

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Die vorliegende Arbeit knüpft an die Untersuchungen von Fuchs an (Fuchs 2005), der sich bereits mit der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration beschäftigte und das Prinzip der Kombination von Magnetfeldern und klassischer Trenntechnik darstellt. Hierbei beschränken sich die experimentellen Arbeiten auf unterschiedliche Eisenoxide. Analog zur Elektrofiltration, welche ebenfalls intensiv am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe untersucht wurde (Weber 2002), werden das Magnetfeld bzw. die magnetischen Kräfte genutzt, um Filtrationsvorgänge zu beschleunigen. Unerwünschte Sekundäreffekte, wie beispielsweise Elektrolysegasbildung und Erwärmung der Suspension, bleiben bei der Anwendung des magnetischen Feldes aus. Die Anwendbarkeit beschränkt sich auf magnetisierbare Stoffsysteme. Diese Einschränkung kann jedoch für die selektive Separation von Produktgemischen genutzt werden.

Die magnetfeldüberlagerte Abtrennung partikulärer Systeme erfolgt bisher hauptsächlich mittels Hochgradientenmagnetseparation (HGMS). Allerdings konnte sie sich noch nicht als Standardtechnologie durchsetzen. Bei der HGMS erzeugt eine Drahtmatrix im Magnetfeld lokal hohe Feldgradienten, die zur Abscheidung an der Matrix genutzt werden. Zwar lassen sich feine Partikel abscheiden, die Kapazität der Matrix ist allerdings relativ gering, so dass sie häufig abgereinigt werden muss. Dabei gestaltet sich mitunter das Ablösen der Partikel von der Matrix problematisch. Hier bietet sich die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration als alternatives Verfahren an, bei der keine Matrix verwendet wird. Sie zählt deshalb auch zur offenen Gradientenmagnetseparation. Kapazitätslimitierungen der Matrix und Abreinigungsprobleme entfallen. Allerdings müssen im Vergleich zur HGMS höhere Feldstärken aufgesteuert werden. Bei der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration werden zusätzlich die interpartikulären Magnetkräfte genutzt, die teilweise den Wegfall der hohen Gradienten kompensieren. In Kombination mit hohen Feldstärken kann die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration auch als einfache Magnetseparation mit anschließender Filtration betrachtet werden.

Je nachdem ob die Feststoff- oder die Flüssigkeitsabtrennung im Vordergrund steht, unterscheidet Schubert zwischen Klär- und Trennfiltration (Schubert et al. 1990). Ziel der Klärfiltration ist dabei die Reinigung der flüssigen Phase, während bei der Trennfiltration die möglichst vollständige Abtrennung der Flüssigkeit und damit eine geringe Restfeuchte des Feststoffs im Vordergrund steht. Die Reinheit des Filtrats ist dabei im Allgemeinen zweitrangig. In diesem Bereich bietet die Magnetseparation die Möglichkeit, durch einen freien, anpassbaren Parameter das Verhalten magnetisierbarer Partikel selektiv zu steuern (Böhm und Voß 1999).

Hohe Filtrationswiderstände von Produktsystemen im unteren Mikro- und Nanometerbereich führen zu sehr langen Kuchenbildungs- und Entfeuchtungszeiten und machen herkömmliche Verfahren oft unwirtschaftlich. Im Bereich der Trennfiltration von magnetischen Pigmenten oder der Aufarbeitung von Tailingponds bietet die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration durch den Einfluss des magnetischen Felds Chancen zur Durchsatzerhöhung und Restfeuchteerniedrigung (Fuchs 2005).

Ein Anwendungsgebiet in der selektiven Separation zeichnet sich in der Aufarbeitung biotechnologischer Produkte – dem so genannten Downstream Processing – ab. Die Biotechnologie wird als die Technologie der Zukunft gehandelt. Ohne den absoluten Zahlen zu viel Bedeutung beizumessen, zeigen Studien ein großes Potential für diesen Sektor. Der Anteil an biotechnologisch gewonnenen pharmazeutischen Produkten soll bis 2018 auf bis zu 50% anwachsen (1998: 10%) (Storhas 2003). Eiden beziffert die Steigerung des Umsatzes biotechnologischer Produkte in industriellen Prozessen von momentan 5% auf 10 bis 20% in den nächsten Jahren (Eiden 2009). Diese Abschätzung deckt sich mit den Erwartungen der OECD, die den Anteil biotechnologischer Produkte am Bruttoinlandsprodukt sich bis 2030 verdreifachen sieht (Aceves 2009). Flaschel konkretisiert die Chancen und Anforderungen im Bereich der weißen Biotechnologie (Flaschel und Sell 2005). Aus seiner Sicht ist verfahrenstechnisch vor allem die weiße Biotechnologie von Bedeutung. Hohe Erwartungen legt er vor allem in den industriellen bzw. primären Produktionssektor. Aufgrund der meist einfachen biologischen Systeme und vielfältigen Anwendungen kommt der weißen Biotechnologie hier eine Vorreiterrolle zu. So sollen in naher Zukunft 30 bis 60% aller Verfahren wenigstens einen biotechnologischen Schritt enthalten.

Gerade in diesem Bereich der hohen Durchsätze bei vergleichsweise geringer Wertschöpfung sind kostengünstige Verfahren der Schlüssel zur erfolgreichen Umsetzung. Als dringlich wird vor allem die Optimierung der Produktaufarbeitung gesehen, da sie einen großen Anteil der Investitions- und Prozesskosten ausmacht und mit über die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens entscheidet. Hier bietet sich die Magnetseparation als alternative Technologie an (Franzreb 2003). Auf Grund ihres geringen Einflusses auf biologische Materialien und Prozesse eignen sich magnetische Felder gut für den Einsatz in der Bioproduktaufarbeitung. Funktionalisierte Magnetpartikel finden bereits als Standardwerkzeug für biotechnische und biomedizinische Anwendungen im Labor Verwendung (Häfeli et al. 1997; Safarik und Safarikova 2002). Industrielle Pilotprozesse sind bisher noch nicht etabliert, unter anderem da die geeignete Verfahrenstechnik fehlt.

1.2 Ziel der Arbeit und Abgrenzung des Themengebiets

Ziel der Arbeit ist, aufbauend auf den Ergebnissen von Fuchs (Fuchs 2005), das Verständnis der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration zu vertiefen. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Unterscheidung zwischen externen und interpartikulären Magnetkräften und deren Einfluss auf eine Strukturierung des Filterkuchens. Zudem erfolgt die Erweiterung der magnetischen Stoffsysteme auf Kompositpartikel, wie sie als funktionalisierte Trägerpartikel in der Bioproduktaufarbeitung Verwendung finden. Die Interdisziplinarität der Thematik macht es notwendig, das Themenfeld einzugrenzen. Die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit lassen sich unter den folgenden Arbeitshypothesen zusammenfassen:

- i) *Es lässt sich zwischen dem Einfluss der externen und interpartikulären Magnetkräfte auf Kuchenbildung und Durchströmung differenzieren.*

Im Rahmen dieser grundlegenden Untersuchungen wird die Auswirkung der Feldüberlagerung auf Kuchenbildung und Durchströmung sowohl experimentell als auch theoretisch betrachtet. Experimentell wird der Einfluss des Magnetfelds auf die Struktur des gebilde-

ten Haufwerks direkt durch die Betrachtung von sich im Magnetfeld ausbildenden Strukturen und indirekt durch veränderte Filtrationskinetiken und Feststoffdurchsätze untersucht. Eine Simulation der Vorgänge auf Basis der Diskreten Elemente Methode (DEM) legt den Schwerpunkt auf die Darstellung der veränderten Kuchenstruktur. Die Implementierung der hydrodynamischen Kräfte in der Suspension beschränkt sich auf einfache Modelle. Durch Einblicke in den Filterkuchen ergänzt die Simulation die experimentellen Ergebnisse.

ii) Die Magnetfeldüberlagerung lässt sich auf verschiedenen Anlagentypen realisieren.

Die Realisierung geeigneter Trennapparate und Verfahrenskonzepte ist die Voraussetzung für die Anwendung der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration. Mit der Magnet-Drucknutsche, dem Magnet-Pressfilter und dem Magnet-Trommelfilter werden unterschiedliche Möglichkeiten zur Feldüberlagerung und Umsetzung des Prinzips demonstriert. Je nach Apparategeometrie und Ausrichtung des Magnetfelds besitzen die Magnetfeldeffekte unterschiedlich starkes Gewicht, so dass die Mechanismen, die zu einer Abscheidung führen, variieren. Zusätzlich erfolgt die Entwicklung einer Analysenzentrifuge zur Bestimmung magnetischer Partikeleigenschaften oder zur Prozessauslegung. Wie bei allen Magnetseparatoren ist durch entsprechende Werkstoffauswahl zu gewährleisten, dass die Partikel und Flocken nicht an magnetischen oder magnetisierten Anlagenteilen, Ventilen, o.Ä. anhaften.

iii) Die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration lässt sich in unterschiedlichen Anwendungsbereichen implementieren.

Die vorgestellten Prozesse sind als Beispiele zu verstehen, die die Breite der Anwendungspalette zeigen. Die Umsetzung erfolgt in der Pigmentverarbeitung und der selektiven Bioseparation. Gerade im Bereich der selektiven Bioseparation spielen Synthese und Funktionalisierung magnetischer Trägerpartikel eine wichtige Rolle, der im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgegangen wird.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Magnetismus

Dieses Kapitel fasst die Grundgrößen des Magnetismus, magnetische Materialeigenschaften und die Grundzüge der Magnetfelderzeugung zusammen. Inhaltlich orientiert es sich an den Werken von Raith, Franzreb und Michalowsky (Franzreb 2003; Michalowsky 1993; Raith 2006). Solange die Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldgrößen keine direkte Bedeutung besitzt, wird der Übersicht wegen auf eine durchgehend vektorielle Schreibweise verzichtet. Bei Zahlenangaben handelt es sich stets um die jeweiligen Beträge.

2.1.1 Grundgrößen

Um einen geraden, unendlich langen, stromdurchflossenen Leiter (Stromstärke I) ergibt sich in Abhängigkeit des Abstands a die magnetische Feldstärke H nach dem Ampère'schen Gesetz (Gl.2.1). Die Richtung des Magnetfelds ergibt sich nach der Rechtsschraubenregel (Abb.2.1-links).

$$H = \frac{I}{2\pi \cdot a} \quad (2.1)$$

Für technische Anwendungen ist vor allem das durch eine Zylinderspule erzeugte Magnetfeld von Interesse. Innerhalb der Spule ist die magnetische Feldstärke abhängig von der Stromstärke, der Windungszahl N und der Spulenlänge L (Gl.2.2). Das Magnetfeld hat einen annähernd homogenen Verlauf. Nach außen zeigt es den typischen Verlauf eines magnetischen Dipols (Abb.2.1-rechts) (vgl. Kap.2.1.3).

$$H = \frac{I \cdot N}{L} \quad (2.2)$$

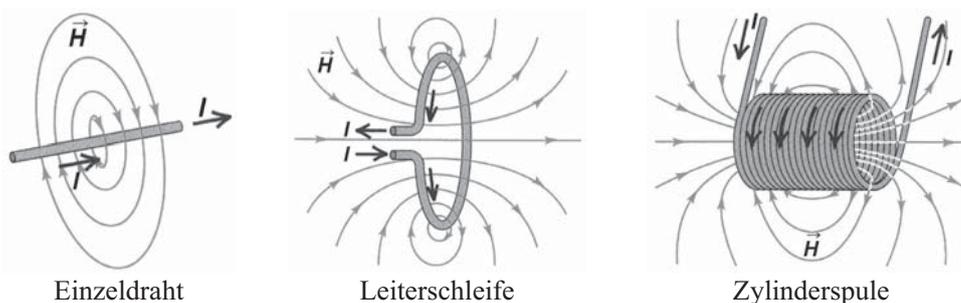


Abb.2.1: Magnetfelder in der Umgebung stromdurchflossener Leiter; nach (Young et al. 2008)

Wird dem stromdurchflossenen Leiter ein äußeres Magnetfeld orthogonal überlagert, so lässt sich ausgehend von der Lorentzkraft F_L die resultierende Kraft nach Gl.2.3 aus dem Vektorprodukt von Leiterlänge L und magnetischer Flussdichte B berechnen. Die vektoriellen Größen bilden ein Rechtsdreiein. Wirkt auf einen Leiter der Länge $L=1\text{m}$, der mit der Stromstärke $I=1\text{A}$ durchflossen wird, die Kraft $F=1\text{N}$, so besitzt das auf ihn wirkende Magnetfeld die magnetische Flussdichte $B=1\text{T}$.

$$\vec{F} = \vec{I} \cdot L \times \vec{B} \quad (2.3)$$

Die magnetische Flussdichte oder magnetische Induktion B wird durch die magnetische Feldstärke hervorgerufen, der Zusammenhang ist durch die Permeabilität μ gegeben (Gl.2.4):

$$B = \mu \cdot H \quad (2.4)$$

Die Permeabilität μ setzt sich aus der magnetischen Feldkonstante μ_0 und der stoffspezifischen relativen Permeabilität μ_r zusammen (Gl.2.5):

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad (2.5)$$

Im Vakuum nimmt μ_r den Wert 1 an, Gleiches gilt näherungsweise für Luft. In diesem Fall wird die Stärke eines Magnetfelds oftmals durch die Induktion B beschrieben, da sie sich lediglich durch die magnetische Feldkonstante unterscheiden. Beim Einbringen eines Materials in ein Magnetfeld ist die relative Permeabilität ein Maß für dessen Polarisation und somit für dessen Einfluss auf das äußere Magnetfeld. Diamagnetische Stoffe verursachen eine lokale Schwächung, während para- und ferromagnetische Stoffe das externe Feld lokal verstärken (vgl. Kap.2.1.2). Bei anisotropen Materialien ist der Tensorcharakter dieser Größen zu berücksichtigen.

Die magnetische Polarisation J beschreibt die Änderung der magnetischen Flussdichte innerhalb der Materie B_i beim Einbringen in ein magnetisches Feld (Gl.2.6):

$$J = B_i - B_0 = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H - \mu_0 \cdot H = \chi \cdot \mu_0 \cdot H \quad (2.6)$$

$$\text{mit } \chi = \mu_r - 1 \quad (2.7)$$

Der Proportionalitätsfaktor χ wird als magnetische Suszeptibilität bezeichnet. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen relativer Permeabilität und Suszeptibilität (Gl.2.7) lässt sich das Verhalten eines Stoffes in einem externen Magnetfeld durch beide Größen beschreiben:

- Diamagnetika: $\chi < 0$ bzw. $\mu_r < 1$
- Paramagnetika: $\chi > 0$ bzw. $\mu_r > 1$
- Ferromagnetika: $\chi \gg 0$ bzw. $\mu_r \gg 1$

Bei gemäßigten Magnetfeldstärken nehmen χ und μ_r für Dia- und Paramagnetika konstante Werte an, während sich für Ferromagnetika eine Abhängigkeit von Feldstärke, Partikelform und -größe zeigt. In dimensionsloser Form wird die Suszeptibilität als Volumensuszeptibilität bezeichnet; bezogen auf die Feststoffdichte ergibt sich die Massensuszeptibilität (χ/ρ_s).

Anstelle der magnetischen Polarisation J wird zur Beschreibung der magnetischen Stoffeigenschaften oftmals die Magnetisierung des Materials herangezogen (Gl.2.8):

$$B_i = \mu_0(H + M) \quad (2.8)$$

$$\text{mit } M = \frac{J}{\mu_0} \quad (2.9)$$

Die Magnetisierung M ist der magnetischen Feldstärke H proportional. Aus Gl.2.6 und Gl.2.9 ergibt sich folgender Zusammenhang (Gl.2.10):

$$M = \chi \cdot H \quad (2.10)$$

Bei Verwendung der Massensuszeptibilität ist die veränderte Einheit der Magnetisierung zu berücksichtigen.

2.1.2 Magnetische Materialeigenschaften

Arten von Magnetismus

Die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern haben ihren Ursprung im magnetischen Moment der Elektronen und der Wechselwirkung dieser Einzelmomente. Ein um einen Atomkern kreisendes Elektron besitzt aufgrund von Bahn- und Eigendrehimpuls ein magnetisches Moment. In einem Festkörper werden die einzelnen Bahn- und Spinimpulse aller Elektronen zu einem Gesamtimpuls bzw. einem magnetischen Gesamtmoment zusammengefasst. Die Besetzungszustände der Elektronenschalen sind somit verantwortlich für die magnetischen Eigenschaften. Das magnetische Moment des Atomkerns und dessen Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen spielt in diesem Zusammenhang keine nennenswerte Rolle.

Ein äußeres Magnetfeld H beeinflusst die magnetischen Bahnmomente. So kommt es zu einer Präzessionsbewegung um die Richtung dieses Feldes. Je nach Besetzungszustand der Elektronenhüllen und je nach Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen resultieren hieraus verschiedene magnetische Zustände (Abb.2.2).

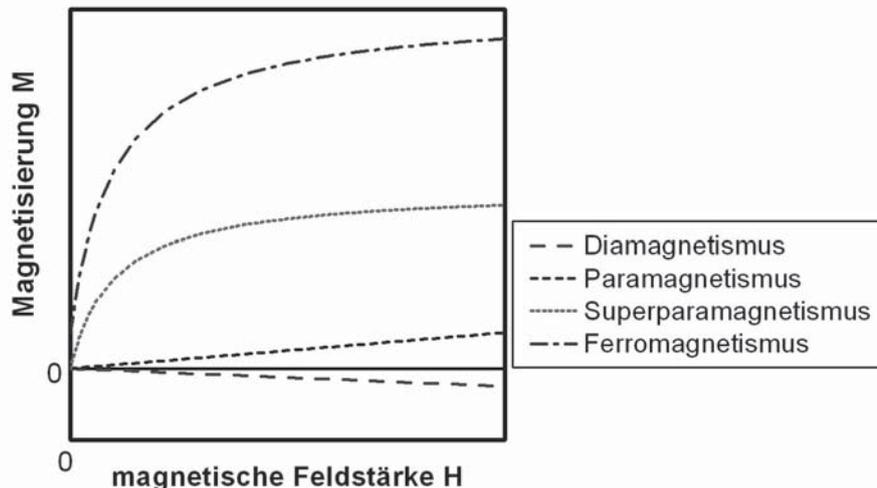


Abb.2.2: Vergleich der Magnetisierungskurven verschiedener Magnetismusarten

Diamagnetismus. Für die magnetische Suszeptibilität diamagnetischer Stoffe gilt $\chi < 0$ bzw. dementsprechend für die relative Permeabilität $\mu_r < 1$. Der Diamagnetismus ist temperaturunabhängig und tritt in allen Materialien auf. Durch vollbesetzte Elektronenschalen und somit abgeschlossene Elektronenkonfiguration kompensieren sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen gegenseitig, so dass nach außen kein magnetisches Gesamtmoment wirkt.

Durch das Einwirken eines äußeren Magnetfelds werden Kreisströme induziert, die ein zum äußeren Feld entgegengesetztes Magnetfeld erzeugen (Lenz'sche Regel), weshalb die Suszeptibilitäten negative Werte annehmen. Im Inneren des Materials kommt es somit zu einer lokalen Schwächung des resultierenden Magnetfelds, wodurch der Stoff eine Kraft in Richtung des schwächeren externen Feldes erfährt. Im Vergleich zu para- und ferromagnetischen Effekten sind die diamagnetischen bedeutend schwächer und werden häufig überlagert.

Zu den diamagnetischen Materialien zählen beispielsweise Wasser, Stickstoff, Edelmetalle und Kristalle. Organische Substanzen sind ebenfalls diamagnetisch.