



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6594

Stoffübergang in flüssigkeitsgetragenen Fluidbetten magnetischer Partikel

R. Hausmann

Institut für Technische Chemie

März 2001

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

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6594

**Stoffübergang in flüssigkeitsgetragenen Fluidbetten
magnetischer Partikel**

Rudolf Hausmann

Institut für Technische Chemie

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) von der Fakultät für Chemieingenieurwesen
der Universität Fridericiana Karlsruhe genehmigte Dissertation**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2001

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden grundlagenorientierte Untersuchungen an flüssigkeitsdurchströmten Wirbelschichten magnetischer Partikel durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Kombinationen von äußeren Magnetfeldern und Partikeltypen in Hinblick auf die Stoffübergangscharakteristik verglichen. Eingesetzt wurden schwach saure Ionenaustauscher- und Inertpartikel mit Einschlüssen von Maghemit sowie Alginatpartikel mit Magnetiteinschlüssen. Im Einzelnen wurden folgende Betriebsmodi untersucht:

- 1. Konventionelle Wirbelschicht (FB)**
- 2. Wirbelschicht magnetischer Agglomerate (MFB)**
- 3. Magnetisch stabilisierte Wirbelschicht (field-first-MSFB und flow-first-MSFB)**
- 4. Magnetisch durchmischte Wirbelschicht (MSR)**

In den MSFB-Modi führt das Ausrichten der Partikel zu Ketten im Vergleich zu konventionellen Wirbelschichten zu geringeren Widerstandskräften des Fluids auf die Partikel und ermöglicht dadurch wesentlich höhere Durchsätze ohne die Gefahr eines Partikelaustrags. Die Untersuchungen zeigen zudem, daß der Magnetfeldeinfluß bei flüssigkeitsgetragenen Wirbelschichten zu einem deutlichen Rückgang der Stoffübergangskoeffizienten führen kann. Dies ist insbesondere bei verhältnismäßig kleinen Partikeln der Fall. Die ineffiziente Bett durchströmung, die mit der Tendenz von MSFBs zur Ausbildung von Strömungskanälen einhergeht, kann als Ursache hierfür angesehen werden. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es dabei erstmalig, diesen Zusammenhang quantitativ zu beschreiben.

Das Stoffübergangsverhalten von magnetisch gerührten Wirbelschichten, in denen magnetische Partikel unter Einfluß eines magnetischen Wechselfeldes durchströmt werden („Magnetically stirred reactor“, MSR), wurde in Abhängigkeit der angelegten Frequenz und der Strömungsgeschwindigkeit untersucht. Das magnetische Wechselfeld erzeugt ein auf die Partikel wirkendes Drehmoment und initiiert dadurch eine Rotation der Partikel in Phase mit der Feldfrequenz. Dieser Effekt bewirkt, aufgrund einer erhöhten Relativgeschwindigkeit zwischen Austauschoberfläche und Fluidströmung, eine Abnahme der Dicke der diffusiven Grenzschicht. Hierdurch verringert sich der Diffusionsweg und es werden höhere Stoffübergangswerte erreicht. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmalig, Stofftransportkoeffizienten in einem MSR quantitativ zu ermitteln. Dabei wurden für den MSR bis zu vierfach höhere Stoffübergangsraten als in der herkömmlichen Wirbelschicht bestimmt.

Abstract

Mass Transfer in Liquid Fluidized Beds of Magnetic Particles

The work described here focused on fundamental studies regarding fluidized beds of magnetic particles passed by a liquid flow. Various combinations of external magnetic fields and particle types were compared in terms of mass transfer characteristics. Weakly acid ion exchanger and inert particles with inclusions of maghemite as well as alginate particles with magnetite inclusions were applied. In detail, the following operation modes were investigated:

- 1. Conventional fluidized bed (FB)**
- 2. Fluidized bed of magnetic agglomerates (MFB)**
- 3. Magnetically stabilized fluidized bed (field-first MSFB and flow-first MSFB)**
- 4. Magnetically stirred reactor (MSR)**

Compared to conventional fluidized beds, orientation of particles in the form of chains during the MSFB modes leads to smaller resistance forces of the fluid acting on the particles and, thus, allows for much higher flow rates without the risk of particle discharge. Moreover, it is demonstrated by the studies that the influence of the magnetic field may lead to a significant reduction of the mass transfer coefficients of liquid-borne fluidized beds. This particularly applies to relatively small particles. It is possibly due to an inefficient flow through the bed and the tendency of MSFBs to form flow channels. Within the framework of the work performed, this relationship could be described quantitatively for the first time.

The mass transfer behavior of magnetically stirred reactors, where magnetic particles are passed by a flow under the influence of an alternating magnetic field, was studied as a function of the applied frequency and flow rate. The alternating magnetic field generates a torque that acts on the particles and, thus, initiates a rotation of the particles in phase with field frequency. This effect causes an increased relative velocity between the exchange surface and fluid flow and consequently results in a decreasing thickness of the diffusive boundary layer. The diffusion path is reduced and higher mass transfer values are reached. Within the framework of the work performed, it was succeeded for the first time to quantitatively determine mass transfer coefficients in a MSR. The mass transfer rates in the MSR were found to exceed those of conventional fluidized beds by a factor of up to four.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	I-1
2	FLUIDBETTEN MAGNETISCHER PARTIKEL	II-1
2.1	GRUNDLAGEN ZU WIRBELSCHICHTEN UNMAGNETISCHER PARTIKEL	II-1
2.1.1	ALLGEMEINES	II-1
2.1.2	MATHEMATISCHE BESCHREIBUNG EINES FLUIDBETTS	II-2
2.1.2.1	Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit	II-2
2.1.2.2	Austragsgeschwindigkeit	II-4
2.1.2.3	Ausdehnungsverhalten	II-5
2.1.3	KORRELATIONEN FÜR DEN FLÜSSIGKEITSSEITIGEN STOFFÜBERGANG IN WIRBELSCHICHTEN	II-7
2.1.4	STABILITÄT VON WIRBELSCHICHTEN UNMAGNETISCHER PARTIKEL	II-8
2.1.4.1	Stabilität nach der Methode der infinitesimalen Störungen	II-8
2.1.4.2	Stabilität nach der Methode der linearen Stoßwellen	II-11
2.2	MAGNETISCH STABILISIERTE FLUIDBETTEN (MSFB)	II-13
2.2.1	STABILITÄT VON MAGNETISCH STABILISIERTEN WIRBELSCHICHTEN	II-14
2.2.1.1	Stabilität von MSFBs nach ROSENSWEIG	II-14
2.2.1.2	Stabilität eines MSFB nach der Methode der linearen Stoßwellen	II-16
2.2.2	DIE BETTSTRUKTUR IM MSFB	II-16
2.2.3	DISPERSION IN FLÜSSIGKEITSDURCHSTRÖMTEN MSFBs	II-18
2.2.4	ANWENDUNGEN FLÜSSIGKEITSDURCHSTRÖMTER MSFBs	II-22
2.3	MSR (MAGNETICALLY STIRRED REACTOR)	II-23
3	THEORETISCHER TEIL	III-1
3.1	BESTIMMUNG DES FLÜSSIGKEITSSEITIGEN STOFFÜBERGANGSKOEFIZIENTEN	III-1
3.1.1	HERLEITUNG DER BESTIMMUNGSGLEICHUNG FÜR DEN FLÜSSIGKEITSSEITIGEN STOFFÜBERGANGSKOEFIZIENTEN	III-1
3.1.2	KINETISCHER ANSATZ FÜR DEN STOFFTRANSPORT VON IONEN	III-4
3.1.3	INTERDIFFUSIONSKOEFFIZIENT	III-7
3.2	THEORETISCHE BESCHREIBUNG DES PARTIKELVERHALTENS IM MSR	III-8
3.2.1	FORMULIERUNG DES MODELLS	III-8
3.2.2	NUMERISCHE LÖSUNG	III-9
3.3	BERECHNUNG DER AXIALEN MAGNETISCHEN FLUßDICHTEVERTEILUNG	III-12
4	EXPERIMENTELLER TEIL	IV-1
4.1	MATERIALIEN	IV-1
4.1.1	CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN PARTIKEL	IV-1
4.1.1.1	Partikelmagnetisierungen	IV-6
4.1.2	WEITERE MATERIALIEN	IV-7
4.2	EXPANSIONS- UND STOFFTRANSPORTVERSUCHE	IV-8
4.2.1	VERSUCHSAUFBAU	IV-8
4.2.1.1	Spulensysteme	IV-9

4.2.2	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG	IV-11
4.2.2.1	Expansionsverhalten und Bettstruktur	IV-11
4.2.2.2	Stoffübergangsversuche	IV-11
4.3	DISPERSIONSVERSUCHE	IV-14
4.3.1	VERWENDETE MATERIALIEN	IV-14
4.3.1.1	Versuchsaufbau	IV-14
4.3.1.2	Versuchsdurchführung	IV-17

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION **V-1**

5.1	BETTSTRUKTUR, EXPANSIONSVERHALTEN UND DISPERSION	V-1
5.1.1	WIRBELSCHICHTEN DER PARTIKEL DES TYPUS G-1931 UND G-1993 IN DEN MODI FB, MFB UND FIELD-FIRST-MSFB.	V-1
5.1.2	WIRBELSCHICHTEN DER ALGINATPARTIKEL IM FB-MODUS	V-5
5.1.3	MAGNETISCH STABILISIERTE WIRBELSCHICHTEN IN FLOW-FIRST-MSFB-MODUS	V-7
5.1.4	DISPERSION IN DEN MODI FB UND FIELD-FIRST-MSFB	V-10
5.1.5	BETTSTRUKTUR IM MSR-MODUS	V-13
5.2	FLÜSSIGKEITSEITIGER STOFFÜBERGANG IN WIRBELSCHICHTEN MAGNETISCHER PARTIKEL	V-14
5.2.1	STOFFÜBERGANG IM FB-MODUS	V-14
5.2.2	STOFFÜBERGANG IM MFB-MODUS	V-18
5.2.3	STOFFÜBERGANG IN MSFBS IM FIELD-FIRST-MODUS	V-19
5.2.4	STOFFÜBERGANG IN MSFBS IM FLOW-FIRST-MODUS	V-20
5.2.5	STOFFÜBERGANG IN MAGNETISCH DURCHMISCHTEN WIRBELSCHICHTEN	V-25
5.3	FAZIT	V-30

6 SYMBOLE UND FORMELZEICHEN **VI-1**

7 ZAHLENWERTTABELLEN ZU DEN ABBILDUNGEN **VII-1**

8 LITERATURVERZEICHNIS **VIII-1**

Zusammenfassung

Wirbelschichten magnetischer Partikel bieten aufgrund der starken interpartikulären Wechselwirkungen sowie der zusätzlichen Möglichkeit der Beeinflussung durch externe Magnetfelder zahlreiche besondere Eigenschaften. So verbindet sich zum Beispiel mit dem durch externe magnetische Gleichfelder erzielbaren Zustand einer sogenannten magnetisch stabilisierten Wirbelschicht (MSFB) die Hoffnung, die Vorteile von Festbetten wie geringe Dispersion mit den Vorteilen von Wirbelschichten wie geringer Druckverlust, gutes Stoffübertragungsverhalten, hohe Durchsätze und kontinuierliche Betriebsführung zu kombinieren. Aus diesem Grund erscheint der Einsatz von MSFBs insbesondere im Bereich der Aufbereitung biotechnologischer Produkte vielversprechend und wurde bereits vielfach untersucht. Im Gegensatz zu Festbetten können MSFBs zudem mit Suspensionen betrieben werden, wodurch sich aufwendige Fest/Flüssig-Trennschritte vermeiden lassen. Eine industrielle Umsetzung dieser Technik erfordert jedoch grundlegende Kenntnisse über das kinetische Verhalten dieser speziellen Art von Wirbelschichten. Insbesondere ist der Einfluß äußerer Magnetfelder auf das Ausmaß der Dispersion und den flüssigkeitsseitigen Stofftransport innerhalb der Wirbelschicht von Interesse. Während hierzu auf dem Gebiet der Dispersion einige Veröffentlichungen bekannt sind, fehlen entsprechende Untersuchungen zum Stofftransport nahezu völlig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb grundlagenorientierte Untersuchungen an flüssigkeitsdurchströmten Wirbelschichten magnetischer Partikel durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Kombinationen von äußeren Magnetfeldern und Partikeltypen verglichen. Eingesetzt wurden schwach saure Ionenaustauscher- und Inertpartikel mit Einschlüssen von Maghemit sowie Alginatepartikel mit Magnetiteinschlüssen. Die Strömungsgeschwindigkeiten lagen dabei im Bereich bis maximal 20 mm/s. Zur Erzeugung des Magnetfeldes wurde zwei modifizierte Helmholtzanordnungen mit jeweils sechs Einzelspulen gewählt. Hiermit konnten magnetische Flußdichten bis maximal 6,4 mT beziehungsweise 80 mT erreicht werden. Im Einzelnen wurden folgende Betriebsmodi untersucht:

- 1. Konventionelle Wirbelschicht (FB)**
- 2. Wirbelschicht magnetischer Agglomerate (MFB)**
- 3. Magnetisch stabilisierte Wirbelschicht (field-first-MSFB und flow-first-MSFB)**
- 4. Magnetisch durchmischte Wirbelschicht (MSR)**

Für jeden der genannten Betriebsmodi wurde das Ausdehnungsverhalten der Wirbelschichten in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit untersucht und mit einer modifizierten RICHARDSON-ZAKI-Beziehung korreliert. Die über die Regression ermittelten Parameter wurden mit den aus der Literatur bekannten Korrelationen verglichen. Insgesamt ergab sich dabei eine sehr gute Übereinstimmung. Für das MFB wurde bedingt durch die magnetische Partikelagglomeration etwa die doppelte, im field-first-MSFB aufgrund der veränderten Bettstruktur die bis zu 4-fache Strömungsgeschwindigkeit gegenüber dem FB ohne merklichen Partikelaustrag erreicht.

Die Stoffübergangscharakteristik wurde für die Modi FB, MFB, MSFB und MSR in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit bestimmt. Dabei wurde für das MSFB im flow-first-Modus auch der Einfluß der Magnetfeldstärke untersucht. Die ermittelten Stoffübergangskoeffizienten für das FB stehen in gutem Einklang mit den Stofftransportkorrelationen für Wirbelschichten nach KOLOINI et al. bzw. nach RAHMAN und STREAT. Bei Wirbelschichten

magnetischer Agglomerate (MFB-Modus) wurde ein Rückgang der Stoffübergangskoeffizienten von etwa 20 % gegenüber normalen Wirbelschichten beobachtet.

Im MSFB-Modus führt das Ausrichten der Partikel zu Ketten im Vergleich zu konventionellen Wirbelschichten zu geringeren Widerstandskräften des Fluids auf die Partikel und ermöglicht dadurch wesentlich höhere Durchsätze als bei konventionellen Wirbelschichten bei gleichzeitig guten Dispersionseigenschaften. Während eine magnetische Stabilisierung gasfluidisierter Wirbelschichten durchweg zu einem verbesserten Stoffübergang führt, zeigen die durchgeführten Untersuchungen, daß der Magnetfeldeinfluß bei flüssigkeitsgetragenen Wirbelschichten zu einem deutlichen Rückgang der Stoffübergangskoeffizienten führen kann. Dies ist insbesondere bei verhältnismäßig kleinen Partikeln der Fall. Die ineffiziente Bett durchströmung, die mit der Tendenz von MSFBs zur Ausbildung von Strömungskanälen einhergeht, kann als Ursache hierfür angesehen werden. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es dabei erstmalig diesen Zusammenhang quantitativ zu beschreiben.

Im field-first-MSFB-Modus ist bis zu Partikel-Reynoldszahlen von etwa 15 kein systematischer Unterschied zum MFB festzustellen. Die Stoffübergangskoeffizienten liegen in diesem Bereich ebenfalls etwa 20 % unterhalb der Werte für das FB. Für höhere Reynoldszahlen wurde ein von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängiger Stoffübergangswert entsprechend einer Sherwoodzahl von etwa 20 bestimmt. In der Regel zeigten auch die untersuchten flow-first-MSFBs eine stetige Abnahme der Stoffübergangskoeffizienten mit steigender Feldstärke. Eine Ausnahme bildeten in diesem Zusammenhang relativ große Partikel mit einem Durchmesser von etwa 2 mm. Hier zeigte sich entgegen dem allgemeinen Trend ein Maximum des Stoffübergangs im Bereich von 10 bis 25 mT. Die maximal erreichten Werte liegen bis zu 5 % über dem entsprechenden Sh-Wert der normalen Wirbelschicht.

Bei der Bestimmung der Dispersionseigenschaften ergab sich bei maximaler Feldstärke eine durchschnittliche Abnahme der Dispersion von 85 %, verglichen mit den Werten der normalen Wirbelschicht. Die Dispersionseigenschaften von MSFBs kommen damit unter günstigen Bedingungen nahe an die als theoretischen Idealfall anzunehmenden Dispersionseigenschaften von Festbetten. Die ermittelten Dispersionswerte weisen teilweise erhebliche Streuungen auf, wobei dies jedoch auch bei den Literaturangaben zu beobachten ist. Bei flüssigkeitsgetragenen MSFBs lassen sich demnach, anders als bei gasgetragenen MSFBs, die Vorteile wie geringe Dispersion und geringer Druckverlust bei gleichzeitig gutem Stoffübertragungsverhalten nicht kombinieren.

Das Stoffübergangsverhalten von magnetisch gerührten Wirbelschichten, bei der magnetische Partikel unter Einfluß eines magnetischen Wechselfeldes durchströmt werden („Magnetically stirred reactor“, MSR) wurde in Abhängigkeit der angelegten Frequenz und der Strömungsgeschwindigkeit untersucht. Das magnetische Wechselfeld erzeugt ein auf die Partikel wirkendes Drehmoment und initiiert dadurch eine Rotation der Partikel in Phase mit der Feldfrequenz.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmalig Stofftransportkoeffizienten in einem MSR quantitativ zu ermitteln. Dabei wurden für den MSR bis zu 4-fach höhere Stoffübergangsraten als in der herkömmlichen Wirbelschicht bestimmt. Durch die Rotationsbewegung der Partikel kommt es aufgrund einer erhöhten Relativgeschwindigkeit zwischen Austauschoberfläche und Fluidströmung zu einer Abnahme der Dicke der diffusiven Grenzschicht. Hierdurch verringert sich der Diffusionsweg und es werden höhere Stoffübergangswerte erreicht. Der Effekt des verbesserten Stofftransports ist insbesondere für Anwendungen im Bereich der

Sorptions- und Reaktionsprozesse von großer Bedeutung, bei denen aufgrund sehr kleiner Partikel oder sehr geringer Konzentrationen der flüssigkeitsseitige Stofftransport limitierend ist.

1 Einleitung und Zielsetzung

Wirbelschichten werden seit einigen Jahrzehnten in vielen verfahrenstechnischen Bereichen erfolgreich eingesetzt. Die Vorteile von Wirbelschichten gegenüber anderen Verfahren sind die gute Stoff- beziehungsweise Wärmeübertragung und die leichte Realisierbarkeit von kontinuierlichen Anlagen. Speziell für kleine Partikel ist darüber hinaus der Druckverlust von Wirbelschichten im Vergleich zu Festbetten entscheidend geringer.

Ein wesentlicher Nachteil ist dagegen die axiale Durchmischung des Fluids und der Partikel in Wirbelschichten. Auch können inhomogene, partikelfreie Bereiche zu Umsatzverschlechterungen führen. Eine elegante Möglichkeit dies zu verhindern, ist die Stabilisierung von Wirbelschichten magnetischer Partikel in einem äußeren Magnetfeld. Diese sogenannten magnetisch stabilisierten Wirbelschichten (MSFB = magnetically stabilized fluidized bed) weisen aufgrund des angelegten Magnetfelds eine stark reduzierte Partikelbewegung auf.

Mit dieser Technik lassen sich die Vorteile von Festbetten, wie geringe Dispersion, mit den Vorteilen von Wirbelschichten, wie geringer Druckverlust, gutes Stoffübertragungsverhalten, hohe Durchsätze und kontinuierliche Betriebsführung, kombinieren. MSFBs weisen somit eine interessante Kombination der Eigenschaften von Festbetten und Wirbelschichten auf. Bereits seit Ende der 70er Jahre sind die Eigenschaften insbesondere von gasgetragenen MSFBs systematisch untersucht worden (LEE, 1991; SIEGELL, 1989; LIU et al. 1991). Flüssigkeitsgetragene MSFBs fanden dagegen bisher relativ wenig Beachtung, obwohl ihre Anwendung bei der Aufbereitung biotechnologischer Produkte äußerst vielversprechend ist (GORDON et al., 1990; SEIBERT und BURNS, 1998).

In der pharmazeutischen Biotechnologie entsteht in der Regel der Hauptteil der Kosten in der Produktaufbereitung, im sogenannten down stream processing. Die konventionelle Reinigung des Produkts erfolgt meist über Chromatographie- oder Festbettadsorptionsverfahren. Diese Verfahren erfordern jedoch eine Vorbehandlung der das Produkt enthaltenden Suspension, um eine feststofffreie Lösung zu erhalten. Dies wird meist über Filtration, Zentrifugation oder Sedimentation erreicht.

Die aufwendige und teure Vorbehandlung der Ausgangslösung kann durch den Einsatz von Wirbelschichtadsorbentien vermieden werden. Das Funktionsprinzip dieses Verfahrens ermöglicht den direkten Einsatz von Suspensionen ohne Vorbehandlung, da Wirbelschichten im Gegensatz zu Festbetten, nicht blockiert werden, wenn Partikel im Feedstrom enthalten sind. Anschließend wird die adsorbierte Fraktion, in der Regel Proteine, im Festbettmodus eluiert und mit chromatographischen Verfahren weiter aufgetrennt.

Der Einsatz magnetischer Partikel eröffnet eine Reihe zusätzlicher Vorteile. So wird zum Beispiel in der gewöhnlichen Wirbelschicht meist mit einer Strömungsgeschwindigkeit gearbeitet, die nicht wesentlich über der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit liegt, um damit axiale Verwirbelungen der Partikel zu verhindern. Durch magnetisches Stabilisieren gelingt es dagegen, auch bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten, die durch die Partikelbewegungen hervorgerufene axiale Dispersion zu unterdrücken.

Die magnetische Stabilisierung einer Wirbelschicht in einem axialen, homogenen Magnetfeld basiert auf den Wechselwirkungen zwischen den magnetisierten Partikeln im System. Das magnetische Feld bewirkt eine Ausrichtung der Partikel zu in Strömungsrichtung angeordneten Ketten. Die Partikelbewegung wird dabei bei höheren Magnetfeldstärken

zunehmend eingeschränkt und schließlich ganz unterdrückt. Das Ausrichten der Partikel zu Ketten hat im Vergleich zu konventionellen Wirbelschichten geringere Widerstandskräfte des Fluids auf die Partikel zur Folge und ermöglicht dadurch deutlich höhere Durchsätze als bei konventionellen Wirbelschichten. Für viele Anwendungen lassen sich demnach die oben genannten Vorteile, wie geringe Dispersion, geringer Druckverlust, gutes Stoffübertragungsverhalten, hohe Durchsätze und kontinuierliche Betriebsführung durch den Einsatz von MSFBs teilweise kombinieren.

Im Mittelpunkt des Interesses stehen vor allem Anwendungen im Bereich der Biotechnologie und der Petrochemie, woraus sich bisher zwei Arbeitsschwerpunkte ergeben haben. Diese beruhen bei gasgetragenen MSFBs auf der Unterdrückung von Blasenbildung und bei flüssigkeitsgetragenen MSFBs auf der Unterdrückung der Partikelbewegung und den damit verbundenen günstigen Dispersionseigenschaften. Zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet der flüssigkeitsgetragenen MSFBs haben sich daher bisher mit den praktischen Möglichkeiten beschäftigt, die sich aus dem günstigen Dispersionsverhalten bei gleichzeitigem Beibehalten der Fluidität des Betts ergeben (GOTO et al., 1995).

Dagegen wurden vergleichsweise wenige Arbeiten zum grundlegenden Verständnis flüssigkeitsgetragener MSFBs veröffentlicht. Ein wichtiger Grund hierfür ist die Schwierigkeit, die magnetischen Materialeigenschaften und die magnetischen Wechselwirkungen der eingesetzten Partikel quantitativ zu erfassen. Dies ist für die Entwicklung eines theoretischen Stabilitätsmodells jedoch unerlässlich. Ebenso gilt dies für das Fehlen eines eindeutig definierten Stabilitätskriteriums für flüssigkeitsgetragene MSFBs. In den meisten Arbeiten wurde die Stabilität visuell festgestellt. Das Kriterium hierfür war die Beobachtung eines festbettähnlichen Zustandes ohne Partikelbewegung.

Bisherige Anwendungen von flüssigkeitsdurchströmten MSFBs sind hauptsächlich im Bereich der Biotechnologie zu finden, bei denen eine geringe Rückvermischung des Fluids wichtig ist, wie zum Beispiel bei chromatographischen Trennungen oder Wirbelschichtadsorbentien. In der Wassertechnologie kamen MSFBs bisher nicht zum Einsatz. Die Möglichkeit, hohe Durchsätze mit geringen Druckverlusten und aufgrund der geringen Partikelgröße guten Stoffübergangseigenschaften zu realisieren, macht die Verwendung von MSFB-Reaktoren aber auch in diesem Bereich interessant.

Im Gegensatz zu MSFBs sind Wirbelschichten magnetischer Partikel im Wechselfeld (MSR = magnetically stirred reactor) in der Literatur kaum beachtet. Dies ist in bezug auf die außergewöhnlichen Eigenschaften solcher Wirbelschichten erstaunlich. Durch ein alternierendes Magnetfeld können magnetische Partikel, ähnlich einem Rührfisch, in Rotation versetzt werden. Dabei gelingt es, eine Wirbelschicht selbst in einem Batchreaktor ohne tragenden Fluidstrom zu realisieren.

Wie bei der MSFB-Technik sind auch die Anwendungen von magnetisch gerührten Wirbelschichten hauptsächlich im Bereich der Biotechnologie zu finden. Die Ergebnisse bisheriger Arbeiten deuten darauf hin, daß durch die Partikelrotation ein stark verbesserter Stofftransport an die Partikeloberfläche möglich ist (SAKAI et al., 1999; SADA et al., 1981a; GUSAKOV et al., 1996). Dieser Effekt ist insbesondere für Reaktionsbedingungen, bei denen Stofftransport-Limitierung auftritt, hoch interessant. Bisher ist jedoch kein Ansatz zur Quantifizierung dieses Effekts publiziert worden.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es daher, Grundlagenuntersuchungen durchzuführen, um das Potential einer magnetischen Beeinflussung von Wirbelschichten magnetischer

Partikel besser abschätzen zu können. Als mögliche Ansätze sind, wie beschrieben, zwei Varianten denkbar:

1. Durch die Überlagerung eines homogen magnetischen Felds entlang der Längsachse einer Kolonne lassen sich axiale Ketten magnetischer Partikel erzielen. Dieser Betriebsmodus ist in der Literatur als MSFB (magnetically stabilized fluidized bed) bekannt.
2. Durch die Überlagerung eines Wechselfelds werden die magnetischen Partikel innerhalb eines Fluidbetts neben der Translation in eine zusätzliche, ungeordnete Rotation versetzt. Durch diesen über das ganze Volumen verteilten Energieeintrag kann der Einsatz zusätzlicher mechanischer Rührvorrichtungen vermieden werden. Dieser Betriebsmodus wird als MSR (magnetically stirred reactor) bezeichnet.

Aus der Beschreibung der beiden Ansätze wird klar, daß sich diese gegenseitig ausschließen. Grundlage für beide Ansätze ist jedoch eine genauere Kenntnis des Einflusses eines äußeren Magnetfelds auf die Dispersion und den Stofftransport innerhalb der Wirbelschichten. Während hierzu auf dem Gebiet der Dispersion einige Veröffentlichungen bekannt sind, fehlen entsprechende Untersuchungen zum Stofftransport nahezu völlig. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit sollte daher auf der Bestimmung des flüssigkeitsseitigen Stofftransports in den Modi MSR und MSFB liegen.

2 Fluidbetten magnetischer Partikel

2.1 Grundlagen zu Wirbelschichten unmagnetischer Partikel

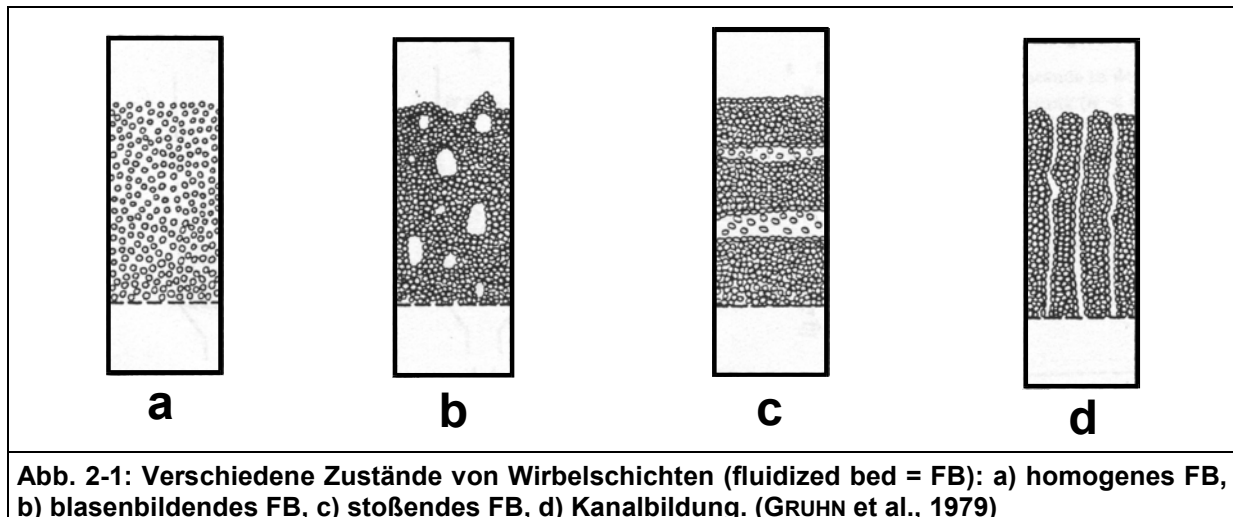
2.1.1 Allgemeines

Wirbelschichten sind Feststoffschüttungen, die durch die aufwärtsgerichtete Anströmung eines Fluids in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand versetzt werden. In Anlehnung an den englischen Begriff „fluidized bed“ wird dieser Zustand auch Fließbett oder Fluidbett genannt. Wirbelschichtreaktoren haben gegenüber Festbetten den Vorteil, daß der axiale Druckverlust praktisch unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist. Zusätzlich werden Fluidbetten im Gegensatz zu Festbetten nicht blockiert, wenn Festkörper in dem Feedstrom enthalten sind.

In Abhängigkeit von der Anströmungsgeschwindigkeit der Partikelschicht lassen sich verschiedene Betriebszustände beobachten. Solange die Leerrohrgeschwindigkeit u_0 , die als Fluidvolumenstrom bezogen auf die Reaktorquerschnittsfläche definiert ist, unterhalb der sogenannten Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} bleibt, ruht die Schicht, das heißt es findet keine Partikelbewegung statt. Die Partikelschicht dehnt sich nicht aus, es liegt ein durchströmtes Festbett vor. Erreicht die Fluidgeschwindigkeit u_0 gerade u_{mf} , so entspricht die durch die Strömung auf die Partikel wirkende Widerstandskraft gerade der Gewichtskraft der Schüttung, das heißt das Bett wird aufgelockert, es befindet sich am „Lockerungspunkt“ beziehungsweise im Zustand der „Minimalfluidisation“. Bei einer weiteren Steigerung, über die Strömungsgeschwindigkeit u_{mf} hinaus, werden je nach verwendeter Fluid/Feststoff-Kombination unterschiedliche Erscheinungen beobachtet.

Bei gasdurchströmten Wirbelschichten bilden sich bei der Ausdehnung des Betts meist Blasen in der Wirbelschicht, die mit größer werdender Strömungsgeschwindigkeit wachsen und schließlich den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllen und zum sogenannten „Stoßen“ der Wirbelschicht führen. Im Gegensatz dazu stellt sich bei flüssigkeitsdurchströmten Wirbelschichten meist eine homogene Wirbelschicht ein, die mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit gleichmäßig expandiert bis die Strömungsgeschwindigkeit u die Sinkgeschwindigkeit u_s der Partikel erreicht. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit größer als die Sinkgeschwindigkeit der Partikel wird, so kommt es zum Austrag von Partikeln. Die möglichen Zustände von Wirbelschichten sind in Abbildung 2-1 zusammenfassend dargestellt.

Das Verhalten der Blasenbildung bei gasdurchströmten Wirbelschichten wird Instabilität genannt. Die Strömungsmechanik von gas- oder flüssigkeitsdurchströmten Wirbelschichten weist dabei keine prinzipiellen Unterschiede auf. So kann auch bei Verwendung von Flüssigkeiten Blasenbildung beobachtet werden oder auch eine homogene Ausdehnung bei einem gasdurchströmten Bett. Wichtig ist dabei das Dichteverhältnis von fester zu flüssiger Phase. Vereinfacht ist bei einem Verhältnis von $\rho_s/\rho_f > 10$ das Fluidbett gegenüber Störungen meist instabil, bei $\rho_s/\rho_f < 10$ dagegen stabil. Das dazu verwendete Material besteht in der Regel aus Partikeln zwischen 50 μm und 10 mm.



Soll die axiale Dispersion bei Anwendungen, wie zum Beispiel der Chromatographie, minimiert werden, muß im allgemeinen jedoch mit einer Strömungsgeschwindigkeit gearbeitet werden, die nicht wesentlich über der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit liegt. Durch magnetisches Stabilisieren gelingt es, die für Wirbelschichten charakteristische axiale Vermischung zu verhindern und so die Vorteile von Festbetten und Wirbelschichten in einem Reaktor zu kombinieren.

2.1.2 Mathematische Beschreibung eines Fluidbetts

2.1.2.1 Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit

Solange die Strömungsgeschwindigkeit u_0 einer aufwärts gerichteten Strömung unter der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} liegt, ruht die Schicht. Das Bett wird als Festbett durchströmt. Dabei kann der auftretende Druckverlust Δp durch den Ansatz von ERGUN (1952) (Gl. (2.2)-(2.4)) (siehe auch BOGER und YEOW, 1990) beschrieben werden. Der Druckverlust wird hierbei über den dimensionslosen Reibungskoeffizient f_E bestimmt, der wie folgt definiert ist:

$$\frac{d_p \cdot \varepsilon^3 \cdot \Delta p}{\rho_f \cdot u_0^2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot h} = f_E \quad (2.1)$$

Beziehung von ERGUN:

$$f_E = \frac{150}{Re} \quad \text{für } Re < 10 \text{ (laminar)} \quad (2.2)$$

$$f_E = 1,75 + \frac{150}{Re} \quad \text{für } 10 < Re < 1000 \text{ (Übergangsbereich)} \quad (2.3)$$

$$f_E = 1,75 \quad \text{für } Re > 1000 \text{ (turbulent)} \quad (2.4)$$

$$Re = \frac{\rho_f \cdot d_p \cdot u_0}{(1 - \varepsilon) \cdot \eta} \quad \text{Reynoldszahl einer Schüttung} \quad (2.5)$$

Sobald bei Erhöhung des Durchflusses der Druckverlust das Gewicht der Schüttung aufwiegt, wird der Zustand als Wirbelschicht beziehungsweise Fluidbett bezeichnet. Bei Verwendung kleiner Partikelgrößen in Flüssigkeiten sind Reynoldszahlen kleiner als 10 zu erwarten, so daß die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} wie folgt ausgedrückt werden kann (BOGER und YEOW, 1990):

$$u_{mf} = \frac{(\rho_s - \rho_f) \cdot g \cdot d_p^2 \cdot \epsilon^3}{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon)} \quad \text{Re}_{mf} < 10 \quad (2.6)$$

Nach BOGER und YEOW sollte die Gleichung (2.6) jedoch nur zum Abschätzen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit verwendet werden, da zumindest bei gasfluidisierten Betten große Ungenauigkeiten auftreten. Es ist deshalb oft sinnvoller, diese Größe direkt zu bestimmen. Eine Alternative zu der Gleichung (2.6) stellt die Korrelation von WEN und YU (WERTHER, 1990) (Gl. (2.7)) dar.

$$\text{Re}_{mf} = 33,7 \cdot \left(\sqrt{1 + 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Ar}} - 1 \right) \quad (2.7)$$

Abbildung 2-2 zeigt die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit nach WEN und YU in Wasser in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers.

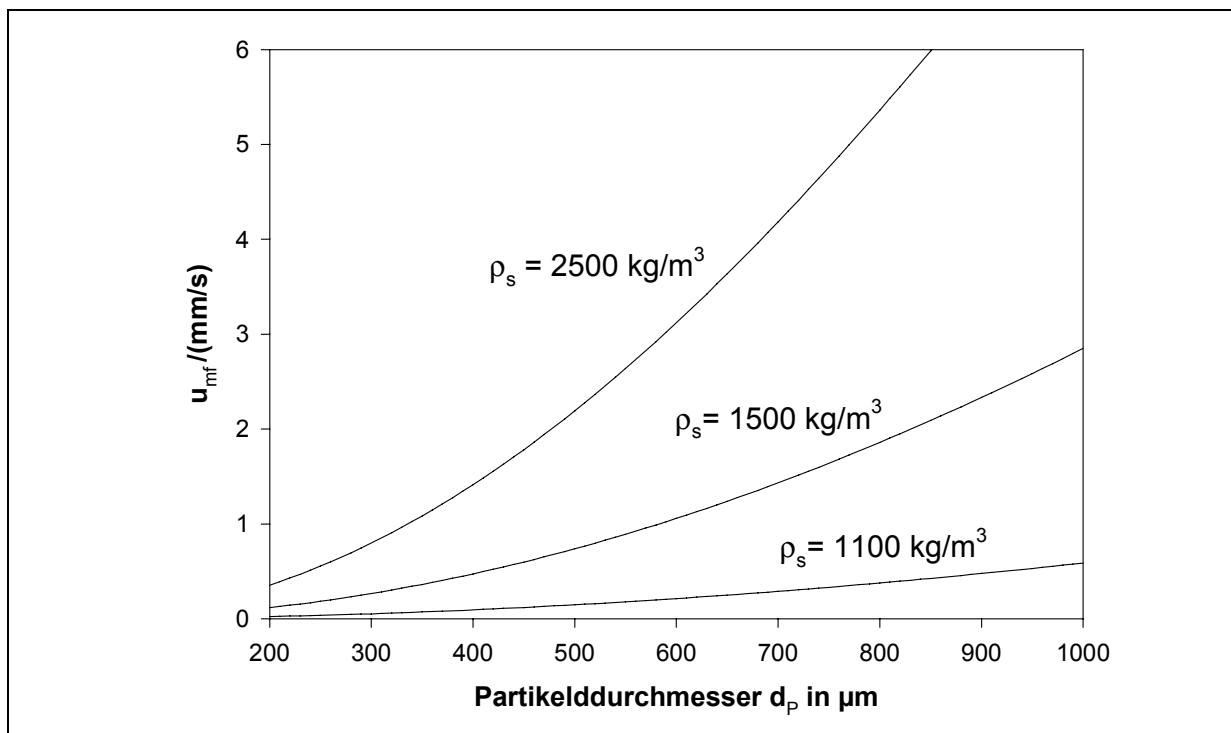


Abb. 2-2: Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit in Wasser in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers nach Gleichung (2.7); ($\rho_f = 1000 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 1,002 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$).

Eine Zusammenfassung weiterer Korrelationen zur Berechnung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit gibt COUDERC (1985). Zu beachten ist dabei, daß nur bei einer sehr engen Partikelgrößenverteilung eine genau bestimmbare minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit auftritt. Bei breiteren Verteilungen wird der Schnittpunkt zwischen der

Druckverlustgeraden des Festbetts und dem konstanten Druckverlust der Wirbelschicht als minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit definiert.

2.1.2.2 Austragsgeschwindigkeit

A) Laminare Strömung

Die Austragsgeschwindigkeit, das heißt die Geschwindigkeit, bei der die Partikel durch pneumatischen Transport aus dem Fluidbett ausgetragen werden, läßt sich mit der Sinkgeschwindigkeit einer Einzelkugel u_s abschätzen. Für den stationären, laminaren Strömungsfall gilt, daß der Strömungswiderstand nach STOKES

$$F_{\text{Stokes}} = 3 \cdot \pi \cdot \eta_f \cdot u_s \cdot d_p \quad \text{Re} < 1 \quad (2.8)$$

der Differenz zwischen Auftriebs- und Gewichtskraft

$$F_M = \frac{\pi \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot d_p^3}{6} \quad (2.9)$$

gleich sein muß. Damit resultiert die Sinkgeschwindigkeit zu:

$$u_s = \frac{g \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot d_p^2}{18 \cdot \eta_f} \quad \text{Re} < 1 \quad (2.10)$$

Hieraus folgt für den Fall laminarer Strömung für das Verhältnis von Austrags- zu minimaler Fluidisierungsgeschwindigkeit von flüssigkeitsgetragenen Fluidbetten:

$$\frac{u_s}{u_{mf}} = \frac{8,3 \cdot (1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3} \approx 100 \quad \text{Re} < 1 \quad (2.11)$$

Die Sinkgeschwindigkeit von Partikeln in einer Partikelschar kann mit Hilfe einer Erweiterung von Gleichung (2.10), die die gegenseitige Beeinflussung der Partikel berücksichtigt (Gl. (2.13)), beschrieben werden (ZIMMELS, 1990):

$$u_s = \frac{g \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot d_p^2}{18 \cdot \eta_f} \cdot f(\epsilon) \quad \text{Re} < 1 \quad (2.12)$$

mit:

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon}{(1 + \sqrt[3]{1 - \epsilon}) \cdot \exp\left(\frac{5}{3} \cdot \frac{1 - \epsilon}{\epsilon}\right)} \quad (2.13)$$

B) Turbulente Strömung

Bei turbulenter Durchströmung einer Partikelschar kann die Sinkgeschwindigkeit der Partikel über Gleichung (2.14) abgeschätzt werden (ZIMMELS, 1990). Gleichung (2.14) ist auch für den Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung gültig. Hierbei beziehen sich die Strömungsbereiche auf die Strömung um die Partikel, so daß die charakteristische Länge der Re-Zahl mit dem Partikeldurchmesser gebildet wird. Um die Austragsschwindigkeit aus einer Wirbelschicht bei pneumatischem Transport abzuschätzen, kann von dem Austrag eines einzelnen Partikels ausgegangen werden, so daß $\varepsilon = 1$ gilt.

$$u_s = \left(\frac{-a_2 + \sqrt{a_2^2 + 4 \cdot a_1 \cdot \sqrt{a_3}}}{2 \cdot a_1} \right)^2 \quad 1 < Re \quad (2.14)$$

mit:

$$a_1 = 0,63 \cdot \sqrt{d_p \cdot \rho_f} \quad (2.15)$$

$$a_2 = 4,8 \cdot \sqrt{\mu} \cdot \exp\left(\frac{5}{6} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \quad (2.16)$$

$$a_3 = \frac{4 \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot \varepsilon \cdot g \cdot d_p^2}{3 \cdot (1 + \sqrt[3]{1-\varepsilon})} \quad (2.17)$$

2.1.2.3 Ausdehnungsverhalten

Bei Überschreiten der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit nimmt die Betthöhe und gleichzeitig das Leerraumvolumen zu. Das Ausdehnungsverhalten einer homogenen Wirbelschicht kann mit der empirischen Gleichung von RICHARDSON und ZAKI (1954) mit guter Näherung abgeschätzt werden:

$$\frac{u_0}{u_s} = \frac{Re}{Re_s} = \varepsilon^n \quad (2.18)$$

Hier ist u_s die Sinkgeschwindigkeit der freien Einzelpartikel, und n eine Funktion der Reynoldszahl von u_s . Für den Exponenten n gilt für bestimmte Reynoldszahlenbereiche nach ZIMMELS (1990):

$$\begin{array}{ll} n = 4.65 & Re_s < 0,2 \\ n = 4.4 \cdot Re_s^{-0.03} & 0,2 < Re_s < 1 \\ n = 4.4 \cdot Re_s^{-0.1} & 1 < Re_s < 500 \\ n = 2.4 & 500 < Re_s \end{array} \quad (2.19)$$

RICHARDSON und ZAKI (1954) geben unter Berücksichtigung von Randeffekten für den Exponenten n folgende Zusammenhänge an:

$$\begin{aligned}
 n &= 4,65 + 19,5 \cdot \frac{d_p}{D_R} & \text{Re}_s < 0,2 & \quad (2.20) \\
 n &= \left(4,35 + 17,5 \cdot \frac{d_p}{D_R} \right) \cdot \text{Re}_s^{-0,03} & 0,2 < \text{Re}_s < 1 \\
 n &= \left(4,45 + 18 \cdot \frac{d_p}{D_R} \right) \cdot \text{Re}_s^{-0,1} & 1 < \text{Re}_s < 200 \\
 n &= 4,45 \cdot \text{Re}_s^{-0,1} & 200 < \text{Re}_s < 500 \\
 n &= 2,39 & 500 < \text{Re}_s
 \end{aligned}$$

ROWE (1987) hat die Daten aus den Untersuchungen von FOSCOLO und GIBILARO als Grundlage für eine Anpassung des Exponenten n verwendet. Die folgende Gleichung gilt demnach für einen weiten Reynoldsbereich.

$$n = \frac{2,35 \cdot (2 + 0,175 \cdot \text{Re}_s^{0,75})}{1 + 0,175 \cdot \text{Re}_s^{0,75}} \quad 0,1 < \text{Re}_s < 1000 \quad (2.21)$$

Eine zweite Möglichkeit, das Ausdehnungsverhalten von Wirbelschichten zu beschreiben, basiert auf der Lösung der von ANDERSON und JACKSON (1968, 1967) aufgestellten Differentialgleichung (siehe Abschnitt 2.1.4.1). Als zusätzliche Information muß der Reibungskoeffizient zwischen der Schüttung und dem durchströmenden Fluid bekannt sein. Dieser Zusammenhang läßt sich zum Beispiel über die CARMAN-KOZENY-Beziehung, die den Reibungskoeffizienten β einer Partikelschüttung bei laminarer Durchströmung angibt, herstellen. Die Beziehung von CARMAN-KOZENY lautet:

$$\beta(\varepsilon) = \frac{K \cdot (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \quad (2.22)$$

Aus der Lösung des homogenen Zustandes ergibt sich durch Auflösen nach dem Reibungskoeffizienten:

$$\beta(\varepsilon) = \frac{\varepsilon \cdot (1-\varepsilon) \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g}{u_0} \quad (2.23)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen (2.22) und (2.23) kann der Leerraumvolumenanteil als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{K \cdot (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot u_0 = (1-\varepsilon) \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g \quad (2.24)$$

Für das Verhältnis der Geschwindigkeiten u_0 und u_{mf} ergibt sich daraus:

$$\frac{u_0}{u_{mf}} = \frac{1 - \epsilon_{mf}}{\epsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\epsilon^3}{1 - \epsilon} \quad (2.25)$$

COUDERC (1985) gibt eine Übersicht weiterer Korrelationen für das Ausdehnungsverhalten von Wirbelschichten.

2.1.3 Korrelationen für den flüssigkeitsseitigen Stoffübergang in Wirbelschichten

In der Literatur findet sich eine Vielzahl von experimentell ermittelten Korrelationen für den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten beziehungsweise Sherwoodzahlen Sh in Abhängigkeit von dem Fluidvolumenanteil ϵ , der Partikel-Reynoldszahl Re und der Schmidtzahl Sc . Sie sind meist von der allgemeinen Form

$$Sh = A \epsilon^a Re^b Sc^c \quad (2.26)$$

und unterscheiden sich in den Anpassungsparametern A , a , b und c . In Tabelle 2-1 sind einige Korrelationen verschiedener Autoren aufgeführt. KOLOINI et al. (1977) und RAHMAN und STREAT (1981) berichteten über einen signifikanten systematischen Anstieg des Exponenten der Reynoldszahl für Reynoldszahlen unter 2 bis 4. LIVINGSTON und NOBLE (1993) konnten diesen Übergang allerdings nicht nachweisen (siehe Tabelle 2-1). Eine Zusammenfassung älterer Korrelationen zum Stofftransport in flüssigkeitsgetragenen Wirbelschichten gibt TOURNIÉ et al. (1979). Korrelationen zum Stofftransport in flüssigkeitsgetragenen MSFBs oder anderen Wirbelschichttypen magnetischer Partikel sind bisher aus der Literatur nicht bekannt. Einzig ARNALDOS und CASAL (1987) haben den fluidseitigen Stofftransport in gasgetragenen MSFBs untersucht.

Tabelle 2-1: Korrelationen für den Stoffübergang in Wirbelschichten

Korrelation	Gültigkeitsbereich	AUTOREN
$Sh = 0,7 \cdot \epsilon^{-1} \cdot Re \cdot Sc^{1/3}$	$0,22 < Re < 1$	KOLOINI et al. (1977)
$Sh = 0,8 \cdot \epsilon^{-1} \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$	$5 < Re < 100$	KOLOINI et al. (1977)
$Sh = 0,86 \cdot \epsilon^{-1} \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$	$2 < Re < 25;$ $8,4 < Re_s < 56$	RAHMAN und STREAT (1981)
$Sh = 0,284 \cdot Ar^{1/3} \cdot Sc^{1/3}$	$0,4 < \epsilon < 1$	AGARWAL (1988)
$Sh = 0,65 \cdot \epsilon^{-1} \cdot Re_s^{0,468} \cdot Sc^{1/3}$	$368 < Sc < 2896;$ $0,7 < Re_s < 50;$ $0,55 < \epsilon < 1$	LIVINGSTON und NOBLE (1993)

2.1.4 Stabilität von Wirbelschichten unmagnetischer Partikel

Das Verhalten von Wirbelschichten hängt stark von der verwendeten Kombination aus fluidisierten Partikeln und durchströmendem Fluid ab (LEE, 1991). Bereits 1948 haben WILHELM und KWAUK (1948) (siehe auch: GLASSNER et al., 1997) beobachtet, daß Wirbelschichten nur dann homogen fluidisieren, wenn gilt:

$$Fr = \frac{u_{mf}^2}{g \cdot d_p} \ll 1 \quad (2.27)$$

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit bilden sich partikelfreie Bereiche, sogenannte Blasen oder Kanäle. Die Blasen steigen durch das Fluidbett auf und zerplatzen an der Oberfläche, etwa wie bei einer kochenden Flüssigkeit. Die Kanäle bilden einen Strömungsweg, der es einem Großteil der Flüssigkeit erlaubt, ohne Feststoffkontakt das durchströmte Wirbelbett zu passieren. Diese Verhaltensweisen werden Instabilität genannt. Sie sind jedoch nur die Extrema eines großen Spektrums an instabilen Zuständen, die das Bett annehmen kann.

Im wesentlichen sind zwei Ansätze bekannt, mit deren Hilfe die Stabilität von Wirbelschichten beschrieben wird. Beide Ansätze wurden für den Fall magnetisch stabilisierter Wirbelschichten weiter entwickelt. In den folgenden Abschnitten werden die Ansätze eingehend vorgestellt.

2.1.4.1 Stabilität nach der Methode der infinitesimalen Störungen

Zur mathematischen Beschreibung der Stabilität wird meist von der Frage ausgegangen, ob es Störbewegungen gibt, die auch bei infinitesimaler Größe zeitlich anwachsen (TRUCKENBRODT, 1996). Das Prinzip dieser Stabilitätstheorie ist, daß der stationären Strömung u_0 eine Störung u_1 überlagert wird, die aus Partialschwingungen verschiedener Wellenlängen aufgebaut ist. Für jede Einzelschwingung folgt aus der NAVIER-STOKES-Gleichung, der Kontinuitätsgleichung und den gegebenen Randbedingungen ein Wert für den Dämpfungs- bzw. Anfachungsfaktor. Mit Hilfe dieser Methode gelang es TOLLMIEN bereits 1929 (TRUCKENBRODT, 1996), das Auftreten von Turbulenzen bei der Umströmung einer Platte zu beschreiben.

Ein Zweiphasensystem, wie es bei Fluidbetten auftritt, muß, um es mathematisch erfassen zu können, für beide Phasen getrennt betrachtet werden. Für die in die Gleichungen eingehenden Größen wie Druck und Porosität werden dabei nur die jeweiligen Mittelwerte eines Volumenelements, das in Verhältnis zu den Partikeln groß, aber im Verhältnis zu der Geometrie des Reaktors klein ist, verwendet. Dieses Modell beschreibt demzufolge ersatzweise zwei ineinandergreifende kontinuierliche Phasen. ANDERSON und JACKSON (1967; 1968; 1969) haben in einer wegweisenden Arbeit die Gleichungen der stationären Lösung eines Fluidbetts aufgestellt. Die grundlegenden Gleichungen lassen sich demnach wie folgt darstellen (die dabei auftretenden Größen sind im Symbolverzeichnis auf Seite VI-1 aufgeführt):

Kontinuitätsgleichungen:

$$\text{fluide Phase: } \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \bullet (\varepsilon \cdot \mathbf{u}) = 0 \quad (2.28)$$

$$\text{partikuläre Phase: } \frac{\partial}{\partial t} \cdot (1 - \varepsilon) + \nabla \bullet ([1 - \varepsilon] \cdot \mathbf{v}) = 0 \quad (2.29)$$

NAVIER-STOKES-Gleichungen:

fluide Phase:

$$\rho_f \cdot \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot (\nabla \bullet \mathbf{u}) \right] = \nabla \bullet \mathbf{E}^f - \frac{\mathbf{f}}{\varepsilon} + \rho_f \cdot \mathbf{g} \quad (2.30)$$

partikuläre Phase:

$$\rho_s \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot (\nabla \bullet \mathbf{v}) \right] = (1 - \varepsilon) \cdot \nabla \bullet \mathbf{E}^f + \mathbf{f} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot \mathbf{g} + \nabla \bullet \mathbf{E}^s \quad (2.31)$$

Hierbei sind \mathbf{E}^f und \mathbf{E}^s die Spannungstensor der flüssigen bzw. fluidisierten (festen) Phase. Aus den Gleichungen (2.28) bis (2.31) folgt eine Differentialgleichung, die für eine Störung der Porosität ε_1 gelöst werden kann. Als angenommene Störung dient dabei folgende allgemeine Form einer Störwelle:

$$\varepsilon_1 = \hat{\varepsilon}_1 \cdot \exp(s \cdot t) \cdot \exp(i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \quad (2.32)$$

mit der Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{2 \cdot \pi}{|\mathbf{k}|} \quad (2.33)$$

Der Wellenvektor \mathbf{k} ist reziprok proportional zur Wellenlänge λ und gibt die Richtung der Störwelle an. Die Wellenwachstumszahl ξ , die aus dem Realteil der komplexen Größe s gebildet wird, ist ein Kriterium für die Stabilität des Systems.

$$\xi = \text{Re}(s) \quad (2.34)$$

Ist die Wellenwachstumszahl ξ positiv, so nimmt die Störung mit der Zeit zu. Ist ξ dagegen negativ, wird die Störung gedämpft und das Fluidbett ist stabil. Der Übergang zwischen stabiler und nicht stabiler Strömung findet demzufolge bei $\xi = 0$ statt. Für den praktischen Fall kann man annehmen, daß das Fluidbett sich innerhalb eines senkrecht stehenden Rohrs befindet, so daß die zur Strömungsrichtung normalen Komponenten des Vektors \mathbf{k} verschwinden. Im allgemeinen kann deshalb mit $k = k_x$ gearbeitet werden. In Abbildung 2-3 sind die Frequenz f und die Wachstumszahl ξ über k_x aufgetragen. Bei dem gezeigten Beispiel von mit Wasser fluidisierten Eisenpartikeln ist bereits bei der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit ein instabiles Verhalten zu erwarten, da es k_x -Werte gibt, bei

denen ein positives ξ auftritt. Bereits bei der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit werden Störungen, deren Frequenz etwa bei 45 Hz liegt, verstärkt, während Störungen mit Frequenzen über 60 Hz gedämpft werden.

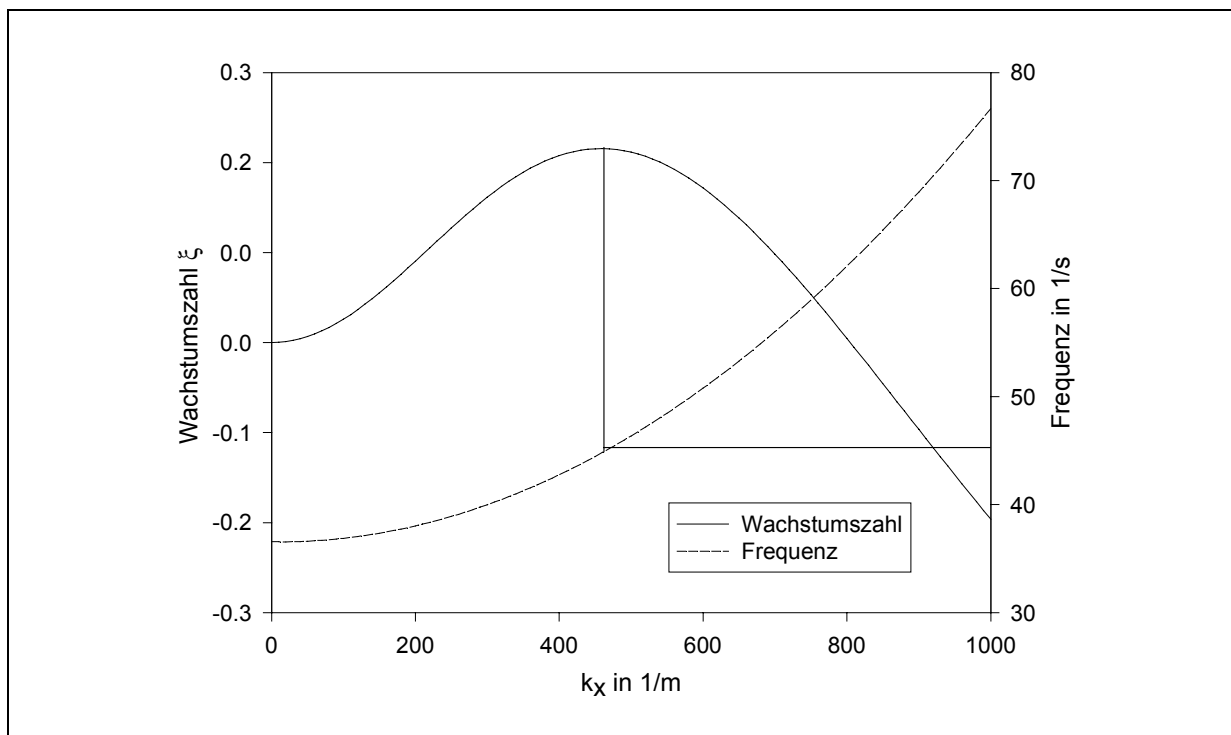


Abb. 2-3: Beispielrechnung für die Wellenwachstumszahl ξ und die Frequenz f in Abhängigkeit von dem Wellenvektor k_x in einer mit Wasser fluidisierten Wirbelschicht von Eisenpartikeln.

Die hier und unter dem Punkt 2.2.1.1 behandelten Theorien beruhen auf der Stabilitätsanalyse nach der Methode der infinitesimalen Störungen. Dazu wird die stationäre, homogene Lösung auf ihr Verhalten in Hinblick auf infinitesimale Störungen untersucht. Das Kriterium für Stabilität ist das Wachstum dieser Störungen in der homogenen Wirbelschicht. Diese Vorgehensweise berücksichtigt jedoch nicht, ob sich aus Störungen tatsächlich inhomogene Bereiche entwickeln. Die lineare, eindimensionale Stabilitätstheorie kann nur das Auftreten von langsam wachsenden horizontalen Wellen in flüssigkeitsdurchströmten Wirbelschichten beschreiben und erklären, warum vergleichbare Wellen in gasdurchströmten Wirbelschichten wesentlich schneller anwachsen. Weitergehende Schlußfolgerungen sind nicht möglich. Zum Beispiel kann die Theorie die mögliche weitere Entwicklung der Störwellen in Blasen nicht erklären. Auch eine Aussage über die Struktur des instabilen Bereichs kann nicht getroffen werden.

Aus diesem Grund ist auch zu verstehen, warum mit dieser Methode die Stabilität in der Regel unterschätzt wird. Das verwendete Kriterium ist für die Stabilitätsanalyse zu scharf, da davon ausgegangen wird, daß das Auftreten von inhomogenen Bereichen gleichbedeutend mit dem Anwachsen von Störwellen ist. Erst durch umfangreiche numerische Analysen der Differentialgleichung konnte die Entstehung von inhomogenen Bereichen auch theoretisch erklärt werden (ANDERSON et al., 1995; GLASSER et al., 1997).

2.1.4.2 Stabilität nach der Methode der linearen Stoßwellen

Für das Auftreten von Inhomogenitäten in Fluidbetten hat WALLIS (FOSCOLO und GIBILARO, 1984) ein sehr einfaches Kriterium entwickelt: Ist die Geschwindigkeit der Störung u_ε kleiner als die der elastischen Welle u_e , werden Störungen unterdrückt. Nur im umgekehrten Fall können Störungen anwachsen und zu Blasen führen. Folglich lautet das Stabilitätskriterium:

$$u_\varepsilon = u_e \quad (2.35)$$

Die Geschwindigkeiten der Störung u_ε und der elastischen Welle u_e werden von FOSCOLO und GIBILARO (1984) durch folgende Zusammenhänge gegeben:

$$u_\varepsilon = (1 - \varepsilon) \cdot \frac{du_0}{d\varepsilon} \quad (2.36)$$

$$u_e = \sqrt{3,2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{(\rho_s - \rho_f)}{\rho_s} \cdot g \cdot d_p} \quad (2.37)$$

Durch Einsetzen der Beziehung von RICHADSON-ZAKI folgt nun für das Stabilitätskriterium:

$$0,56 \cdot n \cdot \sqrt{1 - \varepsilon} \cdot \varepsilon^{n-1} = \sqrt{\frac{(\rho_s - \rho_f)}{\rho_s} \cdot \frac{\sqrt{g \cdot d_p}}{u_s}} \quad (2.38)$$

Gleichung (2.38) ist eine vergleichsweise einfache Beziehung für die Beschreibung des Stabilitätsverhaltens eines Fluidbetts. Von den möglichen Lösungen der Gleichung sind nur ε -Werte im Bereich von $\varepsilon_{mf} < \varepsilon < 1$ von physikalischer Bedeutung. In späteren Arbeiten haben FOSCOLO et al. (1987) und GIBILARO et al. (1986) diese Theorie weiter verfeinert und auch für den Fall zusätzlicher inerpartikulärer Kräfte erweitert. Das Stabilitätsmodell nach der Theorie der linearen Stoßwellen wurde mehrfach aufgegriffen und weiterentwickelt (POLETTO und MASSIMILLA, 1992; POLETTO et al., 1995; BRANDANI und ASTARITA, 1996 und Lee et al., 1999). Der entscheidende Vorteil dieses Modells ist die gute Vorhersagbarkeit von Stoßwellen- beziehungsweise Blasenbildung in einem gegebenen Wirbelschichtsystem in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit. Abbildungen 2-4 und 2-5 zeigen die Stabilitätsdiagramme nach FOSCOLO und GIBILARO für Partikel mit 400, 600, 800 und 1000 μm Durchmesser. Dabei wurde die Porosität ε über die RICHARDSON-ZAKI Korrelation (2.18) und (2.20) und die Sinkgeschwindigkeit u_s über die Gleichung (2.14) abgeschätzt. Abbildung 2-4 zeigt neben dem Stabilitätsbereich auch den Arbeitsbereich von Wirbelschichten, der durch den Austrag beziehungsweise durch die Minimalfluidisation gegeben ist. Bei dem gezeigten Beispiel einer Partikelgröße von $d_p = 800 \mu\text{m}$ treten nur für Feststoffdichten über 1200 g/cm^3 Instabilitäten auf. Die Instabilitäten sind jedoch nach diesem Modell, im Gegensatz zu dem Modell von ANDERSON und JACKSON, erst bei Strömungsgeschwindigkeiten zu erwarten, die deutlich über der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit liegen. Das Diagramm 2-5 verdeutlicht, daß für wasserfluidisierte Wirbelschichten und Feststoffdichten unter 1200 g/cm^3 erst ab einer Mindestpartikelgröße von etwa $800 \mu\text{m}$ eine inhomogene Fluidisierung zu erwarten ist.

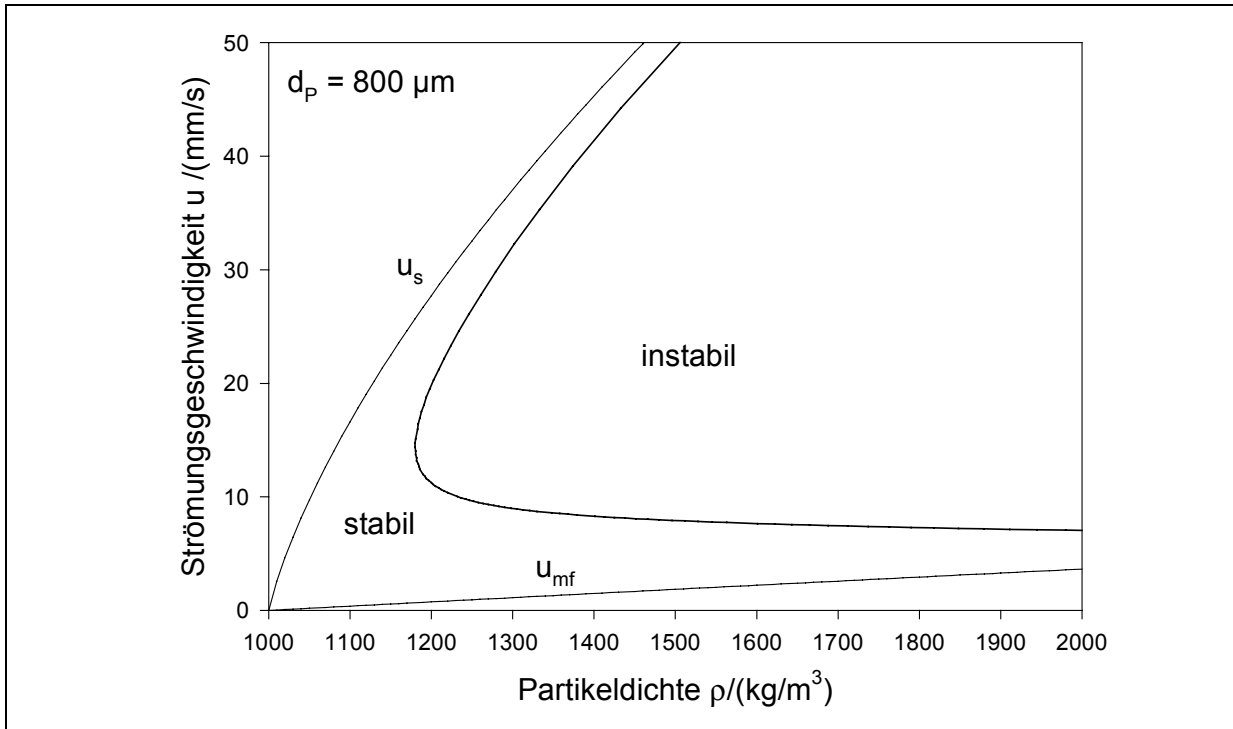


Abb. 2-4: Stabilitätsbereich einer wassergetragenen Wirbelschicht nach FOSCOLO und GIBILARO (1984) (Gl. (2.38) kombiniert mit Gl. (2.18)) in Abhängigkeit der Feststoffdichte, für Partikeldurchmesser: $800 \mu\text{m}$. Zusätzlich ist die Begrenzung des Arbeitsbereichs von Wirbelschichten durch die Gleichungen (2.7) und (2.14) gezeigt.

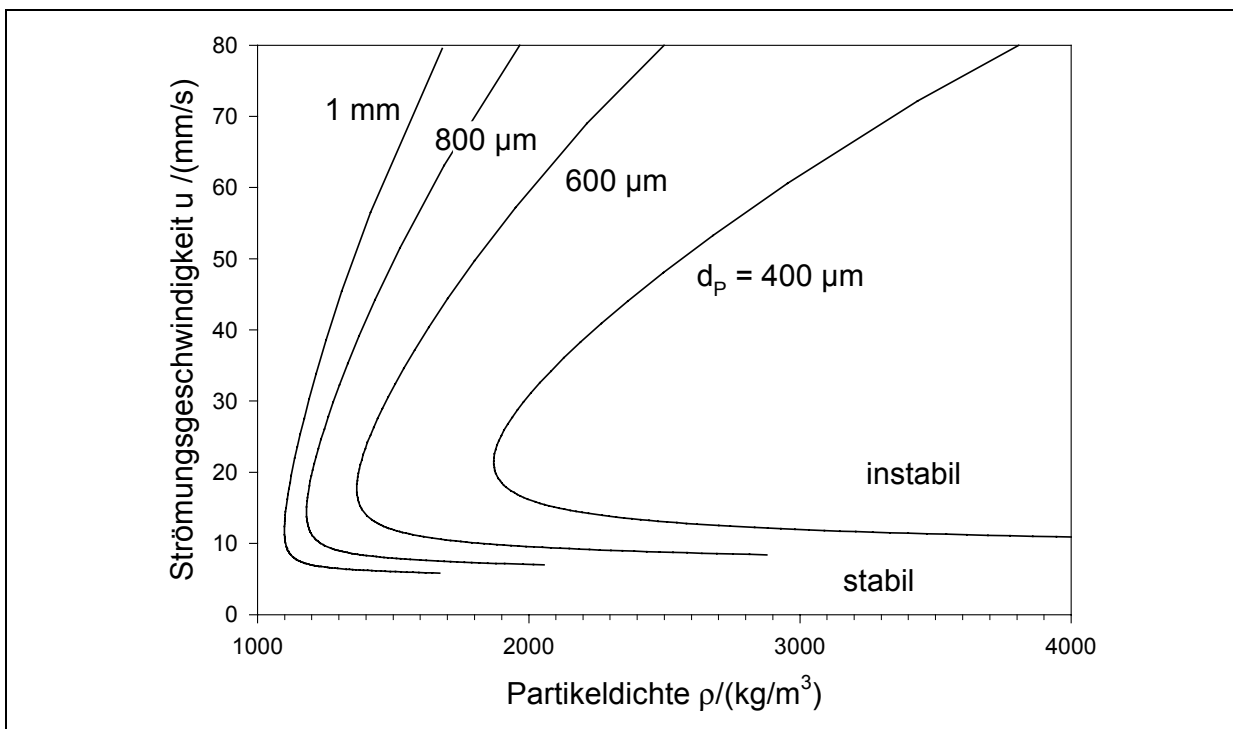


Abb. 2-5: Stabilitätsbereich einer wassergetragenen Wirbelschicht nach FOSCOLO und GIBILARO (1984) (Gl. (2.38) kombiniert mit Gl. (2.18)) in Abhängigkeit der Feststoffdichte, für Partikeldurchmesser: $400 \mu\text{m}$, $600 \mu\text{m}$, $800 \mu\text{m}$ und 1 mm .

2.2 Magnetisch stabilisierte Fluidbetten (MSFB)

Die ersten Arbeiten, die den Einfluß von Magnetfeldern auf Wirbelschichten magnetischer Partikel untersuchten, wurden von FILIPPOV et al. (SIEGELL, 1989; LIU et al., 1991) durchgeführt. Bereits 1960 erkannten sie, daß das Anlegen eines Magnetfeldes an ein Fluidbett magnetischer Partikel zu ungewöhnlichen Betriebsbedingungen führen kann. Diese sind neben der Magnetisierung der Partikel auch von der Partikelgröße und Dichte beziehungsweise von den Eigenschaften des tragenden Fluids abhängig. Im so genannten stabilisierten Bereich verhält sich das Bett wie eine gewöhnliche Wirbelschicht, jedoch ohne Bildung großer Fluidblasen oder Kanäle, die in einem nicht stabilisierten Bett einen großen Teil des Fluids ohne Kontakt zu den Feststoffpartikel durch das Bett schleusen (LIU et al., 1991).

Der Begriff "Stabilität" beziehungsweise "magnetisch stabilisiert" wird dabei in der Literatur nicht immer gleichbedeutend verwendet. Für gasdurchströmte Wirbelschichten wird unter einem stabilen Verhalten meist eine Wirbelschicht verstanden, bei der keine Blasen- oder Kanalbildung auftritt. Dagegen ist bei flüssigkeitsdurchströmten Wirbelschichten, die im Sinne einer homogenen Durchströmung normalerweise stabil sind, der Begriff "magnetisch stabilisiert" meist als Zustand stark reduzierter Partikelbewegung zu interpretieren. In beiden Fällen treten Partikelketten auf, die nach der Magnetfeldrichtung ausgerichtet sind.

Bereits 1962 entwickelte FILIPPOV (SIEGELL, 1989) eine Korrelation, um den Übergang vom Bereich ohne sichtbare Partikelbewegung zum Bereich mit Partikelbewegung zu beschreiben. Hierfür verwendete FILIPPOV Daten von wassergetragenen Wirbelschichten von zylindrischen Eisenpartikeln und gasgetragenen Magnetit Wirbelschichten in magnetischen Wechselfeldern mit 50 Hz.

$$\text{Re}_H = 1,8 \cdot \text{Re}_{mf} \cdot (1,74 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Ar}^{0,61} \cdot M_a^{0,57} + 1) \quad (2.39)$$

$$\text{mit: } M_a = \frac{\mu \cdot H^2 \cdot h_0}{\Delta p \cdot \rho_p} \quad (2.40)$$

Die Korrelation von FILIPPOV wurde jedoch in der neueren Literatur nicht aufgegriffen. Ein Grund hierfür ist, daß die magnetischen Eigenschaften des Materials in der Kennzahl M_a nicht berücksichtigt sind. KATZ beziehungsweise KATZ und SEARS (LIU et al., 1991) haben erstmalig 1967 bzw. 1969 mit Hilfe eines magnetischen Gleichfeldes die Elimination der Blasenbildung in einer gasdurchströmten Wirbelschicht beobachtet und beschrieben. In den folgenden Jahren wurde für diesen Effekt der Begriff „magnetically stabilized fluidized bed“ oder MSFB geprägt. Eine theoretische Interpretation dieses Effekts gelang jedoch erst 1979. ROSENSWEIGS (1979a, b) hydrodynamische Betrachtung des MSFB basiert auf dem Stabilitätskonzept von ANDERSON und JACKSON (1967, 1968) für gewöhnliche Wirbelschichten.

2.2.1 Stabilität von magnetisch stabilisierten Wirbelschichten

2.2.1.1 Stabilität von MSFBs nach ROSENSWEIG

Zur Übertragung des Stabilitätskonzepts von ANDERSON und JACKSON auf ein MSFB hat ROSENSWEIG (1979a, b) einen magnetischen Spannungsterm zu der NAVIER-STOKES-Gleichung der festen Phase hinzugefügt. Dabei geht er von dem Fall eines durch Gas fluidisierten Betts aus und vernachlässigt die Dichte des Gases. ROSENSWEIG und CIPRIOS (1991) und FEE (1996) haben den gleichen Gedankengang auch für Flüssigkeiten mit nicht vernachlässigbarer Dichte verfolgt. Aus Gleichung (2.31) folgt unter Berücksichtigung des magnetischen Spannungstensors:

$$\rho_s \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot (\nabla \bullet \mathbf{v}) \right] = (1 - \varepsilon) \cdot \nabla \bullet \mathbf{E}^f + \mathbf{f} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot \mathbf{g} + \nabla \bullet \mathbf{E}^s + \nabla \bullet \mathbf{E}^m \quad (2.41)$$

Die Kontinuitätsgleichungen bleiben unverändert, ebenso die NAVIER-STOKES-Gleichung für die flüssige Phase. Daraus entwickelt ROSENSWEIG, ebenfalls nach der Methode der infinitesimalen Störungen, eine dimensionslose Lösung für die bei Stabilität des Bettes notwendige Mindestmagnetisierung M in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit und des Leerraumvolumens. Danach gilt für homoge Fluidisation das Stabilitätskriterium:

$$N_M \cdot N_V < 1 \quad (2.42)$$

mit:

$$N_M = \frac{\rho_s \cdot u_0^2}{\mu_0 \cdot M^2} \quad (2.43)$$

und

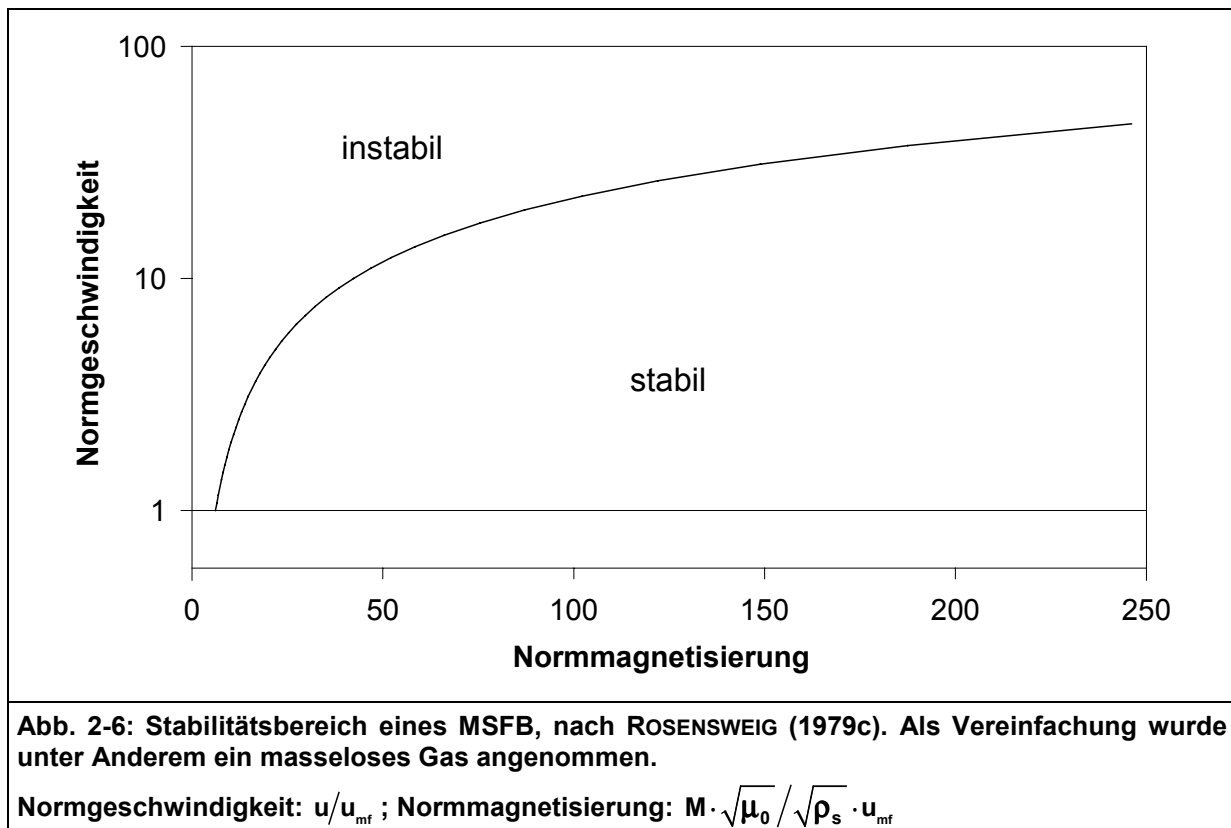
$$N_V = \frac{(3 - 2 \cdot \varepsilon)^2 \cdot k_x^2}{\varepsilon^2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \alpha} \quad (2.44)$$

Nach Umformen folgt:

$$\frac{M \cdot \sqrt{\mu_0}}{\sqrt{\rho_s} \cdot u_{mf}} = \sqrt{\frac{(3 - 2 \cdot \varepsilon)^2 \cdot k_x^2}{\varepsilon^2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \alpha}} \cdot \frac{u_0}{u_{mf}} \quad (2.45)$$

Der Wert von α beinhaltet den Winkel zwischen dem magnetischen Feld und der Richtung der Störwelle. Für die weitere Auswertung muß die Abhängigkeit der Porosität von der Strömungsgeschwindigkeit und dem angelegten Magnetfeld $\varepsilon = f(u_0, M)$ bekannt sein. Eine Möglichkeit besteht darin, die Gleichung von CARMAN-KOZENY in Verbindung mit der Lösung des homogenen stationären Zustands zu verwenden. Dabei wird jedoch der Einfluß des Magnetfeldes auf die Betaausdehnung vernachlässigt; das heißt: $\varepsilon = f(u_0)$. Wie ROSENSWEIG feststellt, ist die CARMAN-KOZENY-Beziehung (Gl. (2.22)) daher nur bedingt geeignet, um im Zusammenhang mit einem MSFB verwendet zu werden. Abbildung 2-6 zeigt

ein unter diesen Vereinfachungen berechnetes Stabilitätsdiagramm nach ROSENSWEIG. Aufgetragen ist die normierte Strömungsgeschwindigkeit über der normierten Partikelmagnetisierung für die Fluidisierungskurve und die Stabilitätskurve. Die Fluidisierungsgeschwindigkeit bleibt nach ROSENSWEIG von der Partikelmagnetisierung unbeeinflusst, so daß der Wert für die normierte minimale Strömungsgeschwindigkeit überall eins ist. Der stabilisierte Bereich wird von der Stabilitätskurve und der minimalen Strömungsgeschwindigkeit eingeschlossen. Oberhalb der Stabilitätskurve liegt der instabile Bereich.



Die Stabilitätstheorie nach ROSENSWEIG sagt für jede Partikel-Fluid-Kombination eine minimale Magnetisierung voraus, die nötig ist, um ein stabiles Verhalten zu erreichen. Dies ist jedoch in vielen praktischen Fällen nicht zu beobachten. Oft wird das System auch ohne Magnetisierung erst beim Überschreiten einer kritischen Strömungsgeschwindigkeit instabil. Die resultierende Lösung vernachlässigt aber den Einfluß des Magnetfeldes auf die Porosität und läßt keine Vorhersage über den Einfluß der Partikelgröße auf das Stabilitätsverhalten zu. Zudem ist die Wirbelschicht selbst bei schwachen Magnetfeldern, anders als angenommen, nicht isotroph. Vielmehr bilden die Partikel an den Feldlinien ausgerichtete Ketten. Für magnetisch stabilisierte Wirbelschichten ist die Aussage der Stabilitätsanalyse daher noch ungenauer als für gewöhnliche Wirbelschichten, da wesentliche Voraussetzungen nicht erfüllt sind.

Die Anpassung der beschriebenen Stabilitätstheorie an den Fall des flüssigkeitsdurchströmten MSFB ist möglich, wie von ROSENSWEIG und CIPRIOS (1991) und FEE (1996) gezeigt worden ist. Die Anpassung erfolgt im wesentlichen über die Berücksichtigung der Dichte des verwendeten Fluids. Die resultierenden Beziehungen sind jedoch nur in den Sonderfällen interessant, bei denen ohne magnetische Stabilisierung inhomogene Durchströmung auftritt.

2.2.1.2 Stabilität eines MSFB nach der Methode der linearen Stoßwellen

FOSCOLO et al. (1985), POLETTO et al. (1995), BRANDANI und ASTARITA (1996) und Lee et al. (1999) haben die Übertragbarkeit der Stabilitätsanalyse nach der Methode der linearen Stoßwellen auf MSFBs und andere Systeme mit interpartikulären Kräften untersucht. Das Auftreten interpartikulärer Kräfte wurde in den genannten Arbeiten jeweils durch das Einfügen eines zusätzlichen Terms berücksichtigt. FOSCOLO et al. (1985) verwendeten dazu einen rein empirischen Zusammenhang der Form:

$$F_m = k \cdot (1 - \varepsilon)^m \quad (2.46)$$

BRANDANI und ASTARITA (1996) verwendeten die von ROSENSWEIG und CIPRIOS (1991) aufgestellten Gleichungen für interpartikuläre magnetische Wechselwirkungen. LEE et al. (1999) sind bei dem zusätzlichen interpartikulären Kräfte-term von den Grundgleichungen der magnetischen Dipolwechselwirkungen unter Berücksichtigung der Bettporosität ausgegangen. Die Stabilitätsmodelle auf der Basis der linearen Stoßwellen von MSFBs sind, wie auch die Modelle nach der Methode der infinitesimalen Störungen, nicht zur Beschreibung des Stabilitätsverhaltens der meisten flüssigkeitsgetragenen MSFBs geeignet. Dies beruht auf dem für flüssigkeits- und gasgetragene MSFBs unterschiedlich ausgelegten Stabilitätsbegriff (siehe Abschnitt 2.2).

2.2.2 Die Bettstruktur im MSFB

Wirbelschichten magnetischer Partikel weisen aufgrund ihrer speziellen Bettstruktur und der stark reduzierten Partikelbewegung eine Kombination der Eigenschaften von Festbetten und Wirbelschichten auf. Die Bettstruktur, und damit die Eigenschaften des MSFB, sind dabei von der Stärke und Ausrichtung des angelegten Magnetfeldes und der Partikelmagnetisierung abhängig (z.B. HRISTOV, 1996). Anders als bei gewöhnlichen Wirbelschichten ist die Bettstruktur zusätzlich stark von der Vorgeschichte abhängig. In der Literatur werden aus diesem Grund zwei Modi unterschieden: „flow first“ und „field first“ (z.B.: SIEGELL, 1987). Die Hysterese-Eigenschaften von MSFB wurden unter anderem von PENCHEV und HRISTOV (1990) und von ZIMMELS et al. (1991) untersucht.

Ausgehend von einer Wirbelschicht demagnetisierter Partikel („flow first“) führt das Anlegen eines Magnetfeldes zu einer Magnetisierung der Partikel. Mit zunehmender Magnetfeldstärke nehmen die interpartikulären Kräfte zu, was zu einer Ausrichtung der Partikel und schließlich zur Bildung von an dem angelegten Magnetfeld orientierten Partikelketten führt. Für die Ausrichtung der Partikelketten ist es dabei unwesentlich, wie das Magnetfeld relativ zu dem Fluidstrom ausgerichtet ist (HRISTOV, 1996). Üblicherweise wird ein homogenes Magnetfeld axial zu der Strömungsrichtung angelegt. Aber auch Anordnungen mit einem zur Strömungsrichtung senkrechten Magnetfeld wurden untersucht, wobei sich waagrechte Partikelketten bilden (NIXON et al., 1991; SEIBERT und BURNS, 1998).

Im allgemeinen lassen sich dann bei weiter anwachsendem Magnetfeld zwei Übergangsbereiche beobachten. Eine Wirbelschicht magnetisierbarer Partikel, die ohne Einwirkung eines Magnetfeldes Blasenbildung zeigt, wird zu einer homogenen Wirbelschicht stabilisiert, die zunehmend festbettartige Eigenschaften annimmt (LIU et al., 1991; LEE, 1991). Dabei bleibt die Ausrichtung der Partikelketten erhalten. Dies führt bei ausreichend

hoher Magnetfeldstärke schließlich zu dem vollständigen Verlust der Partikelbeweglichkeit und damit der Fließfähigkeit des Bettes. Dieser Zustand wird bei flüssigkeitsgetragenen Wirbelschichten meist als MSFB bezeichnet, während SIEGELL (1988) den Zustand bei gasgetragenen Wirbelschichten als „magnetically frozen bed“ bezeichnet. Dieser Ausdruck hat sich, obwohl er den Sachverhalt besser charakterisiert, nicht durchgesetzt.

Im Zwischenbereich findet ein stetiger Übergang der Bettcharakteristiken statt. Dieser Übergang zwischen beiden MSFB-Zuständen ist jedoch nicht grundsätzlich linear. LEE (1991) berichtet bei gasgetragenen MSFB von einem sogenannten „jelling point“. Damit bezeichnete LEE den Punkt, bei dem die beobachtete Fließfähigkeit der Wirbelschicht abzunehmen beginnt. Dieser Übergang ist nicht mit dem Übergang von der blasenbildenden zur stabilisierten Wirbelschicht identisch. Im Zwischenbereich existiert dann eine stabilisierte Wirbelschicht bei weiter unverminderter Fließfähigkeit. Obwohl dieser Zwischenbereich für die Anwendungen von flüssigkeitsgetragenen MSFB von übergeordnetem Interesse ist, wurden bisher kaum Untersuchungen zur Kettenbildung in MSFB unternommen. Auch Ansätze zur theoretischen Beschreibung der MSFB-Struktur sind bisher kaum unternommen worden. Ein wichtiger Grund hierfür ist die Schwierigkeit, die magnetischen Materialeigenschaften der eingesetzten Partikel quantitativ zu bestimmen. Diese sind für die Entwicklung eines theoretischen Kettenbildungsmodells jedoch unerlässlich.

ROSENSWEIG et al. (1981) haben ein Strukturmodell vorgestellt, das auf einer theoretischen Simulation von MSFBs basiert. Das Modell geht davon aus, daß die Summe aus der magnetischen und potentiellen Energie der Partikel bei einer stabilen Bettstruktur minimal wird. Ein Beitrag der kinetischen Energie aufgrund der Strömung wird dabei nicht berücksichtigt. Mit diesem verhältnismäßig einfachen Modell gelang es ROSENSWEIG et al., die Struktur zweidimensionaler MSFBs mit einer neu eingeführten Magnetkennzahl zu korrelieren.

$$\tilde{E}_G = \frac{24 \cdot \rho \cdot g \cdot d_p}{\mu_0 \cdot M^2} \cong \frac{\text{potentielle Energie}}{\text{magnetische Energie}} \quad (2.47)$$

Abbildung 2-7 zeigt die von ROSENSWEIG et al. (1981) generierten Bettstrukturen für verschiedene \tilde{E}_G -Werte. Auffallend ist der Trend, daß mit zunehmender Partikelmagnetisierung der Leerraumvolumenanteil steigt. Die ε -Werte sind aufgrund der zweidimensionalen Bettstruktur jedoch nicht mit denen realer Systeme vergleichbar.

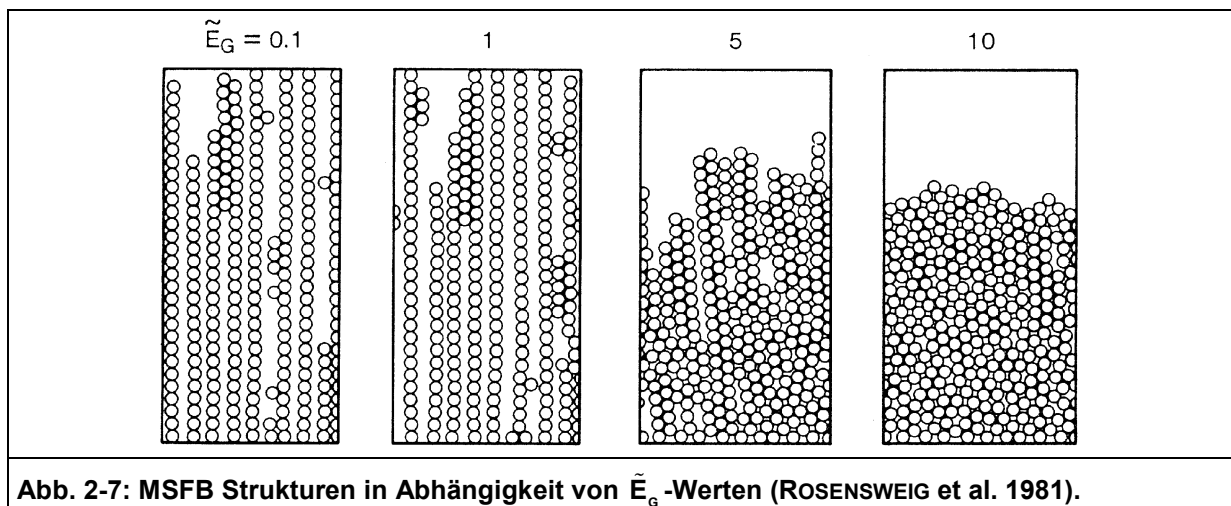


Abb. 2-7: MSFB Strukturen in Abhängigkeit von \tilde{E}_G -Werten (ROSENSWEIG et al. 1981).

In einem anderen Ansatz haben BURNS und GRAVES (1988) versucht, die Strukturveränderungen in einem flüssigkeitsgetragenen MSFB über Leitfähigkeitsmessungen zu charakterisieren. Sie nahmen an, daß aufgrund der zunehmenden Kettenstruktur des Bettes beim Einsatz von Nickelpartikeln ab einer ausreichenden Grenzfeldstärke ein durchgehender Leitungsweg detektierbar sein sollte. In diesem Fall würde die Leitfähigkeit des Bettes in Kettenrichtung sprunghaft ansteigen. In der Praxis zeigte sich jedoch kein ausgeprägt sprunghafter Verlauf. Vielmehr konnten die Autoren einen langsamen und kontinuierlichen Anstieg der Leitfähigkeit beobachten. Aufgrund dieses Resultats wurde dieser Ansatz, die Bettstruktur zu charakterisieren, nicht weiter verfolgt.

2.2.3 Dispersion in flüssigkeitsdurchströmten MSFBs

Um den Umsatz eines kontinuierlich durchströmten Reaktors abschätzen zu können, ist es wichtig, die Verweilzeitverteilung des durchströmenden Mediums zu kennen. In vielen Fällen läßt sich das Verweilzeitverhalten durch einfache Strömungsmodelle beschreiben. Dabei lassen sich zwei idealisierte Grenzfälle angeben. Zum einen das sogenannte Pfropfströmungsmodell (PFR-Modell; plug flow reactor), bei dem keine Rückvermischung des Fluid auftritt und zum anderen das kontinuierliche Rührkesselmodell (CSTR-Modell; continuous operating stirred tank reactor), bei der es zu einer unendlich breiten Verweilzeitverteilung kommt.

Das Dispersionsmodell geht hingegen von dem Pfropfströmungsmodell mit überlagerter Dispersion aus, die auf einem durch Strömungsstörungen erzeugten, statistisch regellosen Vermischungsprozeß beruht. Es wird davon ausgegangen, daß die so genannte Dispersion unabhängig vom Ort innerhalb des Reaktors konstant ist. Die radiale Dispersion wird im Dispersionsmodell vernachlässigt. Mit diesen Annahmen ergibt sich ein dem FICK'schen Gesetz für die molekulare Diffusion analoges Gesetz für die axiale Dispersion. Unter Berücksichtigung der molekularen Diffusion folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (D_{\text{diff}} + D_{\text{disp}}) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2.48)$$

Im Allgemeinen ist der Diffusionskoeffizient um mehrere Größenordnungen kleiner als der Dispersionskoeffizient, so daß die molekulare Diffusion in obigem Ansatz vernachlässigt werden kann. Es gilt:

$$D_{\text{diff}} \ll D_{\text{disp}} \quad (2.49)$$

Somit wird im Folgenden $D_{\text{disp}} \equiv D$. Das Dispersionsmodell ist demnach ein Ein-Parameter-Modell, das in vielen Fällen zur Charakterisierung der Rückvermischung verwendet werden kann.

Um den Dispersionskoeffizienten, beziehungsweise die dimensionslose Pécletzahl, in einem realen Reaktor zu bestimmen, muß die Verweilzeitverteilung des durchströmenden Fluids bekannt sein. Eine Möglichkeit, diese zu bestimmen, sind so genannte Tracer-Versuche. Dabei wird ein Tracerimpuls in den Fluidstrom aufgegeben und dessen Konzentrationsverlauf an einer oder mehreren Stellen gemessen. Abbildung 2-8 zeigt schematisch eine Versuchsanordnung zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung anhand von Tracer-

Versuchen. Die dazugehörige Verweilzeitverteilung läßt sich aus Gl. (2.50) bestimmen. Als Tracersubstanz eignet sich prinzipiell jede Substanz, die nicht mit dem Reaktor interferiert.

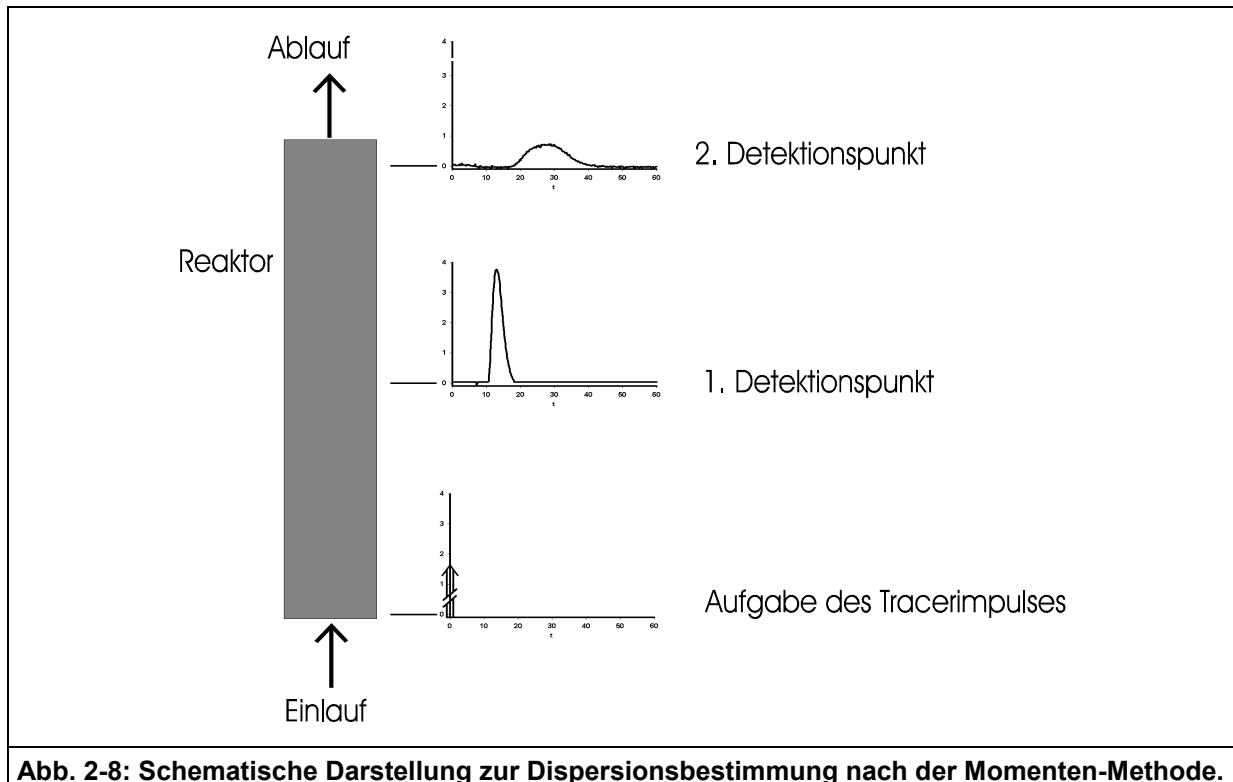


Abb. 2-8: Schematische Darstellung zur Dispersionsbestimmung nach der Momenten-Methode.

Da mit zunehmender Dispersion die Varianz der Verweilzeitverteilung zunimmt, wird die Varianz zur Anpassung der theoretischen an die experimentell gewonnenen Verweilzeitverteilung verwendet. Zusätzlich zum Dispersionskoeffizienten hängt die Varianz noch stark von den Strömungsbedingungen an den Orten der Messungen und der Signalaufgabe ab (LEVENSPIEL, 1962). GOETZ und GRAVES (1991) sind der Ansicht, daß die sogenannte Momenten-Methode die beste Beurteilung von Pulsversuchen liefert, da nur mit dieser Methode die Pulsform genau beschrieben werden kann. Die Momenten-Methode ist jedoch gegen den sehr stark gewichteten Nachlauf der Pulse überempfindlich. Andere Auswerteverfahren, die zum Beispiel eine vorgegebene Verteilungsfunktion anpassen, sind nach GOETZ und GRAVES jedoch ungenauer, da die wahre Pulsform nicht erfaßt werden kann.

Bei der Momentenmethode wird der Konzentrationsverlauf an zwei axial getrennten Orten gemessen. Über die Bestimmung der durchschnittlichen Verweilzeit und der Varianz wird dann die Reactor-Pécletzahl beziehungsweise der axiale Dispersionskoeffizient berechnet. Mit dem ersten Moment, der durchschnittlichen Verweilzeit

$$\Theta = \frac{\int t \cdot c \cdot dt}{\int c \cdot dt} \cong \frac{\sum_i t_i \cdot c_i \cdot \Delta t}{\sum_i c_i \cdot \Delta t} \tag{2.50}$$

folgt das zweite zentrale Moment beziehungsweise die Varianz:

$$\sigma^2 = \frac{\int (t - \Theta)^2 \cdot c \cdot dt}{\int c \cdot dt} \cong \frac{\sum_i (t_i - \Theta)^2 \cdot c_i \cdot \Delta t}{\sum_i c_i \cdot \Delta t} \quad (2.51)$$

Damit kann die Reaktor-Pécletzahl Pe_R berechnet werden:

$$Pe_R = \frac{2 \cdot \bar{t}^2}{\sigma_2^2 - \sigma_1^2} = \frac{u_0 \cdot L}{D_a}; \quad \text{mit: } \bar{t} = \frac{L \cdot \varepsilon}{u_0} \quad (2.52)$$

In einer ausführlichen Studie zur Dispersion in Wirbelschichten und Festbetten haben CHUNG und WEN (1968) eine Korrelation gefunden, die für beide Fälle gültig ist. Diese Autoren geben folgende Korrelation an:

$$\frac{Pe_p \cdot \varepsilon}{X} = 0.2 + 0.011 \cdot Re^{0.48} \quad \text{für: } 10^{-3} < Re < 10^3 \text{ und } 0,4 < \varepsilon < 0,8 \quad (2.53)$$

mit $X = \frac{u_{mf}}{u_0} = \frac{Re_{mf}}{Re}$ für Wirbelschichten und $X = 1$ für Festbetten.

$$Pe_p = \frac{u_0 \cdot d_p}{D_a}$$

Sowohl der axiale Dispersionskoeffizient D_a als auch der radiale Dispersionskoeffizient D_r nehmen im allgemeinen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zu. Bei Fluidbetten magnetisierter Partikel können beide Dispersionskoeffizienten bedeutend geringer sein als bei Wirbelschichten nicht magnetisierbarer Partikel. Die Dispersionskoeffizienten nehmen bei einem magnetisch stabilisiertem Bett mit vollständig unterdrückter Partikelbewegung weiter ab und werden denen eines Festbettes vergleichbar.

Zum anderen können in MSFB-Reaktoren verschiedene Instabilitäten auftreten, die zu nicht homogener Durchströmung führen (FLEMING et al., 1991). Alle Instabilitäten wirken dabei sich schädlich auf die Dispersionseigenschaften des Reaktors aus. In der Nähe der Verteilerplatte können zum Beispiel Turbulenzen auftreten. Auch bei einem nicht ausreichend stabilisiertem Bett können das ganze Bett umfassende Wirbel auftreten. Dieses Phänomen wird oft als "roll cell" bezeichnet und beschreibt auftretende Zirkulationsströmungen (SIEGELL, 1987; GOTO et al., 1995).

Die erste systematische Untersuchung von Dispersionskoeffizienten in flüssigkeitsdurchströmten MSFB wurde von SIEGELL (1987) veröffentlicht, der dabei verschiedene Kombinationen von magnetischen Partikeln und Verteilerplatten untersuchte. Zum Einsatz kamen ein Verteiler aus Edelstahl mit 74 μm Porendurchmesser und ein Polyethylenplatte mit 40 μm Poren. Aufgrund des geringeren Porendurchmessers verursachte der Polyethylenverteiler einen höheren Druckverlust. In beiden Fällen beobachtete SIEGELL (1987) drei deutlich unterscheidbare Zustände der Wirbelschicht. Mit zunehmender Magnetfeldstärke beschrieb er den „random motion“ Bereich, den „roll cell“ Bereich und den „stable“ Bereich. Beim Einsatz des Polyethylenverteilers benötigte SIEGELL eine geringere Magnetfeldstärke, um den „stable“ Bereich zu erreichen. Diese Beobachtung steht in einer

Korrelation mit dem Stabilitätsverhalten gewöhnlicher Wirbelschichten. Hier ist bekannt, daß das Auftreten von Zirkulationsströmungen von dem Druckverlust im Verteiler abhängt (JACKSON, 1975; AGARWAL et al., 1980; DIDIWANIA und HOMSY, 1981). Für die Dispersionsversuche verwendete SIEGELL eine wassergetragene Wirbelschicht von Stahlpartikeln mit etwa 200 µm Durchmesser, sowie nicht weiter charakterisierte „composit particles“ mit Durchmessern von etwa 300 µm und etwa 600 µm. Die angegebenen Dichten liegen bei 7,75 g/cm³ für die Stahlpartikel und 1,9 g/cm³ beziehungsweise 2,7 g/cm³ für die „composit particles“. Im „roll cell“ Bereich beobachtete SIEGELL eine sehr starke Vermischung des Reaktors, so daß es sehr schwierig war, die entsprechenden Dispersionskoeffizienten zu bestimmen. Im stabilisierten Bereich fand SIEGELL dagegen Dispersioneigenschaften, die in etwa mit denen eines Festbettes vergleichbar sind, dabei gibt er für das MSFB im Reynoldsbereich von 1 bis 4 Partikel-Péclet-Zahlenwerte von 1 bis 0,03 an.

BURNS und GRAVES (1988;1985) untersuchten die Anwendbarkeit von MSFBs in Hinblick auf die Aufarbeitung biotechnologischer Produkte. Dabei untersuchten sie auch die Dispersionseigenschaften von MSFBs (BURNS und GRAVES, 1988). Mit dem verwendeten Versuchsaufbau gelang es ihnen jedoch nicht, aussagekräftige Werte für die axiale Dispersion zu erlangen. Dagegen stellten sie eine im untersuchten Reynoldsbereich etwa gleichbleibende radiale Dispersion fest, mit einem Partikel-Péclet-Wert von etwa 4. GOETZ und GRAVES (1991) untersuchten unterschiedliche Reaktorgeometrien und Messanordnungen. Dabei fanden sie für zwei Fraktionen feiner Nickelpulver (20 - 45 µm und 100 - 150 µm) im Bereich von Reynoldszahlen zwischen 0,3 und 0,8 Pécletzahlen von etwa 0,13 bis 1,7. Die Autoren beobachteten jedoch teilweise starke Störungen der Strömung, die durch die verwendeten Elektroden ausgelöst wurde.

FLEMING et al. (1991) stellten fest, daß für 100 - 250 µm Stahlpartikel der axiale Dispersionskoeffizient eines MSFB bei der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit von 0,58 mm/s und einem entsprechen schwachen Magnetfeld von 2 mT einen minimalen Wert von $0,02 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ annimmt. Dies entspricht einer Pe-Zahl von 0,05. Bei Erhöhung der Magnetfeldstärke beobachteten sie bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit ein ungefähr lineares Ansteigen der Werte des Dispersionskoeffizienten bis zu $0,15 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 8 mT. Ferner wurden auch Versuche mit gepulstem Gleichfeld unternommen, wobei eine Abnahme der Dispersion gegenüber dem Betrieb mit nicht gepulstem Gleichfeld festgestellt wurden. Eine Reihe weiterer Arbeiten bestätigte, daß wie bei gasgetragenen MSFBs (LIU et al. 1991) auch bei flüssigkeitsdurchströmten MSFBs in der Regel eine starke Abnahme der Dispersion gegenüber normalen Wirbelschichten besteht. So berichten NISHIO et al. (1991), SAJC et al. (1994) und GOTO et al. (1995) von Pe-Zahlen für flüssigkeitsdurchströmte MSFB, die denen vergleichbarer Festbetten entsprechen (vgl. Abb. 5-13).

NIXON et al. (1991) verglichen Wirbelschichten, Festbetten und MSFB in Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit bei der Proteinsorption mit porösen Magnetit/Agarose-Partikeln. Dabei kam es im MSFB-Modus unter allen untersuchten Verhältnissen zu einem schnelleren Durchbrechen des Proteins als bei den Kontrollversuchen in einer gewöhnlichen Wirbelschicht der selben Partikel. Auch Pulsversuche mit Aceton zeigten bei den porösen Partikeln eine im Vergleich zur Wirbelschicht verstärkte Dispersion. Die Autoren führten diese Beobachtungen auf die ausgeprägte Bildung von Strömungskanälen zwischen den Partikelketten zurück. Somit vergrößerte sich der Diffusionsweg näherungsweise auf den Radius der Kanäle und bewirkte eine stark verlangsamte Stofftransportkinetik. Dies führte schließlich zu dem beobachteten früheren Durchbrechen des Proteins. Untersuchungen speziell zum Stofftransport in MSFB-Reaktoren sind jedoch erst im Rahmen dieser Arbeit unternommen worden (siehe Abschnitt 5) (HAUSMANN et al. 2000).

2.2.4 Anwendungen flüssigkeitsdurchströmter MSFBs

Den meisten Untersuchungen über flüssigkeitsgetragene MSFBs liegt eine Zielsetzung aus dem Bereich der Biotechnologie zugrunde. Dabei wurde hauptsächlich der Einsatz von MSFBs für die Bioseparation (down stream processing) untersucht. Zu den Anwendungsbeispielen außerhalb der Biotechnologie gehören die Arbeiten von GRAHAM und JOVANOVIĆ (1999), die den katalytischen Abbau von p-Chlorophenol untersuchten. Der eingesetzte Pd/Fe-Katalysator wurde dabei sowohl als Pulver ($d_p = 7 \mu\text{m}$) als auch eingeschlossen in Alginatpartikel ($d_p = 2 \text{mm}$) eingesetzt. Obwohl diese Autoren keinen direkten Vergleich zwischen einem MSFB und einer gewöhnlichen Wirbelschicht vorgenommen haben, gehen sie davon aus, daß aufgrund der möglichen höheren Strömungsgeschwindigkeit im MSFB ein besserer Stofftransport und somit ein höherer Gesamtumsatz gewährleistet ist.

Die MSFB-Technologie bietet im Bereich der Bioseparation zwei wichtige Vorteile, nämlich die Möglichkeit, die anfallende Zellsuspension direkt einzusetzen und die geringe fluid- und partikelseitige Dispersion. Ein direkt konkurrierendes Verfahren ist das sogenannte expanded bed, eine hydrodynamisch stabile Wirbelschicht. Dabei werden Partikel eingesetzt, die eine definierte Partikelgrößen- oder Dichteverteilung aufweisen. Dies führt zu einer Klassierung der Partikel in der Wirbelschicht, so daß die Partikeldispersion minimiert wird. Solche expanded bed Systeme sind kommerziell erhältlich und werden bereits großtechnisch eingesetzt, wie etwa bei Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Chitose, Japan, zur Gewinnung von rHSA (recombinant human serum albumin) (SUMI, 1998).

SEIBERT und BURNS (1998) verglichen die Adsorptionseigenschaften von MSFBs, expanded beds und Festbetten am Beispiel von Myoglobin. Sie berichten, daß es ihnen durch magnetisches Stabilisieren gelungen ist, die Effektivität der Wirbelschichtadsorption weiter zu steigern. Die beste Adsorptionsleistung brachte das untersuchte System bei 14 mT, bei höheren Flußdichten war dagegen ein schnellerer Proteindurchbruch beobachtet worden. Dies führten SEIBERT und BURNS auf die Bildung von Strömungskanälen zwischen den Partikelketten zurück. Die günstigen MSFB-Eigenschaften wurden jedoch nur im „flow first“ Modus beobachtet. Im „field first“ Modus zeigte sich dagegen immer ein frühzeitiger Proteindurchbruch.

Frühere Arbeiten zur Bioproduktaufreinigung mit Hilfe der MSFB-Technik wurden unter anderem von SADA et al. (1981b), BURNS und GRAVES (1985, 1987, 1988), LOCHMÜLLER und WIGMAN (1987), SIEGELL (1987), NIXON et al. (1991), FLEMING et al. (1991), NISHIO et al. (1991), CHETTY und BURNS (1991), TERRANOVA und BURNS (1991), GOETZ und GRAVES (1991), SAJC et al. (1994), GOTO et al. (1995), EADE et al. (1996), COCKER et al. (1997), THOMPSON und WORDEN (1997) und ZHANG et al. (1997) durchgeführt. Die Arbeiten gliedern sich dabei in zwei Bereiche: Anwendungsorientierte Untersuchungen und grundlagenorientierte Untersuchungen zur Dispersion in flüssigkeitsgetragenen MSFBs (siehe Abschnitt 2.2.3).

SADA et al. (1981b) untersuchten den Einsatz von immobilisierter Urease in einem gepulsten MSFB. Die magnetischen Carrier bestanden dabei aus einer Polyacrylamidmatrix, in die Magnetit und Urease gemeinsam eingeschlossen wurden. Das relativ starke Magnetfeld von bis zu 100 mT wurde dabei alle zwei Sekunden an- und wieder ausgeschaltet. Dies bewirkte einen alternierenden Wechsel von MSFB und normaler Wirbelschicht. Die Partikel bewegten sich dabei in, beziehungsweise gegen, die Strömungsrichtung. SADA et al. berichteten, daß das gepulste MSFB ähnlich hohe Umsatzzraten wie ein Festbett zeigte. Bei sehr hohen Feldstärken

wurde jedoch eine Abnahme des Umsatzes beobachtet, was auf die einsetzende Aggregation der Partikel zurückgeführt wurde.

BAHAR und CELEBI (2000) untersuchten den enzymatischen Umsatz von Maltose zu Glukose. Das verwendete Enzym, Glucoamylase, wurde dazu auf magnetischen Polystyrolpartikeln mit einem Durchmesser von 125 μm immobilisiert. Aufgrund des geringen Dichteunterschieds zwischen der Maltose/Glukose-Lösung und den Partikeln, setzten die Autoren ein MSFB ein, um den Partikelaustrag zu minimieren. Dabei beobachteten sie, daß bei konstantem Durchsatz der Umsatz mit steigender magnetischer Feldstärke abnahm. Dies führten sie auf die zunehmende Kettenbildung zurück. Der maximale Umsatz wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1 mm/s und einer magnetischen Flußdichte von 14 mT beobachtet.

2.3 MSR (magnetically stirred reactor)

Schon in den 60er Jahren hat HERSHLER (1969, 1965) in zwei Patenten gezeigt, daß die Anwendung eines alternierenden Magnetfeldes zur intensiven Vermischung von Wirbelschichten magnetischer Partikel, sowie von Mischungen magnetischer mit unmagnetischen Partikeln, genutzt werden kann. Das alternierende Magnetfeld wird, ähnlich der Anordnung von MSFB-Reaktoren, durch Magnetspulen erzeugt, die jedoch mit Wechselstrom gespeist werden. Dabei zeigte er auch, daß mit dieser Technik Wirbelschichten selbst ohne tragenden Fluidstrom realisierbar sind.

Seit den grundlegenden Arbeiten von HERSHLER ist die MSR-Technik hauptsächlich im Bereich der Enzymkatalyse eingesetzt und untersucht worden. Dabei wurden sowohl auf magnetischen Partikeln immobilisierte Enzyme in kontinuierlichen Reaktoren als auch gelöste Enzyme in Batchreaktoren untersucht.

GUSAKOV et al. (1996, 1995) und SINITSYN et al. (1993) haben den Einsatz von magnetischen Rührpartikeln bei dem enzymatischen Abbau von mikrokristalliner Cellulose in einem Batchreaktor untersucht. Dabei lag die Cellulase gelöst vor, die magnetischen Rührpartikel dienten somit ausschließlich zum intensiven Rühren des Batchreaktors. Sie fanden, daß sich der Umsatz nach einer Stunde, gegenüber einem Kontrollversuch in einem Überkopfschüttler, um das bis zu 4,2-fache erhöhte. Diese maximale Umsatzsteigerung wurde jedoch nur bei Rührpartikeln mit den Maßen 0,25 mm \times 4 mm gefunden, andere Partikelgeometrien führten zu geringeren Umsatzsteigerungen.

SADA et al. (1981a, 1980, 1979) untersuchten verschiedene enzymatische Prozesse in Reaktoren mit unterschiedlichen Magnetsystemen, unter anderem die Oxidation von Glucose mit Hilfe von in magnetischen Polyacrylamidpartikeln immobilisierter Glucoseoxidase. Die Partikelgröße betrug dabei etwa 90 μm . Das Magnetfeld wurde nicht über Spulen erzeugt sondern durch den Einsatz eines rotierenden Hufeisenmagneten, der 10 mm oberhalb des Flüssigkeitsspiegels angebracht war. Zusätzlich wurde der Reaktor von einem mechanischen Rührer durchmischt. Bei dieser heterogenen Enzymreaktion sind drei Schritte für die Gesamtreaktionskinetik maßgebend: Die Sauerstoffdiffusion durch die Gas/Flüssig-Grenzschicht, die Diffusion des Sauerstoffs bzw. der Glucose an die Kornoberfläche und die Diffusion in das Korninnere. Unter dem Einfluß des rotierenden Magnetfelds fanden sie eine Erhöhung der Reaktionsrate um bis zu 100 %. Da die limitierenden Effekte der intrapartikulären Diffusion, aufgrund der geringen Partikelgröße, und der Diffusion an die

Kornoberfläche, aufgrund der hohen Rührleistung, vernachlässigbar waren, folgerten die Autoren, daß die Sauerstoffabsorption in die Glukoselösung durch die auftretende Partikelrotation stark beschleunigt wurde. Das Auftreten eines verbesserten Gas/Flüssig-Stoffübergangs ist insbesondere für Anwendungen von Blasensäulen von Interesse.

SAKAI et al. (1999, 1994, 1992a, b, 1990, 1989) untersuchten unter anderem die Wirkung magnetischer Wechselfelder auf die Kinetik von Reaktionen die von Enzymen katalysiert wurden, die auf magnetischen Partikeln immobilisierten waren. SAKAI et al. (1989) fanden, daß die Diffusion von Toluidinblau aus magnetischen Calcium-Alginatpartikeln bei einer Frequenz von 50 Hz um etwa 50 % beschleunigt wurde. Der Partikeldurchmesser betrug etwa 3 mm. SAKAI et al. führen diesen Effekt auf eine reduzierte laminare Grenzschichtdicke aufgrund der Partikeloszillation zurück. Dieser Effekt wurde auch für andere ähnliche Systeme bestätigt. So wurde bei der enzymatischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit immobilisierter Catalase bei 50 Hz eine um bis zu 60 % erhöhte Sauerstoffkonzentration im Ablauf gemessen (SAKAI et al., 1990). Die verwendeten Carrageen-Partikeln hatten ebenfalls einen Durchmesser von 3 mm. Die magnetischen Eigenschaften wurden durch die anisotrope Einlagerung von Sr-Ferrit erzielt. Die Catalase wurde wie das Sr-Ferrit im Herstellungsprozeß in der Carragenmatrix eingeschlossen.

In einem vergleichbaren Versuchsaufbau haben SAKAI et. al (1999) den Einsatz von Sr-Ba-ferrithaltigen zylinderförmigen Polyacrylamidpartikeln untersucht. Die Partikel hatten die Dimensionen 2 mm × 10 mm. Bei einer Magnetfeldstärke von 20 mT beobachteten sie eine Partikelrotation bis zu einer Frequenz von 250 Hz. Bei höheren Frequenzen konnte keine Partikelbewegung beobachtet werden. Bei der untersuchten Reaktion handelte es sich um die enzymatische Umsetzung von 2-Nitrophenyl- β -D-Galactopyranosid (ONPG) mit Hilfe von immobilisierter β -D-Galactosidase. Die Konzentration des 2-Nitrophenols wurde im Reaktorablauf photometrisch bestimmt. SAKAI et al. fanden bei 50 mT eine stetig wachsende Umsatzsteigerung in Abhängigkeit der angelegten Frequenz. Dagegen fanden sie bei einer Feldstärke von 10 mT ein Maximum bei etwa 300 Hz. Ungewöhnlich ist dabei die Zunahme der Umsatzsteigerung auch oberhalb der maximalen Frequenz, bei der die Partikel als ganzes rotieren. Dies erklärten die Autoren mit einem verbesserten Stofftransport innerhalb der Partikel, der durch die Vibration der in die Polyacrylamidmatrix eingeschlossenen Ferriteilchen verursacht wurde.

Die bisherigen Arbeiten haben gezeigt, daß der Einsatz von magnetischen Partikeln in einem Wechselfeld zu beachtlichen Umsatzsteigerungen führen kann. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Abnahme des laminaren Grenzschichtfilms aufgrund der erhöhten Partikelbewegung. Dies führt zu einem beschleunigten Stofftransport von der Lösung an die Partikeloberfläche bzw. in entgegengesetzter Richtung. Da die Umsatzrate der bisher untersuchten Systeme jedoch stark von der Reaktionskinetik bzw. von der Diffusionsgeschwindigkeit im Partikel abhängt, konnte bisher keine quantitative Aussage zur flüssigkeitsseitigen Stofftransportkinetik in solchen Systemen getroffen werden.

3 Theoretischer Teil

In den folgenden Abschnitten werden die für die Auswertung der Stoffübergangsversuche notwendigen Beziehungen hergeleitet. Ebenso wird ein Modell des Partikelverhaltens in einem MSR entwickelt und die entsprechenden Lösungen dargestellt.

3.1 Bestimmung des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten

Zur Bestimmung des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten wird ein System benötigt, welches eine möglichst extreme Gleichgewichtslage und eine hohe Aufnahmekapazität aufweist und dessen limitierender Faktor der Stofftransport im laminaren Film ist. Darüber hinaus sollte das System analytisch leicht zugänglich sein. Bei vielen Ionenaustauschsystemen sind diese Forderungen erfüllt, so daß diese Systeme zur Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten zweckmäßig sind. Bei Ionenaustauschvorgängen stellt sich das Gleichgewicht nicht spontan ein. Die Ionen müssen zunächst durch den Diffusionsfilm an die Austauscheroberfläche heran und von dort in das Korninnere transportiert werden. Dagegen ist die Kinetik der eigentlichen Austauschreaktion selbst in der Regel vernachlässigbar schnell. Die Kinetik des flüssigkeitsseitigen Stofftransports kann deshalb über den Umsatz einer Wirbelschicht von Ionenaustauschern ermittelt werden.

3.1.1 Herleitung der Bestimmungsgleichung für den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten

Für ungeladene chemische Spezies i wird der Stoffstrom durch das 1. FICK-sche Gesetz (MOOR, 1983)

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3.1)$$

beschrieben. Hierin ist D_i der individuelle Diffusionskoeffizient der chemischen Spezies i im gegebenen Lösungsmittel und x die Transportrichtung. Unter Annahme von Quasistationarität ($\partial c_i / \partial t \approx 0$) ergibt sich hieraus der bekannte lineare Transportansatz des Filmmodells (HELFFERICH, 1959):

$$J_i = -\frac{D_i}{\delta} \cdot (c_i^b - c_i^s) = -\beta_L \cdot (c_i^b - c_i^s) \quad (3.2)$$

mit der Diffusionsgrenzschichtdicke δ , dem flüssigkeitsseitigen Stofftransportkoeffizienten β_L und den Konzentrationen im Kern der Strömung c_i^b und an der Phasengrenzschicht c_i^s .

Bei Verwendung sehr kleiner Partikeln und geringen Konzentrationen in der Lösung ist gewährleistet, daß der Transportwiderstand im Korninneren vernachlässigbar bleibt, das heißt es kann von reiner Filmkinetik ausgegangen werden. Bei der Theorie des äußeren Stoffübergangs beziehungsweise der Filmdiffusion wird angenommen, daß der Stofftransportwiderstand durch die Diffusion in der Flüssigkeitsgrenzschicht δ bestimmt wird.

Im Folgenden wird die zur Auswertung der Versuche verwendete Beziehung zur Bestimmung des flüssigkeitsseitigen Stofftransportkoeffizienten allgemein hergeleitet. Dazu wird die infinitesimale Stoffmengenbilanz eines Reaktors, gekoppelt mit der Stofftransportgleichung an die Partikeloberfläche, gelöst. Die dabei getroffenen Annahmen sind:

- Monodisperse, sphärische Partikel.
- Keine Dispersion.
- Die Konzentration der aufzunehmenden Substanz an der Phasengrenzfläche wird zu Beginn eines Versuchs zu null angenommen.

Dabei gilt für den flüssigkeitsseitigen Stofftransport an die Partikeloberfläche folgende Indizierung: Für $x = 0$ (Kornrand, „surface“) wird ein hochgestelltes s und für $x \geq \delta$ (Strömungskern, „bulk“) ein hochgestelltes b verwendet. In Abbildung 3-1 ist das verwendete Koordinatensystem für ein Partikel und den Reaktor und die verwendete Indizierung gezeigt.

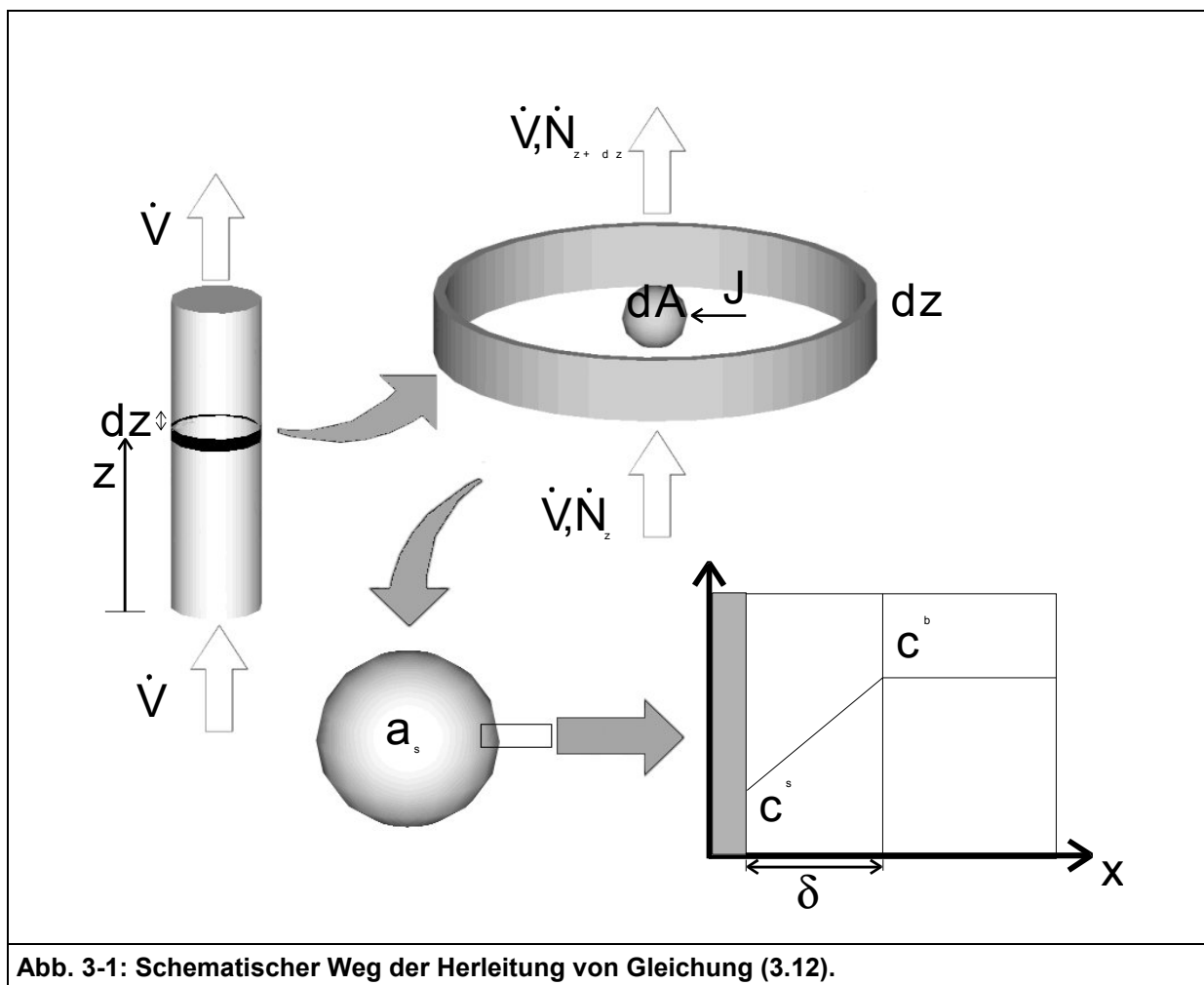


Abb. 3-1: Schematischer Weg der Herleitung von Gleichung (3.12).

Für ein Partikel an der Stelle z im Reaktor folgt aus Gleichung (3.2) für die Stoffstromdichte $J(z)$ durch den Film:

$$J(z) = \beta_L \cdot (c^b(z) - c^s(z)) = \beta_L \cdot c(z) \quad \text{mit: } c^s(z) \approx 0 \quad (3.3)$$

Hierbei ist β_L der zu bestimmende flüssigkeitsseitige Stofftransportkoeffizient. Als Bilanzraum wird der von Flüssigkeit erfüllte Anteil dieses Reaktorvolumenelementes gewählt. Neben den durch die Durchströmung des Volumenelementes ein- und ausgetragenen Stoffströmen, tritt ein Stoffstrom N_z an die an den Bilanzraum angrenzende Phasengrenzfläche dA_s zwischen Fluid- und Partikelphase auf. Diese drei Stoffströme führen auf die Bilanz:

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot (dN)_z = -\dot{V} \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_t \cdot dz - J(z) \cdot dA_s \quad (3.4)$$

Hierin gibt $J(z)$ die Stoffstromdichte an die Partikeloberfläche und \dot{V} den Fluidvolumenstrom an. $J(z)$ ergibt sich aus dem kinetischen Ansatz für den Stofftransport an die Partikeloberfläche. Unter Verwendung einer massenspezifischen Oberfläche a_s der Partikel ergibt sich mit der im Bilanzraum befindlichen differentiellen Partikelmasse dm_p :

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot (dN)_z = -\dot{V} \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_t \cdot dz - J(z) \cdot a_s \cdot dm_p \quad (3.5)$$

Für a_s ergibt sich aus dem Verhältnis von Oberfläche und Masse eines einzelnen Partikels unter Annahme von sphärischen Partikeln mit Durchmesser d_p :

$$a_s = \frac{\text{Phasengrenzfläche eines Partikels}}{\text{Masse eines Partikels}} = \frac{6}{d_p \cdot \rho_s} \quad (3.6)$$

Bei Verwendung des SAUTER-Äquivalentdurchmessers $x_{1,2}$ anstelle von d_p ist die Gleichung auch für Partikelgrößenverteilungen und nichtsphärische Partikel gültig. Die Kopplung von Kinetik und differentieller Bilanz liefert:

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot (dN)_z = -\dot{V} \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_t \cdot dz - \beta_L \cdot a_s \cdot c \cdot dm_p \quad (3.7)$$

Dabei gilt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot (dN)_z = \varepsilon \cdot A \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_z \cdot dz \quad (3.8)$$

In Gleichung (3.8) kann dabei der zweite Term vernachlässigt werden, so daß mit der Annahme einer Gleichverteilung der Partikelmasse im Reaktor ($dm_p/m_p = dz/L$) aus Gleichung (3.7) folgt:

$$A \cdot \varepsilon \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_z = -\dot{V} \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_t - \frac{\beta_L \cdot a_s \cdot m_p}{L} \cdot c(z, t) \quad \text{bzw.} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial c}{\partial z} - k_1 \cdot c \quad (3.10)$$

mit der Geschwindigkeitskonstante:

$$k_1 = \frac{\beta_L \cdot a_s \cdot m_p}{V_R} \quad (3.11)$$

Zu Beginn der Durchströmung des Bettes mit der Sorptivlösung wird $\partial c/\partial t$ einen von null verschiedenen Wert annehmen. Nach dieser Anlaufphase stellt sich ein quasistationärer Zustand ein, solange die Beladung des Sorbens noch weit genug von der Gleichgewichtsbeladung entfernt ist und die Konzentration c^s am Kornrand in guter Näherung noch zu null angenommen werden kann. Im quasistationären Zustand ergibt sich somit der Stoffübergangskoeffizient durch Integration zwischen $z = 0$ und $z = L$ der Differentialgleichung (3.10) mit der Zulaufkonzentration c_0 und der Ablaufkonzentration c_{aus} :

$$\beta_L = -\frac{\dot{V}}{a_s \cdot m_p} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{aus}}}{c_0}\right) \quad (3.12)$$

Im quasistationären Zustand wird c_{aus}/c_0 einen zeitlich praktisch konstanten Wert annehmen. Findet allerdings bereits während der Anlaufphase eine merkliche Beladung des Sorbens statt, so ist die Annahme der verschwindenden Kornrandkonzentration nicht mehr gegeben und es kommt zu zeitlich ansteigenden c_{aus}/c_0 -Kurven. In diesem Fall kann durch Extrapolation dieser Kurven auf den Zeitpunkt $t = 0$ der theoretische Reaktorumsatz für das unbeladene Sorbens näherungsweise ermittelt werden. Unter Verwendung der dimensionslosen Sherwood-Kennzahl läßt sich eine vom effektiven Diffusionskoeffizienten D_{diff} und vom Partikeldurchmesser d_p unabhängige Darstellung des Stoffübergangskoeffizienten gewinnen.

3.1.2 Kinetischer Ansatz für den Stofftransport von Ionen

Für den Transport von Ionen ist anstelle der Gleichung (3.3) die allgemeinere NERNST-PLANCK-Gleichung anzuwenden, die das FICK-sche Gesetz als Spezialfall beinhaltet. Es handelt sich hierbei um eine partielle, inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung (HELFFERICH, 1959):

$$J_i = -D_i \cdot \left[\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i \cdot F \cdot c_i}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (3.13)$$

Die NERNST-PLANCK-Gleichung berücksichtigt den zusätzlichen Einfluss der elektrischen Wechselwirkungen zwischen Co- und Gegenionen. Als zusätzliche Einflussgrößen treten hierin die Wertigkeit z_i des Ions i , die absolute Temperatur T , die allgemeine Gaskonstante R , die FARADAY-Konstante F und der Gradient des elektrischen Potentials $\partial\phi/\partial x$ auf. Die NERNST-PLANCK-Gleichung ist für jede in der Lösung befindlichen Ionensorte i gültig. Es ergibt sich demnach ein über den Potentialgradienten gekoppeltes Differentialgleichungssystem. Als Nebenbedingung hierfür muß die Elektroneutralität in jedem

Volumenelement (statische Elektroneutralität) gewahrt bleiben. Außerdem darf kein Nettostromfluß auftreten (dynamische Elektroneutralität). Es gilt:

$$\sum_i z_i \cdot c_i = 0 \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad (3.14)$$

$$\sum_i z_i \cdot J_i = 0 \quad (\text{kein Stromfluß}) \quad (3.15)$$

Die analytische Lösung der Nernst-Plank-Gleichung ist nur für einfache Systeme möglich und führt bereits für diese in der Regel zu nichtlinearen Zusammenhängen für die Stoffstromdichte J_i . In speziellen Fällen gelten aber auch für Ionenaustauschsysteme formell die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen einfachen Gleichungen. Ein solches System ist die im Folgenden beschriebene Kombination eines schwach sauren Ionenaustauschers in der H^+ -Form, der mit einer verdünnten Natronlauge in Kontakt steht (FRANZREB, 1992). Die Protonen des Austauschers werden hierbei gegen Natriumionen der Natronlauge ausgetauscht. Dabei kommt es zu einer spontanen Neutralisationsreaktion am Kornrand beziehungsweise im Film. Die Reaktion kann wie folgt geschrieben werden:



Durch die Forderung der Elektroneutralität an jeder Stelle im Film kommt es zur so genannten Interdiffusion von Natrium- und Hydroxylionen, Na^+ - und OH^- -Ionen diffundieren demnach nicht unabhängig voneinander, sondern weisen an jeder Stelle im Film dieselbe Konzentration auf. Na^+ - und OH^- -Ionen diffundieren somit analog zu ungeladenen chemischen Spezies durch den Film; es kommt zur Ausbildung eines linearen Konzentrationsprofils wie in Abbildung 3-2 dargestellt.

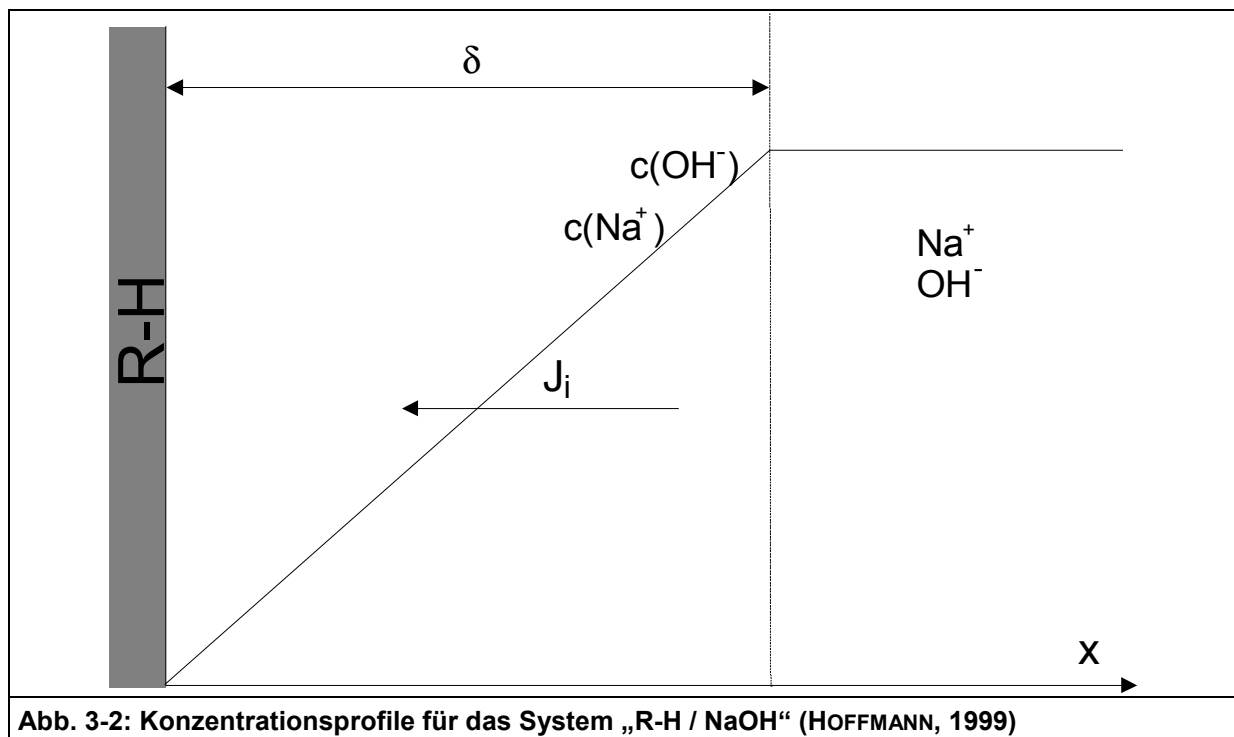


Abb. 3-2: Konzentrationsprofile für das System „R-H / NaOH“ (HOFFMANN, 1999)

Durch die gekoppelte Diffusion von Na^+ und OH^- und dem damit verbundenen linearen Konzentrationsprofil ergibt sich für die jeweiligen Komponenten:

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{c_i^b - c_i^s}{\delta} = \frac{c_0}{\delta} \quad (3.17)$$

Darüber hinaus muss gelten:

$$J_{\text{Na}^+} = J_{\text{OH}^-} \equiv J \quad (3.18)$$

Eingesetzt in die NERNST-PLANCK-Gleichungen ergibt sich:

$$D_{\text{Na}^+} \cdot \left(\frac{c_0}{\delta} + \frac{z_{\text{Na}^+} \cdot F \cdot c_{\text{Na}^+}}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = D_{\text{OH}^-} \cdot \left(\frac{c_0}{\delta} + \frac{z_{\text{OH}^-} \cdot F \cdot c_{\text{OH}^-}}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \text{ bzw.} \quad (3.19)$$

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{c_0}{\delta} \cdot \frac{R \cdot T}{F} \cdot \frac{D_{\text{Na}^+} - D_{\text{OH}^-}}{z_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Na}^+} \cdot D_{\text{Na}^+} - z_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot D_{\text{OH}^-}} \quad (3.20)$$

Für den betrachteten Fall einwertiger Ionen ($z_{\text{Na}^+} = 1$, $z_{\text{OH}^-} = -1$ und $c_{\text{Na}^+} = c_{\text{OH}^-} = c$) folgt damit:

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{c_0}{c} \cdot \frac{R \cdot T}{\delta \cdot F} \cdot \frac{D_{\text{Na}^+} - D_{\text{OH}^-}}{D_{\text{Na}^+} + D_{\text{OH}^-}} \quad (3.21)$$

Eingesetzt in die NERNST-PLANCK-Gleichung, zum Beispiel für Na^+ , ergibt sich der Fluß J zu:

$$J = -\frac{2 \cdot D_{\text{Na}^+} \cdot D_{\text{OH}^-}}{D_{\text{Na}^+} + D_{\text{OH}^-}} \cdot \frac{c_0}{\delta} \quad (3.22)$$

Mit dem Interdiffusionskoeffizienten

$$D_{\text{int}} \equiv \frac{2 \cdot D_{\text{Na}^+} \cdot D_{\text{OH}^-}}{D_{\text{Na}^+} + D_{\text{OH}^-}} \quad (3.23)$$

gilt somit formal das 1. FICK-sche Gesetz.

3.1.3 Interdiffusionskoeffizient

Die Werte der individuellen Diffusionskonstanten der chemischen Spezies lassen sich über die EINSTEIN-sche Beziehung, die wie folgt geschrieben werden kann, ableiten (MOOR, 1983).

$$D_i = \frac{R \cdot T}{|z_i| \cdot F^2} \cdot \Lambda_i \quad (3.24)$$

Für das betrachtete System ergibt sich mit den Äquivalentleitfähigkeiten für das Hydroxyl- beziehungsweise Natriumion (MOOR, 1983)

$$\Lambda_{\text{OH}^-} = 198,0 \cdot \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}, \quad (3.25)$$

$$\Lambda_{\text{Na}^+} = 50,1 \cdot \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} \quad (\text{bei } T = 298 \text{ K}) \quad (3.26)$$

demnach für den Interdiffusionskoeffizienten (Gl. (3.23)) ein Wert von:

$$D_{\text{int}} \cong 2,1 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (3.27)$$

3.2 Theoretische Beschreibung des Partikelverhaltens im MSR

Das im Folgenden dargestellte Modell beschreibt die Wirkung eines magnetischen Wechselfelds auf suspendierte magnetische Partikel.

3.2.1 Formulierung des Modells

Für eine erste Abschätzung des Partikelverhaltens wurde angenommen, daß die magnetischen Partikel kugelförmig sind und daß keine interpartikulären Wechselwirkungen auftreten. Abbildung 3-3 zeigt das für die Modellierung verwendete Koordinatensystem. Der Koordinatenursprung liegt im Schwerpunkt des betrachteten Partikels.

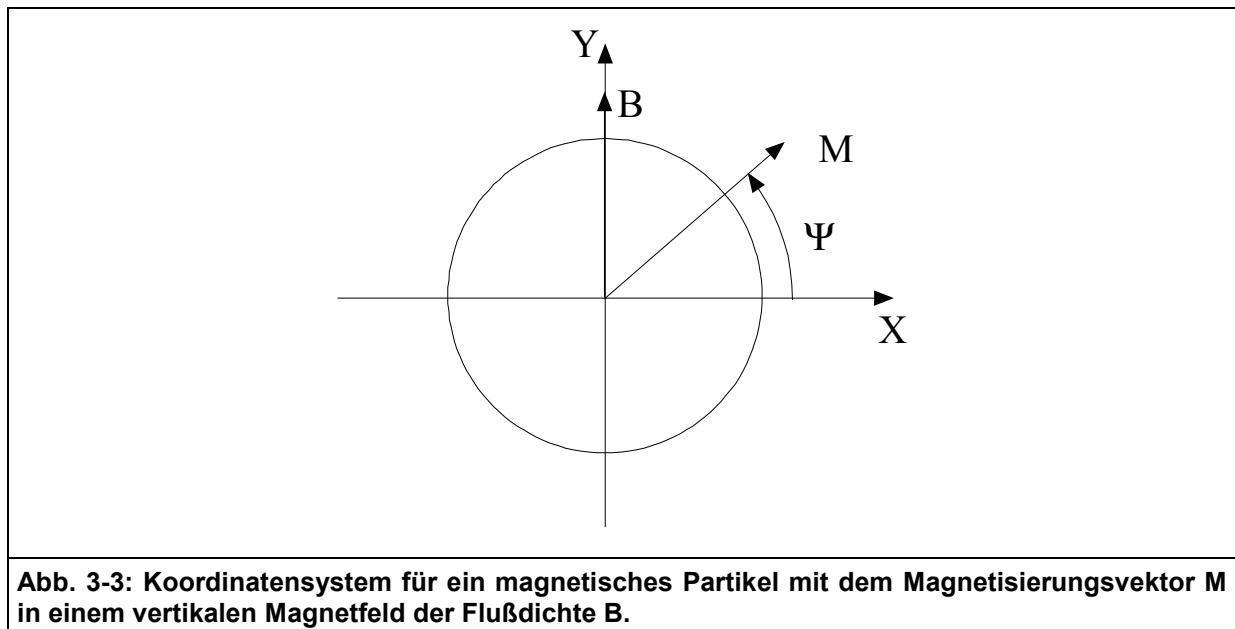


Abb. 3-3: Koordinatensystem für ein magnetisches Partikel mit dem Magnetisierungsvektor \mathbf{M} in einem vertikalen Magnetfeld der Flußdichte \mathbf{B} .

Um die Partikelbewegung eines magnetisierten Partikels unter dem Einfluß eines äußeren magnetischen Wechselfeldes zu beschreiben, muß die Momentenbilanz mit den auftretenden magnetischen, viskosen und Trägheitsmomenten gelöst werden:

$$\sum_i M_i = \ddot{\Psi} \cdot I \quad (3.28)$$

Das auftretende magnetische Moment kann wie folgt geschrieben werden (MICHALOWSKY, 1995):

$$\mathbf{M}_B = \mathbf{M} \cdot \mathbf{V}_p \times \mathbf{B} \quad (3.29)$$

Die Magnetfeldstärke kann aufgrund des aufgeprägten sinusförmigen Stroms ebenfalls als Sinusfunktion geschrieben werden. Die Lage des Schwerpunkts des Partikels bleibt konstant, da das räumlich homogene Magnetfeld keine resultierende Kraft auf das Partikel ausübt. Die Position des Partikels ist somit durch den Winkel Ψ zwischen dem Vektor der permanenten Partikelmagnetisierung und der x-Achse des Koordinatensystems vollständig beschrieben.

Das resultierende magnetische Moment kann danach durch folgenden Term ausgedrückt werden:

$$M_B = \cos(\Psi) \cdot M \cdot V_p \cdot \sin(\Omega) \cdot \hat{B} \quad (3.30)$$

mit

$$\Omega = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot t \quad (3.31)$$

Zusätzlich wurde eine NEWTON-sche Flüssigkeit mit der Viskosität η vorausgesetzt. Mit dieser Annahme folgt, daß das der Drehbewegung entgegengesetzte viskose Moment proportional zu der Winkelgeschwindigkeit und der dritten Potenz des Partikeldurchmessers ist (SAUER and SCHÖGL, 1985):

$$M_\eta = -k \cdot \eta \cdot D_p^3 \cdot \dot{\Psi} \quad (3.32)$$

Wobei k ein empirischer Parameter ist. Aus dem Verhältnis des auf das Partikel wirkenden maximalen magnetischen Moments und dem entgegengesetzten viskosen Moment läßt sich eine dimensionslose Kennzahl $M^\#$ ableiten.

$$M^\# = \frac{\eta \cdot f}{M \cdot B} \quad (3.33)$$

Überwiegt dabei der magnetische Term den viskosen Term kann angenommen werden, daß eine Drehbewegung des Partikels möglich ist. Überwiegt jedoch der viskose Term ist eine Drehbewegung in Phase nicht mehr möglich. Bei Variation der Frequenz konstanter magnetischer Flußdichte und konstanter Partikelmagnetisierung ergibt sich aus dieser Überlegung die Existenz einer kritischen Frequenz f_c bis zu welcher eine Partikelrotation in Phase möglich ist. Der Wert der kritischen Frequenz f_c beziehungsweise der kritischen Kennzahl $M^\#$ läßt sich aber aufgrund des empirischen Charakters des Parameters k durch das Modell derzeit nicht vorhersagen.

3.2.2 Numerische Lösung

Die numerischen Lösungen der Gleichung (3.28) wurden mit Hilfe eines RUNGE-KUTTA Algorithmuses vierter Ordnung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Abbildungen 3-4 bis 3-8 dargestellt. Folgende Zahlenwerte wurden eingesetzt:

$$\begin{aligned} d_p &= 565 \cdot \mu\text{m} \\ \rho_s &= 1320 \cdot \text{kg}/\text{m}^3 \\ M &= 21,9 \cdot \text{kA}/\text{m} \\ B &= 7 \cdot \text{mT} \\ \eta &= 1,002 \cdot \text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Die Anfangsbedingungen für alle gezeigten Simulationen waren $\Psi = 0,49 \cdot \pi$ und $\dot{\Psi} = 0$. Lösungen mit anderen Anfangsbedingungen zeigten keine substantiellen Abweichungen,

insbesondere nicht nach Abwarten der ersten Oszillationen. Der Wert des empirischen Parameters k wurde über eine Anpassung der kritischen Frequenz f_c zu 0,06 bestimmt.

Abbildung 3-4 zeigt die Lösung von Gleichung (3.28) bei einer Frequenz von $0,1 \cdot f_c$. Dargestellt ist die Winkelposition des Partikels in Abhängigkeit von der Phase des Magnetfeldes. Abbildung 3-5 zeigt die Lösung bei $f = 0,5 \cdot f_c$. Die Lösungen von Gleichung (3.28) bei $f = 0,1 \cdot f_c$ und $f = 0,5 \cdot f_c$ sagen eine Abfolge von vor und rückwärts gerichteten abrupten Partikeldrehungen um jeweils 180° voraus. Zwischen den Drehungen treten dabei Phasen verhältnismäßig geringer Winkelbewegungen auf. Bei einer Frequenz, die in etwa der kritischen Frequenz entspricht, sagt das Modell eine stark limitierte Winkelbewegung voraus. Dabei kann sich das Partikel nicht mehr um 180° drehen, es kommt zu keinem vollständigen Umklappen der Partikelachse. Bei einer Frequenz von $f = 5 \cdot f_c$ zeigt sich dann keinerlei Partikelrotation mehr (Abb. 3-8). Teilweise ergeben sich bei höheren Frequenzen (z. B. $f = 2 \cdot f_c$) erneut deutliche Rotationsbewegungen. Dieser Effekt basiert auf der Anregung einer Resonanzbewegung, die sich mit der Zeit verstärkte (Abb. 3-7). Er konnte im Experiment jedoch nicht bestätigt werden (vergleiche Abschnitt 5.1.5).

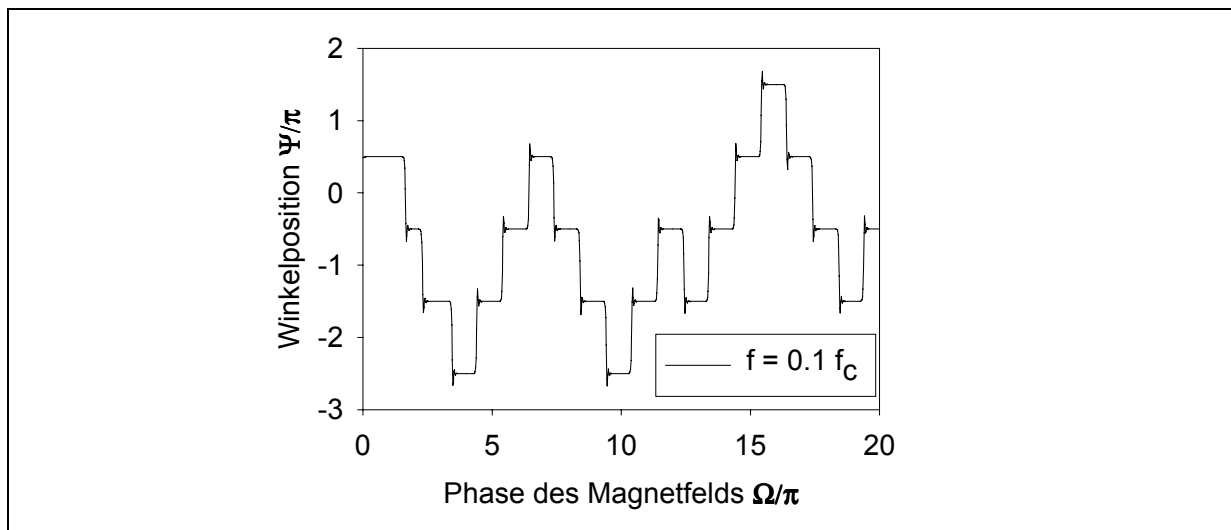


Abb. 3-4: Numerische Lösung von Gleichung 3.27 für eine Magnetfeldfrequenz von $f = 0,1 f_c$.

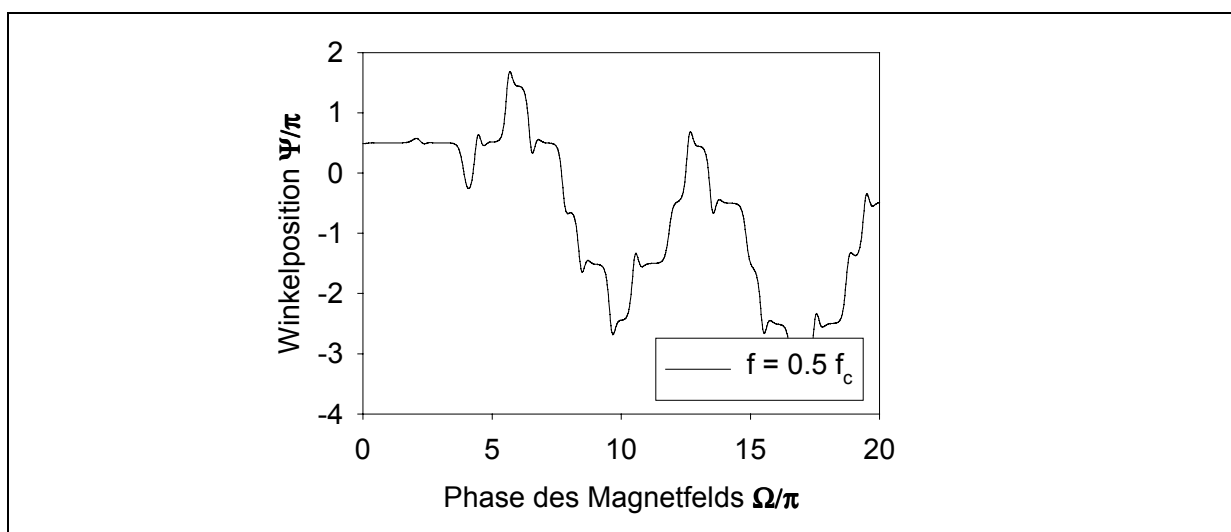


Abb. 3-5: Numerische Lösung von Gleichung 3.27 für eine Magnetfeldfrequenz von $f = 0,5 f_c$.

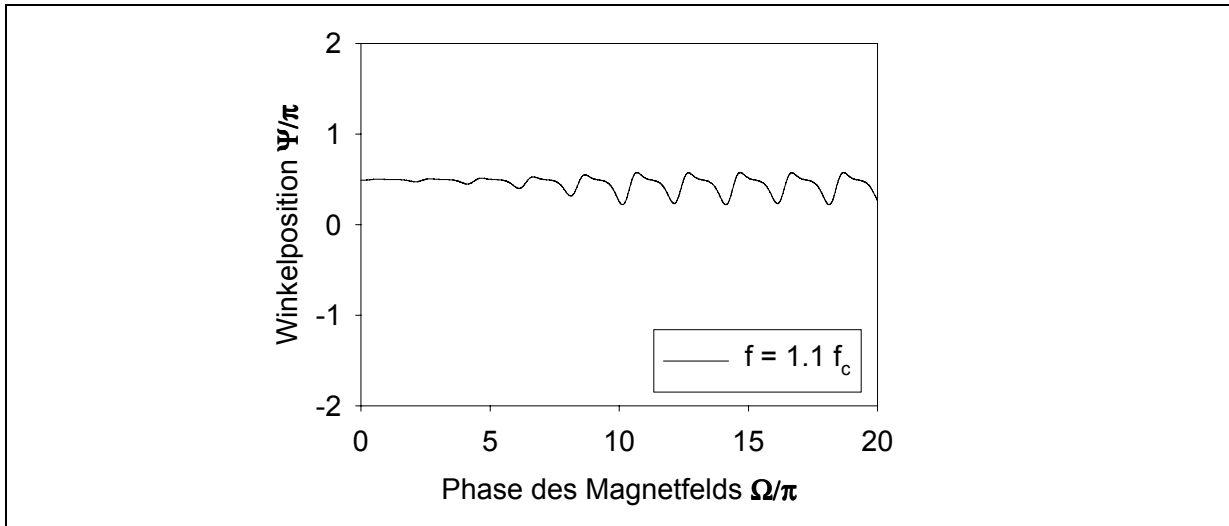


Abb. 3-6: Numerische Lösung von Gleichung 3.27 für eine Magnetfeldfrequenz von $f = 1,1 f_c$.

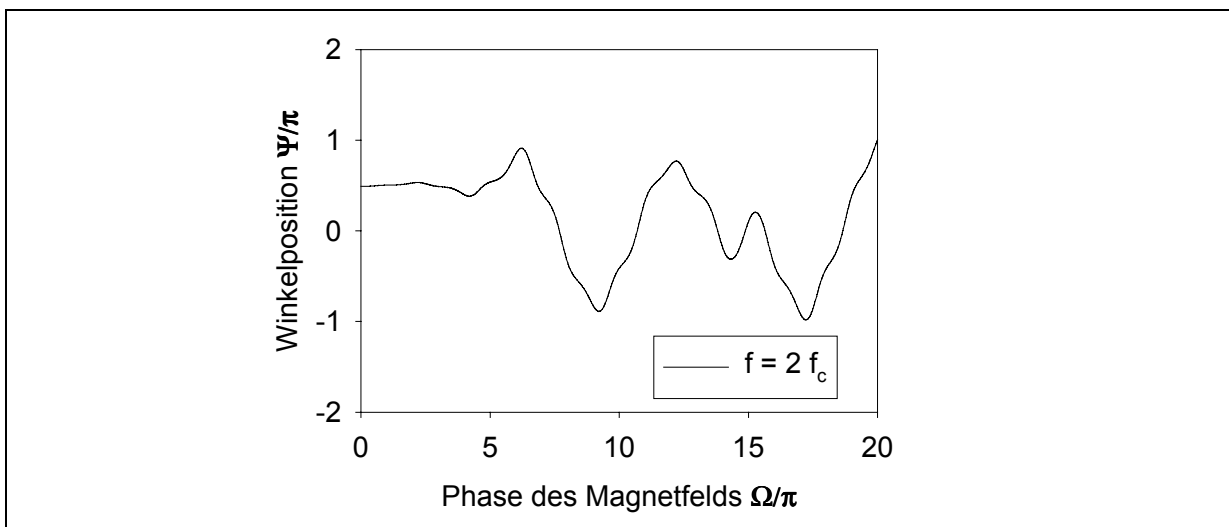


Abb. 3-7: Numerische Lösung von Gleichung 3.7 für eine Magnetfeldfrequenz von $f = 2 f_c$.

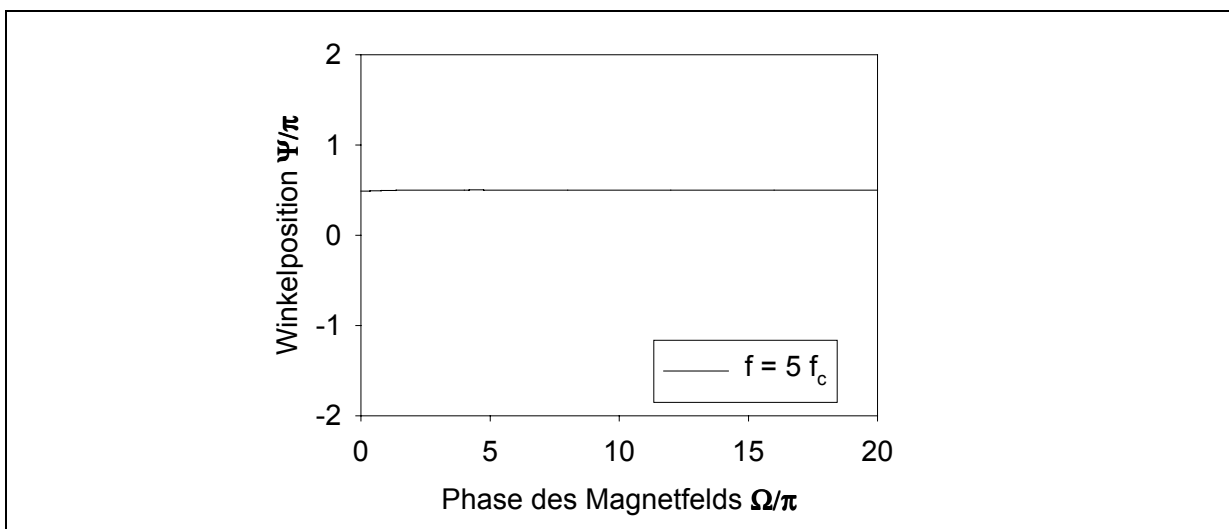


Abb. 3-8: Numerische Lösung von Gleichung 3.27 für eine Magnetfeldfrequenz von $f = 5 f_c$.

3.3 Berechnung der axialen magnetischen Flußdichteverteilung

Im Innern einer stromdurchflossenen Spule wird durch Induktion ein Magnetfeld erzeugt. Die Gleichung der axialen Magnetfeldverteilung einer Zylinderspule lautet (MICHALOWSKY, 1993):

$$H(x) = \frac{n \cdot I}{2 \cdot b} \cdot \left[\frac{x}{\sqrt{R^2 + x^2}} + \frac{b-x}{\sqrt{R^2 + (b-x)^2}} \right] \quad (3.35)$$

Die Parameter der Gleichung (3.35) sind dabei die Windungszahl n , die Stromstärke I , die Breite b der Spule und der Radius R in der Mitte der Wicklung. Der Ursprung der x -Achse ist der Rand der Spule. Die Feldstärkeverteilung einer Reihenschaltung H_{ges} , wie sie sich zum Beispiel bei einer HELMHOLTZ-Anordnung ergibt, lässt sich aus der Superposition der Einzelverteilungen H_i berechnen.

$$H_{\text{ges}} = \sum_i H_i \quad (3.36)$$

In Abbildung 3-9 wird der theoretische Verlauf der Flußdichteverteilung des in Abschnitt IV beschriebenen Spulensystems 2 mit der gemessenen Flußdichteverteilung verglichen. Mit der gewählten Anordnung von räumlich getrennten Einzelspulen gelingt es nicht, ein vollständig homogenes Feld zu erzeugen. Durch Ausnutzen des Prinzips einer HELMHOLTZ-Spule gelingt es jedoch, den Abfall der Flußdichte zwischen zwei benachbarten Spulen zu minimieren. Im Bereich der inneren Spulen tritt deshalb ein leicht wellenförmiger Verlauf der Flußdichte auf. Für die vorgesehene Anwendung sind die Schwankungen zwischen den inneren 4 Spulen jedoch so gering, daß in diesem Bereich die Flußdichte als konstant angenommen werden kann.

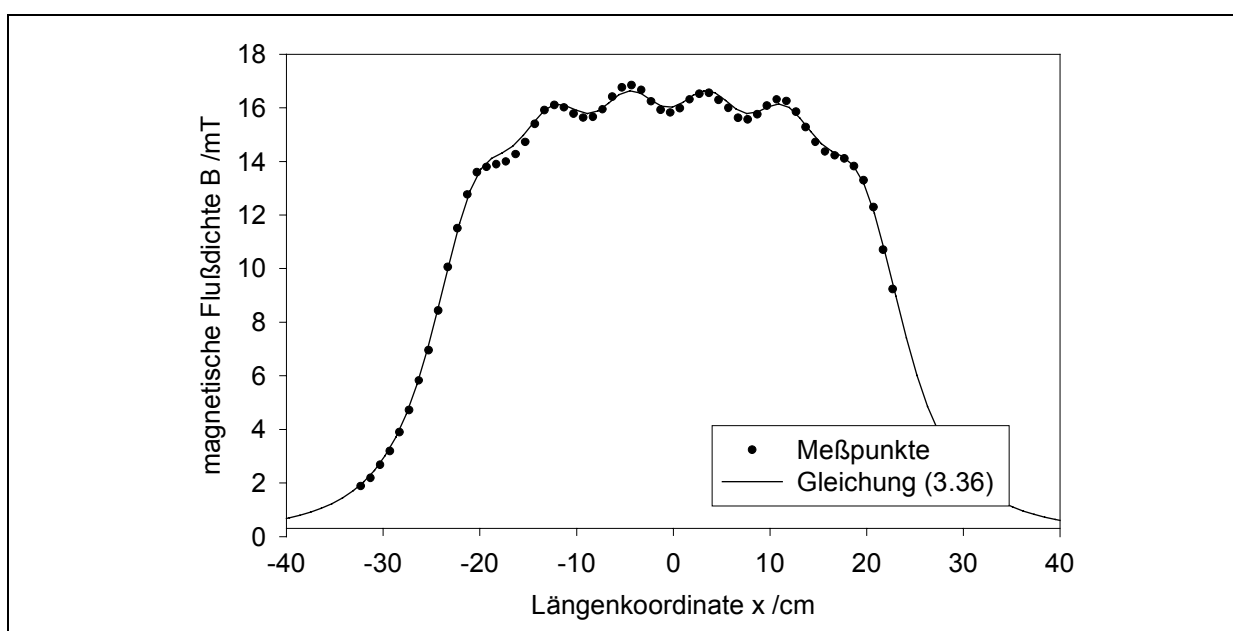


Abb. 3-9: Axiale Verteilung der magnetischen Flußdichte des Spulensystems 2, bei 10 A.

4. Experimenteller Teil

4.1 Materialien

4.1.1 Charakterisierung der verwendeten Partikel

Für die Stoffübergangsversuche wurden schwach saure Kationenaustauscher unterschiedlichen Typs verwendet. Dabei handelte es sich um den magnetischen Ionenaustauscher mit der Bezeichnung G-1993 und um magnetische Alginatkugeln verschiedener Größen. Desweiteren wurden für die Dispersionsversuche Inertpartikel mit der Bezeichnung G-1931 eingesetzt. Bettausdehnungsversuche wurden mit allen genannten Partikelsorten durchgeführt.

Der Ionentauscher G-1993 und die Inertpartikel G-1931 wurde von CSIRO Molecular Science, Melbourne, Australien (BOLTO et al., 1978) hergestellt. Die magnetischen Eigenschaften wurden durch Einschlüsse von Maghemitpartikeln erzielt. Die Feststoffdichten wurde pyknometrisch bestimmt. Die Dichte des Ionentauschers G-1993 beträgt im feuchten Zustand 1320 kg/m^3 . Im Vergleich zu den Partikeln mit Ionenaustauschergruppen quellen die Inertpartikel im wäßrigen Medium nicht auf und haben deshalb eine deutlich größere Feststoffdichte von 1520 kg/m^3 . Für die Versuche wurde jeweils eine Siebfraktion zwischen 500 und $630 \mu\text{m}$ verwendet. Abbildung 4-1 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der Partikel des Typs G-1993.



Abb.4-1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Inertpartikeln vom Typ G-1993

Die Austauschkapazität des G-1993 wurde von CSIRO mit 1.8 eq/kg angegeben. Die Partikel weichen zum Teil deutlich von der sphärischen Form ab und besitzen zudem eine relativ rauhe Oberflächenstruktur (siehe Abbildung 4-1). Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden lichtmikroskopische Aufnahmen der Partikel digitalisiert und mit Hilfe des Bildauswertungsprogramms Optimas der Fa. Stemmer Imaging die Partikelgrößen ermittelt. Die Größenverteilungen der Siebfraktionen sind dabei verhältnismäßig breit (siehe Abbildungen 4-2 und 4-3). Die Ursache für den hohen Anteil an Feingut ist dabei die verhältnismäßig geringe mechanische Stabilität der Partikel.

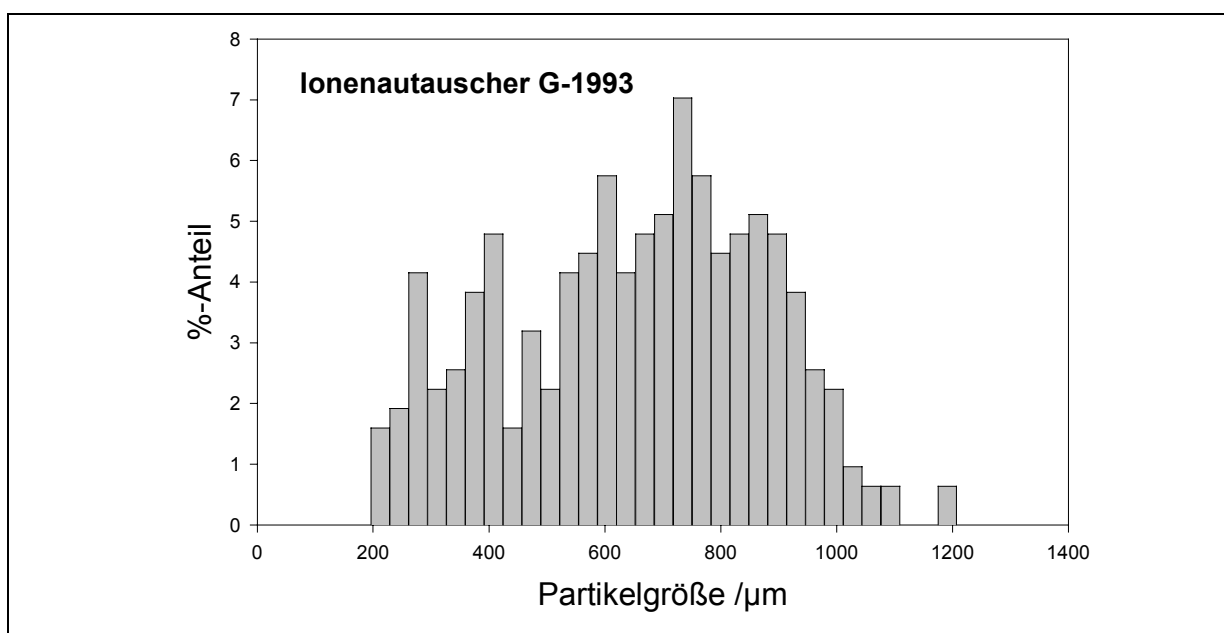


Abb.4-2: Größenverteilung der Partikel vom Typ G-1993

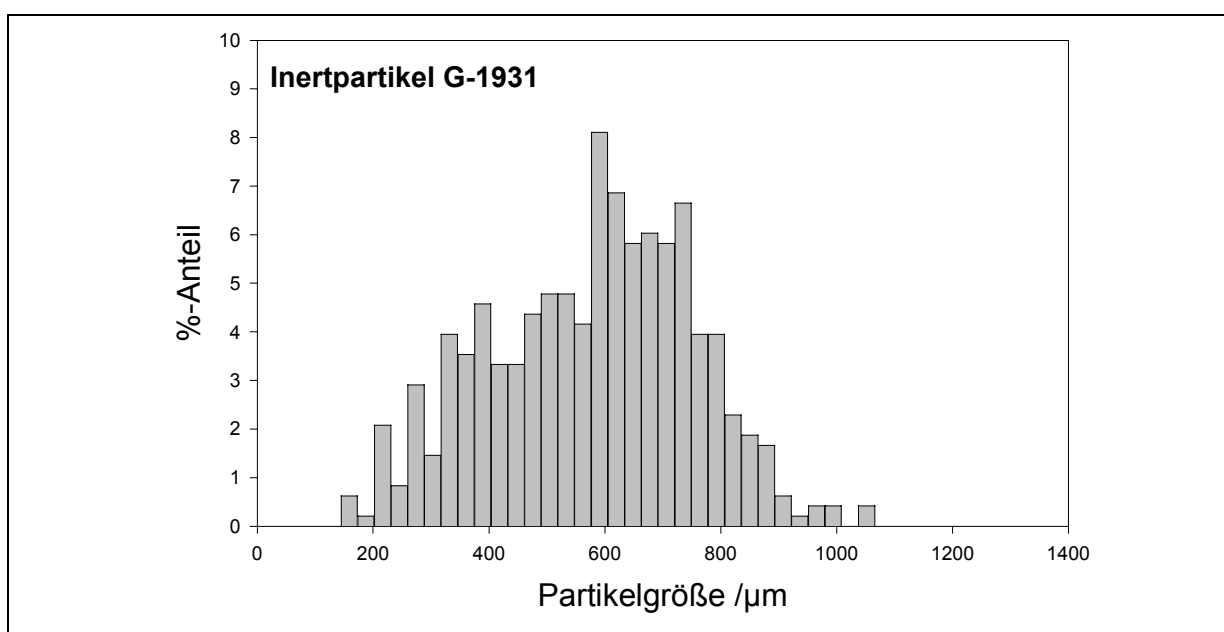


Abb.4-3: Größenverteilung der Partikel vom Typ G-1931

Die magnetischen Alginatpartikel wurden von Dr. Raphael Plüss von der EncapBioSystems AG (Schiers, Schweiz) mit dem Encapsulator Research (Inotech Encapsulation AG, Dottikon Schweiz) nach dem Vibrationstropfverfahren hergestellt. Bei diesem Verfahren wird ein laminarer Flüssigkeitsstrahl durch Vibration in exakt monodisperse Tropfen zerteilt. Die Tropfen werden durch eine angelegte Spannung elektrostatisch aufgeladen, wodurch sie sich gegenseitig abstoßen und ein nachträgliches Agglomerieren verhindert wird. Die Tropfen werden dann in einem Härtingsbad aufgefangen. Im Falle der Alginatpartikel wurde eine 1,8 %-ige Alginatlösung mit 5 % Magnetitanteil in ein 0,1 M CaCl₂-Härtingsbad getropft. Das entstehende Calciumalginat bildet eine feste dreidimensionale Struktur, in welcher die magnetischen Primärpartikel eingeschlossen werden. Die Kugeln mit einem Solldurchmesser von 500 µm (A-500) wurden mit einer 300 µm Düse bei 900 Hz und 1,5 kV hergestellt. Die Kugeln mit 700 µm Solldurchmesser (A 700) wurden mit einer 400 µm Düse bei 430 Hz und die 400 µm Kugeln (A-400) mit einer 200 µm Düse bei 1050 Hz hergestellt. Die angelegten Spannungen betragen dabei 1,5 - 1,8 kV. Die 2000 µm Kugeln wurden nach dem Abtropfverfahren produziert, indem die magnetithaltige Alginatlösung von einer 0,5 x 15 mm Spritzenadel langsam ins Härtingsbad getropft wurde. Die Kenndaten aller verwendeten Partikel sind in Tabelle 4-1 zusammengefaßt. Die Größenverteilung der Alginatpartikel sind in den Abbildungen 4-5 bis 4-8 dargestellt. Die sehr enge Partikelgrößenverteilungen aller Alginatpartikel zeigen deutlich die Vorteile des speziellen Herstellungsverfahrens.

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der Stoffwerte der verwendeten Partikel

Partikel-Bezeichnung	ρ_s Partikeldichte	K Austauschkapazität	d_p Partikeldurchmesser
G-1993	1320 kg/m ³	1.8 eq/kg	500-630 µm
G-1931	1520 kg/m ³	inert	500-630 µm
A-400	1153 kg/m ³	-	332 µm
A-500	1147 kg/m ³	-	519 µm
A-700	1149 kg/m ³	-	749 µm
A-2000	1162 kg/m ³	-	2046 µm

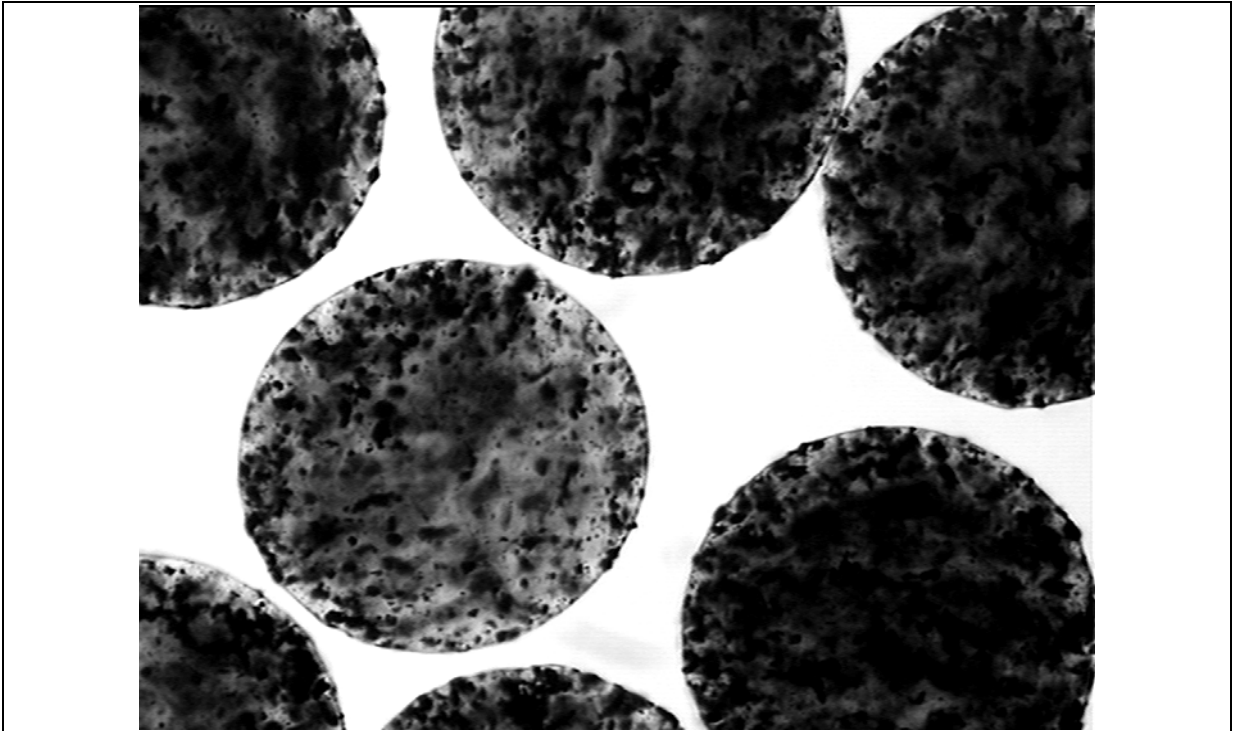


Abb. 4-4: Lichtmikroskopische Aufnahme der Alginatepartikel vom Typ A-400.

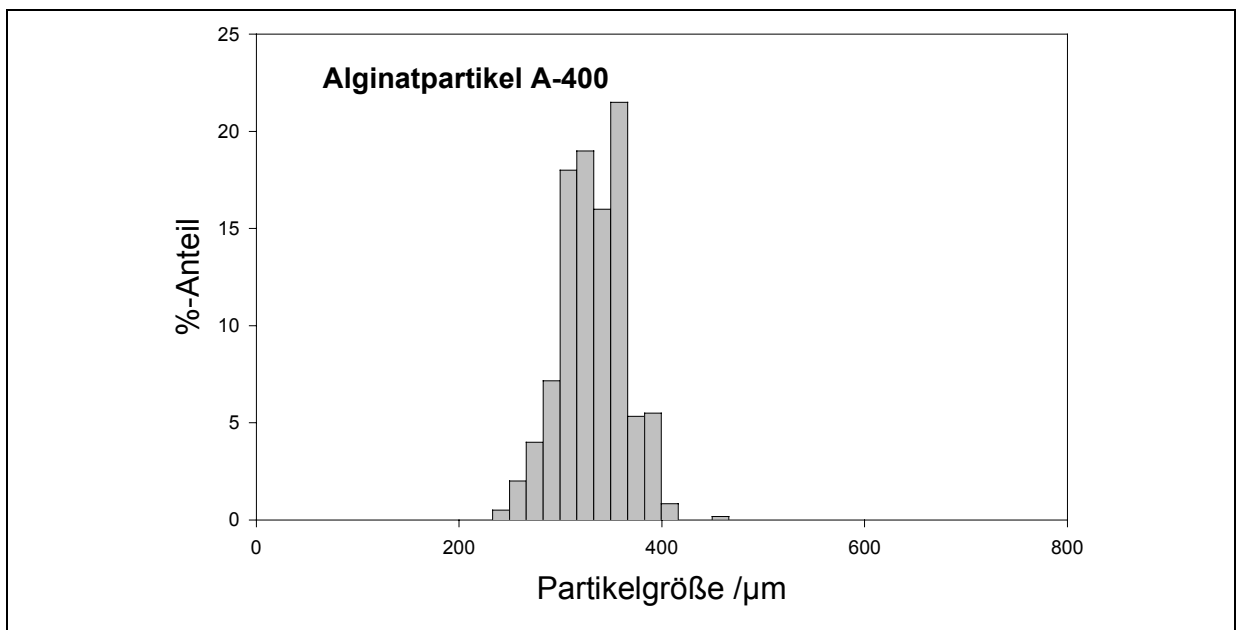


Abb. 4-5: Größenverteilung der Partikel vom Typ A-400.

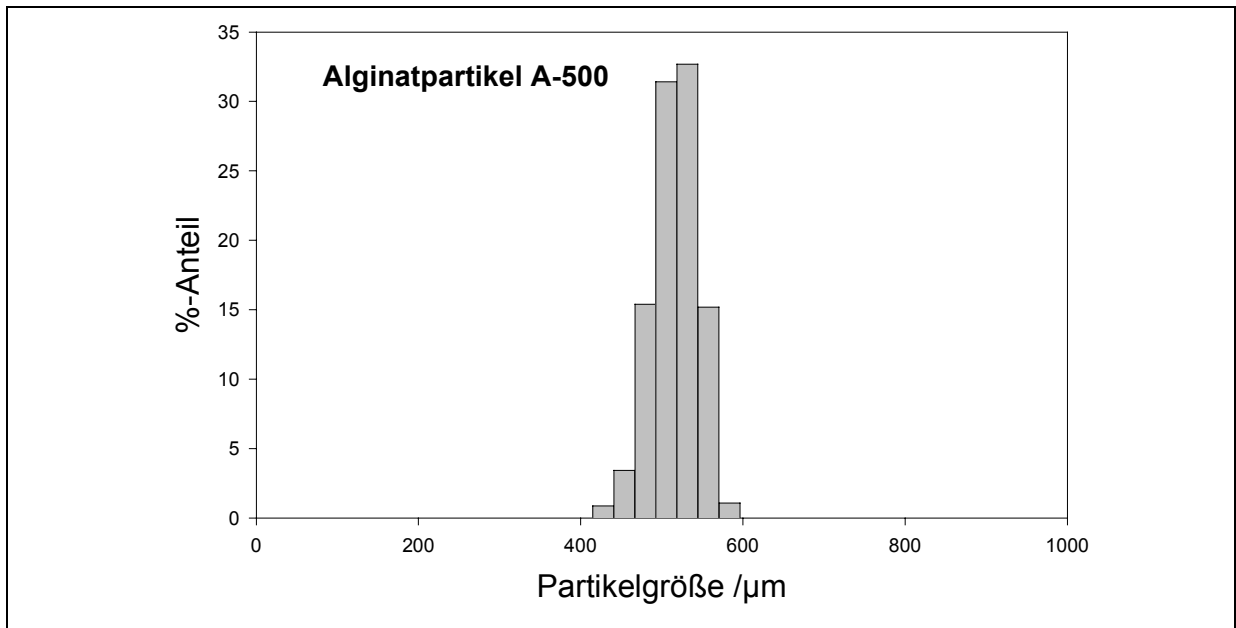


Abb. 4-6: Größenverteilung der Partikel vom Typ A-500.

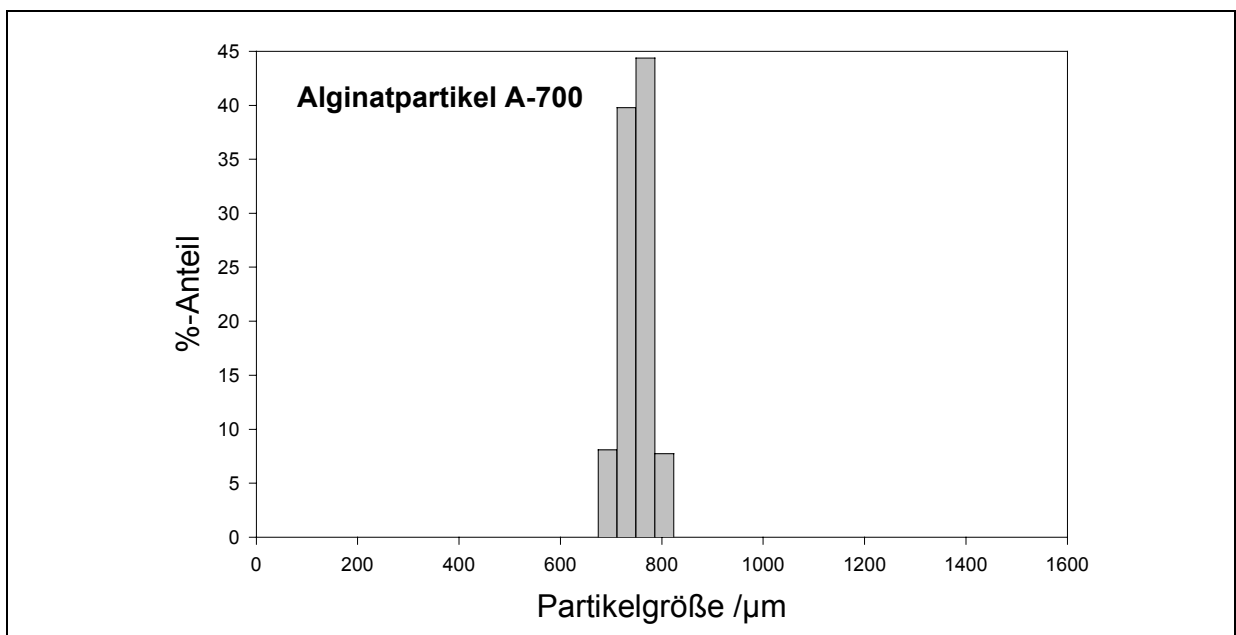


Abb. 4-7: Größenverteilung der Partikel vom Typ A-700.

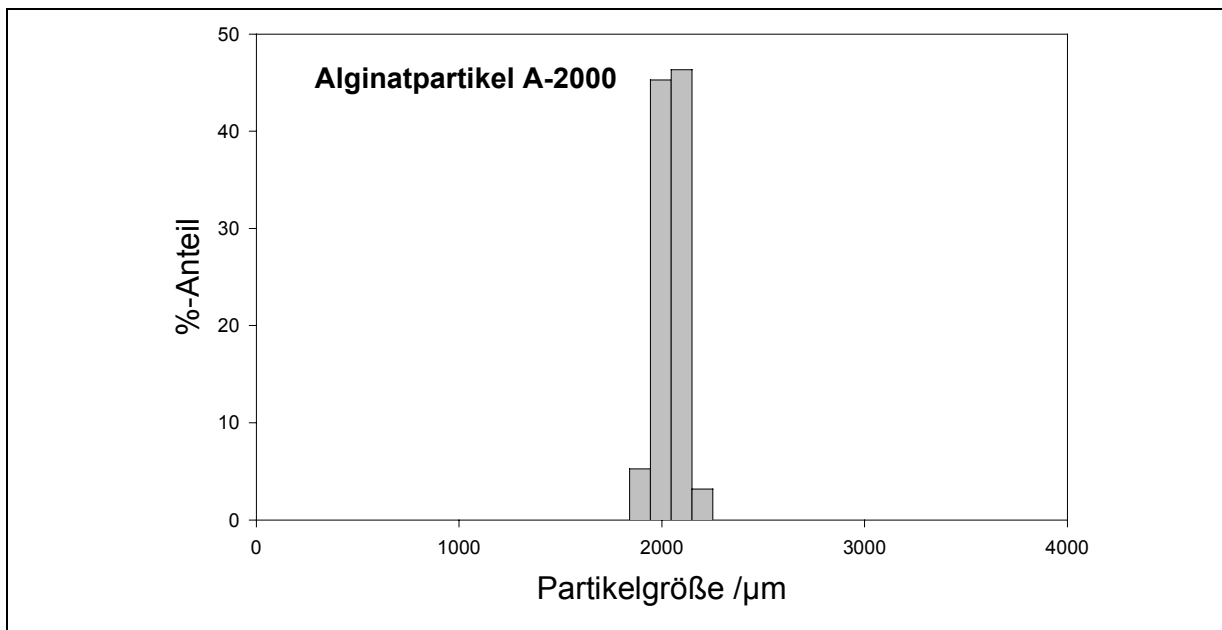


Abb. 4-8: Größenverteilung der Partikel vom Typ A-2000.

4.1.1.1 Partikelmagnetisierung

Die Partikelmagnetisierung in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke wurden mit einem Alternating Gradient Magnetometer (AGM) gemessen (MicroMag 2900, Fa. PMC, Princeton NJ, USA). Die Hysterese- und Magnetisierungskurven der verwendeten Partikel sind in den Abbildungen 4-9 bis 4-14 dargestellt. Desweiteren wurde die verbleibende Remanenzmagnetisierung in Abhängigkeit der Magnetisierungsfeldstärke gemessen. Da alle Alginatpartikel den gleichen Magnetitanteil aufwiesen, sind exemplarisch die Hysterese- und Magnetisierungskurven der Partikel des Typs A-700 gezeigt.

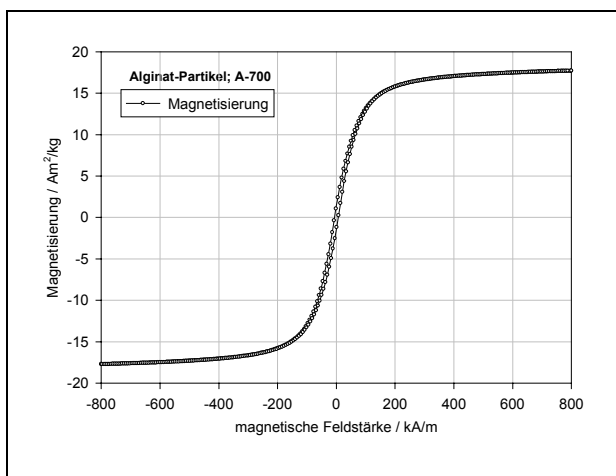


Abb. 4-9: Magnetisierungskurve der magnetischen Alginatpartikel vom Typ A-700.

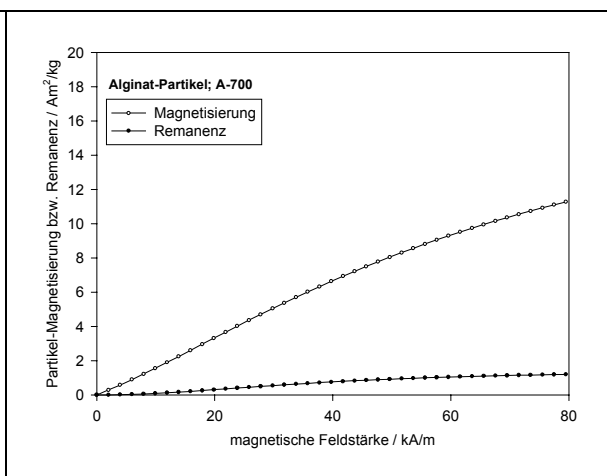


Abb. 4-10: Remanenz in Abhängigkeit der Magnetisierung der magnetischen Alginatpartikel vom Typ A-700.

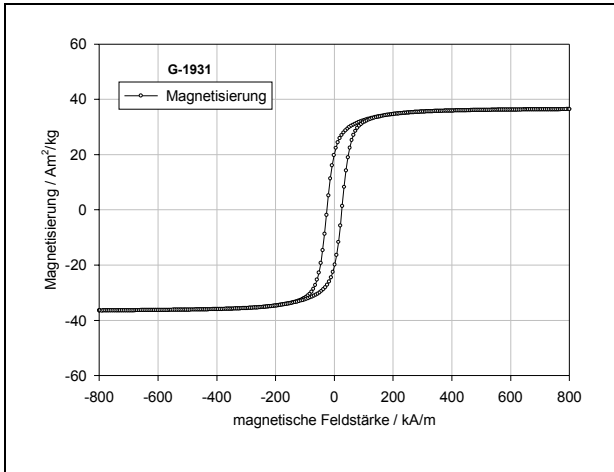


Abb. 4-11: Magnetisierungskurve der magnetischen Alginatpartikel vom Typ G-1931.

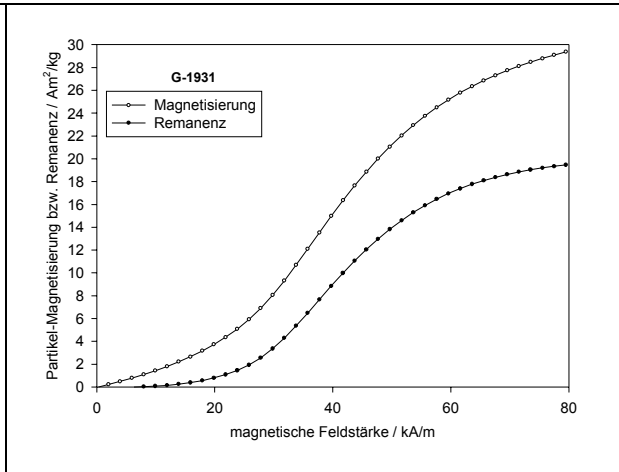


Abb. 4-12: Remanenz in Abhängigkeit der Magnetisierung der magnetischen Alginatpartikel vom Typ g-1931.

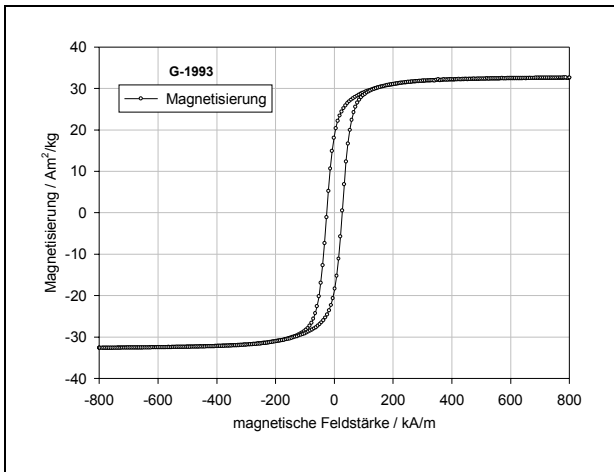


Abb. 4-13: Magnetisierungskurve der magnetischen Alginatpartikel vom Typ G-1993.

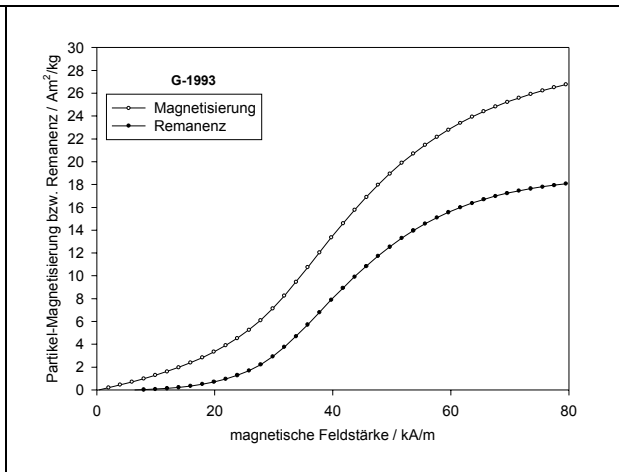


Abb. 4-14: Remanenz in Abhängigkeit der Magnetisierung der magnetischen Alginatpartikel vom Typ G-1993.

4.1.2 Weitere Materialien

Als Fluid wurde deionisiertes Wasser (Ionenaustauscher, Fa. Seradest) mit einer Grundleitfähigkeit von $(1,2 \pm 0,5) \mu\text{S/cm}$ verwendet. Weitere Chemikalien waren, soweit nicht anders angegeben, vom Reinheitsgrad p.a. (Fa. Merck, Darmstadt).

4.2 Expansions- und Stofftransportversuche

4.2.1 Versuchsaufbau

Die Versuchsanlage für die Expansions- und Stofftransportversuche bestand im wesentlichen aus dem Wirbelschichtreaktor, dem Magnetspulensystem sowie einem Datenerfassungssystem (Abbildung 4-15). Der Wirbelschichtreaktor (WSR) für die Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten bestand aus einer Glassäule (Innendurchmesser 12 mm, Länge 300 mm), die inmitten eines koaxial angeordneten zylindrischen Spulensystems (S) platziert wurde. Die Verbindung beider Zylinder wurde über einen KF-10 Flansch realisiert und gleichzeitig dazu genutzt, die Stützschrift zu fixieren. Als Stützschrift (F) des Bettes und zur Erzielung einer gleichmäßigen Anströmung wurden jeweils 3 Schichten eines Polyester-Mikrogewebes (Typ Petex 07-21/12, Fa. Lechleiter, München) mit einer nominellen Maschenweite von 21 μm verwendet, die zwischen zwei Flanschen (Typ KF-10) verspannt wurden.

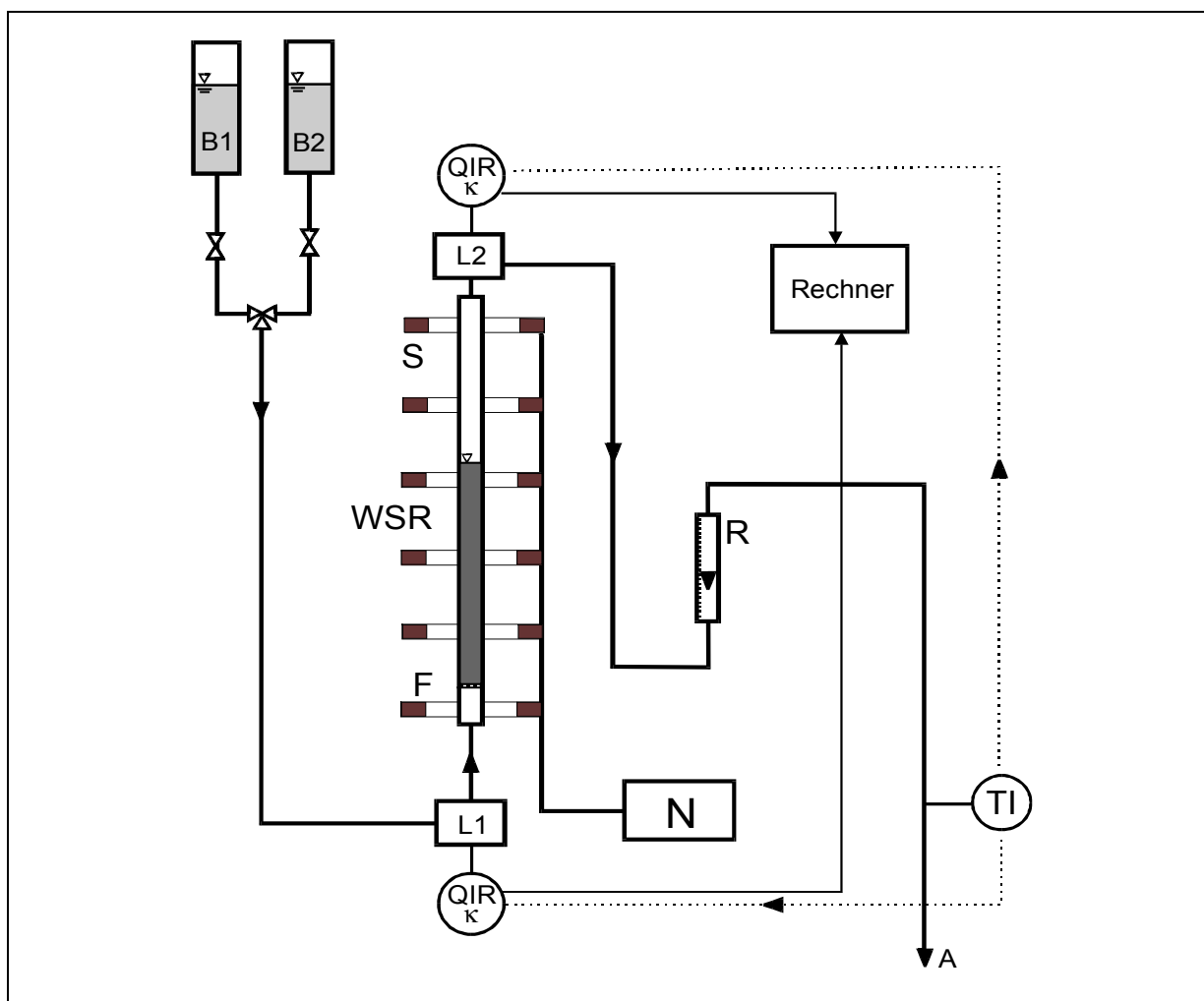


Abb. 4-15: Schematischer Versuchsaufbau
 WSR Wirbelschichtreaktor; S Magnetspulensystem; B1,B2: Vorlagebehälter;
 L1, L2: Leitfähigkeitsmeßzellen; N: Netzteil; R: Rotameter; F: Stützboden;
 TI: Thermometer Pt 100; A: Ablauf

Die verdünnte NaOH-Lösung (0,1 mmol/L) wurde von einem Vorlagebehälter (B1) aus in den Wirbelschichtreaktor geleitet. Die Temperatur der Lösungen entsprach der Umgebungstemperatur. Im Reaktorablauf wurde der Durchfluß über einen Rotameter (R) eingestellt. Der Durchfluß wurde über einen adäquaten Zeitraum mit Hilfe eines Standzylinders überprüft. Über einen zweiten Vorlagebehälter (B2) konnte zum Anfahren eines Versuchs der Reaktor zunächst mit deionisiertem Wasser beschickt werden, bis sich die Wirbelschicht ausgebildet hatte. Über einen 3-Wege-Hahn konnte anschließend auf die NaOH-Lösung umgeschaltet werden.

Zur Bestimmung des Reaktorumsatzes wurde im Reaktorzu- und ablauf je eine Leitfähigkeits-Durchflußmeßzelle (Typ LDM/S, Fa. WTW, Deutschland) integriert. Die Leitfähigkeiten im Zu- und Ablauf des Reaktors wurden über zwei Laborkonduktometer (Typ 703, Fa. Knick, Deutschland) erfaßt. Zur Eliminierung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde die Temperatur der Lösung im Ablauf (A) gemessen. Die Leitfähigkeiten wurden von einem Rechner zeitabhängig aufgezeichnet und abgespeichert.

4.2.1.1 Spulensysteme

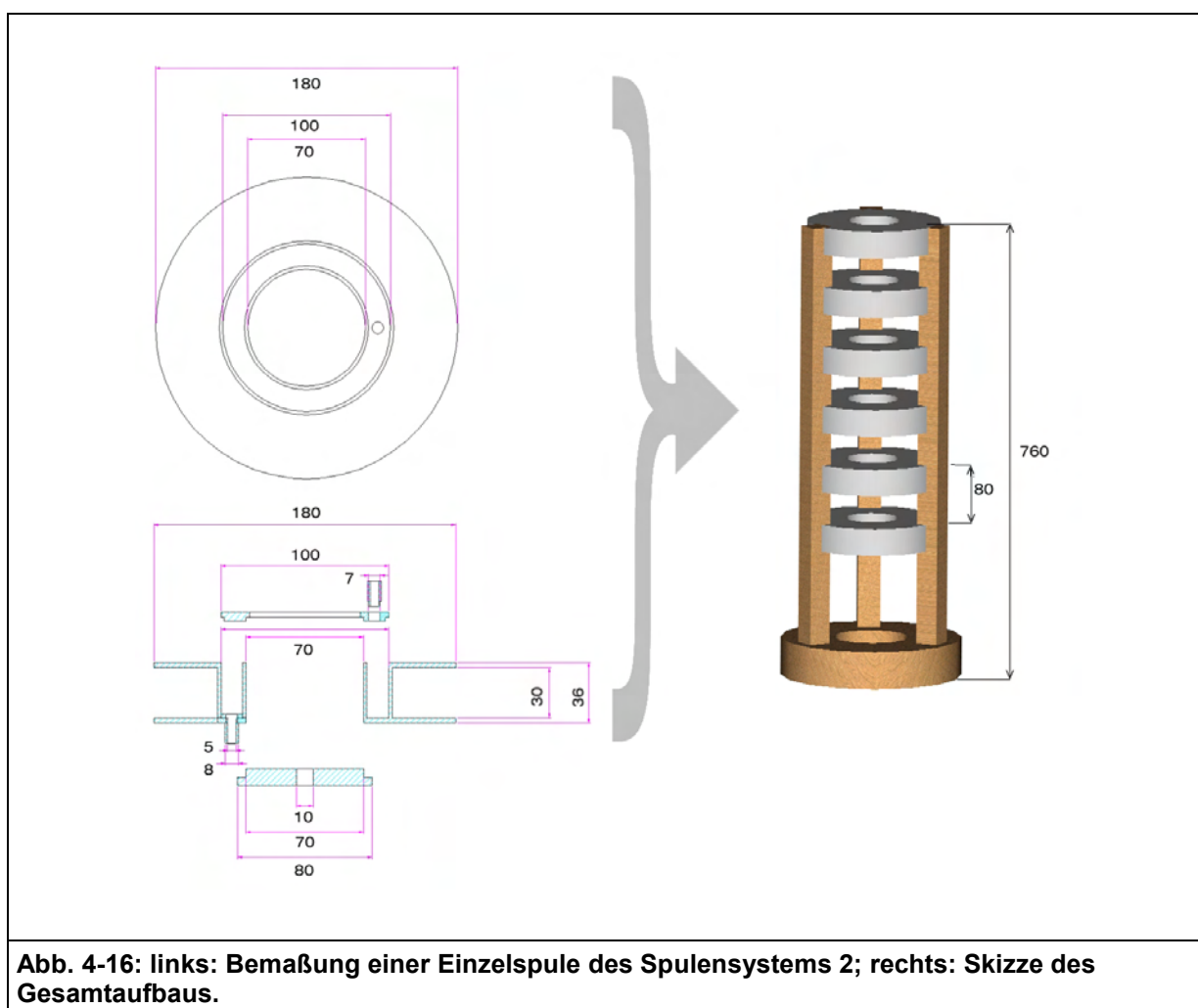
Zur Erzeugung eines homogenen magnetischen Feldes wurden sechs aus Kupferdraht gewickelte Spulen verwendet, die im Abstand ihres Radius in einer modifizierten HELMHOLTZ-Anordnung montiert waren. Dabei wurden je nach benötigter Feldstärke zwei unterschiedliche Spulensysteme verwendet. Abbildung 3-9 zeigt exemplarisch den Vergleich der theoretisch zu erwartenden und der tatsächlich gemessenen Flußdichte für das Spulensystem 2 bei einer Stromstärke von 10 A. Die Flußdichte wurde mittels eines Gaußmeters vom Typ EN-31 der Firma Magnetphysik bestimmt. Die gemessenen Werte der magnetischen Flußdichte bestätigen den Verlauf der theoretischen Kurve weitgehend. Es wurden jedoch geringfügige Abweichungen festgestellt. Die gemessenen Werte der magnetischen Flußdichte waren bei Wechselfeldern um ca. 30 % kleiner als bei Gleichfeldern. Im Bereich der inneren 4 Spulen ist die Feldstärke sowohl beim Gleichfeld als auch beim Wechselfeld für praktische Zwecke annähernd konstant. Alle Versuche wurden in diesem Bereich des Reaktors durchgeführt. Die in dieser Arbeit angegebenen Werte für die magnetische Flußdichte beziehen sich im allgemeinen auf die Mitte der Spulenanordnung (siehe Abb. 3-9; $x = 0$ cm).

Spulensystem 1

Die Einzelspulen des Spulensystems 1 hatten einen Innendurchmesser von 140 mm und einen Außendurchmesser von 160 mm. Auf jede Spule wurden 430 Windungen eines 0,5 mm starken Kupferdrates aufgewickelt. Zur Stromversorgung der Spulen diente ein Gleichstromnetzgerät (TSE-2 Schiller, Deutschland) mit maximalem Ausgangsstrom von 5 A. Die damit maximal erreichbare magnetische Flußdichte betrug 6,4 mT. Die Kühlung der Spulen durch die Umgebungsluft war auch im Dauerbetrieb ausreichend, so daß keine zusätzliche Kühlvorrichtung notwendig war. Für Versuche mit magnetischem Wechselfeld stand zusätzlich ein Wechselstrom-Netzgerät mit maximaler Ausgangsspannung bis 230 V und variabler Frequenz zwischen 10 Hz und 1 kHz zu Verfügung.

Spulensystem 2

Mit dem Spulensystem 2 konnten magnetische Flußdichten bis zu 80 mT erreicht werden. Dazu war eine deutlich aufwendigere Konstruktion des Spulensystems notwendig. Der Innendurchmesser der Spulen betrug 100 mm, der Außendurchmesser 180 mm. Es wurden 650 Windungen eines 1,25 mm starken Drahts verwendet, so daß sich eine Spulenbreite von 40 mm ergab. Aufgrund der starken Wärmeentwicklung der Spulen war eine zusätzliche Wasserkühlung notwendig. Zur Stromversorgung der Spulen wurde ein Gleichstromnetzgerät (MP-MN-50/50-3p-104E Mega-Physik, Rastatt, Deutschland) mit maximaler Leistung von 2500 W bei 50 A und 50 V benutzt.



4.2.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

4.2.2.1 Expansionsverhalten und Bettstruktur

Die Eigenschaften von Wirbelschichten magnetischer Partikel hängen ursächlich von der Bettstruktur ab. Wichtige Parameter sind dabei der Leerraumvolumenanteil und der Grad der magnetischen Stabilisierung. Zur Bestimmung der Leerraumvolumenanteils in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit wurden Ausdehnungsversuche für die Partikel jeden Typs durchgeführt. Es wurde jeweils eine adäquate Masse der zentrifugierten Partikel eingewogen und die Packung mit deionisiertem Wasser durchströmt. In Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit wurde die Betthöhe gemessen und daraus der Leerraumvolumenanteil berechnet. Aus dem gemessenen Zusammenhang $h(u)$ errechnet sich die Bettporosität $\varepsilon(u)$ aus:

$$\varepsilon(u) = 1 - \frac{h_{mf}}{h(u)} (1 - \varepsilon_{mf}) \quad (4.1)$$

Die Ausdehnungsversuche wurden für die im folgenden Abschnitt beschriebenen Betriebsmodi durchgeführt. Zur definierten Beschreibung der Bettstruktur ist aus der Literatur bisher keine zuverlässigen Methoden bekannt (siehe Abschnitt 2.2.2). Um dennoch Aussagen über die Bettstruktur machen zu können, wurden neben visuellen Beobachtungen auch Messungen mit dem in Abschnitt 4.3.1.1 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Dabei wurde die Varianz der reflektierten Lichtintensität σ_p^2 (ohne Farbstoff) als Maß für die Partikelbewegung verwendet.

4.2.2.2 Stoffübergangsversuche

A) G-1993-Partikel

Für die Versuche mit den Partikeln G-1993 wurde jeweils eine Partikelfraktion mit einer möglichst engen Größenverteilung benutzt. Die Fraktionierung erfolgte durch Sieben der trockenen Partikel. Anschließend wurde zur Entfernung des den Partikeln anhaftenden Feinkornanteils zusätzlich eine Wirbelschichtichtung durchgeführt. Durch Partikelstöße in der Wirbelschicht löste sich der anhaftende Feinkornanteil ab und konnte durch Austrag abgetrennt werden. Die Sichtung wurde so lange durchgeführt, bis kein merklicher Austrag mehr zu beobachten war.

Sämtliche Partikel mußten vor ihrer Verwendung gereinigt werden, um die Austauscherpartikel in einen definierten Beladungszustand zu überführen und anhaftende Monomere aus der Partikelsynthese zu entfernen. Dieses so genannte „Einfahren“ des Austauschers wurde durch einen mehrmaligen Wechsel zwischen zwei Beladungszuständen mit deutlich unterschiedlicher Partikelquellung erreicht. Hierzu wurden ca. 50 g der Partikel in dreimaligem Wechsel mit insgesamt 2 L 1-molarer Salzsäure und 2 L 1-molarer Natronlauge langsam durchspült. Im letzten Zyklus wurde der Austauscher in den gewünschten Beladungszustand gebracht. Die Partikel wurden danach gründlich mit

deionisiertem Wasser gespült. Das Regenerieren des Ionenaustauschers erfolgte mit einer stark überstöchiometrischen Menge des Regenerationsmittels. Die Ionenaustauscherpartikel wurden nach der Regeneration mit deionisiertem Wasser von anhaftendem Regenerationsmittel befreit.

Zur Einwaage der für einen Versuch verwendeten Partikelgesamtmasse wurden die Partikel bei 2800 g 20 Minuten lang zentrifugiert. Durch die Wahl der Zentrifugalbeschleunigung wurde gewährleistet, daß Grobkapillarwasser in den Partikelzwischenräumen weitgehend entfernt wurde, allerdings noch keine maßgebliche Entwässerung der Partikelporen eintrat. Durch diese Vorgehensweise konnte das Trocknen der Partikel und eine eventuell damit verbundene Zerstörung der Polymermatrix vermieden werden. Die mittlere Dichte der Partikel mit eingeschlossenem Porenwasser wurde im gleichen Zustand bestimmt wie er bei der Einwaage für die Versuche vorlag.

Die flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten wurden für die folgenden fünf Betriebsmodi bestimmt:

- 1. konventionelle Wirbelschicht (FB):** Zur Durchführung von Versuchen an konventionellen Wirbelschichten (FB) wurden die Partikel zuvor demagnetisiert. Hierfür wurde eine Demagnetisierungsspule (Typ. EM-60, Fa. Magnetphysik Dr. Steingroever, Deutschland) verwendet, die ein magnetisches 50Hz-Wechselweld mit einer Feldstärke von 140 mT erzeugt.
- 2. Wirbelschicht mit magnetischen Agglomeraten (MFB):** Zur Erzeugung einer Wirbelschicht mit magnetischen Agglomeraten (MFB) wurden die Partikel zuvor mit einem Permanentmagneten mit einer maximalen Flußdichte von 100 mT magnetisiert. Die erreichte Remanenz der Partikel lag etwa bei $17 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$.
- 3. Magnetisch stabilisierte Wirbelschicht (MSFB; field first):** Im MSFB-Modus mit magnetisierten Partikeln wurde über das Spulensystem 1 zusätzlich zur Vormagnetisierung der Partikel auf $17 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ ein äußeres Magnetfeld von maximal 6.4 mT (6 Spulen) bzw. 7.5 mT (5 Spulen) angelegt.
- 4. Magnetisch stabilisierte Wirbelschicht (MSFB; flow first):** Für den MSFB-Modus mit demagnetisierten Partikeln wurden die Partikel wie bei 1. demagnetisiert. Untersucht wurden magnetische Flußdichten bis 80 mT mit dem Spulensystem 2.
- 5. Magnetisch durchmischte Wirbelschicht (MSR):** Im MSR-Modus wurden nur die zwei unteren Spulen des Spulensystems 1 verwendet. Das verwendete Netzteil mit regelbarer Sinusfrequenz wurde auf eine Spannung von 25 V eingestellt, die bei allen Versuchen verwendet wurde. Hiermit wurde eine magnetische Flußdichte von 7,9 mT erreicht. Die Partikel wurden mit einem 1 T Elektromagneten (HITM, Boxmag, England) aufmagnetisiert. Die damit erreichte Remanenz lag bei etwa $21 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. Weitere Änderungen des Versuchsaufbaus waren nicht erforderlich.

B) Alginatpartikel

Die Versuchsvorbereitung erfolgte analog zu den G-1993 Ionenaustauscher. Eine Sichtung der Partikel war jedoch nicht erforderlich, da bereits eine sehr enge Partikelgrößenverteilung

vorlag. Der Bezugzustand für die Einwaage wurde jedoch mit zwei Zentrifugationsschritten von jeweils 15 min bei circa 110 g eingestellt. Dies war notwendig, da die Alginatpartikel bei einer stärkeren Belastung irreversibel agglomerierten.

Da das Calcium des Calcium-Alginats im sauren Milieu vollständig von den Wasserstoffionen verdrängt werden kann, wurde das Calcium-Alginat in Barium-Alginat überführt. Die Regeneration erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurden die bereits verwendeten Partikel in einem 0,3 M BaCl₂-Bad etwa 1 Stunde gehalten. Anschließend wurden sie in einem Becherglas mit einer 0,1 M HCl-Lösung in die H⁺-Form überführt und mehrfach mit deionisiertem Wasser gewaschen. Diese Prozedur gewährleistete, daß auch in der H⁺-Form genügend Ba²⁺-Brücken vorhanden waren, damit sich die Partikel bei den Stoffaustauschversuchen nicht in der 0,1 mM NaOH auflösten. Auch eine nennenswerte Quellung der Partikel während der Versuche konnte so verhindert werden.

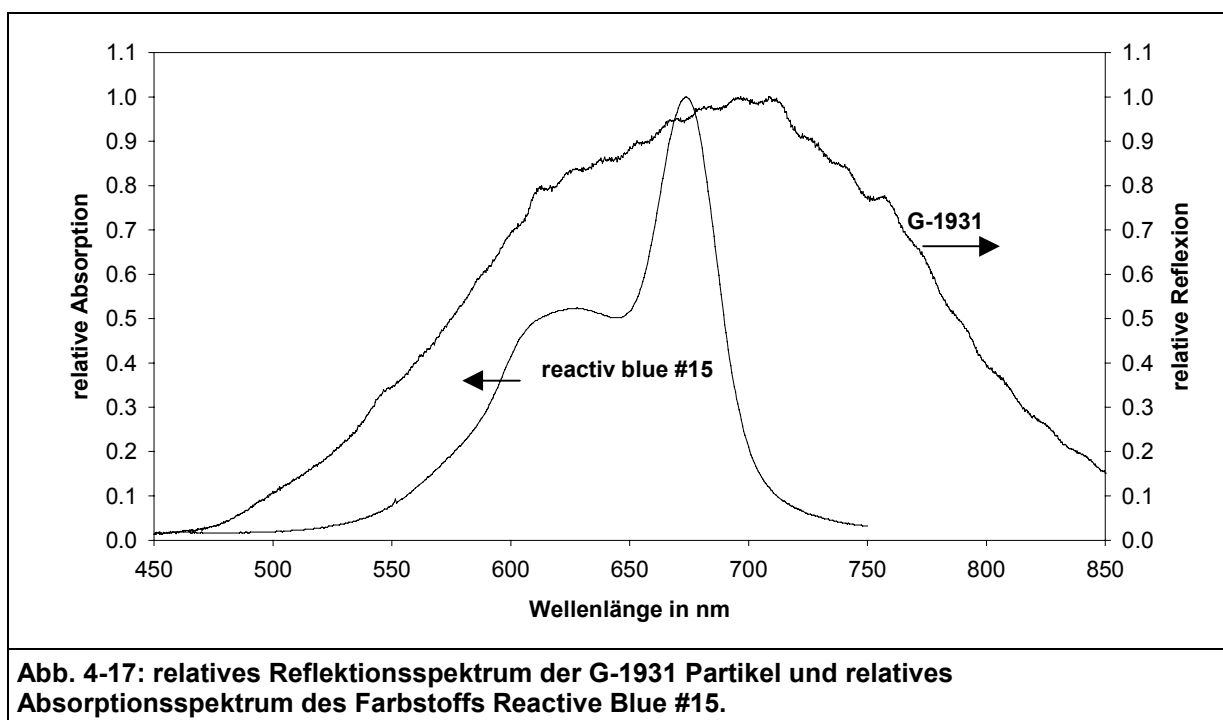
Für die Alginatpartikel wurden jeweils die Stoffübergangskoeffizienten für 2 Betriebsmodi bestimmt. Die Versuchsdurchführung erfolgte dabei entsprechend der in Abschnitt A beschriebenen Vorgehensweise.

- 1. Konventionelle Wirbelschicht mit demagnetisierten Partikeln (FB).**
- 2. Magnetisch stabilisierte Wirbelschicht (MSFB; flow first) mit demagnetisierten Partikeln (Spulensystem 2).**

4.3 Dispersionsversuche

4.3.1 Verwendete Materialien

Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Menge magnetischer Ionenaustauscherpartikel wurden für die Dispersionsmessungen inerte magnetische Partikel mit der Bezeichnung G-1931 verwendet (CSIRO Molecular Science, Melbourne, Australien). Die Partikel weisen dieselbe Polymermatrix wie die Partikel vom Typ G-1993 auf, besitzen aber keine Ionenaustauschergruppen und verhalten sich in wässrigen Lösungen somit inert. Im Vergleich zu den Partikeln mit Ionenaustauschergruppen quellen die Inertpartikel im wässrigen Medium nicht auf und haben deshalb eine deutlich größere Feststoffdichte von 1520 kg/m^3 . Als Tracersubstanz wurde eine Lösung (10g/L) des Reaktiv-Farbstoffs Reactive Blue #15 (Aldrich, Inc., Milwaukee, WI, USA) verwendet. Abbildung 4-17 zeigt das relative Reflektionsspektrum der G-1931 Partikel sowie das relative Absorptionsspektrum des Farbstoffs Reactive Blue #15 bezogen auf die jeweiligen Maxima.



4.3.1.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau entspricht weitgehend dem in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen. Im Unterschied dazu wurde der Wirbelschichtreaktor (WSR) durch ein Plexiglasrohr (Innendurchmesser 16 mm, Länge 500 mm) realisiert, das es erlaubt sowohl direkt oberhalb als auch unterhalb der Bettstützschicht eine Tracerlösung einzuspritzen. Als Bettstützschicht wurde eine 20 mm Glaskugelschüttung verwendet. Die Glaskugeln hatten einen Durchmesser von 2 mm. Der Abstand von der Stüttschicht zu der Rohroberkante betrug 470 mm. Zum

Einspritzen der Tracerlösung wurde eine Dosierspritze mit 1 mL Fassungsvermögen verwendet. Der Farbstoff wurde an zwei Stellen 75 mm beziehungsweise 235 mm oberhalb der Bettkante detektiert. Die Detektion erfolgte über ein optisches System. Abbildung 4-18 zeigt einen Ausschnitt des Aufbaus. Von der Lampe (DH-2000-S; alle optischen Geräte: Ocean Optics Europe, Eerbeek, Niederlande) wurde das Licht über ein so genanntes „6+1“ Glasfaserkabel (FCB-12UV200-0,5-M) zu der Reflektionssonde (FCR-7UV200-1,5x10) geleitet. Das emittierte Licht reflektierte nun in der Wirbelschicht und konnte über dasselbe Glasfaserkabel von den PC-Spektrometern (PC-2000 und PC-2000S-ISA) detektiert werden.

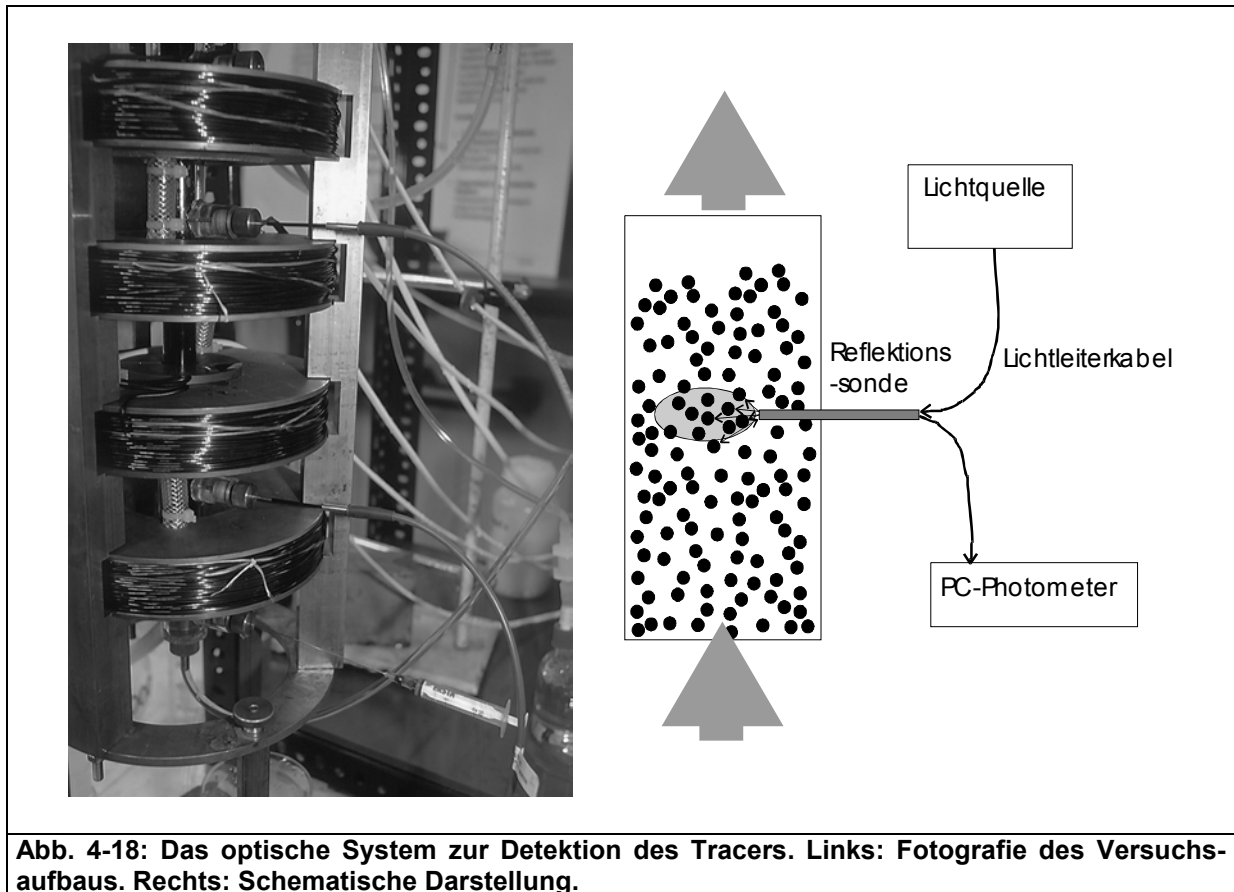


Abb. 4-18: Das optische System zur Detektion des Tracers. Links: Fotografie des Versuchsaufbaus. Rechts: Schematische Darstellung.

Das Signal wurde in 150 ms Abständen registriert und abgespeichert. Zur Auswertung des Signals wurden die Wellenlängen $\lambda_1 = 676 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 730 \text{ nm}$ aufgezeichnet. Aus den aufgezeichneten Lichtintensitätswerten bei λ_1 und der Absorptionsgleichung (4.2), resultiert ein Zusammenhang über den sich die Farbstoffkonzentration ermitteln lässt. Unbekannt sind in dieser Gleichung die ursprüngliche Intensität des von den Partikeln rückgestreuten Lichts der $I_{0,\text{Rück}}$, der mittlere Abstand d sowie die interessierende Farbstoffkonzentration c .

$$\frac{I}{I_{0,\text{Rück}}}\Big|_{\lambda_1} = \exp\{-\varepsilon_{\lambda_1} \cdot d \cdot c\} \quad (4.2)$$

Da der Extinktionskoeffizient des verwendeten Farbstoffs bei der Wellenlänge λ_2 vernachlässigbar klein ist ($I/I_{0,\text{Rück}}=1$), ermöglicht die Messung der Lichtintensität I bei λ_2 die Ermittlung von $I_{0,\text{Rück}}$ bei λ_2 und damit indirekt auch $I_{0,\text{Rück}}$ bei λ_1 . Voraussetzung hierfür ist,

daß das Verhältnis von $I_{0,\text{Rück}}$ bei λ_1 und λ_2 im Vorfeld durch einen Versuch ohne Farbstoff bestimmt wurde und daß dieses Verhältnis nur eine Funktion der jeweiligen Partikelsorte ist. Die Abbildung 4-19 zeigt exemplarisch die Verläufe der Lichtintensitätswerte an den zwei Detektionspunkten.

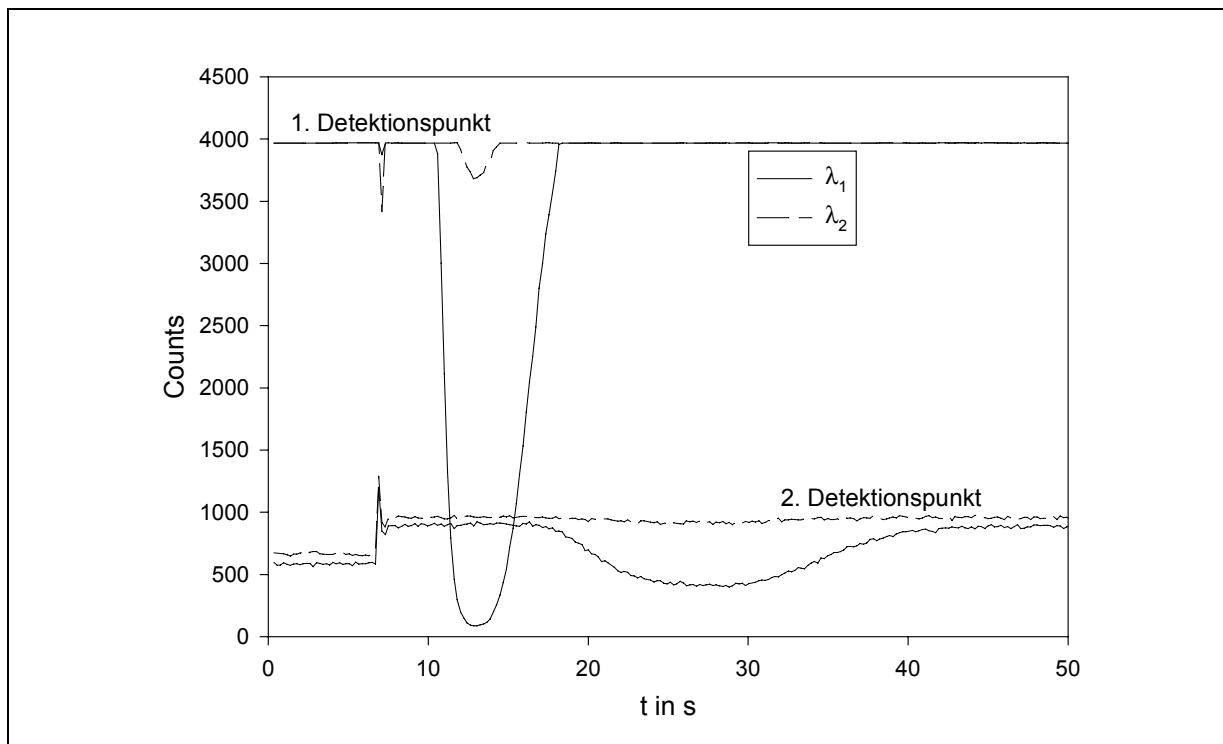


Abb. 4-19: Exemplarische Verläufe der Lichtintensitäten an den zwei Detektionspunkten.

Aus dem Logarithmus der Absorptionsgleichung ergibt sich, mit der Annahme einer konstanten durchschnittliche Weglänge d , ein zur Tracerkonzentration direkt proportionaler Wert. Dieser Wert (4.3) wurde für die weitere Auswertung nach der Momenten-Methode verwendet.

$$c \propto \ln\left(I/I_0\Big|_{\lambda_i}\right) \quad (4.3)$$

In Abbildung 4-20 sind die Verläufe der Tracer-Konzentration, die aus den in Abb 4-19 gezeigten Lichtintensitätswerten berechnet wurden (Gl. (4.3)), in willkürlichen Einheiten gezeigt. Für die Bestimmung der Dispersionskoeffizienten nach der Momenten-Methode ist es nicht erforderlich die genaue Konzentration zu kennen. Somit war es möglich, aus den so bestimmten Konzentrationsverläufen den jeweils entsprechenden Dispersionskoeffizienten zu berechnen. Die Verwendung zweier Farbstoffe zum Erlangen von drei linear unabhängigen Gleichungen würde es theoretisch ermöglichen, die Tracer-Konzentration direkt zu bestimmen. Die entsprechenden Versuche hierzu verliefen jedoch so unbefriedigend, daß dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

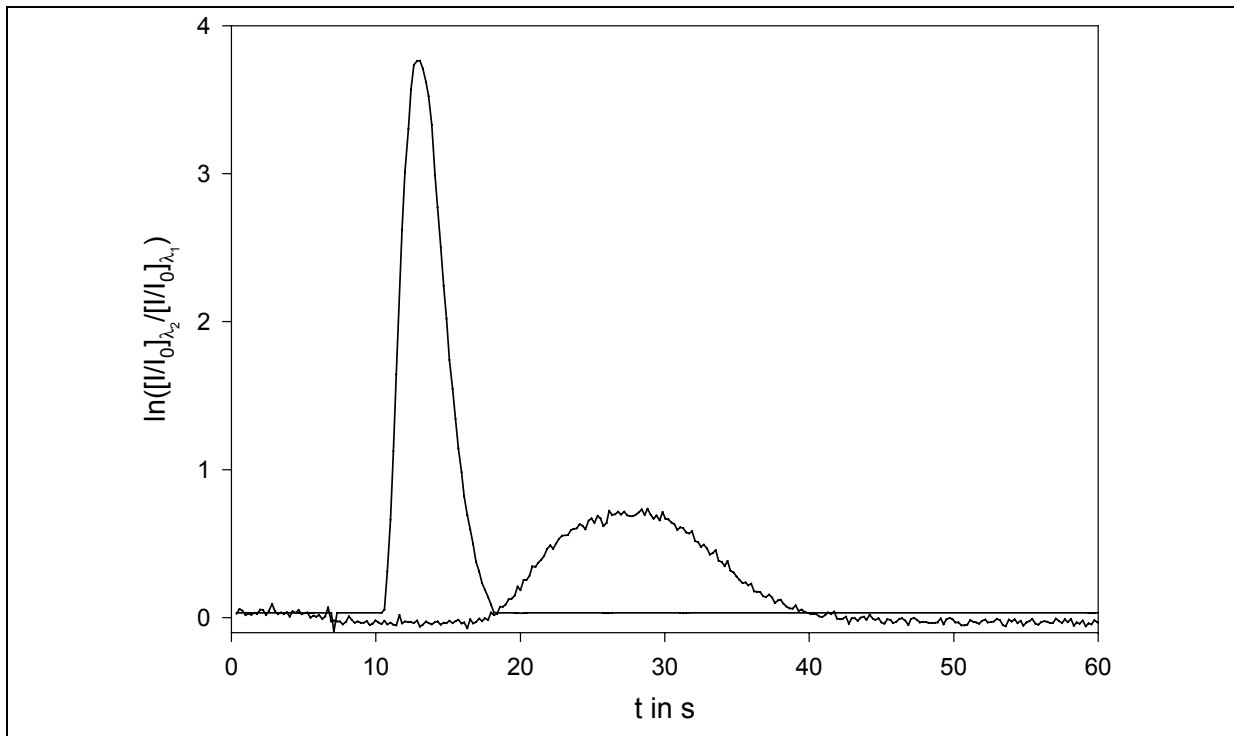


Abb. 4-20: Konzentrationsverläufe an den zwei Detektionspunkten nach Gl. (4.3).

4.3.1.2 Versuchsdurchführung

Für die Dispersionsversuche wurden die Partikel so in den Wirbelschichtreaktor eingebracht, daß nach Einstellung einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit und einer bestimmten Feldstärke der Reaktor mindestens bis zur oberen Reflektionssonde mit Partikeln gefüllt war. Mit der Dosierspritze wurde stets ein Tracervolumen von 500 μL direkt oberhalb der Stützschiicht eingespritzt. Das geringe Tracervolumen garantierte zusammen mit der hohen Tracerkonzentration ein annähernd impulsförmiges Tracereingangssignal. Dies war für das gewählte Verfahren jedoch keine Voraussetzung zur Bestimmung der Dispersionskoeffizienten. Die Meßzeit wurde mit dem Einspritzen des Tracers gestartet. Untersucht wurden MFBs und MSFBs der Partikel G-1931 im flow-first-Modus.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Bettstruktur, Expansionsverhalten und Dispersion

5.1.1 Wirbelschichten der Partikel des Typs G-1931 und G-1993 in den Modi FB, MFB und field-first-MSFB.

Das Expansionsverhalten der Wirbelschichten wurde in Abhängigkeit der Anströmgeschwindigkeit und der Magnetfeldstärke für alle eingesetzten Partikeltypen untersucht. Wie in Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben, wurde aus der jeweiligen Betaausdehnung der korrespondierende Leerraumvolumenanteil berechnet. Abbildungen 5-1 und 5-2 zeigen das Expansionsverhalten der Partikel der Typen G-1993 und G-1931 im FB-Modus. Zusätzlich zu den experimentell ermittelten Punkten sind jeweils zwei Kurven nach RICHARDSON-ZAKI (Gl.(2.18)) abgebildet. Dabei wurden u_s und n jeweils über eine Regression angepaßt und über die empirischen Gleichungen (2.14) und (2.20) bestimmt. Die auftretenden Abweichungen zwischen den experimentellen und den aus den Korrelationen Gl.(2.14), Gl.(2.18) und Gl.(2.20) berechneten Werten liegen für die G-1931 Partikel unter 10 %, beziehungsweise unter 16 % für die Partikel des Typs G-1993. Die Verwendung von Gleichung (2.19) oder (2.21) bei Vernachlässigung von Randeffekten führte dagegen zu wesentlichen Abweichungen von dem experimentell beobachteten Verhalten.

Ein Gedankenexperiment ermöglicht hierbei eine einfache quantitative Abschätzung des Einflusses von Randeffekten. Bei der Annahme, daß Randeffekte in einer Wirbelschicht bis etwa fünf Partikeldurchmesser vom Rand entfernt wirksam sind, ergibt sich bei einem Partikeldurchmesser von 565 μm und einem Reaktordurchmesser von 12 mm ein Randeinfluß auf etwa 72 % des Reaktorquerschnittes. Der Einfluß von Randeffekten ist, wie die einfache Abschätzung zeigt, somit sicherlich ein wesentlicher Faktor. Der Einsatz eines Reaktors mit einem Durchmesser von 27 mm führte zu stark zirkulierenden Strömungen, so genannten „roll cells“, so daß der Einfluß der Randeffekte unter anderweitig konstanten Bedingungen nicht quantitativ bestimmt werden konnte.

Abbildung 5-3 zeigt die experimentell ermittelten Werte der Leerraumvolumina für Partikel des Typs G-1993 in den Wirbelschichtmodi FB, MFB, field-first-MSFB (und MSR (siehe Abschnitt 5.1.5) in Abhängigkeit von der Fluidgeschwindigkeit. In den Modi mit magnetisierten Partikeln (MFB und MSFB) wurde das Bett vor dem Versuch expandiert, anschließend wurde der Durchfluß auf Null gedrosselt. Nachdem der sich anschließende Sedimentationsprozeß abgeschlossen war, wurde die Betthöhe der Partikelpackung ermittelt. Im MSFB-Modus (field first) wurden zuerst die magnetisierten Partikel fluidisiert und in diesem Zustand das Magnetfeld zugeschaltet. Nach dem Abschalten des Fluidstroms blieb bei eingeschaltetem Magnetfeld die Kettenstruktur des MSFBs auch im nicht fluidisierten Zustand erhalten. Diese Prozedur führte zu unterschiedlichen Porositäten der Partikelschüttung in den Modi FB, MFB und MSFB.

Wirbelschichten der demagnetisierten Partikel vom Typ G-1993 und G-1931 (FB-Modus) zeigten bei jeder Strömungsgeschwindigkeit eine homogene Fluidisation. Dieses Verhalten war nach der Theorie von FOSCOLO und GIBILARO bei den gegebenen Feststoffdichten und Partikelgrößen zu erwarten (vergleiche Abschnitt 2.1.4.2). Die magnetisierten Partikel

dagegen lagerten sich aufgrund der magnetischen Kräfte zu Agglomeraten zusammen. Diese Agglomerate fluidisierten in etwa wie Partikel vergleichbarer Größe. Die Agglomerate wurden auch bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten nicht auseinander gerissen. Im Gegensatz zu den beiden zuvor beschriebenen Fällen war die Bettstruktur des MSFBs nicht durch eine zufällige Partikelbewegung bestimmt. Vielmehr bildeten sich Partikelketten, die sich entlang des äußeren Magnetfeldes ausrichteten. Die Partikelbewegung war dabei auf ein Minimum reduziert. Bei zunehmender Strömungsgeschwindigkeit nahmen die Abstände zwischen den Partikelketten zu, so daß sich Strömungskanäle zwischen den Ketten bildeten. Diese durch die Kettenbildung induzierte Strömungskanalbildung war dabei im field-first-Modus ausgeprägter als im flow-first-Modus. Die beschriebenen Bettstrukturen sind exemplarisch anhand von Fotografien von Wirbelschichten der Partikel des Typs G-1931 in Abbildung 5-4 gezeigt. Tabelle 5-1 zeigt eine Zusammenfassung der charakteristischen Parameter der normalen Wirbelschichten. In der Tabelle enthalten sind die aus den Versuchen ermittelten Parameter der RICHARDSON-ZAKI-Beziehung u_s und n und die zusätzlichen Parameter ε_{mf} und u_{mf} . Den experimentell gewonnenen Werten ist jeweils der Zahlenwert aus den entsprechenden Korrelationen gegenübergestellt. Der Wert des Anpassungsparameters u_s ist dabei nicht mit dem der tatsächlichen Sinkgeschwindigkeit des Einzelpartikels gleichzusetzen. In Tabelle 5-2 sind die experimentell ermittelten charakteristischen Parameter der Bettmodi FB, MFB, field-first-MSFB und MSR gezeigt.

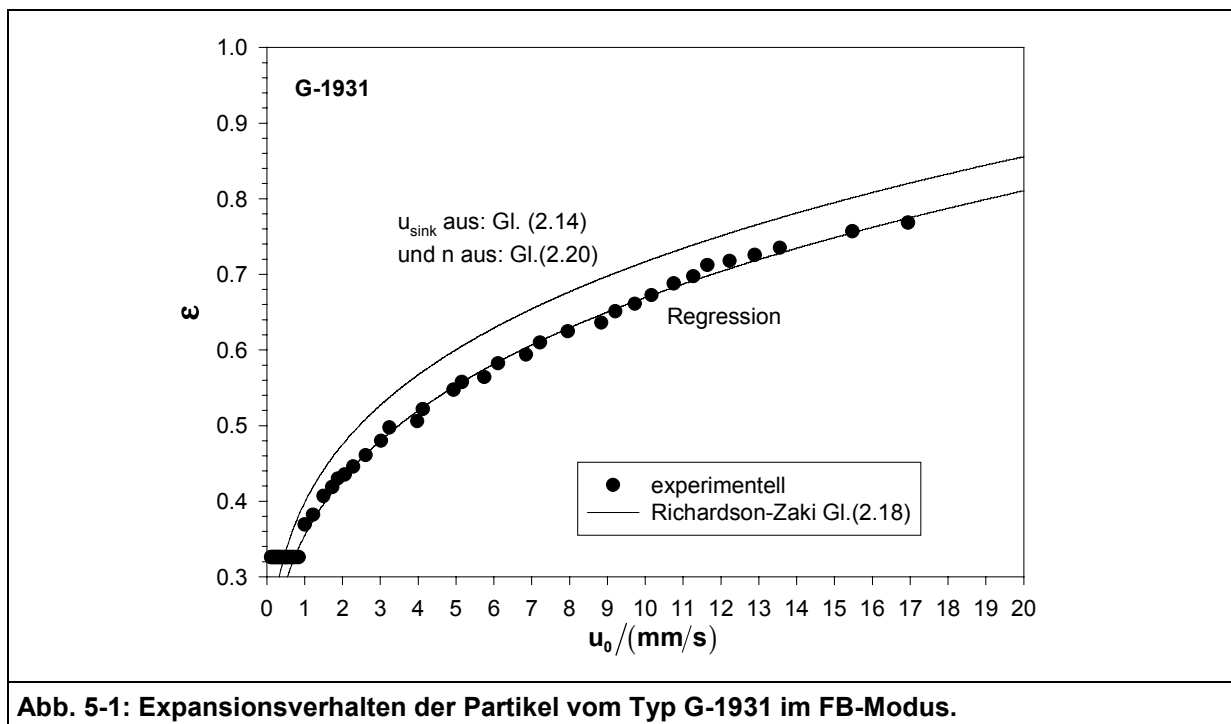


Abb. 5-1: Expansionsverhalten der Partikel vom Typ G-1931 im FB-Modus.

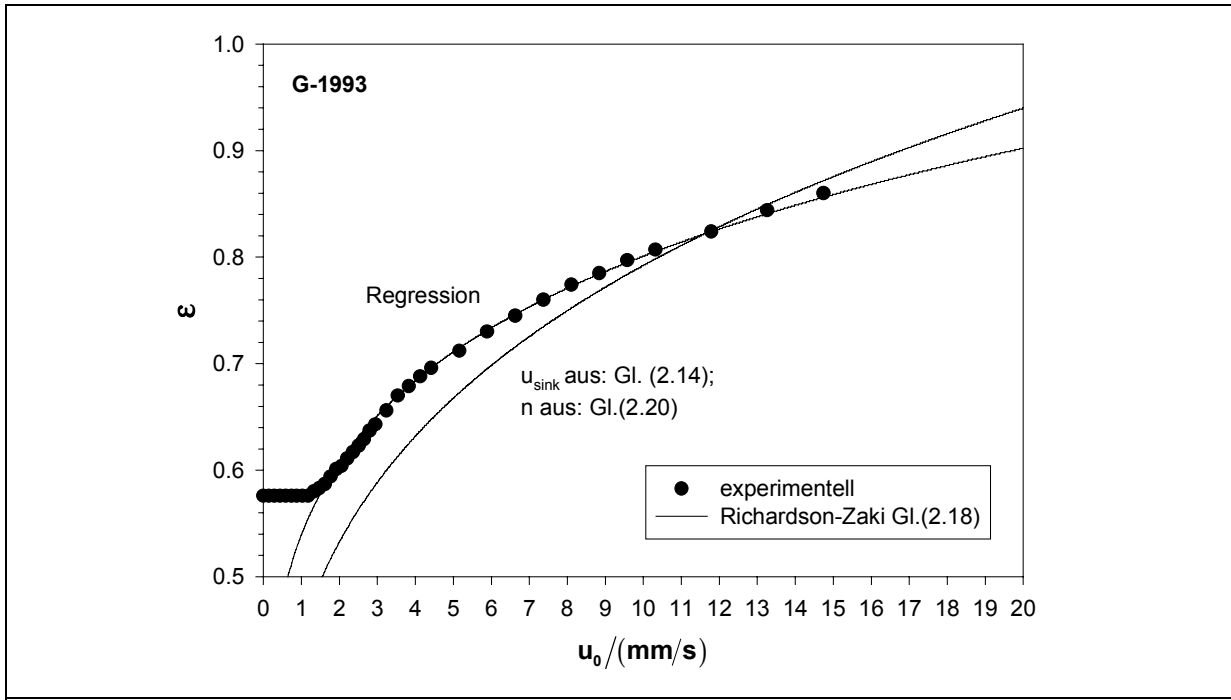


Abb. 5-2: Expansionsverhalten der Partikel vom Typ G-1993 im FB-Modus.

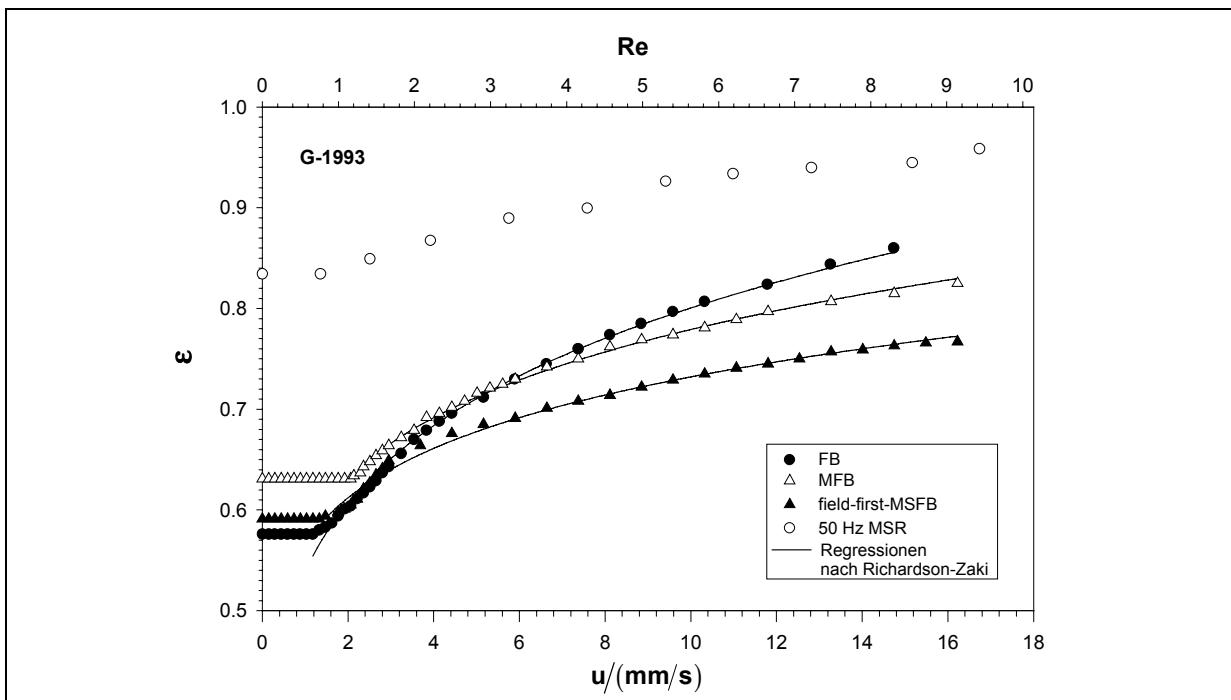


Abb. 5-3: Expansionsverhalten von Wirbelschichten der Partikel des Typs G-1993 in den Betriebsmodi FB, MFB, MSFB und MSR. (HAUSMANN et al., 2000)

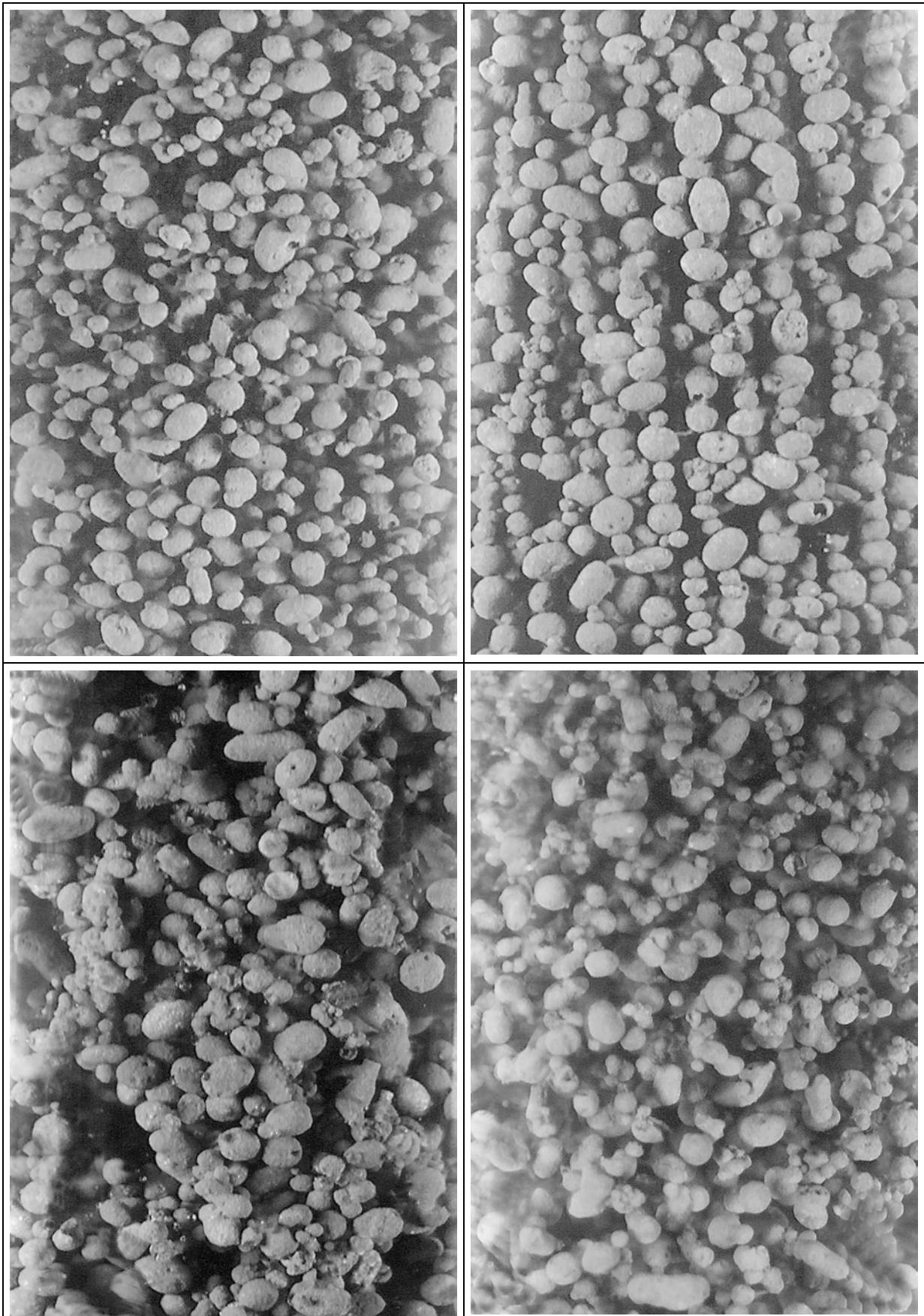


Abb. 5-4: Fotos von Wirbelschichten der Partikel des Typs G-1931 in den Betriebsmodi FB, flow-first-MSFB, MFB und MSR.

Tabelle 5-1: Vergleich der charakteristischen Wirbelschichtparameter der verwendeten Partikel

FB	u_{mf} (mm/s) exp.	u_{mf} (mm/s) Gl.(2.7)	ϵ_{mf} exp.	u_s (mm/s) regr.	u_s (mm/s) Gl.(2.14)	n regr.	n Gl.(2.20)
G-1993	1,2	0,60	0,58	36,4	25,7	5,8	4,1
G-1931	0,85	0,99	0,31	42,8	36,8	3,6	3,9
A-400	0,12	0,10	0,51	7,67	6,6	6,4	4,6
A-500	0,24	0,24	0,41	12,8	12,8	4,4	4,3
A-700	0,44	0,50	0,54	20,2	15,5	6,1	4,2
A-2000	3,8	3,6	0,56	41,1	59	4,0	4,6

Tabelle 5-2: Vergleich der experimentell ermittelten Wirbelschichtparameter der Partikel des Typs G-1993 in den Bettmodi FB, MFB, field-first-MSFB und MSR.

G-1993	FB	MFB	MSFB	MSR
ϵ_{mf}	0,58	0,63	0,59	0,83
u_{mf} (mm/s)	1,2	1,6	2,0	0
u_s (mm/s)	36,4	68,0	165	-
n	5,82	7,69	9,0	-

5.1.2 Wirbelschichten der Alginatpartikel im FB-Modus

Die Alginatpartikel wiesen gegenüber den Partikeln des Typs G-1993 und G-1931 eine deutlich geringere Remanenzmagnetisierung auf. Diese Partikel konnten deshalb neben dem FB Modus nur im flow-first-MSFB Modus eingesetzt werden. Wie bei den Partikeln des Typs G-1993 und G-1931 bewirkte das Magnetfeld eine Partikelkettenbildung, die zu einer vollständigen Unterdrückung der Partikelbewegung führte. Im nicht magnetisierten Zustand wiesen alle Alginatpartikel homogene Fluidisation auf. Die Abbildungen 5-5 bis 5-8 zeigen das Expansionsverhalten der eingesetzten Alginatpartikel.

Abbildungen 5-5 bis 5-8 zeigen neben den experimentell ermittelten Punkten, wie in Abbildungen 5-1 und 5-2, zwei Vergleichskurven. Dabei handelt es sich jeweils um eine Kurve nach RICHARDSON-ZAKI, deren Werte für u_s und n zum einen regressiv angepasst, zum anderen über die Gleichungen (2.14) und (2.20) bestimmt wurden. Die auftretenden Abweichungen zwischen den experimentellen und den aus den Korrelationen berechneten Werten liegen bei maximal 25 %. In der Regel liegen die Abweichungen jedoch unter 10 %, insbesondere bei Strömungsgeschwindigkeiten, die deutlich über der minimalen Fluidisationsgeschwindigkeit lagen. Die Vernachlässigung von Randeffekten führte, wie auch bei den Partikeln des Typs G-1931 und G-1993, zu starken Abweichungen. Unter den gleichen Bedingungen wie im obigen Gedankenexperiment ergibt sich für die A-400 Partikel ein Randeinfluß auf 48 % des Reaktors. Bei den A-500, A-700 und A-2000 Partikeln sind es 68 %, 86 % und 100 %. In der Tabellen 5-1 sind neben den genannten Parametern für die

G-1993 und G-1931 Partikel auch die entsprechenden Werte für die verschiedenen Alginatpartikel enthalten.

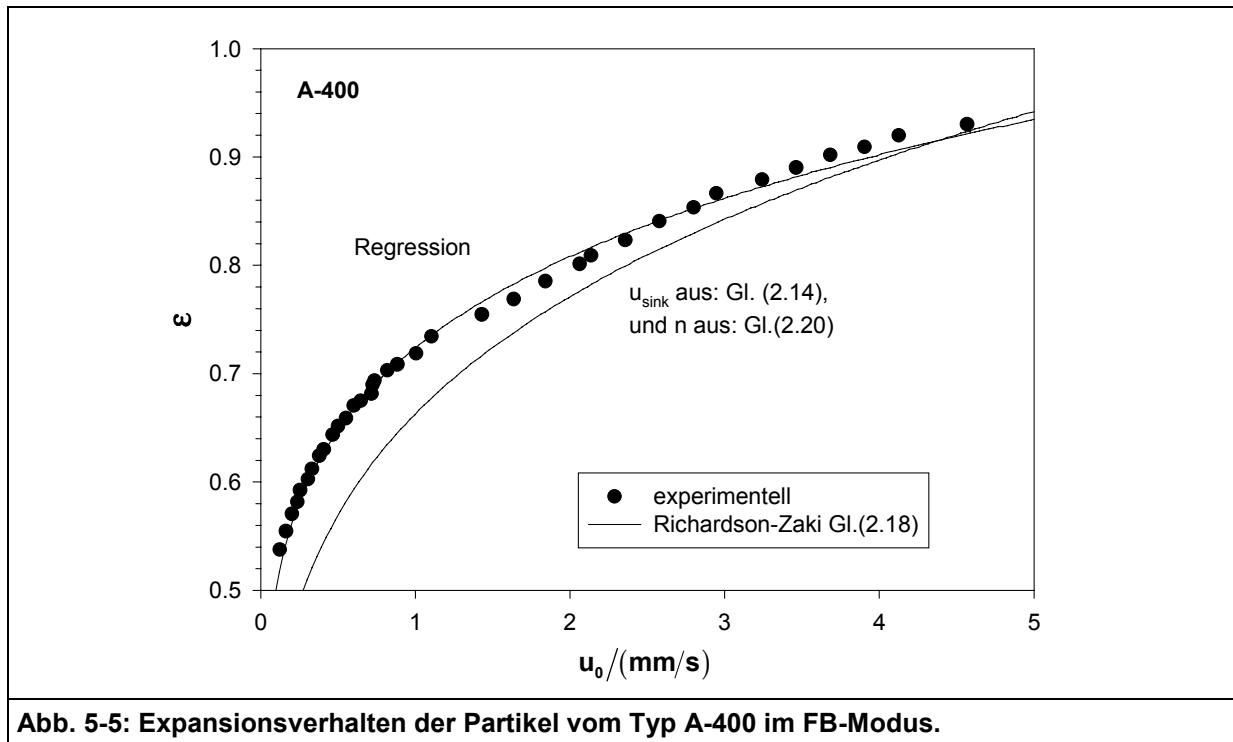


Abb. 5-5: Expansionsverhalten der Partikel vom Typ A-400 im FB-Modus.

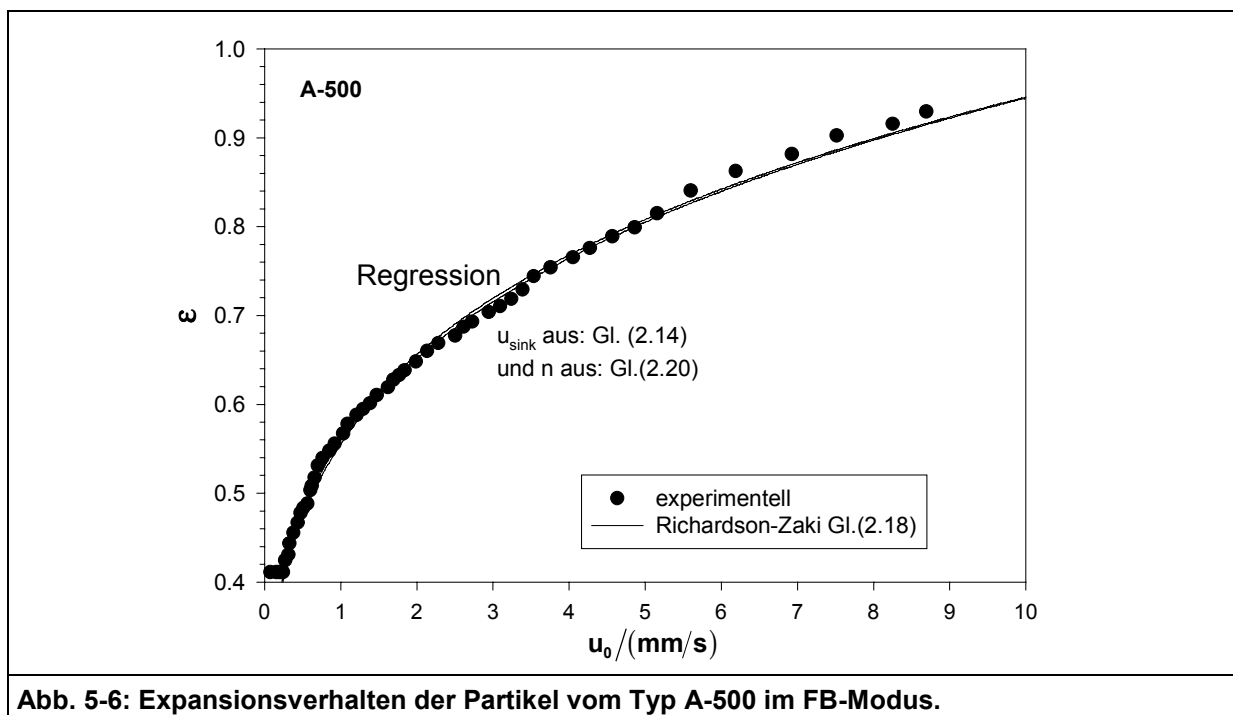


Abb. 5-6: Expansionsverhalten der Partikel vom Typ A-500 im FB-Modus.

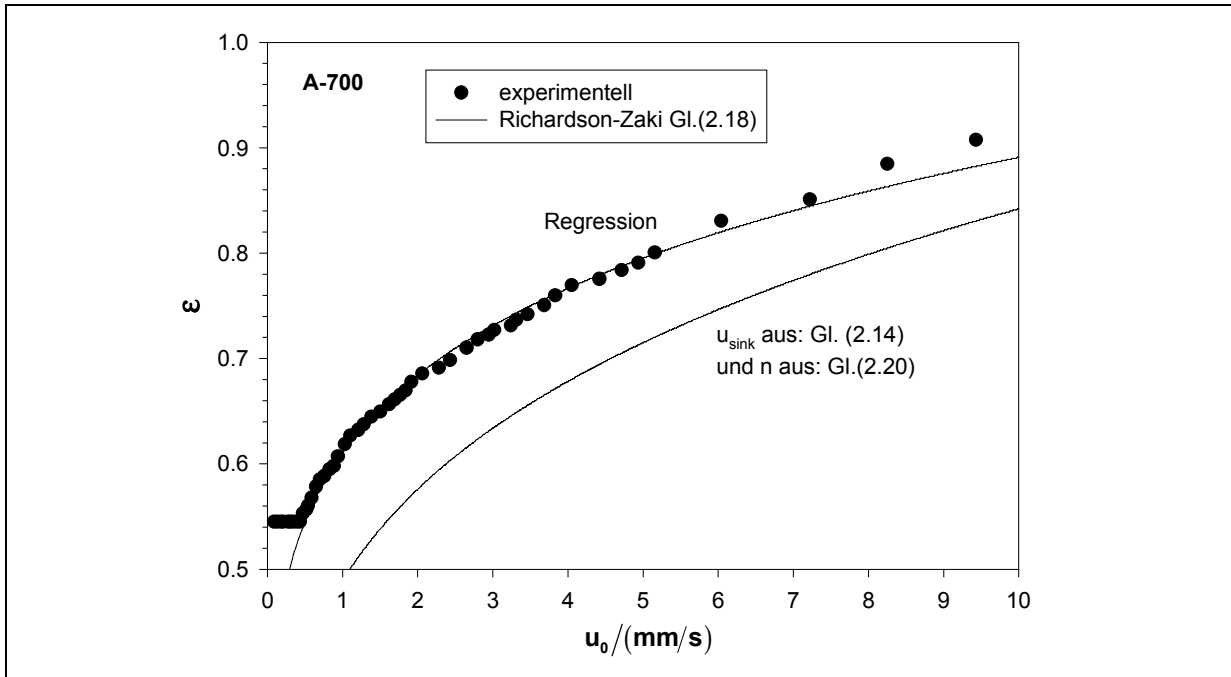


Abb. 5-7: Expansionsverhalten der Partikel vom Typ A-700 im FB-Modus.

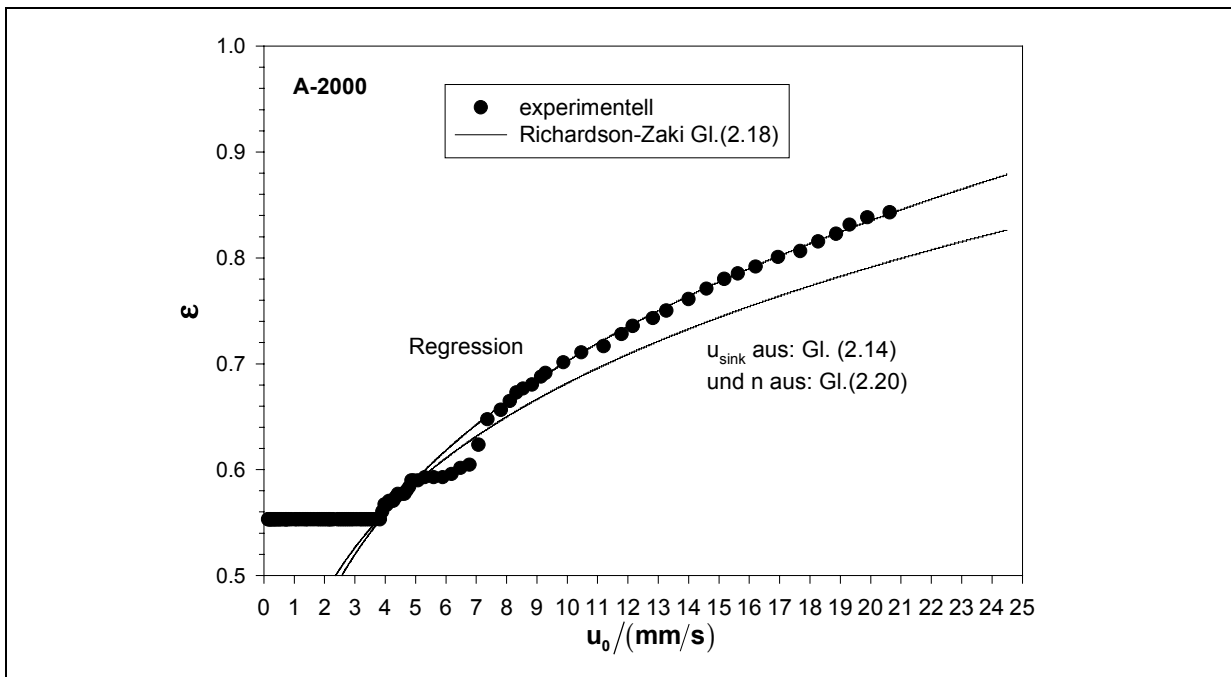


Abb. 5-8: Expansionsverhalten der Partikel vom Typ A-2000 im FB-Modus.

5.1.3 Magnetisch stabilisierte Wirbelschichten in flow-first-MSFB-Modus

Abbildung 5-9 zeigt exemplarisch die Abhängigkeit des Fluidvolumenanteils von flow-first-MSFBs in Abhängigkeit der magnetischen Flußdichte anhand von Partikeln des Typs G-1931. Bei allen Partikeltypen zeigte sich, wie bei den G-1931 Partikeln, eine deutliche Abnahme des Fluidvolumenanteils mit zunehmender Flußdichte. Dies ist auf die beschriebene Kettenbildung zurückzuführen, die eine erhöhte Sinkgeschwindigkeit und damit einen

niedrigeren Fluidvolumenanteil zur Folge hat. Dabei stellt sich bei steigenden magnetischen Feldstärken ein neuer konstanter Leerraumvolumenanteil ein, der auch bei weiter zunehmender Feldstärke nicht weiter abnimmt. In diesem Bereich kann davon ausgegangen werden, daß die Strukturveränderungen abgeschlossen sind. Die Ketten haben ihre maximale Ausdehnung erreicht. Eine von der absoluten Kontraktion und somit von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige Größe ist die relative Änderung des Fluidvolumenanteils. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen der Differenz von dem aktuellen ε -Wert und dem minimalen ε -Wert $\varepsilon - \varepsilon_{\text{MSFB}}$ und der maximalen Reduktion $\varepsilon_{\text{FB}} - \varepsilon_{\text{MSFB}}$. Abbildung 5-10 zeigt die relative Änderung des Fluidvolumenanteils für Partikel des Typs A-400, A-500, A-700, A-2000 und G-1931 in Abhängigkeit von der dimensionslosen magnetischen Kennzahl M^* .

$$M^* = \sqrt{\frac{\mu_0 \cdot M^2 \cdot d_p}{\eta \cdot u_s}} \quad (5.1)$$

Die Kennzahl M^* ist proportional zur Quadratwurzel der Anziehungskraft zwischen zwei gleichgerichteten magnetischen Partikeln. Sie beinhaltet jedoch keine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, da für eine solche Abhängigkeit keine Hinweise gefunden wurden. Bei der von ROSENSWEIG (1979b) definierten Kennzahl N_M , die das Verhältnis zwischen kinetischer und magnetischer Energie darstellt, geht die Strömungsgeschwindigkeit in gleicher Potenz wie die Magnetisierung ein. Im Gegensatz dazu war zu beobachten, daß die Abhängigkeit der relativen Kontraktion des Bettes unabhängig von der verwendeten Strömungsgeschwindigkeit ist (siehe Abbildung 5-10). Gleiches gilt auch für Stoffübergangseigenschaften die in Abschnitt 5.2 behandelt werden. Für die untersuchten Partikel war die Bettkontraktion bei M^* -Werten zwischen 10 und 100 vollständig abgeschlossen. Es kann davon ausgegangen werden, daß auch die Umstrukturierung der Wirbelschicht bis zu diesem Bereich abgeschlossen ist.

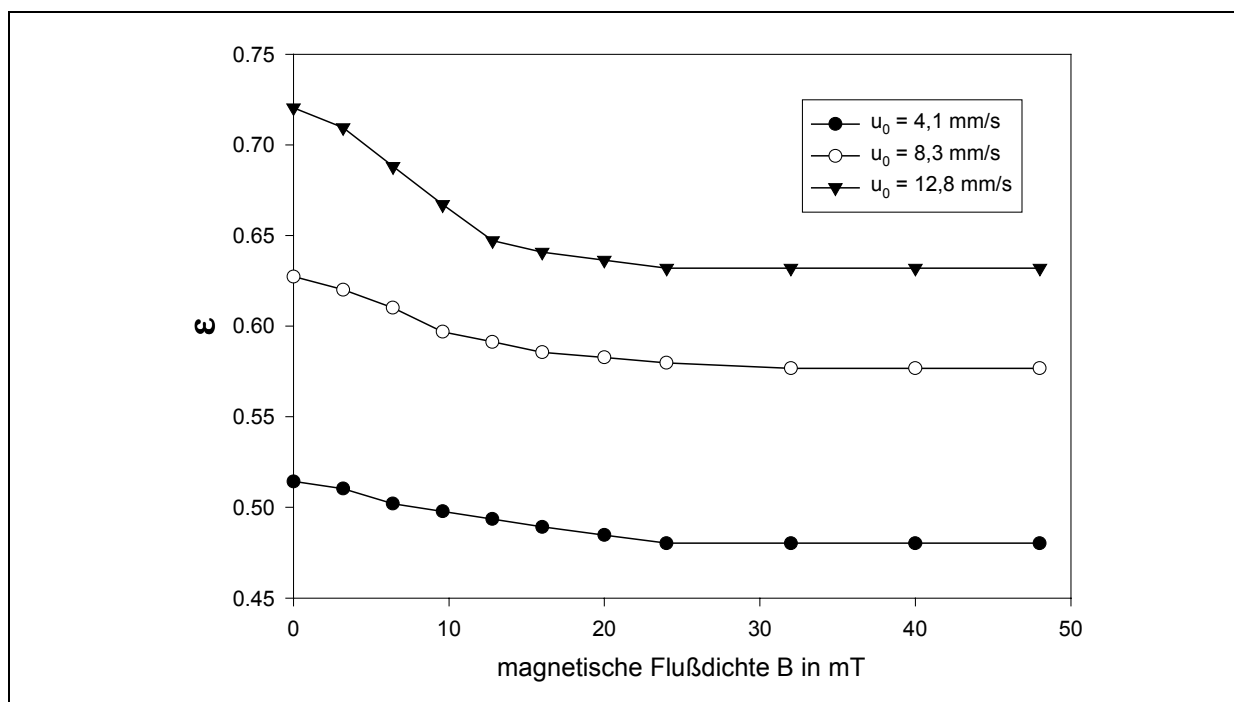
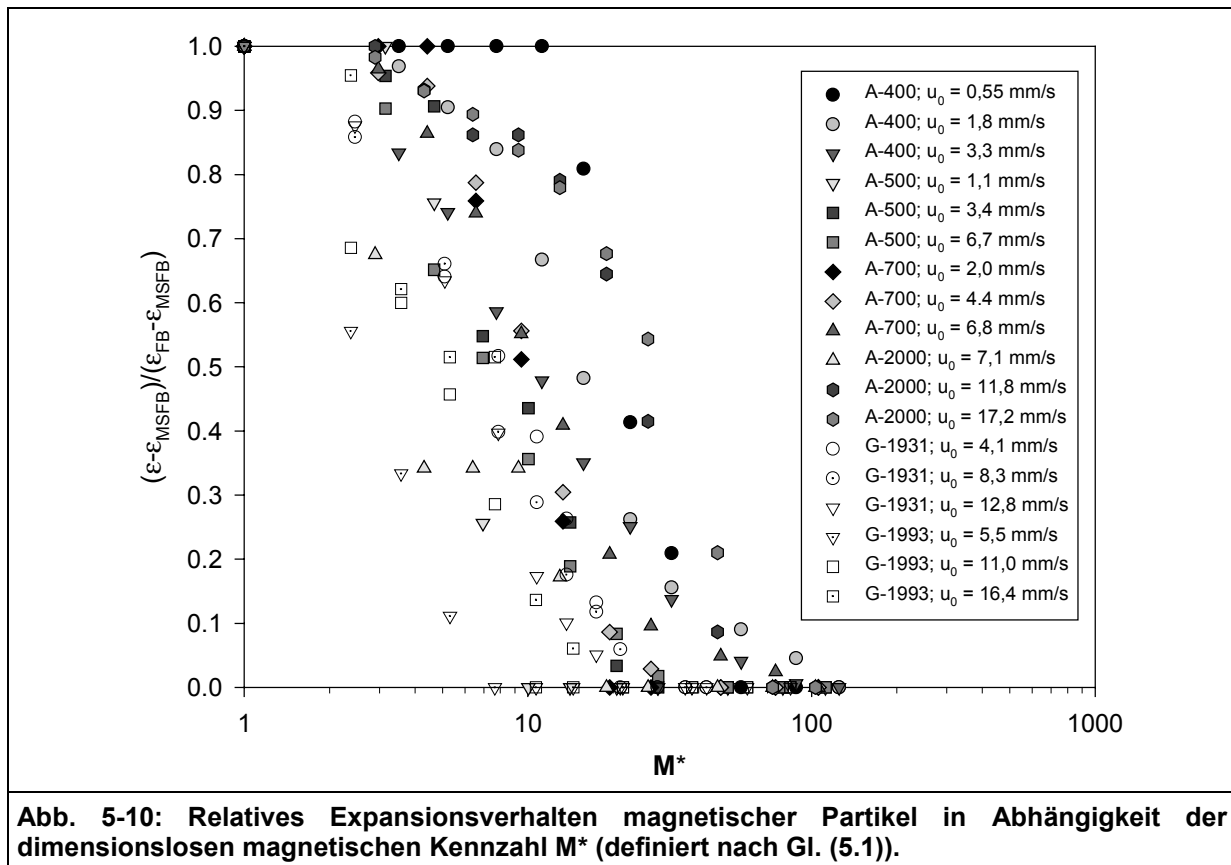


Abb. 5-9: Expansionsverhalten der Partikel vom Typ G-1931 in Abhängigkeit der magnetischen Flußdichte.



Aufgrund der Schwierigkeit, die Partikelbewegung oder die Kettenbildung direkt bestimmen zu können, wurde als qualitatives Maß der Partikelbewegung die Varianz der reflektierten Lichtintensität σ_p^2 verwendet. Das von den Partikeln reflektierte Licht wurde dabei mit dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen optischen System gemessen. Diese Messungen konnten jedoch nur für Partikel vom Typ G-1931 durchgeführt werden, da vom Typ G-1993 eine zu geringe Menge zur Verfügung stand und die Alginatpartikel ein ungünstiges Reflektionsverhalten aufweisen. Abbildung 5-11 zeigt σ_p^2 in Abhängigkeit der magnetischen Kennzahl M^* für Partikel des Typs G-1931 im flow-first-MSFB Modus. Die Varianz der reflektierten Lichtintensität σ_p^2 nimmt bei den untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten mit zunehmender magnetischer Flußdichte ab. Diese Abnahme ist nicht linear, sondern beschränkt sich auf einen engen Magnetfeldstärkenbereich. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3,14 mm/s nimmt σ_p^2 für magnetische Flußdichten unterhalb von $M^* = 2$ Werte zwischen 200 und 800 an. Bei einem M^* -Wert von etwa 5 setzt ein Sprung auf σ_p^2 -Werte unter 50 ein. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den höheren Strömungsgeschwindigkeiten festgestellt. Im Vergleich zu der in Abbildung 5-10 gezeigten Abhängigkeit des Leerraumvolumenanteils von der magnetischen Kennzahl ist festzustellen, daß die prozentual stärkste Abnahme der σ_p^2 -Werte in einem vergleichbar niedrigeren Bereich stattfindet, obschon der Einfluß des magnetischen Feldes auf den Fluidvolumenanteil weniger deutlich ausgeprägt ist. Die Abnahme der σ_p^2 -Werte bei vergleichsweise geringen M^* -Werten läßt den Rückschluß zu, daß die weitgehende Abnahme der Partikelbewegung bei geringeren Magnetfeldstärken einsetzt als die Partikelkettung erwarten läßt.

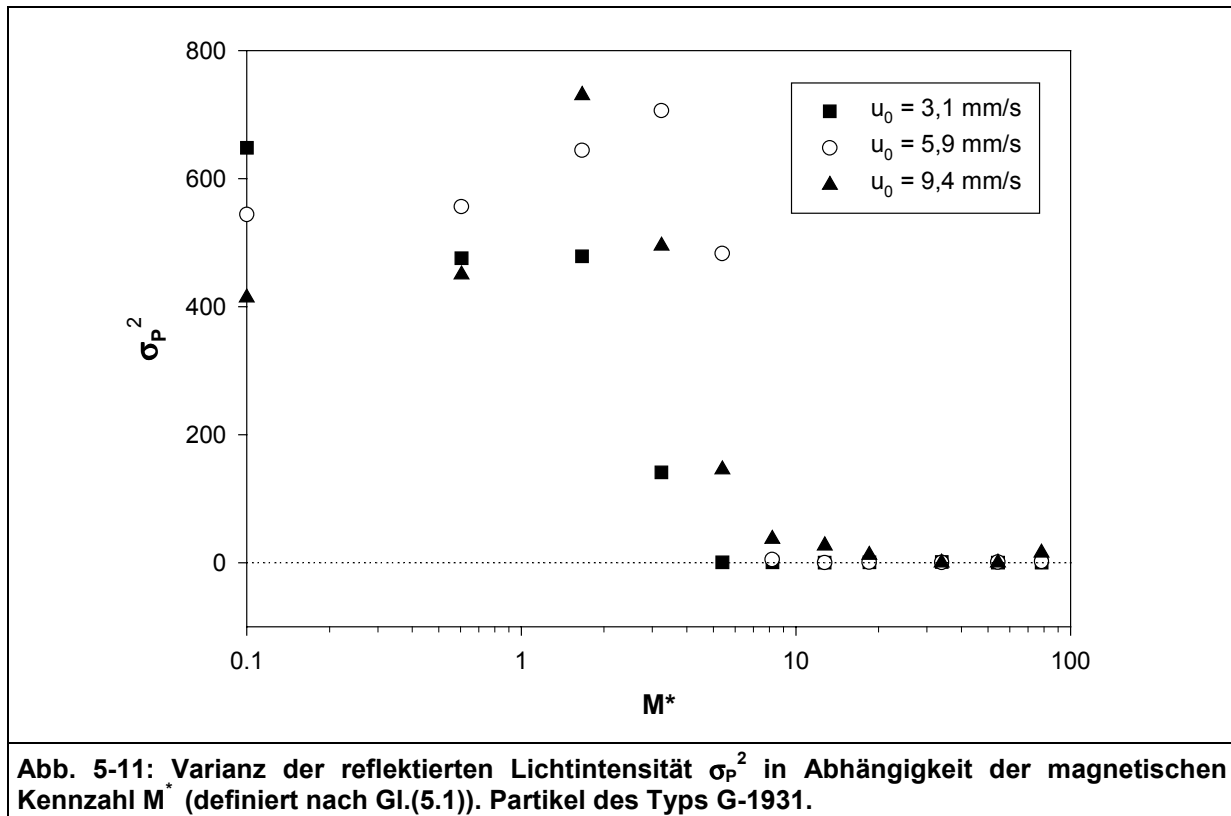


Abb. 5-11: Varianz der reflektierten Lichtintensität σ_P^2 in Abhängigkeit der magnetischen Kennzahl M^* (definiert nach Gl.(5.1)). Partikel des Typs G-1931.

Unter der Annahme, daß die ermittelten M^* -Werte auch für andere Systeme den Übergang zwischen normaler Wirbelschicht und magnetisch stabilisierter Wirbelschicht beschreiben und der Übergang ebenfalls im Bereich von 10 bis 100 stattfindet, lässt sich abschätzen welche Magnetfeldstärken zum Beispiel für die Bioproduktaufarbeitung notwendig sind. Für eine Biosuspension mit gegenüber Wasser hundertfacher Viskosität und magnetithaltigen $100\ \mu\text{m}$ Partikeln mit einer Dichte von $2,5\ \text{g/cm}^3$ ergeben M^* -Werte von 10 beziehungsweise 100 eine magnetische Flußdichte von circa 10 bis 40 mT. Der konstruktive Aufwand der für ein solches System notwendigen Magnetspulen liegt somit im Bereich der in dieser Arbeit eingesetzten Spulen.

5.1.4 Dispersion in den Modi FB und flow-first-MSFB

Das Dispersionsverhalten von flow-first-MSFBs wurde ausgehend von den in Abschnitt 4.3 beschriebenen Messungen der Verweilzeitverteilung einer Tracer-Substanz bestimmt. Aufgrund der speziellen Anforderungen, die das Meßprinzip stellt, konnten die Dispersionseigenschaften nur für die Partikel des Typs G-1931 untersucht werden (siehe Abschnitt 4.3). In Abbildung 5-12 ist die Abhängigkeit des Parameters D_{ax} von der magnetischen Flußdichte für unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten dargestellt. Die Werte von D_{ax} lagen für die normale Wirbelschicht im Bereich von $0,75 \cdot 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s}$ bis etwa $3 \cdot 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s}$. Dabei liegen die Dispersionskoeffizienten bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten niedriger als bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten. Bei den Strömungs-

geschwindigkeiten 3 mm/s, 5,9 mm/s und 9,4 mm/s ergaben sich D_{ax} -Werte von etwa $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ und $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

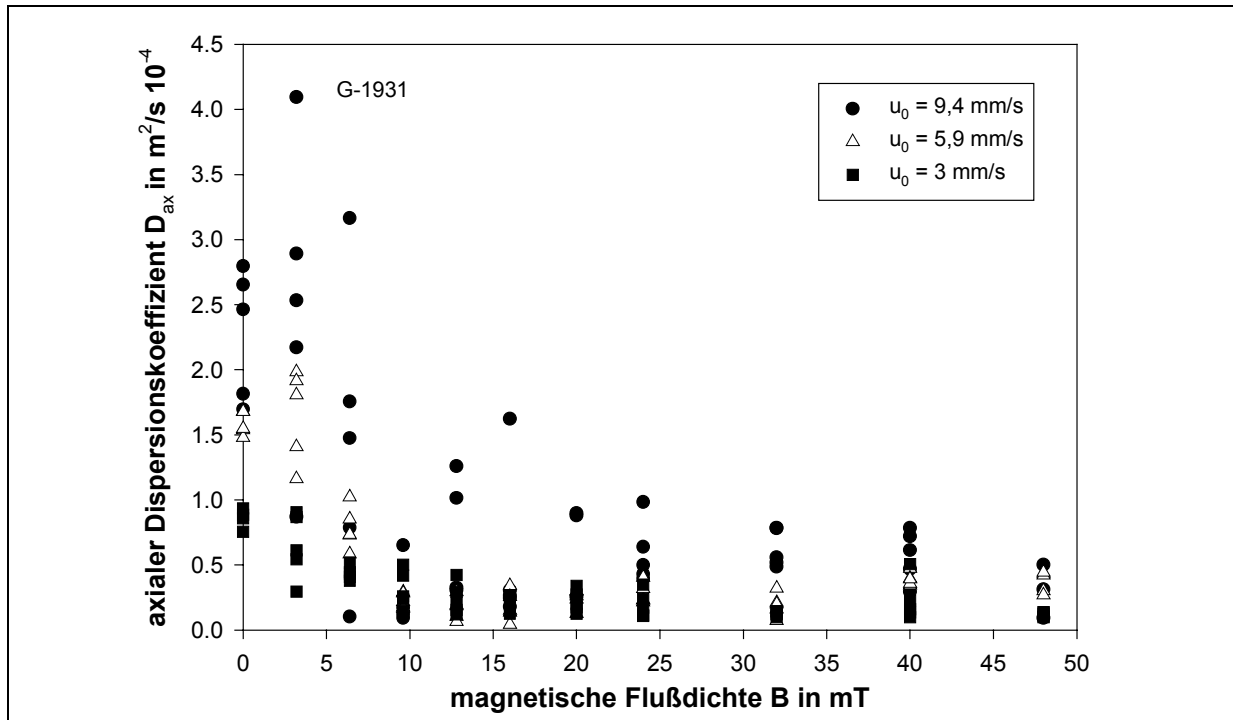


Abb. 5-12: Abhängigkeit der axialen Dispersion von der magnetischen Flußdichte im flow-first-MSFB Modus für Partikel des Typs G-1931.

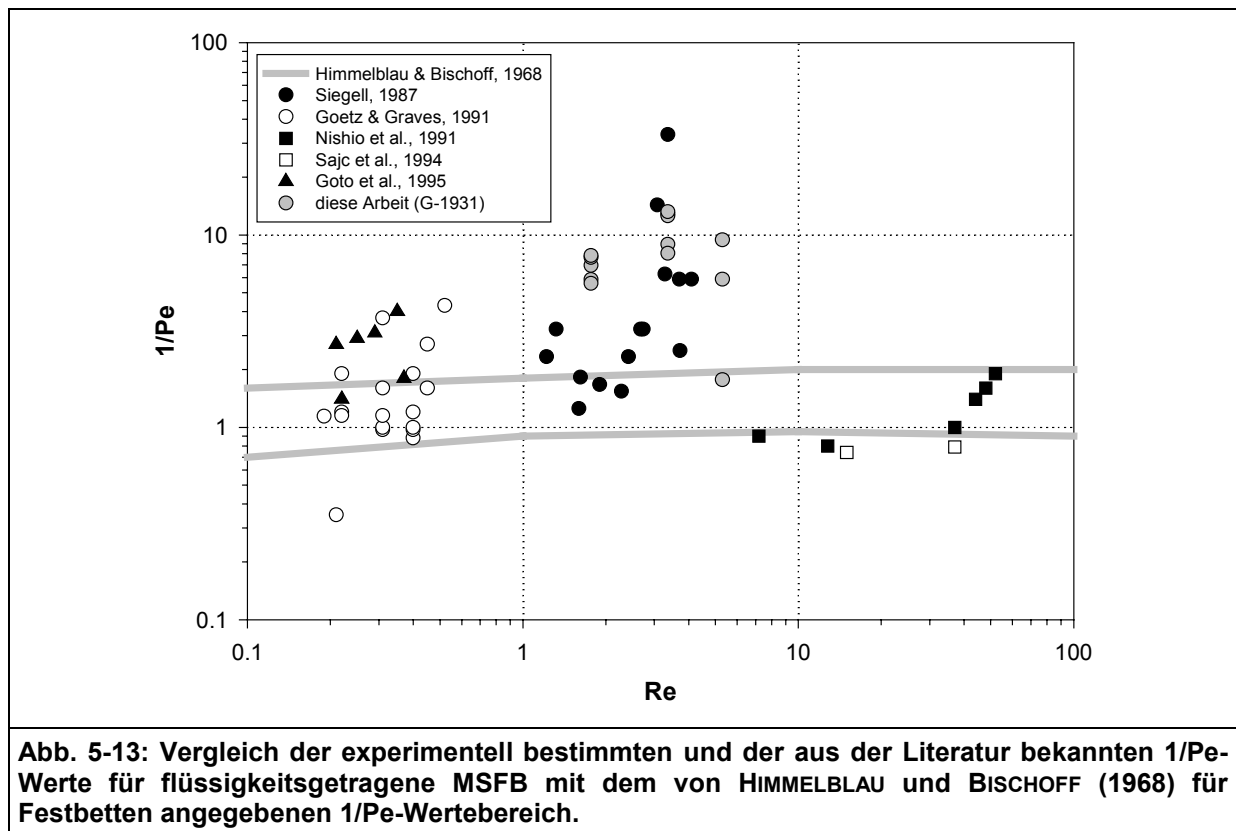
Bei beginnender Magnetisierung des Bettes, im Bereich relativ geringer Magnetfeldstärken, liegen die D_{ax} -Werte teilweise höher als im feldfreien Betrieb. Bei weiter zunehmender Magnetfeldstärke nehmen die Dispersionskoeffizienten deutlich ab und unterschreiten ab einer magnetischen Flußdichte von etwa 25 mT bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 9,4 mm/s den Wert von $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5,9 mm/s und 3 mm/s liegen die Dispersionswerte sogar etwa unter $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Eine weitere Zunahme der magnetischen Feldstärke bringt jedoch keine weitergehende Verminderung der Dispersion mit sich. Eine Analyse des in Abbildung 5-10 gezeigten Zusammenhangs von Fluidvolumenanteil und magnetischer Flußdichte zeigt, daß ab einer Flußdichte von 25 mT auch keine weitere Abnahme der ϵ -Werte zu beobachten ist. Es kann daher angenommen werden, daß in diesem Bereich die Umstrukturierung des Bettes vollständig abgeschlossen ist. Insgesamt ergab sich bei der maximalen Flußdichte von 48 mT eine durchschnittliche Abnahme der Dispersion von 85 % verglichen mit den Werten der normalen Wirbelschicht. Der Verbrauch an elektrischer Energie lag dabei etwa bei 210 W.

Nach LEVENSPIEL (1962) kann die Anzahl der theoretischen Böden n eines Reaktors aus dem Dispersionskoeffizienten wie folgt bestimmt werden:

$$n = \left[2 \cdot \frac{D_{ax}}{u \cdot L} - 2 \cdot \left(\frac{D_{ax}}{u \cdot L} \right)^2 \cdot \left(1 - \exp \left\{ - \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \right\} \right) \right]^{-1} \quad (5.2)$$

Für eine Wirbelschicht der Partikel des Typs G-1931 mit einer Betthöhe von 400 mm ergeben sich daraus bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 9,4 mm/s mit den entsprechenden Werten etwa 15 theoretische Böden. Im MSFB-Modus resultieren dagegen circa 65 theoretische Böden.

In Abbildung 5-13 ist ein Vergleich der aus der Literatur bekannten MSFB-Dispersionswerte mit den in dieser Arbeit bei 48 mT experimentell bestimmten Werten gezeigt. Aufgetragen ist der Kehrwert der Partikel-Pe-Zahl über der Re-Zahl. Neben den Werten für verschiedene flüssigkeitsgetragene MSFBs ist auch der Bereich für Dispersionskoeffizienten in Festbetten nach HIMMELBLAU und BISCHOFF (1968) gezeigt. Die durchgeführten Messungen lagen in einem mit den Experimenten von SIEGELL (1987) vergleichbaren Re-Bereich. SIEGELL verwendete dabei Stahlpartikel sowie Verbundpartikel aus magnetischem und unmagnetischem Material (siehe Abschnitt 2.2.3). Die Partikelgrößen (200 μm – 600 μm) sind ebenfalls vergleichbar. Die Dispersionswerte, die für die G-1931 Partikel bestimmt wurden, liegen insgesamt erheblich über den von SIEGELL angegebenen Werten. Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der von einer Kugel abweichenden Form der G-1931 Partikel. In Anbetracht der teilweise erheblichen Streuung, wie sie auch die Literaturdaten aufweisen (siehe z.B. GOETZ und GRAVES, 1991 bzw. SIEGELL, 1987) bestätigen die hier präsentierten Meßwerte, daß die Dispersionseigenschaften von MSFBs denen eines Festbettes sehr nahe kommen.



5.1.5 Bettstruktur im MSR-Modus

Im MSR-Modus bildeten die G-1931 und G-1993 Partikel im Gegensatz zum MFB-Modus keine Agglomerate. Aufgrund des angelegten magnetischen Wechselfeldes zeigten die Partikel eine ausgeprägte Rotation um ihre Achse. Dem überlagert war eine, wie im FB-Modus, zufällige Bewegung. Die Alginatpartikel bildeten dagegen auch bei Wechselfeld Ketten, ohne dabei zu rotieren. Dies liegt zum einen wahrscheinlich an einer Umpolung des Magnetfeldes der Primärpartikel und zum anderen möglicherweise an einer Rotation der Primärpartikel in der Matrix selbst. Dieses Phänomen wurde bereits von SAKAI et al. (1989) beschrieben, die magnetische Alginatpartikel unter Wechselfeldeinfluß untersuchten. Dabei beobachteten die Autoren bei Partikeln mit isotroper Verteilung der magnetischen Primärpartikel unter Wechselfeldeinfluß keine Rotationsbewegung. Bei anisotroper Verteilung wurde hingegen eine Oszillation beziehungsweise Rotation der Partikel beobachtet.

Um die Bewegung der im Wechselfeld rotierenden Partikel weiter zu charakterisieren, wurden zusätzlich Videoaufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitsvideokamera (Kodak, Ekta Pro 1012/1) bei einer Bildfrequenz von 1000 Hz gemacht. Dabei zeigte sich, daß bei Frequenzen unterhalb 75 Hz die Partikelbewegung als eine periodische Sequenz von vor- und rückwärts gerichteten Rotationen beschrieben werden kann. Diese Rotationsbewegung der Partikel war in Phase mit dem angelegten magnetischen Wechselfeld, jedoch nicht kontinuierlich, sondern vielmehr diskontinuierlich und abrupt. Bei einem Phasenwechsel drehten sich die Partikel abrupt um 180° . Dieser Drehbewegung folgte dann eine vergleichsweise bewegungslose Periode, die bis zum nächsten Phasenwechsel andauerte. In dieser Zwischenphase war der magnetische Vektor der Partikel dem äußeren Magnetfeld parallel ausgerichtet. Im Durchschnitt rotierten die Partikel somit mit der aufgeprägten Frequenz des angelegten Magnetfeldes. Mit zunehmender Frequenz nahm die relativ bewegungslose Zwischenperiode ab, bis die Partikelrotation bei einer kritischen Frequenz vollständig zum Erliegen kam. Dies ist auf die zunehmende Winkelbeschleunigung beziehungsweise der damit verknüpften Erhöhung des Drehmoments aufgrund der Trägheit und den zunehmenden Einfluß der Viskosität zurückzuführen.

Die beobachtete maximale Rotationsfrequenz der Partikel führt zu einer Obergrenze für den Frequenzbereich, der sinnvollerweise genutzt werden kann. Die beobachtete kritische Frequenz f_c lag zwischen 75 und 80 Hz, was $M^\#$ -Zahlen (Gl. 3.32) von $4,9 \cdot 10^{-4}$ beziehungsweise $5,2 \cdot 10^{-4}$ entspricht. Im Frequenzbereich über f_c ordneten sich die Partikel zu vertikalen Ketten an. Im Allgemeinen tendierten die Partikel dazu, sich über den gesamten Reaktorbereich innerhalb des Magnetfeldes auszubreiten. Unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit wies deshalb die Wirbelschicht einen annähernd gleichbleibenden Fluidvolumenanteil auf. Die ϵ -Werte lagen etwa zwischen 0,84 und 0,97.

Nur bei Strömungsgeschwindigkeiten unterhalb 1,5 mm/s trat dieses Verhalten nicht auf. In diesem Bereich bildete die MSR-Wirbelschicht eine Bettoberkante, ähnlich der einer gewöhnlichen Wirbelschicht. Dies bewirkte einen verhältnismäßig geringeren Fluidvolumenanteil von etwa 0,84. Aufgrund der nicht klar definierten Bettoberkante war es jedoch nicht möglich, den Fluidvolumenanteil eindeutig zu bestimmen. Auch in diesem Strömungsbereich drehten sich die Partikel bei jedem Phasenwechsel abrupt um 180° . In der Zwischenphase bildeten sich jedoch Partikelketten, die, wie im MSFB, an dem äußeren Magnetfeld orientiert waren.

Ein Vergleich mit dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Modell zur Beschreibung der Partikelrotation zeigt, daß die beiden wichtigen Charakteristika der un stetigen Drehbewegung durch das Modell korrekt beschrieben werden. So sagt dieses für die Partikelrotation eine maximale Frequenz voraus, wie sie auch im Experiment bestätigt wurde. Der Wert dieser Frequenz ist jedoch nicht voraussagbar, vielmehr erfolgt hierüber die Anpassung des empirischen Parameters k . Ebenfalls konnte mit dem Modell die jedem Phasenwechsel folgende abrupte Drehbewegung um 180° korrekt beschrieben werden. Entgegen den Voraussagen des Modells zeigten sich jedoch oberhalb der kritischen Frequenz nur minimale Winkelbewegungen der Partikel.

5.2 Flüssigkeitsseitiger Stoffübergang in Wirbelschichten magnetischer Partikel

5.2.1 Stoffübergang im FB-Modus

Die Abbildungen 5-14, 5-19 und 5-20 zeigen die Stoffübergangscharakteristik für Wirbelschichten der Partikel des Typs G-1993 in den Modi FB, MFB und field-first-MSFB. Dargestellt ist jeweils die Abhängigkeit der dem Stoffübergangskoeffizienten, beziehungsweise der Strömungsgeschwindigkeit entsprechenden dimensionslosen Sherwood-beziehungsweise Reynolds-Zahlen.

In den Abbildungen 5-14 bis 5-18 sind die Sh -Werte für die normale Wirbelschichten (FB) in Abhängigkeit der Re -Zahlen, für Partikel der Typen G-1993, A-400, A-500, A-700 und A-2000 dargestellt. Zum Vergleich sind daneben auch die Korrelationen von KOLOINI et al. (1977) und RAHMAN und STREAT (1981) für den Stoffübergang in einer flüssigkeitsgetragenen, gewöhnlichen Wirbelschicht bei kleinen Re -Zahlen gezeigt. Die eingesetzten Werte des Fluidvolumenanteils ϵ wurden über die RICHARDSON-ZAKI-Beziehung (Gl. 2.18 und Gl. 2.20), kombiniert mit der Korrelation (2.14), bestimmt.

Die Korrelation von KOLOINI et al. entspricht im Bereich von Re -Zahlen unter 2 sowohl dem experimentellen Kurvenverlauf als auch den Sh -Zahlenwerten recht genau (A-400 und G-1993). Für Re -Zahlen oberhalb circa 2 lassen sich die Messwerte dagegen besser mit der Korrelation von RAHMAN und STREAT beschreiben. Dieser Übergang des Exponenten der Reynoldszahl in der Korrelation $Sh = f(Re, Sc, \epsilon)$ von 1 für sehr kleine Reynoldszahlen zu etwa 0,5 für höhere Reynoldszahlen wurde bereits von KOLOINI et al. und später von RAHMAN und STREAT beschrieben. LIVINGSTON und NOBLE (1993) konnten diesen Übergang im Widerspruch dazu ausdrücklich nicht nachweisen.

Obwohl die Korrelation von RAHMAN und STREAT den Kurvenverlauf gut wiedergibt, werden die Sh -Zahlenwerte in der Regel um etwa 20 % unterschätzt. Im Fall der A-700 Partikel unterschätzt die RAHMAN und STREAT Beziehung die experimentellen Werte um etwa 30%, bei den A-2000 Partikeln sogar um bis zu 50 %. Eine mögliche Erklärung dieser Diskrepanz, zwischen den experimentell ermittelten und den aus der RAHMAN und STREAT Korrelation ermittelten Sh -Werten liegt im Einfluß von Randeffekten. Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 gezeigt wurde, ist bei einem Partikeldurchmesser von $565 \mu\text{m}$ mit einem Randeinfluß auf etwa 72 % des Reaktorquerschnittes zu rechnen. Diese Erklärung erscheint in Hinblick auf die

mit dem Partikeldurchmesser zunehmenden Abweichungen umso wahrscheinlicher. So wirken sich die Randeinflüsse bei den A-2000 Alginatpartikeln, bei denen die größten Abweichungen beobachtet wurden, sogar auf den gesamten Querschnitt aus.

Schwankungen der Meßwerte für die gleiche Strömungsgeschwindigkeit sind meist auf unterschiedlich stark ausgeprägte Kanalbildung, also auf Bypass-Strömungen, zurückzuführen, die sporadisch auftreten. Während der Versuche wurde darauf geachtet, daß keine sichtbaren Bypass-Strömungen oder deutliche Betthöhenschwankungen (was auf Kanalbildung hindeutet) auftraten. Bevorzugt entstehen Kanäle aber auch im Zentrum der Wirbelschicht und sind somit nur schwierig festzustellen.

Das Anlegen eines magnetischen Feldes mit einer Flußdichte von 7.4 mT (Maximalfeld des Spulensystems 1) an das Fluidbett mit demagnetisierten Partikel des Typs G-1993 führte zu keinen signifikanten Veränderungen der Stoffübergangskoeffizienten. Dies zeigt, daß die erreichte Magnetisierung der Partikeln durch das Spulensystem 1 nicht ausreicht, um einen deutlichen strukturverändernden Einfluß auf die Wirbelschicht zu erzielen. Die durchgeführten magnetometrischen Messungen ergaben, daß mit einer Flußdichte von 7.4 mT nur etwa 2 % der Sättigungsmagnetisierung der G-1993 Partikel erreicht wird.

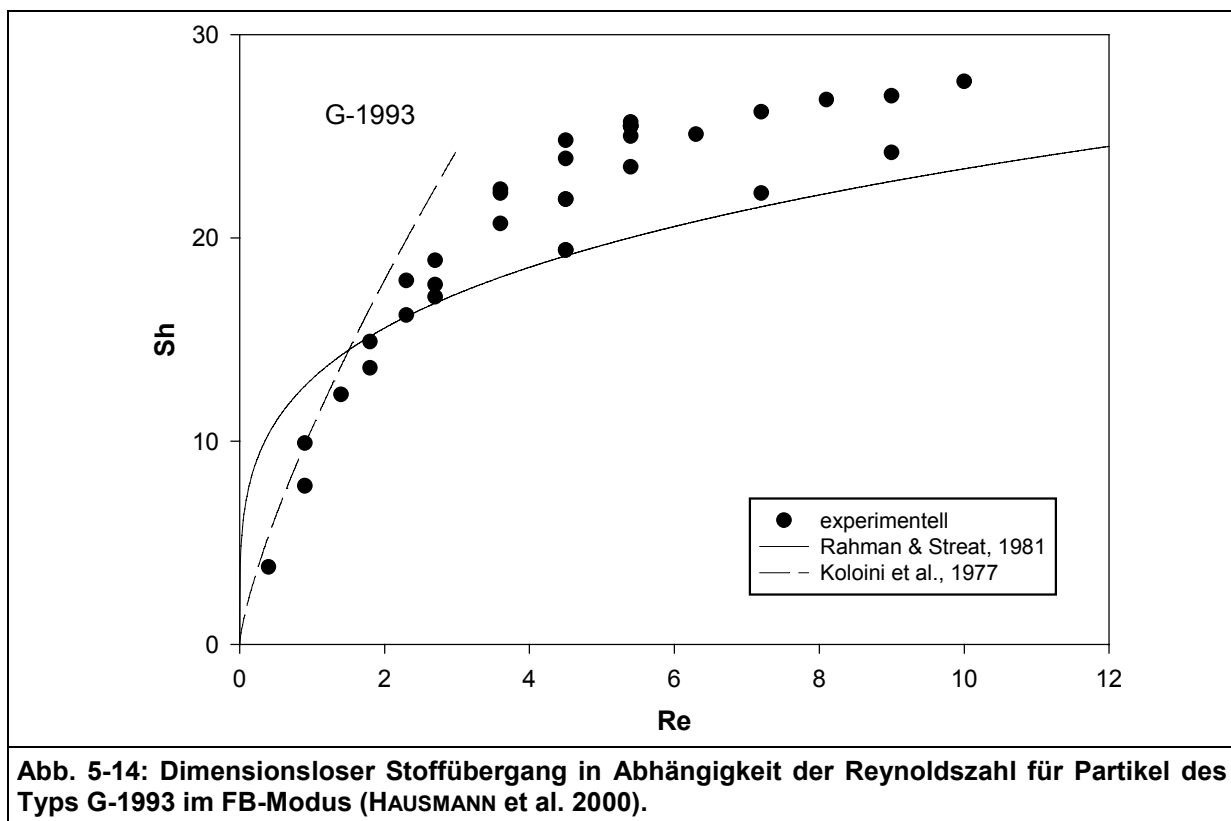


Abb. 5-14: Dimensionsloser Stoffübergang in Abhängigkeit der Reynoldszahl für Partikel des Typs G-1993 im FB-Modus (HAUSMANN et al. 2000).

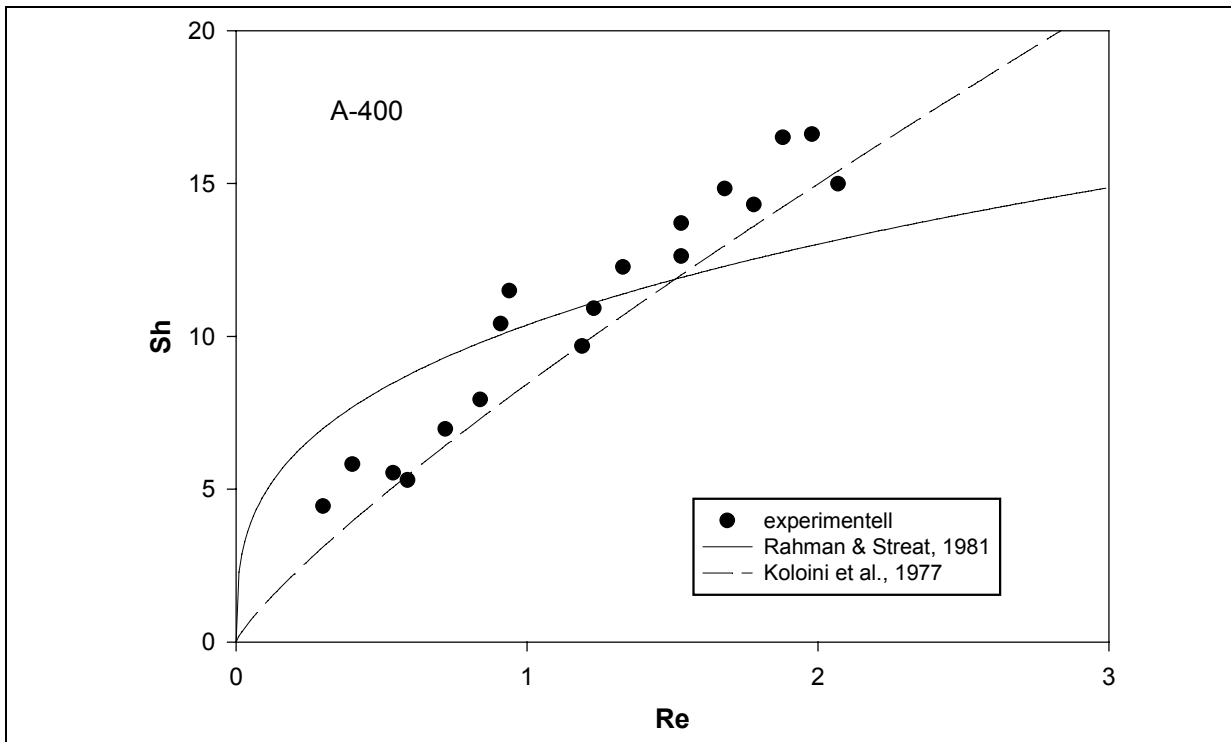


Abb. 5-15: Dimensionsloser Stoffübergang in Abhängigkeit der Reynoldszahl für Partikel des Typs A-400 im FB-Modus.

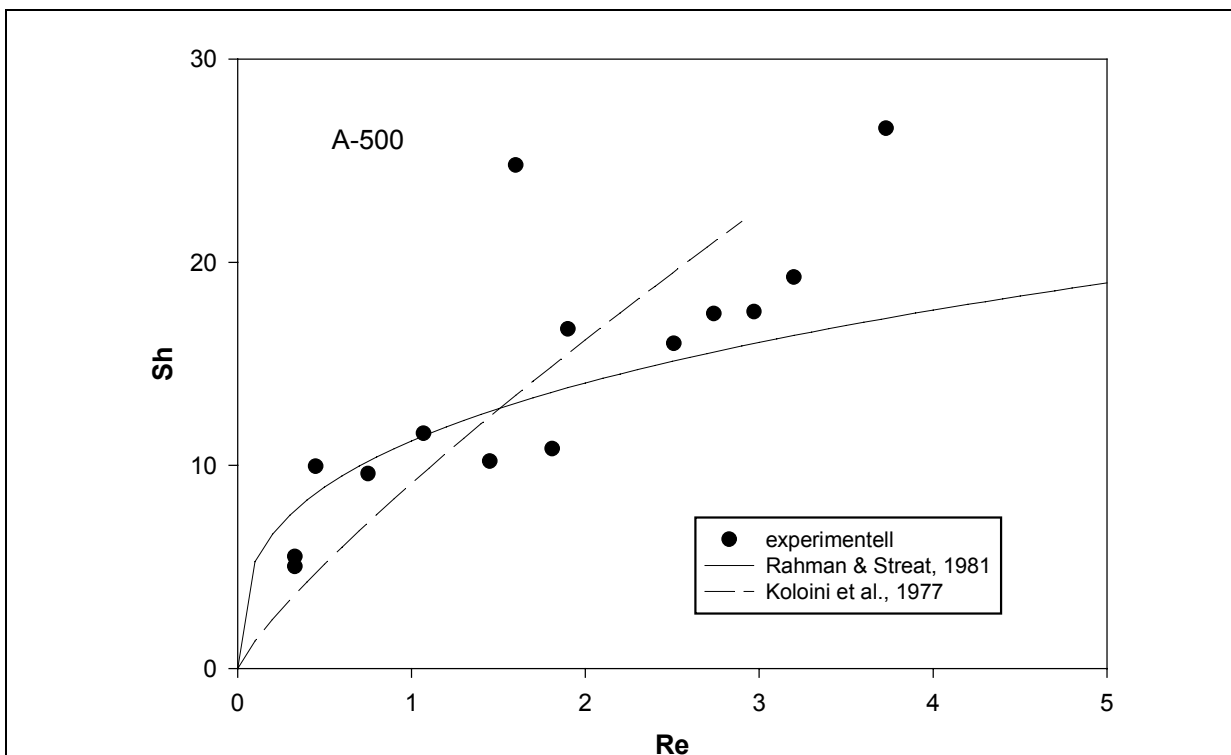


Abb. 5-16: Dimensionsloser Stoffübergang in Abhängigkeit der Reynoldszahl für Partikel des Typs A-500 im FB-Modus.

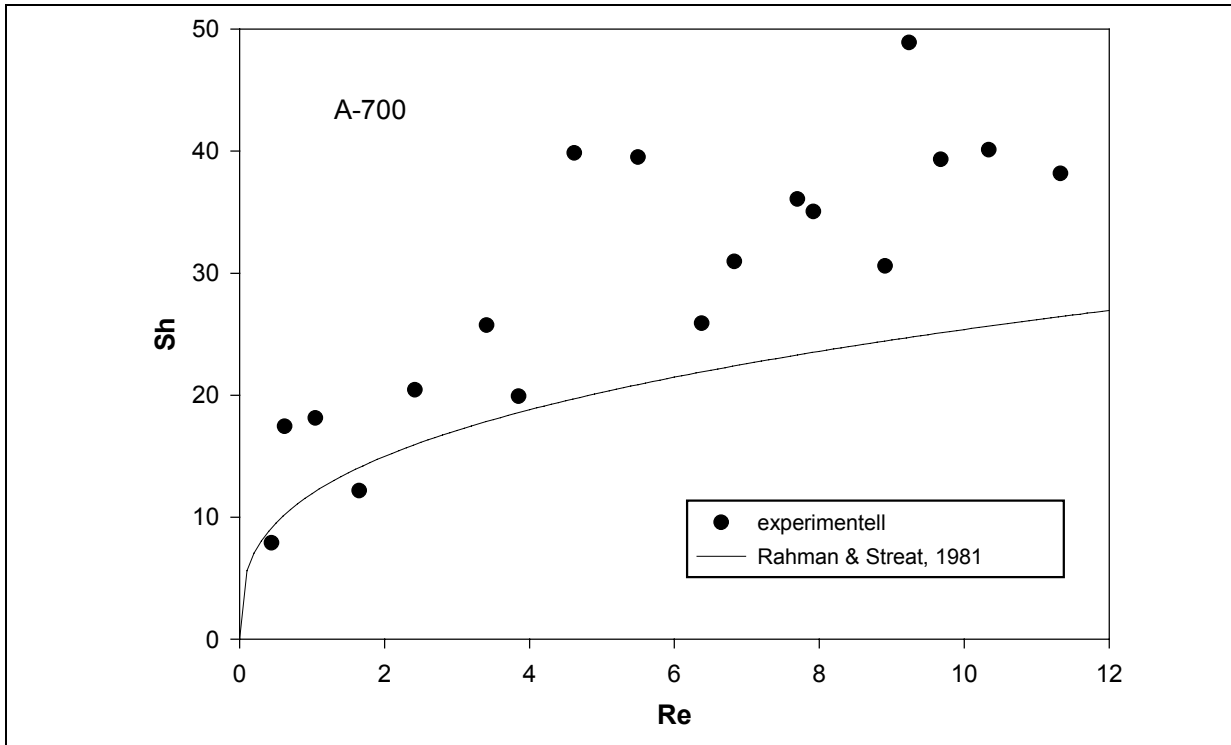


Abb. 5-17: Dimensionsloser Stoffübergang in Abhängigkeit der Reynoldszahl für Partikel des Typs A-700 im FB-Modus.

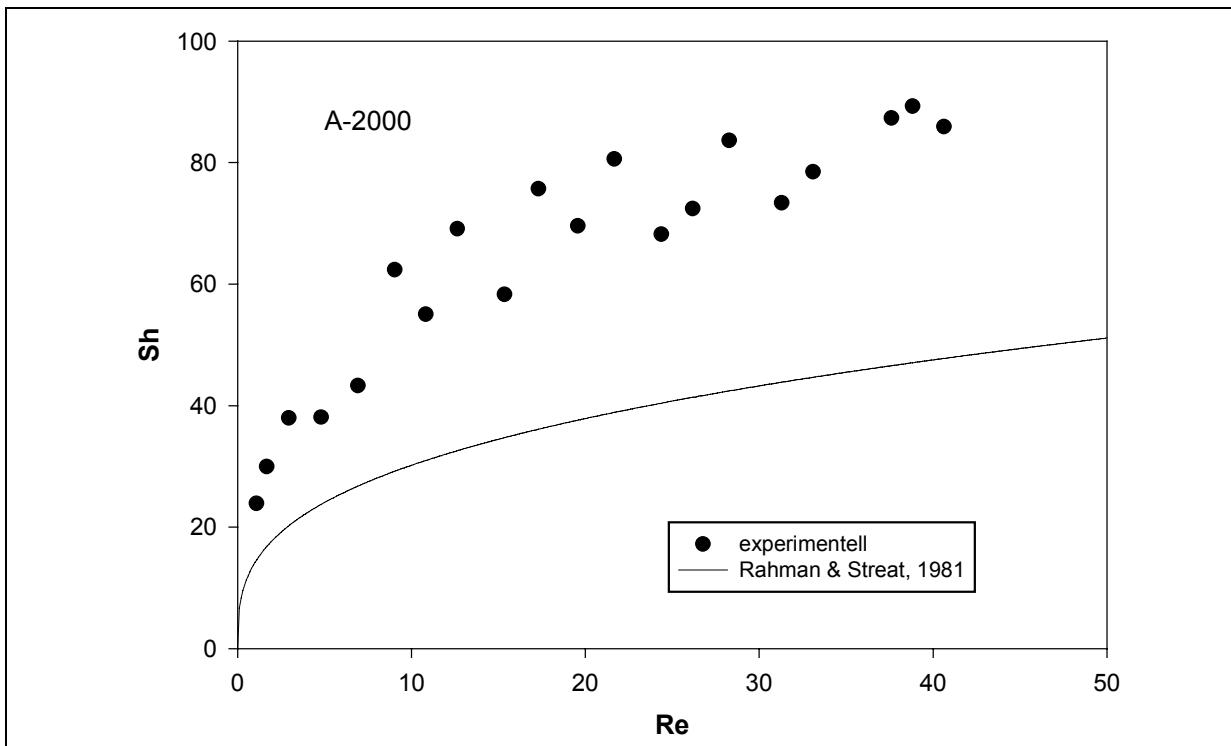


Abb. 5-18: Dimensionsloser Stoffübergang in Abhängigkeit der Reynoldszahl für Partikel des Typs A-2000 im FB-Modus.

5.2.2 Stoffübergang im MFB-Modus

In Abbildung 5-19 sind die Ergebnisse der Stoffübergangsversuche mit vormagnetisierten G-1993 Ionenaustauscherpartikeln dargestellt (MFB-Modus). Zum Vergleich sind auch hier die Korrelationen für die normale Wirbelschicht von KOLOINI et al. und RAHMAN und STREAT gezeigt. Die Flußdichte der Vormagnetisierung betrug jeweils 100 mT. Für kleine Reynoldszahlen bis circa 1 ist kein Unterschied des Stoffübergangs von der herkömmlichen Wirbelschicht (FB) festzustellen. Die gemessenen Stoffübergangskoeffizienten entsprechen der KOLOINI-Korrelation. Für größere Reynoldszahlen wurden durchwegs geringere Stoffübergangskoeffizienten als in der normalen Wirbelschicht bestimmt. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die Bildung magnetischer Agglomerate zurückzuführen, da der Stofftransport von der Oberfläche ins Innere der Agglomerate relativ langsam ist. Die Sh-Werte des MFB-Modus lassen sich empirisch mit etwa 80 % des Stoffübergangskoeffizienten einer normalen Wirbelschicht angeben.

Bei der Verwendung von vormagnetisierten Partikeln ließ sich aufgrund der erhöhten Sinkgeschwindigkeit der magnetischen Agglomerate nahezu eine Verdopplung der maximalen Strömungsgeschwindigkeit erzielen, ohne dabei Partikel in nennenswertem Maße aus der Wirbelschicht auszutragen. Auch dieser Effekt ist wahrscheinlich auf Agglomeratbildung zurückzuführen. Die Agglomerate verhalten sich dabei hydrodynamisch wie entsprechend größere Partikel. Die in den Versuchen auftretende Streuung der Stoffübergangskoeffizienten für gleiche Strömungsgeschwindigkeiten ist neben statistischen Meßwertfehlern hauptsächlich auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen wurden Versuche bei gleichen Strömungsgeschwindigkeiten nicht mit identischen Bettporositäten durchgeführt, da diese leicht variierte. Andererseits tendierte die Wirbelschicht beim Einsatz magnetisierter Partikel zur Kanalbildung, was zu einer ungünstigen Bettdurchströmung führte.

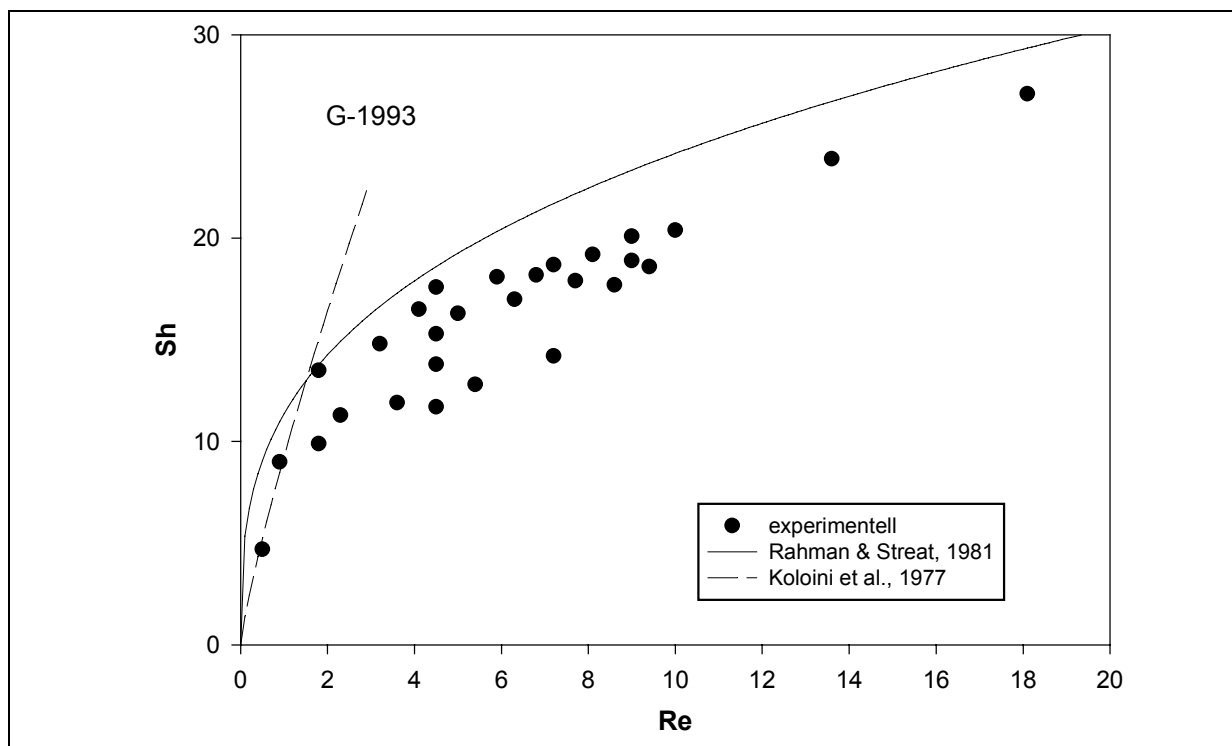


Abb. 5-19: Dimensionsloser Stoffübergang in Abhängigkeit der Reynoldszahl für Partikel des Typs G-1993 im MFB-Modus. (HAUSMANN et al., 2000)

5.2.3 Stoffübergang in MSFBs im field-first-Modus

Abbildung 5-20 zeigt die Ergebnisse der Stoffübergangsversuche im field-first-MSFB-Modus in Abhängigkeit der Reynoldszahlen. Für Reynoldszahlen bis etwa 15 ist kein systematischer Unterschied zum Betrieb magnetisierter Partikel ohne Magnetfeld festzustellen. Die Stoffübergangswerte erreichen, wie auch im MFB-Modus, durchweg etwa 80% der Werte der normalen Wirbelschicht.

Für Re-Zahlen oberhalb 15 werden konstante Stoffübergangskoeffizienten entsprechend einer Sherwoodzahl von circa 20 gemessen. Dieser Effekt ist maßgeblich auf die Kettenbildung und die damit verbundene Zunahme von Bypass-Strömungen zwischen den Ketten zurückzuführen. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit wird dieser Effekt zunehmend ausgeprägter. Dabei kommt es hauptsächlich zu einer Überströmung der Partikel am Kanalrand und zu einer stark eingeschränkten Durchströmung des übrigen Bettes. Ein durch die Strömung gebildeter Kanal wird im MSFB-Modus aufgrund der eingeschränkten Partikelbewegung auch nicht wieder geschlossen.

Im field-first-MSFB-Betrieb wurde gegenüber dem FB-Betrieb mit demagnetisierten Partikeln eine um etwa viermal höhere maximale Fluidgeschwindigkeit erreicht, ohne daß es zu einem merklichen Partikelaustrag kam. Dies ist einerseits, wie im MFB-Modus, auf die magnetische Partikelagglomeration und die damit verbundene Erhöhung der Sinkgeschwindigkeit der Agglomerate gegenüber den Einzelpartikeln zurückzuführen. Die Steigerung gegenüber dem MFB-Betrieb zeigt jedoch, daß dieser Effekt den erhöhten maximalen Durchsatz nicht alleine erklärt. Als zweiten Effekt ist die Ausrichtung der Partikel zu in Strömungsrichtung angeordneten Ketten zu nennen. Hierdurch wird die Widerstandskraft, bezogen auf ein Einzelpartikel deutlich reduziert und ermöglicht deshalb höhere Anströmungen. WEBB et al. (1996) gelang es die Austragsgeschwindigkeit gegenüber der normalen Wirbelschicht zu verfünffachen. Dazu verwendeten sie eine Anordnung von zwei Spulen die einen Magnetfeldgradienten erzeugten, so daß auf die Partikel eine abwärtsgerichtete magnetische Kraft wirkte. WEBB et al. geben für ihre Messungen eine Proportionalität der Austragsgeschwindigkeit zum Quadrat der angelegten Feldstärke an und erwähnen die Möglichkeit, den austragsfreien Durchsatz durch den Einbau eines zentralen Stahlstabes nochmals zu verdoppeln.

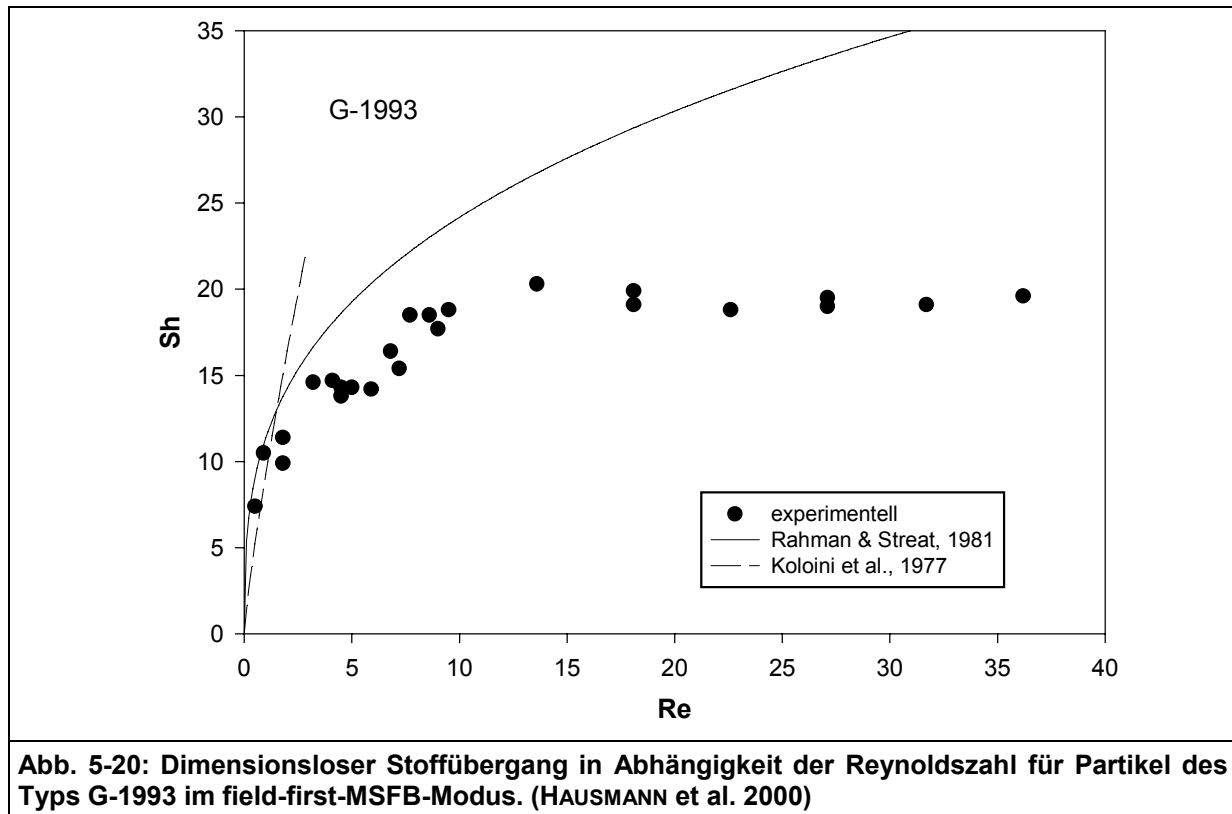


Abb. 5-20: Dimensionsloser Stoffübergang in Abhängigkeit der Reynoldszahl für Partikel des Typs G-1993 im field-first-MSFB-Modus. (HAUSMANN et al. 2000)

5.2.4 Stoffübergang in MSFBs im flow-first-Modus

In den Abbildungen 5-21 bis 5-25 sind die Sh -Werte von flow-first-MSFBs, bezogen auf die Sh -Werte normaler Wirbelschichten Sh/Sh_{FB} , in Abhängigkeit der magnetischen Kennzahl M^* dargestellt. Bei den eingezeichneten Werten handelt es sich jeweils um Durchschnittswerte aus drei bis fünf Einzelmessungen. Die Streuung der Messwerte lag in der Größenordnung von etwa 25 %. Der wesentliche Grund für diese hohen Messwertschwankungen liegt, wie auch im MSF und field-first-MSFB, in der Kanalbildung. Diese kann je nach Versuch unterschiedlich stark ausgebildet sein, was zu deutlichen Schwankungen in der Sh -Zahl führt.

Bei hohen Magnetfeldstärken zeigte sich bei allen Partikeln eine Abnahme des Stoffübergangs im Vergleich zur normalen Wirbelschicht. Die relative Abnahme des Sh -Werts zeigt, je nach Partikelgröße, deutliche Unterschiede, wobei die unterschiedliche Skalierung der Abbildungen zu beachten ist. Die stärkste Abnahme, im Bereich von 50 % bis 80 % liegt bei den Alginatpartikeln mit einem Durchmesser von 332 μm und 519 μm vor. Bei den G-1993 und A-700 Partikeln mit Durchmessern von 565 μm und 749 μm fallen die Abnahmen mit 15 % bis 35 % deutlich geringer aus. Bei den A-2000 Partikeln, mit einem Durchmesser von 2046 μm , liegt die Abnahme sogar nur bei etwa 5 %. Ein Vergleich der relativen Sh -Werte für Wirbelschichten der untersuchten Partikel zeigt, daß die Abnahme der Sh -Werte nicht mit der Re -Zahl korreliert. Diese Tatsache läßt sich durch unterschiedlich stark ausgeprägte Ausbildung von Strömungskämen zwischen den Partikelketten erklären.

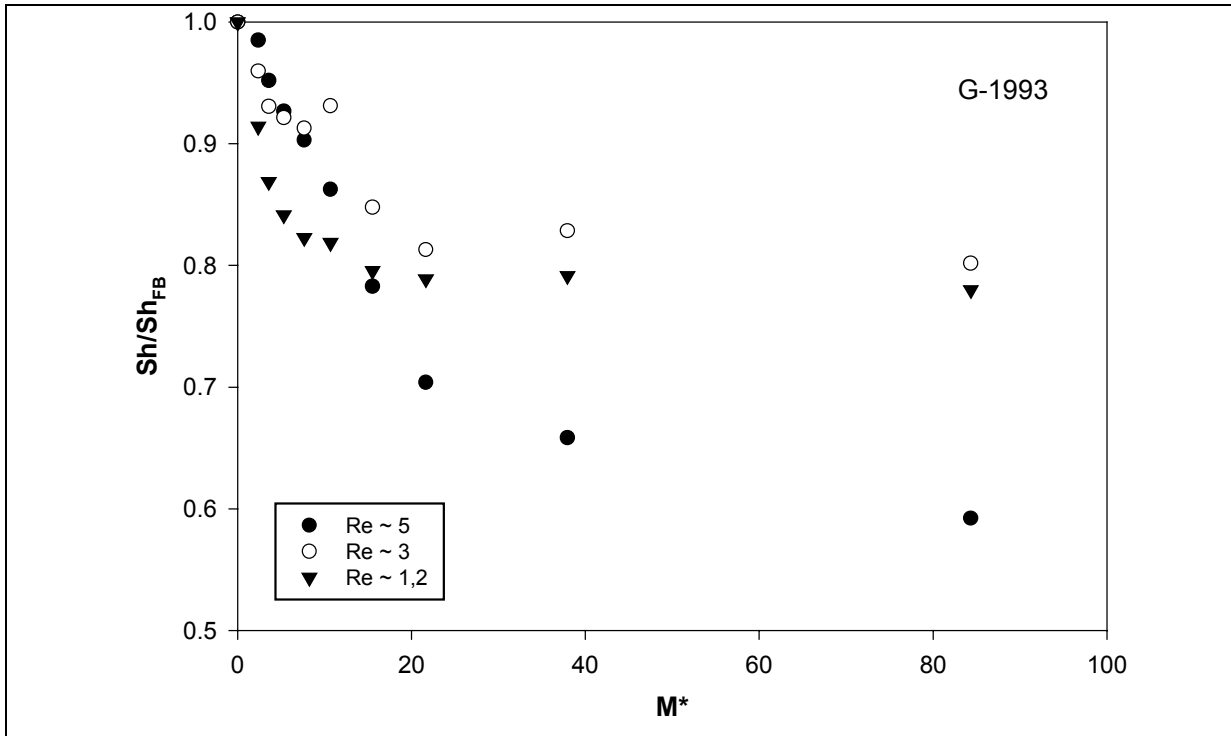


Abb. 5-21: Relative Abnahme der Sh-Werte in Abhängigkeit der magnetischen Kennzahl M^* , eines flow-first-MSFB in Bezug auf die normale Wirbelschicht. Partikel: G-1993

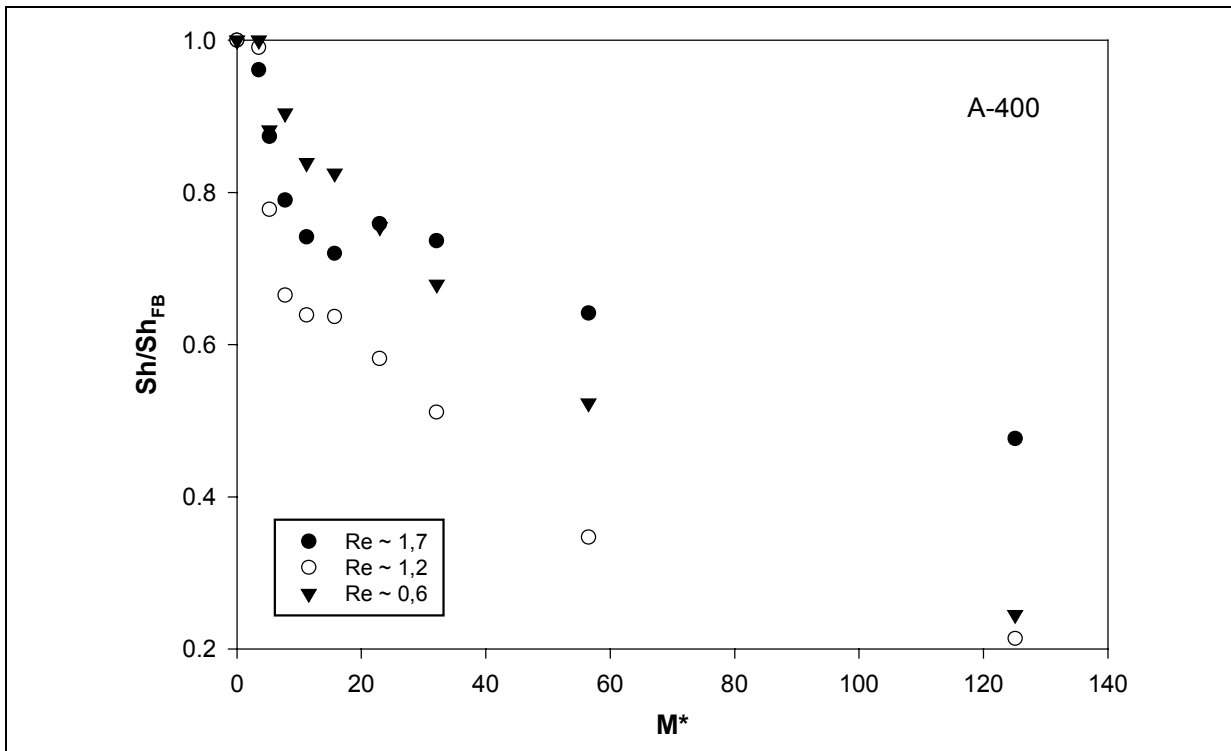


Abb. 5-22: Relative Abnahme der Sh-Werte in Abhängigkeit der magnetischen Kennzahl M^* , eines flow-first-MSFB in Bezug auf die normale Wirbelschicht. Partikel: A-400

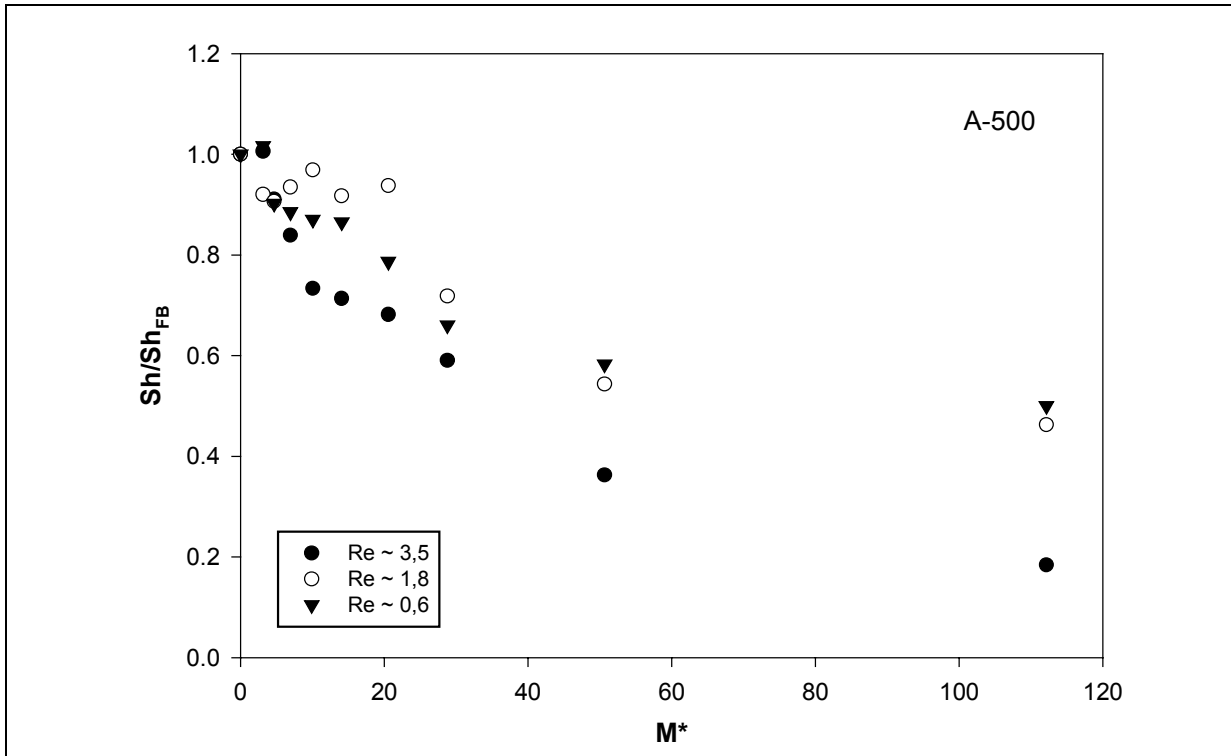


Abb. 5-23: Relative Abnahme der Sh-Werte in Abhängigkeit der magnetischen Kennzahl M^* , eines flow-first-MSFB in Bezug auf die normale Wirbelschicht. Partikel: A-500

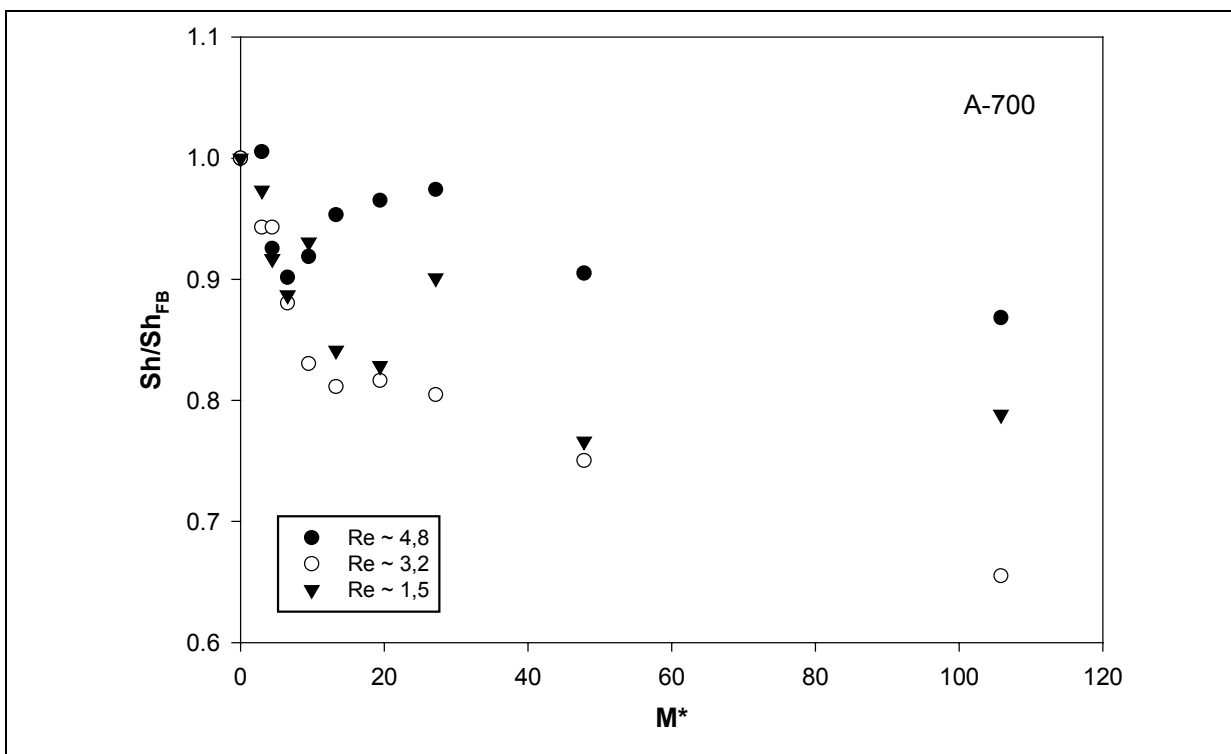


Abb. 5-24: Relative Abnahme der Sh-Werte in Abhängigkeit der magnetischen Kennzahl M^* , eines flow-first-MSFB in Bezug auf die normale Wirbelschicht. Partikel: A-700

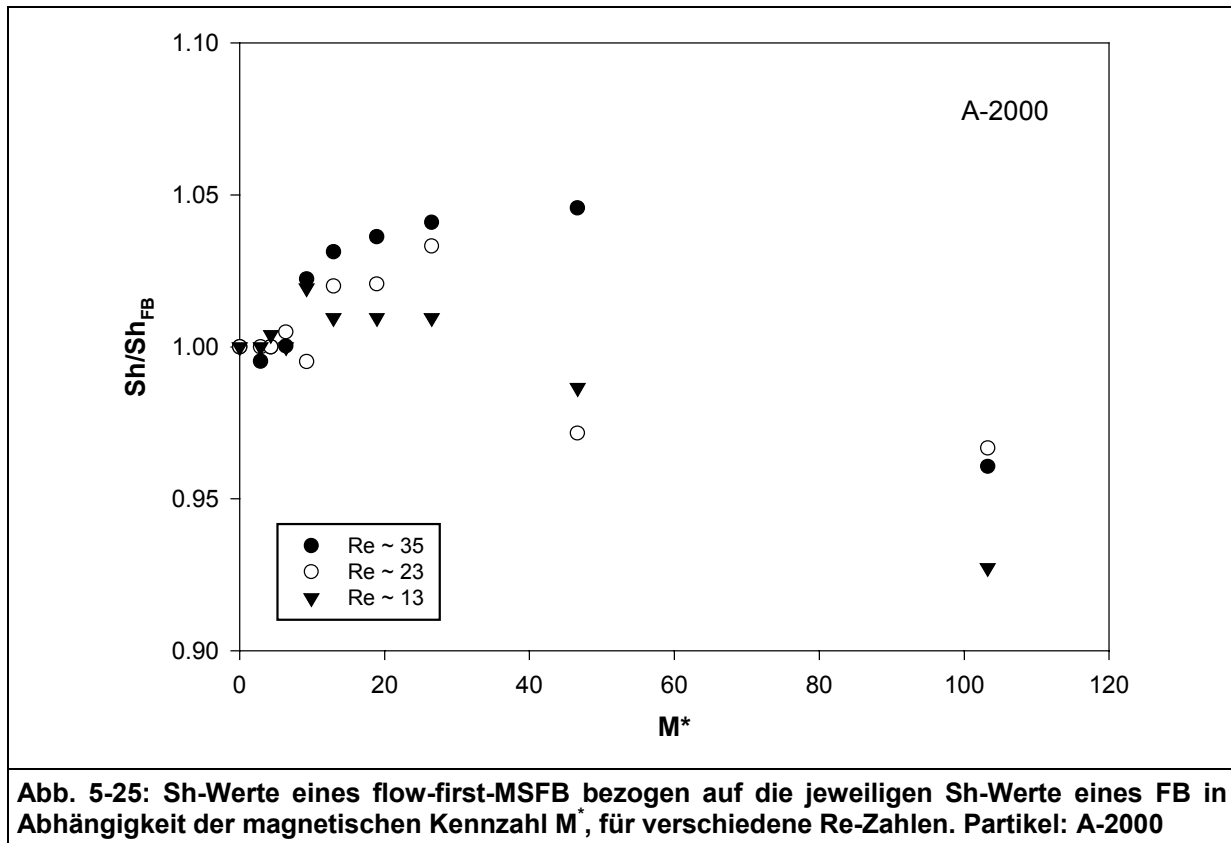


Abb. 5-25: Sh-Werte eines flow-first-MSFB bezogen auf die jeweiligen Sh-Werte eines FB in Abhängigkeit der magnetischen Kennzahl M^* , für verschiedene Re-Zahlen. Partikel: A-2000

In der Regel zeigten die untersuchten flow-first-MSFBs eine stetige Abnahme der Stoffübergangskoeffizienten mit steigender Feldstärke. Eine Ausnahme bildeten in diesem Zusammenhang die Partikel des Typs A-2000. Hier zeigte sich, entgegen dem allgemeinen Trend, ein Maximum des Stoffübergangs im Bereich von 10 bis 25 mT, was M^* -Zahlen von 6 bis 25 entspricht. Die maximal erreichten Werte liegen bis zu 5 % über dem entsprechenden Sh-Wert der normalen Wirbelschicht. Möglicherweise ist bei den im Verhältnis sehr großen Partikel die Tendenz zur Ausbildung von Strömungskanälen weniger ausgeprägt. In diesem Fall wirkt sich die im MSFB verminderte flüssigkeitsseitige Dispersion positiv auf den Reaktorumsatz aus. Dies hat zur Folge, daß der über den Reaktorumsatz berechnete Stoffübergangskoeffizient entsprechend größer ausfällt.

Zusammenfassend zeigt Abbildung 5-26 die relativen Sh-Zahlen im flow-first-MSFB, unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, für alle untersuchten Partikel. Diese wurde aus dem Durchschnitt aller Sh-Werte der jeweiligen Partikel in Abhängigkeit der Magnetisierung gebildet. In diesem Vergleich ist ein Zusammenhang zwischen der Abnahme der Sh-Werte und dem Partikeldurchmesser klar zu erkennen. Augenfällig ist auch, daß die Sherwoodwerte mit steigender Magnetfeldstärke kontinuierlich abnehmen. Bei den hohen Magnetfeldstärken ist aber die Kettenbildung bereits abgeschlossen, so daß die stetige Abnahme nicht mit einer zunehmenden Kettung der Partikel erklärt werden kann. Ein Ansatz zur Erklärung dieser Beobachtung ist die Annahme, daß die mittlere Kettenlänge mit zunehmender Feldstärke zunimmt, so daß die Umstömung der Partikel kontinuierlich schlechter wird.

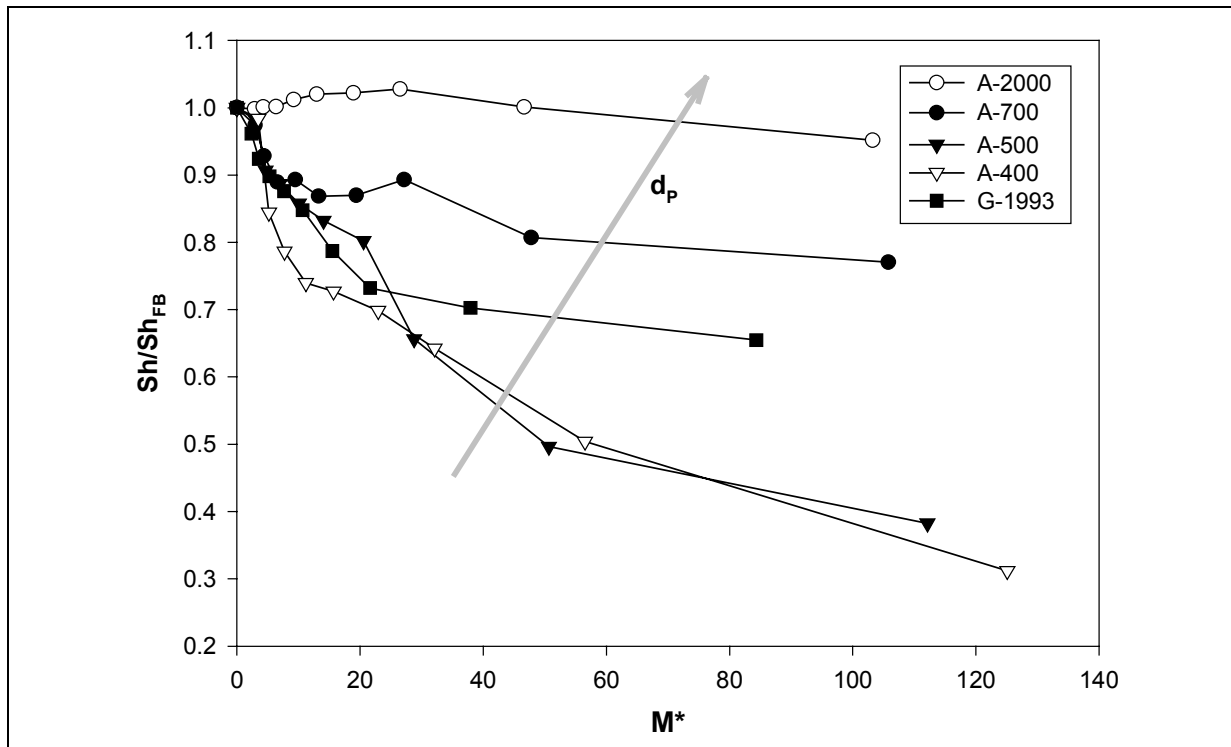


Abb. 5-26: Vergleich der von Re unabhängigen Sh-Werte von flow-first-MSFBs bezogen auf die jeweiligen Sh-Werte der entsprechenden FBs in Abhängigkeit der magnetischen Kennzahl M^* .

Die Beobachtung, daß die Sherwoodzahlen mit steigender Magnetfeldstärke kontinuierlich abnehmen, steht im Einklang zu den Ergebnissen von AMINZADEH et al. (1974), Nixon et al. (1991) und SEIBERT und BURNS (1998). AMINZADEH et al. zeigten anhand theoretischer Untersuchungen, daß für $Re < 1$ die Gesamtsherwoodzahl zweier in Strömungsrichtung hintereinander angeordneter Kugeln in signifikanter Weise abnimmt. Anhand dieser theoretischen Betrachtung kann erwartet werden, daß dieser Befund in ähnlicher Weise auch für $Re > 1$ Gültigkeit hat. NIXON et al. haben diesen Effekt auch experimentell bestätigen können. Bei Proteinsorptionsversuchen in einem MSFB stellten die Autoren fest, daß die Effizienz des Reaktors im Vergleich zu einer gewöhnlichen Wirbelschicht abnahm. Dies begründeten die Autoren mit der Strömungskanalbildung zwischen den Partikelketten. Ein Vergleich zwischen zwei Fraktionen der eingesetzten Agarosepartikel zeigte darüber hinaus, daß die Kettenbildung sich bei der 90 – 212 μm Fraktion ungünstiger auf die Sorptionseigenschaften auswirkte als bei der 212 – 355 μm Fraktion. Diese Beobachtung entspricht dem hier gefundenen Zusammenhang, daß mit zunehmendem Partikeldurchmesser der Einfluß der Kettenbildung abnimmt. Auch SEIBERT und BURNS berichten, daß bei Flußdichten über 14 mT ein schnellerer Proteindurchbruch als im FB-Modus beobachtet wurde. Dies führten SEIBERT und BURNS ebenfalls auf die Bildung von Strömungskanälen zwischen den Partikelketten zurück.

Bei gasgetragenen MSFBs hingegen haben die Untersuchungen von ARNALDOS und CASAL (1987) gezeigt, daß der Umsatz durch magnetisches Stabilisieren um 10 % bis 20 % steigt. Diese Zunahme beruht im wesentlichen auf die Unterdrückung der Gasblasen, die im nicht stabilisierten Bett einen insgesamt schlechten Kontakt zwischen fester und fluider Phase verursachen. Die Ausbildung der Partikelketten ist somit von vergleichsweise untergeordneter Bedeutung.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen zeigen die Arbeiten von AMINZADEH et al., SEIBERT und BURNS, NIXON et al., sowie die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Zusammenhänge, daß die Bildung von Partikelketten in flüssigkeitsgetragenen Wirbelschichten zu einer meist deutlichen Abnahme des fest/fluid-Kontakts und somit zu geringeren Sh-Werten führt. Bei flüssigkeitsgetragenen MSFBs lassen sich demnach, anders als bei gasgetragenen MSFBs, die Vorteile wie geringe Dispersion und geringer Druckverlust bei gleichzeitig gutem Stoffübertragungsverhalten nicht kombinieren (siehe Abschnitt 5.1.4). Daher scheinen flüssigkeitsgetragene MSFBs für Sorptionsschritte ungeeignet zu sein, bei denen die Zielsetzung eine reine Aufnahme von Substanzen ist, wie etwa die Proteinsorption.

Ein mögliche Anwendung von flüssigkeitsgetragenen MSFBs stellt dagegen die kontinuierliche chromatographische Bioproduktaufbereitung dar. Die Vorteile der MSFB-Technik kommen dabei stark zum tragen, da sich ein kontinuierlich arbeitendes System einsetzen lässt, welches dennoch eine vergleichbar geringe Dispersion aufweist. Zudem kann auf einen vorhergehenden Fest/Flüssig-Trennschritt verzichtet werden.

5.2.5 Stoffübergang in magnetisch durchmischten Wirbelschichten

Das Stoffübergangsverhalten von magnetisch gerührten Wirbelschichten (MSR) wurde anhand der Partikel des Typs G-1993 untersucht. Bestimmt wurde dabei die Abhängigkeit der Sh-Werte von der Strömungsgeschwindigkeit bei einer konstanten Magnetfrequenz von 50 Hz und die Abhängigkeit von der Frequenz bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten. In Abbildung 5-27 sind die Ergebnisse der Stoffübergangsversuche bei 50 Hz gezeigt. Zum Vergleich dazu werden in Abbildung 5-27 auch die Sh-Werte des selben Partikeltyps in der gewöhnlichen Wirbelschicht und die Korrelation von RAHMAN und STREAT (1981) (Tabelle 2-1) gezeigt. Im letztgenannten Fall lagen die Partikel demagnetisiert vor, wohingegen im MSR-Modus die Partikel aufmagnetisiert wurden.

Die Sh-Werte, die für den MSR-Modus bestimmt wurden, liegen bei der gleichen Re-Zahl etwa 2 bis 7 mal höher als die entsprechenden Werte für das FB. Die Messwertschwankungen im MSR-Modus liegen dabei deutlich über denen für den FB-Modus.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Stofftransport im FB-Modus, was einem MSR mit 0 Hz entspricht, durch die Korrelation von RAHMAN und STREAT beschrieben wird, kann die Zunahme des Sh-Werts aufgrund der zusätzlichen Partikelrotation durch einen additiven Term ausgedrückt werden. Da die Abhängigkeit des Sh-Werts von der Re-Zahl in der normalen Wirbelschicht mit einer Quadratwurzel beschrieben wird, kann erwartet werden, daß die Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit ebenfalls über eine Quadratwurzelfunktion gegeben ist. Diese ist, wie im Partikelrotationsmodell gezeigt wurde (Abschnitt 3.2), proportional zu der angelegten Frequenz f , solange $f < f_c$ ist. Mit der Annahme, daß die durch das magnetische Wechselfeld verursachte Erhöhung der Sh-Werte von einer Quadratwurzelfunktion der Frequenz abhängig ist, resultiert folgende Zahlenwertgleichung:

$$\text{Sh}_{\text{MSR}} = \text{Sh}_{\text{FB}} + A \cdot \sqrt{f/\text{Hz}} \quad (f < f_c) \quad (5.3)$$

Durch Regression wurde der Faktor A zu 8,25 bestimmt. Dabei ist der Wert von A zumindest von der Partikelform, dem Partikeldurchmesser und dem Fluidvolumenanteil abhängig. Diese

Abhängigkeiten können durch das Einführen einer dimensionslosen Kennzahl teilweise berücksichtigt werden. Bislang ist in der Literatur jedoch keine Kennzahl für oszillierende magnetische Systeme beschrieben worden. Ein Ansatz hierfür ist eine von der Newtonzahl, die die in einen Rührkessel eingebrachte Leistung charakterisiert, abgeleitete Kenngröße. Die Einführung der Ne-Zahl beruht auf der Vorstellung, daß jedes Partikel zusammen mit dem ihm umgebenden Volumenelement sich als Rührkessel darstellen lässt. Aus der Ne-Zahl

$$Ne = \frac{P}{n^3 \cdot d_{\text{Rührer}}^5 \cdot \rho_f} \quad (5.4)$$

folgt nach Einsetzen der von der Flüssigkeit pro Partikel aufgenommenen Leistung P^* in P , von f in n und von d_p in $d_{\text{Rührer}}$ eine abgeleitete Ne-Zahl, die den Leistungseintrag pro Partikel beschreibt. Dabei kann die Leistung P^* als zu $M_\eta \cdot f$ proportional angesehen werden.

$$Ne = \frac{\eta}{f \cdot d_p^2 \cdot \rho_f} = \frac{1}{Re^\#} \quad (5.5)$$

Die hier abgeleitete $Re^\#$ -Zahl ist analog zu der Re-Zahl eines Rührkessels, wobei der Partikeldurchmesser dem Rührerdurchmesser und die Magnetfeldfrequenz f der Drehzahl n entspricht. Nach Umformen von Gleichung (5.3) folgt für die Sh-Zahl in Abhängigkeit der $Re^\#$ -Zahl:

$$Sh_{\text{MSR}} = Sh_{\text{FB}} + B \cdot \sqrt{Re^\#} \quad M^\# < 5 \cdot 10^{-4} \quad (5.6)$$

mit $B = 14,6$

Der Gültigkeitsbereich von Gleichung (5.6) ergibt sich dabei aus der Analogie der Frequenz f und der magnetischen Kennzahl $M^\#$.

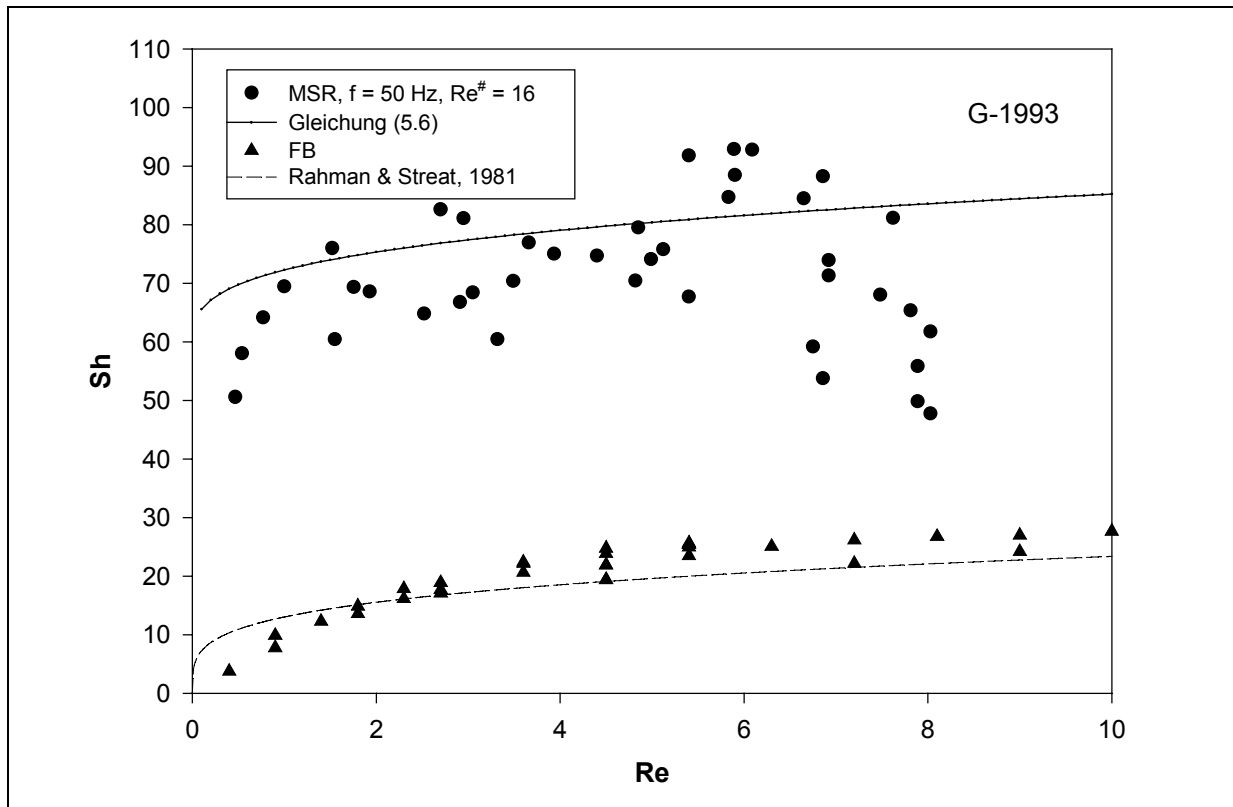


Abb. 5-27: Vergleich der Sh-Werte in Abhängigkeit der Re-Zahl von Wirbelschichten der Partikel des Typs G-1993 im FB- und im MSR-Modus.

In Abbildung 5-28 sind die Sh-Werte für konstante Strömungsgeschwindigkeiten bei variierender Frequenz gezeigt. Zusätzlich ist der Verlauf der in Gleichung 3.33 definierten Kennzahl $M^\#$, die dem Verhältnis des magnetischen zu dem viskosen Moment entspricht, in Abhängigkeit von $Re^\#$ wiedergegeben. Bei allen Strömungsgeschwindigkeiten stiegen die Sh-Werte mit zunehmender Frequenz. Dies gilt bis zu einem kritischen Punkt bei Frequenzen zwischen 75 Hz und 80 Hz was $M^\#$ -Zahlen von $4,9 \cdot 10^{-4}$ beziehungsweise $5,2 \cdot 10^{-4}$ entspricht. Bei noch höheren Frequenzen, beziehungsweise $M^\#$ -Zahlen, fällt die Stofftransportrate abrupt ab. In diesem Bereich kam die Partikelbewegung fast vollständig zum Erliegen. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich der Gültigkeitsbereich von Gl. (5.6) mit $M^\# < 5 \cdot 10^{-4}$.

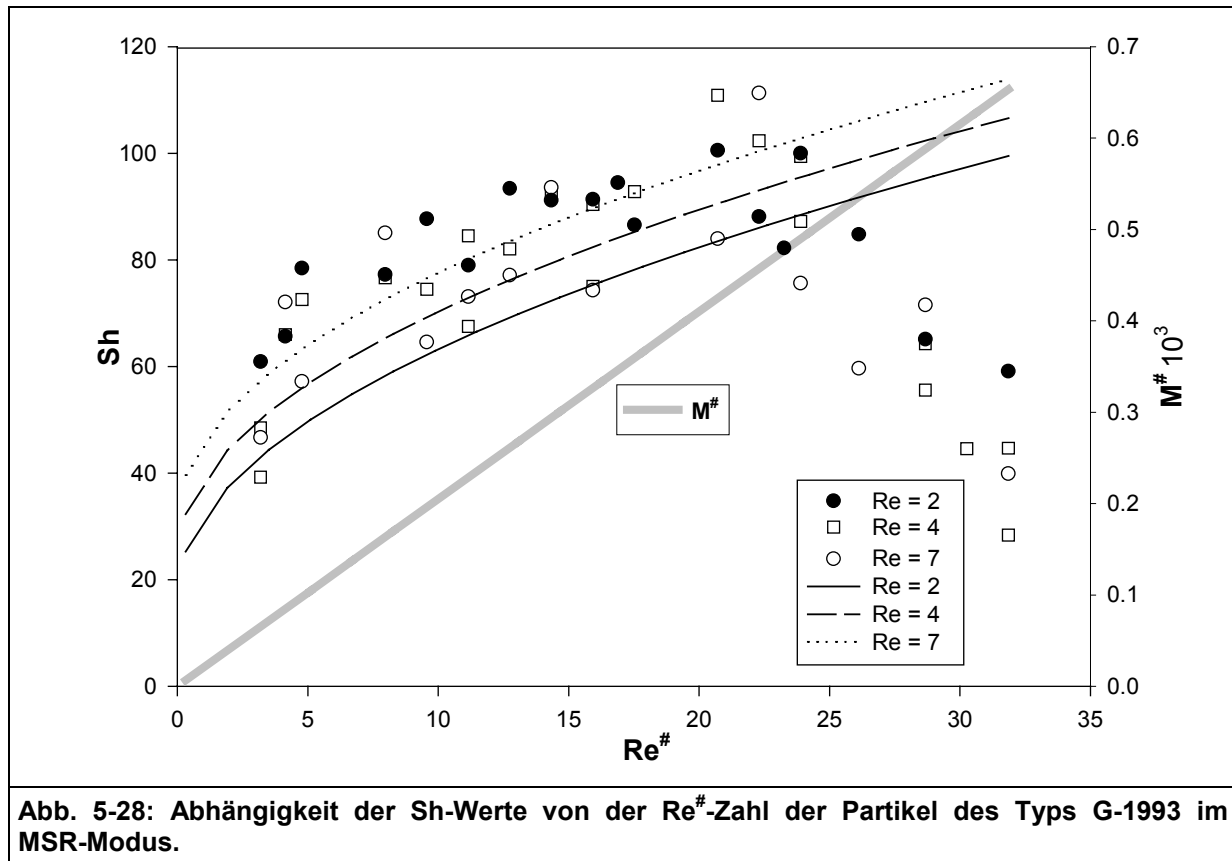


Abb. 5-28: Abhängigkeit der Sh-Werte von der $Re^{\#}$ -Zahl der Partikel des Typs G-1993 im MSR-Modus.

Eine plausible Erklärung für die Zunahme des flüssigkeitsseitigen Stofftransports ist eine mögliche Abnahme der Dicke der laminaren Grenzschicht. Da diese Dicke mit zunehmender relativer Strömungsgeschwindigkeit abnimmt, kann davon ausgegangen werden, daß dies ebenfalls bei Erhöhung der relativen Strömungsgeschwindigkeit aufgrund einer Rotationsbewegung geschieht. Als daraus folgende Konsequenz verringert sich der Stofftransportwiderstand an die Feststoffgrenze. Dieser Erklärungsansatz wurde bereits von SAKAI et al. (1992) und SAKAI et al. (1989) vorgeschlagen.

Diese Vermutung wird zusätzlich von der experimentellen Arbeit von GERBER et al. (1996) gestützt, die die Abscheidung magnetischer Partikel in einem Hochgradienten-Magnetseparator (HGMS) untersuchten. GERBER et al. beschreiben, daß sich magnetische Partikel im Wechselfeld schneller in Richtung des Abscheidedrahts bewegten als in einem Gleichfeld. Sie schlußfolgerten, daß dies von der beobachteten Partikelrotation abhängig sei und schlugen vor, daß die Viskosität der Flüssigkeit durch die Rotationsbewegung in der Umgebung der Partikel reduziert wird. In Anbetracht der Ergebnisse von SAKAI et al. und der hier dargestellten Zusammenhänge scheint es jedoch wahrscheinlicher, daß der hydrodynamische Durchmesser der Partikel durch die Rotation verringert wurde und dadurch zu einer schnelleren Anziehung der Partikel führte. Die Abnahme des hydrodynamischen Durchmessers korrespondiert mit der Abnahme der laminaren Grenzschichtdicke. Es scheint somit einiges dafür zu sprechen, daß die magnetisch induzierte Partikelrotation zu einer Abnahme der laminaren Grenzschichtdicke und damit zu einem verbesserten flüssigkeitsseitigen Stofftransport führt.

Der Effekt des um etwa 300 % verbesserten Stofftransports ist von großer Bedeutung insbesondere für Anwendungen im Bereich der Sorptions- und Reaktionsprozesse, bei denen

durch sehr kleine Partikel oder sehr geringe Konzentrationen der flüssigkeitsseitige Stofftransport limitierend ist. Mit abnehmendem Partikeldurchmesser sinkt jedoch auch die maximal mögliche Strömungsgeschwindigkeit, so daß der Einsatz einer zirkulierenden Wirbelschicht mit Rückführung der Partikel oder eines Batchreaktors sinnvoll erscheint. Andererseits ist der Einsatz verhältnismäßig großer Partikel wenig geeignet, da einerseits die Rotations-Trägheitskräfte mit der fünften Potenz des Partikeldurchmessers zunehmen und andererseits der flüssigkeitsseitige Stofftransport an Bedeutung abnimmt, da die spezifische Oberfläche abnimmt und somit die Porendiffusion an Bedeutung zunimmt.

Insgesamt kann möglicherweise eine hohe Effizienz in Wirbelschichten jedoch nur bei geringem Feststoffanteil erreicht werden. Bei Erhöhen des Feststoffanteils nimmt zwangsläufig auch die fluidseitige Dispersion zu, so daß es zu einer weniger stark ausgebildeten Verbesserung kommen kann, als die hier gezeigten Resultate mit geringer Feststoffdichte erwarten lassen. Eine Lösung könnte zum Beispiel der Einsatz sphärischer Partikel sein. Dies würde zur Minimierung der eingetragenen Rührleistung führen. Eine zweite Lösung könnte wiederum der Einsatz eines MSR's im Batchbetrieb sein.

5.3 Fazit

Der Einsatz von MSFBs für die Aufarbeitung biologischer Wertstoffe wurde vielfach untersucht, da mit dieser Technik die Hoffnung verbunden ist die Vorteile von Festbetten wie geringe Dispersion mit den Vorteilen von Wirbelschichten wie geringer Druckverlust, gutes Stoffübertragungsverhalten, hohe Durchsätze und kontinuierliche Betriebsführung zu kombinieren. Im Gegensatz zur Festbettadsorption kann das MSFB zudem mit Suspensionen betrieben werden. Damit lassen sich aufwendige Fest/Flüssig-Trennschritte vermeiden.

Die Bestimmung der Dispersionseigenschaften eines MSFBs mit Partikeln des Typs G-1931 bestätigte, daß die Dispersionseigenschaften von MSFBs denen von Festbetten sehr nahe kommen. Dabei ergab sich bei einer maximalen Feldstärke von 48 mT eine durchschnittliche Abnahme der Dispersion von 85 %, verglichen mit den Werten der normalen Wirbelschicht. Dagegen zeigte sich, daß der günstige flüssigkeitsseitige Stofftransport eines normalen Fluidbetts in einem MSFB nicht immer erhalten werden kann. Bei flüssigkeitsgetragenen MSFBs lassen sich demnach, anders als bei gasgetragenen MSFBs, die genannten Vorteile nur teilweise kombinieren. Der Einsatz eines MSFBs bedarf gegenüber dem Festbett und der normalen Wirbelschicht zudem einen erhöhten apparativen Aufwand und den Einsatz magnetischer Partikel. Je nach Anwendungsfall ist es daher zu überprüfen, ob dieser zusätzliche Aufwand durch die zu erwartende Verbesserung der Dispersionseigenschaften und die Erhöhung des zulässigen Durchsatzes gerechtfertigt ist. Ein weiteres Hindernis bei der Anwendung von MSFBs im Pilot- und technischen Maßstab ist, daß die benötigten Partikel noch immer sehr teuer sind.

Ein Einsatzpotential für flüssigkeitsgetragene MSFBs besteht, trotz der beschriebenen Probleme, insbesondere bei einer kontinuierlichen chromatographischen Bioprodukt-aufbereitung. Hier kommen die Vorteile der MSFB-Technik stark zum tragen. Es lässt sich als ein kontinuierlich arbeitendes System einsetzen, welches dennoch eine vergleichbar geringe Dispersion aufweist. Zudem kann auf einen vorhergehenden Fest/Flüssig-Trennschritt verzichtet werden.

Das Einsatzpotential magnetischer Partikel im Wechselfeld (MSR) wurde in der Literatur bisher kaum untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte aber gezeigt werden, daß durch die induzierte Partikelrotation ein bis zu 300 % verbesserter flüssigkeitsseitiger Stofftransport realisierbar ist. Dieser Effekt ist insbesondere für Anwendungen im Bereich der Sorptions- und Reaktionsprozesse von großem Interesse, bei denen, aufgrund sehr kleiner Partikel oder sehr geringer Konzentrationen, der flüssigkeitsseitige Stofftransport limitierend ist. Wie auch bei MSFBs ist bisher die Verfügbarkeit geeigneter magnetischer Partikel das entscheidende Hindernis für den technischen Einsatz solcher Reaktoren.

Das hauptsächliche Einsatzpotential magnetisch gerührter Reaktoren (MSR) liegt ebenfalls im Bereich der Biotechnologie. Mögliche Anwendungen sind hier insbesondere Reaktionen mit auf magnetischen Trägern immobilisierten Enzymen. Hier kann ein besonders ausgeprägter Vorteil erwartet werden, da viele Makromoleküle, wie zum Beispiel Proteine, aufgrund ihrer Größe nur langsam diffundieren. Zudem bringt der Einsatz von magnetischen Partikeln im μm -Bereich eine hohe spezifische Reaktionsoberfläche mit sich. Daher stellt die MSR Technik vor allem in diesem Bereich eine erfolgversprechende Alternative zu den bisher eingesetzten Verfahren dar.

Symbole und Formelzeichen

Lateinische Symbole

A	Reaktorquerschnittsfläche	m^2
A_s	Phasengrenzfläche	m^2
a_s	Massenspezifische äußere Partikeloberfläche	m^2/kg
B	Magnetische Flussdichte	T
c	Konzentration	mol/m^3
E^f, E^s	Spannungstensoren der flüssigen bzw. festen Phase analog zu dem Spannungstensor eines Newtonschen Fluids	
E^m	magnetischer Spannungstensor	
f	Frequenz	Hz
f	spezifische Kraft zwischen Partikel und Fluid	N
D, D_{disp}	Dispersionskoeffizient	m^2/s
D_{diff}	Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_i	Individueller Diffusionskoeffizient der Spezies i	m^2/s
D_{int}	Interdiffusionskoeffizient	m^2/s
D_R	Durchmesser des Reaktors	m
d_p	Partikeldurchmesser	m
F	Kraft	N
H	Magnetische Feldstärke	A/m
h	Betthöhe	m
I	Stromstärke	A
I	Lichtintensität	cd bzw. counts
J	Stoffstromdichte	$mol/(m^2/s)$
K	Konstante	-
k_1	Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung	1/s
k	Wellenvektor	1/m
L	Abstand	m
M	Magnetisierung	A/m
M_p	spezifische Magnetisierung	$A \cdot m^2/kg$
M_i	Momente	$N \cdot m$
m_p	Feststoffmasse	kg

N	Stoffmenge	mol
\dot{N}	Stoffmengenstrom	mol/s
n	Exponent der RICHARDSON-ZAKI-Gleichung (Gl. 2.18)	–
n_i	Verhältnis zweier Ionenwertigkeiten	–
Δp	Druckverlust	N/m ²
R	Elektrischer Widerstand	Ω
t	Zeit	s
T	Absolute Temperatur	K
u, \mathbf{u}	Strömungsgeschwindigkeit des Fluids, Strömungsvektor	m/s
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit des Fluids	m/s
u_{mf}	Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit	m/s
u_s	Sinkgeschwindigkeit eines Einzelpartikels	m/s
V	Reaktorvolumen	m ³
V_R	Reaktionsvolumen, Fluidvolumen	m ³
\dot{V}	Fluidvolumenstrom	m ³ /s
\mathbf{v}	Partikelbewegungsvektor	m/s
x	Längenkoordinate des Stoffstroms durch die Diffusionsgrenzschicht	m
z	Längenkoordinate des Reaktors	m
z_i	Ionenwertigkeit	–

Griechische Symbole

α	siehe ROSENSWEIG 1979c	–
β	Reibungskoeffizient	kg/(m ² ·s)
β_L	Stoffübergangskoeffizient	m/s
δ	Diffusionsgrenzschichtdicke	m
ε	Fluidvolumenanteil des Betts, Porosität	–
η	Dynamische Viskosität	kg/(m·s)
λ	Wellenlänge	1/m
ν	Kinematische Viskosität	m ² /s
μ_r	Relative Permeabilität	–
μ_t	Mittelwert der Verweilzeitverteilung	s
ρ	Dichte	kg/m ³
χ	Suszeptibilität	–

κ	Leitfähigkeit	S/m
σ^2	Normierte Varianz	-
σ_p^2	Varianz der von den Partikeln reflektierten Lichtintensität	-
τ	Raumzeit	s
Ω	Phase des Wechselfeldes	-
ω	Wechselstromfrequenz	1/s
Λ	Molare Leitfähigkeit	S·m ² /mol
ϕ	Elektrisches Potential	V
Θ	Dimensionslose Zeit	-
ξ	Wellenwachstumszahl	-
Ψ	Winkel zur x-Achse	-

Kennzahlen

Ar Archimedeszahl $Ar = \frac{(\rho_s - \rho_f) \cdot g \cdot d_p^3}{\rho_f \cdot \nu^2}$

Fr Froudezahl $Fr = \frac{u^2}{g \cdot d_p}$

M[#] magnetische Rotationszahl $M^{\#} = \frac{\eta \cdot f}{M \cdot B}$

M* dimensionslose Wirbelschichtmagnetisierung $M^* = \sqrt{\frac{\mu_0 \cdot M^2 \cdot d_p}{\eta \cdot u_s}}$

Pe, Pe_p Partikel-Pécletzahl $Pe_p = \frac{u_0 \cdot d_p}{D_a}$

Pe_R Reaktor-Pécletzahl $Pe_R = \frac{u_0 \cdot h}{D_a}$

Re Partikel-Reynoldszahl $Re = \frac{d_p \cdot u_0}{\nu}$

Re[#] Rotations-Reynoldszahl $Re^{\#} = \frac{d_p^2 \cdot f}{\nu}$

Sh Sherwoodzahl $Sh = \frac{\beta_L \cdot d_p}{D_{diff}}$

Sc Schmidtzahl $Sc = \frac{\nu}{D_{diff}}$

Konstanten

F	Faraday-Konstante, $F = 96490 \text{ (A}\cdot\text{s)}/\text{mol}$
R	Allgemeine Gaskonstante, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
g	Erdbeschleunigung, $g = 9.81 \text{ m}/\text{s}^2$
μ_0	Vakuum-Permeabilität, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ (V}\cdot\text{s)}/(\text{A}\cdot\text{m})$

Indizes und Superskripte

0	Reaktorzulauf
aus	Reaktorablauf
b	Strömungskern
f	Fluide Phase
mf	Im Zustand der Minimalfluidisation
s	Feste Phase; Phasengrenzfläche
s	Im Zustand der Sinkgeschwindigkeit einer Einzelpartikel
i	Index für Ionenspezies i

Zahlenwerttabellen zu den Abbildungen

Abb. 5-1:

G-1931; FB	
u_0 /(mm/s)	ϵ
0.1129	0.3260
0.1474	0.3260
0.1857	0.3260
0.2166	0.3260
0.2520	0.3260
0.2785	0.3260
0.3198	0.3260
0.3581	0.3260
0.3964	0.3260
0.4568	0.3260
0.5010	0.3260
0.5143	0.3260
0.5394	0.3260
0.5895	0.3260
0.6307	0.3260
0.6911	0.3260
0.7118	0.3260
0.7899	0.3260
0.8503	0.3260
1.0050	0.3690
1.2276	0.3822
1.5031	0.4069
1.7316	0.4185
1.8789	0.4297
2.0631	0.4351
2.2842	0.4457
2.6158	0.4608
3.0210	0.4797
3.2421	0.4974
3.9789	0.5057
4.1263	0.5217
4.9368	0.5472
5.1578	0.5574
5.7473	0.5639
6.1157	0.5823
6.8525	0.5938
7.2210	0.6098
7.9578	0.6246
8.8420	0.6361
9.2104	0.6511
9.7262	0.6610
10.1683	0.6723
10.7578	0.6878
11.2735	0.6974
11.6420	0.7121
12.2314	0.7176
12.8946	0.7254
13.5577	0.7352
15.4735	0.7569
16.9472	0.7683

Abb. 5-3:

G-1993; FB	
u_0 /(mm/s)	ϵ
0.0000	0.5760
0.1500	0.5760
0.2900	0.5760
0.4400	0.5760
0.5900	0.5760
0.7400	0.5760
0.8800	0.5760
1.0300	0.5760
1.1800	0.5760
1.3300	0.5800
1.4700	0.5830
1.6200	0.5870
1.7700	0.5940
1.9200	0.6010
2.0600	0.6040
2.2100	0.6110
2.3600	0.6170
2.5100	0.6230
2.6500	0.6290
2.8000	0.6370
2.9500	0.6430
3.2400	0.6560
3.5400	0.6700
3.8300	0.6790
4.1300	0.6880
4.4200	0.6960
5.1600	0.7120
5.8900	0.7300
6.6300	0.7450
7.3700	0.7600
8.1100	0.7740
8.8400	0.7850
9.5800	0.7970
10.3200	0.8070
11.7900	0.8240
13.2600	0.8440
14.7400	0.8600

G-1993; MFB	
u_0 /(mm/s)	ϵ
0.0000	0.6310
0.1470	0.6310
0.2950	0.6310
0.4420	0.6310
0.5890	0.6310
0.7370	0.6310
0.8840	0.6310
1.0320	0.6310
1.1790	0.6310
1.3260	0.6310
1.4740	0.6310
1.6210	0.6310
1.7680	0.6310
1.9160	0.6310
2.0630	0.6310
2.1370	0.6340
2.2840	0.6370
2.3580	0.6430
2.5050	0.6480
2.6530	0.6540
2.8000	0.6590
2.9470	0.6640
3.2420	0.6720
3.5370	0.6790
3.8320	0.6920
4.1260	0.6960
4.4210	0.7020
4.7160	0.7080
5.0100	0.7160
5.3050	0.7210
5.6000	0.7250
5.8950	0.7300
6.6310	0.7420
7.3680	0.7500
8.1050	0.7620
8.8420	0.7690
9.5790	0.7740
10.3160	0.7810
11.0520	0.7890
11.7890	0.7970
13.2630	0.8070
14.7370	0.8150
16.2100	0.8250

Abb. 5-2:

siehe FB Abb. 5-3

Abb. 5-5:

G-1993; field-first-MSFB	
u_0 /(mm/s)	ε
0.0000	0.5910
0.1470	0.5910
0.2950	0.5910
0.4420	0.5910
0.5890	0.5910
0.7370	0.5910
0.8840	0.5910
1.0320	0.5910
1.1790	0.5910
1.3260	0.5910
1.4740	0.5940
1.7680	0.5980
1.9160	0.6010
2.0630	0.6050
2.2100	0.6110
2.3580	0.6210
2.5050	0.6270
2.6530	0.6350
2.8000	0.6410
2.9470	0.6490
3.6840	0.6640
4.4210	0.6760
5.1580	0.6850
5.8950	0.6910
6.6310	0.7010
7.3680	0.7080
8.1050	0.7140
8.8420	0.7220
9.5790	0.7290
10.3160	0.7350
11.0520	0.7410
11.7890	0.7450
12.5260	0.7500
13.2630	0.7570
14.0000	0.7590
14.7370	0.7630
16.2100	0.7670
15.4730	0.7660

G-1993; MSR $f = 50$ Hz	
u_0 /(mm/s)	ε
0.0000	0.8343
0.7663	0.8343
1.4147	0.8493
2.2105	0.8674
3.2421	0.8895
4.2736	0.8995
5.3052	0.9263
6.1894	0.9337
7.2210	0.9397
8.5473	0.9448
9.4315	0.9586
10.6104	0.9610
11.7893	0.9632
12.6735	0.9699
13.7051	0.9724
15.4735	0.9745
16.9472	0.9754
17.6840	0.9754
18.4208	0.9754
19.8945	0.9754

A-400	
u_0 /(mm/s)	ε
0.1238	0.5375
0.1636	0.5546
0.2019	0.5705
0.2373	0.5817
0.2549	0.5924
0.3050	0.6025
0.3316	0.6121
0.3787	0.6242
0.4082	0.6300
0.4657	0.6437
0.4996	0.6514
0.5526	0.6589
0.6027	0.6705
0.6469	0.6750
0.7162	0.6815
0.7236	0.6897
0.7368	0.6936
0.8194	0.7031
0.8842	0.7085
1.0050	0.7187
1.1052	0.7343
1.4309	0.7546
1.6358	0.7688
1.8421	0.7853
2.0631	0.8012
2.1368	0.8091
2.3579	0.8232
2.5789	0.8407
2.8000	0.8534
2.9473	0.8664
3.2421	0.8791
3.4631	0.8902
3.6842	0.9018
3.9052	0.9092
4.1263	0.9198
4.5684	0.9303

Abb. 5-6:

A-500	
u_0 /(mm/s)	ϵ
0.0766	0.4110
0.1547	0.4110
0.1931	0.4110
0.2210	0.4110
0.2417	0.4110
0.2726	0.4244
0.3154	0.4309
0.3272	0.4434
0.3787	0.4554
0.4347	0.4668
0.4730	0.4778
0.5099	0.4831
0.5644	0.4884
0.6027	0.5034
0.6219	0.5082
0.6587	0.5176
0.7015	0.5310
0.7619	0.5395
0.8503	0.5477
0.9210	0.5557
1.0316	0.5671
1.0905	0.5779
1.2084	0.5882
1.2968	0.5948
1.3852	0.6012
1.4737	0.6104
1.6210	0.6192
1.6947	0.6276
1.7684	0.6330
1.8421	0.6382
1.9894	0.6483
2.1368	0.6601
2.2842	0.6689
2.5052	0.6774
2.6158	0.6873
2.7263	0.6930
2.9473	0.7038
3.0947	0.7106
3.2421	0.7186
3.3894	0.7291
3.5368	0.7442
3.7578	0.7541
4.0526	0.7655
4.2736	0.7759
4.5684	0.7890
4.8631	0.7990
5.1578	0.8151
5.5999	0.8407
6.1894	0.8624
6.9262	0.8817
7.5157	0.9026
8.2525	0.9156
8.6946	0.9297

Abb. 5-7:

A-700	
u_0 /(mm/s)	ϵ
0.0914	0.5450
0.1341	0.5450
0.1783	0.5450
0.2152	0.5450
0.2770	0.5450
0.3080	0.5450
0.3493	0.5450
0.3964	0.5450
0.4347	0.5450
0.4730	0.5528
0.5202	0.5567
0.5408	0.5604
0.5895	0.5678
0.6469	0.5783
0.6985	0.5850
0.7575	0.5883
0.8297	0.5948
0.8842	0.5979
0.9402	0.6070
1.0316	0.6186
1.1052	0.6268
1.2084	0.6321
1.2821	0.6373
1.3852	0.6447
1.5031	0.6495
1.6210	0.6565
1.6947	0.6610
1.7684	0.6654
1.8421	0.6696
1.9158	0.6778
2.0631	0.6856
2.2842	0.6912
2.4315	0.6984
2.6526	0.7102
2.8000	0.7181
2.9473	0.7226
3.0210	0.7270
3.2421	0.7312
3.3157	0.7367
3.4631	0.7419
3.6842	0.7506
3.8315	0.7599
4.0526	0.7695
4.4210	0.7755
4.7157	0.7839
4.9368	0.7908
5.1578	0.8005
6.0420	0.8305
7.2210	0.8509
8.2525	0.8847
9.4315	0.9074

Abb. 5-8:

A-2000	
u_0 /(mm/s)	ϵ
0.1356	0.5530
0.1665	0.5530
0.1975	0.5530
0.2196	0.5530
0.2461	0.5530
0.2712	0.5530
0.3124	0.5530
0.3493	0.5530
0.3743	0.5530
0.4141	0.5530
0.4568	0.5530
0.5010	0.5530
0.5305	0.5530
0.5895	0.5530
0.6631	0.5530
0.7162	0.5530
0.7368	0.5530
0.7619	0.5530
0.8031	0.5530
0.9019	0.5530
1.0316	0.5530
1.0905	0.5530
1.1937	0.5530
1.2968	0.5530
1.3852	0.5530
1.4368	0.5530
1.5473	0.5530
1.6579	0.5530
1.7684	0.5530
1.8421	0.5530
1.9158	0.5530
1.9894	0.5530
2.0631	0.5530
2.1368	0.5530
2.1737	0.5530
2.2105	0.5530
2.2842	0.5530
2.4315	0.5530
2.5052	0.5530
2.5789	0.5530
2.6526	0.5530
2.7263	0.5530
2.8000	0.5530
2.8736	0.5530
2.9473	0.5530
3.0579	0.5530
3.1684	0.5530
3.2421	0.5530
3.3157	0.5530
3.3894	0.5530
3.4631	0.5530
3.5368	0.5530
3.6105	0.5530
3.6842	0.5530
3.8315	0.5530

3.9052	0.5602
3.9789	0.5671
4.0526	0.5664
4.1263	0.5705
4.1999	0.5705
4.2736	0.5705
4.3473	0.5738
4.4210	0.5771
4.5684	0.5771
4.6420	0.5771
4.7157	0.5803
4.7894	0.5835
4.8631	0.5897
4.9368	0.5897
5.0841	0.5897
5.3052	0.5927
5.5999	0.5927
5.8947	0.5927
6.1894	0.5957
6.4841	0.6016
6.7789	0.6045
7.0736	0.6234
7.3683	0.6476
7.8104	0.6564
8.1052	0.6648
8.3262	0.6727
8.5473	0.6766
8.8420	0.6803
9.1367	0.6876
9.2841	0.6911
9.8736	0.7012
10.4630	0.7106
11.1999	0.7166
11.7893	0.7278
12.1577	0.7357
12.8209	0.7431
13.2630	0.7501
13.9998	0.7610
14.5893	0.7709
15.1788	0.7801
15.6209	0.7852
16.2103	0.7917
16.9472	0.8008
17.6840	0.8064
18.2735	0.8155
18.8629	0.8226
19.3050	0.8313
19.8945	0.8383
20.6313	0.8429

Abb. 5-9:

G-1931			
B/mT	ϵ $u_0 =$ 4,1 mm/s	ϵ $u_0 =$ 8,3 mm/s	ϵ $u_0 =$ 12,8 mm/s
0.00	0.51	0.63	0.72
3.20	0.51	0.62	0.71
6.40	0.50	0.61	0.69
9.60	0.49	0.60	0.67
12.80	0.49	0.59	0.65
16.00	0.48	0.59	0.64
20.00	0.48	0.58	0.64
24.00	0.48	0.58	0.63
32.00	0.48	0.58	0.63
40.00	0.48	0.58	0.63
48.00	0.48	0.58	0.63

Abb. 5-10:

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - \epsilon_{\text{MSFB}}}{\epsilon_{\text{FB}} - \epsilon_{\text{MSFB}}}$$

A-400				
B /mT	M*	f(ϵ) $u_0 =$ 0,55 mm/s	f(ϵ) $u_0 =$ 1,8 mm/s	f(ϵ) $u_0 =$ 3,3 mm/s
0.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3.2	3.5	1.0	0.97	0.83
6.4	5.2	1.0	0.90	0.74
9.6	7.7	1.0	0.84	0.59
12.8	11.2	1.0	0.67	0.48
16.0	15.7	0.81	0.48	0.35
20.0	22.9	0.41	0.26	0.25
24.0	32.1	0.21	0.16	0.14
32.0	56.5	0.00	0.09	0.04
40.0	88.4	0.00	0.05	0.01
48.0	125	0.00	0.00	0.00

A-500				
B /mT	M*	f(ϵ) $u_0 =$ 1,1 mm/s	f(ϵ) $u_0 =$ 3,4 mm/s	f(ϵ) $u_0 =$ 6,7 mm/s
0.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3.2	3.1	1.0	0.95	0.90
6.4	4.7	0.75	0.91	0.65
9.6	6.9	0.26	0.55	0.51
12.8	10.0	0.00	0.44	0.36
16.0	14.0	0.00	0.26	0.19
20.0	20.6	0.00	0.03	0.08
24.0	28.8	0.00	0.00	0.02
32.0	50.7	0.00	0.00	0.00
40.0	79.2	0.00	0.00	0.00
48.0	112	0.00	0.00	0.00

A-700				
B /mT	M*	f(ϵ) $u_0 =$ 2,0 mm/s	f(ϵ) $u_0 =$ 4,4 mm/s	f(ϵ) $u_0 =$ 6,8 mm/s
0.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3.2	3.0	1.0	0.96	0.96
6.4	4.40	1.0	0.94	0.86
9.6	6.60	0.76	0.79	0.74
12.8	9.5	0.51	0.56	0.55
16.0	13.3	0.26	0.30	0.41
20.0	19.4	0.00	0.09	0.21
24.0	27.2	0.00	0.03	0.10
32.0	47.8	0.00	0.00	0.05
40.0	74.7	0.00	0.00	0.02
48.0	106	0.00	0.00	0.00

A-2000				
B /mT	M*	f(ϵ) $u_0 =$ 7,1 mm/s	f(ϵ) $u_0 =$ 11,8 mm/s	f(ϵ) $u_0 =$ 17,2 mm/s
0.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3.2	2.9	0.67	1.0	0.98
6.4	4.3	0.34	0.93	0.93
9.6	6.4	0.34	0.86	0.89
12.8	9.3	0.34	0.86	0.84
16.0	13.0	0.17	0.79	0.78
20.0	18.9	0.00	0.64	0.68
24.0	26.5	0.00	0.41	0.54
32.0	46.7	0.00	0.09	0.21
40.0	72.9	0.00	0.00	0.00
48.0	103	0.00	0.00	0.00

G-1931				
B /mT	M*	f(ϵ) $u_0 =$ 4,1 mm/s	f(ϵ) $u_0 =$ 8,3 mm/s	f(ϵ) $u_0 =$ 12,8 mm/s
0.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3.2	2.5	0.88	0.86	0.88
6.4	5.1	0.64	0.66	0.63
9.6	7.9	0.52	0.40	0.40
12.8	10.8	0.39	0.29	0.17
16.0	13.7	0.26	0.18	0.10
20.0	17.4	0.13	0.12	0.05
24.0	21.2	0.00	0.06	0.00
32.0	28.7	0.00	0.00	0.00
40.0	35.9	0.00	0.00	0.00
48.0	42.7	0.00	0.00	0.00

Abb. 5-12:

G-1993				
B /mT	M*	f(ε) u ₀ = 5,5 mm/s	f(ε) u ₀ = 11,0 mm/s	f(ε) u ₀ = 16,4 mm/s
0.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3.2	2.4	0.56	0.69	0.95
6.4	3.6	0.33	0.60	0.62
9.6	5.3	0.11	0.46	0.52
12.8	7.7	0.00	0.29	0.52
16.0	10.7	0.00	0.00	0.14
20.0	14.5	0.00	0.00	0.06
24.0	21.6	0.00	0.00	0.00
32.0	37.9	0.00	0.00	0.00
40.0	59.4	0.00	0.00	0.00
48.0	84.3	0.00	0.00	0.00

Abb. 5-11:

G-1993			
M*	σ _p u ₀ = 3,1 mm/s	σ _p u ₀ = 5,9 mm/s	σ _p u ₀ = 9,4 mm/s
0.10	648	544	414
0.61	476	556	450
1.66	479	644	730
3.24	141	706	495
5.39	0.95	483	146
8.20	0.47	4.86	37.0
12.7	0.28	0.27	26.9
18.5	0.64	0.79	12.0
33.9	0.97	0.45	0.38
54.4	0.24	0.83	0.40
78.3	0.16	1.87	15.5

D _{ax} x10 ⁻⁴ (m ² /s) / G-1931			
B/mT	u ₀ = 3,0 mm/s	u ₀ = 5,9 mm/s	u ₀ = 9,4 mm/s
0.0	0.89	1.54	2.65
0.0	0.86	1.68	2.80
0.0	-	1.68	2.46
0.0	0.94	1.48	1.82
0.0	0.76	1.55	1.70
3.2	0.30	1.16	0.87
3.2	0.54	1.98	4.10
3.2	0.87	1.81	2.17
3.2	0.61	1.91	2.89
3.2	0.91	1.41	2.53
6.4	0.52	1.02	3.17
6.4	0.41	0.73	1.76
6.4	0.48	0.58	1.47
6.4	0.43	0.73	0.79
6.4	0.38	0.85	0.10
9.6	0.15	0.29	0.09
9.6	0.42	0.22	0.12
9.6	0.26	0.17	0.65
9.6	0.24	0.28	-
9.6	0.50	0.18	0.17
12.8	0.22	0.29	0.33
12.8	0.12	0.19	0.31
12.8	0.42	0.19	-
12.8	0.29	0.10	1.26
12.8	0.15	0.06	1.01
16.0	0.13	0.15	1.62
16.0	-	0.04	0.25
16.0	0.27	0.14	0.31
16.0	0.17	0.34	0.27
16.0	0.23	0.26	0.18
20.0	0.34	0.30	-
20.0	0.27	0.13	-
20.0	0.17	0.24	0.88
20.0	0.12	0.26	0.90
20.0	0.20	0.30	0.26
24.0	0.24	0.23	0.40
24.0	0.10	0.23	0.50
24.0	0.35	0.32	0.98
24.0	0.11	0.41	0.43
24.0	0.17	0.22	0.64
32.0	0.14	0.07	0.56
32.0	0.13	0.32	0.78
32.0	0.15	0.16	0.79
32.0	0.12	0.21	0.52
32.0	0.10	0.20	0.49
40.0	0.51	0.35	0.29
40.0	0.16	0.36	0.47
40.0	0.23	0.47	0.78
40.0	0.14	0.40	0.728
40.0	0.10	0.39	0.61
48.0	0.10	0.43	0.50
48.0	0.10	0.42	0.31
48.0	0.12	0.30	-
48.0	0.14	0.44	-
48.0	0.14	0.27	0.09

Abb. 5-13:

SIEGELL; 1987	
Re	1/Pe
1.22	2.33
1.32	3.23
1.60	1.25
1.62	1.82
1.90	1.67
2.28	1.54
2.42	2.33
2.68	3.23
2.74	3.23
3.08	14.3
3.28	6.25
3.36	33.3
3.70	5.88
3.72	2.50
4.10	5.88

GOETZ und GRAVES; 1991	
Re	1/Pe
0.19	1.14
0.21	0.35
0.22	1.90
0.22	1.20
0.22	1.15
0.31	0.97
0.31	1.00
0.31	1.15
0.31	1.60
0.31	3.70
0.40	0.88
0.40	0.97
0.40	1.00
0.40	1.20
0.40	1.90
0.45	1.60
0.45	2.70
0.52	4.30

NISHIO et al.; 1991	
Re	1/Pe
7.2	0.9
12.8	0.8
37.0	1.0
44.0	1.4
48.0	1.6
52.0	1.9

SAJC et al.; 1994	
Re	1/Pe
15	0.74
37	0.79

GOTO et al.; 1995	
Re	1/Pe
0.21	2.7
0.22	1.4
0.25	2.9
0.29	3.1
0.35	4.0
0.37	1.8

G-1931	
Re	1/Pe
1.77	5.86
1.77	5.58
1.77	6.93
1.77	7.63
1.77	7.81
3.36	12.8
3.36	12.5
3.36	8.95
3.36	13.2
3.36	8.02
5.31	9.43
5.31	5.88
5.31	1.76

Abb. 5-14:

G-1993; FB	
Re	Sh
0.9000	9.9000
1.8000	13.6000
2.7000	17.7000
3.6000	22.4000
4.5000	24.8000
5.4000	25.5000
5.4000	25.5000
5.4000	25.5000
5.4000	25.7000
3.6000	22.2000
2.7000	18.9000
1.8000	14.9000
0.9000	7.8000
0.4000	3.8000
4.5000	23.9000
5.4000	25.0000
2.3000	16.2000
4.5000	19.4000
7.2000	22.2000
9.0000	24.2000
2.7000	17.1000
1.4000	12.3000
4.5000	19.4000
4.5000	21.9000
9.0000	27.0000
2.3000	17.9000
7.2000	26.2000

3.6000	20.7000
8.1000	26.8000
5.4000	23.5000
10.0000	27.7000
6.3000	25.1000
4.5000	21.9000

Abb. 5-15:

A-400; FB	
Re	Sh
1.2300	10.9200
0.3000	4.4500
1.5300	13.7000
0.5900	5.3000
1.8800	16.5100
0.9400	11.4900
1.3300	12.2700
0.4000	5.8200
1.6800	14.8300
0.7200	6.9700
1.9800	16.6100
0.9100	10.4100
1.5300	12.6300
0.5400	5.5400
1.7800	14.3100
0.8400	7.9300
2.0700	14.9900
1.1900	9.6800

Abb. 5-16:

A-500; FB	
Re	Sh
2.7400	17.4800
0.3300	5.5200
3.7300	26.5900
0.7500	9.5900
3.4700	32.4600
1.6000	24.7800
3.2000	19.2700
0.4500	9.9600
2.5100	16.0000
1.8100	10.8200
2.9700	17.5700
1.4500	10.2100
0.3300	5.0300
1.9000	16.7200
1.0700	11.5800

Abb. 5-17:

A-700; FB	
Re	Sh
6.3800	25.8900
0.4400	7.8900
8.9100	30.5700
1.6500	12.1600
11.3300	38.1800
3.8500	19.9100
7.7000	36.0800
6.8300	30.9500
0.6200	17.4400
9.6800	39.3200
2.4200	20.4400
12.3200	43.7800
4.6200	39.8400
7.9200	35.0500
1.0450	18.1200
10.3400	40.1000
3.4100	25.7200
12.7600	44.0800
5.5000	39.5000
9.2400	48.9100

Abb. 5-18:

A-2000; FB	
Re	Sh
17.3000	75.6700
1.0800	23.9000
24.3700	68.1900
4.8100	38.0900
31.2900	73.3500
10.8300	55.0300
40.6200	85.9300
19.5600	69.5600
1.6800	29.9600
26.1800	72.4000
6.9200	43.2700
33.1000	78.4500
12.6400	69.1200
21.6600	80.5900
2.9500	37.9600
28.2800	83.6400
9.0300	62.3600
37.6100	87.3600
15.3500	58.2800
38.8200	89.2800

Abb. 5-19:

G-1993; MFB	
Re	Sh
1.8000	9.9000
4.5000	11.7000
7.2000	14.2000
4.5000	15.3000
4.5000	17.6000
9.0000	20.1000
2.3000	11.3000
7.2000	18.7000
3.6000	11.9000
8.1000	19.2000
5.4000	12.8000
10.0000	20.4000
6.3000	17.0000
4.5000	13.8000
1.8000	13.5000
3.2000	14.8000
4.1000	16.5000
5.0000	16.3000
5.9000	18.1000
6.8000	18.2000
7.7000	17.9000
8.6000	17.7000
9.4000	18.6000
0.5000	4.7000
0.9000	9.0000
18.1000	27.1000
9.0000	18.9000
13.6000	23.9000

Abb. 5-20:

G-1993; field-first-MSFB	
Re	Sh
1.8000	9.9000
4.5000	13.8000
7.2000	15.4000
9.0000	17.7000
4.5000	14.3000
1.8000	11.4000
3.2000	14.6000
4.1000	14.7000
5.0000	14.3000
5.9000	14.2000
6.8000	16.4000
7.7000	18.5000
8.6000	18.5000
9.5000	18.8000
0.5000	7.4000
0.9000	10.5000
18.1000	19.1000
27.1000	19.5000
36.2000	19.6000
13.6000	20.3000
18.1000	19.9000

22.6000	18.8000
27.1000	19.0000
31.7000	19.1000

Abb. 5-21:

Sh/Sh _{FB} A-1993; flow-first-MSFB			
M*	Re = 5	Re = 3	Re = 1,2
0.0	1.0	1.0	1.0
2.4	0.99	0.96	0.91
3.6	0.95	0.93	0.87
5.3	0.93	0.92	0.84
7.6	0.90	0.91	0.82
10.7	0.86	0.93	0.82
15.5	0.78	0.85	0.80
21.6	0.70	0.81	0.79
37.9	0.66	0.83	0.79
84.3	0.59	0.80	0.78

Abb. 5-22:

Sh/Sh _{FB} A-400; flow-first-MSFB			
M*	Re = 1,7	Re = 1,2	Re = 0,6
0.0	1.0	1.0	1.0
3.5	0.96	0.10	1.0
5.2	0.87	0.78	0.90
7.7	0.79	0.67	0.90
11.2	0.74	0.64	0.84
15.7	0.72	0.64	0.83
22.9	0.76	0.58	0.75
32.1	0.74	0.51	0.68
56.5	0.64	0.35	0.52
125.1	0.48	0.21	0.25

Abb. 5-23:

Sh/Sh _{FB} A-500; flow-first-MSFB			
M*	Re = 3,5	Re = 1,8	Re = 0,6
0.0	1.0	1.0	1.0
3.15	1.0	0.92	1.0
4.68	0.91	0.91	0.90
6.94	0.84	0.93	0.89
10.0	0.73	0.97	0.87
14.1	0.71	0.92	0.87
20.6	0.68	0.94	0.79
28.8	0.59	0.71	0.66
50.7	0.36	0.54	0.58
112	0.18	0.46	0.50

Abb. 5-24:

Sh/Sh _{FB} A-700; flow-first-MSFB			
M*	Re = 4,8	Re = 3,2	Re = 1,5
0.0	1.0	1.0	1.0
3.0	1.0	0.94	0.97
4.4	0.93	0.94	0.92
6.6	0.90	0.88	0.89
9.5	0.92	0.83	0.93
13.3	0.95	0.81	0.84
19.4	0.97	0.82	0.83
27.2	0.97	0.80	0.90
47.8	0.90	0.75	0.77
106	0.87	0.66	0.79

Abb. 5-25:

Sh/Sh _{FB} A-2000; flow-first-MSFB			
M*	Re = 35	Re = 23	Re = 13
0.0	1.0	1.00	1.00
2.9	1.00	1.00	1.00
4.3	1.00	1.00	1.00
6.4	1.00	1.00	1.00
9.3	1.02	1.00	1.02
12.30	1.03	1.02	1.01
18.9	1.04	1.02	1.01
26.5	1.04	1.03	1.01
46.7	1.05	0.97	0.99
103	0.96	0.97	0.93

Abb. 5-25:

A-400 flow-first-MSFB	
M*	Sh/Sh _{FB}
0.0000	1.0000
3.5080	0.9839
5.2170	0.8444
7.7470	0.7863
11.2090	0.7396
15.7100	0.7273
22.9450	0.6983
32.1130	0.6423
56.5150	0.5039
125.1010	0.3119

A-500 flow-first-MSFB	
M*	Sh/Sh _{FB}
0.0000	1.0000
3.1450	0.9811
4.6760	0.9068
6.9440	0.8866
10.0480	0.8577
14.0820	0.8321
20.5670	0.8021
28.7850	0.6564
50.6580	0.4965
112.1360	0.3825

A-700 flow-first-MSFB	
M*	Sh/Sh _{FB}
0.0000	1.0000
2.9680	0.9740
4.4130	0.9284
6.5530	0.8896
9.4820	0.8932
13.2880	0.8686
19.4080	0.8700
27.1630	0.8933
47.8040	0.8071
105.8190	0.7705

A-2000 flow-first-MSFB	
M*	Sh/Sh _{FB}
0.0000	1.0000
2.8960	0.9984
4.3060	1.0013
6.3950	1.0017
9.2530	1.0122
12.9670	1.0203
18.9400	1.0221
26.5070	1.0279
46.6500	1.0013
103.2630	0.9516

G-1993 flow-first-MSFB	
M*	Sh/Sh _{FB}
0.0000	1.0000
2.3750	0.9614
3.5740	0.9241
5.3100	0.8982
7.6560	0.8763
10.6830	0.8478
15.5240	0.7870
21.6420	0.7321
37.9400	0.7027
84.3350	0.6547

Abb. 5-27:

G-1993; MSR, f = 50 Hz	
Re	Sh
0.465	50.60
0.540	58.00
0.770	64.19
1.000	69.47
1.520	76.02
1.550	60.46
1.755	69.40
1.930	68.59
2.520	64.84
2.700	82.62
2.910	66.82
2.950	81.11
3.050	68.47
3.320	60.45
3.490	70.39
3.660	76.96
3.900	90.43
3.935	75.05
4.400	74.73
4.820	70.47
4.850	79.56
4.990	74.12
5.120	75.81
5.400	67.72
5.400	91.82
5.830	84.74
5.890	92.94
5.900	88.52
6.090	92.82
6.650	84.50
6.750	59.19
6.860	53.80
6.860	88.30
6.920	71.34
6.920	73.96
7.620	81.19
7.811	65.37
7.890	49.88
8.030	61.75
8.030	47.78
7.480	68.06
7.890	55.88

Abb. 5-28:

G-1993; MSR, Re = 2	
Re [#]	Sh
3.18	60.89
4.14	65.65
4.77	78.45
7.96	77.26
9.55	87.71
11.15	78.96
12.74	93.39

14.33	91.21
15.92	91.35
16.88	94.46
17.52	86.57
20.70	100.50
22.30	88.14
23.25	82.22
23.89	100.0
26.12	84.78
28.67	65.14
31.85	59.11

G-1993; MSR, Re = 4	
Re [#]	Sh
3.186	39.24
3.186	48.47
4.142	66.00
4.779	72.57
7.965	76.65
9.558	74.50
11.15	67.51
11.15	84.54
12.74	82.07
14.33	92.10
15.92	75.05
15.92	90.43
17.52	92.83
20.70	110.8
22.30	102.3
23.89	87.25
23.89	99.39
28.67	64.31
28.67	55.55
30.26	44.59
31.85	28.39
31.85	44.67

G-1993; MSR, Re = 7	
Re [#]	Sh
3.186	46.66
4.142	72.06
4.779	57.21
7.965	85.04
9.558	64.59
11.151	73.13
12.740	77.15
14.336	93.61
15.929	74.34
20.708	83.99
22.301	111.30
23.894	75.61
26.120	59.66
28.673	71.52
31.859	39.89

Literaturverzeichnis

- G. P. Agarwal, J. L. Hudson und R. Jackson, Fluid mechanical description of fluidized beds; Experimental investigation of convective instabilities in Bounded beds, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **19** (1980), S. 59-66.
- P. K. Agarwal, Transport phenomena in multi particle systems; 2. Particle fluid heat and mass transfer, *Chemical Engineering Science* **43** (1988), S. 2501-2510.
- K. Aminzadeh, T. R. Al Taha, A. R. H. Cornish, M. S. Kolansky und R. Pfeffer, Mass transport around two spheres at low Reynolds numbers, *Int. J. Heat Mass Transfer* **17** (1974), S. 1425-1436.
- K. Anderson, S Sundaresan und R. Jackson, Instabilities and the formation of bubbles in fluidized beds, *J. Fluid. Mech.* **303** (1995), S. 327-366.
- T. B. Anderson und R. Jackson, A fluid mechanical description of fluidized beds; Equations of motion, *I & EC Fundamentals* **6 / 4** (1967), S. 527-539.
- T. B. Anderson und R. Jackson, Fluid mechanical description of fluidized beds; Stability of the state of uniform fluidization, *I & EC Fundamentals* **7 / 1** (1968), S. 12-21.
- T. B. Anderson und R. Jackson, A fluid mechanical description of fluidized beds, Comparison of theory and experiment, *I & EC Fundamentals* **8 / 1** (1969), S. 137-144.
- J. Arnaldos und J. Casal, Study and modelling of mass transfer in magnetically stabilized beds, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **30 / 7** (1987), S. 1525-1529.
- T. Bahar und S. S. Celebi, Performance of immobilized glucoamylase in a magnetically stabilized fluidized bed reactor (MSFBR), *Enzyme and Microbial Technology* **26** (2000), S. 28-33.
- D. V. Boger und Y. L. Yeow, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (B. Evers, S. Hawkins und G. Schulz, Hrsg.), 5th. Aufl., Bd. B1, Kap. 5, VCH, Weinheim 1990.
- B. A. Bolto, D. R. Dixon und R. J. Eldridge, Graft polymerization on magnetic polymer substrates, *Journal Of Applied Polymer Science* **22** (1978), S. 1977-1982.
- S. Brandani und G. Astarita, Analysis of the discontinuities in magnetized bubbling fluidized beds, *Chemical Engineering Science* **51 / 20** (1996), S. 4631-4637.
- M. A. Burns und D. J. Graves, Continuous affinity chromatography using a magnetically stabilized fluidized bed, *Biotechnology Progress* **1 / 2** (1985), S. 95-103.
- M. A. Burns und D. J. Graves, Application of magnetically stabilized fluidized beds to bioseparations, *Reactive Polymers* **6** (1987), S. 45-50.
- M. A. Burns und D. J. Graves, Structural studies of a liquid-fluidized magnetically stabilized bed, *Chem. Eng. Comm.* **67** (1988), S. 315-330.
- A. S. Chetty und M. A. Burns, Continuous protein separation in a magnetically stabilized fluidized bed using nonmagnetic supports, *Biotechnology and Bioengineering* **38** (1991), S. 963-971.

- S. F. Chung und C. Y. Wen, Longitudinal dispersion of liquid flowing through fixed and fluidized beds, *AIChE Journal* **14** (1968), S. 857-866.
- T. M. Cocker, C. J. Fee und R. A. Evans, Preparation of magnetically susceptible polyacrylamide/magnetit beads for use in magnetically stabilized fluidized bed chromatography, *Biotechnology and Bioengineering* **53** (1997), S. 79-87.
- J. P. Couderc, Fluidization (J. F. Davidson, R. Clift und D. Harrison, Hrsg.), 2. Aufl., Kap. 1, Academic Press, London 1985, S. 1-46.
- A. K. Didwania und G. M. Homsy, Flow regimes and flow transitions in liquid fluidized beds, *Int. J. Multiphase Flow* **7 / 6** (1981), S. 563-580.
- J. Eade, G. Gilchrist, B. Henstock, M. Davies, I. Bruce, M. Slaski und A. Lyddiatt, Characterisation of magnetic properties of adsorbent solid phases assembled for use in magnetically stabilized fluidized beds, Second european conference for young researchers (1996), S. 64-66.
- S. Ergun, Fluid flow through packed columns, *Chemical Engineering Progress* **48/2** (1952), S. 89-94.
- C. J. Fee, Stability of the liquid-fluidized magnetically stabilized fluidized bed, *AIChE Journal* **42 / 5** (1996), S. 1213-1219.
- M. R. Fleming, L. A. Wenzel und T. Chao, An experimental study of axial dispersion in countercurrent magnetically stabilized fluidized bed, *Powder Technology* **64** (1991), S. 93-101.
- P. U. Foscolo und L. G. Gibilaro, A fully predictive criterion for the transition between particulate and aggregate fluidization, *Chemical Engineering Science* **39 / 12** (1984), S. 1667-1675.
- P. U. Foscolo, L. G. Gibilaro, R. di Felice und S. P. Waldram, The effect of interparticle forces on the stability of fluidized beds, *Chemical Engineering Science* **40 / 12** (1987), S. 2379-2381.
- M. Franzreb, Entwicklung und experimentelle Überprüfung einer neuen Lösung für die Anwendung der Nernst-Plankschen Gleichung im Falle des filmdiffusionskontrollierten Ionenaustauschs, in: Dissertation am Institut für Technische Chemie; Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe 1992.
- R. Gerber, P. Krist und L. Tarrant, The retention of strongly magnetic particles in single wire HGMS, *IEEE Transactions on magnetics* **32 / 5** (1996), S. 5100-5102.
- L. G. Gibilaro, I. Hossain und P. U. Foscolo, Aggregate behaviour of liquid fluidized beds, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **64 / 12** (1986), S. 931-938.
- B. J. Glassner, I. G. Kevrekidis und S. Sundaresan, Fully developed travelling wave solutions and bubble formation in fluidized beds, *J. Fluid. Mech.* **334** (1997), S. 157-188.
- V. Goetz und D. J. Graves, Axial dispersion in a magnetically stabilized fluidized bed liquid chromatography column, *Powder Technology* **64** (1991), S. 81-92.
- N. F. Gordon, C. M. V. Moore und C. L. Cooney, An overview of continuous protein purification processes, *Biotech. Adv.* **8** (1990), S. 741-762.

- M. Goto, T. Imamura und T. Hirose, Axial dispersion in liquid magnetically stabilized fluidized beds, *Journal of Chromatography A* **690** (1995), S. 1-8.
- L. J. Graham und G. Jovanovic, Dechlorination of p-chlorophenol on a Pd/Fe catalyst in a magnetically stabilized fluidized bed; Implications for sludge and liquid remediation, *Chemical Engineering Science* **54** (1999), S. 3085-3093.
- ABC Verfahrenstechnik (G. Gruhn, W. Fratzscher und E. Heidenreich, Hrsg.), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979.
- A. V. Gusakov, A. P. Sinitsyn, O. V. Protas, I. Y. Davydkin und V. Y. Davydkin, Use of a bioreactor with intense mass transfer for enzymatic hydrolysis of cellulose-containing materials, *Applied Biochemistry and Microbiology* **31 / 3** (1995), S. 310-314.
- A. V. Gusakov, A. P. Sinitsyn, I. Y. Davydkin, V. Y. Davydkin und O. V. Protas, Enhancement of enzymatic cellulose hydrolysis using a novel type of Bioreactor with intensive stirring induced by electromagnetic field, *Applied Biochemistry and Biotechnology* **56** (1996), S. 141-153.
- R. Hausmann, C. Hoffmann, M. Franzreb und W.H. Höll, Mass transfer rates in a liquid magnetically stabilized fluidized bed of magnetic ion-exchange particles, *Chemical Engineering Science* **55** (2000), S. 1477-1482.
- F. Helfferich, Ionenaustauscher, Bd. 1, Kap. 6, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
- A. Hershler, Fluid treating method and apparatus, US-Patent: 3.219.318, 1965.
- A. Hershler, Method for the production and control of fluidized beds, US-Patent: 3.439.899, 1969.
- D. M. Himmelblau und K. B. Bischoff, Process analysis and simulation, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1968.
- C. Hoffmann, Untersuchungen zum Stoffübergang und zur Dispersion in flüssigkeitsdurchströmten magnetisch stabilisierten Wirbelschichten, in: Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie; Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe 1999.
- J. Y. Hristov, Fluidization of ferromagnetic particles in a magnetic field
Part 1: The effect of field line orientation on bed stability, *Powder Technology* **87** (1996), S. 59-66.
- R. Jackson, Convective instability in uniform fluidized beds, *Fluidization Technology* Ed. D. L. Keairns **1** (1975), S. 49-52.
- T. Koloini, M. Sopic und M. Zumer, Mass transfer in liquid-fluidized beds at low Reynolds numbers, *Chemical Engineering Science* **32** (1977), S. 637-641.
- W. Lee, G. Jovanovic und H. T. Kim, The effect of interparticle forces on fluidization regimes in the magnetized fluidized beds, *Korean Journal of Chemical Engineering* **16 / 3** (1999), S. 362-370.
- W. K. Lee, A review of the rheology of magnetically stabilized fluidized beds, *Powder Technology* **64** (1991), S. 69-80.
- O. Levenspiel, Chemical reaction engineering, John Wiley and Sons, INC, New York, London 1962.

- Y. A. Liu, R. K. Hamby und R. D. Colberg, Fundamental and practical developments of magnetofluidized beds: a review, *Powder Technology* **64** (1991), S. 3-41.
- A. G. Livingston und J. B. Noble, Mass transfer in liquid solid fluidized beds of ion exchange resins at low Reynolds numbers, *Chemical Engineering Science* **48 / 3** (1993), S. 1174-1178.
- C. H. Lochmüller und L. S. Wigmann, Affinity separation in magnetically stabilizd fluidized beds: synthesis and performance of packing materials, *Separation Science and Technology* **22** (1987), S. 2111-2125.
- P. J. Lucchesi, W. H. Hatch, F. X. Mayer und R. E. Rosensweig, Magnetically stabilized beds - new gas solids contacting technology, *Proceedings of the 10th World Petroleum Congress, Bucharest, Heyden, Philadelphia* (1979a), S. 419-425.
- L. Michalowsky, *Magnettechnik*, 2. Aufl., Fachbuchverlag, Leipzig, Köln 1995.
- W. J. Moore, *Physical Chemistry*, 4. Aufl., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA 1983.
- M. Nishio, R. M. Serikawa, S. Kagueti und N. Wakao, Axial fluid dispersion in water fluidized beds subjected to a magnetic field, *Chem. Eng. Comm.* **99** (1991), S. 129-138.
- L. Nixon, C. A. Koval, L. Xu, R. D. Noble und G. S. Slaff, The effects of magnetic stabilization on the structure and performance of liquid fluidized beds, *Bioseparation* **2** (1991), S. 217-230.
- I. P. Penchev und J. Y. Hristov, Behaviour of Fluidized beds of ferromagnetic particles in an axial magnetic field, *Powder Technology* **61** (1990), S. 103-118.
- M. Poletto und L. Massimilla, Stability analysis of uniformly fluidized beds in terms of the elastic modulus of the dispersed phase, *Powder Technology* **72** (1992), S. 89-95.
- M. Poletto, R. Bai und D. D. Joseph, Propagation of voidage waves in a two-dimensional liquid-fluidized bed, *Int. J. Multiphase Flow* **21 / 2** (1995), S. 223-239.
- K. Rahman und Streat M., Mass transfer in liquid fluidized beds of ion exchange particles, *Chemical Engineering Science* **36** (1981), S. 293-300.
- F. Richardson und W. N. Zaki, Sedimentation and fluidisation: Part I, *Trans Instn. Chem. Engrs.* **32** (1954).
- R. E. Rosensweig, Fluidization: Hydrodynamic stability with a magnetic field, *Science* **204 / 6** (1979a), S. 57-60.
- R. E. Rosensweig, Magnetic stabilization of the state of uniform fluidization, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **18 / 3** (1979b), S. 260-269.
- R. E. Rosensweig und G. Ciprios, Magnetic liquid stabilization of fluidization in a bed of nonmagnetic spheres, *Powder Technology* **64** (1991), S. 115-123.
- R. E. Rosensweig, G. R. Jerauld und M. Zahn, Structure of magnetically stabilized fluidized solids, *Continuum Models of Discrete Systems*; ed. O. Brulin, R. K. T. Hsieh **4** (1981), S. 137-144.

- R. E. Rosensweig, M. Zahn, W. K. Lee und P. S. Hagan, Theory and experiments in the mechanics of magnetically stabilized fluidized solids, Theory of dispersed multiphase flow, edited by R. E. Mayer Proceedings of an advanced Seminar conducted by the Mathematics Research Center, University of Wisconsin-Madison (1982).
- P. N. Rowe, A convenient empirical equation for estimation of the Richardson-Zaki exponent, *Chemical Engineering Science* **42 / 11** (1987), S. 2795-2796.
- E. Sada, S. Katoh, H. Yoshii und Y. Ban, Rates of gas absorption with interfacial turbulence caused by micro-stirrers, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **57** (1979), S. 704-706.
- E. Sada, S. Katoh und M. Terashima, Performance of an enzyme reactor utilizing a magnetic field, *Biotechnology and Bioengineering* **22** (1980), S. 243-246.
- E. Sada, S. Katoh und Terashima, Enhancement of oxygen absorption by magnetite-containing beads of immobilized glucose oxidase, *Biotechnology and Bioengineering* **23** (1981a), S. 1037-1044.
- E. Sada, S. Katoh, M. Shiozawa und T. Fukui, Performance of fluidized-bed reactors utilizing magnetic fields, *Biotechnology and Bioengineering* **23** (1981b), S. 2561-2567.
- L. M. Sajc, Z. R. Jovanovic, G. Vunjak-Novaakovic, G. N. Jovanovic, R. D. Pesic und D. V. Vukovic, Liquid dispersion in magnetically stabilized fluidized bed (MSFB), *Trans IChemE* **72** (1994) Nr. A, S. 236-240.
- Y. Sakai, H. Taguchi und F. Takahashi, The effect of alternative magnetic field on the pigment ejection from magnetic anisotropic gel beads, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **62** (1989), S. 3207-3210.
- Y. Sakai, M. Kuwahta und F. Takahashi, The effect of alternating magnetic field on the magnetic anisotropic gel beads immobilized catalase, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **63 / 8** (1990), S. 2358-2362.
- Y. Sakai, K. Osada, F. Takahashi und T. Susumu, Preparation and properties of immobilized glucoamylase on a magnetically anisotropic carrier comprising a ferromagnetic powder coated by albumin, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **65 / 12** (1992a), S. 3430-3433.
- Y. Sakai, M. Kuwahata und F. Takahashi, Numerical formulation of pigment release from magnetically anisotropic gel beads with respect to the magnetic moment in an alternating magnetic field, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **65** (1992b), S. 396-399.
- Y. Sakai, Y. Tamyu und F. Takahashi, Enhancement of ethanol formation by immobilized yeast containing iron powder or Ba-ferrite due to eddy current or hysteresis, *Journal of Fermentation and Bioengineering* **77 / 2** (1994), S. 169-172.
- Y. Sakai, A. Oishi und F. Takahashi, 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** (1999) Nr. February 5, S. 363-367.

- F. A. Sauer und R. W. Schögel, Torques exerted on cylinders and spheres by external electromagnetic fields: a contribution to the theory of field induced cell rotation, Proceedings of NATO advanced research workshop: Interactions between electromagnetic fields and cells. September, 17-28, 1984 (1985), S. 203-251.
- K. D. Seibert und M. A. Burns, Effect of hydrodynamic and magnetic stabilization on fluidized-bed adsorption, *Biotechnol. Prog.* **14** (1998), S. 749-755.
- J. H. Siegel, Liquid-fluidized magnetically stabilized beds, *Powder Technology* **52** (1987), S. 139-148.
- J. H. Siegel, Magnetically frozen beds, *Powder Technology* **55** (1988), S. 127-132.
- J. H. Siegel, Early studies of magnetized-fluidized beds, *Powder Technology* **57** (1989), S. 213-220.
- A. P. Sinitsyn, A. V. Gusakov, I. Y. Davydkin und O. V. Protas, A hyperefficient process for enzymatic cellulose hydrolysis in the intensive mass transfer reactor, *Biotechnology letters* **15 / 3** (1993), S. 283-288.
- A. Sumi, Streamline plays an important role in the world's first commercial production of rHSA, *Downstream* **28** (1998), S. 3-5.
- B. E. Terranova und M. A. Burns, Continuous cell suspension processing using magnetically stabilized fluidized beds, *Biotechnology and Bioengineering* **37** (1991), S. 110-120.
- V. S. Thompson und R. M. Worden, Phase holdup, liquid dispersion and gas-to-liquid mass transfer measurements in a three-phase magnetofluidized bed, *Chemical Engineering Science* **52 / 2** (1997), S. 279-295.
- P. Tournié, C. Laguerie und J. P. Couderc, Correlation for mass transfer between fluidized spheres and a liquid, *Chemical Engineering Science* **34** (1979), S. 1247-1255.
- E. Truckenbrod, *Fluidmechanik*, 4. Aufl., Bd. 1, Springer, Berlin 1996.
- J. Werther, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (B. Evers, S. Hawkins und G. Schulz, Hrsg.), 5. Aufl., Bd. B4, Kap. Fluidized-bed reactors, VCH, Weinheim 1990.
- R. H. Wilhelm und M. Kwauk, Fluidization of solid particles, *Chemical Engineering Progress* **44 / 3** (1948), S. 201-218.
- Z. Zhang, C. McFarlane und A. Lyddiatt, Protein adsorption in magnetically stabilized fluidized beds: control of residence time with respect to integrated operations with fermentation, The 1997 jubilee research event IChemE (1997), S. 833-836.
- Y. Zimmels, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (B. Evers, S. Hawkins und G. Schulz, Hrsg.), 5. Aufl., Bd. B2, Kap. 12, VCH, Weinheim 1990.
- Y. Zimmels, W. Resnick und O. Harel, Hysteresis phenomena in magnetized fluidized beds, *Powder Technology* **64** (1991), S. 49-55.