

Organophile Pervaporation mit unbehandelten und funktionalisierten PDMS-Membranen

Studienarbeit

von

cand. chem. Ing. Tobias Jakobs

erstellt am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK)
der Universität Karlsruhe (TH)

Aufgabensteller:
Prof. Dr.-Ing. K. Schaber

Betreuer:
Dipl.-Ing. Thoralf Hartwig

Karlsruhe
2005



Studienarbeit (400 h)
für
Herrn cand. chem. Ing. Tobias Jakobs

Bei der Abtrennung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus mizellaren Lösungen durch organophile Pervaporation sind verschiedene Transportmechanismen in der Flüssigkeitsgrenzschicht an die Membranoberfläche denkbar (s. [1]).

Herr Jakobs erhält die Aufgabe, Messungen des Transmembranflusses am Beispiel eines ausgewählten Modellsystems in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter (Temperatur, Konzentration, Anströmgeschwindigkeit) vorzunehmen. Für die Klärung des Transportmechanismus ist hierbei von besonderem Interesse, inwiefern sich der Stofftransport durch Funktionalisierung der verwendeten Membranen beeinflussen lässt. Hierzu sollen insbesondere Transmembranfluss-Messungen mit Membranen unterschiedlicher Hydrophilizität durchgeführt werden.

Die Transmembranflüsse sollen durch Abreicherungsversuche in einer bestehenden Versuchsapparatur über die Messung der PAK-Konzentration mittels HPLC bestimmt werden. Mit den Ergebnissen ist es möglich, aus dem Stoffdurchgangswiderstand, der unmittelbar aus der Messung des Transmembranflusses folgt, den Stoffübergangswiderstand auf der Flüssigseite indirekt zu bestimmen, indem man den Stofftransport in der Membran unter Anwendung z.B. der Theorie von Flory-Huggins (s. [2]) beschreibt und Fälle mit und ohne Tensid vergleicht.

Beginn der Arbeit: 08.11.2004
Betreuer: Dipl.-Ing. Thoralf Hartwig

Prof. Dr.-Ing. K. Schaber

Literatur:

- [1] Gittel, T.: Aufarbeitung mizellarer Lösungen durch organophile Pervaporation. Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 2004
- [2] Philippe, J.-L.: Lösungsmittelrückgewinnung aus Abluftströmen durch Absorption und Pervaporation. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 192, 1997

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorgelegte Studienarbeit am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK) der Universität Karlsruhe (TH) unter der Anleitung von Dipl.-Ing. Thoralf Hartwig selbständig durchgeführt und keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe.

Ich bin damit einverstanden, dass die Studienarbeit in den Bibliotheksbestand aufgenommen und öffentlich zugänglich gemacht wird.

Karlsruhe, Oktober 2005

Tobias Jakobs

Danksagung

Für die tolle Zusammenarbeit mit allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK) während des Zeitraumes meiner Studienarbeit möchte ich mich beim gesamten Institut ganz herzlich bedanken. Durch das gute Arbeitsklima am Institut war man stets motiviert, vollen Einsatz zu bringen.

Besonders hervorzuheben sind hierbei Herr Professor Schaber der es mir ermöglichte, am Institut meine Studienarbeit durchzuführen, sowie mein Betreuer Thoralf Hartwig. Herr Hartwig stand mir zu jeder Zeit mit Rat und Tat zur Seite.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Kinetik des Stofftransportes	5
2.2. Bilanzen	8
2.2.1. Membranzelle	8
2.2.2. Feedbehälter	10
2.3. Zusammenfassung	10
3. Experimentelle Durchführung	12
3.1. Membranen	12
3.2. Modellsubstanzen	14
3.2.1. Tensid	14
3.2.2. Schadstoff	14
3.3. Versuchsanlage	15
3.4. Standardisierter Ablauf eines Abreicherungsversuches in der Laboranlage	17
3.4.1. Feedherstellung	17
3.4.2. Versuchsdurchführung	18
3.4.3. Probleme beim Betrieb und deren Behebung	19
3.5. Analyseverfahren	21
3.5.1. High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	21
3.5.1.1. Grundlagen	22
3.5.1.2. Probenaufbereitung	24
3.5.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	24
3.5.2.1. Grundlagen	25
3.5.2.2. Probenvorbereitung	26

4. Auswertung und Diskussion	27
4.1. Einfluss der Membrandicke auf den Transmembranfluss	27
4.2. Einfluss des Permeatdrucks auf den Transmembranfluss	28
4.3. Einfluss der Reynoldszahl auf den Transmembranfluss	29
4.4. Einfluss der Feedtemperatur auf den Transmembranfluss	30
4.5. Einfluss der Tensidkonzentration auf den Transmembranfluss	32
4.6. Einfluss der Bestrahlung auf den Transmembranfluss	34
5. Zusammenfassung und Ausblick	36
6. Anhang	37
6.1. Symbolverzeichnis	37
6.2. Literaturverzeichnis	39
6.3. Messwerttabelle	40
6.4. HPLC - Methode zur Analyse der Feed- / Permeatproben	41

1. Einleitung

Zur Auftrennung von schadstoffhaltigen tensidhaltigen Lösungen sind konventionelle Verfahren wie Destillation oder Adsorption an Aktivkohle nicht in wirtschaftlich effizientem Rahmen durchführbar. Strippverfahren mit Luft oder unter Vakuum sind durch die z.T. starke Schaumbildung ebenfalls nur begrenzt einsetzbar. Hier stellen Membran-Trennverfahren wie die organophile Pervaporation eine sehr gute Alternative dar.

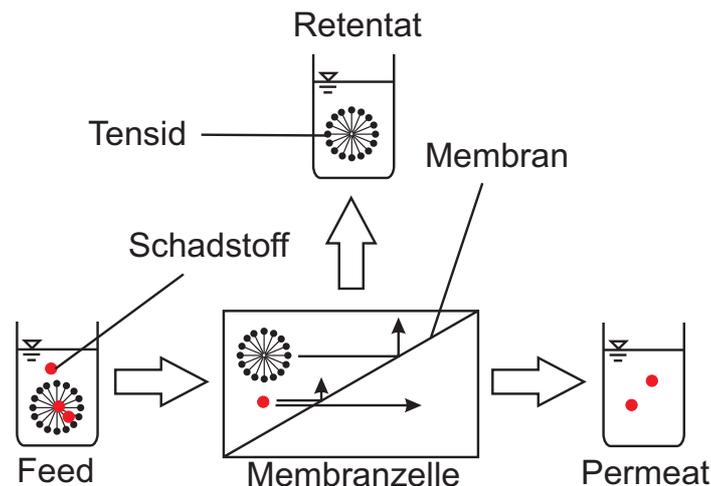


Abb. 1.1 Schema Pervaporation

Bei der Pervaporation wird ein Feedstrom über eine Membran geleitet (Abb. 1.1), auf der Rückseite der Membran (Permeatraum) wird ein Vakuum angelegt. Der organische Schadstoff und Wasser diffundieren durch die Membran und verdampfen permeatseitig, während das Tensid von der Membran vollständig zurückgehalten wird. Je nach Wahl der Membran kann entweder eine Anreicherung oder eine Abreicherung des Schadstoffes in der Feedlösung erreicht werden. Durch organophile Pervaporation (Verwendung hydrophober Membranen) wird die Feedlösung an Schadstoff abgereichert bzw. kann durch Rückführung des Retentats zur Membranzelle schließlich vollständig von Schadstoff befreit werden.

Prinzipiell ist der Einsatz verschiedener Membrantypen für diese Trennaufgabe denkbar. Eine genauere Charakterisierung und Klassifizierung von Membranen hinsichtlich der Herkunft, des Werkstoffs, der Morphologie bzw. der Struktur und Art der Herstellung kann bei Rautenbach [8] nachgeschlagen werden. Bei den verwendeten Membranen handelt es sich nicht um poröse Membranen, sondern um unporöse Lösungs-Diffusions-Membranen (Abb. 1.2). Bei den in dieser Arbeit verwendeten Kompositmembranen wird eine unporöse aktive hydrophobe Schicht, die für die Selektivität des Trennprozesses des Stoffgemisches

verantwortlich ist, auf eine poröse Stützschrift, die der mechanischen Stabilisierung der aktiven Schicht dient, aufgebracht. Membranen dieses Typs wurden im Rahmen dieser Arbeit z.T. am Institut hergestellt, z.T. wurde auf kommerziell verfügbare Membranen dieses Typs zurückgegriffen.

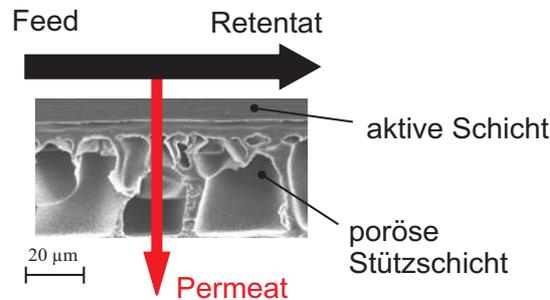


Abb. 1.2 Querschnitt durch eine Lösungs-Diffusions-Membran

Die Funktionsweise der Membran lässt sich wie folgt beschreiben: Die abzutrennende Komponente wird zunächst an der Oberfläche der aktiven Schicht adsorbiert, diffundiert durch die aktive Schicht in gelöstem Zustand, desorbiert an dessen Rückseite und verdampft durch die poröse Stützschrift hindurch in den gasförmigen Permeatraum. Grundsätzlich permeieren sowohl die organophile als auch die hydrophile Komponente durch die Membran, durch den hydrophoben Charakter der aktiven Schicht wird allerdings die Diffusion der organophilen Komponente (hier: Schadstoff) im Vergleich zur hydrophilen Komponente (hier: Wasser) begünstigt, wodurch eine Abreicherung der organophilen Komponente im Feed erreicht wird.

Trennverfahren mit Membranen könnten z.B. bei der Sanierung kontaminierter Böden mittels des In-Situ-Bodensanierungsverfahrens zum Einsatz kommen, bei dem wässrige Tensidlösungen durch verunreinigtes Erdreich gepumpt werden [9]. Durch die solubilisierende und mobilisierende Wirkung des Tensids in der Waschlösung, das oberhalb der kritischen Mizell-Bildungskonzentration (CMC) in Form von Mizellen vorliegt, dessen Innenraum hydrophob ist, können weitaus höhere Schadstoffkonzentrationen im Extrakt erreicht werden als dies mit reinem Wasser der Fall wäre.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist dadurch beeinträchtigt, dass man die Tensid – Wasser – Schadstoff – Lösung nicht weiter verwenden kann. Um dieses Verfahren wirtschaftlich betreiben zu können, ist es daher nötig, das Tensid – Wasser – Schadstoff – Gemisch wieder zu trennen. Dadurch bestünde die Möglichkeit, die Tensid – Wasser –

Lösung wieder als Waschlösung zu verwenden und das Verfahren als kontinuierlichen Kreislaufprozess zu betreiben.

Gegebenenfalls ist der aus dem Boden entfernte Stoff die wertvolle Komponente, die weiter verwendet werden soll, oder es handelt sich um einen hoch toxischen Stoff, welcher spezieller Entsorgungsmethoden bedarf. In diesen Fällen wäre es von großem Nutzen, den Stoff in möglichst reiner Form aus dem Reinigungsstrom abzutrennen. Eine hierfür geeignete Methode ist die Pervaporation.

Der Freisetzungsmechanismus der in Mizellen solubilisierten Schadstoffmoleküle ist bislang unergründet. Prinzipiell wurden drei mögliche Stofftransportmechanismen angedacht:

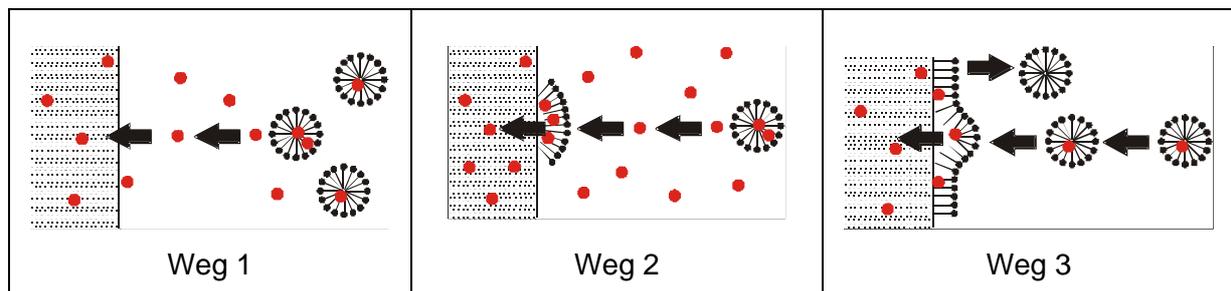


Abb. 1.3: Mögliche Transportmechanismen in der Flüssigkeitsgrenzschicht einer Lösungs-Diffusions-Membran

1. Der Stofftransport erfolgt allein durch die nicht in Mizellen solubilisierten VOC-Moleküle. (Weg 1)
2. Die Mizellen erreichen die tensidfreie Oberfläche der Membran und breiten sich dort filmartig aus. (Weg 2)
3. Die Mizellen koaleszieren mit den Tensidmolekülen, die an der hydrophoben Membranoberfläche eine Monolayer-Schicht bilden. (Weg 3)

Im Rahmen dieser Studienarbeit wurden zunächst verschiedene Einflussparameter variiert und deren Auswirkungen auf den Transmembranfluss getestet (qualitativ), um die Funktionsweise der Anlage sicherzustellen. Im Einzelnen wurden Temperatur, Feedzusammensetzung, Anströmgeschwindigkeit und Permeatdruck variiert. Außerdem wurde der Einfluss der Membrandicke auf den Stofftransport überprüft.

Zur Klärung des Stofftransportmechanismus trugen frühere Arbeiten [3] bereits insofern bei, als dass gezeigt werden konnte, dass der Stofftransport nicht allein durch die in Mizellen solubilisierten VOC-Moleküle erklärt werden kann (Weg 1). Es wurden dreimal höhere transmembrane Flüsse gemessen als durch den Transport der extramizellar solubilisierten VOC-Moleküle erwartet würde [3, S. 92 ff.].

Folglich muss davon ausgegangen werden, dass neben einer molekularen Diffusion auch eine ausgeprägte Diffusion mizellar solubilisierter VOC-Moleküle in der flüssigseitigen Grenzschicht stattfindet. Der Stoffdurchgang mizellar solubilisierter VOC-Moleküle durch die Lösungs-Diffusions-Membran kann nur unter vorheriger Freisetzung aus den Mizellen erfolgen.

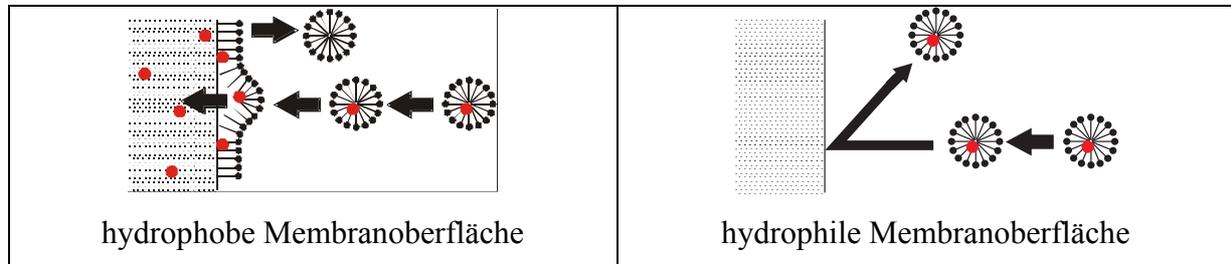


Abb. 1.4: Transportmechanismus 3 für hydrophobe und hydrophile Membranoberflächen

Zur Überprüfung der Hypothese, dass die Freisetzung der VOCs durch Spreitung der Mizellen auf der Membranoberfläche unter Bildung einer Monolayer-Schicht stattfindet (Weg 3), wurde folgende Strategie vorgeschlagen: Eine Hydrophilisierung der Membranoberfläche, die sich z.B. durch Bestrahlung mit UV-Licht erreichen und von Mitarbeitern des Lehrstuhls für Umweltmesstechnik (LUMT) durchgeführt wurden, führt zu veränderten Wechselwirkungen zwischen Mizellen und Membranoberfläche.

Ziel dieser Arbeit ist es, den transmembranen Fluss in Abhängigkeit des Hydrophilisierungszustandes der Membranen zu bestimmen. Eine deutliche Verringerung des transmembranen Flusses mit steigender Hydrophilisierung wäre ein Indiz für das Zutreffen dieses Mechanismus.

2. Theoretische Grundlagen

In den Versuchen wird die Abreicherung eines Modellschadstoffes, d.h. die Konzentration der permeierenden Komponente i , im Feedbehälter über der Zeit gemessen. Was für den zeitlichen Verlauf der Konzentration $c_i^F(t)$ theoretisch erwartet wird, soll im Folgenden hergeleitet werden. Eine detaillierte Herleitung der Gleichungen findet sich in [3, S. 76-85].

2.1 Kinetik des Stofftransportes

Der Konzentrationsgradient der permeierenden Komponente i zwischen Feed und Permeat $c_{iF}^L - c_{iP}^G$ ist die treibende Kraft für den Stoffstrom \dot{n}_i . Für den Stofftransport kann folgender einfacher Ansatz formuliert werden [7]:

$$\dot{n}_i = k_{\text{ges}} \cdot (c_{iF}^L - c_{iP}^G) \quad (2.1)$$

Beim Stofftransport sind drei Bereiche (und deren jeweilige Stoffübergangskoeffizienten) zu berücksichtigen:

1. feedseitige Grenzschicht zur Membran (β^L)
2. Membran (aktive Schicht) (β_M)
3. permeatseitige Grenzschicht zur Membran (β^G)

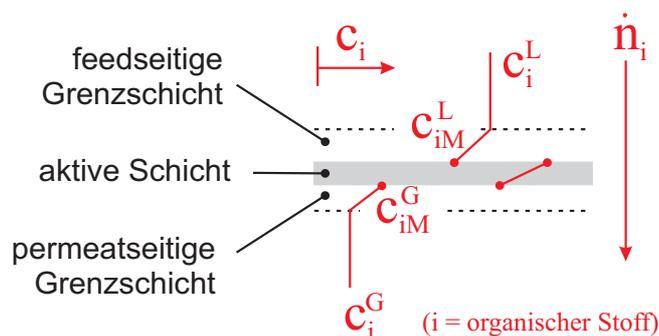


Abb. 2.1 Konzentrationsverlauf der Komponente i

Der Stoffdurchgangskoeffizient k_{ges} ist eine Funktion der Stoffübergangskoeffizienten der drei Teilbereiche:

$$k_{\text{ges}} = f(\beta^L, \beta_M, \beta^G, \text{Sorptionsgleichgewicht, Henrykoeffizient}), \quad (2.2)$$

wobei die genaue Kenntnis von k_{ges} zur Ermittlung von $c_i^F(t)$ letztlich irrelevant ist. Auf eine genauere Herleitung von k_{ges} soll hier nicht näher eingegangen werden.

Feedseitig sind konvektiver und diffusiver Stofftransport zu berücksichtigen:

$$\dot{n}_i = j_i + x_i \cdot \dot{n}_{\text{ges}} \quad (2.3)$$

Da es sich um eine hochverdünnte Lösung der Komponente i in Wasser handelt, kann man den gesamten Permeatstrom \dot{n}_{ges} in guter Näherung mit dem permeierenden Wasserstrom \dot{n}_w gleichsetzen.

Für den Diffusionsstrom j_i gilt das 1. Ficksche Gesetz:

$$j_i = -D_i^L \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z}, \quad \text{mit } c_i = x_i \cdot c_{\text{ges}}^L \quad (2.4)$$

c_{ges}^L ist gleich der molaren Dichte der flüssigen Phase, die näherungsweise der molaren Dichte von Wasser entspricht. Setzt man Gl. (2.4) in Gl. (2.3) ein und löst die entstehende Differentialgleichung

$$\frac{\partial x_i}{\partial z} = \frac{\dot{n}_w}{c_{\text{ges}}^L \cdot D_i^L} \cdot x_i - \frac{\dot{n}_i}{c_{\text{ges}}^L \cdot D_i^L} \quad (2.5)$$

mit den Randbedingungen

1. $x_i(z=0) = x_{iF}$ (Konzentration im Feed)
2. $x_i(z=\delta^L) = x_{iM}$ (Konzentration an Membranoberfläche)

durch bestimmte Integration über die flüssigseitige Grenzschicht, so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$x_{iM} = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_w} + \exp\left[\frac{\dot{n}_w \cdot \delta^L}{c_{\text{ges}}^L \cdot D_i^L}\right] \cdot \left(x_{iF} - \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_w}\right) \quad (2.6)$$

Über die Grenzschichtdicke δ^L ist der Stoffübergangskoeffizient $\beta^L = D_i^L / \delta^L$ zugänglich.

Damit lässt sich δ^L aus Gl. (2.6) eliminieren und der Ausdruck nach \dot{n}_i auflösen:

$$\dot{n}_i = \frac{x_{iM} - x_{iF} \cdot \exp\left[\frac{\dot{n}_w}{c_{\text{ges}}^L \cdot \beta^L}\right]}{1 - \exp\left[\frac{\dot{n}_w}{c_{\text{ges}}^L \cdot \beta^L}\right]} \cdot \dot{n}_w \quad (2.7)$$

Ziel ist es, x_{iM} aus Gl. (2.7) zu eliminieren. Dies gelingt über einen Transportansatz für die Membran, der üblicherweise wie folgt formuliert wird [6]:

$$\dot{n}_i = P_i^M \cdot (c_{iM}^L - c_{iP}^L), \text{ mit } P_i^M = S_i^M \cdot \beta_M = \frac{S_i^M \cdot D_i^M}{\delta_{\text{aktiv}}}. \quad (2.8)$$

Über die Definition der spezifischen Permeabilität P_i^M können der Sorptionskoeffizient S_i^M und der Diffusionskoeffizient D_i^M in einem phänomenologischen Modellparameter, bezogen auf die Dicke der aktiven Schicht, zusammengefasst werden, so dass dieser Wert direkt aus den gemessenen transmembranen Flüssen gemessen werden kann. Da das Sorptionsgleichgewicht für den vorliegenden Fall unbekannt und dessen Bestimmung auch nicht das Ziel dieser Arbeit ist, wird auf eine Bestimmung von β_M (bzw. D_i^M) verzichtet.

In Gl. (2.8) ist c_{iP}^L eine Flüssigphasen-Konzentration, die mit der tatsächlichen Permeatkonzentration der Komponente i in der Gasphase c_{iP}^G im Gleichgewicht steht. c_{iP}^L und c_{iP}^G stehen im Zusammenhang über das Henry-Gesetz

$$c_{iP}^G = H_{CC} \cdot c_{iP}^L. \quad (2.9)$$

Unter der Annahme, dass sich die Permeatkonzentration der Komponente i über das ideale Gasgesetz

$$c_{iP}^G = \frac{p_i}{R \cdot T} = \frac{y_{iP} \cdot p}{R \cdot T} \quad (2.10)$$

beschreiben lässt, ergibt sich x_{iM} nach einigen Umformungen zu

$$x_{iM} = \frac{\dot{n}_i}{c_{\text{ges}}^L} \cdot \left(\frac{1}{k_M} + \frac{p}{\dot{n}_W \cdot R \cdot T \cdot H_{CC}} \right), \quad \left(\text{mit } y_{iP} = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_W} \right). \quad (2.11)$$

Nach Einsetzen von Gl. (2.11) in Gl. (2.7) kann nun x_{iM} eliminiert werden. Durch Umformen ergibt sich:

$$\dot{n}_i = \frac{\exp\left[\frac{\dot{n}_W}{c_{\text{ges}}^L \cdot \beta^L}\right]}{\left\{ \frac{c_{\text{ges}}^L}{\dot{n}_W} \cdot \left(\exp\left[\frac{\dot{n}_W}{c_{\text{ges}}^L \cdot \beta^L}\right] - 1 \right) + \frac{1}{k_M} + \frac{p}{\dot{n}_W \cdot R \cdot T \cdot H_{CC}} \right\}} \cdot c_{iF}^L. \quad (2.12)$$

Im Folgenden wird eine Vereinfachung für den Ausdruck $\exp\left[\frac{\dot{n}_W}{c_{\text{ges}}^L \cdot \beta^L}\right]$ hergeleitet.

Anhand der Versuchsergebnisse werden \dot{n}_w und β^L abgeschätzt:

- $\dot{n}_w = 0,128 \text{ kg/m}^2\text{h} = 0,0071 \text{ kmol/m}^2\text{h}$ (Versuch mit SILM 54/1)
- $\beta^L = k_{\text{ges,min}} = 10^{-5} \text{ m/s}$ (worst case)

Mit $c_{\text{ges}}^L = 55,1 \text{ kmol/m}^3$ ergibt sich für den Exponenten $\dot{n}_w / (c_{\text{ges}}^L \cdot \beta^L)$ ein Zahlenwert von $3,6 \cdot 10^{-4} \ll 1$. Da für kleine Exponenten ($a \ll 1$) näherungsweise $e^a = 1+a$ gilt, vereinfacht sich die Gl. (2.12) zu

$$\dot{n}_i = \frac{1}{\left\{ \frac{1}{\beta^L} + \frac{1}{P_i^M} + \frac{p}{\dot{n}_w \cdot R \cdot T \cdot H_{CC}} \right\}} \cdot c_{iF}^L \quad (2.13)$$

Für den Nenner des Bruches in Gl. (2.13) wird eine neue Variable κ eingeführt:

$$\kappa = \left(\frac{1}{\beta^L} + \frac{1}{P_i^M} + \frac{p}{\dot{n}_w \cdot R \cdot T \cdot H_{CC}} \right)^{-1} \quad (2.14)$$

κ hat die Dimension eines Stoffdurchgangskoeffizienten und ist wie k_{ges} eine Funktion von β^L , β_M , β^G , H_{CC} und S_i^M , wobei darauf hinzuweisen ist, dass κ keinesfalls identisch zu dem oben formulierten Gesamtstoffübergangskoeffizienten k_{ges} ist. Mit Gl. (2.14) lässt sich der Ausdruck für den Permeatstrom der Komponente i nun vereinfachen zu

$$\dot{n}_i = \kappa \cdot c_{iF}^L \quad (2.15)$$

2.2 Bilanzen

2.2.1 Membranzelle

Die Membranzelle wird als Rohrreaktor mit rechteckigem Querschnitt angenommen.

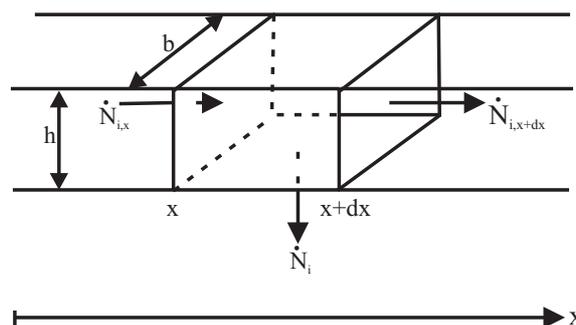


Abb. 2.2 Bilanzelement in der Membranzelle

Für den Rohrreaktor gilt für jedes differentielle Volumenelement (Abbruch der Taylorreihe nach dem ersten Glied)

$$\frac{\partial(\dot{n}_i^M)}{\partial t} = \dot{N}_{i,\text{ein}} - \dot{N}_{i,\text{aus}} - \dot{N}_i = -\dot{V}^L \left(\frac{\partial c_i^M}{\partial x} \right) \cdot dx - \dot{N}_i \quad (2.16)$$

Das hochgestellte M weist darauf hin, dass es sich um Molmengen bzw. Konzentrationen in der Membranzelle handelt.

Wegen der Rechteckgeometrie des Kanals der Membranzelle gilt:

$$\dot{n}_i^M = b \cdot h \cdot c_i^M \cdot dx \quad (2.17)$$

Aus Gl. (2.15) folgt für \dot{N}_i

$$\dot{N}_i = b \cdot dx \cdot \dot{n}_i = \kappa \cdot c_i^M \cdot b \cdot dx \quad (2.18)$$

Mit Gl. (2.17) und Gl. (2.18) sowie der Annahme, dass die Vorgänge quasistationär ablaufen, vereinfacht sich Gl. (2.16) zu

$$\dot{V}^L \cdot \left(\frac{dc_i^M}{dx} \right) = -\kappa \cdot b \cdot c_i^M \rightarrow \frac{dc_i^M}{c_i^M} = -\frac{\kappa \cdot b}{\dot{V}^L} dx \quad (2.19)$$

Mit den Randbedingungen

1. $c_i^M(x=0) = c_{i,\text{ein}}^M$ und
2. $c_i^M(x=l) = c_{i,\text{aus}}^M$

folgt nach Integration von Gl. (2.19) über die Lauflänge der Membranzelle schließlich

$$c_{i,\text{aus}}^M = c_{i,\text{ein}}^M \cdot \exp\left(-\frac{\kappa \cdot b \cdot l}{\dot{V}^L}\right) \quad (2.20)$$

Dieser Zusammenhang zwischen Ein- und Austrittskonzentration der Komponente i in der Membranzelle entspricht formal einer NTU-Gleichung.

2.2.2 Feedbehälter

Der Feedbehälter wird als kontinuierlich durchmischter Rührbehälter angenommen. Es gilt:

$$\frac{dn_i^F}{dt} = V^F \cdot \frac{dc_i^F}{dt} = \dot{V}^L (c_{i,\text{ein}}^F - c_i^F) . \quad (2.21)$$

Aus den Verknüpfungen von Membranzelle und Feedbehälter ergibt sich:

$$c_{i,\text{ein}}^F = c_{i,\text{aus}}^M = c_{i,\text{ein}}^M \cdot \exp\left(-\frac{\kappa \cdot b \cdot l}{\dot{V}^L}\right) = c_i^F \cdot \exp\left(-\frac{\kappa \cdot b \cdot l}{\dot{V}^L}\right) . \quad (2.22)$$

Ersetzt man nun in Gl. (2.21) $\tau = V^F / \dot{V}^L$ und verknüpft diese mit Gl. (2.22), so folgt:

$$\frac{dc_i^F}{c_i^F \cdot \left[\exp\left(-\frac{\kappa \cdot b \cdot l}{\dot{V}^L}\right) - 1 \right]} = \frac{dt}{\tau} . \quad (2.23)$$

Mit der Anfangsbedingung

$$1. \quad c_i^F(t=0) = c_{i,0}^F$$

folgt nach unbestimmter zeitlicher Integration von Gl. (2.23) für die zeitliche Abnahme der Konzentration der Komponente i im Feedbehälter

$$c_i^F(t) = c_{i,0}^F \cdot \exp\left\{ \frac{t}{\tau} \cdot \left[\exp\left(-\frac{\kappa \cdot b \cdot l}{\dot{V}^L}\right) - 1 \right] \right\} . \quad (2.24)$$

2.3 Zusammenfassung

In den Versuchen wird die zeitliche Abnahme der Feedkonzentration gemessen. $c_i^F(t)$ lässt sich somit durch Exponentialfunktionen vom Typ

$$\boxed{c_i^F(t) = c_{i,0}^F \cdot e^{-B \cdot t}} \quad (2.25)$$

beschreiben. Die gemessenen Abreicherungskurven sollten also erwartungsgemäß eine exponentielle Abnahme der Naphthalinkonzentration ausweisen.

Indem die Funktion aus Gl. (2.25) an die aus den Versuchen erhaltenen Konzentrationen der Feedproben gefittet wird (Methode: Fehlerquadrat-Minimierung), wird aus einem Koeffizientenvergleich mit Gl. (2.24) aus dem Anpassparameter B die Variable κ zugänglich:

$$\kappa = - \left[\ln(-B \cdot \tau + 1) \cdot \left(\frac{\dot{V}^L}{l \cdot b} \right) \right] \quad (2.26)$$

κ geht für den in dem jeweiligen Versuch eingestellten Volumenstrom somit direkt aus dem Anpassparameter B und den geometrischen Daten der Versuchsanlage (V^F , l , b) hervor. Mit Gl. (2.14) kann aus κ der flüssigseitige Stoffübergangskoeffizient β^L ermittelt werden:

$$\beta^L = \left\{ \frac{1}{\kappa} - \frac{1}{P_i^M} - \frac{p}{\dot{n}_w \cdot R \cdot T \cdot H_{CC}} \right\}^{-1} \quad (2.14)$$

Zur Bestimmung von β^L ist jedoch die Kenntnis der Membranpermeabilität P_i^M erforderlich. P_i^M ist eine materialspezifische Größe und hängt sowohl von den Eigenschaften der Membran als auch der permeierenden Komponenten ab [1]. In bestimmten Temperatur- und Konzentrationsbereichen kann es z.B. zu einer Quellung der Membran kommen [1,5], die sich auf P_i^M auswirken kann. Die Abhängigkeit P_i^M von der Betriebstemperatur kann analog zur Abhängigkeit des Sorptions- und des Diffusionskoeffizienten mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden [6]. Nicht abhängig ist P_i^M von der Übertrömgeschwindigkeit, da diese sich lediglich auf den flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizient β^L auswirkt.

Prinzipiell kann die Membranpermeabilität durch Auftragung von $1/\kappa$ über $1/\dot{V}^b$ ermittelt werden [3, 11]. Hierfür müsste ein Satz von κ bei verschiedenen Volumenströmen und ansonsten gleichen Betriebsbedingungen experimentell ermittelt werden. Auf die spezielle Problematik bezüglich der quantitativen Bestimmung von P_i^M und β^L für das verwendete Stoffsystem wird in einem späteren Zeitpunkt noch eingegangen werden.

3. Experimentelle Durchführung

3.1 Membranen

Bei allen verwendeten Membranen handelte es sich um Polymermembranen, welche aus einer aktiven Schicht aus Polydimethylsiloxan (PDMS) und einer Stützschiicht bestehen. Es wurden zwei verschiedene Membrantypen verwendet:

1. *Selbst hergestellte Membranen (PDMS auf Stützvlies von Fa. Sulzer)*

Das Stützvlies der Fa. Sulzer besteht aus Polyester mit einer Stützschiicht aus Polyacrylnitril, auf die mittels einer von der Institutswerkstatt des ITTK angefertigter Vorrichtung die aktive Schicht aus PDMS aufgebracht werden kann. Als PDMS-Ausgangsstoffe wurden Elastosil A und Elastosil B (Vernetzer, flüssig) verwendet. Üblicherweise wurde mit 5-10 % Vernetzer und Kettenlängen von 601-646 gearbeitet. Nach dem Durchmischen der Ausgangsstoffe und Auftragen auf das Vlies wurden die Membranen für 1 Stunde bei 110 °C ausgehärtet.

2. *Kommerziell verfügbare Membranen (Fa. CM-CELFA, Seewen, Schwyz, CH)*

Hierbei wurden Membranen vom Typ CMX-GF-010-D mit einer nominellen Dicke (lt. Hersteller) von 10 µm verwendet. Die CELFA-Membranen bestehen aus einer Stützschiicht aus Polypropylen und einem Polyethercopolymer.

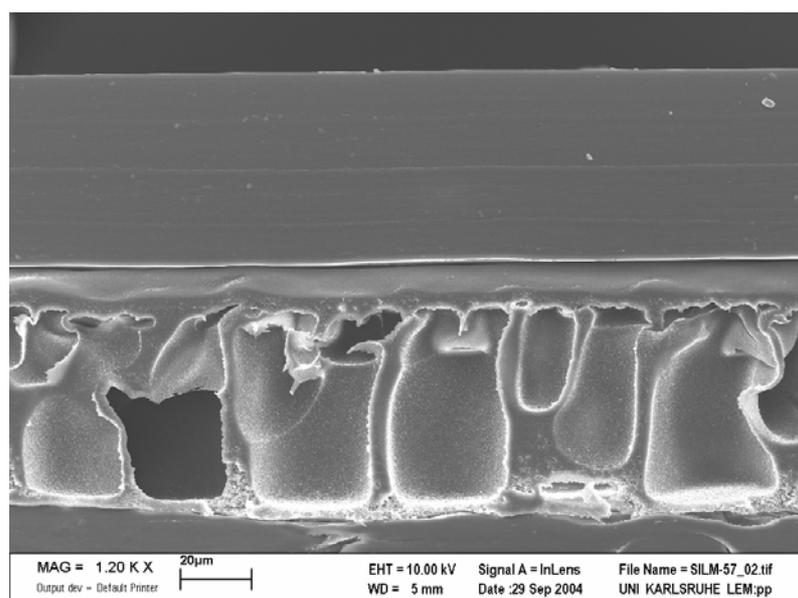


Abb. 3.1 REM-Aufnahme einer selbst angefertigten Membran

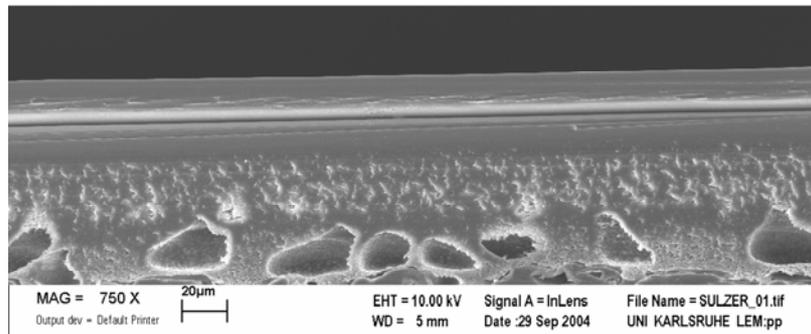


Abb. 3.2 REM-Aufnahme einer kommerziellen Membran (Fa. CM-CELFA)

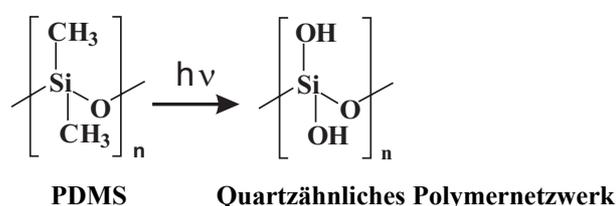
Auf den ersten Blick sind keine Unterschiede in der Qualität wie z.B. Einschlüsse oder Ablösungen der aktiven Schicht zwischen den kommerziellen und selbst angefertigten Membranen erkennbar (s. Abb. 3.1, Abb. 3.2).

Es zeigte sich jedoch, dass die selbst gefertigten Membranen eine höhere Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Belastung (v.a. bei Ein- und Ausbau aus der Membranzelle) aufwiesen als die kommerziellen Membranen (s. Kap. 3.4.3). Zudem muss hier darauf hingewiesen werden, dass es sich bei jeder dieser selbst angefertigten Membranen um eine Einzelanfertigung mit nicht reproduzierbarer Dicke der aktiven Schicht handelt. Zu einer Charakterisierung der Membranen musste daher jede Membran vor den Versuchen bezüglich Dicke der aktiven Schicht sowie Qualität derselben mit REM untersucht werden. Hierbei erwiesen sich ca. 20-40% der hergestellten Membranen als unbrauchbar.

Kommerzielle Membranen sind im Gegensatz dazu einfacher in der Handhabung, da die Materialeigenschaften eines Membrantyps relativ eng spezifiziert sind. Sie haben allerdings den Nachteil, dass die Details der Herstellung in der Regel dem Firmengeheimnis unterliegen und über die Zusammensetzung der Membranen selten detaillierte Angaben erhältlich sind.

Kommerzielle Membranen wurden daher vorwiegend zur Untersuchung des Einflusses von Betriebsparametern auf das Abreicherungsverhalten verwendet, während der Vernetzungsgrad und die Kettenlänge bei Eigenanfertigungen eingestellt und deren Einfluss untersucht wurde.

Untersuchungen mit oberflächenbehandelten Membranen auf das Abreicherungsverhalten wurden sowohl mit Membranen vom Typ 1 als auch vom Typ 2 durchgeführt. Dabei wurden die Membranen mit UV-Licht bestrahlt. Diese Arbeiten zur Bestrahlung der PDMS-Membranen wurden am Lehrstuhl für Umweltmesstechnik (LUMT) der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt. Letztendlich werden während diesem Prozess die Methylgruppen des PDMS durch Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen ersetzt:

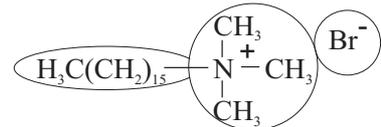


Durch FTIR-Analyse und Kontaktwinkelmessungen von den Mitarbeitern des LUMT konnte nachgewiesen werden, dass durch die Bestrahlung die Hydrophilität der aktiven Schicht der Membran nachhaltig verändert werden kann.

3.2 Modellsubstanzen

3.2.1 Tensid

Cetyl-Trimethylammonium-Bromid (CTAB), $C_{19}H_{42}BrN$

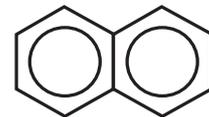


CTAB ist ein anionisches Tensid mit einer kritischen mizellaren Konzentration von 0,29 g/l in Wasser bei Raumtemperatur. Es besitzt einen leicht säuerlichen Geruch und liegt bei Raumtemperatur in Form von weißen Kristallen vor.

In früheren Arbeiten an der Laboranlage wurde das nichtionische Tensid Lutensol FSA10 verwendet. Die HPLC-Analyse von schadstoffhaltigen Lösungen mit diesem Tensid erwies sich jedoch als schwierig (Peaküberlagerung etc.). Durch die Verwendung von CTAB konnten diese Probleme abgestellt werden. Die HPLC-Scans sind gut analysierbar.

3.2.2 Schadstoff

Naphthalin, $C_{10}H_8$



Die Wahl des Schadstoffes fiel auf Naphthalin. Naphthalin liegt bei Raumtemperatur in Form von weißen Kristallen vor und ist schlecht wasserlöslich (Löslichkeit bei Raumtemperatur: 25 mg/l). Durch Zugabe von 1-2 g Tensid pro Liter Wasser lässt sich die Löslichkeit von Naphthalin bereits um 1-2 Größenordnungen steigern. Es besitzt einen charakteristischen Geruch (Mottenkugeln). Der Schmelzpunkt beträgt $80^{\circ}C$, der Siedepunkt liegt bei $217,95^{\circ}C$ (jew. bei $p = 1013$ mbar).

Im Gegensatz zum früher verwendeten p-Xylol, mit dem sich aufgrund seines relativ niedrigen Dampfdruckes im Vergleich zu Naphthalin höhere transmembrane Flüsse erzielen lassen, besitzt Naphthalin sehr gute spektroskopische Eigenschaften. Diese sind für die Untersuchung der Proben von großer Bedeutung.

3.3 Versuchsanlage

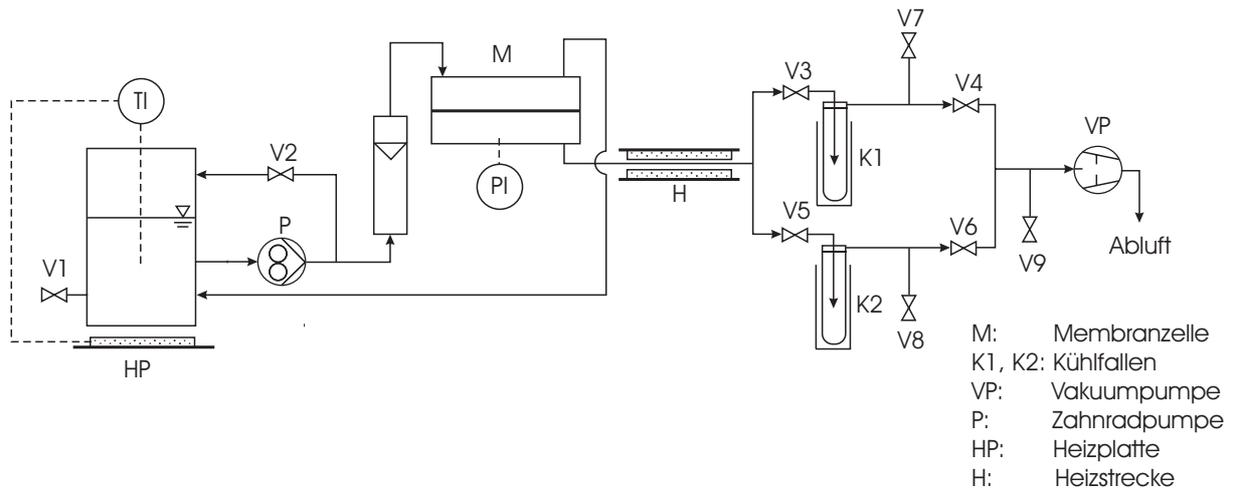


Abb. 3.3 Fließbild der Laboranlage

Die Abreicherungsversuche wurden an der in Abb. 3.3 schematisch dargestellten Versuchsanlage durchgeführt. Hierbei konnte auf eine am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK) bestehende Anlage zurückgegriffen werden, die, bis auf wenige Veränderungen, in dieser Form schon seit mehreren Jahren betrieben wurde.

Im Feedbehälter, der ein Fassungsvermögen von max. 1 Liter besitzt, wird das zu untersuchende Gemisch aus Modellschadstoff, Wasser und Tensid vorgelegt. Die Thermostatisierung des Behälters erfolgt über ein Pt100-Widerstandsthermometer, welches über eine Regelungseinheit eine unter dem Feedbehälter befindlichen Heizplatte (HP) steuert verschaltet ist. Ein Septum-Verschluss (V1) erlaubt die Entnahme von Feedproben über eine Injektionskanüle während eines Versuches zur Ermittlung der Schadstoffkonzentration.

Über eine Zahnradpumpe P wird der Feed durch ein Rotameter (Fa. Yokogawa) in die Membranzelle M gepumpt. Mittels des im Bypass angebrachten Ventils V2 kann der gewünschte Volumenstrom eingestellt und an der Skalierung des Rotameters abgelesen werden. Dabei wurde die Änderung der Viskosität der Flüssigkeit mit der Tensidkonzentration und der Temperatur durch die Auslegungssoftware „Yokogawa Sizing“ berücksichtigt. Mit dieser Anordnung können Volumenströme von 100 bis 300 l/h realisiert werden.

Da der Volumenstrom des Feeds im Bezug auf die Feedmenge groß ist, kann von einer idealen Durchmischung im Feedbehälter ausgegangen werden. Es gibt keine Temperatur- oder Konzentrationsgradienten im Feedbehälter.

Alle Rohrleitungen und Verbindungsstücke sind entweder aus Edelstahl oder PFA (Perfluoralkoxyalkan) ausgeführt; Verschlüsse und Rohrverbindungen wurden mit PTFE-

Dichtungen versehen. Sämtliche Anlagenteile wurden mit Armaflex gegen Wärmeverluste isoliert.

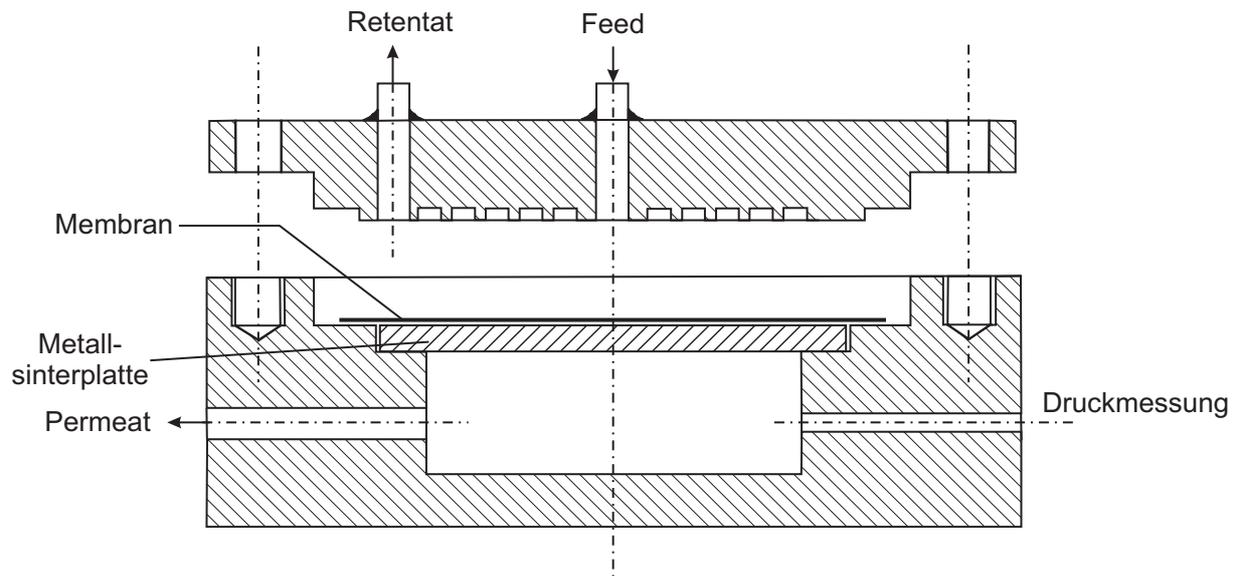


Abb. 3.4 Querschnitt der Membranzelle

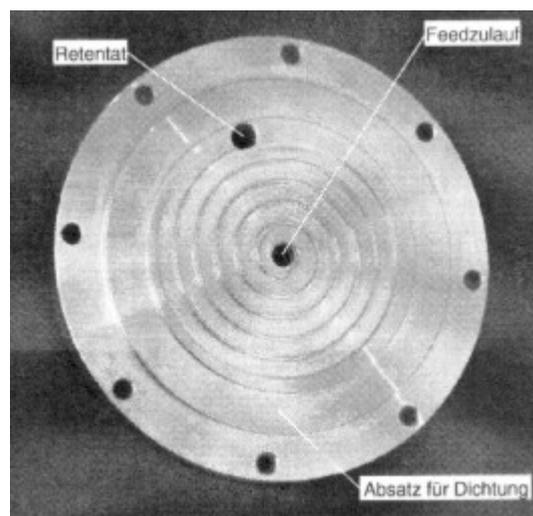


Abb. 3.5 Foto des oberen Bauteils der Membranzelle

In Abb. 3.4 ist ein Querschnitt der Membranzelle dargestellt, welche komplett aus Edelstahl besteht. Wie in Abb. 3.5 gut zu erkennen ist, befindet sich der Feedzulauf in der Mitte; von dort wird die Flüssigkeit spiralförmig über die Membran geleitet und tritt über die äußere Bohrung wieder aus. Der Kanal besitzt eine Breite von 5 mm und eine Höhe von 1,5 mm (rechteckiges Strömungsprofil), die überströmte Membranfläche beträgt $40,2 \text{ cm}^2$.

Um die Membran möglichst bündig an den spiralförmigen Gang anzupassen, so dass sich kein Volumenstrom über die Spiralstege hinweg ausbilden kann, wird diese auf eine Sintermetallplatte aufgelegt (Fa. GKN). Über acht Schrauben am Umfang kann das Oberteil

der Membranzelle ausreichend dichtend mit dem Unterteil verschraubt werden. Dichtheit gegen Falschlucht wird mit Hilfe einer Teflon- Ringdichtung erzielt.

Permeatseitig befinden sich in der Membranzelle zwei Bohrungen mit Kleinflanschanschlüssen. Über die eine Bohrung ist ein Manometer PI angeschlossen, welches den permeatseitigen Druck anzeigt. An der anderen Bohrung wird der gasförmige transmembrane Fluss abgezogen.

Das Permeat wird in zwei parallel angeordneten Kühlfallen (KF 1, 2) ausgefroren. Durch die Parallelanordnung ist ein kontinuierlicher Betrieb möglich. Über die Ventile V3-V8 (s. Abb. 3.3) können die Kühlfallen einzeln zugeschaltet bzw. vom Prozess abgekoppelt werden. Die Kühlfallen befinden sich in Dewar-Behältern, welche mit flüssigem Stickstoff gefüllt sind. Die Eintauchtiefe der Kühlfallen kann mittels einer Hebebühne variiert werden. Eine Drehschiebervakuumpumpe VP mit Ölnebenfilter erzeugt den notwendigen permeatseitigen Unterdruck, der über ein Falschluchtventil (V9) und den Druckmesser genau eingestellt werden kann. Um ein Auskondensieren des Permeats in den Rohren zu vermeiden, sind die Leitungen von der Membranzelle zu den Kühlfallen mit Heizdraht H umwickelt und isoliert.

3.4 Standardisierter Ablauf eines Abreicherungsversuches in der Laboranlage

3.4.1 Feedherstellung

Mit Hilfe einer Feinwaage (Fa. Mettler-Toledo, bis 1 mg genau) wird die für den jeweiligen Versuch gewählte Tensidmenge in einer Duranglasflasche eingewogen. Diese wird mit vollentsalztem Wasser auf 1000 g aufgefüllt. Um das CTAB vollständig im Wasser aufzulösen, wird der Ansatz auf eine beheizte Magnetrührerplatte gestellt. Hierbei muss das Gefäß mit einem Deckel verschlossen werden, um eine etwaige Aufkonzentration der Lösung durch verdunstendes Wasser zu vermeiden. Durch leichtes Erwärmen der Probe auf ca. 40°C bildet sich in weniger als einer Stunde eine klare Tensidlösung.

Nun wird mit der Feinwaage 200 mg Naphthalin eingewogen. Um das Naphthalin in Lösung zu bringen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den Ansatz erst für zwei Stunden ins Ultraschallbad zu stellen, wodurch gröbere Partikel zerstört werden, bevor die Lösung über Nacht auf den Heizrührer gegeben wurde. Falls sich auch dann das Naphthalin nicht vollständig aufgelöst hatte oder sich am Deckel kristalline Rückstände befanden, wurde der Ansatz abschließend noch mit einer Nutsche abfiltriert (Nylon-Filter Roth A031, Porengröße 0,45 µm).

3.4.2 Versuchsdurchführung

Jedem Versuch geht die gründliche Reinigung der Anlage mit VE-Wasser und eine eingehende Prüfung der Funktionen der Messgeräte sowie der Verbindungselemente (Dichtigkeit) voraus. Zu Beginn einer neuen Messreihe wird die Membran auf die Metallsinterplatte in der Membranzelle gelegt, welche mit einer Teflonringdichtung abgedichtet wird.

Um den direkten Kontakt zwischen Feedbehälter und Heizplatte zu vermeiden, wird ein dünnes Drahtgeflecht zwischen Heizplatte und Feedbehälter gelegt. Dadurch wird eventuellen Hitzeschäden durch Wärmespannung am Feedbehälter vorgebeugt. Der Feedbehälter wird mit einer Armaflex-Haube gegen Wärmeverlust isoliert. Durch den oberen Deckel des Feedbehälters führt man den Pt100-Temperaturfühler ein, welcher mit einem Regelungsgerät verbunden ist, das die Heizleistung der Platte steuert. Da die Fließeigenschaften des Feeds temperaturabhängig sind, muss der Volumenstrom bis zum Erreichen der gewünschten Endtemperatur immer wieder überprüft und gegebenenfalls nachgeregelt werden. Zuletzt werden die Dewargefäße mit flüssigem Stickstoff befüllt und unter den Kühlfällen platziert.

Sobald die gewünschte Feedtemperatur erreicht ist, wird die Vakuumpumpe eingeschaltet und die Kühlfalle K1 durch Öffnen der Ventile V3 und V4 zugeschaltet. Mit Hilfe des Falschlufventils V9 kann der gewünschte Permeatdruck eingestellt werden. In dieser Phase kommt es zur Ansammlung größerer Permeatmengen und geringerer Naphthalinkonzentrationen im Permeat als im Normalbetrieb der Anlage. Dies ist dadurch begründet, dass sich zu Versuchsbeginn Luftfeuchte in den Zuleitungen befindet. Erfahrungsgemäß kann davon ausgegangen werden, dass der stationäre Zustand (konstante Permeatmengen) nach einer Vorlaufzeit von 30-45 Minuten erreicht ist.

Der eigentliche Versuch wird daher erst nach Entnahme des Vorlaufs gestartet. Mit einer Spritze wird über das Septum die Probe „Feed 0“ aus dem Feedbehälter entnommen, die Kühlfalle K1 durch Schließen der Ventile V3 und V4 isoliert und die Kühlfalle K2 durch Öffnen der Ventile V5 und V6 zugeschaltet. Mit etwas Erfahrung lässt sich dieser Vorgang in weniger als 1 Minute durchführen.

In der Kühlfalle K1 befindet sich der Vorlauf „Permeat 0“. Nach vorsichtigem Belüften mit dem Ventil V7 kann man die volle Kühlfalle von der Apparatur entfernen, und sie dann sofort wieder mit Stopfen verschließen, damit kein Naphthalin aus dem Permeat entweicht. An die Stelle von K1 wird eine leere Kühlfalle eingesetzt und in den Dewar-Behälter getaucht. Nachdem sich die volle Kühlfalle auf Raumtemperatur erwärmt hat, kann das Permeatgewicht durch Auswiegen bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Naphthalinkonzentration im Permeat muss das Naphthalin, das über den Innenraum der Kühlfalle verteilt vor allem an den Innenwänden des Einsatzrohres auskristallisiert vorliegt, in Lösung gebracht werden. Dies erreicht man, indem die Kühlfalle mit Methanol gespült und das Einsatzrohr vorsichtig mit Methanol bespritzt und ausgeschüttelt wird. Durch Wägung der zugegebenen Methanolvolumenmenge kann im Nachhinein auf die Naphthalinkonzentration im Permeat zurückgerechnet werden.

Wie beschrieben wurden so bis zum Versuchsende nach ca. 6 Stunden Feed- und Permeatproben alle 45 Minuten entnommen. Aufgrund des exponentiellen Verlaufes der Naphthalinkonzentration im Feedbehälter (s. Kapitel 2) erwies es sich als vorteilhaft, gerade zu Beginn des Versuches über eine hohe Zahl von Messpunkten für die Naphthalinkonzentration im Feed für das Kurven-Fitting verfügen zu können. Daher wurde bei späteren Messreihen dazu übergegangen, in den ersten 90 Minuten des Versuches alle 15 Minuten Feedproben zu entnehmen.

Direkt nach Beendigung des Versuchs wurde der noch warme Feed aus dem Feedbehälter abgelassen und die Anlage mit insgesamt 40 l Wasser durchgespült. Anschließend wird der Feedbehälter von der Anlage entfernt und gründlich mit Wasser und Aceton gereinigt. Am Ende einer Messreihe wird die Membran aus der Membranzelle ebenfalls ausgebaut und die Membranzelle gereinigt. Zwischen zwei Versuchen ist für eine ausreichende Trocknungszeit (> 12 Stunden) zu sorgen. Durch diese Maßnahmen sollen dauerhafte Ablagerungen von Feedrückständen oder anderen Verunreinigungen in der Anlage unterbunden werden.

3.4.3 Probleme beim Betrieb und deren Behebung

Die Temperatur im Feedbehälter konnte nicht über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten werden. Das statistische Mittel der Feedtemperatur über die Versuchsdauer von 6 Stunden entsprach zwar dem einzustellenden Sollwert auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ genau, es traten jedoch statistische Schwankungen um den Mittelwert von $\pm 0,5^\circ\text{C}$, in wenigen Versuchen bis zu $\pm 1,0^\circ\text{C}$ um den einzustellenden Sollwert auf. Auch durch die Verwendung unterschiedlicher Heizplatten und Temperaturfühler ließ sich dieses Problem nicht beheben.

Als Grund für die Temperaturschwankungen konnte im Nachhinein die Geometrie des Messaufbaus ausgemacht werden. Der Abstand zwischen dem Temperaturfühler im Feedbehälter und der Heizplatte beträgt 2 cm, somit sind Totzeiten bezüglich des Ansprechverhaltens der Temperaturregelung trotz guter Durchmischung des Feedbehälters unvermeidbar. Um ein schnelleres Ansprechverhalten gewährleisten zu können, müsste der Temperaturfühler direkt an der Heizplatte angebracht und die Heizplattentemperatur mit der

einzustellenden Feed-Solltemperatur korreliert werden. Alternativ ließe sich dieses Problem dadurch lösen, dass die Feed-Solltemperatur durch manuelle Regelung der Heizplatte eingestellt wird.

Des Weiteren wurde häufig eine plötzliche Zunahme des Permeatdruckes beobachtet. Ein Grund für diese Druckzunahme kann sein, dass es durch die kontinuierliche Akkumulation von Permeat, das vornehmlich im Tauchrohr des Kühlfalleneinsatzes auskristallisiert, zu einer Verstopfung der Kühlfalle kommt. Die Membranzelle ist dadurch von der Vakuumpumpe getrennt, der Permeatdruck steigt an. Wenn dieses Problem auftrat, wurde die Kühlfalle sofort isoliert und ausgetauscht und die Zeitintervalle zum Austausch der Kühlfallen kürzer gewählt. Je nach Versuchsbedingungen war es erforderlich, die Zeitintervalle zur Probennahme des Permeates auf 30 Minuten zu verkürzen.

Weiterhin kam es mitunter zum Eindringen von Stickstoff aus den Dewar-Behältern in die Kühlfallen, was ebenfalls zu einem Anstieg des Permeatdruckes führt. Trat dieses Problem auf, wurde die Kühlfalle ebenfalls sofort isoliert und ausgetauscht. Der Grund für die Undichtigkeit der Kühlfallen besteht im geringen Anpressdruck der Schliiffverbindung zwischen Kühlfalle und Kühlfalleneinsatz. Die Verbindung musste durch Drahtklemmen zusammengehalten werden, da für den verwendeten Normschliiff (NS 34/35) keine besseren Schliiffsicherungen (z.B. POM-Schliiffklammern, Edelstahl-Schliiffsicherungen) im Handel erhältlich sind. Auf ein Einfetten der Verbindung wurde verzichtet, um das Permeat nicht zu verunreinigen, stattdessen wurde auf Teflon-Schliiffmanschetten als Dichtungen zurückgegriffen. Mit etwas Erfahrung im Handling mit den verwendeten Kühlfallen und Drahtklemmen konnte aber auch dieses Problem weitgehend in den Griff bekommen werden.

Als größtes Problem erwies sich jedoch die geringe Haltbarkeit der selbst hergestellten Membranen. Ein Ende der Lebensdauer der Membran macht sich dadurch bemerkbar, dass die Feedlösung direkt in den Permeatraum gelangt, was sich durch Ansammlung von Schaum in den Zuleitungen zu den Kühlfallen äußert und nicht nur den Abbruch eines Versuches, sondern der gesamten Messreihe zur Folge hat.

In den ersten Versuchen wurden die verwendeten Membranen immer nach Beendigung eines Versuches ausgebaut, was bei wiederholter Montage beim Versuchsstart zu ungewöhnlich hohen transmembranen Flüsse führte. Die entstehenden Undichtigkeiten sind dadurch begründet, dass die aktive Schicht der Membran in der Membranzelle durch den Druck der Kanten des Teflon-Dichtungsringes eingedrückt wird. Da beim wiederholten Einbau die

Druckstellen nicht an derselben Position in die Membranzelle eingefügt werden können, liegen die Druckstellen der Membran nicht deckungsgleich auf dem Dichtungsrand auf, was zum Durchtritt von Permeat durch die frei liegenden Druckstellen und letztendlich zur Rissbildung führt. Die Risse waren nach dem Ausbau der Membranen deutlich erkennbar.

Zunächst wurde erwogen, das Problem dadurch zu lösen, indem die Membran samt Dichtung aus- und eingebaut wurde. Diese Maßnahme führte jedoch zu keiner Verbesserung. Ebenso wenig ließ sich durch eine Veränderung der Zusammensetzung der aktiven Schicht oder durch Verwendung anderer Membran-Stützgewebe die mechanische Stabilität erhöhen. Der Ein- und Ausbau der Membranen führte unweigerlich zu irreparablen Schäden.

Daher musste das Versuchsprogramm so konzipiert werden, dass alle für die jeweilige Membran erforderlichen Messungen ohne zwischenzeitlichen Aus- und Einbau der Membran am Stück gefahren werden mussten. Allerdings war dadurch eine Trocknung/ Säuberung der Membranzelle nach jedem Versuch nicht mehr möglich. Die erhöhten Permeatmengen im Vorlauf führten dazu, die Vorlaufzeit von ursprünglich 30 auf 45 Minuten auszudehnen, um sicherzustellen, dass bei Versuchsbeginn sämtliche Permeatreste aus dem Permeatraum entfernt worden waren.

Membranen, bei denen bereits durch die REM-Analyse eine fehlerhafte Verarbeitung zu erkennen war, wurden vorab aussortiert. Durch diese Herangehensweise gelang es, bis zu 5 Versuche mit derselben Membran durchzuführen. In jedem Fall lag die Lebensdauer der selbst hergestellten Membranen unter 30 Stunden.

Danach kam man zu dem Ergebnis, weitere Versuche mit industriell hergestellten Membranen (Fa. CM-CELFA, Schweiz) durchzuführen. Aufgrund der langen Lieferzeiten und nötigen Voruntersuchungen bezüglich der Eignung der Membranen zur Funktionalisierung war es jedoch erst am Ende dieser Arbeit möglich, noch einige Versuche mit den industriell hergestellten Membranen zu fahren.

3.5 Analyseverfahren

3.5.1 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Mittels HPLC kann sowohl die Naphthalin-Konzentration als auch die Konzentration an CTAB im Feed als auch im Permeat bestimmt werden. Die HPLC bildet daher die zentrale Analyseverfahren für diese Arbeit.

Die HPLC-Analysen wurden am Lehrstuhl für Umweltmesstechnik (LUMT) der Universität Karlsruhe (TH) im Forschungszentrum Umwelt (FZU) unter der Anleitung von Herrn P.

Pionneau durchgeführt. Verwendet wurde ein HPLC Hewlett Packard 1100 mit einer Trennsäule vom Typ Nucleosil 100-5 RP 18 (125 x 4 mm ID) und einer Vorsäule desselben Typs. Durch Erfahrungswerte aus früheren Arbeiten konnte dabei weitgehend auf bestehende Apparate-Einstellungen zurückgegriffen werden (genaue Einstellungen s. Anhang). Der Eluent ist eine Mischung aus Methanol und VE-Wasser (0,1 Vol.-%), der vor der Verwendung abfiltriert wird (Nylon-Filter Roth A031, Porengröße 0,45 µm).

3.5.1.1 Grundlagen

Die HPLC beruht auf dem Prinzip der Stofftrennung durch unterschiedliche Diffusionseigenschaften. Zunächst wird vollautomatisch eine Probe definierten Volumens aus dem HPLC – Vial (Vorbereitung s.o.) entnommen und in die Anlage eingespeist. Durch einen konstanten Volumenstrom an Eluent (Herstellung s.o.) wird die Probe durch die komplette Anlage hindurch „gespült“. Zunächst tritt die Probe durch eine Filterfritte in die Chromatographiesäule ein. Diese Säule enthält das so genannte Säulenbett, welches aus einem dichten Verband von porösen Teilchen (stationäre Phase) besteht, im Fall dieser Arbeit besteht das Säulenbett aus Nucleosil. Durch die Porosität wird eine Vergrößerung der volumenspezifischen Oberfläche erreicht. Die zu untersuchende Lösung strömt durch das Volumen zwischen den Teilchen (mobile Zone) des Säulenbettes. In den Hohlräumen der porösen Partikel hingegen steht die Lösung [10].

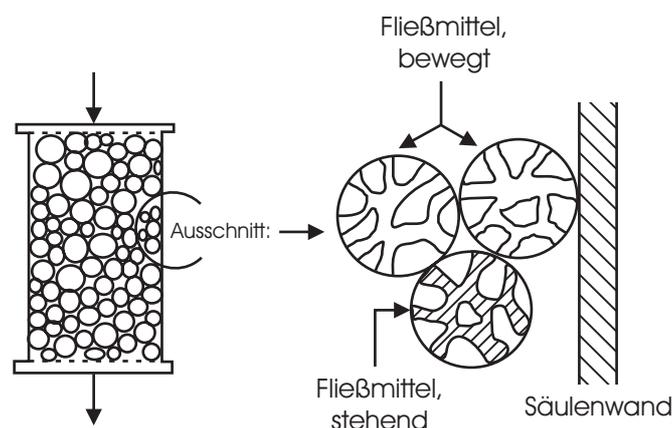


Abb. 3.8 Funktionsweise HPLC

Die unterschiedlichen Verweilzeiten der einzelnen Substanzen in der Säule hängen von den verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Substanz und stationärer Phase ab. Der Film an den Porenwänden der porösen Teilchen wird als stationäre Phase bezeichnet. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen der Substanz und dem Film adsorbiert diese an den Film und

desorbiert nach einer gewissen Zeit wieder. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis die Substanz über die stehende Fließmittelpase in die mobile Zone gelangt. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Attraktion des Fließmittels zur stationären Phase geringer ist als die der zu untersuchenden Substanzen, sonst kommt es zu keiner Verzögerung der Substanzen, da dann die stationäre Phase durch den Eluenten vollständig besetzt wäre. Trennungsvoraussetzung ist jedoch, dass die Adsorption reversibel, ist. Bei irreversibler Adsorption kann das Fließmittel die Substanz nicht wieder aus der mobilen Phase verdrängen und folglich setzt diese sich dann in der stationären Phase fest und verlässt die Säule nicht mehr [10].

Die eluotrope Reihe gibt Auskunft darüber, wie stark die Attraktion zwischen Fließmittel und stationärer Phase ist. Ein Fließmittel geringer Stärke erhöht die Verzögerungszeit der Substanz in der Säule, eines hoher Stärke verkürzt dieselbe.

Die Zeit, die eine Substanz zum Durchlauf der gesamten Chromatographiesäule benötigt, nennt man Retentionszeit. Diese hängt von der Wahl des Säulenbettmaterials, des Volumenstroms und des Fließmittels ab.

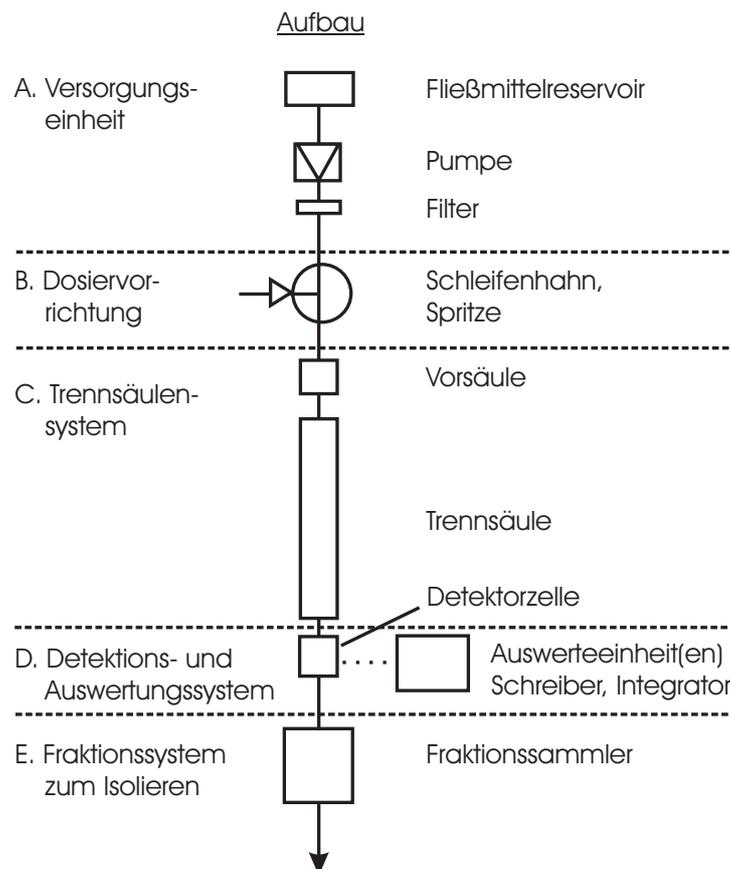


Abb. 3.10 Funktionsweise HPLC

Nach Durchlaufen der Trennsäule strömt die Probensubstanz durch einen Diodenarray-Detektor (DAD), dessen Signale von einem Computer ausgewertet werden. Man erhält auf diese Weise für jede Substanz charakteristische Peaks. Aus der Lage der Peaks (Retentionszeit) geht hervor, welche Substanz zum jeweiligen Peak gehört, Breite und Höhe der Peaks geben Aufschluss über die Konzentration der einzelnen Substanzen.

Nach jedem Versuch muss die komplette Anlage mit Eluent gespült werden, um Rückstände der Substanzen in der stationären Phase auszuschwemmen, da diese die nachfolgenden Messungen beeinflussen würden.

In dieser Arbeit wurde die HPLC in isokratischer Arbeitsweise betrieben. Dies bedeutet, dass das Probengemisch mit konstanter Fließmittelstärke eluiert wird.

3.5.1.2 Probenaufbereitung

Bei der Probenaufbereitung zur High Performance Liquid Chromatography (HPLC) ist auf absolute Sauberkeit am Arbeitsplatz und ein hohes Maß an Genauigkeit zu achten. Die während der Pervaporation gezogenen Proben von Feed und Permeat werden in HPLC-Vials aufbewahrt, die durch ein Septum dicht verschlossen sind. Die Proben sind bis zur HPLC-Messung kühl zu lagern.

Vor Beginn der HPLC-Analyse sind die HPLC-Vials mit Feed- und Permeatproben wieder auf Raumtemperatur zu bringen. Zur Zerstörung evtl. entstandener Schwebeteilchen gibt man alle HPLC-Vials vor der Analyse für ca. 1 Stunde in ein Ultraschallbad.

Während die Feedproben direkt in die HPLC-Analyse gegeben werden können, mussten die Permeatproben 1:100 verdünnt werden, da die Naphthalin-Konzentrationen im Permeat sonst oberhalb des Messbereiches liegen würden. Von den Permeatproben wurden daher 100µl entnommen und mit 900µl des gefilterten Methanols verdünnt, und 100µl von der erhaltenen Mischung wurden erneut mit 900µl des gefilterten Methanols verdünnt. Zur idealen Durchmischung der so enthaltenen HPLC-Proben ist es nötig, diese vor der eigentlichen HPLC-Analyse noch einmal für ein paar Minuten ins Ultraschallbad zu stellen.

3.5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die verwendeten Membranen wurden hinsichtlich ihrer Qualität sowie der Dicke der aktiven Schicht mit REM analysiert. Dies war notwendig, da Dickemessungen z.B. durch eine µm-Schraube zu ungenau waren. Die Messungen wurden am Lehrstuhl für Elektronenmikroskopie (LEM) der Universität Karlsruhe (TH) unter der Leitung von Herrn Dr. Pfundstein durchgeführt.

3.5.2.1 Grundlagen

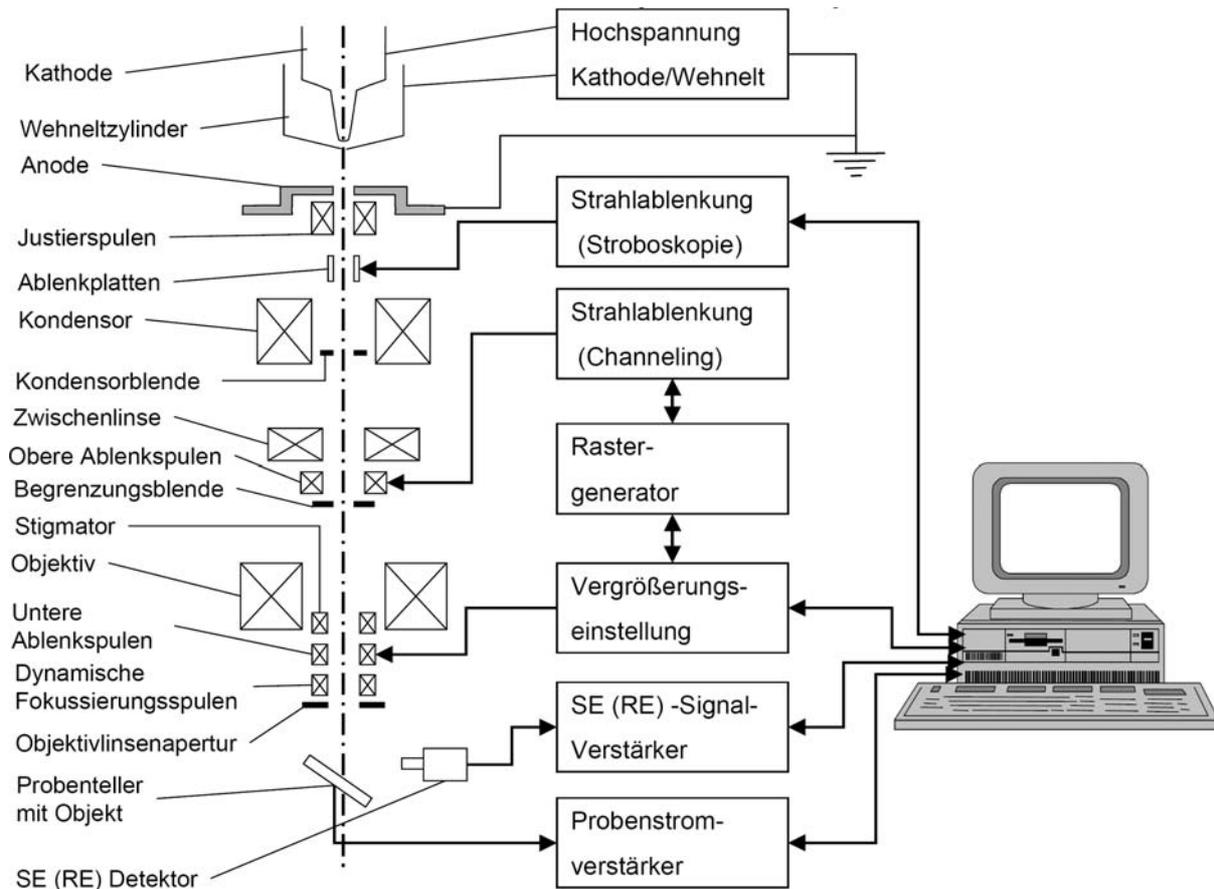


Abb. 3.6 Prinzipschema REM [2]

Durch thermische Emission wird in einer evakuierten Säule eine Elektronenwolke erzeugt. Dieser Primärstrom wird durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Anode (1 – 20kV) in Richtung Probe beschleunigt. Auf dem Weg dorthin passiert er ein elektromagnetisches Kondensator- und Objektivsystem. Beide dienen dazu, den Kreuzungspunkt der Elektronenbahn, den sogenannten Crossover, auf 1 – 10nm zu verkleinern. Ferner sind in der Säule Ablenkeinheiten eingebaut, die den Elektronenstrahl rasterförmig in X- und Y-Richtung ablenken. Die Größe des einzelnen Rasterfeldes (Vergrößerung) ist einstellbar. Der Abtastvorgang über den Probenbereich und die Erzeugung des Bildrasters auf einem Monitor wird synchron vom Rastergenerator gesteuert. Detektiert werden meistens nur die Sekundärelektronen, die durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit Elektronen in der Atomhülle des Objekts entstehen. Andere Effekte, wie Kathodenlumineszenz charakteristische Röntgenstrahlung und Auger-Elektronen werden nur in Spezialfällen ausgewertet. Die Sekundärelektronen sind niederenergetisch und somit leicht ablenkbar. Sie

werden mit einer Spannung von ca. 100V in Richtung eines seitlich angebrachten Detektors beschleunigt verstärkt und ausgewertet.

Das Auflösungsvermögen jedes Mikroskops wird durch Beugungserscheinungen begrenzt. Diese sind Wellenlängen abhängig und werden mit kleinerer Wellenlänge immer geringer. Da die Wellenlänge nach de Broglie proportional der Geschwindigkeit der Elektronen ist, ist ersichtlich, dass die Auflösung eines Rastermikroskops mit steigender Beschleunigungsspannung zunimmt. REM-Aufnahmen haben eine deutlich größere Schärfentiefe und liefern dadurch quasi 3-dimensionale Bilder.

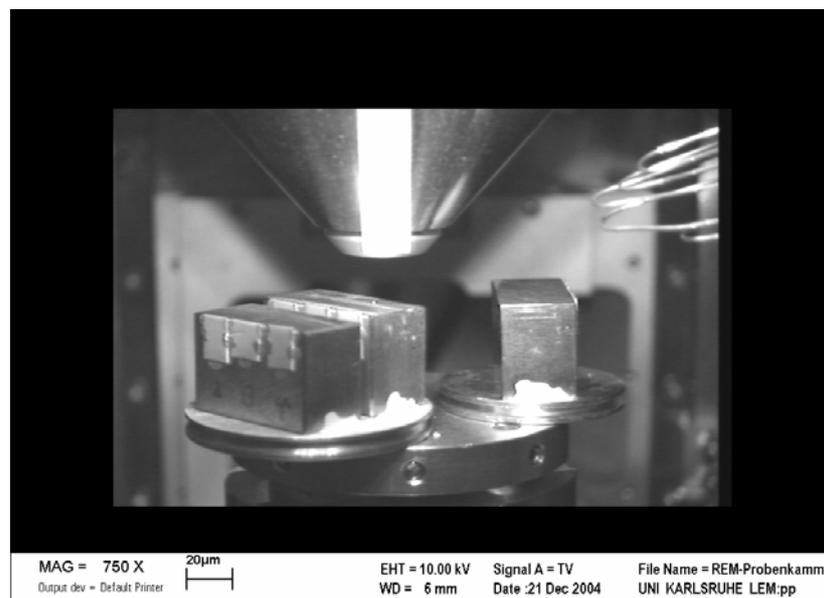


Abb. 3.7 Bild der Probenkammer des REM am Lehrstuhl für Elektronenmikroskopie (LEM)

3.5.2.2 Probenvorbereitung

Aus jeder Rohmembran werden mehrere Stücke von ca. 2 x 2 cm heraus geschnitten. Hierbei ist darauf zu achten, dass sich in dem zu analysierenden Stück weder Luftporen noch andere sichtbare Verunreinigungen oder Fehler zu erkennen sind. Die so erhaltenen Membranstücke wurden am Lehrstuhl für Elektronenmikroskopie (LEM) der Universität Karlsruhe (TH) von Herrn Dr. Pfundstein weiter präpariert. Mit einem scharfen Skalpell werden kleine Stücke aus den Proben heraus geschnitten. Durch die Schärfe des Skalpells ist gewährleistet, dass keine „Druckstellen“ an den Schnittkanten der Proben entstehen. Zuletzt werden die Proben auf einen Probenhalter jeweils mit der Schnittkante nach oben geklebt (s. Abb. 3.7) und mit einem gut leitenden Metall (z.B. Gold) bedampft.

4. Auswertung und Diskussion

4.1 Einfluss der Membrandicke auf den Transmembranfluss

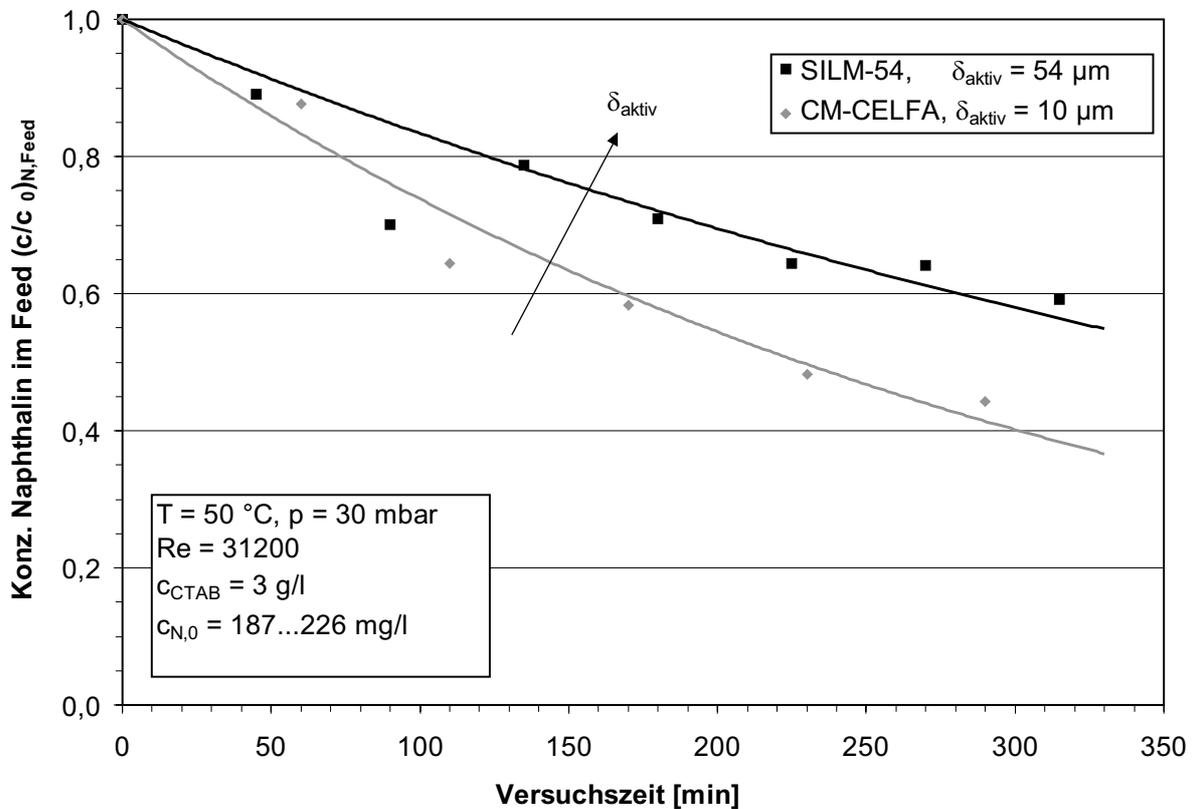


Abb. 4.1 Einfluss der Dicke der aktiven Schicht der Membran

Abb. 4.1 zeigt die zeitliche Abnahme der Naphthalinkonzentration für zwei Membranen mit unterschiedlicher Dicke der aktiven Schicht bei gleichen Betriebsbedingungen. Die Dicke der Membran wurde mittels REM ermittelt. Wie zu sehen ist, wird die Abreicherung an Naphthalin bei der Membran mit kleinerer Dicke der aktiven Schicht (CM-CELFA-Membran) schneller erreicht. Nach 6 Stunden Versuchsdauer kann die Konzentration an Naphthalin auf 40% des Ausgangswertes abgesenkt werden.

Da sich die Membranpermeabilität umgekehrt proportional zu der Dicke der aktiven Schicht der Membran verhält (Gl. 2.8), steigt erwartungsgemäß der transmembrane Fluss an Naphthalin mit sinkender PDMS-Schichtdicke.

4.2 Einfluss des Permeatdrucks auf den Transmembranfluss

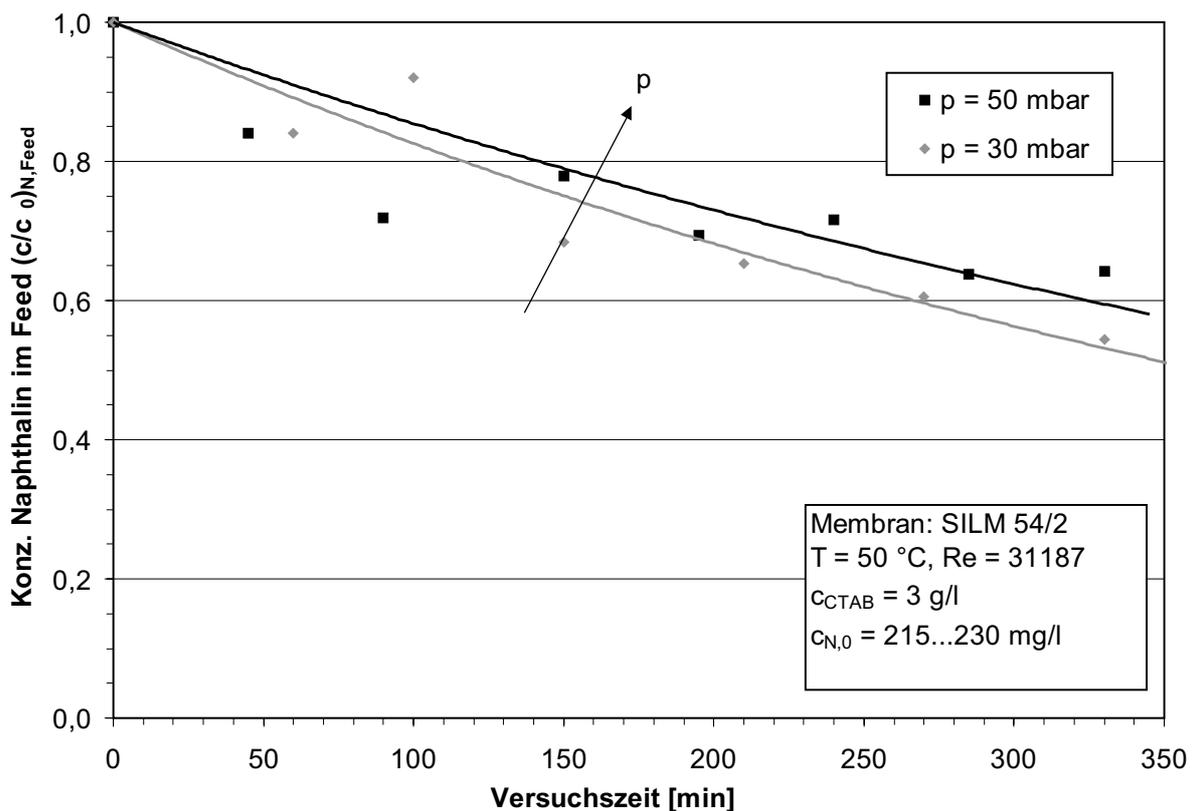


Abb. 4.2 Einfluss des Permeatdrucks

Grundsätzlich führt das Anlegen niedrigerer Permeatdrücke zu höheren Transmembranflüssen (höhere „Sogwirkung“). Umgekehrt führen höhere Permeatdrücke dazu, dass die treibende Partialdruckdifferenz des Wassers abnimmt und somit die transmembranen Flüsse abnehmen. Da das Permeat zu mehr als 95% aus Wasser besteht, lässt sich die Abnahme des transmembranen Flusses durch diesen Effekt erklären. Diese Tendenz wird durch die Experimente korrekt wiedergegeben.

Abb. 4.2 zeigt auch, dass der Permeatdruck im hier variierten Bereich nur geringen Einfluss auf den Transmembranfluss hat. Eine signifikante Abnahme des transmembranen Flusses ist erst zu erwarten, wenn der Permeatdruck die Größenordnung des Partialdruckes des Wassers bei der Betriebstemperatur erreicht ($p_{S,Wasser}(50^{\circ}C) = 123 \text{ mbar}$). An diesem Punkt kommt der Transmembranfluss nahezu zum Erliegen.

Im Rahmen dieser Studienarbeit konnte nur der Druckbereich von 30 mbar bis 50 mbar untersucht werden (aufgrund der beschränkten Lebensdauer der Membranen, s. Kap. 3.4.3). Für die meisten Messungen wurde ein Permeatdruck von 30 mbar eingestellt. Eine Erhöhung der Permeatdruckes führt zu geringeren Transmembranflüssen und somit höheren Messfehlern, eine Absenkung des Permeatdruckes würde zu höheren Transmembranflüssen und somit zu einer Verkürzung der Zeitintervalle für den Austausch der Kühlfallen, also einem höheren experimentellen Aufwand, führen

4.3 Einfluss der Reynoldszahl auf den Transmembranfluss

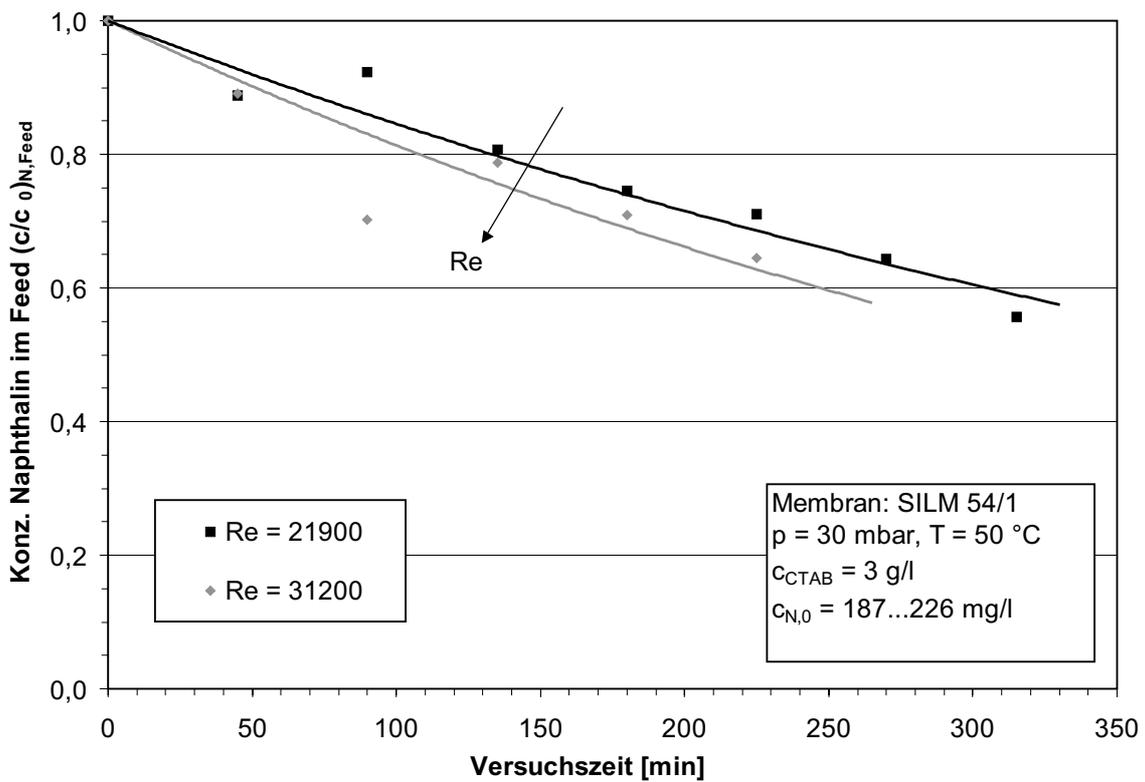


Abb. 4.3 Einfluss der Reynoldszahl, Membran SLIM 54/1

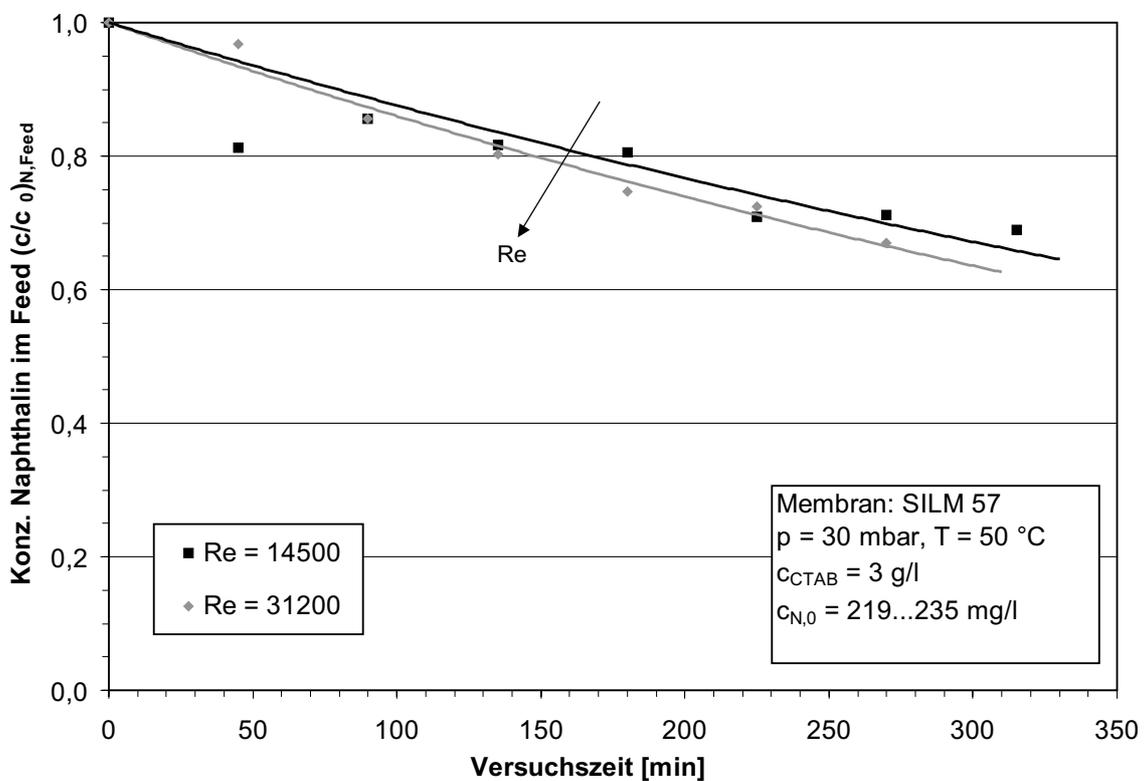


Abb. 4.4 Einfluss der Reynoldszahl, Membran SLIM 57

Eine Erhöhung der Überströmgeschwindigkeit, und damit eine Erhöhung der Reynoldszahl, führt, wie in Abb. 4.3 und Abb. 4.4 zu sehen ist, zu einer schnelleren Abreicherung der Feedlösung an Naphthalin. Größere Reynoldszahlen und somit höhere Volumenströme ermöglichen einen besseren Stoffübergang, da die feedseitige Grenzschicht mit steigender Reynoldszahl dünner wird:

$$\frac{\delta^L}{D_i^L} = \frac{12,64}{(\text{Re}^{0,75})} \quad [4, \text{S. 143}].$$

Dieser Effekt wird durch die Ergebnisse von zwei verschiedenen selbst hergestellten Membranen wiedergegeben (Abb. 4.3, Abb. 4.4). Abb. 4.3 und 4.4 lassen jedoch auch erkennen, dass eine Volumenstromerhöhung und somit steigende Reynoldszahlen nur marginalen Einfluss haben. Diese Tatsache ist ein Indiz dafür, dass bei dem verwendeten Stoffsystem und bei den verwendeten selbst hergestellten Membranen der limitierende Stoffübergangswiderstand nicht in der flüssigseitigen Grenzschicht, sondern in der Membran zu vermuten ist ($1/P_i^M > 1/\beta^L$). $1/P_i^M$ bleibt durch eine Änderung der Strömungsbedingungen unbeeinflusst (s. Kap. 2.3).

4.4 Einfluss der Feedtemperatur auf den Transmembranfluss

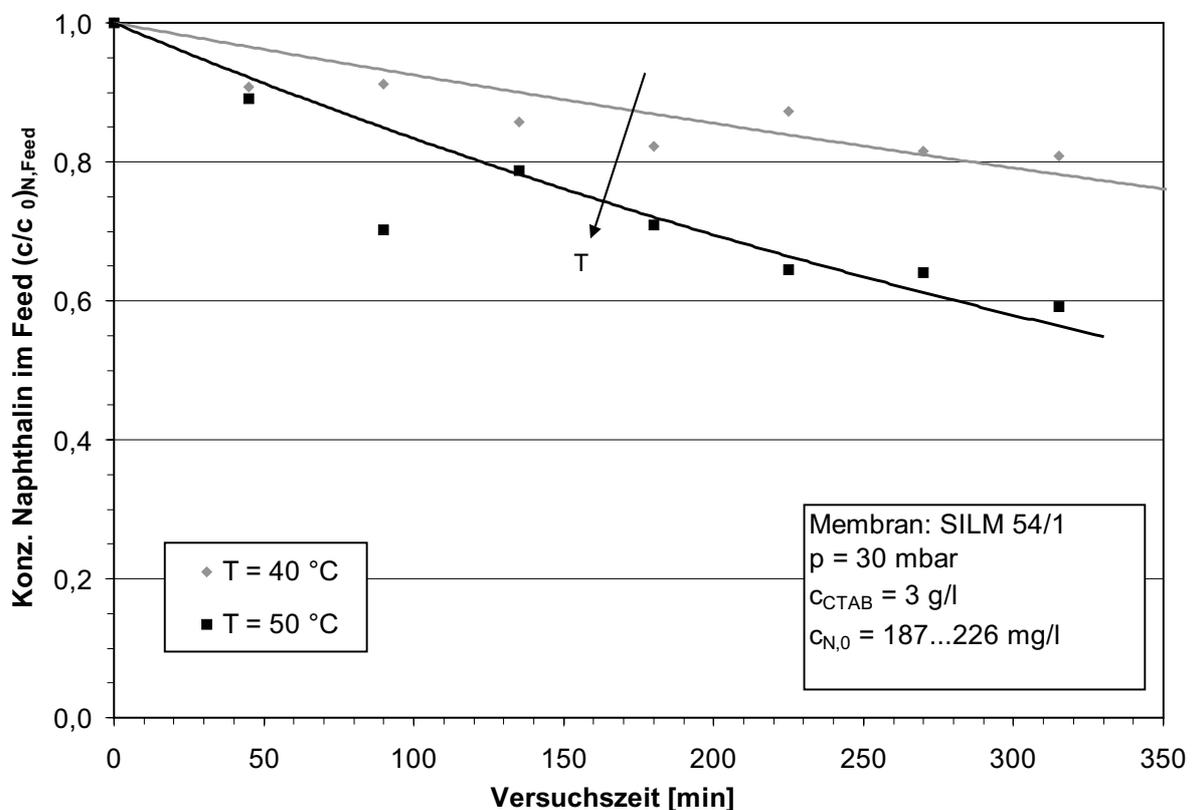


Abb. 4.5 Einfluss der Feedtemperatur, Membran SLIM 54/1

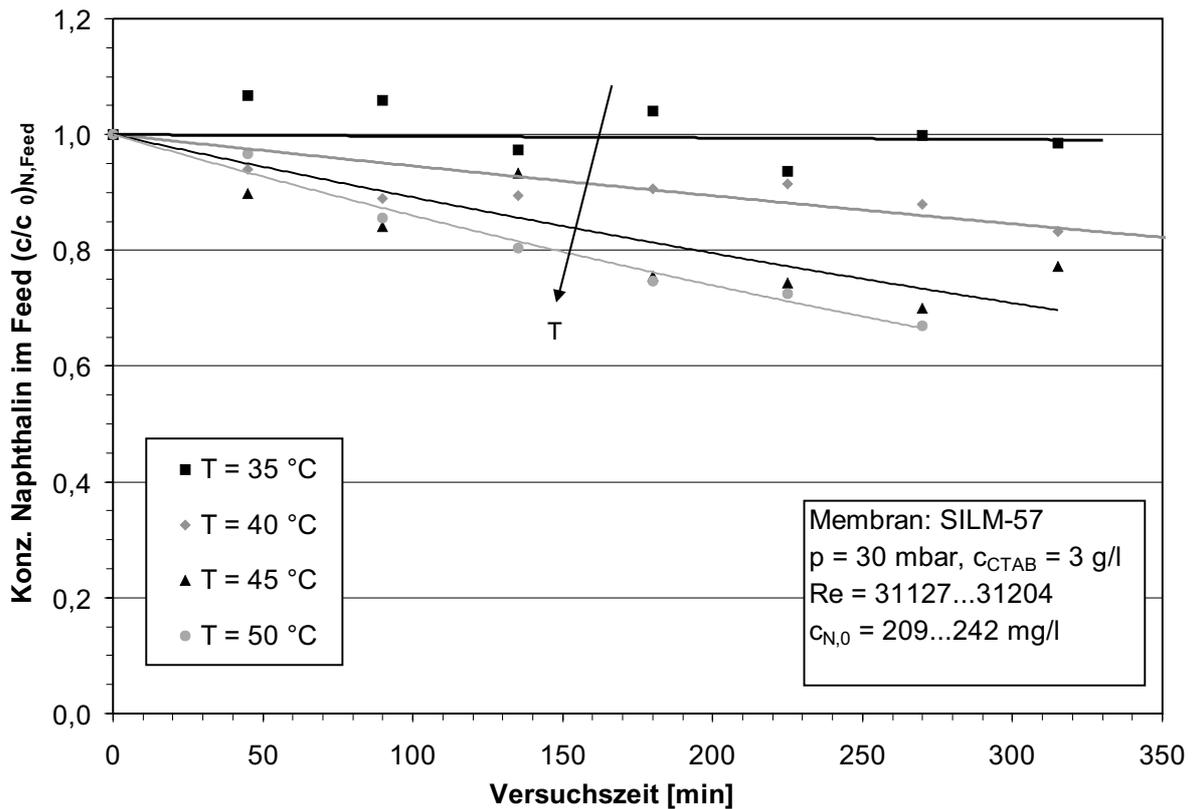


Abb. 4.6 Einfluss der Feedtemperatur, Membran SLIM 57

Wie aus Abb. 4.5 und Abb. 4.6 zu erkennen ist, hat die Feedtemperatur einen erheblichen Einfluss auf den Transmembranfluss. Der Transmembranfluss steigt deutlich mit der Feedtemperatur.

Dieses Verhalten entspricht ebenfalls den Erwartungen. Einerseits steigt der flüssigseitige Stoffübergangskoeffizient durch die Abnahme der Viskosität der Feedlösung mit steigender Temperatur. Einen größeren Einfluss auf die Zunahme des Transmembranflusses hat jedoch die Erhöhung der Partialdrücke mit steigender Temperatur. Anders ausgedrückt: Da das Permeat gasförmig abgezogen wird, muss der Feed eine bestimmte Menge Energie in Form von Wärme an das Permeat abgeben, so dass dieses in den gasförmigen Aggregatzustand übergehen kann. Wenn die Feedlösung selbst bei einer höheren Temperatur vorliegt, kann sie mehr Wärme abgeben, somit kann auch mehr Naphthalin gasförmig abgezogen werden.

4.5 Einfluss der Tensidkonzentration auf den Transmembranfluss

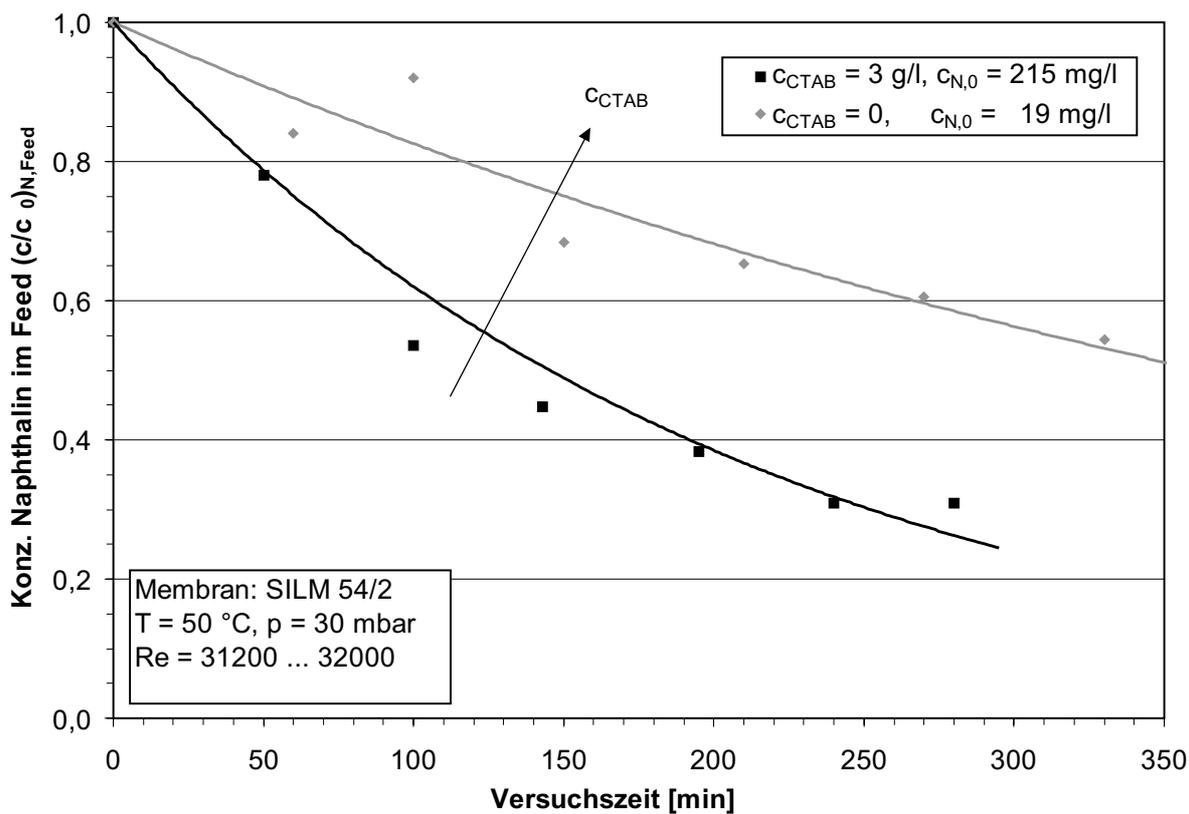


Abb. 4.7 Einfluss der Tensidkonzentration, Membran SILM 54/2

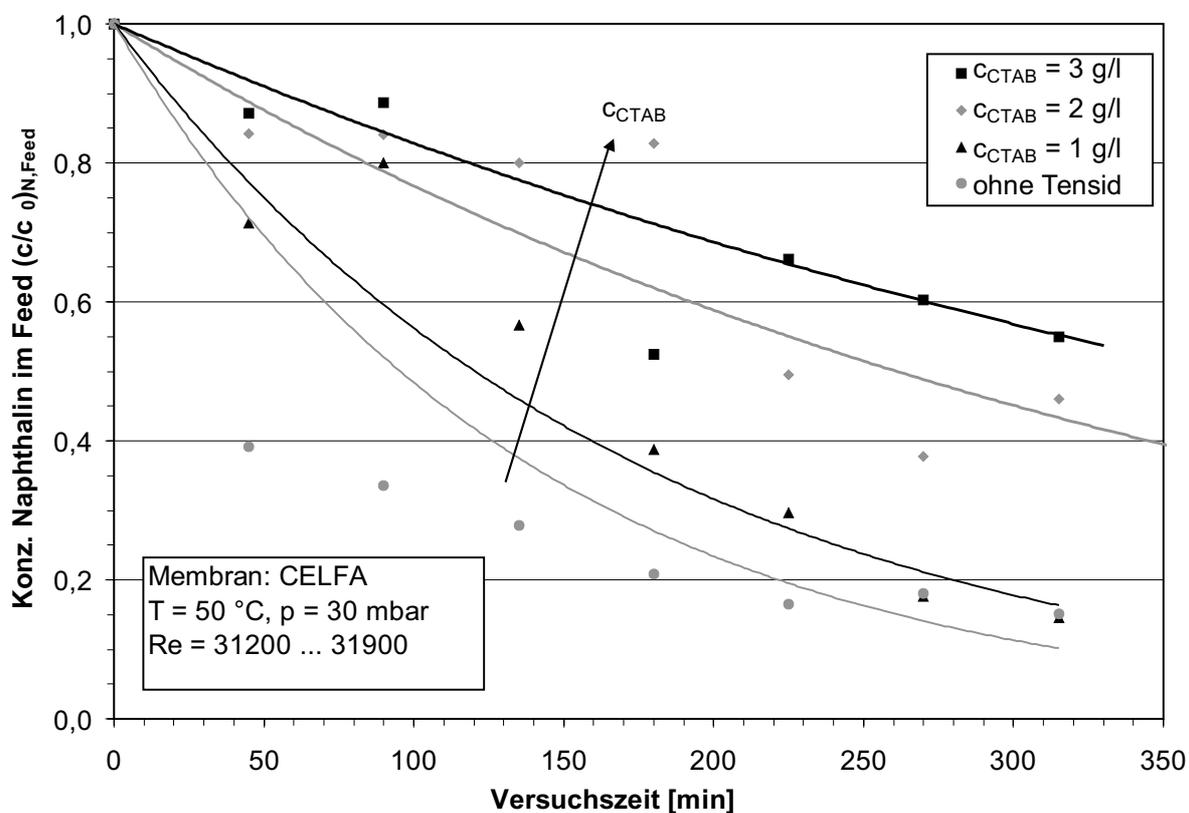


Abb. 4.8 Einfluss der Tensidkonzentration (50°C), CELFA-Membran

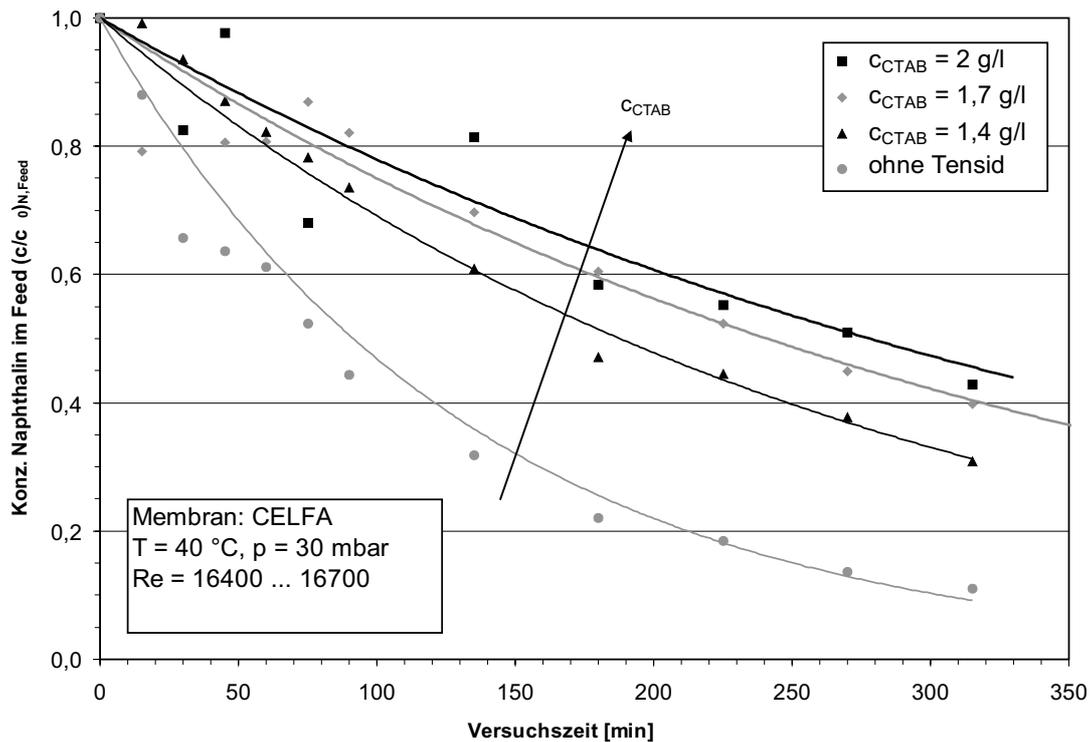


Abb. 4.9 Einfluss der Tensidkonzentration (40°C), CELFA-Membran

Deutlich erkennbar ist, dass der Abreicherungsprozess, bezogen auf die Anfangskonzentration, bei kleineren Tensidkonzentrationen schneller abläuft. Dieses Verhalten ließ sich bei verschiedenen Membranen und verschiedenen Betriebstemperaturen nachweisen (s. Abb. 4.7 - Abb. 4.9).

Dieser Effekt lässt sich durch die Abnahme der Viskosität der Feedlösung mit abnehmender Tensidkonzentration erklären, was zu einem höheren Stoffübergangskoeffizienten in der flüssigseitigen Grenzschicht führt. Einen stärkeren Einfluss auf die Erhöhung des transmembranen Flusses hat jedoch der höhere Anteil extramizellar (in der wässrigen Phase) gelöster Naphthalinmoleküle. Mit sinkender Tensidkonzentration ist prozentual weniger Naphthalin mizellar solubilisiert (im Grenzfall der tensidfreien Lösung beträgt der extramizellare Anteil 100%). Die extramizellar gelösten Moleküle stehen sofort für den Stofftransport zur Verfügung, während hingegen die in den Mizellen solubilisierten Naphthalinmoleküle erst aus denselben freigesetzt werden müssen, um durch die Membran diffundieren zu können, da die Tensidmoleküle selbst nicht durch die Membran permeieren können.

Allerdings ist der Transmembranfluss von Naphthalin bei tensidhaltigen Lösungen deutlich höher als bei Lösungen ohne Tensid. In tensidhaltigen Lösungen kann Naphthalin in wesentlich höheren Konzentrationen gelöst werden (Faktor 10-100 für das verwendete Stoffsystem bei $c_{CTAB} = 1...3$ g/l), was mit höheren Flüssen einhergeht. Deswegen ist es vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen von größerer Bedeutung, die Abreicherungsprozesse in tensidhaltigen Lösungen zu untersuchen.

4.6 Einfluss der Bestrahlung auf den Transmembranfluss

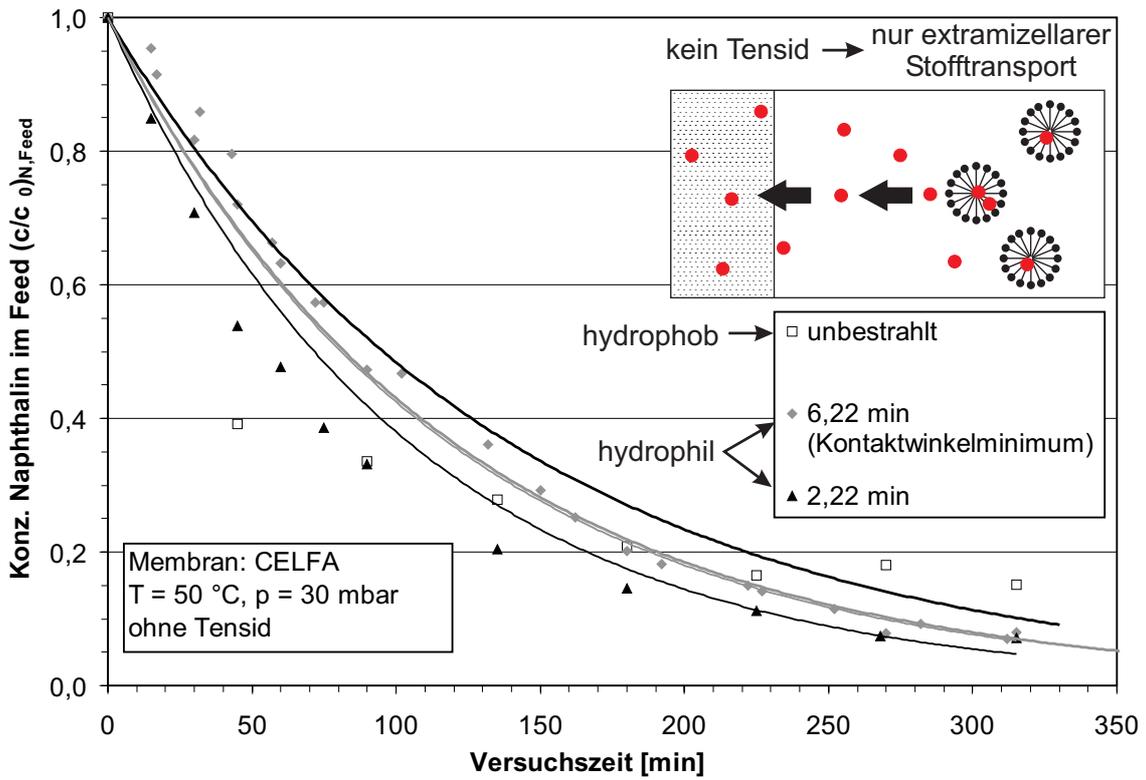


Abb. 4.10 Einfluss der Bestrahlung, tensidfreies System

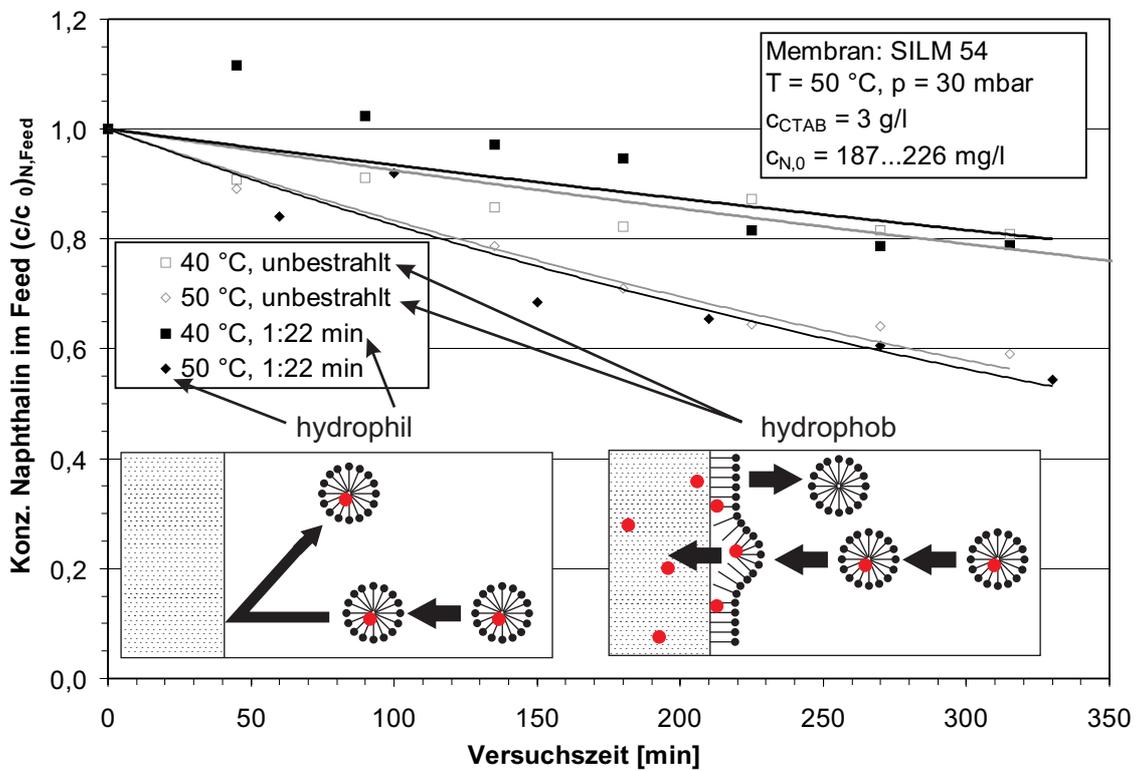


Abb. 4.11 Einfluss der Bestrahlung, System mit Tensid

Mit dem Ziel, den Einfluss des Hydrophilisierungsgrades auf das Abreicherungsverhalten zu untersuchen, ist der Einfluss der Bestrahlungsdauer (Bestrahlung mit einer UV-Lampe) für das System Naphthalin/Wasser/CTAB für unterschiedliche Betriebsparameter und mit Membranen unterschiedlicher Eigenschaften untersucht worden.

Zunächst sind Messungen mit Stoffsystemen ohne Tensid durchgeführt worden (Abb. 4.10). Hierbei kann der Einfluss der Wechselwirkungen der Naphthalinmoleküle mit der Membranoberfläche auf das Abreicherungsverhalten des Naphthalins separat betrachtet werden. Es wurden hierbei Versuche bei unterschiedlichen Betriebsparametern gefahren, wobei hier eine kommerzielle Membran verwendet wurde. Die netto-Bestrahlungsdauer von 6:40 Minuten entspricht hierbei dem Kontaktwinkelminimum dieser Membran (Angabe von LUMT).

Im Fall von Systemen ohne Tensid liegen die Naphthalinkonzentrationen zu Versuchsbeginn bei etwa 20 mg/l, wodurch bei der Normierung der Fehler größer ist als bei Systemen mit Tensid, in denen bei höheren Naphthalinkonzentrationen gefahren werden kann. Die Abweichungen der Kurven voneinander liegen somit im Rahmen der (relativ geringen) Messungsgenauigkeit für tensidfreie Systeme in Bezug auf die Naphthalinkonzentration. Es ist folglich kein Einfluss der Bestrahlungsdauer und somit der Veränderung der Wechselwirkung der Naphthalinmoleküle zur Membranoberfläche auf das Abreicherungsverhalten erkennbar.

In Abb. 4.11 sind exemplarisch Versuche für eine selbst hergestellte Membran bei einer Tensidkonzentration von 0,3 Gew.-% bei 40°C und 50°C dargestellt. Die Abreicherungskurven verlaufen weitaus flacher, als die von Versuchen mit den kommerziellen Membranen, da die Dicke der aktiven Schicht, und somit der Stoffübergangswiderstand in der Membran, größer ist. Dies führt zu einem langsameren Stofftransport und somit einer langsameren Abreicherung des Naphthalins im Feed. Auch hier ist jedoch keinerlei Einfluss der Bestrahlungsdauer der Membranen auf das Abreicherungsverhalten festzustellen.

Ogleich durch fluoreszenzspektroskopische Messungen (vom LUMT) bestätigt werden konnte, dass durch die Bestrahlung einer Membran an der Oberfläche OH-Gruppen erzeugt werden, was zur Hydrophilisierung der PDMS-Oberfläche führt, was wiederum eine Veränderung der Wechselwirkungen sowohl der Mizellen als auch der VOC-Moleküle zur Membranoberfläche zur Folge hat. Somit bleibt festzustellen, dass kein Einfluss der Oberflächenmodifikation auf das Abreicherungsverhalten zu erkennen ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Bei der hier vorgestellten Versuchsreihe wurde die Abtrennung bzw. Abreicherung eines VOCs (Naphthalin) aus einer wässrigen Tensidlösung (Cetyl-Trimethylammonium-Bromid, CTAB) durch organophile Pervaporation untersucht.

Hierfür wurde die am Institut bereits vorhandene Pervaporationsanlage wieder in Betrieb genommen und an die neue Aufgabe angepasst. Zunächst wurden alte Ergebnisse reproduziert, indem Volumenstrom, Permeatdruck (geringer Einfluss auf Abreicherungsverhalten), Feedtemperatur und Tensidkonzentration (großer Einfluss auf Abreicherungsverhalten) bei verschiedenen Membranen variiert wurden. Es zeigte sich, dass die Ergebnisse im Rahmen der Messungengenauigkeit mit den Erwartungen qualitativ gut übereinstimmten. Über frühere Arbeiten hinaus konnte durch den Einsatz selbst hergestellter Membranen auch der Einfluss der Dicke der aktiven Schicht der Membran gezeigt werden.

Bereits im Laufe der Arbeit wurden kontinuierlich Verbesserungen und Optimierungen vorgenommen, sowohl was den Aufbau der Anlage als auch den Versuchsablauf und die Probenaufbereitung betrifft. Aus den experimentellen Erfahrungen kann im Nachhinein festgehalten werden, dass die Regelung der Feedtemperatur für quantitative Analysen verbessert werden sollte. Ebenfalls sollte für zukünftige Messungen auf industriell gefertigte Membranen (Fa. CM-CELFA) zurückgegriffen werden, welche sich als erheblich robuster als die im Labor hergestellten Membranen erwiesen.

Im letzten Teil der Arbeit wurden Membranen mit UV-Licht bestrahlt, somit hydrophilisiert, und die Transmembranflüsse mit denen von unbestrahlten Membranen verglichen. Da in früheren Arbeiten gezeigt werden konnte, dass der Stofftransport nicht ausschließlich über die Diffusion der freien (extramizellar gelösten) VOC-Moleküle stattfindet, müssen auch die mizellar solubilisierten VOCs einen Beitrag zum Stofftransport liefern. Da Tenside oberflächenaktive Stoffe sind, wurde erwartet, dass sich der mizellare Beitrag zum Stofftransport, insbesondere die Freisetzung der VOCs aus den Mizellen, durch die Veränderung der Membranoberfläche beeinflussen lassen sollte. Dieser Effekt trat jedoch nicht ein. Eine Veränderung der Wechselwirkungen Membranoberfläche–VOCs als auch Membranoberfläche–Tensid wirkte sich nicht auf eine Veränderung des Stofftransportes aus.

Neuere Untersuchungen am Lehrstuhl für Umweltmesstechnik deuten darauf hin, dass sich auf den Membranen Schichten mit hoher Tensidkonzentration bilden, dessen Eigenschaften den Stofftransport wesentlich beeinflussen sollten, die von den Oberflächeneigenschaften der Membran allerdings weitgehend unbeeinflusst bleiben. Zukünftige Untersuchungen werden zum Ziel haben, diese Vermutung zu untermauern.

6. Anhang

6.1 Symbolverzeichnis

β^L	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient der feedseitigen Grenzschicht
β^G	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient der permeatseitigen Grenzschicht
c_i	[mol/l]	Konzentration von i
c_{iF}^L	[mol/l]	Konzentration von i im Feed im flüssigen Zustand
c_{iM}^L	[mol/l]	Konzentration von i an Membranoberfläche auf der Feedseite
c_{iM}^G	[mol/l]	Konzentration von i an Membranoberfläche auf der Permeatseite
c_{iP}^L	[mol/l]	(gedachte) Konzentration von i im Permeatraum in der Flüssigphase
c_{iP}^G	[mol/l]	Konzentration von i im Permeat im gasförmigen Zustand
c_i^F	[mol/l]	Konzentration von i im Feedbehälter
c_i^M	[mol/l]	Konzentration von i in Membranzelle
c_{CTAB}	[g/l]	Konzentration des Tensids im Feed
c_{ges}^L	[mol/l]	molare dichte der flüssigen Phase
δ^L	[μm]	Dicke der flüssigseitigen Grenzschicht
δ_{aktiv}	[μm]	Dicke der aktiven Schicht der Membran
D_i^L	[m^2/s]	Diffusionskoeffizient von i in der flüssigen Phase
D_i^M	[m^2/s]	Diffusionskoeffizient von i in der Membran
H_{CC}	[-]	Henry - Koeffizient
\dot{j}_i	[mol/($\text{s}\cdot\text{m}^2$)]	Diffusionsstrom der Komponente i
k_{ges}	[m/s]	Stoffdurchgangskoeffizient
κ	[$\mu\text{m}/\text{s}$]	Variable
\dot{N}_i	[mol/s]	Stoffstrom der Komponente i
\dot{n}_i	[mol/($\text{s}\cdot\text{m}^2$)]	flächenspezifischer Stoffstrom von i
\dot{n}_w	[mol/($\text{s}\cdot\text{m}^2$)]	flächenspezifischer Stoffstrom von Wasser
\dot{n}_{ges}	[mol/($\text{s}\cdot\text{m}^2$)]	gesamter flächenspezifischer Stoffstrom
p	[bar]	Permeatdruck

p_i	[bar]	Partialdruck der Komponente i im Permeat
P_i^M	[m/s]	Membranpermeabilität
R	[J/(mol·K)]	ideale Gaskonstante
Re	[-]	Reynoldszahl
S_i^M	[-]	Sorptionskoeffizient
Sc	[-]	Schmidtzahl
T	[K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
τ	[1/s]	Raumzeit Feedbehälter
V	[l]	Volumen
\dot{V}	[l/h]	Volumenstrom
x_i	[-]	Molenbruch der Komponente i
x_{iF}	[-]	Molenbruch der Komponente i im Feed
x_{iM}	[-]	Molenbruch der Komponente i an der Membranoberfläche
y_{iP}	[-]	Molenbruch der Komponente i im Permeat

6.2 Literaturverzeichnis

- [1] BAUS, C.: *Untersuchungen zur organophilen Pervaporation hochverdünnter wässriger Gemische*. Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 2002. Düsseldorf: VDI-Verlag, Fortschritt-Berichte Reihe 3 (Verfahrenstechnik) Nr. 721 (2002), ISBN 318-371203-1.
- [2] IVERS-TIFFÉE, E.: *Versuchsbeschreibung zum Praktikum "Sensoren und Aktoren". Versuch 6: Analytik/Rasterelektronenmikroskop*. Universität Karlsruhe (TH), Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE)
- [3] GITTEL, TH.: *Aufarbeitung mizellarer Lösungen durch organophile Pervaporation*. Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 2004. Aachen: Shaker Verlag (2004), ISBN 3-8322-2705-9.
- [4] OERTEL, H.; BÖHLE, M.: *Strömungsmechanik*. Braunschweig: Vieweg Verlag (2002), ISBN 3-528-13893-9
- [5] PAUL, D.: *Polymermembranen für die Stofftrennung*. Chemie unserer Zeit 4 (1998), S. 197-205
- [6] KREIS, P.; LAUTERBACH, S.; GÓRAK, A.: *Modelling and simulation of integrated membrane processes*. Proc. 9. Aachener Membran Kolloquium (2003). Mainz: VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, ISBN 3-86130-185-7.
- [7] PHILIPPE, J.-L.: *Lösungsmittelrückgewinnung aus Abluftströmen durch Adsorption und Pervaporation*. Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1997. Düsseldorf: VDI-Verlag, Fortschritt-Berichte Reihe 15 (Umwelttechnik) Nr. 192 (1997), ISBN 3-18-319215-2.
- [8] RAUTENBACH, R.: *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag (1997), ISBN 3-540-61573-3.
- [9] SCHABER, K.; GITTEL, TH.: *Aufbereitung von Extrakten aus hydraulischen In-situ-Bodensanierungsverfahren durch Pervaporation*. Abschlussbericht BWSD 99002 (2001), Universität Karlsruhe (TH), Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik
- [10] UNGER, K.K.: *Handbuch der HPLC*. GIT-Verlag (1989), ISBN 3-921956-84-6.
- [11] WILSON, E.E.: *A basis for rational design of heat transfer apparatus*. Transactions of the American Society of Mechanical Engineers 37 (1915), 47-82.

6.3 Messwerttabelle

Datum	Membran	Feedtemp. [°C]	p [mbar]	c _{CTAB} [g/l]	Volumenstr. [l/h]	Re	Sc	κ [μm/s]	Bestrahlzeit [min]
17.11.2004	Slim 54/2	50	30	3	214	31187	380	8,12	1,22
18.11.2004	Slim 54/1	50	30	0	214	31940	361	19,11	0
22.11.2004	Slim 54/2	40	30	3	214	25763	575	2,81	1,22
24.11.2004	Slim 54/1	50	50	3	214	31187	380	6,93	0
25.11.2004	Slim 54/1	50	30	3	214	31188	380	7,55	0
29.11.2004	Slim 54/1	40	30	3	214	25764	575	3,24	0
30.11.2004	Slim 54/1	50	30	3	150	21859	380	6,96	0
07.12.2004	Slim 57	50	30	3	214	31187	380	6,34	0
08.12.2004	Slim 57	50	30	3	100	14574	380	6,23	0
09.12.2004	Slim 57	40	30	3	259	31180	575	2,31	0
13.12.2004	Slim 57	45	30	3	236	31127	472	4,75	0
15.12.2004	Slim 57	35	30	3	282	31204	690	0,06	0
28.02.2005	CELFA	50	30	0	214	31940	361	36,43	0
01.03.2005	CELFA	50	30	3	214	31186	380	7,75	0
02.03.2005	CELFA	50	30	1	214	31686	367	24,26	0
03.03.2005	CELFA	50	30	2	214	31435	374	12,11	0
14.03.2005	CELFA	40	30	0	135	16634	547	31,51	0
15.03.2005	CELFA	40	30	2	135	16379	565	10,37	0
16.03.2005	CELFA	40	30	1,4	137	16698	560	15,33	0
16.03.2005	CELFA	40	30	1,7	137	16657	563	11,96	0
06.04.2005	CELFA	50	30	0	209	31194	361	35,01	6,22
08.04.2005	CELFA	50	30	0	209	31194	361	38,59	2,22
13.04.2005	CELFA	50	30	0	209	31194	361	35,69	6,22

6.4 HPLC - Methode zur Analyse der Feed- / Permeatproben

Modell:	Hewlett Packard 1100
Detektoren:	Diodenarraydetektor (DAD), Brechungsindexdetektor (RID) ^{*)}
Säule:	Nucleosil 100-5 RP 18 (125 x 4 mm ID), HP 7992 718-564
Vorsäule:	Nucleosil 100-5 RP 18 (4 x 4 mm ID), HP 7992 718-504
Eluent:	90% Methanol, 10% Wasser (vorbereitet)
Eluentfiltration:	Filtrationsanlage mit 0,45 µm Nylon – Filter Roth A 031
Fluss:	0,5 ml/min
Schleifenvolumen:	100 µl
Injektionsvolumen:	50 µl
Analysendauer:	15 min
Analysentemperatur:	20 °C (thermostatisiert)
Signal DAD:	230,10 nm, Referenz: 400,100 nm
Slit DAD:	4 nm
Peakbreite DAD:	> 0,1 min
Ansprechzeit DAD:	2 s
UV – Spektren DAD:	190 – 350 nm, Schrittweite 4 nm
Durchflusszelle DAD:	Standard, Weglänge 10 nm, Volumen 13 µl

^{*)} in dieser Arbeit nicht verwendet