

# Aufbereitung von Extrakten aus hydraulischen In-situ Bodensanierungsverfahren durch Pervaporation

K. Schaber, Th. Gittel

Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik  
der Universität Karlsruhe

Abschlussbericht BWSD 99002

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>2</b>
2.1	Hydraulische Bodensanierung . . . . .	2
2.2	Pervaporation . . . . .	3
2.2.1	Grundlagen der Pervaporation . . . . .	3
2.2.2	Membranarten . . . . .	6
2.3	Modulbauarten . . . . .	9
2.4	Anwendungen der Pervaporation . . . . .	14
2.4.1	Abtrennung von Wasser . . . . .	15
2.4.2	Trennung von organischen Gemischen . . . . .	16
2.4.3	Abtrennung von Organika . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>18</b>
3.1	Modellsubstanzen und Analysen . . . . .	18
3.2	Experimentelle Ausstattung . . . . .	21
3.2.1	Laboranlage . . . . .	21
3.2.2	Pilotanlage . . . . .	23
3.3	Versuchsprogramm . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Versuchsergebnisse und Diskussion</b>	<b>27</b>
4.1	Laboranlage . . . . .	27
4.2	Pilotanlage . . . . .	35

<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>38</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>39</b>
<b>Anhang</b>	<b>41</b>
<b>A Stoffdaten p-Xylol</b>	<b>42</b>
<b>B Stoffdaten Naphthalin</b>	<b>43</b>
<b>C Stoffdaten Pyren</b>	<b>44</b>
<b>D Analysenmethode HPLC</b>	<b>45</b>
<b>E Fließbild der Pilotanlage</b>	<b>46</b>

# 1 Einleitung

Viele Standorte, an denen beispielsweise Industriebetriebe, Militärcasernen oder Flughäfen angesiedelt wurden, sind mit Schadstoffen unterschiedlichster Art und Herkunft belastet. Diese Kontaminationen, in Form von chlorierten oder nicht-chlorierten organischen Kohlenwasserstoffen und Ölen können Schadstoffe in das vorbeifließende Grundwasser emittieren und stellen somit ein Gefährdungspotential für die Umwelt dar.

Ist eine Erkundung des kontaminierten Standortes abgeschlossen, muß ein geeignetes Sanierungsverfahren ausgewählt werden. In-situ Verfahren bieten sind unter anderem deswegen an, da an Ort und Stelle ohne erforderlichen Aushub des kontaminierten Bodens umweltfreundlich saniert werden kann.

Im Rahmen der vom Land Baden-Württemberg (UVM) und vom Bund (BMBF) geförderten Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlasten-Sanierung (VEGAS) am Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart wurde ein Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, mit Hilfe wässriger Tensidlösungen schwerflüchtige Schadstoffe mit hoher Effizienz aus kontaminierten Böden und Grundwasserleitern zu extrahieren. Es handelt sich dabei um eine Sanierungstechnologie, die insbesondere auf die Wiedernutzbarmachung industrieller Standorte abzielt. Gelingt es, die zur Extraktion benötigten teuren Tenside aus den Extrakten abzutrennen und zurückzuführen, steht eine äußerst kostengünstige Sanierungstechnologie zur Verfügung. Wie bisherige Untersuchungen gezeigt haben, scheidet die klassische verfahrenstechnische Trennung der Extrakte z.B. durch Rektifikation oder Extraktion aus technischen und wirtschaftlichen Gründen aus.

Die am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Universität Karlsruhe durchgeführten Vorversuche mit Originalextrakten aus dem VEGAS-Projekt haben gezeigt, daß mit der Membranpervaporation der Schadstoff selektiv abgetrennt werden kann. Ziel dieses Projektes war daher die Entwicklung eines entsprechenden Verfahrens zur Aufarbeitung dieser Extrakte in einem für die Sanierung notwendigen technischen Maßstab. Dabei mußten in einer ersten Phase im Rahmen von Laborversuchen grundlegende Daten über das Verhalten von Schadstoffen und Tensiden ermittelt werden. In anschließenden Versuchsreihen wurden Modelleextrakte in einer halbtechnischen Versuchsanlage aufgearbeitet.

Der vorliegende Abschlussbericht gibt einen Überblick über das Forschungsprojekt BWSD 99 002, welches durch das Programm "Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung" (BWPLUS) des Landes Baden-Württemberg gefördert wurde.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Hydraulische Bodensanierung

In industrialisierten Ländern gelangten in jüngster Vergangenheit an vielen Standorten organische Flüssigkeiten, die in der Regel nicht mit Wasser mischbar sind, in den Untergrund. Dadurch wird nicht nur der Boden, sondern auch der darunter liegende Grundwasserleiter (sog. Aquifer) verschmutzt. Im Abstrombereich einer solchen Kontamination sind daher trotz der geringen Löslichkeit von organischen Verbindungen hohe Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser zu finden, die deutlich über den z.B. in der Trinkwasserverordnung festgelegten Werten liegen [1]. Herkömmliche Sanierungsverfahren, bei denen das Grundwasser lediglich abgepumpt und behandelt wird ("pump and treat") sind durch lange Sanierungszeiten von mehreren Jahren gekennzeichnet [1]. Die In-situ-Grundwassersanierung mittels Tensidlösungen ("Surfactant Enhanced Subsurface Remediation") stellt nun ein neues Verfahren dar, welches die Eigenschaften von grenz- bzw. oberflächenaktiven Stoffen für den Abbau von Kontaminationen nutzt.

Das Prinzip dieses Verfahrens sieht folgende Schritte vor: an geeigneten Stellen wird die Tensid-Wasser-Lösung infiltriert und mit den Schadstoffen in Kontakt gebracht. Grundsätzlich ist die Schadensherd- als auch die Abstromsanierung möglich. Je nach Bereich ist ebenfalls zwischen einer Mobilisierung und einer echten Solubilisierung zu unterscheiden. Bei der Solubilisierung kommt es zu einer Aufnahme des Schadstoffs in die von den Tensidmolekülen gebildeten Micellen. Bei der Entnahme dieser Gemische aus dem belasteten Boden können dann die Schadstoffe entfernt werden. Abbildung 1 zeigt die Prinzipskizze eines derartigen Spülverfahrens.

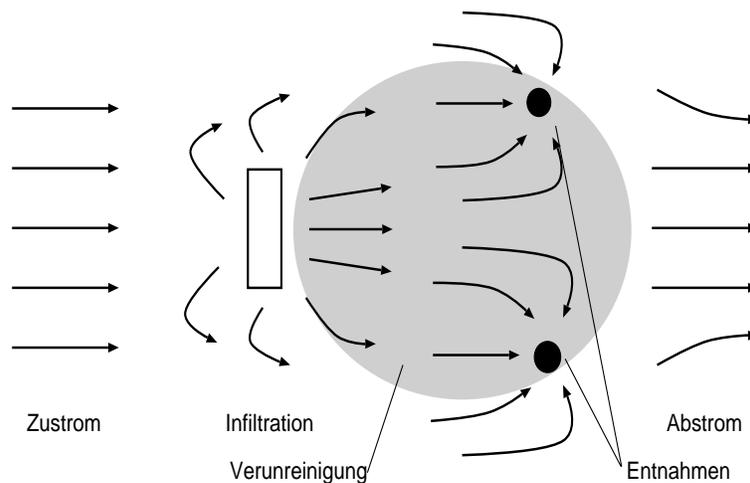


Abbildung 1: Prinzipskizze eines horizontalen Spülverfahrens - Aufsicht [2]

Die Vorteile dieses Verfahrens im Vergleich zu anderen Sanierungstechnologien liegen auf der Hand: die in-situ Behandlung erfordert keinen Aushub des kontaminierten Bodens. Desweiteren können durch den Einsatz von Tensiden die Sanierungszeit in den Bereich von Monaten bis wenige Jahre reduziert werden. Die Schadstoffe können bis auf geringe Restgehalte entfernt werden [1].

Diesen Vorteilen stehen natürlich kritische Verfahrensschritte gegenüber: neben bodenhydraulischen Parametern, die erfüllt sein müssen, ist die Frage wie ein Wiedereinsatz des verwendeten Tensids und die damit verbundene Trennung von Schadstoff und Tensid in verfahrenstechnischer Hinsicht noch unbefriedigend gelöst. Der Wiedereinsatz des Tensids ist aus ökonomischen Gründen erforderlich, da über einen langen Zeitraum Tensidlösungen in großen Mengen infiltriert werden müssen. Die Aufarbeitung der Bodenextrakte ist also ein für das Gesamtverfahren entscheidender Prozessschritt.

Zwei Aufgaben sind also aus verfahrenstechnischer Sicht zu erfüllen: zunächst müssen die Schadstoffe, in Form von vielen verschiedenen organischen Kohlenwasserstoffen, aus dem Bodenextrakt abgetrennt werden. Die daraus erhaltene Tensidlösung muß in der Regel vor der Reinfiltration aufkonzentriert werden. Herkömmliche Verfahren wie die Adsorption an Aktivkohle haben sich als ungeeignet erwiesen, da der Schadstoff nicht selektiv abgetrennt werden kann. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sollte der Einsatz der organophilen Pervaporation zur Abtrennung der organischen Komponenten untersucht werden.

## **2.2 Pervaporation**

### **2.2.1 Grundlagen der Pervaporation**

Die Pervaporation ist ein physikalisches Trennverfahren, in dessen Mittelpunkt eine semipermeable Membran steht. Inzwischen gibt es eine Reihe von verschiedenen Membranverfahren, die sich zum Teil deutlich voneinander unterscheiden. Das gemeinsame Prinzip der Membranverfahren ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Die Unterschiede liegen in der Beschaffenheit der Membran und den auftretenden Triebkräften. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Verfahren und deren charakteristischen Eigenschaften wieder.

Die Pervaporation zeichnet sich durch einige Unterschiede im Vergleich zu den anderen vorgestellten Verfahren aus. Herzstück ist die sogenannte Löslichkeits-Diffusions-Membran (LDM) die den Trenneffekt hervorruft. Der gesamte Trennvorgang wiederum läßt sich in drei Einzelschritte unterteilen. Zunächst lösen sich die permeierenden Substanzen in der Membran, diffundieren entlang eines Konzentrationsgradientens durch die Membran und verdampfen auf der Rückseite.

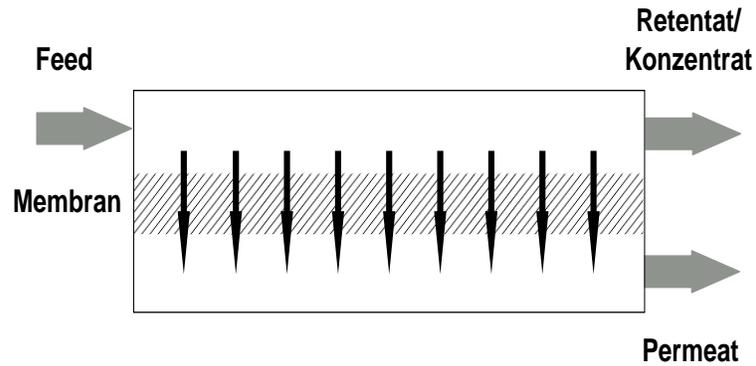


Abbildung 2: Charakterisierung der wichtigsten Stoffströme bei Membranverfahren

Im Unterschied zu anderen Membranverfahren findet daher nicht nur ein Stoff-, sondern bedingt durch den Phasenwechsel auch ein Energietransport über die Membran statt. Triebkraft ist die Differenz der Partialdrücke der permeierenden Komponente, hervorgerufen durch eine Erniedrigung des permeatseitigen Partialdrucks.

Durch die Auswahl der Membran wird nun festgelegt, welche Komponenten bevorzugt die Membran durchdringen können. Grundsätzlich wird hier zwischen zwei Prinzipien unterschieden: hydrophile Pervaporation (Ziel: Abtrennung von Wasser) oder organophile Pervaporation (Abtrennung von Organika).

Die wichtigsten Eigenschaften, die zur Charakterisierung einer Membran und damit der Trennleistung erforderlich sind, werden durch den Transmembranfluß und dem Anreicherungsfaktor beschrieben. Der Transmembranfluß  $J$  (abgekürzt TMF) stellt den gesamten Massenstrom dar, der durch die Membran permeiert. Üblicherweise wird dieser Strom zusätzlich auf die Membranfläche bezogen. Werden einzelne Komponenten betrachtet, kann der gesamte Transmembranfluß aufgeteilt werden:

$$J = \sum_{i=1} \frac{\dot{m}_i}{A_{Membran}}$$

Der Anreicherungsfaktor  $\beta$  beschreibt das Verhältnis der Konzentration einer Komponente im Permeat zur Konzentration im Feed, gibt also Auskunft darüber, wie gut einzelne Komponenten im Permeat angereichert werden können:

$$\beta = \frac{w_{iP}}{w_{iF}}$$

In der Membranverfahrenstechnik finden sich häufig noch andere Größen zur Beschreibung

Tabelle 1: Übersicht Membranverfahren [3]

Membranprozess	Phasen	Triebkraft	Membrantyp	Anwendung
Umkehrosmose	fl/fl	Druckdifferenz bis 200 bar	asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membran (LDM)	Aufbereitung wäßriger Systeme
Nanofiltration	fl/fl	Druckdifferenz bis 60 bar	LDM	Fraktionierung von gelösten Stoffen in wäßriger Lösung
Ultrafiltration	fl/fl	Druckdifferenz bis 10 bar	asymmetrische Porenmembran	Konzentrieren, Fraktionieren, und Reinigen makromolekularer, wäßriger Lösungen
Elektrodialyse	fl/fl	elektrisches Feld orthogonal zur Membran	symmetrische LDM mit eingebauten ionogenen Gruppen	Abtrennung von Ionen aus wäßrigen Lösungen
Pervaporation	fl/g	Absenken des permeatseitigen Partialdruckes	asymmetrische LDM	Abtrennung von Spurenstoffen aus wäßrigen oder organischen Lösungen
Gaspermeation	g/g	Überdruck Feed bis 80 bar oder partielles Vakuum permeatseitig	asymmetrische LDM	Trennung: Wasserstoff/Stickstoff, Sauerstoff/Stickstoff

der Trennleistung, beispielsweise das Rückhaltevermögen oder die Selektivität. Das Rückhaltevermögen, als ein Maß für die Trennschärfe definiert sich als:

$$R_i = \frac{w_{iF} - w_{iP}}{w_{iF}} = 1 - \frac{w_{iP}}{w_{iF}}$$

Wobei verschiedene Konzentrationsmaße herangezogen werden können. Die Selektivität ist über die Zusammensetzung des Permeats und des Feeds definiert:

$$S_{ij} = \frac{w_{iP}/w_{jP}}{w_{iF}/w_{jF}}$$

Nach diesen grundsätzlichen Ausführungen zur Pervaporation wird in den nachfolgenden Kapiteln detaillierter auf die hierbei verwendeten Membranen und deren technische Ausführung in Form von Modulen eingegangen. Eine Betrachtung der bisherigen Einsatzgebiete der Pervaporation schließt den allgemeinen Überblick ab.

### 2.2.2 Membranarten

Wie bereits erwähnt unterscheidet man zwischen Lösung-Diffusions- und Porenmembranen [4]. Darüber hinaus kann man hinsichtlich weiterer Eigenschaften klassifizieren. Die nachfolgende Aufzählung gibt einen Überblick:

- Herkunft: biologisch oder synthetisch
- Werkstoff: flüssig oder fest. Bei festem Material: organisch oder anorganisch
- Morphologie: porös oder nichtporös
- Struktur: symmetrisch oder asymmetrisch
- Herstellung: Phaseninversion oder Komposit

Es gibt zwei Arten von Lösungs-Diffusions-Membranen für die Pervaporation:

- hydrophile Membranen: besitzen eine hohe Affinität für Wasser, was bedeutet, dass Wasser die bevorzugt durch die Membran permeierende Komponente ist. Die glasartigen, polaren Materialien sind für große Moleküle undurchlässig, lassen jedoch kleinere Moleküle, wie z.B. Wasser passieren.
- organophile Membranen: hier permeiert bevorzugt die organische Komponente. Das Material ist unpolar und hat gummielastische Eigenschaften. Durch die höhere Beweglichkeit der Molekülketten ist das zur Permeation notwendige freie Volumen größer, weshalb größere Moleküle die Membran passieren können. Durch das Lösen von großen Molekülen im Polymer kommt es häufig zu einer Quellung der Membran.

Neben dieser Unterteilung, die sich an der Trennaufgabe orientiert, ist die Unterscheidung nach dem gewählten Werkstoff möglich: neben den in der Pervaporation bis vor einigen Jahren fast ausschließlich angewendeten organischen Polymermembranen, gibt es inzwischen eine Reihe von

Tabelle 2: Übersicht Membranwerkstoffe in der Pervaporation [5], [6]

Organische Membranen	Anorganische Membranen
Polyvinylalkohol (PVA)	Zeolith-Membrane: Silikalit
Polyvinylalkohol/Polyacrylnitril (PVA/PAN)	ZSM-5
Polyetherimide (PEI)	T-Type/Erionite T
Polydimethylsiloxan (PDMS)	Typ X
Polytetrafluorethylen (PTFE)	Typ Y
Polyether-Block-Polyimid	Typ A

anorganischen Membranen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die zur Zeit in der Pervaporation häufig verwendeten Werkstoffe.

Die anorganischen Membranen bieten im Vergleich zu den polymerischen Membranen einige Vorteile. Die hohe Temperatur- und Druckresistenz wird dabei als Hauptvorteil genannt. Temperaturen von bis zur 150°C bei keramischen Membranen sind möglich [6]. Ebenfalls zeichnen sich diese Membranen durch gute chemische Resistenz aus. Im Gegensatz zu den polymerischen Membranen kommt es zu keiner Quellung der Membran. Diesen Vorteilen stehen natürlich auch Nachteile gegenüber. Im Vergleich zu organischen Membranen sind die keramischen Membranen erheblich teurer. Dies ist unter anderem durch lange Herstellungszeiten, verbunden mit aufwendigen Prozessschritten bedingt.

Bei der Struktur einer Membran sind ebenfalls verschiedene Klassifizierungen möglich. Neben der Unterscheidung zwischen porösen oder nicht-porösen Membranen ist die Änderung der Eigenschaften über die Membrandicke von Bedeutung. Der Stofftransport wird wesentlich durch die Dicke dieser nicht-porösen, aktiven Schicht bestimmt. Um nun akzeptable Stoffflüsse (und auch Selektivitäten) zu erreichen, sind deswegen dünne Membranen erwünscht. Diese Anforderung an die Membran wird durch eine asymmetrische Struktur berücksichtigt. Die dünne, aktive Trennschicht liegt auf einer porösen Stützschiicht, die für die mechanische Stabilität der Membran sorgt. Je nach Herstellungsart kann bei diesen asymmetrisch strukturierten Membranen nochmals zwischen integral-asymmetrischen und zusammengesetzt asymmetrischen Membranen unterschieden werden:

- Bei integral-asymmetrischen Membranen bestehen beide Schichten (Stütz- und Trennschicht) aus demselben Material. Das Phaseninversionsverfahren, mit dem derartige Membranen hergestellt werden können, gliedert sich in verschiedene Einzelschritte [3]. Vor-

aussetzung ist ein Dreistoffsystem aus Polymer, Lösungsmittel und Fällungsmittel mit Mischungslücke:

1. Herstellung einer homogenen Polymerlösung
2. Ausziehen der Gießlösung zu einem Film
3. Verdampfung eines Teils des Lösungsmittels
4. Ausfällung des Polymers
5. Tempervorgang

Die teilweise Verdampfung des Lösungsmittels führt zu einer Anreicherung des Polymers an der Oberfläche. Durch Eintauchen des Polymerfilms in das Fällungsbad wird das Lösungsmittel durch das Fällungsmittel ersetzt. Dadurch gelangt das Gemisch in die Löslichkeitslücke wobei der weitere Austausch des Lösungsmittels durch das Fällungsmittel zu einem Erstarren der polymerreichen Phase führt. Nachdem dieser Austausch abgeschlossen ist, liegen zwei Phasen vor: eine polymerreiche, feste Phase, die das Membrangerüst bildet und eine flüssige Phase ohne Polymer. Die Struktur der Membran wird weitestgehend durch die Zusammensetzung der Polymerlösung und durch die Fällungskinetik bestimmt. Abschließendes Tempern dient dazu Fehlstellen auszuheilen.

- Die zusammengesetzt asymmetrischen Membranen zeichnen sich durch unterschiedliche Materialien von Trenn- und Stützschrift aus. Die auch Komposit-Membran genannten Trennmedien können auf verschieden Arten hergestellt werden: im einfachsten Fall wird die Stützstruktur in eine Polymerlösung eingetaucht, anschließend das Lösungsmittel verdampft, so dass sich eine dünne, nicht-poröse Polymerschicht bildet. Um ein vollständiges Verblocken der porösen Stützstruktur zu vermeiden, wird diese vorher mit einer Gelschicht versehen, die das Eindringen verhindert. Die Polymerkonzentration der Lösung bestimmt dabei die Dicke der aktiven Schicht [3]. Alternativ hierzu gibt es die Grenzflächenpolymerisation. Dies ist eine Polymerisationsreaktion zwischen zwei reaktionsfreudigen Monomeren, die sich in zwei nicht-mischbaren Lösungsmitteln befinden. Die Reaktion findet also nur an der Phasengrenze statt. Bei der Herstellung von Komposit-Membranen wird zunächst die Stützstruktur mit einer Monomer-Lösung getränkt und anschließend mit der anderen Monomer-Lösung in Kontakt gebracht. Die so entstehende sehr dünne Schicht stellt für beide Monomere eine Diffusionsschranke dar, und führt zu einem Abklingen der Reaktion [3].

Als letztes Verfahren sei an dieser Stelle die Plasmapolymersation erwähnt. Die gasförmigen Monomere werden in einem durch ein hochfrequentes, elektrisches Wechselfeld erzeugtes Plasma ionisiert bzw. radikalisiert und die Polymerisation gestartet. Die Polymerketten

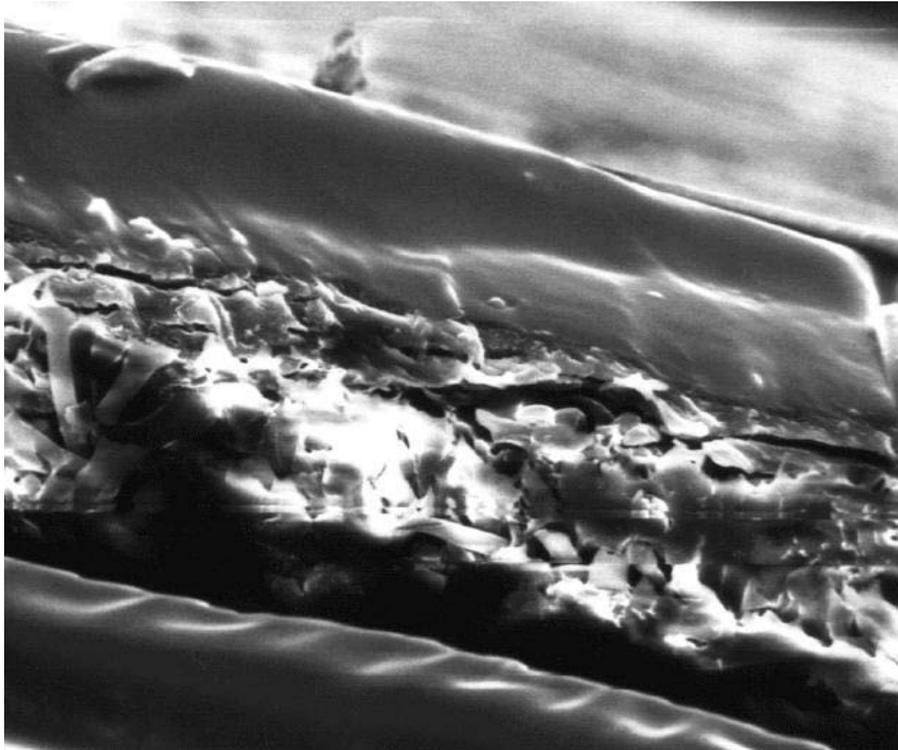


Abbildung 3: *Komposit-Membran der Fa. C.M. Celfa. REM-Aufnahme der Schnittkante*

sinken aufgrund ihres Molekulargewichtes nach unten auf die Trägerschiicht [3].

Abbildung 3 zeigt eine REM-Aufnahme einer Komposit-Membran der Fa. C.M. Celfa, Seewen/Schweiz. Die Ansicht der Schnittfläche zeigt die asymmetrische Struktur aus Trenn- und Stützschiicht. Die obere Trennschiicht besteht aus Polydimethylsiloxan (PDMS) und hat eine Dicke von ca. 10  $\mu\text{m}$ . Die untere, poröse Stützschiicht besteht aus einem Polyether-Copolymer.

Die Herstellung von anorganischen Membranen, insbesondere von Zeolith-Membranen soll an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden. Die vielfältigen Variationen der Herstellung dieser Membranen sind in dem Übersichtsartikel von Tavolaro und Drioli [7] ausführlich beschrieben. Ebenfalls sei auf die Ausführungen von Tusel [6] zu diesem Thema verwiesen.

### 2.3 Modulbauarten

Membranen werden in Modulen eingebaut. Bei der Konstruktion eines Moduls sind viele verschiedene Aspekte zu berücksichtigen, von denen an dieser Stelle nur die wichtigsten genannt werden

sollen [3]. Die Überströmung der Membran sollte möglichst gleichmäßig und turbulent sein. Das Modul muß sowohl ausreichende mechanische und chemische Stabilität aufweisen, sowie eine kompakte Bauform besitzen. Besonders wichtig ist der feed- als auch permeatseitige Druckverlust. Für den Betrieb sind die Möglichkeiten das Modul zu reinigen von Bedeutung. Falls Teile der Membran geschädigt sind, sollte ein Austausch möglich sein. Je nach Einsatzzweck stehen verschiedene Aspekte im Vordergrund, daher sind völlig unterschiedliche Typen von Modulen entwickelt worden.

Im folgenden werden häufig verwendete Modultypen kurz dargestellt:

### **Kapillar- oder Hohlfasermodule**

Diese Art von Modul wird nicht nur in der Pervaporation, sondern z.B. auch in der Ultrafiltration eingesetzt. Die prinzipielle Konstruktion ähnelt einem Rohrbündelwärmeübertrager. Abhängig vom Durchmesser der Membranschläuche spricht man von Kapillar- ( $d_i = 0.5 - 6\text{mm}$ ) oder Hohlfaser-Modulen ( $d_i = 40 - 500\mu\text{m}$ ).

Im Falle von Kapillarmodulen befindet sich die aktive Schicht auf der Innenseite, bei Hohlfasern sind beide Varianten möglich. Abbildung 4 zeigt das Schema einer derartigen Konstruktion. Die Kapillarmodule zeichnen sich durch eine hohe Packungsdichte aus. Negativ wirken sich die meist nur laminare Strömung des Feeds und die geringe Druckfestigkeit der Kapillaren aus [3]. Bei Hohlfasermodulen, mit einer noch höheren Packungsdichte als Kapillarmodule, kommt im Falle der durch die Hohlfasern geführten Strömung ein hoher Druckverlust hinzu. Ebenfalls besteht die Gefahr der Verstopfung durch feinste Partikel.

### **Spiral-Wickelmodule**

Das in der Membrantechnik sehr verbreitete Wickelmodul zeigt in einer schematischen Skizze die Abbildung 5.

Zunächst werden zwei Membranen, zwischen denen ein sog. Permeatspacer liegt, an drei Seiten verklebt. Mehrere derartige Taschen werden mit einem dazwischenliegenden Feedspacer an der noch offenen Seite mit einem Sammelrohr verbunden und schließlich gewickelt. Das Feed kann nun an der Stirnseite in das Modul eintreten, die Membran überströmen wobei das Permeat in den Taschen gesammelt und zum zentralen Rohr geführt wird. Durch diese einfache Konstruktion wird eine kostengünstige Fertigung ermöglicht. Auch dieser Typ besitzt eine hohe Packungsdichte und bedingt durch den Feedspacer auch einen guten feedseitigen Stoffaustausch.

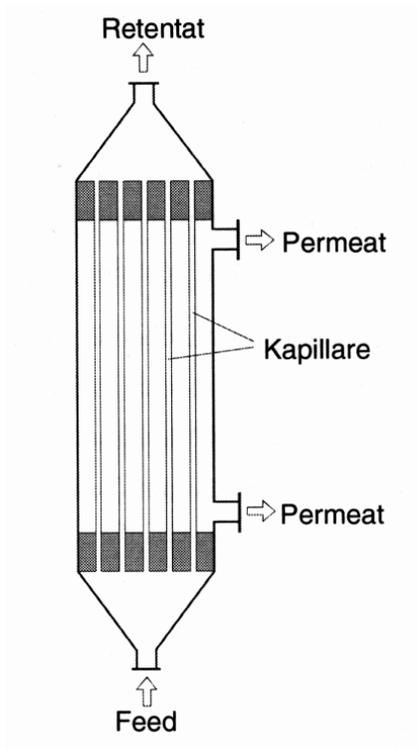


Abbildung 4: *Prinzip eines Kapillar- oder Hohlfasermoduls*

Bedingung für eine derartige Ausführung ist jedoch, dass ein Verkleben oder Verschweißen der Membran möglich ist. Problematisch kann auch die Reinigung der nur schwer zugänglichen Membran sein. Auch die Druckverluste auf der Feed- und Permeatseite sind nicht unerheblich [3]. Die Reihenschaltung mehrerer Wickelelemente zur Bereitstellung von größeren Membranflächen ist relativ einfach möglich.

### **Plattenmodule**

Dieser Modultyp ähnelt einem Platten-Wärmeübertrager. Üblicherweise besteht es aus mehreren Flachmembranen mit Elementen zur Abstützung und beidseitigen Endplatten zum Verspannen des gesamten Stapels. Im Vergleich zu anderen Modulen ist eine große Anzahl von Einzeldichtungen für die hintereinanderliegenden Elemente erforderlich. Über die Anzahl der Membranplatten ist die zur Verfügung stehende Membranfläche relativ einfach variierbar und selbst der Austausch einzelner, evtl. defekter Elemente ist möglich.

Die Module sind sehr robust und mechanisch stabil, sowie wenig anfällig für Verschmutzungen. Im Vergleich zu Wickel- oder Kapillarmodulen haben sie eine wesentlich niedrigere Packungsdichte, was gleichzeitig einen hohen Platzbedarf erfordert. Durch die massive Bauweise in Form

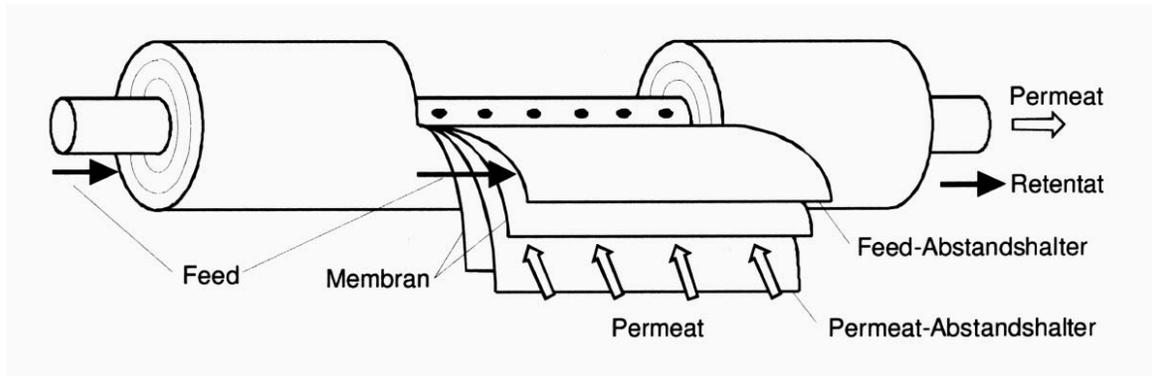


Abbildung 5: *Prinzip eines Spiral-Wickelmoduls*

von Endplatten und Zuganker zum Verspannen sind derartige Module in der Regel sehr schwer und kostenintensiv in der Anschaffung.

Abbildung 6 zeigt ein Plattenmodul der Fa. Sulzer-Chemtech, Neunkirchen. Das Modul zeichnet sich durch einen offenen Permeatraum aus, d.h. das Modul muß in einen vakuumstabilen Behälter eingebaut werden, wodurch das Permeat frei nach außen abströmen kann. Integriert man mehrere Module in einen Behälter kann die Membranfläche wiederum variiert werden. Allerdings steigt durch den zusätzlichen Vakuumbehälter des Moduls der Platzbedarf erheblich.

Das Plattenmodul der Fa. CM-Celfa, Seewen/Schweiz, hat im Gegensatz zu dem Modul der Fa. Sulzer-Chemtech einen geschlossenen Permeatraum, analog zu einem Wärmeübertrager. Dies erfordert enorme Vorspannkräfte an den Zugankern um die erforderliche Dichtigkeit zu erreichen. Abbildung 7 zeigt schematisch den Aufbau dieses Moduls. Im Vergleich zum offenen Permeatraum ist eine kompaktere Bauform möglich.

Als Hauptnachteile dieser Plattenmodule im Vergleich zu anderen Typen sind die geringe Packungsdichte und der höhere konstruktive Aufwand zu nennen. Die technischen Daten eines am Institut vorhandenen Plattenmoduls der Fa. CM-Celfa machen dieses deutlich:

- Abmessungen: 100 x 80 x 50 cm (H x B x T)
- Endplatten: Edelstahl 1.4301, 40 mm stark
- Membranfläche:  $10m^2$
- Gesamtgewicht: ca. 500 kg

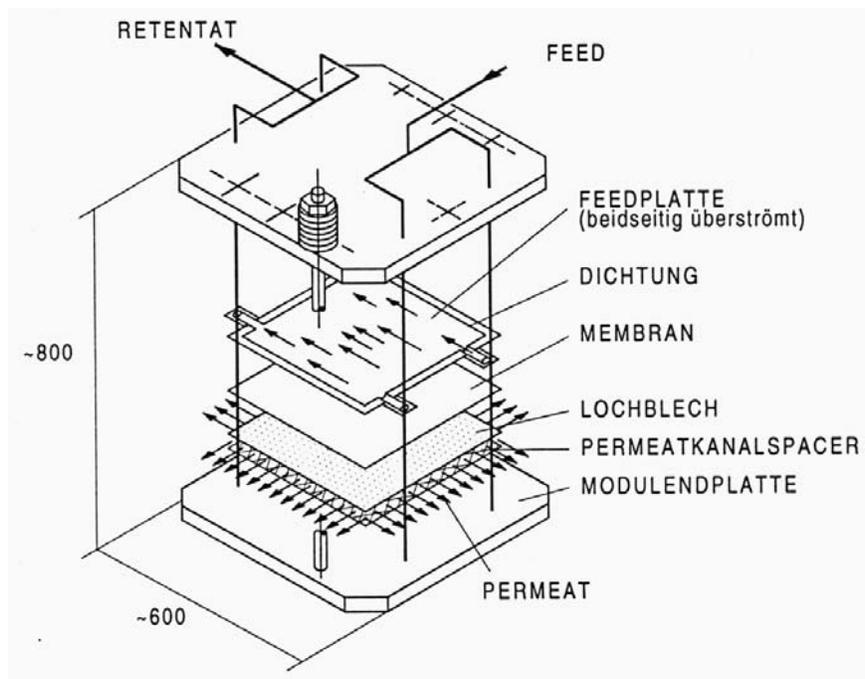


Abbildung 6: Plattenmodul der Fa. Sulzer-Chemtech mit offenem Permeatraum

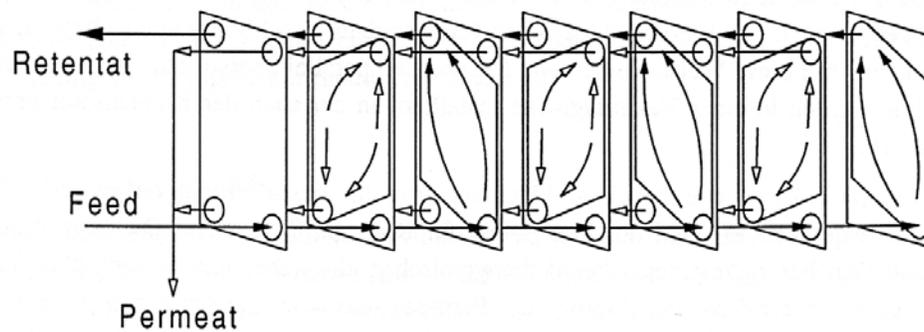


Abbildung 7: Plattenmodul der Fa. CM-Celfa mit geschlossenem Permeatraum

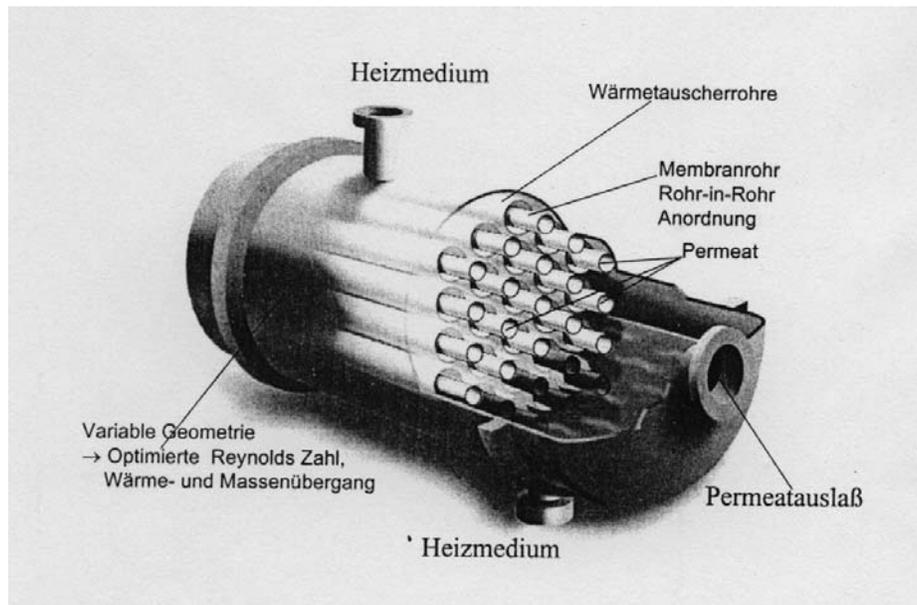


Abbildung 8: Schnitt durch ein isothermes Modul der Fa. Sulzer-Chemtech. [8]

### Isothermes Rohrmodul

Eine neue Entwicklung im Bereich der Modultechnik ist das isotherme Modul der Fa. Sulzer-Chemtech, welches an dieser Stelle kurz vorgestellt werden soll. Abbildung 8 zeigt einen Schnitt durch das Modul. Das Konstruktionsprinzip entspricht dem eines konventionellen Rohrbündel-Wärmeübertragers. In die Rohre sind Membranrohre eingeführt. Über Dichtungen sind Feed- und Permeatseite voneinander getrennt.

Der Fluss an den Rohrmembranen erfolgt üblicherweise von außen nach innen. Laut Angaben der Fa. Sulzer-Chemtech können sowohl Rohrmembranen aus Keramik als auch aus Polymeren eingebaut werden. Die zur Verfügung stehende Membranfläche beträgt zur Zeit bis zu  $1 \text{ m}^2$ , Module bis zu  $10 \text{ m}^2$  sind in der Planung/Fertigung.

Der entscheidende Vorteil dieser Konstruktion liegt darin, dass der bei üblichen Modulen auftretende Temperaturabfall in der Feedströmung durch die Beheizung vermieden werden kann. Der Transmembranfluss ist somit über die gesamte Membranfläche nahezu konstant.

## 2.4 Anwendungen der Pervaporation

Die Trennung oder Aufarbeitung von Stoffströmen durch Membranverfahren hat sich in vielen verschiedenen Bereichen durchgesetzt. Neben der Entwicklung einer künstlichen Niere finden sich

gerade in der Medizintechnik zahlreiche andere interessante Anwendungen [4]. In der Lebensmittelindustrie finden sich häufig Mikro- und Ultrafiltration, die nach wie vor einen hohen Anteil an der Membrantechnik haben [4]. Ebenfalls ein wichtiger Vertreter ist die Umkehrosmose, die in zahlreichen Anlagen zur Trinkwassergewinnung aus Meerwasser zum Einsatz kommt.

Für die Pervaporation lassen sich grundsätzlich drei Gruppen von Anwendungsgebieten angeben:

- Abtrennung von Wasser aus organischen Flüssigkeiten
- Trennung von organischen Gemischen
- Abtrennung von Organika aus wässrigen Lösungen

#### 2.4.1 Abtrennung von Wasser

Bei der Produktion organischer Lösungsmittel müssen diese häufig aufkonzentriert werden. Bei vielen Organika ist dies schwierig, da viele mit Wasser eine azeotrope Mischung bilden, beispielsweise Wasser-Ethanol. Reines Ethanol zu erhalten ist mit herkömmlichen Verfahren wie Destillation nicht ohne erheblichen Mehraufwand möglich (Einsatz von Schleppelement oder Zweidruckdestillation).

Hier bietet die Pervaporation eine echte Alternative, da die Trennung unabhängig vom Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht ist. Im Bereich der Lösungsmittelentwässerung gehört sie bereits zum Stand der Technik.

In den letzten Jahren ist das Interesse an keramischen Membranen und deren Einsatz stark gewachsen. Gerade im Bereich Entwässerung von Lösungsmitteln wird immer häufiger dieser Membran-Typ eingesetzt, da zum Beispiel wesentlich höhere Feedtemperaturen möglich sind. Ebenfalls spielt die hohe Chemikalienbeständigkeit eine besondere Rolle.

Inzwischen gibt es eine Vielzahl ( $> 100$ ) von industriellen Anlagen, die zur Entwässerung von Lösungsmitteln dienen. Beispielsweise eine Pervaporationsanlage der Fa. Bayer AG, Leverkusen zur Entwässerung von Isopropanol oder Acetonitril [9] mit einer Membranfläche von  $238 \text{ m}^2$ . Ebenfalls erwähnt sei hier die diskontinuierliche Aufarbeitung eines Lösungsmittels der Fa. BASF AG mit  $60 \text{ m}^2$  [10]. Tusel [6] listet eine Reihe von verschiedenen Anlagen zur Lösungsmittelentwässerung auf.

Eine weitere Anwendung ist die kontinuierliche Abtrennung von Wasser aus Veresterungsreaktoren [11]. Dabei wird Wasser, das bei Veresterungsreaktionen als nicht erwünschtes Nebenprodukt anfällt, aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

### 2.4.2 Trennung von organischen Gemischen

Durch Fortschritte im Bereich der anorganischen Membranen ist die Trennung von Organika wieder Gegenstand verschiedener Forschungsarbeiten. Mögliche Anwendungen sind die Alkohol-Ether-Trennung (MeOH/MTBE oder EtOH/ETBE) oder die Trennung von Alkohol-Aromaten (MeOH/Toluol oder EtOH/Toluol). Die Trennung von C-8 Isomeren (z.B. o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol und Ethylbenzol) wird ebenfalls in der Literatur erwähnt [3], [12].

### 2.4.3 Abtrennung von Organika

Die organophile Pervaporation ist im Gegensatz zur hydrophilen Variante mit einem deutlichen Nachteil verbunden. Bei der Entwässerung von Organika ist das Ziel trotz unterschiedlicher Feedkomponenten immer die Abtrennung von Wasser. Im anderen Fall ist die Situation genau umgekehrt: das Wasser ist die Komponente, die möglichst nicht permeieren sollte und die Zahl der Komponenten, die abgetrennt werden sollen, ist (fast) beliebig groß. Diese Vielfalt an Stoffgemischen erfordert eine ständige Anpassung und Modifizierung von Membranen und deren Materialien. Desweiteren ist die Vorhersage oder Modellierung über das Permeationsverhalten von Komponenten sehr schwierig bzw. noch nicht möglich.

Ungeachtet dieses Nachteils besitzt die organophile Pervaporation durchaus ein interessantes Anwendungspotenzial, was die große Anzahl von Forschungsarbeiten zu diesem Thema deutlich macht. Eine industrielle Anwendung der organophilen Pervaporation ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben, daher werden an dieser Stelle einige Forschungsprojekte vorgestellt.

Bei der Sanierung einer CS<sub>2</sub>-Altlast in Thüringen wurden unterschiedliche Aufbereitungsverfahren im Rahmen eines Förderprojektes untersucht. Neben dem Stripp-Verfahren an Aktivkohle wurde die Pervaporation zur Reinigung des kontaminierten Grundwassers eingesetzt. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung wirtschaftlicher Aspekte sehen die Autoren neben ökologischen auch ökonomische Vorteile für die Membrantechnik [13]. Die als Nachteil bewerteten hohen Anschaffungskosten werden durch günstige Betriebskosten mehr als ausgeglichen. Bei der Pervaporation kann es im Gegensatz zum Stripp-Verfahren zu keiner Verlagerung der Schadstoffe und die gewünschte Reinigungsleistung konnte mit der verwendeten Membran erreicht werden.

Hausmanns erläutert in seiner Arbeit mehrere Anwendungsmöglichkeiten der organophilen Pervaporation [14]. Die Kombination mit einem Fermenter zu einem Pervaporations-Bioreaktor Hybridverfahren ermöglicht die Abtrennung inhibierender Substanzen und eine kontinuierliche Fermentation. Ebenfalls wird der Einsatz der Pervaporation zur Entalkoholisierung von Wein und Bier erörtert. Durch hohe Selektivitäten bezüglich Ethanol kann der Verlust von geschmacksbeeinflussenden Aromastoffen vermieden werden. Als letztes Beispiel wird die Abtrennung von

Aromakomponenten als Beispiel für den Einsatz des Membranverfahrens in der Lebensmitteltechnologie beurteilt. Aromaverluste durch die Aufkonzentrierung von Fruchtsäften durch Verdampfen könnten durch die vorherige Abtrennung der Aromen mittels Pervaporation vermieden werden [14].

Eine große Anzahl der Forschungsarbeiten befaßt sich mit dem Einsatz der Pervaporation zur Abwasserreinigung. Neben der Abtrennung der organischen Komponenten können diese gleichzeitig, wenn gewünscht, in den Produktionsprozess zurückgeführt werden. Zwei Ziele sind somit möglich: einerseits die Einhaltung von gesetzlichen Grenzwerten für die ordnungsgemäße Entsorgung und die Rückgewinnung von Wertstoffen für die Produktion.

In diesem Zusammenhang sind besonders zwei Forschungsvorhaben zu erwähnen, die am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik durchgeführt wurden. Die Lösungsmittelrückgewinnung aus Abluftströmen durch Absorption und Pervaporation wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. Byk Gulden, Singen untersucht [15]. Die Wasserreinigung durch Pervaporation in Kombination mit einem photochemischen Schadstoffabbau wurde ebenfalls im Rahmen eines Forschungsprojektes bearbeitet. Hier konnte gezeigt werden, dass ein wirtschaftlicher Einsatz dieses Hybridverfahrens möglich ist. Im Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben PWAB 96 177 findet sich ein detaillierter Überblick über den Stand des Einsatzes der Pervaporation zur Abwasserreinigung [16].

## 3 Experimentelle Untersuchungen

### 3.1 Modellsubstanzen und Analysen

#### Tenside

Als Tenside werden im allgemeinen Verbindungen bezeichnet, deren Molekülaufbau durch einen hydrophilen (polaren) und einen hydrophoben (unpolaren) Teil gekennzeichnet ist. Infolge dieses amphiphilen Charakters sind Tenside in Wasser grenzflächenaktiv, d.h. sie reichern sich an den Grenzflächen der wässrigen Phase an. Bei diesem adsorptiven Vorgang werden monomolekulare Filme ausgebildet, die die Eigenschaften des Systems nachhaltig beeinflussen können. Die Grenzflächenadsorption der Tenside führt aus thermodynamischen Gründen zu folgenden Effekten [17]:

- Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und der angrenzenden Phase
- Veränderung der Benetzungseigenschaften zwischen Wasser und Feststoffen

Eine weitere besondere Eigenschaft der Tenside ist die reversible Bildung größerer Molekülverbände (Micellen) beim Überschreiten einer charakteristischen Konzentration (sog. critical micelle concentration, abgek. cmc). Abbildung 9 zeigt den Zusammenhang zwischen der Tensidkonzentration und der Oberflächenspannung. Bei der Betrachtung anderer Eigenschaften wie z.B. der spezifischen Leitfähigkeit oder dem osmotischen Druck stellt die cmc einen ähnlichen markanten Punkt dar.

Entsprechend ihrem Molekülaufbau kann man die Tenside nach ihren hydrophilen Gruppen einteilen. Man unterscheidet folgende Untergruppen:

- Anionische Tenside
- Kationische Tenside
- Amphotere Tenside
- Nichtionische Tenside

Das mit Abstand wichtigste Anwendungsgebiet von Tensiden ist der Wasch- und Reinigungsmittelsektor. Daneben werden Tenside in der Textil- und Faserindustrie eingesetzt.

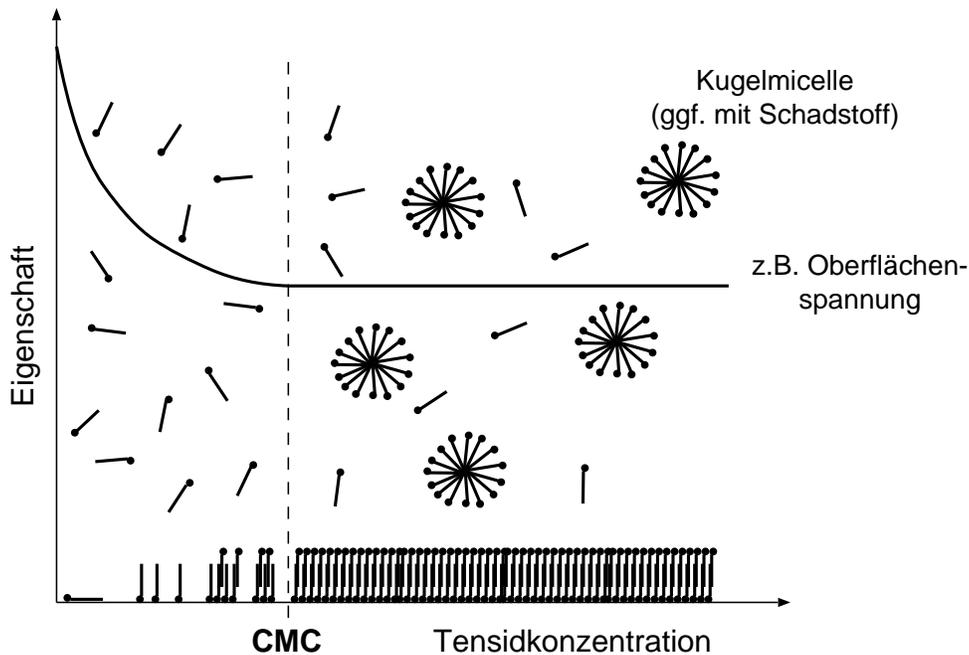


Abbildung 9: *Einfluß der Tensidkonzentration auf die Oberflächenspannung*

Im Rahmen des VEGAS-Projektes wird eine Mischung aus zwei Tensiden der Fa. BASF verwendet (Lutensol FSA 10 und Lutensit AB-0). In Tabelle 3 sind die wichtigsten technischen Informationen zusammengestellt.

Für die Extraktion bei der In-situ Bodensanierung ist das Solubilisationsvermögen dieser Tenside von entscheidender Bedeutung: grundsätzlich kann ein Tensid im Kern der Micelle, der aus den hydrophoben Molekülresten gebildet wird, wasserunlösliche Substanzen wie z.B. Xylol lösen. Diese Eigenschaft ist Grundlage für die bereits erwähnte Reinigungswirkung der Tenside. Die Menge an solubilisiertem Substrat ist sowohl von der Beschaffenheit des Tensids, als auch vom Substrat selbst abhängig. Für vertiefende Informationen sei hier auf die Vielzahl der zu diesem Thema vorhandenen Literatur verwiesen [17].

Die Untersuchungen wurden zunächst auf wässrige Lösungen mit dem nichtionischen Tensid Lutensol FSA 10 beschränkt, da bei diesem Tensid aufgrund des nichtionischen Charakters eine größere Löslichkeit in der organophilen Membran erwartet wurde. Bei dem ionischen Tensid Lutensit AB-0 (polar) ist die Löslichkeit sehr gering. Eine nennenswerte Permeation durch die organophile Membran ist in diesem Fall nicht zu erwarten.

Das Tensid Lutensol FSA 10 ist eine rötliche Flüssigkeit, die zur Sedimentbildung neigt. Es ist in Trinkwasser und dest. Wasser klar löslich.

Tabelle 3: Technische Informationen zu den verwendeten Tensiden [18]

Eigenschaft	Einheit	Lutensol FSA 10	Lutensit AB-O
chem. Charakter	-	Ölsäureamidethoxylat mit 10 Ethoxylgruppen	Dioctylsulfosuccinat, Natriumsalz in Wasser-Neopentylglykol
Lieferform	-	flüssig	flüssig
pH-Wert (5 % in Wasser)	-	8	6,5
Molare Masse	g/mol	ca. 720	
Dichte (23°C)	g/cm <sup>3</sup>	1,02	1,1
Viskosität (Brookfield)	mPa · s	70 (60°C)	
Oberflächenspannung in dest. Wasser (DIN 53914)	mN/m	33	29
cmc	g/l	0,02 (25°C)	

Die quantitative Analyse des Lutensol FSA 10 wurde mit einem HPLC der Fa. Hewlett-Packard, Modell 1100 mit Brechungsindex- und Diodenarray-Detektor, durchgeführt. Die dazu eigens erarbeitete Methode ist im Anhang D wiedergegeben.

### Schadstoffe

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden die Untersuchungen auf Modellschadstoffe beschränkt. Es handelt sich dabei um p-Xylol und Naphthalin. Beide Substanzen sind in Wasser nur schwer- bis fast unlöslich. Sie sind Bestandteile von Diesel- und Heizölen, wobei Naphthalin zur Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) gehört. Bei Sanierungsaufgaben fallen sie häufig als Bestandteil von Bodenextrakten an. Sie haben einen Siedepunkt von deutlich über 100 °C und sind somit höhersiedend als Wasser.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Stoffdaten und Eigenschaften findet sich im Anhang A und B. Die Analyse erfolgte mit der bereits erwähnten HPLC-Apparatur unter Verwendung der in Anhang D beschriebenen Methode. Somit war eine gleichzeitige Bestimmung von Tensid und Schadstoff möglich.

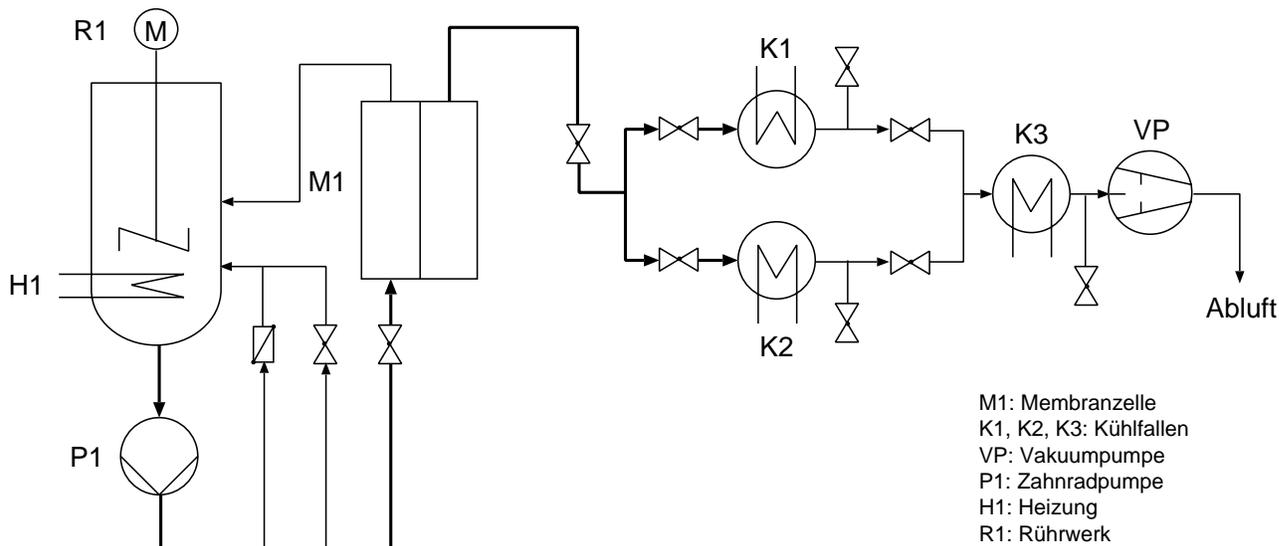


Abbildung 10: Fließbild der Laboranlage

## 3.2 Experimentelle Ausstattung

### 3.2.1 Laboranlage

Basierend auf den Erfahrungen und Meßwerten, die an der zu Projektbeginn vorhandenen Laboranlage (im folgenden Laboranlage I genannt) gewonnen wurden, ist eine neue Versuchsanlage projektiert und aufgebaut worden (Laboranlage II). Die Konstruktion der Membranzelle wurde vollständig überarbeitet und die gesamte Anlage wesentlich kompakter gestaltet. Ein Vergleich der in Laboranlage I und II ermittelten Messwerte zeigt, dass die Strömungsverhältnisse an der neuen Membranzelle wesentlich günstiger sind.

Das Fließbild der neuen Anlage ist identisch mit der alten Versuchseinrichtung. In Abbildung 10 ist das Verfahrensfließbild wiedergegeben. Ausgehend vom Vorlagebehälter mit ca. 5 l Volumen wird das Feedgemisch mittels einer Pumpe zur Membranzelle gefördert. Der Retentatstrom gelangt zurück in den Feed-Behälter. Das Permeat wird in Kühlfallen, die mit flüssigem Stickstoff befüllt sind, ausgefroren und zur Analyse vorbereitet. Der transmembrane Fluß (Permeatstrom) wird durch Auswiegen der Kühlfallen ermittelt. In regelmäßigen Abständen werden Proben aus dem Feedbehälter und Permeatproben entnommen, so dass alle zur Auswertung benötigten Konzentrationen zur Verfügung stehen. Durch den wechselseitigen Einsatz der beiden Kühlfallen kann ein kontinuierlicher Versuchsbetrieb gewährleistet werden. Die dritte Kühlfalle vor der Vakuumpumpe dient lediglich zum Schutz derselben, um zu verhindern, dass kondensierbare Substanzen in das Pumpenöl gelangen. Das eigentliche Herzstück der Laboranlage ist die Membranzelle. Diese enthält die Pervaporationsmembran mit einer Fläche von ca. 50 cm<sup>2</sup>, die spiralförmig von

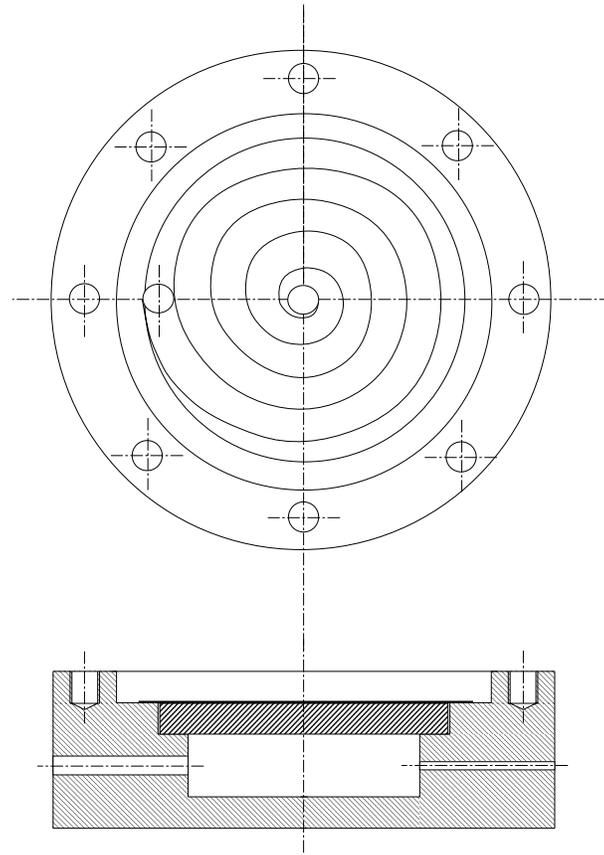


Abbildung 11: *Schnittzeichnung der Membranzelle*

innen nach außen überströmt wird. Die Membran ist permeatseitig durch eine Metallsinterplatte abgestützt und mit Dichtungen versehen. Abbildung 11 zeigt die Membranzelle: das untere Teil ist geschnitten, das obere Stück zur Ansicht der Strömungskanäle nach oben geklappt. Die Zelle ist aus rostfreiem Edelstahl in der institutseigenen Werkstatt angefertigt worden. Die gesamte Zelle ist im Versuchsbetrieb mit Isoliermaterial umhüllt, um Wärmeverluste zu minimieren. In Abbildung 12 sind zwei Strömungskanäle in einer Detailzeichnung vergrößert wiedergegeben. Mit den gegebenen geometrischen Abmessungen und dem Volumenstrom kann die Reynolds-Zahl als Kriterium für die Turbulenz berechnet werden. Die Reynolds-Zahl ( $Re$ ) läßt sich wie folgt berechnen:

$$Re = \frac{w \cdot d_h}{\nu} \quad (1)$$

$w$ : mittlere Strömungsgeschwindigkeit

$d_h$ : hydraulischer Durchmesser

$\nu$ : kinematische Viskosität

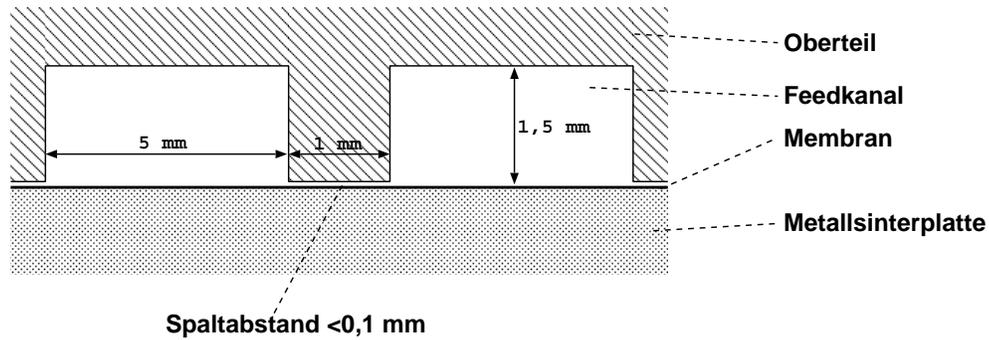


Abbildung 12: *Detailausschnitt aus der Membranzelle*

Der hydraulische Durchmesser für ein nicht kreisförmiges Profil berechnet sich aus der Gleichung:

$$d_h = \frac{4F}{U} \quad (2)$$

F: Querschnittsfläche

U: Umfang der durchströmten Fläche

Für eine typische Versuchssituation kann die Re-Zahl mit folgenden Angaben bestimmt werden:

- Abmessungen Feedkanal: Breite 5 mm; Höhe 1,5 mm (s. Abbildung 12)
- Volumenstrom Feed: 120 l/h (lt. Versuchsprotokoll)
- kinematische Viskosität von Wasser bei 50 °C (lt. VDI Wärmeatlas):  $0.554 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

damit errechnet sich die Re-Zahl für diesen Zustand zu

$$\text{Re}(50^\circ\text{C}) = \frac{4.44 \text{ m/s} \cdot 2.31 \cdot 10^{-3} \text{ m}}{0.554 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}} = 18513$$

Eine ausreichend hohe Turbulenz ist also bei diesen Verhältnissen gegeben, so dass der Einfluss der Konzentrationspolarisation gering ist.

### 3.2.2 Pilotanlage

Das Verfahrensfließbild der halbtechnischen Versuchsanlage ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Anlage wurde im Rahmen des Forschungsprojektes PWAB 96 177 konzipiert und aufgebaut. Für

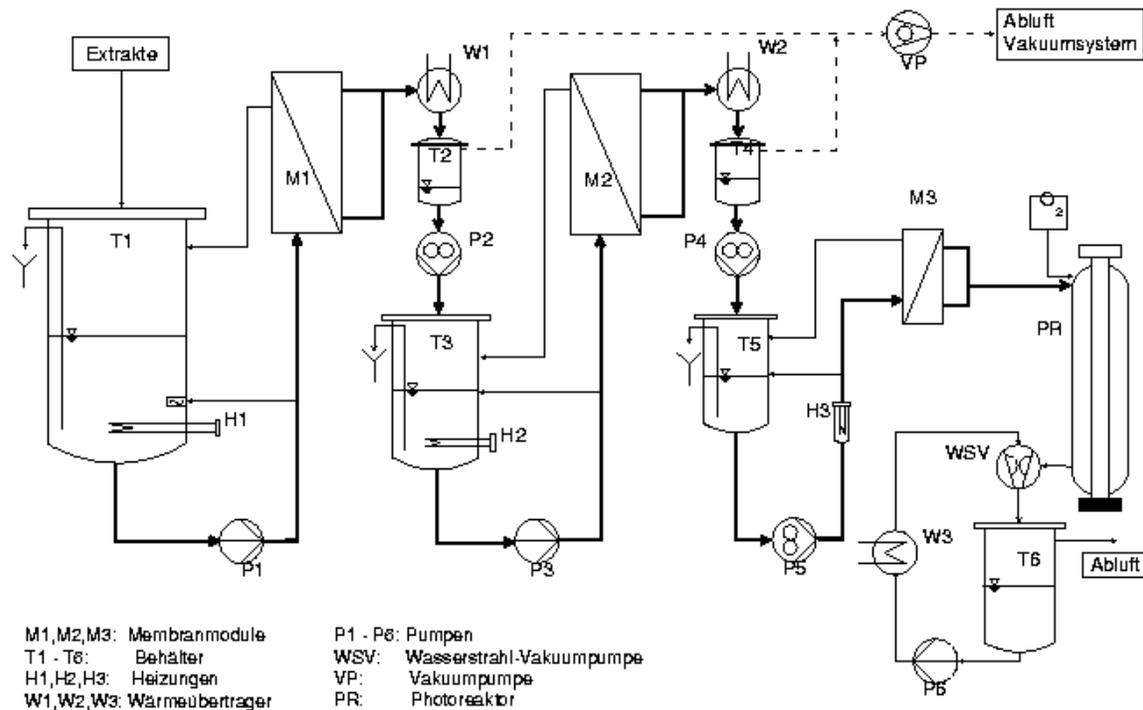


Abbildung 13: Verfahrensfließbild der Pilotanlage

dieses Forschungsprojekt wurden lediglich geringfügige Änderungen durchgeführt, die an entsprechender Stelle erläutert werden. Das aufzuarbeitende Gemisch wird in den Vorlagebehälter T1 eingefüllt, der ein Volumen von ca. 1 m<sup>3</sup> hat. Über die Heizung H1 (20 kW Leistung) kann das Feed auf die gewünschte Temperatur erwärmt werden, beispielsweise 50 °C. Durch die Pumpe P1 wird die Flüssigkeit zum Membranmodul gefördert und, nachdem es die Membran überströmt hat, wieder zum Vorlagebehälter geführt. Der gesamte Behälter sowie die abgehenden Leitungen sind isoliert, um Wärmeverluste zu vermeiden. Der gewünschte Feedstrom kann über ein Membranventil und einer Bypass-Leitung manuell geregelt werden, dabei ist ein maximaler Volumenstrom von 2000 l/h möglich.

Permeatseitig wird über eine Flüssigkeitsringpumpe (VP) ein Vakuum angelegt, wobei der gewünschte Druck durch Zugabe von Umgebungsluft manuell über ein Ventil eingeregelt werden kann. Das Permeat wird im Kondensator W1 aufgefangen und im Behälter T2 gesammelt. Die Zahnradpumpe P2 fördert das Kondensat aus dem Vakuumbereich in den Vorlagebehälter T3 (Normaldruck) der zweiten Stufe. Von dort aus wird das nun mit Schadstoffen angereicherte Wasser der zweiten Membranstufe zugeführt und analog zur ersten Stufe behandelt. Das mit Schadstoff sehr viel höher angereicherte Permeat der zweiten Stufe wird wiederum bei gleichem Druck auskondensiert und kann, wenn gewünscht, der dritten Stufe als Feed zugeführt werden. Wahlweise kann

jedoch das Permeat der ersten Stufe direkt zur dritten Stufe geleitet werden.

Nach der dritten Stufe kann das Permeat entweder, wie gewohnt auskondensiert werden oder direkt in einen Photoreaktor geleitet werden. Die Kombination der Pervaporation mit dem photochemischen Schadstoffabbau war Gegenstand des Forschungsprojektes PWAB 96 177. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde der Photoreaktor nicht einbezogen, sondern soll nur der Vollständigkeit halber an dieser Stelle erwähnt werden.

In der Pilotanlage wurden zunächst Plattenmodule der Fa. CM-Celfa (Seewen, Schweiz) eingebaut. Die erste Stufe hat eine Membranfläche von  $8 \text{ m}^2$ ; die zweite wurde mit  $2 \text{ m}^2$  bestückt. Das Plattenmodul der dritten Stufe beinhaltet  $0.3 \text{ m}^2$  Membranfläche. Die verwendete Membran ist die gleiche wie bei den Laborversuchen, eine Kompositmembran bestehend aus einer  $10 \text{ }\mu\text{m}$  dicken aktiven Schicht aus Polydimethylsiloxan (PDMS) und einer porösen Unterstruktur aus Polyethercopolymer (s. Abbildung 3). Zur mechanischen Unterstützung der Membran ist permeatseitig zusätzlich ein Polypropylenvlies unterlegt. Die Pilotanlage wurde im Rahmen dieser Forschungsarbeit derart modifiziert, dass auch ein Modul der Fa. Sulzer-Chemtech (Neunkirchen, Saarland) eingebaut werden kann (s. Abbildung 6). Das Modul wurde vor Versuchsbeginn mit einer neuen Membran bestückt, da es bereits im Rahmen eines anderen Forschungsvorhabens eingesetzt wurde. Es beinhaltet nun  $2.5 \text{ m}^2$  einer PDMS-Kompositmembran mit einer aktiven Schicht von ebenfalls  $10 \text{ }\mu\text{m}$  Dicke (Herstellerangabe). Das Modul der ersten Stufe der Fa. CM-Celfa mußte ebenfalls neu bestückt werden, da es Undichtigkeiten aufwies, bedingt durch Metallpartikel, die die Membranen beschädigt haben. Um derartige Zwischenfälle in Zukunft vermeiden zu können, wurden vor den Modulen Edelstahl Einzelkerzenfilter mit einer Feinheit von  $5 \text{ }\mu\text{m}$  eingebaut.

Zur Steuerung der teilautomatisierten Anlage ist eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) installiert. Sie überwacht und regelt die Temperaturen in den Vorlagebehältern und kontrolliert außerdem die Füllstände. Dazu sind in den Behältern der zweiten und dritten Stufe Schwimmerschalter eingebaut, die einen maximalen bzw. minimalen Füllstand an die SPS melden und so eine Abschaltung der Stufe oder ggf. der gesamten Anlage bewirken. Am Vorlagebehälter der ersten Stufe wird lediglich ein minimaler Füllstand zu Sicherung der eingebauten Heizstäbe über einen Schwimmerschalter kontrolliert. Die Temperatur- und Druckmessung erfolgt über eine separate Messwerterfassung, wobei die Temperaturen über Platin-Widerstandsthermometer des Typs Pt100 gemessen werden. Die Druckmessung erfolgt über Membrandruckaufnehmer. Die gesamten Messwerte werden in einem A/D-Wandler zusammengefaßt, der wiederum über

ein Computer ausgelesen wird. Zusammen mit der Uhrzeit werden die Messwerte in einer Datei gespeichert, so dass Temperatur- und Druckprofile über den Versuchszeitraum erstellt werden können.

An den Behältern können Proben zur Analyse entnommen werden, so dass Feed- und Permeatkonzentrationen festgestellt werden können. Durch Auswiegen der Permeatmenge kann der transmembrane Fluss bestimmt werden.

### 3.3 Versuchsprogramm

Zur Untersuchung des Pervaporationsverhaltes der verschiedenen Substanzen (Tenside und Schadstoffe) wurden unterschiedliche Versuchsreihen durchgeführt.

Zunächst konzentrierten sich die Versuche auf die Ermittlung von Basisdaten an der Laboranlage. Es sollte überprüft werden, inwieweit das Tensid durch die Membran zurückgehalten werden kann. Dies ist ein sehr wichtiges Kriterium für die Eignung dieses Verfahrens zur Aufarbeitung von Bodenextrakten.

Bereits auf dem BWPLUS-Statusseminar im März 2000 konnte basierend auf Laborversuchen gezeigt werden, dass das Tensid fast vollständig zurückgehalten wird. Aufgrund dieser positiven Ergebnisse, wurden dem Tensid-Wasser-Gemisch nun einzelne Modellschadstoffe zugemischt. Beginnend mit dem Gemisch Lutensol FSA10/p-Xylol/Wasser wurden unter typischen Versuchsbedingungen (Feedtemperatur 50 °C, Permeatdruck 30 mbar und Feedtemperatur 40 °C, Permeatdruck 30 mbar) Versuche an der neuen Laboranlage II durchgeführt. Zum Vergleich wurden ebenfalls Versuche mit einem Gemisch aus Wasser/p-Xylol, also ohne Tensid durchgeführt. Die maximale Konzentration von p-Xylol in Wasser ist aufgrund der geringen Löslichkeit sehr niedrig. Laut Literatur lösen sich lediglich 201,7 Gew.-ppm (bei 25 °C) in Wasser [19]. Um sicher zu vermeiden, dass keine Tröpfchen ungelöst im Wasser zurückbleiben, müssen besondere Maßnahmen ergriffen werden. Bei den Vorlagevolumina, die für die Laboranlage benötigt werden, wurde ein Ultraschallbad zur Solubilisierung eingesetzt.

Versuche an der halbertechnischen Versuchsanlage wurden im Anschluß mit dem Gemisch Lutensol FSA10/p-Xylol/Wasser durchgeführt. Auch hier wurden zum Vergleich Versuche mit dem entsprechenden Gemisch ohne Tensid durchgeführt.

Im Rahmen kleinerer Versuchsreihen wurden weitere Schadstoffe untersucht. Hierbei handelt es sich um die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphthalin und Pyren. Beide sind ebenfalls in Wasser schwer löslich. Mit dem anionischen Tensid Lutensit AB-O wurden lediglich Screeningversuche durchgeführt.

## 4 Versuchsergebnisse und Diskussion

### 4.1 Laboranlage

Zunächst wurde an der Laboranlage untersucht, wie sich das Tensid Lutensol FSA10 als Bestandteil des Feed bei der Pervaporation verhält. Es galt zu klären, ob es durch die Membran permeiert oder zurückgehalten wird. Als Membran wurde die im Rahmen von verschiedenen Forschungsprojekten verwendete Kompositmembran aus Polydimethylsiloxan der Fa. CM Celfa ausgewählt. Als Ergebnis dieser Vorversuche konnte festgestellt werden, dass unter üblichen Versuchsbedingungen kein Tensid auf der Permeatseite gefunden werden konnte. Das nichtionische Molekül kann aufgrund dessen Größe die Membran nicht passieren. Diese Ergebnisse aus den Vorversuchen konnten bereits auf dem Statuskolloquium im März 2000 vorgestellt werden.

Nachdem nun eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung weiterer Versuche gegeben war, sollten ebenfalls an der Laboranlage grundlegende Daten über das Verhalten von Modellschadstoffen ermittelt werden. Zunächst konzentrierten sich die Versuche auf den Modellschadstoff p-Xylol. Als Feedlösung für die Laboranlage wurde zunächst eine Mischung aus demineralisiertem Wasser und p-Xylol ohne Tensid gewählt. Die Konzentration von p-Xylol ist aufgrund der nur geringen Löslichkeit sehr niedrig. Unter Einsatz eines Ultraschallbades konnte eine maximale Konzentration von ca. 100 ppm in Wasser erreicht werden, laut Literaturquellen beträgt die maximale Löslichkeit bei 20 °C im Bereich von 200 ppm (ppm = mg/l). Mit dieser Lösung wurden nun Versuche an der Laboranlage durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 wiedergegeben.

Dargestellt ist der gesamte Transmembranfluss (TMF), der Transmembranfluss von p-Xylol und der berechnete Anreicherungsfaktor, aufgetragen über der Konzentration von p-Xylol im vorgelegten Feed. Ebenfalls sind in Abbildung 14 die Ergebnisse der Versuche darbgestellt, bei denen im Feed zusätzlich das Tensid Lutensol FSA10 vorhanden ist. Durch das Solubilisationsvermögen des Tensids sind bei diesem Gemisch wesentlich höhere Xylol-Konzentrationen möglich.

Beide Versuchsreihen wurden bei einer Feedtemperatur von 50 °C und einem Permeatdruck von 30 mbar durchgeführt. Der gesamte transmembrane Fluss liegt im betrachteten Konzentrationsbereich zwischen 0,30 und 0,43 kg/m<sup>2</sup>h, der Mittelwert für die Versuche ohne Tensid liegt bei 0,377 kg/m<sup>2</sup>h, mit Tensid bei 0,365 kg/m<sup>2</sup>h. Der Transmembranfluss Xylol nimmt im Bereich zwischen 50 und 350 ppm in guter Näherung linear zu. Im unteren Konzentrationsbereich liegen die Werte oberhalb dieses linearen Zusammenhangs. Dies spiegelt sich im unteren Diagramm wieder. Der Anreicherungsfaktor liegt im entsprechenden Bereich um Werte von 250. Durch die

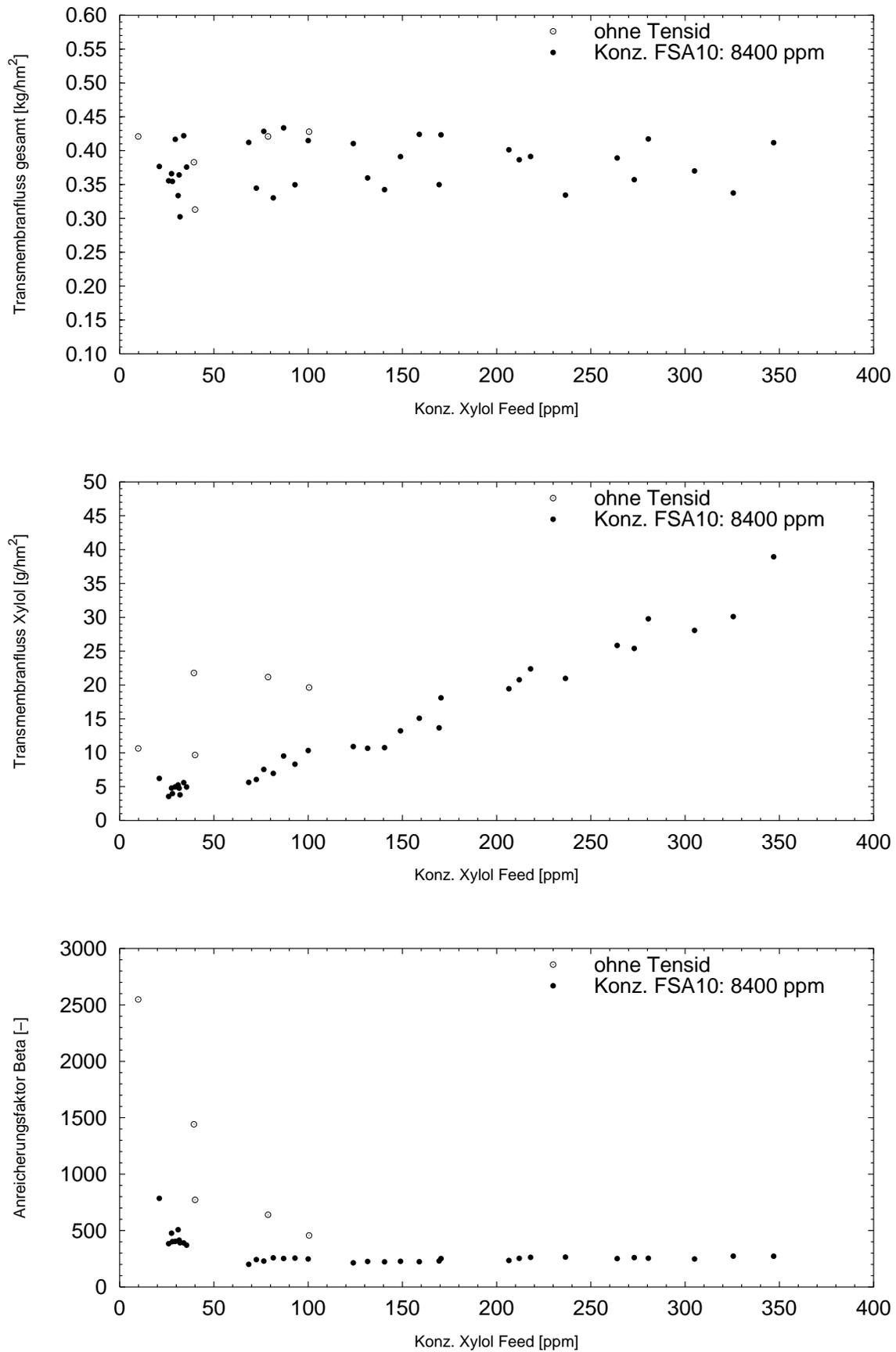


Abbildung 14: Ergebnisse der Laborversuche mit *p*-Xylol als Modellschadstoff. Vergleichende Darstellung mit und ohne Zugabe von Lutensol FSA10. Versuchsbedingungen: Feedtemperatur 50 °C, Permeatdruck 30 mbar

Zunahme des TMF Xylol bei niedrigen Konzentrationen steigt der Anreicherungsfaktor deutlich an. Die Werte für die Versuchsreihe ohne Tensid liegen im vergleichbaren Konzentrationsbereich deutlich über denen mit Tensid. Ein Einfluss des Tensids auf den Stofftransport ist also ohne Zweifel zu erkennen. Das Vorhandensein des Tensids verringert den Stofftransportstrom an Xylol um ca. die Hälfte.

Als Ergebnis dieser Versuchsreihen kann daher zusammengefaßt werden, dass einerseits die selektive Abtrennung von p-Xylol aus dem Gemisch Xylol/Tensid/Wasser sehr gut möglich ist und andererseits das Tensid eine Verringerung des Stofftransports bewirkt. Letzteres kann dadurch erklärt werden, dass an der Membranoberfläche zunächst aus den vorhandenen Mizellen Xylol freigesetzt werden muß.

In Abbildung 15 sind in einer vergleichenden Darstellung zwei Versuchsreihen dargestellt, die sich durch die eingestellte Feedtemperatur unterscheiden. Die Konzentration des Tensids liegt einmal bei 7800 und bei der anderen Versuchsreihe bei 8400 ppm im vergleichbaren Bereich. Beide Werte liegen deutlich über der kritischen Micellbildungskonzentration von 0,02 g/l.

Der gesamte Transmembranfluss bei einer Feedtemperatur von 40 °C liegt im Mittel bei 0,196 kg/m<sup>2</sup>h deutlich unter dem Wert bei 50 °C. Ein Vergleich des Xylol-Flusses zeigt allerdings keinen signifikanten Unterschied. Der Unterschied im TMF besteht also in einem deutlich geringeren Wasser-Fluss. Auf Konzentrationen umgerechnet ergeben sich somit die im unteren Diagramm dargestellten höheren Anreicherungsfaktoren als bei 50 °C.

Die niedrigere Feedtemperatur wirkt sich also nur unwesentlich auf den TMF an Xylol aus, im Gegensatz zum Wasser.

Nach dem Modellschadstoff p-Xylol sollte ein weiterer Schadstoff untersucht werden. Die Wahl fiel auf den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff Naphthalin, welcher ebenfalls in Wasser sehr schlecht löslich ist und einen hohen Siedepunkt besitzt (bei 1 bar: 218 °C). Naphthalin tritt häufig bei kontaminierten Böden oder Altlasten als Schadstoff auf. Wegen des geringen Partialdrucks war zunächst zweifelhaft, ob eine Abtrennung mittels Pervaporation überhaupt möglich ist.

Eine Versuchsreihe mit einem Feed aus Naphthalin, Lutensol FSA10 und Wasser wurde bei einer Feedtemperatur von 50 °C und einem Permeatdruck von 30 mbar durchgeführt. Abbildung 16 faßt das Ergebnis der Versuchsreihe zusammen. Zum Vergleich sind nochmals die Ergebnisse mit Xylol als Schadstoff eingetragen. Der gemittelte gesamte TMF für das Gemisch mit Naphthalin als Modellschadstoff liegt im Mittel bei 0,33 kg/m<sup>2</sup>h. Zwischen dem Fluss an Naphthalin und der entsprechenden Konzentration im Feed ist ebenfalls ein linearer Zusammenhang zu erkennen.

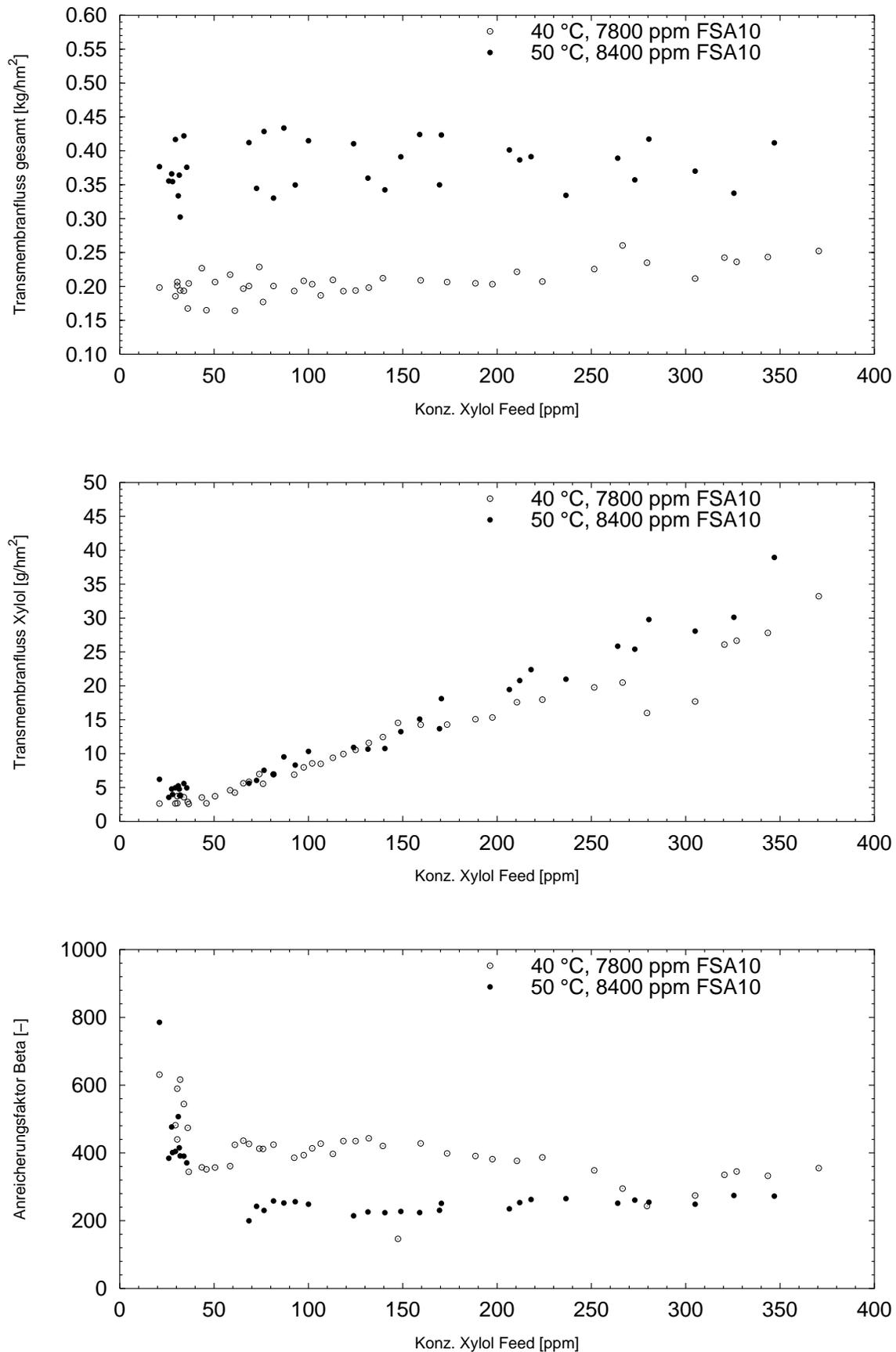


Abbildung 15: Ergebnisse der Laborversuche mit *p*-Xylol als Modellschadstoff. Versuchsbedingungen: Feedtemperatur 50 °C bzw. 40 °C, Permeatdruck 30 mbar

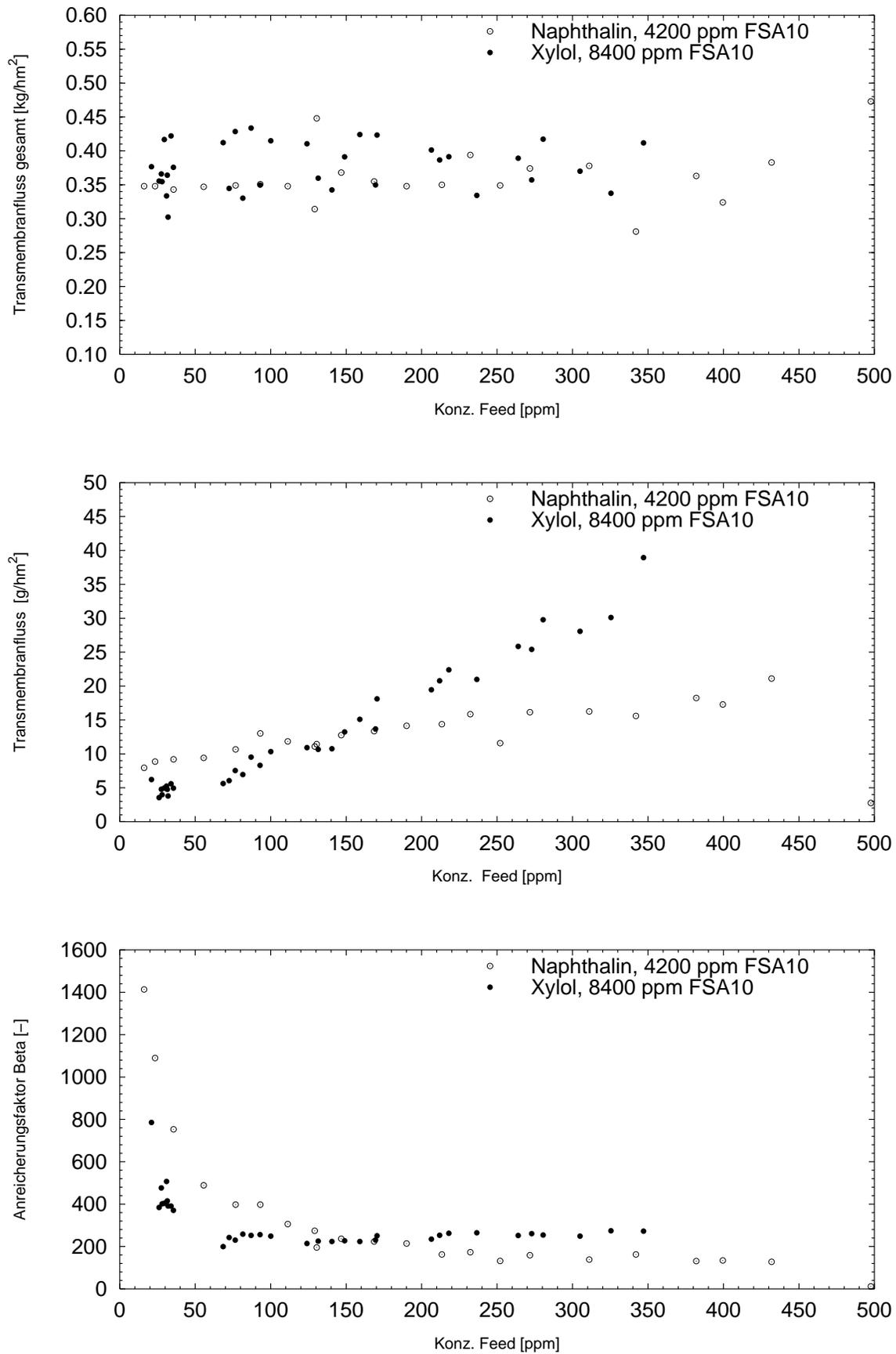


Abbildung 16: Vergleich der Laborversuche mit *p*-Xylol und Naphthalin als Modellschadstoff. Versuchsbedingungen: Feedtemperatur 50 °C, Permeatdruck 30 mbar

Allerdings ist der Verlauf etwas flacher als der bei Xylol. Die berechneten Anreicherungsfaktoren zeigen ebenfalls einen relativ konstanten Verlauf im oberen Konzentrationsbereich und eine starke Zunahme bei niedrigen Konzentrationen, vergleichbar mit Xylol. Festzuhalten ist, dass eine selektive Abtrennung von Naphthalin ebenfalls gut möglich ist, was zunächst nicht zu erwarten war.

Um die Grenzen der Abtrennung auszuloten, wurde ein weiterer Schadstoff ausgewählt, der einen noch geringern Dampfdruck hat als Naphthalin. Die Wahl fiel auf Pyren, das ebenfalls zur Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) gehört. Es tritt ebenfalls als Schadstoff bei Kontaminationen auf. Pyren hat bei Umgebungsdruck eine Siedetemperatur von 393 °C und eine molare Masse von 218 g/mol.

Die Konzentration von Pyren im vorgelegten Gemisch lag bei etwas über 60 ppm bei einer Tensidkonzentration von 5000 ppm. Erste Versuche bei einer Feedtemperatur von 50 °C und einem Permeatdruck von 30 mbar waren erfolglos. Zwar konnte wie bei allen anderen Versuchen auf der Permeatseite kein Tensid nachgewiesen werden, allerdings auch kein Pyren, was zunächst nicht überraschend war. Im folgenden Schritt wurden deshalb andere Versuchsbedingungen eingestellt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 17 wiedergegeben. Dargestellt sind Screening-Versuche unter den Bedingungen 50 °C und 3 mbar, sowie 60 °C und 30 mbar.

Der gesamte TMF liegt wie erwartet deutlich über den Flüssen bei 50 °C und 30 mbar. Ein Blick auf das mittlere Diagramm zeigt den Fluss an Pyren, der sehr niedrig ausfällt und 3 Größenordnungen unter den Werten von Naphthalin liegt. Festzuhalten bleibt allerdings, dass überhaupt Pyren auf der Permeatseite nachzuweisen war.

Dies ist in sofern überraschend, als das die geringe Flüchtigkeit dies nicht erwarten ließ. Die daraus resultierenden Anreicherungsfaktoren liegen unter eins, das heißt es findet keine Anreicherung, sondern eine sehr geringe Abreicherung des Feeds statt.

In Abbildung 18 sind zusammenfassend die Transmembranflüsse an Wasser, gemessen bei verschiedenen Feedzusammensetzungen wiedergegeben. Alle Werte gelten für eine Feedtemperatur von 50 °C und einem Permeatdruck von 30 mbar. Eingetragen ist der Mittelwert und die Standardabweichung der Meßwerte.

Aus den Werten ist keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu erkennen. Zwar variieren die Mittelwerte der jeweiligen Meßreihen merklich, jedoch kann aufgrund der Schwankungsbreite keine Aussagen über eine eventuell vorhandene Abhängigkeit gemacht werden. Berücksichtigt man jedoch einerseits die große Bandbreite der Tensidkonzentration (0 – 8400 ppm) und die sehr verschiedenen Modellschadstoffe, so wird deutlich, dass der Einfluss von Tensid und Schadstoff-

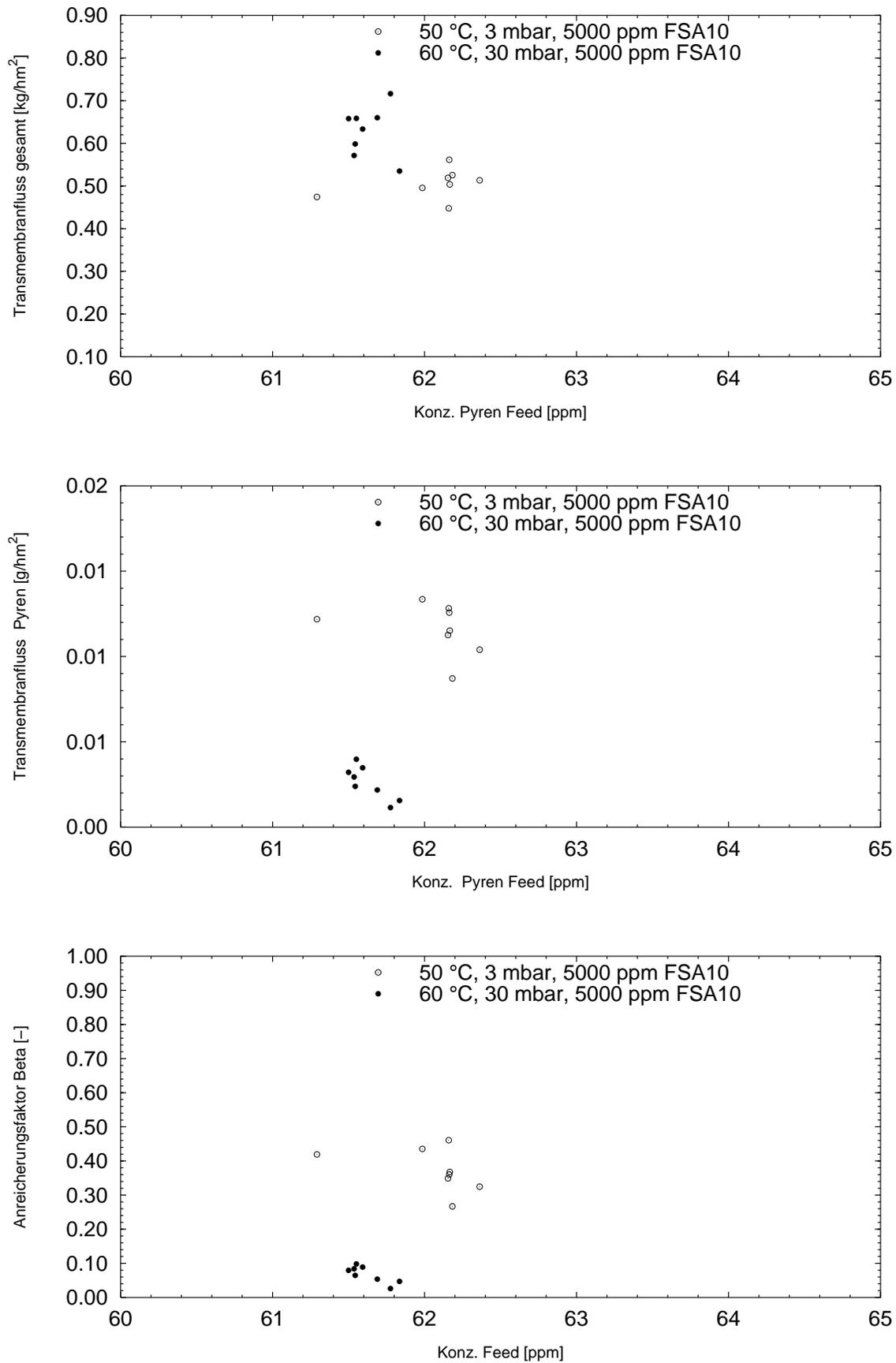


Abbildung 17: Laborversuche mit Pyren als Modellschadstoff. Versuchsbedingungen lt. Legende

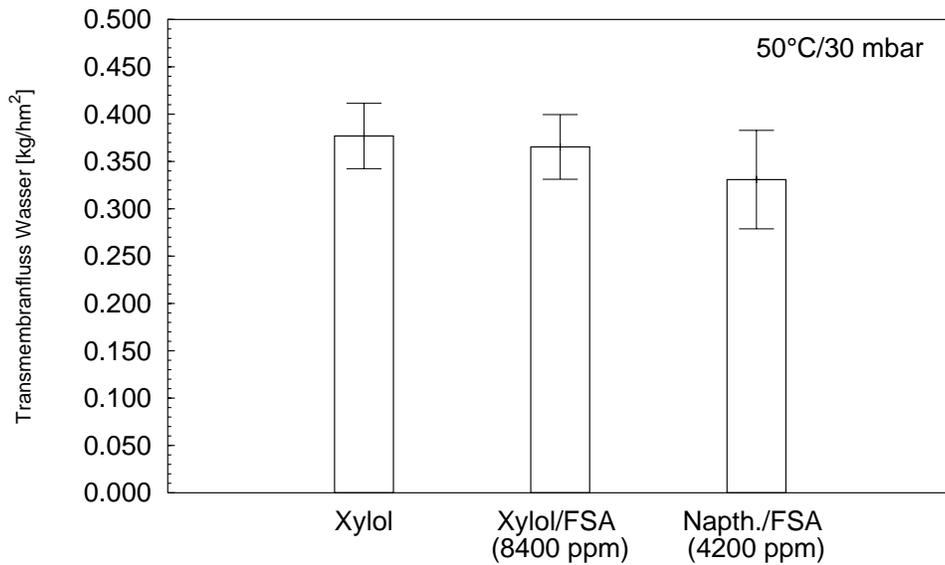


Abbildung 18: *Transmembranflüsse an Wasser, gemessen bei verschiedenen Feedgemischen an der Laboranlage*

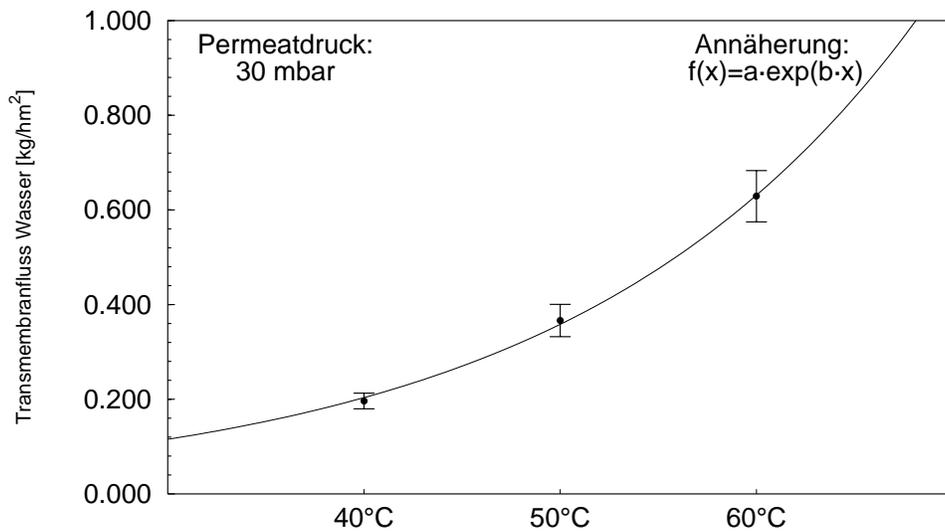


Abbildung 19: *Transmembranflüsse an Wasser in Abhängigkeit der Feedtemperatur. Meßwerte und Annäherung durch Exponentialfunktion*

fe auf den Transmembranfluss Wasser nur sehr gering sein kann. Die messtechnisch bedingten Schwankungen von bis zu 15 % erlauben jedoch hierüber keine Aussage.

Die Abhängigkeit des transmembranen Flusses an Wasser von der Feedtemperatur ist in Abbil-

dung 19 wiedergegeben. Die gemessenen Werte sind bereits eingehend diskutiert worden. Festzustellen bleibt, dass unter Vorgabe einer exponentiellen Abhängigkeit die Werte sehr gut mit einer angepaßten Funktion übereinstimmen. Diese exponentielle Abhängigkeit des transmembranen Flusses von der Feedtemperatur ist theoretisch begründet (z.B. [3]). Die an der Laboranlage durchgeführten Meßreihen können daher als vertrauenswürdig und abgesichert angesehen werden.

## 4.2 Pilotanlage

Nachdem grundlegende Daten über verschiedene Stoffsysteme an der Laboranlage ermittelt wurden, sind Versuche an der Pilotanlage durchgeführt worden. Diese haltbtechnische Versuchsanlage ist mit Plattenmodulen versehen, wie sie in realen Aufarbeitungsanlagen eingesetzt werden könnten.

Sogenannte Abreicherungsversuche geben Auskunft über das Verhalten der zu untersuchenden Gemische bei der Pervaporation. Vorgelegt wird eine bekannte Menge Feedgemisch mit ebenfalls bekannter Zusammensetzung an Tensid und Schadstoff. In einem Batchbetrieb wird der Modellextrakt aufgearbeitet, d.h. der Schadstoff selektiv entfernt. Während des Betriebes werden in regelmäßigen Abständen Proben des Feeds entnommen, die auf ihre Zusammensetzung analysiert werden. So kann der Verlauf der Schadstoffkonzentration in Abhängigkeit der Behandlungsdauer ermittelt werden.

Als Modellschadstoff für diese Abreicherungsversuche wurde p-Xylol ausgewählt, da hierfür bereits viele Meßdaten von der Laboranlage vorhanden waren. Der Feedbehälter T3 der Pilotanlage wurde in allen Fällen mit ca. 55 l Feed gefüllt. Das Gemisch wurde vor Versuchsbeginn auf 50 °C aufgeheizt und ausreichend durchmischt, so dass eine homogene Lösung vorlag.

In Abbildung 20 sind drei Abreicherungskurven, die unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen wurden, wiedergegeben. Basierend auf den gemessenen Transmembranflüssen ist ebenfalls der Anteil des Feeds eingetragen, der bis zum entsprechenden Zeitpunkt verdampft, d.h. durch die Membran permeiert ist. Dieser Anteil ist maßgebend für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Neben der Xylol-Konzentration ist im unteren Diagramm der entsprechende Verlauf der Tensidkonzentration wiedergegeben.

Die Ausgangskonzentration von Xylol variiert zwischen 150 und 270 ppm. Die Tensidkonzentration liegt in allen Versuchen deutlich über der kritischen Micellbildungskonzentration zwischen 8000 und 11000 ppm (entspricht 0,8 – 1,1 %) Lutensol FSA10. In allen Versuchen kann die Ausgangskonzentration innerhalb von zwei Betriebsstunden auf unter 50 % abgereichert werden. Die Verläufe der verschiedenen Abnahmekurven ist etwas unterschiedlich, wobei alle in den ersten

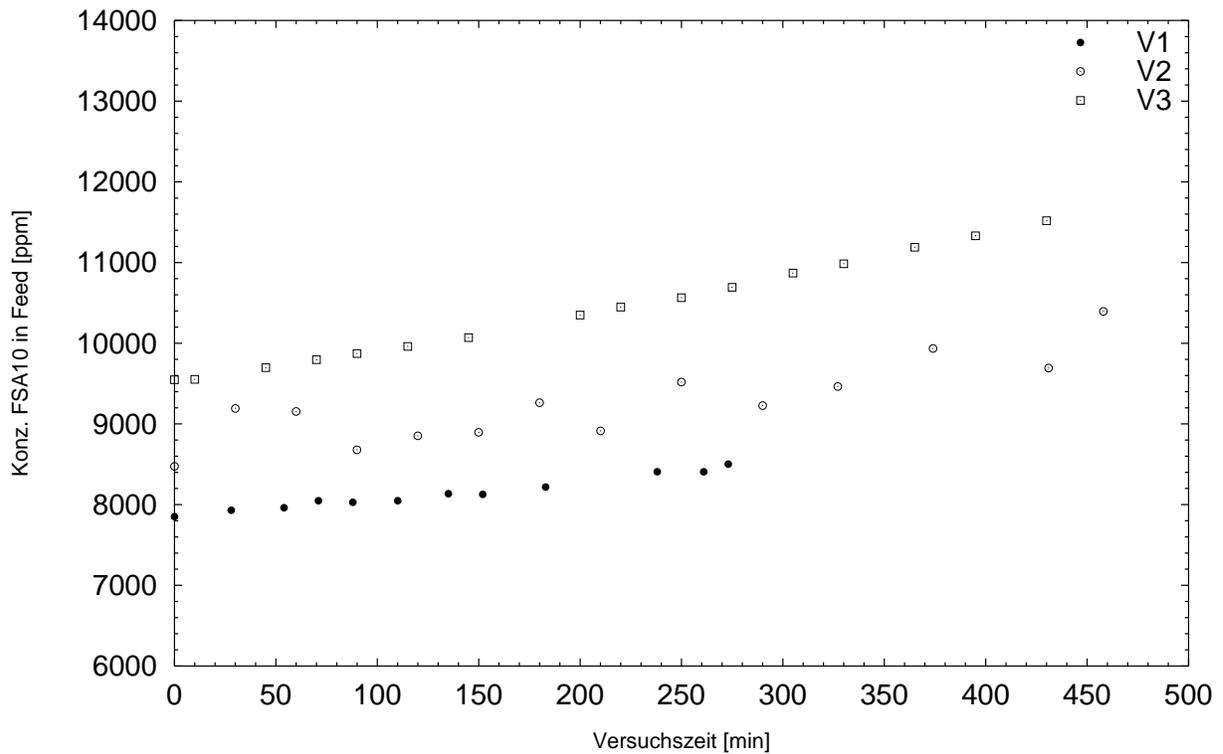
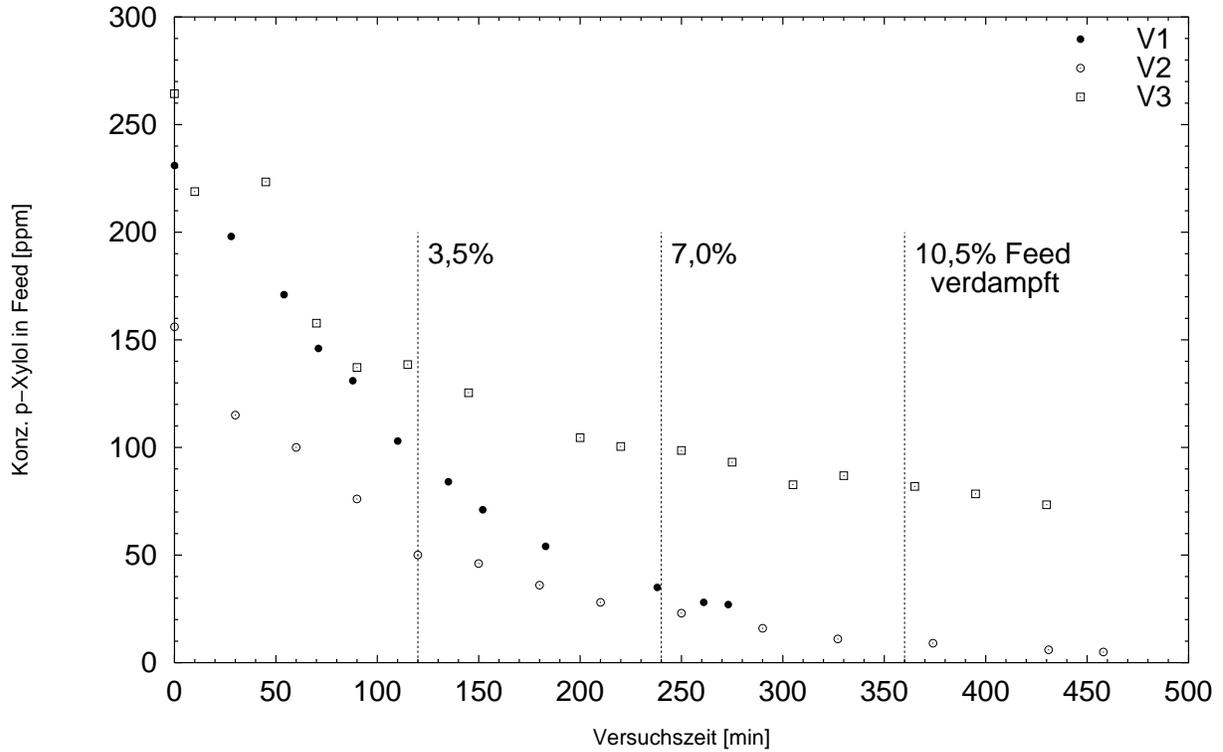


Abbildung 20: Abreicherungsversuche an der Pilotanlage. CM Celfa Plattenmodul mit 2 qm Membranfläche, Volumen Feed: 55 l, Versuchsbedingungen: 50 °C und 30 mbar

Betriebsstunden eine sehr schnelle Abnahme der Schadstoffkonzentration aufweisen, die mit zunehmender Versuchszeit immer geringer wird. Versuch V1 und V3 unterscheiden sich im Verlauf sehr stark, da bei V1 in wesentlich kürzerer Zeit eine deutlich geringere Schadstoffkonzentration erreicht wird. Wodurch dieser Unterschied bedingt ist, kann nicht zufriedenstellend beurteilt werden. In beiden Fällen sollte theoretisch das Xylol vollständig in den Micellen solubilisiert sein, also keine Xylol-Tröpfchen o. ä. in der Lösung vorhanden sein.

Ausgehend von einer Konzentration, die gering über 150 ppm liegt, zeigt Versuch 2, dass innerhalb von sechs Stunden die Schadstoffkonzentration auf unter 7 % des Anfangswertes abgereichert werden kann. Bei Abbruch des Versuches nach über sieben Stunden wurde eine Schadstoffkonzentration von deutlich unter 10 ppm erreicht, wobei lediglich ca. 11 % des Feeds, dies entspricht 6 kg Flüssigkeit, verdampft wurde.

Die Tensidkonzentration steigt linear mit der Versuchszeit an, was einem konstanten Transmembranfluß entspricht. Permeatseitig konnte an der Pilotanlage wie an der Laboranlage kein Tensid nachgewiesen werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde die Eignung der Pervaporation für die Aufarbeitung von Bodenextrakten anhand von Modellschadstoffen untersucht.

In einem ersten Schritt konnte der Nachweis erbracht werden, dass das in der Bodensanierung eingesetzte Tensid Lutensol FSA10 die bei den Versuchen eingesetzte Polydimethylsiloxan-Membran nicht passiert, sondern vollständig zurückgehalten wird. Diese Feststellung war Grundlage für die anschließend durchgeführten Laborversuche, in denen Basisdaten über die Permeabilität der Modellschadstoffe p-Xylol, Naphthalin und Pyren bei verschiedenen Bedingungen gesammelt wurden. In Falle der erst genannten Modellsubstanzen war eine gute Abtrennung möglich. Im Falle von Pyren konnte zwar dieser Schadstoff auch auf der Permeatseite nachgewiesen werden, allerdings sind die gemessenen Konzentrationen sehr niedrig, so dass eine wirtschaftliche Abtrennung von Pyren fraglich erscheint.

Anhand von Abreicherungsversuchen an der halbtechnischen Versuchsanlage konnte gezeigt werden, dass die Aufarbeitung einer größeren Menge an Modellextrakt im technischen Maßstab möglich ist. Die Ausgangskonzentration an p-Xylol, das hier als Modellschadstoff verwendet wurde, konnte innerhalb von sechs Stunden auf unter 7 % der Ausgangskonzentration reduziert werden. Gleichzeitig liegt die Wasserverdampfungsrate bei 11 %. Damit ist eine Abschätzung der Betriebskosten möglich: bei einem Bedarf von 1,1 t Dampf/t Permeat und einem angenommenen Preis von 50 DM/t Dampf, sowie den Betriebskosten für Förderpumpe, Vakuumpumpe und Kühlwasser ergeben sich Auarbeitungskosten von ca. 20 DM/t Bodenextrakt.

Das wesentliche Ergebnis ist, dass eine vollständige Rückgewinnung des teuren Tensids unter gleichzeitiger selektiver Abtrennung von Schadstoffen möglich ist. Der Eignungsnachweis für den Einsatz der Pervaporation als Aufarbeitungsverfahren für Extrakte aus Bodensanierungsverfahren ist also prinzipiell erbracht.

Ausblickend bleiben noch Fragen, die zum vollständigen Eignungsnachweis untersucht werden müssen. Eine wichtige Frage ist das Trennpotenzial des Verfahrens, d.h. welche Substanzen oder Substanzklassen ausreichend abgetrennt werden können. Hierzu sind weitere Screening-Versuche notwendig, in denen exemplarisch, beispielsweise Komponenten von Diesel- oder Heizölen, im Rahmen von Laborversuchen untersucht werden müssen. Darauf aufbauende, weiterführende Untersuchungen an der halbtechnischen Versuchsanlage mit realen Bodenextrakten führen zu einer genaueren Abschätzung der Betriebs- und Investitionskosten für die Aufarbeitung von derartigen Bodenretrakten mittels Pervaporation.

## Literatur

- [1] Tenside zur In-situ-Grundwassersanierung; Altlastenforum Baden-Württemberg e.V.; ISBN 3-510-39003-2, Statusbericht 2000
- [2] Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle - Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg; ISSN 0946-0640; 1995
- [3] R. Rautenbach: Membranverfahren; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York; 1997
- [4] D. Paul: Polymermembranen für die Stofftrennung; Chemie in unserer Zeit, 32. Jahrg. 1998, Nr. 4, Seite 197ff., Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [5] F. Lipnizki et al.: Organophilic pervaporation: prospects and performance; Chemical Eng. Jour. 73(1999), pp. 113-129
- [6] G.F. Tusel et al.: Stand der Technik und Potenzial von Zeolithmembranen für die Pervaporation und Dämpfepermeation, 8. Aachener Membran Kolloquium 2001, Preprints, ISBN 3-89653-834-9
- [7] A. Tavolaro, E. Drioli: zeolite Membranes; Advanced Materials 1999, Vol. 11 No. 12. p. 975-996
- [8] H. Brüschke, P. Pex: Isothermes Modul mit keramischen Membranen für die Pervaporation; 8. Aachener Membran Kolloquium 2001, Preprints, ISBN 3-89653-834-9
- [9] A. Gröschl et al.: Rückgewinnung von Lösungsmitteln durch Pervaporation; Preprints 5. Aachener Membran Kolloquium 1995
- [10] J. Krug: Stofftrennung mit nichtporösen Membranen bei azeotropen Gemischen; Preprints 4. Aachener Membran Kolloquium 1993
- [11] H. Brüschke, W. Schneider: Optimierung einer Kopplung Pervaporation und Reaktion zur Esterherstellung, Preprints 5. Aachener Membran Kolloquium 1995
- [12] M. Mulder: Basic Principles of Membrane Technology; second edition 2000, Kluwer Academic Publishers
- [13] O. Röhrs, B. Daei: Modellsanierung einer  $CS_2$ -Altlast in Thüringen; TerraTech 4/1997, Seite 40ff
- [14] S. Hausmanns: Organophile Pervaporation wäßriger Mehrkomponentensysteme; Fortsch.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 622, Düsseldorf: VDI Verlag 1999

- [15] J.-L. Philippe: Lösungsmittelrückgewinnung aus Abluftströmen durch Absorption und Pervaporation; Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15 Nr. 192, Düsseldorf: VDI Verlag 1997
- [16] K. Schaber et al.: Wasserreinigung durch Pervaporation und photochemischen Schadstoffabbau; Abschlussbericht PWAB 96177, 1999
- [17] K. Kosswig, H. Stache: Die Tenside; Carl Hanser Verlag, München (1993)
- [18] BASF AG: Technische Information Lutensol F Marken; Stand Juli 1999
- [19] Carl L. Yaws: Chemical Properties Handbook; McGraw-Hill Handbooks, Verlag McGraw-Hill
- [20] R. Koch: Umweltchemikalien; dritte Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, 1995
- [21] Merck Sicherheitsdatenblatt Naphthalin, Stand 03.2000
- [22] Merck Sicherheitsdatenblatt Pyren, Stand 03.2000

# Anhang

## A Stoffdaten p-Xylol

### Allgemeine Informationen

**Name:** p-Xylol  
CAS-Nummer: 106-42-3  
Systematischer Name: Benzol, 1,4-Dimethyl-  
Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>  
Stoffklasse: aromatische Kohlenwasserstoffe  
Einstufung nach Gefahrstoffverordnung: mindergiftig, R 10-20/21-38

### Ausgewählte Eigenschaften

Molare Masse: 106,2 g/mol  
Aggregatzustand: farblos, leicht brennbare Flüssigkeit  
Siedepunkt: 138 °C  
Schmelzpunkt: 13,2 °C  
Dampfdruck: 867 Pa  
Dichte: 0,86 g/cm<sup>3</sup>  
Löslichkeit in Wasser: 185 mg/l  
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser: 3,1  
Henry-Koeffizient: 7,68 atm · m<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>  
Akute/subakute Toxizität: Xylole wirken haut- und schleimhautreizend. Wiederholter Hautkontakt kann zu Dermatitis führen. Höhere Konzentrationen wirken bei inhalativer Aufnahme nar-kotisierend.  
Verwendung: Lösungsmittel, Kraftstoffkomponente

### Grenz- und Richtwerte

MAK-Wert (D): 440 mg/m<sup>3</sup>  
Trinkwasser (WHO): 500 µg/l  
Geruchsschwellenwert: 2,04 mg/m<sup>3</sup>  
TA-Luft: 0,10 mg/m<sup>3</sup> bei einem Massenstrom von 2 kg/h und mehr  
WGK: 2

**Quelle: [20]**

## B Stoffdaten Naphthalin

### Allgemeine Informationen

**Name:** Naphthalin  
CAS-Nummer: 91-20-3  
Systematischer Name:  
Summenformel:  $C_{10}H_8$   
Stoffklasse: polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe  
Einstufung nach Gefahrstoffverordnung: gesundheitsschädlich, umweltgefährlich, R 40-50/53

### Ausgewählte Eigenschaften

Molare Masse: 128,16 g/mol  
Aggregatzustand: fest, weiß, charakteristischer Geruch  
Siedepunkt: 218 °C  
Schmelzpunkt: 80 °C  
Dampfdruck: 7,2 Pa  
Löslichkeit in Wasser: 30 mg/l  
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser: 3,35  
Henry-Koeffizient:  $47 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$   
Akute/subakute Toxizität: akut toxisch gegenüber Wasserorganismen, nicht karzinogen  
Verwendung: Farbstoffe, Gerbstoffe, Insektizide

### Grenz- und Richtwerte

MAK-Wert (D):  $10 \text{ mg/m}^3$   
TRK-Wert:  $50 \text{ mg/m}^3$   
Geruchsschwellenwert: n.n.  
WGK: 2

**Quellen:** [2], [21]

## C Stoffdaten Pyren

### Allgemeine Informationen

**Name:** Pyren

CAS-Nummer: 129-00-0

Systematischer Name: Benzo-Phenanthren

Summenformel:  $C_{16}H_{10}$

Stoffklasse: polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Einstufung nach Gefahrstoffverordnung: S 24

### Ausgewählte Eigenschaften

Molare Masse: 202,26 g/mol

Aggregatzustand: fest, farblos, fast geruchlos

Siedepunkt: 393 °C

Schmelzpunkt: 150 °C

Dampfdruck:  $0,7 \cdot 10^{-3}$  Pa

Löslichkeit in Wasser: 0,16-0,26 mg/l

Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser: 5,18

Henry-Koeffizient:  $0,9 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Akute/subakute Toxizität: aufgrund geringer Wasserlöslichkeit nicht mehr akut toxisch gegenüber Wasserorganismen, nicht karzinogen

Verwendung: Fluoreszenz- und Küpenfarbstoffe, Radikalfänger

### Grenz- und Richtwerte

MAK-Wert (D): 15 mg/m<sup>3</sup>

TRK-Wert: n.n.

Geruchsschwellenwert: n.n.

WGK: 2

**Quellen:** [2], [22]

## D Analysenmethode HPLC

### Tensidbestimmung mit Reversed Phase Chromatographie

#### HPLC

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

#### Parameter

Eluent: 90 % Methanol, 10 % Wasser (vorbereitet)

Eluentfiltration: Filtrationsanlage mit 0,45  $\mu\text{m}$  Nylon-Filter Roth A 031

Fluß: 0,5 ml/min

Schleifenvolumen: 100  $\mu\text{l}$

Injektionsvolumen: 10  $\mu\text{l}$

Analysendauer: 15 min

Analysentemperatur: 20 °C (termostatisiert)

#### Detektoren

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: Standart, Weglänge 10 mm, Volumen 13  $\mu\text{l}$

Peakbreite RID: > 0,2 min

Polarität RID: positiv

Durchflußzelle RID: Volumen 8  $\mu\text{l}$ , Maximaldruck 5 bar

# E Fließbild der Pilotanlage

