



GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT  
GÖTTINGEN

Fakultät für  
Physik 

**Masterarbeit**

# **Dynamik von angetriebenen Suspensionen**

## **Dynamics in driven suspensions**

angefertigt am Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation  
von Welm Maximilian Pätzold aus Braunschweig

**Bearbeitungszeit:** 1. Januar 2012 bis 1. Juli 2012

**Erstgutachter:** Dr. Matthias Schröter

**Zweitgutachterin:** Prof. Dr. Annette Zippelius



# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Dynamik von angetriebenen granularen Suspensionen anhand eines fluidisierten Bettes untersucht. Dabei wird die Packungsdichte  $\Phi$  im stationär fluidisierten Zustand in Abhängigkeit von der Flussrate mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  bestimmt. Verschiedene empirische und theoretische Vorhersagen für die Relation zwischen Packungsdichte und Flussrate werden mit den Daten verglichen. Die beste Übereinstimmung zeigt sich mit dem empirischen Richardson & Zaki-Potenzgesetz  $U^{(\Phi)}/U_{\text{stokes}} = (1 - \Phi)^n$ , bei einem Exponenten mit  $n = 4,7$  für Glaskugeln und  $n = 4,5$  für Keramikugeln. Nach jedem Flusspuls wird die resultierende Sedimentpackungsdichte gemessen und ebenfalls in Verbindung mit der vorangegangenen Flussrate gebracht. Dabei zeigt sich, dass sich die Teilchen nach Flusspulsen mit kleinen Flussraten dichter packen als bei großen. Weiter werden Alterungseffekte der Teilchen und der Flüssigkeit, die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit, sowie die Grenzschicht zwischen Suspension und Fluid untersucht.

Am Ende sollen Suspensionen aus granularen Janus-Teilchen betrachtet werden. Janus-Teilchen sind aktiv schwimmende Teilchen und werden häufig als Modellsystem für selbstangetriebene Suspensionen verwendet.

**Stichwörter:** angetriebene Suspensionen, granulare Materie, fluidisiertes Bett, Kugelpackungen, Sedimentation, aktive Materie, Janus-Teilchen

## Abstract

This work investigates the dynamics of driven granular suspensions using a fluidized bed. The packing fraction  $\Phi$  is determined as a function of the flowrate with an accuracy of  $\pm 1\%$ . Multiple empirical and theoretical predictions for the relationship between packing fraction and flowrate are compared with the data. The best agreement is found with the empirical Richardson & Zaki powerlaw  $U^{(\Phi)}/U_{\text{stokes}} = (1 - \Phi)^n$ , with an exponent of  $n = 4.7$  for glass beads and  $n = 4.5$  for ceramic beads. After every flowpulse the resulting packing fraction of the sediment is measured and also connected to the previously applied flowrate. It is found that the particles pack denser after flow pulses of small flowrates compared to large ones. Further aging effect of the particles and the fluid, the minimal fluidization velocity as well as the interface between the suspension and the fluid are investigated.

In the end suspensions of granular Janus-particles are to be examined, Janus-particles are actively swimming particles and are often used as model systems for self-driven suspensions.

**Keywords:** driven suspension, granular matter, fluidized bed, sphere packings, sedimentation, active matter, Janus-particles



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Kugelpackung . . . . .	5
2.2. Navier-Stokes-Gleichung und Reynolds-Zahl . . . . .	7
2.3. Fluidisiertes Bett . . . . .	8
2.3.1. Phänomene im fluidisierten Bett . . . . .	11
2.3.2. Strömungsmechanische Beschreibung . . . . .	14
2.3.3. Kräftegleichgewicht im stationären Zustand . . . . .	16
2.3.4. Strömungswiderstandskoeffizient . . . . .	18
2.3.5. Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit . . . . .	21
2.4. Aktive Materie . . . . .	22
2.4.1. Antriebsmechanismen von Janus-Teilchen . . . . .	25
<b>3. Experimentelle Vorgehensweise</b>	<b>31</b>
3.1. Fluidisiertes Bett . . . . .	31
3.1.1. Versuchsaufbau . . . . .	31
3.1.2. Bildverarbeitung . . . . .	33
3.1.3. Wahl der Pumpe . . . . .	36
3.1.4. Teilchen-Charakterisierung . . . . .	37
3.1.5. Fehlerabschätzung der Messgrößen . . . . .	42
3.2. Aktive Materie . . . . .	46
3.2.1. Janus-Teilchen-Herstellung . . . . .	46
3.2.2. Versuchszelle für Janus-Teilchen . . . . .	50
<b>4. Ergebnisse</b>	<b>51</b>
4.1. Teilchen-Charakterisierung . . . . .	51
4.2. Fluidisiertes Bett . . . . .	55
4.2.1. Instabilitäten . . . . .	55

## *Inhaltsverzeichnis*

4.2.2.	Fluidisierungskurve . . . . .	56
4.2.3.	Langzeit-Messung . . . . .	58
4.2.4.	Flussrate-Packungsdichte-Relation . . . . .	64
4.2.5.	Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit . . . . .	72
4.2.6.	Sedimentpackung . . . . .	73
4.2.7.	Diffuse Grenzschicht . . . . .	78
4.3.	Aktive Materie . . . . .	81
4.3.1.	Platin-Glas-Janus-Teilchen . . . . .	81
4.3.2.	Gold-Polysterene-Janus-Teilchen . . . . .	83
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>85</b>
<b>A.</b>	<b>Konstruktionszeichnungen</b>	<b>91</b>
<b>B.</b>	<b>Versuchsprotokoll: Nasschemische Janus-Teilchen-Herstellung</b>	<b>95</b>
<b>C.</b>	<b>Quellcode Bildverarbeitung</b>	<b>99</b>

# 1. Einleitung

Als granulare Materie werden Ansammlungen von makroskopischen festen Partikeln bezeichnet, die nicht durch thermische Energie beeinflusst werden. Solche Partikel sind typischerweise größer als  $1\ \mu\text{m}$ . Nach oben gibt es keine festgelegte Grenze und so können z.B. auch im Ozean treibende Eisbergfelder, die Saturnringe oder der Asteroidengürtel in unserem Sonnensystem als granulare Materie betrachtet werden. Andere Begriffe für granulare Materie sind granulares Medium oder einfach Granulat.



Abb. 1.1.: Beispiele für granulare Materie. Von links nach rechts: Wüstensand, Eisbergfeld (Bilder: Wikimedia Commons) und künstlerische Darstellung der Saturnringe (Bild: NASA/JPL/University of Colorado).

Die komplexe mechanische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen führt zu einer Vielzahl von Effekten, die häufig aus dem Alltag bekannt sind. So kommt es beim Schütteln eines Granulats, das aus verschiedenen großen Teilchen besteht, zu Segregation, da kleinere Teilchen bevorzugt in entstehende Hohlräume rutschen und große Teilchen dadurch nach oben transportiert werden. Ein Beispiel für dieses Phänomen ist der „Paranuss-Effekt“: Beim Öffnen einer Müslipackung oder einer Tüte gemischter Nüsse liegen die größten Nüsse meistens oben auf und am Boden der Packung sind lediglich Krümel zu finden.

## 1. Einleitung

Gleichzeitig ist die exakte theoretische Beschreibung solcher komplexen Vielkörperprobleme schwierig. Deswegen werden häufig nicht die einzelnen Partikel berücksichtigt, sondern sie gehen als Mittelwert in Form der Packungsdichte  $\Phi$  – die dem Volumenanteil der Partikel auf das Gesamtvolumen entspricht – in die Beschreibung des Systems ein. Es liegt nahe zu versuchen, Methoden der statistischen Mechanik auf granulare Materie zu übertragen, um eine Theorie für granulare Materie zu entwickeln [1].

Abgesehen davon, dass sich die einzelnen Teilchen natürlich in der festen Phase befinden müssen, kann der granularen Materie kein eindeutiger Aggregatzustand zugewiesen werden. Abhängig von der Energie der Teilchen kann sie feste, flüssige oder auch gasförmige Eigenschaften besitzen. Ein häufig genanntes Beispiel, welches dieses Phänomen verdeutlicht, ist die Sanduhr. Der Sand rieselt durch die Verengung zwischen den beiden Glaskolben und zeigt dabei ein fluidähnliches Verhalten. Am Boden der Sanduhr kommen die Teilchen zur Ruhe und bilden einen stabilen, festkörperähnlichen Haufen.

Wenn ein granulares Medium von einem festen in einen dynamischen fluidähnlichen Zustand übergeht, wird von Fluidisierung gesprochen. Eine Methode zur Fluidisierung ist das fluidisierte Bett. Hier wird ein Granulat einem Fluidfluss entgegen der Gravitation ausgesetzt. Bei einer kritischen Flussrate wird die Reibungskraft zwischen Fluid und Teilchen so groß, dass die Netto-Gewichtskraft der Teilchen aufgehoben wird und sie in einen fluidisierten Zustand übergehen, in dem sie sich frei bewegen können. Bei dem Fluid kann es sich um eine Flüssigkeit oder ein Gas handeln. Das zugrunde liegende Prinzip bleibt gleich, im Falle von Gas überwiegt jedoch die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung, während bei einer Flüssigkeit die Teilchen-Flüssigkeit-Wechselwirkung dominant ist [2].

Ein heterogenes Gemisch aus feinen Festkörperpartikeln, die in einer Flüssigkeit verteilt und in der Schwebe gehalten werden, wird Suspension genannt. Suspensionen neigen im Ruhezustand zur Sedimentation und Phasentrennung. In einem fluidisierten Bett wird das Sediment aufgespült und verbleibt in einem stationären fluidisierten Zustand, solange der Flüssigkeitsfluss aufrecht erhalten wird. Es kann also von einer angetriebenen Suspension gesprochen werden.

Fluidisierte Betten finden eine Vielzahl von industriellen Anwendungen, zum Beispiel in der Verarbeitung von Rohöl oder als Reaktoren für chemische Prozesse. Im Alltag sind einfache Anwendungen von fluidisierten Betten zu finden, beispielsweise Popcorn-Maschinen, in denen die Maiskörner von heißem Gas fluidisiert werden bis

sie platzen und zu Popcorn werden. Durch die veränderte Form und Dichte des Popcorns wird es von dem Gasstrom aus dem fluidisierten Bett hinausgetragen und kann in einem Auffangbehälter gesammelt werden.

In dieser Arbeit sollen verschiedene Experimente mit einem fluidisierten Bett durchgeführt werden. Zunächst wird beobachtet, wie sich das System auf langen Zeitskalen verhält und ob Alterungseffekte auftreten. Dann wird die Packungsdichte von verschiedenen Teilchensorten im fluidisierten Zustand in Bezug auf die angelegte Flussrate charakterisiert. Die Messdaten werden mit theoretischen Vorhersagen verglichen. Außerdem wird die Packungsdichte des nach Abschalten des Fluidflusses resultierenden Sediments gemessen. Schließlich wird ein granulares Medium aus aktiver Materie fluidisiert. Hierbei werden selbst-synthetisierte Teilchen verwendet, die von einem externen Feld Energie bekommen und sich dadurch gerichtet bewegen können. Das Verhalten dieser aktiven Materie in einem fluidisierten Bett soll studiert werden.

Der Aufbau der Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden theoretische Grundlagen und Begriffe zum Thema granulare Materie und fluidisierte Betten eingeführt und erläutert. Kapitel 3 stellt die experimentellen Methoden und den Versuchsaufbau vor, sowie Techniken zur Herstellung von aktiven Teilchen. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Kapitel 5 schließt mit einer Zusammenfassung der Arbeit und einem Ausblick auf daran anknüpfende Experimente ab.



## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst einige fundamentale Begriffe der granularen Materie und Strömungsmechanik eingeführt, bevor detailliert empirische Befunde und die Theorie von fluidisierten Betten besprochen werden. Anschließend wird auf aktive Materie im Allgemeinen und dann speziell auf die in dieser Arbeit verwendeten Systeme von kugelförmigen aktiven Teilchen eingegangen.

### 2.1. Kugelpackung

Die Packungsdichte  $\Phi$  eines granularen Mediums ist definiert als der Anteil des Volumens eines Festkörpers am Gesamtvolumen des ausgefüllten Raums

$$\Phi = \frac{V_{\text{solid}}}{V_{\text{ges}}}. \quad (2.1)$$

Die Packungsdichte hängt sehr stark und auf nicht triviale Weise von der Form der Teilchen, deren Größenverteilung und von der Beschaffenheit der Teilchenoberfläche ab. In dieser Arbeit werden die Experimente ausschließlich mit reibungsbehafteten, kugelförmigen Teilchen durchgeführt.

Die dichteste mögliche Kugelpackung entspricht einer hexagonalen Kristallstruktur. Die Packungsdichte ist  $\Phi = \pi/(3\sqrt{2}) \approx 0,74$ . Eine solche Kugelpackung muss allerdings manuell präpariert werden. Wenn monodisperse, reibungsbehaftete Kugeln aus einem fluidähnlichen Zustand sedimentieren oder von einem Behälter in einen anderen geschüttet werden, ordnen sie sich zu einer zufälligen mechanisch stabilen Packung an. Die resultierende Packungsdichte kann dabei in einen weiten Bereich an möglichen Werten fallen und wird unter anderem durch Randeffekte des Behälters, Sedimentationsgeschwindigkeit der Teilchen und der Reibung zwischen den Teilchen beeinflusst [3]. Je langsamer eine Kugel sedimentiert, desto kleiner ist die kinetische Energie, die beim Auftreffen auf eine bereits vorhandene Packung von Teilchen diese verschieben und kompakter packen kann. Die äußeren Grenzen dieses Regimes

## 2. Grundlagen

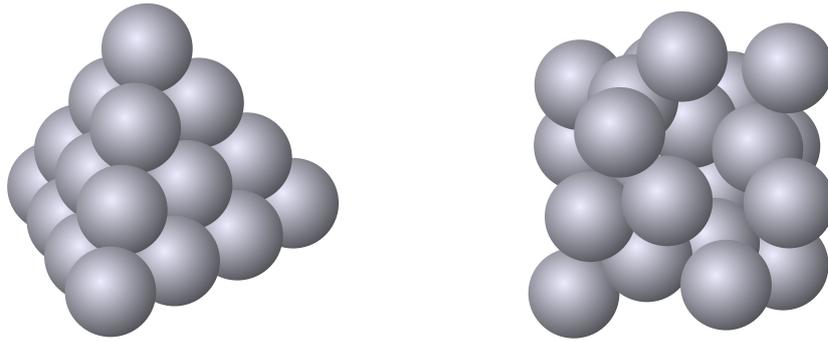


Abb. 2.1.: Links: Hexagonale Kristallstruktur, die dichteste mögliche Kugelpackung. Rechts: Zufällige Kugelpackung, mit geringerer Packungsdichte.

werden definiert durch die loseste zufällige Packung (engl. random loose packing – RLP) und die dichteste zufällige Packung (engl. random close packing – RCP).

Die loseste zufällige Kugelpackung wird in [4] mit  $\Phi_{\text{RLP}} = 0,55$  angegeben. Dieser Wert stammt von rauen Kugeln, die kollektiv in einer Flüssigkeit sedimentierten, deren Dichte fast der Dichte der Teilchen entsprach, so dass die Sedimentationsgeschwindigkeit minimal war. Randeffekte wurden korrigiert. Es kann ebenfalls einen Einfluss auf die Packungsdichte haben, ob die Teilchen nahezu gleichzeitig eine Packung formen oder nacheinander sedimentieren. In [5] wurde der zweite Fall mit einem sanduhrähnlichen Aufbau untersucht und ebenfalls die Packungsdichte in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit der Kugeln untersucht. Es zeigte sich, dass bei größerer Reibung zwischen den Kugeln diese sich erwartungsgemäß loser packen. Es wurden Packungsdichten von  $\Phi_{\text{RLP}} < 0,54$  gemessen, allerdings wurden Randeffekte nicht berücksichtigt.

Nach [6, 7] liegt die dichteste zufällige Kugelpackung bei  $\Phi_{\text{RCP}} = 0,636 - 0,64$ . Die dichteste zufällige Kugelpackung kann durch Schütteln oder Vibrieren erreicht werden, was eine vorhandene Kugelpackung zusätzlich verdichtet [8]. Simulationen von Kugelpackungen lassen vermuten, dass ohne Reibung  $\Phi_{\text{RLP}} = \Phi_{\text{RCP}}$  gilt [9].

Ein weiterer interessanter Punkt bezüglich der Packungsdichte von Kugeln ist der Beginn der Dilatanz. Dilatanz bezeichnet den Effekt, dass ein Granulat unter der Einwirkung von Scherkräften sein Volumen vergrößert, also seine Packungsdichte verringert. Für Packungen ab  $\Phi \approx 0,6$  kommt es zu Dilatanz, losere Packungen hingegen verdichten sich unter Scherkräften [10].

Im Folgenden werden kugelförmige Teilchen immer anhand ihres Durchmessers definiert. Dies hat zum einen messtechnische Gründe, denn bei Siebungen oder op-

tischen Verfahren (vgl. 3.1.4) ist der Durchmesser die Messgröße, zum anderen ist für die Wechselwirkung zwischen Teilchen und Fluid ebenfalls der Durchmesser der entscheidende Parameter. In der Theorie werden die verwendeten Kugeln als monodispers angenommen, auf die reale Größenverteilung der verwendeten Kugeln wird in Kapitel 4.1 eingegangen.

## 2.2. Navier-Stokes-Gleichung und Reynolds-Zahl

Die Navier-Stokes-Gleichung beschreibt die Strömung von newtonschen Fluiden, d.h. von Flüssigkeiten und Gasen deren Schergeschwindigkeit proportional zur Scherspannung ist. Sie lässt sich aus der Impulserhaltung für Strömungen ableiten und bildet zusammen mit der Kontinuitätsgleichung und der Energiegleichung das mathematische Grundgerüst der Strömungsmechanik.

Flüssigkeiten können in guter Näherung als inkompressibel betrachtet werden. Für inkompressible Fluide lautet die Navier-Stokes-Gleichung dann

$$\rho \left[ \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \right] = -\nabla p + \eta \Delta \vec{u} + \vec{F}_{\text{ext}}. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet  $\vec{u}$  die Fluidgeschwindigkeit,  $\rho$  die Dichte und  $\eta$  die dynamische Viskosität des Fluids, sowie  $p$  den Druck. Somit beschreiben die einzelnen Terme – von links nach rechts – Trägheit, Druck, Reibung und äußere Kräfte. Äußere Kräfte  $F_{\text{ext}}$  können beispielsweise die Gewichtskraft oder magnetische bzw. elektrische Kräfte sein.

In der Fluidodynamik sind dimensionslose Kennzahlen sehr wichtig. Sie sind die Parameter in einem dimensionslosen mathematischen Modell. Zwei Prozesse oder Zustände sind einander ähnlich, wenn die dimensionslosen Kennzahlen ähnlich sind. Damit werden realitätsnahe Modellversuche im Wind- oder Wasserkanal möglich. Eine der wichtigsten dimensionslosen Kennzahlen ist die Reynolds-Zahl, benannt nach Osborne Reynolds<sup>1</sup>. Sie repräsentiert das Verhältnis zwischen Trägheitskraft und der viskosen Kraft und ergibt sich zum Beispiel als reziproker Vorfaktor des Reibungsterms einer entdimensionalisierten Form der Navier-Stokes-Gleichung

$$\text{Re} = \frac{\text{Trägheit}}{\text{Viskosität}} = \frac{\rho U^2 L^2}{\eta L U} = \frac{\rho U L}{\eta}. \quad (2.3)$$

<sup>1</sup>Britischer Physiker (\*1842 – †1912), der wesentliche Beiträge zur Strömungsmechanik lieferte.

## 2. Grundlagen

$U$  ist die charakteristische Strömungsgeschwindigkeit des Fluids gegenüber dem Körper,  $L$  ist eine charakteristische Längeneinheit des Systems. Das kann die Breite eines durchströmten Rohrs sein oder der Durchmesser eines darin enthaltenen Körpers. Für einen typischen Schwimmer im Wasser berechnet sich die Reynolds-Zahl

$$\text{Re} = \frac{1000 \text{ kg/m}^3 \cdot 1 \text{ m/s} \cdot 2 \text{ m}}{1 \text{ g/m}\cdot\text{s}} = 2 \cdot 10^6.$$

Für Vögel, Fische oder Flugzeuge ergeben sich ebenfalls Zahlen mit  $\text{Re} \gg 1$ . Die Trägheit überwiegt hier. Für ein Bakterium in Wasser berechnet sich hingegen

$$\text{Re} = \frac{1000 \text{ kg/m}^3 \cdot 10 \text{ }\mu\text{m/s} \cdot 10 \text{ }\mu\text{m}}{1 \text{ g/m}\cdot\text{s}} = 10^{-4}.$$

Viskose Kräfte überwiegen, weshalb ein Bakterium sofort stoppen wird, wenn es mit seinem Flagella-Schlag aufhört. Ein Schwimmer, der die Schwimmbewegung einstellt, wird aufgrund der Massenträgheit zunächst weiter durchs Wasser treiben.

### 2.3. Fluidisiertes Bett

Um zu verstehen, wie ein fluidisiertes Bett funktioniert, muss zunächst betrachtet werden, was passiert, wenn ein Fluid durch ein poröses Medium strömt. Bereits 1856 fand Henry Darcy<sup>2</sup> auf empirische Weise das nach ihm benannte Darcy-Gesetz, welches eine Relation für den Fluss eines Fluids durch ein poröses Medium in Abhängigkeit von dessen Viskosität und dem Druckabfall über eine gegebene Strecke darstellt. Inzwischen konnte es aber auch als spezielle Lösung der Navier-Stokes-Gleichung abgeleitet werden. Abbildung 2.2 verdeutlicht den Zusammenhang, das Darcy-Gesetz lautet dann

$$Q = -\frac{\kappa A}{\eta} \cdot \frac{(p_b - p_a)}{L} \iff U = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p. \quad (2.4)$$

Dabei ist  $(p_b - p_a)$  die Druckdifferenz, die sich nach Durchströmen der Strecke  $L$  einstellt. Die Flussrate  $Q$  ist gegeben in den Einheiten Volumen pro Zeit. Wird die Gleichung durch den Strömungsdurchmesser  $A$  geteilt, kann sie auch über die sogenannte Leerrohrgeschwindigkeit  $U$  in Strecke pro Zeit ausgedrückt werden. Der Druckgradient  $\nabla p$  repräsentiert den Druckabfall über das poröse Medium. Der Fak-

---

<sup>2</sup>Französischer Wasserbau-Ingenieur (★1803 – †1858), der im Bereich der Hydraulik arbeitete.

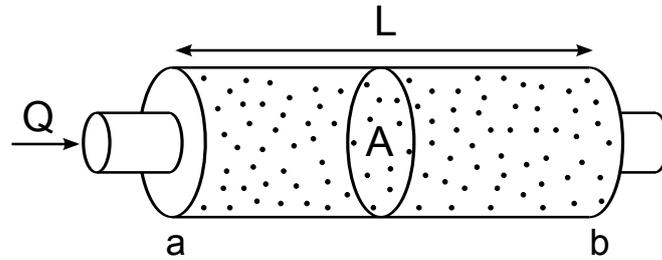


Abb. 2.2.: Schema einer Rohrströmung durch ein poröses Medium, zur Verdeutlichung des Darcy-Gesetzes.

tor  $\kappa$  ist die Permeabilität und repräsentiert die Durchlässigkeit des porösen Mediums für ein Fluid. Vergleichbar ist dies mit der Leitfähigkeit eines Materials für elektrischen Fluss (Ohm'sches Gesetz), der Diffusivität (Fick'sches Gesetz) oder der Wärmeleitfähigkeit (Fouriers' Gesetz).

Wird nun die Flussrate auf den kritischen Wert  $Q_{\text{krit}}$  erhöht, so dass der Druckgradient die Gewichtskraft der Teilchen auf die Querschnittsfläche des Bettes ausgleicht, reagiert das System, indem der Teilchenblock nach oben verschoben wird. Dies wird Beginn der Fluidisierung genannt. Die Sedimentationsgeschwindigkeit eines einzelnen Teilchens in einem Fluid ist jedoch viel größer als die von vielen Teilchen in einer Suspension, auch beeinträchtigte Sedimentation (engl. hindered settling) genannt [11]. Also fangen die untersten Teilchen an, in den teilchenfreien Raum zu sedimentieren, was zu einer Verringerung der Packungsdichte führt, während sich die darüberliegenden Teilchen zunächst noch gegenseitig blockieren. Für Flussraten, die größer sind als  $Q_{\text{krit}}$ , expandiert das Bett und die Packungsdichte verringert sich, bis ein Gleichgewicht erreicht wird. Der Druckabfall bleibt konstant (siehe Abb. 2.3).

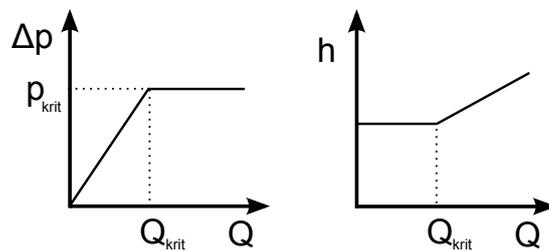


Abb. 2.3.: Schematische Darstellung des Druckabfalls  $\Delta p$ , sowie der Betthöhe  $h$  als Funktion der Flussrate  $Q$ .

## 2. Grundlagen

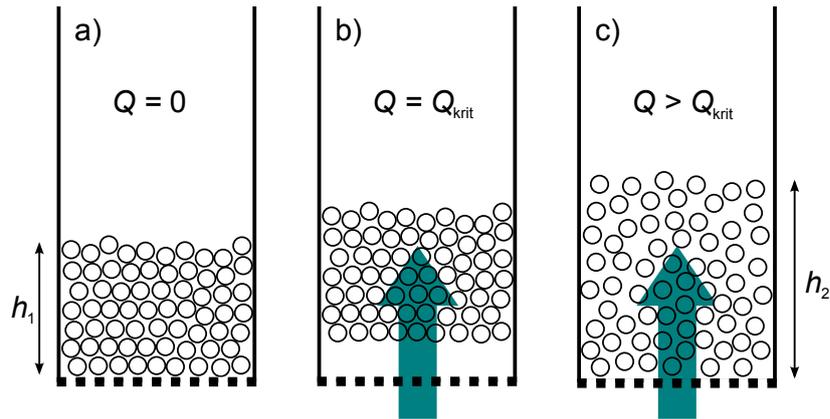


Abb. 2.4.: Schema eines fluidisierten Bettes. a) zeigt eine Packung aus sedimentierten Teilchen ohne Fluidbewegung  $Q = 0$ , b) zeigt den Beginn der Fluidisierung wo  $Q = Q_{krit}$  gilt und c) zeigt den fluidisierten Zustand für  $Q > Q_{krit}$ , die Packung ist von der Höhe  $h_1$  auf  $h_2$  expandiert.

Wenn im Folgenden vom fluidisierten Zustand die Rede ist, ist damit immer dieser Gleichgewichtszustand gemeint.

Dass die Teilchen innerhalb der Suspension mehr Auftrieb erfahren, führt nicht nur dazu, dass sich in einem expandierenden fluidisierten Bett die Packungsdichte verringert, sondern sorgt auch dafür, dass es eine scharfe Grenze zwischen Suspension und Fluid gibt. Ein einzelnes Teilchen oberhalb der Suspension wird schneller sedimentieren als ein Teilchen in der Suspension und somit in diese zurückfallen. In einem Bezugssystem, das sich mit dem Fluid bewegt, kann der fluidisierte Zustand auch als stationäre sedimentierende Suspension betrachtet werden.

Eine fundamentale Eigenschaft des fluidisierten Bettes ist der Zusammenhang zwischen Flussrate und Packungsdichte im fluidisierten Zustand. Richardson und Zaki fanden für dieses Problem 1954 eine empirische Beschreibung, anhand eines Potenzgesetzes [12]

$$\frac{U(\Phi)}{U_{stokes}} = (1 - \Phi)^n. \quad (2.5)$$

Die Stokesgeschwindigkeit  $U_{stokes}$  bezeichnet die Endgeschwindigkeit einer einzelnen sedimentierenden Kugel. Anhand der Messdaten für verschiedenste Systeme fanden sie relativ komplizierte Ausdrücke für den Exponenten  $n$  in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser, Durchmesser der Fluidisierungszelle und der Reynolds-Zahl (vgl.

Tabelle 2.1 in Kapitel 2.3.4). Allerdings hat sich für kleine Reynolds-Zahlen  $n \approx 5$  als gute Näherung bewährt [13].

Da die Dynamik eines fluidisierten Bettes äußerst komplex ist, gibt es keine vollständige theoretische Beschreibung, die verlässliche Vorhersagen über die Packungsdichte-Fluidgeschwindigkeits-Relation machen kann. Eine theoretische Annäherung an das Problem folgt in Kapitel 2.3.2. Ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung eines fluidisierten Bettes ist die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit. Auch hier gestalten sich theoretische Vorhersagen schwierig, da sie stark von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Teilchenoberfläche abhängen.

### 2.3.1. Phänomene im fluidisierten Bett

Im Folgenden sollen einige Phänomene im fluidisierten Bett vorgestellt und erläutert werden.

#### Instabilitäten und Geldart Gruppen

Fluidisierte Betten sind häufig nicht homogen. Gasfluidisierte Betten sind zum Beispiel sehr instabil. Bei den auftretenden Instabilitäten handelt es sich oft um Blasen, die am Boden entstehen und nach oben aufsteigen. Blasen bezeichnen in diesem Fall teilchenfreie Bereiche in der Suspension, die sich wie Blasen in einer Flüssigkeit mit niedriger Viskosität und Oberflächenspannung verhalten [2]. Sie können koaleszieren und größere Blasen bilden bis zu Blasenblöcken (engl. slugs), welche die ganze Fluidisierungszelle ausfüllen.

Mit einer Flüssigkeit fluidisierte Betten sind hingegen deutlich stabiler und bei niedrigen Reynolds-Zahlen – also bei hoher Viskosität der Flüssigkeit oder bei kleinen Teilchen – kann homogene Fluidisierung über einen größeren Bereich von Flussraten beobachtet werden [14]. Wenn bei Flüssigkeiten Instabilitäten auftreten, zeigen sich diese eher durch Schwankungen in der Teilchenkonzentration, die wellenartig von unten nach oben durch das fluidisierte Bett propagieren (engl. travelling waves) [15]. Es wurde inzwischen gezeigt, dass diese Wellen kollabieren können und es so zur Blasenbildung kommt [16].

Derek Geldart schlug eine Einteilung von gasfluidisierten Betten in vier Kategorien vor, welche die verschiedenen Stabilitätszustände charakterisieren [17]. Die charakterisierenden Parameter sind dabei die Dichtedifferenz zwischen Festkörper und Gas und der Teilchendurchmesser.

## 2. Grundlagen

- **Gruppe A** steht für kleine Teilchen mit einer Dichte die typischerweise unter  $1,4 \text{ g/cm}^3$  liegt. Sie zeigen eine gleichmäßige Expansion des Bettes vom Beginn der Fluidisierung bis zum stationären Zustand.
- **Gruppe B** umfasst Teilchen in der Größenordnung  $40\text{--}500 \mu\text{m}$  und einer Dichte, zwischen  $1,4 \text{ g/cm}^3$  und  $4 \text{ g/cm}^3$ , bei denen es direkt zu oder kurz nach Beginn der Fluidisierung zu Blasenbildung kommt. Die Expansion im fluidisierten Zustand ist eher gering und nach Abschalten des Gasflusses fallen die Teilchen sehr schnell zurück in den sedimentierten Zustand.
- **Gruppe C** enthält Teilchen, für die die Wechselwirkung untereinander eine große Rolle spielt. In der Regel sind dies sehr kleine oder stark elektrostatisch geladene Teilchen. Homogene Fluidisierung ist kaum möglich, da die Kraft zwischen den Teilchen größer ist, als die welche das Fluid aufbringen kann.
- **Gruppe D** steht für Teilchen, die entweder sehr groß sind oder eine hohe Dichte besitzen oder beide Merkmale aufweisen. Fluidisierung ist nur bei sehr hohen Fluidenergien möglich und auch dann zeigt sich eher ein pulsierendes Verhalten aufgrund von großen aufsteigenden Blasen statt einer homogenen Fluidisierung.

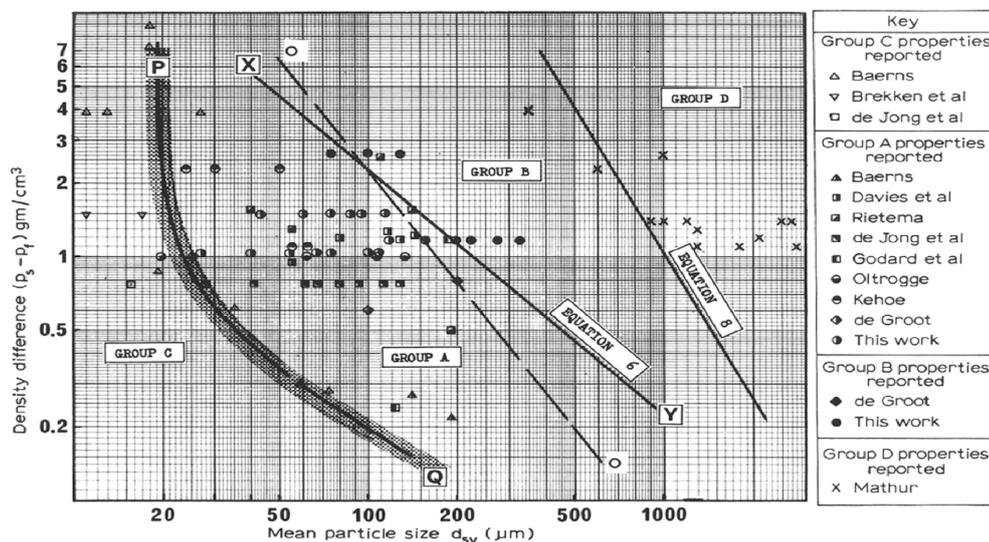


Abb. 2.5.: Geldart-Diagramm: Dargestellt ist die Dichtedifferenz zwischen Teilchen und Fluid über den mittleren Teilchendurchmesser. Entnommen aus [17].

Das Geldart-Diagramm gibt es bisher nur für gasfluidisierte Betten, wobei prinzipiell nichts dagegen spricht, eine ähnliche Gruppeneinteilung auch auf Flüssigkeiten anzuwenden.

#### **Fluidisierung von polydispersen Teilchen**

Werden polydisperse Teilchen fluidisiert, wird auf Grund der unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten verschieden großer Teilchen erwartet, dass sich bei einer Langzeitfluidisierung über kurz oder lang eine Segregation der Suspension einstellt. Bei Untersuchungen an bidispersen Suspensionen bestätigte sich diese Annahme für Teilchen, deren Größenverhältnis  $S$  groß genug war ( $S \geq 1,43$ ) [18]. Für Teilchen mit ähnlicher Größe ( $S \leq 1,43$ ) war ein pseudo-periodischer Vorgang zwischen langsamer Segregation und schneller Vermischungsphase zu beobachten.

#### **Weitere Effekte**

Als Maß für die Geschwindigkeitsfluktuation von fluidisierten Teilchen lässt sich eine granulare Temperatur definieren [19]. Die granulare Temperatur kann zum Beispiel über das Specklemuster gemessen werden [20]. Ein Laser wird auf das Granulat gerichtet. Bewegen sich die Teilchen, ändert sich das Specklemuster und es kommt zu Intensitätsfluktuationen. Von diesen können Rückschlüsse auf die mittlere Teilchenbewegung gezogen werden. Das Messen der granularen Temperatur kann Aufschlüsse über Phasenübergänge geben, zum Beispiel vom fluidisierten Zustand zum sedimentierten Zustand. Es lässt sich auch ein Übergang zu glasähnlichem Verhalten beobachten. Wenn die Flussrate vom fluidisierten Zustand aus langsam reduziert wird, kann dies als Abkühlen des Systems interpretiert werden. In [21] wird beobachtet, dass das dynamische Verhalten des fluidisierten Bettes kurz vor dem sedimentierten Zustand mit sinkender Flussrate mehr und mehr heterogen wird, was charakteristisch für den Glasübergang ist.

Wenn im stationär fluidisierten Zustand der Fluidfluss abgeschaltet wird, kollabiert das fluidisierte Bett zurück in den sedimentierten Zustand. In [22] konnte gezeigt werden, dass die Packungsdichte des resultierenden Sediments ausschließlich von der vorangegangenen Fluidisierungs-Flussrate abhängt, also unabhängig ist von jeder sonstigen Fluidisierung, der das System vorher ausgesetzt war. Ein fluidisiertes Bett ist demnach geeignet, um eine verlässlich reproduzierbare Packungsdichte in einem granularen Medium zu erzeugen. Dies ist nützlich für andere Experimente,

## 2. Grundlagen

die wohldefinierte Anfangsbedingungen benötigen, so zum Beispiel Schubspannungsmessungen an Kugelpackungen [10].

Es wurde beobachtet, dass die Teilchenkollisionen im fluidisierten Bett zu Abrieb führen, was eine glattere Oberfläche bei Teilchen zur Folge hat, die über viele Zyklen fluidisiert wurden. Dadurch verringern sich die Reibungskräfte zwischen den Teilchen und es sind höhere Packungsdichten im sedimentierten Zustand für glatte Teilchen zu beobachten als für raue [22].

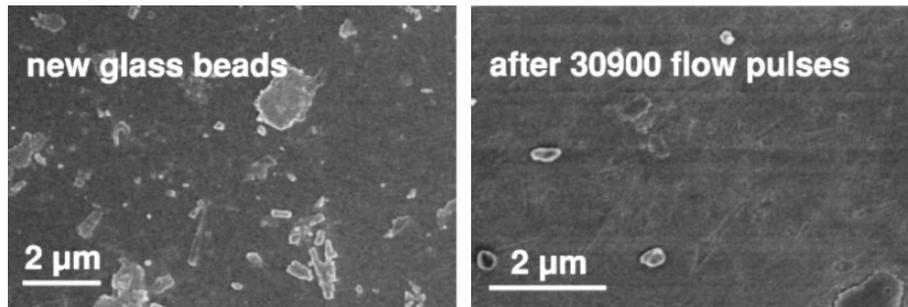


Abb. 2.6.: SEM-Aufnahmen der Oberflächenrauigkeit von Glaskugeln ( $d = 250 \mu\text{m}$ ) vor und nach 30900 Flusspulsen in einem fluidisierten Bett. Entnommen aus [22].

### 2.3.2. Strömungsmechanische Beschreibung

Ein System, bestehend aus Teilchen, die in einem Fluid verteilt sind, wird vollständig charakterisiert von der Navier-Stokes-Gleichung, die die Bewegung des Fluids beschreibt und den Newton'schen Bewegungsgleichungen, die die Teilchen beschreiben. Im Falle einer sehr großen Anzahl an Teilchen, die relativ dicht gepackt sind wie in einem fluidisierten Bett, wird das System viel zu kompliziert, um direkte Lösungen berechnen zu können. Deshalb müssen Vereinfachungen und Näherungen vorgenommen werden, um das Problem auf eine kleine Anzahl von partiellen Differentialgleichungen zurückzuführen.

Die folgende Rechnung basiert auf einem Ansatz von Anderson und Jackson [23, 24]. Wie viele andere hatten sie das Ziel, die Punktvariablen durch lokale Durchschnittsvariablen zu ersetzen. Diese lokalen Durchschnittsvariablen stellen einen Mittelwert über eine Region im System dar, die sehr viele Teilchen enthält, aber im Vergleich zur makroskopischen Skala immer noch sehr klein ist. Die Packungsdichte der Teil-

chen übernimmt die Rolle des Gewichtungsfaktors. Dieses Konzept bildet ebenfalls einen Grundstein in der kinetischen Gastheorie, in der die Anzahl an Atomen pro Einheitsvolumen betrachtet wird statt jedes einzelnen Atoms.

Für den einfachsten Fall von homogener Fluidisierung von monodispersen Teilchen genügt eine Beschreibung des Systems entlang der vertikalen x-Achse [25]. Es wird zuerst eine Bewegungsgleichung für das Fluid aufgestellt, die der Navier-Stokes-Gleichung, und dann eine für die Teilchen, die den Newton'schen Gesetzen genügen muss. Der Index „s“ (solid) steht dabei für die Eigenschaften des Festkörpers und „f“ (fluid) für die des Fluids

$$(1 - \Phi)\rho_f \left[ \frac{\partial u_f}{\partial t} + u_f \frac{\partial u_f}{\partial x} \right] = -(1 - \Phi) \frac{\partial p}{\partial x} - nf - (1 - \Phi)\rho_f g, \quad (2.6)$$

$$\Phi\rho_s \left[ \frac{\partial u_s}{\partial t} + u_s \frac{\partial u_s}{\partial x} \right] = -\Phi \frac{\partial p}{\partial x} + nf - \Phi\rho_s g - \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad (2.7)$$

mit

$$nf = (1 - \Phi)\beta(\Phi)(u_f - u_s) + \Phi C(\Phi)\rho_s \frac{d(u_f - u_s)}{dt}. \quad (2.8)$$

Die Terme repräsentieren wieder Trägheit, Druck, Reibung und äußere Kräfte. Die äußere Kraft ist für das Fluid nur die Gewichtskraft. In der Bewegungsgleichung der Teilchen kommt zur Gewichtskraft ein weiterer Spannungsterm hinzu, der die Wechselwirkung zwischen den Teilchen beschreibt. Der Reibungsterm  $nf$  beschreibt die Wechselwirkung zwischen Fluid und Teilchen. Für kleine Reynolds-Zahlen wird der Strömungswiderstandskoeffizient  $\beta$  linear in  $(u_f - u_s)$  und hängt deshalb nur von  $\Phi$  ab. Ein sich durch ein Fluid bewegendes Teilchen muss auch das Fluid bewegen, da Teilchen und Fluid nicht gleichzeitig denselben physischen Raum einnehmen können. Dieser Effekt kann berücksichtigt werden, indem dem Teilchen ein Fluidvolumen zugewiesen wird, das sich mit ihm mitbewegt und dem Teilchen zusätzliche Masse gibt.  $C$  ist ein Koeffizient, der diese virtuelle Masse berücksichtigt. Es wird angenommen, dass  $C$  von  $\Phi$  abhängt.

Der einfachste Fall – und für diese Arbeit relevante – ist der stationäre Zustand gleichmäßiger Fluidisierung. Die lokale Durchschnittsgeschwindigkeit der Teilchen ist Null ( $u_s = 0$ ), die lokale Durchschnittsgeschwindigkeit des Fluids ist räumlich und zeitlich konstant ( $\frac{\partial u_f}{\partial x} = \frac{\partial u_f}{\partial t} = 0$ ) und die Packungsdichte ist räumlich homogen

## 2. Grundlagen

und unabhängig von der Zeit. Setze außerdem  $\nabla p := \frac{\partial p}{\partial x}$ . Mit diesen Annahmen reduziert sich die Bewegungsgleichung des Fluids zu

$$-\nabla p - \beta(\Phi)u_f - \rho_f g = 0 \quad (2.9)$$

und die Summe aus (2.6) und (2.7) liefert

$$-\nabla p - \rho_f g - \Phi(\rho_s - \rho_f)g = 0. \quad (2.10)$$

Der Druck, der durch die Teilchen entsteht, ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtdruck und hydrostatischem Druck des reinen Fluids. Der hydrostatische Druckgradient ist durch  $-\nabla p_{\text{hydro}} = \rho_f g$  gegeben. Damit kann der Druckabfall, den das Fluid durch das Durchströmen der Teilchen erfährt, beschrieben werden als  $\nabla p_{\text{drop}} = \nabla p - \nabla p_{\text{hydro}}$ . Daraus folgt

$$-\nabla p_{\text{drop}} = \beta(\Phi)u_f = \Phi(\rho_s - \rho_f)g. \quad (2.11)$$

Der über das ganze fluidisierte Bett integrierte Druckabfall bleibt im fluidisierten Zustand natürlich konstant (vgl. Abb. 2.3). Für den Druckabfall, der durch ein durchströmtes Bett aus Teilchen entsteht, gibt es verschiedene Näherungen (vgl. Kapitel 2.3.4). Diese können benutzt werden, um  $\beta(\Phi)$  zu berechnen und damit eine Relation zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Packungsdichte zu erlangen.

### 2.3.3. Kräftegleichgewicht im stationären Zustand

In diesem Kapitel soll ein intuitiver Ansatz zur Beschreibung des stationären Zustandes eines fluidisierten Bettes vorgestellt werden, der auf dem Kräftegleichgewicht einer Kugel in der Suspension basiert und dasselbe Ergebnis liefert, wie die Näherungen des strömungsmechanischen Ansatzes.

Für einen einzelnen sphärischen Körper in einer Flüssigkeit gilt folgendes Kräftegleichgewicht

$$F_d = F_g - F_b. \quad (2.12)$$

Für die Gewichtskraft, die auf eine Kugel wirkt, gilt

$$F_g = \rho_s V g. \quad (2.13)$$

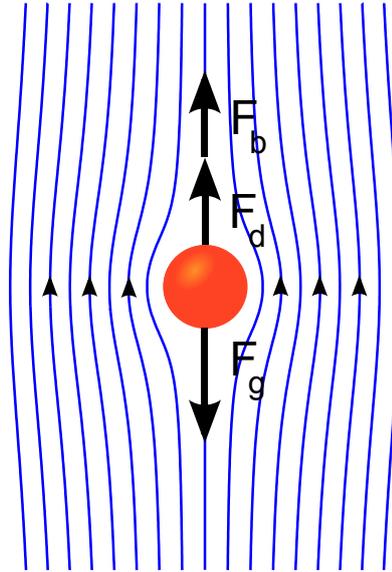


Abb. 2.7.: Kräftegleichgewicht aus Auftriebs-, Reibungs- und Gewichtskraft einer umströmten Kugel (Bild: Wikimedia Commons).

Für die statische Auftriebskraft wird die Dichte wieder mit einer lokalen Durchschnittsvariablen dargestellt, indem die Dichte der Suspension als gewichteter Mittelwert aus Dichte des Fluids und Dichte der Teilchen dargestellt wird. Es ergibt sich

$$F_b = (\Phi\rho_s + (1 - \Phi)\rho_f)Vg. \quad (2.14)$$

Der Strömungswiderstand wird als Produkt aus Stokes-Reibung und eines von der Packungsdichte abhängenden Strömungswiderstandskoeffizienten  $f(\Phi)$  angenommen

$$F_d = F_{\text{stokes}} \cdot f(\Phi) = 3\pi d\eta U f(\Phi). \quad (2.15)$$

Einsetzen in (2.12) liefert

$$3\pi\eta dU f(\Phi) = g\frac{\pi}{6}d^3(\rho_s - \rho_f)(1 - \Phi) \quad (2.16)$$

$$\Rightarrow \frac{U(\Phi)}{U_{\text{stokes}}} = \frac{(1 - \Phi)}{f(\Phi)}. \quad (2.17)$$

## 2. Grundlagen

Die Stokeseschwindigkeit ist gegeben als

$$U_{\text{stokes}} = \frac{gd^2(\rho_s - \rho_f)}{18\eta}. \quad (2.18)$$

Um die Relation zum durch die Teilchen verursachten Druckabfall herzustellen, wird die Auftriebskraft in zwei Komponenten zerlegt: In die Auftriebskraft eines Teilchens in einem reinen Fluid und die Auftriebskraft, die es durch den Druckgradienten  $\nabla p_{\text{drop}}$  erfährt, der von den anderen Teilchen erzeugt wird.

$$\begin{aligned} F_b &= \rho_f V g - V \nabla p_{\text{drop}} = (\Phi \rho_s + (1 - \Phi) \rho_f) V g \\ \Rightarrow -\nabla p_{\text{drop}} &= \Phi (\rho_s - \rho_f) g \end{aligned} \quad (2.19)$$

Dieses Ergebnis ist konsistent mit (2.11). Einsetzen in (2.16) liefert

$$F_d = -\frac{V}{\Phi} (1 - \Phi) \nabla p_{\text{drop}}, \quad (2.20)$$

was der Relation zwischen Strömungswiderstand und Druckabfall aus [26] entspricht. Für den Strömungswiderstandskoeffizienten folgt damit

$$f(\Phi) = -\frac{1 - \Phi}{\Phi} \cdot \frac{d^2}{18\eta U} \nabla p_{\text{drop}}. \quad (2.21)$$

Unter der Verwendung von (2.11) und  $U = (1 - \Phi)u_f$  folgt für die Relation zwischen  $f(\Phi)$  und  $\beta(\Phi)$

$$\beta(\Phi) = \Phi \frac{18\eta}{d^2} \cdot f(\Phi). \quad (2.22)$$

### 2.3.4. Strömungswiderstandskoeffizient

Für den Strömungswiderstandskoeffizienten  $f(\Phi)$  gilt es nun einen Ausdruck zu bestimmen. Dabei helfen Gleichungen, die wie das Darcy-Gesetz, den Druckabfall eines Fluids, das durch eine stationäre Packung von Partikeln fließt, beschreiben und dabei Näherungen für die Permeabilität  $\kappa$  enthalten.

Im Folgenden werden einige dieser Relationen vorgestellt und  $f(\Phi)$  berechnet. Falls gewünscht lässt sich  $\beta(\Phi)$  dann aus Gleichung 2.22 bestimmen.

### Carman-Kozeny-Relation

Diese Relation wurde von Kozeny aufgestellt und später von Carman modifiziert [27]. Sie gilt für laminare Strömungen und für Reynolds-Zahlen bis zu  $Re = 1$

$$-\nabla p_{\text{drop}} = \frac{180U\eta}{\Psi^2 d^2} \cdot \frac{\Phi^2}{(1 - \Phi)^3}. \quad (2.23)$$

$\Psi$  ist die Sphärizität der Teilchen, d.h. im Fall von kugelförmigen Teilchen gilt  $\Psi = 1$ . Einsetzen der Carman-Kozeny-Relation in Gleichung 2.21 führt zu

$$f(\Phi) = 10 \cdot \frac{\Phi}{(1 - \Phi)^2}. \quad (2.24)$$

### van der Hoef-Relation

Mittels Lattice-Boltzmann-Simulationen für eine durchströmte Packung von Kugeln fanden van der Hoef *et al.* auf numerischem Weg einen Ausdruck für  $f(\Phi)$  [26]. Basierend auf der Carman-Kozeny-Relation wurden die Simulationsdaten gefittet und um einen weiteren Term ergänzt, der sicherstellt, dass der Grenzfall  $\Phi \rightarrow 0$  korrekt beschrieben wird

$$f(\Phi) = 10 \cdot \frac{\Phi}{(1 - \Phi)^2} + (1 - \Phi)^2 \cdot \left(1 + \frac{3}{2}\sqrt{\Phi}\right). \quad (2.25)$$

### Ergun-Relation

Die Relation wurde von Ergun auf Basis von experimentellen Daten abgeleitet. Er erweiterte das Darcy-Gesetz um einen quadratischen Geschwindigkeitsterm, um Trägheitskräfte zu berücksichtigen und somit die Gleichung auch für größere Reynolds-Zahlen brauchbar zu machen

$$-\nabla p_{\text{drop}} = \frac{150\eta U}{d^2} \cdot \frac{\Phi^2}{(1 - \Phi)^3} + \frac{1,75\rho U^2}{d} \cdot \frac{\Phi}{(1 - \Phi)^3}. \quad (2.26)$$

Nach Gleichung 2.21 ergibt sich der Strömungswiderstandskoeffizient dann zu

$$f(\Phi) = \frac{150}{18} \cdot \frac{\Phi}{(1 - \Phi)^2} + \frac{1,75}{18} \cdot \frac{Re}{(1 - \Phi)^2}. \quad (2.27)$$

Der Zusatzterm führt zu einer Verbindung mit der Reynolds-Zahl, mit  $d$  als charakteristischer Längeneinheit.

## 2. Grundlagen

### Richardson & Zaki-Relation

Abschließend soll die Richardson & Zaki-Relation noch einmal etwas genauer betrachtet werden. Der Strömungswiderstandskoeffizient wurde auf Basis vieler Messungen verschiedenster Systeme empirisch bestimmt und es wurde ein Potenzgesetz postuliert. Die Geschwindigkeits-Packungsdichten-Relation lautet

$$\frac{U(\Phi)}{U_{\text{stokes}}} = (1 - \Phi)^n.$$

Für verschiedene Reynolds-Zahl-Regime wurden Ausdrücke für  $n$  angenähert, die in der folgenden Tabelle zusammengefasst sind. Die Reynolds-Zahl ist in diesem Fall definiert als  $\text{Re} = \frac{\rho d U_{\text{stokes}}}{\eta}$ ;  $D$  ist der Durchmesser der Fluidisierungszelle und die charakteristische Geschwindigkeit ist  $U_{\text{stokes}}$ .

Exponent	Bereich
$n = 4,65 + 19,5 \frac{d}{D}$	$\text{Re} < 0,2$
$n = (4,35 + 17,5 \frac{d}{D}) \text{Re}^{-0,03}$	$0,2 < \text{Re} < 1$
$n = (4,45 + 18 \frac{d}{D}) \text{Re}^{-0,1}$	$1 < \text{Re} < 200$
$n = 4,45 \text{Re}^{-0,1}$	$200 < \text{Re} < 500$
$n = 2,39$	$\text{Re} > 500$

Tab. 2.1.: Exponenten der Richardson & Zaki-Relation, für verschiedene Reynolds-Zahl-Regime [12].

In Abbildung 2.8 wird der Verlauf aller vier vorgestellten theoretischen Vorhersagen für die Fluidgeschwindigkeit-Packungsdichten-Relation in einem fluidisierten Bett dargestellt.

Für hohe Packungsdichten sind die Theoriekurven noch relativ ähnlich, je kleiner  $\Phi$  wird, desto weiter gehen sie auseinander. Die Richardson & Zaki-Relation, sowie die van der Hoef Relation laufen für  $\Phi = 0$  gegen 1, d.h.  $U = U_{\text{stokes}}$ , was physikalisch sinnvoll ist, da bei dieser Fluidgeschwindigkeit ein einzelnes Teilchen in der Schwebelage

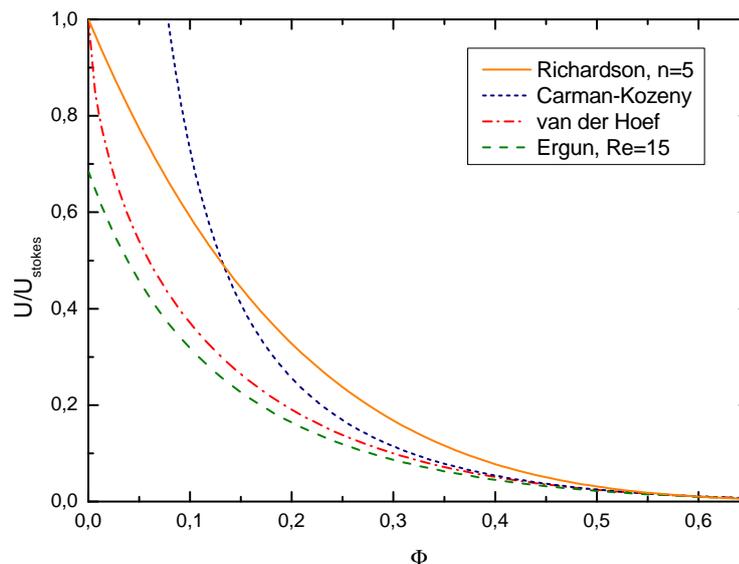


Abb. 2.8.: Verlauf der Theoriekurven für die Geschwindigkeiten  $0 \leq U \leq U_{\text{stokes}}$ , sowie Packungsdichten  $0 \leq \Phi \leq \Phi_{\text{RCP}}$ .

gehalten würde. Die Ergun-Relation läuft gegen den konstanten Wert  $\frac{18}{1,75} \cdot \text{Re}$  (in Abb. 2.8 wurde  $\text{Re} = 15$  angenommen) und die Carman-Kozeny-Relation divergiert. Allerdings ist nur die empirische Richardson & Zaki-Relation explizit für fluidisierte Betten abgeleitet worden. Alle anderen Relationen wurden entwickelt, um den Druckabfall über eine stationäre Packung zu beschreiben, deshalb ist es nicht verwunderlich, dass das Grenzwertverhalten  $\Phi \rightarrow 0$  nicht immer korrekt beschrieben wird.

### 2.3.5. Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit

Wenn die Packungsdichte im sedimentierten Zustand bekannt ist, kann diese in die eben vorgestellten Relationen eingesetzt werden, um so die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit  $U_{\text{min}}$  zu berechnen, die Packungsdichten kleiner als die des sedimentierten Zustands liefern [28]. In Anwendungen, in denen es nur darum geht, Teilchen bei minimalem Energieaufwand zu fluidisieren, ist diese Größe häufig nicht bekannt. In [29] wird deshalb empirisch eine Relation abgeleitet, die ohne die Kenntnis der Packungsdichte oder sonstiger Formfaktoren auskommt und lediglich von der

## 2. Grundlagen

Viskosität und Dichte des Fluids, sowie von Durchmesser und Dichte der Teilchen abhängt. Es wird von einem Potenzgesetz ausgegangen

$$U_{\min} = K \left[ \frac{d^2(\rho_s - \rho_f)g}{\eta} \left( \frac{\rho_s}{\rho_f} \right)^{1,23} \right]^\alpha. \quad (2.28)$$

$K$  und  $\alpha$  sind Fitparameter. Diese Relation wurde für viele Materialien in gasfluidisierten Betten getestet und liefert gute Übereinstimmung mit dem Experiment. In dieser Arbeit soll sie für flüssigkeitsfluidisierte Betten getestet werden.

## 2.4. Aktive Materie

Bei aktiver Materie handelt es sich aus der Sicht der statistischen Physik um Nichtgleichgewichts-Systeme. Ein Objekt bewegt sich fort, indem es Energie konsumiert. Solche Systeme sind vor allem als lebende Objekte bekannt: schwimmende Zellen, Bakterien-Kolonien und Fisch- oder Vögel-Schwärme [30, 31].

Handelt es sich bei der aktiven Materie um nicht lebende Objekte in einer flüssigen Umgebung, so ist von künstlichen Schwimmern die Rede. Diese werden insbesondere in zukünftigen Nanotechnologien von entscheidender Bedeutung sein, wo es Transport- und Selbstorganisationsprobleme zu lösen gilt. Ein Ziel hierbei ist unter anderem, dass sich aus einzelnen nanometergroßen Komponenten selbstständig komplette Maschinen zusammenfügen. Anwendungen in der Medizin versprechen ebenfalls großes Potential, beispielsweise könnten krebsbekämpfende Medikamente an aktive Nanopartikel geheftet werden, welche dann auf ein chemisches Signal reagieren und den Wirkstoff direkt zur Tumorzelle transportieren. Dies würde die Nebenwirkungen für den restlichen Körper minimieren [32].

Logischerweise müssen die künstlichen Schwimmer, wenn sie nützliche Transporttätigkeiten übernehmen sollen, in etwa die gleiche Größe haben wie ihre Fracht, d.h. im Bereich von hundert Nanometern bis zu ein paar dutzend Mikrometern.

Im Idealfall würden künstliche Schwimmer die für den Antrieb benötigte Energie mit sich führen und könnten sich völlig autonom fortbewegen. Allerdings lassen sich makroskopische Antriebe, die zumeist auf Wärmekraftmaschinen basieren, nicht oder nur sehr kompliziert und mit geringer Effizienz auf der Nano-Skala realisieren [33]. Hier werden deshalb Schwimmer betrachtet, die ihre Antriebsenergie aus einem externen oder durch asymmetrische Eigenschaften des Schwimmers lokal erzeugtem Feld beziehen.

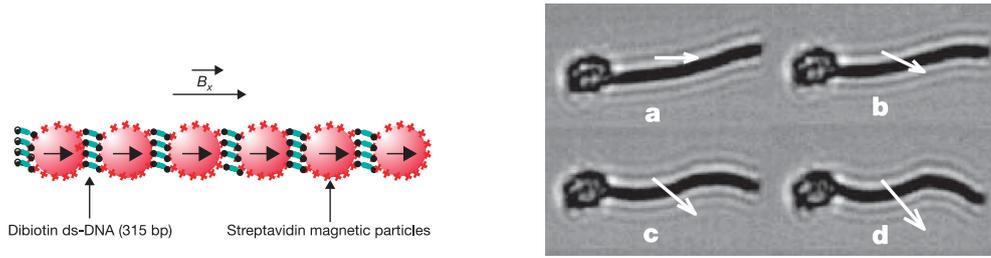


Abb. 2.9.: Schema eines magnetischen Filaments für künstliche Schwimmer, sowie ein Ausschnitt aus dem Schlagmuster des Filaments, das an ein rotes Blutkörperchen befestigt wurde. Die weißen Pfeile repräsentieren das Magnetfeld, wobei die x-Komponente konstant ist und die y-Komponente mit 10 Hz oszilliert. Zwischen den Bildern liegen 5 ms und die Länge des Filaments beträgt  $L = 24 \mu\text{m}$ . Entnommen aus [34].

Erste Experimente mit Schwimmern, die durch unsymmetrische chemische Reaktionen über das Rückstoßprinzip angetrieben werden, wurden mit millimetergroßen Oberflächenschwimmern gemacht. Durch die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Sauerstoff und Wasser entstehen Gasblasen, die sich vom Schwimmer ablösen und diesen vorwärts bewegen [35].

Es gibt ebenfalls Bestrebungen, Schwimmer zu entwickeln, die den Flagella-Schlag von Bakterien imitieren [34]. Hier werden magnetische Kolloide über DNA miteinander verbunden und an ein rotes Blutkörperchen geklebt (vgl. Abb. 2.9). Das Filament wird an einem gleichmäßigen externen Magnetfeld ausgerichtet und durch ein weiteres oszillierendes Magnetfeld in Schwingung versetzt. Durch diese Filament-Schläge entsteht ein Vortrieb.

Neben diesen mechanischen Formen des Antriebs von künstlichen Schwimmern besteht auch die Möglichkeit des phoretischen Transports. Das Wort „Phorese“ kommt aus dem Griechischen und bedeutet soviel wie „getragen werden“. Als Suffix wird es verwendet, um eine Vielzahl von Transportphänomenen von Teilchen in einem Fluid zu beschreiben. Die Wechselwirkung eines externen Gradientenfeldes mit der Grenzschicht zwischen Teilchen und Fluid führt zu einer relativen Bewegung des Fluids zum Teilchen, was einen Vortrieb des Teilchens zur Folge hat [36, 37]. Wird der phoretische Transport durch einen Konzentrationsgradienten erzeugt, wird dies Diffusiophorese genannt. Zum Beispiel wird beobachtet, dass Kolloide, die einem Gradienten von Salzkonzentration ausgesetzt sind, mit einer Geschwindigkeit, die fünfzig mal größer als die Brown'sche Molekularbewegung ist, in Richtung der hö-

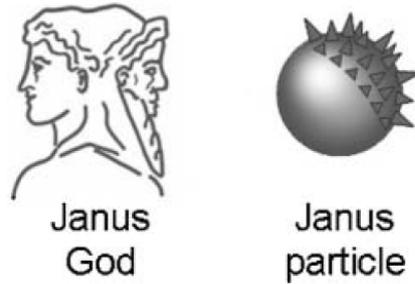


Abb. 2.10.: Schematische Darstellung von Janus-Teilchen. Die Dreiecke symbolisieren die veränderte Oberflächenbeschaffenheit (z.B. andere chemische Funktion oder elektrische Leitfähigkeit). Entnommen aus [40].

heren Salzkonzentration wandern [38]. Aus Sicht der Thermodynamik kann auch argumentiert werden, dass ein Teilchen in einem Konzentrationsgradienten keine konstante Oberflächenspannung an der Grenzschicht hat und sich somit entlang des Gradienten bewegen wird, um diese zu minimieren [39].

In den Fokus der Forschung sind in letzter Zeit kugel- und stabförmige Teilchen gerückt, die aufgrund von asymmetrischen Oberflächenbeschaffenheiten in der Lage sind, in einem ansonsten homogenen Medium ein lokales Gradientenfeld zu erzeugen und sich somit durch Phoresis fortzubewegen. Dies wird auch Selbst-Phoresis genannt. Die Fortbewegung per Selbst-Phoresis eröffnet neue Möglichkeiten zur Konstruktion von künstlichen Schwimmern. Mehr zu diesen Transportphänomenen in Kapitel 2.4.1. Kugelförmige Schwimmer dieser Art werden Janus-Teilchen genannt. Der Name leitet sich ab vom römischen Gott Janus<sup>3</sup> (lat. Ianus), der zwei Gesichter hat, da die charakteristische Eigenschaft der Schwimmer ist, als sphärische Teilchen zwei unterschiedlich geartete Hemisphären zu besitzen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit soll das kollektive Verhalten von Janus-Teilchen in einem fluidisierten Bett untersucht werden. Interessant ist hierbei zu klären, ob die Fluidisierung bei aktiven Teilchen früher einsetzt als bei inaktiven. Im fluidisierten Zustand können sich die Janus-Teilchen dann frei bewegen und es stellt sich die Frage, ob die zusätzliche Bewegung der Teilchen zu einer Erhöhung der Granularentemperatur führt oder eine weitere Expansion des Bettes zur Folge hat. Nach

---

<sup>3</sup>Der Monat Januar ist ebenfalls nach diesem Gott benannt, da er symbolisch sowohl auf das alte Jahr zurück als auch in das neue Jahr hinein blickt.

Abschalten des Fluidflusses kann schließlich auch das Sedimentationsverhalten von aktiven Teilchen beobachtet werden.

Die Techniken zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Janus-Teilchen werden in Kapitel 3.2.1 vorgestellt.

### 2.4.1. Antriebsmechanismen von Janus-Teilchen

In diesem Kapitel werden verschiedene Effekte vorgestellt, die bei Janus-Teilchen in einer entsprechenden Umgebung zu gerichteter Bewegung führen können. Dazu gehören mehrere Effekte die auf Selbst-Phorese basieren, sowie ein Blasenantrieb, der auf dem Rückstoßprinzip basiert.

#### Diffusiophorese

Janus-Teilchen, die sich via Selbst-Diffusiophorese in Richtung der Hemisphäre fortbewegen, die einen Überschuss an Reaktionsprodukten erzeugt, wurden in [41] postuliert. Experimentell können sie zum Beispiel mit mikrometergroßen Polystyrenkugeln mit halbseitiger Platinbeschichtung realisiert werden, die sich in einer Wasserstoffperoxid-Umgebung ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) befinden. Das Platin wirkt als Katalysator auf das  $\text{H}_2\text{O}_2$  und spaltet es auf in Wasser und Sauerstoff ( $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ). Die Reaktionsprodukte erzeugen somit auf der Platinseite des Janus-Teilchens einen Molekülüberschuss und es entsteht ein Gradient in der Teilchenkonzentration. Durch Diffusiophorese bewegt sich das Janus-Teilchen nun in Richtung der beschichteten Seite [42].

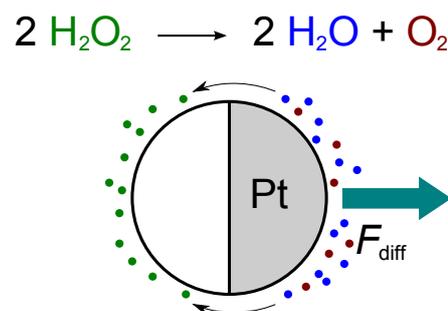


Abb. 2.11.: Schematische Darstellung von Diffusiophorese. Durch die Aufspaltung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  entstehen mehr Moleküle auf der Oberfläche der Reaktionsseite. Dieser Konzentrationsgradient gleicht sich entlang der Oberfläche aus, um die Spannung zu minimieren, wodurch ein netto Fluidfluss entsteht.

## 2. Grundlagen

Werden die Trajektorien und damit die mittlere quadratische Abweichung über die Zeit beobachtet, zeigen die Janus-Teilchen eine Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration: auf kurzen Zeitskalen gibt es eine wachsende Komponente von gerichteter Bewegung [42]. Allerdings ändert sich die Vorzugsrichtung der Teilchen durch Brown'sche Molekularbewegung permanent, so dass die Janus-Teilchen auf langen Zeitskalen weiterhin eine Zufallsbewegung vollführen, jedoch mit einer höheren effektiven Diffusivität  $D_{\text{eff}}$ . Nichtaktive Kontrollteilchen zeigten keine Beeinflussung durch Änderungen in der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration.

Nach [43] ist die Geschwindigkeit für ein Janus-Teilchen, das sich per Diffusiophorese fortbewegt, gegeben durch

$$v = \frac{\mu k}{4D} = \frac{3\pi}{2} k a \lambda^2. \quad (2.29)$$

Dabei ist  $k$  die Produktionsrate an Überschussmolekülen pro Einheitsfläche und  $a$  ist der hydrodynamische Radius des Fluids. Die diffusiophoresische Mobilität ist gegeben als  $\mu = k_B T \lambda^2 / \eta$ , wobei  $\lambda$  die Reichweite der Wechselwirkung zwischen Teilchen und Fluid ist.

In [42] wurden Teilchengeschwindigkeiten zwischen  $0,3 \mu\text{m/s}$  und  $3,3 \mu\text{m/s}$  gemessen und es wurde beobachtet, dass die Geschwindigkeitszunahme der Teilchen mit steigender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration immer weiter abnimmt, was auf einen Sättigungseffekt hindeutet. Deshalb wird ein zweistufiger Zerfall des Wasserstoffperoxids mit Reaktionsraten  $k_1$  und  $k_2$  postuliert, der zu einem Zerfallsverhalten mit  $k = k_2 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{vol}}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{vol}} + k_2/k_1}$

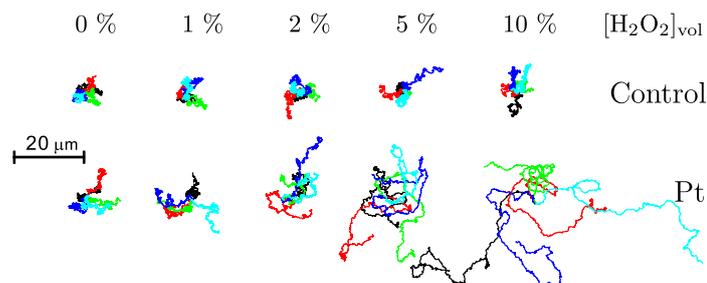


Abb. 2.12.: Trajektorien von Janus-Teilchen und unbeschichteten Kontrollteilchen über einen Zeitraum von 25 s für  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen von 0–10 %-vol. Zu sehen ist eine wachsende Komponente von gerichteter Bewegung für Janus-Teilchen bei steigender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration auf kurzen Zeitskalen. Entnommen aus [42].

führt. Gleichung 2.29 zusammen mit dieser Reaktionsgleichung steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

In [44] wird das Sedimentationsverhalten von zweidimensionalen aktiven Suspensionen untersucht. Es handelt sich dabei um Janus-Teilchen mit Goldbeschichtung und einem Durchmesser von ca.  $2\ \mu\text{m}$ , die sich in geeigneter Umgebung per Selbst-Diffusiophorese bewegen können. Der Boden der Versuchszelle ist geneigt, die Teilchen sedimentieren und bilden eine zweidimensionale dichte Packung. Wenn Wasserstoffperoxid hinzugegeben wird und die Teilchen aktiv werden, ändert sich das Sedimentationsverhalten drastisch. Aktive Teilchen bevölkern nun auch den oberen Teil der schiefen Ebene, während die inaktiven nach unten sinken.

Das kollektive Verhalten von vielen kolloidalen Janus-Teilchen, sozusagen eine aktiven Suspension, wurde in [45] unter Einfluss der Schwerkraft untersucht. Die verdünnte Suspension befindet sich in einer mikrofluidischen Kammer, die aus Agarose-Gel gegossen ist. In daneben verlaufenden Kanälen zirkuliert Wasserstoffperoxid und sorgt per Diffusion durch das Gel für einen konstanten Nachschub an  $\text{H}_2\text{O}_2$  und transportiert gleichzeitig überschüssigen Sauerstoff ab. Für das Dichteprofil in vertikaler Richtung wurde ein exponentieller Abfall  $\rho(z) = \rho_0 \exp(-z/\delta_{\text{eff}})$  beobachtet mit der Sedimentationslänge  $\delta_{\text{eff}}$ , die mit wachsender Aktivität der Teilchen größer wird. Für die Sedimentationslänge ergibt sich also  $\delta_{\text{eff}} \sim D_{\text{eff}}$ , außerdem wird die effektive Temperatur der Suspension als  $k_{\text{B}}T_{\text{eff}} = \delta_{\text{eff}}mg$  definiert. Die theoretische Vorhersage wird wie folgt angegeben

$$k_{\text{B}}T_{\text{eff}} = k_{\text{B}}T \left( 1 + \frac{2}{9}\text{Pe}^2 \right). \quad (2.30)$$

Dabei ist  $\text{Pe} = vR/D_0$  die Péclet-Zahl, eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis zwischen Advektion –Transport durch Strömung– und Diffusion beschreibt. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist gut und es werden effektive Temperaturen zwischen der Raumtemperatur und  $10^3\ \text{K}$  gemessen. Die Péclet-Zahl ist somit der relevante Parameter zur Kontrolle der effektiven Temperatur in dem System. Da die Péclet-Zahl mit  $\text{Pe} \sim R^2$  skaliert, kann eine Steigerung von  $T_{\text{eff}}$  bzw. der Teilchenaktivität mit der Verwendung größerer Janus-Teilchen erreicht werden. In dieser Arbeit soll mit  $30\ \mu\text{m}$  Platin-Glas-Janus-Teilchen und  $\text{H}_2\text{O}_2$  im granularen Regime gearbeitet werden.

## Elektrophorese

Elektrophorese resultiert aus Elektroosmose. Als Elektroosmose werden Effekte bezeichnet, bei denen sich Flüssigkeit durch ein elektrisches Feld parallel zu einer Oberfläche bewegt [46]. Der Effekt tritt auf, wenn sich Ladungsträger auf der Oberfläche befinden und sich an der Grenze zwischen Oberfläche und Flüssigkeit eine sogenannte elektrische Doppelschicht bildet. Die Flüssigkeit ist als Ganzes immer noch elektrisch neutral, an der Grenzschicht jedoch nicht mehr. Bazant und Squires prägen den Begriff induzierte Elektroosmose und untersuchten theoretisch den Fluss um einen polarisierbaren Zylinder. Dabei postulierten sie auch induzierte Elektrophorese – also Selbst-Elektrophorese – von sphärischen Teilchen mit einer leitenden und einer nicht-leitenden Hemisphäre [46–48]. Die durch ein elektrisches Feld erzeugte asymmetrische Polarisierung um das Janus-Teilchen sorgt für einen netto Fluidfluss entlang der Oberfläche. Dabei ist es egal, ob ein konstantes elektrisches Feld angelegt wird oder ein Wechselfeld, da die Polarisierung dann ebenfalls das Vorzeichen wechseln würde. Im Experiment sind Wechselfelder zu bevorzugen, um ungewollte Polarisierungen von Teilen des Versuchsaufbaus zu vermeiden.

Eine erste experimentelle Umsetzung wurde mit dielektrischen Mikrometerkugeln mit Goldbeschichtung auf einer Seite in elektrischen Wechselfeldern mit einer Frequenz von bis zu 10 kHz erreicht [49]. Die gemessenen Teilchengeschwindigkeiten liegen zwischen  $2 \mu\text{m/s}$  und  $30 \mu\text{m/s}$ , außerdem wurde beobachtet, dass sich bei gleichem elektrischen Feld größere Teilchen schneller bewegen als kleine.

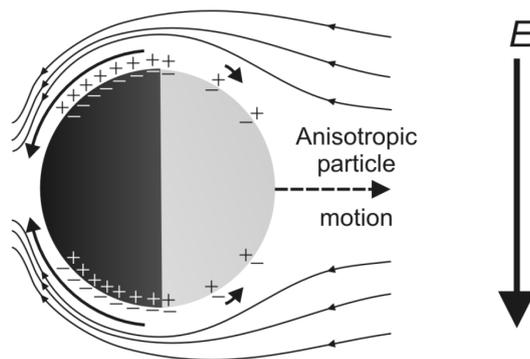


Abb. 2.13.: Schema zur Selbst-Elektrophorese; die dunkle Hemisphäre ist stärker polarisierbar als die helle. Das Teilchen bewegt sich in Richtung der dielektrischen Oberfläche. Entnommen aus [49].

## Thermophorese

Transporteffekte von Teilchen, die durch einen Temperaturgradienten entstehen, werden unter dem Begriff Thermophorese zusammengefasst. Thermophorese auf molekularer Ebene ist auch als thermische Diffusion oder Soret-Effekt bekannt. Abhängig von der Art der Teilchen und der Flüssigkeit kann die Teilchenbewegung entweder zur wärmeren Region hin oder von dieser weg verlaufen. Eine Zusammenfassung über Theorie und experimentelle Methoden zum Thema Thermophorese ist in [50] zu finden. Wenn sich bei Janus-Teilchen die Hemisphären im Bezug auf Wärmeleitfähigkeit unterscheiden und dem System zum Beispiel mit Laserlicht Energie zugeführt wird, kann es zu Selbst-Thermophorese kommen [51].

## Blasenantrieb

Wie schon bei den Oberflächenschwimmern aus [35] gesehen, kann es auch durch den Rückstoß von sich lösenden Gasblasen zu Vortrieb kommen. Dieser Effekt kann ebenfalls bei Janus-Teilchen beobachtet werden, so auch bei Platin-Janus-Teilchen in Wasserstoffperoxid, wie sie auch für Diffusiophorese verwendet werden.

Wenn der aus der katalytischen Reaktion von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff entstehende Gasüberschuss so groß wird, dass er nicht mehr im Wasser gelöst werden kann, beginnt der Sauerstoff zu koaleszieren und es kommt zur Bildung von Gasblasen mit Nukleationsradius  $R_0$ . Der umliegende Sauerstoff diffundiert weiter in die Blase wodurch diese wächst. Bei einem kritischen Radius  $R_{\text{krit}}$  ist die Auftriebskraft betragsmäßig größer als die Adhäsionskraft zwischen Blase und Teilchenoberfläche und die Blase löst sich ab. Auf Grund der Impulserhaltung

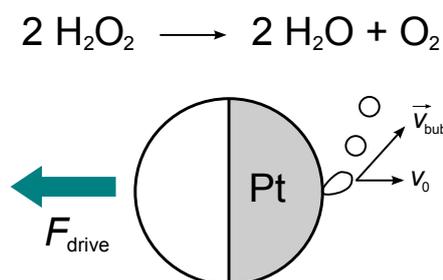


Abb. 2.14.: Schematische Darstellung des Blasenantriebs. Durch das Ablösen von Gasblasen resultiert eine Kraft auf das Janus-Teilchen.

## 2. Grundlagen

wirkt damit eine Antriebskraft auf das Teilchen, da die Blase beim Ablösen eine horizontale Geschwindigkeitskomponente besitzt [52].

Solange Wasserstoffperoxid verfügbar ist, werden neue Blasen entstehen und so für einen kontinuierlichen Impuls sorgen, der das Janus-Partikel in Richtung der unbeschichteten Seite antreibt. In [52] wurde der Blasenantrieb bei  $2\text{ }\mu\text{m}$  Janus-Teilchen auf Basis von Quarz-Kugeln mit Platinbeschichtung beobachtet. Die Geschwindigkeiten der Teilchen lagen dabei zwischen  $3\text{ }\mu\text{m/s}$  und  $6\text{ }\mu\text{m/s}$ . Ab einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von 2% zeigt sich ein Sättigungseffekt, der in diesem Fall mit der Langmuir-Isotherme erklärt wird, welche die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Absorption an der Oberfläche limitiert.

Aus einem einfachen Blasenwachstumsmodell wird ein Ausdruck für die durch den Blasenantrieb resultierende Teilchengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration und der Oberflächenspannung  $\gamma$  zwischen Gas und Flüssigkeit abgeleitet

$$v \sim v_0 \gamma^2 \frac{k\alpha c}{1 + \alpha c}. \quad (2.31)$$

Dabei ist  $\alpha$  die Langmuir-Absorptionskonstante und  $k$  die katalytische Reaktionsrate. Es ist zu sehen, dass die Oberflächenspannung eine entscheidende Rolle spielt. In [52] wird eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment beobachtet.

# 3. Experimentelle Vorgehensweise

## 3.1. Fluidisiertes Bett

In diesem Kapitel wird der Aufbau des fluidisierten Bettes und die Datenanalyse beschrieben. Weiter werden die Methoden zur Charakterisierung der Teilchen, aus denen sich das verwendete Granulat zusammensetzt, vorgestellt.

### 3.1.1. Versuchsaufbau

Die Fluidisierungszelle ist eine Durchflusszelle, die aus einer eingefassten Glasrohrküvette besteht. Sie ist mit rechteckiger Grundfläche konzipiert, um die Möglichkeit zu haben, an einer flachen Außenseite der Zelle Photonenkorrelationsmessungen<sup>1</sup> (sogenannte Specklemessungen) durchzuführen. Es wurden zwei Fluidisierungszellen in verschiedenen Ausführungen gebaut, für den Laborgebrauch und für das Nanotom, einem Computertomographen.

Die Rohrküvette basiert auf der Hellma Küvette Nr. 440-10-10 aus optischem Glas (d.h. farblosem hochtransparenten Kronglas). Die leere Küvette hat eine Transmission von mehr als 80 % bei einer Wellenlänge zwischen 320 nm und 2500 nm. Der Boden wurde in der Optik-Werkstatt des Max-Planck-Instituts für biophysikalische Chemie entfernt und die entstehende Rohrküvette dabei auf ca. 8 cm zugeschnitten. Die Innenmaße wurden mit einer Schieblehre vermessen und es ergaben sich  $9,405 \pm 0,003$  mm und  $9,7 \pm 0,005$  mm für die Laborküvette und  $9,942 \pm 0,006$  mm und  $9,805 \pm 0,004$  mm für die Nanotomküvette. Aufgrund der Streuung der Küvettengrößen wurden die Fassungen speziell in der hauseigenen Feinmechanikwerkstatt angepasst.

Nach oben begrenzt ist die Rohrküvette durch einem Stopfen mit Ablauf von 2 mm Durchmesser. Der Fuss und der Sockel der Küvette wurden so konstruiert, dass

---

<sup>1</sup>Im Experiment wurden die Specklemuster bisher lediglich mit bloßem Auge beobachtet, detaillierte Messungen stehen noch aus.

### 3. Experimentelle Vorgehensweise

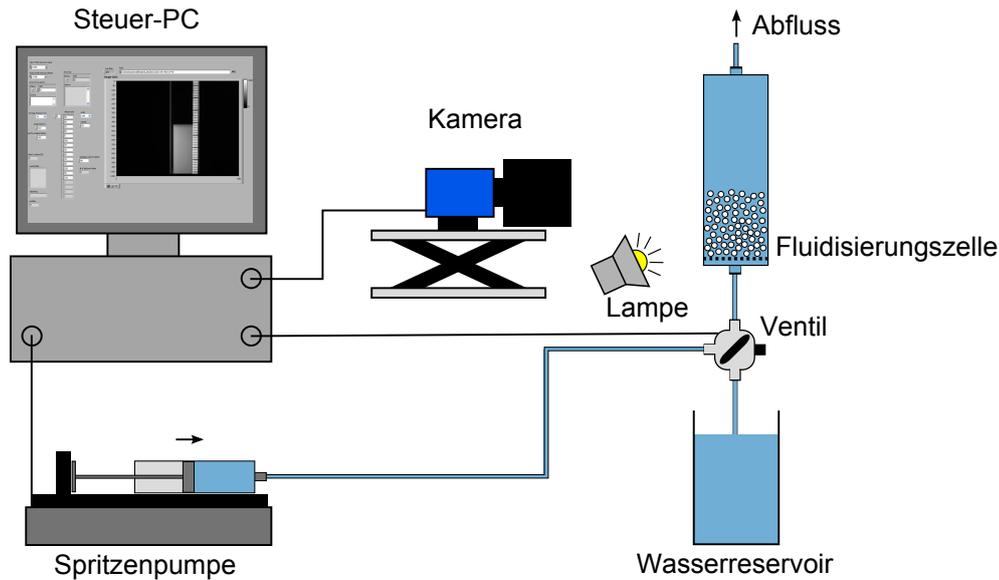


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

die Möglichkeit besteht, jeweils eine Glasfritte der Firma Vogelsberger Quarzglas-technik vom Typ Q4 mit einem Porendurchmesser von 10–16  $\mu\text{m}$  bei einer Dicke von  $3,45 \pm 0,05$  mm und einem Durchmesser von  $17,24 \pm 0,03$  mm einzusetzen, um einen homogenen Fluss zu erzeugen. Der Sockel ist außerdem so entworfen, dass er mit einem alten Linsenhalter verschraubt werden kann, der über zwei Stellschrauben verfügt, die das vertikale Ausrichten der Fluidisierungszelle ermöglichen. Ablauf, Fuss und Sockel wurden für die Labor-Zelle aus Edelstahl hergestellt, da hiermit auch Experimente mit Wasserstoffperoxid durchgeführt werden sollen, wofür ein widerstandsfähiges Material nötig ist.

Für die Nanotom-Zelle wurden die Werkstücke leicht angepasst, so dass der Sockel, anstatt in den Linsenhalter, in ein Kugellager passt, um zu vermeiden, dass bei Fehlfunktionen oder falscher Bedienung die Zelle im Nanotom unkontrolliert rotiert und zu- bzw. ablaufende Schläuche herausgerissen werden. Die Werkstücke für die Nanotom-Zelle wurden aus Polycarbonat gefertigt, da dieses Material einen geringen Röntgenabsorptionskoeffizienten besitzt. Die Konstruktionszeichnungen wurden mit Solide Edge erstellt und befinden sich im Anhang.

Eine Spritzenpumpe pumpt dann die Flüssigkeit über Silikonschläuche mit einem Innendurchmesser von 2,4 mm und einem Außendurchmesser von 5,5 mm durch die Fluidisierungszelle. Bei den verwendeten Spritzen handelt es sich um Hamilton

Gastight® 1050 Modelle. Über ein elektrisch gesteuertes Ventil kann die Flussrichtung auch von der Zelle weg auf ein Flüssigkeitsreservoir gelenkt werden, aus dem die Spritze wieder befüllt wird. Weitere Details zu der verwendeten Spritzenpumpe sind in Kapitel 3.1.3 zu finden.

Die Granulate werden immer mit Reinstwasser aus einer MilliQ-Anlage von Millipore fluidisiert, welches mindestens 12 Stunden vor der Messung abgefüllt und im Labor gelagert wurde, so dass die Raumtemperatur der Wassertemperatur entspricht. Während des Experiments wird die Raumtemperatur mit einem Temperaturfühler vom Typ Extech Instruments RH520 aufgezeichnet, so dass bei der Datenauswertung die Werte für Dichte und dynamische Viskosität des Wassers entsprechend der Wassertemperatur ausgewählt werden können.

Mit einer Kamera vom Typ Pixelfly QE (Pixelgröße  $6,45 \mu\text{m} \times 6,45 \mu\text{m}$ ) und einem Sigma Makroobjektiv (50mm F2.8 EX DG Macro) kann die Grenzschicht zwischen Suspension und Flüssigkeit beobachtet werden. Die Zelle wird dabei von schräg unten beleuchtet und mit einem Gehäuse vor Streulicht aus dem Labor abgeschirmt. Die Kamera ist auf einen höhenverstellbaren Tisch montiert und kann so an verschiedene Füllhöhen des Granulats angepasst werden.

Die Pumpe, das elektrische Ventil und die Kamera werden über ein eigens entwickeltes Labview Programm gesteuert. Das Programm kann eine Liste von verschiedenen Pumpratzen, die vom Benutzer hinterlegt wurde, der Reihe nach abarbeiten, sowie nach jedem Pumpvorgang die Spritze selbstständig wieder mit dem zuvor gepumpten Volumen befüllen, um jedes Mal wieder dieselbe Anfangsbedingung zu schaffen. Außerdem kann es eine Reihe von Bildern aufnehmen und speichern. Dabei hat es sich bewährt, jeweils zehn Bilder im sedimentierten Zustand und zehn im fluidisierten Zustand aufzunehmen, um einen Mittelwert bilden zu können. Die Zeit, die es dauert, bis der stationäre fluidisierte Zustand erreicht ist, bzw. bis die Suspension wieder vollständig sedimentiert ist, muss jedoch vom Benutzer vorgegeben werden und stammt in der Regel aus Erfahrungswerten aus zuvor durchgeführten Vorbereitungsexperimenten.

#### 3.1.2. Bildverarbeitung

Aus den aufgenommen Bildern gilt es nun, die Grenzschicht zwischen Suspension und Fluid möglichst genau zu bestimmen. Dazu wurde ein einfacher Bildanalyse-Algorithmus entwickelt, um diesen Prozess zu automatisieren und zu standardisieren. Das Programm wurde mit MATLAB realisiert.

### 3. Experimentelle Vorgehensweise

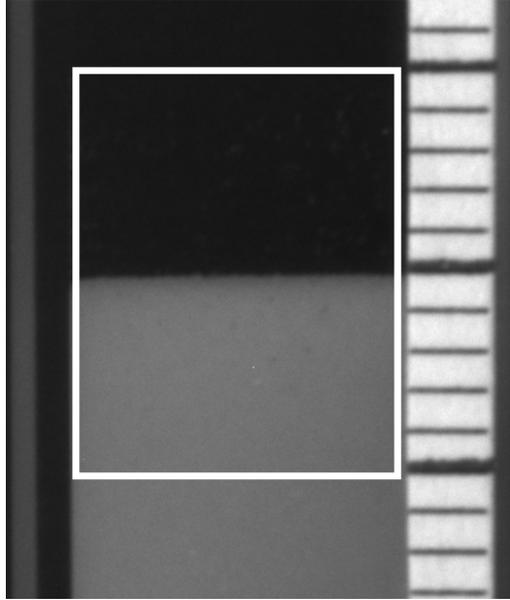


Abb. 3.2.: Bildausschnitt aus den Rohdaten, der die Grenzschicht zwischen Suspension und Fluid zeigt. Der weiße Rahmen markiert den für den Auswertungsalgorithmus interessanten Teil des Bildes.

Die Bilder liegen im 12-bit Format mit einer Abmessung von  $1392 \times 1024$  Pixeln vor. Zunächst wird aus den Rohdaten der Teil des Bildes ausgeschnitten, der ausschließlich die Suspension und das Fluid zeigt und in einem separaten Array gespeichert. Die Auswahl dieses Bereichs muss zu Beginn der Bildanalyse einmalig per Hand geschehen, da dieser, abhängig von der Kameraposition, stark variieren kann.

Anschließend werden die Grauwerte des zu analysierenden Bildausschnittes zeilenweise gemittelt und als Funktion der  $y$ -Achse  $G(y)$  gespeichert. Die  $y$ -Achse entspricht dabei der Durchnummerierung der vertikalen Pixel. Nun wird numerisch die Steigung des Grauwertverlaufs entlang der  $y$ -Achse mit Hilfe einer zentrierten finiten Differenz berechnet. Dabei handelt es sich um eine Näherung zweiter Ordnung, da der Fehlerterm quadratischer Ordnung ist. Finite Differenzen höherer Ordnungen brachten keine signifikante Verbesserung für die Genauigkeit des gesamten Algorithmus.

$$G'(y) = \frac{G(y + \Delta y) - G(y - \Delta y)}{2\Delta y} + \mathcal{O}(\Delta y^2) \quad (3.1)$$

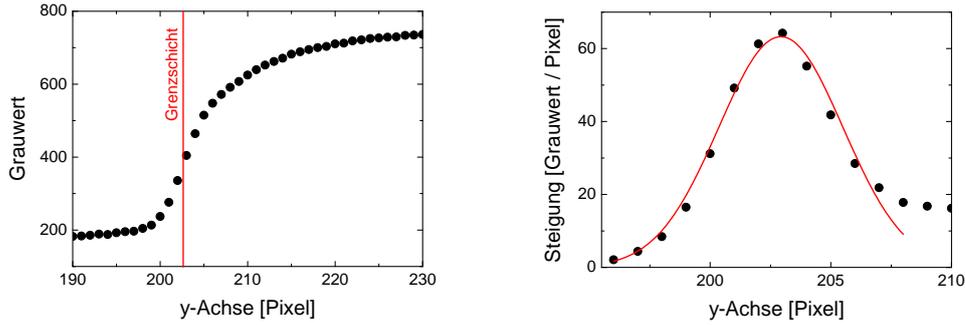


Abb. 3.3.: Links: Grauwert als Funktion der y-Achse. Rechts: Steigung des Grauwerts nach finiter Differenzen-Methode und der dazugehörige Gaußfit zur Bestimmung der Grenzschicht.

Die größte Steigung des Grauwerts als Funktion der y-Achse wird als Position der Grenzschicht definiert. Um diese in der Subpixel-Auflösung zu finden, wird eine Gauß-Funktion an die Steigungskurve angefitet

$$\varphi(y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{y-\mu}{\sigma}\right)^2\right). \quad (3.2)$$

Der Erwartungswert  $\mu$  der Gauß-Funktion liefert den Punkt größter Steigung, die Standardabweichung  $\sigma$  liefert ein Maß für die Breite der Grenzschicht.

Wenn die Grenzschichtposition in Pixeln bestimmt ist, muss sie in SI-Einheiten umgerechnet werden. Auf der Zelle wurde eine Millimeterskala angebracht, die auch in Abb. 3.2 zu sehen ist. Es wird der größte wohldefinierte Abstand auf der Skala ausgemessen. In dem Beispielbild sind 14 Skalenstriche vollständig zu sehen, die eine Distanz von 13 mm umspannen. Der Bildausschnitt der Skala kann ebenfalls als Grauwertverteilung dargestellt werden und die Strichpositionen können wieder sehr genau mit einem Gaußfit bestimmt werden. Bei bekannter Distanz zwischen zwei Strichen auf der Skala und dem Abstand zwischen beiden in Pixel lässt sich nun ein Umrechnungsfaktor  $\xi$  in den Einheiten  $\text{mm}/\text{Pixel}$  bestimmen.

Nun muss nur noch die auf der Fluidisierungszelle angebrachte Skala in Bezug auf den Distributor am Boden geeicht werden. Dafür wird bei einem Keramikstab die Distanz zwischen Stabende und einer Markierung auf dem Stab ausgemessen und dieser anschließend in die Zelle bis auf den Boden abgesenkt. Die Position der Markierung in Bezug auf die Skala liefert nun einen Referenzwert für die Messungen.

### 3. Experimentelle Vorgehensweise

Zur Fehlerabschätzung für den Umrechnungsfaktor dient der Fehler des Gaußfits, der in der Regel kleiner als  $\pm 0,01$  Pixel ist. Der Fehler für die Grenzschichtbestimmung wird mit 1 Pixel angenommen, ebenso wird der Fehler für die Bestimmung des Referenzwertes mit 1 Pixel angenommen, so dass sich beides zu einem Fehler von 2 Pixel addiert.

#### 3.1.3. Wahl der Pumpe

Damit ein expandiertes fluidisiertes Bett einen stationären Zustand erreicht, ist es wichtig, dass die Pumpe kontinuierlich eine konstante Flussrate liefert. Bei Spritzenpumpen ist besonders darauf zu achten, ob die Flussrate davon beeinflusst wird, wieviel Flüssigkeitsvolumen noch in der Spritze vorhanden ist.

Um die drei zur Verfügung stehenden Pumpen, eine Havard Apparatus Syringe Infusion Pump 22, eine Hamilton PhD Ultra und eine Lambda VIT-FIT Pumpe miteinander vergleichen zu können, wurden Testmessungen vorgenommen. Wenn im fluidisierten Bett der stationäre Zustand erreicht ist, kann dieser Aufschluss darüber geben, wie konstant die Pumpe die gewünschte Flussrate liefert. Fluktuationen der Grenzschicht können ein Hinweis darauf sein, dass die Pumpe nicht gleichmäßig pumpt. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass diese Fluktuationen auch durch Blasen oder von durch das Bett propagierenden Wellen (vgl. Kapitel 2.3.1) verursacht werden können.

Die Testmessungen wurden mit 20–30  $\mu\text{m}$  Whitehouse Glaskugeln und bei einer Flussrate von 1  $\text{ml}/\text{min}$  durchgeführt. Da es um einen qualitativen Vergleich der Pumpen geht, wurde auf eine Umrechnung der Bett-Ausdehnung in Millimeter oder Volumenanteil verzichtet. Die Messung ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Auf den ersten Blick scheint die Harvard PhD Ultra das konstanteste Plateau zu liefern. Die Grenzschichten der beiden anderen Pumpen weisen jeweils eine deutliche Fluktuation auf, die in gleichmäßig erscheinenden Abständen auftritt und die wie eine zugrunde liegende Schwingung wirkt. Da die Messungen mit derselben Probe und Flussrate durchgeführt wurden wie die PhD Ultra-Messung und der Effekt dort nicht auftritt, können durch das Bett propagierende Wellen als Ursache für diese Schwingung ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist, dass sie mit der Umdrehung der Gewindestange, die den Spritzenkolben antreibt, oder mit dem Schrittmotor zu tun hat.

Bei näherer Betrachtung sind auch sehr schwach ausgeprägte Fluktuationen von wenigen Pixeln bei der PhD Ultra zu erkennen. Diese könnten aus der Mechanik

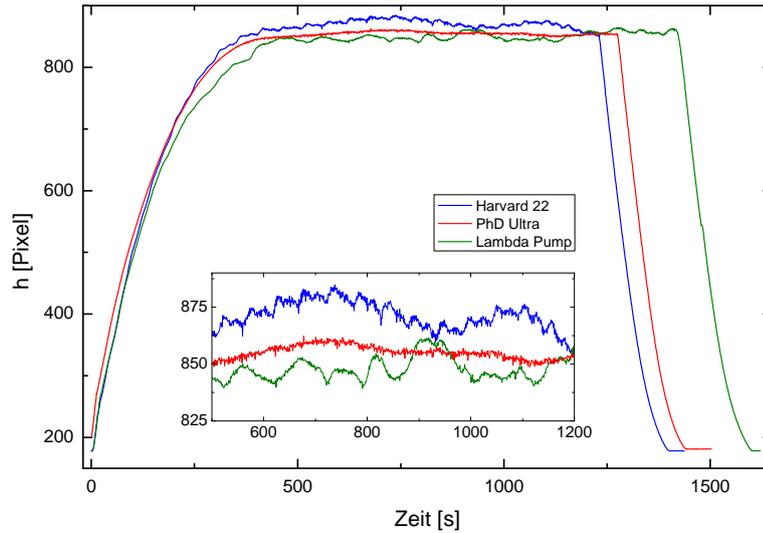


Abb. 3.4.: Fluidisierungskurve von 20–30  $\mu\text{m}$  Teilchen bei  $Q = 1 \text{ ml}/\text{min}$  für Harvard 22, Harvard PhD Ultra und Lambda VIT-FIT Pumpen. Der vergrößerte Bildausschnitt zeigt das Plateau.

der Pumpe stammen, etwas mit der Spritze zu tun haben oder auch die Auswirkungen von leichten Temperaturschwankungen im Labor sein, welche die Viskosität des Fluids ändert. Um potentielle Effekte durch den Füllstand der Spritze zu minimieren, wird in den folgenden Messreihen für jeden Messpunkt wieder das gleiche Füllvolumen der Spritze und damit der gleiche Anfangszustand hergestellt.

Aufgrund dieser Erkenntnis wird für alle folgenden Messungen nur noch die Harvard PhD Ultra Pumpe verwendet. Diese Pumpe kann zuverlässig konstante Flussraten zwischen  $204,1 \text{ ml}/\text{min}$  und  $106 \text{ ml}/\text{min}$  liefern.

### 3.1.4. Teilchen-Charakterisierung

#### Durchmesserbestimmung und Größenverteilung

Der Durchmesser der verwendeten Teilchen soll charakterisiert werden, wofür zunächst einige Formparameter betrachtet werden, die als Maß für den Teilchendurchmesser dienen können. Es gibt verschiedene Methoden, den Durchmesser eines Partikels aus dessen zweidimensionaler Projektion zu bestimmen. Einige davon sind von der Definition her gar keine Durchmesser im eigentlichen Sinne. Werden aber kugelförmige Teilchen betrachtet, so ist die Verwendung dieser Formparameter als Durchmesser trotzdem sinnvoll.

### 3. Experimentelle Vorgehensweise

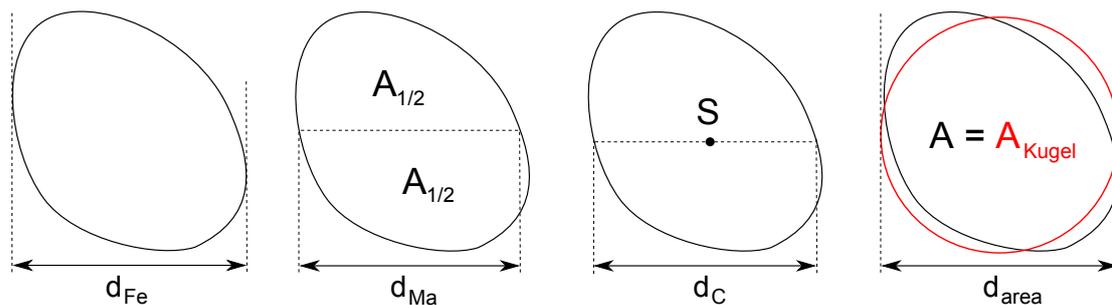


Abb. 3.5.: Von links nach rechts. Feret-Durchmesser  $d_{Fe}$ , Martin-Durchmesser  $d_{Ma}$ , Sehnenlänge  $d_C$  und Projektion einer Kugeloberfläche  $d_{area}$ . Zur Verdeutlichung der Definitionen ist die Darstellung eines sehr asphärischen Teilchens gewählt worden. Bei annähernd kugelförmigen Teilchen ist der Unterschied weit geringer.

- Der **Feret-Durchmesser**  $d_{Fe}$  eines Teilchens ist definiert als der Abstand zwischen zwei parallelen Tangenten senkrecht zur Messrichtung (wie bei einer Schieblehre). Für ellipsoide/gewölbte Teilchen ergibt sich der mittlere Feret-Durchmesser als Mittelwert der Feret-Durchmesser über alle Messrichtungen und entspricht dem Durchmesser einer Kugel mit dem gleichen Umfang wie dem des Teilchens.
- Der **Martin-Durchmesser**  $d_{Ma}$  ist die Sehne, die die Projektionsfläche des Teilchens parallel zur Messrichtung in zwei gleich große Hälften teilt. Der mittlere Martin-Durchmesser ist ebenfalls der Mittelwert über alle Messrichtungen.
- Die **Sehnenlänge**  $d_C$  ist der Abstand zweier Punkte auf dem Rand des Teilchens, deren Verbindungslinie durch den Flächenschwerpunkt  $S$  verläuft. Es kann wieder ein Mittelwert über alle Messrichtungen gebildet werden.
- Bei der Methode der **gleichen Projektionsfläche** wird der Durchmesser  $d_{area}$  des Teilchens als der eines Kreises definiert, dessen Fläche der Projektionsfläche des Teilchens entspricht.

Für die Untersuchung und Charakterisierung von kugelförmigen Teilchen ist die Sphärizität  $\Psi$  ein weiterer wichtiger Formfaktor. Sie gibt an, wie nah die Kugelform des Teilchens an der einer perfekten Kugel liegt. Die Sphärizität ergibt sich aus dem

quadratischen Verhältnis des Umfangs (Perimeter) eines Kreises, dessen Fläche der Partikelfläche  $A$  entspricht, und des tatsächlichen Umfangs  $P$  des Partikels

$$\Psi = \frac{4\pi A}{P^2}. \quad (3.3)$$

### Camsizer XT

Der Camsizer XT ist ein Partikelmessgerät für Proben im Messbereich  $1\ \mu\text{m}$  bis  $3\ \text{mm}$ . Das Messverfahren funktioniert wie folgt: der mit Druckluft erzeugte Teilchenstrom passiert zwei LED-Stroboskoplichtquellen und der entstehende Schattenwurf wird von zwei Digital-Kameras erfasst. Die sogenannte Zoom-Kamera verfügt über eine hohe Auflösung und dient dazu, die kleinen Partikel zu erfassen. Die zweite Kamera erfasst die größeren Partikel über ein größeres Sichtfeld und somit mit einer höheren statistischen Sicherheit. Jede Kamera besitzt eine eigene LED-Lichtquelle, die in Pulsdauer und Helligkeit für die jeweilige Kamera optimiert wurde. Der Strahlengang der beiden Optiken kreuzt sich im Messvolumen. Teilchendurchmesser und -form werden von einer Software automatisch analysiert.

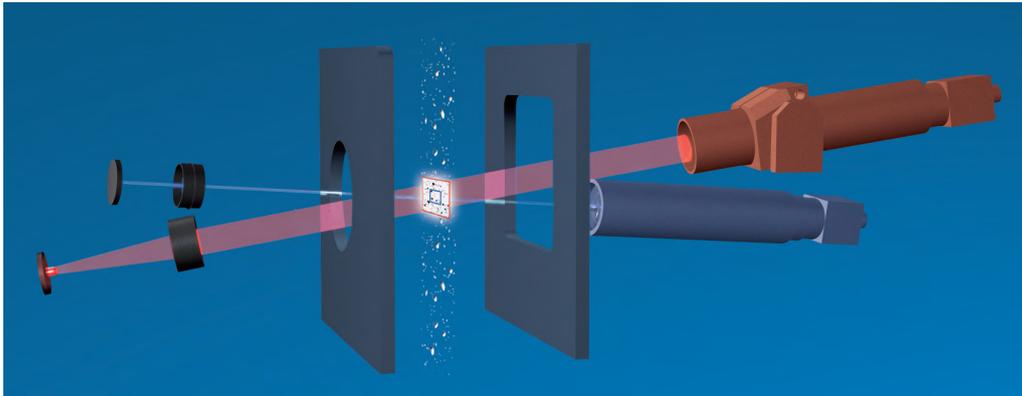


Abb. 3.6.: Schematische Darstellung des Camsizer-Messverfahrens. Entnommen aus [53].

Nach DIN-Norm 66141 für Korngrößenbestimmung gibt die Verteilungssumme  $Q(x)$  den Anteil der Teilchen an, die kleiner als das geltende Feinheitsmerkmal  $x$  im Bezug auf die Gesamtmenge sind. Die Verteilungsdichte  $q(x)$  ergibt sich somit zu

$$q(x) = \frac{dQ(x)}{dx}. \quad (3.4)$$

### 3. Experimentelle Vorgehensweise

Unterschieden werden außerdem die Verteilungssummen  $Q_3$ , bei der es sich um die kumulierte Distribution basierend auf dem Volumen handelt und  $Q_0$ , die kumulierte Distribution basierend auf der Teilchenzahl. Aus der Definition von  $Q_3$  folgt automatisch, dass größere Teilchen stärker gewichtet werden, da ihr Anteil am Gesamtvolumen größer ist als jenes der kleineren Teilchen. In der Industrie ist die Verteilung nach dem Parameter  $Q_3$  Standard, was in vielerlei Hinsicht sinnvoll ist. Zum Beispiel ist bei der Dosierung eines Medikaments die Menge des Wirkstoffes entscheidend, die mit dem Volumen skaliert, und nicht unbedingt die Anzahl der Wirkstoffeinheiten. Für die Charakterisierung der Verteilung von Teilchendurchmessern und der Bestimmung eines mittleren Durchmessers ist jedoch die Verteilung nach Teilchenanzahl zu bevorzugen. Deshalb wird zur Auswertung in Kapitel 4.1 die auf der Teilchenzahl basierende Verteilungsdichte  $q_0$  verwendet. Der sich ergebende mittlere Teilchendurchmesser wird dann für theoretische Berechnungen, wie zum Beispiel der Stokeseschwindigkeit, verwendet.

Der Camsizer bietet mehrere Möglichkeiten, die Teilchen in Kornklassen zu sortieren [54]. Der Sortierparameter kann entweder  $d_{\text{area}}$ ,  $d_{C,\text{min}}$ ,  $d_{\text{Fe},\text{min}}$  oder  $d_{\text{Fe},\text{max}}$  sein. Dabei wird entweder nach dem Durchmesser gemäß der Projektionsmethode, der kleinsten gemessenen Sehne oder nach dem kleinstem bzw. größtem Feret-Durchmesser sortiert. Testrechnungen (vgl. Tab. 3.1) haben gezeigt, dass die Auswahl des Sortierparameters bzw. des Formparameters für den mittleren Durchmesser nur einen Einfluss von ca. 1 % auf das Ergebnis hat. In der folgenden Auswertung wird  $x_{\text{area}}$  als Sortierparameter gewählt, da diese die ausgewogenste Methode zur Durchmesserermittlung darstellt, während die anderen Parameter entweder die größte oder kleinste Dimension des Partikels als Referenz nehmen. Außerdem ist bekannt, dass es sich um kugelförmige Teilchen handelt, somit ist die mittlere Durchmesserbestimmung anhand einer Kugelflächenprojektion naheliegend.

	$d_{\text{Fe}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{\text{Ma}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_C$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{\text{area}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Sortiert nach: $d_{\text{area}}$	$41,47 \pm 0,08$	$41,04 \pm 0,07$	$41,21 \pm 0,07$	$41,08 \pm 0,07$
Sortiert nach: $d_{C,\text{min}}$	$41,95 \pm 0,10$	$41,48 \pm 0,08$	$41,67 \pm 0,08$	$41,54 \pm 0,08$

Tab. 3.1.: Der mittlere Durchmesser von 38–45  $\mu\text{m}$  Teilchen, bestimmt anhand der Verteilungsdichte  $q_0$  für verschiedene Formparameter und Sortiermethoden.

### Dichtebestimmung

Die Dichte der verwendeten Teilchen wird mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt. Dabei handelt es sich um einen Glaskolben mit einem speziellen Schliffstopfen, in den eine Kapillare eingelassen ist. Die Kapillarkräfte sorgen dafür, dass ein verlässlich reproduzierbares Füllvolumen des Kolbens erreicht werden kann. Dieses Füllvolumen ist exakt justiert und entspricht beim verwendeten Pyknometer einem Volumen von  $V = 10,216 \text{ cm}^3$ .

Die Dichte eines Festkörpers ergibt sich aus dem Verhältnis seiner Dichte zu seiner Masse und der Dichte einer Flüssigkeit zur Masse der vom Festkörper verdrängten Flüssigkeit. Im Falle eines Pyknometers kann die Masse der verdrängten Flüssigkeit ausgedrückt werden als Differenz aus der Masse der reinen Flüssigkeit und der Masse der Flüssigkeit zusammen mit dem Festkörper in Bezug auf das feste Volumen. Damit ergibt sich

$$\frac{\rho_s}{m_s} = \frac{\rho_f}{m_f - m_{f+s}}. \quad (3.5)$$

Für die folgenden Messungen (vgl. Kapitel 4.1) wird hochreines Millipore-Wasser als Bezugsgröße verwendet. Es ist somit entscheidend, dass die genaue Temperatur und damit die exakte Dichte des Wasser bekannt ist. Mit dem Pyknometer lassen sich dann alle nötigen Parameter messen.

- $m_0$ : Masse des leeren Pyknometers
- $m_1$ : Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers
- $m_2$ : Masse des Pyknometers mit Festkörper
- $m_3$ : Masse des Pyknometers mit Festkörper und Wasser

Die Dichte des Festkörpers ergibt sich dann aus

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_f - m_{f+s}} \cdot \rho_f = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \cdot \rho_f. \quad (3.6)$$

Dabei werden die Massen immer in Bezug auf das Pyknometer plus der entsprechende Inhalt gemessen. Wird die Messung mehrfach mit verschiedenen Mengen des

### 3. Experimentelle Vorgehensweise

Festkörpers durchgeführt, ist es sinnvoll die Gleichung zu einem linearen Zusammenhang umzustellen

$$(m_f - m_{f+s}) = \frac{\rho_f}{\rho_s} \cdot m_s. \quad (3.7)$$

Wenn die Temperatur der Flüssigkeit während der gesamten Messreihe konstant bleibt, kann ein linearer Fit an den Messdaten durchgeführt werden. Aus dem Quotienten der Steigung und der Dichte von Wasser – bei gegebener Temperatur – ergibt sich dann die Dichte des Festkörpers. Abb. 3.7 stellt dieses Verfahren exemplarisch dar. Die Dichten der verwendeten Teilchen werden in Kapitel 4.1 ebenfalls auf diese Weise bestimmt.

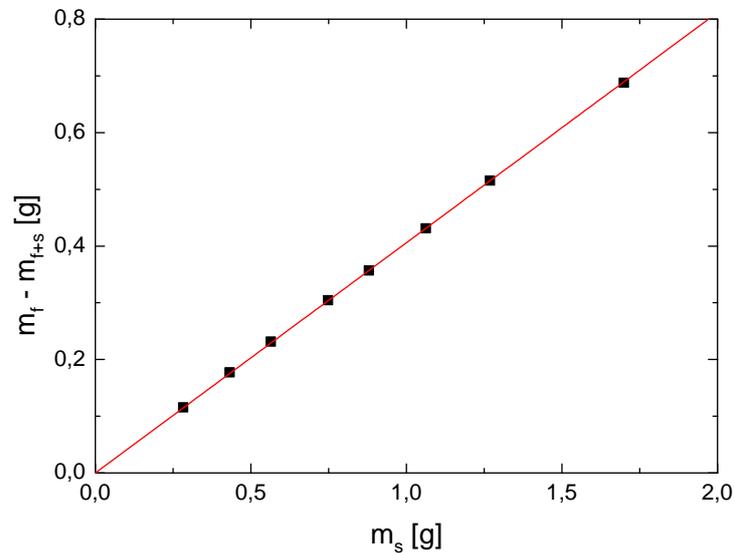


Abb. 3.7.: Linearer Fit einer Ursprungsgeraden für Beispieldaten einer Pyknometermessung. Die Steigung entspricht dem Quotienten aus Dichte des Wassers und Dichte des Festkörpers.

#### 3.1.5. Fehlerabschätzung der Messgrößen

Die Packungsdichte  $\Phi$  wird wie folgt aus den experimentellen Daten bestimmt

$$\Phi = \frac{V_{\text{solid}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{m}{Ah\rho}. \quad (3.8)$$

Dabei ist  $m$  die Masse der Teilchen,  $A$  die Querschnittsfläche der Fluidisierungszelle,  $h$  die Höhe der Packung und  $\rho$  die Dichte der Teilchen. All diese Größen sind mehr oder weniger fehlerbelastet, so dass sich der Fehler der Packungsdichte nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung ergibt

$$\sigma_{\Phi} = \sqrt{\sigma_m^2 + \sigma_A^2 + \sigma_h^2 + \sigma_{\rho}^2}. \quad (3.9)$$

Im Folgenden sollen die einzelnen Terme diskutiert werden. Begonnen wird mit dem Beitrag der Masse

$$\sigma_m = \frac{\partial \Phi}{\partial m} \Delta m = \frac{1}{Ah\rho} \Delta m. \quad (3.10)$$

Die Masse der Probe wird auf einer Denver Instrument SI-234-Waage bestimmt, die das Gewicht auf 0,1 mg genau bestimmen kann. Die Messungenauigkeit der Waage kann an dieser Stelle vernachlässigt werden, der größte Fehlerbeitrag entsteht dadurch, dass die Probe nur sehr schwer vollständig aus der Fluidisierungszelle in ein Messgefäß umgefüllt werden kann. Je kleiner die Teilchen sind, desto mehr gehen anzahlmäßig verloren, umso weniger fällt jedoch der Verlust ins Gewicht. Ein Verlust von 10000 Glaskugeln mit dem Durchmesser 30  $\mu\text{m}$  bei einer Glasdichte von 2500  $\text{kg}/\text{m}^3$  entspricht gerade mal einem Gewichtsverlust von 0,35 mg. Die Proben haben normalerweise ein Gewicht von ca. 2 g, so dass der Verlust weniger als 0,02 % ausmacht. Größere Teilchen mit einem Durchmesser von 300  $\mu\text{m}$  können viel einfacher umgefüllt werden und es gehen maximal einzelne Teilchen verloren. Selbst ein Verlust von 25 Teilchen entspricht erst einem Fehler von ungefähr 0,05 %. Es kann also festgehalten werden, dass selbst bei konservativen Abschätzungen der Fehler in der Massenbestimmung unter 0,1 % liegt.

Der Beitrag der Fläche zum Packungsdichtenfehler ergibt sich zu

$$\sigma_A = \frac{\partial \Phi}{\partial A} \Delta A = -\frac{m}{A^2 h \rho} \Delta A. \quad (3.11)$$

Die Querschnittsfläche der Rohrküvette wurde mehrmals mit einer Schieblehre vermessen. Aus der Standardabweichung ergibt sich ein Fehler unter 0,1 %. Um systematische Fehler bei der Vermessung zu berücksichtigen, wird an dieser Stelle ein Messfehler von 0,05 mm pro Seitenlänge angenommen. Damit ist der Fehler der Fläche immer noch kleiner als 1 %.

### 3. Experimentelle Vorgehensweise

Die Hauptmessgröße ist die Expansionshöhe des Bettes, ihr Beitrag zum Gesamtfehler ist

$$\sigma_h = \frac{\partial\Phi}{\partial h}\Delta h = -\frac{m}{Ah^2\rho}\Delta h = -\frac{m}{Ah^2\rho}\xi\Delta\text{px}. \quad (3.12)$$

Die Bettexpansion wird per Bildverarbeitung zunächst in Pixel bestimmt und ist mit 2 Pixel fehlerbelastet (vgl. Kapitel 3.1.2). Dieser Fehler pflanzt sich bei der Umrechnung der Höhe in Millimeter fort. Der Fehler des Umrechnungsfaktors  $\xi$  ist so klein, dass er vernachlässigt wird. Somit gilt  $\Delta h = \xi\Delta\text{px}$ , was einem Fehler von unter 0,05 % entspricht.

Zuletzt wird der Beitrag der Teilchendichte betrachtet

$$\sigma_\rho = \frac{\partial\Phi}{\partial\rho}\Delta\rho = -\frac{m}{Ah\rho^2}\Delta\rho. \quad (3.13)$$

Der Fehler in der Dichtebestimmung ergibt sich aus der Standardabweichung der Messwerte (vgl. Kapitel 4.1) und liegt unter 1 %.

Die Fortpflanzung der Fehler auf die Packungsdichte wird nun anhand eines Beispiels durchgerechnet. Nicht konstante Werte werden so gewählt, dass sie den ungünstigsten Fall widerspiegeln und der berechnete Fehler dem maximalen Fehler entspricht, der auftreten kann. Die Probenmasse wird mit  $m = 2\text{ g}$  angenommen bei einem Fehler von  $\Delta m = 2\text{ mg}$ . Die Querschnittsfläche ist gegeben mit  $A = 91,2285\text{ mm}^2$  bei einem Fehler von  $\Delta A = 0,7\text{ mm}^2$ . Als Umrechnungsfaktor wird eine niedrige Auflösung mit  $\xi = 0,035\text{ mm/Pixel}$  gewählt, der Fehler in der Höhenausmessung in Pixel wird mit  $\Delta x = 2\text{ Pixel}$  angenommen. Für die Dichte des Glases wird  $\rho = 2500\text{ kg/m}^3$  verwendet, bei einem Fehler von  $\Delta\rho = 10\text{ kg/m}^3$ .

Die Höhe des Bettes wird so gewählt, dass sich eine Packungsdichte von  $\Phi = 0,6$  sowie  $\Phi = 0,2$  ergeben, um einmal ein dicht gepacktes Bett sowie ein stark expandiertes Bett zu betrachten. Gerundet liegen beide Fehler etwas unter 1 %. Wenn die exakten Werte betrachtet werden, ist der Fehler eines expandierten Bettes natürlich etwas kleiner als der eines dicht gepackten. Damit ist ein sich aus den Messdaten ergebender Fehler der Packungsdichte von 1 % eine sinnvolle Abschätzung. Dieser Fehler wird für alle Messungen angenommen, aber nicht als Fehlerbalken dargestellt. Fehlerbalken beziehen sich im Folgenden immer auf statistische Fehler aus mehreren Messungen.

Eine weitere fehlerbelastete Größe ist die Fluidgeschwindigkeit

$$U = \frac{Q}{A}. \quad (3.14)$$

Die Fehlerfortpflanzung ergibt sich zu

$$\sigma_U = \sqrt{\sigma_Q^2 + \sigma_A^2}. \quad (3.15)$$

Es werden wieder die einzelnen Terme diskutiert, beginnend mit dem Fehlerbeitrag der Flussrate

$$\sigma_Q = \frac{\partial U}{\partial Q} \Delta Q = \frac{1}{A} \Delta Q. \quad (3.16)$$

Die von der Pumpe gelieferte Flussrate ist einmal durch die Pumpe selbst fehlerbelastet, weiterhin durch die verwendete Glasspritze, deren Querschnittsfläche fehlerbelastet ist. Allerdings ließen sich weder für die Pumpe noch für die Spritzen Herstellerangaben über die Größe der Fehler finden. Diese sind vermutlich im Vergleich zum Querschnittsfehler der Fluidisierungszelle auch als eher klein einzuordnen.

Für die Querschnittsfläche lautet der Beitrag

$$\sigma_A = \frac{\partial U}{\partial A} \Delta A = -\frac{Q}{A^2} \Delta A. \quad (3.17)$$

Für  $\Delta A$  wird derselbe Wert wie zuvor angenommen. Der Fehler, der sich so für die Fluidgeschwindigkeit ergibt, ist ebenfalls kleiner als 1 %.

Die Stokesgeschwindigkeit, die als Normierungsfaktor auftaucht, ist theoretisch auch in der Dichte fehlerbelastet, ebenso in der Fluidviskosität, die sich durch Temperaturschwankungen im Labor ändert. Allerdings geht der Durchmesser der Teilchen quadratisch in die Stokesgeschwindigkeit ein. Aufgrund von Polydispersität ist die Standardabweichung von der Durchschnittsgröße der Teilchen so groß, dass sich im Grunde ein ganzes Intervall von Stokesgeschwindigkeiten ergibt. Innerhalb dieses Intervalls werden die Dichte- und Viskositätsfehler vernachlässigbar. In der Auswertung wird die Stokesgeschwindigkeit immer für die durchschnittliche Teilchengröße berechnet und der Fehler vernachlässigt.

## 3.2. Aktive Materie

Im folgenden Kapitel werden Methoden zur Herstellung von Janus-Teilchen vorgestellt und die Konstruktion einer Versuchszelle für Janus-Teilchen, die sich per Selbst-Elektrophorese bewegen sollen, beschrieben.

### 3.2.1. Janus-Teilchen-Herstellung

Es wurden zwei Methoden zur Janus-Teilchen-Herstellung verwendet, eine nasschemische Methode und eine bei der die Teilchen in einer Vakuum-Bedampfungsanlage beschichtet wurden. Weitere Methoden sind in [40] zu finden.

#### Nasschemische Methode

Diese Methode basiert auf Techniken aus [55, 56] und wurde von Julie Murison an die vorliegenden Bedingungen angepasst. Die Methode dient der Herstellung von Glas-Platin-Janus-Partikeln. Die Glaskugeln der Größe 30  $\mu\text{m}$  werden zunächst gründlich mit Hellmamax<sup>®</sup> III gereinigt. Dieses spezielle Reinigungsmittel löst Verschmutzungen von der Oberfläche und verhindert durch hohes Emulgier- und Dispersionsvermögen die Reposition der Schmutzteilchen. Nach der Reinigung können die Glaskugeln rückstandsfrei mit Millipore-Wasser gespült werden.

Als nächstes wird ein Messbecher für die Wachs-Taucher-Methode vorbereitet. Millipore-Wasser wird mithilfe einer Heizplatte auf ca. 80 °C erhitzt, anschließend werden Paraffinstückchen hinzugegeben, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei ca. 80 °C liegt. Wenn sich das Paraffin vollständig verflüssigt hat, wird der Messbecher von der Heizplatte genommen und in ein kühlendes Wasserbad gestellt. Nun werden die Glaskugeln einfach mit einem Spatel von oben auf das flüssige Paraffin aufgebracht. Sie sinken durch das Paraffin bis zur Wassergrenzschicht und sammeln sich dort. Durch die Anwesenheit der Glaskugeln verändert sich die Oberflächenspannung an der Grenzschicht und wenn sich lokal eine kritische Menge an Glaskugeln angesammelt hat, deformieren die Glaskugeln die Grenzschicht so stark, dass es zum Abriss von Kugeln und Paraffin kommt. Da Paraffin hydrophob ist, bildet sich sofort ein Tropfen, an dessen Oberfläche die Glaskugeln sitzen. Dieser sinkt aufgrund seines Gewichts nach unten. Beim Absinken kühlt der Tropfen ab und das Paraffin härtet aus. Die Glaskugeln sitzen nun mit einer Hemisphäre fest auf der Paraffinoberfläche und sind somit halbseitig von allen weiteren chemischen Prozessen abgeschirmt. Abbildung 3.8 stellt das Verfahren schematisch dar.

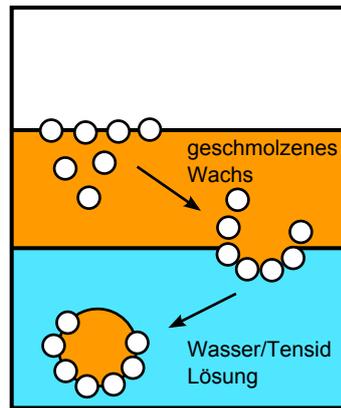


Abb. 3.8.: Wachs-Taucher-Methode: Glaskugeln sinken durch die Wachsschicht und sammeln sich zunächst an der Grenzfläche zwischen Wachs und Wasser. Hat sich eine kritische Menge an Kugeln angesammelt, löst sich ein Wachstropfen, an dessen Oberseite die Kugeln sitzen und sinkt nach unten.

Auf diese Weise lassen sich leicht bis zu ein Gramm Glaskugeln präparieren und anschließend mit chemischen Methoden weiterbehandeln. Dazu wird zuerst eine Palladium-Schicht aufgetragen, die als Anker für die folgenden Beschichtungen dient. Es folgt eine Kupferschicht und abschließend die gewünschte Platinbeschichtung. Nach der Beschichtung werden die Paraffintropfen in einem Dodekan-Bad wieder auf eine Temperatur erhitzt, bei der sie schmelzen. Die nun fertigen Janus-Teilchen lösen sich vom schmelzenden Paraffin, welches sich im Dodekan löst. Dieser Schritt sollte mehrmals wiederholt werden, um sämtliche Paraffinreste vollständig zu entfernen. Wachsreste auf der Teilchenoberfläche können zu unerwünschtem Verkleben und Clustereffekten führen. Anschließend müssen die Teilchen gründlich mit Ethanol gespült werden, um das Dodekan ebenfalls zu entfernen. Ein ausführliches Versuchsprotokoll befindet sich in Anhang B.

Abbildung 3.9 zeigt Janus-Teilchen im SEM-Mikroskop. Deutlich zu sehen ist die Platinhemisphäre. Auffällig hierbei ist die unregelmäßige Oberflächenbeschaffenheit, die wahrscheinlich auf das Wachstum von Dendrimern zurückzuführen ist. Die unbeschichtete Glashemisphäre ist nicht leitend und so sammeln sich auf dieser Oberfläche Elektronen, die nicht abfließen können, was zu Abbildungsfehlern führt, die die Glasseite ringförmig strukturiert erscheinen lassen.

### 3. Experimentelle Vorgehensweise

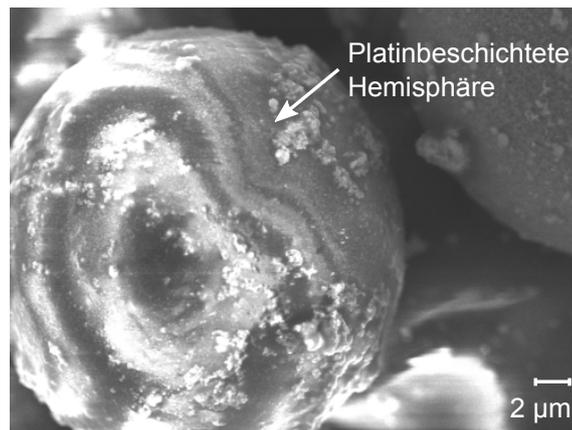


Abb. 3.9.: SEM Aufnahmen der Platin-Janus-Teilchen. Deutlich zu erkennen ist die Grenze zwischen beschichteter und unbeschichteter Hemisphäre<sup>2</sup>.

Es wurde beobachtet, dass der beschichtete Anteil der Teilchenoberfläche stark variieren kann, so kann teilweise das ganze Teilchen beschichtet sein oder nur eine kleine Kappe. Gewünscht sind aber Janus-Teilchen, deren Beschichtung einer Hemisphäre entspricht. Eine Verbesserung dieser Methode besteht darin, die Teilchen flach auf einen mit flüssigem Wachs bedeckten Mikroskopobjektträger aufzubringen.

#### **Vakuum-Bedampfung**

Die Polystyrene-Gold-Janus-Teilchen wurden mit Hilfe von Vakuum-Bedampfung in drei verschiedenen Größen hergestellt: 3 µm, 5 µm und 10 µm. Die Polystyrene-Partikel wurden zur Bedampfung auf einen Mikroskop-Objektträger angebracht. Dazu wurden sie zunächst mit Ethanol oder Isopropanol versetzt, anschließend wird ein Tropfen der Lösung mit einer Pipette auf den Objektträger geträufelt und durch leichtes Schwenken so verteilt, dass keine Überlagerung von Partikeln mehr vorliegt. Wenn das Ethanol oder Isopropanol vollständig verdunstet ist, haften die Partikel auf dem Objektträger.

Diese Methode ist sehr rudimentär, aber schnell umsetzbar und ausreichend, um eine kleine Menge an Janus-Teilchen zu präparieren. Um größere Mengen von Teilchen herzustellen, gibt es Methoden [57, 58] mit denen relativ dichte Teilchenpackungen auf einem Objektträger erzeugt werden können. So lässt sich die Anzahl an Janus-Teilchen pro Bedampfungsvorgang erhöhen.

---

<sup>2</sup>Das SEM-Bild wurde von Volker Cordes am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie aufgenommen.

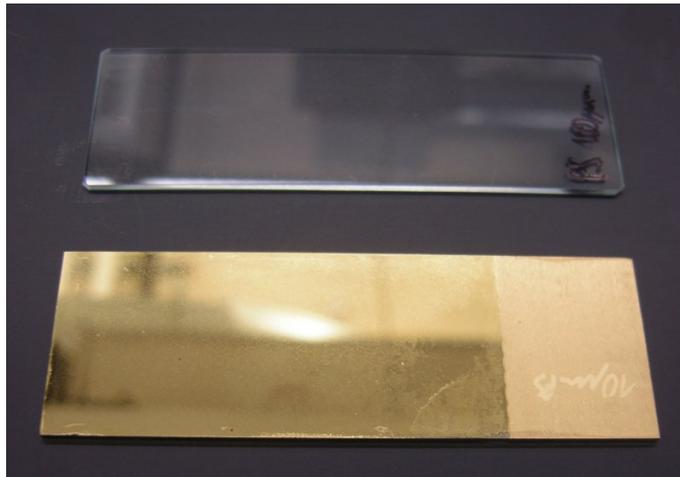


Abb. 3.10.: Ein Objektträger (7,6 mm × 2,55 mm) vor und nach dem Beschichten.

Der Objektträger wird dann in die Bedampfungsanlage eingebracht. Zunächst wird per Sputtering (Kathodenzerstäubung) mit einer Rate von  $0,1 \text{ nm/s}$  eine ca. 45 nm dicke Chromschicht aufgetragen, die als Ankerschicht für das Gold dient. Anschließend wird die Probe durch thermisches Verdampfen bei einer Rate von  $0,5 \text{ nm/s}$  mit ca. 150 nm Gold beschichtet. Die fertigen Janus-Partikel werden mit etwas Ethanol wieder vom Objektträger gelöst und in einem Glasbehälter aufgefangen. Von dort können sie relativ einfach mit einer Pipette aufgenommen und in eine Versuchszelle eingebracht werden.

Abbildung 3.11 zeigt die so hergestellten Polystyrene-Gold-Janus-Teilchen im Auflichtmikroskop. Die erfolgreiche halbseitige Beschichtung ist an den dunklen Kappen zu erkennen.

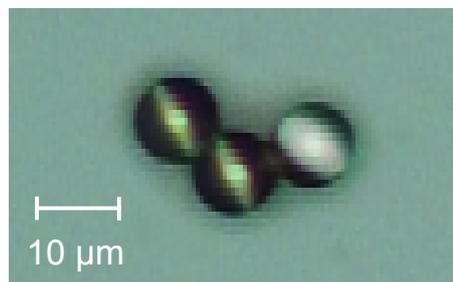


Abb. 3.11.: Polystyren-Gold-Janus-Teilchen unter einem Auflichtmikroskop. Die dunklere Hemisphäre ist die beschichtete.

### 3.2.2. Versuchszelle für Janus-Teilchen

Eine Versuchszelle für Janus-Teilchen, die sich via Selbst-Elektrophorese bewegen sollen, wurde wie folgt aufgebaut: Auf zwei mit ITO (Indiumzinnoxid) beschichteten Glasplatten der Maße  $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$  (bzw.  $7,5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ ) wird jeweils auf der leitenden Seite ein Draht mit leitendem Epoxy Kleber befestigt, der als Kontakt für die Spannungsquelle dient. Ein Teflon-Abstandsring mit einer Dicke von  $200\text{ }\mu\text{m}$  wird auf die leitende Seite einer der beiden Platten gelegt. In den Ring werden in Millipore-Wasser gelöste Janus-Teilchen gegeben. Die zweite ITO-Platte schließt nun den Abstandsring mit der Probe ein, ebenfalls mit der leitenden Seite nach innen. Mit Klammern werden die beiden Platten zusammengehalten. Über einen Frequenz-generator und einen Verstärker können nun Wechselfelder im Bereich  $1\text{--}50\text{ kHz}$  bei Effektivspannungen bis zu  $30\text{ V}$  angelegt werden.

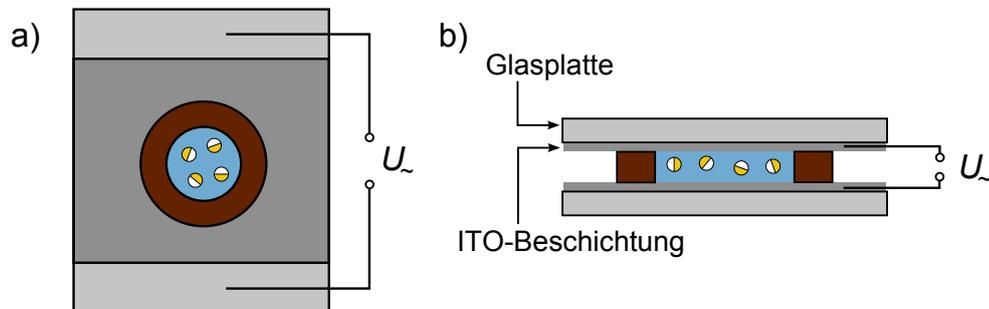


Abb. 3.12.: Schematische Darstellung der Versuchszelle für Selbst-Elektrophorese von Janus-Teilchen. a) zeigt eine Draufsicht und b) eine seitliche Ansicht. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu.

# 4. Ergebnisse

## 4.1. Teilchen-Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Größenverteilung, die Sphärizität, sowie die Dichte, zunächst der Glasteilchen und dann der Keramikteilchen, charakterisiert. Die dafür nötigen Camsizer-Messungen wurden freundlicherweise von Christian Fischer von der Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik an der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg mit einem Camsizer XT durchgeführt. Da die erwartete Größe der Teilchen ungefähr bekannt ist, kann der Messbereich entsprechend angepasst werden. Weiter werden in den Rohdaten auftretende Teilchenanteile  $< 1 \mu\text{m}$  nicht berücksichtigt, da es sich dabei um Staubpartikel handelt, deren Volumenanteil an der Probe verschwindend gering ist. Die Teilchen werden im Folgenden namentlich mit der erwarteten Größenverteilung identifiziert, Berechnungen werden jedoch immer mit dem mittleren Durchmesser, der sich aus der Camsizer-Messung ergibt, durchgeführt. Wie schon erwähnt werden die Daten anhand der Verteilungsdichte  $q_0$  und des Formparameters  $d_{\text{area}}$  analysiert (vgl. 3.1.4). Ein Gaußfit liefert den Erwartungswert  $\mu$ , der dem mittleren Kugeldurchmesser entspricht, und die Standardabweichung der Normalverteilung  $\sigma$ . Die mittlere Sphärizität ergibt sich als Mittelwert über die Camsizer-Daten. Die Dichte der Teilchen wird mit einem Pyknometer bestimmt.

### Glaskugeln-Größenverteilung

Bei den Glaskugeln handelt es sich um Teilchen des Herstellers Whitehouse Scientific. In Abb. 4.1 ist die Verteilungen der Teilchen auf die Kornklassen dargestellt. Eine Verteilung ergibt sich dabei aus über 10000 vermessenen Teilchen. Es wurde auf den größten Wert normiert, außerdem wird der Übersicht halber nur ein Gaußfit exemplarisch für die 20–30  $\mu\text{m}$  Daten dargestellt.

#### 4. Ergebnisse

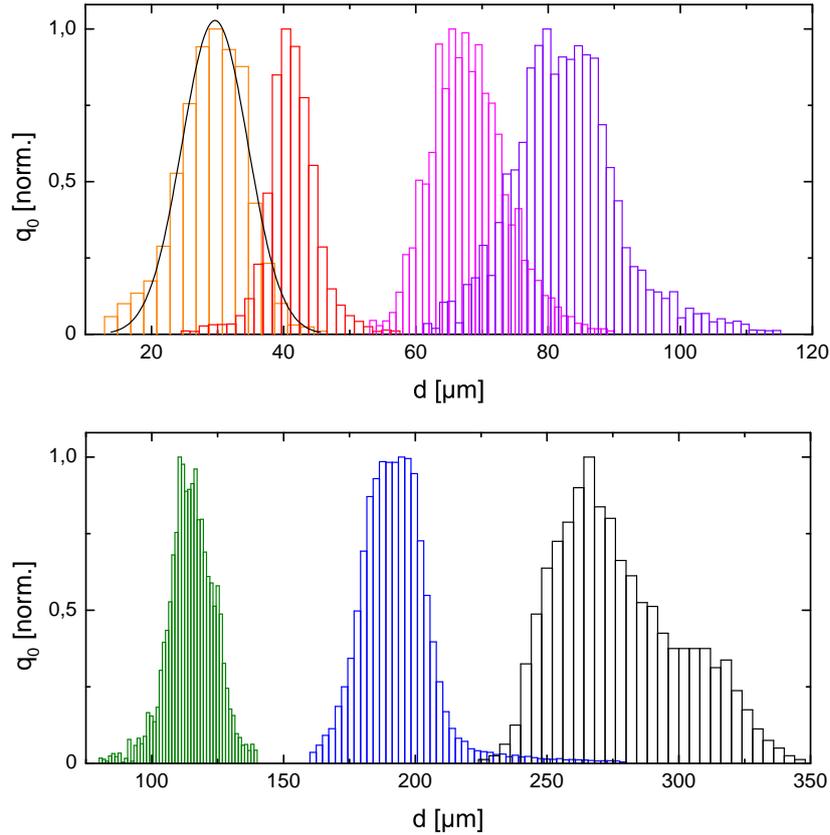


Abb. 4.1.: Kornklassenverteilung der verwendeten Glasteilchen, normiert auf den größten Wert. Exemplarisch ist ein Gaußfit dargestellt, aus dem sich Mittelwert und Standardabweichung ergeben.

Tabelle 4.1 enthält die Ergebnisse des Gaußfits und das daraus folgende 95 % Konfidenzintervall (KI) sowie die mittlere Sphärizität  $\Psi$  und die zugehörige Standardabweichung.

Hersteller [ $\mu\text{m}$ ]	$\mu$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ]	95 % KI [ $\mu\text{m}$ ]	$\Psi$
20–30	$29,6 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$	19,8–39,4	$0,87 \pm 0,08$
38–45	$41,1 \pm 0,06$	$3,03 \pm 0,06$	35,2–47,0	$0,95 \pm 0,01$
63–75	$67,4 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$	56,7–78,2	$0,95 \pm 0,02$
75–90	$82,1 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,2$	68,4–95,8	$0,94 \pm 0,03$
106–125	$115,1 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$	99,0–131,2	$0,97 \pm 0,02$
180–212	$191,6 \pm 0,2$	$11,2 \pm 0,2$	170,0–213,5	$0,98 \pm 0,01$
250–300	$272 \pm 2$	$24 \pm 2$	225,6–317,8	$0,84 \pm 0,02$

Tab. 4.1.: Ergebnisse der Camsizer-Messung für Glaskugeln.

Es zeigt sich, dass die Teilchen allesamt in der erwarteten Größenverteilung liegen, das 95 %-KI allerdings jeweils einen etwas größeren Bereich umfasst. Nicht bekannt ist jedoch auf welchen Konfidenzannahmen die Herstellerangaben beruhen, anhand der vorliegenden Messungen wäre ein 90 %-KI naheliegend. Die 20–30  $\mu\text{m}$ -Teilchen weichen im Vergleich zu den anderen signifikant von der erwarteten Verteilung ab, hier sind die Teilchen im Schnitt deutlich größer als erwartet. Die Sphärizität ist für fast alle Teilchen mit über 94% sehr hoch. Auffällig sind wieder die 20–30  $\mu\text{m}$ - sowie die 250–300  $\mu\text{m}$ -Teilchen. Es handelt sich dabei um ältere Teilchensorten, die bereits länger im Labor gelagert wurden, während es sich bei allen anderen um Neuananschaffungen handelt. Es ist nicht bekannt, ob der Hersteller in der Zwischenzeit das Herstellungsverfahren dieser Glaskugeln so geändert hat, dass eine höhere Sphärizität erreicht wird.

Bei dem Glas handelt es sich um Kalk-Natron-Glas, laut Hersteller mit einer Dichte von 2,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Da es sich bei Glas um eine amorphe Substanz handelt, ist es sinnvoll die Dichte der einzelnen Proben gezielt mit einem Pyknometer zu bestimmen. Als Flüssigkeit wird wieder Millipore-Wasser verwendet. Die Raum- und Wassertemperatur variierte zwischen den einzelnen Messtagen, war aber während einer Messung konstant, so dass die Daten mit der linearen Fit-Methode aus Kapitel 3.1.4 ausgewertet werden können. Die Messung wurde acht Mal pro Teilchengröße wiederholt. Tabelle 4.2 enthält die Ergebnisse mit den entsprechenden Temperaturwerten und der zugehörigen Dichte des Wassers <sup>1</sup>.

d [ $\mu\text{m}$ ]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	$\rho_{\text{Glas}}$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
20–30	21,4	0,997904	$2,464 \pm 0,005$
38–45	21,9	0,997792	$2,408 \pm 0,004$
63–75	22,0	0,997770	$2,424 \pm 0,006$
75–90	21,8	0,997815	$2,458 \pm 0,010$
106–125	21,7	0,997837	$2,488 \pm 0,002$
180–212	22,4	0,997678	$2,458 \pm 0,003$
250–300	21,3	0,997926	$2,487 \pm 0,003$

Tab. 4.2.: Dichte der Glaskugeln.

<sup>1</sup>Die Werte wurden der Tabelle unter [http://www.simetric.co.uk/si\\_water.htm](http://www.simetric.co.uk/si_water.htm) (Stand 16.01.2012) entnommen.

## Keramikkugeln

Bei den Keramik-Teilchen handelt es sich um Keramikkugeln Typ Z von Sigmund Lindner. Die Zusammensetzung ist mit 67,5% Zirkondioxid  $ZrO_2$  + Hafniumdioxid  $HfO_2$ , 27,5% Siliciumdioxid  $SiO_2$  und 5% sonstige angegeben. Die Kornklassen wurden mit Sieben der Firma Retsch ausgesiebt. Analog zu den Glaskugeln stellt Abbildung 4.2 die Camsizer-Messung graphisch dar und Tabelle 4.3 enthält die Ergebnisse der Auswertung.

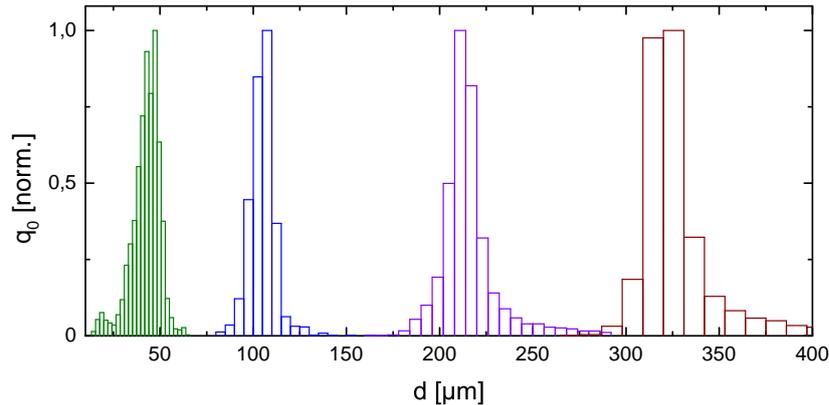


Abb. 4.2.: Kornklassenverteilung der verwendeten Keramikkugeln, normiert auf den größten Wert.

Hersteller [µm]	$\mu$ [µm]	$\sigma$ [µm]	95% KI [µm]	$\Psi$
45–50	$44,0 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,3$	32,2–55,8	$0,90 \pm 0,03$
100–106	$105,0 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,2$	94,0–116,0	$0,97 \pm 0,02$
200–212	$212,7 \pm 0,3$	$7,2 \pm 0,3$	198,6–226,8	$0,95 \pm 0,02$
300–315	$320,8 \pm 0,5$	$9,7 \pm 0,5$	301,8–339,8	$0,90 \pm 0,06$

Tab. 4.3.: Ergebnisse der Camsizer-Messung für Keramikkugeln.

Für die 45–50 µm-Teilchen ist die Verteilung etwas kleiner als erwartet, für alle anderen dagegen zu groß. Das deutet darauf hin, dass die Siebe mit den Porenrößen 106 µm, 212 µm und 315 µm wahrscheinlich einen etwas größeren Porendurchmesser haben. Nach unten schließen die 200 µm- und 300 µm-Siebe sehr gut ab, auch das 100 µm-Sieb weist im Bezug auf das 95%-KI eine geringere Abweichung auf als jeweils die obere Grenze der Kornklasse. Bei den 45 µm- und 50 µm-Sieben ist die Porengröße vermutlich in beiden Fällen etwas kleiner als vom Hersteller angegeben.

Die Sphärizität der 100–106  $\mu\text{m}$ - und 200–212  $\mu\text{m}$ -Teilchen ist mit 95 % oder mehr sehr hoch. Für die 45–50  $\mu\text{m}$ - und 300–315  $\mu\text{m}$ -Teilchen mit 90 % etwas kleiner, aber immer noch groß genug, um die Teilchen näherungsweise als Kugeln zu betrachten. Die Dichte der Teilchen ist vom Hersteller mit  $3,8 \text{ g/cm}^3$  angegeben. Dies wird mit einer Pyknometer-Messungen überprüft.

d [ $\mu\text{m}$ ]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	$\rho_{\text{Keramik}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]
45–50	22,5	0.997655	$3,725 \pm 0,013$
100–106	23,0	0.997538	$3,675 \pm 0,018$
200–212	23,5	0.997418	$3,679 \pm 0,009$
300–315	23,5	0.997418	$3,739 \pm 0,008$

Tab. 4.4.: Dichte der verwendeten Keramikugeln.

Die gemessenen Dichten liegen in der erwarteten Größenordnung und knapp unter dem angegebenen Wert. Abweichungen können auf Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Teilchen zurückgeführt werden oder durch Lufteinschlüsse während des Herstellungsprozesses verursacht sein.

## 4.2. Fluidisiertes Bett

In diesem Kapitel werden die Messungen am fluidisierten Bett und weitere beobachtete Phänomene dargestellt und diskutiert.

### 4.2.1. Instabilitäten

Zu Beginn der Fluidisierung ist der Prozess nicht homogen. Der Teilchenblock verschiebt sich zuerst als Ganzes und bricht dann auseinander. Dabei kommt es zu Instabilitäten und Rückfluss im gesamten Bett, die insbesondere an der Grenzschicht zwischen Suspension und Flüssigkeit zu beobachten sind. Nachdem der Teilchenblock einmal auseinandergebrochen ist, folgt eine kurze Phase inhomogener Strömungen im Bett. Zu erkennen sind diese anhand parallel verlaufender Stromlinien, die deutlich schneller nach oben verlaufen als die restliche Strömung durch die Suspension. Danach wird die Fluidisierung homogen. Ein Ausschnitt aus einer aufgenommenen Bilderserie verdeutlicht die Instabilitäten in Abbildung 4.3, die Stromlinien inhomogener Strömung sind auf den Bildern nicht zu erkennen, konnten aber mit bloßem Auge beobachtet werden.

#### 4. Ergebnisse

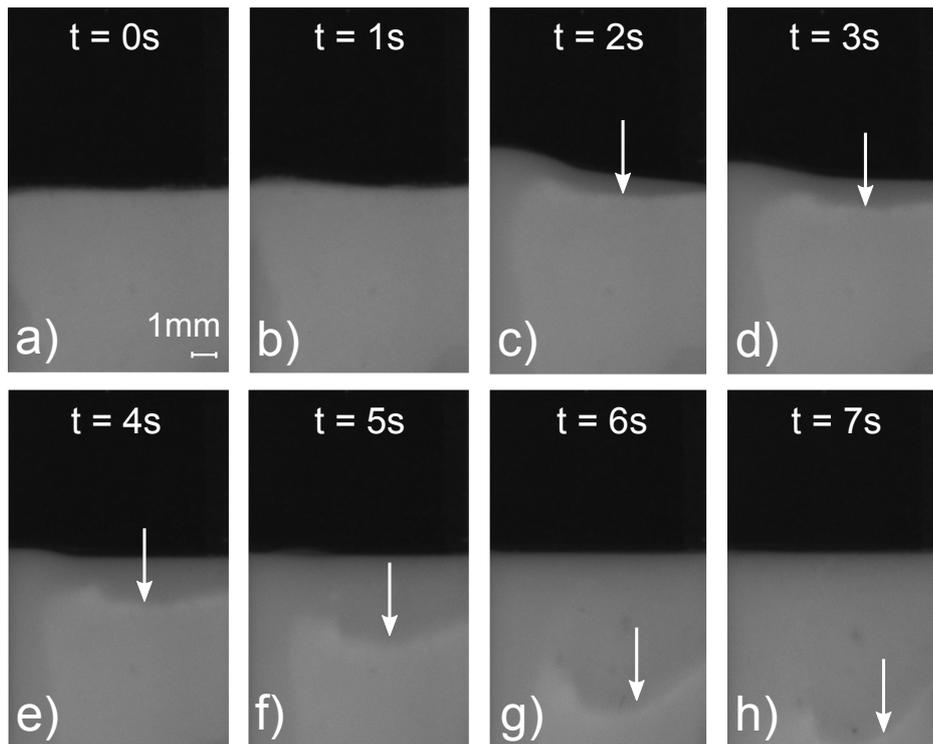


Abb. 4.3.: Oberflächeninstabilität zu Beginn des Fluidisierungsvorgangs. Zwischen den Bildern liegt jeweils 1 s. Die Pfeile markieren die Front zwischen blockierten und fluidisierten Teilchen.

Es ist zu sehen, wie die Strömung zunächst bevorzugt durch den linken Rand verläuft und die Kugelpackung dort lokal deformiert, während die Teilchen auf der rechten Seite noch blockieren. Der Teilchenblock kollabiert ab Bild d) und es ist eine nach unten absinkende Front (mit Pfeilen markiert) sichtbar. Oberhalb dieser Front ist das Bett nun homogen fluidisiert.

#### 4.2.2. Fluidisierungskurve

Aus einer Bilderserie über einen kompletten Fluidisierungsvorgang können nun sehr genaue Fluidisierungskurven der Teilchen ausgemessen werden. Es bietet sich an dieser Stelle an, die Kurven mit  $(1 - \Phi)$  darzustellen, da das Erscheinungsbild so dem Expansionsverlauf des fluidisierten Bettes entspricht. In den folgenden Messreihen wurde jeweils ein Bild pro Sekunde aufgenommen, die Datenpunkte liegen daher so dicht beieinander, dass sie als Linie dargestellt werden können.

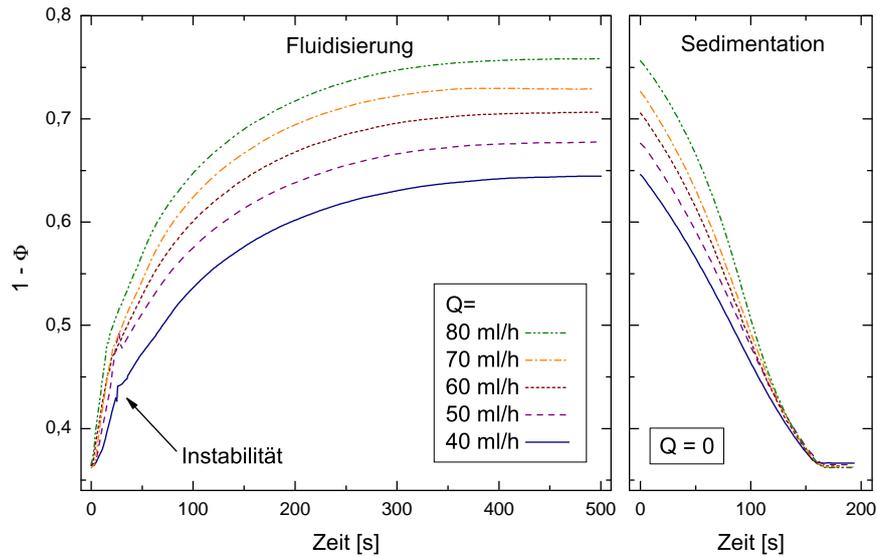


Abb. 4.4.: Fluidisierungskurven für 20–30  $\mu\text{m}$ -Glaskugeln bei verschiedenen Flussraten.

Die zuvor angesprochenen Instabilitäten zeigen sich in den Daten durch einen kleinen Knick (in Abb. 4.4 mit einem Pfeil markiert) im Kurvenverlauf während der ersten Sekunden des Fluidisierungsprozesses. Danach expandiert das Bett gleichmäßig. Der stationär fluidisierte Zustand lässt sich dann leicht anhand des Plateaus im Kurvenverlauf identifizieren. Wenn die Pumpe abgestellt wird, kollabiert die Suspension zurück in den sedimentierten Zustand. Es fällt auf, dass die Sedimentationszeit unabhängig von der Expansionshöhe ungefähr gleich lang ist und im Vergleich zur Zeit, die es braucht, das Bett vollständig zu expandieren, deutlich kürzer ist. Die Kinetik des Fluidisierungsprozesses wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht. Literatur hierzu ist zu finden in [13].

Für Keramikugeln (siehe Abb. 4.5) zeigt sich der gleiche Verlauf wie bei Glaskugeln. Dabei muss beachtet werden, dass die Zeitskala nur ungefähr ein Drittel so groß ist. Dies liegt an der veränderten Größe und Dichte der Teilchen, aufgrund derer es zu einer höheren Sedimentationsgeschwindigkeit kommt und die somit auch dazu führen, dass das Bett bei höheren Flussraten angetrieben werden muss, um den fluidisierten Zustand zu erreichen. Die Instabilitäten sind weniger stark im Kurvenverlauf ausgeprägt, aber dennoch vorhanden. Je größer die Flussrate, desto schneller expandiert

#### 4. Ergebnisse

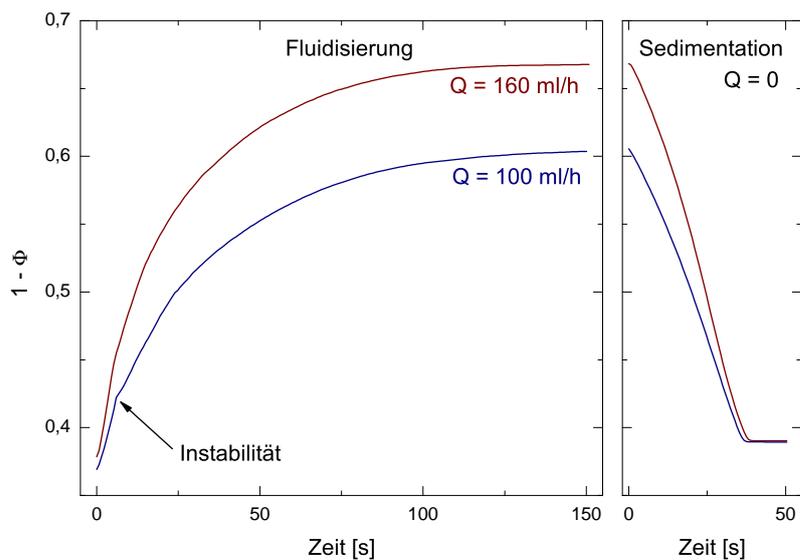


Abb. 4.5.: Fluidisierungskurven für 45–50  $\mu\text{m}$  Keramikugeln bei zwei verschiedenen Flussraten.

das Bett. Dies führt dazu, dass der Teilchenblock zum einen schneller auseinander bricht und zum anderen sich die Grenzschicht zwischen Suspension und Flüssigkeit schneller nach oben bewegt und die Instabilität quasi einholt, wodurch diese weniger deutlich in den Daten in Erscheinung tritt. Bei der Fluidisierungskurve mit  $100 \text{ ml/h}$  ist der Knick in der Kurve noch deutlich sichtbar, bei der Kurve für  $160 \text{ ml/h}$  ist er gerade noch zu erahnen, mit dem bloßen Auge sind die Instabilitäten jedoch in allen Fällen gut zu beobachten.

#### 4.2.3. Langzeit-Messung

Bei den Messungen wurde beobachtet, dass die Expansionshöhe des fluidisierten Bettes von der Messdauer der insgesamt verstrichenen Fluidisierungszeit abhängt. So expandiert das Bett bei gleicher Flussrate stärker, wenn die Teilchen bereits mehrere Stunden fluidisiert wurden. Um diesem Phänomen auf den Grund zu gehen, wurden gezielt Langzeit-Messungen gemacht. Dabei wurde einmal mit reinem Millipore-Wasser gemessen und bei einer zweiten Messreihe dem Wasser ProAqua-Top (Zusammensetzung: N,N-Dimethyl-2-hydroxypropylammoniumchlorid-Polymer  $<5\%$ ) zur Vermeidung von Algen-, Bakterien- und Schimmelpilzbildung im Verhält-

nis 1:1000 beigemischt. Um eventuell relevante Segregationseffekte auszuschließen, wurden spezielle Proben verwendet, die quasi monodispers sind. Die Kornklasse beträgt laut Hersteller 37–40  $\mu\text{m}$  und die Dichte wird mit  $2,5 \text{ g/cm}^3$  angegeben. Da insgesamt nur wenige Gramm dieser Teilchen zur Verfügung standen, konnten keine Pyknometermessungen durchgeführt werden. Eine Probe wurde zehn Minuten fluidisiert, dann wurde die Pumpe abgestellt und gewartet, bis die Teilchen sich im sedimentierten Zustand befinden. So konnte gleichzeitig die zeitliche Entwicklung des fluidisierten sowie sedimentierten Zustands beobachtet werden. Für jede Messreihe wurde eine frische Teilchenprobe verwendet.

Bei reinem Millipore-Wasser ist zu beobachten, dass die Expansion mit der Zeit deutlich zunimmt, um ca.  $\Delta\Phi \approx 0,03$ . Aus technischen Gründen kam es zu zwei Unterbrechungen in dieser Messreihe, die den Gesamttrend des Verlaufs aber nicht veränderten. Es fiel lediglich auf, dass nach diesen Unterbrechungen die Expansion des Bettes zunächst wieder kleiner war als vorher. Der Trend, dass die Expansion zunimmt und die Packungsdichte kleiner wird, blieb aber auch nach den Unterbrechungen bestehen. Woher die Sprünge in der Packungsdichte vor und nach der Pause kommen, kann nicht abschließend erklärt werden. Ein Zusammenhang mit dem Ef-

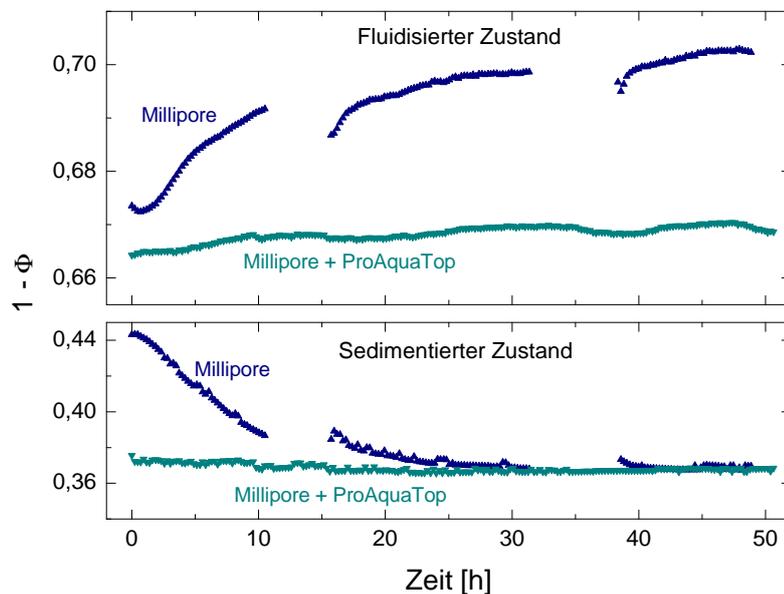


Abb. 4.6.: Langzeit-Fluidisierung von 37–40  $\mu\text{m}$ -Glaskugeln bei einer konstanten Flussrate von  $1 \text{ ml/min}$ , einmal in Millipore-Wasser und einmal in Millipore-Wasser + ProAquaTop.

#### 4. Ergebnisse

fekt, der den Gesamttrend von stärkerer Expansion bei fortlaufender Fluidisierungszeit verursacht, ist aber wahrscheinlich. Desweiteren kann auch die Raumtemperatur und somit die Wassertemperatur, die eine Veränderung in der Viskosität und Dichte zur Folge hat, eine Rolle spielen, da die Messung mehrere Tage beanspruchte und die Unterbrechungen in die frühen Morgenstunden fielen. Der Temperaturunterschied zwischen Tag und Nacht betrug im Labor ungefähr 1–2 °C.

Die Vergleichsmessung unter der Zugabe von ProAquaTop zeigt einen anderen Verlauf (siehe Abb. 4.6). Zunächst fällt auf, dass die Packungsdichte im fluidisierten Zustand, im Gegensatz zur vorherigen Messung, beinahe konstant blieb. Ein leichter Aufwärtstrend ist trotzdem zu erkennen. Dieser fällt jedoch deutlich geringer aus.

Anhand der Richardson & Zaki-Relation wurde näherungsweise berechnet, wie sich die relevanten Parameter verändern müssten, um die Packungsdichte im fluidisierten Zustand von 40 µm-Teilchen bei gleichbleibender Flussrate um 5 % zu ändern. Durch Abrieb – der erwiesenermaßen stattfindet und die Oberfläche glättet – könnte es sein, dass die Teilchen schrumpfen. Allerdings müsste der Durchmesser um ca. 2 µm kleiner werden, um diesen Effekt zu erzeugen, was äußerst unwahrscheinlich ist. Außerdem müsste der Effekt dann in beiden Messreihen auftreten, was nicht der Fall war, auch wenn die theoretische Möglichkeit besteht, dass das zugegebene Polymer zur Algenverhinderung das Stoß- und Reibungsverhalten der Teilchen verändert.

Da der Effekt mit der Verwendung von ProAquaTop deutlich geringer ausfällt, ist naheliegend, dass er durch veränderte Eigenschaften der Flüssigkeit verursacht wird, also durch Dichte- oder Viskositätsänderungen. Trotz der Verwendung von Reinstwasser ist nicht auszuschließen, dass es mit der Zeit zu Algen-, Bakterienwachstum oder Bildung von Biofilmen auf der Teilchenoberfläche kommt. Dadurch verändert sich die Teilchen-Flüssigkeit-Wechselwirkung. Die Viskosität müsste sich um ungefähr 6 % ändern, um den Effekt zu verursachen. Nach dem Einstein'schen Viskositätsgesetz  $\eta_c = \eta_0(1 + 2,5 \Phi)$  würde das einem Bakterien- bzw. Algenanteil von 4 % entsprechen.

Temperaturschwankungen verändern ebenfalls die Viskosität der Flüssigkeit und spielen sicherlich eine Rolle in Bezug auf Fluktuationen im Kurvenverlauf. Um den Gesamttrend zu erklären, müsste die Temperatur jedoch um  $\Delta T \approx 5^\circ\text{C}$  sinken, was nicht der Fall war und außerdem auch wieder in beiden Messreihen hätte auftreten müssen, da die Raumbedingungen in beiden Fällen nahezu identisch waren. Die auftretenden Fluktuationen neben dem Gesamttrend liegen allerdings in einer Grö-

ßenordnung, wie sie von Temperaturschwankungen im Bereich von 1–2 °C erwartet werden und spiegeln vermutlich Schwankungen in der Raumtemperatur des Labors wieder.

Bei der Millipore-Messreihe (siehe Abb. 4.6) wird die Packungsdichte im sedimentierten Zustand mit der Zeit größer und läuft gegen einen Grenzwert. Dieser Effekt entspricht den Erwartungen, dass die Oberflächen der Teilchen durch Reibung mit der Zeit glatter werden, was die Reibungseffekte zwischen den Teilchen verringert und zu dichteren Packungen im Sediment führt. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen aus [22]. Gleichzeitig können dadurch Biofilme auf den Teilchen, die zu mehr Stokesreibung und somit größerer Expansion im fluidisierten Zustand führen, ausgeschlossen werden, da reibungsbehaftete Teilchen auch untereinander stärker wechselwirken und somit loser packen.

Die Packungsdichte des Sediments bei der Millipore + AquaProTop-Messung bleibt weitestgehend konstant und stimmt mit dem Wert überein, gegen den die erste Probe mit der Zeit konvergiert. Dass die Packung mit der Zeit dichter wird, ist kaum zu beobachten. Allerdings muss erwähnt werden, dass es bei der zweiten Probe bei der Herstellung der Suspension zur Bildung von Luftblasen kam, an denen sich viele Teilchen festsetzten. Um diese Luftblasen zu entfernen, wurde die Probe in ein Ultraschallbad getaucht, in dem Kavitation die Luftblasen zum Kollabieren brachte. Es ist wahrscheinlich, dass die Druckwellen von kollabierenden Gasblasen zu Erosion an der Teilchenoberfläche führten und diese somit schon zu Beginn der Messung so glatt war, wie sie sonst erst durch Reibung nach vielen Fluidisierungsvorgängen wird. Nicht umsonst wird durch Ultraschall erzeugte Kavitation zur Reinigung von Oberflächen eingesetzt [59].

Es wurden weiter Testmessungen mit Whitehouse-Glaskugeln in mit ProAquaTop versetztem Wasser gemacht. 20–30 µm-Teilchen (siehe Abb. 4.7) zeigen eine Änderung der Packungsdichte im fluidisierten Zustand von  $\Delta\Phi = 0,01$ , was etwas oberhalb des Wertes für 37–40 µm-Teilchen bei ProAquaTop liegt, aber deutlich unter der Expansionszunahme bei reinem Millipore-Wasser. Allerdings ist dies nicht weiter verwunderlich, da bei kleinerem Teilchendurchmesser eine veränderte Viskosität der Flüssigkeit natürlich stärker ins Gewicht fällt. Weiter wird in diesem Fall auch bei Zugabe von ProAquaTop beobachtet, dass die Packungsdichte des Sediments mit der Zeit zunimmt, was der Erwartung entspricht. Dies ist auch ein weiteres Indiz für die Vermutung, dass bei der vorangegangenen Messung die Teilchenoberfläche

#### 4. Ergebnisse

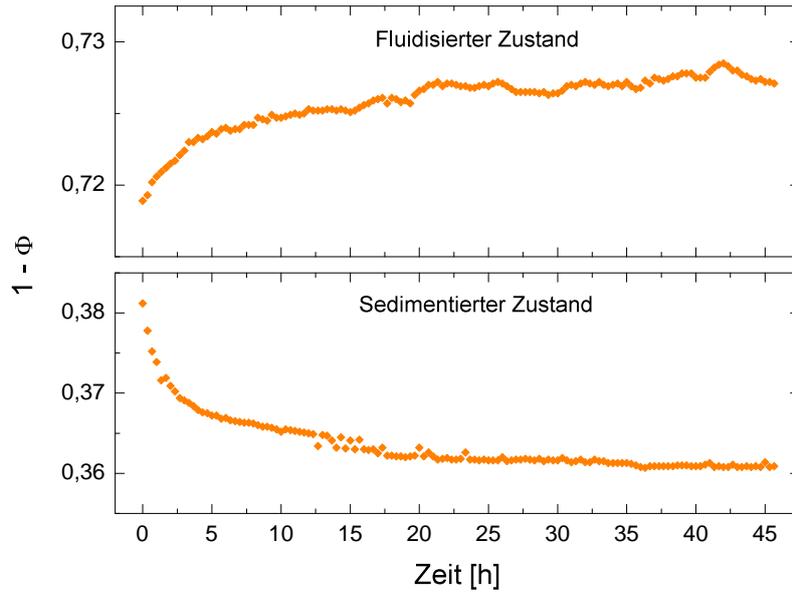


Abb. 4.7.: Langzeit-Fluidisierung von 20–30  $\mu\text{m}$ -Glaskugeln bei einer konstanten Flussrate von 50  $\text{ml/h}$ , in Millipore-Wasser + ProAquaTop.

bereits durch Kavitation geglättet wurde und somit kein weiterer Abriebseffekt im fluidisierten Bett auftrat.

Bei Whitehouse-Teilchen mit dem Durchmesser 75–90  $\mu\text{m}$  (siehe Abb. 4.8) ist der Effekt auf den fluidisierten Zustand kleiner als der für alle Messdaten angenommene Fehler von 1 %, daher kann die Packungsdichte als konstant betrachtet werden. Die Packungsdichte des Sediments konvergierte auch hier gegen einen Grenzwert, war aber ebenfalls deutlich schwächer ausgeprägt als bei den kleineren Teilchen. Die zeitabhängige Zunahme der Packungsdichte im sedimentierten Zustand hängt vermutlich stark mit der initialen Rauigkeit und mit der Größe der Teilchen zusammen. Größere Teilchen sind schwerer, sedimentieren schneller und verfügen damit über mehr kinetische Energie. Oberflächenrauigkeit verliert damit an Einfluss auf die entstehende Sedimentpackung.

Abschließend kann gesagt werden, dass es vermutlich zwei Alterungseffekte gibt. Erstens ist die mit der Zeit steigende Expansion des fluidisierten Zustands auf veränderte Eigenschaften der Flüssigkeit zurückzuführen. Am wahrscheinlichsten sind Algen- oder Bakterienwachstum in der Flüssigkeit, was eine höhere Viskosität zur Folge hat. Dieser Effekt lässt sich durch den Einsatz eines antibakteriellen Zusatzes in der Flüssigkeit eindämmen. Außerdem scheint dieser Effekt insbesondere auf

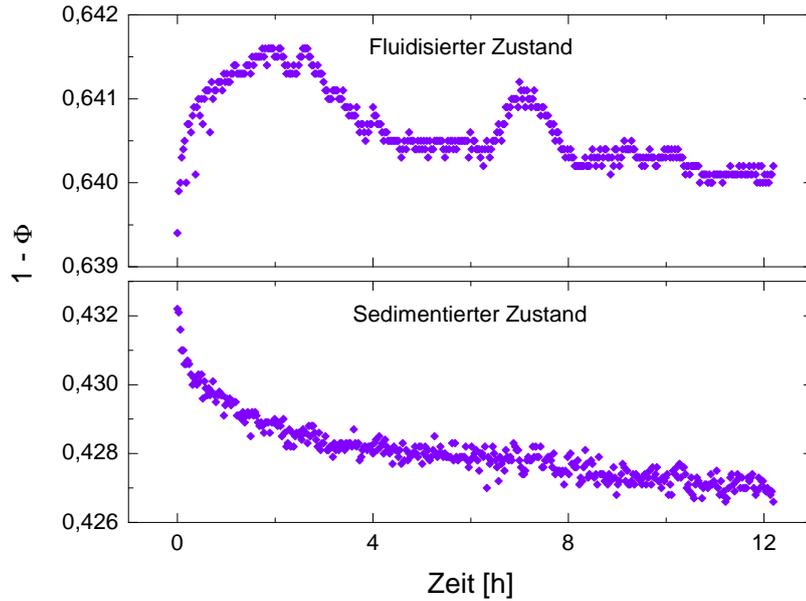


Abb. 4.8.: Langzeit-Fluidisierung von 75–90  $\mu\text{m}$ -Glaskugeln bei einer konstanten Flussrate von 4  $\text{ml}/\text{min}$ , in Millipore-Wasser + ProAquaTop.

kleine Teilchen zu wirken, bei denen Änderungen in der Fluidviskosität stärker ins Gewicht fallen. Die Auswirkungen von Temperaturschwankungen sind im Vergleich dazu eher gering. Um Temperatureffekte zu minimieren, könnte die Fluidisierungszelle in einem temperierten Wasserbad platziert werden. Mit höheren ProAquaTop-Konzentrationen oder Zugabe von Wasserstoffperoxid oder Natronlauge sollte sich Algen- oder Bakterienwachstum jeder Art vollständig verhindern lassen. Es muss aber darauf geachtet werden, ob die chemischen Substanzen die hydrodynamische Wechselwirkung der Teilchen beeinflussen, auch sollte die Viskosität der Lösung bestimmt werden. Zur Bestätigung dieser Vermutung sind weitere Messungen notwendig.

Zweitens hängt die Packungsdichte des Sediments von der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen ab. Glattere Teilchen haben eine schwächere Wechselwirkung miteinander und blockieren sich somit erst bei dichteren Packungen gegenseitig. In einem fluidisierten Bett kommt es während des Fluidisierungsvorgangs zu Abrieb zwischen den Teilchen, was eine glattere Oberfläche zur Folge hat. Mit der Zeit konvergiert die zunehmende Packungsdichte im sedimentierten Zustand gegen einen Grenzwert. Wie stark dieser Effekt auftritt, hängt vermutlich mit den Oberflächenbeschaffenheiten der Teilchen zu Beginn der Messung und ihrem Gewicht zusammen. Kavitation

## 4. Ergebnisse

in einem Ultraschallbad scheint die Oberflächenrauigkeit der Teilchen ebenfalls zu beeinflussen. Weitere Messungen müssen den vermuteten Einfluss von Kavitation noch bestätigen.

Die nun folgenden Messungen wurden mit reinem Millipore-Wasser gemacht. Für große Teilchen ist die Zunahme der Expansion im fluidisierten Zustand eher gering, am stärksten tritt sie bei kleinen Teilchen in Erscheinung. Um die Auswirkung des Effekts zu minimieren, werden nur Daten dargestellt, die mit frischen Teilchen zu Beginn einer Messreihe gemacht wurden.

### 4.2.4. Flussrate-Packungsdichte-Relation

Für die unterschiedlichen Teilchen sollen jetzt die für verschiedene Flussraten gemessenen Packungsdichten mit den Vorhersagen der Theorien verglichen werden. Für einen Messwert wurden dabei zehn aufeinanderfolgende Bilder gemittelt, um das Interface zu bestimmen. Ein Messpunkt, wie er im folgenden Graphen auftaucht, wird über die Messwerte aus zehn Fluidisierungsvorgängen als Mittelwert gebildet. Die Reihenfolge, in der die Flussraten angelegt werden, ist zufällig ausgewählt. Die Flussrate wird in die Leerrohrgeschwindigkeit  $U = Q/A$  umgerechnet und mit der Stokes-Geschwindigkeit  $U_{\text{stokes}}$  normiert. Die Temperaturschwankungen im Labor lagen in der Regel deutlich unter  $1^\circ\text{C}$  und bei Messungen über Nacht liefen, bei maximal  $1\text{--}2^\circ\text{C}$ . Sie werden berücksichtigt, indem bei der Berechnung von  $U_{\text{stokes}}$  die Viskosität und Dichte des Wassers entsprechend der Temperatur angenommen werden. Die Fluidgeschwindigkeit wird dann über die Packungsdichte aufgetragen. Der statistische Fehler ist kleiner als die Symbolgröße.

### Glaskugeln

Die Daten sind in Abbildung 4.9 dargestellt und kollabieren auf eine gemeinsame Kurve, was als Indiz gewertet werden kann, dass die Polydisperität, die für die kleineren Teilchen immer ausgeprägter wird, eine untergeordnete Rolle spielt. Die leichten Abweichungen der  $180\text{--}212\ \mu\text{m}$ -Kugeln sind vermutlich auf einen systematischen Fehler während der Messung zurückzuführen, es gibt ansonsten keinen signifikanten Unterschied zu den anderen Teilchen, der die Abweichungen erklären könnte. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um Auswirkungen des zuvor beobachteten Alterungseffekts handelt, obwohl beobachtet wurde, dass dieser mit steigendem Teilchendurchmesser schwächer ausgeprägt ist.

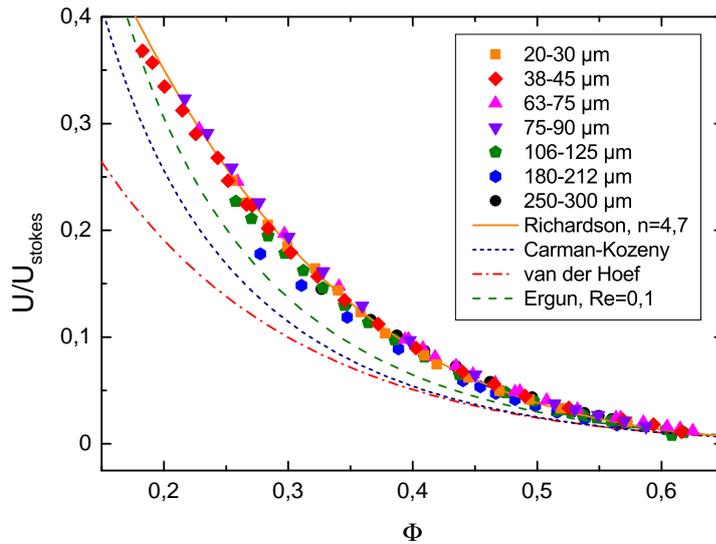


Abb. 4.9.: Messwerte für die Glaskugeln und der nach verschiedenen Theorien erwartete Verlauf.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Daten ist es naheliegend für die Theoriekurven, die von der Reynolds-Zahl bzw. dem Teilchendurchmesser abhängen, einen Wert abzuschätzen, der alle gemessenen Teilchen und Fluidgeschwindigkeiten repräsentiert. Die Reynolds-Zahl nach der Richardson & Zaki ihre Regime einteilen, ist in Abhängigkeit von  $U_{\text{stokes}}$  definiert und liegt für die Proben der Kornklassen 106–125  $\mu\text{m}$  oder größer, im Bereich  $1 < \text{Re} < 200$ . Der Exponent sollte sich somit nach  $n = (4,45 + 18 \frac{d}{D}) \text{Re}^{-0,1}$  berechnen lassen (vgl. Tab. 2.1). Die sich so bei verschiedenen Teilchengrößen ergebenden Exponenten liegen im Bereich  $n = 3,5 - 4,9$ . Alle kleineren Proben fallen in das Regime  $0,2 < \text{Re} < 1$  mit  $n = (4,35 + 17,5 \frac{d}{D}) \text{Re}^{-0,03}$ . Die Exponenten liegen dort bei  $n = 4,6 - 5,1$ . Die beste Übereinstimmung mit den vorliegenden Daten wird für  $n = 4,7$  gefunden. Für die Ergun-Relation ist die Reynolds-Zahl wieder anhand der Fluidgeschwindigkeit  $U$  definiert und wird für alle Teilchen mit  $\text{Re} = 0,1$  abgeschätzt.

Die Übereinstimmung der Richardson & Zaki-Relation mit den Daten ist sehr gut. Die Ergun- und Carman-Kozeny-Relationen weichen insbesondere für starke Expansion des Bettes, also niedrige Packungsdichten, deutlich von den Daten ab, wobei die Ergun-Relation etwas besser abzuschneiden scheint. Die van der Hoef-Relation, die der Carman-Kozeny-Relation mit einem Korrekturterm entspricht, liefert die

## 4. Ergebnisse

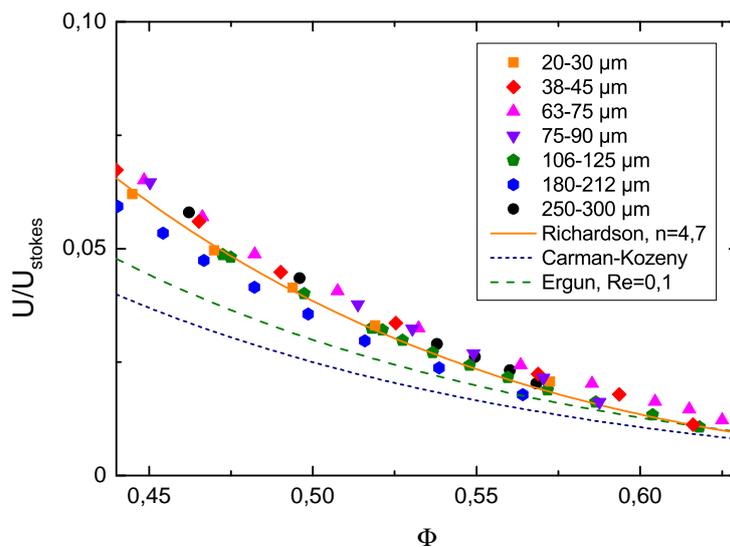


Abb. 4.10.: Ausschnitt der Glaskugeldaten aus Abb. 4.9 für niedrige Flussraten ( $U/U_{\text{stokes}} < 0,075$ ) und dichte Packungen ( $\Phi > 0,45$ ).

schlechteste Näherung. An dieser Stelle soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Ergun-, Carman-Kozeny- und van der Hoef-Relationen ursprünglich zur Bestimmung des Druckabfalls innerhalb eines Fluids, das durch dicht gepackte Betten fließt, entwickelt wurden. Deshalb wird in Abbildung 4.10 noch einmal ein Ausschnitt der Daten betrachtet, der hohe Packungsdichten zeigt.

Die Übereinstimmung der Ergun- und Carman-Kozeny-Relationen mit den gemessenen Daten ist hier deutlich besser, allerdings liefert nach wie vor die Richardson & Zaki-Relation mit  $n = 4,7$  die beste Übereinstimmung. Die van der Hoef-Relation entspricht in diesem Bereich in ihrem Verlauf fast exakt der Carman-Kozeny-Relation, weshalb auf eine erneute Darstellung verzichtet wird.

### Monodisperse Kugeln

Mit denselben quasi monodispersen 37–40  $\mu\text{m}$ -Glaskugeln aus der Langzeitmessung mit ProAquaTop sowie 21–23  $\mu\text{m}$ -Glaskugeln desselben Herstellers wurden ebenfalls Messungen bei verschiedenen Flussraten durchgeführt. Dabei soll beobachtet werden, ob Polydispersität eine Rolle spielt. Die Dichte des Glases ist vom Hersteller mit  $2,5 \text{ g/cm}^3$  angegeben. Da bei der vorangegangenen Messung fast alle Messpunkte

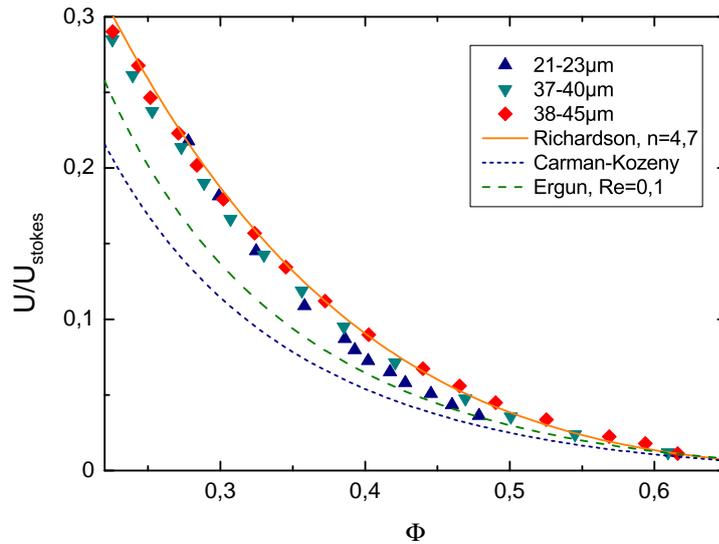


Abb. 4.11.: Messpunkte der quasi monodispersen Glaskugeln, sowie zum Vergleich die Datenpunkte für die polydispersen 38–45  $\mu\text{m}$ -Glaskugeln aus der vorherigen Messreihe und der theoretisch erwartete Verlauf.

auf eine Kurve kollabiert sind, werden zur Vergleichbarkeit zusätzlich die Datenpunkte der 38–45  $\mu\text{m}$ -Whitehouse-Teilchen aufgetragen, dargestellt sind die Daten in Abbildung 4.11.

Die 37–40  $\mu\text{m}$ -Kugeln passen gut mit dem Verlauf der Whitehouse-Teilchen zusammen. Die leichte Abweichung kann auf die Dichte zurückgeführt werden, die nicht zuverlässig bestimmt werden konnte, da die Teilchenprobe so klein war. Es wurde deshalb mit dem vom Hersteller angegebenen Wert gerechnet. Vorherige Dichtebestimmungen von Glaskugeln haben gezeigt, dass bei einem gegebenen Wert von  $2,5 \text{ g/cm}^3$  eine Abweichung von  $0,1 \text{ g/cm}^3$  durchaus realistisch ist, woraus sich ein Fehler in der Packungsdichte von ca. 4% ergeben würde. Trotz dieser Umstände kann die Messung als konsistent mit den Whitehouse-Glaskugeln eingestuft werden, das auftretende Maß an Polydispersität scheint also keine entscheidende Rolle zu spielen.

Die 21–23  $\mu\text{m}$  großen Kugeln zeigen ein weniger konsistentes Verhalten. Dabei kann es sich um einen systematischen Fehler während der Messung handeln, insbesondere um im Distributor eingeschlossene Luftblasen, die beim Vorbereiten der Messung nicht bemerkt wurden. Um andere Erklärungsmöglichkeiten diskutieren zu können,

#### 4. Ergebnisse

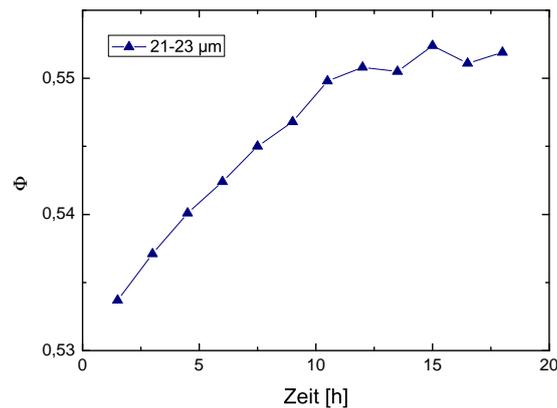


Abb. 4.12.: Packungsdichte des Sediments für 21–23  $\mu\text{m}$ -Glaskugeln in Abhängigkeit von der verstrichenen netto Fluidisierungszeit. Die Flussraten haben zwischen den einzelnen Messpunkten variiert.

müssen die Ergebnisse der Packungsdichte des Sediments vorweggenommen werden. Alle weiteren Sedimentpackungen werden in Kapitel 4.2.6 vorgestellt und diskutiert. Die Analyse der Daten, dargestellt in Abbildung 4.12 ergibt im sedimentierten Zustand Packungsdichten, die zunächst unterhalb des Grenzwertes für lose zufällige Packungen bei  $\Phi < \Phi_{\text{RLP}} = 0,55$  (vgl. Kapitel 2.1) liegen. Dass sich solche Packungen bilden, ist zunächst nicht völlig auszuschließen, kann aber auch ein Hinweis auf einen systematischen Messfehler sein. Wenn die Messung korrekt ist, würden die Daten auf eine sehr hohe Oberflächenrauigkeit der Teilchen hinweisen. Mit der Zeit zeigt sich der bekannte Alterungseffekt durch glatter werdende Teilchenoberflächen und die Packungsdichte steigt auf Werte  $\Phi > 0,55$ . Die Flussraten haben zwischen den einzelnen Messpunkten variiert, aber es ist gut zu sehen, dass der dominante Effekt in diesem Fall die Alterung der Teilchen ist. Um das Verhalten der 21–23  $\mu\text{m}$  großen Teilchen weiter zu untersuchen, sollte zunächst eine Langzeitmessung gemacht werden, bevor die Messung bei verschiedenen Flussraten wiederholt wird.

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass in dieser Größenordnung elektrostatische Effekte an Bedeutung gewinnen und zusätzliche abstoßende Kräfte zwischen den Teilchen hinzukommen. Dies könnte zu den beobachteten sehr losen Packungen führen und auch den fluidisierten Zustand beeinflussen. Um den Einfluss von Elektrostatik zu testen, könnte das Bett zum Vergleich zum Beispiel mit einer Salzlösung fluidisiert werden.

## Keramikkugeln

Nun sollen die Keramikkugeln, die eine größere Dichte als die Glaskugeln besitzen, betrachtet werden. Die Daten werden in Abbildung 4.13 dargestellt, zur Vergleichbarkeit wird wieder die 38–45  $\mu\text{m}$ -Glaskugel-Messreihe hinzugefügt. Da die Reynolds-Zahl nur von der Dichte des Fluids abhängt, wird die Ergun-Relation nicht verändert. Für die Richardson & Zaki-Relation liegen die Keramikkugeln bis auf die 45–50  $\mu\text{m}$  Teilchen im Reynolds-Zahl-Regime  $1 < \text{Re} < 200$ , es ergeben sich rechnerisch Exponenten im Bereich  $n = 3,5 - 4,5$ . Für die 45–50  $\mu\text{m}$  Teilchen im  $0,2 < \text{Re} < 1$  Regime berechnet sich  $n = 4,6$ .

Die beiden kleinsten Kornklassen 45–50  $\mu\text{m}$  und 100–106  $\mu\text{m}$  zeigen einen übereinstimmenden Verlauf. Dieser Verlauf liegt etwas oberhalb desjenigen für Glaskugeln, die am besten mit der Richardson & Zaki-Relation bei einem Exponenten von  $n = 4,7$  vorhergesagt werden. Für Keramikkugeln wird der Exponent auf  $n = 4,5$  angepasst, was sehr gut mit der Vorhersage für 45–50  $\mu\text{m}$ -Teilchen übereinstimmt. Für hohe Packungsdichten (siehe Abb. 4.14) ist die Übereinstimmung mit den 200–212  $\mu\text{m}$ -Teilchen ebenfalls relativ gut, bei höheren Flussraten und niedrigeren Pa-

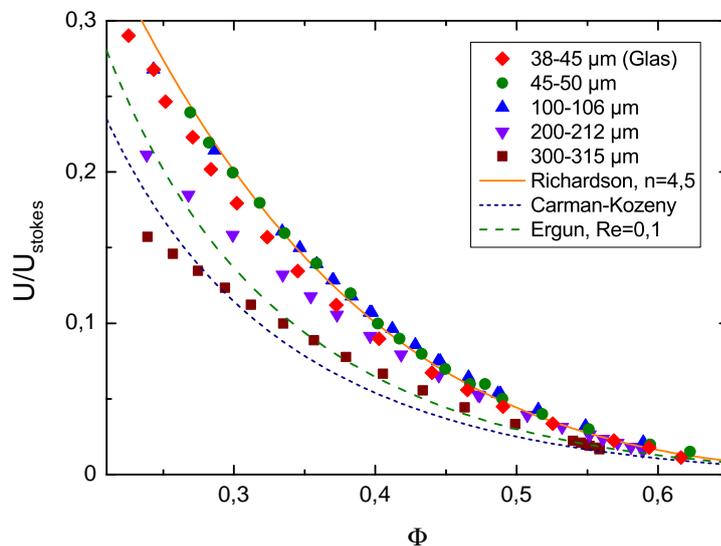


Abb. 4.13.: Messpunkte der Keramikkugeln, sowie zum Vergleich die Datenpunkte für die 38–45  $\mu\text{m}$  Glaskugeln und der theoretisch erwartete Verlauf.

#### 4. Ergebnisse

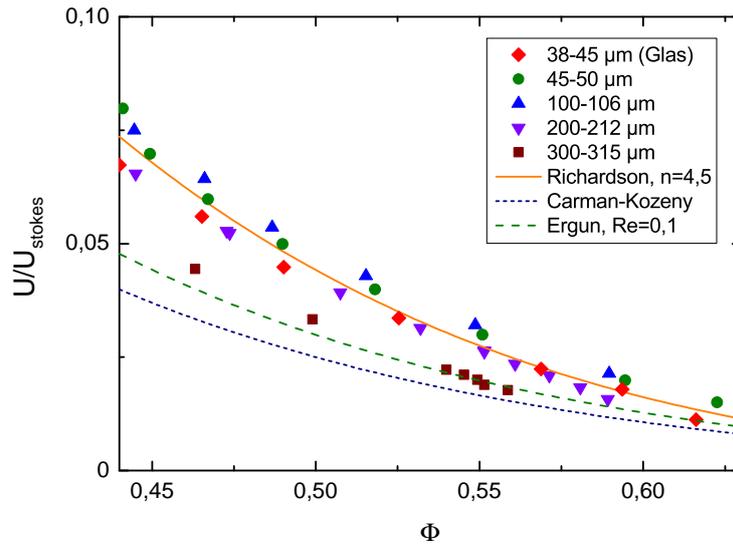


Abb. 4.14.: Ausschnitt der Keramikugeldaten aus Abb. 4.13 für niedrige Flussraten ( $U/U_{\text{stokes}} < 0,075$ ) und dichte Packungen ( $\Phi > 0,45$ ).

ckungsdichten weichen der Verlauf der Messwerte für verschiedene Teilchengrößen jedoch immer weiter voneinander ab. Dass es sich dabei wieder um eine Form des Alterungseffektes handelt, der schon bei den Glasteilchen beobachtet wurde, ist eher unwahrscheinlich, da die Fluidisierungszeiten und somit auch die gesamte Messzeit deutlich kürzer waren als bei Glaskugeln (vgl. Fluidisierungskurven in Kapitel 4.2.2) und Kugeln dieser Größenordnung weniger stark von der Alterung des Fluids betroffen sein sollten. Der Verlauf der 300–315  $\mu\text{m}$ -Teilchen weicht in allen Bereichen deutlich von den anderen drei Teilchenproben ab. Interessant ist, dass der Verlauf bei niedrigen Packungsdichten in diesem Fall annähernd linear wird.

Insgesamt sind die Ergebnisse der Keramikugeln untereinander weniger konsistent als die der Glaskugeln, insbesondere bei hohen Flussraten. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich die Keramikugeln teilweise in einer anderen Geldart-Gruppe befinden (vgl. Kapitel 2.3.1). Für die Glaskugeln, sowie für die beiden kleinsten Kornklassen der Keramikugeln, ist naheliegend, dass sie sich alle in Gruppe A befinden, da die Daten auf eine gemeinsame Kurve kollabieren. Die 200–212  $\mu\text{m}$ - und 300–315  $\mu\text{m}$ -Keramikugeln könnten durchaus in den Bereich der Gruppe B fallen. Außerdem ist bekannt, dass Instabilitäten bei flüssigkeitsfluidisierten Betten zunächst als durch das Bett propagierende Wellen auftreten. Diese kollabieren erst bei höheren Fluidge-

schwindigkeiten zu Blasen. Es ist daher vorstellbar, dass diese propagierenden Wellen zunächst eine stärkere Expansion des Bettes zur Folge haben. Erst wenn Blasen entstehen sinkt die Expansionshöhe. Dies ist ein Charakteristikum der Gruppe B. Die Grenze zwischen Gruppe A und Gruppe B für gasfluidisierte Betten schätzte Geldart in [17] auf

$$(\rho_s - \rho_f) \cdot d \leq 225. \quad (4.1)$$

Diese Grenze ist zusammen mit den verwendeten Teilchen in Abbildung 4.15 dargestellt. Dabei handelt es sich aber keineswegs um eine diskrete Grenze, der Übergang ist vielmehr fließend. Weiter konzentrierte sich Geldart bei seiner Einteilung auf Flussraten knapp oberhalb der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit, so dass der Übergang von Gruppe A zu Gruppe B bei einer Teilchensorte auch durch Erhöhen der Fluidgeschwindigkeit erreicht werden kann. Außerdem ist vorstellbar, dass sich für flüssigkeitsfluidisierte Betten eine ganz andere Position dieser Grenze ergibt. In Abbildung 4.15 ist eine hypothetische nach rechts verschobene Grenze gestrichelt eingezeichnet.

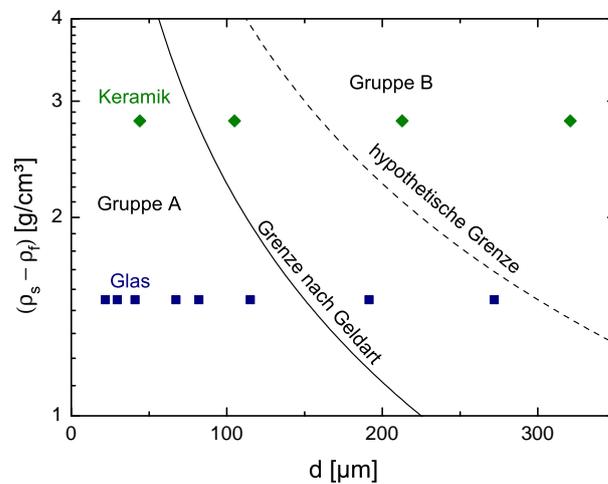


Abb. 4.15.: Die vermessenen Teilchen im Geldart-Diagramm. Eingezeichnet ist die von Geldart vorgeschlagene Grenze zwischen Gruppe A und Gruppe B für gasfluidisierte Betten, eine hypothetische Verschiebung dieser Grenze für flüssigkeitsfluidisierte Betten ist gestrichelt eingezeichnet.

## 4. Ergebnisse

Es sollte versucht werden, eine größere Bandbreite von Kornklassen von Keramik-kugeln zu untersuchen, um zu sehen, ob sich der größenabhängige Trend bestätigt, der auf einen Übergang zwischen Geldart-Gruppen hindeutet. Außerdem ist die Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen noch nicht charakterisiert. Es ist bekannt, dass diese das Sedimentationsverhalten beeinflusst. Aber auch die Stokesreibung hängt mit der Oberflächenrauigkeit zusammen. So ist es durchaus denkbar, dass unterschiedliche Oberflächenrauigkeit zu unterschiedlichem Fluidisierungsverhalten führt. Eine sinnvolle Erweiterung der Teilchencharakterisierung wäre also das Messen der Oberflächenbeschaffenheit oder ein Verfahren, um bei allen Teilchen die gleiche Oberflächenrauigkeit vor Beginn des Experiments herzustellen.

### 4.2.5. Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit

Als minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit wird die Flussrate definiert, bei der sich erstmalig die Expansion des Bettes beobachten lässt. Es sollte erwähnt werden, dass es unterhalb dieser Geschwindigkeit auch zu Teilchenbewegungen in Teilen des Bettes kommen kann. Dabei kommt es jedoch zu keiner homogenen Fluidisierung und Expansion des Bettes. Es kann aber sein, dass die Expansion, die mit der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit erreicht wird, eine Packung liefert, die dichter ist als die Sedimentpackung, die sich nach einer Fluidisierung mit einer höheren Flussrate einstellt.

Die Vorhersage für  $U_{\min}$  nach Gleichung (2.28) soll getestet werden. Zur Übersicht wird

$$X = \frac{d^2(\rho_s - \rho_f)g}{\eta} \left( \frac{\rho_s}{\rho_f} \right)^{1,23} \quad (4.2)$$

substituiert. Es gilt somit  $U_{\min} = KX^\alpha$ . Aus einer doppeltlogarithmischen Darstellung können die materialspezifischen Parameter  $K$  und  $\alpha$  nun über einen linearen Fit bestimmt werden (siehe Abb. 4.16).

Es ergeben sich für Glas bzw. Keramik

$$\alpha = 0,99 \pm 0,05 \quad \text{und} \quad K = (3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \quad \text{bzw.}$$

$$\alpha = 1,03 \pm 0,06 \quad \text{und} \quad K = (1,95 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}.$$

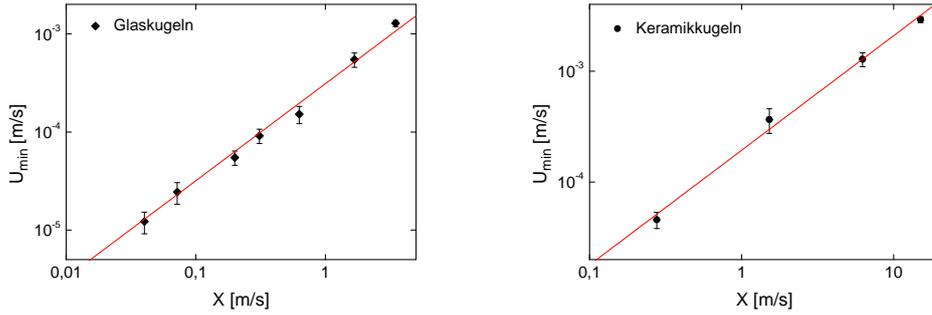


Abb. 4.16.: Doppeltlogarithmische Darstellung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit  $U_{\min}$  über  $X$ . Aus Steigung und Achsenabschnitt des linearen Fits (rote Linie) ergeben sich die Parameter  $K$  und  $\alpha$ .

Für mit Wasser fluidisierte Systeme aus Glas- bzw. Keramikkugeln gilt also in guter Näherung  $U_{\min} \sim X$ . Der Faktor  $K$  befindet sich in beiden Fällen in einer ähnlichen Größenordnung. Vergleichsdaten liegen nur für gasfluidisierte Betten aus Glaskugeln vor. Für Teilchen im Bereich  $23 \mu\text{m} \leq d \leq 569 \mu\text{m}$  werden  $\alpha = 0,89 \pm 0,19$  und  $K = 4,3384 \cdot 10^{-9}$  angegeben. Ein Exponent von  $\alpha = 1$  liegt somit innerhalb des angegebenen Fehlerbalkens. Wird  $\alpha = 1$  gesetzt und  $U_{\min}$  mit der Stokeseschwindigkeit normiert, ergibt sich ein Ausdruck, der nur noch von dem Dichtequotienten und dem materialspezifischen Parameter  $K$  abhängt

$$\frac{U_{\min}}{U_{\text{stokes}}} = 18 \cdot K \cdot \left( \frac{\rho_s}{\rho_f} \right)^{1,23}. \quad (4.3)$$

Für Glaskugeln ergibt sich somit näherungsweise  $U_{\min}/U_{\text{stokes}} = 0,017$  und für Keramikkugeln  $U_{\min}/U_{\text{stokes}} = 0,018$ . In weiteren Experimenten wäre es interessant zu klären, ob die Näherung  $U_{\min} \sim X$  für wasserfluidisierte Systeme angenommen werden kann, unabhängig von der Dichte der verwendeten Teilchen.

#### 4.2.6. Sedimentpackung

In Kapitel 2.3.1 wurde erwähnt, dass die Packungsdichte des Sediments mit der zuvor angelegten Flussrate des Fluids zusammenhängt. Dies soll nun im Experiment überprüft werden. Die Daten entstammen den Messreihen, aus denen auch die Packungsdichte im fluidisierten Zustand bestimmt wurde. Nach jeder Fluidisierung wurde eine ausreichend lange Zeit gewartet, bis die Teilchen vollständig

#### 4. Ergebnisse

sedimentiert waren, anschließend wurde die Höhe des Sediments gemessen, aus der die Packungsdichte bestimmt werden kann. Wie bei den Fluidisierungsmessungen ergibt sich jeder Messwert wieder aus dem Mittelwert von zehn aufeinanderfolgend aufgenommenen Bildern. Ein Messpunkt ist dann der Mittelwert aus zehn Messwerten. Der statistische Fehler ist kleiner als die Symbolgröße. Die Reihenfolge, in der die verschiedenen Flussraten angelegt wurden, entspricht derselben zufälligen Verteilung, wie schon bei der Fluidisierungsmessung. Dadurch lässt sich der Einfluss des Alterungseffekts durch glatter werdende Oberflächen zwar nicht eliminieren, aber es wird zumindest vermieden, dass sich der Trend des Alterungseffekts fälschlicherweise als flussratenabhängig darstellt. In den Abbildungen 4.17, 4.18 und 4.19 wird auch die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit nach Kapitel 4.2.5 als gestrichelte Linie dargestellt. Da jede Teilchensorte eine individuelle Dichte hat, kommt es zu leichten Abweichungen, insgesamt stellt die so bestimmte minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit aber eine gute Näherung dar.

#### Glaskugeln

In Abbildung 4.17 ist zunächst zu sehen, dass alle Packungen im Intervall zwischen zufälliger loser Packung und zufälliger dichter Packung  $0,55 \leq \Phi \leq 0,64$  liegen. Weiter zeigt sich ein Trend, dass kleinere Kugeln dichter packen als große. Dies kann damit erklärt werden, dass große Teilchen aufgrund des höheren Gewichts stärkere Reibungskräfte aufeinander ausüben, als kleine Teilchen, auch wenn die Oberflächenrauigkeit in beiden Fällen näherungsweise gleich ist. Es wird vermutet, dass bei unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten dieser Effekt unterdrückt wird. So packen 250–300  $\mu\text{m}$  Teilchen teilweise dichter als 180–212  $\mu\text{m}$  Teilchen, die Erklärung wäre dann, dass letztere viel rauer sind und somit die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung viel stärker ist. Der Trend, dass größere Teilchen loser packen, ist begrenzt durch den Grenzwert von zufälligen losen Packungen. Danach ist zu erwarten, dass bei zunehmendem Teilchendurchmesser die Kurven mehr und mehr aufeinander fallen. Weiter zeigt sich bei fast allen Teilchengrößen ein Trend zu dichteren Packungen, wenn zuvor mit Flussraten knapp oberhalb der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit fluidisiert wird. Im Schnitt nimmt die Packungsdichte um  $\Delta\Phi \approx 0,02$  oder mehr zu. Dies ist konsistent mit [22]. Bei diesen kleinen Flussraten wird das Bett zwar fluidisiert, die Expansion ist jedoch sehr gering. Bei stark expandierten Betten erreichen nach Abschalten des Fluidflusses die Kugeln im unteren Teil des Bettes den Boden lange bevor die Teilchen aus dem oberen Teil ankommen und so schichten sich

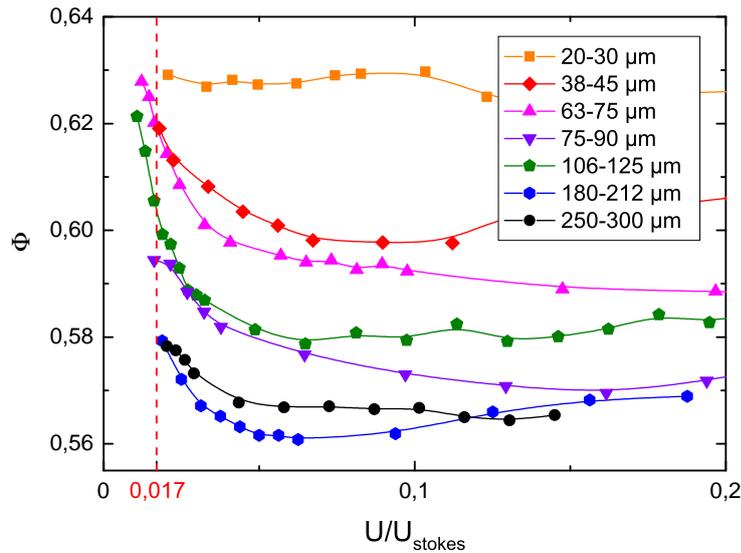


Abb. 4.17.: Packungsdichte des Sediments von Glaskugeln über die zuvor angelegte normierte Fluidgeschwindigkeit. Die gestrichelte Linie markiert die vorhergesagte minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit nach Kapitel 4.2.5.

die Kugeln langsam übereinander. Bei sehr kleinen Expansionen hingegen erreichen die Teilchen fast gleichzeitig den sedimentierten Zustand, so dass die Gewichtskraft aller Teilchen fast simultan auf die Packung wirkt und diese so kompakter wird.

Die meisten Messkurven zeigen eine monoton steigende Packungsdichte bei sinkender Flussrate. Leichte Fluktuationen in diesem Verlauf können auf die Alterung der Kugeln zurückgeführt werden. Insbesondere ist dies die wahrscheinlichste Erklärung für den Verlauf der 180–212 µm-Teilchen, die zunächst bei sinkender Flussrate loser packen, bevor die Packung dann dem dichtesten Wert entgegenstrebt.

Eine weitere interessante Messreihe ist die der 106–125 µm-Teilchen. Sie decken bei weitem den größten Bereich von möglichen Packungsdichten in Abhängigkeit von der Flussrate ab. Dies kann auf die Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen sein. Es ist davon auszugehen, dass die Kugeln abhängig von ihrer Oberflächenrauigkeit unterschiedlich sensibel auf verschiedene Anfangszustände, aus denen sie sedimentieren, reagieren. Dies wirkt sich dann auf die Packungsdichte des Sediments aus. Die Oberflächenrauigkeit ist leider nicht bekannt, so dass etwaige Zusammenhänge zwar vermutet, nicht aber überprüft werden können.

#### 4. Ergebnisse

Neben dem bereits angesprochenen Alterungseffekt kann natürlich auch Segregation bei polydispersen Teilchen einen Einfluss auf die Packungsdichte im sedimentierten Zustand haben. Allerdings ist ein Beobachten von Segregationseffekten in dem vorliegenden Versuchsaufbau nicht möglich, da die Teilchen zu klein sind um einzeln von der Kamera aufgelöst zu werden. Für fast alle verwendeten Kornklassen ist das Größenverhältnis  $S$  zwischen den kleinsten und größten Kugeln jedoch kleiner als  $S \leq 1,43$ , was in [18] als Grenzwert für dauerhafte Segregation beobachtet wurde. Somit liegt die Vermutung nahe, dass Segregationseffekte eine eher kleine Rolle spielen.

Bei den kleinsten Kugeln von 20–30  $\mu\text{m}$  zeigt sich auf der dargestellten Skala von Abbildung 4.17 kaum ein Effekt. In Abbildung 4.18 wird dieselbe Messreihe daher nochmals größer aufgelöst und es werden außerdem die Daten der quasi monodispersen 37–40  $\mu\text{m}$ - und der 38–45  $\mu\text{m}$ -Teilchen dargestellt.

Die Packungsdichte der sedimentierten 20–30  $\mu\text{m}$ -Teilchen ist weitestgehend konstant, nur bei einer normierten Fluidgeschwindigkeit von  $U/U_{\text{stokes}} \approx 0,12$  kommt es

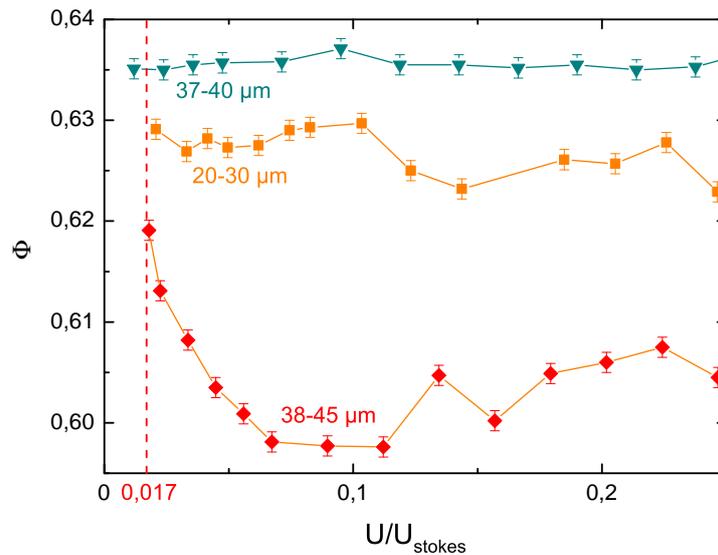


Abb. 4.18.: Packungsdichte des Sediments der drei kleinsten Kornklassen der Glas-kugeln über die zuvor angelegte normierte Fluidgeschwindigkeit. Die Fehlerbalken entsprechen dem statistischen Fehler, der sich aus zehn Messungen ergibt. Die gestrichelte Linie markiert die vorhergesagte minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit nach Kapitel 4.2.5.

zu einem statistisch signifikanten Sprung in der Packungsdichte. Die quasi monodispersen 37–40  $\mu\text{m}$ -Kugeln zeigen eine etwas höhere Packungsdichte als die 20–30  $\mu\text{m}$ -Teilchen, der Unterschied beträgt ca. 1 %, und einen insgesamt konstanten Verlauf. Dies ist insofern interessant, als dass 38–45  $\mu\text{m}$ -Teilchen, die in derselben Größenordnung liegen, einen deutlichen Zusammenhang zwischen Sedimentpackungsdichte und zuvor angelegter Flussrate zeigen. Es muss aber hinzugefügt werden, dass es sich bei der in der Messung verwendeten Probe um dieselben 37–40  $\mu\text{m}$ -Teilchen handelt, die schon bei der Langzeitmessung keinen Alterungseffekt gezeigt haben und die zuvor in einem Ultraschallbad von Gasblasen befreit werden mussten.

Für die 21–23  $\mu\text{m}$ -Teilchen (vgl. Abb. 4.12) ergaben sich teilweise Sedimentpackungsdichten mit  $\Phi < 0,55$ . Außerdem war der Einfluss von Alterungseffekten in der durchgeführten Messreihe so dominant, dass keine Abhängigkeit zur Fluidisierungsflussrate erkennbar war.

## Keramikkugeln

Die Messergebnisse der Keramikkugeln sind in Abbildung 4.19 dargestellt und zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die Werte liegen in dem Bereich zwischen loser und dichter zufälliger Packung. Alle Teilchensorten haben den Trend zu dichteren Packungen nach kleiner werdenden Flussraten. Auch packen Teilchen mit kleinerem Durchmesser wieder dichter als mit größerem, dieses Mal ist dieser Trend sogar monoton. Insgesamt ist der Effekt mit  $\Delta\Phi \approx 0,01$  zwischen dichtester und losester Sedimentpackung für jede Teilchensorte näherungsweise gleich groß, während bei den Glaskugeln der Unterschied etwas größer ausfällt  $\Delta\Phi \approx 0,02$  (vgl. Abb. 4.17). Weiterhin ist der Verlauf der Messpunkte sehr gleichmäßig, was ein Hinweis darauf ist, dass bei den Keramikkugeln nur geringe Abriebserscheinungen auftreten und die Oberflächenbeschaffenheit während einer Messreihe weitestgehend konstant bleibt. Die beobachteten Sedimentpackungsdichten, die aus unterschiedlichen fluidisierten Zuständen entstehen, entsprechen den Erwartungen. Es wurde außerdem bereits gezeigt, dass ein Alterungseffekt der Teilchen – mutmaßlich glatter werdende Oberflächen – die Packungsdichte des Sediments ebenfalls beeinflusst. Die durch den Alterungseffekt dichter werdende Sedimentpackung konvergiert gegen einen Grenzwert. Gleichzeitig wurden die hier dargestellten Messungen immer mit frischen Teilchen und frischem Wasser durchgeführt, um ebenfalls auftretende Alterungseffekte des Fluids zu minimieren. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenrauigkeit der Teilchen verschiedener Kornklassen ebenfalls unterschiedlich ist.

## 4. Ergebnisse

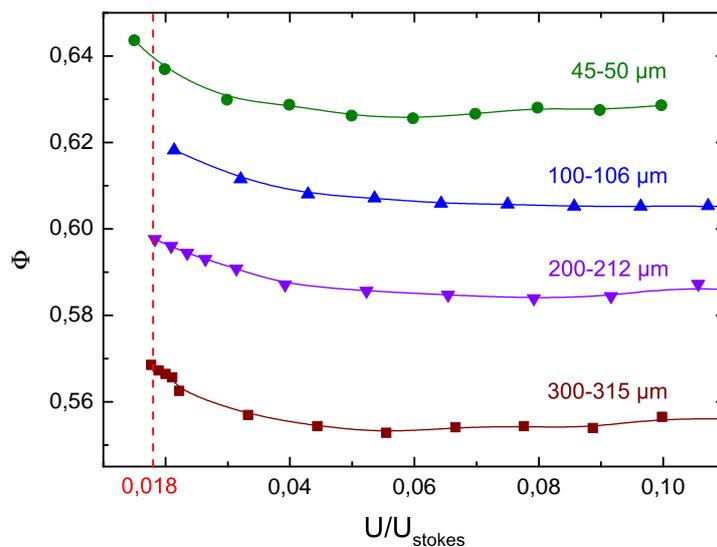


Abb. 4.19.: Packungsdichte des Sediments aus Keramikkugeln über die zuvor angelegte normierte Fluidgeschwindigkeit. Die gestrichelte Linie markiert die vorhergesagte minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit nach Kapitel 4.2.5.

Die einzige Probe, deren Messpunkte nach vorangegangener Langzeitfluidisierung aufgenommen wurde und für die die Alterung der Kugeln somit keine Rolle mehr spielt, ist die 37–40  $\mu\text{m}$ -Probe. Diese zeigt kaum einen Effekt für die Packungsdichte des Sediments in Abhängigkeit von der vorangegangenen Flussrate. Es ist somit durchaus denkbar, dass der bei allen anderen Proben beobachtete Effekt, nach dem die Teilchen nach Flusspulsen mit niedriger Flussrate dichter packen als nach Flusspulsen mit höherer Flussrate, eng verknüpft ist mit der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen und an Bedeutung verliert, wenn die Teilchen glatter werden und somit die Wechselwirkung untereinander schwächer wird.

### 4.2.7. Diffuse Grenzschicht

Bei hohen Flussraten, die das Bett stark expandieren, wird bei kleinen Teilchendurchmessern beobachtet, dass die Grenzschicht zwischen Suspension und Flüssigkeit zunehmend diffus erscheint. Der Effekt zeigt sich bei den 20–30  $\mu\text{m}$ -, 38–45  $\mu\text{m}$ -, 37–40  $\mu\text{m}$ -Glaskugeln sowie bei den 45–50  $\mu\text{m}$ -Keramikkugeln. Es ist nicht auszu-

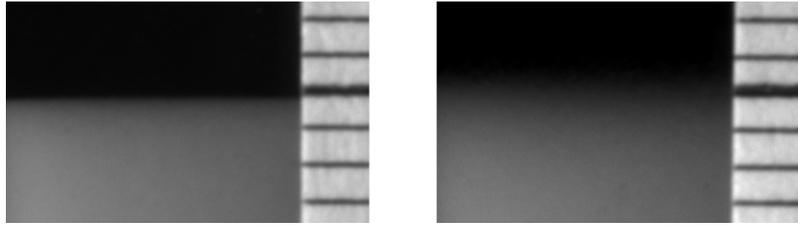


Abb. 4.20.: Links: scharfe Grenzschicht zwischen einer Suspension aus 38–45  $\mu\text{m}$ -Glaskugeln und Flüssigkeit bei  $Q = 100 \text{ ml/h}$  und einer Packungsdichte von  $\Phi = 0,27$ . Rechts: diffuse Grenzschicht derselben Glaskugeln bei  $Q = 150 \text{ ml/h}$  und  $\Phi = 0,20$ .

schließen, dass er bei größeren Kugeldurchmessern ebenfalls auftritt, allerdings wären dann Flussraten nötig, die aufgrund der begrenzten Höhe der Fluidisierungszelle, nicht realisierbar sind. Zur Verdeutlichung ist die diffuse Grenzschicht exemplarisch für 38–45  $\mu\text{m}$ -Teilchen in Abbildung 4.20 dargestellt.

In der Bildverarbeitung wird die Position der Grenzschicht mittels eines Gaußfits bestimmt (vgl. Kapitel 3.1.2). Aus diesem Gaußfit ergibt sich die Standardabweichung der Normalverteilung  $\sigma$ , die als Maß für die Breite der Grenzschicht verwendet werden kann. In Abbildung 4.21 sind die auf diese Art ermittelten Daten logarithmisch dargestellt. Um ein Gefühl für die Polydispersität der Teilchen zu bekommen, sind dieses Mal die Mittelwerte des Durchmessers und die Abweichungen von diesem in Prozent angegeben.

Eine scharfe Grenzschicht wird immernoch 3–5 Pixel breit sein, da die Bildverarbeitung sich anhand des Grauwertverlaufes orientiert. Dass  $\sigma$  für kleiner werdende Flussraten wieder anzusteigen scheint, liegt daran, dass die Grenzschicht sich bei kleinen Flussraten und niedrigen Expansionen im unteren Bildbereich befindet. Die Kamera schaut also leicht von schräg oben auf die Grenzschicht und bildet somit aufgrund der Perspektive auch sehr schwach die Oberfläche der Suspension ab. Dies hat keinen Einfluss auf die korrekte Bestimmung der vertikalen Position der Grenzschicht durch den Algorithmus, allerdings wächst  $\sigma$  an und somit scheinbar auch die Grenzschichtbreite. Weitere Einflüsse auf  $\sigma$  können die Lichtverhältnisse im Labor und unterschiedliche Reflexionseigenschaften der Teilchen sein. Es muss also noch mal deutlich gesagt werden, dass diese Methode lediglich eine qualitative Darstellung des Trends ermöglicht, jedoch keine absoluten Werte für die Breite der Grenzschicht liefert.

#### 4. Ergebnisse

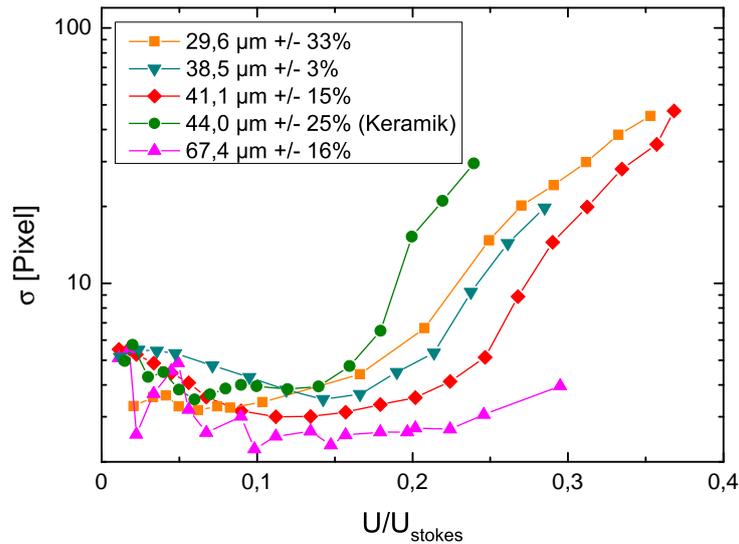


Abb. 4.21.: Breite der Grenzschicht auf einer logarithmischen Skala in Abhängigkeit von der normierten Fluidgeschwindigkeit.

Dieser Trend ist allerdings gut sichtbar. Ab einer gewissen Flussrate beginnt die Grenzschicht diffus zu werden für Teilchen, die kleiner als 63–75  $\mu\text{m}$  sind, hier tritt in dem Bereich der realisierbaren Flussraten ein statistisch signifikanter Effekt auf. Zunächst wäre die naheliegenste Erklärung, dass es sich bei dem Aufweiten um Segregation unmittelbar an der Grenzschicht handelt. Deshalb läge es auch nahe, dass die Breite der Grenzschicht mit der Breite der Kornklasse korreliert. Es wird aber beobachtet, dass der Effekt auch bei den quasi-monodispersen 37–40  $\mu\text{m}$ -Kugeln auftritt. Weiter liegt der Verlauf der Werte genau zwischen den 20–30  $\mu\text{m}$ - und den 38–45  $\mu\text{m}$ -Kugeln, was ein Indiz dafür ist, dass es ein vom Teilchendurchmesser abhängiges Phänomen ist. Segregation an der Grenzfläche kann aber als Ursache trotzdem nicht ausgeschlossen werden, da die 37–40  $\mu\text{m}$ -Probe natürlich auch nicht 100 % monodispers ist. Aber dann scheint es so, als ob das Maß der Polydispersität der Verteilung in den Bereichen, in denen die verwendeten Proben liegen, eine untergeordnete Rolle spielt. Die Keramikugeln reihen sich in ihrem Verlauf nicht entsprechend ihres Durchmessers ein, haben allerdings auch eine andere Dichte als die Glaskugeln, so dass hier weitere Experimente nötig sind, um dieses Verhalten zu erklären. Insbesondere werden Vergleichsdaten von Keramikugeln einer anderen Kornklasse benötigt. Röntgen-Durchlichtaufnahmen wären ein geeignetes Mittel um

dieses Phänomen weiter zu untersuchen und die lokale Packungsdichte der Suspension an der Grenzfläche zu bestimmen.

## 4.3. Aktive Materie

Nachdem das fluidisierte Bett für verschiedene Teilchensorten und -durchmesser betrachtet wurde, soll nun untersucht werden, wie sich dieses beeinflussen lässt, wenn eine zusätzliche Kraft ins Spiel kommt. Dazu sollen Janus-Teilchen in ein fluidisiertes Bett gegeben und bei verschiedenen Teilchenaktivitäten fluidisiert werden.

### 4.3.1. Platin-Glas-Janus-Teilchen

Es wurden Platin-Glas-Janus-Teilchen nach der vorgestellten nasschemischen Methode hergestellt (vgl. Kapitel 3.2.1). Bei Vorversuchen wurden einige der Janus-Teilchen in eine Petrischale gegeben und mit einer einprozentigen Wasserstoffperoxidlösung beträufelt. Unter einem Lichtmikroskop konnten dann Bewegungen der Janus-Teilchen beobachtet werden. Es waren deutlich Gasblasen zu sehen, die sich auf einer Hemisphäre der Teilchen bildeten und nach kurzer Zeit ablösten, während sich das Teilchen in die entgegengesetzte Richtung bewegte. Für die hier verwendeten Janus-Teilchen scheint also der Blasenanstrieb der dominante Mechanismus zu sein. Die Teilchen bewegten sich weiter bis das Wasserstoffperoxid verbraucht war. Mit dem Ende der Blasenbildung endete auch die Bewegung der Teilchen.

Nachdem die Bewegung der Teilchen unter Hinzugabe von Treibstoff in Form von Wasserstoffperoxid bestätigt war, wurden sie in die Fluidisierungszelle gefüllt. Hier traten zunächst Probleme beim Fluidisieren mit reinem Millipore-Wasser auf. Die Janus-Teilchen neigten dazu, an der Küvettenwand kleben zu bleiben, durch das Hinzufügen von Natriumlaurylsulfat (SDS) konnte dieses Problem größtenteils behoben werden. Nachdem es nun möglich war, die Janus-Teilchen zu fluidisieren, wurde Wasserstoffperoxid in einer Konzentration von 0,1 % hinzugegeben.

Abbildung 4.22 zeigt die Reaktion der Suspension aus Janus-Teilchen auf den Treibstoff. Es bildeten sich innerhalb kürzester Zeit enorme Mengen an Gasblasen aus der katalytischen Reaktion von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff. Die Janus-Teilchen sammelten sich an der Oberfläche der Gasblasen, die durch das zusätzliche Gewicht nicht von der Strömung abtransportiert werden konnten, wie in Abbildung 4.22 a) zu sehen. Dann bildeten sich größere Cluster von Gasblasen mit

#### 4. Ergebnisse

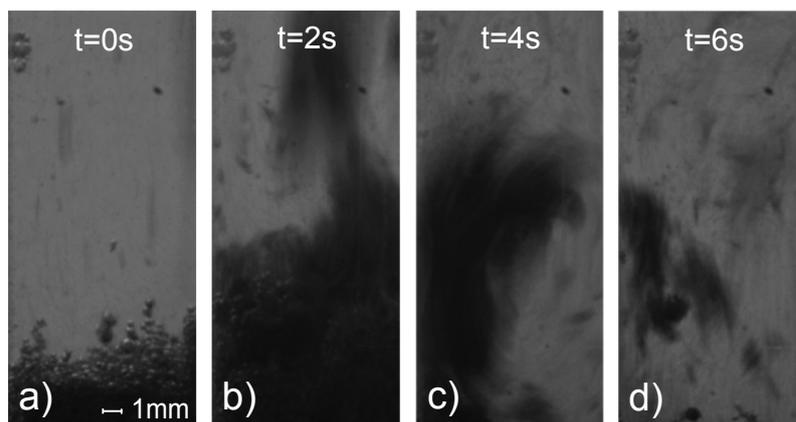


Abb. 4.22.: Platin-Janus-Teilchen im fluidisierten Bett bei einer Wasserstoffperoxid-Konzentration von 0,1 %.

Janus-Teilchen. Diffundierte nun weiteres Gas in die Blasen, so überwog schließlich der Auftrieb und die Cluster wurden aus der Fluidisierungszelle gespült, wie in b) zu sehen. Die Janus-Teilchen wurden mitgerissen und dieser Vorgang setzte sich weiter fort, bis nur noch wenige oder gar keine Teilchen in der Zelle zurückblieben, zu sehen in d).

Es wurde nun versucht, die Wasserstoffperoxidkonzentration soweit zu reduzieren, dass es zu keiner Gasblasenbildung mehr kommt, bzw. diese soweit reduziert ist, dass sie kein Problem mehr darstellt. Dies war bei einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von unter 0,01 % der Fall. Allerdings zeigten die Janus-Teilchen bei dieser Konzentration auch keine selbstinduzierte gerichtete Bewegung mehr, so dass es sich hier nicht mehr um aktive Materie handelt.

Dass es zu so starker Blasenbildung kam, kann an Oberflächeninhomogenitäten auf der Platinbeschichtung gelegen haben, die eine ideale Quelle für Blasenkeime darstellen. Diese Inhomogenitäten können durch das chemische Verfahren entstehen. Im Gegensatz dazu können beim Aufdampfen von Beschichtungen sehr glatte Oberflächen erzeugt werden. Auf diese alternative Weise hergestellte Teilchen neigen eventuell weniger oder gar nicht zur Blasenbildung. In diesem Fall würde die Fortbewegung dann allerdings nicht mehr durch Blasenanstrieb, sondern durch Diffusiophorese stattfinden. Bei den hier beobachteten Teilchen war Blasenanstrieb jedoch der dominante Effekt, was eindeutig aus der den Gasblasen entgegengerichteten Bewegungsrichtung der Teilchen abgeleitet werden kann.

### 4.3.2. Gold-Polysterene-Janus-Teilchen

Das Hauptproblem bei den Platin-Janus-Teilchen waren die Reaktionsprodukte in Form von Gasblasen, gleichzeitig waren diese aber auch die Antriebsquelle der Teilchen. In einem Selbst-Elektrophorese-System treten keine Rückstände durch den Antriebsmechanismus auf und daher ist dieses vielleicht geeigneter, Studien im fluidisierten Bett durchzuführen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Teilchen mit Ein- und Ausschalten des elektrischen Feldes aktiviert und deaktiviert werden können. So ließe sich der Effekt auf ein fluidisiertes Bett noch gezielter untersuchen. Zunächst werden die Teilchen ohne elektrisches Feld in den stationären Zustand fluidisiert, dann wird das elektrische Feld eingeschaltet und die Janus-Teilchen dadurch aktiviert.

Das System von Suzuki *et al.* [60] wurde nach den zur verfügbaren Möglichkeiten nachgebaut. Allerdings war bei einer Spannung von  $U_{\text{eff}} = 30 \text{ V}$  und Frequenzen des Wechselfeldes im Bereich 1–50 kHz keine Teilchenbewegung in der Testzelle zu beobachten. Suzuki *et al.* beobachteten allerdings bereits Bewegungen bei 1 V und 5 kHz [60]. Es zeigte sich für alle drei Teilchengrößen (3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ ) keinerlei Effekt.

Hin und wieder kam es zu einem Spannungsdurchschlag der die ITO-Platten zerstörte. Was diesen Spannungsdurchschlag auslöste, konnte nicht genau festgestellt werden. Per Multimeter wurde die Versuchszelle permanent überwacht. Bis zum unmit-



Abb. 4.23.: Durchgebrannte ITO Platte mit der Abmessung 7,5 cm  $\times$  5 cm. Zu sehen ist auch der Abdruck des Abstandsrings.

#### 4. Ergebnisse

telbaren Zeitpunkt des Durchschlags wurde allerdings kein nennenswerter Stromfluss zwischen den beiden ITO-Platten gemessen. Manchmal konnten hohe elektrische Felder problemlos über einen langen Zeitraum (mehrere Minuten) aufrecht erhalten werden, während in anderen Situationen die ITO-Platten direkt beim Aufdrehen des Verstärkers durchbrannten.

Für Selbst-Elektrophorese ist entscheidend, dass sich die beiden Hemisphären eines Janus-Teilchens in der Leitfähigkeit unterscheiden. Somit sollten auch Glas-Platin-Janus-Teilchen diesen Effekt zeigen. Um zu testen, ob das Ausbleiben der Selbst-Elektrophorese etwas mit den Gold-Janus-Teilchen (z.B. deren Herstellungsprozess) zu tun hat, wurde das Experiment mit den Platin-Janus-Teilchen wiederholt. Allerdings zeigte sich auch hier kein Effekt.

Wieso keine Selbst-Elektrophorese bei den Teilchen auftritt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Es wurde versucht, Kontakt mit der japanischen Forschungsgruppe um Masaki Sano, die verantwortlich für [60] ist, aufzunehmen und um Rat bei der Umsetzung dieses Experiments gebeten. Eine Antwort steht noch aus.

## 5. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass bei flüssigkeitsfluidisierten Betten Alterungseffekte sowohl der Teilchen als auch der Flüssigkeit eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Beim Alterungseffekt der Teilchen handelt es sich um Abrieb an der Teilchenoberfläche, der die Rauigkeit verringert, so dass die Teilchen mit der Zeit immer glatter werden. Dies führt dazu, dass die Packungsdichte im sedimentierten Zustand zunimmt. Bei der Flüssigkeit handelte es sich um hochreines Millipore-Wasser, trotzdem ist die wahrscheinlichste Erklärung für das Altern der Flüssigkeit, dass es zu Algen- oder Bakterienwachstum in dieser kommt. Dadurch erhöht sich die Viskosität der Flüssigkeit, was erklären würde, warum es trotz konstanter Flussrate zu einer mit der Zeit wachsenden Expansion des Bettes kommt.

Die gemessenen Packungsdichten für verschiedene Flussraten werden am besten von der empirischen Richardson & Zaki-Relation  $U/u_{\text{stokes}} = (1 - \Phi)^n$  vorhergesagt. Für Glaskugeln beschreibt dabei ein Exponent von  $n = 4,7$  die experimentellen Daten am besten und für Keramikkugeln ein Exponent von  $n = 4,5$ . Von den anderen getesteten Relationen ist die Ergun-Relation bei hohen Packungsdichten dem Verlauf der Daten noch am nächsten. Sowohl die Ergun- als auch die Carman-Kozeny- und van der Hoef-Relation wurden aber ursprünglich entwickelt, um den Druckabfall eines Fluides, das eine stationäre Packung durchströmt, anzunähern. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass sie nur begrenzt geeignet sind, um ein fluidisiertes Bett zu beschreiben. Bei zwei Keramikkornklassen zeigte sich ein inkonsistentes Verhalten im Vergleich zu den anderen Keramikkugeln. Dies kann ein Hinweis auf den Übergang zwischen Geldart Gruppe A und B sein.

Weiter zeigte sich, dass die empirische Relation zur Vorhersage der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit, die nur auf physikalischen Eigenschaften des Granulats

## 5. Zusammenfassung

und der Flüssigkeit basiert, aus Kapitel 2.3.5 geeignet für flüssigkeitsfluidisierte Betten ist. Als eine sinnvolle Näherung erwies sich dabei

$$U_{\min} \sim \frac{d^2(\rho_s - \rho_f)g}{\eta} \left( \frac{\rho_s}{\rho_f} \right)^{1,23}.$$

Bei den Sedimentpackungen zeigte sich der erwartete Zusammenhang zwischen Flussrate und Packungsdichte. Je niedriger die Flussrate war, mit der das Bett zuvor fluidisiert wurde, desto dichter ist die resultierende Sedimentpackung. Eine interessante noch zu klärende Frage ist, ob und wie stark dieser Effekt von der Oberflächenrauigkeit der Teilchen beeinflusst wird. Teilchen, die über mehr als 50 Stunden fluidisiert wurden und bei denen der Grenzwert für den Alterungseffekt der Teilchen erreicht war, zeigten keinen Einfluss auf die Packungsdichte in Abhängigkeit von der zuvor angelegten Flussrate.

Bei Kugeln mit einem Durchmesser unter  $50 \mu\text{m}$  wurde beobachtet, dass die Grenzschicht zwischen Suspension und Fluid bei hohen Flussraten zunehmend diffus wurde. Dies ist zunächst unerwartet, da Teilchen außerhalb der Suspension eine um ein Vielfaches höhere Sedimentationsgeschwindigkeit haben als innerhalb der Suspension. Es kann sich aufgrund der Polydispersität der verwendeten Proben allerdings um eine Form von lokaler Segregation bei diesem Phänomen handeln. Allerdings muss erwähnt werden, dass die diffuse Grenzschicht auch bei quasi monodispersen Teilchen mit einem Durchmesser von  $37\text{--}40 \mu\text{m}$  beobachtet wurde.

Bei Glas-Platin-Janus-Teilchen in Wasserstoffperoxid erwies sich der Blasenantrieb als dominanter Antriebsmechanismus. Dies konnte eindeutig an der Bewegungsrichtung der Teilchen, von der beschichteten Seite weg, festgestellt werden. Im fluidisierten Bett stellten sich eben jene Gasblasen als großes Problem heraus. Die Blasen koaleszierten und an ihrer Oberfläche begannen sich Janus-Teilchen festzusetzen. Wenn genügend Gas in die Blasen diffundiert war, so dass der Auftrieb größer als das Gewicht der Janus-Teilchen war, wurden die Gasblasen zusammen mit den Teilchen aus der Fluidisierungszelle gespült. Das Entstehen von Gasblasen konnte durch Reduzieren des Wasserstoffperoxidgehalts auf  $0,01 \%$  soweit eingedämmt werden, dass sie kein Problem mehr darstellten, allerdings waren die Janus-Teilchen bei dieser Konzentration auch inaktiv. Gold-Polystyrene-Janus-Teilchen in starken elektrischen Wechselfeldern per Selbst-Elektrophorese zu bewegen gelang nicht.

## Ausblick

Die Alterungseffekte von Teilchen und Flüssigkeit sollten in Zukunft noch genauer charakterisiert werden. Wenn sich die Reinigung der Teilchenoberfläche durch Kavitation im Ultraschallbad als zuverlässige Technik bestätigt, um die Teilchenoberfläche zu glätten, sollte diese Behandlung vor jeder Messreihe mit den Teilchen durchgeführt werden. Zur Bestätigung dieser Vermutung bedarf es aber zunächst weiterer Langzeitmessungen mit behandelten oder unbehandelten Teilchen. Um den Einfluss von Temperaturschwankungen zu minimieren, sollte das fluidisierte Bett mit einem Wärmebad kombiniert werden, welches die Temperatur auf  $\pm 0,1$  °C konstant halten kann.

Es können weiter systematische Messungen von Teilchen mit verschiedenen Dichten (z.B. Basaltkugeln, Metallkugeln) und Durchmessern in Wasser oder anderen Flüssigkeiten (z.B. Öl, Ethanol) gemacht werden, um einen möglichst großen Bereich von Dichtedifferenzen abzudecken und so ein Geldart-Diagramm für flüssigkeitsfluidisierte Betten erstellen zu können. Fast alle in dieser Arbeit verwendeten Teilchen fallen in die Geldart Gruppe A. Bei zwei Keramiktteilchensorten wird vermutet, dass sie sich im Übergangsbereich zwischen Gruppe A und Gruppe B befinden. Mit weiteren Daten für eine größere Bandbreite von Teilchen- und Fluidichten, sowie Teilchendurchmessern, ließen sich weitere Geldart Gruppen genauer charakterisieren.

Der Einfluss von Polymerlösungen auf das Fluidisierungs- und Sedimentationsverhalten wäre auch interessant zu untersuchen. In [61] wird berichtet, dass ein Polymer mit hoher molarer Masse, welches die Elastizität der Flüssigkeit erhöht, das Sedimentationsverhalten von Suspensionen beeinflusst. Statt einer scharfen Grenze zwischen in eine stationäre Packung sedimentierter Teilchen und der Suspension wird unter der Zugabe des Polymers ein weicher Übergang an dieser Stelle beobachtet.

Eine Unbekannte bei allen Messungen war die Oberflächenrauigkeit der Teilchen. Im Experiment bestätigte sich zwar, dass diese durch Reibung der Teilchen untereinander mit der Zeit abnimmt. In Zukunft sind jedoch Techniken nötig, mit denen die Oberflächenrauigkeit für die Proben charakterisiert bzw. gezielt präpariert werden kann. Beispiele dafür sind in [62] zu finden. Hier werden die Oberflächen von Glasteilchen gezielt behandelt, um sie zu glätten oder aufzurauen. Abbildung 5.1 zeigt SEM-Aufnahmen von verschiedenen Oberflächenrauigkeiten.

## 5. Zusammenfassung

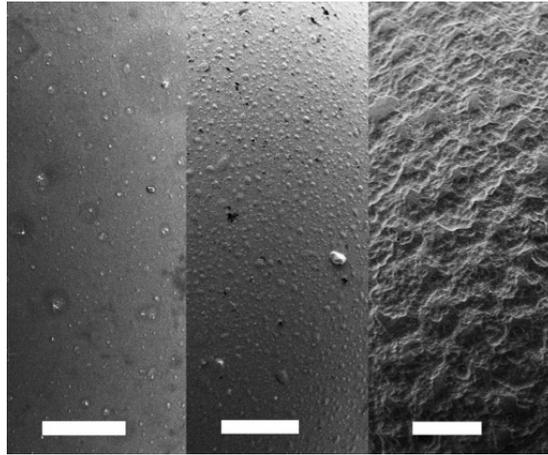


Abb. 5.1.: SEM-Aufnahmen von der Oberfläche von Glasteilchen, der weiße Balken entspricht 10 µm. Links: Geglättet mit NaOH. Mitte: Unbehandelt. Rechts: Geätzte Oberfläche. Entnommen [62].

Teilchen, die mit sehr großer Oberflächenrauigkeit präpariert wurden, sind geeignet, den Einfluss auf die Sedimentpackungsdichte zu untersuchen und geeignet zu beobachten wie sich diese mit der Zeit verändert, wenn sich die Teilchen untereinander wieder glatt schleifen. Auch der Einfluss von Kavitation kann an solchen Teilchen getestet werden.

Zu guter Letzt bietet das Nanotom eine Vielzahl von Möglichkeiten für weitere Experimente. Zunächst könnten Durchlicht-2D-Aufnahmen gemacht werden und das Dichteprofil im fluidisierten Bett bestimmt werden. Dies wäre insbesondere im fluidisierten Zustand interessant, um Rückschlüsse auf die Homogenität der Suspension, auf propagierende Wellen, Blasenbildung oder Segregationseffekte zu ziehen. Damit ließe sich dann auch besser bestimmen, in welche Geldart Gruppe die fluidisierten Teilchen einzuordnen sind. Außerdem wäre diese Technik prädestiniert, um das Aufweiten der Grenzschicht von kleinen Kugeln bei hohen Flussraten zu untersuchen (vgl. Kapitel 4.2.7).

Um die Diffusivität innerhalb der Suspension zu bestimmen, könnten ein oder mehrere Teilchen mit z.B. Metallbeschichtung mit ins fluidisierte Bett gegeben werden, so dass sie sich in der Dichte von den restlichen Teilchen unterscheiden würden. Die Bahn der Teilchen könnte auf zeitlich aufgelösten 2D-Röntgenaufnahmen mittels Particle-Tracking verfolgt und so die mittlere quadratische Abweichung abgeschätzt

werden. Da eine Raumkomponente fehlt, müsste anhand der 2D-Teilchenspur ein Korrekturfaktor abgeschätzt werden.

Die 3D-Rekonstruktion des Bildes wäre geeignet, um die Packung des Sediments genauer zu untersuchen. Mit Bildverarbeitungstechniken könnte die genaue Position jedes einzelnen Teilchens bestimmt werden. Damit ließe sich dann die Packungsdichte lokal sehr genau bestimmen, so dass wieder die Homogenität der Packung untersucht werden könnte, sowie Segregationseffekte zugänglich würden, da für jedes Teilchen auch der Durchmesser bekannt wäre. Weiter ließen sich so auch Randeffekte durch die Wände der Fluidisierungszelle korrigieren. Abbildung 5.2 zeigt erste Testaufnahmen mit der für das Nanotom gebauten Fluidisierungszelle.

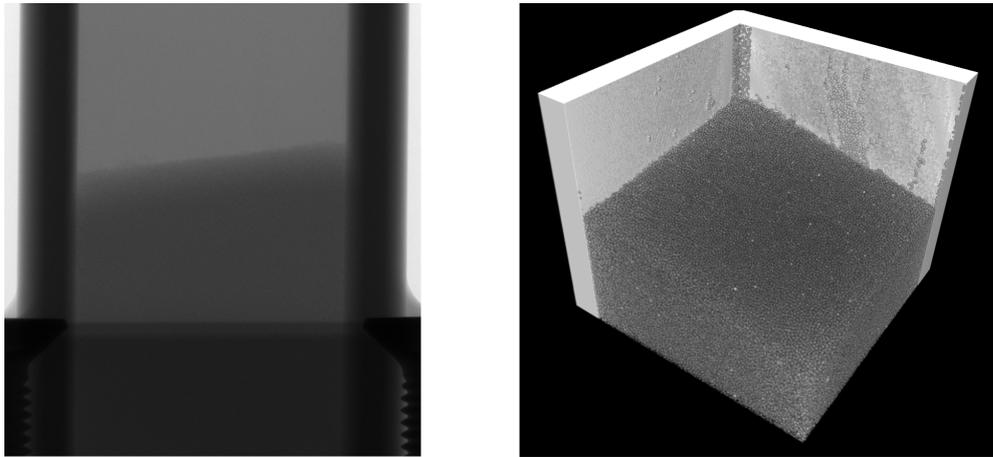
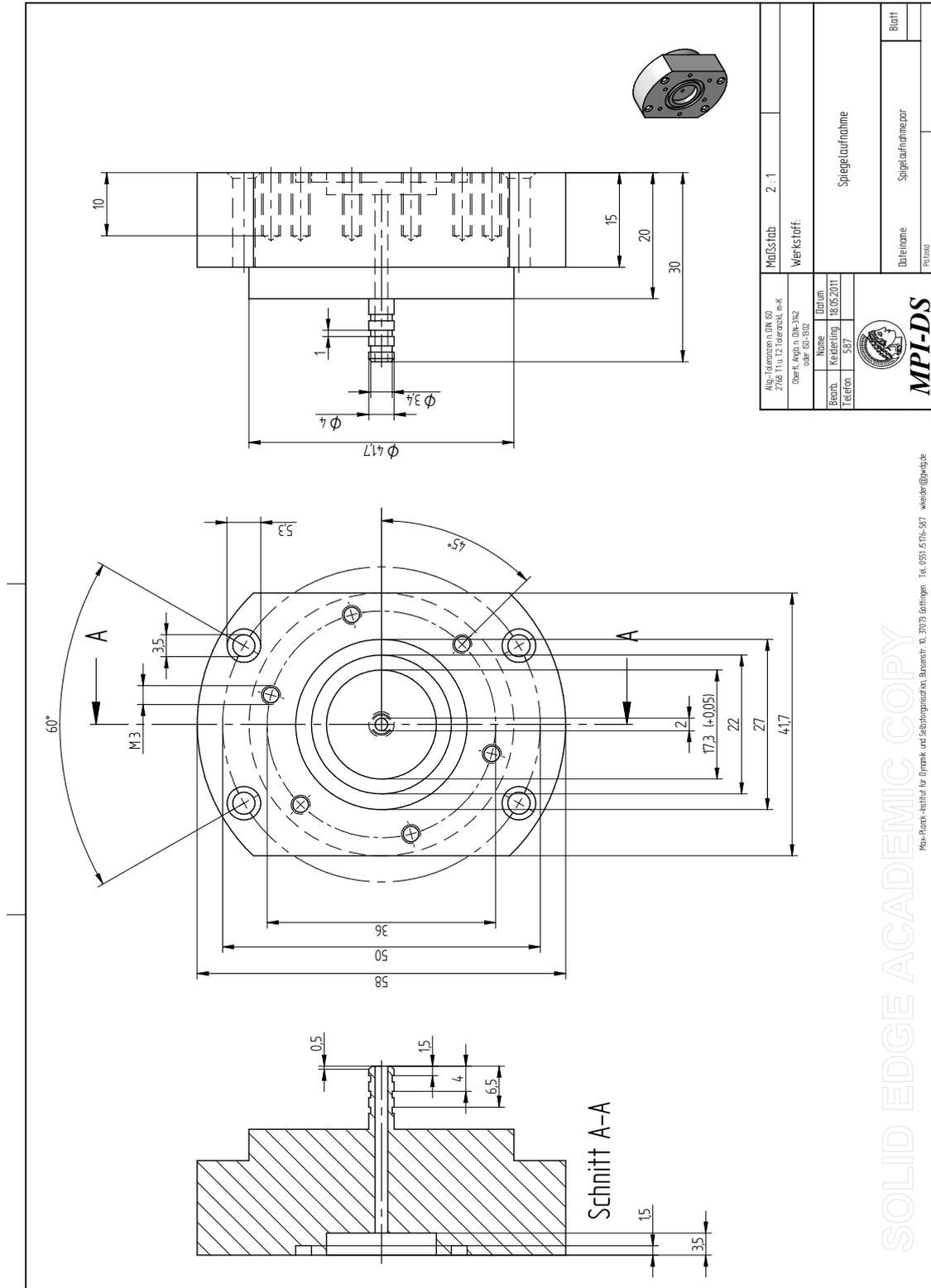


Abb. 5.2.: Links: Durchlicht-Röntgenbild aus dem Nanotom; die leichte Schrägstellung der Zelle wurde inzwischen korrigiert. Rechts: Ausschnitt einer 3D-Rekonstruktion der sedimentierten Kugelpackung in der Nanotom-Fluidisierungszelle.







SOLID EDGE ACADEMIC COPY

Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation, Barnimstr. 10, 39106 Salzgitter, Tel. 0531 5776-587, wieder@mpi-ds.de

Abb. A.2.: Sockel der Fluidisierungszelle, angepasst für einen Linsenhalter, mit weiterer Aussparung für eine zweite Glasfritte.





# B. Versuchsprotokoll: Nasschemische Janus-Teilchen-Herstellung

Dieses Versuchsprotokoll stammt von Julie Murison und wurde aus dem Englischen übersetzt.

## **Schritt 1: Oberfläche halbseitig abdecken**

Die Glaskugeln werden mit der sogenannten Wachs-Taucher-Methode halbseitig mit Wachs bedeckt. Dabei werden in einem Becherglas, das sich in einem Wärmebad befindet, ungefähr 10 cm Wasser auf ca. 80 °C erhitzt und darüber eine dünne Schicht Paraffin zum Schmelzen gebracht. Wenn das Paraffin geschmolzen ist, wird der Messbecher in ein 1 cm tiefes Wasserbad bei Raumtemperatur gestellt. Anschließend werden die Glaskugeln von oben auf das noch flüssige Paraffin geschüttet. Die Glaskugeln sammeln sich an der Grenzfläche zwischen Wasser und Paraffin. Wenn das Gewicht eines Kugelclusters zu groß wird, reißt die Oberfläche auf und Paraffin und Kugeln sinken nach unten. Das hydrophobe Paraffin bildet sofort Tropfen, auf dessen Außenseite die Glaskugeln sitzen. Das kühlende Wasserbad sorgt dafür, dass das Paraffin schnell erhärtet. Die Kugeln sind nun fest auf der Oberfläche der Tropfen eingeschlossen. Am Ende wird die erhärtete Wachsschicht auf der Wasseroberfläche entfernt und mit Hilfe einer Pinzette können die Wachstropfen mit den eingeschlossenen Kugeln vorsichtig aus dem Becherglas entfernt und in einem neuen, sauberen Gefäß gesammelt werden. Auf diese Weise lassen sich viele nicht halbseitig abgedeckte Glaskugeln frühzeitig aussortieren.

## **Schritt 2: Sensibilisierung und Aktivierung der Oberfläche**

Die freiliegenden Glasoberflächen werden mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) behandelt, indem die Paraffintropfen in einer 1 %-Lösung von APTES in Ethanol für

## B. Versuchsprotokoll: Nasschemische Janus-Teilchen-Herstellung

30–60 Minuten gebadet werden. APTES kondensiert an eine freiliegende OH-Gruppe an der Oberfläche unter Abspaltung von Ethanol und bildet so eine Monolage auf der Glasoberfläche. Dadurch sind die Amin-Gruppen frei zugänglich. Danach werden die Paraffintropfen abgespült, um nicht gebundene APTES-Reste zu entfernen und an der Luft getrocknet. Dann werden die Kugeln in einer Lösung von Palladium(II)-chlorid ( $\text{PdCl}_2$ , 5 mg) in demineralisiertem Wasser (100 ml) gebadet. Das Palladium wird dabei durch die freien Amin-Gruppen des oberflächengebundenen APTES komplexiert.

### Schritt 3: Kupferbeschichtung

*Parallel sollte die Lösung für die Platinbeschichtung in Schritt 5 vorbereitet werden.*

Nun werden die Kugeln bei Raumtemperatur mindestens zwei Stunden (oder länger) in das Kupferbeschichtungsbad gegeben. Die angegebenen Mengen werden für 50 ml der Lösung benötigt.

	Gewicht [mg]	Molare Masse [g/mol]	Stoffmenge [mMol]
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	320	249,546	1,28
NaK-Tatrat	880	282,1	3,11
2,2'-Bipyridin	1	156,18	katalytisch
NaOH	230	39,998	5,75

Die Kugeln werden in das Bad getaucht und dann 1,75 ml Formaldehyd hinzugefügt, welches die Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer(0) reduziert.

Nach Ende der Beschichtungszeit werden die Paraffintropfen mit den Kugeln entfernt und mit demineralisiertem Wasser gespült.

### Schritt 4: Säurereinigung

Bevor die Platinschicht aufgetragen werden kann, muss die Kupferschicht von sämtlichen Oxiden befreit werden. Dies geschieht mittels einer Säurelösung, wobei die antioxidative Spezies L-Ascorbinsäure ist. Die Lösung besteht aus einer  $0,1 \text{ mol/l}$  Lösung Zitronensäure und einer  $0,1 \text{ mol/l}$  Lösung L-Ascorbinsäure. Die Wachstropfen werden für 30–60 Minuten in die Lösung gegeben und hin und wieder vorsichtig gerührt, so dass sich keine Kugeln aus der Wachsverankerung lösen.

## Schritt 5: Platinbeschichtung

Als Platinquelle dient Hexachloroplatin(IV)-Säure ( $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ), welche durch ausgiebiges Rühren mit Tetramethylammoniumhydroxid ( $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ , TMAH) in demineralisiertem Wasser aktiviert wird. Dazu wird die Lösung für zwei Stunden vorsichtig erhitzt. Danach wird die Lösung unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Abschließend wird eine zweite Lösung zugegeben, bestehend aus Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), 5-Sulfosalicylsäure und Sulfaminsäure in demineralisiertem Wasser (50 ml). Diese dient der Entfernung unerwünschter Verunreinigungen.

	Gewicht [mg]	Molare Masse [g/mol]	Stoffmenge [mMol]
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	90	409,81	0,219
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ (TMAH)	120	91,15	1,31
EDTA	50	292,24	0,17
5-Sulfosalicylsäure	50	218,185	0,22
Sulfaminsäure	5	97,1	0,05

Die Kugeln werden in die Beschichtungslösung gegeben und 300  $\mu\text{l}$  Hydrazin tropfenweise hinzugefügt. Dann wird die Lösung bei Raumtemperatur für etwa zwei Stunden stehen gelassen. Danach wird die Lösung dekantiert und die Kugeln mehrfach mit Ethanol gespült. Zu guter Letzt wird das Paraffin entfernt, indem die Paraffintropfen in *n*-Dodecan gegeben und auf ca. 80°C erhitzt werden. Das Paraffin löst sich dabei im *n*-Dodecan und kann mit diesem dekantiert werden. Die sedimentierten Kugeln werden nochmals mit Ethanol gespült und dann für 18 Stunden bei ca. 75°C zum Trocknen in den Ofen geben.



## C. Quellcode Bildverarbeitung

```
1
2 %% Sediment height analysis (needs statistical toolbox) - 10-20-11
3 clear all;
4 close all;
5
6 %% Initialize
7 path = 'F:\your_path\'; %specify file's location
8 folder = 'your_folder';
9 file_name = strcat(path, folder, '\image1.tif');
10
11 pic_tot = 2800; %total number of pictures
12
13 results = zeros(5, pic_tot); %initialize arrays for data storage
14 result_rough = zeros(pic_tot, 2);
15
16 A = 20; %initialize fit parameters
17 sigma = 4;
18
19 f = imread(file_name); %load picture for tif
20
21 [M, N] = size(f);
22
23 xmin = 675; %initialize ROI of picture
24 xmax = 865;
25 ymin = 1;
26 ymax = M;
27
28 %% Main algorithm
29 for i = 1: pic_tot
30
31     pic_num = int2str(i); %number of picture as string
32
33     file_name = strcat(path, folder, '\image', pic_num, '.tif'); %build path
34
35     f = imread(file_name); %load picture
36
37     %figure, imshow(f, [ ]); %display original picture
38
39     g = f(ymin:ymax, xmin:xmax);
40     g = 4096 - g; %invert picture
41
42
43     %figure, imshow(g, [ ]); %display ROI
44
45
46 %% Step 1: rough scan for max slope
47     mean_rows = mean(g, 2); %calculate vertical mean gray value
48
49     %figure, plot(mean_rows, 'o'); xlabel ('pixel'); ylabel ('gray value');
50
51     slope = zeros(1, M); %initialize arrays
52     slope_max = 0;
53     jmax = 0;
54
55     for j = ymin+1:1:ymax-1 % 2nd order finite difference
56
57         slope(j) = abs(mean_rows(j+1) - mean_rows(j-1))/2;
58
59     end
60
61 end
```

## C. Quellcode Bildverarbeitung

```
59     if slope(j)> slope_max
60         slope_max=slope(j); %store max slope
61         jmax=j;
62     end
63 end
64
65     %figure,plot(slope,'o'); xlabel ('pixel'); ylabel ('slope');
66
67
68 %% prepare fit-ROI
69 int_size = 100; %fit interval
70
71 if (jmax - int_size) > 0
72     low = jmax - int_size;
73 else
74     low = 1;
75 end
76
77 if (jmax + int_size) < M
78     up = jmax + int_size;
79 else
80     up = M;
81 end
82
83 y = slope(low:up);
84 x = (low:1:up);
85
86     %figure,plot(x,y,'. ');
87
88 %% Step 2: non-linear fit (Levenberg-Marquardt algorithm)
89 %gaussian function: a(1) = A, a(2) = mu, a(3) = sigma
90 model = @(a, x) a(1)*exp( -(x - a(2)).^2 / (2*a(3)^2) );
91
92 a0 = [A;jmax;sigma]; %initialize parameters
93
94 [ahat,r,J,COVB] = nlinfit(x,y,model,a0); %do non-linear fit
95
96 fit = model(ahat,x); %respective data from fit results
97     %hold on; plot(x,fit,'.r');
98
99 A = ahat(1);
100 mu = ahat(2);
101 sigma = ahat(3);
102
103 %% Standard error calculated via student's t-distribution
104 alpha = 0.05;
105 ci = nlparci(ahat,r,'covar',COVB); % 95% confidence intervals
106
107 t = tinvt(1-alpha/2,length(y) - length(ahat));
108 se = (ci(:,2)-ci(:,1)) ./ (2*t); %standard error
109
110 %% store results
111 results(1,i) = i; %store results
112 results(2,i) = M - mu;
113 results(3,i) = se(2);
114 results(4,i) = sigma;
115 results(5,i) = se(3);
116
117 end
118
119 %% print results and graphs
120 result_file = strcat(folder, '.dat');
121
122 fid = fopen(result_file, 'w');
123
124 fprintf(fid, '# \t mu \t \t err_mu \t sigma \t \t err_sigma \r\n');
125
126 fprintf(fid, '%g \t %.4f \t %.4f \t %.4f \t %.4f \r\n', results);
127
128 fclose('all')
129
130 figure,plot(results(1,1:pic_tot),results(2,1:pic_tot),'. '); xlabel ('time'); ylabel ('height [px]');
```

# Literaturverzeichnis

- [1] S. F. Edwards and R. B. S. Oakeshott. Theory of Powders. *Physica A* **157**, 1080–1090, 1989.
- [2] H. Hinrichsen and D. E. Wolf (Editors). *The Physics of Granular Media*, 213–232. WILEY-VCH, 2004.
- [3] G. D. Scott. Packing of spheres. *Nature* **188**, 908–909, 1960.
- [4] M. Jerkins, M. Schröter, H. L. Swinney, T. J. Senden, M. Saadatfar and T. Aste. Onset of Mechanical Stability in Random Packings of Frictional Spheres. *Phys. Rev. Lett* **101**, 018301, 2008.
- [5] G. R. Farrell, K. M. Martini and N. Menon. Loose packings of frictional spheres. *Soft Matter* **6**, 2925–2930, 2010.
- [6] G. D. Scott and D. M. Kilgour. The density of random close packing of spheres. *J. Phys. D* **2**, 863–866, 1969.
- [7] J. G. Berryman. Random close packing of hard spheres and disks. *Phys. Rev. A* **27**, 1053–1061, 1983.
- [8] E. R. Nowak, J. B. Knight, M. L. Povinelli, H. M. Jaeger and S. R. Nagel. Reversibility and irreversibility in the packing of vibrated granular material. *Powder Technology* **94**, 79–83, 1997.
- [9] C. S. O’Hern, S. A. Langer, A. J. Liu and S. R. Nagel. Random Packings of Frictionless Particles. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 075507, 2002.
- [10] J.-F. Métayer, D. J. Suntrup III, C. Radin, H. L. Swinney and M. Schröter. Shearing of frictional sphere packings. *Eur. Phys. Lett.* **93**, 64003, 2011.
- [11] J. M. Ham and G. M. Homsy. Hindered settling and hydrodynamic dispersion in quiescent sedimenting suspensions. *J. Multiphase Flow* **14**, 533–546, 1988.

- [12] J. F. Richardson and W. N. Zaki. Sedimentation and Fluidisation: Part I. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **32**, 82–100, 2009.
- [13] Élizabeth Guazzelli and J. F. Morris (Editors). *A Physical Introduction to Suspension Dynamics*. Cambridge University Press, 2011.
- [14] J. M. Ham, S. Thomas, E. Guazzelli, G. M. Homsy and M.-C. Anselmet. An experimental study of the stability of liquid fluidized beds. *J. Multiphase Flow* **16**, 171–185, 1990.
- [15] S. Sundaresan. Instabilities in Fluidized Beds. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **35**, 63–88, 2003.
- [16] P. Duru and E. Guazzelli. Experimental investigation on the secondary instability of liquid-fluidized beds and the formation of bubbles. *J. Fluid. Mech.* **480**, 359–382, 2002.
- [17] D. Geldart. Types of Gas Fluidisation. *Powder Technology* **7**, 285–292, 1972.
- [18] A. Deboeuf, G. Gauthier, J. Martin and D. Salin. Segregation and periodic mixing in a fluidized bidisperse suspension. *New J. Phys.* **13**, 075005, 2011.
- [19] I. Goldhirsch. Introduction to granular temperature. *Powder Technology* **182**, 130–136, 2008.
- [20] P. K. Dixon and D. J. Durian. Speckle Visibility Spectroscopy and Variable Granular Fluidization. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 184302, 2003.
- [21] D. I. Goldman and H. L. Swinney. Signatures of Glass Formation in a Fluidized Bed of Hard Spheres. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 145702, 2006.
- [22] M. Schröter, D. I. Goldman and H. L. Swinney. Stationary state volume fluctuations in a granular medium. *Phys. Rev. E* **71**, 030301, 2009.
- [23] T. B. Anderson and R. Jackson. A Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds. *I&EC. Fundamentals* **6**, 527–539, 1967.
- [24] T. B. Anderson and R. Jackson. Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds. *I&EC. Fundamentals* **7**, 12–21, 1968.

- [25] F. M. Auzerais, R. Jackson and W. B. Russel. The resolution of shocks and the effects of compressible sediments in transient settling. *J. Fluid Mech.* **195**, 437–462, 1988.
- [26] M. A. van der Hoef, R. Beetstra and J. A. M. Kuipers. Lattice-Boltzmann simulations of low-Reynolds-number flow past mono- and bidisperse arrays of spheres: results for the permeability and drag force. *J. Fluid Mech.* **528**, 233–254, 2005.
- [27] P. C. Carman (Editor). *Flow of gases through porous media*. Butterworths Scientific Publ., 1956.
- [28] B. C. Lippens and J. Mulder. Prediction of the minimum fluidization velocity. *Powder Technology* **75**, 67–78, 1992.
- [29] R. Coltters and A. L. Rivas. Minimum fluidation velocity correlations in particulate systems. *Powder Technology* **147**, 34–48, 2004.
- [30] T. Vicsek, A. Czirók, E. Ben-Jacob, I. Cohen and O. Shochet. Novel Type of Phase Transition in a System of Self-Driven Particles. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1226–1229, 1995.
- [31] K. C. Leptos, J. S. Guasto, J. P. Gollub, A. I. Pesci and R. E. Goldstein. Dynamics of Enhanced Tracer Diffusion in Suspensions of Swimming Eukaryotic Microorganisms. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 198103, 2009.
- [32] Z. Ghalanbor, S. A. Mareshi and B. Ranhbar. Nanotechnology helps medicine: Nanoscale swimmers and their future applications. *Med. Hypotheses* **65**, 198–199, 2005.
- [33] R. A. L. Jones (Editor). *Soft Machines: Nanotechnology and Life*. Oxford University Press, Oxford, 2004.
- [34] R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone and J. Bibette. Microscopic artificial swimmers. *Nature* **437**, 862–865, 2005.
- [35] R. F. Ismagilov, A. Schwartz, N. Bowden and G. M. Whitesides. Autonomous Movement and Self-Assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 652–654, 2002.
- [36] J. L. Anderson. Colloid transport by interfacial forces. *Ann. Rev. Fluid Mech.* **21**, 61–99, 1989.

- [37] F. Jülicher and J. Prost. Generic theory of colloidal transport. *Eur. Phys. J. E* **29**, 27–36, 2008.
- [38] J. P. Ebel, J. L. Anderson and D. C. Prieve. Diffusiophoresis of Latex Particles in Electrolyte Gradients. *Langmuir* **4**, 396–406, 1988.
- [39] J. L. Anderson and D. C. Prieve. Diffusiophoresis: Migration of colloidal particles in gradients of solute concentration. *Separ. Purif. Meth.* **13**, 67–103, 1984.
- [40] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami and E. Duguet. Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **15**, 3745–3760, 2005.
- [41] R. Golestanian, T. B. Liverpool and A. Ajdari. Propulsion of a Molecular Machine by Asymmetric Distribution of Reaction Products. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 220801, 2005.
- [42] J. R. Howse, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh and R. Golestanian. Self-Motile Colloidal Particles: From Directed Propulsion to Random Walk. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 048102, 2007.
- [43] R. Golestanian, T. B. Liverpool and A. Ajdari. Designing phoretic micro- and nano-swimmers. *New J. Phys.* **9**, 126, 2007.
- [44] I. Theurkauff, C. Cottin-Bizonne, J. Palacci, C. Ybert and L. Bocquet. Dynamic clustering in active colloidal suspensions with chemical signaling. *arXiv:1202.6264v1 [cond-mat.soft]* 2012.
- [45] J. Palacci, C. Cottin-Bizonne, C. Ybert and L. Bocquet. Sedimentation and Effective Temperature of Active Colloidal Suspensions. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 088304, 2010.
- [46] M. Z. Bazant and T. M. Squires. Induced-Charge Electrokinetic Phenomena: Theory and Microfluidic Applications. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 066101, 2004.
- [47] M. Z. Bazant and T. M. Squires. Induced-charge electro-osmosis. *J. Fluid Mech.* **509**, 217–252, 2004.
- [48] M. Z. Bazant and T. M. Squires. Breaking symmetries in induced-charge electro-osmosis and electrophoresis. *J. Fluid Mech.* **560**, 65–101, 2006.

- [49] S. Gangwal, O. J. Cayre, M. Z. Bazant and O. D. Velev. Induced-Charge Electrophoresis of Metallodielectric Particles. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 058302, 2008.
- [50] R. Piazza and A. Parola. Thermophoresis in colloidal suspensions. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 153102, 2008.
- [51] H.-R. Jiang, N. Yoshinaga and M. Sano. Active Motion of a Janus Particle by Self-Thermophoresis in a Defocused Laser Beam. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 268302, 2010.
- [52] J. G. Gibbs and Y.-P. Zhao. Autonomously motile catalytic nanomotors by bubble propulsion. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 163104, 2009.
- [53] Retsch Technology GmbH. Partikelanalysator Camsizer XT, 2012. Broschüre von <http://www.retsch-technology.de>.
- [54] Retsch Technology GmbH. *Operating Instructions Partical Size Analysis System CAMSIZER®*, 2006.
- [55] S. Jiang and S. Granick. Controlling the Geometry (Janus Balance) of Amphiphilic Colloidal Particles. *Langmuir* **24**, 2438–2445, 2008.
- [56] C. Casagrande and M. Veyssié. «Grains Janus »: réalisation et premières observations des propriétés interfaciales. *C. R. Acad. Sci. Paris* **306**, 1423–1425, 1988.
- [57] M. Retsch, Z. Zhou, S. Rivera, M. Kappl, X. S. Zhao, U. Jonas and Q. Li. Fabrication of Large-Area, Transferable Colloidal Monolayers Utilizing Self-Assembly at the Air/Water Interface. *Macromol. Chem. Phys.* **210**, 230–241, 2009.
- [58] N. Vogel, L. de Viguerie, U. Jonas, C. K. Weiss and K. Landfester. Wafer-Scale Fabrication of Ordered Binary Colloidal Monolayers with Adjustable Stoichiometries. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3064–3073, 2011.
- [59] A. D. Farmer, A. F. Collings and G. J. Jameson. Effect of ultrasound on surfacecleaning of silica particles. *Int. J. Min. Process.* **60**, 101–113, 2000.
- [60] R. Suzuki, H.-R. Jiang and M. Sano. Validity of Fluctuation Theorem on Self-Propelling Particles, 2011. To be published.

- [61] T. A. Brzinski, R. Karuunamuni, A. D. A. Maidment, P. E. Arratia and D. J. Durian. Abstract: V53.00002: X-Ray Fluoroscopy of Sedimentation in Elastic Fluids. APS March Meeting 2012, Session V53: Wet Cohesive Granular Materials.
- [62] S. Utermann, P. Aurin, M. Benderoth, C. Fischer and M. Schröter. Tailoring the frictional properties of granular media. *Phys. Rev. E* **84**, 031306, 2012.

# Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne das Zutun einer Vielzahl von Leuten nicht möglich gewesen. Ich möchte an dieser Stelle von Herzen all denen danken, die während des letzten Jahres zum erfolgreichen Gelingen meiner Masterarbeit beigetragen haben:

- Meinem Betreuer Christoph Gögelein, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand.
- Meinem Gruppenleiter Matthias Schröter, der diese Arbeit ermöglicht hat und für ein entspanntes Arbeitsklima gesorgt hat.
- Christian Fischer für das Durchführen der Camsizer-Messungen.
- Julie Murison für die Hilfe beim Herstellen von Janus-Teilchen.
- Udo Krafft und Wolf Keiderling, stellvertretend für die gesamte Feinmechanikwerkstatt, für die Unterstützung beim Entwerfen und Realisieren von Bauteilen.
- Dem Team der Optikwerkstatt des Max-Planck-Instituts für biophysikalische Chemie für das Bearbeiten der Glasbauteile.
- Volker Cordes vom Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie für die SEM-Aufnahmen.
- Annette Zippelius für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Den Korrekturlesern dieser Arbeit: Annika Döring, Sara Gadeberg, Christoph Gögelein, Lorenz Herrmann, Anette Pätzold und Lena Schnieder.
- Meinen Eltern Michael und Anette Pätzold, die mich über den gesamten Zeitraum meines Studiums unterstützt haben.

**Erklärung** nach §18(8) der Prüfungsordnung für den Bachelor-Studiengang Physik und den Master-Studiengang Physik an der Universität Göttingen:

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Abschlussarbeit selbstständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen wurden, als solche kenntlich gemacht habe.

Darüberhinaus erkläre ich, dass diese Abschlussarbeit nicht, auch nicht auszugsweise, im Rahmen einer nichtbestanden Prüfung an dieser oder einer anderen Hochschule eingereicht wurde.

Göttingen, den 16. August 2012

(Welm Maximilian Pätzold)