left[\frac{\left(\frac{16\pi}{9} \right) \mu_0 (\Delta\kappa)^2 H^2 b^6 (c_N)^{4/3} \delta r}{6\pi\eta b} \right] \cdot \frac{\partial c_N}{\partial r} \quad \text{Gl. [2.7-24]}$$

Ein Vergleich mit dem durch thermische Diffusion hervorgerufenen Partikelfluss ergibt wiederum eine Abschätzung der charakteristischen Temperatur, die in diesem Fall aber aufgrund der umgekehrten Richtung des Partikeldrifts von der tatsächlichen Temperatur abgezogen wird:

$$T_{DM} = \frac{16\pi\mu_0 (\Delta\kappa)^2 H^2 b^4 (c_N)^{4/3}}{9k} \cdot \delta r \quad \text{Gl. [2.7-25]}$$

Für die in Gl. [2.7-6] einzusetzende Temperatur ergibt sich damit insgesamt:

$$T^* = T + T_{DC} - T_{DM} \quad \text{Gl. [2.7-26]}$$

Die folgende Abbildung verdeutlicht den Einfluss der zwischenpartikulären Kräfte auf die Partikelkonzentrationsprofile für Partikel verschiedener Größen und Suszeptibilitäten. Als Konzentration in der unbeeinflussten Suspension wurde für die Rechnung ein Wert von 2 mg/l angenommen, wobei die kolloidalen Sideritpartikel einen Partikelradius von 25 nm besitzen. Für die vorgegebene Konzentration ergibt sich eine einem fixen Anlagerungsbereich entsprechende Feststoffdichte im Falle einer Partikelanreicherung um den Faktor 10^6 . Aufgrund der starken Verdünnung der Suspension und der dadurch bedingten großen mittleren Partikelabstände, machen sich zwischenpartikuläre Wechselwirkungen erst in unmittelbarer Drahtnähe deutlich bemerkbar. In diesem Bereich ergeben sich aus der Rechnung ohne Partikelwechselwirkung hohe Feststoffdichten, bis hin zur Ausbildung eines festen Anlagerungsbereichs. Im Falle der Berücksichtigung der elektrostatischen Abstoßung der die Partikel umgebenden diffusen Doppelschichten resultiert dagegen eine wesentlich geringere Aufkonzentrierung in Drahtnähe, bei der Feststoffdichten von maximal ca. 500 mg/l erreicht werden. Die abstoßende elektrostatische Wechselwirkung überwiegt dabei die schwache gegenseitige magnetische Anziehung bei weitem. Für Sideritpartikel mit Radien wesentlich größer als 25 nm kommt es unter den gegebenen Annahmen trotz elektrostatischer Abstoßung zur

Ausbildung fester Anlagerungsbereiche. Die Ausdehnung dieser Anlagerungsbereiche lässt sich für nicht zu kleine Werte von r_a ($r_a > 3$) wiederum mit Gl. [2.7-8] und Gl. [2.7-9] abschätzen, wobei jedoch die Temperatur T durch den Ausdruck $T^* = T + T_{DC,max}$ ersetzt werden muss.

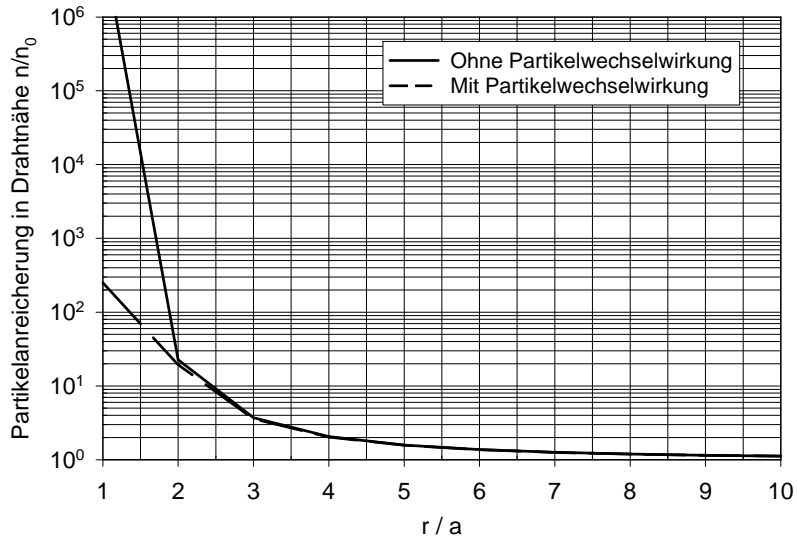


Abbildung 2.7-3: Einfluss zwischenpartikulärer Wechselwirkungen auf die Anreicherung kolloidaler Sideritpartikel im Bereich magnetisierter Drähte.

$$M_D = 1,7 \text{ Tesla};$$

$$H_0 = 800 \text{ kA/m};$$

$$\kappa = 0,003 \text{ (SI); } T = 298 \text{ K};$$

$$\psi_0 = 30 \text{ mV}; b = 25 \text{ nm}$$

3 Verfahrenstechnische Aspekte zur Anwendung der Magnetseparation in der Wassertechnologie

Aufgabe der überwiegenden Anzahl der bekannten Anwendungen der Magnetseparation ist die Anreicherung bzw. Abtrennung schwach ferro- oder paramagnetischer, kompakter Feinstpartikel mit dem Ziel ihrer Separation aus einer Mischung mit anderen, schwächer magnetischen Teilchen. Im Gegensatz hierzu besteht die Aufgabenstellung für die Magnetseparation in der Wassertechnologie zumeist in der vollständigen Abtrennung suspendierter Teilchen, um anschließend den partikelfreien Wasserstrom in einen Vorfluter zu leiten oder erneut für z. B. Waschzwecke zu nutzen. Ein dementsprechender Einsatz ist unmittelbar einsichtig in Industriebereichen, deren Wässer aufgrund der vorausgegangenen Prozessschritte prinzipiell magnetisierbare Feinstpartikel enthalten. In der weitaus größeren Anzahl der in der Wassertechnologie interessierenden Fälle liegen die abzutrennenden Stoffe aber in gelöster oder kolloidaler Form vor. Im Vorfeld einer möglichen Magnetseparation müssen diese Stoffe daher zunächst in magnetisierbare Festkörperteilchen überführt oder durch Sorption an einen magnetischen Festkörper gebunden werden. Schon kurz nach der Entwicklung des Verfahrens der Hochgradienten-Magnetseparation wurde für letzteres der Einsatz von feindispersen Magnetit als Sorbens vorgeschlagen. Der wirtschaftliche Einsatz von feindispersen, natürlichem Magnetit zur Sorption von Wasserinhaltsstoffen macht jedoch eine Rückgewinnung des Magnetits verbunden mit einer zumeist chemischen Reinigungsstufe notwendig. Der hiermit verbundene technische Aufwand ist erheblich, so dass die Magnetitrückgewinnung- und Reinigung den Hauptbestandteil derartiger Anlagen bildet.

Eine Alternative zur Sorption gelöster oder kolloidaler Wasserinhaltsstoffe an natürlichen Magnetit ist ihre direkte Überführung in die Form von magnetisierbaren Feststoffen durch Fällung bzw. Flockung. Je nach Ausgangsstoff ist dabei die Entstehung kompakter, kristalliner oder aber auch stark wasserhaltiger, amorpher Strukturen möglich. Da die im Rahmen dieser Variante abzutrennenden Teilchen in der Regel nur schwach magnetische Eigenschaften besitzen, wurde der Ansatz aufgrund des höheren Aufwands für die Magnetseparation bisher nur wenig untersucht. Die Vermeidung der Notwendigkeit einer Magnetitrückgewinnung stellt aber eine wesentliche Vereinfachung dar und macht den Ansatz aus Sicht des Autors interessant. Die eigenen Untersuchungen konzentrierten sich daher auf die experimentelle und theoretische Untersuchung der Magnetseparation suspendierter Wasserinhaltsstoffe. Neben einer entsprechenden Erweiterung der Theorie (Kap. 3) umfassten die Arbeiten die Optimierung der Fällungsbedingungen für magnetisierbare Feinstpartikel (Kap. 4), die Separatorentwicklung (Kap. 5) und die Anwendungen in der Wassertechnologie (Kap. 6).

3.1 Magnetische Eigenschaften suspendierter Wasserinhaltsstoffe

3.1.1 Allgemeines

Die Berechnung des Abscheideverhaltens suspendierter Wasserinhaltsstoffe in Hochgradienten-Magnetseparatoren lässt sich in die Teilaufgaben a) Bestimmen eines charakteristischen Filterkoeffizientens und b) Lösen der Filtergleichung unterteilen. Während sich die Bearbeitung von Teilaufgabe b) prinzipiell nicht von dem Vorgehen im Falle der Magnetseparation kompakter, mineralischer Partikel unterscheidet, stellt sich Teilaufgabe a) für zahlreiche Wasserinhaltsstoffe sehr komplex dar und ist nur näherungsweise lösbar. Hauptproblem bei der Bestimmung eines charakteristischen Filterkoeffizientens ist die Tatsache, dass es sich zum Beispiel bei amorphen Fällungsprodukten nicht um einen einheitlichen Feststoff, sondern um eine Ansammlung

unterschiedlicher Feststoffteilchen mit einer breiten Verteilung bezüglich Größe, Form und Dichte handelt. Besonders erschwerend kommt hinzu, dass sich die Verteilungen während des Separationsvorganges verändern können. Mögliche Ursachen hierfür sind z.B. eine Flockenzerstörung im Bereich der Matrix aufgrund von Scherkräften oder eine durch die Magnetkraft induzierte Flockenagglomeration und Flockenkompaktierung. Infolgedessen ist auch eine unter hohem Aufwand durchgeführte, möglichst vollständige Charakterisierung der Flockenpopulation im Separatorzulauf kein Garant für eine korrekte Berechnung der erzielbaren Abscheidegrade. Das im Folgenden beschriebene Vorgehen beschränkt sich daher auf eine mit einfachen Methoden durchführbare Abschätzung einer charakteristischen Partikelgröße und -dichte. Die wissenschaftliche Bestätigung, dass eine derart starke Vereinfachung zumindest für eine erste Abschätzung des Abscheidegrads zulässig ist, liefern die ebenfalls angeführten Ergebnisse von Messungen der Abscheideeffizienz an Einzeldrähten und einfachen Laborseparatoren.

3.1.2 Abschätzung der Suszeptibilität

Am Anfang der Abschätzung des Einfangradius bzw. des charakteristischen Filterkoeffizientens suspendierter Wasserinhaltsstoffe innerhalb eines HGMS steht die Messung bzw. Berechnung der Suszeptibilitäten der Partikel. Bei den suspendierten Wasserinhaltsstoffen handelt es sich, neben reinen Verbindungen, oftmals um Mischungen verschiedener Substanzen, insbesondere dann, wenn zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften dem zu behandelnden Wasser im Verlauf einer im Vorfeld durchgeführten Fällung magnetische Feinstpartikel zugesetzt wurden. Außer reinen Verbindungen, wie z.B. paramagnetisches Nickelphosphat, konzentrieren sich die folgenden Abschnitte daher auf magnetithaltige Schwermetallhydroxide. Die Gleichungen zur Berechnung der Suszeptibilität technisch produzierter Kompositmaterialien aus magnetischen Mikropartikeln in einer unmagnetischen Matrix, wie z.B. maghemithaltige Ionenaustauscher, wurden bereits in Kapitel 1.3.4 vorgestellt.

3.1.2.1 Mischungen para- bzw. diamagnetischer Verbindungen

Die Fällung gelöster Schwermetallionen erfolgt in der Wassertechnologie zumeist in Form von Hydroxiden durch Zugabe von Natronlauge oder Kalkmilch. Neben der Fällung als Hydroxide wird aber für verschiedene Anwendungen nach Zugabe entsprechender Fällungsmittel auch die Bildung schwerlöslicher Karbonate, Sulfide oder Phosphate angestrebt. Unter dem Gesichtspunkt einer nachfolgenden Magnetseparation besitzen die hierbei resultierenden Feststoffe gegenüber Schwermetallhydroxiden den Vorteil, dass sie zumeist in kompakter, kristalliner Form vorliegen und somit wesentlich höhere Suszeptibilitäten aufweisen. So beträgt zum Beispiel die Massensuszeptibilität von kristallinem Nickelphosphat $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ gegenüber ca. $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ von amorphem Eisen(III)-hydroxid mit 1 % Feststoffanteil. Dem Vorteil einer kristallinen Erscheinungsform steht aber oftmals der Nachteil sehr kleiner Partikelgrößen gegenüber, so dass sich z.B. die Ausfällung als Sulfide häufig nicht eignet. Ein Nachteil der Karbonate und Phosphate ist, dass oftmals keine ausreichend schwerlöslichen Verbindungen existieren.

In industriellen Abwässern liegt häufig nicht nur eine Schwermetallspezies, sondern ein Gemisch verschiedener Schwermetallionen wie z.B. Ni^{2+} , Zn^{2+} und Cu^{2+} vor. Neben paramagnetischen Ionen wie Ni^{2+} , Fe^{2+} oder Cr^{3+} treten dabei auch diamagnetische Ionen wie Zn^{2+} und Cu^{2+} auf. Da es sich bei Para- und Diamagnetismus um Eigenschaften handelt, die ihren Ursprung in der atomaren Struktur der Ionen und Verbindungen besitzen, kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass sich die Suszeptibilität von Mischungen additiv aus den Mischungskomponenten zusammensetzt:

$$\kappa_{\text{Feststoff}} = \sum_i x_{V,i} \cdot \kappa_i \quad \text{Gl. [3.1-1]}$$

$x_{V,i}$ Volumenanteil der Komponente i
 κ_i Volumenssuszeptibilität der Komponente i

Entsprechend gilt für die Massensuszeptibilität:

$$\kappa_{g,\text{Feststoff}} = \sum_i x_{M,i} \cdot \kappa_{g,i} \quad \text{Gl. [3.1-2]}$$

$x_{M,i}$ Massenanteil der Komponente i
 $\kappa_{g,i}$ Massensuszeptibilität der Komponente i

Die in Abbildung 3.1-1 gezeigten Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessung einer durch Fällung verschiedener Schwermetallösungen produzierten Mischungsreihe von Nickel-Zink-Phosphaten ist hierfür ein Beispiel.

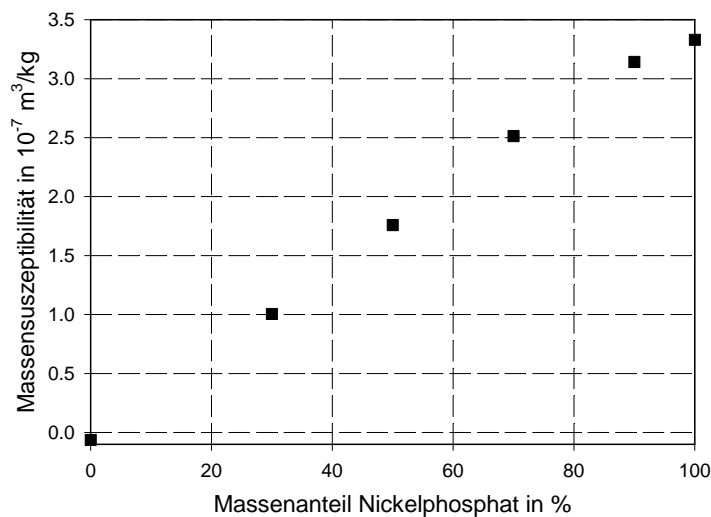


Abbildung 3.1-1: Gemessene Massensuszeptibilitäten verschiedener Nickel-Zink-Mischphosphate

Wie im Falle einer additiven Überlagerung der Suszeptibilitäten der Mischungskomponenten zu erwarten, zeigen die Messwerte einen linearen Verlauf, beginnend mit einer leicht negativen Massensuszeptibilität für das reine, diamagnetische Zinkphosphat bis zu einer Massensuszeptibilität von $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ für reines Nickelphosphat. Die Abweichung der Massensuszeptibilität des Nickelphosphats gegenüber dem Literaturwert von $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ ist auf Fehler der Suszeptibilitätsmessung (ca. 5 %) und die mögliche Mitfällung diamagnetischer Komponenten des verwendeten Modellwassers zurückzuführen.

3.1.2.2 Mischungen mit ferri- bzw. ferromagnetischen Anteilen

Während es sich bei den Suszeptibilitäten der para- und diamagnetischen Komponenten um Konstanten handelt, gelten für die Suszeptibilitäten ferri- bzw. ferromagnetischer Mischungsanteile die in Kapitel 1.3 beschriebenen Zusammenhänge. Insbesondere bei niedrigen äußeren Flussdichten wird die Suszeptibilität stark magnetischer Mischungsanteile daher weniger von den Materialeigenschaften als von der Partikelform und der Partikelgröße bestimmt. Desweiteren ist zu

beachten, dass sich in Mischungen mit Volumenanteilen stark magnetischer Substanzen über ca. 10-20 % der wechselseitige Einfluss der lokalen Magnetfelder bemerkbar zu machen beginnt. In diesem Fall muss neben dem Demagnetisierungsfaktor der magnetischen Primärteilchen auch der Gesamtdemagnetisierungsfaktor des Gesamtpartikels berücksichtigt werden.

Als Beispiel für Mischungen mit stark magnetischen Anteilen diene in den Untersuchungen magnetithaltiges Kupferhydroxid bzw. -oxid. Zur Herstellung der Mischungen wurden Kupfersulfatlösungen verschiedener Konzentrationen mit feindispersen Magnetitpartikeln versetzt und anschließend mittels Natronlauge auf einen pH-Wert von pH=10 eingestellt. In Folge des hohen pH-Werts werden die gelösten Kupferionen quantitativ als Kupferhydroxid ausgefällt und die Magnetitpartikel in die entstehenden, voluminösen Hydroxidflocken eingebunden. Während der anschließenden einstündigen Rührphase wandelte sich das Kupferhydroxid teilweise in Kupferoxid um, wobei ein hoher Magnetitgehalt diese Umwandlung zu fördern scheint. Anschließend an die Rührphase wurden die Flockensuspensionen zur Abtrennung des Flockenfeststoffanteils über ein 0,8 µm-Filter abfiltriert, der Filtrerrückstand im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet und gemörsert. Nach der Dichtebestimmung mit einem Pyknometer wurden die Magnetisierungskurven der Pulver mit einem Vibrationsmagnetometer bei Flussdichten bis zu 2 Tesla aufgenommen. Die Zusammensetzung der Pulver wurde über das bei der Fällung eingestellte Cu/Fe-Verhältnis charakterisiert. Abbildung 3.1-2 zeigt die Hysteresekurven von vier Pulvermischungen, wobei die eingestellten Cu/Fe-Verhältnisse von 0,5 bis 4 reichten. Aus den Kurvenverläufen lässt sich erkennen, dass alle Mischungen aufgrund ihres ferrimagnetischen Magnetitanteils ein qualitativ ähnliches Magnetisierungsverhalten zeigen, das sich nur in der erreichten Sättigungsmagnetisierung unterscheidet.

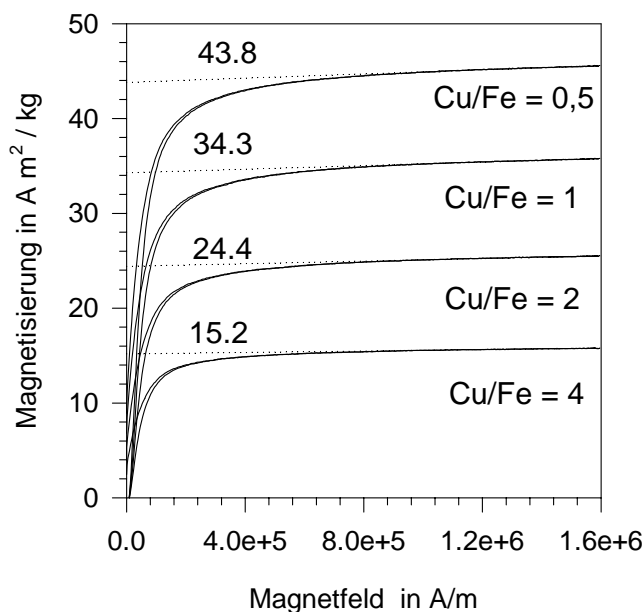


Abbildung 3.1-2: Hysteresekurven von Mischungen aus Kupferhydroxid und Magnetit für unterschiedliche Cu/Fe-Verhältnisse.

Im Verlauf der Versuche von Franz [Franz 1997b; 1998b] wurden die Fällungsansätze für magnetithaltiges Kupferhydroxid mehrfach wiederholt, wobei jeweils ein Teil der Fällungsprodukte für eine Magnetisierungsmessung diente. Eine Zusammenstellung der ermittelten Sättigungsmagnetisierungen der getrockneten Fällungsprodukte zeigt Abbildung 3.1-3. Zusätzlich ist die theoretische Magnetisierung aufgetragen, die aus der additiven Überlagerung der Magnetisierungen der para- und ferrimagnetischen Mischungsanteile resultiert:

$$M_{m,\text{Feststoff}} = \kappa_{m,\text{Feststoff}} \cdot H = w_p \cdot \kappa_{m,p} \cdot H + w_{\text{Magnetit}} \cdot M_{m,\text{Magnetit}} \quad \text{Gl. [3.1-3]}$$

$$M_{g,\text{Feststoff}} = \kappa_{g,\text{Feststoff}} \cdot H = x_{M,\text{para}} \cdot \kappa_{g,\text{para}} \cdot H + x_{M,\text{Magnetit}} \cdot M_{g,\text{Magnetit}}$$

mit:

- $x_{M,\text{para}}$ Massenanteil der para- oder diamagnetischen Komponente
- $\kappa_{g,\text{para}}$ Massenssuszeptibilität der para- oder diamagnetischen Komponente
- $M_{g,\text{Magnetit}}$ spezifische Magnetisierung der Magnetitpartikel

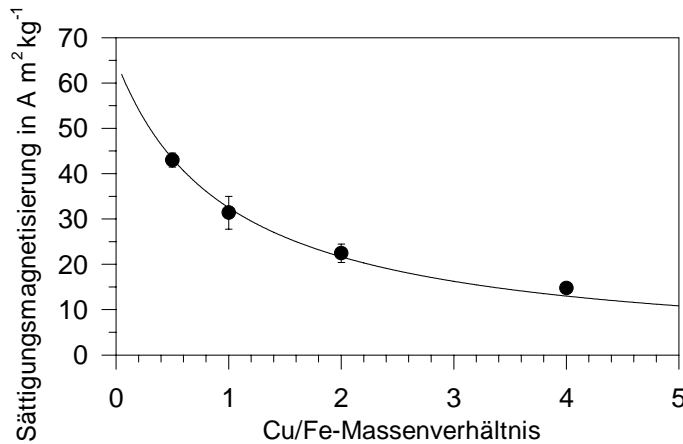


Abbildung 3.1-3: Spezifische Sättigungsmagnetisierung des Feststoffanteils der magnetit-haltigen Kupferhydroxid-flocken in Abhängigkeit des Cu/Fe-Verhältnisses.

$$M_{gS,Fe_3O_4} = 65 \text{ A m}^2 / \text{kg}$$

Die in der Rechnung benutzte spezifische Sättigungsmagnetisierung der Magnetitpartikel wurde in einer unabhängigen Messung von Kampeis [Kampeis 1998] zu $65 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ bestimmt. Die spezifische Sättigungsmagnetisierung der nasschemisch produzierten und als Zusatz benutzen Magnetitpartikel liegt damit unterhalb des Werts für ideal kristallinen Magnetit von $92 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$. Die Ursachen hierfür werden in Kapitel 4 ausführlich diskutiert. Wie aus Abbildung 3.1-3 zu erkennen, ergibt sich bei Berücksichtigung der tatsächlichen Magnetitmagnetisierung eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Als Ergebnis bleibt demnach festzuhalten, dass sich die Suszeptibilitäten und Magnetisierungen der bei Fällungsvorgängen gebildeten Feststoffe in der Regel sowohl für rein para- oder diamagnetische Feststoffe, als auch für Feststoffe, die stark magnetische Komponenten enthalten, theoretisch gut vorhersagen lassen. Das Problem der Berechnung der Magnetkraft auf Flocken besteht also nicht darin, den bei der Fällung gebildeten Feststoff magnetisch zu charakterisieren, sondern darin abzuschätzen wie hoch der mittlere Feststoffgehalt der Flocken ist.

3.1.3 Feststoffgehalt von amorphen Fällungsprodukten

Die physikalischen und chemischen Vorgänge bei der im Vorfeld einer Magnetseparation durchgeführten Fällung und Flockung gelöster Wasserinhaltsstoffe unter Zusatz feindisperser Magnetitteilchen lassen sich analog zu den bekannten Modellvorstellungen zur Koagulation und Flocculation suspendierter Wasserinhaltsstoffe verstehen. Im Falle der gängigen Flockung und anschließenden Sedimentation von Trübstoffen werden dem zu behandelnden Wasser Eisen- oder Aluminiumsalze als Flockungsmittel zudosiert. Die hierdurch eingebrachten mehrwertigen Kationen erhöhen zum Einen die Ionenstärke der Lösung und bewirken somit eine Kompression der die Partikel umgebenden elektrostatischen Doppelschicht und eine Verringerung der gegenseitigen Coulombschen Abstoßungskraft. Zum Anderen bilden die Hydrolyseprodukte der Metallkationen, wie z.B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$

oder $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, bei ausreichender Konzentration über Kondensationsreaktionen in der Regel rasch kolloidale Hydroxopolymere. Diese positiv geladenen Hydroxopolymere lagern sich an der Oberfläche der zumeist negativ geladenen Trübstoffe an und bewirken hierdurch eine Verringerung des Oberflächenpotentials [Stumm 1970]. Dieser als spezifische Koagulation bezeichnete Vorgang führt zu einer Entstabilisierung der Partikel, gefolgt von einer Agglomeration im Rahmen der von Transportvorgängen bestimmten Flocculationsphase. Werden die Eisensalze im Überschuss eingesetzt, besteht in gewissem Umfang die Gefahr einer Ladungsumkehr der Partikel und damit einer erneuten Stabilisierung. Dieser Effekt kommt in der Regel jedoch nicht zum Tragen, da die kolloidalen Eisen-Hydroxopolymere sich verbinden und wachsen und dabei amorphe Eisenhydroxidflocken ausbilden. Diese Flocken schließen die Feinstpartikel ein und machen sie dadurch einer Sedimentation oder Filtration zugänglich. Die Bildung stabiler, makroskopischer Flocken kann dabei durch Zugabe sogenannter Flockungshilfsmittel, dies sind gewöhnlich synthetisch hergestellte organische Polymere, unterstützt werden.

Während in der gängigen Praxis der Wasseraufbereitung zu einem trübstoffbelastetem Wasser somit Metallsalze zugegeben werden, verhält es sich bei der Abwasserreinigung unter Zusatz magnetischer Feinstpartikel zunächst umgekehrt. Zu einem Abwasser mit gelösten Schwermetallkationen, wie z.B. Fe^{3+} oder Cu^{2+} , werden feindisperse Magnetitpartikel dosiert. Oftmals wird in Anwendungsfällen der Magnetseparation auch eine Kombination beider Ansätze verwendet. So existieren zum Beispiel Untersuchungen zur Flusswasseraufbereitung unter Einsatz von Magnetseparatoren. Hierbei werden einem Wasser, das von sich aus bereits Trübstoffe, Bakterien sowie färbende Substanzen enthält, im Vorfeld einer Magnetseparation Eisensalze und feindisperser Magnetit zugesetzt. Werden die Dosierungen und der pH-Wert richtig gewählt, verbinden sich unter Einwirkung der entstehenden Eisen-Hydroxopolymere Trübstoffe, Bakterien, färbende Substanzen und Magnetitteilchen zu makroskopischen Flocken, die sich magnetisch mit hohen Filtergeschwindigkeiten abtrennen lassen (siehe auch Kapitel 6.6). In allen Fällen sind die hierbei auftretenden Koagulations- und Flocculationsvorgänge jedoch vergleichbar, so dass grundsätzliche Aussagen der Forschungsarbeiten zu gängigen Fällungs- und Flockungsprozessen auf Anwendungen der Magnetseparation übertragbar sind.

In Bezug auf den hier besonders interessierten Feststoffgehalt der bei diesen Prozessen gebildeten Flocken existieren u.a. Arbeiten von Tambo [Tambo 1979]. In umfangreichen Versuchsreihen zur Flockung von Kaolinteilchen unter Zusatz von Aluminium- und Eisensalzen ermittelte Tambo, dass sich die Abhängigkeit des Feststoffgehalts der gebildeten Flockung von der Flockengröße durch einen Potenzansatz der folgenden Form beschreiben lässt:

$$(1 - \varepsilon_{\text{Fl}}) = c_1 \left(\frac{x_{\text{Feret}}}{\mu\text{m}} \right)^{c_2} \quad \text{Gl. [3.1-4]}$$

Gl. [3.1-4] ist eine Zahlenwertgleichung, in der die Flockengröße x_{Feret} in der Einheit μm eingesetzt werden muss. c_1 und c_2 sind von dem jeweiligen System abhängige Konstanten. Für die durch Gl. [3.1-4] beschriebene Potenzfunktion wird dabei durch Tambo die Bezeichnung Flockendichte-Funktion eingeführt.

Wie zu erwarten fällt gemäss Gl. [3.1-4] der Feststoffanteil der Flocken mit wachsender Flockengröße, d.h. mit wachsender Anzahl der zu einem Agglomerat verbundenen Partikel. Bemerkenswert ist, dass die Flockendichte-Funktion nach Tambo dabei primär nur von der Art der vorliegenden Feinstpartikel, dem verwendeten Flockungsmittel und vor allem dem eingesetzten Verhältnis zwischen diesen beiden Komponenten abhängt. Unterschiedliche Flockungs-pH-Werte,

Variationen im Energieeintrag des Rührers sowie die Verwendung eines Flockungshilfsmittels zeigen dagegen nur einen geringen Einfluss auf diese Funktion. Die genannten Parameter beeinflussen zwar stark die mittlere vorliegende Flockengröße, die Flockendichtefunktion bleibt jedoch in erster Näherung konstant. Der Wert des Exponenten „ c_2 “ variiert nach den Messungen von Tambo im Bereich von -1 bis -1,5, wobei der zweite Wert für große Verhältnisse zwischen Flockungsmittel- und Feinstpartikelkonzentration auftritt. Übertragen auf den hier interessierenden Fall des Magnetitseedings entsprechen die zudosierten Magnetitteilchen den Feinstpartikeln und die zu entfernenden Metallkationen dem Fällungsmittel. Da im Falle der eigenen Untersuchungen zur Magnetseparation versucht wurde, mit möglichst geringen Dosiermengen an Magnetit auszukommen, lag das Massenverhältnis zwischen Metallkationen und Feinstpartikeln mit 0,5 – 4 sehr hoch. Für den Exponenten der Flockendichtefunktion im Falle des Magnetitseedings sind daher Werte von ca. -1,5 zu erwarten.

Die Ergebnisse der Einzelflocken-Sedimentationsanalyse von magnetithaltigem Kupferhydroxid sind in Abbildung 3.1-4 dargestellt, in der im doppeltlogarithmischen Maßstab der Feststoffanteil der Flocken über der Flockengröße aufgetragen ist. Die für diese Messungen verwendete Apparatur und die Vorgehensweise bei der Berechnung des Feststoffgehalts bei Kenntnis von Sedimentationsgeschwindigkeit, Flockengröße und Flockenform sind in [Franz 1997a] detailliert beschrieben.

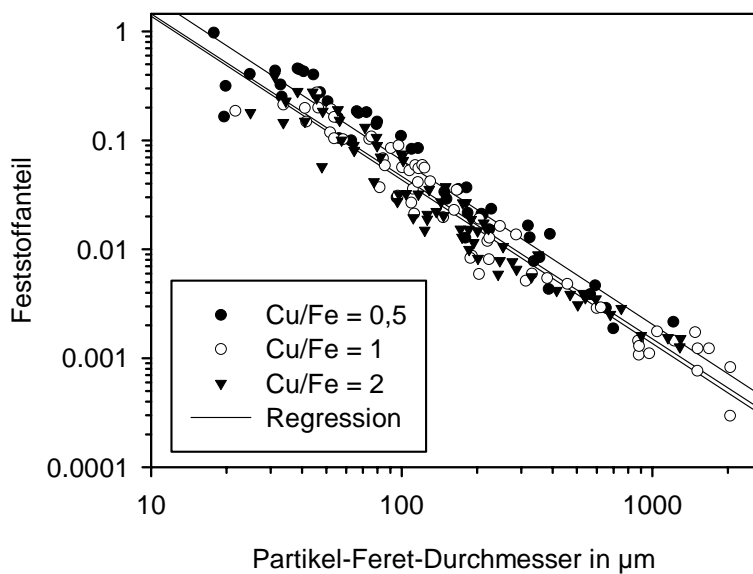


Abbildung 3.1-4: Feststoffgehalt magnetithaltiger Kupferhydroxidflocken in Abhängigkeit der Flockengröße für unterschiedliche Cu/Fe-Verhältnisse.

Aus Abbildung 3.1-4 wird deutlich, dass, wie nach der Flockendichte-Funktion zu erwarten, der Feststoffgehalt im doppeltlogarithmischen Maßstab linear mit zunehmender Flockengröße abnimmt. Die ermittelten Werte der Konstanten c_1 und c_2 für die verwendeten Cu/Fe-Massenverhältnisse sind Tabelle 3.1-1 zu entnehmen. Der berechnete Exponent c_2 entspricht dabei in allen Fällen dem im vorhergehenden Abschnitt propagierten Wert von -1,5.

Tabelle 3.1-1: Ermittelte Werte für die Konstanten a und b der Porositätsfunktion

Cu/Fe = 0,5	Cu/Fe = 1	Cu/Fe = 2
$c_1 = 68,1$	$c_1 = 45,3$	$c_1 = 44,0$
$c_2 = -1,5$	$c_2 = -1,5$	$c_2 = -1,5$

3.1.4 Suszeptibilität amorpher Fällungsprodukte

Mit Hilfe des Feststoffgehalts lassen sich unter Vernachlässigung des diamagnetischen Einflusses des Porenwassers die Massensuszeptibilitäten der Flocken abschätzen:

$$\kappa_{g,Fl} = (1 - \varepsilon_{Fl}) \cdot \kappa_{g,Feststoff} \quad \text{Gl. [3.1-5]}$$

Die Volumensuszeptibilitäten der Flocken ergeben sich dann durch Multiplikation mit der Flockendichte:

$$\kappa_{Fl} = \kappa_{g,Fl} \cdot \rho_{Fl} \quad \text{Gl. [3.1-6]}$$

Die Massensuszeptibilität des Feststoffs wird dabei durch Messung nach vorausgegangener Filtration und Trocknung oder durch eine Berechnung entsprechend Gl. [3.1-3] bestimmt.

Als Beispiel wurden mit Hilfe von Gl. [3.1-3] bis Gl. [3.1-6] die Volumensuszeptibilitäten für magnetithaltige Kupferhydroxidflocken verschiedener Größe und mit verschiedenen Cu/Fe-Verhältnissen abgeschätzt. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in Abbildung 3.1-5 für die Cu/Fe-Verhältnisse 0,5; 1 und 2 aufgetragen.

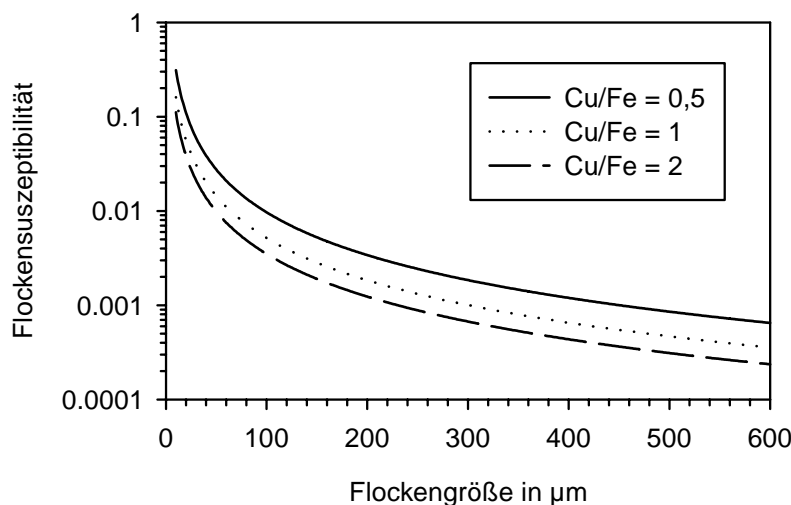


Abbildung 3.1-5: Berechnete Flockensuszeptibilitäten von magnetithaltigen Kupferhydroxidflocken in Abhängigkeit der Flockengröße.

$B = 0,32$ Tesla

$M_{gS,Fe_3O_4} = 65$ A m² / kg

Um einen Wert für den mittleren Feststoffgehalt des Flockenkollektivs zu ermitteln, müssen die Feststoffgehalte der verschiedenen Flockengrößen mit der Volumendichteverteilung $q_3(x_F)$ gewichtet werden:

$$(1 - \bar{\varepsilon}_{Fl}) = \int_0^{\infty} (1 - \varepsilon_{Fl}(x)) \cdot q_3(x) \cdot dx \quad \text{Gl. [3.1-7]}$$

Für das untersuchte Flockenkollektiv mit einem Cu/Fe-Verhältnis von 2 ergibt sich für die in Abbildung 3.1-6 dargestellte Partikelgrößenverteilung hierbei ein mittlerer Feststoffgehalt von 3,6 % [siehe auch Franz 1997a]. Mit Hilfe von Gl. [3.1-4] folgt zudem ein diesem Feststoffgehalt entsprechender, charakteristischer Partikel-Feretdurchmesser von ca. 100 µm.

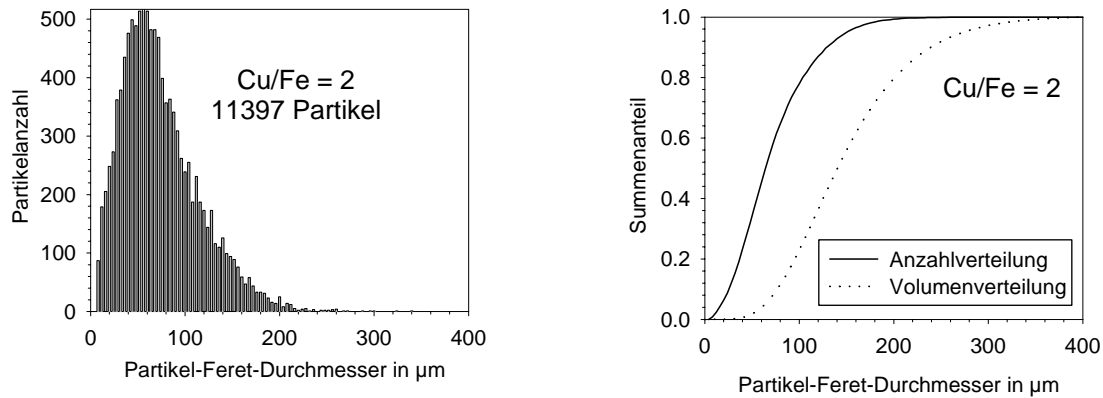


Abbildung 3.1-6: Partikelgrößenverteilung eines Flockenkollektivs mit Cu/Fe = 2.

Ein vereinfachter Weg zur Abschätzung des Feststoffgehalts des Flockenkollektivs ist die Bestimmung des mittleren Feststoffgehalts des Absetzvolumens, das sich durch Sedimentation der Flocken ausbildet. Hierzu wird das Absetzvolumen entsprechend DIN 38409-H9-2 in einem Imhofftrichter nach zwei Stunden Sedimentationszeit gemessen. Die Massenanteile $x_{M,i}$ der Schwermetallverbindungen im abgesetzten Hydroxidschlamm können mittels des gemessenen Absetzvolumens SV und der ursprünglich in Lösung vorliegenden Konzentrationen abgeschätzt werden. Die Einheit des Absetzvolumens ist l(Schlamm)/l(Suspension). Im Bereich des Fällungs-pH-Wertes kann angenommen werden, dass sich die ursprünglich gelösten Schwermetallionen quantitativ im abgesetzten Schlamm befinden. Mit den molaren Schwermetallkonzentrationen der Ausgangssuspension und den Molmassen der entstehenden Verbindungen lässt sich die Massendichte der Schwermetalle im Schlamm berechnen:

$$q_{SV,Cu(OH)_2} = \frac{\frac{c_{Cu}}{\tilde{M}_{Cu}} \tilde{M}_{Cu(OH)_2}}{SV} = \frac{m_{Cu(OH)_2}}{SV} \quad \text{in} \quad \frac{\text{g (Verbindung)}}{\text{l (Schlamm)}} \quad \text{Gl. [3.1-8]}$$

$$q_{SV,Fe_3O_4} = \frac{\frac{c_{Fe}}{\tilde{M}_{Fe}} \frac{\tilde{M}_{Fe_3O_4}}{3}}{SV} = \frac{m_{Fe_3O_4}}{SV}$$

Für den Fall amorpher Schlämme kann aufgrund ihres hohen Wasseranteils die Schlammddichte in erster Näherung gleich $\rho_{SV} = 1000 \text{ g/l}$ gesetzt werden. Damit ergibt sich der Wassergehalt des Schlammes zu:

$$q_{SV,H_2O} = 1000 \frac{\text{g}}{\text{l}} - q_{SV,Cu(OH)_2} - q_{SV,Fe_3O_4} \quad \text{Gl. [3.1-9]}$$

Für die Massenanteile der verschiedenen Komponenten im Schlamm gilt somit:

$$x_{M,i} = \frac{q_{SV,i}}{\rho_{SV}} \quad \text{Gl. [3.1-10]}$$

Als Beispiel sollen die Massenanteile des bei einem Cu/Fe-Massenverhältnis von 2 und einer Ausgangskonzentration des Kupfers von 30 mg/l gebildeten Schlamms berechnet werden. Das nach einer Fällung bei pH=10 und einer anschließenden zweistündigen Sedimentation gemessene Schlammvolumen betrug 12 ml/l. Die Rechnung gemäß der oben beschriebenen Anweisung führt dann zu:

$$x_{M,Cu(OH)_2} = 0,38\% ; \quad x_{M,Fe_3O_4} = 0,17\% \quad \text{und} \quad x_{M,H_2O} = 99,5\% ;$$

Der auf diese Weise bestimmte, mittlere Feststoffgehalt des sedimentierten Flockenkollektivs beträgt demnach nur 0,55 %. Die doch erhebliche Diskrepanz zu dem über Gl. [3.1-7] ermittelten Wert wird bei Betrachtung der Vorgänge im Imhoffrichter verständlich. Während der ungestört, d.h. ohne Durchmischung, durchgeführten Sedimentation lagern sich die ursprünglichen Flocken bereits während des Sinkvorgangs zu großen Verbänden zusammen, mit Durchmessern die oftmals mehrere Millimeter betragen. Entsprechend der in Kapitel 3.1.3 dargestellten Zusammenhänge ist der Feststoffgehalt dieser Verbände geringer als der der sie bildenden Ausgangsflocken. Schließlich bilden die sedimentierten Flockenverbände innerhalb des Absetzvolumens wiederum einen lockeren Verbund, in dessen Zwischenräume zusätzliche Lösung eingeschlossen wird. Der wesentlich geringere Feststoffgehalt des Absetzvolumens ($1-\varepsilon_{SV}$) gegenüber dem mittleren Feststoffgehalt der Einzelflocken in einer gerührten Suspension mag daher nicht verwundern. Wird rein formal auch für das Absetzvolumen mit Hilfe von Gl. [3.1-4] eine charakteristische Flockengröße berechnet, ergibt sich ein Durchmesser von ca. 400 μm . Die gegenüber der Einzelflocken-Sedimentationsanalyse wesentlich einfachere Vorgehensweise der Bestimmung des Feststoffgehalts des Absetzvolumens liefert folglich in Bezug auf den mittleren Feststoffgehalt und die charakteristische Flockengröße nur sehr unzureichende Schätzwerte. In dem folgenden Unterkapitel wird sich aber zeigen, dass die mit den jeweiligen Wertepaaren — mittlerer Feststoffgehalt und charakteristische Flockengröße — berechneten Einfangradien wesentlich besser überein stimmen. Die am sedimentierten Absetzvolumen ermittelten Werte liefern daher keine Aussagen über Kenngrößen des gerührten Flockenkollektivs, jedoch sind sie eine nützliche Abschätzung dafür, ob insgesamt eher voluminöse oder kompakte Flocken vorliegen und wie deren durchschnittliches Abscheideverhalten in einem Magnetseparator sein wird.

3.2 Einfangradien und maximale Sättigungsbeladungen für amorphe Fällungsprodukte

Unter Kenntnis der charakteristischen Flockensuzzeptibilität sowie der charakteristischen Flockengröße lässt sich mit Hilfe der in Kapitel 2 vorgestellten Beziehungen die für die Auslegung von Magnetseparatoren wichtige Kenngröße v_m , d.h. die magnetische Geschwindigkeit, berechnen. Aufgrund der in der Regel relativ großen Flockendurchmesser ist hierbei besonders darauf zu achten, ob die resultierende Partikelreynoldszahl innerhalb des Stokesschen Bereichs ($Re_p < 0,5$) liegt oder diesen überschreitet. Im Falle einer Überschreitung ist anstelle der einfachen Beziehung Gl. [2.2-17] die implizite Berechnung von v_m über Gl. [2.2-20] anzuwenden. Im Folgenden werden auf der Basis dieser Beziehungen die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Einfangradien von Flocken aufgezeigt.

3.2.1 Einfluss der Flockengröße auf den Einfangradius

In Kapitel 2.4 wurde der Einfluss der Kennzahlen v_m/v_0 ; K und Re_D auf den Einfangradius für verschiedene hydrodynamische Drahtumströmungsmodelle diskutiert. Hierauf aufbauend steht im Folgenden die Frage im Vordergrund, wie sich die beschriebenen Besonderheiten amorpher Fällungsprodukte auf den Zusammenhang zwischen Partikelradius und Einfangradius auswirken. Abbildung 3.2-1 zeigt die Abhängigkeit des Einfangradiuses von der Partikelgröße für die im vorhergehenden Kapitel besprochenen, magnetithaltigen Kupferhydroxidflocken mit einem Cu/Fe-Massenverhältnis von 2 unter Annahme dreier unterschiedlicher Modellvorstellungen:

1. Konstanter Flockenfeststoffgehalt, Berechnung des hydrodynamischen Widerstands auf die Partikel nach Stokes.
2. Variabler Flockenfeststoffgehalt, Berechnung des hydrodynamischen Widerstands auf die Partikel nach Stokes.
3. Variabler Flockenfeststoffgehalt, Berechnung des hydrodynamischen Widerstands für den Übergangsbereich entsprechend Gl. [2.2-20].

Alle drei Modellrechnungen gehen von einer zähen Zylinderumströmung des Drahts aus, da, wie in Kapitel 2.1.5 dargelegt, dieses hydrodynamische Modell eine bessere Beschreibung des Strömungsfelds erlaubt als die Annahme einer Potentialströmung. Um dabei durch den zulässigen Drahtreynoldszahlenbereich nicht eingeschränkt zu sein, wurde das in Kapitel 2.4.1 besprochene modifizierte Modell der zähen Zylinderumströmung mit einem konstanten Hydrodynamischen Faktor von zwei benutzt. Schließlich wurde in den beiden Modellen mit variablem Feststoffgehalt der Flocken (Modell 2 und 3) berücksichtigt, dass auch für sehr kleine Flocken der Feststoffgehalt nicht beliebig groß werden kann, sondern maximal Werte von ca. 50 % erreicht. Wie aus Abbildung 3.2-1 zu erkennen, führen die drei Modelle sowohl vom Absolutwert der Einfangradien als auch von deren Verlauf in Abhängigkeit der Partikelgröße her gesehen zu stark unterschiedlichen Ergebnissen. Während das der klassischen Theorie entsprechende Modell 1 zu einem mit der Partikelgröße steil ansteigenden Verlauf mit normierten Einfangradien bis über $Re_a = 7$ führt, resultiert eine Berücksichtigung der größenabhängigen Flockendichte bereits in einer starken Abflachung des Kurvenverlaufs. Die für größere Flockenradien in der Rechnung resultierenden, maximalen Partikelreynoldszahlen von ca. $10 < Re_p < 100$ machen jedoch klar, dass in diesem Fall die Annahme des Stokesschen Gesetzes nicht gerechtfertigt ist. Das für diesen Reynoldsbereich gültige Modell 3 führt schließlich zu einem nahezu horizontalen Verlauf des Einfangradiuses, d.h. der Einfangradius ist in guter Näherung von der Partikelgröße unabhängig. Dieses in deutlichem Unterschied zur klassischen Theorie stehende Ergebnis hat seine Ursache darin, dass sich bei einer Verringerung der Flockengröße die Erhöhung der volumenbezogenen Magnetkraft durch den steigenden Feststoffgehalt und die Erhöhung des volumenbezogenen hydrodynamischen Widerstands nahezu ausgleichen. Für sehr kleine Flocken nähert sich der Feststoffgehalt seinem Maximalwert und wird damit weitgehend konstant. In diesem Fall wird die Zunahme des volumenbezogenen hydrodynamischen Widerstands nicht mehr durch einen steigenden Feststoffgehalt ausgeglichen und der Einfangradius sinkt rasch.

Abbildung 3.2-2 zeigt einen Vergleich der nach Modell 2 und 3 berechneten Einfangradien mit experimentellen Beobachtungen von Franz [Franz 1997a,b]. Unabhängig von der durch die statistische Magnetitverteilung auf die Flocken bedingten Streuung der experimentellen Werte ist zu erkennen, dass die Einfangradien bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v_0 = 42$ m/h wie theoretisch postuliert nur eine schwache Zunahme mit steigender Partikelgröße zeigen. Die Absolutwerte der Einfangradien

werden dabei weder von Modell 2 noch von Modell 3 gut beschrieben, sondern liegen im Bereich zwischen diesen beiden Extremen.

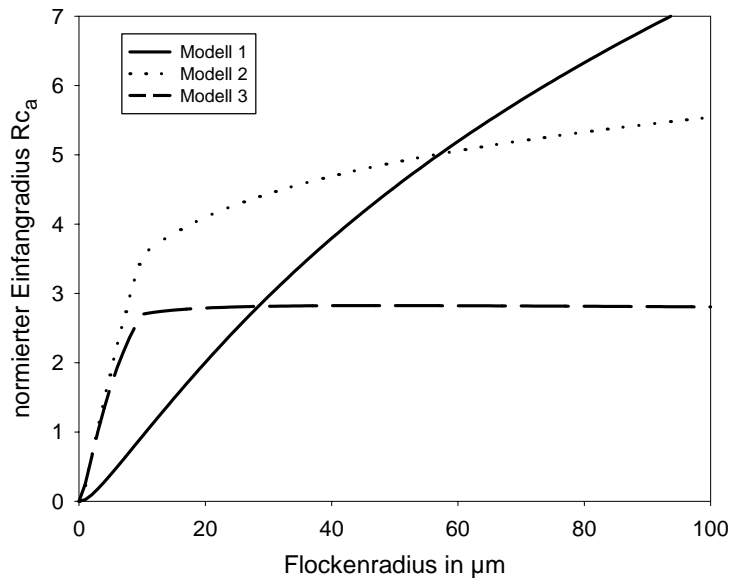


Abbildung 3.2-1: Vergleich der nach verschiedenen Modellvorstellungen berechneten Einfangradien in Abhängigkeit vom Flockenradius für magnetithaltige Kupferhydroxidflocken.

Cu/Fe = 2:1
 $B_0 = 0,9$ Tesla
 $v_0 = 30$ m/h
 $a = 250$ µm
 $M_{S,D} = 870000$ A/m

Die in Modell 2 getroffene Annahme des Stokesschen Gesetzes ergibt auch für hohe Partikelreynoldszahlen zu geringe hydrodynamische Widerstandskräfte und damit zu hohe Einfangradien. Zum anderen führt die im Prinzip korrekte Berechnung des hydrodynamischen Widerstands für den Übergangsbereich in Modell 3 letztendlich zu zu geringen Einfangradien.

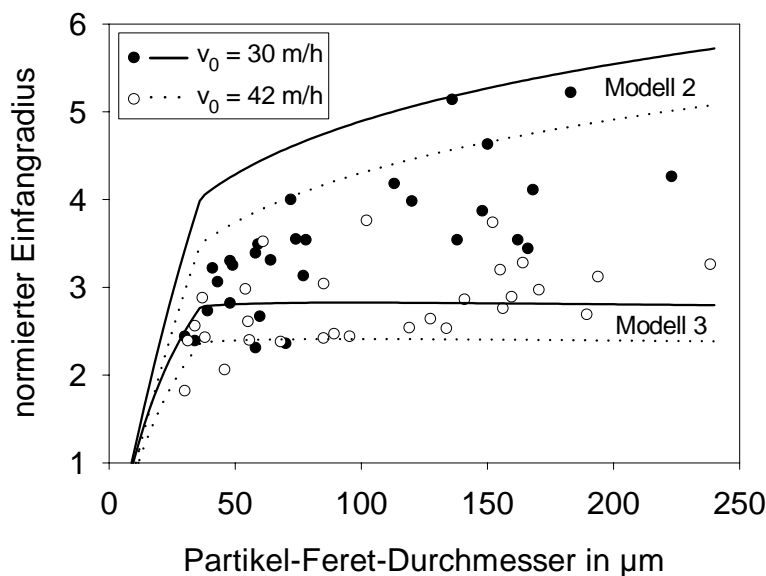


Abbildung 3.2-2: Vergleich theoretischer und experimentell bestimmter Einfangradien für den Fall magnetithaltiger Kupferhydroxidflocken.

Cu/Fe = 2:1
 $B_0 = 0,9$ Tesla
 $a = 250$ µm
 $M_{S,D} = 870000$ A/m

Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass Modell 3 die Berechnung für den Punkt der höchsten Magnetkraft und damit der höchsten Partikelreynoldszahl durchführt. In Realität liegen die entscheidenden Phasen des Abscheidvorgangs jedoch in größerer Entfernung vom Draht, zu einem Zeitpunkt, an dem die relative Geschwindigkeit zwischen Partikel und Fluid und damit die Partikelreynoldszahl noch deutlich unter ihrem Maximalwert liegt. Die Anwendung von Modell 3 führt daher zu einer Überschätzung des in den entscheidenden Phasen vorherrschenden Hydrodynamischen Widerstands und zu einer Unterschätzung der Einfangradien. Die Aussage, dass die experimentellen Einfangradien zwischen den über Modell 2 und Modell 3 abgeschätzten Werten

liegen, gilt auch im Falle der geringeren Strömungsgeschwindigkeit von $v_0 = 30$ m/h. Für geringere Strömungsgeschwindigkeiten verlagert sich die entscheidende Phase des Abscheidvorgangs noch weiter vom Draht weg. Damit liegen die relevanten Partikelreynoldszahlen noch niedriger und die Annahme des Stokesschen Gesetzes gewinnt zunehmend an Gültigkeit. Als Folge zeigen die experimentellen Einfangradien für $v_0 = 30$ m/h eine deutlichere Steigerung mit zunehmendem Partikelradius. Als Fazit lässt sich sagen, dass die vorgestellten Modelle 2 und 3 eine gute Eingrenzung des zu erwartenden Einfangradius erlauben, wobei im Falle hoher v_m/v_0 -Werte Modell 2, im Falle niedriger v_m/v_0 -Werte Modell 3 bessere Abschätzungen erwarten lassen.

Zur Veranschaulichung der Möglichkeiten aber auch Grenzen der Vorhersage von Einfangradien über die vorgestellten Modelle sind in Abbildung 3.2-3 zahlreiche experimentell bestimmte Einfangradien sowie theoretische Kurven für magnetithaltige Kupferhydroxidflocken über dem Partikel-Feret-Durchmesser aufgetragen. Die Flocken stammen dabei aus verschiedenen Ansätzen mit Cu/Fe-Massenverhältnissen zwischen 0,5 und 2. Wie zu erwarten hat das Cu/Fe-Verhältnis einen unmittelbaren Einfluss auf die Suszeptibilität der Flocken und damit auf den gemessenen Einfangradius. Während größere Flocken mit Cu/Fe = 0,5 normierte Einfangradien von 4 bis 5 aufweisen, ergeben sich für Flocken mit Cu/Fe = 2 Einfangradien zwischen 2 und 3,5.

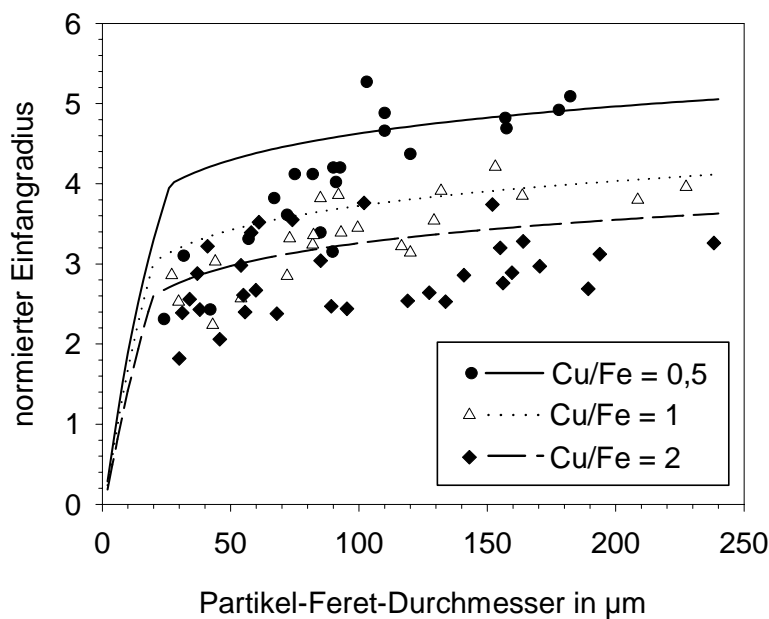


Abbildung 3.2-3: Experimentell bestimmte und durch Mittelwertbildung aus Modell 2 und 3 berechnete Einfangradien für magnetithaltige Kupferhydroxidflocken mit unterschiedlichem Cu/Fe-Massenverhältnis.

$v_0 = 45$ m/h.
 $B_0 = 0,9$ Tesla
 $a = 250$ µm
 $M_{S,D} = 870000$ A/m

Bis auf einige Werte für kleine Flocken und geringes Cu/Fe-Verhältnis lagen dabei alle gemessenen Einfangradien zwischen den jeweils aus Modell 2 und Modell 3 vorhergesagten Grenzl意思, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 3.2-3 auf das Einzeichnen dieser sechs Linien verzichtet wurde. Da der durch die Grenzl意思 eingeschlossene Bereich doch eine erhebliche Breite aufweist, wurde stattdessen versucht über den Mittelwert der über Modell 2 und Modell 3 vorhergesagten Werte eine genauere Abschätzung zu erreichen. Wie zu erkennen, gelingt über die aus dieser Mittelwertbildung resultierenden Kurven eine befriedigende bis teilweise gute Vorhersage der experimentellen Ergebnisse für alle untersuchten Cu/Fe-Verhältnisse.

Sowohl die am Einzeldraht gemessenen Einfangradien von Flocken unterschiedlicher Größe als auch die Modellvorhersagen lassen erwarten, dass auch im Falle kompletter Hochgradienten-Magnetseparatoren bei der Abscheidung von Suspensionen mit breiter Partikelgrößenverteilung keine bzw. nur eine geringe Bevorzugung größerer Flocken zu beobachten sein sollte. Die Bestätigung dieser Vorhersage erfolgte experimentell durch Messung der Partikelgrößenverteilungen von

Eisenhydroxid-Suspensionen im Zu- und Ablauf eines einfachen Labor-Hochgradienten-Magnetseparators.

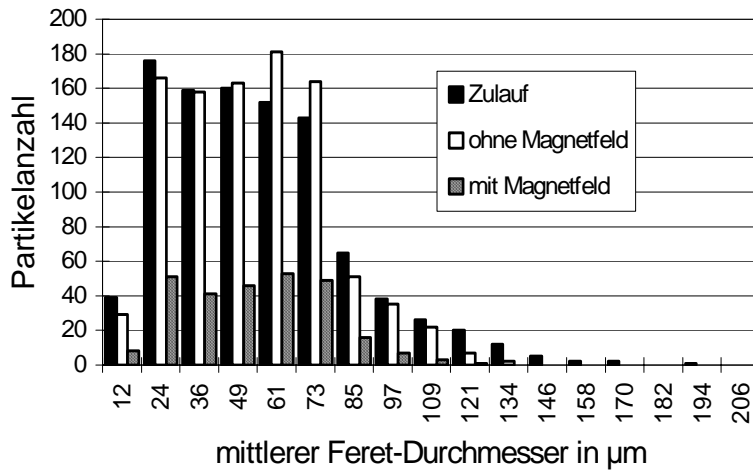


Abbildung 3.2-4: Partikelgrößenverteilung von Eisenhydroxidflocken ($x_{\text{Feret}} = 50 \mu\text{m}$) im Zu- und Ablauf eines Hochgradienten-Magnetseparators.

Durch Variation der Fällungsbedingungen wurde der mittlere Feret-Durchmesser der entstehenden Flockenpopulationen auf 50 µm bzw. 90 µm eingestellt. Die Filtergeschwindigkeit v_0 im Separator betrug 83 m/h, das eingestellte Hintergrund-Magnetfeld hatte eine Flussdichte von 1,8 Tesla. Wie aus Abbildung 3.2-4 und Abbildung 3.2-5 ersichtlich, ergibt sich auch in dieser detaillierteren Darstellung des Effekts der Magnetseparation kein signifikanter Einfluss der Partikelgröße auf den Abscheidegrad. Die relative Abnahme der Partikelanzahl im Ablauf des Magnetseparators erscheint weitgehend gleichmäßig über alle untersuchten Größenbereiche verteilt. Dies äußert sich unter anderem darin, dass die Position des Maximums der Anzahldichteverteilung vor und nach dem Magnetseparator nahezu unverändert ist.

Zusätzlich zu den unter Magnetfeldeinwirkung ermittelten Anzahldichteverteilungen ist auch die entsprechende Verteilung aufgetragen, die sich im Separatorablauf ohne angelegtes Magnetfeld ergibt. Ein Vergleich mit der Anzahldichteverteilung des Zulaufs zeigt, dass die Partikel den Separator in diesem Fall weitgehend ungehindert passieren, d.h. rein mechanische Abtrennung oder auch Partikelzerstörung findet nur in geringen Ausmaße statt und beeinflusst die im vorhergehenden Abschnitt getroffene Aussage bezüglich der Partikelgrößenabhängigkeit der Magnetseparation nicht.

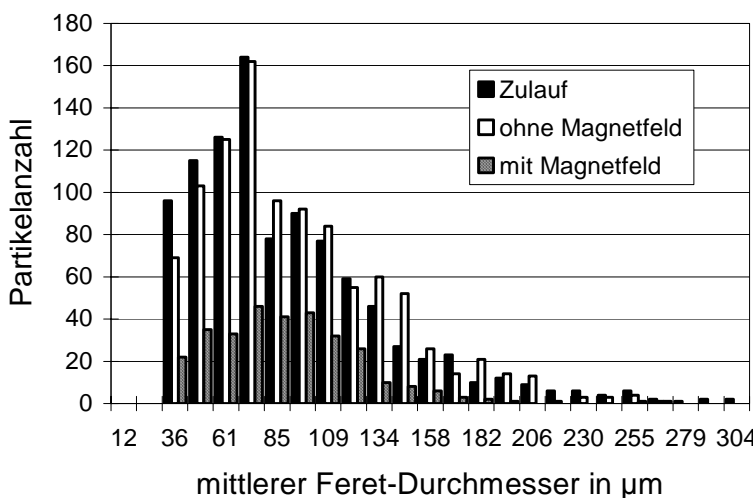


Abbildung 3.2-5: Partikelgrößenverteilung von Eisenhydroxidflocken ($x_F = 90 \mu\text{m}$) im Zu- und Ablauf eines Hochgradienten-Magnetseparators

3.2.2 Abschätzung der Sättigungbeladung im Falle der Abscheidung amorpher Fällungsprodukte.

Neben der Filtergeschwindigkeit und der Abscheideeffizienz ist die Filtratausbeute eine entscheidende Größe für ein Separationsverfahren. Das zum Spülen der beladenen Matrixsegmente eingesetzte Volumen beträgt ca. das fünffache des Segmentvolumens. Werden auch die Beladungskapazitäten in kg abgeschiedener Feststoff pro m³ Separatorvolumen angegeben, ergibt sich als erste Abschätzung, dass die Feststoffkonzentration im Spülwasser maximal ca. ein Fünftel der Beladungskapazität erreichen kann. Zusätzlich kann bereits an dieser Stelle gesagt werden, dass in der Wassertechnologie der anfallende Spülvolumenstrom in der Regel unter 5 % des gereinigten Abwasserstroms liegen sollte. In diesem Punkt unterscheidet sich die Anwendung von Magnetseparatoren zu Filtrationszwecken deutlich von den Anwendungen in der Erzaufbereitung oder der Mineralindustrie, bei denen das anfallende Spülvolumen oftmals nur eine untergeordnete Rolle spielt. Aus der Forderung „maximal 5 % Spülvolumen“ und der Verwendung von ca. 5 Bettvolumina (BV) pro Spülvorgang ergibt sich, dass in den Filtrationszyklen mindestens 100 Bettvolumina Abwasser behandelt werden müssen. Im Folgenden wird eine einfache Abschätzung der maximalen Beladungskapazität vorgestellt, die wiederum unter Annahme der genannten Voraussetzungen die Abschätzung einer maximalen Zulaufkonzentration ermöglicht.

In erster Näherung steht theoretisch in einem HGMS-Filter bis zu der Hälfte des gesamten Separator- bzw. Bettvolumens (BV) für die Partikelanlagerung zur Verfügung. Geht man davon aus, dass die Substanzdichte im Anlagerungsbereich der des in einem Imhofftrichter abgesetzten Schlammes entspricht, errechnet sich die maximal abscheidbare Substanzmenge zu:

$$m = \frac{BV}{2} \cdot \frac{1}{SM} \quad \text{Gl. [3.2-11]}$$

mit SM = Kubikmeter anfallendes Absetzvolumen pro kg Feststoff. Für die auf das Bettvolumen bezogene maximale Beladungskapazität folgt noch einfacher:

$$\sigma_s = \frac{m}{BV} = \frac{1}{2 \cdot SM} \quad \text{Gl. [3.2-12]}$$

Entsprechend der oben genannten Vorgaben darf diese Beladungskapazität frühestens nach 100 BV Zulauf erschöpft sein. Aus der maximal abscheidbaren Substanzmenge errechnet sich die maximal zulässige Zulaufkonzentration dann zu:

$$c_{\text{grenz}} = \frac{m}{100 BV} = \frac{1}{200 SM} \quad \text{Gl. [3.2-13]}$$

Mit den vorgestellten Beziehungen ergeben sich für verschiedene abzutrennende Substanzen die in Tabelle 3.2-1 angeführten maximalen Beladungskapazitäten und maximal zulässigen Zulaufkonzentrationen:

Tabelle 3.2-1: Abschätzung der maximalen Beladungskapazität und der maximal zulässigen Zulaufkonzentration für den Fall der Hochgradienten-Magnetseparation verschiedener Wasserinhaltsstoffe.

zu entfernende Spezies	Maximale Beladungskapazität in kg/m ³	Maximal zulässige Konz. in mg/l
Cu,Zn,Ni als Hydroxid	1,25	12,5
Fe, Al, Cr als Hydroxid	0,5	5
PO ₄ -P mit Fe(III)-Fällung	0,125	1,25
kompakte Partikel	420	4200

$\rho_P = 2,5 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon_P = 0.5$

Im Vergleich mit diesen theoretischen Werten ergab sich in den praktischen Versuchen mit verschiedenen Schwermetallhydroxiden bzw. mit Eisenphosphat, dass die tatsächlich erreichten Beladungen oftmals um den Faktor 3 bis 4 höher lagen. Ursache hierfür ist eine rasche Kompaktierung der angelagerten Flocken unter Einfluss des Magnetfelds. Die Annahme einer Kompaktierung um einen Faktor 3 bis 4 wird auch durch eigene Versuchsergebnisse gestützt, in denen direkt der Einfluss eines Magnetfelds auf die Schlammkompression untersucht wurde [Keller 1998]. Unter Berücksichtigung einer Kompaktierung der Hydroxidschlämme ergeben sich die Zahlenwerte der folgenden neuen Tabelle, die in besserer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten stehen.

Tabelle 3.2-2: Abschätzung der Beladungskapazität und der maximal zulässigen Zulaufkonzentration für den Fall der Hochgradienten-Magnetseparation verschiedener Wasserinhaltsstoffe unter Annahme einer Flockenkompression im Magnetfeld.

zu entfernende Spezies	Maximale Beladungskapazität in kg/m ³	Maximal zulässige Konz. in mg/l
Cu, Zn, Ni	5	50
Fe, Al, Cr	2	20
PO ₄ -P mit Fe(III)-Fällung	0,5	5

Bei den Angaben ist zu beachten, dass sie sich immer nur auf die zu entfernende Schlüsselsubstanz beziehen. Die zulässige Konzentration an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) in einem realen Abwasser hängt sehr davon ab, wie diese vorliegen. So fallen z.B. bei einer Phosphatelimination ausgehend von 2 mg/l PO₄-P zusätzliche 50 mg/l AFS in Form feinsten, kompakter Partikel nicht ins Gewicht. Die volumenmäßig geringe Menge an diesen Partikeln wird einfach in die entstehenden Eisenphosphat- bzw. Eisenhydroxidflocken eingeschlossen und abgeschieden. Ein klarer Beleg hierfür zeigt sich u.a. bereits am Effekt der Magnetitdosierung. Die Zugabe von 20 mg/l Magnetit bewirkt eher eine Verringerung des anfallenden Schlammvolumens als eine Erhöhung. Als weitere Einschränkung ist zu beachten, dass die in Tabelle 3.2-2 angeführten Werte nur unter optimaler Ausnutzung des Abscheidevolumens, d.h. für hohe v_m/v_0 -Werte gelten. Im Falle hoher Filtergeschwindigkeiten und entsprechend niedriger v_m/v_0 -Werte können die erreichbare Ausdehnung des Anlagerungsvolumens und damit die Beladungskapazität und die zulässige Zulaufkonzentration wesentlich niedriger liegen.

3.2.3 Einfluss der Filterlänge

Entsprechend der in Kapitel 3.2 berechneten und auch experimentell ermittelten Einfanggradien lassen sich für die Abscheidung magnetithaltiger, amorpher Fällungsprodukte durch Hochgradienten-Magnetseparation hohe Filterkoeffizienten von über 100 m^{-1} abschätzen. Dies bedeutet, dass bereits wenige Zentimeter Filterweg für eine nahezu vollständige Abtrennung ausreichen müssten. Die Ergebnisse der in Abbildung 3.2-6 dargestellten Versuchsreihe bestätigen diese Abschätzung. Die Diagramme zeigen Durchbruchskurven für Filter, deren Abscheidematrix aus wenigen hintereinander angeordneten Drahtnetzebenen (Ronden) bestand. Die Filterlänge pro Ronde beträgt ca. 2 mm. Im Falle einer relativ geringen Filtergeschwindigkeit von 42 m/h werden bereits bei vier Ronden, d.h. ca. 8 mm Filterlänge, in der Anfangsphase über 93 % der magnetithaltigen Kupferhydroxidflocken ($\text{Cu/Fe} = 2$) abgetrennt. Eine Erhöhung der Rondenzahl bewirkt neben einer weiteren Verbesserung des Abscheidegrads daher in erster Linie eine Verlängerung der Zeit bis zum Filterdurchbruch. Als Fazit lässt sich festhalten, dass auch im Falle höherer Filtergeschwindigkeiten zum Erreichen einer Abscheideeffizienz von $> 95 \%$ theoretisch bereits wenige Zentimeter Filterlänge genügen. Bei einer Übertragung dieser über Durchbruchskurven von Labor-Magnetseparatoren ermittelten hohen Separationsleistungen auf einen technischen Filterbetrieb ist aber zu beachten, dass in diesem Fall die tatsächlich erreichte Abscheideeffizienz stark von der Qualität der Spülung beeinflusst wird.

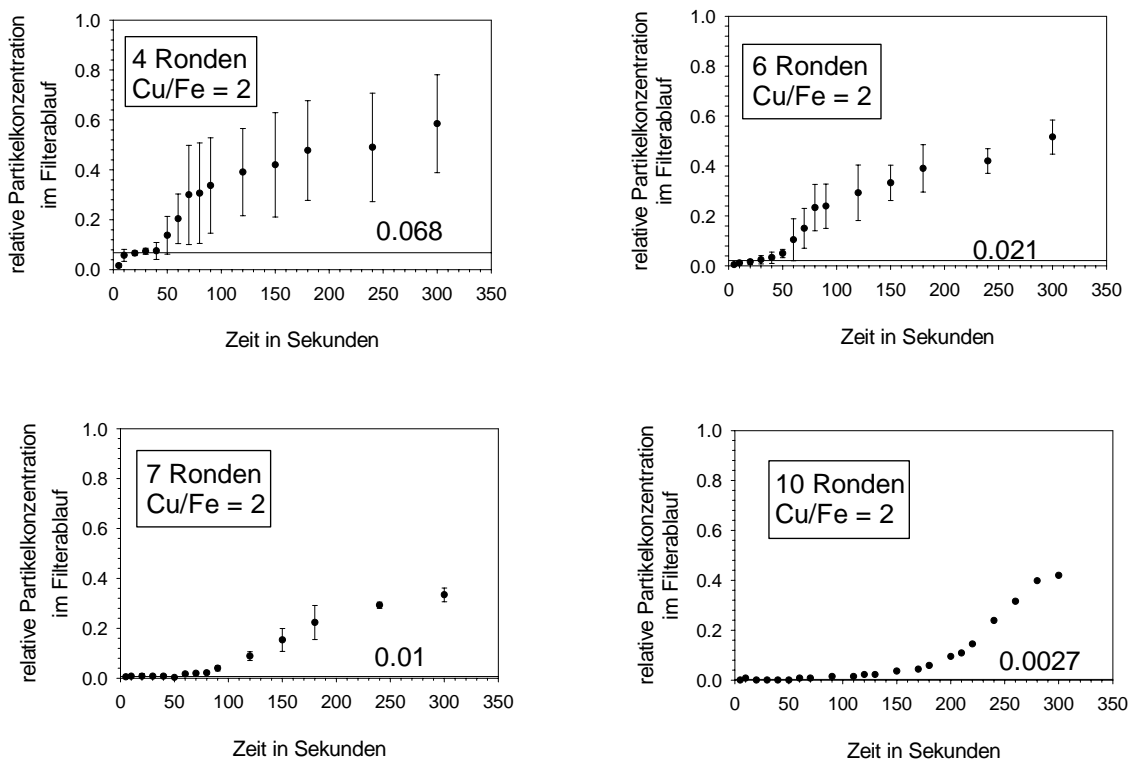


Abbildung 3.2-6: Filterdurchbruchskurven bei Variation der Rondenzahl.
 $v_F = 42 \text{ m/h}$, $B_0 = 0,9 \text{ Tesla}$, $a = 250 \mu\text{m}$, $M_{S,D} = 870000 \text{ A/m}$

4 Herstellung und Eigenschaften synthetischer Magnetitsuspensionen

Durch eine Anlagerung bzw. einen Einschluss stark magnetischer Partikel an bzw. in diamagnetische Stoffe lässt sich das Verfahren der Magnetseparation auch zur Abtrennung dieser Stoffklasse nutzen. Zudem ist die Abtrennung paramagnetischer, amorpher Verbindungen ebenfalls nur dann mit hoher Filtergeschwindigkeit und bei moderater Feldstärke möglich, wenn ihre magnetischen Eigenschaften durch den Zusatz feindisperser und gut magnetisierbarer Teilchen verbessert werden. Aufgrund seiner hohen Sättigungsmagnetisierung, seiner chemischen Beständigkeit und seines günstigen Preises wird zu dem genannten Zweck bisher nahezu ausschließlich natürlicher Magnetit (Fe_3O_4) verwendet. Natürlicher Magnetit besitzt jedoch als Zusatzmittel für die Magnetseparation von Wasserinhaltsstoffen verschiedene Nachteile: Erstens, ergibt sich aus den eingesetzten hohen Zusatzmengen die bereits in Kapitel 3 erwähnte Notwendigkeit einer aufwendigen Magnetitrückgewinnung. Und zweitens erwies sich in eigenen Versuchen, dass natürlicher Magnetit nur verhältnismäßig schlecht in die bei einer Flockung gebildeten amorphen Strukturen eingeschlossen wird. Die Ursache hierfür liegt unter anderem in der hohen spezifischen Dichte von Magnetit, die dazu führt, dass selbst Partikel von nur ca. $5 \mu\text{m}$ noch hohe Sinkgeschwindigkeiten aufweisen und in einem Flockungsbehälter trotz Durchmischung rasch zu Boden sinken. Entsprechende Versuche mit synthetisch erzeugten Magnetitsuspensionen erbrachten dagegen hinsichtlich des Partikeleinschlusses während der Flockung und der Stabilität des Einschlusses unter Magnetfeldeinfluss wesentlich bessere Ergebnisse. Der Herstellung und den Eigenschaften derartiger Magnetitsuspensionen kommt daher eine Schlüsselrolle für das Anwendungspotential der Magnetseparation auf amorphe Fällungsprodukte zu.

4.1 Magnetitsynthese durch partielle Oxidation von Eisen(II)-hydroxid

Die Synthese von Magnetit in wässrigen Lösungen durch Oxidation geht im Allgemeinen von einer Eisen(II)-hydroxid-Suspension aus, die durch Fällung einer Eisen(II)-haltigen Lösung mit Natronlauge hergestellt wird [Feitknecht 1959]. Die Oxidation kann dann mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel durchgeführt werden:



Magnetit ist ein Eisen(II)/Eisen(III)-Mischoxid und besitzt die Festkörperstruktur eines Inversspinnells. Die beschriebene nasschemische Synthese führt direkt zu einer Suspension, die als Zusatzmittel zu einer Fällung/Flockung geeignet ist. Im Folgenden werden Experimente und daraus abgeleitete Ergebnisse vorgestellt, die weitergehende Einblicke in die Magnetitbildung unter den Einflussfaktoren Temperatur und Oxidationsgeschwindigkeit liefern. Die Ergebnisse wurden dabei aus einer Reihe am Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführter Arbeiten bzw. aus daraus entstandenen Veröffentlichungen entnommen. Für Details der Versuchsdurchführung und der verwendeten chemischen bzw. physikalischen Charakterisierungsmethoden sei daher auf folgende Literatur verwiesen [Kampeis 1994; Kampeis 1996; Hahn 1996; Kampeis 1998].

4.1.1 Grundsätzlicher Verlauf der Magnetitbildungsreaktion

Für die technische Umsetzung eines chemischen Verfahrens ist es günstig den Ablauf einer Reaktion anhand eines einfach und kontinuierlich zu messenden Parameters zu verfolgen, um das Reaktionsende oder eventuelle Störungen zu erkennen. Hierfür bieten sich im Falle der Magnetitsynthese die Größen pH-Wert, Redoxpotential und Sauerstoffkonzentration an. Abbildung 4.1-1 zeigt an einem Beispiel die zeitlichen Verläufe dieser drei Größen während der Reaktion. Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die Reaktion bei den eingestellten Bedingungen nach etwa 45 Minuten abgeschlossen ist, da keine Änderung der beobachteten Messgrößen mehr eintritt.

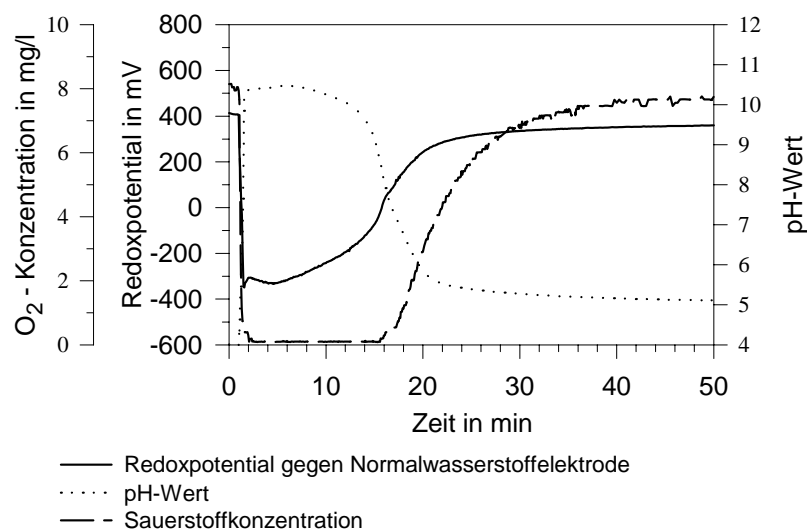


Abbildung 4.1-1: Zeitliche Verläufe von pH-Wert, Sauerstoffkonzentration und Redoxpotential gegen Normalwasserstoffelektrode

$c_0(\text{Fe}) = 5 \text{ mmol/l}$,
 Zugabe von NaOH: $t = 1 \text{ min}$,
 Zufuhr von synthetischer Luft nach $t = 4 \text{ min}$

Die Kurvenverläufe lassen sich mit der ablaufenden Reaktion sehr leicht korrelieren: Das Maximum des pH-Werts zu Beginn der Reaktion erklärt sich aus der Löslichkeit des primär gebildeten Eisen(II)-hydroxids; der Abfall während der Oxidation wird durch den Einbau der Sauerstoffatome in den Festkörper verursacht, da der Suspension dadurch ständig Hydroxidionen entzogen werden. Die Größe des Redoxpotentials lässt sich auf das System Fe(II)/Fe(III) zurückführen. Eine vereinfachte Berechnung des Redoxpotentials gegen eine Normalwasserstoffelektrode kann mit Hilfe der Nernstschen Gleichung durchgeführt werden (siehe Abbildung 4.1-2). Dazu werden die Konzentrationen der Eisen(II)- und Eisen(III)-ionen durch die Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Metallhydroxide und die herrschende Hydroxidionen-Konzentration ausgedrückt.

Die Redoxspannung betrug in dem in Abbildung 4.1-1 dargestellten Versuch im Minimum $\Delta E = -330 \text{ mV}$. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist überraschend gut und zeigt, dass die Bildung der Hydroxide potentialbestimmend ist und zu dem beobachteten Minimum des Redoxpotentials führt. Der zeitliche Anstieg des Redoxpotentials kann mit dem Einbau des Eisens in das Ferritgitter und der Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) erklärt werden. Der Verlauf der Sauerstoffkonzentration weist durch seinen schnellen Abfall zu Beginn und den langsamen, s-förmigen Anstieg gegen Ende der Oxidation auf eine stofftransportlimitierte Reaktion hin, was mit Untersuchungen von Sung [Sung 1980] im Einklang steht. In allen Versuchen in denen eine Magnetitbildung beobachtet wurde, zeigten die genannten Messgrößen annähernd gleiche Verläufe. Alle drei Parameter sind demnach zur kontinuierlichen Beobachtung der Oxidationsreaktion von Eisen(II)-hydroxid zu Magnetit geeignet.

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\{Fe^{2+}\}}{\{Fe^{3+}\}} \right) \approx \Delta E^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)$$

$$\Delta E \approx \Delta E^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{pK_L(Fe(OH)_2) \cdot [OH^-]}{pK_L(Fe(OH)_3)} \right)$$

$$\Delta E \approx 0,771 \text{ V} - \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \left(\frac{1,6 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3} \cdot 10^{-3,54} \text{ mol l}^{-1}}{1,1 \cdot 10^{-36} \text{ mol}^4 \text{ l}^{-4}} \right)$$

$$\Delta E \approx -330 \text{ mV}$$

Abbildung 4.1-2: Abschätzung der Redoxspannung in einer 5 mmol/l Fe(II)-Lsg. nach stöchiometrischer Fällung mit NaOH

4.1.2 Einfluss des Sauerstoffeintrags

Aus Abbildung 4.1-1 ist ersichtlich, dass während des überwiegenden Teils der Reaktionsphase kein gelöster Sauerstoff nachweisbar ist. Dies bedeutet jedoch nicht, dass sämtlicher Sauerstoff aus der eingeblasenen Luft für die Eisenoxidation verbraucht wurde, sondern nur, dass der Sauerstoff, der über die Phasengrenze Luftblase/Wasser tritt, aufgezehrt wird. Zur Abschätzung dieses Sauerstoffstroms wurde die Anfangssteigung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs in Versuchen mit reinem Wasser bestimmt, wobei im Vorlauf des Versuchs der Sauerstoff komplett mit Stickstoff ausgestrippt wurde. Aus dem auf diese Weise bestimmten Sauerstoffeintrag in die Lösung lässt sich nun die während der „Oxidationszeit“ umgesetzte Eisen(II)-menge berechnen. Als „Oxidationszeit“ wird dabei im Folgenden die Zeit zwischen dem Beginn der Luftzufuhr und dem Wendepunkt des Redoxverlaufs bezeichnet. Tabelle 4.1-1 gibt einen Überblick über die ermittelten Oxidationszeiten und die umgesetzten Eisen(II)-mengen bei verschiedenen Versuchsbedingungen.

Tabelle 4.1-1: Oxidationszeiten und darin umgesetzte Eisen(II)-menge bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Sauerstoffeinträgen (in $\text{mg min}^{-1} \text{ l}^{-1}$).

Reaktions- Temperatur in °C	Oxidationszeit t in min			Umgesetzte Eisen(II)-Menge in %		
	0,48	0,88	1,1	0,48	0,88	1,1
5	48	30	20	74	87	70
10	47	29	20	73	85	70
15	37	19	18	57	55	64
20	38	19	16	59	55	56
25	36	18	14	56	52	49
30	32	16	14	49	47	49
35	–	16	14	–	47	49
40	33	15	14	51	43	49

Die umgesetzte Eisen(II)-Menge berechnet sich dabei wie folgt:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = \dot{m}(\text{O}_2) \cdot \frac{2}{16 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}} \cdot t \quad \text{Gl. [4.1-2]}$$

Bei einer Interpretation der Ergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Stoffübergang in Anwesenheit von Eisen(II)-hydroxid beschleunigt wird, wenn ein Teil des Sauerstoffs bereits in der Prandtl-Grenzschicht verbraucht wird [Schlünder 1996]. Mit diesem — eigentlich nur bei Reaktionen in homogener Phase beobachteten Effekt — muss auch hier gerechnet werden, da die Eisen(II)-hydroxidpartikel sogar gegenüber der Schichtdicke der Prandtl-Grenzschicht sehr klein sind und damit auch innerhalb dieser viskosen Unterschicht vorliegen können [Deckwer 1985]. Der Verstärkungsfaktor E_V gibt den Zusammenhang zwischen Stoffübergang mit und ohne chemische Reaktion:

$$E_V = \frac{\dot{m}(\text{O}_2)_{\text{mit Reaktion}}}{\dot{m}(\text{O}_2)_{\text{ohne Reaktion}}} \quad \text{Gl. [4.1-3]}$$

Im Rahmen einer Diplomarbeit [Kampeis 1994] wurde der Verstärkungsfaktor für die betrachtete Reaktion zu $E_V \approx 1,3$ bestimmt. Zur Ermittlung des Eisenumsatzes aus dem Sauerstoffeintrag bei ablaufender Reaktion muss der ohne chemische Reaktion experimentell bestimmte Sauerstoffeintrag mit dem Verstärkungsfaktor multipliziert werden. Bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von 12,5 mmol Eisen(II)-sulfat kann dann die umgesetzte Eisenmenge in % errechnet werden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.1-1. Bei einer stöchiometrischen Magnetitbildung müsste der Eisen(II)-Umsatz 66,7 % betragen. Erreicht wurden zwischen ca. 50 und 85 %. Auffällig dabei ist, dass bei Reaktionstemperaturen unter 15 °C mehr Eisen(II) oxidiert wird als zur Bildung von Magnetit nötig ist. In der Tat zeigen die Ergebnisse von festkörperanalytischen Messverfahren, dass bei diesen Temperaturen kein Magnetit gebildet wurde. In den anderen Fällen scheint bis zum Reaktionsende nicht genügend Eisen(II) oxidiert worden zu sein. Hier muss allerdings darauf verwiesen werden, dass sich die Angabe der „Oxidationszeit“ auf den gewählten Bezugspunkt (Wendepunkt in der Kurve des zeitlichen Verlaufs der Sauerstoffkonzentration) stützt und die Reaktion zu dieser Zeit noch nicht vollständig beendet ist. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich die Umsatzraten um ca. 50 % mit der Magnetitbildung in Einklang bringen.

4.1.3 Interpretation des pH-Wert-Verlaufs

Der Fortschritt der Reaktion kann anhand des kontinuierlich erfassten pH-Werts gut verfolgt werden, da sich dessen zeitlicher Verlauf (Abbildung 4.1-1) sehr leicht mit der Reaktion korrelieren lässt. Zu Reaktionsbeginn stellt sich nach Zugabe des sauer reagierenden Eisen(II)-sulfats ein pH-Wert von ca. pH = 4 ein. Durch Zufuhr von Natronlauge ($t = 6$ min) steigt er schlagartig an, wobei die Dosierung genau der zur stöchiometrischen Fällung benötigten entspricht. Dementsprechend sollte eine in Bezug auf Eisen(II)-hydroxid gesättigte Lösung mit einem hohen Gehalt an ausgefallenem, suspendierten Feststoff entstehen. Die Hydroxidionen-Aktivität einer solchen Suspension lässt sich aus dem Löslichkeitsprodukt berechnen:

$$\{\text{OH}^-\} = \sqrt[3]{2 \cdot K_L} = \sqrt[3]{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{Gl. [4.1-4]}$$

Dieser Aktivität entspricht ein pH-Wert von $\text{pH} = 9,5$. Der gemessene Wert beträgt dagegen z.B. für den in Abbildung 4.1-1 gezeigten Reaktionsverlauf $\text{pH} = 10,3$. Da das benutzte Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat durch seinen Kristallwasserverlust einen Eisenüberschuss bewirkt, wären eigentlich pH-Werte unterhalb von $\text{pH} = 9,5$ zu erwarten. Eine mögliche Erklärung kann nur unter Berücksichtigung der Anwesenheit von Sulfationen erfolgen. Das entstehende Eisen(II) / Eisen(III)-Mischhydroxid ist in der Lage Sulfationen einzuschließen, wodurch im Gegenzug Hydroxidionen freigesetzt werden. Im Falle stärker konzentrierter Magnetitansätze kann dieser Effekt der pH-Erhöhung durch Sulfateinschluss dazu führen, dass bei stöchiometrischer Natronlaugezugabe der pH-Wert über $\text{pH}=11,5$ ansteigt und damit in einen für die Magnetitbildung ungünstigen Bereich gelangt. Als Gegenmaßnahme muss in diesen Fällen zu einer leicht unterstöchiometrischen Laugezugabe bzw. zu einer stufenweisen Dosierung übergegangen werden (siehe Abschnitt 4.4). Solange ein Eisen(II)-hydroxid-Festkörper vorliegt, behält der pH-Wert seinen hohen Zahlenwert, da die durch die Magnetitbildung verbrauchten Eisen- und Hydroxidionen ständig durch sich auflösendes Eisen(II)-hydroxid nachgeliefert werden können. Am Ende der Reaktion ist der Eisen(II)-hydroxid-Festkörper fast vollständig aufgebraucht und der pH-Wert sinkt ab. Danach ändert er sich im weiteren Verlauf nicht mehr; das Reaktionsende ist im gewählten Beispiel nach ca. 45 min erreicht. Die beobachteten pH_{End} -Werte zeigen dabei eine Abhängigkeit von der gewählten Reaktionstemperatur (Abbildung 4.1-3). Sie fallen mit steigender Reaktionstemperatur ab. Unterhalb von ca. 15°C ist dieser Abfall deutlich erkennbar; darüber ist er nicht mehr so ausgeprägt. Da in allen Experimenten gleiche Mengen Natronlauge und Eisen(II)-sulfat zugesetzt wurden, muss dies in irgendeiner Weise durch die Reaktionsprodukte bedingt sein. Bei der Reaktion können neben Magnetit auch Eisen(III)-oxid-Hydrat oder Eisen(III)-oxidhydroxide gebildet werden. Die Reaktionsgleichungen können bei genau stöchiometrischer Zugabe von Eisen(II)- und Hydroxidionen wie folgt formuliert werden:



Die möglichen Reaktionsprodukte Ferrihydrit, Goethit oder Lepidokrokit sind in Gl. [4.1-6] vereinfachend alle durch die Summenformel FeOOH repräsentiert.

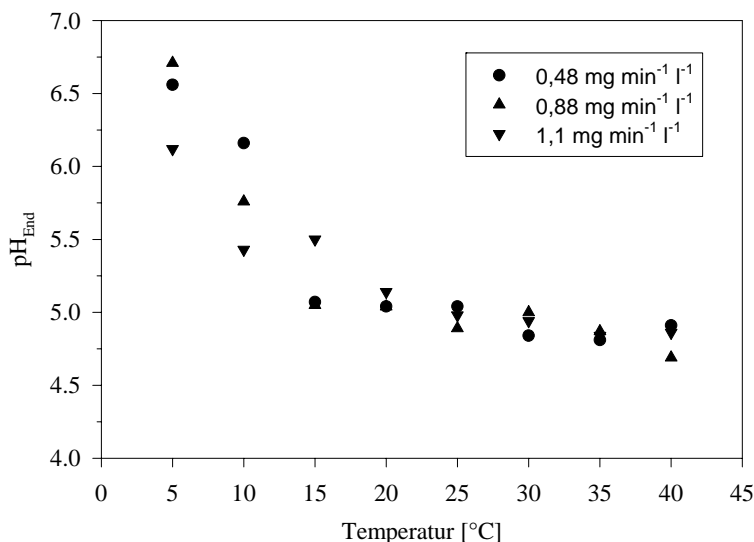
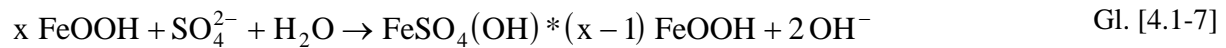


Abbildung 4.1-3: pH-Wert am Ende der Reaktion ($t = 120 \text{ min}$) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen

Eine Möglichkeit zur Erklärung der beobachteten End-pH-Werte ist wiederum der Einschluss von Sulfationen, d.h. die Bildung von basischen Eisen(III)-sulfaten. Aus Gründen der Elektroneutralität im Gitter des Festkörpers müssen dabei pro Mol „mitgefällten“ Sulfationen zwei Mol Hydroxidionen im Sinne eines Ionenaustausches (Gl. [4.1-7]) freigesetzt werden, die dann den hohen pH-Wert bewirken.



Die Bildung von basischen Sulfaten erfolgt dann bevorzugt, wenn viel Eisen(III)-oxid-Hydrat gebildet wird, da dieses — im Gegensatz zu den kompakten, kristallinen Magnetitpartikeln — voluminös und mit einer großen Oberfläche, sowie austauschbaren Hydroxidgruppen ausfällt. Solche amorphen Phasen bilden sich unter den gewählten Bedingungen jedoch vor allem bei Reaktionstemperaturen unterhalb 15 °C. Da der Umfang der Einbindung der Sulfationen auch von deren Konzentration in der Lösung abhängen muss, wurde ein Experiment bei 5 °C durchgeführt, bei dem neben 5 mmol⁻¹ Eisen(II)-sulfat auch 5 mmol⁻¹ Natriumsulfat (Na₂SO₄) vorgelegt wurden. Der pH-Wert nach Reaktionsende betrug bei diesem Experiment pH = 8,0, d.h. deutlich über dem des entsprechenden Versuchs ohne Natriumsulfat, bei dem ein pH-Wert von pH = 6,7 erreicht worden war. Bei einem entsprechenden Vergleichsversuch, der so ausgeführt wurde, dass Magnetit das Hauptprodukt darstellte (25 °C), konnte trotz Zusatz von Natriumsulfat dagegen keine Erhöhung des pH_{End}-Werts festgestellt werden. Dies zeigt, dass die Annahme einer „Mitfällung“ von Sulfationen an dem amorphen Eisen(III)-oxid-Hydrat als Erklärung für die hohen pH-Werte begründet ist.

4.1.4 Größe der gebildeten Partikel

Im Falle sehr kleiner Partikel ($d_p \approx 10\text{-}100 \text{ nm}$) kann die Partikelgröße in erster Näherung über die Scherrer-Gleichung aus der Halbwertsbreite der bei der Röntgendiffraktometrie gemessenen Reflexe bestimmt werden [Kampeis 1998; Alexander 1950]. Abbildung 4.1-4 zeigt die so erhaltenen mittleren Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für verschiedene Sauerstoffeinträge. Sie bewegen sich im Bereich von 18 bis 33 nm und nehmen bei Reaktionstemperaturen von 5 bis 30 °C mit dieser zu. Ein langsamerer Sauerstoffeintrag führt zu größeren Partikeln, wobei für Temperaturen oberhalb 30 °C keine signifikanten Unterschiede mehr zu erkennen sind.

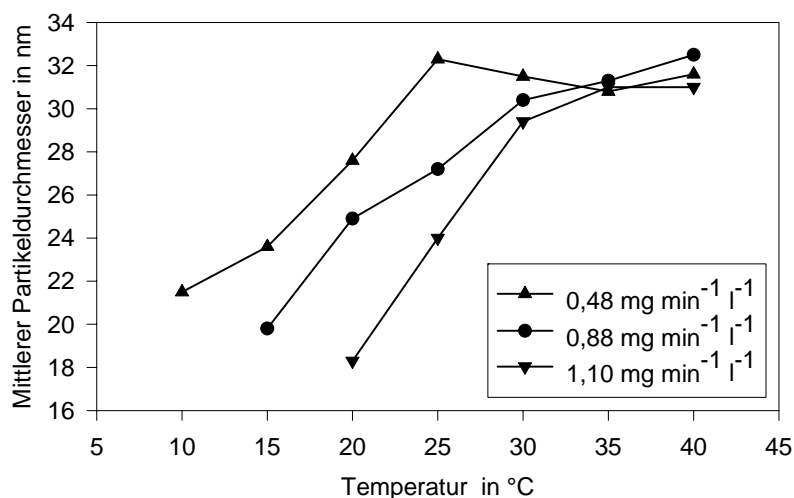


Abbildung 4.1-4: Mittlerer Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Sauerstoffeinträgen.

Es soll hier nochmals angemerkt werden, dass mit der Scherrer-Gleichung eigentlich nicht Partikelgrößen, sondern die Größen kohärenter Gitterbereiche bestimmt werden. Eine zusätzlich vorgenommene elektronenmikroskopische Untersuchung (siehe Abbildung 4.1-5) zeigt aber, dass im vorliegenden Fall die berechneten Größen der kohärenten Bereiche bis auf wenige große Partikel mit Durchmessern größer 100 nm gut mit den beobachteten Partikelgrößen übereinstimmen. Desweiteren ist zu beachten, dass die Weiß'schen Bezirke des ferrimagnetischen Magnetits nicht größer sein können als die kohärenten Kristallbereiche. Für Magnetitpartikel unter ca. 10 nm Durchmesser ist daher mit einem Übergang zu einem superparamagnetischen Verhalten zu rechnen. Interessanterweise wurde derartige superparamagnetische Verhalten für Reaktionsprodukte beobachtet, deren Synthese aus konzentrierten Lösungen erfolgte (siehe Abschnitt 4.4).

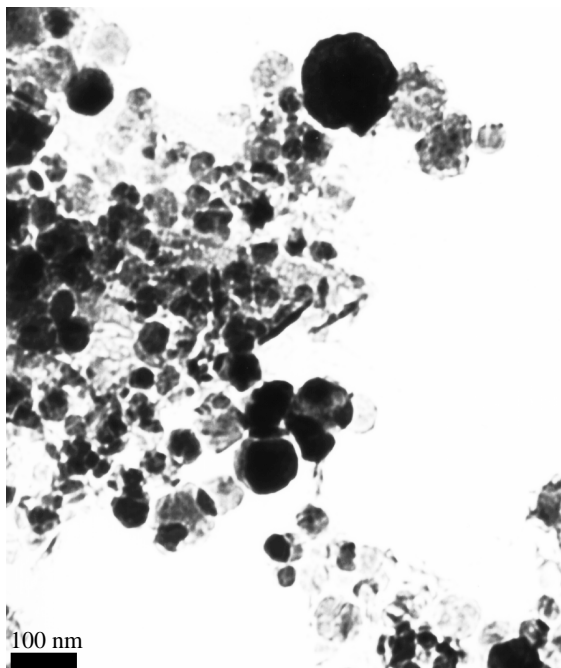


Abbildung 4.1-5: TEM-Aufnahme von bei 25 °C; 0,88 mg min⁻¹ l⁻¹ Sauerstoffeintrag gebildetem Magnetit.

Wie nach der allgemeinen Theorie von Fällungsprozessen zu erwarten, führen demnach hohe Ionenkonzentrationen bzw. hohe Übersättigungen zu kleineren Partikeln. Abbildung 4.1-5 lässt zusätzlich erkennen, dass der gebildete Magnetit nicht als isolierte Partikel sondern in Form von Agglomeraten anfällt. Die Bildung von Agglomeraten kann die Beobachtung erklären, dass sich die Magnetitpartikeln durch Membranfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm vollständig von der wässrigen Phase abtrennen lassen.

4.1.5 Magnetische Eigenschaften der Reaktionsprodukte

In Abbildung 4.1-6 ist die Magnetisierungskurve des Reaktionsprodukts eines typischen Magnetitansatzes dargestellt. Es zeigt sich, dass die unter den gewählten Bedingungen erreichte spezifische Sättigungsmagnetisierung des Reaktionsprodukts mit 68,2 A m² kg⁻¹ nur ca. 75% des Werts von ideal kristallisiertem Magnetit erreicht. Die Ursachen hierfür sind zum einen die sehr kleinen Partikelgrößen, zum anderen vor allem aber die teilweise Bildung nur paramagnetischer Eisenoxid-hydrat-verbindungen. Das Vorliegen paramagnetischer Substanzen äußert sich auch in einem weiteren Anstieg der Magnetisierungskurve nach Erreichen der zur Sättigung des Magnetits benötigten Feldstärken. Die Remanenz des Reaktionsprodukts lag bei 6,87 A m² kg⁻¹ und betrug somit 10% der Sättigungsmagnetisierung. Diese auch nach Ausschalten des äußeren Magnetfelds

verbleibende Restmagnetisierung führt zu einer abgeschwächten magnetischen Haftkraft der Partikel an der Filtermatrix eines Magnetseparators und erschwert hierdurch eine vollständige Reinigung während der Spülphasen.

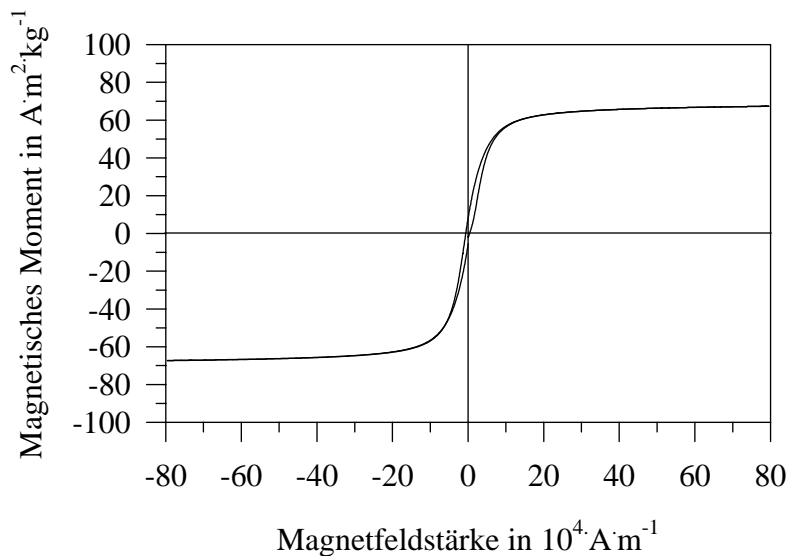


Abbildung 4.1-6: Hysteresekurve eines Reaktionsprodukts.

Reaktionstemperatur: 30 °C
Sauerstoff: 0,88 mg min⁻¹ l⁻¹
 M_{gs} : 68,20 A m² kg⁻¹
Remanenz: 6,87 A m² kg⁻¹.

Die spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der für verschiedene Synthesebedingungen erhaltenen Reaktionsprodukte sind in Abbildung 4.1-7 gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen. Im Falle hoher Reaktionstemperaturen und langsamer Oxidationsgeschwindigkeiten werden Magnetisierungswerte von bis zu 80 A m² kg⁻¹ erzielt. Es ist zu erkennen, dass die maximalen magnetischen Momente mit steigender Reaktionstemperatur insbesondere im Bereich zwischen 10 und 20 °C zunehmen. Der Bereich einer ausreichenden Magnetitbildung lässt sich dabei durch eine Verringerung des Sauerstoffeintrags etwas zu tieferen Temperaturen hin verschieben. Oberhalb ca. 25 °C sind die Sättigungsmagnetisierungen annähernd konstant.

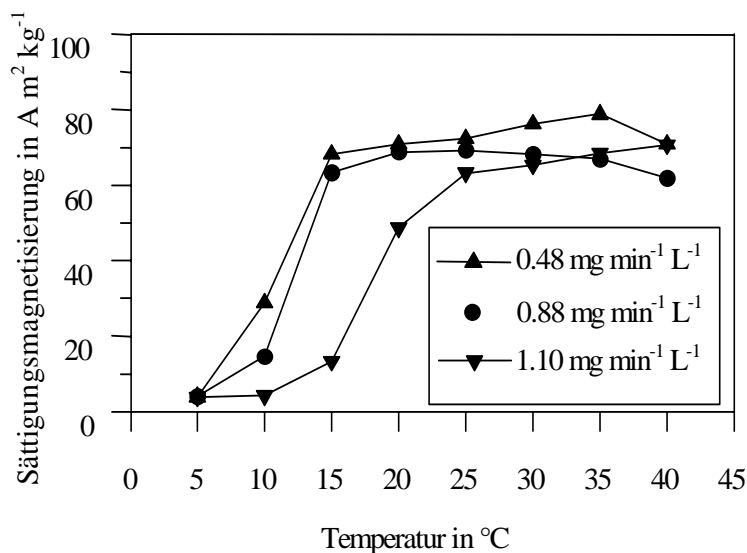


Abbildung 4.1-7: Spezifische Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen.

Als Fazit lässt sich sagen, dass das Verfahren der Magnetitsynthese durch partielle Oxidation von Eisen(II)-hydroxid in der Lage ist, bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 15 °C Suspensionen zu erzeugen, die Magnetit bzw. Maghemit als Hauptkomponente enthaltenen. Diese Suspensionen eignen sich unmittelbar als Zusatzstoff zur Verbesserung der Suszeptibilität von während einer

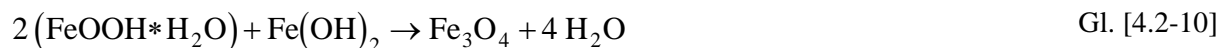
Fällung/Flockung gebildeten Teilchen und ermöglichen im Prinzip eine Anwendung der Magnetseparation auf zahlreiche Fest-Flüssig-Trennaufgaben der Wassertechnologie.

4.2 Magnetitsynthese durch Reaktion von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid

4.2.1 Grundlagen und Reaktionsbedingungen

Die Bildung von Magnetit in wässrigen Lösungen kann auch durch eine simultane Fällung von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid in entsprechendem molaren Verhältnis erfolgen [Misawa 1974]. Im Folgenden werden entsprechende Experimente unter Variation der Reaktionstemperatur und die daraus resultierenden Ergebnisse vorgestellt. Weitergehende Untersuchungen zum Einfluss von „Stör“-Anionen bzw. Kationen finden sich bei [Kampeis 1998].

Damit ein Vergleich mit der in Kapitel 4.1 besprochenen „Oxidationsmethode“ direkt möglich ist, wurde auch bei den Grundlagenexperimenten zur „Mischungsmethode“ die Eisen-Gesamtkonzentration auf 5 mmol l^{-1} festgelegt. Mit dem Molverhältnis von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$ führt dies zu folgenden Konzentrationen: $c(\text{Fe}^{3+}) = 3,33 \text{ mmol l}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,67 \text{ mmol l}^{-1}$. Die folgenden Gleichungen zeigen die Magnetitbildung aus einer Mischfällung von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid vereinfacht:



Die Reaktionsgleichungen machen deutlich, dass sich für die Magnetitherstellung nach der Mischungsmethode die Menge an Natronlauge wie folgt berechnet:

$$n(\text{OH}^-) = 3 \cdot n(\text{Fe}^{3+}) + 2 \cdot n(\text{Fe}^{2+}) \quad \text{Gl. [4.2-11]}$$

In zusätzlichen Experimenten wurde aufgrund des günstigeren Bezugspreises Kalkmilch, d.h. eine Calciumhydroxid-Suspension, als Fällungsmittel erprobt.

4.2.2 Charakterisierung der gebildeten Reaktionsprodukte

Mit Beginn der Natronlaugezugabe zu einer Lösung, die Fe(III) und Fe(II)-Ionen im Verhältnis 2:1 enthält, bildet sich an der Eintropfstelle ein dunkelgrüner Niederschlag aus, der durch die Rührturbulenzen im Reaktor verteilt wird. Schon während der weiteren Zufuhr von Natronlauge wird die ganze im Reaktor befindliche Suspension schwarz und ändert ihre Farbe im weiteren Verlauf nicht mehr. Die Magnetitbildung nach der „Mischungsmethode“ verläuft im Unterschied zu der in Abschnitt 4.1 besprochenen „Oxidationsmethode“ also sehr rasch. Eine Abhängigkeit der Art oder der

Geschwindigkeit dieses Farbumschlags von der Reaktionstemperatur ist nicht festzustellen. Dies zeigt schon rein visuell, dass mit der „Mischungsmethode“ die Herstellung von Magnetit bei Temperaturen bis hinunter zu 5 °C in sehr kurzen Reaktionszeiten möglich ist. Der Reaktionsablauf bei Fällung mit Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension) unterscheidet sich nicht von dem beschriebenen.

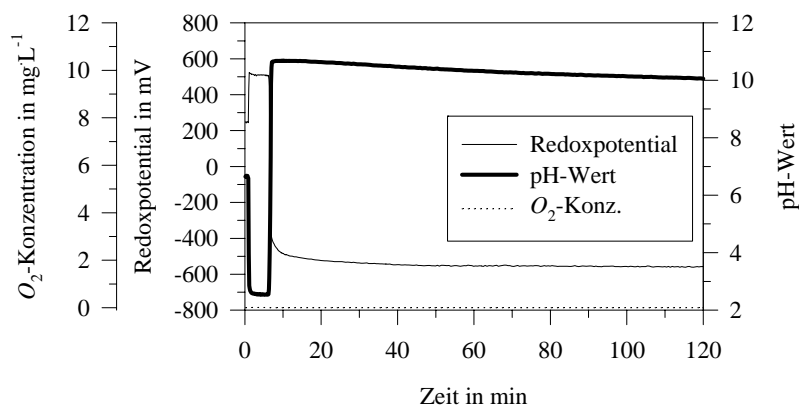


Abbildung 4.2-1: Zeitlicher Verlauf von pH-Wert, Konzentration an gelöstem Sauerstoff und Redoxpotential gegen Ag/AgCl-Referenz ($c(\text{Cl}^-) = 3 \text{ mol l}^{-1}$) während der Magnetitbildung aus einer Fe(II)-Fe(III)-hydroxid-Mischung.

Reaktionstemperatur: 15 °C.

Die zeitlichen Verläufe von pH-Wert, Konzentration an gelöstem Sauerstoff und Redoxpotential während einer Magnetitsynthese nach der „Mischungsmethode“ zeigt Abbildung 4.2-1. Die Reaktionslösung wurde bei den entsprechenden Versuchen ständig mit Stickstoff begast, um Sauerstoff zu stripfen und damit eine unerwünschte Oxidation des Eisen(II)-hydroxids zu vermeiden. Zusätzlich wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Experimenten zur „Oxidationsmethode“ die Versuchsdauer auf 120 min festgelegt, obwohl die Reaktion nahezu augenblicklich erfolgte. Wie aus einem Vergleich mit Abbildung 4.1-1 zu erkennen, entspricht der zeitliche Verlauf des pH-Werts nicht dem bei der „Oxidationsmethode“ beobachteten s-förmigen Verlauf, sondern der pH bleibt nach der Natronlaugezudosierung nahezu konstant auf einen Wert von ca. $\text{pH}=10$. Die ermittelten pH_{End} -Werte bewegen sich bei der Fällung mit Natronlauge im Bereich von 9 bis 11 und scheinen mit steigender Temperatur zu sinken (Tabelle 4.2-1). Die vom Trend abweichenden Werte haben ihre Ursache wohl in geringfügigen Fehlern bei der Zudosierung der Chemikalien.

Tabelle 4.2-1: pH_{End} -Werte der Versuche zur Magnetitsynthese nach der Mischungsmethode in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Reaktions- temperatur in °C	pH_{End} -Wert	
	Fällung mit <i>NaOH</i>	Fällung mit <i>Ca(OH)₂</i>
5	10,8	9,0
10	10,1	8,4
15	10,4	8,2
20	9,3	8,0
25	8,9	7,7
30	9,9	-
35	9,9	-
40	9,7	-

Die hohen pH-Werte können analog zu den Überlegungen bei der „Oxidationsmethode“ durch die Ausfällung von basischen Eisen(III)-sulfaten erklärt werden. Da bei der „Mischungsmethode“ schon zu Beginn größere Mengen Eisen(III)-Ionen vorhanden sind, ist es nicht verwunderlich, dass auch

dann hohe pH-Werte gemessen werden können, wenn vornehmlich Magnetit gebildet wird. Die Abnahme dieser Werte mit der Reaktionstemperatur zeigt an, dass die Reaktion zu Magnetit bei höheren Temperaturen begünstigt ist. Da die pH-Werte auch über längere Reaktionszeiten in etwa konstant bleiben, ist anzunehmen, dass aus den anfangs gebildeten basischen Eisen(III)-sulfaten im weiteren Verlauf kein Magnetit mehr gebildet wird. Dadurch sollte die gebildete Magnetitmenge gegenüber der „Oxidationsmethode“ geringer sein. Desweiteren ist eine Abhängigkeit von der Startkonzentration zu vermuten, da die Bildung der basischen Eisen(III)-sulfate mit zunehmender Konzentration an Eisen(III)- und Sulfationen wahrscheinlicher wird. Wie aus Abbildung 4.2-2 zu erkennen, zeigt die spezifische Sättigungsmagnetisierung der Reaktionsprodukte keine signifikante Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Mit Werten zwischen 60 und 70 $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ entstehen bei der „Mischungsmethode“ Reaktionsprodukte mit ähnlichen magnetischen Momenten wie bei der „Oxidationsmethode“. Die etwas darunter liegenden Werte bei der Kalkmilch-Fällung sind mit einer deutlich erhöhten Goethitbildung [Kampeis 1998] bei dieser Reaktionsvariante verbunden.

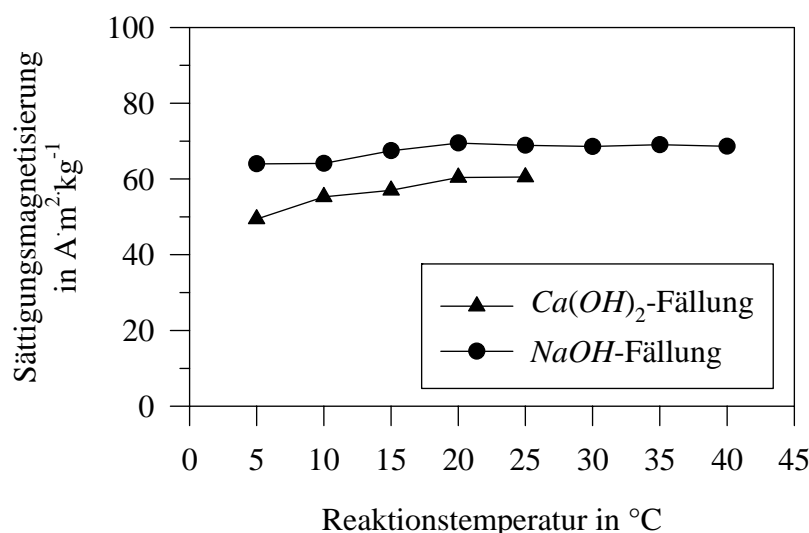


Abbildung 4.2-2: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte mit Natronlauge- oder Kalkmilch-Fällung für verschiedene Reaktionstemperaturen.

Die Versuche unter Variation der Reaktionstemperatur wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit erst nach 120 min beendet. Für eine rasche und kostengünstige Herstellung einer Magnetitsuspension als Zusatzstoff für die Magnetseparation sind jedoch kürzere Reaktionszeiten anzustreben. Zudem sollte das Verfahren in der Lage sein, auch bei Reaktionstemperaturen von 5-10°C zuverlässig Magnetit zu bilden. Die Ergebnisse entsprechender Versuche mit kürzeren Reaktionszeiten zeigt Abbildung 4.2-3. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Reduzierung der Reaktionszeit auf 10 Minuten nicht zu einer Verminderung des magnetischen Moments der Reaktionsprodukte führt. Dies zeigt, dass die Magnetitbildung selbst eine schnelle Reaktion ist, die auch bei geringer Temperatur abläuft.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass die Magnetitsynthese nach der „Mischungsmethode“ gegenüber der Magnetitsynthese entsprechend der „Oxidationsmethode“ klare Vorteile besitzt. Die Magnetitbildung aus Mischungen von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid erfolgt sehr rasch und ist im interessierenden Bereich praktisch temperaturunabhängig. Zudem ist der erforderliche technische Aufwand geringer, da keine Vorrichtungen zur Lufteinleitung und keine Dreiphasenreaktoren benötigt werden. Schließlich ist ohne die Notwendigkeit einer kontrollierten Luftzufuhr auch der benötigte Mess- und Regelaufwand geringer. Als Nachteile der „Mischungsmethode“ sind die zusätzlich benötigte Lagerhaltung und die zusätzlichen Dosiervorrichtungen für Eisen(III)-chlorid anzusehen. Zudem liegen die erreichten Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte etwas unterhalb der mittels der „Oxidationsmethode“ erzielten Werte.

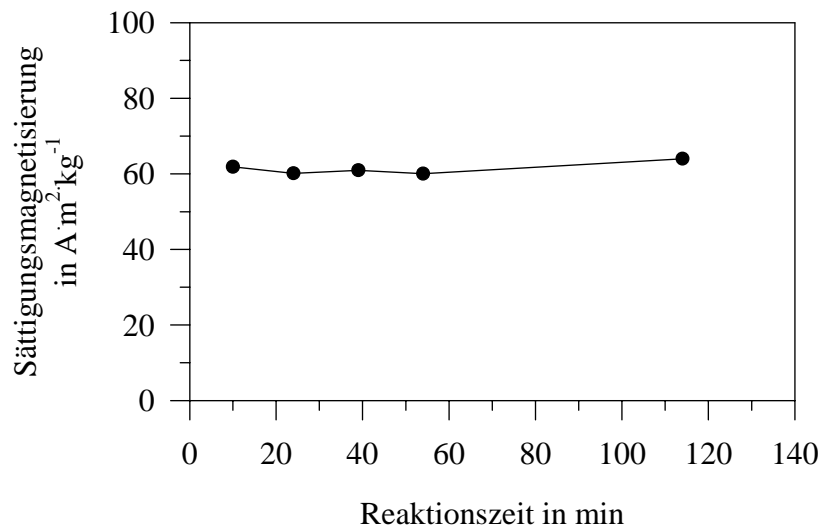


Abbildung 4.2-3: Sättigungsmagnetisierungen von Reaktionsprodukten mit unterschiedlichen Reaktionszeiten. Reaktionstemperatur: 5 °C.

4.3 Verfahren zur kontinuierlichen Magnetiterzeugung

Damit die beschriebenen Magnetitsynthesen als Teilprozess eines magnetetechnologischen Verfahrens zur Abwasserreinigung bzw. Wasseraufbereitung in Frage kommen, ist ihre Übertragbarkeit bis hin zu Produktionskapazitäten von über 100 kg/h Magnetit Voraussetzung. Um dieses Ziel zu erreichen, ist erstens eine kontinuierliche Betriebsführung wünschenswert und zweitens muss die Synthese aus konzentrierten Lösungen erfolgen, um die notwendigen Reaktorvolumina möglichst klein zu halten. Die Möglichkeiten zur Realisierung einer kontinuierlichen Betriebsführung werden in diesem Kapitel besprochen, die Effekte einer Magnetitsynthese aus konzentrierten Lösungen sind Gegenstand von Abschnitt 4.4.

Aufgrund der klaren Vorteile der Magnetitsynthese nach der „Mischungsmethode“ wird im Folgenden nur die Möglichkeit einer kontinuierlichen Durchführung dieser Reaktion behandelt. Die Ergebnisse von Versuchen zur kontinuierlichen Magnetitproduktion nach der „Oxidationsmethode“ finden sich bei [Kampeis 1998]. Für die kontinuierliche Magnetitsynthese nach der „Mischungsmethode“ können einfache Rohrreaktoren oder auch kontinuierlich durchströmte Rührkessel verwendet werden.

4.3.1 Rohrreaktoren bzw. Füllkörperkolonnen

Für die Magnetitsynthese nach der „Mischungsmethode“ kommen mit einer Vormischkammer kombinierte Rohrreaktoren bzw. Füllkörperkolonnen in Frage. Innerhalb der Vormischkammer erfolgt eine intensive Durchmischung der Reaktionslösungen, wobei im Falle konzentrierter Vorlagen sicherlich die auftretende Reaktionswärme zu beachten ist. Die anschließende Fließstrecke in einem Rohrreaktor bzw. einer Füllkörperkolonne führt zu einer definierten mittleren Verweilzeit der Reaktionsprodukte und dient dem Abschluss der Magnetitbildungsreaktion. Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des Verfahrens wurde der beschriebene Aufbau im Labormaßstab nachgestellt und kontinuierlich betrieben (siehe Abbildung 4.3-1).

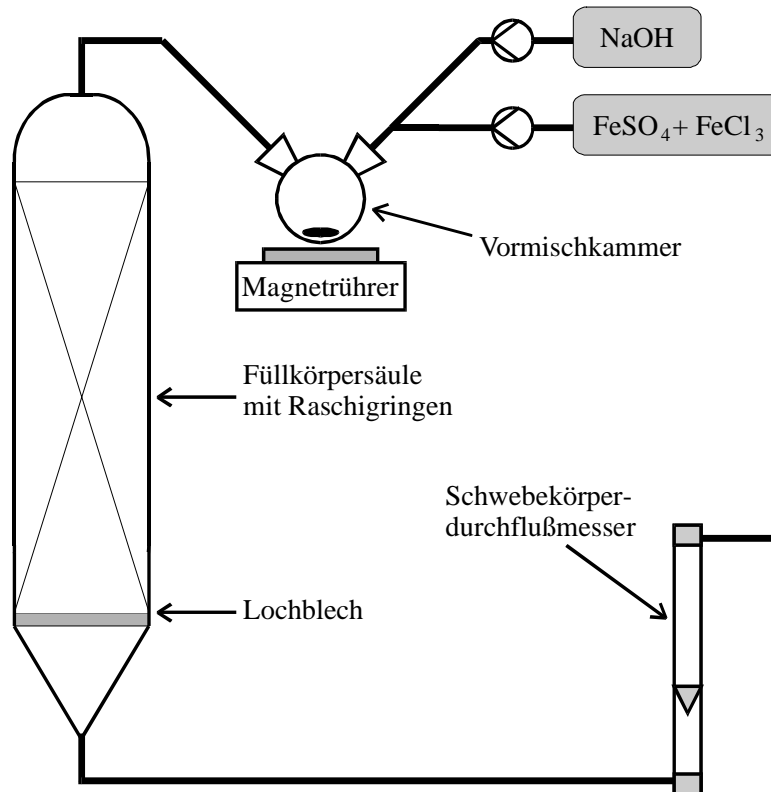


Abbildung 4.3-1: Schematische Darstellung der Füllkörperkolonnen zur kontinuierlichen Erzeugung von Magnetit mit der „Mischungsmethode“.

Für die Magnetitsynthese nach der „Mischungsmethode“ wurde zum einen Natronlauge und zum anderen eine Mischung aus Lösungen von Eisen(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und Eisen(III)-chlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mit Schlauchpumpen der Vormischkammer zugeführt. Dabei wurden die Konzentrationen und Volumenströme so berechnet, dass eine stöchiometrische Fällung von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid möglich ist (siehe Tabelle 4.3-1). Die dadurch entstehende Eisen(II)-Eisen(III)-hydroxid-Suspension floss danach von oben nach unten durch die anschließende Füllkörperkolonne, deren geschlossene Bauform eine unerwünschte zusätzliche Oxidation des Eisen(II)-Anteils verhinderte. Am unteren Auslass passierte die Reaktionssuspension einen Schwebekörper-Durchflussmesser.

Tabelle 4.3-1: Versuchsparameter zur kontinuierlichen Magnetiterzeugung in einer Füllkörperkolonne.

Abmessungen	50 mm Innendurchmesser 60 cm Höhe 5 mm Raschigringe 860 ml Hohlraumvolumen
Lösung 1	$c(\text{NaOH}) = 80 \text{ mmol l}^{-1}$ $Q(\text{NaOH}) = 10 \text{ ml min}^{-1}$
Lösung 2	$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mmol l}^{-1}$ $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol l}^{-1}$ $Q(\text{Eisen(II)-/Eisen(III)-Mischung}) = 10 \text{ ml min}^{-1}$

Aus den geförderten Teilströmen resultiert ein Gesamtvolumenstrom der wässrigen Phase von $Q_{\text{aus}} = 20 \text{ ml min}^{-1}$ und eine darin enthaltene Gesamteisen-Konzentration von $c(\text{Fe}_{\text{ges}}) = 15 \text{ mmol l}^{-1}$. Mit dem Hohlraumvolumen von 860 ml ergibt sich eine theoretische mittlere Verweilzeit von

$\tau_{VM} = 43$ min. In Abbildung 4.3-2 sind die mittels eines Tracerexperiments experimentell bestimmte Verweilzeitsummenkurve der verwendeten Füllkörpersäule ebenso wie die theoretischen Kurvenverläufe bei einem idealen Strömungsrrohr und einer Rührkesselkaskade mit der Kesselzahl $N = 5$ dargestellt. Wie zu erkennen, weicht das Verweilzeitverhalten der Kolonne trotz der enthaltenen Füllkörper stark von dem eines idealen Strömungsrrohrs ab und lässt sich am besten über ein Kaskadenmodell mit fünf Stufen annähern. Die Verweilzeitsummenkurve des Kaskadenmodells ergibt sich dabei aus [Fitzer 1989]:

$$\frac{c_{\text{aus}}}{c_{\text{ein}}} = 1 - e^{-\frac{N \cdot t}{\tau_{VM}}} \cdot \left[1 + \frac{N \cdot t}{\tau_{VM}} + \frac{1}{2!} \cdot \left(\frac{N \cdot t}{\tau_{VM}} \right)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} \cdot \left(\frac{N \cdot t}{\tau_{VM}} \right)^{N-1} \right] \quad \text{Gl. [4.3-1]}$$

Als weiteres Ergebnis zeigt sich, daß alle Flüssigkeits-Volumenanteile länger als ca. 12 Minuten innerhalb der Füllkörperkolonne verbleiben. Da die Magnetitbildung nach der „Mischungsmethode“ jedoch spätestens nach 10 min abgeschlossen ist (vergleiche Abschnitt 4.2.2), ist die Verweilzeit innerhalb der Füllkörperkolonne trotz der Abweichungen vom Idealverhalten auf jeden Fall ausreichend.

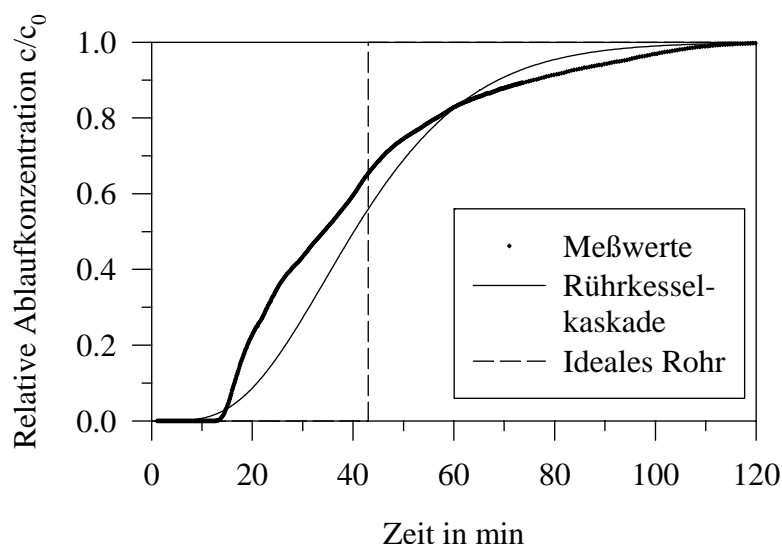


Abbildung 4.3-2: Verweilzeitsummenkurve der „Mischungssäule“ im Vergleich zum theoretischen Verlauf bei einem idealen Rohr und einer Rührkesselkaskade.

(Kesselzahl $N = 5$)

Die aus der Füllkörperkolonne ablaufenden Suspensionen wurde in einer Vorlage aufgefangen und in einem Zeitintervall von 30 min mittels Druckfiltration filtriert. Der dabei anfallende Feststoff stellte somit nach Trocknung im Exsikkator über Phosphorpentoxid und homogener Vermischung im Achatmörser ein Halbstundenmittel dar. Der zeitliche Verlauf der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der entsprechend gesammelten Reaktionsprodukte ist in Abbildung 4.3-3 dargestellt. Die erzielten spezifischen Sättigungsmagnetisierungen liegen mit 33 bis 40 $\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$ doch deutlich unterhalb der in Batchversuchen erreichten Werte. Eine mögliche Ursache hierfür stellen Probleme mit der zeitlichen Konstanz der stöchiometrischen Dosierung der zwei Reaktionslösungen dar. Ein anderer Grund ist eventuell ein prinzipielles Problem bei der Magnetitsynthese entsprechend der „Mischungsmethode“ aus konzentrierten Lösungen. Hierfür spricht, dass bei Versuchen zur kontinuierlichen Magnetitsynthese entsprechend der „Oxidationsmethode“ [Kampeis 1998] Reaktionsprodukte erhalten wurden, deren Sättigungsmagnetisierungen den Werten entsprechender Produkte aus Batchversuchen entsprachen. Zur Klärung des Einflusses der Vorlagenkonzentration auf die Magnetitsynthese wurden daher weitere Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse in Abschnitt 4.4 besprochen werden.

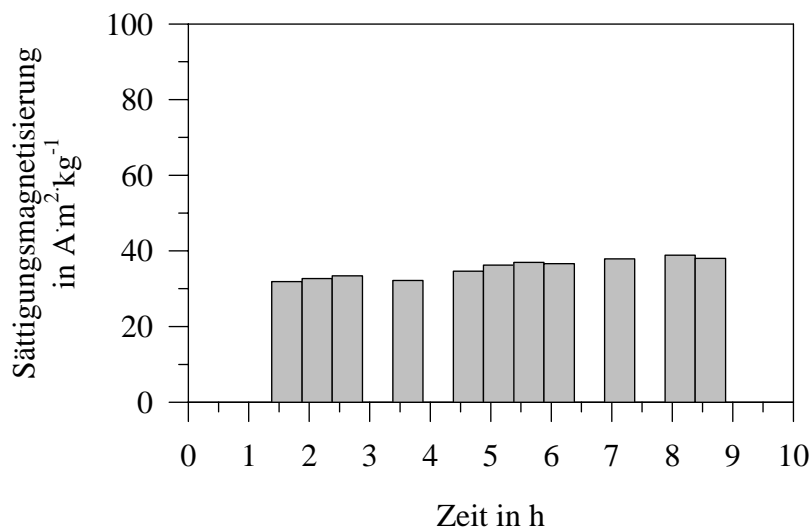


Abbildung 4.3-3: Zeitlicher Verlauf der spezifischen Sättigungsmagnetisierung des Reaktionsprodukts bei der kontinuierlichen Magnetitsynthese in einer Füllkörperkolonne (jeweils Halbstundenmittel).

4.3.2 Kontinuierlich durchströmter Rührkessel

Zur kontinuierlichen Herstellung von Magnetit nach der „Mischungsmethode“ eignet sich neben Rohrreaktoren und Füllkörperkolonnen prinzipiell auch ein kontinuierlich durchströmter Rührkessel. Die Dimensionen und Betriebsparameter einer entsprechenden Laborversuchsanlage sind in Tabelle 4.3-2 angeführt [Kampeis 1998].

Tabelle 4.3-2: Dimensionen und Versuchsparameter zur kontinuierlichen Magnetiterzeugung in einem kontinuierlich durchströmten Rührkessel.

Innendurchmesser des Rührkessels	150 mm
Innere Höhe des Rührkessels	170 mm
Fassungsvolumen	2,5 l
Blattrührer (Breite/Höhe)	74 mm / 25 mm
Strombrecher (Breite/Höhe)	15 mm / 120 mm
Lösung 1	$c(\text{NaOH}) = 80 \text{ mmol l}^{-1}$ $Q(\text{NaOH}) = 20 \text{ ml min}^{-1}$
Lösung 2	$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mmol l}^{-1}$ $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol l}^{-1}$ $Q(\text{Eisen(II)-Eisen(III)-Mischung}) = 20 \text{ ml min}^{-1}$

Aus diesen Zahlenwerten resultiert ein Gesamtvolumenstrom von $Q_{\text{ges}} = 40 \text{ ml min}^{-1}$ und eine darin enthaltene Gesamteisen-Konzentration von $c(\text{Fe}_{\text{ges}}) = 15 \text{ mmol l}^{-1}$. Mit dem Füllungsvolumen von 2 Liter ergibt sich eine theoretische, mittlere Verweilzeit von $\tau_{\text{VM}} = 50 \text{ min}$. Abbildung 4.3-4 zeigt die für den Rührkessel experimentell bestimmte Verweilzeitsummenkurve und zum Vergleich diejenige, die für einen idealen, kontinuierlich durchströmten Rührkessel aus Gl. [4.3-1] berechnet werden kann. Die Abweichungen sind sehr gering, d.h. der verwendete Rührkessel hat damit annäherungsweise ideales Verhalten. Im Gegensatz zur Füllkörpersäule verlassen den Reaktor im Falle des durchmischten Rührkessels damit vermehrt Suspensions-Volumenanteile, bei denen die Reaktion zu Magnetit eventuell noch nicht abgeschlossen ist.

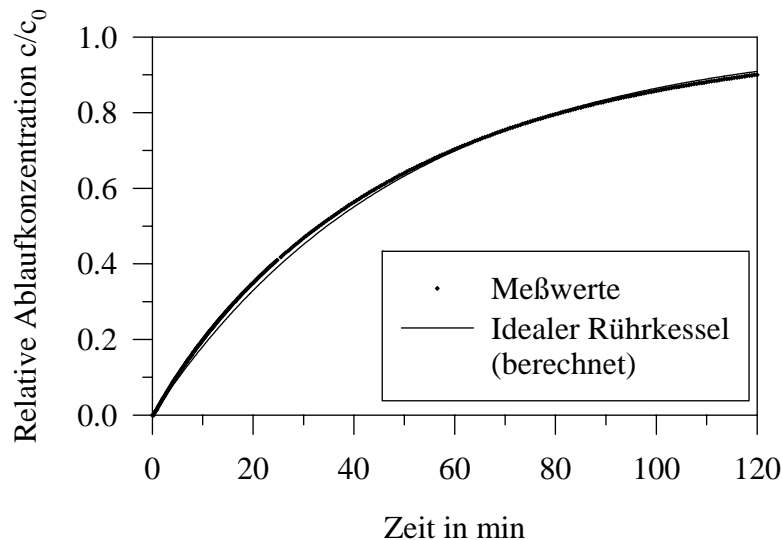


Abbildung 4.3-4: Verweilzeitsummenkurve des kontinuierlichen Kessels im Vergleich zum theoretischen Verlauf bei einem idealen, kontinuierlich durchströmten Rührkessel.

Wie im Fall der Füllkörpersäule wurde die ablaufende Suspension in einer Vorlage aufgefangen und alle 15 min mittels Druckfiltration filtriert. Eine für die Messung ausreichende Masse an Feststoff wurde erstmals nach 30 min erhalten, wobei bereits dieser Feststoff eine spezifische Sättigungsmagnetisierung von $38 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ zeigte. Die spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte blieben im weiteren Verlauf des Experiments mit Werten zwischen 35 und $40 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ annähernd konstant (Abbildung 4.3-5) und entsprechen damit in etwa denjenigen aus der Füllkörperkolonne. Die etwas geringeren Werte zwischen zwei und vier Stunden Versuchsdauer sind vermutlich auf Schwankungen in der Förderleistung der Dosierpumpen zurückzuführen. Als Fazit bleibt festzuhalten, dass sich das Auftreten von Volumenkompartimenten mit sehr kurzer Verweilzeit nicht negativ auf die magnetischen Eigenschaften des Reaktionsprodukts auswirkt. Dies bestätigt erneut, dass es sich bei der Magnetitsynthese nach der Mischungsmethode um einen sehr raschen Vorgang handelt. Die für die kontinuierliche Magnetitsynthese eingesetzten Reaktorvolumina könnten dementsprechend verkleinert, beziehungsweise die mittleren Verweilzeiten noch verkürzt werden. Angesichts des höheren konstruktiven Aufwands für die Füllkörperkolonne mit Vormischkammer und der Gefahr, dass die Kolonne durch Ablagerung von Magnetit auf den Raschigringen langsam verstopft, wird der kontinuierlich durchströmte Rührkessel als zu bevorzugende Variante zur Magnetitproduktion nach der „Mischungsmethode“ angesehen.

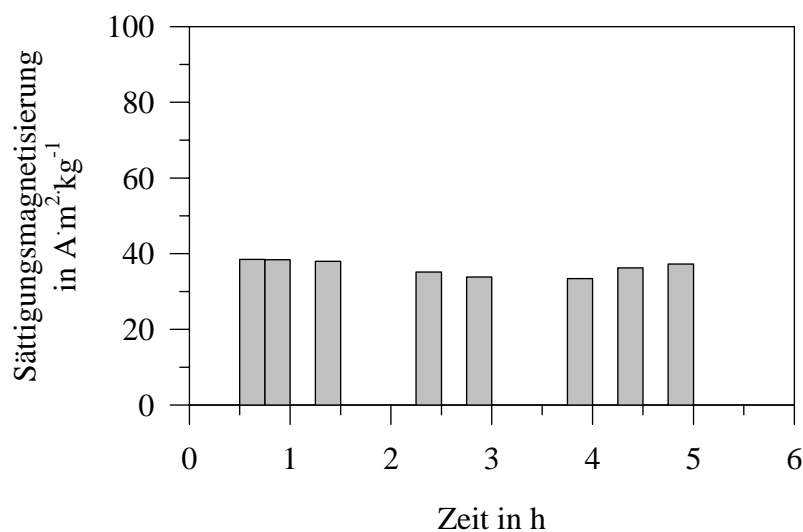


Abbildung 4.3-5: Zeitlicher Verlauf der Sättigungsmagnetisierung der Reaktionsprodukte bei der Magnetitsynthese in einem kontinuierlich durchströmten Rührkessel (jeweils Viertelstundenmittel).

4.4 Magnetitproduktion aus konzentrierten Lösungen

Die theoretischen Grenzen für die Magnetitproduktion aus konzentrierten Lösungen werden durch die Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Ausgangsverbindungen vorgegeben. Als kostengünstige Quellen für Eisen(III)- bzw. Eisen(II)-ionen kommen dabei verschiedene technische Eisenchloride bzw. Eisensulfate in Betracht. Tabelle 4.4-1 liefert einen Überblick über die maximalen Löslichkeiten dieser Salze.

Tabelle 4.4-1: Löslichkeiten verschiedener Eisensalze

Art der Verbindung	FeCl ₃ · 6H ₂ O	FeCl ₂ · 4H ₂ O	FeSO ₄ · 7H ₂ O
Löslichkeit in g/1000g H ₂ O (20°C)	919	1600 (10°C)	266
Löslichkeit in mol/l (20°C)	2,69	≈ 5 (10°C)	0,926
Löslichkeit in g/l (20°C)	728	≈ 1000 (10°C)	257,4
Löslichkeit in Gew-%	47,9	-	21,0
Dichte der ges. Lsg. in kg/m ³ (20°C)	1,52	-	1,225
Molekulargew.	270,3	198,8	277,9

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass ausgehend von FeSO₄ · 7H₂O theoretisch Magnetitansätze bis zu ca. 900 mmol/l Fe denkbar sind. Entsprechende Versuche ergaben jedoch, dass sich das zugebene Eisen(II)-sulfat bereits im Bereich von 500 mmol/l nicht mehr spontan löste, sondern eine längere Rührphase benötigte. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Bildung von basischen Eisensulfaten mit geringerer Löslichkeit. Für einen automatisierten Betrieb der Magnetitherstellung nach der „Oxidationsmethode“ wird daher von Ansätzen mit maximal 400 mmol/l ausgegangen. Im Falle des Einsatzes von Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid lassen sich theoretisch Ansätze von über 2,5 mol/l Fe realisieren. In den Vorversuchen zeigte sich aber, dass bereits bei Ansätzen mit einer Gesamteisenkonzentration von 400 mmol/l sich unmittelbar nach der Laugedosierung viskose Mischhydroxidschlämme bilden, die erst im Verlauf einer fortschreitenden Reaktion zu kompakten Magnetitpartikeln wieder in eine wässrige Suspension übergehen. Auch im Falle der „Mischungsmethode“ wurde die Gesamteisenkonzentration daher auf 400 mmol/l beschränkt.

In den bei einer Eisenkonzentration von 5 mmol/l durchgeführten Versuchen aus Abschnitt 4.1 bzw. 4.2 wurde immer die genaue stöchiometrische Dosierung von 10 mmol/l Natronlauge gewählt. Bei den hier beschriebenen Magnetitsynthesen aus Lösungen höherer Konzentration zeigte sich aber, dass im Falle einer genau stöchiometrischen Dosierung oftmals nur eine unzureichende Magnetitbildung stattfand. Zur Ermittlung der optimalen Natronlaugedosierung bei konzentrierten Magnetitansätzen wurde daher bei einer konstanten Eisendosierung von 400 mmol/l die zugegebene Menge an Natronlauge zwischen 50% und 120% des stöchiometrischen Bedarfs variiert. Die auf den stöchiometrischen Bedarf bezogene Dosierung wird in den Abbildungen dabei als R(NaOH) angegeben. Anschließend an die Natronlaugedosierung wurde die Mischung 15 min ohne zusätzliche Belüftung gerührt. Während für die Mischungsmethode die Magnetitbildung danach als abgeschlossen galt, erfolgte im Falle der Oxidationsmethode die Einleitung von Luft über eine Glasfritte, wobei die Begasung solange fortgeführt wurde, bis das gegen eine Ag/AgCl-Referenz gemessene Redoxpotential der Lösung positiv war. Die gefällten Eisenverbindungen wurden abfiltriert, getrocknet und auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Abbildung 4.4-1 zeigt die ermittelten Werte für die spezifische Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit der Natronlaugedosierung.

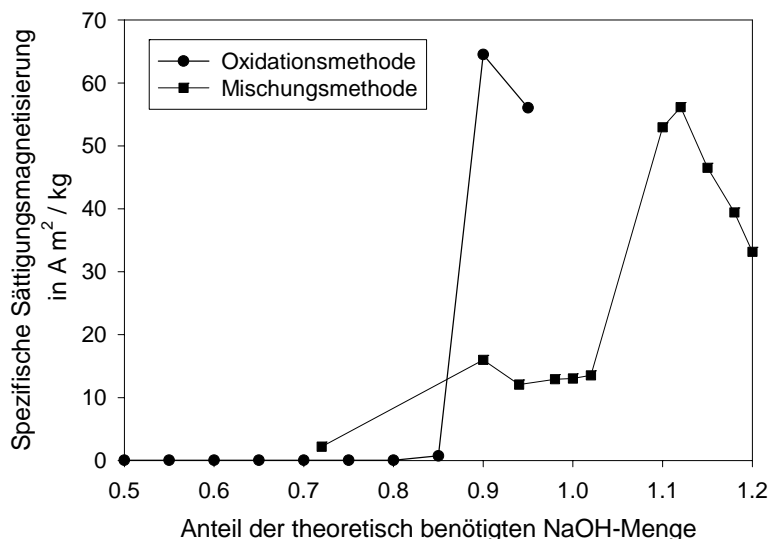


Abbildung 4.4-1: Spezifische Sättigungsmagnetisierung der gebildeten Eisenverbindungen unter Variation der dosierten NaOH-Menge.

Wie zu erkennen, besitzen die gebildeten Eisenverbindungen bis zu einer Dosierung von ca. 70% der stöchiometrisch benötigten NaOH-Menge für beide Synthesemethoden nur sehr geringe Magnetisierungswerte. Im weiteren Verlauf kommt es sowohl für die Oxidations- als auch die Mischungsmethode zur Ausbildung eines relativ engen Maximums, wobei die Lage dieses Maximums aber stark differiert. Während im Falle der Oxidationsmethode eine geringfügig unterstöchiometrische Laugedosierung die höchsten Magnetisierungswerte erbrachte, lag im Falle der Mischungsmethode das Maximum im Bereich einer Überdosierung an Natronlauge von ca. 10%. Wird die optimale Laugendosierung überschritten, ergibt sich in beiden Fällen eine rasche Abnahme der Magnetisierung. Die theoretischen Hintergründe für die beobachteten unterschiedlichen Abhängigkeiten der beiden Synthesemethoden von der Laugedosierung wurden im Rahmen der Arbeit nicht näher untersucht. In vereinzelt durchgeführten Magnetitsynthesen nach der Mischungsmethode unter Verwendung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ anstelle von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zeigte sich jedoch, dass in diesem Fall die pH-Abhängigkeit der Reaktion weniger ausgebildet ist und auch bei deutlicher Laugenüberdosierung noch gute Magnetisierungswerte erreicht werden können. Wie in den vorangegangenen Unterkapiteln bereits vermutet, scheint einer der Schlüssel zu einem tieferen Verständnis der auftretenden Maxima daher die Rolle des Sulfats zu sein.

Zum Abschluss der Versuche zur Optimierung der Magnetitsynthese wurde der Übergangsbereich zwischen einer reinen Oxidations- bzw. Mischungsmethode untersucht. In den entsprechenden Ansätzen wurde neben der Laugedosierung vor allem das Ausgangsverhältnis $\alpha_{\text{Fe}} = c(\text{Fe(II)})/c(\text{Fe(III)})$ variiert. Bei den Versuchen mit $\alpha_{\text{Fe}} > 0,5$ wurde dabei analog zu den Versuchen nach der reinen „Oxidationsmethode“ 15 min nach der Laugedosierung eine Begasung mit Luft gestartet und solange fortgesetzt bis das Redoxpotential der Mischung positive Werte erreichte. Durch die Vorgabe von Eisen(III)-Ionen bereits mit Versuchsstart verkürzte sich gegenüber den reinen „Oxidationsversuchen“ jedoch die hierfür benötigte Belüftungsdauer. Die in Abbildung 4.4-2 dargestellten Ergebnisse der Versuchsreihen bestätigen die bereits für Abbildung 4.4-1 diskutierten Zusammenhänge. Im Falle von $\alpha_{\text{Fe}} = 0,5$, d.h. einem Ansatz entsprechend der reinen „Mischungsmethode“ ergaben sich für unterstöchiometrische Laugendosierungen nur geringe Magnetisierungswerte der gebildeten Eisenverbindungen. Erst mit einer Steigerung der Laugedosierung auf $R(\text{NaOH}) = 1,1$ konnten spezifische Sättigungsmagnetisierungen im Bereich von $50 - 60 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ erreicht werden. Wird der Anteil an eingesetzten Eisen(II)-Salzen gesteigert, d.h. mit zunehmendem α_{Fe} , ergeben sich dagegen auch mit $R(\text{NaOH}) = 0,9$ höhere Magnetisierungswerte. Für $\alpha_{\text{Fe}} = 1,5$, d.h. einer Synthese die weitgehend das reine „Oxidationsverfahren“ annähert, erreichen die gebildeten Eisenverbindungen dabei wiederum annähernd $50 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$. Ein entsprechendes Vorgehen benötigt jedoch wesentlich

längere Verweilzeiten und damit größere Anlagen. Der letztendlich unter Berücksichtigung aller Aspekte beste Syntheseweg ist daher von verschiedenen Randbedingungen abhängig und mag oftmals im Übergangsbereich von ca. $\alpha_{\text{Fe}} = 1$ liegen.

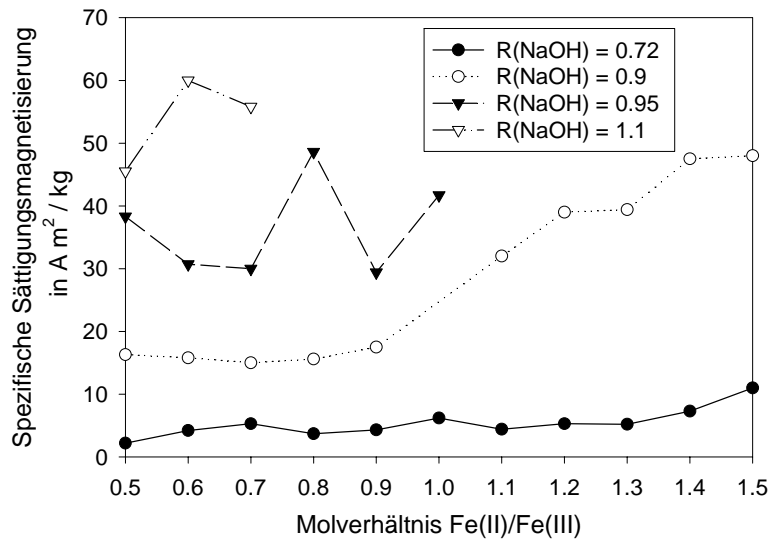


Abbildung 4.4-2: Spezifische Sättigungsmagnetisierungen der gebildeten Eisenverbindungen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses α_{Fe} und der Natronlauge dosierung.

Die Versuche mit $R(\text{NaOH}) = 0,9$ sind auch noch in anderer Hinsicht bemerkenswert. Wie Abbildung 4.4-3 zeigt, besitzen die Endprodukte der Ansätze mit $\alpha_{\text{Fe}} < 1,0$ keinerlei Remanenz, d.h. die entstehenden Magnetitpartikel zeigen superparamagnetisches Verhalten. Die sehr hohe Übersättigung zu Reaktionsbeginn führt demnach zu wesentlich kleineren Magnetitkristallen als im Falle der Versuche mit einer Gesamteisenkonzentration von nur 5 mmol/l. Als Fazit lässt sich festhalten, dass sich durch die Anwendung der „Mischungsmethode“ magnetische Partikel erzeugen lassen, die praktisch superparamagnetisch sind. Dem Vorteil einer verschwindenden Remanenz steht aber der Nachteil einer geringeren Sättigungsmagnetisierung entgegen.

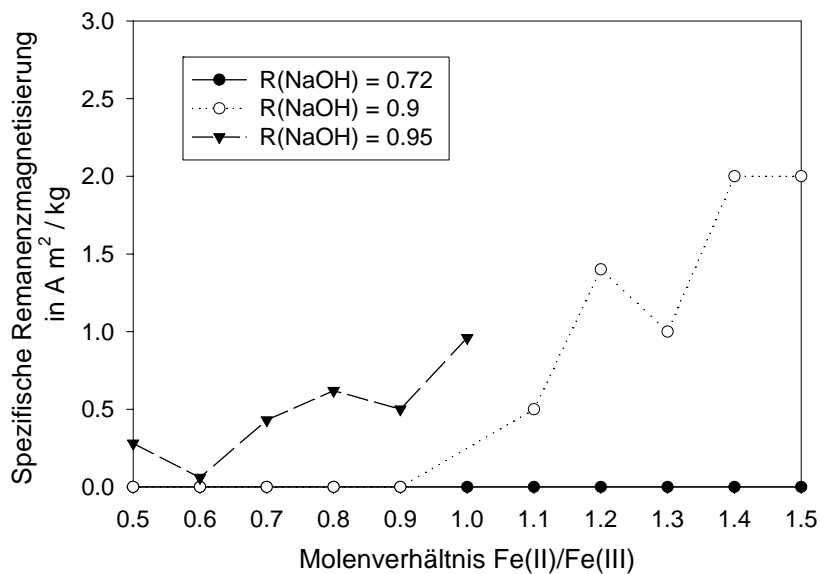


Abbildung 4.4-3: Remanenzmagnetisierung der gebildeten Eisenverbindungen für Ansätze nach der Mischungsmethode unter Variation des Mischungsverhältnisses und der dosierten NaOH-Menge.

5 Bautypen magnetischer Separatoren

Das Verfahren der Magnetseparation und seine möglichen Anwendungen hängt in erheblichem Maße von dem verwendeten Separatortyp ab. Im folgenden Kapitel werden daher die Funktionsprinzipien und Leistungsdaten unterschiedlicher industrieller bzw. im Technikumsmaßstab realisierter Separatortypen vorgestellt. Neben den zumeist für Anwendungsfälle wie die Erzaufbereitung bzw. die Kaolinreinigung genutzten Ausführungen bekannter Hersteller liegt der Schwerpunkt des Kapitels dabei auf den vom Autor speziell für Anwendungen in der Wassertechnologie entworfenen Magnetseparatoren. Die Einteilung der Magnetseparatoren erfolgt nach dem Trenn- bzw. Abscheidemechanismus, nach der benutzten Magnetfeldquelle und nach einer kontinuierlichen bzw. zyklischen Betriebsweise.

5.1 Erzeugung magnetischer Felder

5.1.1 Permanentmagnete

Permanentmagnete sind die ältesten in der Magnetseparation genutzten Magnetfeldquellen, wobei sich die Anwendung zu Beginn des 20. Jahrhunderts aber zum größten Teil auf die trockene Separation stark magnetischer Teile wie z.B. Eisenschrott aus Müll beschränkte. Für Anwendungen, die stärkere magnetische Felder benötigen, wurden Permanentmagnete erst im Verlauf der letzten drei Jahrzehnte durch die Entwicklung der Seltenerd-Magnete interessant. Seit der Entdeckung extrem leistungsfähiger Magnetmaterialien, wie z.B. Neodym-Eisen-Bor, ist ihr Einsatzgebiet aber stark angestiegen und auch im Separatorbau beginnen auf Permanentmagneten basierende Konstruktionen solche auf Basis von elektrischen Spulen in zunehmendem Maße zu verdrängen. Die Vorteile von Permanentmagneten sind dabei:

- Permanentmagnete benötigen nach einmaliger Magnetisierung keinerlei Energiezufuhr oder Kühlung.
- Moderne Permanentmagnete zeigen eine hohe Langzeitstabilität, d.h. der jährliche Feldverlust beträgt nur ca. 0,1%.

Diesen Vorteilen stehen aber auch eine Reihe von Nachteilen gegenüber:

- Die von Permanentmagneten erzeugte Flussdichte lässt sich nur schwer und nur innerhalb enger Grenzen variieren. Eine Ausnahme bilden hier durch mechanische Vorrichtungen schaltbare Permanentmagnetsysteme, die jedoch mit einem erheblichen konstruktiven Mehraufwand verbunden sind.
- Die erzeugte Flussdichte ist temperaturabhängig und nimmt mit zunehmender Temperatur in der Regel ab.
- Die Sinter-Werkstoffe von Seltenerd-magneten besitzen nur eine geringe Temperaturbeständigkeit, so dass die zulässige Betriebstemperatur oftmals unter 100°C liegt.
- Werden innerhalb eines größeren Volumens hohe Flussdichten benötigt, besitzen Konstruktionen auf Permanentmagnetbasis ein hohes Gewicht oder sind nicht realisierbar.
- Seltenerd-magnete müssen trocken gelagert oder durch Schutzschichten gegen Oxidation geschützt werden.
- Die gesinterten Werkstoffe sind hart und spröde und können bei Stößen oder Schlägen splintern.

Im Falle der Anwendung von Permanentmagneten in der Wassertechnologie wiegen die temperaturbedingten Einschränkungen in der Regel jedoch nur gering. Zudem treten keine mechanische Beanspruchungen und bei geeigneter Konstruktion kein direkter Kontakt mit dem wässrigen Medium auf.

Für die Realisierung von Magnetseparatoren muss es gelingen, innerhalb eines größeren Luftspalts des Permanentmagnetsystems eine ausreichend hohe Flussdichte zu erzeugen. Hierzu benötigt der Magnetwerkstoff eine hohe Remanenzpolarisation J_R sowie eine ausreichende Koerzitivfeldstärke H_C . Die Koerzitivfeldstärke muss dabei groß genug sein, um die durch den Luftspalt verstärkte Tendenz zur Selbstdemagnetisierung des Magneten zu verhindern. Das eigentliche Maß für die Güte eines Magnetwerkstoffes ist das sogenannte maximale Energieprodukt $(B \cdot H)_{\max}$ innerhalb des zweiten Quadranten der Hystereseschleife (siehe Abbildung 5.1-2). Je größer das Energieprodukt ist, umso mehr Energie ist im Magnetwerkstoff gespeichert und desto weniger Material wird benötigt. Das maximale Energieprodukt hängt dabei von der Remanenz und der Koerzitivfeldstärke aber auch von der Hystereseform ab, wobei eine rechteckige Form der Hysterese das theoretische Ideal darstellt. Abbildung 5.1-1 stellt den enormen Fortschritt der zum Bau von Permanentmagneten zur Verfügung stehenden Werkstoffe im Verlauf des 20. Jahrhunderts dar [Svoboda 1987]:

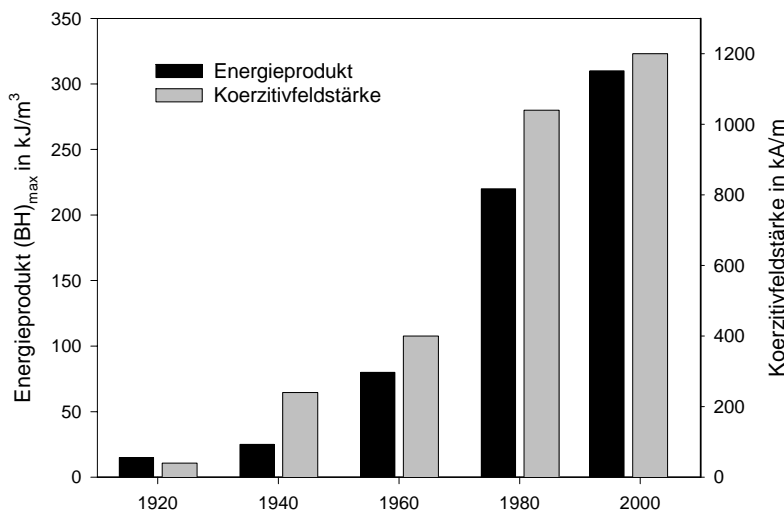


Abbildung 5.1-1: Zeitliche Entwicklung der Maximalwerte für Energieprodukt und Koerzitivfeldstärke der Werkstoffe für Permanentmagnete.

Die aus der Abbildung erkennbaren Qualitätssprünge waren dabei zumeist mit der Entdeckung einer neuen Werkstoffgruppe, wie zuletzt Nd-Fe-B-Sinterverbindungen, verbunden. Die heutzutage überwiegend verwendeten Magnetwerkstoffe lassen sich in folgende Gruppen einteilen [Michalowsky 1995]:

Hartferrit-Magnete.

Hartferrite sind die weltweit am häufigsten für Permanentmagnete verwendeten Werkstoffe. Insbesondere handelt es sich um Sinterwerkstoffe aus den Metalloxiden BaO_2 bzw. SrO_2 in Verbindung mit Fe_2O_3 .

AlNiCo-Magnete

Unter AlNiCo versteht man metallische Legierungswerkstoffe aus Aluminium, Nickel, Kobalt sowie Zusätzen von Eisen, Kupfer und Titan. AlNiCo ist seit über 50 Jahren bekannt und wird auch heutzutage noch aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit seiner magnetischen Eigenschaften eingesetzt.

Seltenerd-Magnete

Seltenerd-Magnetwerkstoffe besitzen das höchste heutzutage realisierbare Energieprodukt (siehe Tabelle 5.1-1). Hierdurch ist eine wesentliche Verkleinerung der benötigten Baugröße von

Magnetsystemen möglich geworden. Die bekanntesten Seltenerd-Magnetwerkstoffe sind Samarium-Kobalt und Neodym-Eisen-Bor.

Tabelle 5.1-1: Eigenschaften verschiedener Magnet-Werkstoffe (Richtwerte)

Magnetwerkstoff	Energieprodukt kJ/m ³	Remanenz J _R mT	Koerzitivfeldstärke jH_C kA/m	max. Einsatztemp. °C
Bariumferrit	25,5	365	175	≈ 200
AlNiCo	30-40	900-1200	50 – 130	450
SmCo	180	950	1200-2000	250
NdFeB	300	1100-1300	800-1100	100

Permanentmagnete können nicht wie andere Konstruktionsteile weitgehend beliebig in ihrer Form gewählt werden, sondern das Verhältnis (L/D) von Magnetlänge in Magnetisierungsrichtung zum Poldurchmesser bzw. der Polfläche muss entsprechend der gewünschten Flussdichte im Luftspalt und sonstigen Randbedingungen, wie z.B. der Temperatur, gewählt werden [Michalowsky 1995]. Entscheidend für die Dimensionierung ist dabei die sogenannte Entmagnetisierungskennlinie des Werkstoffs (siehe Abbildung 5.1-2). Die Entmagnetisierungskennlinie entspricht dem Verlauf der B(H)-Hysterese im zweiten Quadranten. In diesem Zusammenhang ist der grundsätzliche Unterschied zwischen der B(H)-Hysterese und der normalerweise bei Magnetisierungsmessungen bestimmten J(H) bzw. M(H)-Hysterese zu beachten. Es gilt der bekannte Zusammenhang:

$$B = \mu_0 H + J \quad \text{Gl. [5.1-1]}$$

Im Falle von hartmagnetischen Werkstoffen mit oftmals nahezu rechteckiger Hysterese J(H) bleibt J bis kurz vor dem Erreichen der Koerzitivfeldstärke jH_C weitgehend konstant. Der Term $\mu_0 H$ ist im zweiten Quadranten der Polarisation J entgegengesetzt, d.h. B nimmt mit steigender Feldstärke linear ab. Bei der Auslegung eines kompletten Magnetsystems mit Permanentmagneteilen und weichmagnetischen Magnetflussleitstücken (Joch) ist ein Arbeitspunkt anzustreben, bei dem maximale Werte des Energieprodukts B·H erreicht werden. Der Arbeitspunkt auf der Entmagnetisierungskennlinie wird bei Abwesenheit eines zusätzlichen äußeren Magnetfelds durch die Form des Magneten, insbesondere dessen L/D-Verhältnis bestimmt. Handelt es sich anstelle runder Polflächen um solche mit weitgehend quadratischem Querschnitt (A·B) kann ein charakteristischer Durchmesser wie folgt abgeschätzt werden:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot A \cdot B}{\pi}} \quad \text{Gl. [5.1-2]}$$

Eine erste Abschätzung der Flussdichte an einem Punkt, der auf der Verlängerung der Magnetachse im Abstand x von der Polfläche liegt, liefert:

$$B(x) = \frac{B_R}{2} \left[\frac{L+x}{\sqrt{R^2 + (L+x)^2}} - \frac{x}{\sqrt{R^2 + x^2}} \right] \quad \text{Gl. [5.1-3]}$$

mit L gleich der Länge in Magnetisierungsrichtung und R gleich dem Radius des Rundmagneten. Stehen sich zwei dieser Rundmagnete gegenüber und werden diese durch ein ausreichend

dimensioniertes Eisenjoch miteinander verbunden wird in Gl. [5.1-3] L durch 2·L ersetzt und der Faktor 1/2 gestrichen. In der Mitte zwischen zwei über ein Eisenjoch verbundenen SmCo-Magneten ($L=10\text{mm}$, $R=5\text{mm}$, $B_R = 850\text{mT}$) mit einem Polabstand von 20 mm ($x=10\text{mm}$) herrscht zum Beispiel eine Flussdichte von ca. 78 mT.

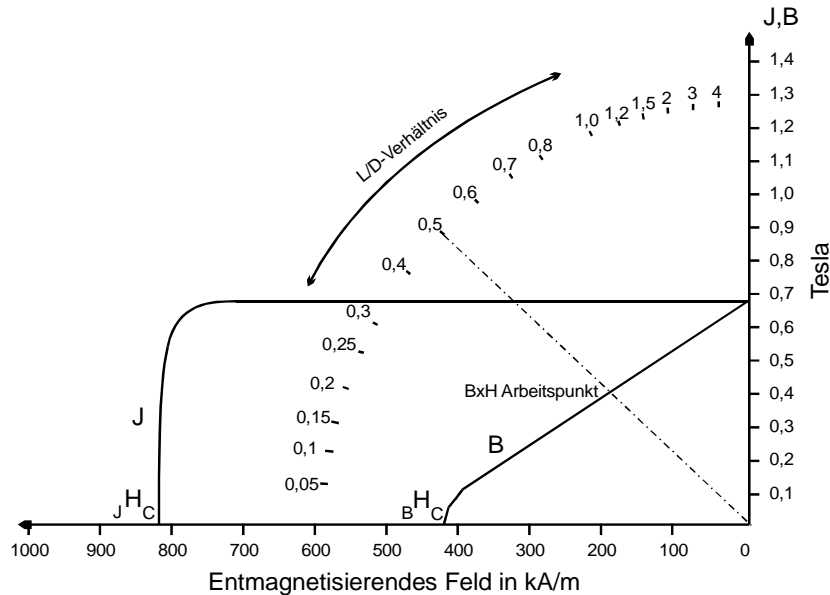
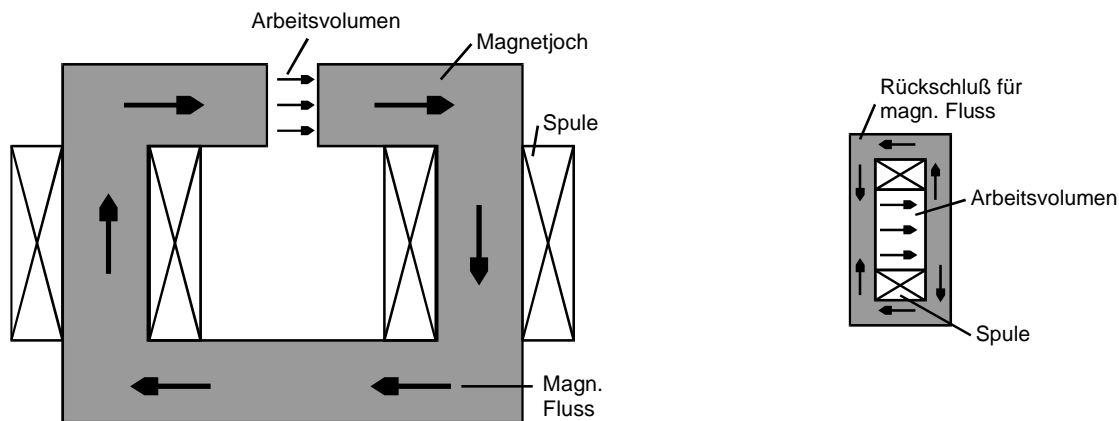


Abbildung 5.1-2: Entmagnetisierungskennlinie und Definition des Arbeitspunkts (schematisch).

5.1.2 Elektromagneten

Der einfachste Weg zur Erzeugung magnetischer Felder mittels stromdurchflossener Leiter ist eine Luftspule, d.h. eine gleichmäßige Bewicklung eines isolierenden Spulenkörpers. Die hierdurch ohne spezielle Kühlung maximal erreichbare Flussdichte ist jedoch mit ca. 0,2 Tesla stark begrenzt, so dass die Elektromagneten, die in Magnetseparatoren Anwendung finden, immer in Kombination mit Konstruktionsteilen aus Weicheisen zur Bündelung und Rückführung des magn. Flusses eingesetzt werden. Die beiden grundsätzlichen Varianten des Einsatzes von Magnetspulen zeigt Abbildung 5.1-3. Bei einem Vergleich der beiden Varianten ist zu beachten, dass in beiden Fällen das gleiche Arbeitsvolumen zugrundegelegt wurde. Hieraus wird ersichtlich, dass die Variante einer Solenoidspule mit Rückschlussrahmen erhebliche Vorteile bezüglich der Größe und dem Gewicht des Magnetseparators bietet. Zusätzlich ist zu beachten, dass im Fall der Variante a.) das magn. Feld innerhalb des Arbeitsvolumens ausschließlich durch die Magnetisierung des Eisenjochs hervorgerufen wird und daher durch die Sättigungsmagnetisierung des Jochmaterials begrenzt ist. Im Falle der Variante b.) überlagern sich die Beiträge der Spule und des Rückschlussrahmens, wodurch eine Steigerung der Flussdichte über den Punkt der magnetischen Sättigung des Rahmens möglich wird. Die günstige Wirkung des Rückschlussrahmens ist dabei umso ausgeprägter, je kürzer die Spulenlänge im Vergleich zum Spulradius ist, wobei ab einer Länge $L > 2R$ ganz auf den Rahmen verzichtet werden kann.



a.) Elektromagnet mit Erregerwicklung und Eisenjoch

b.) Solenoidmagnet mit Weicheisenrahmen zum magn. Rückschluss

Abbildung 5.1-3: Grundsätzliche Bautypen von Elektromagneten mit Rückschluss des magn. Flusses über Weicheisen.

Werden nur mittlere Flussdichten bis ca. 0,8 Tesla benötigt, bietet die Variante a.) den Vorteil, dass sich das Eisenjoch schon durch relativ geringe Ströme in der Erregerwicklung weitgehend aufmagnetisieren lässt, d.h. der Energieverbrauch zur Erzeugung mittlerer Flussdichten ist für Variante a.) geringer als für Variante b.). Zudem entfällt für die Elektromagneten mit Eisenjoch in der Regel die Notwendigkeit einer aufwendigen Wasserkühlung der Wicklung, die bei Solenoidmagneten oftmals durch Hohlleiter aus Kupfer, durch die Wasser unter hohem Druck gepresst wird, realisiert ist.

5.1.3 Supraleitende Spulen

Die Entwicklung spezieller Legierungen wie NbTi und Nb₃Sn mit hohen kritischen Sprungtemperaturen und hohen zulässigen Stromdichten ermöglicht den Bau supraleitender Spulen für Magneten mit Flussdichten bis über 20 Tesla. Die Vorteile von supraleitenden Magneten gegenüber konventionellen Elektromagneten sind ihr geringerer Energiebedarf, ihr geringes Gewicht und ihre geringe Größe sowie natürlich die Möglichkeit der Erzielung höherer Feldstärken. Der Energiebedarf supraleitender Magnete beruht auf der Notwendigkeit zur Kühlung der Magnetspule auf extrem tiefe Temperaturen (in der Regel 4,2 K), wobei der Vergleich zu konventionellen Elektromagneten umso besser ausfällt, umso größer das betrachtete System ist.

Die Verbreitung supraleitender Systeme für Aufgaben der Magnetseparation ist bisher gering, da die Vorteile von Flussdichten über 2 Tesla oftmals den zusätzlichen Aufwand nicht rechtfertigen. Zum einen erreichen ferro- und ferrimagnetische Substanzen schon bei geringeren Feldstärken ihre magnetische Sättigung, zum anderen lassen sich höhere Magnetkräfte neben einer Erhöhung der Feldstärke auch durch eine Erhöhung des Gradienten des magnetischen Feldes erzielen. Im Falle der Abtrennung paramagnetischer Feinstpartikel führen höhere Feldstärken jedoch zu deutlichen Verbesserungen der Effizienz, so dass in diesem Bereich bereits zahlreiche supraleitende Systeme im industriellen Einsatz sind (siehe Abschnitt 5.4.2.1). Ein weiteres Gebiet auf dem zukünftig supraleitende Systeme an Interesse gewinnen werden ist die Offene-Gradienten-Magnetseparation, da in diesem Fall der verfügbare Feldgradient proportional zur Feldstärke ansteigt (siehe Abschnitt 5.5.3).

Die Handhabung supraleitender Systeme war bis vor kurzem durch die Notwendigkeit der Verwendung von flüssigem Helium für die Kühlung relativ aufwendig und erforderte Kenntnisse im Umgang mit tiefkalten Medien. Obwohl durch hochwertige Isolationen das Intervall in dem flüssiges Helium nachgefüllt werden muss bis zu ca. einem Jahr ausgedehnt werden kann, scheuen zahlreiche Anwender die dadurch entstehende Abhängigkeit. Das Problem des Umgangs mit flüssigem Helium lässt sich durch den Einsatz direkt mit dem System verbundener Kühlaggregate, sogenannter Cryocooler bzw. Refrigeratoren, vermeiden. Das Konzept eines supraleitenden Magnetsystems ohne Einsatz von flüssigem Helium, d.h. eines sogenannten „cryogenfree“ Systems, wurde von Hoenig [Hoenig 1983] vorgeschlagen und Anfang der neunziger Jahre erstmals auf Basis eines Nb_3Sn -Leiters realisiert [Furuyama 1990]. Mit der Entwicklung leistungsstarker GM (Gifford-McMahon) Refrigeratoren wurde neben Nb_3Sn auch der Einsatz von $NbTi$ als Leitermaterial möglich [Takahashi 1994; Urata 1995]. Die Vorteile dieser nahezu wartungsfreien "Black-Box"-Systeme scheinen sich durchzusetzen, so dass inzwischen die ersten kommerziell erhältlichen, direktgekühlten Systeme auf dem Markt erscheinen.

Als Beispiel eines modernen „cryogenfree“-Systems dient im Folgenden ein am Forschungszentrum Karlsruhe zur Untersuchung der Magnetseparation bei hohen Feldstärken genutzter supraleitender Magnet der Firma Cryogenic Ltd. (Abbildung 5.1-4). Die Solenoidspule des Magneten besteht aus einem Multifilamentdraht aus Nb_3Sn , der auf einen Spulenkörper aus Edelstahl gewickelt wurde. Die Spule ist mit Epoxydharz ausgegossen, um ein Verschieben der Drähte im Laufe von Magnetfeldwechseln zu verhindern. Über eine ebenfalls aus Edelstahl gefertigte Aufhängung ist die Spule innerhalb eines Vakuumbehälters bzw. Kryostaten befestigt. Aufgrund der Leistung des zugehörigen Kühlaggregats und der gewünschten maximalen Flussdichte von 5 Tesla ergibt sich eine Arbeitstemperatur des Leiters von ca. 10 Kelvin. Der Magnet ist durch einen speziellen Kältepuffer und bei ständiger Verbindung mit dem Netzgerät vollständig gegen Schäden durch eventuelles Quenchen, d.h. einem unbeabsichtigten Übergang in den normalleitenden Zustand, geschützt. Als Kühlaggregat (Cryocooler) dient ein APD Displex Closed cycle system, Model CSW-208R mit einer Basistemperatur von unter 6,5 K und einer Kühlleistung von ca. 3 Watt bei 10 K. Für die Stromzuführungen bis zu dem mit der ersten Stufe des Kühlaggregats verbundenen Kälteschild (ca. 60 K) wurde Messing verwendet. Für den zweiten Teil der Stromzuführung im Bereich zwischen 60 K und 9 K wurde ein kommerziell erhältliches Hochtemperatur-Supraleitermaterial (HTS) von American Superconductor verwendet. Die Ausführung des zweiten Teils der Stromzuführung als HTS-Material reduziert die Wärmezufuhr zum Magneten deutlich und erhöht hierdurch die Leistung des gesamten Systems. Die durch die Stromzuführung verursachte Wärmebelastung der 9 K Stufe des Systems beträgt 400 Milliwatt bei 100 A.

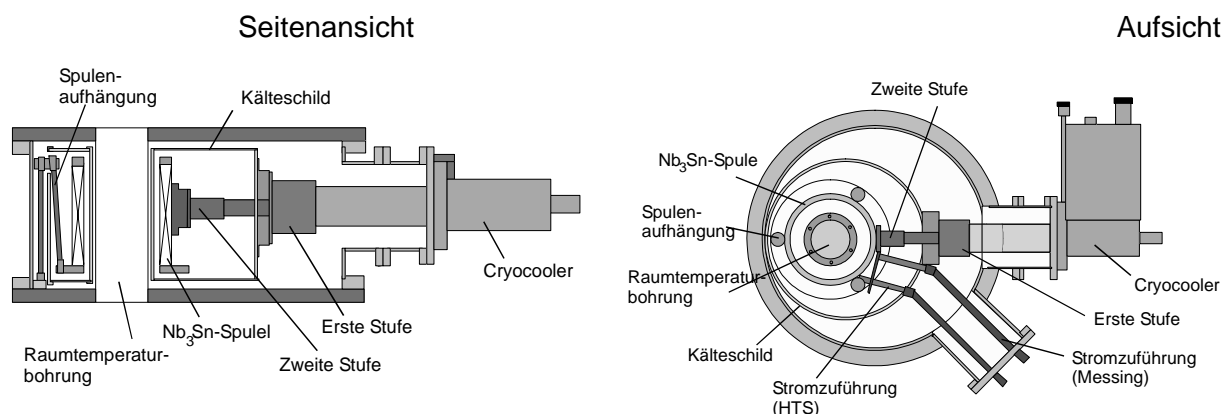


Abbildung 5.1-4: Schematische Seitenansicht und Aufsicht eines "cryogenfree"-Magnetsystems

Der Kryostat stellt im Wesentlichen einen Vakuumbehälter mit drei Zugängen dar. Der erste Zugang ist für die Temperatursensor-Leitungen und die Stromzuführung, der Zweite (in Abbildung 5.1-4 nicht eingezeichnet) für die Evakuierung des Systems und der Dritte für das Kühlaggregat. Der Kryostat besitzt eine 80 mm Raumtemperaturbohrung, innerhalb der Experimente zur Magnetseparation in wässrigen Lösungen durchgeführt werden können. Die Einwirkung von Strahlungswärme auf die Magnetspule wird durch ein Kälteschild aus hochreinem Aluminium minimiert, das mit der ersten Stufe des Kühlaggregats verbunden ist. Zusätzlich besitzt der Kryostat mehrere Lagen Superisolation. Die Spezifikationen des "cryogenfree"-Magnetsystems sind in Tabelle 5.1-2 zusammengefasst:

Tabelle 5.1-2: Spezifikationen des "cryogenfree"-Magnetsystems des Instituts für Technische Chemie am Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.

Zentrales Feld (Feldkonstante)	0,0444 T/Ampère
Maximaler Strom innerhalb der Spule	120 Ampère
Maximales Feld	5,0 Tesla
Induktivität der Spule	3,5 H
Anzahl der Wicklungen	6900
Durchmesser der Raumtemperatur-Bohrung	80 mm
Durchmesser der Magnetspule	204 mm
Länge der Magnetspule	175mm
Zeit zum Erreichen der maximalen Flussdichte	45 sec
Durchmesser des Kryostaten	510 mm
Höhe des Kryostaten	267,7 mm
Kälteleistung des Cryocooler bei 10K (Zweite Stufe)	3 Watt
Kälteleistung des Cryocooler bei 53K (Erste Stufe)	45 Watt

5.2 Übersicht der Arten von Magnetseparatoren

Zur Abtrennung magnetischer Partikel aus wässrigen Suspensionen werden je nach Partikelgröße und Magnetisierbarkeit entweder Trommel-Magnetscheider oder Hochgradienten-Magnetseparatoren eingesetzt. Als dritte Gruppe sind noch sogenannte Offene-Gradienten-Magnetseparatoren zu nennen, die bisher aber nur im Labormaßstab erprobt wurden (siehe Kapitel 5.5.3). Neben dieser Einteilung nach dem Grundprinzip des Separationsvorgangs unterscheiden sich die verschiedenen Bautypen durch die verwendete Magnetfeldquelle. Im Falle der Hochgradienten-Magnetseparatoren ist zusätzlich noch eine Unterscheidung zwischen Bautypen mit zyklischer, reziprokerer oder kontinuierlicher Betriebsweise sinnvoll. Abbildung 5.2-1 liefert eine Übersicht über die bisher im industriellen oder Labormaßstab realisierten Bautypen von Magnetseparatoren sowie die zugehörige Kapitelnummer in der diese besprochen werden.

Bevor die möglichen Ausführungen im Detail besprochen werden, steht an dieser Stelle jedoch zunächst der Versuch erste Orientierungshilfen bei der Auswahl des für einen bestimmten Anwendungszweck am besten geeigneten Bautyps zu liefern. Die Frage nach der optimalen Wahl lässt sich sicherlich nicht allgemein beantworten, es existieren jedoch gewisse Faustregeln, die die Auswahl einschränken und eine Entscheidungsfindung erleichtern.

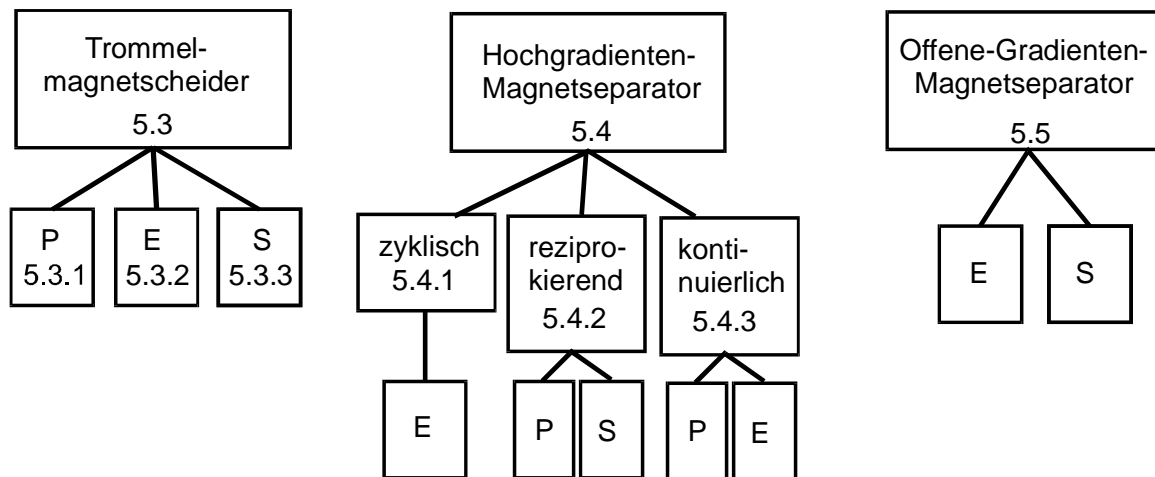


Abbildung 5.2-1: Einteilung der Bautypen von Magnetseparatoren

P: Permanentmagnet; E: Elektromagnet; S: Supraleitendes Magnetsystem

Trommel-Magnetscheider oder HGMS ?

Im Falle von Trommelmagnetscheidern wirken gewöhnlich relativ schwache Magnetfeldstärken ($< 0,2$ T) auf die Partikel ein, die zudem mit zunehmender Entfernung von der Trommel rasch abnehmen. Trommel-Magnetscheider eignen sich daher vor allem zur Abtrennung stark magnetischer Partikel mit Partikelgrößen oberhalb ca. $40 \mu\text{m}$. Sie zeichnen sich durch eine kontinuierliche Betriebsweise aus und sind in der Lage auch Suspensionen mit einem hohen Massenanteil an magnetischen Partikeln zu behandeln. Für sehr kleine Partikel oder Partikel mit geringer Suszeptibilität, wie z.B. stark wasserhaltige Fällungsprodukte, muss dagegen die Hochgradienten-Magnetseparation mit ihrer wesentlich höheren auf die Partikel einwirkenden Magnetkraft herangezogen werden. Die hohen Magnetkräfte werden bei der Hochgradienten-Magnetseparation durch die Wahl hoher Feldstärken in Kombination mit kleinen Durchmessern der Drähte der Abscheidematrix erreicht. Im Gegensatz zur Erzaufbereitung, bei der eine zu hohe Magnetkraft oftmals den durch Magnetseparation erreichbaren Anreicherungsgrad wieder verschlechtert, sind bei den Anwendungen der Wassertechnologie dabei in der Regel keine direkten negativen Auswirkungen einer Überdimensionierung zu erwarten. Jedoch verbessert die Wahl einer sehr feinen Matrix und einer hohen Flussdichte oftmals die erreichbaren Abscheideeffizienzen nur noch marginal, so dass sich der zusätzliche Aufwand nicht rechtfertigt.

Zyklische oder kontinuierliche Hochgradienten-Magnetseparation ?

Die Entscheidung für eine zyklisch oder kontinuierlich betriebene Hochgradienten-Magnetseparation richtet sich hauptsächlich nach der Volumenkonzentration der magnetisch abzutrennenden Partikel in der Suspension. Für Volumenkonzentrationen oberhalb von ca. $0,5$ Vol-%, d.h. 5 ml/l , ist eine kontinuierliche oder reziprozierende Betriebsweise in der Regel vorteilhaft. Für zyklische betriebene Hochgradienten-Magnetseparatoren ergibt sich im Falle hoher Zulaufkonzentrationen sehr rasch ein ungünstiges Verhältnis zwischen der Dauer des Betriebszykluses und den Zeiten die zum Auf- und Aberregen des Magnetens sowie für den Spülvorgang benötigt werden. Der mechanische Aufbau von kontinuierlichen Systemen ist jedoch wesentlich komplizierter und sie sind in der Regel störanfälliger als zyklische Systeme.

Wahl der Magnetfeldquelle ?

Als Magnetfeldquelle in Trommel-Magnetscheidern dienen heutzutage überwiegend moderne Ferrit- und Seltenerd-Permanentmagnete. Die Verwendung von Permanentmagneten bietet dabei die bekannten Vorteile, wie z.B. kein Energiebedarf und keine Wärmeentwicklung. Wesentlich höhere

Feldstärken an der Trommeloberfläche lassen sich mit einem am Institut für Technische Physik des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelten Trommel-Magnetscheider auf Basis supraleitender Magnetspulen erzielen (siehe Abschnitt 5.3.3).

Für Hochgradienten-Magnetseparatoren werden heutzutage überwiegend noch Elektromagneten mit Joch oder Rückschlussrahmen verwendet. Da es sich bei den wirtschaftlich interessantesten Anwendungen der Hochgradienten-Magnetseparation oftmals um die Abtrennung paramagnetischer Feinstpartikel handelt, ist in den letzten Jahren jedoch auch ein Trend zu supraleitenden Systemen immer höherer Flussdichte zu erkennen. Das vom Autor entwickelte HGMS-System ist derzeit das einzige kontinuierlich betriebene und auf Permanentmagneten basierende System, das in geschlossener Bauweise ausgeführt ist.

5.3 Trommel-Magnetscheider

5.3.1 Trommelmagnetscheider auf Permanentmagnetbasis

Gemessen an der Anzahl der installierten Einheiten und der durchgesetzten Tonnagen bilden Trommelmagnetscheider auf Permanentmagnetbasis die mit Abstand meistgenutzte Magnettechnologie. Ihr Anwendungsbereich findet sich überwiegend in der nassen, magnetischen Erzaufbereitung sowie in der Recyclingindustrie. Die Separatoren bestehen aus einer unmagnetischen, rotierenden Trommel, innerhalb derer über einen Winkel von ca. 100-180° Permanentmagnete angeordnet sind. Die nach außen gerichteten Pole wechseln in ihrer Polarität ab und liegen möglichst dicht an der inneren Trommelfläche. (siehe Abbildung 5.3-1)

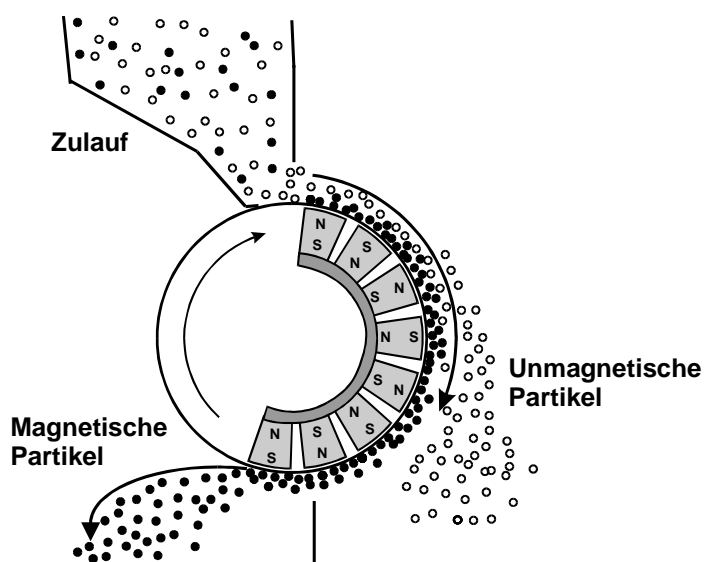


Abbildung 5.3-1:
Grundprinzip von Trommel-
Magnetscheidern

Im Falle nass betriebener Trommelmagnetscheider kann die Partikelsuspension entweder im Gleich- oder Gegenstrom zur Rotationsrichtung der Trommel geführt werden (siehe Abbildung 5.3-2). Die zulässigen Durchsätze der Betriebsweise im Gegenstrom sind dabei in der Regel geringer, dafür ist der Abscheidegrad höher und es lassen sich magnetische Partikel geringerer Größe ($< 80\mu\text{m}$) abtrennen. Prinzipiell sind Trommelmagnetscheider auf Permanent- oder Elektromagnetbasis aufgrund der geringen Feldstärke und dem geringen Feldstärkegradienten nur zur Separation stark magnetischer Partikel geeignet, wie z.B. metallische Späne niedriglegierter Stähle oder Magnetit.

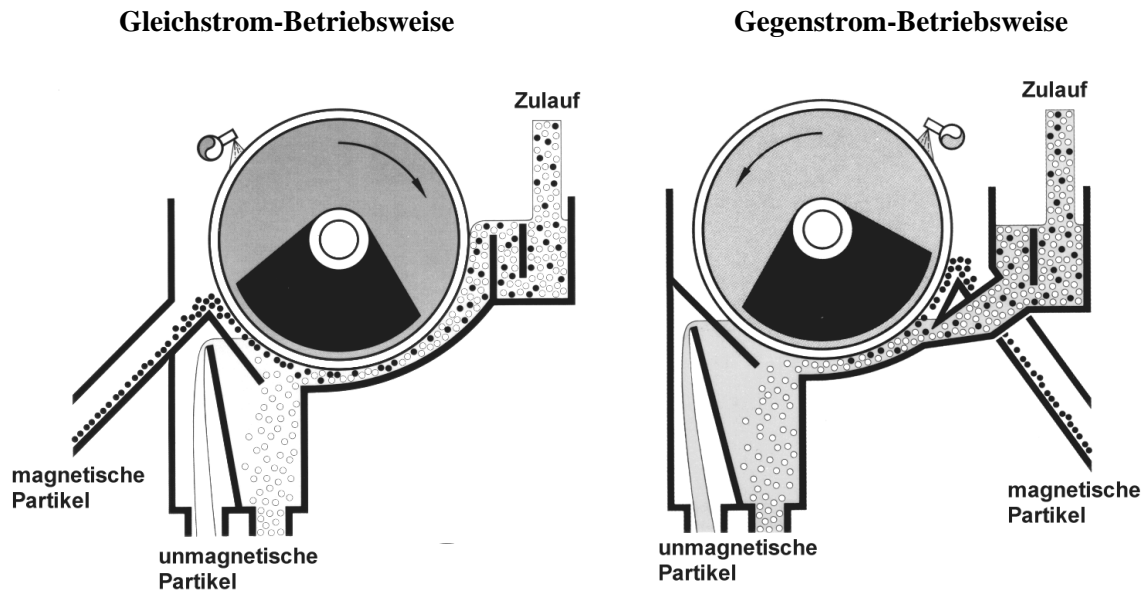


Abbildung 5.3-2: Bau- und Betriebsweisen von Trommelmagnetscheidern.

(Quelle: Steinert Elektromagnetbau GmbH.)

5.3.2 Trommelmagnetscheider mit Elektromagneten

Bis vor ca. zwei Jahrzehnten überwog der Einsatz von Elektromagneten als Magnetfeldquelle in Trommelmagnetscheidern. Die Bau- und Betriebsweise von Trommelmagnetscheidern auf Elektromagnetbasis ist weitgehend identisch mit der entsprechender Scheider auf Permanentmagnetbasis und soll daher hier nicht wiederholt werden. Abweichend von dem in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Prinzip existieren jedoch auch Magnetscheider, bei denen der Elektromagnet außerhalb der Trommel angeordnet ist. Die Trommel setzt sich in diesem Fall aus dickwandigen Kreisscheiben zusammen, wobei sich Scheiben aus weichmagnetischem Material und solche aus unmagnetischem Material abwechseln. Die weichmagnetischen Scheiben werden durch das äußere Magnetfeld in Teilbereichen magnetisiert, weshalb dieser Typ von Separator auch als "Induced Magnetic Roll Separator" kurz IMR bezeichnet wird. Ein IMR besteht aus einer oder mehreren Abscheidetrommeln, die in das Joch eines Elektromagnetens integriert sind. Die Polschuhe des Jochs sind dabei in ihrer Form der Trommel angepasst. Abbildung 5.3-3 zeigt die Polschuhe, die Trommel sowie die Bahnen magnetischer, intermediärer und unmagnetischer Partikel.

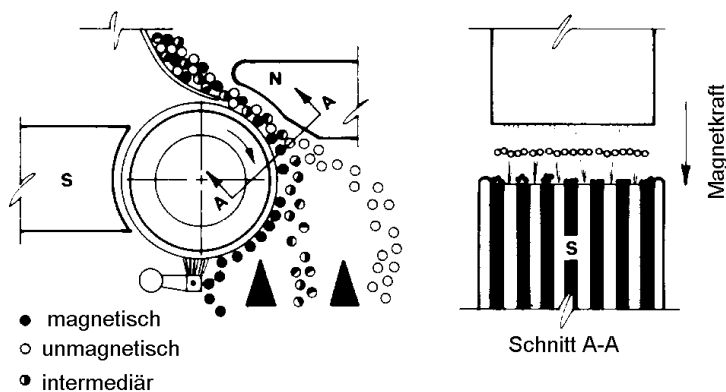


Abbildung 5.3-3: „Induced magnetic roll separator“ auf Elektromagnetbasis.

(Quelle: Carpco, Outokumpo Techn.)

Zusätzlich ist in einer Schnittzeichnung die Einteilung der Trommel in abwechselnd weichmagnetische und unmagnetische Kreisscheiben zu erkennen. Durch den Materialwechsel werden hohe Feldgradienten und eine Bündelung der Feldlinien im Bereich der weichmagnetischen Scheiben erreicht.

Bei dem Betrieb eines IMR ist es wichtig, das zu trennende Material als dünne Schicht auf die Abscheidetrommel zu fördern, um ein Anhaften magnetischer Partikel an den starren Polschuhen zu verhindern. Die magnetischen Partikel haften auf den weichmagnetischen Zonen der Trommel und werden aufgrund der Rotation weiter transportiert. Schließlich gelangen die partikelbeladenen Bereiche der Trommel aus dem Polschuhzwischenraum, wodurch diese ihre Magnetisierung verlieren und die Partikel abfallen bzw. leicht abgestreift werden können. Die Bahnen unmagnetischer Partikel werden dagegen durch das Magnetfeld nicht beeinflusst. Im Bereich der Partikelzufuhr ist der Spalt zwischen der Abscheidetrommel und dem Polschuh variabel. Durch eine Erhöhung der Spaltweite lässt sich der zulässige Durchsatz steigern. Gleichzeitig bewirkt eine Spalterweiterung jedoch eine Erniedrigung der wirksamen Feldstärke, so dass abhängig von dem vorliegenden Partikelgemisch ein Optimum der Spaltbreite existiert. Ein weiterer wichtiger Parameter beim Betrieb von IMR-Separatoren ist die Position der Trennwände zwischen magnetischen, intermediären und unmagnetischen Partikeln.

Nach Wissen des Autors wurde das IMR-Prinzip bisher nur für trockene Separationsaufgaben eingesetzt. Im Prinzip ist eine Übertragung aber auch auf nasse Prozesse denkbar, wobei die erreichbaren Feldgradienten über denen von Trommelmagnetscheidern auf Permanentmagnetbasis liegen würden. Im Falle von in Wasser suspendierten Teilchen würden die Partikelbahnen unmagnetischer Partikel aber nur noch unwesentlich durch die Trägheit beeinflusst, so dass eine ausreichende Auslenkung dieser Fraktion über eine geeignete Strömungsführung gewährleistet werden müsste. Ein denkbarer Ansatz hierzu wäre eventuell eine Rotation der Abscheidetrommel entgegen der Strömungsrichtung der Partikelsuspension.

5.3.3 Trommelmagnetscheider auf Basis supraleitender Magnete

Das Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte in Zusammenarbeit mit der Firma KHD Humboldt Wedag einen Starkfeld-Trommelmagnetscheider unter der Bezeichnung DESCOS. Herzstück von DESCOS sind fünf gebogene, sogenannte „Racetrack“-Spulen aus Niob-Titan, die an der Trommeloberfläche magnetische Flussdichten von bis zu 3,2 Tesla erzeugen können. Die Spulen erstrecken sich über einen Winkel von 120 Grad und sind innerhalb der Trommel schwenkbar, so dass ein Betrieb von DESCOS sowohl als trocken als auch als nass betriebener Magnetscheider möglich ist. Zur Vermeidung von Wirbelströmen ist die Abscheidetrommel aus kohlefaserverstärktem Kunststoff gefertigt. Die Trommel besitzt einen Außendurchmesser von 1,2 m und eine äußere Länge von 1,5 m.

Die durch den Einsatz von Supraleitern erreichten hohen Feldstärken und Feldstärkegradienten erlauben im Gegensatz zu sonstigen Trommelmagnetscheidern erstmals die Abtrennung nur schwach magnetischer Partikel nach diesem Prinzip. Das DESCOS-System wurde in trockener Betriebsweise erfolgreich für verschiedene Erze getestet, konnte sich jedoch trotz seiner unbestreitbaren Vorteile bisher nicht gegen die Konkurrenz von Trommelmagnetscheidern auf Permanent- und Elektromagnetbasis durchsetzen.

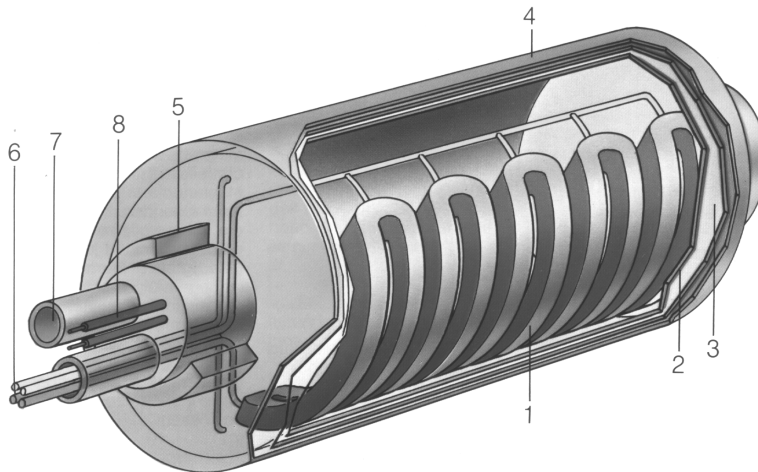


Abbildung 5.3-4:
Abscheidetrommel des
DESCOS-Magnetscheiders.

(Quelle: KHD Humboldt Wedag)

- 1: Magnetspulen
- 2: Strahlungsschild
- 3: Vakuumtank
- 4: Trommel
- 5: Gleitlager
- 6: Heliumversorgung
- 7: Vakuumanschluss
- 8: Stromzuführung

5.4 Hochgradienten-Magnetseparatoren

5.4.1 Zyklisch betriebene Hochgradienten-Magnetseparatoren

Zyklisch betriebene HGMS-Separatoren werden bis auf Systeme mit kleinen Arbeitsvolumina praktisch nur noch in der Solenoid-Bauweise gefertigt. Die Gründe hierfür liegen in der massiven Bauweise von Separatoren mit Eisenjoch und in der Schwierigkeit mit zunehmendem Polabstand des Eisenjochs noch ausreichend starke Magnetfelder (≈ 1 Tesla) zu erreichen (siehe auch Abschnitt 5.1.2). Zyklische HGMS in Solenoid-Bauweise zeichnen sich dagegen durch einen einfachen und kompakten Aufbau aus und sind in der Lage Flussdichten von bis zu 2 Tesla und darüber zu erzielen. Im Falle von Produktströmen bzw. Wässern mit einem geringen Anteil schwach magnetischer Partikel sind diese Separatoren daher am besten geeignet die gewünschten Resultate bezüglich Durchsatz und Abscheideeffizienz zu erreichen. Anhand von Abbildung 5.4-1 lässt sich die Betriebsweise von zyklischen HGMS erklären. Während des Arbeitszyklus strömt die zu behandelnde Lösung mit einem geringen Anteil suspendierter, schwach magnetischer Feinstpartikel durch die Abscheidematrix. Bei der Passage werden die magnetischen Partikel zurückgehalten, so dass eine partikelfreie oder nur mit unmagnetischen Feststoffteilchen beladene Lösung den Separator verlässt. Die Standzeit des Separators kann dabei von mehreren Wochen, bei der Abtrennung von Korrosionsprodukten aus Kondensatkreisläufen, bis hinab zu weniger als einer Minute bei der Kaolinitaufbereitung reichen. Ist die Kapazität der Abscheidematrix erschöpft wird die Suspensionszufuhr unterbrochen. Handelt es sich bei den abgeschiedenen Magnetpartikeln um das gewünschte Produkt, folgt oftmals unter nach wie vor eingeschaltetem Magnetfeld ein kurzer Waschzyklus, innerhalb dessen aus der Ausgangslösung herrührende Verunreinigungen entfernt werden. Ist das Ziel der Behandlung dagegen ausschließlich eine Entfernung magnetischer Störkomponenten kann dieser Arbeitsschritt entfallen. Als nächstes schließt sich eine kurze, intensive Rückspülphase im Gegenstrom bei ausgeschaltetem Magnetfeld an. Die abgeschiedenen Partikel fallen dabei als Konzentrat an, wobei der Feststoffgehalt jedoch selten über drei Gewichtsprozent liegt. Abschließend wird das Magnetfeld wieder eingeschaltet und eine weitere Abscheidephase kann beginnen.

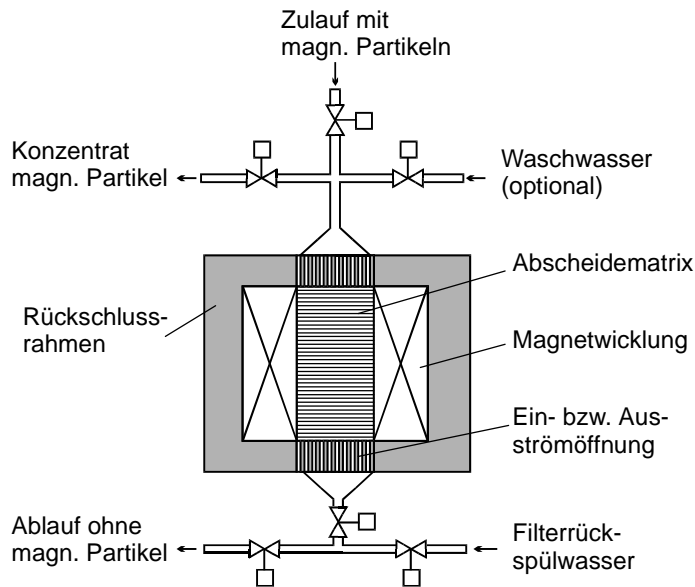


Abbildung 5.4-1:
Schematischer Aufbau eines
zyklisch betriebenen HGMS.

Je nach Baugröße und gewünschter maximaler Flussdichte sind die Separatoren einfach luftgekühlt oder mit einer Wasser- bzw. Ölkühlung ausgestattet. Als Detail fällt in Abbildung 5.4-1 bzw. Abbildung 5.4-2 auf, dass der Rückschlussrahmen für die magnetischen Feldlinien auch im Bereich des Zu- und Ablaufs fortgeführt werden sollte. Hierdurch wird das Feld am oberen und unteren Ende der Matrix verstärkt und damit die Matrix insgesamt besser ausgenutzt. Um gleichzeitig eine Durchströmung zu gewährleisten ist der Rückschlussrahmen in diesem Bereich mit Lochöffnungen oder Schlitzen ausgestattet.

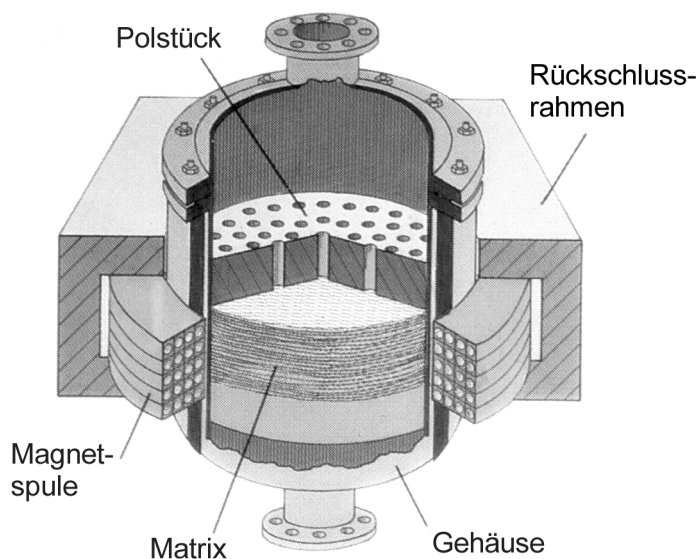


Abbildung 5.4-2:
Schnittzeichnung eines
zyklisch betriebenen HGMS
der Firma Svedala

(Quelle: Svedala Industri AB)

Zyklische HGMS in Solenoid-Bauweise werden von einer Reihe von Firmen wie z.B. Eriez Magnetics Ltd., Svedala Industri AB oder Aquafine Corporation zusammen mit PEM (Pacific Electric Motor Company) hergestellt. Der Durchmesser der Filtermatrix kann dabei bis zu 3 m betragen, entsprechend einer Filterfläche von über 7 m². Diese für die Kaolinindustrie bestimmten Systeme besitzen einen Stromverbrauch von ca. 400 kW. Aufgrund des hohen Energiebedarfs gibt es seit längerem das Bestreben in den Systemen die normalleitenden Kupferspulen gegen supraleitende Spulen auszutauschen. Bei entsprechend umgerüsteten Separatoren traten durch den zyklischen Betrieb aber oftmals Störungen auf. Der zyklische Betrieb mit Auf- und Aberrregung der Spuleninduktion besitzt

gerade im Fall supraleitender Spulen erhebliche Nachteile. Erstens treten bei Feldwechseln immer Verlustleistungen auf, die in dem System als Wärmeenergie erscheinen und zu einem erhöhten Heliumverbrauch führen. Zweitens sind die zum Auf- und Aberregen des Magnetfelds benötigten Zeiten für supraleitende Systeme wesentlich länger als für normalleitende Magnete, so dass der Anteil der Separationsphasen an der Gesamtbetriebszeit geringer wird. Und drittens führt der häufige Feldwechsel auch zu einer starken mechanischen Belastung der Spulenwicklungen, die auf Dauer zu einer Zerstörung führen kann.

5.4.2 Reziprozierende Magnetseparatorsysteme

5.4.2.1 Reziprozierende Systeme auf Basis supraleitender Magnete

Um die für zyklische, supraleitende HGMS genannten Nachteile zu vermeiden, wurde in den siebziger Jahren das Konzept der reziprozierenden Abscheidematrix entwickelt [Stekly 1975; Watson 1976; Windle 1977]. Bei diesem Separatortyp wird zur Reinigung der Matrix nicht das Magnetfeld ausgeschaltet, sondern die beladene Matrix wird mechanisch aus dem Feldbereich geschoben und anschließend gespült. Um die beim Herausziehen der ferromagnetischen Matrix aus einem Bereich hoher Feldstärke auftretenden enormen Kräfte zu vermeiden, wird gleichzeitig eine zweite Matrixeinheit von außen in den Magnet eingeschoben (siehe Abbildung 5.4-3).

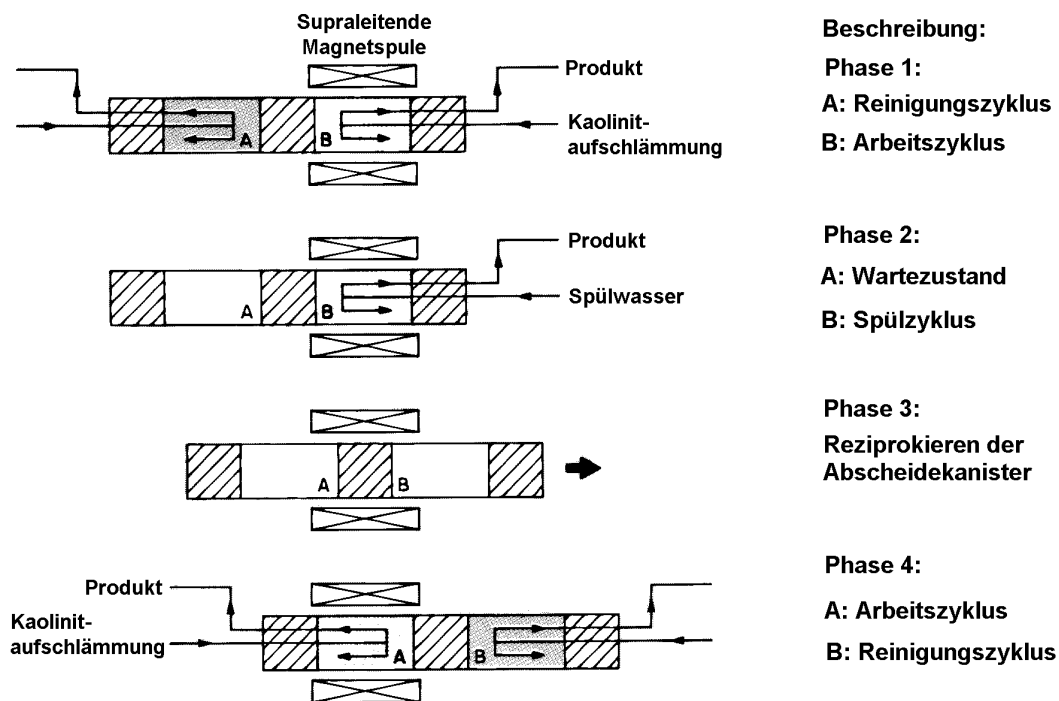


Abbildung 5.4-3: Betriebszyklen des Cryofiltersystems bei der Kaolinitaufbereitung
(In Anlehnung an: Carpco, Outokumpo Techn. Inc.)

Die Matrixeinheiten sind dabei über einen ebenfalls ferromagnetischen Zwischenbereich starr verbunden, so dass sich die auftretenden Kräfte weitgehend gegeneinander neutralisieren. Auch an der Außenseite der Matrixeinheiten befinden sich ferromagnetische Abschnitte, die dafür sorgen, dass die Kraftverteilung auch bei eingefahrener Matrixeinheit, d.h. während der Arbeitszyklen, weitgehend symmetrisch ist. Der Zwischenbereich und die Seitenbereiche besitzen dabei keine Filterfunktion sondern dienen ausschließlich dem Ausgleich der Magnetkräfte. Zusätzlich lässt sich eine weitere

Optimierung der Kräfteeinwirkung auf die supraleitenden Spulen durch die Einführung regelbarer, normalleitender Elektrosolen erreichen [Male 1988]. Eine weitgehende Vermeidung starker mechanischer Kräfte ist im Falle supraleitender Magnete besonders wichtig, da die auf die Matrix wirkenden Kräfte umgekehrt auch auf den Magnet einwirken. Die zur Kompensation starker Kräfte notwendigen massiven Halterungen des Magnets würden jedoch zu hohen Kälteverlusten und unrentablen Systemen führen. Die Verwendung von zwei abwechselnd betriebenen Matrixeinheiten besitzt einen weiteren wichtigen Vorteil: Durch die räumliche Trennung kann die Rückspülung einer Einheit erfolgen während sich die andere Einheit im Arbeitszyklus befindet. Hierdurch verkürzt sich die Totzeit des Systems auf die kurzen Zeiten, in denen der Gesamtkanister verschoben wird. Die Totzeit beträgt damit nur noch ca. 10-20 Sekunden im Vergleich zu 2-3 Minuten bei normalen zyklischen HGMS.

Reziprokierende Hochgradienten-Magnetseparatoren auf Basis supraleitender Magnetsolen werden kommerziell unter dem Namen Cryofilter von der Firma Carpco vertrieben, wobei Carpco inzwischen zu dem Konzern Outokumpo Technology gehört (siehe Abbildung 5.4-4). Die entwickelten Systeme besitzen Matrixdurchmesser bis zu einem Meter und erzeugen maximale Flussdichten bis zu 5 T. Die Kühlung der Magnetsolen erfolgt über flüssiges Helium, wobei die Verdampfungsrate an Helium durch den zusätzlichen Einsatz sogenannter Cryocooler extrem niedrig gehalten werden kann. Hierdurch werden Nachfüllperioden von bis zu einem Jahr erzielt.

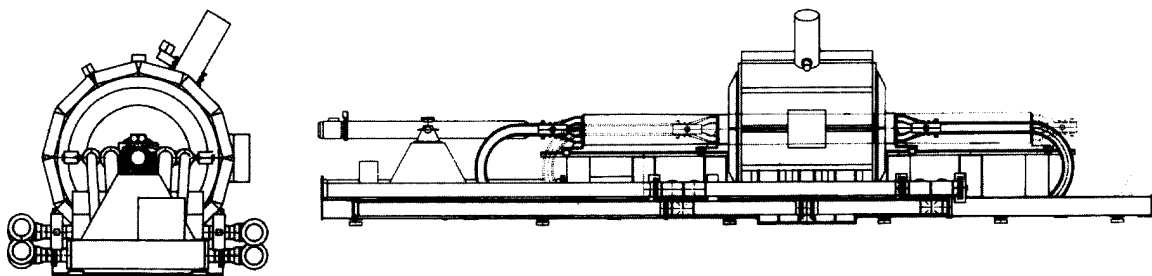


Abbildung 5.4-4: Front- und Seitenansicht des Cryofilters. (Quelle: Carpco, Outokumpo Techn. Inc.)

5.4.3 *Kontinuierlich betriebene Hochgradienten-Magnetseparatoren*

5.4.3.1 Grundprinzip und Arbeitsweise

Für Anwendungsfälle, in denen große Volumenströme mit mittlerem bis hohem Gehalt an zu entfernenden Partikeln anfallen, in denen die Partikeleigenschaften aber eine effiziente Abtrennung auch bei Flussdichten von nur ca. 0,5 – 1 Tesla ermöglichen, haben sich kontinuierlich arbeitende Karussell-Magnetseparatoren auf dem Markt durchgesetzt (siehe Abbildung 5.4-5). Bei diesem Typ von Magnetseparatoren befindet sich die Abscheidematrix in einem scheiben- oder ringförmigen Rahmen, der kontinuierlich oder schrittweise langsam um seine Achse rotiert. Entlang des Umfangs befinden sich eine oder mehrere Separationszonen, in deren Bereich die Abscheidematrix durch ein äußeres Magnetfeld aufmagnetisiert wird. An die Separationszone schließt sich optional eine ebenfalls noch im Magnetfeldbereich liegende Waschzone gefolgt von einer außerhalb des Magnetfelds liegenden Spülzone an. Aufgrund der räumlichen Trennung der verschiedenen Zonen können die Vorgänge Abtrennung, Waschen und Ausspülen nebeneinander ablaufen, d.h. Karussell-Magnetseparatoren arbeiten mit kontinuierlichem Zulauf. Der Transport der in der Separationszone abgeschiedenen Partikel in die Wasch- und Spülzone erfolgt durch die Drehung des aus Abscheidematrix und Rahmen bestehenden Karussells.

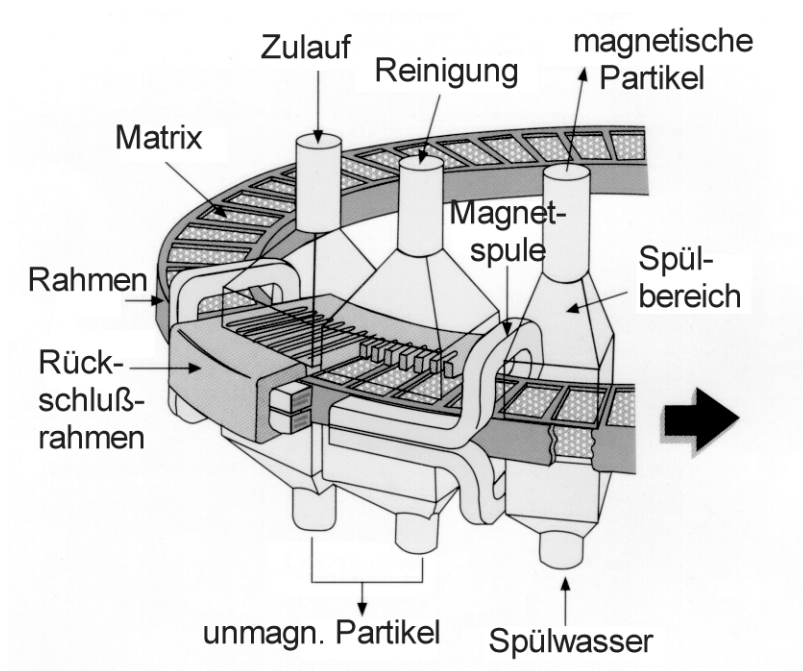


Abbildung 5.4-5:
Detailansicht eines
Hochgradienten-
Karussellmagnetseparators.

(Quelle: Svedala Industri AB)

5.4.3.2 Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Bauvarianten

Das Prinzip der Karussell-Magnetseparatoren wurde bereits Ende der siebziger Jahre entwickelt und auf Basis von Elektromagneten in verschiedenen Ausführungen im industriellen Maßstab realisiert. Die Hauptanwendungsgebiete der Karussell-Magnetseparatoren sind die Anreicherung von Eisenerzen, die Reinigung industrieller Minerale, die Abtrennung von Ilmenit aus Sand sowie die Wasseraufbereitung in Stahl- und Hüttenwerken. Bei den Bautypen von auf Elektromagneten basierenden Karussell-Magnetseparatoren lassen sich Separatoren mit Eisenjoch (Jones-Prinzip) und Separatoren mit Spulen in Solenoid-Bauweise unterscheiden [Forssberg 1982]. Zum ersten Typ gehören die Entwicklungen von Humbold Wedag (Abbildung 5.4-6), Boxmag-Rapid und Readings, zum zweiten dagegen die Separatoren von Sala Magnetics und Krupp-Sol [Svoboda 1987].

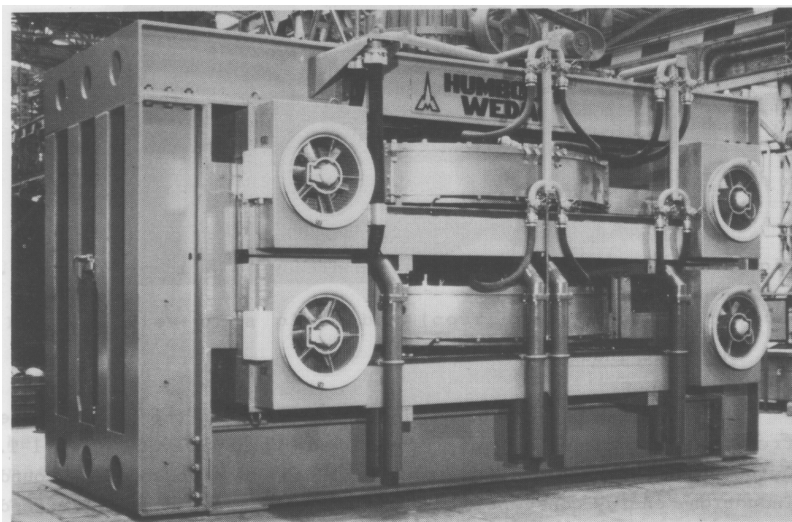


Abbildung 5.4-6: Karussell-
Magnetseparator mit Eisenjoch
(Jones-Prinzip).

(Quelle: Humbold Wedag AG)

Eine Besonderheit stellt schließlich noch eine Entwicklung von Eriez Magnetics dar, die auf einer Kugelschüttung als Abscheidematrix basiert, wobei die Kugeln außerhalb des Karussells abgereinigt werden. Von diesen Entwicklungen werden nach Wissen des Autors nur noch die Separatoren von Humboldt Wedag, Boxmag-Rapid, Sala Magnetics (heute Svedala) und Eriez Magnetics gefertigt.

5.5 Separatorentwicklung am Forschungszentrum Karlsruhe

Neben dem am Institut für Technische Physik entwickelten und in Kapitel 5.3.3 beschriebenen Starkfeld-Trommelmagnetscheider wurden am Forschungszentrum Karlsruhe zahlreiche weitere Separatortypen erdacht, patentiert und im Labor- bzw. Pilotmaßstab realisiert. Die entsprechenden Arbeiten waren dabei Gegenstand des Forschungs- und Entwicklungsprogramms des Bereichs Wasser- und Geotechnologie des Instituts für Technische Chemie. Bis Ende des Jahres 2001 resultierten hieraus fünf erteilte Patente sowie ein Gebrauchsmuster [Franzreb 1996b, 1997b, 1997c, 1999b, 2000b]. Die folgenden Abschnitte liefern eine Übersicht der entwickelten Separatortypen und ihrer Funktionsweise. Die Ergebnisse der mit diesen Separatortypen durchgeführten Versuche zur Abwasserreinigung finden sich in Kapitel 6.

5.5.1 Reziprozierender Magnetseparator auf Permanentmagnetbasis

Für den Fall kleiner Separatorsysteme und relativ geringer benötigter Flussdichten ($\approx 0,5$ T) wurde vom Autor ein neuer Typ von reziprozierenden Separatoren auf Basis von Permanentmagneten entwickelt [Franzreb 1998d]. Der vorgeschlagene Magnetseparator erreicht eine räumliche Trennung von Magnetfeldquelle und Abscheidematrix nicht durch eine Verschiebung von Abscheidekanistern, sondern durch das Heben und Senken bzw. einer Drehung der Magnetfeldquelle (siehe Abbildung 5.5-1 und Abbildung 5.5-2). Da bei der Verwendung von Permanentmagneten die Einwirkung von Kräften zumindest in kleineren Systemen unkritisch ist, wird bei dem Entwurf auf eine Kompensation der Magnetkräfte durch „Dummies“, d.h. ferromagnetische Zwischenbereiche ohne eigentliche Filteraufgabe, verzichtet. Zudem kann bei vertikaler Anordnung und der Verwendung von nur einer Abscheidematrix die Gewichtskraft des Magneten zu einer teilweisen Kompensation der Magnetkraft genutzt werden. Das System zeichnet sich durch einen mechanisch einfachen, robusten Aufbau aus, wobei in der einfachsten Ausbaustufe nur ein Abscheidekanister benötigt wird. Das Heben und Senken des Magnetsystems kann z. B. durch einen hydraulischen bzw. elektrischen Antrieb erfolgen. Im Gegensatz zu reziprozierenden Systemen mit beweglichen Abscheidekanistern können bei dem vorgeschlagenen Prinzip die Anschlussrohre für Zu- und Ablauf sowie die Rohre für das Spülwasser starr verlegt werden, was eine weitere Vereinfachung mit sich bringt.

Sind zum Erreichen der geforderten Durchsatzleistung mehrere Filtereinheiten und kurze Totzeiten erforderlich, so bietet sich eine Anordnung gemäß Abbildung 5.5-2 an. Bei dieser Variante sind mehrere Filtereinheiten sowie die zugehörigen, weichmagnetischen Polschuhe entlang eines Kreisumfangs angeordnet. In der Mitte des Kreises befindet sich ein Elektromotor, der über eine Welle mit zwei oder mehr leistungsstarken Stabmagneten verbunden ist. Befinden sich die Stabmagneten in der in Abbildung 5.5-2 gezeigten Position, so ist der Weg der magnetischen Feldlinien über die Polschuhe geschlossen und auf die in Verlängerung der Stabmagnete liegenden Filtereinheiten wirkt ein hohes Magnetfeld. Die Polung der Stabmagnete muss dabei derart erfolgen, dass entgegengesetzte Magnetpole am oberen und unteren Polschuh anliegen.

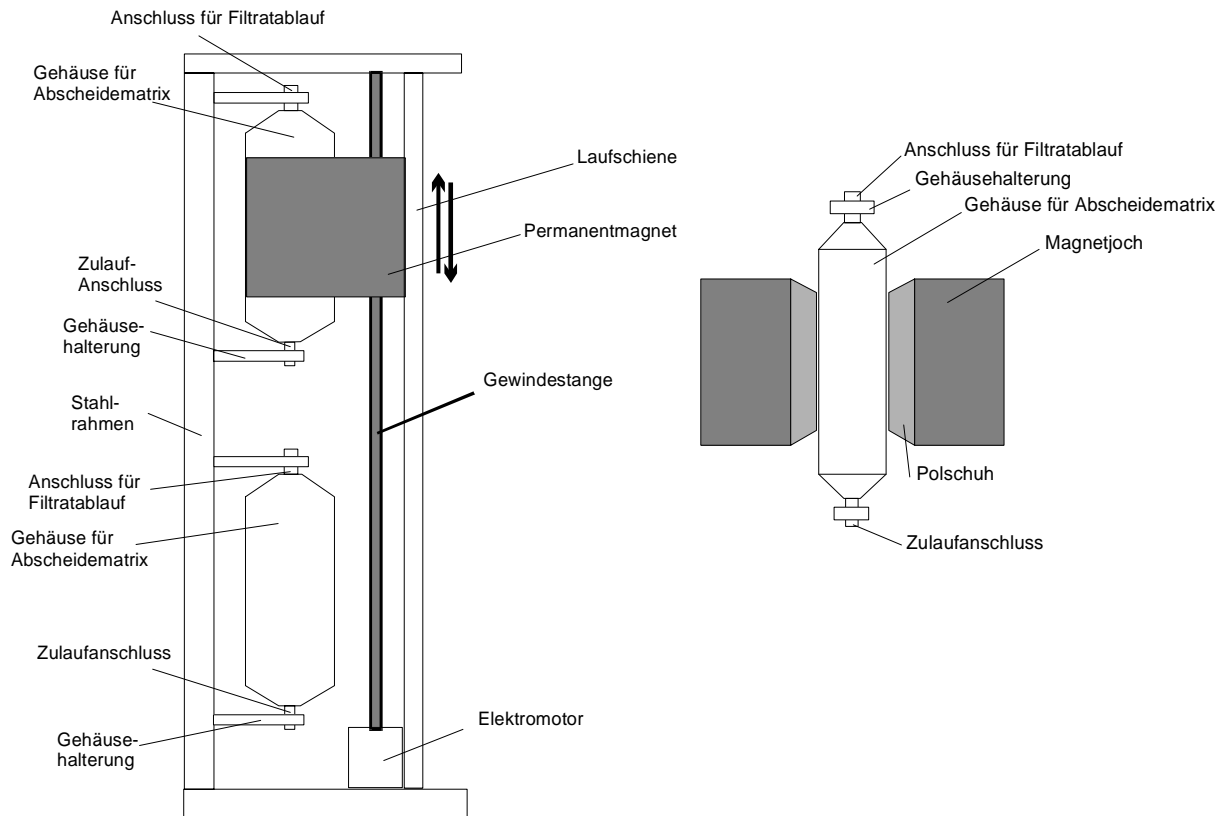


Abbildung 5.5-1: Schematischer Aufbau eines HGMS mit verfahrbarer Magnetfeldquelle

Auf die im Winkel von 90° gegenüber der Längsachse der Stabmagnete liegenden Filtereinheiten wirkt dagegen nur ein sehr schwaches Streufeld, so dass eine Rückspülung mit hoher Effizienz erfolgen kann. Das zum Drehen der Stabmagnete benötigte Drehmoment kann durch eine Erhöhung der Zahl der Filtereinheiten entlang des Kreisumfangs oder wiederum durch die Installation ferromagnetischer „Dummies“ verringert werden. Analog dem Cryofilter schlägt in einem nach Abbildung 5.5-2 aufgebauten Separator nur die sehr kurze Dauer zum Wechsel der Position der Stabmagnete als Totzeit zu Buche.

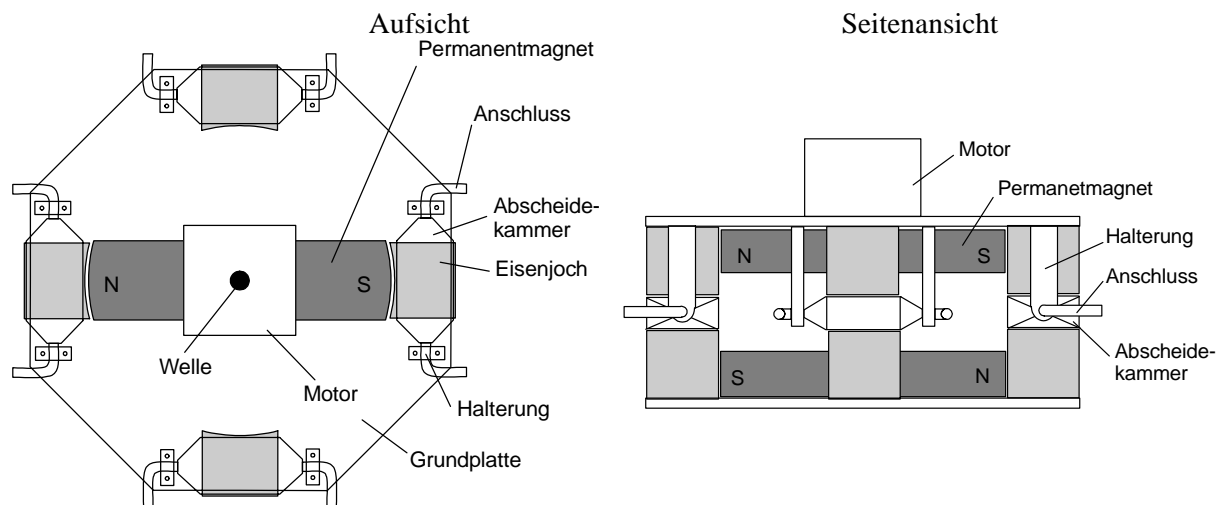


Abbildung 5.5-2: Schematische Ansicht eines HGMS mit drehbarer Magnetfeldquelle

5.5.2 Karussell-Magnetseparatoren auf Permanentmagnetbasis

Sämtliche der in Abschnitt 5.4.3 beschriebenen industriellen Karussell-Magnetseparatoren benutzen Elektromagnete als Magnetfeldquelle. Im Verlauf der letzten beiden Jahrzehnte wurde jedoch die Leistungsfähigkeit von Permanentmagneten stark verbessert, so dass die Verwendung dieser Magnetfeldquelle zunehmend interessant wird. Arvidson und Fritz entwickelten einen Prototypen eines entsprechenden Karussell-Magnetseparators für die Erzaufbereitung [Arvidson 1985]. Der Separator besitzt ein vertikal angeordnetes Karussell, das in seinem unteren Bereich von den Polschuhen eines Permanentmagnetsystems flankiert wird. Die zu behandelnde Suspension wird im Magnetfeldbereich als Freistrahл auf die Abscheidematrix aufgegeben und durchtritt diese von innen nach außen.

Die in der Abwasserbehandlung an einen Magnetseparator gestellten Anforderungen unterscheiden sich jedoch stark von denen der Erzaufbereitung. So liegen die geforderten Abscheidegrade in der Regel über 90 %, während die verwendete Spülwassermenge nur einen Bruchteil der gereinigten Abwassermenge betragen darf. Zudem müssen die Scherkräfte innerhalb des Separators möglichst gering sein, um eine Zerstörung von z.B. Schwermetallhydroxidflocken zu verhindern. Dies bedingt unter anderem, dass eine Aufgabe der Suspension als Freistrahл, wie in der Erzaufbereitung üblich, nicht in Frage kommt. Unter Berücksichtigung der genannten Punkte wurde in einer Kooperation der Institute für Technische Chemie bzw. Technische Physik des Forschungszentrums Karlsruhe ein neuartiger Typ eines Karussell-Magnetseparators entwickelt, der sich speziell für wassertechnologische Aufgabenstellungen eignet [Franzreb 1996b, 1998b]. Während der erste Prototyp dieses Separators noch einen Elektromagneten verwendete, basieren die hier vorgestellten Prototypen KMP2 und KMP3 auf Permanentmagneten.

5.5.2.1 Optimierung der Abscheideeffizienz

Abbildung 5.5-3 zeigt einen Schnitt durch den bezüglich der Abscheideeffizienz optimierten Prototyp KMP2. Wie zu erkennen, bildet ein drehbares Karussell im Inneren eines geschlossenen Gehäuses das Herzstück des Separators. Das Karussell besteht aus einer massiven Messingscheibe von 4 cm Dicke, aus der entlang des Umfangs 40 Segmente auserodiert sind, wobei ein 3 mm dicker Steg für eine Abdichtung der einzelnen Segmente gegeneinander sorgt.

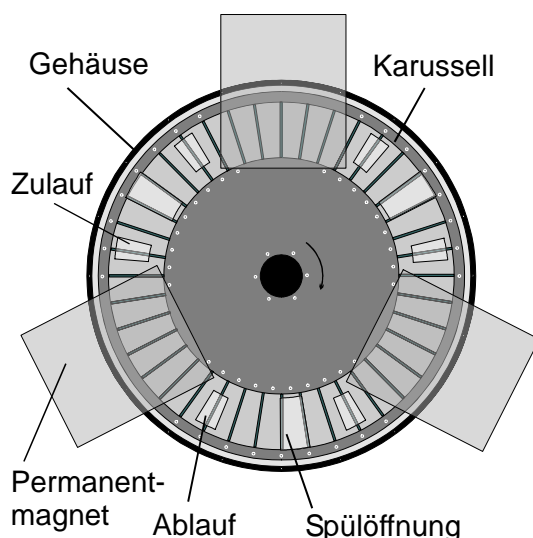


Abbildung 5.5-3: Schematische Aufsicht auf den bezüglich der Abscheideeffizienz optimierten Prototypen KMP2.

Innerhalb der Segmente liegen Matrixeinsätze aus ferromagnetischen Drahtgewebe bzw. Stahlwolle, wobei die Matrixeinsätze durch oben und unten mit dem Matrixrahmen verschraubte Teflondichtungen in ihrer Position fixiert werden. Für die Drehung des Karussells sorgt eine Antriebswelle, die über ein Planetengetriebe mit einem Elektromotor verbunden ist. Im Bereich der Polschuhe der Permanentmagnete befinden sich im Gehäuse Öffnungen für die Zu- und Abfuhr der zu reinigenden Lösung. In dem Bereich mit sehr geringem Streumagnetfeld zwischen den Permanentmagnetsystemen liegen die Gehäuseöffnungen für den Spülvorgang. Der Öffnung für die Zufuhr des Spülwassers steht auf der anderen Gehäuseseite eine weitere Öffnung für die Spülwasserabfuhr gegenüber. Entsprechend der Verwendung von drei Permanentmagnetsystemen existieren die genannten Gehäuseöffnungen in dreifacher Ausführung.

Abbildung 5.5-4 zeigt eine Seitenansicht des Abscheidebereichs im Detail. Die Aufteilung des Karussells in 40 Teilabschnitte führt zusammen mit dem dicht anliegenden Separatorgehäuse zu einer Abdichtung der einzelnen Matrixsegmente. Hierdurch ist es möglich einzelne Segmente zu spülen, ohne den Abscheidevorgang im Bereich des Magnetfelds zu beeinflussen. Die Zeichnung lässt erkennen, dass innerhalb des Abscheidebereichs die gegenseitige Abdichtung der Segmente aber bewusst aufgehoben ist. Durch versetzt gegenüberliegende Ausfräsungen im Separatorgehäuse werden benachbarte Segmente verbunden. Die Ausfräsungen sind dabei so platziert, dass die zu reinigende Suspension eine Vielzahl von Matrixsegmenten auf einer Art „Zick-Zack-Kurs“ durchströmen muss, um vom Zulauf in den Ablauf zu gelangen. Hierdurch wird der für eine Abtrennung der Partikel zur Verfügung stehende Filterweg um ein Vielfaches länger als bei einer nur einfachen Durchströmung der Abscheidematrix.

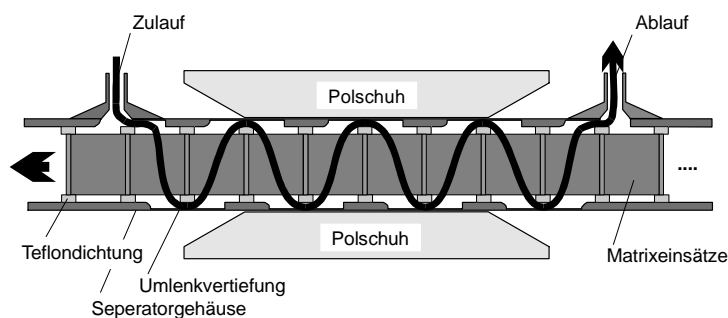
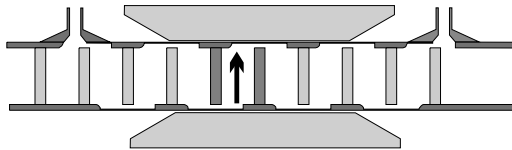


Abbildung 5.5-4: Schnittzeichnung durch den Abscheidebereich des Prototypen KMP2.

Wird nun das Karussell um ein Segment weitergedreht, bewegt sich ein Matrixsegment über den Bereich des Zulaufs hinaus und wird durch die Gehäusedeckel so lange abgedichtet bis es durch weitere Drehung des Karussells in den Bereich einer Spülöffnung kommt. Gleichzeitig tritt ein unbeladenes Matrixsegment rechts in den durchströmten Bereich vor dem Ablauf ein. Insgesamt ist hiermit ein Gegenstromprinzip angenähert, d.h. dort wo die Partikelkonzentration in der Lösung gering ist, ist der Filter weitgehend unbeladen, bzw. dort wo die Partikelkonzentration hoch ist, ist auch die Filterbeladung hoch. Als Folge der beschriebenen Betriebsweise kommt es mit jedem Rotationsschritt zu einem Wechsel der Strömungsrichtung innerhalb der Matrixsegmente. Die Ursache für diesen ungewöhnlichen Effekt ist in Abbildung 5.5-5 illustriert. Durch die Drehung des Karussells um ein Segment wechselt der Separator vom Zustand a.) in den Zustand b.). Die Ausfräsungen des starren Gehäuses bewirken einen unveränderlichen Zick-Zack-Verlauf der Strömung zwischen Zu- und Ablauf (siehe Abbildung 5.5-4). Wie anhand des dunkel markierten Segments in Abbildung 5.5-5 zu erkennen, wechseln die Segmente innerhalb dieses Strömungsverlaufs ihre Position aber derart, dass die Durchströmung einmal von unten und anschließend von oben her erfolgt. Der Wechsel der Durchströmungsrichtung führt zu einer teilweisen Verlagerung der Partikelanlagerungen und birgt damit im Falle einer nahezu gesättigten Abscheidematrix die Gefahr eines Partikelaustrags in den Ablauf in sich. Zum anderen führt eine

Verlagerung bereits bestehender Partikelanlagerungen zu einer Erhöhung der Selektivität für magnetische Partikel, da mechanisch eingeschlossene, unmagnetische Partikel hierdurch wieder in die wässrige Phase gelangen können.

a.)



b.)

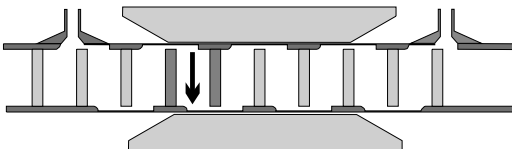


Abbildung 5.5-5:

Strömungsrichtung innerhalb eines markierten Segments:

a) vor der Rotation

b) nach der Rotation

des Karussells um ein Segment

Abbildung 5.5-6 zeigt eine Seitenansicht des kompletten Karussell-Magnetseparators. Die Permanentmagnete und das Separatorgehäuse sind über eine Stahlplatte verbunden, in deren Mitte sich der Antriebsmotor und das Planetengetriebe befinden. An der Stahlplatte sind zusätzlich drei Seitenwände befestigt, die die Steuerelektronik, die Schlauchanschlüsse und mehrere Ventile tragen.

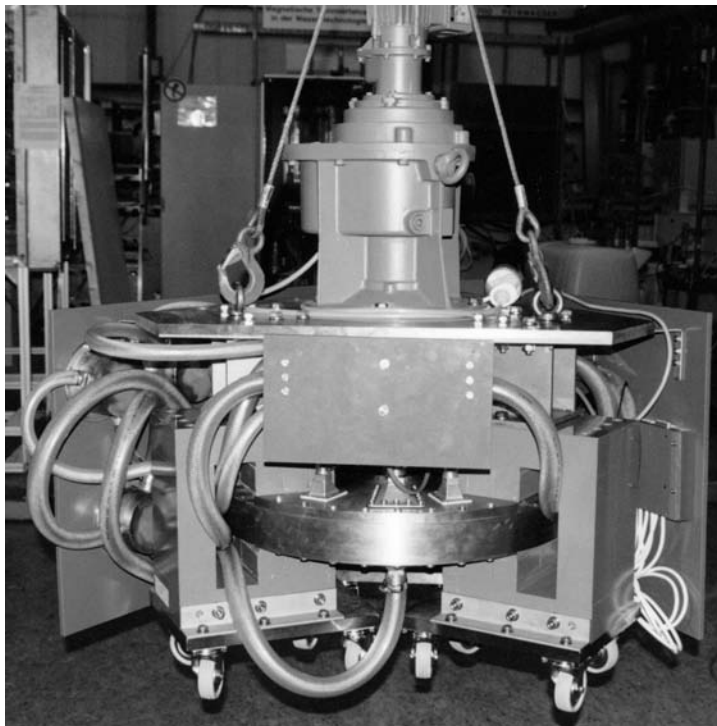


Abbildung 5.5-6: Seitenansicht des auf Permanentmagneten basierenden Karussell-Magnetseparators KMP2.

Für den Spülvorgang wird ein Teil des Filtrats in einen externen Druckbehälter gefördert bis dieser zu ca. 50% gefüllt ist. Anschließend wird der Behälter mit Druckluft beaufschlagt. Während des eigentlichen Spülens öffnen an den Seitenwänden befestigte pneumatische Ventile für eine kurze Dauer von ca. 0,5 Sekunden die Zufuhr zu den zwischen den Magneten liegenden Spülöffnungen. Während dieses kurzen Moments strömt das im Druckbehälter vorrätige Spülwasser mit hoher Geschwindigkeit durch das unter der Spülöffnung platzierte Matrixsegment und befreit dieses von anhaftenden Partikelablagerungen. Im Anschluss an den Spülvorgang dreht sich das Filtrerrad um ein Segment, wobei die Positionierung über eine Lichtschranke gesteuert wird. Die Steuerung der Ventile,

des Antriebsmotors und der Lichtschranke erfolgt rechnergestützt, was einen vollautomatischen Betrieb ermöglicht. Die Pilotanlage ist aufgrund der geringen benötigten elektrischen Anschlussleistung und der Verwendung von Lenkrollen mobil und praktisch überall einsatzfähig. Tabelle 5.5-1 fasst die technischen Daten der Pilotanlage KMP2 zusammen.

Tabelle 5.5-1: Technische Daten des Karussell-Magnetseparators KMP2

Maximale Flussdichte der Seltenerd magnete	0,5 Tesla
Energieprodukt des NdFeB-Werkstoffs	270-320 kJ/m ³
Maße des Polschuhzwischenraums (LxHxB)	150x102x62 mm
Durchmesser des Filterrads	500 mm
Energieverbrauch (elektrisch)	40 W
Durchsatz*	300 - 500 L/h
Abscheideeffizienz*	80 - 96 %
Filtergeschwindigkeit*	40 - 80 m/h

* Angaben gelten für die Separation magnetithaltiger, amorpher Fällungsprodukte. Im Falle kompakter, gut magnetischer Partikel sind wesentlich höhere Filtergeschwindigkeiten bzw. Durchsätze realisierbar.

Mit dem entwickelten Prototyp steht erstmals ein kontinuierlicher Magnetseparator zur Verfügung, der das Prinzip einer Gegenstromführung von Abscheidematrix und zu reinigender Lösung realisiert und der eine vollständige Kontrolle der Filtergeschwindigkeit innerhalb des Separators erlaubt. Hiermit ist die Realisierung einer kontinuierlichen Magnetseparation auch für den Fall der Abtrennung scherempfindlicher Fällungsprodukte möglich. Die Reinigung der Abscheidematrix außerhalb des Magnetfelds erlaubt den Einsatz von Permanentmagneten und vermeidet hierdurch den Energieverbrauch elektrischer Magnetspulen.

5.5.2.2 Optimierung der Durchsatzmenge

Durch seine Konstruktionsmerkmale zeichnet sich der Prototyp KMP2 durch einen niedrigen Energieverbrauch und hohe Abscheideeffizienzen aus. Aufgrund der zur Realisierung einer großen Filterlänge benutzten Strömungsführung besitzt der Prototyp jedoch eine vergleichsweise geringe Filterfläche. Bedingt durch die hohen Filtergeschwindigkeiten ergeben sich dennoch für einen Filter dieser Baugröße beachtliche Durchsätze, die für Anwendungsfälle, in denen kleinere Volumenströme effizient gereinigt werden müssen, ausreichen. In zahlreichen Anwendungsfällen der kommunalen und industriellen Abwasserreinigung ist jedoch die Partikel- bzw. Flockenabtrennung aus großen Volumenströmen von oftmals über 100 m³/h gefordert, wobei in den meisten Fällen aber eine Abscheideeffizienz von ca. 80-85% ausreichend ist. Beispiele hierfür sind die Flockenabtrennung im Rahmen einer weitergehenden Phosphorelimination in kommunalen Kläranlagen oder die Abtrennung metallischer und oxidischer Feinstpartikel aus Waschwässern in industriellen Reinigungsprozessen. Im Hinblick auf diese Anwendungsfälle wurde daher ein zweiter auf Permanentmagneten basierender Prototyp eines Karussell-Magnetseparators gebaut, der sich durch hohe Durchsätze auszeichnet.

Ausgangspunkt für die Konstruktion ist die aus Laborexperimenten und Modellrechnungen ersichtliche Tatsache, dass für gut magnetische Partikel selbst bei hohen Filtergeschwindigkeiten bereits wenige Zentimeter Filterstrecke ausreichen, um die angestrebte Abscheideeffizienz zu erreichen (siehe Kapitel 3.2.3). Da das zur Verfügung stehende Filtervolumen durch den Polschuhzwischenraum der Permanentmagnete vorgegeben ist, liegt es daher nahe die durchströmte Filterfläche auf Kosten der Filterlänge zu erhöhen. Hierzu werden die Filtersegmente im Magnetfeldbereich nicht mehr in Reihe sondern parallel geschaltet, d.h. die Filterlänge entspricht nur

noch der Länge eines Abscheidesegments. Eine genauere Einsicht in die Funktionsweise des Separators KMP3 erlaubt die in Abbildung 5.5-7 dargestellte Explosionszeichnung.

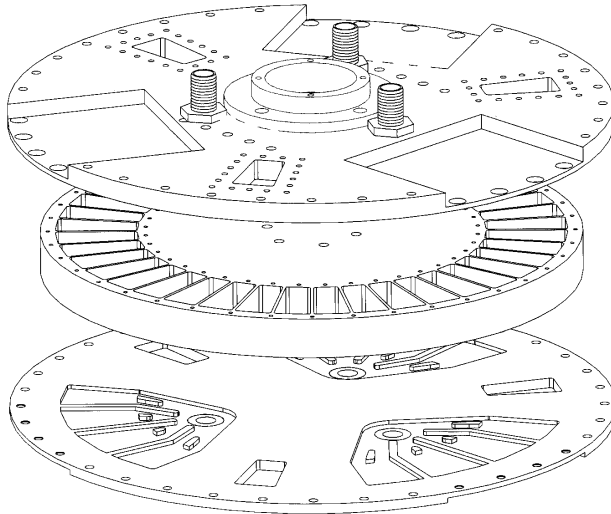


Abbildung 5.5-7: Explosionszeichnung der Gehäusedeckel und des Filterkarussells des Prototypen KMP3.

In ihr sind der obere Gehäusedeckel, das Karussell und der untere Gehäusedeckel des Prototypen KMP3 zu erkennen. Die zu filtrierende Suspension tritt durch die drei am unteren Gehäusedeckel liegenden Zuläufe ein, verteilt sich auf die innerhalb des Magnetfeldbereichs liegenden Filtersegmente des Karussells, wird durch den oberen Gehäusedeckel wieder gesammelt und tritt durch die Abläufe aus. Die Gehäusedeckel dienen damit nicht nur der Abdichtung, sondern sie besitzen auf ihrer Innenseite spezielle Ausfräsungen, die die Strömungsführung bewirken. Um eine Optimierung des Arbeitsvolumens zu erreichen, sind die Gehäusedeckel zusätzlich an ihrer Außenseite im Bereich der Magnetschuhe (nicht eingezeichnet) ausgefräst. Die Dichtung zwischen Gehäusedeckel und Karussell wird wie im Falle des Prototypen KMP2 durch eine mit dem Karussell verschraubte Teflonscheibe erreicht. Da der Spülbereich wiederum gegenüber dem Filtrationsbereich abgedichtet ist, kann der Filtrationsvorgang während der Matrixreinigung kontinuierlich fortgesetzt werden. Abbildung 5.5-8 zeigt eine Seitenansicht des fertiggestellten Prototypens.

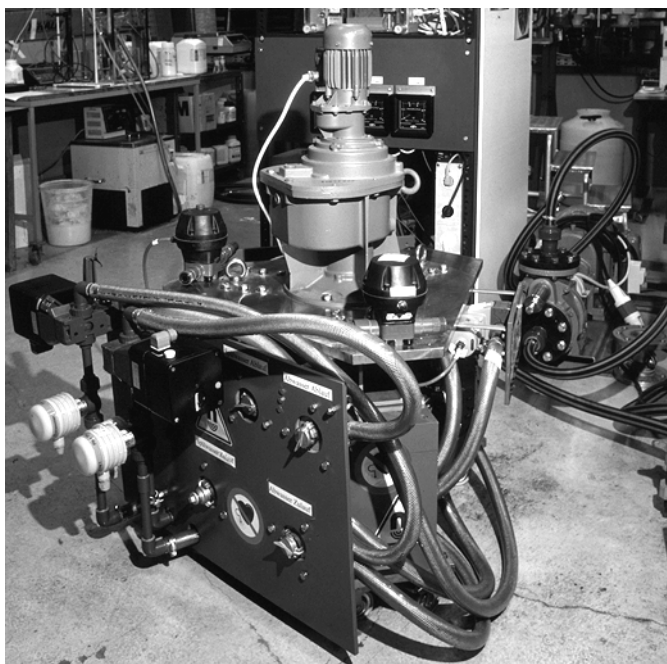


Abbildung 5.5-8: Seitenansicht des auf Permanentmagneten basierenden Karussell-Magnetseparators KMP3.

Die äußeren Maße und die verwendeten Permanentmagneten entsprechen exakt denen des Prototypens KMP2. Wie aus einem Vergleich der technischen Daten in Tabelle 5.5-1 und Tabelle 5.5-2 zu entnehmen, erreicht der Prototyp KMP3 aber den ca. 6 bis 8-fachen Durchsatz bei nur geringfügig schlechterer Abscheideeffizienz.

Tabelle 5.5-2: Technische Daten des Karussell-Magnetseparators KMP3

Maße des Karussell-Magnetfilters (LxBxH)	≈ 800x800x1200mm
Gewicht	≈ 600 kg
Anzahl der Filterzonen	3
Flussdichte der Seltenerd-magnete im Zentrum des Arbeitsvolumens	0,5 Tesla
Energieprodukt des NdFeB-Werkstoffs	270-320 kJ/m ³
Maße des Polschuhzwischenraums (LxBxH)	150x62x102 mm
Gesamtfläche der Filterzonen	290 cm ²
Durchmesser des Karussells	500 mm
Energieverbrauch des Karussellantriebs (elektrisch)	40 W
Filtergeschwindigkeit (bezogenen auf den Matrixquerschnitt)	100 - 150 m/h
Durchsatz	3 – 4 m ³ /h
Abscheideeffizienz*	70 – 85%

* Angaben gelten für die Separation magnetithaltiger, amorpher Fällungsprodukte. Im Falle kompakter, gut magnetischer Partikel sind wesentlich höhere Filtergeschwindigkeiten bzw. Durchsätze realisierbar.

5.5.3 Offene-Gradienten Magnetseparatoren

Im Unterschied zu Hochgradienten-Magnetseparatoren besitzen sogenannte Offene-Gradienten Magnetseparatoren (OGMS) keine Abscheidematrix, sondern die auf die Partikel wirksame Magnetkraft basiert allein auf der Feldstärke und dem Gradienten des äußeren Magnetfelds. Den in der Erzaufbereitung eingesetzten, trocken arbeitenden OGMS ist dabei gemeinsam, dass zumindest eine Teilkomponente der aus den Feldgradienten resultierenden Magnetkraft senkrecht zu den Flugbahnen des aufgegebenen Partikelgemischs wirkt. Hierdurch kommt es innerhalb der OGMS zu einer allmählichen Entmischung magnetischer und unmagnetischer Komponenten. Ein von diesem Prinzip abweichender Offene-Gradienten Magnetseparator wurde erstmals von van Kleef [van Kleef 1984] vorgestellt. Bei dem von ihm beschriebenen, einfachen Aufbau wirkt die Magnetkraft innerhalb einer gewissen Zone antiparallel zur Strömungsrichtung (siehe Abbildung 5.5-9).

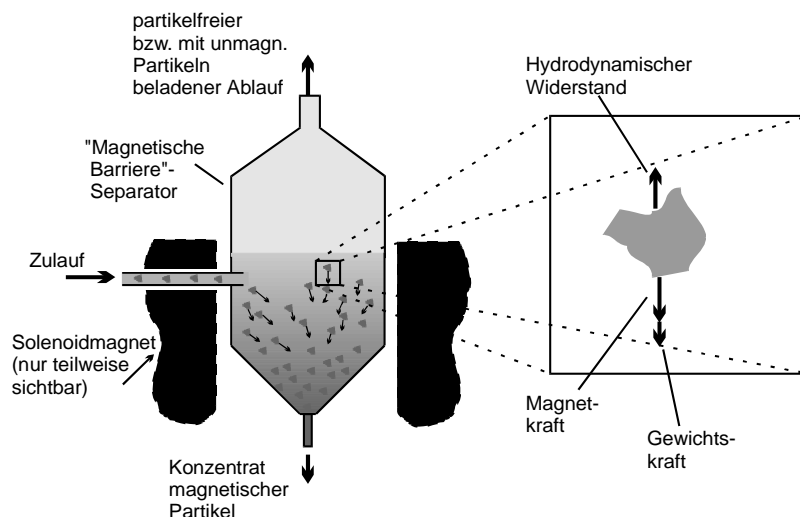


Abbildung 5.5-9: Prinzip der magnetischen Barriere.

Überwiegt die auf ein Partikel einwirkende Magnetkraft die entgegengesetzten hydrodynamischen Widerstandskräfte wird das Partikel innerhalb des Magnetfeldbereichs zurückgehalten. Die Zone hoher Magnetkräfte wirkt auf diese Partikel wie eine Barriere die nicht überwunden werden kann, weshalb von Franzreb et al. für diese Art von Magnetseparator der Begriff „Magnetische Barriere“ gewählt wurde [Franzreb 1997a,b; Franzreb 1998a]. Während des Betriebs reichern sich die magnetithaltigen Schwermetallhydroxidflocken innerhalb des Magnetseparators immer mehr an. Aufgrund der dadurch stark zunehmenden Kollisionswahrscheinlichkeit der Flocken bewirkt die Magnetische Barriere neben der eigentlichen Abtrennung auch eine Verbesserung der Agglomeration bzw. Flocculation und damit eine weitere Erhöhung des Abscheidegrads. Um einen stationären Betrieb des Separators zu erreichen ist es notwendig, die akkumulierten Partikel über einen Konzentratabzug aus dem Magnetfeldbereich abzuziehen. Hierbei ergibt sich das Problem, dass auch im Verlauf des Konzentratabzugs die Partikel eine Magnetische Barriere überwinden müssen. Dieses Problem wird dadurch gelöst, dass der Querschnitt des Konzentratabzugs sehr klein gegenüber dem Separatorquerschnitt gewählt wird, wodurch die aus der hohen Strömungsgeschwindigkeit resultierenden starken hydrodynamischen Widerstandskräfte die Magnetkräfte überwinden können.

Abbildung 5.5-10 zeigt eine Skizze eines ersten Prototypen der Magnetischen Barriere. Die Trennzelle besteht aus einem zylindrischen PVC-Behälter, der sich im unteren Teil konusförmig verjüngt. Nach dem Absenken des Magnetseparators in die Raumtemperaturbohrung eines supraleitenden Magnetsystems (siehe Abschnitt 5.1.3) befindet sich der Konzentratabzug der Trennzelle in Höhe der Spulenmitte.

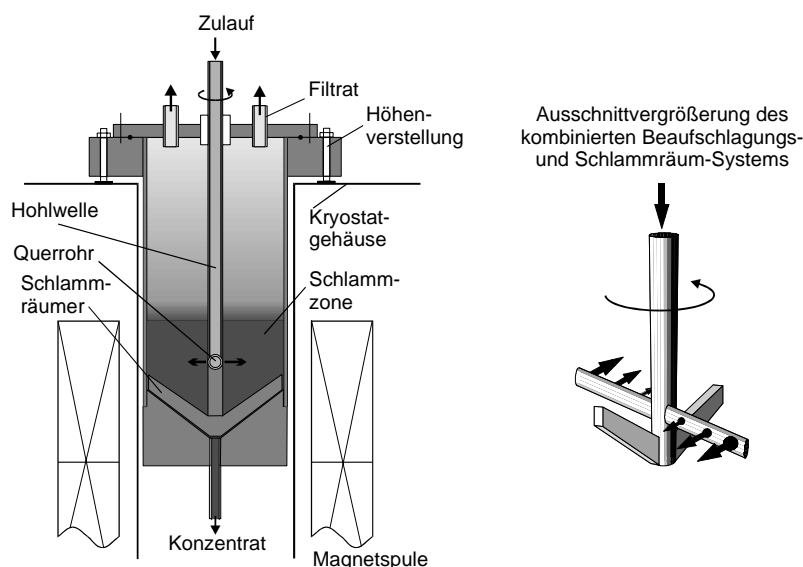


Abbildung 5.5-10: Prototyp einer Magnetischen Barriere mit Schlammräumer und einer Trennzelle.

Zur Unterstützung des Schlammabzugs befindet sich im konischen Teil der Trennzelle ein Räumer, der von einem Elektromotor bei einer Drehzahl von 1 min^{-1} über eine Hohlwelle angetrieben wird. Über die Hohlwelle erfolgt gleichzeitig die Zufuhr des zu reinigenden Abwassers. Hierzu befindet sich im unteren Bereich der Hohlwelle ein senkrecht zur axialen Achse angebrachtes Querrohr mit seitlichen Öffnungen. Hierdurch und durch die langsame Rotation der Hohlwelle wird eine gleichmäßige Beaufschlagung des Separatorquerschnitts mit der zuströmenden Suspension erreicht.

Eine wesentliche Verbesserung des Durchsatzes des Magnetscheiders kann durch Ausnutzung mehrerer der durch den Magneten erzeugten Zonen hoher Feldstärkegradienten (wie z. B. die beiden Enden eines Solenoidmagnets) erzielt werden.

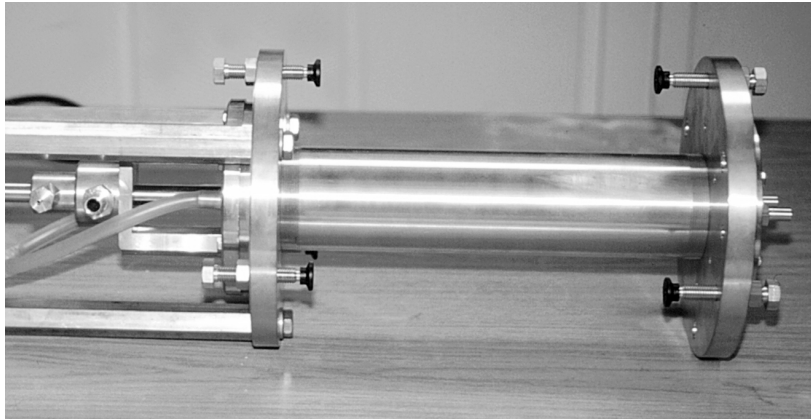


Abbildung 5.5-11: Prototyp einer Magnetischen Barriere mit Schlammräumer und zwei Trennzonen.

Die in Abbildung 5.5-11 gezeigte entsprechende Variante einer Magnetischen Barriere besitzt für die obere und untere Hälfte der Zelle einen gemeinsamen Suspensionszulauf, der sich innerhalb des Gehäuses in zwei Teilströme aufteilt. Der Konzentratabzug erfolgt ebenfalls gemeinsam für beide Abscheidebereiche, wobei sich die Absaugöffnungen exakt in der mittleren Höhe des Magnets, d.h. im Bereich maximaler Feldstärke befinden. Suspensionszufuhr und Konzentratabzug sind in Form einer Doppelhohlwelle kombiniert. Wie im Falle der in Abbildung 5.5-10 dargestellten Magnetischen Barriere sorgt ein langsam umlaufender Räumler für einen besseren Konzentratabzug. Abbildung 5.5-12 zeigt die Magnetische Barriere mit angeschlossenem Elektromotor zur Rotation der Doppelhohlwelle eingebaut in das in Abschnitt 5.1.3 besprochene supraleitende Magnetsystem.



Abbildung 5.5-12: Ansicht der in ein supraleitendes Magnetsystem eingebauten Magnetischen Barriere.

6 Anwendungen magnetischer Verfahren in der Wassertechnologie

Eine Suche nach auf Magnettechnik basierenden Prozessen in gängigen Lehrbüchern zur Verfahrenstechnik der Wasser- bzw. Abwasserbehandlung bleibt zumeist erfolglos oder liefert nur das einfache Beispiel der Entfernung magnetischer Feinstpartikel aus Wasserkreisläufen bzw. Abwässern. Dieser Umstand spiegelt die Tatsache wider, dass magnetotechnologische Verfahren bisher keine breite Anwendung in dem genannten Aufgabengebiet gefunden haben. Trotz des mehrjährigen Umgangs mit diesem Themengebiet sind dem Autor nur wenige industrielle oder kommunale Anwendungen bekannt, die sich am Markt etabliert haben und in größerer Anzahl zum Einsatz kommen. Bei diesen Anwendungen handelt es sich um die Entfernung von Korrosionsprodukten aus dem Kondensatkreislauf von Kraftwerken, insbesondere Kernkraftwerken [Rodgers 1981; Liberman 1984; Watson 1995b], die erwähnte Abtrennung magnetischer Feinstpartikel aus Wässern unter anderem der Stahl- und Hüttenindustrie [Oberteuffer 1975; Harland 1976; Petrakis 1980; Carlsson 1982] und schließlich die vor allem in der Lebensmittelindustrie eingesetzten Stabmagnetfilter, die eine Sicherheitsmaßnahme gegen das versehentliche Einbringen metallischer Teile, wie z.B. Schrauben, in das Produkt oder nachfolgende Prozessschritte darstellen. Zusätzlich existieren eine Reihe von Anwendungen, die ein oder auch mehrmals im technischen Maßstab Einsatz finden, die sich bisher am Markt aber noch nicht durchsetzen konnten. Hierzu zählen der Ferritprozess zur Schwermetallentfernung (Abschnitt 6.1), das Sirofloc-Verfahren zur Wasseraufbereitung (siehe Abschnitt 6.6.2) und die Phosphatentfernung aus kommunalen Abwässern (Abschnitt 6.7.3).

Neben dieser relativ geringen Anzahl technisch realisierter Anwendungen existieren verschiedene im Labor- oder Pilotmaßstab erprobte Verfahren, die unter Einsatz von Magnettechnik innovative Ansätze zur Lösung wassertechnologischer Aufgabenstellungen liefern. Ein Großteil der hinter diesen Verfahren stehenden Grundideen stammt dabei bereits aus den siebziger und achtziger Jahren, wobei in den meisten Fällen der hohe Preis der damals zur Verfügung stehenden Magnetsysteme eine industrielle Nutzung verhinderte. Die Preise für supraleitende Magnetspulen und insbesondere für Permanentmagnetsysteme auf Seltenerd basis sind innerhalb des letzten Jahrzehnts jedoch stark gesunken, so dass es sich lohnt diese Ansätze in modifizierter Form und mit moderner Magnettechnologie neu zu untersuchen und zu bewerten. Die folgenden Abschnitte liefern daher zum einen einen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Verfahren und zum anderen die Ergebnisse eigener Versuche zur Phosphat- und Schwermetallelimination mittels moderner Magnettechnologie.

6.1 Schwermetallentfernung durch Ferritbildung (Ferritprozess)

6.1.1 Grundlagen und Stand des Ferritprozesses

In Kapitel 4 wurde die Magnetitbildung durch Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und anschließende Oxidation mit Luftsauerstoff besprochen. Liegen während der Oxidationsreaktion zweiwertige Schwermetallionen, wie z.B. Cu^{2+} , im Wasser vor, so können diese in das Magnetitgitter unter Ausbildung des jeweiligen Schwermetallferrits eingebaut werden, wobei sie teilweise die Eisen(II)-Ionen ersetzen [Deutsche Chemische Gesellschaft 1965]. Diese Reaktion bildet die Grundlage des sogenannten Ferritprozesses: Die Schwermetallionen werden entsprechend dem beschriebenen Mechanismus einer simultanen Fällung mit anschließender Oxidation in Ferrite eingebunden und dann von der flüssigen Phase mittels

Magnetseparatoren entfernt [Okuda 1975; Ito 1985; Tamaura 1991]. Die Schwermetalle bilden danach einen Bestandteil des Kristallgitters und sind daher auch bei einer nachfolgenden pH-Absenkung nur sehr schwer eluierbar. Durch die große Oberfläche der feindispersen Ferritpartikel kommt es in geringem Umfang auch zu einer Sorption von Schwermetallionen. Um der Gefahr einer späteren Rücklösung zu begegnen, wird der nach der Magnetseparation zurückbleibende Ferritschlamm daher oftmals noch einer Wärmebehandlung bei 200-400°C unterzogen. Im Zuge dieser Wärmebehandlung werden auch die Anfangs nur adsorbierten Schwermetallionen in das Kristallgitter eingebunden.

Der Verfahrensablauf des Ferritprozesses lässt sich wie folgt skizzieren:

- Einstellen eines Schwermetall zu Eisen(II) Massenverhältnisses zwischen 0,05 – 0,1.
- Erhöhung der Lösungstemperatur auf ca. 65°C.
- Zugabe von Lauge bis pH 9-11.
- Oxidation mit Luftsauerstoff bis zu einem Redoxpotential von ca. 0 mV.
- Magnetseparation des entstandenen Ferritschlammes mit Hilfe von Trommel-Magnetscheidern.
- Neutralisation des Ablaufs.

Der nach diesem Verfahren erzeugte Ferritschlamm besitzt in der Regel eine spezifische Sättigungsmagnetisierung von 70-80 A m² kg⁻¹ und ist damit nur geringfügig schwächer magnetisch als reiner Magnetit. Im Idealfall eignet sich das Produkt daher als Rohstoff für einfache Ferritanwendungen, wie z.B. magnetischen Streckenleitsystemen. Als Vorteile des Ferritprozesses sind die weitgehende Unabhängigkeit von der Art des vorliegenden Schwermetallgemischs, die Entstehung einer nur geringen Menge leicht abtrennbaren Schlammes mit niedrigem Wassergehalt und die Einbindung der Schwermetalle in das Ferritgitter anzusehen. Zudem lassen sich mit dem Ferritprozess auch bei hohen Zulaufkonzentrationen niedrige Ablaufwerte erreichen. Diesen Vorteilen stehen jedoch verschiedene Nachteile, wie der in der Regel notwendige Zusatz großer Mengen von Fe(II)-Salzen, die resultierende starke Aufsalzung, die langsame Kinetik und die benötigte Erwärmung auf ca. 65°C entgegen. Aufgrund dieser Nachteile findet der Ferritprozess bisher in Europa und den USA keine Anwendung. In seinem Entwicklungsland Japan existieren dagegen verschiedene Einsatzgebiete, wobei es sich zumeist jedoch um die Behandlung vergleichsweise geringer Abwassermengen handelt. Zu den in der Literatur beschriebenen Anwendungen zählen die Entsorgung der Chemieabwässer von ca. 50 japanischen Universitäten (siehe Abbildung 6.1-1), die Entsorgung von Galvanikabwässern sowie zumindest versuchsweise die Behandlung von stark Eisen(II)-haltigen, sauren Minenabflüssen.

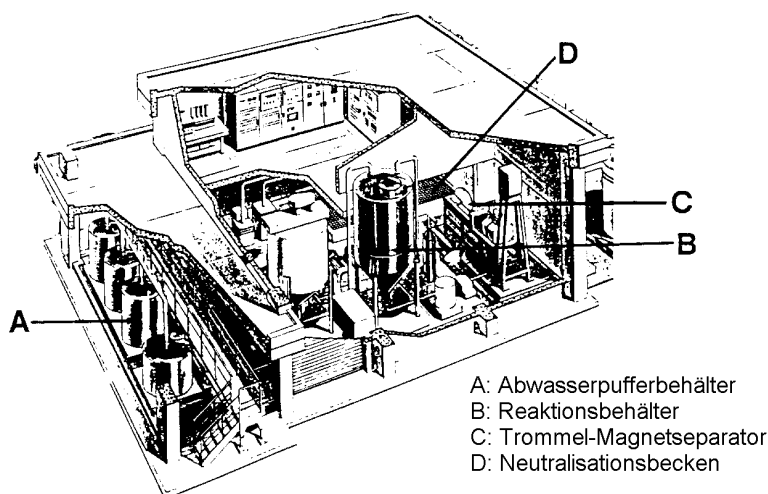


Abbildung 6.1-1: Abwasserbehandlungsanlage nach dem Ferritprozess am Tokyo Institute of Technology.

(Quelle: [Tamaura 1991])

Ein Beispiel für die hohe Effizienz des Ferritprozesses insbesondere auch für gemischte Abwässer mit einer Vielzahl enthaltener Schwermetalle beschreibt Okuda [Okuda 1975]. In dem Artikel wird der batchweise Betrieb (1 m^3) eines Ferritprozesses zur Reinigung schwermetallhaltiger Abwässer der Central Research Laboratories der Firma NEC erläutert. Wie die in Tabelle 6.1-1 angeführten Konzentrationen zeigen, konnten auch die für gewöhnliche Fällungsprozesse kritischen Schwermetalle wie Quecksilber, Cadmium und Nickel trotz hoher Zulaufkonzentrationen bis unter die vorgeschriebenen Grenzwerte entfernt werden.

Tabelle 6.1-1: Versuchsergebnisse eines batchweise betriebenen Ferritprozesses [Okuda 1975]

Metall	Hg	Cd	Cu	Zn	Cr	Ni	Mn	Fe	Bi	Pb
Zulauf in mg/l	7,4	240	10	18	10	1000	12	600	240	475
Ablauf in mg/l	0,001	0,008	0,01	0,016	< 0,01	0,2	0,007	0,06	0,1	0,01

Nach Ito et al. ermöglicht die Rückführung bzw. Zudosierung von ferrithaltigem Schlamm die im Rahmen des Ferritprozesses notwendige Erwärmung zu reduzieren bzw. ganz zu vermeiden [Ito 1985]. Die Ferritpartikel wirken dabei als Kristallisationskeime, die das bevorzugte Aufwachsen weiterer Schwermetallferrite begünstigen. In einem Modellversuch wurde Abwasser mit 20 mg/l Me^{2+} und einem Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Me}^{2+}$ von 12 nach dem Ferritprozess kontinuierlich behandelt. Die mittlere Aufenthaltszeit des Abwassers im Reaktionsgefäß betrug eine Stunde, der pH-Wert lag bei $\text{pH} = 8$ und die Temperatur betrug $20 - 22^\circ\text{C}$. In den Versuchen konnten für die Schwermetalle Ni, Cu, Zn und Cr(VI) Ablaufkonzentrationen von unter $0,2 \text{ mg/l}$ erreicht werden. In begleitend durchgeführten Röntgenstrukturanalysen zeigte sich aber eine langsame Abnahme der Ferritbanden für das Reaktionsprodukt. Für einen Dauerbetrieb könnte daher nach Ito et al. eine zeitweise Auffrischung des Seedingsmaterials durch frischen Magnetit notwendig sein.

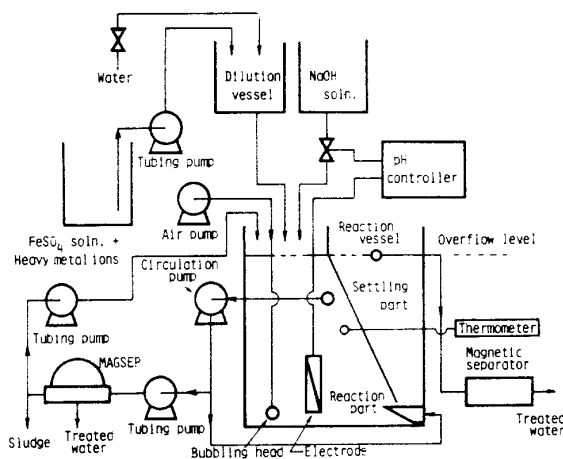


Abbildung 6.1-2: Schema eines Ferritprozesses mit teilweiser Schlammrückführung. [Ito 1985]

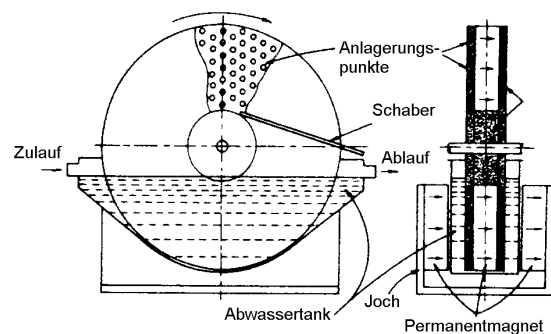


Abbildung 6.1-3: Scheibenmagnetseparator zur Abtrennung von Ferritpartikeln.

Abbildung 6.1-2 zeigt das Verfahrens-Fliessbild des entsprechenden Ferritprozesses mit partieller Schlammrückführung. Der eigentliche Reaktionsraum besteht aus einer durchmischten Reaktionszone und einer Absetzzone, in der sich die gebildeten Ferritpartikel am Boden sammeln. Über eine Zirkulationspumpe wird dem Reaktionsraum ständig Suspension entzogen und mittels eines speziell entwickelten Scheibenmagnetseparators (siehe Abbildung 6.1-3) in Ferritschlamm und eine weitgehend partikelfreie Lösung unterteilt. Während ein Teil des Ferrits als Überschussschlamm einer weitergehenden Entwässerung zugeführt wird, fördert eine zusätzliche Pumpe den Hauptteil des

Schlamm wieder zurück in den Reaktionsraum, wo er als Kristallisationskeime dient. Den eigentlichen Ablauf der Apparatur bildet der Überlauf des Absetzraums. Dieser Überlauf wird zusätzlich noch über einen Hochgradienten-Magnetseparator von mitgerissenen Feinstpartikeln befreit, so dass im Ablauf die genannten niedrigen Schwermetallkonzentrationen erreicht werden.

Neben den Verfahren, die auf einem Einschluss von Schwermetallionen in das Ferritgitter basieren, existieren Untersuchungen, in denen versucht wird die Sorptionseigenschaften von frisch gebildeten Magnetitpartikeln für eine Schwermetallelimination zu nutzen. Ein Beispiel hierfür ist die von Cheong beschriebene Sorption von Co^{2+} an Magnetitpartikel, die aus einer Fe(II)/Fe(III)-Mischung ausgefällt wurden [Cheong 1996]. Cheong nennt diese Verfahrensvariante „pre-formed ferrite process“. Kritisch ist hierbei aber anzumerken, dass in Anbetracht der von Cheong verwendeten hohen pH-Werte für die beobachtete Kobaltentfernung aus der Lösung vermutlich in erster Linie eine Fällung von Kobalhydroxid unter Einschluss der Ferritpartikel verantwortlich ist. Diese Annahme deckt sich mit Berechnungen von Cheong selbst, der in seinem Modell Adsorption, Auffällung von Hydroxiden und Ionenaustausch berücksichtigt. Über eine interessante Variante des Ferritprozesses zur Quecksilberelimination berichtet Okamoto [Okamoto 1974]. Nach seinen Beobachtungen wird gelöstes Hg^{2+} durch die Zugabe von Eisen(II)-salzen und eine anschließende pH-Erhöhung sehr gut entfernt. Der entstehende Niederschlag besitzt gute magnetische Eigenschaften und kann daher leicht magnetisch abschieden werden. Die Erklärung hierfür ist eine Redoxreaktion zwischen Hg^{2+} und $\text{Fe}(\text{OH})_2$, wobei metallisches Quecksilber und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entstehen. Das gebildete $\text{Fe}(\text{OH})_3$ verbindet sich mit dem im Überschuss vorhandenen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu sogenanntem „Green Rust“ und reagiert schließlich zu Magnetit weiter (siehe Kapitel 4). Das metallische Quecksilber bleibt dabei an der Magnetitoberfläche adsorbiert und wird bei der anschließenden Hochgradienten-Magnetseparation mit entfernt. Eine Fällung von 1,8 mmol/l FeSO_4 bei pH=10 erlaubt dabei eine mehr als 99 %-ige Entfernung von 0,2 mmol/l Hg^{2+} innerhalb weniger Minuten.

6.1.2 Optimierung der Ferritbildungsbedingungen im Hinblick auf eine Schwermetallelimination mittels Hochgradienten-Magnetseparatoren

Bei einer Betrachtung des bisherigen Stands des Ferritprozesses zeigt sich, dass einer weiteren Verbreitung des Verfahrens insbesondere das große benötigte $\text{Fe}^{2+}/\text{Me}^{2+}$ -Verhältnis und die Notwendigkeit einer Reaktionstemperatur von ca. 65°C entgegenstehen. Im Rahmen der Dissertation von Kampeis [Kampeis 1998] wurde am Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe daher der Versuch unternommen, die Einschränkungen des Ferritprozesses durch Optimierung und Variation der Bedingungen bei der Ferritsynthese zu vermindern. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass eine spezifische Sättigungsmagnetisierung der bei der Ferritsynthese gebildeten Reaktionsprodukte von ca. 10 A m² kg⁻¹ für eine effiziente Abtrennung mittels Hochgradienten-Magnetseparation vollkommen ausreichend ist. Für das Ziel einer Reduzierung der benötigten Eisen(II)-salzdosierung und der Reaktionstemperatur wurde daher eine Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte bis zu diesem unteren Grenzwert toleriert.

Die folgenden Abschnitte besprechen den Einfluss der genannten Parameter, $\text{Fe}^{2+}/\text{Me}^{2+}$ -Verhältnis und Reaktionstemperatur, auf die Ferritbildung exemplarisch am Beispiel von Kupfer- und Zinkferrit. Zusätzlich wird die Möglichkeit eines alternativen Synthesewegs zur Ferriterzeugung beschrieben, der auch bei tiefen Temperaturen gute Ergebnisse erzielt. Eine ausführlichere Darstellung der durchgeführten Versuche und insbesondere der chemischen Zusammenhänge findet sich in [Kampeis 1994, 1997, 1998].

6.1.2.1 Einfluss der Temperatur und des Schwermetall/Eisen Verhältnisses

Bildung von Kupferferrit

Am Beispiel der Entfernung von Kupferionen mittels des Ferritprozesses wurde untersucht, ob es möglich ist auch bei einer Temperatur von nur 20 °C Ferrite mit ausreichenden magnetischen Eigenschaften zu bilden und welchen Einfluss das anfängliche Cu/Fe-Verhältnis auf die Bildungsreaktion hat. Von besonderem Interesse war die Fragestellung, ob die teilweise Bildung von Kupferferrit auch bei einem Kupferüberschuss möglich ist. Im Falle eines Kupferüberschusses ist eine vollständige Einbindung der Kupferionen in ein Ferritgitter zwar stöchiometrisch nicht mehr möglich, für ein Erreichen des angestrebten Ziels einer mittleren Sättigungsmagnetisierung von $10 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ wäre jedoch auch eine nur teilweise Ferritbildung genügend. Zur Klärung dieser Fragen wurden in einem thermostatisierten Rührreaktor ($V = 2,5 \text{ l}$) Eisen(II)-sulfatlösungen ($c_0 = 5 \text{ mmol/l}$) mit unterschiedlichen Kupfersulfatmengen versetzt und anschließend durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge Natronlauge Eisen(II)- und Kupferhydroxid ausgefällt. Die untersuchten Cu/Fe-Massenverhältnisse lagen zwischen 0 und 4. Die Oxidation der Hydroxidsuspension erfolgte durch Einleiten von synthetischer Luft (20% O_2 , 80% N_2) über eine Gaseinleitungsritze (Sauerstoffeintrag $0,88 \text{ mg min}^{-1} \text{ l}^{-1}$) bis zu einem Zeitpunkt, an dem sowohl der pH-Wert als auch das Redoxpotential einen konstanten Endwert erreichten. Der gebildete Feststoff wurde über ein $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ -Filter abfiltriert, im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet und mit verschiedenen festkörperanalytischen Verfahren, wie z.B. der Röntgendiffraktometrie, analysiert.

Bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigte sich, dass es mit der gewählten Reaktion möglich ist auch bei 20 °C Kupferferrit bzw. Magnetit zu bilden. Ein Beleg hierfür liefert der Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Produkte mit den entsprechenden Reflexlagen und Reflexintensitäten für Ferrite [ASTM-Karte 19-629]. Wie Abbildung 6.1-4 verdeutlicht, ist mit zunehmender Kupferkonzentration zu Beginn der Reaktion eine merkliche Abschwächung der vom Ferritgitter herrührenden Reflexe zu verzeichnen; demgegenüber tauchen weitere Reflexe auf, die dem Kupferoxid Tenorit (CuO) zugeordnet werden können [ASTM-Karte 45-937].

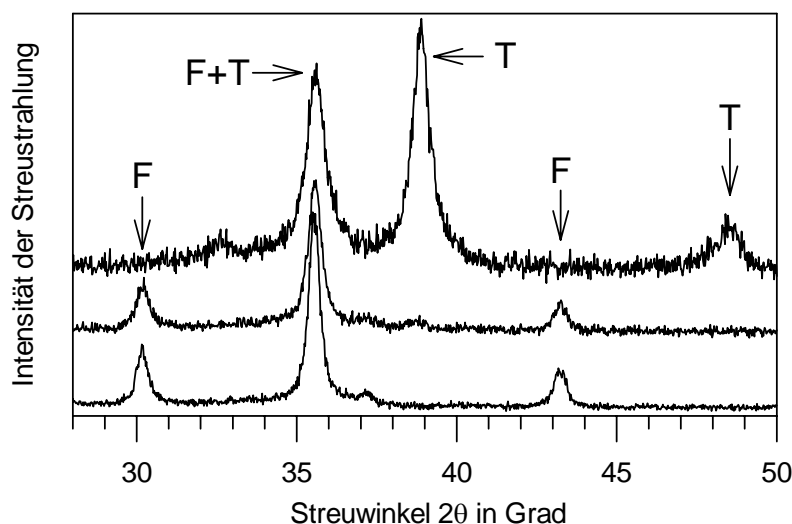


Abbildung 6.1-4: Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte mit Cu/Fe = 1/10 (unten), 1/7 (mitte) und 4/1 (oben). Streuwinkel bei Verwendung von Cu-K α -Strahlung. Die dem Ferrit- bzw. dem Tenoritgitter zuzuordnenden Reflexe sind mit einem „F“ bzw. „T“ gekennzeichnet.

Der Tenorit kann sowohl bei der Reaktion selbst, als auch bei der anschließenden Trocknung aus Kupferhydroxid entstanden sein. Die Anwesenheit von Kupfer(II)-ionen hat auf die Magnetitbildungsreaktion demzufolge einen direkten Einfluss in der Art, dass nicht mehr das Ferritgitter, sondern amorphe Eisen(III)-oxidhydrate sowie Kupferoxid und -hydroxid gebildet werden. Dabei spielt im betrachteten Konzentrationsbereich einzig das Cu/Fe-Verhältnis eine Rolle,

da bei verschiedenen Eisen(II)-ausgangskonzentrationen gleiche Produkte erhalten wurden. Die Produktzusammensetzung hat wie zu erwarten direkte Folgen auf die magnetischen Eigenschaften, da sowohl amorphes Eisen(III)-oxidhydrat als auch Kupferhydroxid und -oxid nur paramagnetische Eigenschaften besitzen. Es zeigt sich, dass die gemessenen spezifischen Sättigungsmagnetisierungen mit zunehmendem Cu/Fe-Massenverhältnis rasch abnehmen (Abbildung 6.1-5).

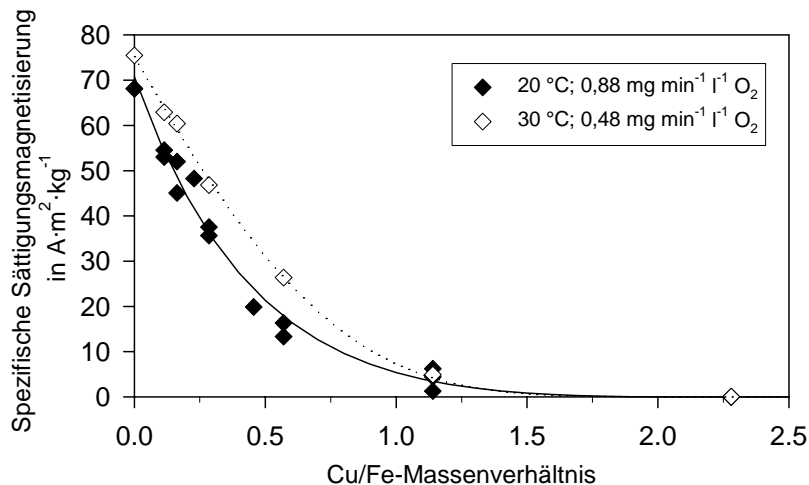


Abbildung 6.1-5: Spezifische Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von dem zu Beginn der Reaktion eingestellten Cu/Fe-Massenverhältnis bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Volumenströmen an synth. Luft.

Unter Zugrundelegung des gewählten Grenzwerts von $10 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ folgt, dass im Falle einer Reaktionstemperatur von 20°C bis zu Cu/Fe-Verhältnissen von ca. 0,75 die angestrebte mittlere spezifische Sättigungsmagnetisierung der Reaktionsprodukte erreicht werden kann. Im Vergleich zu einem Cu/Fe-Verhältnis von maximal 0,1 des ursprünglichen Ferritprozesses bedeutet dies eine Reduzierung der benötigten Eisen(II)-salzmenge auf ca. 13 %. Diese hohe Einsparung wird durch eine signifikante Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften und die damit verbundene Notwendigkeit einer Separation mittels Hochgradienten-Magnetseparation erkauft. Das entstehende Produkt besitzt auch nicht mehr den kristallinen Charakter reiner Ferrite, sondern es entsteht eine Mischung aus kristallinen Partikeln und amorphen Fällungsprodukten. Im Vergleich zu einer reinen Fällung der Schwermetalle als Hydroxide ist der gebildete Niederschlag aber wesentlich kompakter und leichter zu entwässern. Wird eine weitere Steigerung des zulässigen Cu/Fe-Verhältnisses gewünscht, so ist dies in gewissem Ausmaß durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Drosselung der Luftzufuhr möglich. Wie Abbildung 6.1-5 zeigt, konnten bei einer Reaktionstemperatur von 30°C und einem Luftvolumenstrom von 10 l/h noch bei Cu/Fe-Verhältnissen von ca. 1 befriedigende Sättigungsmagnetisierungen erzielt werden. In Anbetracht dieser Ergebnisse dürfte es für zahlreiche Abwässer möglich sein, eine teilweise Ferritbildung ohne Zugabe von Eisen(II)-salzen zu erzielen.

Bildung von Zinkferrit

Entsprechend der Versuche zur Bildung von Kupferferrit wurde zusätzlich die Bildung von Zinkferrit untersucht. Als Ausgangsbedingungen dienten eine Reaktionstemperatur von 25°C sowie Zn/Fe-Molverhältnisse zwischen 0,1 und 1. Bei den Versuchen mit Zn/Fe-Molverhältnissen zwischen 0,14 und 1 nahm die Farbänderung der durch stöchiometrische Fällung mit Natronlauge gebildeten Suspension während der Zeit der Luftzufuhr einen unerwarteten Verlauf: Nachdem zu Beginn der von der Magnetitbildung her bekannte Übergang von hellgrün über dunkelgrün nach schwarz erfolgte, hellte sich die Suspension bei weiterer Luftzufuhr wieder auf und es bildete sich ein brauner Niederschlag. Dabei war die Färbung umso heller, je größer das Zn/Fe-Molverhältnis war. Einzig der Versuch mit einem Zn/Fe-Molverhältnis von 0,1 behielt bis zum Abschluss der Reaktion eine

schwarze Färbung. Die Röntgendiffraktogramme zeigen für Zn/Fe-Molverhältnisse von 0,1 bis 0,25 die für das Ferritgitter typischen Reflexe, wobei die Intensität mit zunehmendem Zinkgehalt abnimmt. Für die Versuche mit Zn/Fe-Molverhältnissen von 0,5 und 1 waren dagegen nur schwache und sehr breite Reflexe im Röntgendiffraktogramm zu erkennen, die keiner in der ASTM-Kartei genannten Eisen/Zink/Sauerstoff-Verbindung zugeordnet werden konnten (Abbildung 6.1-6 unten).

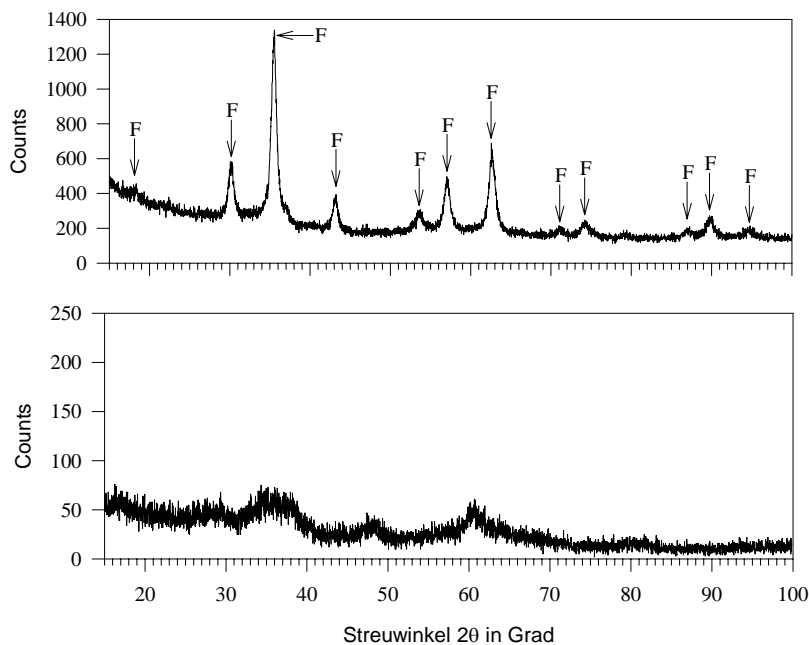


Abbildung 6.1-6: Röntgendiffraktogramme (bei Verwendung der Cu-K α -Strahlung) der getrockneten Oxidationsprodukte mit Zn/Fe-Molverhältnissen von 0,1 (oben) und 1 (unten). Die dem Ferritgitter zuzuordnenden Röntgenreflexe sind mit einem „F“ gekennzeichnet.

Temperatur: 25°C

O₂-Eintrag: 1,1 mg min⁻¹ L⁻¹

Auch im IR-Spektrum zeigt sich bei einem Zn/Fe-Molverhältnis von 0,1 die für Ferritgitter charakteristische Bande bei 570 cm⁻¹. In den IR-Spektren der Reaktionsprodukte mit Zn/Fe-Molverhältnissen $\geq 0,25$ erscheinen dagegen keine Ferritbanden mehr (siehe Abbildung 6.1-7). Hier sind nur eine sehr breite Bande bei ca. 400 cm⁻¹ und schwache Banden bei 1040 und 720 cm⁻¹ zu erkennen, wobei die beiden letztgenannten auf das Sulfatanion hinweisen. Die breite Bande bei 400 cm⁻¹ wird oft bei amorphem Eisen(III)-hydroxid beobachtet [Sung 1980]. Charakteristische Banden für Goethit (α -FeOOH), Lepidokrokit (γ -FeOOH) oder andere Eisenhydroxide bzw. -oxide, die sich bei der Reaktion ebenfalls bilden können, werden auch hier nicht beobachtet.

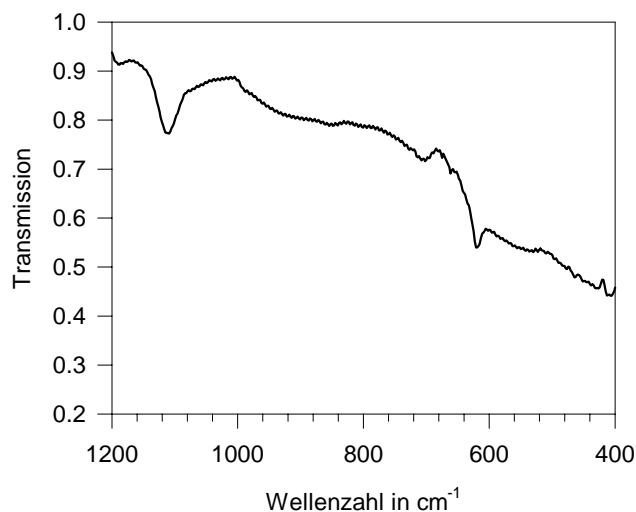


Abbildung 6.1-7: IR-Transmissionspektrum des Reaktionsprodukts, das aus einem Zn/Fe-Molverhältnis von 1:1 erhalten wurde.

Reaktionsbedingungen:

Temperatur: 25°C

O₂-eintrag: 1,1 mg min⁻¹ l⁻¹

Die Ergebnisse zeigen, dass die Zinkkonzentration einen direkten Einfluss auf die Bildungsreaktion hat: Eine zunehmende Zinkkonzentration führt dazu, dass nicht mehr das thermodynamisch stabilere Ferritgitter, sondern amorphes Eisen(III)-hydroxid gebildet wird. Die zunehmende Braunfärbung des Reaktionsprodukts kann damit — neben der Bildung des Zinkferrits — vor allem auf die Bildung von amorphem Eisen(III)-hydroxid zurückgeführt werden. Das Sulfation als Ursache dieser Beobachtung kann ausgeschlossen werden, da ein entsprechender Versuch, bei dem zusätzlich zu Eisen(II)-sulfat Natriumsulfat zugesetzt wurde ($c_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mmol/l}$), als Endprodukt Magnetit lieferte.

Der Verlauf der Sättigungsmagnetisierungen über dem Zn/Fe-Molverhältnis entspricht weitgehend dem entsprechenden Verlauf der Versuche zur Kupferferritbildung (siehe Abbildung 6.1-8). Auch im Falle von Zink wird der festgesetzte Grenzwert von $10 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ im Bereich eines Zn/Fe-Molverhältnisses von 0,5 bis 0,75 erreicht bzw. unterschritten. Eine Verallgemeinerung dieses Zusammenhangs auf beliebige zweiwertige Schwermetallionen ist jedoch nicht zulässig. Wie sich am Beispiel von Cd^{2+} zeigt (vergl. Abschnitt 6.1.2.2), ist das zulässige Schwermetall/Eisen(II)-Verhältnis für jedes Schwermetall individuell und zudem noch von weiteren Parametern der Ausgangslösung abhängig. Insbesondere verschiedene Anionen wie z.B. Phosphat oder Hydrogencarbonat zeigen dabei bereits bei geringen Konzentrationen einen Einfluss auf die Ferritbildung (siehe [Kampeis 1998]).

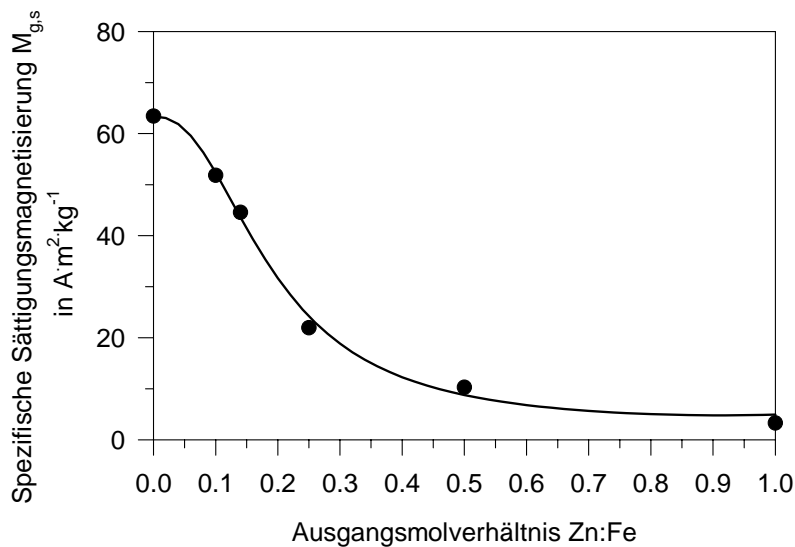


Abbildung 6.1-8: Sättigungsmagnetisierung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Zn/Fe-Molverhältnisses.

Reaktionsbedingungen:
 Temperatur: 25°C
 O_2 -eintrag: $1,1 \text{ mg min}^{-1} \text{ l}^{-1}$

Für den Erfolg einer Schwermetallelimination aus Abwässern mittels des Ferritprozesses ist neben den magnetischen Eigenschaften der Fällungsprodukte auch die in Lösung verbleibende Restkonzentration der Schwermetalle ein entscheidender Faktor. Im Falle einer stöchiometrischen Natronlaugezugabe sinkt der pH-Wert im Verlauf der Reaktion von anfänglichen Werten um $\text{pH} = 11$ bis auf Werte um den Neutralpunkt. Entsprechend ist für zahlreiche Schwermetallionen wie z.B. Ni^{2+} , Cd^{2+} aber auch Zn^{2+} eine Reduzierung des gelösten Anteils bis unter 1 mg/l aufgrund gewöhnlicher Hydroxidfällung auszuschließen. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zu den festkörperanalytischen Untersuchungen der Fällungsprodukte auch die Zinkkonzentrationen im Filtrat bestimmt und mit den aus dem Löslichkeitsprodukt von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ errechenbaren Konzentrationen verglichen. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 6.1-2 aufgelistet. Bei allen Versuchen ist praktisch die gesamte vorgelegte Zinkmenge im Reaktionsprodukt enthalten. Die Tatsache, dass bei neutralem pH-Wert bei Zn/Fe-Molverhältnissen von 0,1 bis 0,25 fast das gesamte Zink im Niederschlag vorliegt, kann demnach nicht auf eine Ausfällung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zurückgeführt werden, sondern ist nur durch einen Einbau der Zinkionen in das Ferritgitter sowie durch eine teilweise Sorption zu verstehen.

Tabelle 6.1-2: Ausgangs- und Endkonzentrationen an Zink, End-pH-Werte und berechnete Endkonzentrationen an Zink

Zn/Fe-Verhältnis	$c_0(\text{Zn})$ [$\mu\text{mol/l}$]	$c_{\text{End}}(\text{Zn})$ [$\mu\text{mol/l}$]	Zinkanteil im Niederschlag [%]	pH_{End}	$c_{\text{End}}(\text{Zn})$ berechnet aus $\text{p}K_{\text{L}}(\text{Zn}(\text{OH})_2)^*$ [$\mu\text{mol/l}$]
1:10	500	3,8	99	6,9	500
1:7	710	3,7	99	7,3	710
1:5	1000	6,1	99	7,2	1000
1:4	1250	138	89	7,9	111
1:2	2500	13,6	98	8,0	70
1:1	5000	$\leq 1,5$	100	9,8	0,02

* ($\text{p}K_{\text{L}}(\text{Zn}(\text{OH})_2) \approx 7,0 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$ [Weast 1989])

Die Zugabe einer genau stöchiometrischen Natronlauge hat den Vorteil, dass bei erfolgter Ferritbildung das aus der Magnetseparation ablaufende Filtrat nicht mehr neutralisiert werden muss. Die niedrigen resultierenden pH-Werte bergen jedoch die Gefahr, dass im Falle eines unzureichenden Einschusses der Schwermetallionen in das Ferritgitter die Konzentrationen im Filtrat stark ansteigen.

6.1.2.2 Ferritbildung aus Fe(II)/Fe(III)-Mischungen

Für den Fall der reinen Magnetitbildung ist bekannt, dass die Synthese aus Mischungen von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid eine wesentlich geringere Temperaturabhängigkeit zeigt als die Synthese über die Oxidation von Eisen(II)-hydroxid. In Anbetracht dieser Tatsache wurde im Rahmen der eigenen Arbeiten auch die sogenannte „Mischungsmethode“ (siehe Kapitel 4) im Zusammenhang mit dem Ferritprozess untersucht [Kampeis 1998]. Obwohl diese Variation des Synthesewegs im Prinzip nageliegend ist, sind dem Autor keine entsprechenden Untersuchungen mit dem Ziel einer Abwasserreinigung aus der Literatur bekannt. Für die Ferritsynthese nach der Mischungsmethode wurde dabei jeweils ein Molverhältnis von $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Me}^{2+})$ von 2:1 sowie eine zur Fällung aller Schwermetalle als Hydroxide stöchiometrische Menge an Natronlauge gewählt. Die im Folgenden angeführten Schwermetall/Eisen-Molverhältnisse beziehen sich immer auf die eingesetzte Gesamteisenmenge.

Abbildung 6.1-9 zeigt die spezifische Sättigungsmagnetisierungen der über die Mischungsmethode synthetisierten Reaktionsprodukte für verschiedene Cu/Fe-Molverhältnisse und eine Reaktionstemperatur von 5°C. Die Störung der Ferritbildung durch Kupferionen und die sich daraus ergebenden Auswirkungen auf die Sättigungsmagnetisierung entsprechen qualitativ den Auswirkungen von Kupferionen auf die zum Vergleich eingezeichneten Ergebnisse der „Oxidationsmethode“ (siehe Abschnitt 6.1.2.1). Die Störung tritt jedoch bereits bei geringeren Cu/Fe-Molverhältnissen auf, so dass bereits ab einem Verhältnis von ca. 0,15 unzureichende Sättigungsmagnetisierungen erreicht werden. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass ein quantitativer Vergleich der beiden Synthesemethoden aufgrund der unterschiedlichen Reaktionstemperaturen nur bedingt möglich ist. Wie die Versuche zur reinen Magnetitsynthese gezeigt haben (vergleiche Kapitel 4) resultiert unter den vorliegenden Versuchsbedingungen für eine Reaktionstemperatur von 5°C im Falle der „Oxidationsmethode“ ein ausschließlich paramagnetisches Produkt. Für einen Ferritprozess mit Abwässern sehr geringer Temperatur käme daher nur die „Mischungsmethode“ in Frage.

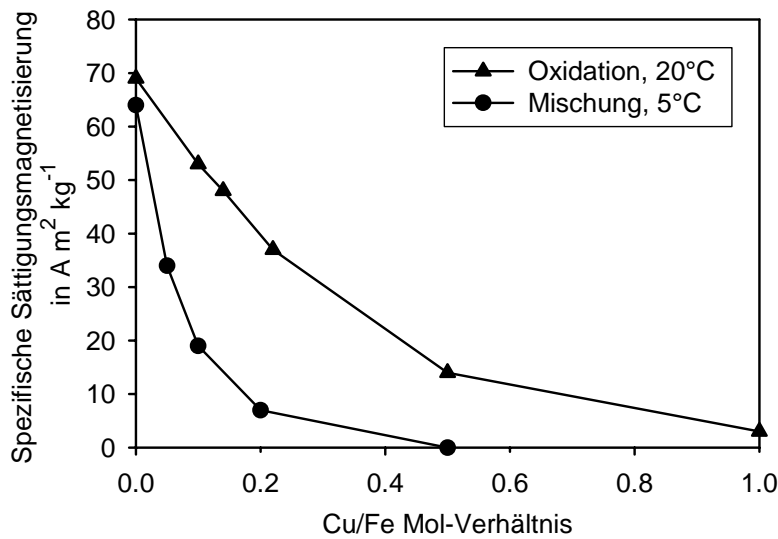


Abbildung 6.1-9: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte aus kupferhaltiger Lösung nach der „Mischungsmethode“ im Vergleich zu den bei der „Oxidationsmethode“ erzielten Werten.

Im Falle der „Oxidationsmethode“ betrug der Sauerstoffeintrag: $0,8 \text{ mg min}^{-1} \text{ l}^{-1}$

Noch deutlicher zugunsten der „Mischungsmethode“ verschieben sich die Verhältnisse im Falle einer Ferritbildung aus cadmiumhaltigen Abwässern. Wie aus Abbildung 6.1-10 zu erkennen, ergeben sich dabei im Falle der „Oxidationsmethode“ bei 20°C bis hinunter zu einem Cd/Fe-Molverhältnis von 0,05 unzureichende spezifische Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte. Im Falle der Ferritsynthese nach der „Mischungsmethode“ konnten dagegen selbst bei einer Reaktionstemperatur von nur 5°C bis zu einem Cd/Fe-Molverhältnis von ca. 0,15 befriedigende magnetische Eigenschaften der Reaktionsprodukte erzielt werden.

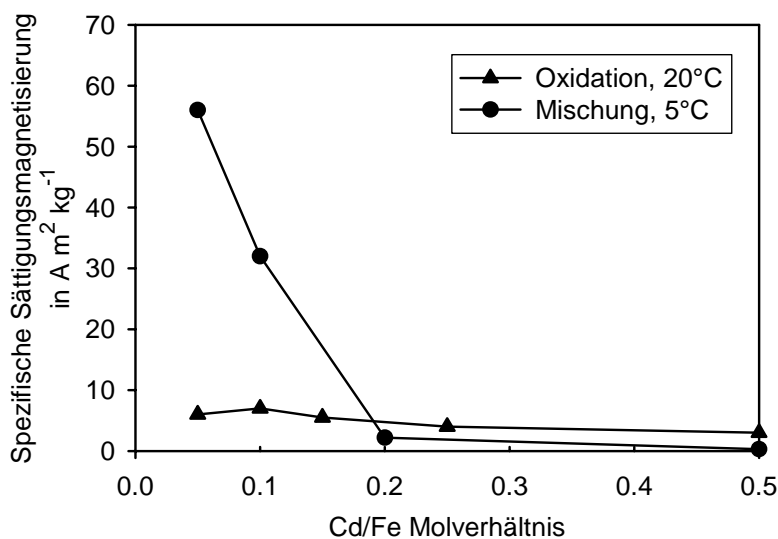


Abbildung 6.1-10: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte aus cadmiumhaltiger Lösung nach der „Mischungsmethode“ im Vergleich zu den bei der „Oxidationsmethode“ erzielten.

Im Falle der „Oxidationsmethode“ betrug der Sauerstoffeintrag: $0,8 \text{ mg min}^{-1} \text{ l}^{-1}$

6.2 Schwermetallentfernung durch Zusatz von feinpartikulärem, natürlichem Magnetit (Magnetic Seeding)

6.2.1 Grundlagen des Verfahrens

Im Gegensatz zum Ferritprozess gleicht die Schwermetallentfernung durch Magnetic Seeding und anschließende Hochgradienten-Magnetseparation in weiten Teilen der Schwermetallentfernung durch konventionelle Fällung/Flockung mit anschließender Filtration. Abbildung 6.2-1 vereint in einem Schema die grundsätzlichen Verfahrensstufen im Falle der Abtrennung gelöster, partikulärer oder sogar bereits magnetischer Stoffe nach diesem Prinzip. Für den Fall der Schwermetallelimination ist dabei gewöhnlich der für gelöste Stoffe vorgezeichnete Pfad ausschlaggebend. Die Schwermetallionen werden zunächst durch eine Fällung in eine feste Verbindung überführt, wobei als Fällungsmittel alle gängigen Substanzen wie z.B. Natronlauge, Kalkmilch oder auch Natriumsulfid in Frage kommen. Die gebildeten Mikropartikel werden anschließend in einer Flockungsstufe durch die Zugabe von Flockungshilfsmitteln und eventuell auch Flockungsmitteln zu Makroflocken verbunden. Im Unterschied zu einer gewöhnlichen Fällung werden dem Abwasser zusätzlich jedoch noch magnetische Feinstpartikel als Seedingmaterial zudosiert, woraus sich der Ausdruck „Magnetic Seeding“ ableitet. Meist handelt es sich bei dem Seedingmaterial um natürlichen Magnetit mit einer Partikelgröße zwischen 5 bis 20 µm und einer Dosierung von ca. 1-10 g/l. Aufgrund der hohen Konzentration der Magnetitteilchen erfolgt die Agglomeration der schwermetallhaltigen Mikropartikel nahezu ausschließlich an der Magnetitoberfläche und es entsteht ein Verbund aus Schwermetallverbindung und Magnetitteilchen. Bedingt durch ihre sehr guten magnetischen Eigenschaften lassen sich die Verbundpartikel mittels Magnetseparatoren selbst bei hohen Filtergeschwindigkeiten effizient abtrennen. Das gereinigte Filtrat verlässt den Separator und muss je nach pH-Wert vor einer Einleitung in den Vorfluter noch neutralisiert werden. Das anfallende Konzentrat muss aufgrund der hohen Magnetit-Zusatzmengen über mechanische und chemische Einwirkungen wieder in Magnetitteilchen und Schwermetallverbindungen aufgetrennt werden. Während der Magnetit über Trommel-Magnetseparatoren abgetrennt, gewaschen und schließlich in den Flockungsprozess zurückgeführt wird, ergibt sich für den Schlamm die Notwendigkeit einer weiteren Entwässerung durch z.B. Kammerfilterpressen.

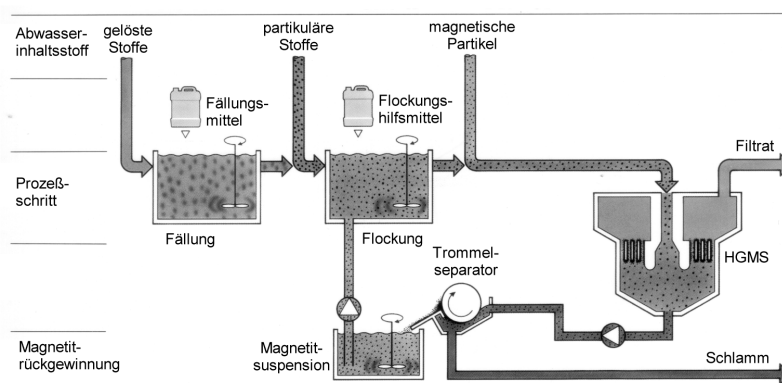


Abbildung 6.2-1: Grundschema des Ablaufs einer Schwermetallentfernung durch Magnetic Seeding.

(Quelle: Oosterhof Holman Milieutechnik)

6.2.2 Übersicht der in der Literatur beschriebenen Verfahrensvarianten zur Schwermetallentfernung mittels Magnetic Seeding

Die ersten Arbeiten zur Schwermetallelimination über Magnetic Seeding stammen von deLatour aus den Jahren 1973-1976 [deLatour 1973,1974,1975,1976a-c]. Durch die Zugabe von 1000 mg/l Magnetit mit einer Teilchengröße von ca. 10 µm und der anschließenden Erhöhung des pH-Werts auf pH = 8-10 erreichte er, ausgehend von einer Lösung mit einer Kupferkonzentration von 5 mg/l, eine Schwermetallentfernung von bis zu 99 %. Die Abtrennung der beladenen Magnetitpartikel erfolgte mit Hilfe des Verfahrens der Hochgradienten-Magnetseparation bei Filtergeschwindigkeiten von bis zu 720 m/h. Experimente mit ähnlich hohen Mengen an eingesetztem Magnetit wurden auch von Anand et al. durchgeführt [Anand 1985]. Bei ausreichend hohen pH-Werten konnten dabei in einfachen Durchbruchversuchen anfängliche Abscheideraten von bis zu 99,9 % erreicht werden. Sowohl bei deLatour als auch bei Anand finden sich jedoch keine Angaben zu den nach mehreren Zyklen erreichten Abscheidegraden. Ein etwas höheres Schwermetall/Magnetit-Verhältnis als deLatour oder Anand benutzten Terashima et al. [Terashima 1986]. So kamen z.B. in Versuchen mit Gaswäscherwässern einer Müllverbrennungsanlage 500 mg/l Magnetit zum Einsatz. Die Fällung erfolgte durch Zugabe von Calciumpolysulfid, FeCl₃ (50 mg/l Fe³⁺) und einem nichtionischen Flockungshilfsmittel (1 mg/l). Während der Hauptteil der gebildeten Flocken innerhalb von nur 5 min durch Sedimentation abgetrennt wurde, erfolgte eine Feinreinigung des Überstands durch Hochgradienten-Magnetseparation bei einer Filtergeschwindigkeit von 100 m/h und einem Feld von 0,8 Tesla. Die hierdurch erzielten Abscheideeffizienzen für verschiedene Wasserinhaltsstoffe sind in Tabelle 6.2-1 zusammengefasst.

Tabelle 6.2-1: Ergebnisse der Behandlung von schwermetallhaltigen Gaswäscherabwässern mittels Fällung durch Calciumpolysulfid und FeCl₃, Sedimentation und Feinreinigung über HGMS [Terashima 1986].

	Cd	Pb	Zn	Cr	Cu	Mn	Fe	Hg	B	F	TOC	AFS*
Zulauf [mg/l]	0,35	4,8	17,0	1,0	0,7	0,2	4,1	15,0	13,1	58	18	27
Ablauf [mg/l]	0,01	0,05	0,05	0,11	0,30	0,24	12,1	0,003	10,7	45,1	8,5	4,7

* AFS: Abfiltrierbare Stoffe

Eine kommerziell realisierte Verfahrensvariante zur Schwermetallelimination unter Einsatz von natürlichem Magnetit als Seedingmaterial ist ein von der Firma Oosterhof Holman Milieutechniek (ehemals Envimag BV) entwickelter Prozess zur Kupferelimination.

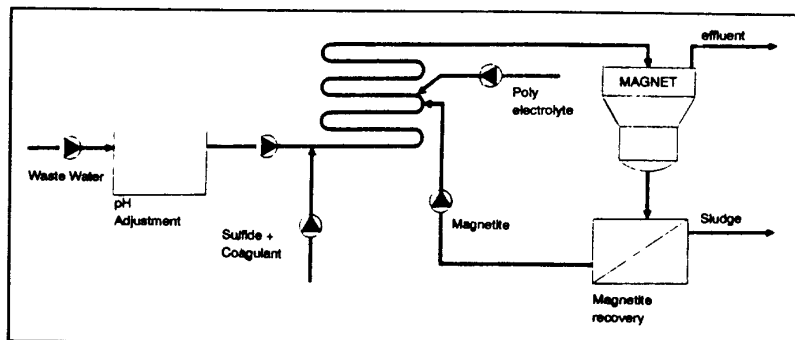


Abbildung 6.2-2: Verfahrensschema zur Kupferelimination aus Abwässern einer Kunststofffabrik mittels Magnetic Seeding und HGMS.

Unter Einsatz eines Abbildung 6.2-2 entsprechenden Verfahrensschemas werden 180 m³/h Abwasser mit 1 mg/l Cu²⁺ bis auf Restkonzentrationen von 10 µg/l Cu²⁺ gereinigt, wobei die Fällung/Flockung

durch Natriumsulfid (10 mg/l S^{2-}) sowie den Zusatz eines Polyelektrolyten (2 mg/l) erfolgt. Der Zusatz von 1 g/l Magnetit während der Flockung ermöglicht eine Abscheidung der gebildeten Partikel mittels eines speziell entwickelten Magnetseparators (siehe Abbildung 6.2-3) bei einer Flussdichte von $0,2 \text{ Tesla}$. Der anfallende Spülwasseranteil liegt bei nur $0,2 \%$, der Energieverbrauch der Anlage beträgt $4,5 \text{ kW}$. Der nach der Magnetitrückgewinnung pro Liter gereinigtes Abwasser entstehende Feststoffanfall beträgt 158 mg .

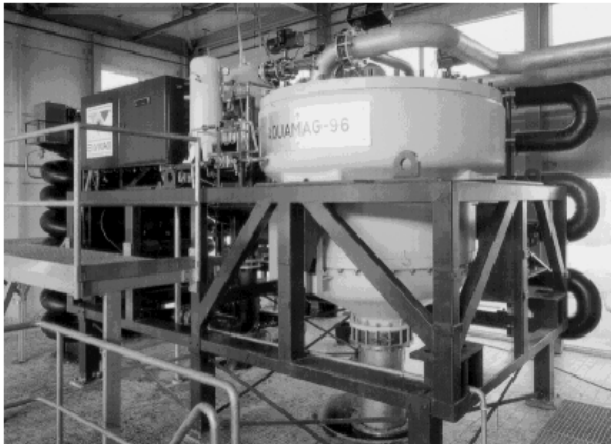


Abbildung 6.2-3: Ansicht des von der Firma Oosterhof Holman Milieutechnik entwickelten Magnetseparators Aquamag® in Verbindung mit einem Flockungsrohr.

Als Alternative zum Einsatz von natürlichem Magnetit wurde von Hencl eine synthetisch erzeugte Magnetitsuspension als Seedingmaterial vorgeschlagen [Hencl 1995]. Entsprechende experimentelle Untersuchungen existieren von Choi, Calmano und Förstner, die analog dem in Kapitel 4 vorgestellten Oxidationsverfahren Magnetit durch die Fällung von FeSO_4 -Lösungen mit Natronlauge und anschließende Oxidation mit Luftsauerstoff herstellen [Choi 1993, 1994]. Der so erzeugte Magnetitschlamm wird in Konzentrationen von 150 bis $700 \text{ mg/l Fe}_3\text{O}_4$ einem schwermetallhaltigen Modell- bzw. Galvanikabwasser zudosiert. Nach einer pH-Einstellung mittels Natronlauge und einer anschließender Flockungszeit von ca. 20 min erfolgt die Abtrennung der gebildeten magnetithaltigen Flocken durch eine mittels Magnetspulen beschleunigte Sedimentation. Der Einsatz des synthetisch hergestellten Magnetitschlammes ergab bei Versuchen mit Galvanikabwasser im Vergleich zu einer herkömmlichen NaOH -Fällung eine bessere Schwermetallelimination und kleinere Schlammvolumina. Aufgrund der hohen verwendeten Magnetitkonzentrationen erscheint eine industrielle Nutzung dieses Verfahrens aber ebenfalls nur in Kombination mit einer effektiven Magnetitrückgewinnung aussichtsreich.

6.3 Verfahrensentwicklung zur Schwermetallentfernung mittels Hochgradienten-Magnetseparation am Forschungszentrum Karlsruhe

6.3.1 Allgemeine Betrachtungen

Eines der Ziele der eigenen Arbeiten zur Schwermetallentfernung unter Einsatz von Magnetseparatoren war der Verzicht auf die Verwendung von natürlichem Magnetit¹. Als Ansätze für eine auf Magnettechnologie basierende Schwermetallentfernung verbleiben nach dieser

¹ Die Gründe hierfür wurden bereits in den Einführungen zu Kapitel 3 und 4 genannt und sollen daher an dieser Stelle nicht wiederholt werden.

Einschränkung noch der in Kapitel 6.1 besprochene Ferritprozess, die Abtrennung paramagnetischer Fällungsprodukte sowie der Ersatz von natürlichem Magnetit durch effektivere magnetische Zusatzmittel. Die folgenden Abschnitte enthalten die Ergebnisse von entsprechenden Abscheideversuchen für paramagnetische Verbindungen und insbesondere für Fällungsprodukte, die unter Zusatz geringer Mengen synthetischen Magnetits gewonnen wurden. Aufgrund der sehr geringen Größe der entsprechend Kapitel 4 hergestellten synthetischen Magnetitpartikel lassen sich diese in dem zu behandelnden Abwasser sehr gut suspendieren. In der anschließenden Fällungs/Flockungsstufe dient die resultierende hohe Teilchenkonzentration feinsten Magnetitpartikel als effektive Kristallisations- bzw. Agglomerationshilfe, wobei die Magnetitpartikel in die entstehenden Flocken eingeschlossen werden. Aufgrund der geringen Absolutmasse der Magnetitpartikel wird hierbei die Flockendichte jedoch nur geringfügig erhöht, so dass folglich auch nur eine geringfügige Beschleunigung der Sedimentationsgeschwindigkeit auftritt. Zudem erreicht die mittlere Flockenssuszeptibilität nur Werte, wie sie für gut paramagnetische Stoffe charakteristisch sind und die entstehenden Flocken behalten weitgehend den Charakter scherempfindlicher, amorpher Fällungsprodukte. Eine einfache Abtrennung der Fällungsprodukte mittels Trommel-Magnetseparatoren ist daher nicht möglich, sondern es werden Hochgradienten-Magnetseparatoren benötigt. Der Nachteil eines erhöhten Aufwands für die Magnetseparation wird aber dadurch mehr als aufgewogen, dass aufgrund der geringen Zusatzmengen auf eine Magnetitrückgewinnung verzichtet werden kann.

6.3.2 Ergebnisse von Laborversuchen

Das folgende Unterkapitel fasst die anhand von Labor-Magnetseparatoren gewonnenen Ergebnisse zur Schwermetallentfernung mittels des Verfahrens der Hochgradienten-Magnetseparation zusammen. Neben einer Einteilung in die Abtrennung rein paramagnetischer Fällungsprodukte sowie die Abtrennung von Fällungsprodukten mit ferrimagnetischen Einschlüssen erfolgt dabei eine Unterteilung nach dem Einfluss verschiedener Betriebsparameter, wie z.B. den hydrodynamischen Bedingungen oder der angewandten Magnetfeldstärke.

6.3.2.1 Kompakte paramagnetische Partikel

Unter Einsatz geeigneter Fällungsreagenzien und -parameter fallen im Rahmen einer Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer kompakte, kristalline Fällungsprodukte an. Hierbei handelt es sich in der Regel nicht um Oxide oder Hydroxide sondern, je nach Fällmittel, um schwerlösliche Phosphate, Karbonate, Sulfate oder Sulfide. Je nach den vorliegenden Metallionen besitzen diese Verbindungen dia- oder paramagnetischen Charakter, wobei die letzteren einer magnetischen Abtrennung zugänglich sind. Als Beispiel zeigt Abbildung 6.3-1 die mit einer einfachen Labor-HGMS-Anlage erzielten Abscheidegrade für verschiedene in kristalliner Form vorliegende Schwermetallphosphate. Bei dem zur Erzeugung des äußeren Felds benutzten Elektromagneten handelte es sich um einen Frantzscheider Model L-1 [Frantz 1978] mit einer maximalen Flussdichte von 1,8 Tesla. Die Ergebnisse machen deutlich, dass im Falle kompakter, paramagnetischer Partikel mit mittleren Radien im Bereich von ca. 20-40 μm bereits für sehr schwach magnetische Substanzen wie z.B. $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ trotz hoher Filtergeschwindigkeiten Abscheidegrade von über 90% erreicht werden können. Die theoretische Berechnung sagt für Partikel dieser Größenordnung und Suszeptibilitäten sogar noch höhere Abscheideeffizienzen im Bereich von 97-99 % voraus.

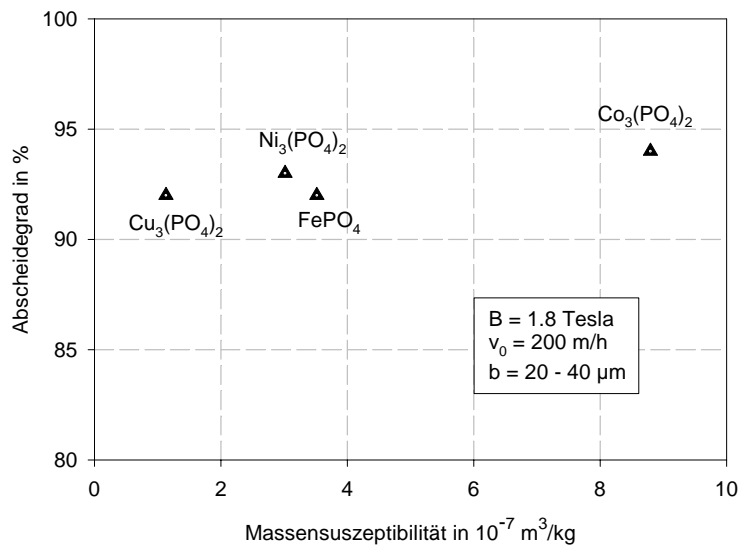


Abbildung 6.3-1: Abscheidegrade verschiedener, kristalliner Schwermetallphosphate in Abhängigkeit der Massensuszeptibilität.

Eine magnetische Abscheidung in kristalliner Form vorliegender Schwermetallsalze ist demnach bereits bei mittleren Flussdichten (< 2 Tesla) mit hohen Durchsätzen zu realisieren. Entsprechende Partikel mit ca. $60 \mu\text{m}$ Durchmesser und Dichten $> 2000 \text{ kg/m}^3$ besitzen jedoch auch hohe Sedimentationsgeschwindigkeiten, so dass die Anwendung der Magnetseparation anstelle einfacher Absetzbecken für derartige Teilchen in der Wassertechnologie nur in Ausnahmefällen sinnvoll erscheint. Wird jedoch, wie z.B. bei der Erzaufbereitung, eine selektive Abtrennung bestimmter mineralischer Verbindungen gewünscht, ist die Hochgradienten-Magnetseparation ein häufig benutztes Verfahren. Beispiele für magnetisch anreicherbare Verbindungen sind neben zahlreichen Eisenmineralien wie Goethit, Hämatit, Siderit und Pyrit auch Minerale wie Sphalerit ($\alpha\text{-ZnS}$) oder Cassiterit (SnO_2).

Ein anderes Bild ergibt sich für sehr feine Partikel mit Durchmessern von wenigen Mikrometern. Wie aus Abbildung 6.3-2 zu erkennen, liefert die theoretische Abschätzung auch für diesen Fall bei Filtergeschwindigkeiten von 100 m/h und einer Filterlänge von 23 cm für Partikel von $3 \mu\text{m}$ Durchmesser noch Abscheidegrade von ca. 90% .

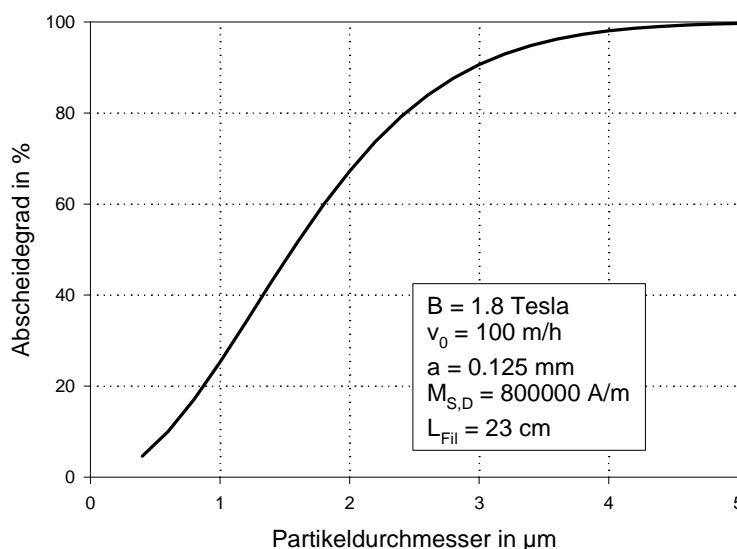


Abbildung 6.3-2: Theoretisch berechnete Abscheidegrade für Nickelphosphat-Mikropartikel.

Für noch kleinere Partikeldurchmesser sinkt der berechnete Abscheidegrad aber sehr rasch ab und erreicht für 1 μm Partikel nur noch 25 %. Aufgrund der laut Voraussetzung kompakten Partikelstruktur wurde bei diesen Rechnungen von einer von der Partikelgröße unabhängigen Partikeldichte ausgegangen. Durch die Verwendung von feineren Drähten mit höherer Sättigungsmagnetisierung ist hier sicherlich noch ein gewisses Verbesserungspotential gegeben, eine Partikelgröße von ca. 1 μm stellt aber die theoretische, untere Grenze dar, bis zu der sich für paramagnetische Teilchen mit vertretbarem Aufwand vernünftige Abscheidegrade erzielen lassen. Vor der Entscheidung für eine Magnetseparation sollte jedoch auch im Falle paramagnetischer Mikropartikel die Frage stehen, ob sich nicht die Teilchengröße und damit die Sedimentationsgeschwindigkeit durch einfache Maßnahmen wie z.B. die Zugabe von Flockungshilfsmitteln erhöhen lässt.

6.3.2.2 Amorphe, paramagnetische Verbindungen

Einfluss der magnetischen Feldstärke

Aus den allgemeinen Gleichungen aus Kapitel 2 lässt sich für die Abscheidung paramagnetischer Partikel, je nach untersuchtem Feldstärkebereich, ein quadratischer oder zumindest linearer Einfluss der magnetischen Feldstärke auf die Magnetkraft vorhersagen. Die Gültigkeit der allgemeinen Beziehungen wurde für die Abscheidung kristalliner, paramagnetischer Teilchen in der Literatur z.B. durch Maxwell [Maxwell 1981] bereits belegt. Im Vordergrund der eigenen Untersuchungen stand daher die Frage, ob sich diese Gültigkeit auch auf den Fall der Abscheidung amorpher und damit kompressibler, paramagnetischer Verbindungen erstreckt. Als Versuchssubstanz dienten durch Fällung von Eisen(III)-chlorid gebildete Eisenhydroxidflocken. Die im vorhergehenden Abschnitt verwendete Versuchsanlage auf Basis eines Frantz-Scheiders wurde jedoch durch einen Magnetseparator ersetzt, der eine heliumgekühlte, supraleitende Solenoidspule mit einem Maximalfeld von 7 Tesla als Magnetfeldquelle benutzte. Für die theoretische Berechnung ergibt sich dabei das Problem, dass die Flussdichte innerhalb einer Solenoidspule nicht konstant ist, sondern an den Spulenden nur noch ca. 50 % des Maximalwerts im Spulenzentrum beträgt. In der Rechnung wurde daher in erster Näherung eine Flussdichte von 75 % des Maximalwerts eingesetzt. Als Abscheidematrix dienten regellos gepackte Stahlbänder mit rechteckigem Querschnitt, die nur 3 % des Filterraums ausfüllten. Aufgrund der regellosen Anordnung dieser Abscheidematrix wurde für den Zusammenhang zwischen dem Einfangradius des einzelnen Stahlbands und dem makroskopischen Filterkoeffizienten ein Formfaktor $f_M = 0,25$ in Gl. 2.6-12 eingesetzt (siehe Abschnitt 2.6.2). Als charakteristischer Radius der Stahlbänder diente der über den Umfang definierte Äquivalenzradius. Während der Abscheideversuche wurde die ständig gerührte Suspension mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 36 m/h im Aufstrom durch den Magnetseparator mit einer Filterlänge von 15 cm gepumpt.

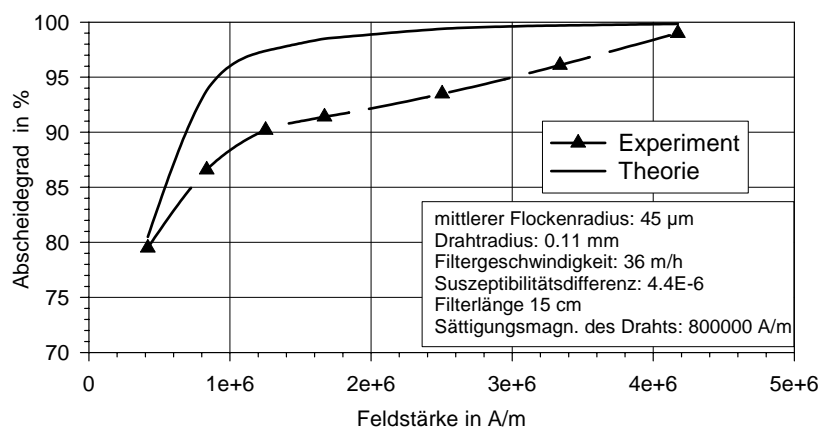


Abbildung 6.3-3: Abhängigkeit des Abscheidegrads von der Feldstärke.

Abbildung 6.3-3 zeigt den gemessenen und berechneten Abscheidegrad von Eisenhydroxidflocken mit einem mittleren Feret-Durchmesser von $d_F \approx 90 \mu\text{m}$ aufgetragen über der angelegten Feldstärke. Bei Betrachtung der Kurvenverläufe sind dabei zwei Bereiche der Feldstärkeabhängigkeit klar zu unterscheiden. Bis ungefähr 1.2 Tesla zeigt der Abscheidegrad mit zunehmender Feldstärke eine starke Verbesserung. Darüber wird der Anstieg der Kurve flacher, es zeigt sich aber, dass bis über 5 Tesla eine kontinuierliche Verbesserung des Abscheidegrads mit zunehmender Feldstärke auftritt. Die Erklärung für den beobachteten Kurvenverlauf liefert folgende Überlegung: Im Bereich niedriger Feldstärken nimmt sowohl die Draht- als auch die Partikelmagnetisierung linear mit der Magnetfeldstärke zu (siehe Kapitel 2.1). Insgesamt ergibt sich also eine quadratische Abhängigkeit der Magnetkraft von der Feldstärke und folglich eine rasche Verbesserung des Abscheidegrads mit zunehmendem Feld. Für hohe Feldstärken geht die ferromagnetische Abscheidematrix dagegen in den Zustand der magnetischen Sättigung über, d.h. ihre Magnetisierung wird konstant. Lediglich die Magnetisierung des paramagnetischen Partikels erfährt eine weitere Steigerung, so dass insgesamt eine lineare Abhängigkeit der Magnetkraft von der Feldstärke resultiert.

Der quantitative Vergleich der Kurven zeigt, dass die Annäherung des Abscheidegrads an 100 % mit steigender Feldstärke experimentell langsamer verläuft als theoretisch vorhergesagt. Grund hierfür ist vermutlich der nur schwer abtrennbare Anteil feiner Flocken im Größenbereich $< 20 \mu\text{m}$, der durch die Annahme eines mittleren Flockendurchmessers nur unzureichend charakterisiert wird. Der für die Berechnung benutzte, mittlere Flockendurchmesser wurde dabei nach Messung der Partikelgrößenverteilung aus der Volumendichteverteilung $q_3(x_F)$ bestimmt. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 diskutiert, verliert die der Rechnung mit einer mittleren Flockengröße zugrundeliegende Annahme, dass sich die Effekte von abnehmendem Partikelradius und zunehmender Feststoffdichte weitgehend aufheben, für sehr kleine Flocken zunehmend ihre Gültigkeit. Im Falle einer Suspension mit breiter Partikelgrößenverteilung existiert daher ein gewisser Anteil Flocken, der sich erheblich schwerer abtrennen lässt als der Rest. Bei entsprechend hohen Flussdichten ist aber auch diese Flockenfraktion einer magnetischen Abscheidung zugänglich. Neben der in diesem Bereich linearen Zunahme der Magnetkraft mit der Flussdichte B könnten dabei auch in zunehmendem Maße magnetisch induzierte Agglomerationseffekte eine Rolle spielen.

Bei der Beurteilung der Auswirkungen einer Feldstärkesteigerung ist zu beachten, dass in der Wassertechnologie oftmals nicht direkt der Abscheidegrad sondern vielmehr die Konzentration an nichtabgeschiedenen Partikeln entscheidend ist. Die im Beispiel durch eine Steigerung der mittleren Flussdichte von 1,1 Tesla auf 5,2 Tesla erreichte Verbesserung des Abscheidegrads von 87 % auf 99 % mag für Anwendungen aus der Erzaufbereitung nur eine geringfügige Verbesserung darstellen, die den erheblichen Mehraufwand eines supraleitenden Systems nicht rechtfertigt. Bei Betrachtung der entsprechenden Filterablaufkonzentrationen an Eisen zeigt sich aber, dass diese von $600 \mu\text{g/l}$ auf unter $50 \mu\text{g/l}$ reduziert wurde. Die Ablaufkonzentration wurde also durch die Felderhöhung um über 90 % gesenkt. Als Fazit bleibt festzuhalten, dass im Falle kompressibler, paramagnetischer Partikel eine Steigerung der Feldstärke auch über den Wert der Sättigungsmagnetisierung der Abscheidematrix hinaus zu einer Verbesserung der Abscheideeffizienz führt.

Zeitlicher Verlauf der Abscheidung

Das Verhalten eines Magnetseparators lässt sich aus dem Verlauf der Durchbruchskurve besser als allein über die anfängliche Abscheideeffizienz beurteilen. Die Durchbruchskurve beschreibt dabei den zeitlichen Verlauf der Partikelkonzentration im Separatorablauf. Anhand von Abbildung 6.3-4 ist zu erkennen, dass die beschriebene Theorie nicht nur in der Lage ist die Anfangseffizienz der Hochgradienten-Magnetseparation abzuschätzen, sondern auch eine gute Beschreibung des Verlaufs

der Durchbruchkurve erlaubt. Aufgrund des Fehlens geeigneter theoretischer Modelle ist hierzu aber eine Anpassung der theoretischen Sättigungsbeladung des Separators notwendig.

Die Abbildung zeigt die experimentell bestimmte sowie die theoretisch berechnete Ablaufkonzentration für einen Versuch zur Abtrennung von Eisenhydroxidflocken bei einer mittleren Flussdichte von 5,2 Tesla. Die Versuchsbedingungen entsprachen dabei denen aus Abbildung 6.3-3. Zur Online-Messung der Ablaufkonzentration wurde eine Trübungsmessung herangezogen und für den untersuchten niedrigen Flockenkonzentrationsbereich in erster Abschätzung ein linearer Zusammenhang zwischen Eisengehalt und Trübung angenommen. Die Zulässigkeit dieser Annahme wurde durch drei Kontrollmessungen, d.h. Probennahme mit anschließender Analyse des Eisengehalts überprüft. Die aufgetragenen Trübungs- und Konzentrationsdaten sind auf die nach vollständigem Flockendurchbruch vorliegenden Werte normiert.

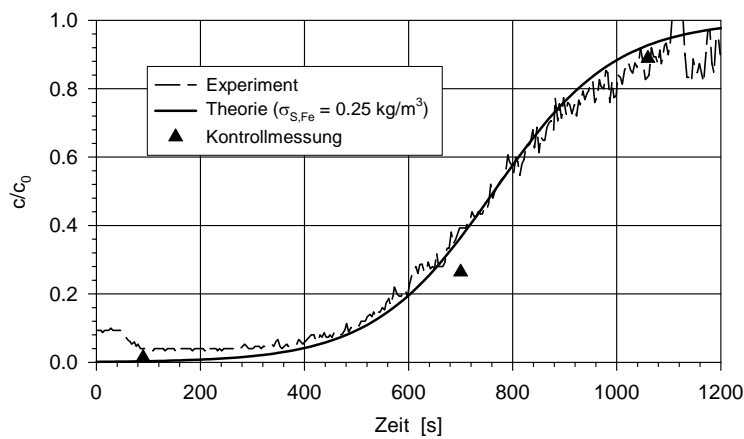


Abbildung 6.3-4: Zeitlicher Verlauf der normierten Ablaufkonzentration für die Magnetseparation von Eisenhydroxid.

Ein Vergleich der Kurvenläufe lässt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erkennen. Die zur Berechnung der theoretischen Durchbruchkurve benutzte Sättigungsbeladung der Filtermatrix wurde durch eine Anpassung für den Punkt $c/c_0 = 0,5$ ermittelt. Der erhaltene Wert liegt mit $\sigma_S = 0,25 \text{ kg/m}^3$ unterhalb des nach Abschnitt 3.2.2 abgeschätzten Werts, was vermutlich auf die, selbst für Magnetseparatoren, sehr geringe Raumerfüllung der Stahlbandmatrix und die damit verbundene geringe Anlagerungsfläche zurückzuführen ist. Durch die Anpassung der maximalen Beladung ist aber bezüglich der Steilheit des Flockendurchbruchs keinerlei Festlegung verbunden, so dass die weitgehende Übereinstimmung der Kurven als echter Beleg dafür gelten kann, dass der Einfluss einer zunehmenden Matrixbeladung auf die Abscheideeffizienz durch die Theorie richtig vorhergesagt wird.

Wird eine mindestens 80 %-ige Abscheidung der Eisenhydroxidflocken gefordert, so zeigt sich dass dies nur für einen Zeitraum von ungefähr 10 min erreicht werden kann. Bei einer Eisendosierung von 5 mg/l im Zulauf kann der Filter folglich nur ca. 40 Bettvolumina behandeln, bevor er regeneriert werden muss. Ausgehend von einem Spülwasserbedarf von ca. fünf Bettvolumina ergibt sich bereits bei dieser niedrigen Zulaufkonzentration ein vergleichsweise hoher Spülwasseranteil von 12,5 %. Bei der Verwendung supraleitender Magnetsysteme ergibt sich für den zyklischen Betrieb das zusätzliche Problem der Dauer des Spülvorgangs. Während die eigentliche Spülung innerhalb weniger Sekunden erfolgt, benötigt selbst ein modernes supraleitendes Magnetsystem jeweils ca. 1 min um zwischen einer Flussdichte von 5 Tesla und 0 Tesla bzw. umgekehrt zu wechseln. Insgesamt resultieren daraus Spülzeiten im Bereich von 2 min, d.h. einem Fünftel der Dauer des Betriebszykluses. Neben dem Spülwasseranfall ergibt sich damit auch unter dem Gesichtspunkt des Verhältnisses zwischen Betriebs- und Spülzyklus eine Zulaufkonzentration von 5 mg/l als oberer zulässiger Grenzwert. Durch

den Übergang zu quasi-kontinuierlichen Verfahrensweisen lässt sich das Problem der Spülzeiten jedoch weitgehend entschärfen (siehe Kapitel 5).

Zusammenfassend zeigt sich, dass die magnetische Abtrennung rein paramagnetischer, amorpher Fällungsprodukte sich nur mit Filtergeschwindigkeiten bis ca. 50 m/h und für geringe Zulaufkonzentrationen durchführen lässt. Zusätzlich ist der technische Aufwand zur Erzielung der dabei benötigten hohen Flussdichten erheblich, so dass dieser Ansatz aus praktischer Sicht zumindest beim derzeitigen Stand der technischen Entwicklung nicht aussichtsreich erscheint. Der Anwendungsbereich einer direkten Abscheidung amorpher Fällungsprodukte wird zusätzlich durch die Einschränkung auf paramagnetische Verbindungen, wie z.B. Eisen-, Nickel- und Chromhydroxid, eingengt. Zu einer vergleichbaren Schlussfolgerung kommen auch Harding und Baxter [Harding 1981], die die Entfernung gelöster und partikulärer Schwermetalle aus Modellabwässern der Atomindustrie untersuchten. Die Modellabwässer enthielten neben gelösten und partikulären Eisenverbindungen auch Spuren von gelöstem Kupfer, Nickel und Kobalt. Nach einer pH-Einstellung des Abwassers auf Werte von $\text{pH} = 8,5$ bildeten sich Eisen(III)-hydroxidflocken, die andere Schwermetallionen oder feine Eisenoxidpartikel einschlossen. Aufgrund der sehr geringen magnetischen Suszeptibilität des voluminösen Eisenhydroxids musste zum Erreichen einer Abscheideeffizienz von 95 % in der anschließenden Hochgradienten-Magnetseparation, trotz angewandter Flussdichten von 1,5 Tesla, die Filtergeschwindigkeit auf ca. 27 m/h reduziert werden.

6.3.2.3 Magnetithaltige, amorphe Fällungsprodukte

Ein Vergleich der Suszeptibilitäten rein paramagnetischer sowie magnetithaltiger amorpher Fällungsprodukte macht klar, dass bereits geringe Gewichtsanteile Magnetit zu einer erheblichen Verbesserung der Flockenssuszeptibilität und damit des Abscheideverhaltens führen. Die Effizienz des Einsatzes von nasschemisch produziertem, synthetischem Magnetit zu diesem Zweck wurde am Institut für Technische Chemie des Forschungszentrum Karlsruhe zunächst im Labormaßstab überprüft, wobei die Versuche unter Einsatz einfacher, zylindrischer Hochgradienten-Magnetseparatoren erfolgten [Strotbeck 1994; Ebenhög 1994; Wünstel 1996]. Als Magnetfeldquellen dienten sowohl Elektromagneten als auch supraleitende Magnetsysteme. Abbildung 6.3-5 zeigt exemplarisch das Beispiel der Entfernung von Zink aus einem Abwasser mit ursprünglich 32 mg/l Zn^{2+} unter Einsatz von 4,9 mg/l Fe in Form einer synthetischen Magnetitsuspension. Die während der Fällung vorliegende Magnetitkonzentration beträgt damit nur ein Zehntel bis ein Hunderstel im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Ansätzen zum Magnetit Seeding in Verbindung mit einer Hochgradienten-Magnetseparation. Beispiele hierfür finden sich u.a. bei [deLatour 1973; Anand 1985; Terashima 1986]. Wie zu erkennen, erlaubt jedoch auch der hier beschriebene Einschluss geringer Mengen synthetischen Magnetits eine nahezu vollständige magnetische Separation amorpher Fällungsprodukte.

Dass es sich bei dem Mechanismus der Flockenabtrennung um Magnetseparation und nicht, wie eventuell zu vermuten, um eine überwiegend mechanische Filterwirkung handelt, verdeutlicht der Konzentrationsverlauf nach Abschalten des Magnetfelds (siehe Abbildung 6.3-6).

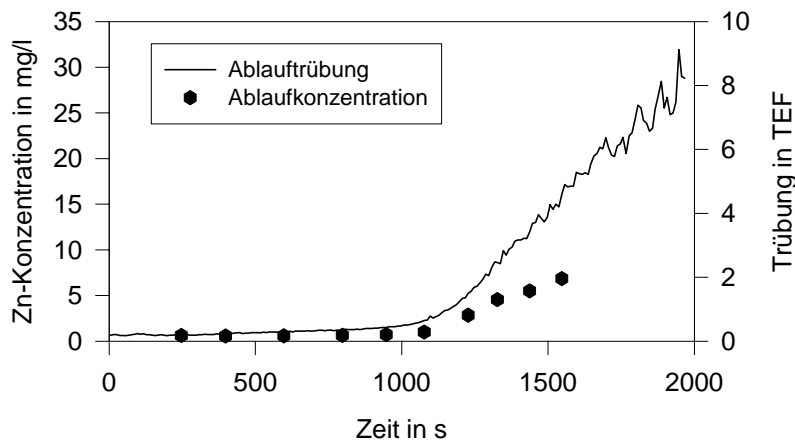


Abbildung 6.3-5: Zinkelimination durch Zugabe von synthetischem Magnetit und anschließender Hochgradienten-Magnetseparation.

$B_0 = 5,2$ Tesla
 $v_0 = 66$ m/h

Bei diesem Versuch wurde zum Zeitpunkt $t = 600$ s der als Magnetfeldquelle benutzte Elektromagnet abgeschaltet. Als Folge kommt es nahezu augenblicklich zu einem starken Anstieg der Ablauftrübung, wobei die Reaktionszeit von ca. 10 s durch die Fließstrecke zwischen dem Magnetseparator und der Trübungsmesszelle bedingt ist.

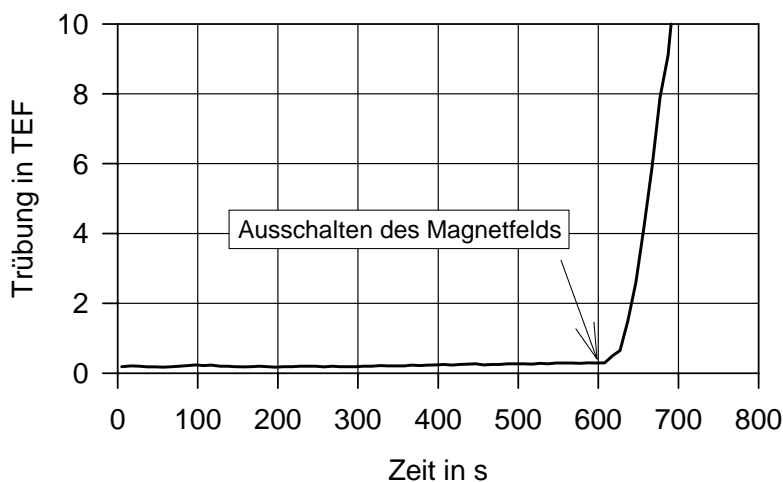


Abbildung 6.3-6: Effekt des Ausschaltens des Magnetfelds während der Separation magnetithaltiger Zinkhydroxid-Flocken.

$B = 1,8$ Tesla
 $v_0 = 50$ m/h;

Wie die Beispiele mit Zinkhydroxid veranschaulichen, ermöglicht der Einsatz magnetithaltiger Zusätze zum einen, das Verfahren der Hochgradienten-Magnetseparation auch auf die Abtrennung diamagnetischer Schwermetallhydroxide auszudehnen. Zum anderen, bewirken bereits anteilmäßig geringe Magnetitzusätze auch für paramagnetische Verbindungen eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften in einem Ausmaß, das eine nahezu vollständige magnetische Abtrennung bei Strömungsgeschwindigkeiten erlaubt, die erheblich über den in Abschnitt 6.3.2.2 angeführten Geschwindigkeiten von 36 bis 50 m/h liegen. Tabelle 6.3-1 liefert eine Übersicht über die im Rahmen von Diplomarbeiten mittels einfacher Durchbruchkurven für verschiedene magnetithaltige Schwermetallhydroxide ermittelten Abscheideeffizienzen und Sättigungsbeladungen. Im Falle der Arbeiten von Ebenhög bzw. Strotbeck kam dabei ein supraleitendes Magnetsystem mit entsprechend hohen Flussdichten bei sehr geringer Magnetitdosierung zum Einsatz. Für die Arbeit von Wüstel wurde das supraleitende Magnetsystem durch einen auf einem Elektromagneten basierenden Magnetseparator ersetzt, wobei zum Ausgleich der geringeren Feldstärken eine Steigerung der Magnetitdosierung erfolgte.

Tabelle 6.3-1: Erzielte Abscheidegrade und Sättigungsbelastungen bei der Hochgradienten-Magnetseparation magnetithaltiger Schwermetallhydroxide

Element	v_0 m/h	\bar{B} Tesla	Anteil Fe_3O_4 in %	$M_{\text{gS,Festst.}}$ $\text{A m}^2 \text{ kg}^{-1}$	P_{exp} in %	P_{th} in %	$\sigma_{\text{S,exp}}$ kg/m^3	$\sigma_{\text{S,th}}$ kg/m^3	pH	Lit.
Ni	67	5,2	2,3	1,5	> 99 (Fe) 98 (Ni)	> 99	5,5	5	10	[Ebenhög 1994]
Ni	67	5,2	7,7	5	> 99 (Fe) 94 (Ni)	> 99	3,7	5	11	[Ebenhög 1994]
Zn	67	5,2	2,3	1,5	> 99 (Fe) 98 (Zn)	> 99,9	5,2	5	9,3	[Strotbeck 1994]
Zn	67	5,2	3,2	2,1	> 99 (Fe) 98 (Zn)	> 99,9	6,4	5	9,3	[Strotbeck 1994]
Cr	67	5,2	5	3,2	> 99(Fe) 99 (Cr)	> 99	0,74	2	7,5	[Strotbeck 1994]
Cr	67	5,2	20	13	> 99 (Fe) 99 (Cr)	> 99,9	1	2	9,6	[Strotbeck 1994]
Cu	67	0,7	67	42	k.A. (Fe)* > 99 (Cu)	> 99,9	3,3	5	9,5	[Wünstel 1996]
Cu	67	0,6	50	33	k.A. (Fe)* 99 (Cu)	> 99,9	-	5	9,5	[Wünstel 1996]

* keine Angabe

Die Tabelle macht deutlich, dass sich bereits im Falle geringer Massen-Prozentsätze an Magnetit die Abtrennung diamagnetischer und paramagnetischer Schwermetallhydroxide praktisch nicht mehr unterscheidet. Zu den Ergebnissen von Ebenhög und Strotbeck ist anzumerken, dass das in diesen Versuchen insgesamt eingesetzte Eisen- zu Schwermetallverhältnis in der Regel deutlich höher lag, als die angegebenen Magnetitanteile nahe legen. Die Ursache hierfür liegt darin, dass in diesen ersten Diplomarbeiten die in Kapitel 4 beschriebene Magnetitsynthese nur unzureichend gelang, so dass sich nur ca. 5-20 % des ursprünglich eingesetzten Eisen(II)-Sulfats zu Magnetit umsetzten. Die restlichen Eisenionen lagen spätestens nach der Zudosierung der Magnetitsuspension in den Fällungsbehälter als Eisen(III)-hydroxid vor. Es ist zu vermuten, dass die Eisen(III)-hydroxide aufgrund ihrer guten Adsorptionseigenschaften zu einem gewissen Teil die Schwermetallentfernung unterstützten. Zum anderen verursacht ihr Vorliegen jedoch eine deutliche Erhöhung des anfallenden Flockenvolumens und damit eine Herabsetzung der mittleren Flockensuzzeptibilität. Insgesamt ist ein hoher Eisen(III)-Anteil der Magnetitsuspension daher eher negativ zu beurteilen, so dass er in späteren Versuchsreihen durch eine Optimierung und Kontrolle der Magnetitherstellung vermieden wurde.

Bei einem Vergleich der in Tabelle 6.3-1 für magnetithaltige Chromhydroxide angeführten Abscheideeffizienzen zeigt sich, dass im Falle hoher Flusssichten Magnetitgehalte über ca. 5 % keine signifikante Verbesserung der Abscheidung erbringen. Die im Ablauf des Magnetseparators bestimmten Schwermetall-Restgehalte im Bereich von 1-2 % sind vielmehr von den Parametern der chemischen Fällung wie z.B. dem Fällungs-pH-Wert oder dem Einsatz von Flockungshilfsmitteln abhängig. Die angeführten Ergebnisse wurden unter Einsatz von synthetisch hergestellten Modelllösungen durchgeführt. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale Wässer wurde u.a. an Abwässern der Galvanik- und Lederindustrie demonstriert. Der Verlauf der Durchbruchkurve eines typischen Separationsversuchs ist in Abbildung 6.3-7 dargestellt.

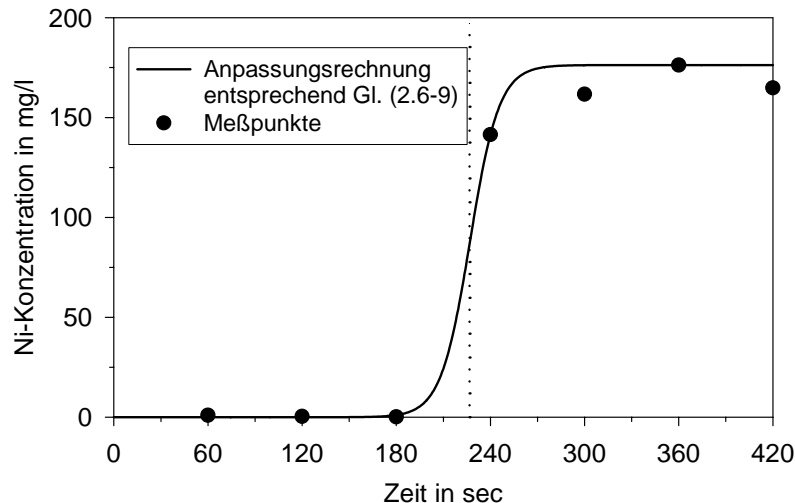


Abbildung 6.3-7: Durchbruchkurve eines Versuchs zur Magnetfiltration magnetithaltiger Nickelhydroxidflocken.

$$B_0 = 5,2 \text{ Tesla}$$

$$c_0(\text{Ni}) = 200 \text{ mg/l}$$

$$v_0 = 67 \text{ m/h}$$

$$\text{Nickel/Eisen-Verhältnis} = 4:1$$

Als Versuchslösung dienten Proben aus einem Spülbad einer Vernickelungsanlage. Die Nickelausgangskonzentration der Lösung betrug ca. 200 mg/l, das Nickel/Eisen-Verhältnis belief sich auf 4:1 und der Fällungs-pH-Wert wurde auf 11 eingestellt. Aus den gemessenen Nickel- und Eisenkonzentrationen der im Abstand von einer Minute gezogenen Proben lässt sich ein scharfer Durchbruch der magnetithaltigen Schwermetallhydroxid-Flocken erkennen. Während für ca. 180 s die gemessene Nickelkonzentration im Ablauf $< 0,5$ mg/l und die Eisenkonzentration sogar $< 0,1$ mg/l lag, ergeben sich für den Zeitpunkt $t = 240$ s schon Werte von 140 mg/l bzw. 37 mg/l.

Der Konzentrations- bzw. Trübungsverlauf macht zwei Charakteristika der magnetischen Abtrennung magnetithaltiger Schwermetallhydroxidflocken deutlich: Erstens lassen sich innerhalb eines gewissen Zeitraums selbst für hohe Filtergeschwindigkeiten sehr gute Abscheidegrade von über 99 % erzielen und zweitens erschöpft sich die Filterkapazität ebenso wie im Falle der Abscheidung rein amorpher Fällungsprodukte je nach Zulaufkonzentration sehr rasch.

6.3.3 Verfahrenstechnische Aspekte der Schwermetallentfernung unter Zusatz synthetischer Magnetitsuspensionen

Die Ergebnisse von im Labormaßstab unter Zusatz synthetischer Magnetitsuspensionen durchgeführten Vorversuchen wurden im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Bei den Versuchen handelte es sich um die Ermittlung der Durchbruchkurven einfacher, zylindrischer Hochgradienten-Magnetseparatoren, die sich im Magnetfeld eines Elektromagnetens bzw. eines supraleitenden Magnetsystems befanden. Für die Frage der erzielbaren Abscheideleistung eines Hochgradienten-Magnetseparators in realen Anwendungen ist jedoch zusätzlich die Effizienz des Spülvorgangs der Abscheidematrix von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der während des Abscheidvorgangs vorherrschenden, hohen Feldstärken werden die Weiss'schen-Bezirke innerhalb der Magnetitpartikel ausgerichtet, was dazu führt, dass die Partikel auch nach Aberregen des Magnetfelds eine gewisse Remanenzmagnetisierung besitzen. Diese Remanenzmagnetisierung sowie das Auftreten schwer zugänglicher Stellen innerhalb der starren Abscheidematrix sind dafür verantwortlich, dass die durch einen Spülvorgang erreichte Filterabreinigung nie vollständig ist.

Entscheidend ist hierbei, ob sich die verbleibenden Restbelastungen im Verlauf der Abscheidezyklen akkumulieren und damit zu immer schlechteren Abscheideergebnissen führen, oder ob sich innerhalb weniger Zyklen ein stationärer Zustand mit einer konstanten und nur geringen Restbelastung einstellt.

Diese Frage wurde mittels von Versuchen an einer automatisierten Versuchsanlage beantwortet, die den Ansatz einer stark reduzierten Magnetitdosierung im zyklischen Betrieb erprobte. Abbildung 6.3-8 zeigt ein vereinfachtes Schema dieser Anlage. Die zu behandelnde Suspension befand sich in einem Kunststoffbehälter mit 50 l Fassungsvermögen, der auch als Fällungs- und Flockungsreaktor diente. Zur Förderung der Suspension wurde eine regelbare Schneckenpumpe mit einer Förderleistung zwischen 500 und 2000 ml/min benutzt. Während des Betriebszykluses erfolgte die Durchströmung des Magnetfilters entlang der mit „B“ gekennzeichneten Fließstrecke, wobei die Filtratqualität durch eine kontinuierliche Trübungsmessung im Ablauf kontrolliert wurde. Bei Erreichen des maximal zulässigen Trübungswerts im Ablauf wurde die Förderpumpe gestoppt und der Magnet aberregt. Anschließend begann die Regeneration durch Umschalten der Dreiwegeventile 1- 4 und Starten der Pumpe, wobei mehrmals kurzzeitig dem Spülwasser Druckluft zugemischt wurde. Nach Durchsatz weniger Bettvolumina entlang der Fließstrecke „A“ wurde das Magnetfeld wieder auferregt, wobei für ca. ein weiteres Bettvolumen die Pumpe in Betrieb blieb. Als letzter Teilschritt des Betriebszyklus erfolgte ein erneutes Ausschalten der Pumpe bis nach dem Erreichen des maximalen Magnetfelds ein neuer Filtrationszyklus beginnen konnte. Als Magnetfeldquelle diente ein normalleitender Elektromagnet mit einem kurzzeitig erreichbaren Maximalfeld von 1 Tesla und einer maximalen Flussdichte von ca. 0,5 Tesla im Dauerbetrieb. Die Leistungsaufnahme des Magneten betrug je nach Flussdichte zwischen 1-10 kW.

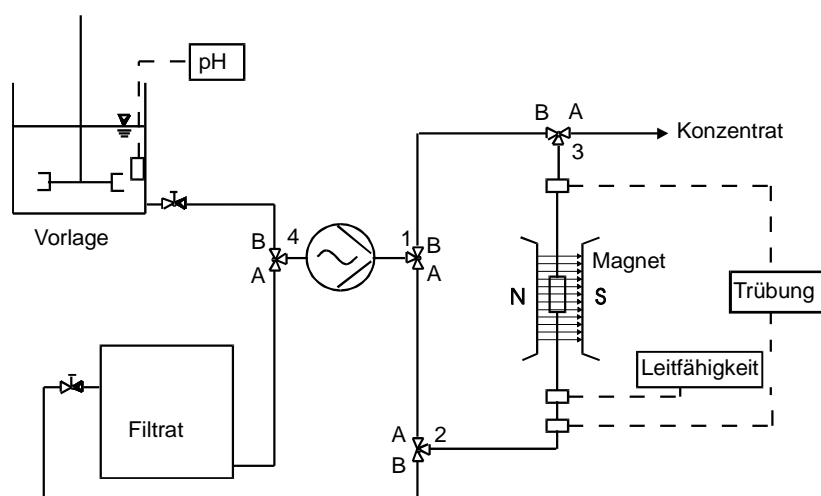


Abbildung 6.3-8: Zyklisch betriebene Versuchsanlage zur Schwermetallelimination

[Franzreb 1994a-d; 1995b; 1996a; Wüstel 1996]

Das Ergebnis eines Versuchs der sich über 24 Abscheide- und Spülzyklen erstreckte ist in Abbildung 6.3-9 aufgetragen. Die Versuchssuspension enthielt magnetithaltiges Kupferhydroxid ($c(\text{Cu}) = 50 \text{ mg/l}$) mit einem Kupfer/Eisen-Massenverhältnis von 1. Die relativ hohe Magnetitdosierung wurde gewählt, um im Falle einer stetigen Akkumulation von Magnetit in der Abscheidematrix rasch zu aussagekräftigen Ergebnissen zu gelangen.

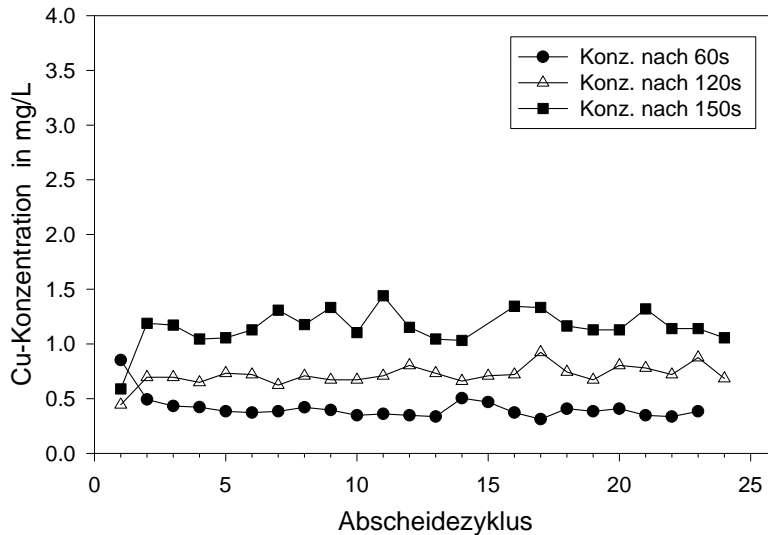


Abbildung 6.3-9: Ergebnisse des zyklischen Betriebs eines HGMS zur Abtrennung magnetithaltiger Kupferhydroxide.

Die Messpunkte geben die Kupferkonz. im Ablauf jeweils nach 60, 120 und 150 s jedes Abscheidezykluses wieder.
 $Cu:Fe = 1$
 $c_0(Cu) = 50 \text{ mg/l}$
 $B = 0,61 \text{ Tesla}$
 $v_0 = 67 \text{ m/h}$

Wie zu erkennen, stellt sich bereits ab dem zweiten Abscheidezyklus, d.h. nach einmaligem Spülen, ein weitgehend stationäres Separatorverhalten ein. Der Ausdruck „stationär“ bezieht sich hierbei natürlich nicht auf die Ablaufkonzentrationen innerhalb eines Abscheidezykluses, sondern auf die Veränderung der Ablaufkonzentrationen in zu bestimmten Zeitpunkten genommen Proben über mehrere Zyklen. Für den Spülvorgang wurden ca. 5 Bettvolumina an Filtrat verbraucht, das Gesamtverhältnis an produziertem Filtrat- zu Konzentratvolumen betrug damit 4:1. Die mittlere Ablaufkonzentration an Kupfer während des Dauerbetriebs lag bei ca. 0,7 mg/l. Dies bedeutet, dass das betrachtete Verfahren trotz eines hohen Spülwasseranteils von 20 % eine Unterschreitung des gesetzlichen Grenzwertes von 0,5 mg/l nicht erreicht. Die Gründe hierfür sind eine nach wie vor verbleibende Restbeladung der Abscheidematrix nach Abschluss des Spülvorgangs sowie der rasche Durchbruch der Kupferhydroxidflocken während der Abscheidezyklen.

Eine Alternative zum Einsatz zyklisch arbeitender Hochgradienten-Magnetseparatoren stellen die am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten, kontinuierlich arbeitenden Karussell-Magnetseparatoren dar. Aufbau und Funktionsweise der Karussell-Magnetseparatoren wurden dabei in Kapitel 5.4 ausführlich behandelt. Wie das Beispiel mit magnetithaltigen Kupferhydroxiden aus Abbildung 6.3-10 zeigt, ergeben sich aber auch in diesem Fall Filtratkonzentration, die über dem gesetzlichen Einleitungsgrenzwert liegen. Zudem ist das Filtrat- zu Konzentratvolumenverhältnis mit ca. 5:1 trotz erniedrigter Zulaufkonzentration nur unwesentlich besser als im Falle des zyklischen Betriebs.

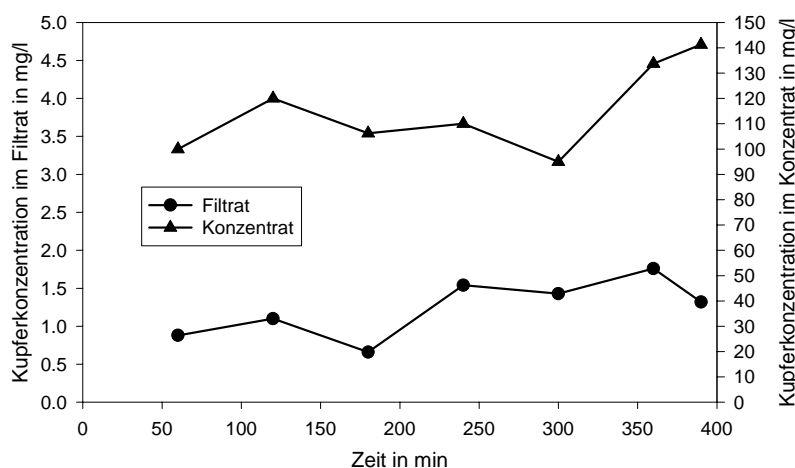


Abbildung 6.3-10: Kontinuierliche Abtrennung magnetithaltiger Kupferhydroxide mittels eines Karussell-Magnetseparators

$c_0(Cu) = 25 \text{ mg/l}$
 $c_0(Fe_3O_4) = 28 \text{ mg/l}$
 $B = 0,4 \text{ Tesla}$
 $v_0 = 38 \text{ m/h}$

Als Fazit der Versuche zum zyklischen bzw. kontinuierlichen Betrieb von Hochgradienten-Magnetseparatoren zur Schwermetallelimination ist festzuhalten, dass die in Kapitel 3 aus einfachen Durchbruchkurven abgeschätzten Sättigungsbeladungen im praktischen Betrieb nicht erreicht werden konnten. Zumindest für die untersuchten kurzen Filterlängen von ca. 15 cm bzw. nur 4 cm musste der Arbeitszyklus aufgrund der ansteigenden Ablaufwerte bereits zu einem Zeitpunkt gestoppt werden, zu dem die erreichte, mittlere Matrixbeladung noch deutlich unterhalb der in Vorversuchen ermittelten Sättigungsbeladung lag. Das hieraus resultierende Problem hoher anfallender Spülvolumina ist eventuell durch die mehrfache Verwendung des Spülwassers bzw. durch eine Nacheindickung in einem Absetzbecken zu lösen. Die ausgespülten Hydroxidflocken agglomerieren und sedimentieren aufgrund ihres Magnetitgehalts rasch, so dass eine teilweise Rückführung des Konzentratüberstands als Spülwasser mit geringem Aufwand zu realisieren ist. Das Problem einer Überschreitung der Ablaufgrenzwerte lässt sich hierdurch jedoch nicht beeinflussen. Wird die Einhaltung eines Ablaufgrenzwerts unter 0,5 mg/l gefordert, erscheint die Anwendung des Verfahrens daher nur für Anwendungsfälle sinnvoll, in denen die Schwermetallkonzentration im Zulauf unterhalb von ca. 5 mg/l liegt. In diesem Zusammenhang ist interessant, dass sich auch das konkurrierende Seeding-Verfahren, das auf dem Einsatz hoher Dosiermengen natürlichen Magnetits beruht, bisher nur für einen Anwendungsfall durchsetzen konnte, in dem die Schwermetallkonzentration im Zulauf bei ca. 1 mg/l lag. Die Einschränkung auf niedrig konzentrierte Abwässer scheint daher allgemein für den Ansatz der Schwermetallentfernung durch Magnetic Seeding und Hochgradienten-Magnetseparation zu gelten.

6.4 Verfahrensentwicklung zur Schwermetallentfernung mittels Magnetischer Barrieren am Forschungszentrum Karlsruhe

In Anbetracht der im vorhergehenden Kapitel besprochen Schwierigkeiten im Zusammenhang mit dem Spülvorgang eines Hochgradienten-Magnetseparators war es interessant zu untersuchen, in wieweit die Entwicklung einer kontinuierlich arbeitenden Magnetischen Barriere eine Alternative für die Abtrennung magnetithaltiger Schwermetallhydroxide darstellt. Die Funktionsweise und der technische Aufbau der Magnetischen Barriere wurden in Kapitel 5.5 erläutert, so dass an dieser Stelle nur die Ergebnisse zur Schwermetallelimination angeführt werden. Das untersuchte Modellwasser enthielt 100 mg/l Kupferionen, d.h. eine Konzentration die deutlich über den für HGMS praktikablen Schwermetallkonzentrationen lag. Der bei der eingestellten Flussdichte von 5 Tesla maximal auftretende Flussdichtegradient innerhalb der Magnetischen Barriere beträgt 46 Tesla/m.

Im Falle der Magnetischen Barriere lässt sich das Volumenverhältnis Filtrat:Konzentrat über die Einstellung der Förderleistungen der entsprechenden Pumpen steuern. Hierbei ergibt sich für ein Verhältnis von 20:1 ein Konzentratvolumenanteil von 5 %, was einem Spülwasseranteil von 5 % im Falle der Hochgradienten-Magnetseparation entspricht. Wie aus Abbildung 6.4-1 zu erkennen, resultiert bei Einsatz einer Magnetischer Barriere auch bei diesen vergleichsweise hohen Schwermetallkonzentrationen ein Abscheidegrad von 95 % bei einem Konzentratvolumenanteil von 5 %. Selbst bei einer Reduzierung des Konzentratvolumenanteils auf nur 2%, entsprechend einem Volumenstromverhältnis Filtrat zu Konzentrat von 50:1, werden noch Abscheidegrade größer 90 % erreicht. Die Kupfergehalte im Konzentrat erreichen dabei Werte von ca. 5 g/l.

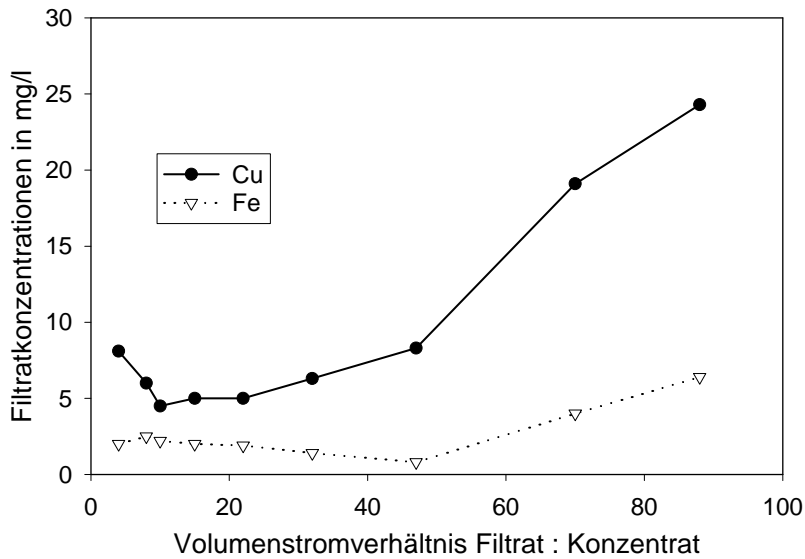


Abbildung 6.4-1: Kupferelimination mittels Magnetic Seeding und Magnetischer Barrieren in Abhängigkeit vom Volumenstromverhältnis Filtrat : Konzentrat.

$c_0(\text{Cu}) = 100 \text{ mg/l}$
 $c_0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 125 \text{ mg/l}$
 $\text{Cu}:\text{Fe} = 1:1$
 $B = 5 \text{ Tesla}$
 $v_0 = 6 \text{ m/h}$

Die über das Cu/Fe-Verhältnis im Zulauf charakterisierte Magnetitdosierung entsprach bei den Versuchen der Magnetitdosierung im Falle der HGMS. In Anbetracht der Tatsache, dass sich Magnetische Barrieren aber insbesondere zur Elimination höherer Schwermetallkonzentrationen eignen, war es interessant zu untersuchen, ob sich das Cu/Fe-Verhältnis noch steigern lässt ohne die Abscheideeffizienz stark zu beeinträchtigen. In den entsprechenden Versuchen (siehe Abbildung 6.4-2) konnten bis zu einem Cu/Fe-Verhältnis von 2,5, entsprechend einer Magnetitdosierung von nur 55 mg/l, Abscheidegrade über 90 % erreicht werden. Bei einem Vergleich der Kurvenverläufe für Cu und Fe fällt dabei auf, dass in allen Fällen das Cu/Fe-Verhältnis im Filtrat deutlich über dem im Zulauf liegt (siehe auch Abbildung 6.4-4). Die Erklärung hierfür ist eine bevorzugte Abscheidung von Kupferhydroxidflocken mit überdurchschnittlich hohem Magnetitgehalt.

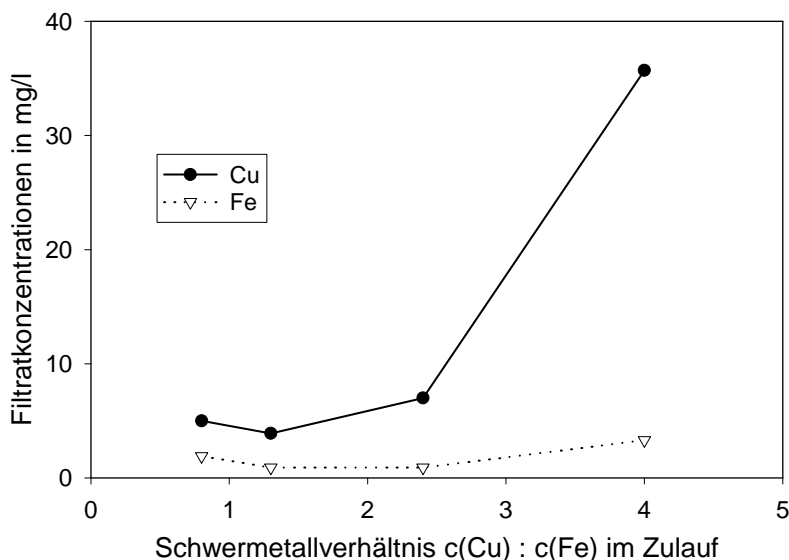


Abbildung 6.4-2: Kupferelimination mittels Magnetic Seeding und Magnetischer Barrieren in Abhängigkeit von der Magnetitdosierung ausgedrückt als $c(\text{Cu}) : c(\text{Fe})$.

$c_0(\text{Cu}) = 100 \text{ mg/l};$
 $Q(\text{Filtrat}):Q(\text{Konzentrat}) = 20;$
 $B = 5 \text{ Tesla};$
 $v_0 = 6 \text{ m/h}$

Ein gewichtiger Nachteil Magnetischer Barrieren sind die geringen realisierbaren Filtergeschwindigkeiten. Die in den bisher angeführten Beispielen benutzte Filtergeschwindigkeit von 6 m/h liegt zwar um ca. eine Größenordnung über der, die in Sedimentationsbecken zur Abtrennung von Hydroxidflocken eingesetzt wird, im Vergleich zu anderen Magnetseparationsverfahren ist sie aber ungewöhnlich niedrig. Die Hauptursachen hierfür sind der Verzicht auf eine Abscheidematrix

und der geringe Magnetitgehalt der abzutrennenden Flocken. Anhand der in Abbildung 6.4-3 angeführten Versuchsreihe sollte geklärt werden in wieweit eine Steigerung der Filtergeschwindigkeit mit einem Rückgang der Abscheideeffizienz verbunden ist. Hierzu wurde unter Beibehaltung eines Filtrat zu Konzentrat Verhältnisses von 20 : 1 die Filtergeschwindigkeit bis auf 14 m/h gesteigert.

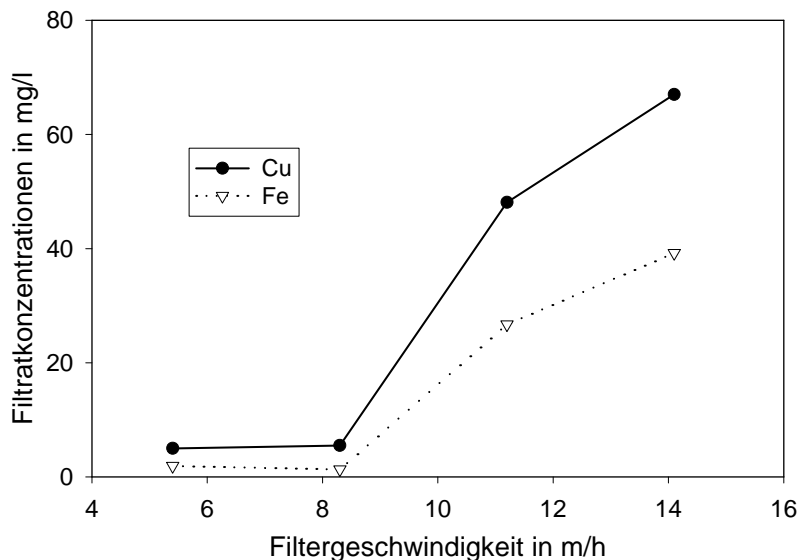


Abbildung 6.4-3: Kupferelimination mittels Magnetic Seeding und Magnetischer Barrieren in Abhängigkeit von der Filtergeschwindigkeit

$c_0(\text{Cu}) = 100 \text{ mg/l}$

$c_0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 140 \text{ mg/l}$

Cu:Fe = 1:1

$Q(\text{Filtrat}):Q(\text{Konzentrat}) = 20$

$B = 5 \text{ Tesla}$

Die Messung der Schwermetallkonzentrationen im Filtrat ergab, dass es bereits bei einer Filtergeschwindigkeit von ca. 11 m/h zu einem Anstieg der Kupferkonzentration auf über 40 mg/l und der Eisenkonzentration auf 25 mg/l kam. Dies ist im ersten Moment verwunderlich, da eine Abschätzung der an den Flocken angreifenden Kräfte ergab, dass unter diesen Bedingungen die in Richtung Schlammabzug wirkende magnetische Kraft um ein Vielfaches höher als die hydrodynamische Widerstandskraft ist [Scheibner 1995; Jörger 1996]. Eine mögliche Ursache für den beobachteten raschen Anstieg der Schwermetallkonzentrationen im Filtrat könnte in der langsamen Kinetik der Schlammkompression innerhalb der Magnetischen Barriere liegen. Die im Falle hoher Filtergeschwindigkeiten pro Zeiteinheit in die Magnetische Barriere eintretende große Flockenmenge kann in der zur Verfügung stehenden mittleren Aufenthaltszeit nicht ausreichend entwässert werden. Als Folge hiervon werden die Flocken zwar anfangs zurückgehalten, jedoch ist die sich pro Zeiteinheit bildende Schlammmenge größer als der Volumenstrom des Konzentratabzugs. Dies führt dazu, dass sich innerhalb der Magnetischen Barriere kein stationärer Zustand ausbildet, sondern dass das Schlammbett im unteren Teil der Magnetischen Barriere mit der Zeit anwächst und schließlich in das Filtrat überläuft.

Als Fazit zur Anwendung einer Kombination aus Magnetic Seeding und Magnetischen Barrieren zur Schwermetallelimination aus Abwässern lässt sich festhalten, dass dieses Verfahren in der Lage ist auch bei hohen Zulaufkonzentrationen Konzentratvolumenströme von unter 5 % des Zulaufvolumens zu realisieren. Die resultierenden Filtratkonzentrationen liegen jedoch über den in Deutschland gültigen gesetzlichen Einleitungsgrenzwerten. Ein mögliches Einsatzgebiet Magnetischer Barrieren ist daher die Vorreinigung hochbelasteter Abwässer gefolgt von einer Endfiltration. Hierbei ist interessant, dass sich im Falle der Schwermetallelimination die zulässigen Konzentrationsbereiche von Magnetischen Barrieren und Hochgradienten-Magnetseparatoren nahezu ideal ergänzen. Ein Hochgradienten-Magnetseparator ist in der Lage, die im Filtrat der Magnetischen Barriere verbleibenden Restkonzentrationen von ca. 5-10 mg/l bis unter den Grenzwert von 0,5 mg/l zu reduzieren, wobei aufgrund der niedrigen Zulaufkonzentration Arbeitszyklen von 10 – 20 min Dauer zu erwarten sind. Das beim anschließenden Spülen der Abscheidematrix anfallende Konzentrat kann

zudem in den Zulauf der Magnetischen Barriere rückgeführt werden, wodurch sich ein insgesamt niedriger Spülwasseranfall ergibt. Dieser gedankliche Ansatz erhält dadurch einen zusätzlichen Reiz, dass eine Kombination beider Magnetseparationsverfahren innerhalb eines Apparats möglich ist. Während die Magnetische Barriere den Bereich hoher Flussdichtegradienten innerhalb einer kurzen, supraleitenden Spule nutzt, reichen für die anschließende Hochgradienten-Magnetseparation die außerhalb der Spule auftretenden Flussdichten des Streufelds. Ein Problem, das bei der Konzeption eines derart kombinierten Magnetseparators zu beachten ist, liegt in dem reduzierten Magnetitgehalt der im Filtrat der Magnetischen Barriere auftretenden Flocken gegenüber dem Magnetitgehalt der Flocken im Zulauf (siehe Abbildung 6.4-4). Die Magnetitdosierung ist daher so zu bemessen, dass auch noch in der Nachreinigung durch Hochgradienten-Magnetseparation ausreichende Abscheideeffizienzen erreicht werden.

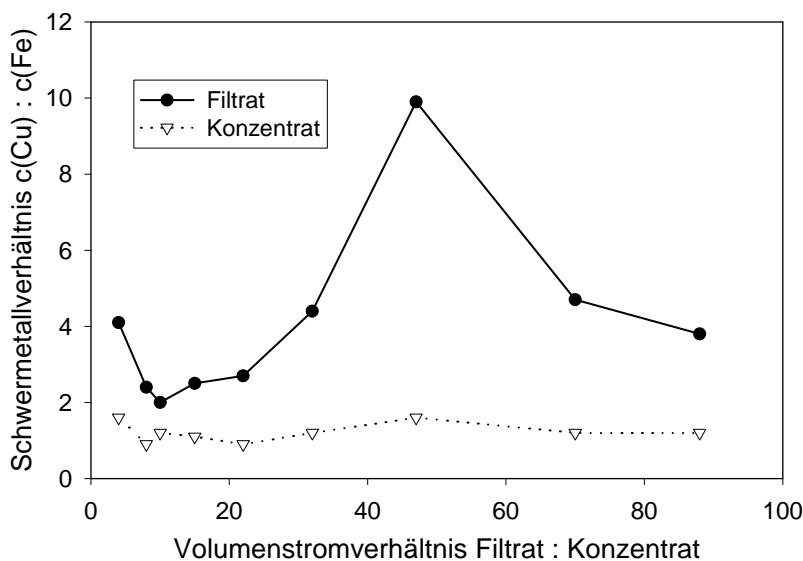


Abbildung 6.4-4: Schwermetallverhältnis $c(\text{Cu}):c(\text{Fe})$ in Filtrat und Konzentrat in Abhängigkeit vom Volumenstromverhältnis Filtrat : Konzentrat.

$c_0(\text{Cu}) = 100 \text{ mg/l}$;
 $c_0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 125 \text{ mg/l}$;
 $\text{Cu:Fe} = 1:1$;
 $B = 5 \text{ Tesla}$;
 $v_0 = 6 \text{ m/h}$

6.5 Schwermetallelimination mittels magnetischer Sorbentien

Eine insbesondere auch im Hinblick auf eine Kreislaufschließung interessante Möglichkeit zur Schwermetallelimination unter Einsatz von Magnettechnologie bieten magnetische Sorbentien. Abbildung 6.5-1 zeigt eine Übersicht der Grundtypen magnetischer Sorbentien, die im Zusammenhang mit einer Schwermetallelimination aus Abwässern eingesetzt werden. Mit Ausnahme der separat in Abschnitt 6.5.3 besprochenen Biomagnetischen Sorbentien beruht die Wirkung der Partikel auf Ionenaustauschvorgängen, bei denen die im Abwasser enthaltenen Schwermetalle an die funktionellen Gruppen der Sorbentien angelagert und gegen andere Ionen wie z.B. H^+ , Ca^{2+} oder Na^+ ausgetauscht werden. Im Prinzip handelt es sich daher um klassische Ionenaustauschverfahren, mit dem Unterschied, dass die Handhabung der ionenaustauschaktiven Partikel nicht als Schüttung in konventionellen Festbetten erfolgt, sondern zumindest zum Teil unter Einsatz von Magnettechnologie. Das gängigste Verfahren ist hierbei das Einmischen der magnetischen Sorbentien in das Abwasser im Zulauf eines gerührten Beckens bzw. eines Rohrreaktors, gefolgt von einer Abtrennung der Sorbentien mittels Trommel-Magnetseparatoren bzw. HGMS nach Abschluss der Ionenaustauschreaktion. Mit dieser Vorgehensweise ist im Gegensatz zu Festbetten der Einsatz sogenannter Mikrosorbentien ($1 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m}$) möglich. Die Verwendung derart kleiner Partikel bedingt dabei eine sehr schnelle Austauschkinetik und im Falle kompakter, oberflächenbeschichteter Partikel die benötigte hohe

spezifische Oberfläche. Neben der Schwermetallelimination ist der Einsatz magnetischer Sorbentien dabei, in kleinerem Maßstab, insbesondere für Anwendungen der Biotechnologie interessant. Da die in diesem Zusammenhang auftretenden Probleme und angewandten Methoden jedoch über den Rahmen dieses Textes hinausgehen, sei an dieser Stelle nur auf entsprechende Literatur verwiesen [Bitton 1974b; Sada 1980,1981a,b; Hirschbein 1982; Setchell 1985; Burns 1985, 1987; Scott 1989; Terranova 1991; Nixon 1991; Sinitsyn 1993; Gusakov 1995; Suda 1996; Seibert 1998; Hausmann 2000; Franzreb 2001].

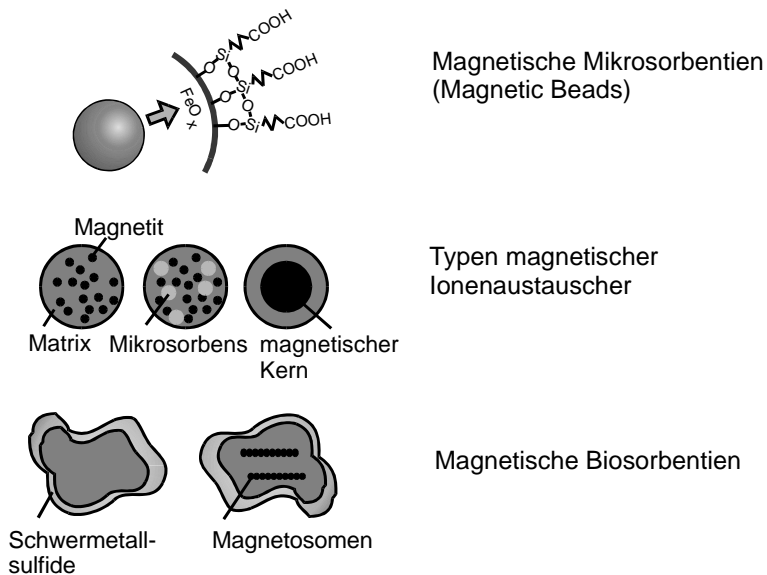


Abbildung 6.5-1: Typen magnetischer Sorbentien, die im Zusammenhang mit einer Schwermetallelimination aus Abwässern eingesetzt werden.

Die Verwendung magnetischer Sorbentien unterscheidet sich von dem in Abschnitt 6.1 besprochenen Ferritprozess u.a. dadurch, dass das Ziel nicht ein einmaliger, irreversibler Einschluss der Schwermetallionen ist, sondern dass die Sorbentien regeneriert und wiederverwendet werden können. Die bei Regeneration anfallenden Schwermetallkonzentrate können dabei im Idealfall wieder zurück in den Prozesskreislauf geführt werden.

6.5.1 Magnetische Mikrosorbentien

Unbehandelte magnetische Partikel, insbesondere Magnetit, besitzen nur eine geringe Sorptionskapazität, so dass sie für den direkten Einsatz zur Elimination von Wasserinhaltsstoffen in der Regel nicht zum Einsatz kommen. Eine Ausnahme bildet hierbei in gewissem Maße das sogenannte Sirofloc Verfahren, bei dem hohe Magnetitdosierungen zur Elimination von Trübstoffen und Färbungen aus Wässern eingesetzt werden. Wie eine nähere Besprechung dieses Verfahrens in Abschnitt 6.6.2 zeigt, werden aber auch bei Sirofloc zusätzliche Hilfsmittel, wie z.B. Polyelektrolyte, der Lösung zugegeben, so dass es sich auch in diesem Fall zum größten Teil um die Anlagerung von Flocken an Magnetitpartikel handelt, entsprechend dem Verfahren des Magnetic Seedings.

Im Gegensatz zu Magnetit besitzen Ausfällungen von Ferrihydrid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) dagegen bekanntermaßen sehr gute Sorptionseigenschaften für verschiedene zweiwertige Schwermetallionen aber auch z.B. für Arsenationen. Chen et al. [Chen 1991] untersuchten daher die Herstellung von Ferrihydridausfällungen auf Magnetitpartikeln sowie die Anwendung dieser Komposite zur Schwermetallelimination. Am Beispiel von Chromat und Zink demonstrierten sie die Sorptionseffizienz des frisch hergestellten Kompositmaterials, wobei die anschließende Regeneration

jedoch Probleme bereitete. Nach jedem Zyklus verblieben nach der Regeneration noch ca. 5 - 10 % der zuvor aufgenommenen Schwermetallionen auf dem Sorbensmaterial zurück, so dass die Austauschkapazität kontinuierlich abnahm. Hatte die Effizienz der Schwermetallentfernung anfangs noch über 90 % betragen, so fiel sie nach sieben Zyklen für Chrom(VI) auf unter 60 % und für Zink sogar auf unter 20 % ab. Auch die Sorptionskapazität war gering, so dass schon für Schwermetallkonzentrationen von nur 2 mg/l in den Modellwässern große Mengen (20 g/l) des Kompositmaterials zudosiert werden mussten. Schließlich erwies sich die mechanische Stabilität des Ferrihydrid-Coatings als unzureichend, so dass insbesondere in den Desorptionszyklen nach der Magnetseparation Feststoffgehalte von über 40 mg/l in den Lösungen verblieben. Die Herstellung eines effektiven Sorbensmaterials durch das von Chen et al. beschriebene einfache Fällverfahren gelingt daher nur unzureichend.

Einen anderen Weg zur Synthese magnetischer, ionenaustauschaktiver Partikel verfolgen Forscher des Argonne National Laboratory [Nunez 1995; Buchholz 1996, 1997; Slater 1997]. Ausgehend von dem Ziel einer effektiven Dekontamination radioaktiver Wässer unter Generierung möglichst geringer Abfallmengen fanden sie, dass sich mit einem lackartigem Überzug gecoatete Magnetitpartikel sehr gut für diesen Einsatzzweck eignen. In neueren Studien wird dabei auch über die Anwendung des Verfahrens zur Schwermetallelimination aus konventionellen Abwässern berichtet [Nunez 1995]. Als Ausgangsmaterial für das Verfahren dienen Magnetitpartikel mit Durchmessern im Bereich von 1-25µm die z.B. mit octyl-(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine-oxid (CMPO), das ursprünglich in Tributyl-Phosphat (TBP) gelöst war, beschichtet sind.

Im Prinzip sind magnetische Mikrosorbentien mit einer hohen Vielfalt an funktionellen Oberflächengruppen und streng definierten mechanischen und magnetischen Eigenschaften bereits kommerziell erhältlich. Unter Bezeichnungen wie Dynabeads, MACS Microbeads oder BioMag werden magnetische Sorbenspartikel im Größenbereich weniger Mikrometer zum Beispiel von den Firmen Dynal, Miltenyi oder Perseptive Biosystems angeboten. Die Partikel besitzen zumeist superparamagnetische Eigenschaften, d.h. sie verfügen über hohe Suszeptibilitäten weisen aber nach dem Entfernen des äußeren Magnetfelds keinerlei Remanenz auf. Die Palette erhältlicher funktioneller Oberflächengruppen umfasst u.a. Amin-, Carboxyl- oder auch chelatbildende Gruppen. Eine Schwermetallelimination durch diese Partikel ist damit theoretisch möglich, scheitert aber in der Praxis aufgrund des extrem hohen Preises. Derzeit kostet 1g der Partikel je nach Oberflächenmodifikation ca. 200 bis 500 DM. Durch eine Massenproduktion und eine Lockerung der für Anwendungszwecke der Medizin und Biotechnologie notwendigen sehr hohen Qualitätsanforderungen könnte der Preis derartiger Partikel jedoch drastisch gesenkt werden. Aufgrund der aufwendigeren Herstellungsverfahren ist eine Senkung bis in den Preisbereich heutiger Ionenaustauschermaterialien jedoch unwahrscheinlich. Zudem bietet der Einsatz von Partikeln im Größenbereich weniger Mikrometer für Aufgaben der Abwasserreinigung für gewöhnlich keine Vorteile.

6.5.2 Magnetische Ionenaustauscherpartikel

Neben dem Ansatz einer Oberflächenbeschichtung von Magnetitpartikeln existieren Verfahren, bei denen feine Partikel aus einem magnetischen Material mit einer synthetischen Polymermatrix zu einem funktionalisierten, magnetischen Sorbens verbunden werden. Die Herstellung dieser Sorbentien kann dabei über drei grundsätzliche Synthesewege erfolgen [Bolto 1990] (siehe auch Abbildung 6.5-1). Der erste Typ ergibt sich durch die Beimischung magnetischer Feinstpartikel wie z.B. Magnetit oder Maghemit und Dispergentien in das Monomer, gefolgt von einer anschließenden Polymerisation.

Die Partikelherstellung kann durch Perlpolymerisation, Strahlschneiden oder auch durch Mahlen eines größeren Polymerkörpers erfolgen. Die resultierenden Partikel sind entweder kugelförmig oder, im Falle des Mahlens, von unregelmäßiger Form. Je nach verwendetem Monomer besitzen die Partikel nach der Herstellung bereits aktive Gruppen oder können in anschließenden Syntheseschritten funktionalisiert werden. Auf diese Weise lässt sich eine Vielzahl unterschiedlicher Sorbentien mit kationen- oder anionenaustauschaktiven Eigenschaften gewinnen [Bolto 1978]. Neben synthetischen Polymeren lässt sich diese Vorgehensweise auch zur Herstellung von magnetischen Partikeln auf Alginat- oder Chitosanbasis anwenden [Hermanson 1992]. Den zweiten Grundtyp magnetischer Sorbentien stellen sogenannte Kompositpartikel dar. Dieser Typ wird durch das Einbinden aktiver Mikrosorbentpartikel und magnetischer Teilchen in eine gemeinsame, inerte Matrix gewonnen. Die inerte Matrix muss dabei für die abzutrennenden Substanzen permeabel sein, damit diese zu den austauschaktiven Partikeln vordringen können. Ein Beispiel für eine derartige inerte Matrix ist vernetzter Polyvinylalkohol (PVA). Den dritten Grundtyp stellen schließlich sogenannte „Shell-Core“-Partikel dar. In diesem Fall wird eine aktive Substanz auf einen magnetischen Kern aufpolymerisiert. Die Schichtdicke der aktiven Schale beträgt dabei 20 – 40 μm . Dieser Typ von Sorbentien zeichnet sich durch eine sehr schnelle Austauschkinetik aus, besitzt aber nur eine relativ geringe auf die Partikelmasse bezogene Kapazität.

Eine große Vielfalt verschiedener magnetischer Sorbentien wurde von CSIRO, Division of Chemicals and Polymers in Australien entwickelt und für verschiedene Anwendungsfälle untersucht [Bolto 1975a-b; Bolto 1977; Bolto 1979a; Eldridge 1995]. Neben der Enthärtung [Bolto 1979c; Anderson 1979c], der Entsalzung [Bolto 1982], der Entfärbung [Bolto 1979b; Anderson 1979a-b, 1982a, 1983a-b] und der Entfernung natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe wurde dabei auch der Einsatz dieser magnetischen Mikrosorbentien zur Schwermetallentfernung propagiert [Clemence 1984; Chin 1988, Becker 1989]. Ein Beispiel ist die Behandlung von nickelhaltigem Galvanikspülwasser mit Hilfe eines schwach sauren magnetischen Ionenaustauschers [Clemence 1984]. Als Handhabungstechnik wurden in diesem Beispiel Wanderbetten eingesetzt, in denen der Ionenaustauscher langsam von der Aufgabe am oberen Bettende bis zum Partikelabzug am unteren Bettende absinkt. Das zu behandelnde Abwasser durchströmt das Wanderbett dabei von unten nach oben und zwar mit einer Fließgeschwindigkeit, die leicht über der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit des Betts liegt (siehe Abbildung 6.5-2).

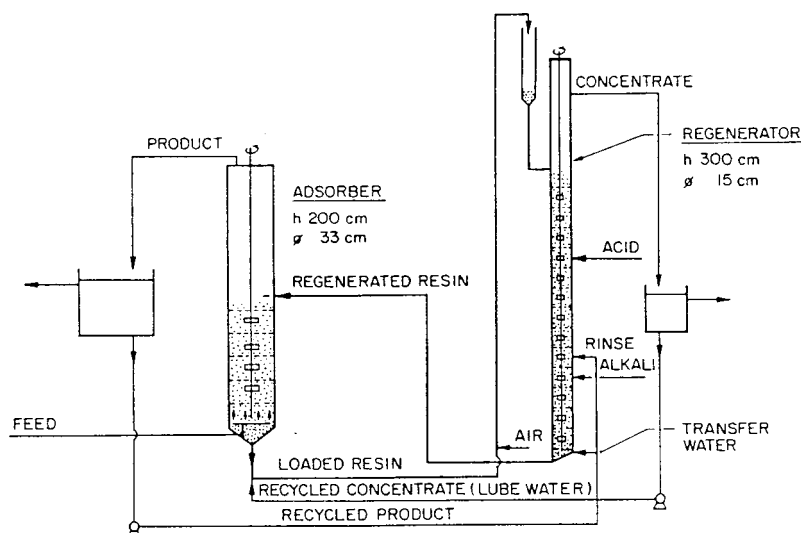


Abbildung 6.5-2: Verfahrensschema einer Versuchsanlage zur Schwermetallelimination mittels magnetischer Ionenaustauschpartikel. [Becker 1989]

Interessanterweise enthält das Verfahrensschema keinerlei Magnetseparator oder magnetischen Flocculator. Dass für den Prozess dennoch magnetische Ionenaustauschpartikel eingesetzt werden,

hat seine Ursache in dem besonderen Absatz- und Pumpverhalten permanent magnetisierter Mikropartikel. Durch die gegenseitige Abstoßung der Partikelketten behält die sedimentierte Partikelschüttung auch nach längeren Standzeiten der Anlage Porositäten von über 50 % und bleibt damit pumpfähig. Das Abstellen und Anfahren der kontinuierlich arbeitenden Ionenaustauscheranlage ist hierdurch jederzeit über konventionelle Pumpen möglich. Die Tendenz der magnetischen Mikropartikel zur Kettung und zur Ausbildung einer Schüttung mit großem Hohlraumvolumenanteil ist gut an der mikroskopischen Aufnahme in Abbildung 6.5-3 zu erkennen.

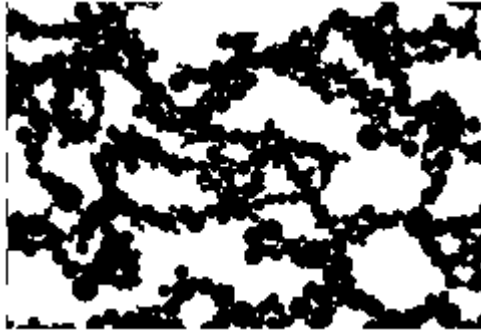


Abbildung 6.5-3: Mikroskopische Aufnahme der Bettstruktur sedimentierter, permanent magnetischer Mikroionenaustauscher.

[Bolto 1975b]

Das in [Becker 1989] vorgestellte Verfahren erreicht eine kontinuierliche Reduktion der Nickelkonzentration von 30 - 50 mg/l im Zulauf auf 1-3 mg/l im Ablauf. Die Nickelkonzentration im Konzentratablauf erreichte Werte von über 1000 mg/l entsprechend einer Aufkonzentrierung um ca. das 30-fache. Aufgrund der kontinuierlichen Betriebsweise kommt das Verfahren mit nur ca. 10-20 % des Harzinventars einer konventionellen Ionenaustauscheranlage aus, wodurch die Investitionskosten erheblich gesenkt werden. Neben dem Einsatz von Wanderbetten wurden von CSIRO Australia auch die Möglichkeiten von gerührten Batchreaktoren oder von Rohrreaktoren mit anschließender Abtrennung durch Sedimentation oder durch Magnettrommelseparatoren [Swinton 1987] untersucht.

6.5.3 *Magnetische Biosorbentien*

Neben synthetisch hergestellten Sorbentien besitzen auch zahlreiche Mikroorganismen die Fähigkeit Schwermetalle zu akkumulieren. Durch die Anreicherung paramagnetischer Schwermetallionen werden diese Mikroorganismen dabei selbst paramagnetisch und lassen sich magnetisch abtrennen [Watson 1987; Bahaj 1991]. Ein Beispiel hierfür sind Kulturen von *Desulfovibrio*, die in eisensulfathaltigen Kulturmedien mittlere Volumenssuszeptibilitäten von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ erreichen. Die Mikroorganismen reduzieren Sulfat zu Sulfid und reichern Schwermetallsulfide im Bereich ihrer Zellwände an. Im Unterschied zu den im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Verfahren handelt es sich hier also nicht um einen Ionenaustauschvorgang, sondern um die Ausfällung schwerlöslicher Schwermetallverbindungen auf und in Mikroorganismen. Für die genannten Mikroorganismen lassen sich bei Einsatz eines supraleitenden Hochgradienten-Magnetseparators (5 Tesla) und bei Verwendung einer Matrix mit Drähten von 150 μm Durchmesser zulässige Filtergeschwindigkeiten von 18 m/h abschätzen. In entsprechenden Versuchen mit einer Kultivierung der Mikroorganismen über 5 Tage, einer Kontaktzeit zwischen den Mikroorganismen und der zu behandelnden Lösung zwischen 2 bis 6 Stunden und anschließender Hochgradienten-Magnetseparation gelang die nahezu vollständige Entfernung zahlreicher Schwermetalle, unter anderem auch Quecksilber, Gold und Arsen. Ein Nachteil des Verfahrens ist die Beschränkung auf paramagnetische Schwermetallionen bzw. zumindest überwiegend paramagnetische Ionengemische. Desweiteren verläuft der Prozess langsam und die resultierenden Suszeptibilitäten der Mikroorganismen sind vergleichsweise gering. Eine

mögliche Anwendung besteht nach Watson aber in einer sehr weitgehenden Dekontamination schwachradioaktiver Lösungen [Watson 1991b].

Das Problem der Beschränkung auf paramagnetische Schwermetallionen lässt sich vermeiden, wenn von vornherein Bakterienkulturen verwendet werden, die Magnetitkristalle im Bereich von ca. 50 nm, sogenannte Magnetosomen, in ihrem Inneren ausbilden [Bahaj 1994]. Diese sogenannten magnetotactischen Bakterien besitzen unabhängig von den angereicherten Schwermetallen eine für eine Separation ausreichende Suszeptibilität. Durch verschiedene Messmethoden wurde das magnetische Moment dieser Bakterien zu ca. $7 \cdot 10^{-16} \text{ Am}^2$ abgeschätzt [Bahaj 1996]. Zudem besitzen die Bakterien zumindest teilweise die Eigenschaft, sich aktiv auf einen Magnetpol zuzubewegen und zwar mit Geschwindigkeiten von ca. 0,15 m/h. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Abtrennung der Bakterien allein durch das Anlegen eines sehr schwachen magnetischen Felds an einen Teilbereich des Behälters, in dem die Abwasserbehandlung stattfindet. Mit Bezug auf die Fähigkeit der Bakterien zur gerichteten Fortbewegung wurde für diese Variante der Abtrennung der Begriff „Orientierende Magnetseparation“ kurz OMS geprägt [Bahaj 1998a]. Als Einschränkung für diesen Ansatz hat sich jedoch erwiesen, dass verschiedene Schwermetalle wie z.B. Kobalt, Kupfer oder Zink schon in geringen Konzentrationen die Beweglichkeit der Bakterien inhibieren. In diesem Fall muss daher auch für die Abtrennung magnetotactischer Bakterien auf HGMS-Verfahren zurückgegriffen werden. Im Vergleich erwies sich bei mittleren Flussdichten von ca. 0,6 Tesla das HGMS-Verfahren aber als weniger effektiv und teurer als die elegante Methode der OMS [Bahaj 1998a]. Aufgrund der sehr geringen erreichbaren Restkonzentrationen aber auch der relativ hohen Kosten des Verfahrens, ist auch im Falle einer OMS der Einsatzbereich in der Anreicherung von Edelmetallen oder Seltenen Erden bzw. in der Abtrennung von Radionukliden aus Abwässern zu suchen [Bahaj 1998b].

Die nach Watson aussichtsreichste Variante der Biomagnetischen Separation ist die Sorption von Schwermetallen an FeS-Ausfällungen, die sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen an der Oberfläche von Sulfatreduzierern wie z.B. *Desulfovibrio* bilden [Watson 1994a; 1995a; 1998; 1999]. In den anfangs dieses Unterkapitels geschilderten Untersuchungen von Bahaj wurde die Ursache der günstigen Auswirkungen einer Zugabe von FeSO_4 noch darin vermutet, dass die resultierende Ausfällung von FeS den Bakterien paramagnetische Eigenschaften verleiht und die SO_4^{2-} -Ionen als Ausgangsstoff für die Sulfidbildung dienen. Das gebildete Sulfid fällt dann außer Fe^{2+} auch andere Schwermetallionen, so dass sich an den Zellwänden Mischsulfide bilden. Genauere Untersuchungen deuten aber darauf hin, dass die Ausbildung feinsten, nadeliger FeS-Verbindungen mit sehr hoher Oberfläche den entscheidenden Schritt bei diesem Prozess darstellt. Eine große Vielfalt an Schwermetallen die Sulfide ausbilden, wie z.B. Ag, Hg, Pb, Cu, Zn, Sb, Mn, Fe, As, Ni, Sn oder Al, können durch dieses Verfahren aus Abwässern entfernt werden. Dass es sich bei dem Mechanismus aber zumindest teilweise um einen Ionenaustauschvorgang an Oberflächen handelt sieht man daran, dass auch Metalle, die unter den vorliegenden Bedingungen keine Sulfide bilden, gut entfernt werden. Beispiele hierfür sind: Rh, Au, Ru, Pd, Os, Pt und Cr. Selbst für Schwermetalle die Sulfide bilden ist die Entfernung mittels sulfatreduzierender Bakterien (SRB) und anschließender Magnetseparation bei mittleren oder tiefen pH-Werten effektiver als die direkte chemische Fällung mit z.B. H_2S . Der Grund hierfür liegt darin begründet, dass ca. ab $\text{pH} < 10$ die durch chemische Fällung erreichbare S^{2-} -Konzentration geringer ist als die geschätzte S^{2-} -Konzentration in unmittelbarer Nähe der Zellwände von SRB. Dies wurde u.a. dadurch bestätigt, dass sich Cd^{2+} -Ionen bei $\text{pH} = 7$ mittels SRB bis auf Konzentrationen von ca. 1 $\mu\text{g/l}$ abreichern lassen, während mittels chemischer Fällung bei diesem pH-Wert nur ca. 1 mg/l erreicht wird. Auch die theoretische Möglichkeit der direkten chemischen Fällung von Eisensulfiden aus Eisensalzen und H_2S stellt keine Alternative zum Einsatz von SRB dar, da der entstehende Feststoff eine wesentlich geringere Oberfläche aufweist. Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des Verfahrens wurden in einem Pilotversuch 5 m^3 einer quecksilberhaltigen Lösung (2 mg/l Hg) mit 250g *Desulfovibrio* angeimpft und die Sulfatkonzentration mit FeSO_4 auf 10 mg/l eingestellt. Die nach einer Inkubationszeit von 20 Stunden durchgeführte Magnetseparation

ergab Ablaufkonzentrationen von ca. 5 µg/l Hg, entsprechend einer Eliminationsleistung von über 99,5 %. Zur Züchtung gut magnetischer Bakterienkulturen schlägt Watson den Bau eines Chemostaten mit selektiver Rückführung magnetischer Bakterien vor [Watson 1996]. Hierdurch wird die mittlere Aufenthaltszeit gut magnetischer Bakterien in der Kultur verlängert, was zu einer deutlichen Erhöhung des Anteils dieser Bakterienstämme an der Gesamtkultur führt.

6.6 **Minen- und Oberflächenwasseraufbereitung**

Das im Falle der Schwermetallelimination aus industriellen Abwässern auftretende Problem der Einhaltung von Abscheideeffizienzen im Bereich von 99 % im Dauerbetrieb legt den Einsatz des Verfahrens der Magnetseparation für Anwendungsfälle nahe, in denen hohe Durchsätze anfallen und in denen jedoch in der Regel eine Abscheideeffizienz im Bereich von 80-90 % ausreichend ist. Eine häufig anzutreffende Aufgabenstellung auf die diese Beschreibung zutrifft ist die Entfernung von feindispersen Feststoffen und Kolloiden aus Minenabflüssen und Oberflächenwässern. Im Falle der Minenabflüsse handelt es sich dabei zwar ebenfalls überwiegend um Schwermetallverbindungen, die Randbedingungen für die Separation sind jedoch unterschiedlich zu dem Fall industrieller Abwässer, so dass die betreffenden Separationsverfahren hier behandelt werden.

6.6.1 *Reinigung von Minenabflüssen*

Die Abflüsse zahlreicher Erzminen und Erzhalde weisen niedrige pH-Werte auf und enthalten hohe Konzentrationen an Schwermetallen, insbesondere Eisen. Die Eisenionen stammen hierbei häufig aus löslichen Eisen-Schwefelverbindungen, die wiederum ihre Ursache in der Oxidation von Pyrit finden. Im Moment des Austritts aus dem Erdreich liegt das Eisen dabei überwiegend in zweiwertiger Form vor, es oxidiert durch den Kontakt mit Luftsauerstoff jedoch zu dreiwertigem Eisen und fällt aufgrund der niedrigen Löslichkeit dreiwertiger Eisenoxid-hydrate in der Regel in Form voluminöser Flocken aus. Die Geschwindigkeit der Oxidation und die Art der gebildeten Fällungsprodukte hängt dabei stark von dem vorliegenden pH-Wert ab. Die reinen Eisenoxid-hydrate besitzen in den vorliegenden Konzentrationen keine direkte toxische Wirkung, sie führen jedoch zu einer starken Eintrübung verbunden mit einer starken Beeinträchtigung der Lebensbedingungen für Wasserpflanzen und Mikroorganismen sowie allgemein der Ästhetik der Gewässer. Treten in den Minenabflüssen neben Eisen weitere Schwermetalle wie z.B. Cu, Ni, Cd aber auch z.B. As in höheren Konzentrationen auf, erhöht sich das Gefahrenpotential des Abflusses stark und macht eine gezielte Behandlung zwingend notwendig.

Die einfachste Methode zur Reduzierung der Schwermetallbelastung der Abflüsse ist die Einrichtung von großen Sedimentationsteichen oder -becken im Anschluss an eine zur Oxidation ausreichende Fließstrecke. Entsprechende Anlagen benötigen jedoch viel Raum und sind trotz ihres einfachen Aufbaus teuer. Aufgrund des wenn auch nur schwachen paramagnetischen Charakters der Eisenoxid-hydrate bietet sich die HGMS als eine mögliche Alternative an. Watson berichtet von entsprechenden Versuchen mit Minenabflüssen in England [Watson 1980]. Der betrachtete Abfluss betrug je nach Witterung zwischen 42 bis 375 m³/h mit einer mittleren Eisenkonzentration von 57 mg/l. In Vorversuchen gelang es mit Hilfe der HGMS bei Filtergeschwindigkeiten von über 100 m/h die Eisenkonzentration auf 1 mg/l zu senken. Das Volumen des bei der zyklischen Reinigung des Separators anfallenden Konzentrats beträgt ca. 5 % des ursprünglichen Abflussvolumens. Der

Feststoffgehalt des Konzentrats muss daher vor einer Deponierung in Filterpressen oder in kleinen Eindickbecken weiter erhöht werden. Trotz des zur Erzeugung von einer Flussdichte von 2,5 Tesla eingesetzten supraleitenden Magnetsystems ergeben sich nach der Schätzung von Watson für die Eisenelimination mittels HGMS deutlich geringere Kosten als für die direkte Sedimentation.

6.6.2 Aufbereitung von Oberflächenwässern

Bei der Aufbereitung von Oberflächenwässern steht nicht die Entfernung von Schwermetallen sondern die Elimination von Trübstoffen, Kolloiden und potentiell pathogenen Keimen im Vordergrund. Die auftretenden Feststoffkonzentrationen sind in der Regel gering, die zu behandelnden Wassermengen jedoch oftmals sehr hoch. Zudem wird aus der Aufzählung der zu eliminierenden Stoffe klar, dass aufgrund der weitgehend diamagnetischen Eigenschaften der beteiligten Substanzen eine Aufbereitung nur unter Zusatz magnetischer Hilfsstoffe erfolgen kann. Bei dem im Folgenden besprochenen Sirofloc-Verfahren handelt es sich daher im Grunde um eine Variante des in Abschnitt 6.2 besprochenen Magnetic Seedings. Das Sirofloc-Verfahren wurde 1977 von der australischen Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (kurz CSIRO) entwickelt und inzwischen in mehreren kommerziellen Anlagen in Australien und England erprobt. [Anderson 1979b, 1982a-b, 1983a-b, 1987; Dixon 1984,1987; Kolarik 1983]

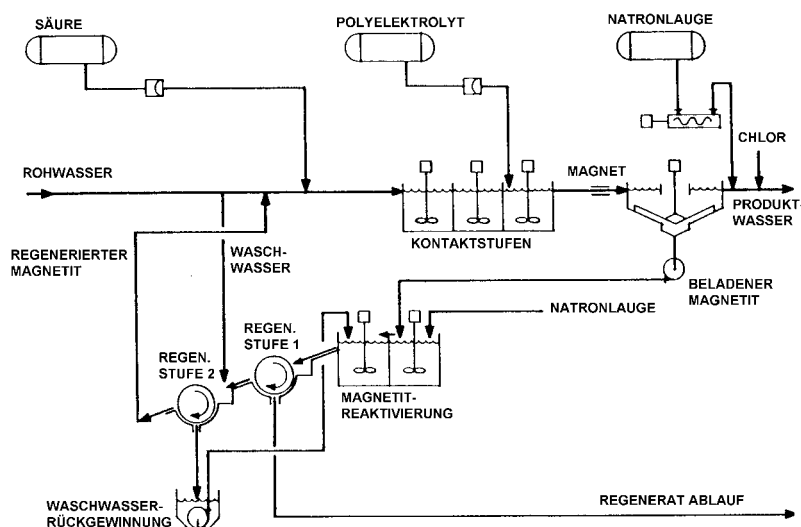


Abbildung 6.6-1:
Verfahrensschema des
Sirofloc-Verfahrens.

[Dixon 1987]

Wie aus dem Verfahrensschema in Abbildung 6.6-1 zu erkennen, wird dem Rohwasser feindisperser Magnetit (1-10 μm) zugemischt und falls nötig ein pH-Wert im Bereich von $5,0 < \text{pH} < 8,5$ eingestellt. Die Magnetitdosierung beträgt zwischen 5 bis 20 kg pro Kubikmeter Abwasser, wobei der Magnetit aufgrund seiner Kreislaufführung vor der Zugabe demagnetisiert werden muss. In einem mehrstufigen Kontaktbecken findet die Destabilisierung und Adsorption färbender Stoffe, wie z.B. Huminsäuren statt. In einem weiteren Teilbecken erfolgt unter Zugabe eines Polyelektrolyten die Bindung der Trübstoffe an den Magnetit. Die Aufenthaltszeit in den gerührten Kontaktbecken beträgt insgesamt ca. 7-14 Minuten. Im Anschluss wird die Suspension feindisperser Magnetitpartikel durch einen magnetischen Flocculator geleitet, wobei es sich in der Regel um eine einfache Anordnung starker Permanentmagnete handelt, die ein Rohr umschließen. Durch die Einwirkung des Magnetfelds werden die Magnetitpartikel aufmagnetisiert, wodurch diese rasch zu größeren Verbänden agglomerieren. Obwohl für die folgende Fest-Flüssig-Trennung kein Magnetseparator sondern ein

Sedimentationsbecken zum Einsatz kommt, spielen die magnetischen Eigenschaften der Partikel für die Effizienz dieser Verfahrensstufe daher eine entscheidende Rolle. Der partikelfreie Überlauf des Sedimentationsbeckens wird abschließend mittels Kalkmilch oder Natronlauge noch auf den gewünschten pH-Wert eingestellt und gechlort. Der am Boden des Beckens abgezogene, beladene Magnetitschlamm wird in zwei Stufen mittels Natronlauge bei pH 11-12 regeneriert, über Trommelseparatoren gewaschen und in den Prozess zurückgeführt. Damit das Sirofloc-Verfahren wirtschaftlich arbeiten kann sind Magnetitrückgewinnungsraten von über 99 % notwendig.

Als Beispiel für die benötigten Dosiermengen und die Effizienz des Verfahrens sind in Tabelle 6.6-1 die Betriebsdaten der 1983 in Betrieb gegangenen Anlage in Bell Bay, Tasmanien angeführt. Die Anlage behandelt 600-800 m³ Flusswasser pro Stunde.

Tabelle 6.6-1: Betriebsparameter und Betriebsergebnis der Sirofloc-Anlage in Bell Bay, Tasmanien

Betriebsparameter:		
Magnetitdosierung		15 kg/m ³
Schwefelsäure		19,4 g/m ³
Natronlauge		17,9 g/m ³
Polyelektrolyt		1,6 g/m ³
Chlor		0,2 g/m ³
Spülwasseranteil		3,2 %
Betriebsergebnis	Rohwasser	Behandelt
pH	7	7,2
Trübung (NTU)	2-10	< 1
Färbung (Pt/Co)	50-120	<10

Neben den beschriebenen großtechnischen Anwendungsfällen zur Behandlung von Oberflächenwässern existieren auch Labor- und Pilotuntersuchungen zum Einsatz des Verfahrens zur Behandlung von industriellen Abwässern. Ein Beispiel hierfür ist die Entfernung von Cr(VI) aus Abwässern durch die Reduktion mittels Fe(II) und die anschließende Fällung von Cr(OH)₃ in Anwesenheit feindisperser Magnetitpartikel [Anderson 1984].

6.7 Einsatz in kommunalen Kläranlagen

Bei den in kommunalen Kläranlagen zu entfernenden Substanzen handelt es sich um gelöste Kolloide oder feinpartikuläre Stoffe, die nahezu ausschließlich dia- oder schwach paramagnetisch sind. In Anbetracht der sehr großen Durchsätze und des damit verbundenen hohen Platzbedarfs konventioneller Behandlungsanlagen, wie z.B. Sedimentationsbecken, gewann die Hochgradienten-Magnetseparation dennoch bereits kurz nach ihrer Entwicklung Beachtung für eine Anwendung auf diesem Gebiet. Den verschiedenen Verfahrensansätzen ist dabei die Zugabe von Magnetitpartikeln zur Schaffung magnetisch abtrennbarer Teilchen gemeinsam. Wie im Falle der Schwermetallelimination ist dabei zwischen dem bekannten „Magnetic Seeding“ unter Zugabe großer Mengen natürlichen Magnetits als Sorbens und dem eigenen Ansatz mit geringen Mengen synthetischen Magnetits zu unterscheiden.

6.7.1 *Behandlung der Abläufe von Überlaufbecken*

Zu den frühesten Berichten zum Einsatz von HGMS in Kläranlagen gehören Untersuchungen von Allen et al. [Allen 1977] zusammen mit Sala Magnetics (inzwischen Svedala) zur Behandlung der kombinierten Abflüsse von Kläranlagen und Regenwasserüberlaufbecken durch Magnetic Seeding. Als Magnetseparator kam ein zyklisch arbeitendes Solenoidsystem zum Einsatz, das aufgrund der sehr guten magnetischen Eigenschaften des Magnetits bei einer vergleichsweise geringen Flussdichte von 0,15 Tesla betrieben wurde. Die folgenden Tabellen geben die hierbei als optimal ermittelten Betriebsbedingungen und die erzielten Abscheideeffizienzen in Bezug auf abfiltrierbare Stoffe (AFS), Trübung, Färbung, Coliforme Bakterien sowie BSB₅ und CSB wieder.

Tabelle 6.7-1: Betriebsbedingungen der Behandlung kombinierter Regenwasserüberläufe mittels zyklischer HGMS

Magnetische Flussdichte	0,15 Tesla
Filtergeschwindigkeit	245 m/h
Abfiltrierbare Stoffe im Zulauf	300 mg/l
Magnetitdosierung	300 mg/l
Dosiermenge von Aluminiumsalzen (AlCl ₃)	100 mg/l
dosierte Polyelektrolytkonzentration	1 mg/l
Dauer des Abscheidezyklus	4 min

Tabelle 6.7-2: Leistungsdaten der Behandlung kombinierter Sturmwasserüberläufe mittels zyklischer HGMS

Parameter:	mittlere Abscheideeffizienz in %
Abfiltrierbare Stoffe	95
Trübung	93
Färbung	87
Coliforme Bakterien	> 99
BSB ₅	> 92
CSB	75

Trotz der im Vergleich zu etablierten Verfahren wie z.B. Sedimentation oder Mikrosiebung überlegenen Behandlungserfolge konnte sich die Hochgradienten-Magnetseparation in Kombination mit Magnetic Seeding nicht durchsetzen. Eine der Ursachen hierfür ist nach Meinung des Autors der Verzicht auf eine Magnetitrückgewinnung trotz hoher Einsatzmengen von 300-500 mg/l. Die reinen Materialkosten sind zwar für natürlichen Magnetit vergleichsweise gering (ca. 50 DM/t), die Kosten für den Transport und insbesondere die Erhöhung der anfallenden Schlammengen und damit der Entsorgungskosten machen das Verfahren aber unrentabel.

6.7.2 *Abtrennung von Belebtschlamm*

Faseur et al. [Faseur 1988] untersuchten die Beschleunigung der Abtrennung von Belebtschlammflocken durch eine Magnetitdosierung von 100 mg/l gefolgt von einer magnetisch unterstützten Sedimentation. Die in Laborversuchen eingesetzte Vorrichtung zur sogenannten „Magneto-Sedimentation“ ähnelt dabei in ihrem Aufbau der in Kapitel 5.5 vorgestellten Magnetischen Barriere, wobei jedoch keinerlei mechanisch bewegliche Teile, wie z.B. ein Schlammräumer, enthalten sind. Auf der Basis ihrer Versuche berechnen Faseur et al. eine zulässige

Oberflächenbelastung der Magneto-Sedimentation von 2,3 m/h. In einer neueren Untersuchung berichten Sakai et al. ebenfalls über den Zusatz von Magnetit zu Belebtschlamm [Sakai 1997]. Im Unterschied zu den Experimenten von Faseur erfolgt die Abtrennung der magnetithaltigen Flocken in diesem Fall jedoch über einen auf Permanentmagneten basierenden Scheibenseparator.

6.7.3 Grundlagen und Stand der Phosphatelimination mittels Magnettechnologie

Die Phosphatelimination aus Wässern ist trotz eines nahezu vollständigen Ersatzes der Waschmittel-Phosphate nach wie vor ein aktuelles Thema. Bei einer Bilanzierung der aus verschiedenen Quellen in Gewässer eingebrachten Phosphatfrachten stellen kommunale Abwässer den mit Abstand größten Anteil, weshalb auch zukünftig mit weiter verschärften Anforderungen an die Phosphat-Ablaufwerte, insbesondere auch von kleineren Kläranlagen, zu rechnen ist. Bei einer Betrachtung der Verfahren für eine weitergehende Phosphatelimination zeigt sich, dass die biologische Phosphorelimination erhebliche Vorteile bietet, wie z. B. den geringeren Schlammanfall und eine verminderte Aufsatzung der Vorfluter. Zur Behandlung von Spitzen der Phosphatbelastung und zur Sicherstellung der Einhaltung niedriger Grenzwerte wird aber auch in Zukunft oftmals eine chemische Phosphatelimination zumindest temporär zum Einsatz kommen. Bei der chemischen Phosphatelimination lässt sich zwischen Kristallisationsverfahren bzw. Verfahren mit einem Fällungs- und Flockungsschritt unterscheiden [Projekträger Wassertechnologie und Schlammbehandlung 1991]. Eine weitere Unterteilung der Fällungs/Flockungsverfahren ist nach dem Ort der Fällmittelzugabe in Bezug auf die biologische Reinigungsstufe möglich. Hier wird zwischen Vor-, Simultan- und Nachfällung unterschieden. Die Nachfällung gilt dabei als die wirksamste aber auch aufwendigste Variante, da zusätzliche Fäll- und Nachklärbecken benötigt werden. Wie zu Beginn von Kapitel 6.7 erwähnt, bestehen aufgrund des hohen Flächenbedarfs dieser Becken seit längerem Bestrebungen diese durch eine Flockenabtrennung mittels Hochgradienten-Magnetseparatoren zu ersetzen.

Das prinzipielle Vorgehen zur magnetischen Abtrennung der in einer Nachfällung gebildeten Eisenphosphat- bzw. Eisenhydroxidflocken wird, wie im Falle der Schwermetallelimination, erstmals von deLatour und Bitton beschrieben [deLatour 1973; Bitton 1974a]. DeLatour dosierte zu künstlichem Abwässern mit bis zu 6 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$, 1000 mg/l Magnetitpulver, 75 mg/l Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) und 30 mg/l des Tonminerals Montmorillonit mit einer Partikelgröße kleiner 0,2 μm . Nach einer Rührphase von wenigen Minuten leitete er die Suspension mit einer Filtergeschwindigkeiten von 290 m/h durch einen einfachen Hochgradienten-Magnetseparator, der durch ein Hintergrundfeld von 0,5 Tesla aufmagnetisiert war. Im Bereich zwischen 4-6 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ lagen die dabei erzielten Abscheidegrade zwischen 70-85 %. In späteren Versuchen konnte bei einer Phosphatkonzentration von 1 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ und Zugabe von 1000 mg/l Magnetitpulver sowie 5,4 mg/l Fe in Form von FeCl_3 trotz Filtergeschwindigkeiten von ca. 600 m/h bei einem Hintergrundfeld von 1 Tesla ein Abscheidegrad von 90 % erreicht werden [deLatour 1975, 1976b]. Shaikh et al. benutzten wesentlich geringere Flussdichten von nur 0,07 Tesla, mussten dafür aber auf Filtergeschwindigkeiten von 20 m/h zurückgehen, um ausgehend von 20 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ eine Ablaufkonzentrationen von unter 1 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ zu erzielen [Shaikh 1992]. Bei all den genannten Werten handelt es sich um die Ergebnisse von Laborversuchen ausgehend von einer vollständig unbeladenen Abscheidematrix. Für den Fall eines zyklischen Betriebs unter realen Bedingungen muss daher aufgrund der unvollständigen Matrixreinigung mit geringeren Abscheideeffizienzen gerechnet werden.

Derartige Erfahrungen zum zyklischen Betrieb einer auf Magnettechnologie basierenden Phosphatelimination liegen für den bereits im Rahmen der magnetischen Schwermetallelimination erwähnten Aquamag-Magneten (siehe Abbildung 6.2-3) der Firma Oosterhof Holman Milieutechniek

vor [Rott 1990; Krumm 1991, 1992]. In Versuchen zur Phosphatelimination erreichte das Verfahren bei Einsatz von FeCl_3 als Fällungsmittel einen Abscheidegrad zwischen 80 und 90 %. Die Magnetitdosierung betrug hierbei wiederum 1000 mg/l, die Zulaufkonzentration lag bei 1-5 mg/l. Ebenfalls zumindest im Pilotmaßstab wurde die Phosphatelimination mittels HGMS von der Stadtverwaltung in Tokio getestet, wobei im Unterschied zu dem Aquamag-Verfahren keine Magnetitrückgewinnung erfolgte [Hoya 1989]. Der Magnetseparator wurde im Rahmen einer dritten Reinigungsstufe im Anschluss an eine Phosphatnachfällung mit Aluminiumsalzen betrieben. Ausgehend von einer Zulaufkonzentration von 1,7 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ konnte im kontinuierlichen Betrieb bei einer Filtergeschwindigkeit von 83 m/h und einer eingesetzten Flussdichte von 0,3 Tesla ein Abscheidegrad von 80 % erreicht werden. Die hierzu benötigten Zusätze waren 10 mg/l Magnetit, 4 mg/l Al als AlCl_3 und 1,5 mg/l Polyelektrolyt. Trotz der geringen Zulaufkonzentration lag die Dauer des Betriebszyklus des HGMS bei nur ca. 15 Minuten.

6.7.4 *Verfahrensentwicklung zur Phosphatelimination unter Zusatz von synthetischem Magnetit am Forschungszentrum Karlsruhe*

Die Phosphatelimination unter Zusatz von synthetischem Magnetit wurde erstmals im Rahmen eigener Arbeiten am Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe untersucht. Maßgebend für diese Arbeiten war dabei unter anderem der Wunsch anhand eines reproduzierbaren und bekannten Prozesses die Leistungsfähigkeit der im Laufe der Jahre 1995 bis 1998 entwickelten Prototypen von Karussell-Magnetseparatoren untereinander sowie im Vergleich zu etablierten Verfahren wie z.B. Sandfiltern oder Mikrosieben zu beurteilen. Die für diese Versuche erforderlichen großen Abwasservolumina wurden über eine Verbindungsleitung direkt aus der Kläranlage des Forschungszentrums bezogen. Die mittlere Zusammensetzung des vorbehandelten häuslichen Abwassers ist in Tabelle 6.7-3 aufgeführt.

Tabelle 6.7-3: Auszug aus einer typischen Analyse des häuslichen FZK-Abwassers

pH	χ μS/cm	BSB ₅ mg/l	Chlorid mg/l	NO ₃ -N mg/l	Sulfat mg/l	TOC mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l
7,5	860	2	95	8	85	11,5	85	13

Die folgenden Abschnitte geben eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse, wobei sich die zugrundeliegende Zielsetzung mit Fortlauf der Arbeiten verschob. Zu Beginn wurden grundsätzliche Fragestellungen zum Einfluss einer Dosierung von synthetischem Magnetit auf die Phosphatfällung und die anschließende Magnetseparation behandelt [Wallner 1996; Will 1997; Wehr 1997; Ottmann 1997]. Mit dem Übergang von einem auf Elektromagneten basierenden System zu Karussell-Magnetseparatoren mit Permanentmagneten trat die Problemstellung einer Steigerung des Durchsatzes und damit der Wirtschaftlichkeit in den Vordergrund [Ludat 1998; Wiehe 1999].

6.7.4.1 Einfluss der Fällungsparameter

Im Vorfeld der Versuche zur Phosphatelimination durch Magnetseparation wurden Flockungstests entsprechend dem DVGW Arbeitsblatt W 218 durchgeführt [DVGW 1993]. Zweck dieser Flockungstests war die Bestimmung der für eine quantitative Fällung bzw. Flockung benötigten Zusatzmengen an Eisensalzen sowie an synthetischem Magnetit. Als Versuchslösungen dienten auch in diesem Fall Proben des häuslichen Abwassers des Forschungszentrums Karlsruhe. Die Herstellung des als Zusatzmittel benötigten Magnetits erfolgte nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen

Oxidationsverfahren aus Eisen(II)-sulfat-heptahydrat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Natronlauge. Die zur vollständigen Phosphatfällung notwendigen Eisen(III)-chloridmengen wurden in zwei Versuchsreihen ermittelt. Hierbei erfolgte in der ersten Versuchsreihe die Fällung ausschließlich mit unterschiedlichen Mengen an Eisen(III)-chlorid sowie 0,17 mg/l des Flockungshilfsmittels (FHM) P3-ferrocryl[®] 8737 der Firma Stockhausen. Die zweite Versuchsreihe verlief analog, jedoch wurden dem Abwasser zusätzlich 25 mg/l Magnetit zugegeben. Die Angabe der dosierten Menge des Fällmittels erfolgt in normierter Form, wobei sich die Normierung auf die stöchiometrisch zur Bildung von FePO_4 benötigte Menge an Eisen(III)-ionen bezieht. Da in FePO_4 Eisen- und Phosphationen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 auftreten, wird rein formal eine Konzentration an Eisen(III)-ionen benötigt, die genau der vorliegenden Phosphatkonzentration entspricht. Eine Über- oder Unterdosierung an Fällmittel lässt sich dann wie folgt über den R_P -Wert angeben:

$$R_P(\text{FeCl}_3) = \frac{\text{eingesetzte, molare FeCl}_3 - \text{Konzentration}}{\text{vorliegende, molare Phosphatkonzentration}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \quad \text{Gl. [6.7-1]}$$

Aus den in Abbildung 6.7-1 aufgetragenen Ergebnissen der ersten Versuchsreihe ist zu erkennen, dass für eine 90 %-ige Fällung des Phosphats eine Dosierung an Eisen(III)-chlorid entsprechend einem $R_P(\text{FeCl}_3)$ -Wert von mindestens 1,75 benötigt wird. Die ebenfalls angeführten Werte der Versuchsreihe mit Magnetitzusatz zeigen, dass dieser im Bereich von $R_P(\text{FeCl}_3)$ -Werten $> 1,5$ nur noch eine geringfügige Verbesserung der Phosphatelimination bewirkt. Im Falle kleiner $R_P(\text{FeCl}_3)$ -Werte führt ein Magnetitzusatz dagegen zu einer deutlichen Erhöhung des durch die anschließende Membranfiltration entfernten Phosphatanteils. Das Ausmaß der zusätzlichen Phosphatelimination ist dabei aufgrund der geringen Dosiermenge nur schwer durch eine reine Adsorption von Phosphat an Magnetit erklärbar. Als Ursache lässt sich vielmehr vermuten, dass in der nasschemisch produzierten Magnetitsuspension neben Magnetit auch noch teilweise Eisen(II)-hydroxid vorliegt. Im Moment der Vermischung mit dem Abwasser reagiert Eisen(II)-hydroxid sehr rasch mit gelösten Luftsauerstoff zu Eisen(III)-hydroxid, welches wiederum in der Lage ist Phosphat zu binden.

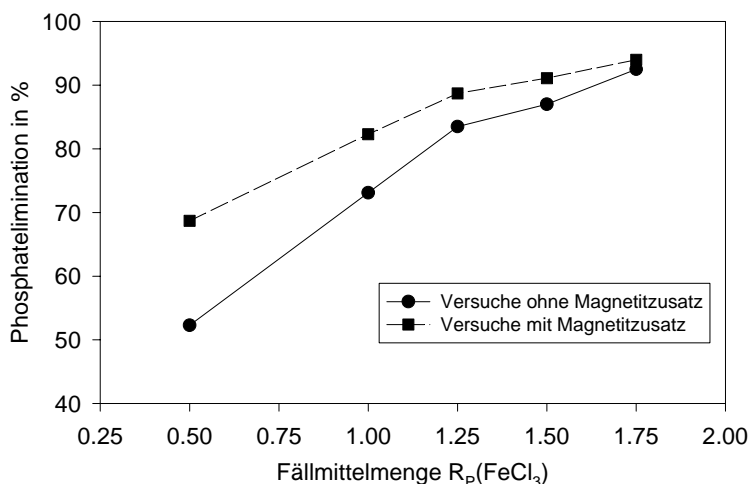


Abbildung 6.7-1: Ergebnisse der Flockungstests zur Ermittlung der benötigten Fällmittelmenge.

$c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 10 \text{ mg/l}$,
 $c(\text{FHM}) = 0,17 \text{ mg/l}$,
 $c(\text{Magnetit}) = 0 \text{ bzw. } 25 \text{ mg/l}$

Im Anschluss an die Bestimmung der erforderlichen Fällmittelmenge wurde die für eine erfolgreiche Abscheidung benötigte Magnetitdosierung ermittelt. Der hierbei eingesetzte Hochgradienten-Magnetseparator entsprach vom Funktionsprinzip bereits dem in Kapitel 6.4.3.3 besprochenen Prototypen KMP2. Im Unterschied zu diesem basierte das hier benutzte Modell jedoch noch auf einem Elektromagneten und hatte nur einen Abscheide- und einen Spülbereich [Franzreb 1998c]. Die Phosphatkonzentration der Versuchslösung schwankte im Zeitraum der Versuchsserie zwischen 10

und 14 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$, die eingestellte Filtergeschwindigkeit betrug 63 m/h und als Fällmitteldosierung wurde ein $R_p(\text{FeCl}_3)$ -Wert von ca. 1,5 eingestellt. Auf den Einsatz eines Flockungshilfsmittels wurde in der Versuchsreihe verzichtet, da es bei dessen Einsatz in Vorversuchen zu mechanischen Problemen mit der Drehung des Filterrads kam. Mit der Fällmitteldosierung entsprechend $R_p(\text{FeCl}_3) = 1,5$ wurde versucht die zusätzliche Phosphateliminationswirkung der Magnetitsuspension für eine Reduzierung der benötigten Eisen(III)-chloridmenge zu nutzen.

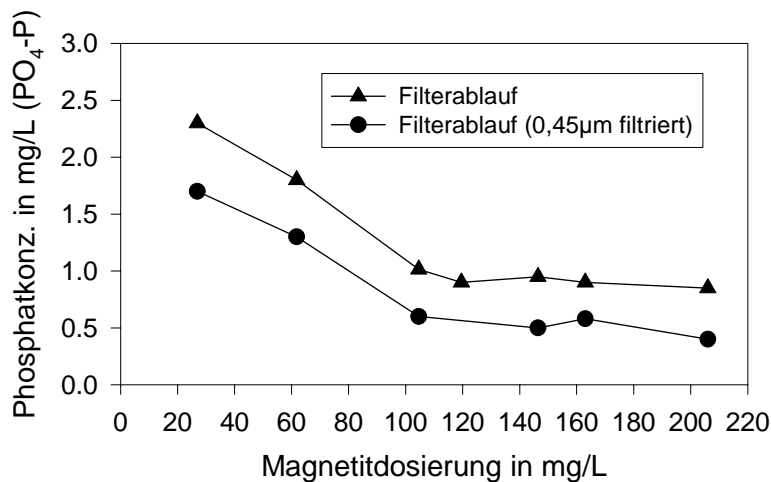


Abbildung 6.7-2: Abhängigkeit der Restphosphatkonzentration im Ablauf des Karussell-Magnetseparators von der eingesetzten Magnetitmenge.

$c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 10 - 14 \text{ mg/l}$,
 $B_0 = 0,57 \text{ Tesla}$, $v_0 = 63 \text{ m/h}$,
 $R_p(\text{FeCl}_3) = 1,1 - 1,5$

Wie aus Abbildung 6.7-2 zu erkennen, führte dieser geringe $R_p(\text{FeCl}_3)$ -Wert bei Einsatz von wenig Magnetit dazu, dass sowohl in den direkt gemessenen als auch in den zusätzlich membranfiltrierten Proben relativ hohe Phosphatkonzentrationen von bis zu 2,3 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ auftraten. Eine Erhöhung der Magnetitkonzentration bewirkte in beiden Fällen eine erhebliche Verringerung der Phosphatkonzentrationen. Der Magnetitzusatz führte also wie bereits aus den Flockungstests bekannt zu einer vollständigeren Fällung des Phosphats. Die zur Unterschreitung einer Phosphatkonzentration von 1 mg/l benötigte Magnetitmenge ist jedoch so hoch, dass sie die Einsparung an Fällungsmittel erheblich übertrifft. Vom Gesichtspunkt einer Minimierung der dosierten Chemikalienmenge ist daher der Einsatz großer Magnetitmengen bei gleichzeitiger Verringerung der Fällmitteldosierung nicht sinnvoll. Noch offen ist die Frage wie hoch die Magnetitdosierung für eine effektive magnetische Abscheidung sein muss. Überraschenderweise zeigt sich bei einer Betrachtung von Abbildung 6.7-2, dass die Differenz der Phosphatkonzentration von membranfiltrierten und unbehandelten Proben aus dem Separatorablauf im untersuchten Bereich nahezu unabhängig von der eingesetzten Magnetitmenge ist. Die Erwartung, dass eine höhere Magnetitkonzentration zu verbesserten magnetischen Eigenschaften und damit zu einer wesentlich besseren Abscheidung führt, wurde also im untersuchten Dosiermengenbereich nicht bestätigt.

Im Verlauf weiterer Versuche zeigte sich, dass es bei ausreichender Fällmitteldosierung aber noch stärkerer Reduzierung der Magnetitmenge schließlich doch zu einem erheblichen Rückgang der Abscheideleistung kommt (siehe Abbildung 6.7-3). Als Fazit lässt sich daher festhalten, dass im Falle von Phosphatkonzentrationen von ca. 10 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ eine Dosierung von 20-30 mg/l synthetischen Magnetits ausreicht, um eine ausreichende Abtrennbarkeit der in der Fällungsstufe gebildeten Flocken zu erreichen.

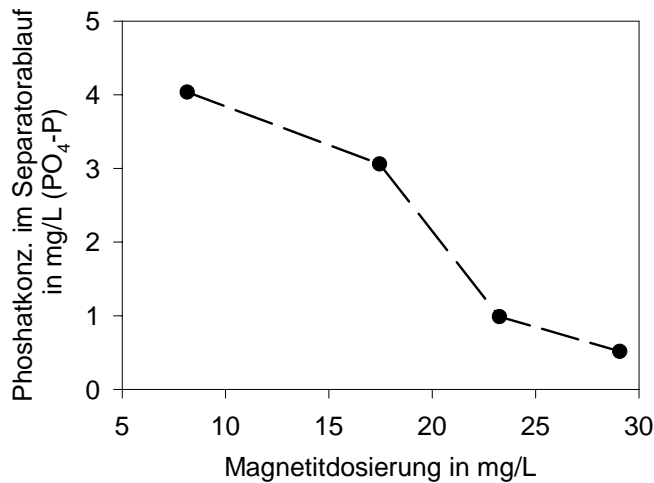


Abbildung 6.7-3: Abhängigkeit der Phosphatkonzentration im Filtrat von der zudosierten Magnetitmenge.

$c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 10 \text{ mg/l}$,
 $v_0 = 38 \text{ m/h}$, $R_P(\text{FeCl}_3) = 2,8$,
 $B_0 = 0,57 \text{ Tesla}$

6.7.4.2 Verfahrenstechnische Aspekte

Im Unterschied zu dem oberhalb eines gewissen Schwellenwertes nur noch geringen Einfluss der zudosierten Magnetitmenge ergab sich für den verwendeten ersten Prototypen eines Karussell-Magnetseparators eine starke Abnahme des Phosphateliminationsgrads mit zunehmender Filtergeschwindigkeit (Abbildung 6.7-4). So betrug bei einer Filtergeschwindigkeit von knapp 40 m/h die Phosphatkonzentration im Filtrat nur 0,5 mg/l entsprechend einer Phosphatelimination von 95 %, während bei einer Filtergeschwindigkeit von 93 m/h nur noch 65 % des Phosphats abgetrennt werden konnten. Eine Erhöhung der Filtergeschwindigkeit bewirkt zum einen eine Verringerung der Flockenabscheidewahrscheinlichkeit je Draht und zum anderen eine signifikante Verringerung der Aufnahmekapazität des Filters. Im vorliegenden Fall erscheint dabei insbesondere letzteres für die drastische Verschlechterung der Abscheideeffizienz verantwortlich. Die Ergebnisse späterer Laborexperimente zur Bestimmung der maximalen Beladungskapazität lassen vermuten, dass im Falle hoher Filtergeschwindigkeiten die gewählte Zykluszeit zu lang war und zum Zeitpunkt der Probenahme bereits ein teilweiser Filterdurchbruch erfolgte. Wie die folgenden Abschnitte zeigen werden, weisen spätere Experimente an dem Karussell-Magnetseparator KMP3 mit geringeren maximalen Matrixbeladungen trotz Filtergeschwindigkeiten von teilweise über 100 m/h bessere Abscheideeffizienzen auf.

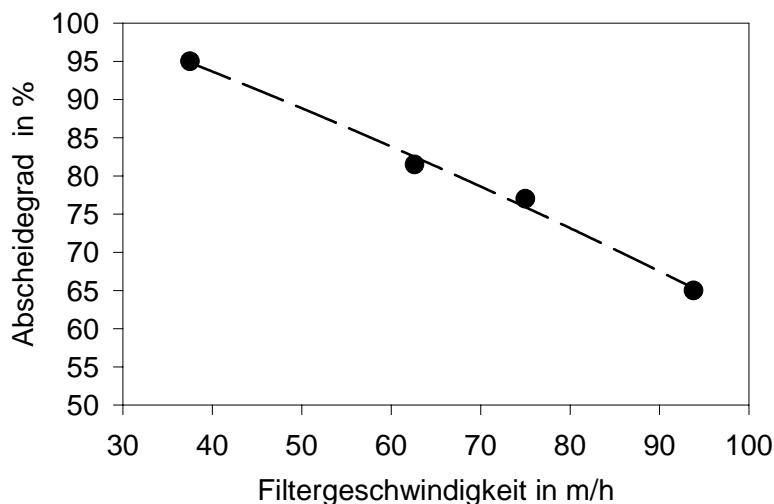


Abbildung 6.7-4: Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf die Phosphatelimination.

$c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 6,5 - 12 \text{ mg/l}$,
 $B_0 = 0,45 - 0,57 \text{ Tesla}$

Im Verlauf des Jahres 1997 wurde die Phosphatelimination der Kläranlage des Forschungszentrums Karlsruhe stark verbessert. Als Folge hieraus sank die Phosphatkonzentration des für Versuche zur Verfügung stehenden Kläranlagenablaufs von ursprünglich ca. 10 mg/l auf ca. 2 mg/l PO₄-P. Da die in der Kläranlage getroffenen Maßnahmen zur Phosphatelimination auch auf einer chemischen Fällung beruhen, ist zudem davon auszugehen, dass es sich bei den verbleibenden Phosphorverbindungen eher um schwer fällbare Spezies handelt. In der überwiegenden Anzahl der folgenden Versuchsreihen wurde dennoch auf eine Aufstockung der Versuchslösung mit Phosphat verzichtet, da es sich gezeigt hatte, dass das Anwendungsgebiet von Magnetseparatoren in kommunalen Kläranlagen am ehesten in einer weitergehenden Phosphatelimination, d.h. im Anschluss an eine biologische Phosphorelimination zu suchen ist. Der zur Verfügung stehende Kläranlagenablauf lag mit ca. 2 mg/l PO₄-P dabei am oberen Rand der in der Praxis zu erwartenden Konzentrationen und war damit als Versuchslösung gut geeignet. Aufgrund der geringeren Zulaufkonzentrationen verschob sich zudem die Ausrichtung der Versuche von dem ursprünglichen Ziel möglichst hoher Abscheideeffizienzen hin zu dem Ziel einer deutlichen Steigerung der Durchsätze, um die anfallenden Investitions- und Betriebskosten pro Kubikmeter Abwasser zu senken. Als Separator kam daher im Folgenden ausschließlich der für hohe Durchsätze optimierte Prototyp KMP3 (siehe Kapitel 5.5.2.2) zum Einsatz. Im Verlauf der Versuchsreihen [Franzreb 1999a, 2000a, 2001b] zeigte sich, dass bei ausreichender Fällungsmitteldosierung unter den neuen Randbedingungen die Magnetitdosierung den stärksten Einfluss auf das Abscheideergebnis hat. Die Leistungsfähigkeit des Prototypen KMP3 wird daher exemplarisch anhand der Abhängigkeit des Phosphatabscheidegrads von diesem Parameter diskutiert. Die während der Versuchsreihe zur Variation der Magnetitdosierung konstant gehaltenen Betriebsparameter sind in Tabelle 6.7-4 zusammengefasst, die Abscheideergebnisse sind in Abbildung 6.7-5 aufgetragen. Der Spülwasseranteil $V_{\text{spül}}$ lag unter 5 % und damit nach der Erhebung von Barjenbruch [Barjenbruch 1997] niedriger als der anfallende Spülwasseranteil konkurrierender Verfahren, wie z.B. automatische Schwerkraftfilter oder kontinuierliche Sandfilter.

Tabelle 6.7-4: Betriebsparameter der Versuchsreihe zur Variation der Magnetitdosierung

$V_{\text{spül}}$	Flussdichte	Flockungs- hilfsmittel (FHM)	c_{FHM}	$R_{\text{P}}(\text{FeCl}_3)$	v_0
%	Tesla	-	mg/l	-	m/h
4,3	0,4	Praestol 2540	1	2,3	100

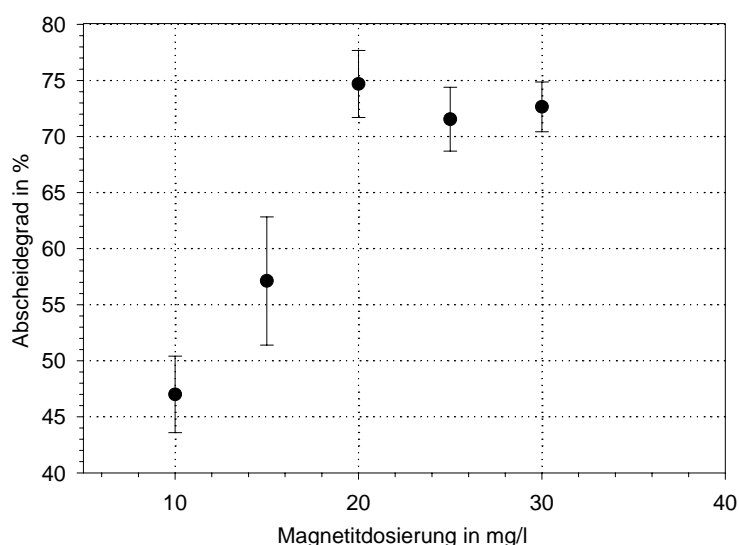


Abbildung 6.7-5: Einfluss der Magnetitdosierung auf den Phosphat-Abscheidegrad.

$$c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 2 \text{ mg/l,}$$

Die Versuchsergebnisse machen deutlich, dass unterhalb einer Magnetitdosierung von 20 mg/l die Abscheideeffizienz aufgrund der geringen Flockenssuszeptibilität und der hohen Filtergeschwindigkeit rasch absinkt. Ab einer Magnetitdosierung von 20 mg/l ergaben sich dagegen in allen drei Versuchen Phosphatabscheidegrade $> 70\%$ bzw. Ablaufkonzentrationen $< 0,6$ mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$. Die für Abbildung 6.7-2 angesprochene Unabhängigkeit der Abscheideeffizienz von der Magnetitdosierung oberhalb einer gewissen Grenzmenge tritt also auch in diesem Fall auf. Aufgrund der geringeren Phosphatkonzentration und der entsprechend geringeren Fällmitteldosierung ist der Magnetitgehalt der Flocken bei dem diese Art Sättigung auftritt aber wesentlich höher als im Falle der Versuche von Abbildung 6.7-3. Die Ursachen hierfür liegen in der höheren Filtergeschwindigkeit und vor allem in der wesentlich kürzeren Abscheideweglänge des Prototypen KMP3 gegenüber dem Prototypen KMP2. Die kürzere Abscheideweglänge führt dazu, dass der charakteristische Filterkoeffizient der Flocken wesentlich höher sein muss, um eine gute Abscheideeffizienz zu erzielen. Der höhere Filterkoeffizient wird dabei durch eine höhere Flockenssuszeptibilität bzw. einen höheren Magnetitgehalt erreicht.

Die eingestellte Fällungsmitteldosierung von $R_p(\text{FeCl}_3) = 2,3$ entspricht im Falle einer Zulaufkonzentration von 2 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ einem Fällmitteleinsatz von 24 mg/l $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Durch den Zusatz von 20 mg/l Magnetit wird daher die in der Nachfällung anfallende Schlammmasse signifikant erhöht, was sicherlich als ein Nachteil der Magnetseparation anzusehen ist. Bezogen auf den gesamten Schlammanfall einer Kläranlage liegt die Erhöhung jedoch nur im Bereich weniger Prozent. Nach einer Optimierung der Betriebsparameter in weiteren Versuchsreihen konnten trotz einer Steigerung der Filtergeschwindigkeit von 100 m/h auf 150 m/h Abscheidegrade von über 80% entsprechend mittleren Ablaufkonzentrationen $< 0,4$ mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ erzielt werden. Tabelle 6.7-5 und Abbildung 6.7-6 zeigen die Betriebsparameter sowie den zeitlichen Verlauf der gemessenen Phosphatkonzentrationen in Zulauf, Ablauf und membranfiltrierten Ablauf eines entsprechenden Versuchs.

Tabelle 6.7-5: Betriebsparameter zur Phosphatelimination mittels des Prototypen KMP3 unter optimierten Bedingungen

$V_{\text{spül}}$	Flussdichte	c_{FHM}	c_{Magnetit}	$R_p(\text{FeCl}_3)$	v_0
%	Tesla	mg/l	mg/l	-	m/h
6,7	0,4	1,0	25	2,0	150

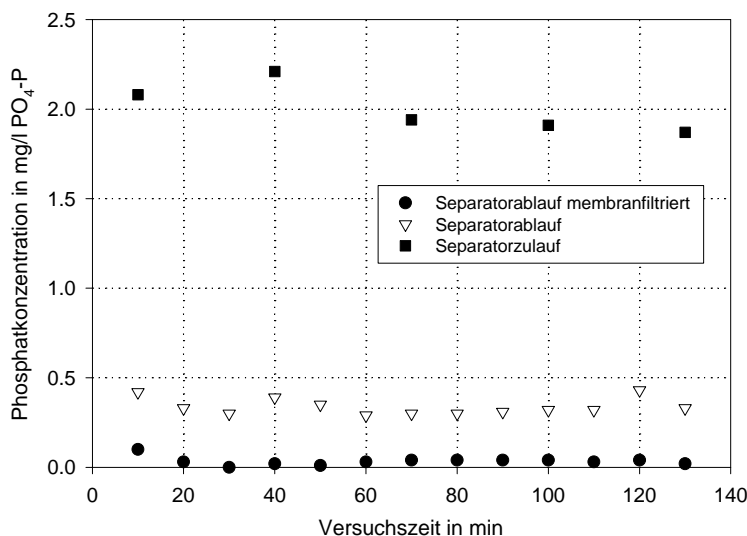


Abbildung 6.7-6: Zeitlicher Verlauf der Phosphatkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Karussell-Magnetseparators KMP3

Die membranfiltrierten Proben dienen dabei der Kontrolle der Güte der chemischen Fällung. In der Versuchszeit von 130 min vollführte das Karussell des Magnetseparators KMP3 (siehe Kapitel 5.5.2.2) mehr als vier volle Umdrehungen, d.h. jedes Filtersegment durchlief mindestens viermal den Zyklus zwischen Beladung und Spülung. Wie sich in früheren Versuchen über 24 Stunden gezeigt hatte, ist dieser viermalige Wechsel ausreichend um einen weitgehend stationären Betrieb des Separators und damit aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Nachdem die hohe Effizienz des Verfahrens der Magnetseparation in den Versuchsreihen an der Pilotanlage KMP3 gezeigt werden konnte, stellt sich die Frage nach der Möglichkeit des Up-Scalings einer entsprechenden Anlage. Die Permanentmagnetsysteme der in den Versuchen genutzten Pilotanlage besitzen Abmaße von ($L \times B \times H = 350 \times 250 \times 320$ mm). Die geringe Bauhöhe von nur 32 cm gestattet es daher mehrere der aus Separatorgehäuse, Filterkarussell und Permanentmagnetsystemen bestehenden Einheiten übereinander anzuordnen und durch eine gemeinsame Welle zu verbinden. Die Seitenansicht eines nach diesem Bauplan projektierten Prototypens des Karussell-Magnetseparators mit 100 - 150 m³/h Durchsatz zeigt Abbildung 6.7-7. Die benötigte Grundfläche des Separators beträgt nur ca. 2 m², die Gesamthöhe liegt bei ca. 2,5 m. Die hieraus errechenbare, auf die Grundfläche bezogene, Oberflächenbelastung des Magnetseparators liegt mit 50 – 75 m³/h um ca. eine Größenordnung über der kontinuierlicher Sandfilter bzw. automatischer Schwerkraftfilter. Entsprechend ergibt sich für den Karussell-Magnetseparator ein wesentlich geringerer Platzbedarf, was insbesondere im Fall bereits vorhandener Gebäude einen großen Vorteil darstellt. Zumindest im Falle knapper Stellflächen ist die Magnetseparation daher eine ernstzunehmende Alternative zur Fest-Flüssig-Trennung im Rahmen einer weitergehenden Phosphatelimination.

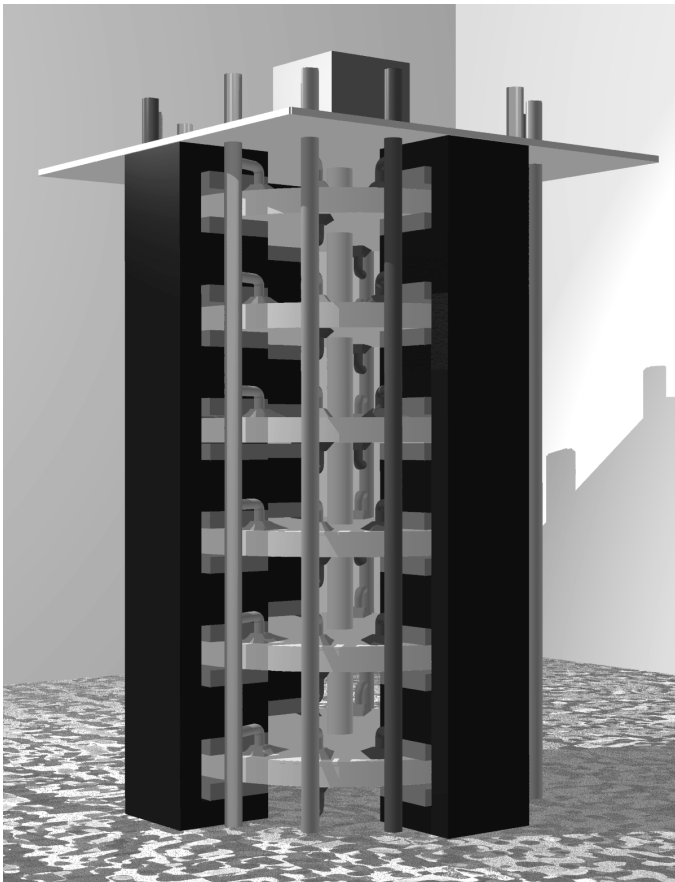


Abbildung 6.7-7: Schematische Seitenansicht eines geplanten Karussell-Magnetseparators für 100-150 m³/h.

6.8 Weitere Anwendungsbereiche von Magnetseparatoren

Der folgende abschließende Abschnitt liefert eine kurze Übersicht über weitere Anwendungsbereiche der Magnettechnologie, die zum Teil nur entfernt im Zusammenhang mit der Wasserreinigung bzw. Wasseraufbereitung zu sehen sind. Die Ausführungen beschränken sich auf eine kurze Beschreibung, was untersucht wurde und welche typischen Ergebnisse erzielbar sind. Für weitergehende Informationen sind Literaturhinweise auf die Originalarbeiten angeführt. Die Auflistung umfasst sowohl klassische Anwendungen von Magnetseparatoren im industriellen Maßstab in der Stahl- und Hüttenindustrie, als auch Ansätze, die zu ihrer Zeit nur im Labor- oder Pilotmaßstab durchgeführt wurden. Neben einer sicherlich unvollständigen Übersicht von in der Literatur beschriebenen Anwendungsfällen finden sich an dieser Stelle auch die Ergebnisse eigener Versuche an verschiedenen industriellen Proben. Die Experimente an diesen Proben erfolgten auf Anfrage und dienten dazu eine erste Abschätzung über das Einsatzpotential der Magnetseparation für den vorliegenden Anwendungsfall zu erhalten.

6.8.1 Übersicht der in der Literatur beschriebenen Arbeiten

Abtrennung von Öl aus Öl-Wasser Emulsionen

Petrakis und Ahner untersuchten die Abtrennung von Öl, PCBs sowie Trübstoffen aus Abwässern eines chemischen Betriebs nach vorangegangener Grob-Ölabscheidung [Petrakis 1978]. Durch die Zugabe von 3 g/l Magnetit und 25 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ werden mittels HGMS bei 0,07 Tesla 250-740 mg/l Öl zu 96 bis 99 % entfernt. Gleichzeitig wird der Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen um ca. 98 % reduziert. Die aufgrund der hohen Ölfrachten notwendige Magnetitdosierung von 3 g/l führt aber dazu, dass pro Arbeitszyklus nur 11 Bettvolumina abgereinigt werden. Bei einer gleichzeitig verwendeten Spülmenge von ca. 3 Bettvolumina errechnet sich hieraus ein hoher Spülwasseranteil von über 25 %. Dieser ist für eine praktische Anwendung des Verfahrens für die genannten Ölkonzentrationen sicherlich zu hoch. Im Falle von Ölkonzentrationen unter 100 mg/l und entsprechend reduzierten Zugabemengen an Magnetit und Aluminiumsulfat würde sich die Spülwassermenge auf ein akzeptables Maß reduzieren, die anfallende Menge an ölverschmutztem Magnetit-Konzentrat müsste jedoch weiter entwässert und vermutlich letztendlich deponiert werden. Die dabei anfallende Feststoffmenge von 300-400 g/m³ würde daher auch für den Fall geringerer Ölkonzentrationen nicht unerhebliche Deponiekosten verursachen.

Hochgradienten-Magnetseparatoren in der Stahl- und Hüttenindustrie

Die Abtrennung gut magnetischer Feinstpartikel aus Abwässern der Stahl- und Hüttenindustrie ist die älteste kommerzielle Anwendung von Hochgradienten-Magnetseparatoren in der Wassertechnologie. Bei den Einsatzfeldern handelt es sich unter anderem um Abwässer aus Gaswäschern oder Kühlwässer von Walzwerken. Aufgrund der guten magnetischen Eigenschaften der Partikel werden bei Filtergeschwindigkeiten zwischen 200 und 600 m/h Beladungskapazitäten von bis zu 400 kg/m³ und Abscheideeffizienzen von 80 bis 99 % erreicht. Die eingesetzten Flussdichten liegen im Bereich von 0,25 bis 1 Tesla. [Oberteuffer 1975; Harland 1976; Carlsson 1982; Petrakis 1980; Collan 1982].

Reinigung von Glasschleifschlämmen

Die Oberfläche von Bildröhren für Fernseher oder Monitore wird im Verlauf der Fabrikation unter Einsatz von Schleifmitteln zuerst abgeschliffen und anschließend poliert. Hierbei fallen große Mengen von Glasschlamm an, der mit Schleifmitteln und Eisenabrieb der Schleifwerkzeuge verunreinigt ist.

Insbesondere die ca. 1,5 bis 5 Gew-% Eisenabrieb verhindern dabei eine Wiederverwertung des Glasschlammes, da sie das daraus gewonnene Glas stark eintrüben. Aus diesem Grund existieren mehrere kommerzielle Anlagen, in denen mittels HGMS der Eisenabrieb selektiv aus dem Glasschleifschlamm entfernt wird. Ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit des Prozesses liefern Kenmoku und Sakata [Kenmoku 1984]. Mittels eines speziellen Hochgradienten-Magnetseparators können bei einer Filtergeschwindigkeit von 360 m/h und einem Magnetfeld von 0,25 Tesla mehr als 88 % des Eisenabriebs entfernt werden. Die Kapazität der beschriebenen Anlage beträgt dabei ca. 500 m³/h, bezogen auf den anfallenden Glasschleifschlamm mit 0,2 % Feststoffanteil.

Entfernung von Korrosionsprodukten aus Kondensatkreisläufen in Kraftwerken

Durch Korrosion insbesondere in Wärmeaustauschern kommt es zum Auftreten von Eisenverbindungen in den Kondensatkreisläufen von Kraftwerken. Das Auftreten dieser Verbindungen ist dabei generell nachteilig, da sie zu Ablagerungen in den Dampferzeugern und damit zu einer Verschlechterung des Wärmeaustauschs und einer Erhöhung der Störanfälligkeit führen. Im Falle von Kernkraftwerken sind die Auswirkungen erhöhter Mikropartikelkonzentrationen im Kondensatkreislauf sogar noch nachteiliger, da diese Partikel als Transportvehikel für radioaktive Isotope wie z.B. Co-60 werden und dadurch die Radioaktivität über den gesamten Primärkreislauf verteilen. Insbesondere in den USA werden daher in Kernkraftwerken teilweise Hochgradienten-Magnetseparatoren zur Reduzierung der Konzentration an eisenhaltigen Mikropartikeln im Kondensatkreislauf eingesetzt. Ein Beispiel ist der Einsatz eines HGMS-Systems von Sala Inc. innerhalb des Kondensatkreislaufs bei Drücken von über 100 bar und Temperaturen von 250°C [Rodgers 1981]. Trotz Filtergeschwindigkeiten von bis zu 1000 m/h konnten dabei bei Flussdichten von 0,5 Tesla über 90 % der Eisenpartikel abgetrennt werden. Die Zulaufkonzentrationen an Eisen lagen im Bereich zwischen 5-25 µg/l, wobei es sich im Normalbetrieb zum größten Teil um Magnetit handelte. Weitere Beispiele für die Anwendung von HGMS auf Basis von Elektromagneten für die Kondensatreinigung finden sich bei Soda sowie Gerber [Soda 1984; Gerber 1984]. Über ein alternatives Design unter Verwendung von Stäben aus permanentmagnetischem Material berichtet ebenfalls Gerber [Gerber 1994]. Mit einer Anordnung aus acht übereinander angeordneten Lagen aus Sm-Co Magnetstäben konnten für Magnetitpartikel von 20 µm Durchmesser bei Filtergeschwindigkeiten von 36 bzw. 360 m/h Abscheideeffizienzen von 85 % bzw. 67 % erreicht werden.

6.8.2 Arbeiten am Forschungszentrum Karlsruhe

Abtrennung metallischer Feinstpartikeln aus Spülwässern der Automobilindustrie

Die Abtrennung metallischer Feinstpartikeln aus den in Spritz- und Tauchanlagen verwendeten Spülwässern ist ein notwendiger Teilschritt der Vorbehandlung innerhalb eines Lackierprozesses. Die Spülwässer dieser Anlagen werden über lange Zeiträume im Kreislauf geführt, so dass es ohne eine entsprechende Abtrennvorrichtung auch für relativ geringe Partikeleinträge zu einer starken Anreicherung und damit einer Beeinträchtigung des Prozesses kommt. Stand der Technik ist derzeit die Abtrennung von Partikeln größer ca. 40 µm mit Hilfe einfacher Stabmagnetanordnungen, die in die Bäder bzw. in die Rohrleitungen eingebracht werden. Mit Hilfe der entwickelten Hochgradienten-Magnetseparatoren auf Permanentmagnetbasis ist demgegenüber eine Abtrennung gut magnetisierbarer Feinstpartikel bis in den Größenbereich von ca. 10 µm bei sehr hohen Filtergeschwindigkeiten von bis zu 1000 m/h möglich. Entsprechende Versuche im Labormaßstab ergaben bereits bei Flussdichten von 250 mTesla Beladungskapazitäten der Abscheidematrix von bis zu 200 kg/m³. Der unter Prozessbedingungen abschätzbare Spülwasseranfall ergibt sich damit zu weniger als 1 % des behandelten Spülwasservolumens.

Aufbereitung von Kühlschmierstoffen

Bei der mechanischen Bearbeitung metallischer Werkstücke werden in Regel große Mengen von Kühlschmierstoffen benötigt. Die Kühlschmierstoffe dienen zum Kühlen u. Schmieren der Werkzeuge bei der spanabhebenden Metallbearbeitung, d.h. beim Bohren, Drehen, Fräsen, Sägen, Schleifen u. Feilen. Den Hauptbestandteil der Kühlschmierstoffe bilden zumeist stabile Emulsionen dünnflüssiger Mineralöle in Wasser, wobei weitere Zusätze zur chemischen und bakteriologischen Beständigkeit sowie zum Korrosionsschutz enthalten sind. Neben dem Kühlen und Schmieren haben die Stoffe zusätzlich die Aufgabe die anfallenden Metallspäne abzutransportieren. Die vom Werkstück ablaufende Emulsion wird aufgefangen, aufbereitet und wiederverwendet. Für die Aufbereitung ist, insbesondere im Falle einer Anwendung des Verfahrens des Schleifens, die Entfernung metallischer Feinstpartikel im Mikrometerbereich notwendig. Handelt es sich um ein magnetisierbares Material bietet die Magnetseparation hierzu ein effizientes Verfahren. Entsprechende Versuche wurde unter Einsatz eines Labormagnetseparators bei einer Flussdichte von 0,35 Tesla und Filtergeschwindigkeiten zwischen 50 – 100 m/h durchgeführt. Der Drahradius der eingesetzten Abscheidematrix betrug $a = 125 \mu\text{m}$, die Matrixlänge lag bei 2,5 cm. Ausgehend von einem Kühlschmierstoff mit einer Ausgangskonzentration von ca. 100 mg/l Fe in Form metallischer Feinstpartikel mit einem mittleren Flächenäquivalentdurchmesser von $20 \mu\text{m}$ konnten Abscheideeffizienzen zwischen 90 und 95 % erreicht werden. Die erreichten Sättigungsbeladungen der Abscheidematrix lagen bei 100 – 140 kg/m³.

Reinigung organischer Medien von mineralischen Verunreinigungen

Neben Kühlschmierstoffen wurde auch die Abtrennung magnetischer Verunreinigungen aus rein organischen Flüssigkeiten untersucht. Ursache für derartige Verunreinigungen kann z.B. der Abrieb oder Austrag nickel- oder eisenhaltiger Katalysatoren sein, die für eine chemische Umsetzung der organischen Flüssigkeit eingesetzt wurden. Die untersuchten Flüssigkeiten hatten Viskositäten von 13,5 bzw. 3 mPa·s und waren damit um ein mehrfaches viskoser als Wasser ($\approx 1\text{mPa}\cdot\text{s}$ bei 25°C). Mit Hilfe des Labormagnetseparators konnten bei einer Flussdichte von 0,4 Tesla aus den Flüssigkeiten magnetisierbare Feinstpartikel mit einem mittleren Flächenäquivalentdurchmesser von $35 \mu\text{m}$ und einer spezifischen Sättigungsmagnetisierung von $M_{g,s}$ von $55 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ abgetrennt. werden. Im Falle der Flüssigkeit mit einer Viskosität von 13,5 mPa·s ergab sich bei einer Filtergeschwindigkeit von 80 m/h eine Abscheideeffizienz von 75 %, im Falle der Flüssigkeit mit einer Viskosität von 3 mPa·s wurden bei 220 m/h sogar 85-90 % erreicht. Die gemessenen Sättigungsbeladungen lagen im Bereich von 200 kg/m³.

Entfernung metallischer Verunreinigungen aus Aufschlämmungen

Ziel der bisher beschriebenen Anwendungen war die vollständige Entfernung von in geringen Konzentrationen vorhandenen magnetischen Verunreinigungen aus verschiedenen Flüssigkeiten. Im Rahmen der Erprobung der entwickelten Hochgradienten-Magnetseparatoren für verschiedene industrielle Anwender wurde jedoch auch ein Einsatzfall untersucht, in dem als Ziel die selektive Entfernung metallischer Feinstpartikel aus einer Siliciumcarbit-Aufschlämmung mit 150 kg SiC pro Kubikmeter vorgegeben war. Die abzutrennenden Partikel hatten eine hohe spezifische Sättigungsmagnetisierung von ca. $200 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ aber nur geringe Teilchengrößen im Bereich von 1-10 μm . Trotz der geringen Partikelgröße gelang es bei Flussdichten von 0,5 Tesla und Filtergeschwindigkeiten von 150 m/h die Konzentration der magnetisierbaren Verunreinigung um über 95 % zu reduzieren. Die erzielten Sättigungsbeladungen lagen bei 150 – 200 kg/m³.

7 Ausblick

Als Fazit des vorgehenden Kapitels bezüglich der Anwendungen der Magnettechnologie in der Abwasserreinigung bzw. Wasseraufbereitung bleibt festzuhalten, dass sich die kommerziell etablierten Einsatzgebiete in den letzten beiden Jahrzehnten nicht wesentlich verändert oder vermehrt haben. Neben der klassischen Abtrennung ferri- oder ferromagnetischer Feinstpartikel gibt es mit dem Sirofloc-Verfahren und der Schwermetall- bzw. Phosphatelimination mittels Magnetic Seeding und anschließender Hochgradienten-Magnetseparation zwar magnettechnologische Verfahren zur Wasserreinigung, die in diesem Zeitraum erstmals im industriellen Maßstab realisiert wurden und denen eventuell der Schritt zu einer anerkannten und weitverbreiteten Technologie gelingt. Die Prinzipien dieser Verfahren wurden aber ebenfalls bereits in den siebziger Jahren entwickelt und stellen somit keine echten Neuerungen dar.

Im Unterschied zu der weitgehenden Stagnation auf dem Gebiet der Anwendungen existieren wesentliche Verbesserungen auf dem Gebiet der Magnetseparatorentwicklung. Durch die Verbesserung der Fertigungstechnik für konventionelle Supraleiter wie Nb_3Sn , der Nutzung von Hochtemperatur-Supraleitern für die Stromzufuhr und der Entwicklung kompakter und effizienter Kühlaggregate sind supraleitende Magnetsysteme heute bei geringerem Preis deutlich leistungsfähiger als z.B. Anfang der achtziger Jahre. Für die Abtrennung paramagnetischer Feinstpartikel aus großen Volumenströmen konnten sich daher auf Supraleitern basierende Hochgradienten-Magnetseparatoren gegenüber Systemen mit konventionellen Elektromagneten durchsetzen. Magnetseparatoren stellen damit neben NMR-Systemen eine der bisher wenigen industriellen Nutzungen der Supraleitung dar.

Wie bereits erwähnt gab es auch auf dem Gebiet der Permanentmagnetsysteme in den beiden letzten Jahrzehnten enorme Fortschritte, insbesondere was den Preis der eigentlichen Seltenerd-magnete betrifft. Dementsprechend steigt die weltweit produzierte Menge an Seltenerd-magneten und die Zahl ihrer Anwendungen rasch an, während z.B. die Produktionsrate für Ferritmagnete eher stagniert. Viele der ehemals von Ferriten dominierten Bautypen von Magnetseparatoren, wie z.B. Trommelmagnet-separatoren oder Wirbelstromscheider, werden heutzutage überwiegend unter Verwendung von Seltenerd-magneten gefertigt und sind damit bei gleicher Baugröße wesentlich leistungsfähiger. Entsprechend haben sich die Teilchengrößen der mittels dieser Technologien abtrennbaren Komponenten verringert bzw. der Durchsatz der Anlagen wurde gesteigert. Während also die Fortschritte der Separatorentwicklung in anderen Anwendungsgebieten wie z.B. der Aufreinigung mineralischer Rohstoffe oder der Recyclingindustrie durchaus aufgenommen wurden, fanden sie in der Wasserreinigung bisher keine Resonanz. Im folgenden werden aus Sicht des Autors die Gründe hierfür beleuchtet und ein Weg vorgezeichnet, welche Aufgaben und Fragestellungen angegangen werden müssen, um diesen Missstand zu beheben.

Betrachtet man die Einsatzgebiete von Magnetseparatoren in der Aufbereitung mineralischer Rohstoffe bzw. im Recycling so zeigt sich, dass der Hauptvorteil der Magnettechnologie nicht in der Erzielung besonders hoher Abscheideeffizienzen oder Filtergeschwindigkeiten besteht, sondern in der Selektivität des Verfahrens. Mit Magnetseparatoren ist es möglich, magnetische Partikel selektiv aus einem Gemisch mit anderen Teilchen abzutrennen, die im gleichen Größenbereich liegen. Die Magnetseparation stellt hierbei oftmals das einzige praktikable Verfahren dar, mit dem diese Trennaufgabe durchgeführt werden kann. Andere Möglichkeiten, wie z.B. eine Schwertrübetrennung nach der Dichte oder eine Flotation, sind entweder aufwendiger oder aufgrund eines zu geringen Unterschieds der verschiedenen Komponenten des Gemisch in Bezug auf die dabei relevanten physikalischen Größen nicht praktikabel.

Gerade der Vorteil einer selektiven Wirkung auf magnetische Partikel ist für die Anwendung der Magnettechnologie in der Wasserreinigung aber in der Regel nicht relevant oder in vielen Fällen sogar von Nachteil. Die Aufgabe der Fest-Flüssig-Trennung in der Wasserreinigung umfasst gewöhnlich alle suspendierten Feststoffe, so dass bei Einsatz von Magnetseparatoren oftmals zusätzliche Maßnahmen wie z.B. Magnetic Seeding und eine Flockung erforderlich werden. Für die Aufgabe der direkten Abtrennung ferri- oder ferromagnetischer Feinstpartikel bietet die Magnettechnologie aufgrund der im Bereich von inhomogenen Magnetfeldern auftretenden starken Kräfte jedoch unbestreitbare Vorteile. Die Nutzung der Magnetkraft ermöglicht in diesem Fall Filtergeschwindigkeiten bzw. Durchsätze pro Separatoreinheit, die weit über denen konkurrierender Trennverfahren liegen. Dementsprechend hat sich die Magnetseparation auf Gebieten wie z.B. der Wasserreinigung in Stahl- oder Walzwerken durchsetzen können und stellt ein etabliertes Verfahren dar.

Es stellt sich nun die Frage, ob durch die Fortschritte in der Separatorentwicklung inzwischen nicht ein Punkt erreicht ist, an dem die möglichen Vorteile eines Einsatzes der Magnettechnologie den dabei erforderlichen zusätzlichen Aufwand auch für andere Aufgabenstellungen überwiegen. Als Vorteile sind dabei neben der Schaffung kleiner kompakter Einheiten mit hohem spezifischen Durchsatz auch die robuste und im Falle der Verwendung von Permanentmagneten einfache Bauweise von Magnetseparatoren zu sehen. Trommelmagnetseparatoren aber auch Hochgradienten-Magnetseparatoren sind unempfindlich gegenüber Verstopfungen und Verblockungen. Zudem ist die Materialwahl für den Bereich, der mit dem zu behandelnden Medium in Kontakt kommt, nahezu beliebig, d.h. es können neben Stahl oder Messing auch Kunststoffe verwendet werden. Eine Ausnahme bildet hier lediglich die Abscheidematrix von Hochgradienten-Magnetseparatoren, aber auch in diesem Fall ist eine gewisse Wahlfreiheit gegeben und es besteht die Möglichkeit die Drähte der Abscheidematrix zu beschichten. Durch geeignete Materialwahl lassen sich daher Magnetseparatoren entwerfen, die sehr korrosionsbeständig sowie unempfindlich gegenüber hohen Temperaturen und Drücken sind. Gerade die letztgenannten Eigenschaften wurden bisher wenig beachtet und ermöglichen der Magnettechnologie eventuell Anwendungen in anspruchsvollen, industriellen Trennaufgaben. Derartige Trennaufgaben treten dabei weniger in der traditionellen Abwasserreinigung als mehr in produktionsintegrierten Kreisläufen auf.

Welche Aspekte magnetetechnologischer Verfahren bedürfen zur Realisierung neuer Anwendungen weiterer Forschung? Die Antwort auf diese Frage kann selbstverständlich nur subjektiver Natur sein. Die folgenden Abschnitte basieren dabei auf den Erfahrungen und Beiträgen des Autors zu mehreren der relevanten Wissensgebiete, wie den Eigenschaften organischer und anorganischer Sorbentien (insbesondere Ionenaustauscher), der Theorie konventioneller bzw. magnetisch wirkender Tiefenfilter, der Separatorentwicklung sowie allgemein der industriellen Abwasserbehandlung.

Theorie der Magnetseparation

Die grundlegenden Gleichungen zur Beschreibung des Verhaltens von Partikeln im Bereich inhomogener Magnetfelder sind seit langem bekannt und inzwischen für zahlreiche verschiedene Annahmen und Randbedingungen, insbesondere der Hydrodynamik, explizit oder numerisch gelöst. Mit den entsprechenden Rechenprogrammen gelingt für wohl definierte Partikel eine befriedigende Beschreibung z.B. der Partikelbahnen und der Abscheideeffizienzen unbeladener Hochgradienten-Magnetseparatoren. In praktischen Fällen sind für die Auslegung eines Magnetseparators dennoch in der Regel experimentelle Voruntersuchungen unverzichtbar, da verschiedene Aspekte der zu behandelnden Suspension unbekannt sind oder von den bekannten Theorien nur unzureichend erfasst werden. Zu diesen Aspekten gehört z.B. die genaue Partikelgrößenverteilung, wobei insbesondere veränderliche Partikelzusammensetzungen und -formen verschiedener Größenklassen die

Beschreibung erschweren. Zusätzlich spielen oftmals zwischenpartikuläre Wechselwirkungen eine Rolle, wobei diese u.a. durch Van-der-Waals-, Coulomb- und magnetische Kräfte verursacht werden. Diese Wechselwirkungen spielen für die Partikelanlagerungen an der Abscheidematrix bzw. für die Partikelagglomeration eine wichtige Rolle, so dass insbesondere Größen wie die maximale Beladungskapazität und die Effizienz von Spülzyklen davon betroffen sind. Während auch in diesem Fall die grundlegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten wohlbekannt sind, scheitert eine Übertragung in Rechenprogramme für komplette Magnetseparatoren und reale Versuchssuspensionen bisher an der Komplexität der Zusammenhänge und der unzureichenden Datenbasis. Dementsprechend ist selbst für weitgehend bekannte Suspensionen industrieller Anwendungen eine Berechnung der maximalen Beladungskapazität und der erzielbaren Spüeffizienz nur sehr grob oder nicht möglich. Die Abschätzung dieser Daten erfolgt aus Erfahrungswerten oder aus Vorexperimenten. Da diese Vorexperimente gewöhnlich in Laborseparatoren ohne allzu großen Aufwand durchführbar sind, wird eine weitergehende Einbeziehung der genannten zwischenpartikulären Wechselwirkungen in die Theorie der Magnetseparation zwar für wissenschaftlich interessant aber aus praktischen Gesichtspunkten nicht besonders dringlich angesehen.

Separatorentwicklung

Wie zu Beginn dieses Kapitels ausgeführt, wurden bei den verschiedenen Magnetfeldquellen für Magnetseparatoren in den letzten beiden Jahrzehnten große Fortschritte erzielt. Die heute mit supraleitenden Magneten auch in großen Volumina realisierbaren Flusssichten sind auch für anspruchsvolle Trennaufgaben ausreichend und stellen in den wenigsten Fällen den limitierenden Faktor dar. Ein möglicher Ansatzpunkt für Verbesserungen im Zusammenhang mit supraleitenden Magnetsystemen ist sicherlich noch der Preis dieser Anlagen. Die Impulse für entsprechende Verbesserungen sind aber sicherlich eher aus den Gebieten der Physik und des Maschinenbaus als aus der Verfahrenstechnik zu erwarten. Im Falle von Permanentmagnetsystemen ist aus der Sicht der Separatorentwicklung eine weitere Steigerung der Leistungsdaten und hier insbesondere des Energieprodukts $B \cdot H$ wünschenswert. Hierzu ist jedoch anzumerken, dass bereits heute das eigentliche Magnetmaterial selbst im Falle der Verwendung von NdFeB oftmals nur noch einen relativ geringen Anteil von vielleicht 10-20% der Separatorkosten ausmacht. Ein weiterer Preisverfall des Magnetmaterials wird daher nur noch relativ geringe Auswirkungen auf die Herstellungskosten entsprechender Magnetseparatoren haben.

Während die Entwicklung der Magnetfeldquellen demnach zu einem gewissen Optimum geführt hat, trifft dies auf die eigentlichen Separatoren nach Meinung des Autors noch nicht zu. Den höchsten Entwicklungsstand haben konventionelle Trommelmagnetseparatoren und Hochgradienten-Magnetseparatoren erreicht. Aber auch in ihrem Fall sind die verwendeten Geometrien und die Strömungsführung bisher zumeist einfach gestaltet. Insbesondere durch eine detaillierte Modellierung der Strömungsverhältnisse durch Finite Element Methoden erscheint daher eine weitere Verbesserung der Effizienz durch z.B. eine Vergleichmäßigung der Suspensionszufuhr zur Abscheidematrix oder eine Vermeidung von Totzonen möglich. Handelt es sich im Falle von Trommelmagnetseparatoren und Hochgradienten-Magnetseparatoren dabei eher um Optimierungsaufgaben, so steht die Entwicklung der Offene- Gradienten Magnetseparatoren erst am Anfang. Für die Aufgabe der Magnetseparation von Feinstteilchen aus wässrigen Medien existieren für diesen Separatortypen bisher nur experimentelle Versuchsanlagen im Labormaßstab. Der Hauptgrund für das geringe kommerzielle Interesse an der Offene-Gradienten Magnetseparation ist wohl in den gegenüber Hochgradienten-Magnetseparatoren wesentlich geringeren realisierbaren Magnetkräften zu suchen. Auf dem Gebiet der Abtrennung paramagnetischer Feinstpartikel ist dieser Separatortyp daher nicht einsetzbar. Der Aufgabenbereich der Abtrennung gut magnetischer Teilchen im Größenbereich $>$

40 µm wird zum anderen aber bisher durch Trommelmagnetseparatoren abgedeckt. Inwieweit Offene-Gradienten Magnetseparatoren hierzu eine Alternative darstellen muss Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Ein Nachteil gegenüber Trommelmagnetseparatoren ist aber sicherlich der geringere Feststoffgehalt des abgetrennten Konzentrats.

Ein mögliches Einsatzgebiet der genannten neuartigen Separatortypen könnte aber die Abtrennung gut magnetischer Sorbenspartikel im Größenbereich weniger Mikrometer darstellen, die für Trommelmagnetseparatoren nicht mehr zugänglich sind. Hierzu sind zwar auch bereits Hochgradienten-Magnetseparatoren mit vergleichsweise geringer Magnetfeldstärke in der Lage, diese besitzen aber gegenüber Offene-Gradienten Magnetseparatoren die Nachteile einer diskontinuierlichen Betriebsweise und der Verwendung von Einbauten. Insbesondere in Anwendungsfällen mit sehr hohen Ansprüchen in Bezug auf die Reinigungsmöglichkeiten der Magnetseparatoren könnten kontinuierlich arbeitende Bautypen ohne jegliche Einbauten selbst höhere Investitionskosten rechtfertigen. Entsprechende Einsatzgebiete sind unter anderem im Bereich der Biotechnologie denkbar, wo die Verwendung funktionalisierter, magnetischer Sorbenspartikel zur Abtrennung von Biomolekülen aus Zellsuspensionen in sehr kleinem Maßstab bereits heute Stand der Technik ist.

Anwendungsentwicklung

Der höchste Forschungs- und Entwicklungsbedarf in Bezug auf die angestrebte Erweiterung der Einsatzgebiete magnetischer Verfahren in Bereichen wie der Abwasserreinigung, der Wasseraufbereitung oder der prozessintegrierten Wasserkreislaufführung besteht in der Erprobung neuer Anwendungskonzepte. Sowohl im Falle des Ferritprozesses als auch des Magnetic Seedings (siehe Kapitel 6) handelt es sich im Prinzip um sogenannte „End of Pipe“-Techniken, d.h. die Verfahren kommen erst in betriebsinternen oder kommunalen Kläranlagen zum Einsatz und dienen ausschließlich der Einhaltung gesetzlicher Ablaufgrenzwerte. Die anfallenden Konzentrate bzw. Schlämme stellen in der Regel zu entsorgende Abfallströme dar und verursachen zusätzliche Kosten. Entsprechende Techniken haben sicherlich nach wie vor ihre Einsatzberechtigung in Fällen, in denen die abzutrennende Substanz keinerlei Wert darstellt oder in denen der Aufwand einer Rückgewinnung aufgrund der sehr geringen anfallenden Mengen in keinem Verhältnis zu den erzielbaren Rohstoffeinsparungen steht. Bei dem Ziel der Entwicklung neuartiger Verfahrenskonzepte sollte der Wunsch einer weitgehenden Kreislaufschließung aber von Anfang an eine der Prämissen darstellen.

Im Zusammenhang mit dem Einsatz von Magnettechnologie erscheint hierzu das Konzept selektiver, magnetischer Sorbentien am vielversprechendsten. Mittels entsprechender Sorbentien lassen sich gelöste Substanzen insbesondere auch bei hoher Verdünnung effektiv aus Wässern abtrennen und später z.B. durch einen Regenerationsschritt in konzentrierter Form zurückgewinnen. Diese Konzentrate lassen sich dabei oftmals, wie z.B. in der Galvanik, direkt in den Prozess rückführen. Die Herstellung magnetischer Modifikationen bereits industriell gefertigter Sorbentien stellt in der Regel kein besonderes Problem dar. So lassen sich chemisch weitgehend inerte, magnetische Verbindungen wie z.B. Magnetit, Maghemit oder Chromoxid in Form feinsten Pulver während eines Polymerisationsschrittes einfach in die entstehenden Sorbenspartikel einbinden. Bereits durch Beimischungen im Bereich von 10-20 Gewichtsprozent erhalten die Sorbenspartikel hierdurch magnetische Eigenschaften, die sie einer Abtrennung mittels Magnetseparatoren leicht zugänglich machen. Die magnetischen Modifikationen besitzen gegenüber ihren unmagnetischen Pendanten die Nachteile einer etwas geringeren Kapazität und einer gegenüber gewissen Substanzen verringerten chemischen Beständigkeit. Durch eine Beschichtung der magnetischen Mikropartikel vor ihrem Einschluss lässt sich das zuletzt genannte Problem aber weitgehend beheben.

Das Konzept magnetischer Modifikationen bekannter Sorbentien bietet den Vorteil, dass bestehende Prozesse nur in den Punkten geändert werden müssen, in denen die Verwendung der Magnettechnologie echte Vorteile verspricht. So ist die Verwendung der Sorbentien in einfachen Rohrreaktoren mit anschließender Magnetseparation denkbar, während die Regeneration nach wie vor in Form von Festbetten erfolgt. Die Einführung der magnetischen Partikeleigenschaften erweitert lediglich die Möglichkeiten bei der Wahl der für einen Anwendungszweck besonders geeigneten verfahrenstechnischen Lösung. Dass bei der Betrachtung der zusätzlichen Möglichkeiten dabei nicht nur Magnetseparatoren zu beachten sind, zeigt bereits das Beispiel des Sirofloc-Verfahrens (Kapitel 6.2.2). In diesem Beispiel wird die Eigenschaft von Magnetitteilchen ausgenutzt, sich einfach magnetisieren und später wieder demagnetisieren zu lassen. Im magnetisierten Zustand bilden die Primärteilchen von weniger als 10 µm Durchmesser größere Agglomerate, die in einem Absetzbecken rasch sedimentieren. Nach einer Abtrennung und Reinigung werden die Teilchen wieder demagnetisiert und liegen damit für einen späteren Einsatz als Sorbenspartikel wieder vereinzelt vor. Schließlich ergeben sich durch die magnetischen Eigenschaften unabhängig von der Magnetseparation auch Möglichkeiten zum Einsatz neuartiger und innovativer Reaktoren. Insbesondere im Zusammenhang mit Fluidbetten lassen sich durch die Einwirkung eines äußeren Magnetfelds auf das hydrodynamische Partikelverhalten zwei interessante Effekte realisieren [Hausmann 2000, Franzreb 2001a]: Durch das Anlegen eines homogenen magnetischen Felds entlang der Längsachse eines Fluidbetts magnetischer Partikel lässt sich eine Kettung in Strömungsrichtung erzielen. Hierdurch wird die üblicherweise in Fluidbetten auftretende axiale Vermischung der Partikel stark zurückgedrängt und es resultiert ein Systemzustand, der als Magnetisch Stabilisiertes Fluidbett, kurz MSFB, bezeichnet wird. Ein MSFB zeichnet sich gegenüber gewöhnlichen Wirbelschichten durch eine verringerte Dispersion und damit durch eine höhere Anzahl theoretischer Trennböden aus. [Rosensweig 1979a,b; Siegell 1987, 1989, 1991; Sajc 1994; Goetz 1991; Nishio 1991; Fleming 1991; Wu 1997]. Wird dagegen ein Fluidbett mit einem magnetischen Wechselfeld überlagert, werden Partikel mit einer permanenten Magnetisierung neben der üblichen Translation in eine zusätzliche Rotation versetzt. Durch diesen über das ganze Volumen verteilten Energieeintrag lässt sich in Systemen, in denen der äußere Stofftransport limitierend ist, die Umsatzrate steigern. Des Weiteren ist durch den Einsatz eines Wechselfelds die Fluidisierung der Partikel bereits für sehr geringe Anströmgeschwindigkeiten und selbst in Batchreaktoren möglich. [Hershler 1969; Sada 1980; Gusakov 1995; Sakai 1999; Franzreb 2001c].

Neben dem Einsatz im Zusammenhang mit magnetischen Sorbentien sind die genannten Ansätze auch für katalytische und hier insbesondere enzymkatalytische Umsetzungen interessant. Die Immobilisierung von Enzymen auf magnetischen Mikropartikeln erhöht in der Regel die Langzeitstabilität dieser Biomoleküle und erlaubt ihre einfache Abtrennung auch aus feststoffhaltigen Medien. Im Gegensatz zu in gelartigen oder porösen makroskopischen Körpern eingeschlossenen Varianten bleiben die Enzyme an der Oberfläche kompakter, magnetischer Mikropartikel von nur ca. 2 µm Durchmesser auch für größere Biomoleküle frei zugänglich und besitzen somit eine höhere Aktivität. Nach einem Reaktionsschritt in einem unter Umständen magnetisch durchmischten Reaktor erfolgt eine rasche und effektive Abtrennung mittels Hochgradienten-Magnetseparatoren oder auch Offene Gradienten Magnetseparatoren.

Schließlich können neben magnetischen Modifikationen organischer Sorbentien und speziell funktionalisierten, magnetischen Mikropartikeln auch verschiedene anorganische Sorbensmaterialien ein interessanter Ausgangspunkt für neuartige magnettechnologische Verfahren sein. So stellt insbesondere Eisenhydroxid ein exzellentes Sorbens für verschiedene Oxianionen, wie z.B. Arsenat, dar. Eisenhydroxid ist dabei normalerweise nicht in partikulärer Form verfügbar, sondern muss durch spezielle Herstellungsverfahren (z.B. Gefriertrocknung) erzeugt werden. Versuche mit entsprechendem Material zeigen eine sehr große Eliminationsleistung, die Kinetik der Sorption ist aber durch die Porenkinetik innerhalb der Granulatpartikel limitiert, so dass nur geringe

Filtergeschwindigkeiten realisiert werden können. Werden anstelle von Granulatpartikeln von ca. 1 mm Größe wesentlich kleinere Mikropartikel dieses Materials verwendet erhöht sich die Sorptionskinetik und die Kapazitätsausnutzung des Verfahrens beträchtlich. Mit den entsprechend feinkörnigen Sorbenspartikeln ist jedoch aufgrund des auftretenden Druckverlusts grundsätzlich kein konventioneller Filterbetrieb mehr möglich, sondern die Handhabung muss wiederum in Fluidbetten, Rührreaktoren oder Rohrreaktoren erfolgen, wobei die zumindest paramagnetischen Eigenschaften der Partikel den Einsatz von Magnettechnologie ermöglichen. Werden auch in diesem Fall während des Herstellungsprozesses Pulver sehr gut magnetischer Substanzen zugemischt, so ist neben der starken Verbesserung der magnetischen Eigenschaften des Eisenhydroxids auch die Verwendung anderer anorganischer Sorbentien, wie z.B. Aktivtonerde, denkbar. Entsprechende Sorbenspartikel eignen sich u.a. für die Elimination von Selenat, Antimonat und Fluorid und sind damit für die Behandlung von gegen belasteten Grundwässern gut geeignet.

Als Fazit ist festzuhalten, dass die Entwicklung neuartiger magnetischer Sorbentien ein großes Potenzial für neue Anwendungsgebiete magnettechnologischer Verfahrenstechnik in sich birgt. Die Palette der hierdurch in Betracht kommenden Einsatzgebiete reicht vom Schwermetallrecycling aus Spülwässern der Galvanik, über die enzymkatalytische Produktion und Abtrennung wertvoller Substanzen in biotechnologischen Prozessen, bis hin zu einer Aufbereitung von wiederum mit Schwermetallionen aber auch toxischen Anionen belasteten Grundwässern. Die dabei in Frage kommenden Magnettechniken reichen von anspruchsvoller „High-Tech“, wie z.B. Magnetisch Stabilisierten Fluidbetten oder supraleitenden Magnetischen Barrieren für die schonende Abtrennung wertvoller Antibiotika, hin zu einfachen, robusten Hochgradienten-Magnetseparatoren und Trommelmagnetseparatoren auf Permanentmagnetbasis. Die zuletzt genannten Separatoren in Kombination mit kostengünstigen, anorganischen Sorbensmaterialien sind dabei interessante „Low-Tech“-Verfahren, die zur Trinkwasserbehandlung auch in schwer zugänglichen Regionen z.B. Südamerikas oder Asiens geeignet sind.

8 Anhang

8.1 Formelzeichen und Symbole

Lateinische Formelzeichen

a	[m]	Drahradius
A	[m ²]	Fläche
a _p	[m s ⁻²]	Partikelbeschleunigung
b	[m]	Partikelradius
B	[Tesla], [T]	Flußdichte
b _C	[m]	Grenzpartikelradius für einen festen Anlagerungsbereich
c	[mol m ⁻³], [kg m ⁻³]	molare Konzentration oder Stoffmengenkonzentration
C	[-]	Integrationskonstante
c _N	[m ⁻³]	Partikelkonzentration
c _{NG}	[m ⁻³]	Grenzpartikelkonzentration für kubisch einfache Packung
C _w	[-]	Widerstandsbeiwert eines umströmten Körpers
d	[m]	Durchmesser
D	[m ² s]	Diffusionskoeffizient
D _m	[-]	Demagnetisierungsfaktor
E _{DC}	[J]	Energiepotential der coulombschen Wechselwirkung
E _{DM}	[J]	Energiepotential der magnetischen Wechselwirkung
E _V	[-]	Verstärkungsfaktor
F	[C mol ⁻¹]	Faradaykonstante: F = 96485 C/mol
f _M	[-]	Geometriefaktor der Anordnung der Abscheidematrix
F _i	[N]	Kraft
f _G	[-]	Anpassungsparameter zur Berechnung der laminaren Grenzschichtdicke für verschiedene umströmte Körper
f _R	[-]	Reibungskoeffizient
F _R	[N]	Reibungskraft
F _S	[N]	Schleppkraft auf ein Partikel in der laminaren Grenzschicht
F _V	[-]	Füllfaktor der Abscheidematrix
F _w	[N]	Hydrodynamische Widerstandskraft auf ein Partikel
f _λ	[-]	Korrekturfkt. für die Beladungsabhängigkeit von λ
H	[A m ⁻¹]	Feldstärke
h ₀	[m]	halber Drahtmittelpunktsabstand in einem Gitter
H ₀	[A m ⁻¹]	Feldstärke des homogenen Hintergrundmagnetfelds

H_C	[A m ⁻¹]	Koerzitivfeldstärke
J	[Tesla]	Polarisation
J_R	[Tesla]	Remanenzpolarisation
k	[J K ⁻¹]	Boltzmannkonstante $k = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ J/K
K	[-]	Hilfsgröße: $K = M_D/2H_0$
L	[m]	Länge
L_F	[m]	Filterlänge
L_a	[-]	Mit dem Drahradius normierte Filterlänge bei axialer Anordnung
m	[kg]	Masse
M	[A m ⁻¹]	Magnetisierung
\tilde{M}	[g mol ⁻¹]	Molmasse
M_P	[A m ⁻¹]	Partikelmagnetisierung
M_R	[A m ⁻¹]	Remanenzmagnetisierung
M_S	[A m ⁻¹]	Sättigungsmagnetisierung
M_{gS}	[A·m ² ·kg ⁻¹]	spezifische Sättigungsmagnetisierung: $M_{gS} = M_S/\rho_P$
\dot{N}_{aus}	[1 s ⁻¹]	Anzahl an Partikeln die pro Zeiteinheit den Filter verlassen
\dot{N}_{ein}	[1 s ⁻¹]	Anzahl an Partikeln die pro Zeiteinheit in den Filter eintreten
p	[N m ⁻²]	Druck
P_F	[-]	Abscheideeffizienz
Q	[m ³ h ⁻¹]	Volumenstrom
q_{sv}	[kg m ⁻³]	Feststoffgehalt im Absetzvolumen
r	[m]	Polarkoordinate
R	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	Universelle Gaskonstante: $R = 8,314$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
R_C	[m]	Einfangradius
$R_P(FeCl_3)$	[-]	Vielfaches der stöchiometrischen Dosierung bei der Phosphatfällung mit Eisensalzen
r_s	[m]	Sättigungsradius, d.h. maximale Ausdehnung des Anlagerungsbereichs
SM	[m ³ kg ⁻¹]	Absetzvolumen pro kg Feststoff
SV	[-]	Absetzvolumen pro Liter Lösung entsprechend DIN 38409-H9-2
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
t_{DB}	[s]	theoretische Filterdurchbruchzeit
t_N	[-]	normierte Filterdurchbruchzeit $t_N = t/t_{DB}$

v	$[\text{m s}^{-1}]$	Geschwindigkeit
V	$[\text{m}^3]$	Volumen
v_0	$[\text{m s}^{-1}]$	Leerrohrgeschwindigkeit
v_F	$[\text{m s}^{-1}]$	Filtergeschwindigkeit
v_m	$[\text{m s}^{-1}]$	magnetische Geschwindigkeit gem. Gl.[1.1-3]
v_m^*	$[\text{m s}^{-1}]$	magnetische Geschwindigkeit im Übergangsbereich der Partikelumströmung
v_{DT}	$[\text{m s}^{-1}]$	Partikeldrift aufgrund thermischer Diffusion
v_{DC}	$[\text{m s}^{-1}]$	Partikeldrift aufgrund coulombscher, zwischenpartikulärer Wechselwirkungen
v_{DM}	$[\text{m s}^{-1}]$	Partikeldrift aufgrund magnetischer, zwischenpartikulärer Wechselwirkungen
V_P	$[\text{m}^3]$	Partikelvolumen
v_{rel}	$[\text{m s}^{-1}]$	Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Fluid
W	$[\text{J}]$	Hilfsvariable: $W = (2/3) \cdot \pi \mu_0 \Delta \kappa \cdot M_{s,D} H_0 b^3$
W_{mag}	$[\text{J}]$	Im Magnetfeld gespeicherte Energie
x	$[-]$	Kartesische Koordinate
x_{Feret}	$[\text{m}]$	Partikel-Feret-Durchmesser
x_V	$[-]$	Volumenanteil in einer Mischung
x_M	$[-]$	Massenanteil in einer Mischung
y	$[-]$	Kartesische Koordinate
z	$[-]$	Kartesische Koordinate
z_{ae}	$[-]$	Benötigte Drahtlänge zur Partikelabscheidung bei axialer Anordnung
z_{Ca}	$[-]$	normierte Einfanglänge für axiale Anordnung: $z_{Ca} = z_{ae} \cdot v_m / v_0$
z_I	$[-]$	Ionenwertigkeit

Griechische Formelzeichen

α	$[-]$	Winkel zwischen der Strömungs- und der Magnetfeldrichtung
γ_{MK}	$[-]$	Mascheronische Konstante, $\gamma_{MK} = 1.7811$
γ_V	$[-]$	Pro Drahtvolumen angelagertes Partikelvolumen
γ_M	$[-]$	Pro Drahtmasse angelagerte Partikelmasse
δ	$[\text{m}]$	Dicke der laminaren Grenzschicht
ε_{Fl}	$[-]$	Flockenporosität
$1 - \varepsilon_{Fl}$	$[-]$	Flockenfeststoffanteil
ε_F	$[-]$	Hohlraumvolumenanteil des Filters

ε_r	[-]	Dielektrizitätskonstante von Wasser: $\varepsilon_r \approx 80$
ε_p	[-]	Packungsdichte der Partikel im Anlagerungsbereich
ε_0	[F m ⁻¹]	Dielektrizitätskonstante des Vakuums: $\varepsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12}$ F/m
η	kg m ⁻¹ s ⁻¹	Dynamische Viskosität
θ	[-]	Winkel zwischen der Feldrichtung und der Verbindungslinie zwischen Draht- und Partikelmittelpunkt
κ	[-]	Volumenssuszeptibilität
$\Delta\kappa$	[-]	$\Delta\kappa = \kappa_p - \kappa_f$
κ_{DH}	[m ⁻¹]	Debye-Hückel-Parameter
κ_g	[m ³ kg ⁻¹]	Massensuszeptibilität
κ_i	[-]	Intrinsische Suszeptibilität
λ	[m ⁻¹]	Filterkoeffizient
λ_0	[m ⁻¹]	Filterkoeffizient der unbeladenen Abscheidematrix
μ_0	[N A ⁻²]	Magnetische Feldkonstante
μ_r	[-]	Permeabilitätszahl
ν	[m ² s]	Kinematische Viskosität
ρ	[kg m ⁻³]	Dichte
ρ_p	[kg m ⁻³]	Partikeldichte
σ	[kg m ⁻³]	Beladung der Filtermatrix
τ	[-]	Dimensionslose Zeitvariable: $\tau = v_0 \cdot t / a$
τ_F	[s]	Filterzeit: $\tau_F = t - z/v_F$
τ_{VM}	[s]	mittlere Verweilzeit
φ	[-]	Polarkoordinate
Φ	[A]	Magnetisches Potential
ϕ	[m ⁻² s ⁻¹]	Partikelfluß
ψ_0	[V]	Helmholtzpotential an der Partikeloberfläche
\Re	[-]	Hydrodynamischer Faktor: $\Re = 2 - \ln \text{Re}_D$

Indizes

0	konstante Größe bezogen auf Zeit und Raum
a	mit dem Drahtradius a normierte Größe
b	„bulk“
D	Draht
e	Endzustand
exp	„experimentell“
F	Filter

f	„fluid“ , d.h. in der Regel Wasser
Fl	Flocke
g	„spezifische“, d.h. auf die Dichte bezogen
i	Anfangszustand
m	„Magnet-“
P	Partikel
r	„radial“-Komponente einer Größe in Polarkoordinaten
S	„Sättigungs-“
x	Komponente in x-Richtung
y	Komponente in y-Richtung
z	Komponente in z-Richtung
φ, θ	„tangential“- Komponente einer Größe in Polarkoordinaten

Kennzahlen:

N_L	Beladungskennzahl: $N_L = \frac{4\pi b H_0 \cdot \Delta\kappa \cdot M_D}{\rho_f v_0^{3/2} \sqrt{v \cdot a}}$
Re_D	Drahtreynoldszahl: $Re_D = \frac{v_0 \cdot 2a}{v}$
Re_p	Partikelreynoldszahl: $Re_p = \frac{v_{rel} \cdot 2b}{v}$

Abkürzungen:

AFS	Abfiltrierbare Stoffe
BV	Bettvolumen, d.h. Volumen des Abscheideraums
FHM	Flockungshilfsmittel
HGMS	Hochgradienten-Magnetseparation bzw. Hochgradienten-Magnetseparatoren
IMR	Induced Magnetic Roll Separator
OGMS	Offene-Gradienten Magnetseparatoren
OMS	Orientierende Magnetseparation
PCB	Polychlorierte Biphenyle

8.2 Literatur

- Aharoni, A.: (1976), "Traction force on paramagnetic particles in magnetic separators", IEEE Trans. Magn., MAG-12 (3), 234-235
- Alexander, L.; Klug, H.P.: (1950), "Determination of Crystallite Size with X-Ray Spectrometer.", J. of Appl. Phys., 21, 137-142
- Allen, D.M.; Sargent, R.L.; Oberteuffer, J.A.: (1977), "Treatment of combined sewer overflows by high gradient magnetic separation", Environmental Protection Technology Series, EPA-600/2-77-015, Cincinnati, Ohio
- Allen, T.: (1990), "Interaction Between Particles and Fluids in a Gravitational Field", Particle Size Measurement, Chapman and Hall, London
- Alsalihi, Z.: (1995), "Global structure of KAPPA code", Technical Report ISS Bericht 95/5, Institut für Strömungslehre und Strömungsmaschinen an der Universität Karlsruhe, Karlsruhe
- Anand, P.; Etzel, J.E.; Friedlaender, F.J.: (1985), "Heavy metals removal by high gradient magnetic separation", IEEE Trans. Magn., MAG-21 (5), 2062-2064
- Anderson, N.J.; Eldridge, R.J.; Kolarik, L.O.; Swinton, E.A.; Weiss, D.E.: (1979a), "Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles-I. Use of magnetic cation exchange resins to introduce Aluminium Ion", Wat. Res., 14, 959-966
- Anderson, N.J.; Bolto, B.A.; Eldridge, R.J.; Kolarik, L.O.; Swinton, E.A.: (1979b), "Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles - II. Coagulation with magnetic polymer composites", Wat. Res., 14, 967-973
- Anderson, N.J.; Dixon, D.R.; Swinton, E.A.: (1979c), "Continuous ion exchange with magnetic shell resins. I. Dealkalisation - Pilot plant study", J. Chem. Tech. Biotechnol., 29, 332-338
- Anderson, N.J.; Kolarik, L.O.; Swinton, E.A.; Weis, D.E.: (1982a), "Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles - III. Immobilized metal hydroxide gels", Wat. Res., 16, 1327-1334
- Anderson, N.J.; Bolto, B.A.; Dixon, D.R.; Kolarik, L.O.; Priestley, A.J.; Raper, W.G.C.: (1982b), "Water and Wastewater Treatment with reusable magnetite particles", Wat. Sci. Tech., 14, 1545-1546
- Anderson, N.J.; Bolto, B.A.; Blesing, N.V.; Kolarik, L.O.; Priestley, A.J.; Raper, W.G.C.: (1983a), "Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles - VI. Pilot plant operation", Wat. Res., 17 (10), 1235-1243
- Anderson, N.J.; Priestley, A.J.: (1983b), "Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles - V. Process development", Wat. Res., 17 (10), 1227-1233
- Anderson, N.J.; Bolto, B.A.; Pawlowski, L.: (1984), "A method for chromate removal from cooling tower blowdown water", Nuclear and Chemical Waste Management, 5, 125-129
- Anderson, N.J.; Blesing, B.A.; Bolto, B.A.; Jackson, M.B.: (1987), "The role of polyelectrolytes in a magnetic process for water clarification", Reactive Polymers, 7, 47-55
- Arvidson, B.R.; Fritz, A.J.: (1985), "New inexpensive high-gradient magnetic separator", Proc. 15th Intl. Mineral Processing Congress, 2.-9.6.1985, Cannes, Frankreich, 317-329
- Bahaj, A.S.; Ellwood, D.C.; Watson, J.H.P.: (1991), "Extraction of heavy metals using microorganisms and high gradient magnetic separation", IEEE Trans. Magn., 27 (6), 5371-5374
- Bahaj, A.S.; James, P.A.B.; Croudace, I.W.: (1994), "Metal uptake and separation using magnetotactic bacteria", IEEE Trans. Magn., 30 (6), 4707-4709

- Bahaj, A.S.; James, P.A.B.; Moeschler, F.D.: (1996), "An alternative method for the estimation of the magnetic moment of non-spherical magnetotactic Bacteria", *IEEE Transactions on magnetics*, 32 (5), 5133-5135
- Bahaj, A.S.; James, P.A.B.; Moeschler, F.D.: (1998a), "Low magnetic-field separation system for metal-loaded magnetotactic bacteria", *J. Magn. Magn. Mater.*, 117-181, 1453-1454
- Bahaj, A.S.; Croudace, I.W.; James, P.A.B.; Moeschler, F.D.; Warwick, P.E.: (1998b), "Continuous radionuclide recovery from wastewater using magnetotactic bacteria", *J. Magn. Magn. Mater.*, 184, 241-244
- Barjenbruch, M.: (1997), "Leistungsfähigkeit und Kosten von Filtern in der kommunalen Abwasserreinigung", Dissertation, Universität Hannover, Hannover
- Becker, N.S.C.; Chin, W.J.; Eldridge, R.J.; Swinton, E.A.: (1989), "Recovery of heavy metals from municipal and industrial wastewaters with magnetic ion exchange resins", 12th symposium on wastewater treatment and 1st workshop on drinking water, Ministère de l'environnement, Quebec
- Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N.: (1960), "Transport Phenomena", John Wiley and Sons, New York
- Birss, R.R.; Gerber, R.; Parker, M.R.: (1976), "Theory and design of axially ordered filters for high intensity magnetic separation", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12 (6), 892-894
- Birss, R.R.; Gerber, R.; Parker, M.R.; Sheerer, T.J.: (1978a), "Theory and performance of axial magnetic filters in laminar flow conditions", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14 (5), 389-391
- Birss, R.R.; Gerber, R.; Parker, M.R.; Sheerer, T.J.: (1978b), "Laminar flow model of particle capture of axial magnetic filters", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14 (6), 1165-1169
- Birss, R.R.; Parker, M.R.; Sheerer, T.J.: (1980a), "Statistics of particle capture in HGMS", *IEEE Trans Magn.*, MAG-16 (5), 830-832
- Birss, R.R.; Parker, M.R.; Sheerer, T.J.: (1980b), "A radioactive tracer technique for evaluation of magnetic filter performance", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-16 (5), 836-839
- Bitton, G.; Mitchell, R.; deLatour, C.; Maxwell, E.: (1974a), "Phosphate removal by magnetic filtration", *Wat. Res.*, 8, 107-109
- Bitton, G.; Mitchell, R.: (1974b), "The removal of *ESCHERICHIA COLI*-Bakteriophage T7 by magnetic filtration", *Wat. Res.*, 8, 549-551
- Bolsaitis, K.; Kelland, D.R.; Schmitz, G.; Maxwell, E.: (1982), "Particle size effects on capture and matrix loading in HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18 (6), 1677-1679
- Bolto, B.A.; Cross, K.W.V.; Eldridge, R.J.; Swinton, E.A.; Weiss, D.E.: (1975a), "Magnetic Filter Aids", *Chem. Engineering Progress*, 71 (12), 47-50
- Bolto, B.A.; Dixon, D.R.; Eldridge, R.J.; Swinton, E.A.; Weiss, D.E.; Willis, D.: (1975b), "The use of magnetic polymers in water treatment", *J. Polymer Sci.*, 49, 211-219
- Bolto, B.A.; Dixon, D.R.; Priestley, A.J.; Swinton, E.A.: (1977), "Ion exchange in a moving bed of magnetized resin", *Prog. Wat. Tech.*, 9, 833-844
- Bolto, B.A.; Eldridge, R.J.; Dixon, D.R.: (1978), "Graft Polymerization on Magnetic Polymer Substrates", *J. Appl. Polymer Sci.*, 22, 1977-1982
- Bolto, B.A.: (1979a), "Magnetic micro-ion-exchange resins", *Ion exchange for pollution control*, CRC Press, Boca Raton, Florida
- Bolto, B.A.; Priestley, A.J.; Siudak, R.V.: (1979b), "A continuous process for decolorizing hardwood caustic bleach plant effluent using a magnetic basic ion exchange resin", *Appita*, 32 (5)

- Bolto, B.A.; Dixon, D.R.; Swinton, E.A.; Weiss, D.E.: (1979c), "Continuous Ion Exchange Using Magnetic Shell Resins.- I. Dealkalisation - Laboratory Scale", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 29, 325-331
- Bolto, B.A.; Swinton, E.A.; Nadebaum, P.R.; Murtagh, R.W.: (1982), "Desalination by continuous ion exchange based on thermally regenerable magnetic microresins", *Wat. Sci. Tech.*, 14, 523-534
- Bolto, B.A.: (1990), "Magnetic particle technology for wastewater treatment", *Waste Management*, 10, 11-21
- Buchholz, B.A.; Nunez, L.; Vandegrift, G.F.: (1996), "Radiolysis and hydrolysis of magnetically assisted chemical separation particles", *Sep. Sci. Technol.*, 31 (14), 1933-1952
- Buchholz, B.A.; Tuazon, H.E.; Kaminski, M.D.; Aase, S.B.; Nunez, L.; Vandegrift, G.F.: (1997), "Optimizing the coating process of organic actinide extractants on magnetically assisted chemical separation particles", *Separation and Purification Technology*, 11, 211-219
- Burns, M.A.; Graves, D.J.: (1987), "Application of magnetically stabilized fluidized beds to bioseparations", *Reactive Polymers*, 6, 45-50
- Burns, M.A.; Kvesitadze, G.I.; Graves, D.J.: (1985), "Dried calcium alginate/magnetite spheres: a new support for chromatographic separations and enzyme immobilisation", *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 137-145
- Carlsson, M.: (1982), "High gradient magnetic filtration for water treatment in the iron and steel industries.", *Steel Times*, January, 13-14
- Charles, S.W.: (1991), "Some magnetic properties of ultrafine magnetic particles", *Magnetic properties of fine particles.*, North-Holland, Amsterdam
- Chen, W.Y.; Anderson, P.R.; Holsen, T.M.: (1991), "Recovery and recycle of metals from wastewater with a magnetite-based adsorption process", *Res. J. WPCF*, 63 (7), 958-964
- Cheong, J.H.; Kun, J.L.: (1996), "Removal of Co^{2+} Ions from Aqueous Solution by Ferrite Process", *Sep. Sci. Technol.*, 31 (8), 1137-1160
- Chin, W.J.; Eldridge, R.J.: (1988), "Treatment of metal finishing wastewaters by continuous moving-bed ion exchange with magnetic resins", *Proceedings of CHEMECA'98*, 28-31 August, Sydney
- Choi, S.: (1993), "Untersuchungen zur Schwermetallelimination aus Abwasser durch die Ausfällung mit künstlichem hergestelltem Magnetit", *Dissertation*, Universität Hamburg-Harburg, Hamburg
- Choi, S.; Calmano, W.; Förstner, U.: (1994), "Untersuchungen zur Abtrennung von Schwermetallen aus Abwasser mit frisch hergestelltem Magnetit", *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 22 (6), 254-260
- Clarkson, C.J.; Kelland, D.; King, T.B.: (1976), "Model for calculation of capture radii of a high gradient magnetic separator at moderate Reynolds numbers", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12 (6), 901-903
- Clarkson, C.J.; Kelland, D.R.: (1978), "Theory and experimental verification of a model for high gradient magnetic separation", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14 (3), 97-103
- Clemence, L.J.; Eldridge, R.J.; Lydiate, J.: (1984), "Preparation of magnetic ion exchangers by cerium-initiated graft polymerisation on crosslinked polyvinyl alcohol", *Reactive Polymers*, 2, 197-207
- Collan, H.K.; Kokkala, M.; Ritvos, A.; Pohjola, V.: (1977), "Rapid evaluation of magnetic filter performance", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13 (5), 1480-1482
- Collan, H.K.; Kokkala, M.A.; Toikka, O.E.: (1982), "Application of the theory of magnetic filtration in determining the optimum filter configuration", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18 (3), 827-832
- Cowen, C.; Friedlaender, F.J.; Jaluria, R.: (1975), "High gradient magnetic field particle capture on a single wire", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-11 (5), 1600-1602

- Cowen, C.; Friedlaender, F.J.; Jaluria, R.: (1976a), "Single wire model of high gradient magnetic separation processes I", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12 (5), 466-470
- Cowen, C.; Friedlaender, F.J.; Jaluria, R.: (1976b), "Single wire model of high gradient magnetic separation processes II", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12 (6), 898-900
- Cowen, C.; Friedlaender, F.J.: (1977), "Single wire model of high gradient magnetic separation processes III", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13 (5), 1483-1485
- Cummings, D.L.; Himmelblau, D.A.; Oberteuffer, J.A.: (1976a), "Capture of small paramagnetic particles by magnetic forces from low speed fluid flows", *AIChE J.*, 22 (3), 569-575
- Cummings, D.L.; Prieve, D.C.; Powers, G.J.: (1976b), "The motion of small paramagnetic particles in a high gradient magnetic separator", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12 (5), 471-473
- Davies, L.P.; Gerber, R.: (1990), "2-D simulation of ultra-fine particle capture by a single-wire magnetic collector", *IEEE Trans. Magn.*, 26 (5), 1867-1869
- Deckwer, W.-D.: (1985), "Reaktionstechnik von Blasensäulen", Verlag Salle + Sauerländer,
- deLatour, C.: (1973), "Magnetic Separation in Water Pollution Control", *IEEE Trans. Magn.*, Mag-9 (3), 314-316
- deLatour, C.: (1974), "Magnetic Fields in Aqueous Systems", Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Boston, U.S.A.
- deLatour, C.; Kolm, H.H.: (1975), "Magnetic Separation in water pollution control - II", *IEEE Trans. Mag.*, Mag-11 (5), 1570-1572
- deLatour, C.; Kolm, H.H.: (1976a), "High-Gradient Magnetic Separation. A Water Treatment Alternative", *J. AWWA*, (June), 325-327
- deLatour, C.: (1976b), "Seeding Principles of High Gradient Magnetic Separation", *J. AWWA*, (August), 443-446
- deLatour, C.: (1976c), "HGMS; Economics, Applications, and Seed Reuse", *J. AWWA*, (September), 498-500
- deLatour, C.; Schmitz, G.; Maxwell, E.; Kelland, D.: (1983), "Designing HGMS matrix arrays for selective filtration", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-19 (5), 2127-2129
- deReuver, J.L.: (1994), "Magnetic wastewater treatment in the US chemical industry", *Filtration & Separation*, (Sep./Oct.), 605-607
- Deutsche Chemische Gesellschaft: (1965), "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 60, Kupfer Teil B - Lieferung 3", Verlag Chemie, Weinheim
- Dixon, D.R.: (1984), "Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles - VII. A colloid chemistry study of the effect of inorganic ions on the efficiency of clarification", *Wat. Res.*, 18 (5), 529-534
- Dixon, D.R.: (1987), "Sirofloc - A New Approach", *The Chemical Engineer*, June, 39
- DVGW: (1993), "Flockungstestverfahren bei der Wasseraufbereitung", *DVGW-Arbeitsblatt W 218*, ZfGW-Verlag, Frankfurt a.M.
- Ebenhög, M.: (1995), "Magnetische Abscheidung von Schwermetallausfällungen aus Abwässern der Leder- und Galvanikindustrie", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Eisenstein, I.: (1978a), "Magnetic traction force in an HGMS with an ordered array of wires: I", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14 (6), 1148-1154
- Eisenstein, I.: (1978b), "Magnetic traction force in an HGMS with an ordered array of wires: II", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14 (6), 1155-1157
- Eldridge, R.J.: (1995), "Moving-bed ion exchange with magnetic resins", *Reviews in Chemical Engineering*, 11 (3), 185-228

- Faseur, A.; vanDooren, K.; Vanbrabant, R.; Goossens, W.R.A.: (1988), "Electromagnetic treatment of Wastewaters", *Filtr. Sep.*, Sep/Oct, 344-347
- Feitknecht, W.: (1959), "Über die Oxidation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wässrigen Lösungen", *Z. Elektrochem.*, 63, 34-43
- Fitzer, E.; Fritz, W.: (1989), "Technische Chemie", Springer-Verlag, Berlin
- Fleming, M.R.; Wenzel, L.A.; Chao, T.: (1991), "An experimental study of axial dispersion in countercurrent magnetically stabilized fluidized bed", *Powder Technology*, 64, 93-101
- Fletcher, D.: (1991), "Fine particle high gradient magnetic entrapment", *IEEE Trans. Magn.*, 27 (4), 3655-3677
- Forssberg, K.S.E.; Kostkevicus, N.R.: (1982), "Comparative pilot scale tests with wet high intensity magnetic separators", *Erzmetall*, 35 (6), 285-293
- Frantz, S.G.: (1937), "Magnetic Separator", Patent: US 2074085
- Frantz, S.G.: (1978), "Frantz Isodynamic Magnetic Separator", Firmenprospekt, Frantz Co., Trenton, N.J., U.S.A
- Franz, M.: (1994), "Untersuchungen zur magnetischen Separation ausgefällter Eisen- und Manganhydroxide", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Franz, M.: (1997a), "Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines Modells der Magnetfiltration magnetithaltiger Schwermetallhydroxide", Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Franz, M.; Kampeis, P.; Franzreb, M.; Eberle, S.H.: (1997b), "Verfahrenskonzept zur Erzeugung magnetithaltiger Kupferhydroxidflocken für eine Kupferelimination aus Abwässern mit Magnetfiltern", *Chem.-Ing.-Tech.*, 10, 1466-1470
- Franz, M.; Franzreb, M.: (1998a), "Determination of the Capture Radii of Magnetite Bearing Hydroxide Floccs in Magnetic Filtration.", *IEEE Trans. Magn.*, 34 (6), 3902-3909
- Franz, M.; Kampeis, P.; Franzreb, M.; Eberle, S.H.: (1998b), "Production of Magnetite-bearing Copper Hydroxide Floccs for Eliminating Copper from Waste Water", *Chemical Engineering Technology*, 21 (7), 588-592
- Franzreb, M.: (1994a), "High gradient magnetic separation - An alternative waste water treatment process for the leather and galvanic industry?", *Proceedings of the 6th Japanese - German Workshop on Waste Water and Sludge Treatment*, 4-6 October 1994, Forschungszentrum Karlsruhe
- Franzreb, M.; Franz, M.; Eberle, S.H.: (1994b), "Untersuchungen zur magnetischen Abscheidung amorpher Eisenhydroxide unter Einsatz hoher Feldstärken.", *Chem.-Ing.-Tech.*, 66, 1658-1660
- Franzreb, M.; Höll, W.H.; Jüngst, K.P.; Eberle, S.H.: (1994c), "Application of strong magnetic fields for heavy metal removal - Combined elimination of para- and diamagnetic particles", *Proceedings of the International Conference HYDROMETALLURGY '94*, Cambridge, Chapman & Hall, London
- Franzreb, M.; Höll, W.H.; Jüngst, K.P.; Eberle, S.H.: (1994d), "Investigations on the magnetic separation of mixed amorphous iron-heavy-metal precipitates under the use of very high field strengths", *Proceedings of the Int. Conference ELMECO '94*, 8th -9th Sep., Lublin, Poland, 275-280
- Franzreb, M.; Höll, W.H.; Eberle, S.H.; Kampeis, P.: (1995), "Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen aus Abwasser", Patent: DE 19545660
- Franzreb, M.; Kampeis, P.; Franz, M.; Eberle, S.H.: (1996a), "Einsatz von Magnetfiltern zur Abtrennung magnetithaltiger Schwermetallhydroxide", *Vom Wasser*, 87, 235-250
- Franzreb, M.; Jüngst, K.P.; Eberle, S.H.; Franz, M.: (1996b), "Hochgradienten-Magnetabscheider", Patent: DE 19626999

- Franzreb, M.: (1997a), "Einsatz von Magnetseparatoren zur Abwasserreinigung", *Umwelt*, 27 (11-12), 41-43
- Franzreb, M.; Kampeis, P.; Höll, W.H.; Eberle, S.H.: (1997b), "Magnetabscheider", Patent: DE 19708710
- Franzreb, M.; Kampeis, P.; Höll, W.H.; Eberle, S.H.: (1997c), "Magnetabscheider", Patent: DE 19708697
- Franzreb, M.: (1998a), "Open Gradient Magnetic Separator for Removal of Heavy Metals from Waste Water Based on a Cryogen Free Superconducting 5 T Magnet", *Proceedings of Fifteenth International Conference on Magnet Technology*, Ed. Liangzhen, L., Beijing, 744-748
- Franzreb, M.: (1998b), "New Type of High Gradient Magnetic Separator for Use in Waste Water Treatment", *Proceedings of Fifteenth International Conference on Magnet Technology*, Ed. Liangzhen, L., Beijing, 751-755
- Franzreb, M.; Kampeis, P.; Franz, M.; Eberle, S.H.: (1998c), "Use of magnet technology for phosphate elimination from municipal sewage", *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 26 (4), 213-217
- Franzreb, M.: (1999a), "Weitergehende Phosphatelimination durch Nachfällung und Filtration mit Hilfe von Magnetseparatoren", *Wasser, Luft und Boden*, 9, 48-50
- Franzreb, M.; Höll, W.H.: (1999b), "Hochgradienten-Magnetseparator", Gebrauchsmuster: DE 29723852
- Franzreb, M.; Höll, W.H.: (2000a), "Phosphate removal by High-Gradient Magnetic Filtration Using Permanent Magnets", *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 10, No. 1, 923-926
- Franzreb, M.; Höll, W.H.; Hoffmann, C.: (2000b), "Hochgradienten-Magnetabscheider", Patent DE 19 934 427 , 14. August 2000
- Franzreb, M.; Hausmann, R.; Hoffmann, C.; Höll, W.H.: (2001a), "Liquid-phase mass transfer of magnetic ion exchangers in magnetically influenced fluidized beds. I. DC-Fields", *React. Funct. Polym.*, 46, 247-257
- Franzreb, M.: (2001b), "Anwendung der magnetischen Separation zur Abwasserreinigung", *FZK Nachrichten*, 1, 51-58
- Franzreb, M.; Hausmann, R.; Reichert, C.; Höll, W.H.: (2001c), "Mass Transfer Enhancement in Fluidized Beds of Magnetic Particles Using Alternating Magnetic Fields", *Proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering*, 23 - 27 September, Melbourne, Australia
- Franzreb, M.; Watson, J.H.P.: (2001d), "Elimination of Heavy Metals from Waste Waters by Magnetic Technologies", In: *Environmental Separation of Heavy Metals: Engineered Processes*, SenGupta, A. K. (Ed.), CRC Press, London, UK, 97-140
- Friedlaender, F.J.; Takayasu, M.; Rettig, J.B.; Kentzer, C.P.: (1978a), "Studies of single wire parallel stream type HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14 (5), 404-406
- Friedlaender, F.J.; Takayasu, M.; Rettig, J.B.; Kentzer, C.P.: (1978b), "Particle flow and collection process in single wire HGMS studies", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14 (6), 1158-1164
- Friedlaender, F.J.; Takayasu, M.; Nakano, T.; McNeese, W.H.: (1979), "Diamagnetic capture in single wire HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-15 (6), 1526-1528
- Friedlaender, F.J.; Takayasu, M.; Nakano, T.; Kelland D. R.: (1980), "Status of magnetic separation", *J. Magn. Magn. Mater.*, 15-18, 1555-1558
- Friedlaender, F.J.; Gerber, R.; Kurz, W.; Briss, R.R.: (1981a), "Particle motion near and capture on single spheres in HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17 (6), 2801-2803
- Friedlaender, F.J.; Gerber, R.; Henkel, H.-P.; Birss, R.R.: (1981b), "Particle buildup on single spheres in HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17 (6), 2804-2806

- Friedlaender, F.J.; Takayasu, M.: (1982), "A study of the mechanisms of particle buildup on single ferromagnetic wires and spheres", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18 (3), 817-821
- Furuyama, M.: (1990), "Performance of NB_3Sn Tape Magnet cooled by Indirect Conduction Methods", *Advances in Cryogenics Eng.*, 39, 625-631
- Gerber, R.; Watmough, M.H.: (1982), "Magnetic separator equations", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18 (6), 1671-1673
- Gerber, R.; Birss, R.R.: (1983a), "High Gradient Magnetic Separation", John Wiley and Sons, New York
- Gerber, R.; Takayasu, M.; Friedlaender, F.J.: (1983b), "Generalization of HGMS theory: the capture of ultra-fine particles", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-19 (5), 2115-2117
- Gerber, R.: (1984), "Magnetic filtration of ultra-fine particles", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20 (5), 1159-1164
- Gerber, R.; Kelland D. R.; Takayasu, M.: (1989a), "Collision effects in axial HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, 25 (5), 3800-3802
- Gerber, R.; Lawson, P.: (1989b), "The HGMS filter performance exponential law", *IEEE Trans. Magn.*, 25 (5), 3806-3808
- Gerber, R.; Lawson, P.: (1994), "Magnetic cage filters", *IEEE Trans. Magn.*, 30 (6), 4653-4655
- Gerber, R.; Krist, P.; Tarrant, L.: (1996), "The retention of strongly magnetic particles in single wire HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, 32 (5), 5100-5102
- Gerthsen, C.; Vogel, H.: (1993), "Physik", Springer-Verlag, Berlin
- Gimbel, R.D.: (1984), "Abscheidung von Trübstoffen aus Flüssigkeiten in Tieffiltern.", Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Glew, J.P.; Wong, M.K.; Parker, M.R.; Birss, R.R.: (1982), "Single-wire buildup of diamagnetic particles at low Reynolds numbers", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18 (6), 1656-1658
- Glew, J.P.; Parker, M.R.: (1984), "The influence of interparticle forces in the magnetic separation of submicron particles", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20 (5), 1165-1167
- Goetz, V.; Graves, D.J.: (1991), "Axial dispersion in a magnetically stabilized fluidized bed liquid chromatography column", *Powder Technology*, 64, 81-92
- Goldmann, A.J.; Cox, R.G.; Brenner, H.: (1967), "Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall - II Couette flow", *Chem. Eng. Sci.*, 22, 653-660
- Greiner, H.; Hoffmann, H.: (1983), "The magnetic field and force in a perpendicularly magnetized matrix consisting of parallel ordered ferromagnetic wires", *J. Magn. Magn. Mater.*, 38, 187-193
- Greiner, H.; Reger, G.; Hoffmann, H.: (1984), "The (comparative) performance of HGMS - filters with a strictly ordered wire matrix in the axial and transverse configuration", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20 (5), 1171-1173
- Gusakov, A.V.; Sinitsyn, A.P.; Protas, O.V.; Davydkin, I.Y.; Davydkin, V.Y.: (1995), "Use of a bioreactor with intense mass transfer for enzymatic hydrolysis of cellulose-containing materials", *Applied Biochemistry and Microbiology*, 31 / 3, 310-314
- Hahn, S.: (1996), "Untersuchungen über die Oxidation von Eisen(II)-hydroxid zu Magnetit in wäßrigen Lösungen bei 25°C", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Halow, J.S.: (1973), "Incipient rolling, sliding and suspension of particles in horizontal and inclined turbulent flow.", *Chem. Eng. Sci.*, 28, 1-12
- Harding, K.; Baxter, W.: (1981), "Application of high gradient magnetic separation to ferric hydroxide filtration", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17 (6), 2795-2797

- Harland, J.R.; Nilson, L.; Wallin, M.: (1976), "Pilot scale high gradient magnetic filtration of steel mill wastewater", *IEEE Trans. Magn.*, 12 (6), 904-906
- Hausmann, R.; Hoffmann, C.; Franzreb, M.; Höll, W.H.: (2000), "Mass Transfer Rates in a Liquid Magnetically Stabilized Fluidized Bed of Magnetic Ion-Exchange Particles", *Chem. Eng. Sci.*, 55, 1477-1482
- Hayashi, K.; Uchiyama, S.: (1980), "On particle trajectory and capture efficiency around many wires", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-16 (5), 827-829
- Hencl, V.; Mucha, P.; Orlikova, A.; Leskova, D.: (1995), "Utilization of ferrites for water treatment", *Wat. Res.*, 29 (1), 383-385
- Hermanson, G.T.; Mallia, A.K.; Smith, P.K.: (1992), "Immobilized Affinity Ligand Techniques", Academic Press Ltd., London
- Hershler, A.: (1969), "Method for the production and control of fluidized beds", Patent: US 3.439.899
- Hirschbein, B.L.; Brown, D.W.; Whitesides, G.M.: (1982), "Magnetic separation in chemistry and biochemistry", *Chemtech*, March, 172-179
- Hoenig, M.O.: (1983), "Design concepts for a mechanically refrigerated 13K superconducting magnetsystem", *IEEE Trans. Magn.*, 19 (3), 880-883
- Höhn, W.: (1996), "Unsteady viscous flow around cascaded vibrating blades at or near stall", Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Holleman, A.F.; Wiberg, N.: (1985), "Lehrbuch der anorganischen Chemie", Walter de Gruyter Verlag, Berlin
- Hollingworth, M.; Finch, J.A.: (1982), "Downstream capture in longitudinal HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18 (6), 1674-1676
- Hoya, K.; Tanaka, Y.; Ishida, K.: (1989), "Fundamental study on application of high gradient magnetic separation on municipal wastewater treatment system", Proceedings of the 12th U.S./Japan Conference on Sewage Treatment Technology, Cincinnati, Ohio
- Hwang, J.Y.; Kullerud, G.; Takayasu, M.; Friedlander, F.J.; Wankat, P.C.: (1982), "Selective seeding for magnetic separation", *IEEE Trans. Magn.*, 18 (6), 1689-1691
- Iannicelli, J.: (1976), "New developments in magnetic separation", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12 (5), 436-443
- Ito, S.; Kikuchi, A.; Yoneda, N.: (1985), "Continuous treatment on magnetic separation of heavy metal ions in water", *AICHE Symposium Series, Separation of heavy metals and other trace contaminants*, 243 (81), 133-138
- Jörger, F.: (1995), "Einsatz magnetischer Barrieren zur Abtrennung magnetithaltiger Schwermetallhydroxide.", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Kampeis, P.: (1994), "Untersuchungen über die Bildung von Magnetit und Zink-Eisen-Spinellen bei der Oxidation von Eisen(II)-hydroxid in wäßrigen Lösungen mit Luft", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Kampeis, P.; Franzreb, M.; Eberle, S.H.: (1996), "Bildungsbedingungen von Zinkferriten im Hinblick auf die Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern durch Magnetseparation", *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 24, 61-67
- Kampeis, P.; Franzreb, M.; Nesovic, M.; Eberle, S. H.: (1997), "Einfluß der Temperatur auf die Bildung von Magnetit als Zusatzstoff für die Magnetseparation", *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 25, 173-178
- Kampeis, P.: (1998), "Chemische und verfahrenstechnische Untersuchungen zur Erzeugung ferrithaltiger Suspensionen im Hinblick auf einen Einsatz als Zusatzstoff für die Magnetseparation", Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe

- Kelland, D.R.; Takayasu, M.: (1988), "Increased selectivity in continuous axial HGMS separators", IEEE Trans. Magn., 24 (6), 2416-2418
- Keller, B.: (1998), "Untersuchungen zur Schlammeindickung mittels inhomogener Magnetfelder", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Kenmoku, Y.; Sakata, S.: (1984), "HGMS technique application to environment improvement resulting from material recycling system (I) - Recovery and recycling of glas grinding sludge", IEEE Trans. Magn., MAG-20 (5), 1198-1200
- Kiyama, M.: (1974), "Conditions for the Formation of Fe₃O₄ by the Air Oxidation of Fe(OH)₂ Suspensions", Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 1646-1650
- Kolarik, L.O.: (1983), "Colour and turbidity removal with reusable magnetite particles-IV", Wat. Res., 17, 141-147
- Kolm, H.: (1971), , Patent: US 3567026
- Kolm, H.H.: (1976), "Research needs in magnetic separation", IEEE Trans. Magn., MAG-12 (5), 450-454
- Kotschin, N.J.; Kibel, I.A.; Rose, N.W.: (1955), "Theoretische Hydrodynamik", Akademie-Verlag, Berlin
- Kramer, A.J.; Janssen, J.J.M.; Perenboom, J.A.A.J.: (1990), "Single-wire HGMS of colloidal particles: the evolution of concentration profiles", IEEE Trans. Magn., 26 (5), 1858-1860
- Krumm, E.: (1991), "Magnetische Abwasserreinigung", Umweltmagazin, (Mai), 36-37
- Krumm, E.: (1992), "Abwasserreinigung mit Magnetseparation", Galvanotechnik, 83 (1), 213-217
- Kurinobu, S.; Uchiyama, S.: (1985), "Parallel stream type HGMS filter performance for recovery of ferromagnetic particles", IEEE Translation J. Magn. in Japan, TJMJ-1 (7), 844-845
- Landau, L.D.; Lifshitz, E.M.: (1959), "Fluid Mechanics", Pergamon Press, Oxford
- Laurila, E.: (1961), "On the magnetic permeability of mixtures containing ferromagnetic particles and porous ferromagnetic materials", Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia Annales Academiæ Scientiarum Fennicæ, Bd. VI., Helsinki, 1-13
- Lawson, P.; Gerber, R.: (1990), "Viscosity effects in multi-wire HGMS", IEEE Trans. Magn., 26 (5), 1861-1863
- Lawson, W.F.; Simons, W.H.; Treat, R.P.: (1977), "The dynamics of a particle attracted by a magnetized wire", J. Appl. Phys., 48 (8), 3213-3224
- Leroy, C.: (1998), "Etude d'une rangée de cylindres normale à l'écoulement", Praktikumsbericht: Inst. für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
- Li, Z.; Watson, J.H.P.: (1994b), "Vortex magnetic separation (VMS)", IEEE Trans. Magn., 30 (6), 4662-4664
- Li, Z.; Watson, J.H.P.: (1995), "The effect of the matrix shape on vortex magnetic separation", Minerals Engineering, 8 (4/5), 401-407
- Li, Z.; Watson, J.H.P.: (1996), "An experimental study with a vortex magnetic separation (VMS) device", Minerals Engineering, 9 (3), 367-371
- Lieberman, S.J.; Kelland, D.R.: (1984), "Magnetic filtration of aqueous suspensions of submicron reactor corrosion products", IEEE Transactions on magnetics, 20 (5), 1195-1197
- Luborsky, F.E.; Drummond, B.J.: (1975), "High Gradient Magnetic Separation - Theory vs. Experiment", IEEE Trans. Magn., MAG-11 (6), 1696-1700
- Luborsky, F.E.; Drummond, B.J.: (1976), "Buildup of particles on fibers in a high field-high gradient separator", IEEE Trans. Magn., MAG-12 (5), 463-465

- Ludat, S.: (1998), "Phosphatelimination aus kommunalen Abwässern mittels eines auf Permanentmagneten basierenden Karussell-Magnetseparators", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Male, S.E.; Lal, D.: (1988), "A superconducting magnetic separator with magnetically balanced matrix", *IEEE Trans. Magn.*, 24 (2), 753-756
- Maxwell, E.; Shalom, A.; Kelland, D.R.: (1981), "Particle size dependence in high gradient magnetic separation", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17 (3), 1293-1301
- McNeese, W.H.; Wankat, P.C.; Friedlaender, F.J.; Nakano, T.; Takayasu, M.: (1979), "Viscosity effects in single wire HGMS studies", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-15 (6), 1520-1522
- McNeese, W.H.; Wankat, P.C.: (1980a), "Emulsion separation by single wire HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-16 (5), 840-842
- McNeese, W.H.; Wankat, P.C.; Friedlaender, F.J.: (1980b), "Viscosity effects in single wire HGMS studies II", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-16 (5), 843-845
- Michalowsky, L.: (1995), "Magnettechnik", Fachbuchverlag, Leipzig
- Misawa, T.; Hashimoto, K.; Shimodaira, S.: (1974), "The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature", *Corrosion Sci.*, 14, 131-149
- Miyagi, T.: (1958), "Viscous flow at low Reynolds numbers past an infinite row of equal circular cylinders.", *J. Phys. Soc. Japan*, 5, 493
- Moyer, C.; Natenapit, M.; Araj, S.: (1986), "Filtration of submicron particles by spheres in HGMS", *J. Magn. Magn. Mater.*, 61, 271-277
- Nesset, J.E.; Finch, J.A.: (1980a), "A loading equation for high gradient magnetic separators and application in identifying the fine size limit of recovery", *AIME Int. Symp. on Fine Particles Processing*, Ed. Somasundaran, P., Las Vegas, Nevada, 1217-1241
- Nesset, J.E.; Todd, I.; Hollingworth, M.; Finch, J.A.: (1980b), "A loading equation for high gradient magnetic separation", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-16 (5), 833-835
- Nesset, J.E.; Finch, J.A.: (1981), "The static (buildup) model of particle accumulation on single wires in high gradient magnetic separation: Experimental confirmation", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17 (4), 1506-1509
- Nirschl, H.; Polzer, S.: (1996), "Strömungstechnisches Verhalten einzelner Partikel in wandnahen, laminaren Grenzschichten.", *Chem. Ing. Tech.*, 68, 409-412
- Nishio, M.; Serikawa, R.M.; Kaguei, S.; Wakao, N.: (1991), "Axial fluid dispersion in water fluidized beds subjected to a magnetic field", *Chem. Eng. Comm.*, 99, 129-138
- Nixon, L.; Koval, C.A.; Xu, L.; Noble, R.D.; Slaff, G.S.: (1991), "The effects of magnetic stabilization on the structure and performance of liquid fluidized beds", *Bioseparation*, 2, 217-230
- Nunez, L.; Buchholz, B.A.; Vandegrift, G.F.: (1995), "Waste remediation using in situ magnetically assisted chemical separation", *Sep. Sci. Tech.*, 30 (7-9), 1455-1471
- Oberteuffer, J.A.: (1974), "Magnetic Separation: A Review of Principles, Devices and Applications", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-10, 223-238
- Oberteuffer, J.A.; Wechsler, I.; Marston, P.G.; McNallen, M.J.: (1975), "High gradient magnetic filtration of steel mill process and waste waters", *IEEE Trans. Magn.*, 11 (5), 1591-1593
- Ohara, T.: (1984), "Particle capture theory and experiment on an amorphous magnetic ribbon filter", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20 (2), 436-443
- Okamoto, S.: (1974), "Iron hydroxides as magnetic scavengers", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (47), 923-926
- Okuda, T.; Sugano, I.; Tsuji, T.: (1975), "Removal of Heavy Metals from Wastewater by Ferrite Co-Precipitation", *Filt. Sep.*, Sep/Oct, 472-478

- O'Neill, M.E.: (1968), "A sphere in contact with a plane wall in a slow linear shear flow", *Chem. Eng. Sci.*, 23, 1293-1298
- Oseen, C.W.: (1927), "Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik", Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig
- Ottmann, T.: (1997), "Untersuchungen zum Einfluß von Flockungshilfsmitteln auf die magnetische Separation magnetithaltiger Eisenphosphatflocken", Seminararbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Paul, F.; Melville, D.; Roath, S.: (1979), "Axial particle trajectory measurements in high-gradient magnetic separation", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-15 (2), 989-991
- Paul, F.; Melville, D.; Roath, S.: (1982), "Transverse particle trajectories in high-gradient magnetic separation", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18 (6), 1517-1519
- Petrakis, L.; Ahner, P.F.: (1978), "High gradient magnetic separation in water effluents", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14 (5), 491-493
- Petrakis, L.; Ahner, P.F.; Kiviat, F.E.: (1980), "High Gradient Magnetic Separations of Fine Particles From Industrial Streams.", *AIME Int. Symp. on Fine Particles Processing*, Ed. Somasundaran, P., Las Vegas, Nevada, 1261-1285
- Pfister, H.: (1979), "Magnetische Separation mit hohen Flussdichte-Gradienten - High Gradient Magnetic Separation", *J. Magn. Magn. Mater.*, 13, 1-10
- Projekträger Wassertechnologie und Schlammbehandlung (PtWT): (1991), "Neue Technologien der Phosphatentfernung aus Abwässern", , Karlsruhe
- Pusch, W.: (1982), "Agglomeration von polymeren Flockungsmitteln, Untersuchungen zur Größe und Porosität von Agglomeraten in wässrigen Suspensionen", *Forschungsberichte VDI, Reihe 3, Nr. 74*, Düsseldorf
- Reger, G.; Gerber, R.; Friedlaender, F.J., Hoffmann, H.: (1985), "The efficiency of particle capture by an infinite array of ferromagnetic wires at low reynolds numbers", *J. Magn. Magn. Mater.*, 49, 291-300
- Rezlescu, N.; Murariu, V.; Rotariu, O.; Badescu, V.: (1995), "Capture modeling for an axial high gradient magnetic separation filter with a bounded flow field", *Powder Technology*, 83, 259-264
- Rodgers, D.N.; Marble, W.J.; Elliott, H.H.: (1981), "Testing of high gradient magnetic filter at the Brunswick Steam Electric Plant", Nuclear Engineering Division, General Electric Company Report NEDO-25444 81NED326, San Jose, California
- Rosensweig, R.E.: (1979a), "Fluidization: Hydrodynamic stability with a magnetic field", *Science*, 204 / 6, 57-60
- Rosensweig, R.E.: (1979b), "Magnetic stabilization of the state of uniform fluidization", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18 / 3, 260-269
- Rott, U.: (1990), "Untersuchungsbericht zur Phosphatabscheidung mit einer Magnetseparationsanlage der Firma Smit-Nymegen", Bericht: Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart, Stuttgart
- Rubin, G.: (1977), "Widerstands- und Auftriebsbeiwerte von ruhenden, kugelförmigen Partikeln in stationären, wandnahen laminaren Grenzschichten", Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Sada, E.; Katoh, S.; Terashima, M.: (1980), "Performance of an enzyme reactor utilizing a magnetic field", *Biotechnology and Bioengineering*, 22, 243-246
- Sada, E.; Katoh, S.; Terashima: (1981a), "Enhancement of oxygen absorption by magnetite-containing beads of immobilized glucose oxidase", *Biotechnology and Bioengineering*, 23, 1037-1044
- Sada, E.; Katoh, S.; Shiozawa, M.; Fukui, T.: (1981b), "Performance of fluidized-bed reactors utilizing magnetic fields", *Biotechnology and Bioengineering*, 23, 2561-2567

- Sajc, L.M.; Jovanovic, Z.R.; Vunjak-Novaakovic, G.; Jovanovic, G.N.; Pesic, R.D.; Vukovic, D.V.: (1994), "Liquid dispersion in magnetically stabilized fluidized bed (MSFB)", *Trans IChemE*, 72 (A), 236-240
- Sakai, Y.; Miama, T.; Takahashi, F.: (1997), "Simultaneous removal of organic and nitrogen compounds in intermittently aerated activated sludge process using magnetic separation", *Wat. Res.*, 31 (8), 2113-2116
- Sakai, Y.; Oishi, A.; Takahashi, F.: (1999), "Enhancement of enzyme reaction of magnetically anisotropic polyacrylamide gel rods immobilized with ferromagnetic powder and b-D-galactosidase in an alternating magnetic field", *Biotechnology and Bioengineering*, 62 / 3 (February 5), 363-367
- Scheibner, R.: (1995), "Untersuchungen zur Abtrennung ferri - und paramagnetischer Partikel aus wäßrigen Medien unter Einsatz kontinuierlicher Magnetscheider", *Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe*
- Schewe, H.; Takayasu, M.; Friedlaender, F.J.: (1980), "Observation of Particle Trajectories in an HGMS Single-Wire System", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-16 (No. 1), 149-154
- Schillar, L.; Nauman, A.Z.: (1933), *Verein deutscher Ingenieure*, 77, 318
- Schlichting, H.: (1965), "Grenzschicht-Theorie", *G. Braun, Karlsruhe*
- Schlünder, E.-U.: (1996), "Einführung in die Stoffübertragung", *Vieweg Verlag Braunschweig, Wiesbaden*
- Scott, T.C.: (1989), "Use of high-gradient magnetic fields for the capture of Ferritin", *AIChE Journal*, 35 (12), 2058-2060
- Seibert, K.D.; Burns, M.A.: (1998), "Effect of hydrodynamic and magnetic stabilization on fluidized-bed adsorption", *Biotechnol. Prog.*, 14, 749-755
- Setchell, C.H.: (1985), "Magnetic separation in biotechnology - a review", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 35 B, 175-182
- Shaikh, A.M.H.; Dixit, S.G.: (1992), "Removal of phosphate from waters by precipitation and high gradient magnetic separation", *Wat. Res.*, 26 (6), 845-852
- Shalom, A.; Price, C.R.: (1981), "Effect of matrix fiber size on performance of HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17 (6), 3305-3307
- Sheerer, T.J.; Parker, M.R.; Friedlaender, F.J.; Birss, R.R.: (1981), "Theory of capture of weakly magnetic particles in random matrices in the longitudinal configuration in HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17 (6), 2807-2809
- Siegell, J.H.: (1987), "Liquid-fluidized magnetically stabilized beds", *Powder Technology*, 52, 139-148
- Siegell, J.H.: (1989), "Early studies of magnetized-fluidized beds", *Powder Technology*, 57, 213-220
- Siegell, J.H.: (1991), "Introduction, magnetized fluidized beds", *Powder Technology*, 64, 1
- Sinitsyn, A.P.; Gusakov, A.V.; Davydkin, I.Y.; Protas, O.V.: (1993), "A hyperefficient process for enzymatic cellulose hydrolysis in the intensive mass transfer reactor", *Biotechnology letters*, 15 / 3, 283-288
- Slater, S.A.; Chamberlain, D.B.; Aase, S.A.; Babcock, B.D.; Conner, C.; Sedlet, J.; Vandegrift, G.F.: (1997), "Optimization of magnetite carrier precipitation process for plutonium waste reduction", *Sep. Sci. Tech.*, 32 (1-4), 127-147
- Soda, F.; Yukawa, T.; Yamadera, T.: (1984), "Diffusion bonded matrix of HGMS for BWR condensate water purification", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20 (5), 1189-1191
- Stekly, Z.J.J.: (1975), "A superconducting high-intensity magnetic separator", *IEEE Trans. Mag.*, MAG-11, 1594

- Stekly, Z.J.J.; Minervini, J.V.: (1976), "Shape effect of the matrix on the capture cross section of particles in high gradient magnetic separation", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12 (5), 474-479
- Stekly, Z.J.J.: (1981), "Magnetic Separator", Patent: GB 1599824
- Straton, J.A.: (1941), "Electromagnetic Theory", McGraw-Hill, New York
- Strotbeck, T.: (1994), "Untersuchungen zur magnetischen Abscheidung ferritischer Eisen-Schwermetallausfällungen", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Stumm, W.; Morgan, J.J.: (1970), "Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibrium in Natural Waters", Wiley Interscience
- Suda, T.; Ueno, S.: (1996), "Microscopic observation of the behaviors of red blood cells with plasma proteins under strong magnetic fields", *IEEE Trans. Magn.*, 32 (5), 5136-5138
- Sung, W.: (1980), "Kinetics and Product of Ferrous Iron Oxygenation in Aqueous Systems", *Environ. Sci. Tech.*, 14, 561-568
- Svoboda, J.; Corrans, I.J.: (1985), "The removal of particles from the matrix of high-gradient magnetic separator", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-21 (1), 53-57
- Svoboda, J.: (1987), "Magnetic Methods for the Treatment of Minerals", *Developments in Mineral Processing* 8, Elsevier Sc. Publishers, Amsterdam
- Svoboda, J.; Friedlaender, F.J.; Fu, H.; Luan, S.W.: (1988), "Single wire particle collection with magnetic field components along wire axis", *IEEE Trans. Magn.*, 24 (6), 2419-2421
- Svoboda, J.: (1995), "Vortex magnetic separation: An illusion or reality?", *Minerals Eng.*, 8 (4/5), 571-575
- Swinton, E.A.: (1987), "Separation of ion exchangers from slurries by magnetic drum separators.", *Separation Processes in Hydrometallurgy*, Soc. Chem. Ind., London
- Takahashi: (1994), "A 7.7 T NbTi superconducting magnet system cooled by a 4 K GM refrigerator", *Advances in Cryogenics Eng.*, 39, 343-350
- Takayasu, M.; Gerber, R.; Friedlaender, F.J.: (1983a), "Magnetic separation of submicron particles", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-19 (5), 2112-2114
- Takayasu, M.; Gerber, R.; Friedlaender, F.J.: (1983b), "The collection of strongly magnetic particles in HGMS", *J. Magn. Magn. Mater.*, 40, 204-214
- Tamura, Y.; Katsura, T.; Rojarayanont, S.; Yoshida, T.; Abe, H.: (1991), "Ferrite process; Heavy metal ions treatment system", *Water Sci. Technol.*, 23, 1893-1900
- Tambo, N.; Watanabe, Y.: (1979), "Physical characteristics of flocs - The floc density function and aluminium floc", *Wat. Res.*, 13, 409-419
- Terashima, Y.; Ozaki, H.; Sekine, M.: (1986), "Removal of dissolved heavy metals by chemical coagulation, magnetic seeding and high gradient magnetic filtration", *Wat. Res.*, 20 (5), 537-545
- Terranova, B.E.; Burns, M.A.: (1991), "Continuous cell suspension processing using magnetically stabilized fluidized beds", *Biotechnology and Bioengineering*, 37, 110-120
- Too, C.O.; Parker, M.R.; Gerber, R.; Fletcher, D.: (1986), "Optimisation of matrix design in high gradient magnetic separation", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 19, L1-L4
- Uchiyama, S.; Kondo, S.; Takayasu, M.: (1976), "Performance of parallel stream type magnetic filter for HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12 (6), 895-897
- Uchiyama, S.; Kurinobu, S.; Kumazawa, M.; Takayasu, M.: (1977a), "Magnetic particle buildup process in parallel stream type HGMS filter", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13 (5), 1490-1492
- Uchiyama, S.; Kurinobu, S.; Takayasu, M.; Fujii, T.: (1977b), "Particle buildup effect on recovery in parallel stream type HGMS filter", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13 (5), 1493-1495

- Uchiyama, S.; Hayashi, K.: (1979a), "Analytical theory of magnetic particle capture process and capture radius in high gradient magnetic separation", Industrial applications of magnetic separation: Proceedings of an International conference, Rindge, N.H. 30.7 - 4.8.1978 , IEEE: 78CH1447-2, New York
- Uchiyama, S.; Kurinobu, S.: (1979b), "Steady-state solution of filter equations of high gradient magnetic separation", Industrial applications of magnetic separation: Proceedings of an International conference, Rindge, N.H., 30.7 - 4.8.1978 , IEEE, New York
- Uchiyama, S.; Kumazawa, M.; Shimizu, H.; Murase, T.: (1979c), "Effective capture radius estimated from single wire buildup process in high gradient magnetic separation", IEEE Trans. Magn., MAG-15 (6), 1539
- Urata, M.: (1995), "A 6 T Refrigerator-Cooled NbTi Superconducting Magnet with 180 mm Room Temperature Bore", IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 5 (2), 169-172
- van Kleef, R.P.; Myron, H.W.; Wyder, P., Parker, M.R.: (1984), "Application of magnetic flocculation in a continuous flow magnetic separator", IEEE Trans. Magn., MAG-20 (5), 1168-1170
- Wallner, S.: (1996), "Untersuchungen zum Einsatz eines Karussell-Magnetseparators zur Abtrennung suspendierter Eisenphosphatflocken", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Watson, J.H.P.: (1973), "Magnetic filtration", J. Appl. Phys., 44 (9), 4208-4213
- Watson, J.H.P.: (1975), "Theory of capture of particles in magnetic high-intensity filters", IEEE Trans. Magn., MAG-11 (5), 1597-1599
- Watson, J.H.P.: (1976), "Improvements in or relating to magnetic separation", Patent: GB 1530296
- Watson, J.H.P.: (1978a), "Improvement of a low-field, high-intensity matrix separator", IEEE Trans. Magn., MAG-14 (5), 392-394
- Watson, J.H.P.: (1978b), "Approximate solutions of the magnetic separator equations", IEEE Trans. Magn., MAG-14 (4), 240-242
- Watson, J.H.P.: (1979), "HGMS at moderate Reynold's number", IEEE Trans. Magn., MAG-15 (6), 1538
- Watson, J.H.P.; Aktinson, G.; Potts, R.: (1980), "Purification of iron containing river water by high gradient magnetic separation", IEEE Trans. Magn., MAG-16 (5), 940-942
- Watson, J.H.P.; Ellwood, D.C.: (1987), "Biomagnetic separation and extraction process", IEEE Trans. Magn., MAG-23 (5), 3751-3752
- Watson, J.H.P.; Bahaj, A.S.: (1989), "Vortex capture in high gradient magnetic separators at moderate reynolds number", IEEE Trans. Magn., 25 (5), 3803-3805
- Watson, J.H.P.: (1991a), "Magnetic Separation", Concise Encyclopaedia of Magnetic and Superconducting Materials, Cambridge University Press, Cambridge
- Watson, J.H.P.; Ellwood, D.C.: (1991b), "Biomagnetic Separation and Extraction Process for Heavy Metals", Int. Symposium on Environmental Biotechnology, Ed. Verachtert, H., Technical Inst. Royal Flemish society of engineers, Ostend, Belgium
- Watson, J.H.P.; Ellwood, D.C.: (1994a), "Biomagnetic separation and extraction process for heavy metals from solution", Minerals Engineering, 7 (8), 1017-1028
- Watson, J.H.P.: (1994c), "Selectivity and Mechanical Retention in the Magnetic Separation of Polydisperse, Mixed Mineral Particle Systems - Part 1", Minerals Engineering, 7 (5/6), 769-791
- Watson, J.H.P.: (1994d), "Status of superconducting magnetic separation in the minerals industry.", Minerals Engineering, 7, 737-746
- Watson, J.H.P.; Ellwood, D.C.; Deng, Q.; Mikhalovyky, S.; Hayter, C.E.; Evans, J.: (1995a), "Heavy metal adsorption on bacterially produced FeS", Minerals Engineering, 8, 1097-1108

- Watson, J.H.P.: (1995b), "Permanently magnetized high gradient magnetic air filters for the nuclear industry", *IEEE Transactions on magnetics*, 31 (6), 4184-4183
- Watson, J.H.P.; Ellwood, D.C.; Duggleby, C.J.: (1996), "A chemostat with magnetic feedback for the growth of sulphate reducing bacteria and its application to the removal and recovery of heavy metals from solution", *Minerals Engineering*, 9 (9), 973-983
- Watson, J.H.P.; Li, Z.: (1997a), "Vortex magnetic separation", *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, 211 (Part E), 31-41
- Watson, J.H.P.; Beharrell, P.A.: (1997b), "Magnetic separation using a switchable system of permanent magnets", *J. Appl. Phys.*, 81 (8), 4260-4262
- Watson, J.H.P.; Ellwood, D.C.: (1998), "The removal of heavy metals from solution using bacterially-produced adsorbents.", *Proc. of Environmental Strategies for the 21st Century*, Singapore, 501-506
- Watson, J.H.P.; Ellwood, D.C.; Soper, A.K.; Charnock, J.: (1999), "Nanosized strongly-magnetic bacterially-produced iron sulfide materials", *J. Magn. Mater.*, 203, 69-72
- Weast, R.C.: (1989), "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Cleveland, Ohio
- Wehr, K.: (1997), "Untersuchungen zur magnetischen Abtrennung magnetithaltiger Kupferhydroxidflocken bei Flußdichten bis 5 Tesla", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Wiehe, M.: (1999), "Phosphatelimination aus kommunalen Abwässern mittels eines Karussell-Magnetseparators.", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Will, P.: (1997), "Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Optimierung der Beladungskapazität von Hochgradienten-Magnetfiltern.", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Windle, W.: (1977), "A method of, and apparatus for, separating magnetisable particles from a fluid in which they are suspended", Patent: GB 1469765
- Wu, W.Y.; Navada, A.; Saxena, S.C.: (1997), "Hydrodynamic characteristics of magnetically stabilized air fluidized bed of an admixture of magnetic and non-magnetic particles", *Powder Technology*, 90, 39-46
- Wünstel, K.D.: (1996), "Untersuchungen zur Regeneration von Hochgradienten-Magnetfiltern", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Yanagisawa, Y.; Hasuda, T.; Iwasaki, J.: (1981), "Fine treatment of industrial sludges by high gradient magnetic separation", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17 (6), 3317-3319
- Zebel, G.: (1965), "Deposition of aerosol flowing past a cylindrical fiber in a uniform electric field", *J. of Colloid Sc.*, 20, 522-543