

# **Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Auslegung von Ultrafiltrationsverfahren**

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Thomas Schipolowski  
aus Berlin

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften  
– Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel  
Berichter: Prof. Dr.-Ing. Günter Wozny  
Berichter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25. Januar 2007

Berlin 2007

D 83



# Vorwort

Als ich mich für eine Diplomarbeit über die Membranfiltration tensidhaltiger Abwässer entschied, fand ich vor allem die Aussicht attraktiv, das Verfahren vor Ort in einem größeren Produktionsbetrieb mit einer „eigenen“ kleinen Pilotanlage zu erproben. Schließlich wollte ich mich im Anschluss für einen Posten in der Wasser-/Abwasserbranche bewerben. Über die Möglichkeit einer Promotion hatte ich bis dahin noch nicht ernsthaft nachgedacht. Doch die enge Zusammenarbeit mit meinem Betreuer und dessen Kollegen in der fachgebietsübergreifenden *Membrangruppe der TU Berlin* hat mich damals für die Idee eines eigenen Forschungsprojektes begeistert. So entstand die vorliegende Arbeit. An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich dabei auf die eine oder andere Weise unterstützt haben.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Günter Wozny, der mich durch seine Ratschläge, seine stete Gesprächsbereitschaft und seinen Optimismus sehr unterstützt hat. Sinnbildlich für die Arbeitsatmosphäre am Fachgebiet war die Tür seines Arbeitszimmers stets offen. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume und Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel für die bereitwillige Übernahme des Koreferates und des Prüfungsvorsitzes.

Allen Kollegen und Freunden am Fachgebiet *Dynamik und Betrieb technischer Anlagen* möchte ich für die gute Zusammenarbeit und für ihre Hilfsbereitschaft danken. In der schwierigen Anfangsphase haben mir besonders die Mitglieder der *Wasserprozesstechnikgruppe* mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Mein herzlicher Dank gebührt weiterhin Marek Lukawski, Grzegorz Mazurkiewicz, Artur Sonka und Leszek Stabrawa (in alphabetischer Reihenfolge) für ihre engagierte Tätigkeit im Rahmen ihrer Diplomarbeiten. Ohne ihre Unterstützung wären die umfangreichen experimentellen Untersuchungen nicht möglich gewesen. Für die Hilfe bei Voruntersuchungen und bei der Einrichtung der Versuchsanlagen danke ich den studentischen Mitarbeitern Stefanie Kohlmeier, Arnaud Lacarelle und Pamela Wilke.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dietmar Plotka und Max Zeidler von der Werkstatt des Fachgebietes, die mich bei der Realisierung der Versuchsaufbauten mit ihrem Einfallsreichtum und durch die kompetente Beratung in konstruktiven und fertigungstechnischen Fragen ganz wesentlich unterstützt haben. Den Kollegen vom *Institut für Luft- und Raumfahrt* der TU Berlin gilt mein Dank für die CNC-Bearbeitung der großen Bauteile der Testzelle.

Ermöglicht wurde die vorliegende Arbeit durch ein dreijähriges Stipendium der *Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)*. Dem Stipendiaten-Team der DBU und besonders meinem Betreuer, Herrn Dr. Maximilian Hempel, danke ich neben der Förderung

---

meines Projektes für die vielen Gelegenheiten, sich mit anderen Stipendiaten über die engen Grenzen des eigenen Faches hinweg auszutauschen. Die interdisziplinäre Ausbildung, die bei der DBU immer im Mittelpunkt stand, hat sich für mich mehr als einmal ausgezahlt. Ebenso konnte ich vom Austausch mit den Mitgliedern des *PIPES-Programms* an der TU Berlin profitieren.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie und meine Freunde, die mich während der „Durststrecken“ in meinem Vorhaben bestärkt haben („Du schaffst das schon!“) und mir immer wieder den Blick für die vielen anderen schönen und wichtigen Dinge geöffnet haben.

Berlin, Januar 2007

# Abstract

Cross-flow Ultrafiltration (UF) is often used to concentrate aqueous solutions in order to recycle valuable components or to purify wastewater streams. However, due to the high feed concentration in these applications, stagnant cake layers form at the membrane surface and often dominate both permeate flow and selectivity of the separation process.

This thesis presents an experimental study of gel layer development caused by retention of molecular or colloidal dissolved solutes. A special cross-flow test cell has been designed to measure local permeate flux and local retention at multiple positions between feed and retentate side. The flow channel length of 80 cm and the ability to adjust its cross-section for different types of flow makes the results comparable to standard membrane modules.

The spatial development of filtration performance in cross-flow direction was investigated for a polymer solution (polyethylene glycol, PEG, 20 kDa) and two surfactant solutions (anionic sodium dodecylethersulfate, SDES, resp. non-ionic alkyl polyglycoside, APG) with laminar and turbulent cross-flow in an unobstructed channel, and additionally with a feed spacer taken from a spiral wound module.

Experimental results indicate significant differences between the properties of the three solutions' gel layers. Contrary to the classic theory of gel polarisation (Blatt et al. 1970), which assumes that the gel concentration is a material property, results for PEG and APG exhibit a correlation between the hydraulic resistance of the gel layer and permeate concentrations, which is valid for a wide range of operating conditions and suggests a likewise change in gel layer concentration. By contrast, permeate concentrations of the third solute, SDES, are apparently independent of polarisation and gel formation. This may be attributed to strong coherent forces in the molecular structure of its gel layer.

The behaviour of local permeate flux under steady-state laminar cross-flow conditions was compared to calculations based on different quantitative models of gel formation found in literature. Results for SDES have been shown to formally agree with the classic gel polarisation model if an effective osmotic pressure of the solution is also taken into account. However, the stronger dependency on pressure in the limiting flux region of PEG is better represented by an alternative model by Paris et al. (2002). Results for APG cannot be described by these theories, as they have been affected by the flow channel geometry in the specific experimental setup used.

The last part of this thesis is dedicated to the discussion of scale-up from test cell results to membrane module performance in the light of the experimental results. While

---

careful test cell designs may accurately reproduce hydrodynamic conditions in membrane modules to account for the strong influence of cross-flow on gel formation, other effects dependent on flow channel length or membrane area are not accessible with normally-sized test cells. Contributions from such sources of scale-up errors are detailed and quantified as possible.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Nomenklatur</b>	<b>xiii</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Anlass und Hintergrund der Arbeit . . . . .	1
1.2. Ziele der Arbeit . . . . .	2
1.3. Methodik der Untersuchungen . . . . .	3
<b>2. Stand des Wissens</b>	<b>5</b>
2.1. Grundbegriffe und Definitionen . . . . .	5
2.2. Modellierung von druckgetriebenen Membranprozessen . . . . .	6
2.2.1. Systematik eines vollständigen Prozessmodells . . . . .	6
2.2.2. Stofftransport und Rückhalt durch Ultrafiltrationsmembranen . .	7
2.2.3. Stofftransport zur Membranoberfläche beim Crossflow-Verfahren	8
2.2.4. Leistungsmindernde Effekte bei der Ultrafiltration . . . . .	19
2.3. Experimentelle Methoden . . . . .	30
2.3.1. Einsatz von Membrantestzellen . . . . .	30
2.3.2. Methoden zur Messung von lokalen Strömungen, Konzentratio- nen und Deckschichten . . . . .	31
2.4. Filtrationseigenschaften von Tensidlösungen . . . . .	32
<b>3. Ein Prozessmodell zur Berechnung der lokalen Filtrationsleistung</b>	<b>35</b>
3.1. Beschreibung des Modellansatzes und der gewählten Lösungsverfahren .	35
3.2. Implementierung des Modells . . . . .	39
3.3. Berechnungsablauf . . . . .	40
<b>4. Methoden der experimentellen Untersuchung</b>	<b>43</b>
4.1. Entwicklung einer speziellen Membrantestzelle . . . . .	43
4.1.1. Designziele und konstruktive Gestaltung . . . . .	43
4.1.2. Methode der Permeatflussmessung und Probenahme . . . . .	47
4.1.3. Versuche zur Validierung der Testzellenfunktion . . . . .	48
4.2. Versuchsanlagen . . . . .	52
4.3. Versuchsplanung . . . . .	54
4.3.1. Verwendete Stoffsysteme . . . . .	54
4.3.2. Strömungsbedingungen bei den Versuchsserien . . . . .	55

4.3.3.	Auswahl der verwendeten Membranen . . . . .	58
4.3.4.	Übersicht über die Testzellenversuche . . . . .	59
4.3.5.	Versuche zum dynamischen Verhalten der Permeatflüsse . . . . .	60
4.3.6.	Ergänzende Versuche mit Membranmodulen . . . . .	60
4.3.7.	Ergänzende Versuche zur Inhomogenität des Membranmaterials .	60
4.4.	Messtechnik und Analytik . . . . .	62
4.4.1.	Methoden zur Konzentrationsbestimmung . . . . .	62
4.4.2.	Viskositätsmessung . . . . .	63
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion der Testzellenversuche</b>	<b>65</b>
5.1.	Ergebnisse bei laminarer und turbulenter Überströmung . . . . .	65
5.1.1.	Validierung von Testzelle und Modell mit Salzlösungen . . . . .	65
5.1.2.	Stationäre Ultrafiltrationsversuche mit der Testzelle . . . . .	67
5.1.3.	Dynamische Reaktion der Permeatflüsse auf Druckänderungen .	77
5.2.	Ergebnisse mit Feedspacern . . . . .	82
5.2.1.	Einfluss des Anpressdruckes . . . . .	89
5.2.2.	Druckverlustmessungen . . . . .	90
5.2.3.	Vergleich mit Modulversuchen . . . . .	92
<b>6.</b>	<b>Anwendung des Modells auf die Ergebnisse der Testzellenversuche</b>	<b>95</b>
6.1.	Validierung anhand der Versuche mit Salzlösungen . . . . .	95
6.2.	Verhalten der Modelle für leistungsmindernde Effekte . . . . .	97
6.2.1.	Verhalten des integralen Permeatflusses . . . . .	98
6.2.2.	Verhalten der lokalen Permeatflüsse . . . . .	100
6.3.	Modellierung für Polyethylenglykol . . . . .	105
6.4.	Modellierung für das anionische Tensid SDES . . . . .	108
6.4.1.	Modell für die Filtration bei laminarer Überströmung . . . . .	108
6.4.2.	Modell für die Filtration bei turbulenter Überströmung . . . . .	110
6.5.	Modellierung für das nichtionische Tensid APG . . . . .	111
6.6.	Zusammenfassung der Modellierungsergebnisse . . . . .	112
<b>7.</b>	<b>Diskussion der Übertragbarkeit von Membrantestzellen-Messergebnissen</b>	<b>115</b>
7.1.	Einfluss schwankender Membraneigenschaften . . . . .	116
7.1.1.	Lokale Permeabilität und Selektivität von Flachmembranen . . .	117
7.1.2.	Verminderung des Scale-up Fehlers . . . . .	119
7.2.	Hydrodynamische Unterschiede zwischen Testzellen und Modulen . . . .	122
7.3.	Einfluss der langen Strömungswege in Membranmodulen . . . . .	123
7.3.1.	Modellrechnung zu Druckverlust und Aufkonzentration in Wickelmodulen . . . . .	124
7.3.2.	Polarisations-Effekte bei verschiedenen Strömungsbedingungen .	130
7.4.	Weitere Quellen von Scale-up Fehlern von Membrantestzellen . . . . .	133
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>135</b>

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>A. Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>149</b>
<b>B. Daten der Versuchsanlagen</b>	<b>151</b>
B.1. Hochdruck-Membrananlage . . . . .	151
B.2. Niederdruck-Membrananlage . . . . .	152



# Abbildungsverzeichnis

2.1.	Prinzip der Crossflow-Membranfiltration und wesentliche Betriebsgrößen	5
2.2.	Stoffströme und Konzentrationsprofil nach der Filmtheorie . . . . .	9
2.3.	Bilanzraum zur Modellierung der lokalen Filtrationsleistung . . . . .	12
2.4.	Durchströmung eines Kanals mit Spacer-Filamenten . . . . .	17
2.5.	Leistungsbestimmende Vorgänge bei druckgetriebenen Membranverfahren	20
2.6.	Bestimmung des osmotischen Druckes im Filtrationsversuch. . . . .	24
2.7.	Verhalten von $J_v$ vs. $(\ln c_B)$ nach dem Gelschichtmodell. . . . .	25
2.8.	Filtrationswiderstand bei Gelschichtbildung . . . . .	28
2.9.	Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität verschiedener Tensidlösungen	33
3.1.	Aufbau des Rechengitters zur Lösung der Stofftransportgleichung. . . .	36
3.2.	Berechnungsablauf des Finite-Differenzen-Modells . . . . .	41
4.1.	Flachkanal-Crossflow-Testzelle zur ortsdiskreten Permeatmessung . . . .	44
4.2.	Vorrichtung zur Anpressung des Spacers an die Membran . . . . .	46
4.3.	Schnittzeichnung des Ein- und Auslaufbereiches der Testzelle . . . . .	47
4.4.	Ausschnitt des Permeatspacers mit eingebetteten Silikondichtungen . . .	49
4.5.	Wirbelbildung an einer Segmentabdichtung . . . . .	50
4.6.	Kontrolle der Testzellen-Durchströmung mit eingefärbtem Stromfaden .	50
4.7.	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit im PIV-Experiment . . . . .	51
4.8.	Fließbilder der benutzten Technikums-Membrananlagen. . . . .	53
4.9.	Geometrie und Maße der verwendeten Feedspacer. . . . .	56
4.10.	Maßstabgerechte Darstellung der Strömungsprofile . . . . .	57
4.11.	Crossflow-Testzelle der Fa. Amafilter . . . . .	62
5.1.	Filtration von $MgSO_4$ und $NaCl$ Lösungen mit der Membran XLE . . . .	66
5.2.	Permeatfluss vs. Crossflow-Geschwindigkeit bei turbulenter Strömung .	67
5.3.	Permeatkonzentration vs. Deckschichtwiderstand bei PEG . . . . .	69
5.4.	Permeatkonzentration vs. Feedkonz. und Permeatfluss bei SDES . . . .	70
5.5.	Permeatkonzentration vs. Deckschichtwiderstand bei APG . . . . .	73
5.6.	Ergebnisse für PEG bei laminarem/turbulentem Crossflow . . . . .	74
5.7.	Ergebnisse für SDES bei laminarem/turbulentem Crossflow . . . . .	75
5.8.	Ergebnisse für APG bei laminarem/turbulentem Crossflow . . . . .	76
5.9.	Dynamische Reaktion der Permeatflüsse auf Drucksprünge . . . . .	78

5.10. Gelschichtdicke bei der Filtration von APG . . . . .	81
5.11. Durchströmung der verwendeten Feedspacer. . . . .	82
5.12. Ergebnisse für PEG bei Crossflow mit Feedspacer . . . . .	86
5.13. Ergebnisse für SDES bei Crossflow mit Feedspacer . . . . .	87
5.14. Ergebnisse für APG bei Crossflow mit Feedspacer . . . . .	88
5.15. Einfluss des Anpressdruckes auf Permeatfluss und Druckverlust . . . . .	90
5.16. Hydraulische Druckverluste von Feed- und Permeatspacern . . . . .	91
5.17. Vergleich der Permeatflüsse im Wickelmodul und in der Testzelle . . . . .	93
6.1. Modellierung für die Filtration von $MgSO_4$ und $NaCl$ Lösungen . . . . .	96
6.2. Theoretisches Verhalten von Gelschicht- und osmotischem Modell . . . . .	101
6.3. Theoretisches Verhalten des Widerstandsmodells von Paris et al. (2002) . . . . .	102
6.4. Modellierung für PEG bei laminarem/turbulentem Crossflow . . . . .	107
6.5. Modellierung für SDES bei laminarem Crossflow . . . . .	110
7.1. Verteilung der lokalen Permeabilität von zwei Membranbögen . . . . .	118
7.2. Verbesserte Zuverlässigkeit durch Auswertung mehrerer Proben . . . . .	121
7.3. Reduktion des Messfehlers mit einer langen, schmalen Membranprobe . . . . .	122
7.4. Abnahme der effektiven Triebkraft über die Modullänge. . . . .	124
7.5. Transmembraner Druck in der Membrantasche eines Wickelmoduls. . . . .	126
7.6. Abweichung zwischen Modul und Testzelle durch Druckverluste . . . . .	129
7.7. Integraler Permeatfluss und Rückhalt vs. Modullänge . . . . .	131
B.1. Ansicht der Hochdruck-Membrananlage. . . . .	153
B.2. Ansicht der UF-Niederdruckanlage. . . . .	153

# Nomenklatur

$A$	$\text{m}/(\text{Pa s})$	Konstante für die Permeabilität der Membran $A = J_{v,0}/\bar{p}$
$A_{cell}$	$\text{m}^2$	Oberfläche einer Zelle des Rechengitters
$A_{Membr}$	$\text{m}^2$	Membranfläche
$a_i$	-	Aktivität einer Komponente $i$
$a_{osm}$	$\text{Pa}/(\text{kg}/\text{m}^3)$	Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes
$B_i$	$\text{m}/\text{s}$	Konstante des diffusiven Membrantransportes für eine Komponente $i$
$B$	$\text{m}$	Breite einer Membrantasche im Wickelmodul (Ausdehnung in $x$ -Richtung)
$CMC$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Mizellbildungskonzentration von Tensidlösungen ( <i>critical micelle conc.</i> )
$c$	$\text{kg}/\text{m}^3$	allgemeine Massenkonzentration, sofern nicht anders gekennzeichnet
$c_B$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Konzentration in der Kernströmung (Crossflow)
$c_F$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Feedkonzentration
$c_G$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Gelkonzentration nach dem Gelschichtmodell
$c_M$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Konzentration an Membranoberfläche
$c_P$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Permeatkonzentration
$c_R$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Retentatkonzentration
$D_i$	$\text{m}^2/\text{s}$	Fick'scher Diffusionskoeffizient
$d_f$	$\text{m}$	Durchmesser der Filamente eines Spacers
$d_h$	$\text{m}$	hydraulischer Durchmesser
$h_{ch}$	$\text{m}$	Höhe des Strömungskanals (Crossflow)
$j_i$	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$	Massenstromdichte einer Komponente $i$
$J_v$	$\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$	Permeatfluss (flächenbezogener Volumenstrom bzw. Strömungsgeschwindigkeit)
$J_{v,0}$	$\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$	Reinwasser-Permeatfluss
$J_{v,max}$	$\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$	maximaler Permeatfluss bei der Ultrafiltration, <i>limiting flux</i>
$k$	$\text{m}/\text{s}$	Stoffübergangskoeffizient (Filmtheorie)
$\bar{k}$	$\text{J}/\text{K}$	Boltzmannkonstante ( $1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J}/\text{K}$ )
$L$	$\text{m}$	Länge des Strömungskanals oder Membranmoduls (Ausdehnung in $z$ -Richtung)
$M$	$\text{kg}/\text{kmol}$	molare Masse
$N_A$	$\text{mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante ( $6,02204 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$\bar{p}$	$\text{Pa}$	mittlerer Druck (i.A. Mittelwert von Feed- und Retentatdruck)
$p_F(z)$	$\text{Pa}$	lokaler Druck im Crossflowkanal
$p_{F,0}$	$\text{Pa}$	Druck am Feedeingang eines Membranmoduls
$p_R$	$\text{Pa}$	Druck am Retentatausgang eines Membranmoduls
$p_P$	$\text{Pa}$	permeatseitiger Druck
$\Delta p$	$\text{Pa}$	transmembrane Druckdifferenz oder hydraulischer Druckverlust
$p_G$	$\text{Pa}$	charakteristischer Druck im Gelschichtmodell (Beginn der Gelbildung)
$Q$	$\text{m}^3/\text{s}$	Volumenstrom
$\Re$	$\text{kJ}/(\text{kmol K})$	allg. Gaskonstante ( $8,314 \text{ kJ}/(\text{kmol K})$ )
$R$	- bzw. $\text{m}^{-1}$	Rückhalt oder Widerstand
$R_{Miz}$	-	Rückhalt für Tensidmizellen
$R_{Ads}$	$\text{m}^{-1}$	Adsorptionswiderstand

## Nomenklatur

---

$R_{CP}$	$m^{-1}$	Widerstand der Polarisationschicht im Widerstandsmodell
$R_G$	$m^{-1}$	Gelschichtwiderstand
$R_M$	$m^{-1}$	Membranwiderstand
$Re$	-	Reynoldszahl $Re = \bar{u} \cdot d_h / (\eta / \rho)$
$S(x, z)$	$kg / (m^3 s)$	Quellterm der Kontinuitätsgleichung ( <i>source</i> )
$S_{ij}$	-	Selektivität der Membran für Komponente $i$ gegenüber Komponente $j$
$S_v$	$m^2 / m^3$	spezifische Oberfläche ( <i>surface</i> )
$Sc$	-	Schmidtzahl $Sc = (\eta / \rho) / D$
$Sh$	-	Sherwoodzahl $Sh = k \cdot d_h / D$
$t$	s	Zeit
$T$	K	Temperatur
$\bar{u}$	m/s	mittlere Strömungsgeschwindigkeit (Crossflow)
$u(y, z)$	m/s	axiale Komponente der lokalen Strömungsgeschwindigkeit (Crossflow)
$v(y, z)$	m/s	transversale (zur Membran gerichtete) Komponente der lokalen Strömungsgeschwindigkeit
$\tilde{V}$	$m^3 / kmol$	molares Volumen
$x$	m	Position quer zur Crossflow-Richtung, parallel zur Membranoberfläche
$y$	m	Position senkrecht zur Membran
$z$	m	Position in Crossflow-Richtung, parallel zur Membranoberfläche
$z_G$	m	Einlaufänge der Gelschichtbildung
$\alpha$	$m^{-2}$	spezifischer Widerstand $\alpha = R / \delta$
$\alpha_0$	$m / (kg Pa)$	spezifischer Widerstand im Widerstandsmodell $\alpha_0 = R_{CP} / \delta / \bar{p} / \bar{c}$
$\delta$	m	Filmdicke, Deckschichtdicke oder durchströmte Länge
$\eta$	Pa s	dynamische Viskosität
$\mu_i$	$kJ / kmol$	chemisches Potenzial einer Komponente $i$
$\pi$	Pa	osmotischer Druck
$\rho$	$kg / m^3$	Dichte
$\sigma$	-	Reflektionskoeffizient (Rückhalt für konvektiven Membrantransport)
$\zeta$	-	Widerstandsbeiwert (dimensionsloser Druckverlust)

## Häufig verwendete Indices

0	Anfangsbedingung / Referenz
$B$	Kernströmung ( <i>bulk</i> )
$ch$	Strömungskanal ( <i>channel</i> )
$eff$	effektiv
$F$	Feed (Hochdruckseite der Membran oder Feedeingang eines Membranmoduls)
$G$	Gel / Gelschicht
$i$	Komponente eines Gemisches
$M$	Membranoberfläche
$max$	maximal
$P$	Permeat
$R$	Retentat
$S$	gelöste Komponente ( <i>solute</i> )
$T$	Tensid

Die für das Stofftransportmodell relevanten Größen sind in Abbildung 2.3 auf Seite 12 im Zusammenhang dargestellt.

---

## Abkürzungen

ABS	Alkylbenzylsulfonat, anionisches Tensid
APG	Alkylpolyglykosid, nichtionisches Tensid
CFD	Methoden und Software zur Strömungssimulation (engl. <i>computational fluid dynamics</i> )
CIP	engl. <i>cleaning in place</i>
CMC	Mizellbildungskonzentration (engl. <i>critical micelle conc.</i> )
DK5	NF-Membran DK5, Hersteller: Osmonics
DOC	Gehalt an gelösten Kohlenstoffverbindungen (engl. <i>dissolved organic carbon</i> )
LDM	Lösungs-Diffusions-Modell
MF	Mikrofiltration
MWCO	Trenngrenze (engl. <i>molecular weight cut-off</i> )
NF	Nanofiltration
P005F	UF-Membran P005F, Hersteller: Microdyn-Nadir
PEG	Polyethylenglykol, wasserlösliches Polymer
PES	Polyethersulfon, Membranmaterial
PIV	engl. <i>particle image velocimetry</i>
SDES	Natriumlaurylethersulfat (engl. <i>sodium dodecylethersulfate</i> ), anionisches Tensid
TFC	engl. <i>thin film composite membrane</i>
TFM	engl. <i>thin film membrane</i>
TOC	Gesamtkohlenstoffgehalt (engl. <i>total organic carbon</i> )
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose
XLE	UO-Membran XLE, Hersteller: DOW



# 1. Einleitung

Druckgetriebene Membranverfahren haben sich in den 4 Jahrzehnten seit der Einführung von Umkehrosmosemodulen zur Meerwasserentsalzung zu einem Standard in der Stofftrennung entwickelt. Neben der Umkehrosmose haben auch die Ultra- und Mikrofiltration durch die etablierte Anwendung bei der Wasser- und Abwasseraufbereitung einen hohen Entwicklungsstand mit großem Marktvolumen und langsam sinkenden Wachstumsraten erreicht. Die mit der breiten Anwendung einhergehende Optimierung von Herstellungsverfahren und Betriebsführung hat die Wirtschaftlichkeit der Membrantechnik wesentlich gesteigert. Zugleich wurden und werden durch die beständige Weiterentwicklung von Membranmaterialien und Modulkonstruktionen auch immer neue Anwendungsbereiche beispielsweise in der chemischen Industrie, Lebensmitteltechnik und Biotechnologie erschlossen. Die bedeutendsten Entwicklungen zielen gegenwärtig auf die Integration der Membrantrennung mit thermischen Trennverfahren sowie chemischen und biologischen Umsetzungen. Die Kombination mit der Membrantechnik verspricht eine Effizienzsteigerung der Prozesse sowie einen kompakten Aufbau der Apparate [Peters und Kraume, 2005, Drioli und Fontananova, 2004].

Wichtig für den Erfolg der innovativen Membranprozesse und Hybridverfahren ist jedoch die Erfüllung der mit dem Grad der Integration steigenden Anforderungen an die Kontrollierbarkeit, Berechenbarkeit, Zuverlässigkeit und Standzeit der Membranprozesse. Bei allem Fortschritt bleibt daher die umsichtige, anforderungsgerechte Auswahl und Anpassung der verwendeten Membranmaterialien, Modulkonstruktionen, Anlagenkonzepte und Betriebsführung von grundlegender Bedeutung.

## 1.1. Anlass und Hintergrund der Arbeit

Trotz der zum Teil jahrzehntelangen Betriebserfahrung in typischen Einsatzbereichen wie der Wasser- und Abwasseraufbereitung kann bei der Realisierung von Membrananlagen auf umfassende Voruntersuchungen im Labor und Pilotmaßstab nicht verzichtet werden. Gerade bei der Nano- und Ultrafiltration kann das Filtrationsverhalten entsprechend der Eigenschaften der filtrierten Lösungen sehr unterschiedlich sein, wobei die maßgebenden Einflüsse nicht immer offensichtlich sind und sich auch nicht alleine auf die Hauptkomponenten der Feedlösung beschränken lassen.

Vor diesem Hintergrund spielen *Membrantestzellen* im Rahmen der Prozesssynthese eine wichtige Rolle, da mit ihnen eine große Zahl potentiell geeigneter Membranen in kurzer Zeit und mit vergleichsweise geringem Aufwand untersucht werden können. Darüber hinaus werden Testzellen auch zur Qualitätsüberwachung bei Membranherstellern und in unzähligen Forschungsarbeiten eingesetzt. In der Praxis begrenzen jedoch

mangelnde Zuverlässigkeit und Schwierigkeiten beim Scale-up der Testzellenergebnisse ihren Anwendungsbereich.

Eine Hürde bei der Entwicklung der Anlagenkonzeption und Betriebsführung ist die Bildung eines geeigneten Prozessmodells anhand der experimentellen Daten. Schwierigkeiten bei der Identifizierung und Messung der Vorgänge vor und in der Membran, insbesondere wenn komplexe Stoffgemische mit wechselnder Zusammensetzung behandelt werden müssen, haben zur Entwicklung verschiedener halbempirischer Modellansätze geführt, die wesentliche Merkmale wie den „limiting flux“ bei der Bildung von Deckschichten oder den zunehmenden Filtrationswiderstand durch die Adsorption an der Membranoberfläche beschreiben. Diese Modelle erlauben im Prinzip eine Reduzierung der erforderlichen Filtrationsversuche. Für die Auswahl und Parametrierung der Modelle wäre dennoch oft eine höhere Qualität und Aussagefähigkeit der experimentellen Daten wünschenswert. Eine Erweiterung der experimentellen Methoden, die zusätzliche Informationen über die Vorgänge an der Membran liefert, ist daher vorteilhaft.

### 1.2. Ziele der Arbeit

Der Filtrationsvorgang in Crossflow-Membranfiltern und die Bedeutung des Stofftransportes an der Membranoberfläche für die Leistungsfähigkeit der Membranverfahren wurden schon oft anhand von Modellen diskutiert. Viele fortgeschrittene Modellierungsansätze weisen auf einen wesentlichen Einfluss der Größe und des Aufbaus technisch eingesetzter Membranfilter hin. Die theoretische Behandlung solcher Membranmodule stößt aber heute noch an Grenzen, wenn beispielsweise komplexe Strömungsmuster durch die in Wickelmodulen verwendeten Spacer auftreten oder eine Deckschicht auf der Membranoberfläche entsteht, deren physikalische Eigenschaften schwer vorhersagbar sind. Bisher wurden nur wenige experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um die *lokale* Verteilung der Filtrationsleistung im Inneren solcher technisch relevanten Membranmodule zu ermitteln.<sup>1</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine spezielle Membrantestzelle entwickelt werden, die eine direkte Messung des lokalen Permeatflusses und des effektiven lokalen Rückhaltes entlang einer Crossflow-Membranstrecke mit der Länge üblicher Membranmodule erlaubt. Dabei sollen verschiedene Formen des Crossflows – laminare und turbulente Überströmung sowie die Durchströmung von Feedspacern – mit den gleichen Referenzlösungen untersucht werden.

Anhand der Messergebnisse soll gezeigt werden, welche zusätzlichen Informationen

---

<sup>1</sup>Sablani et al. [2001] geben einen Überblick über eine Auswahl von 23 bedeutenden Arbeiten, die sich mit der Theorie der Stofftransportvorgänge bei UF und UO Anwendungen befassen. Davon verwenden mindestens 12 Arbeiten ein Modell, das eine Diskretisierung des Crossflow-Kanals enthält und somit in der Lage ist, lokale Variationen theoretisch zu berücksichtigen. Von den 15 *experimentellen* Studien, auf die die Review verweist, verwenden 9 Arbeiten Testzellen (Rührzellen, Flachkanalzellen), deren größte Dimension 26 cm nicht überschreitet. Die übrigen experimentellen Arbeiten untersuchen Module im Pilotmaßstab als Ganzes. Der Einfluss der Länge der überströmten Strecke bleibt damit weitgehend unberücksichtigt.

über das Filtrationsverhalten durch lokale Messungen in verschiedenen Abschnitten der Crossflowstrecke gewonnen werden können. Dazu werden die Versuchsergebnisse den Voraussagen häufig verwendeter Modellvorstellungen gegenübergestellt.

In diesem Zusammenhang soll der Einfluss der Baulänge von Membranmodulen (Länge der überströmten Membranstrecke) auf den integralen Permeatfluss und die mittlere Trennleistung diskutiert werden. Dieser Aspekt ist sowohl für das Scale-up von Testzellen wie auch für den optimalen Einsatz von Membranmodulen wichtig.

Ein weiteres Ziel der Arbeit ist die Erkennung und Diskussion von Fehlerquellen, die das Scale-up von Testzellen auf Membranmodule erschweren. Es soll gezeigt werden, welche Fehler durch Verbesserungen der Testzellenkonstruktion oder durch rechnerische Korrekturen reduziert werden können.

### 1.3. Methodik der Untersuchungen

Die Arbeit besteht aus experimentellen Untersuchungen an einer Membrananlage im Technikumsmaßstab und einem theoretischen Teil, der die Implementierung eines Stofftransportmodells, die Untersuchung verschiedener Modellierungsansätze sowie Berechnungen zu Aspekten des Scale-up der Testzellenergebnisse umfasst.

Die Grundlage für die Experimente bildet die Entwicklung und Realisierung einer Testzelle, die die Permeatentnahme an verschiedenen Positionen entlang eines 0,8 m langen Strömungskanals erlaubt. Die Konstruktion wurde anhand eines Prototypen getestet und in mehreren Schritten verbessert.

Für die Untersuchungen wurden Ultrafiltrationsmembranen und entsprechende Modellstoffsyste me gewählt, da die Ultrafiltration in besonderem Maße durch den Stofftransport an der Membranoberfläche bestimmt wird. Im Vergleich zu den verwandten druckgetriebenen Verfahren Nanofiltration und Umkehrosmose wird die Konzentrationspolarisation durch den höheren Permeatfluss und die geringere Diffusionsgeschwindigkeit der zurückgehaltenen Moleküle verstärkt. Ultrafiltrationsanwendungen wurden deshalb in den Mittelpunkt der Arbeit gestellt, obwohl viele Ergebnisse auch für die anderen genannten Verfahren relevant sind.

Mit der Testzelle wurden drei für die Ultrafiltration typische Stoffsysteme untersucht, die auf Grund ihrer sehr unterschiedlichen Filtrationseigenschaften ausgewählt wurden. Die Versuche wurden bei laminarer und turbulenter Durchströmung der Testzelle sowie mit zwei verschiedenen Feedspacern durchgeführt. Gemessen wurden die stationären Permeatflüsse und Permeatkonzentrationen an 10 Positionen entlang des Strömungskanals bei verschiedenen Betriebsdrücken, Feedkonzentrationen und Strömungsgeschwindigkeiten.

Ergänzende Versuche wurden zum dynamischen Verhalten der Permeatflüsse nach Änderungen der Betriebsbedingungen und zum direkten Vergleich mit einem Spiralwickelmodul durchgeführt.

Um die Beobachtungen im Experiment den Modellvorstellungen gegenüberzustellen, wurde ein Prozessmodell entwickelt, mit dem der Stofftransport in einem Längsschnitt

des Crossflow-Kanals (ohne Spacer) unter Berücksichtigung von osmotischem Druck, Gelschichtbildung und ggf. dem spezifischen Widerstand der Polarisationschicht berechnet werden kann. Das Modell gibt sowohl die lokalen als auch die integralen Permeatflüsse und -konzentrationen aus, die mit den Testzellendaten verglichen werden.

Im letzten Teil der Arbeit wurden die experimentellen Daten und die Erfahrung bei der Entwicklung der Testzelle verwendet, um die Fehlerquellen beim Scale-up von Testzellendaten zu identifizieren und mögliche Korrekturen oder Verbesserungen vorzuschlagen. Um die Größe der Fehler zu quantisieren wurden z.T. weitere Modellrechnungen durchgeführt.

## 2. Stand des Wissens

### 2.1. Grundbegriffe und Definitionen

Beim Einsatz des Crossflow-Verfahrens wird die Membranoberfläche permanent mit der Feedlösung überströmt, um die zurückgehaltenen Lösungskomponenten von der Membranoberfläche abzutransportieren. Auf diese Weise ist ein kontinuierlicher Filtrationsbetrieb mit konstantem Filtratfluss möglich. Die Crossflow-Betriebsweise resultiert in der typischen Bauform der Membranmodule mit 3 Anschlüssen für Feed, Retentat und Permeat (Abb. 2.1). Die Überströmungsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  hat einen entscheidenden Einfluss auf die Filtrationsleistung. Der Feedvolumenstrom  $Q_F$  ist meist um ein Vielfaches größer als der Permeatvolumenstrom  $Q_P$ . Das Verhältnis  $Q_P/Q_F$  (*Recovery-Faktor*) hängt von der Größe der Membranfläche  $A_{Membr}$  des Membranmoduls ab. Zum Vergleich der Filtrationsleistung verschiedener Module wird der auf die Membranfläche bezogene Permeatfluss  $J_v$  angegeben.

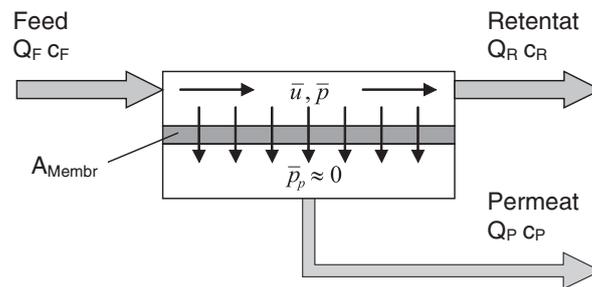


Abbildung 2.1: Prinzip der Crossflow-Membranfiltration und wesentliche Betriebsgrößen

In Abbildung 2.1 sind die wichtigsten Betriebsgrößen für druckgetriebene Membranverfahren angegeben. Dazu gehört der feedseitige Überdruck  $\bar{p}$ , der die Triebkraft für den Transport des Lösemittels durch die Membran darstellt, sowie die Überströmungsgeschwindigkeit (Crossflow)  $\bar{u}$ , die Konzentration aller Lösungskomponenten  $c_{F,i}$  im Feed und die Temperatur  $T$ . Alle Betriebsgrößen außer der Temperatur variieren auf der Strecke zwischen Feedeingang und Retentatausgang.

Die Fähigkeit der Membran, zwischen den verschiedenen Komponenten der Feedlösung zu unterscheiden, wird durch die Selektivität ausgedrückt:

$$S_{ij} = \frac{c_{P,i}/c_{P,j}}{c_{M,i}/c_{M,j}} \quad (2.1)$$

Da die Konzentrationsänderung für das Lösemittel oft vernachlässigbar ist, wird in diesen Fällen wegen  $c_{P,j}/c_{M,j} \approx 1$  vereinfachend der Rückhalt der Membran (nachfolgend *Membranrückhalt*) für jede gelöste Komponente  $i$  in der Form  $R_i = 1 - c_{P,i}/c_{M,i}$  angegeben.

Dabei bezeichnet  $c_M$  jeweils die Konzentration an der Membranoberfläche. Sie ist im Allgemeinen höher als die Konzentration in der Kernströmung zwischen Feed und Retentat, da der Rückhalt der Komponente  $i$  zu einer Konzentrationserhöhung (*Polarisation*) an der Membranoberfläche führt. Die Stärke der Polarisation hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit der zurückgehaltenen Komponente sowie vom Crossflow, dem Permeatfluss und dem Rückhalt der Membran ab.

Infolge der Polarisation ist der effektive Rückhalt eines Membranmoduls, d.h. der Konzentrationsunterschied zwischen Feed und Permeat, geringer als der Membranrückhalt:

$$R_{i,eff} = 1 - \frac{c_{P,i}}{c_{F,i}} \quad (2.2)$$

Der Rückhalt für eine gegebene Komponente ist im Allgemeinen nicht konstant, sondern von den Betriebsbedingungen abhängig. Bereits der Membranrückhalt selbst ist eine Funktion des Permeatflusses. Der effektive Rückhalt eines Membranmoduls ist neben den Membraneigenschaften auch vom Stofftransport innerhalb des Moduls abhängig.

## 2.2. Modellierung von druckgetriebenen Membranprozessen

### 2.2.1. Systematik eines vollständigen Prozessmodells

Membrananlagen bestehen aus modularen Einheiten, die eine flexible Anpassung an die Erfordernisse des Prozesses ermöglichen. Der Gesamtprozess kann in eine Reihe ineinander eingebetteter Komponenten bzw. Bilanzräume gegliedert werden, für die jeweils eigene Modellansätze existieren:

1. Stofftransport durch die Membran
2. Stofftransport in Membranmodulen, abhängig von der Hydrodynamik
3. Verschaltung von Membranmodulen zu Blöcken und Trennstufen
4. Integration mit anderen Prozessen zu einer Gesamtanlage

In dieser Arbeit werden nur die Bereiche (1) und (2) betrachtet. Sie sind eng miteinander verknüpft, da leistungsmindernde Effekte wie osmotischer Druck, Adsorption und die Bildung von Deckschichten an der Grenze zwischen Crossflowströmung und Membran auftreten (vgl. Abb. 2.5).

### 2.2.2. Stofftransport und Rückhalt durch Ultrafiltrationsmembranen

Ganz allgemein ist der Fluss jeder Lösungskomponente durch die Membran proportional zum Verhältnis aus Triebkraft und Transportwiderstand. Membranprozesse unterscheiden sich von vielen anderen Trennverfahren durch die dominante Rolle der Transportwiderstände, die sich bei hoher Selektivität der Membran für die zu trennenden Komponenten um Größenordnungen unterscheiden. Die vorhandenen bzw. aufgewendeten Triebkräfte bilden stets die Grenze für den Stofftransport.

Die Ultrafiltration gehört wie die Mikrofiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose zur Gruppe der Membranverfahren, bei denen eine extern aufgeprägte Druckdifferenz den Trennvorgang treibt. Die genannten Verfahren unterscheiden sich neben ihrer Trenngrenze und der aufzubringenden Druckdifferenz vor allem in der Art des Stofftransportes durch die Membran. Bei Nanofiltration und Umkehrosmose werden molekular dichte Membranen eingesetzt, der Transportmechanismus beruht auf der Löslichkeit und Diffusion der permeierenden Moleküle im Membranpolymer. Die Ultrafiltration zeichnet sich durch die Verwendung einer porösen Membran aus, die eine viskose Durchströmung durch des Lösemittel erlaubt. Die typischen Porengrößen liegen im Bereich von ca. 5 bis 160 nm entsprechend einer nominellen Trenngrenze in der Größenordnung von 1000 Da bis 100 kDa [Melin und Rautenbach, 2004]. Die Ultrafiltration ermöglicht damit die selektive Trennung und Fraktionierung großer organischer Moleküle, kolloidaler Lösungen und Suspensionen (z.B. Polymere, Proteinfractionen, Blutplasma, Dispersionslacke).

Hinsichtlich des Lösemittelflusses wird die Membran durch ein hydraulisches Modell analog zu durchströmten Haufwerken oder parallel durchströmten Kapillaren beschrieben [Rautenbach, 1997]. Widerstand und Rückhalt der Membran werden maßgeblich durch die Flächendichte, Geometrie und Größenverteilung der Membranporen bestimmt. Diese Parameter können z.B. mit verschiedenen Methoden der Elektronenmikroskopie und der Porometrie vermessen werden [Scharnagl und Schossig, 2005].

In der Praxis wird der hydraulische Widerstand meist experimentell aus dem Wasserfluss bei gegebenem Druck bestimmt. Für den Fluss des Lösemittels gilt allgemein

$$J_v = \frac{\Delta p}{\eta_p R_M} = A \Delta p \quad (2.3)$$

Diese Grundgleichung berücksichtigt zunächst nur den hydraulischen Widerstand des Membranmaterials. Durch Adsorption von Molekülen an den äußeren und inneren Oberflächen kann sich der effektive Widerstand ebenso wie durch die Bildung von Deckschichten an der Oberfläche wesentlich erhöhen. Diese im Abschnitt 2.2.4 diskutierten Effekte können prinzipiell durch die Addition zusätzlicher Widerstandsterme  $R_{Ads}$  und  $R_G$  berücksichtigt werden:

$$J_v = \frac{\Delta p}{\eta_p(T, c) \cdot (R_M + R_{Ads} + R_G)} \quad (2.4)$$

Die Selektivität der porösen Ultrafiltrationsmembranen beruht auf dem Rückhalt

durch Größenausschluss (Siebprinzip). Die statistische Verteilung der Porengrößen ist bei organischen Ultrafiltrations- und Mikrofiltrationsmembranen in der Regel relativ heterogen, so dass ein weiter Bereich von Molekulargewichten nur teilweise zurückgehalten wird [Scharnagl und Schossig, 2005]. Darüber hinaus bestimmen auch die Geometrie und Verformbarkeit der Moleküle, sowie Wechselwirkungen mit dem Membranmaterial (z.B. elektrostatische Abstoßung) das Eindringen in die Membranporen. Cifra und Bleha [2005] haben die Ultrafiltration von konzentrierten Polymerlösungen mit Hilfe molekularer Simulationen untersucht und gezeigt, dass die flexiblen Moleküle bei zunehmender Konzentration in der Lösung immer stärker in Poren eindringen, die kleiner als der nominelle Durchmesser des zusammengeknäulten Moleküls sind. Der Membranrückhalt für solche Moleküle nimmt deshalb bei hoher Feedkonzentration stark ab, und der effektive Cut-Off verschiebt sich zu höheren Molekulargewichten. Die Angabe der Trenngrenze anhand des Molekulargewichtes einer zu 90% zurückgehaltenen Referenzsubstanz (MWCO, *Molecular Weight Cut-Off*) ist daher nur als grober Richtwert mit schlechter Übertragbarkeit auf andere Trennprobleme geeignet.

Bei den normalen (betriebsmäßigen) Permeatflüssen werden gelöste oder dispergierte Stoffe praktisch ausschließlich konvektiv mit der Porenströmung transportiert, sofern der Porendurchmesser dies zulässt. Für den Massenstrom  $j_i$  einer Komponente  $i$  und ihre Permeatkonzentration  $c_{P,i}$  gilt dann:

$$j_i = J_v \cdot c_{M,i} \cdot (1 - R_i); \quad c_{P,i} = \frac{j_i}{J_v} = c_{M,i} \cdot (1 - R_i) \quad (2.5)$$

Bei sehr geringen Permeatflüssen spielt auch der Diffusionsstrom in den Poren infolge des Konzentrationsgradienten zwischen Feed und Permeat eine Rolle. Um diesen Fall zu berücksichtigen, wird ein zweiter Term hinzugefügt:

$$j_i = B_i(c_{M,i} - c_{P,i}) + J_v \cdot c_{M,i} \cdot (1 - \sigma_i) \quad (2.6)$$

Ein ähnliches Modell wird u.a. von Wendler [2003] zur Beschreibung der Nanofiltration von Tensidlösungen benutzt. Bei NF-Anwendungen ist der diffusive Term meist von größerer Bedeutung und repräsentiert den Transport durch das molekular dichte Membranmaterial, der durch das Lösungs-Diffusion-Modell beschrieben wird. Bei der UF beschränkt sich der diffusive Transport wegen der Größe der zurückgehaltenen Moleküle alleine auf die Poren.

### 2.2.3. Stofftransport zur Membranoberfläche beim Crossflow-Verfahren

#### Approximation mit der Filmtheorie

Die Filmtheorie wird in der Verfahrenstechnik häufig zur Beschreibung des Stoffübergangs an Phasengrenzflächen eingesetzt. Sie ermöglicht die näherungsweise Berechnung der übertragenen Stoffströme anhand von empirisch ermittelten, z.T. aus der Analogie zum Wärmetransport abgeleiteten Stofftransportkoeffizienten. Auch für die Modellie-

rung der Konzentrationspolarisation bei Membranprozessen wird dieser Ansatz sehr häufig verwendet.

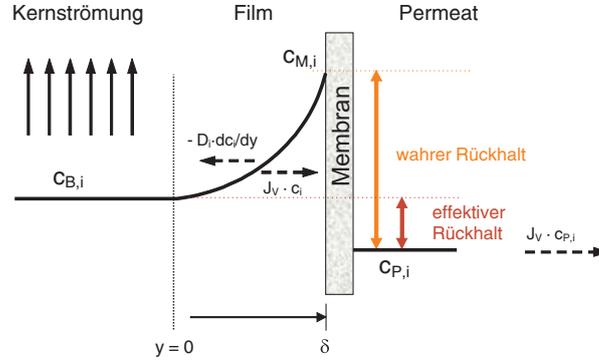


Abbildung 2.2: Stoffströme und Konzentrationsprofil nach der Filmtheorie

Die Theorie nimmt an, dass sich der Stoffübergangswiderstand auf einen dünnen Film der Dicke  $\delta$  an der Phasengrenze beschränkt (Abb. 2.2). Außerhalb des Filmes liegt die transportierte Komponente mit der Konzentration  $c_B$  vor. Die Konzentration an der Phasengrenze, hier der Membranoberfläche, ist  $c_M$ . Weiter wird angenommen, dass der Stofftransport nur in der Richtung  $y$  senkrecht zur Phasengrenze stattfindet. Aus der Beschränkung auf einen eindimensionalen Transport folgt, dass die Massenstromdichte  $j_i$  einer Komponente  $i$  an jeder Position innerhalb des Films konstant sein muss, d.h. es gilt  $dj_i/dy = 0$ . Der Netto-Massenstrom ergibt sich bei Membranprozessen immer aus der Überlagerung des konvektiven Transportstroms  $J_v \cdot c_i$  zur Membran und einem entgegengesetzt gerichteten Diffusionsstrom infolge des Konzentrationsgradienten. Die eindimensionale Stofftransportgleichung lautet damit unter der Annahme von konstanter Dichte und konstantem Diffusionskoeffizienten:

$$\frac{dj_i}{dy} = J_v \frac{dc_i}{dy} - D_i \frac{d^2c_i}{dy^2} = 0 \quad (2.7)$$

Durch Integration mit den Randbedingungen  $c_i(0) = c_{B,i}$  und  $c_i(\delta) = c_{M,i}$  wird das Konzentrationsprofil bestimmt:<sup>1</sup>

$$\frac{c_i(y) - c_{B,i}}{c_{M,i} - c_{B,i}} = \frac{\exp\left(-\frac{J_v}{D_i}y\right) - 1}{\exp\left(-\frac{J_v}{D_i}\delta\right) - 1} \quad (2.8)$$

Durch Differenzieren von Gl. 2.8 kann der Diffusionsstrom an der Phasengrenzfläche

<sup>1</sup>In der Literatur zur Filmtheorie wird  $y$  oft in entgegengesetzter Richtung definiert, d.h.  $y = 0$  an der Membranoberfläche. Die abweichende Definition wurde hier gewählt, da sonst entgegen der üblichen Denkweise für den normalen Betriebsfall  $J_v < 0$  gelten würde.

berechnet werden. Für die übertragene Netto-Massenstromdichte gilt damit entsprechend dem Ansatz der Filmtheorie:

$$j_i = J_v \cdot c_i - D_i \frac{dc_i}{dy} = J_v \cdot \left[ c_{B,i} - \frac{c_{M,i} - c_{B,i}}{\exp\left(\frac{J_v}{D_i} \delta\right) - 1} \right] \quad (2.9)$$

Bei Membranprozessen entspricht  $j_i$  im stationären Zustand der Massenstromdichte  $J_v \cdot c_{P,i}$  der Komponente  $i$  im Permeat. Nach Umformungen ergibt sich damit aus Gl. 2.9 ein Zusammenhang zwischen Feedkonzentration, Polarisation, Membranrückhalt und Permeatfluss. Diese grundlegende Beziehung wird sehr häufig zur Bestimmung der Konzentrationspolarisation bei Membranprozessen eingesetzt:

$$\frac{c_{M,i} - c_{P,i}}{c_{B,i} - c_{P,i}} = \exp\left(\frac{J_v}{D_i} \delta\right) = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (2.10)$$

Das Verhältnis  $k = D/\delta$  ist ein Stoffübergangskoeffizient. Für die praktische Auslegung vieler Membranprozesse werden die Werte von  $k$  aus empirischen Korrelationen zwischen den dimensionslosen Sherwood-, Reynolds- und Schmidt-Zahlen bestimmt. Einige häufig verwendete Korrelationen sind in Tab. 2.1 angegeben.

Auf Grund der vereinfachenden Annahmen der Filmtheorie ist der Ansatz für bestimmte Fragestellungen weniger geeignet. Zu den im Rahmen dieser Arbeit relevanten Einschränkungen gehören die folgenden Punkte:

- Der eindimensionale Ansatz der Filmtheorie, bzw. die Annahme eines quasi-stagnierenden Films an der Phasengrenze ignoriert den axialen Stofftransport durch die Crossflow-Strömung. Wird die Entwicklung der Konzentrationsgrenzschicht nicht gestört (z.B. durch Turbulenz oder Wirbelbildung hinter den Filamenten eines Feedspacers), nimmt die Polarisation in der Richtung der Membranüberströmung kontinuierlich zu und führt zu einer örtlichen Variation von Permeatfluss und effektivem Membranrückhalt. Die für Berechnungen mit der Filmtheorie verwendeten Stoffübergangskoeffizienten stellen lediglich Mittelwerte für eine gegebene Membranstrecke dar. Die Graetz-Leveque Gleichung für laminare Überströmung in Tab. 2.1 enthält aus diesem Grund eine Abhängigkeit von der Länge  $L$  der Form  $Sh \propto (d_h/L)^{1/3}$ . Für turbulenten Crossflow entwickeln Minnikanti et al. [1999] Sherwood-Beziehungen, die explizit die Länge der Crossflow-Strecke sowie den Permeatfluss berücksichtigen.
- Die Film-Theorie kann die für die Crossflow-Filtration besonders wichtige Abhängigkeit der Filmdicke und Polarisation von der Überströmungsgeschwindigkeit nicht wiedergeben. Der Zusammenhang wird lediglich implizit über den empirisch ermittelten Stoffübergangskoeffizienten  $k = f(Re)$  erfasst.
- Die Filmtheorie setzt in der dargestellten Form voraus, dass der Diffusionskoeffizient der zurückgehaltenen Komponente innerhalb des Films konstant bleibt.

Tabelle 2.1: Häufig verwendete Stoffübergangskorrelationen für Membrananwendungen, entnommen aus Da Costa et al. (1991)

Anwendung	Korrelationsgleichung	Autor
Laminare Ström., $100 < ReSc \frac{d_h}{L} < 5000$	$Sh = 1,62 \cdot \left( Re \cdot Sc \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{1/3}$	Graetz-Leveque (1928)
Turbulente Strömung, $300 < Sc < 700$	$Sh = 0,023 \cdot Re^{0,875} \cdot Sc^{0,25}$	Deissler (1955)
UF, Feedkanal mit Spacer, $Sc \approx 10^6$	$Sh = 0,0096 \cdot Re^{0,51} \cdot Sc^{0,6}$	Da Costa et al. [1991]
UO, Feedkanal mit Spacer	$Sh = 0,065 \cdot Re^{0,875} \cdot Sc^{0,25}$	Schock und Miquel [1987]

Tatsächlich ist auf Grund der starken Konzentrationsgradienten, die bei der UF auftreten können, mit einer deutlichen Änderung der Stoffeigenschaften (Viskosität und Diffusivität) in der Grenzschicht zu rechnen. Holtz [1979] geht von einem im Allgemeinen mit steigender Konzentration abnehmenden Diffusionskoeffizienten bei der UF aus. Gekas und Ölund [1988] schlagen eine Korrektur der Sherwood-Zahl unter Verwendung unterschiedlicher Schmidt-Zahlen in der Hauptströmung und an der Membranoberfläche vor. Jönsson und Jönsson [1996] zeigen, dass der Diffusionsstrom bei der Ultrafiltration kolloidaler Lösungen nicht mit hinreichender Genauigkeit durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden kann, da das chemische Potential in der Polarisationschicht nicht linear von der Konzentration abhängt.

- Die Berechnung der Sherwood-Zahl ignoriert i.A. den Einfluss des (je nach Betriebsbedingungen variierenden) Permeatflusses auf den Stoffübergangskoeffizienten  $k$ . Anhand eines Vergleiches mit numerisch berechneten Stoffübergangskoeffizienten zeigen Miranda und Campos [2002], dass die Abweichungen gegenüber der Filmtheorie mit zunehmendem Permeatfluss bzw. zunehmender Triebkraft größer werden. Der Permeatfluss bewirkt eine Stabilisierung der laminaren Strömung. Nach Belfort und Nagata [1985] kann die kritische Re-Zahl für den Übergang zur turbulenten Strömung in Rohren dadurch von 2100 auf etwa 4000 steigen. Die Verstärkung der laminaren Unterschicht bei turbulentem Crossflow führt zu erhöhter Polarisierung [Litvai et al., 2000].

### Lösung des Stofftransportproblems in zwei Dimensionen

Die im vorigen Abschnitt diskutierte Filmtheorie ist wegen des eindimensionalen Ansatzes nicht ausreichend, um im Rahmen dieser Arbeit die Abhängigkeit der Filtrationsleistung von der Länge der überströmten Membranstrecke zu untersuchen. Dafür muss die Stofftransportgleichung um einen Transportterm in Richtung des Crossflows ergänzt werden. In der dritten Dimension, d.h. quer zur Überströmungsrichtung und

parallel zur Membran, findet im Allgemeinen kein Stofftransport statt. Allerdings treten bei Wickelmodulen als Folge der Kreuzströmung von Feed und Permeat (geringe) Druckgradienten in dieser dritten Richtung auf, die hier zunächst vernachlässigt werden. In Abschnitt 7.3 wird dieser Effekt im Hinblick auf das Scale-up von Testzellen auf Membranmodule diskutiert.

**Transportgleichung für eine Lösungskomponente** Bouchard et al. [1994] diskutieren verschiedene Ansätze zur Lösung des zweidimensionalen Stofftransportproblems. Der betrachtete Bilanzraum ist der rechteckige Längsschnitt eines geraden Strömungskanals ohne Querschnittsverengungen und Hindernisse, der entweder ein oder zwei poröse Wände (Membranen) entlang der Längsachse besitzt (Abb. 2.3).

Diese Geometrie eignet sich zur Modellierung des Stofftransportes in Flachkanal-Testzellen und bestimmten Platten-Membranmodulen ebenso wie für Rohrmodule und innendurchströmte Hohlfasern. Für die Transportgleichung werden zweckmäßig entweder kartesische oder Zylinderkoordinaten verwendet. Für beide Fälle können die selben Lösungsmethoden verwendet werden.

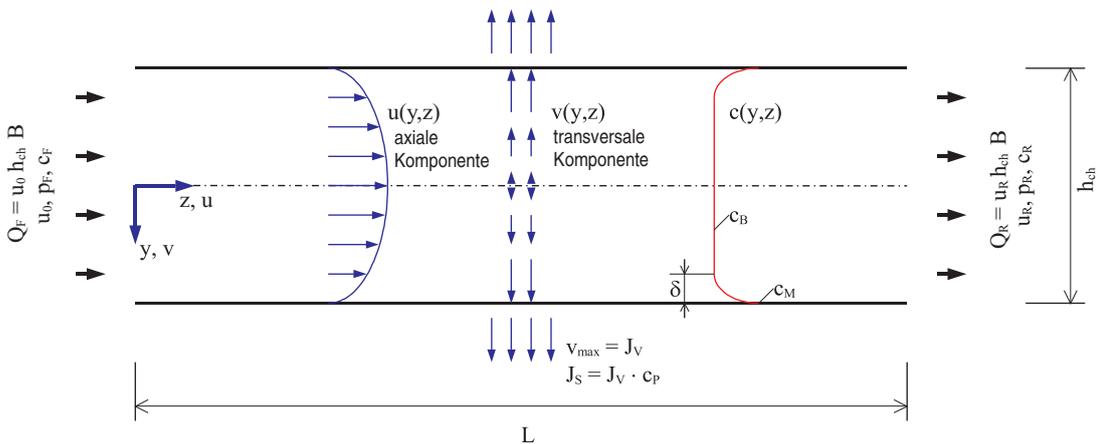


Abbildung 2.3: Bilanzraum zur Modellierung der lokalen Filtrationsleistung

Die Transportgleichung für eine Komponente  $i$  ist eine differentielle Bilanz der Massenströme der Komponente, die an jedem Punkt des Bilanzraumes erfüllt sein muss. Nach dem Vorschlag von Bouchard et al. [1994] wird in  $z$ -Richtung nur der konvektive Transport mit der Crossflow-Strömung berücksichtigt, da die Konzentrationsgradienten und damit der axiale Diffusionsstrom sehr klein, die  $z$ -Komponente der Strömungsgeschwindigkeit  $u(y, z)$  jedoch sehr groß ist. Die Geschwindigkeitskomponente  $v(y, z)$  senkrecht zur Membran ist dagegen für typische UF Anwendungen um 3 bis 4 Größenordnungen kleiner als die Überströmung  $u(y, z)$ . Sie entspricht an der Membranoberfläche dem Permeatfluss  $J_v$ . Innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht sind die Diffusionsströme in der gleichen Größenordnung wie der konvektive Fluss senkrecht zur

Membran. Unter der Annahme einer konstanten Dichte lautet die Transportgleichung damit für den stationären (zeitunabhängigen) Fall:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) - \frac{\partial u c_i}{\partial z} - \frac{\partial v c_i}{\partial y} = 0 \quad (2.11)$$

Die konvektiven Terme  $\partial(u c_i)/\partial z$  und  $\partial(v c_i)/\partial y$  können mit der Kontinuitätsgleichung (Gesamt-Massenerhalt)  $\partial u/\partial z + \partial v/\partial y = 0$  weiter vereinfacht werden:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) - u \frac{\partial c_i}{\partial z} - v \frac{\partial c_i}{\partial y} = 0 \quad (2.12)$$

Die Wahl zwischen beiden equivalenten Formen richtet sich nach technischen Aspekten des Lösungsverfahrens (siehe Abschnitt 3.2).

Für die Integration der Transportgleichung gelten folgende Randbedingungen:

1. Am Feedeingang bei  $z = 0$  wird die Konzentration vorgegeben:  $c_i(y, 0) = c_{F,i}$ .
2. Bei Membranwänden auf beiden Seiten des Strömungskanals muss der Konzentrationsgradient bei  $y = 0$  aus Symmetriegründen verschwinden, da ein positiver oder negativer Gradient einen asymmetrischen Diffusionsstrom zu Folge hätte:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 \quad (2.13)$$

3. Bei einer undurchlässigen Kanalwand bei  $y = -h_{ch}/2$  wird auch ein verschwindender Konzentrationsgradient vorgegeben, da kein diffusiver Massenstrom in die Wand hinein oder aus ihr heraus möglich ist:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial y} \right|_{y=-h_{ch}/2} = 0 \quad (2.14)$$

4. An der/den Membranoberfläche(n) bei  $y = \pm h_{ch}/2$  wird die Massenstromdichte der transportierten Komponente anhand des Permeatflusses  $J_v$  und der Permeatkonzentration  $c_{P,i}$  vorgegeben. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration an der Membranoberfläche einerseits und dem Permeatfluss und der Permeatkonzentration andererseits ist Gegenstand eines Membranmodells.

$$\left[ v \cdot c_i - D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right]_{y=h_{ch}/2} = J_v \cdot c_{P,i} \quad (2.15)$$

Es ist leicht zu erkennen, dass die Bedingungen (1) und (4) an der Stelle ( $y = h_{ch}/2, z = 0$ ) im Widerspruch stehen, wenn auf Grund des vorhandenen transmembranen Druckes von einem Permeatfluss  $J_v(z = 0) = v(h_{ch}/2, 0) > 0$  ausgegangen wird. Dies ist jedoch ein Resultat der idealisierten Betrachtung des Strömungsprofils.

In der Realität ist der Permeatfluss *vor* dem Beginn des permeablen Bereiches des Strömungskanals null. Durch die Trägheit der Strömung erreicht der Permeatfluss erst nach einer endlichen, aber sehr geringen Laufstrecke den Wert, der dem treibenden Druckgradienten entspricht. An der Grenze bei  $z = 0$  gilt daher  $J_v = 0$ .

**Strömungsprofile in Kanälen mit permeablen Wänden** Für die Lösung der Stofftransportgleichung Gl. 2.11 bzw. 2.12 ist die Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung im Strömungskanal nötig. Für den Fall der laminaren Strömung verwenden viele Autoren – Geraldès et al. [1998a], Bouchard et al. [1994], Bhattacharyya et al. [1990], Madi-reddi et al. [1999] – Geschwindigkeitsprofile, die Berman [1953] aus den Navier-Stokes-Gleichungen für die Hydrodynamik einer Gasströmung zwischen zwei parallelen, permeablen Wänden hergeleitet hat. Die vom Permeatstrom hervorgerufene Abweichung des axialen Geschwindigkeitsprofils von der idealen Parabelform wird darin durch einen Parameter  $Re_y = J_v h_{ch} / \eta$  beschrieben. Das Modell stimmt mit den numerischen Ergebnissen von Pellerin et al. [1995] überein, wenn laminare Strömung angenommen wird. Bouchard et al. [1994] schlagen unter Bezug auf weitere Literaturquellen eine vereinfachte Version vor, die auch hier verwendet wird. Der Einfluss von  $Re_y$  wird darin vernachlässigt, da die Permeationsgeschwindigkeit unter den Bedingungen der UF mindestens 4 Größenordnungen kleiner als die axiale Strömungsgeschwindigkeit ist. Die Vereinfachung ist nach Geraldès et al. [1998a] bis zu einer Permeations-Reynoldszahl  $Re_p = \frac{\rho J_v h_{ch}}{\eta} < 4 \cdot 10^{-2}$  zulässig, etwa 110 l/m<sup>2</sup>h für Wasser.

Mit der Nomenklatur von Abb. 2.3 und  $\lambda = 2y/h_{ch}$  gilt:

$$u(\lambda, z) = \frac{3}{2} \bar{u}(z) \cdot (1 - \lambda^2) \quad (2.16)$$

sowie

$$v(\lambda, z) = \frac{1}{2} J_v(z) \cdot (3\lambda - \lambda^3) \quad \text{für zwei permeable Wände} \quad (2.17)$$

bzw.

$$v(\lambda, z) = \frac{1}{4} J_v(z) \cdot (3\lambda - \lambda^3 + 2) \quad \text{für eine permeable Wand} \quad (2.18)$$

Der lokale Permeatfluss  $J_v(z)$  wird mit dem verwendeten Membranmodell berechnet. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Kanalquerschnitt  $\bar{u}(z)$  ergibt sich aus der folgenden Massenbilanz, wobei  $n$  die Anzahl der permeablen Wände angibt und  $\bar{u}_F$  die mittlere Geschwindigkeit im Eintrittsquerschnitt:

$$\bar{u}(z) = \bar{u}_F - \frac{n}{h_{ch}} \int_0^z J_v(\acute{z}) d\acute{z} \quad (2.19)$$

**Analytische Lösungen** Im Gegensatz zu numerischen Lösungsverfahren, die eine Festlegung der Randbedingungen und Modellparameter auf konkrete Werte erfordern, liefern analytische Lösungsverfahren funktionale Zusammenhänge zwischen Eingabegrößen und Lösungsvariablen. Die Lösungsfunktionen haben damit unabhängig von ihrer Herleitung selbst wieder Modellcharakter. Diesem Vorteil steht die Notwendigkeit vereinfachender Annahmen gegenüber, um technische Schwierigkeiten zu umgehen.

Denisov [1994] erhält eine analytische Lösung des Stofftransportproblems Gl. 2.11 – 2.15, indem er die Entwicklung der Konzentration über die Lauflänge durch allgemeine Polynome approximiert. Unter der Annahme von laminarer Strömung, vollständigem Membranrückhalt und konstanten Stoffeigenschaften und Randbedingungen (Membranpermeabilität, transmembraner Druck) erhält er eine Beziehung zwischen der lokalen Membrankonzentration und dem integralen Permeatfluss zwischen dem Feedeingang und einer beliebigen  $z$ -Position. Mit Hilfe dieses Zusammenhanges leitet er die Entwicklung der lokalen und integralen Permeatflüsse in Abhängigkeit von Druck, Feedkonzentration und Überströmungsgeschwindigkeit für das osmotische Modell und das Gelschichtmodell ab. Die Ergebnisse werden im Abschn. 6.2 diskutiert.

**Numerische Lösungsverfahren** In zahlreichen Arbeiten werden numerische Lösungen des zweidimensionalen Stofftransportproblems vorgestellt. Bouchard et al. [1994] geben einen Überblick über 6 frühere Arbeiten verschiedener Autoren und diskutieren die Genauigkeit (Einhaltung der Massenbilanz) und Effizienz verschiedener Diskretisierungsverfahren. Tu et al. [2001] sowie Williams et al. [1999] behandeln den instationären Stofftransport, um die zeitliche Entwicklung der Permeatflüsse unter dem Einfluss der Deckschichtbildung bzw. des Fouling durch organische Komponenten zu berechnen. Madireddi et al. [1999] verwenden ebenfalls ein instationäres Modell, um den Aufbau der Polarisierungsschicht vom Beginn der Permeation bis zur Einstellung des stationären Zustandes darzustellen. Pellerin et al. [1995] sowie Rosén und Trägårdh [1993] untersuchen den Stofftransport unter turbulenten Strömungsbedingungen unter Anwendung des  $k - \epsilon$  Turbulenzmodells. Die zuletzt genannte Arbeit diskutiert dabei auch die Wirkung der konzentrationsabhängigen Viskosität von Lösungen. Paris et al. [2002] untersuchen ein Modell für den hydraulischen Widerstand der Konzentrationsgrenzschicht und berechnen dazu die Entwicklung der Grenzschichtdicke und der mittleren Konzentration.

Gemeinsam ist diesen Arbeiten die Unterteilung des rechteckigen Bilanzraumes durch ein achsenparalleles, orthogonales Rechengitter (Abb. 3.1). Die Gitterabstände werden in der Regel in der Nähe der Membranoberfläche verringert, um den Konzentrationsgradienten besser aufzulösen. Für jeden Knotenpunkt des Rechengitters wird entsprechend der Finite-Volumen-Methode oder der Finite-Differenzen-Methode eine algebraische Gleichung aufgestellt. Dazu werden die partiellen Ableitungen in der Transportgleichung und den Randbedingungen mit geeigneten Methoden durch die Werte an benachbarten Gitterpunkten approximiert. Die regelmäßige Form der Gleichungen erlaubt die Verwendung spezialisierter Gleichungslöser.

### Behandlung von dreidimensionalen Strömungen und turbulenzfördernden Strömungshindernissen

In den bisher genannten Arbeiten wurden gerade Strömungskanäle mit konstantem Querschnitt behandelt. Wegen der herausragenden Bedeutung des Stoffübergangs für die Leistungsfähigkeit von Crossflow-Filtern werden jedoch in vielen Membranmodulen konstruktive Maßnahmen eingesetzt, um die Quervermischung im Strömungsquerschnitt zu erhöhen und der Bildung von Polarisations- und Deckschichten an den Membranoberflächen entgegenzuwirken. Zu den vorgeschlagenen Lösungswegen gehören

- besondere Geometrien des Strömungskanals zur Erzeugung von Taylor-Görtler- oder Dean-Instabilitäten in der Strömung [Winzeler und Belfort, 1993, Belfort et al., 1994, Bubolz et al., 2002, Khairul et al., 2004],
- statische Einbauten im Strömungskanal, die eine wiederholte Strömungsumlenkung erzwingen sowie
- bewegliche mechanische Vorrichtungen und externe Geräte zur Erzeugung pulsierender Strömungen im Modul [Spiazzi et al., 1993, Curcio et al., 2005].

Zu den im zweiten Punkt genannten Einbauten können auch die Abstandshalter oder „Spacer“ gezählt werden, die in allen Spiralwickel- und den meisten Plattenmodulen zwischen den Membranlagen eingefügt werden. Es gibt viele mögliche Ausführungen, bei den meisten Modulen werden jedoch zwei Lagen von Filamenten aus Kunststoff in regelmäßigen Abständen parallel, quer oder in einem definierten Winkel schräg zur Crossflowströmung angeordnet (Abb. 4.9). Neuere Entwicklungen schließen Spacer mit Strömungskanälen in Zig-Zack Form [Schwinge et al., 2000], mit bandförmigen, gedrehten Filamenten [Li et al., 2005] und dreilagige Anordnungen von Filamenten [Schwinge et al., 2004b] ein. Nicht zuletzt wegen des großen Marktanteils von Spiralwickelmodulen (vor allem für UO- und NF-Anwendungen) beschäftigen sich viele Forschungsarbeiten mit der Neuentwicklung und Optimierung der Spacergeometrie. Das Ziel ist stets ein optimaler Stoffübergang zur Membran bei möglichst geringem Energiebedarf für die Durchströmung des Moduls (geringer Druckverlust). Daneben spielen weitere Kriterien wie die Reinigbarkeit der Module und die mechanische Stabilität der Spacer eine Rolle. Nach Gschwind et al. [1999] können durch Variation von Maschenweite, Anstellwinkel und Formgebung der Spacerfilamente bei zweilagigen, gekreuzten Gitterstrukturen Veränderungen der Sherwood-Zahl um den Faktor 3,5 erreicht werden, während der dimensionslose Widerstandsbeiwert unter den selben Bedingungen um den Faktor 200 variiert.

Die Destabilisierung der Crossflow-Strömung durch Hindernisse im Strömungskanal führt je nach der geometrischen Anordnung und Strömungsgeschwindigkeit zur Bildung von Wirbeln, Stau- und Totzonen (Abb. 2.4). Bereits bei niedrigen Reynoldszahlen zwischen 150 und 300 wird die Strömung instationär<sup>2</sup>, d.h. die Wirbel beginnen zu os-

---

<sup>2</sup>Bei parallel und quer zur Hauptströmungsrichtung auf einer Kanalseite angeordneten Spacerfilamenten, wobei die kritische Reynoldszahl mit zunehmendem Abstand zwischen den Querfilamenten

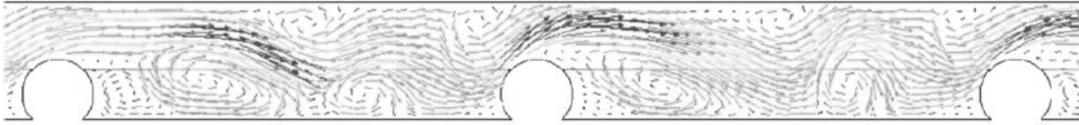


Abbildung 2.4: Fortpflanzung von kleinen stromaufwärts entstandenen Störungen in Form wandernder Wirbel bei der Durchströmung eines Kanals mit Spacer-Filamenten auf der Seite der Membran. ( $Re_{ch} = 718$ ,  $d_f/h_{ch} = 0,5$ , Quelle: Schwinge et al. [2002b])

zillieren und werden schließlich mit der Strömung fortbewegt [Schwinge et al., 2002b]. Werden Spacer-Filamente schräg zur Hauptströmungsrichtung angeordnet, wird die Strömung parallel zu den Filamenten abgelenkt und an der Berührungsebene verschiedenen ausgerichteter Filamentlagen geschert, so dass je nach hydraulischer Belastung verschiedene dreidimensionale Strömungsmuster entstehen können [Karode und Kumar, 2001].

Da die rigorose Modellierung der Transportvorgänge unter diesen Umständen sehr aufwändig ist, werden für die praktische Anwendung von Membranfiltern in der Regel empirische Beziehungen zur Berechnung des Stoffüberganges verwendet. Viele Arbeiten stützen sich dazu auf die experimentell ermittelten Sherwood-Beziehungen von Schock und Miquel [1987] für Spacer in UO-Spiralwickelmodulen und Da Costa et al. [1991] für UF Anwendungen. Dagegen war das von Winograd et al. [1973] vorgeschlagene Mesh-Step Modell einer der ersten Ansätze, die die Wirkung des Spacers direkt berücksichtigen. Es behandelt den Stofftransport mit Spacern wie den Stoffübergang in einer laminaren Grenzschicht, die periodisch im Abstand der Filamente durchmischt wird.

Für die Weiterentwicklung der Membranmodule und der verwendeten Spacer sind jedoch detaillierte Modelle erforderlich, die den Einfluss der Geometrieparameter unmittelbar erkennen lassen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist vor allem der Einfluß der Spacer auf den lokalen Stoffübergang von Interesse. Durch den zunehmenden Einsatz von numerischen Strömungssimulationen (Computational Fluid Dynamics, CFD) wurden auf diesem Gebiet in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt.

Wegen der erforderlichen hohen zeitlichen und räumlichen Auflösung ist der Rechenaufwand für detaillierte Simulationen auch bei Verwendung der gegenwärtig verfügbaren Hardware noch sehr hoch. Aus diesem Grund sind verschiedene Vereinfachungen nötig. Dazu gehört die Beschränkung auf einen kleinen Bereich des Strömungskanals mit einigen wenigen Spacerfilamenten und periodischen Randbedingungen (*unit cell*). Obwohl viele Argumente diesen Ansatz für die Berechnung der lokalen Ausbildung von Strömung und Stoffübergang rechtfertigen [Ranade und Kumar, 2006], können damit keine „großräumigen“ Veränderungen über die gesamte Länge des Membranmoduls erfasst werden.

---

abnimmt.

Viele Arbeiten beschränken sich zusätzlich auf zweidimensionale Längsschnitte des Strömungskanals und können daher nur Spacergeometrien berücksichtigen, bei denen die Filamente im  $90^\circ$  Winkel quer Achse des Strömungskanals stehen. Diese *ladder type* oder Parallelspace genannte Anordnung wird auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht. [Cao et al. \[2001\]](#) verwenden in einer der ersten CFD-Simulationen eines geraden Kanals mit seitlich oder mittig angeordneten Spacerfilamenten ein RNG  $k-\epsilon$  Turbulenzmodell, um die Strömung zu charakterisieren. Sie zeigen, dass hinter der Einengung durch die Filamente jeweils an der *gegenüberliegenden* Wand hohe Scherkräfte und schnelle Fluktuationen der Geschwindigkeit auftreten, die den Stoffübergang verbessern sollten. Die Verteilung der Scherkräfte an den Wänden ist stark von der Anordnung und Größe der Filamente abhängig. [Schwinge et al. \[2002b\]](#) können durch Berechnungen mit sehr hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung zeigen, dass die Strömung in einem Kanal mit periodisch angeordneten Querfilamenten bereits bei geringen Reynoldszahlen zwischen 150 und 600 (je nach Anordnung und Abstand der Querfilamente) turbulent wird, da sich einzelne Wirbel hinter den Filamenten ablösen.

[Geraldès et al. \[2002a\]](#) haben ebenfalls ein zweidimensionales Modell für gerade Kanäle mit Parallelspace entwickelt. In einer zweiten Publikation setzten sie dieses Modell zur Berechnung des Stofftransportes einer Lösungskomponenten ein, die von den Membranen vollständig zurückgehalten wird [[Geraldès et al., 2002b](#)]. Sie zeigen, dass die vor den Filamenten entstehenden Wirbel den Kontakt der Grenzschicht zur Kernströmung verbessern, während sich hinter den Filamenten Totzonen bilden können, die den Stoffübergang in diesen Bereichen erschweren. Entsprechend schwankt die Konzentration an der Membranoberfläche im Abstand der Querfilamente. Die Amplitude ist am stärksten auf der Seite des Kanals, auf der die Filamente die Membranoberfläche berühren. Hier erreicht die Wandkonzentration in den Totzonen den sechsfachen Wert der Feedkonzentration, während vor den Filamenten praktisch keine Polarisierung auftritt. Auf der Seite der Querfilamente stellt sich auch bereits nach sehr kurzer Fließstrecke ein stabiler Mittelwert ein, während auf der Kanalseite ohne Querfilamente ein langsamer Anstieg der mittleren Konzentration innerhalb der ersten 20 cm der Crossflow-Strecke beobachtet wird. [Yuan et al. \[1998\]](#) konnten mit Berechnungen für Wärmetauscher mit drahtartigen Strömungshindernissen ebenfalls zeigen, dass Strömung und Wärmeübergang bereits nach wenigen Filamentabständen „periodisch voll entwickelt“ sind.

[Wiley und Fletcher \[2003\]](#) berücksichtigen in einer zweidimensionalen CFD-Simulation zusätzlich zu Strömung und Stofftransport auch die Konzentrationsabhängigkeit der Stoffwerte Viskosität und Diffusivität und vergleichen ihre Ergebnisse u.a. mit den approximativen Berechnungen von [Gill et al. \[1988\]](#). Sie kommen zu dem Schluss, dass eine möglichst realitätsnahe Wiedergabe der Stoffwerte wegen des großen Einflusses auf den berechneten Stoffübergang essentiell ist. Sie weisen gleichzeitig ausdrücklich darauf hin, dass Scherung und Siebwirkung an der Membranoberfläche die Stoffeigenschaften beeinflussen können.

In einer der ersten Arbeiten mit dreidimensionalem Bilanzraum ermitteln [Karode und Kumar \[2001\]](#) die Auswirkung unterschiedlicher Winkel zwischen den Spacerfi-

lamenten und der Hauptströmungsrichtung für die Diamant-Anordnung (Abb. 4.9). Sie können anhand der Simulation zeigen, dass die Strömung in zwei Ebenen jeweils parallel zu den Filamenten ausgerichtet ist und nicht wie von Da Costa et al. [1991] angenommen in jeder Gitterzelle die Richtung wechselt. Ranade und Kumar [2006] berücksichtigen in einem dreidimensionalen Modell erstmals auch die Krümmung des Strömungskanals bei Spiralwickelmodulen.

Die simultane Berechnung von Strömung und Stofftrennung an der Membran liegt derzeit noch an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Simulationsmodelle. In einem aktuellen Review von CFD-Techniken für Membranprozesse warnen Schwinge et al. [2004a] vor den Schwierigkeiten, die sich durch geringere Auflösungen und Vereinfachungen ergeben können, wenn zusätzlich zur Strömung auch der Stoffübergang und Rückhalt berechnet wird. Nach Kenntnis des Autors ist es bisher noch nicht gelungen, die Wechselwirkungen zwischen Strömung, Konzentrationsanstieg und veränderten Stoffeigenschaften direkt in einer Simulation zu berücksichtigen. Insbesondere zeigen die bisherigen Ergebnisse nicht, wie sich die Entstehung einer hochviskosen Deckschicht auf der Membranoberfläche auf die Strömung auswirkt. Eine experimentelle Untersuchung ist deshalb gerade für UF Anwendungen von besonderem Interesse.

Die Validierung der detaillierten Simulationsergebnisse ist schwierig, da quantitative Messungen für lokale Konzentrationen, Scherkräfte und Geschwindigkeiten mit der erforderlichen örtlichen Auflösung im Sub-Millimeterbereich nur mit großem technischen Aufwand realisiert werden können, vgl. Abschnitt 2.3.2. Fast alle genannten Arbeiten beschränken sich auf den Vergleich globaler Parameter wie den mittleren Stoffübergangskoeffizient und den Druckabfall über das gesamte Membranmodul.

### 2.2.4. Leistungsmindernde Effekte bei der Ultrafiltration

Der durch die Stofftrennung hervorgerufene Konzentrationsanstieg an der Membranoberfläche hat im Allgemeinen negative Auswirkungen auf den Permeatfluss und den effektiven Rückhalt von Membranmodulen. Der Effekt ist bei der Ultrafiltration besonders deutlich, da die typischen zurückgehaltenen Lösungskomponenten ein hohes Molekulargewicht besitzen und die molekulare Diffusionsgeschwindigkeit sehr gering ist ( $10^3 < Sc < 10^5$ ). Tatsächlich nimmt der Permeatfluss mit steigender Partikelgröße ab, bis ein Minimum bei etwa  $0,1 \mu\text{m}$  erreicht wird<sup>3</sup>, entsprechend dem oberen Ende des Porengrößenbereiches für die UF [Ripperger, 1993]. Der erschwerte Rücktransport von der Membranoberfläche zur Kernströmung führt zusammen mit der hohen Permeabilität moderner UF Membranen zu sehr großen Konzentrationsgradienten an der Membranoberfläche. Die Polarisierung und ihre Folgeerscheinungen sind daher bei vielen UF Anwendungen maßgeblich für die erreichbare Filtrationsleistung. Maßnahmen zur Verbesserung des Stofftransportes wirken sich unmittelbar in einer Steigerung der

---

<sup>3</sup>Bei noch größeren Partikeln wird der Rücktransport von der Membranoberfläche zur Kernströmung vorwiegend durch hydrodynamische Kräfte infolge des Geschwindigkeitsgradienten bewirkt. Diese Kräfte werden mit zunehmender Partikelgröße stärker, während die molekulare Diffusionsgeschwindigkeit abnimmt [Belfort et al., 1994].



Hydrophilität der Membranoberfläche. Der Permeatfluss kann dadurch positiv oder negativ beeinflusst werden [Jönsson und Jönsson, 1991].

- *Veränderung der rheologischen Eigenschaften der Feedlösung.* Der konzentrationsabhängige Anstieg der Viskosität führt zu einer Verringerung des Schergradienten an der Membranoberfläche, und damit zu einem schnelleren Anwachsen der Konzentrationsgrenzschicht. Nach der Argumentation von Gill et al. [1988] können sich Viskositätszunahme und Konzentrationspolarisation gegenseitig verstärken. Bei hohen Feedkonzentrationen führt die zunehmende Viskosität auch zu einem erheblichen Druckverlust bei der Durchströmung des Membranmoduls.
- *Bildung von Deckschichten auf der Membran.* Durch den Rückhalt höhermolekularer Substanzen (z.B. Proteine, Polysaccharide) und suspendierter Partikel entstehen Deckschichten auf der Membranoberfläche, die einen erheblichen hydraulischen Widerstand darstellen können (Fouling). Die Deckschicht dominiert bei vielen UF-Anwendungen die Filtrationsleistung und das Trennvermögen (deckschichtkontrollierter Stofftransport [Rautenbach, 1997]). Eine wesentliche Eigenschaft solcher Deckschichten ist die dynamische Anpassung der Schichtdicke (oder des spezifischen Widerstandes) bei Änderungen der Triebkraft. Dieses Verhalten führt zu einer Begrenzung des Permeatflusses auf einen maximalen Wert („limiting flux“), der durch eine Druckerhöhung nicht gesteigert werden kann. Die Deckschicht kann zugleich den Rückhalt der Membran wesentlich beeinflussen. In vielen Fällen ist der Rückhalt der Deckschicht höher als der Rückhalt der Membran [Blatt et al., 1970, Tsapiuk et al., 2002].

In Abbildung 2.5 sind die beschriebenen Vorgänge zusammenfassend dargestellt. Da die Polarisation bei hohem Permeatfluss, geringer Crossflow-Geschwindigkeit und hoher Feedkonzentration stark zunimmt, können die unerwünschten Effekte durch die Wahl geeigneter Betriebsbedingungen wesentlich beeinflusst werden. Für den Betrieb einer Membrananlage muss ein Kompromiss zwischen installierter Membranfläche, erreichbarer Ausbeute und Energiebedarf gefunden werden.

### Adsorption und Fouling

Unter Fouling wird allgemein die Zunahme der Filtrationswiderstandes mit der Zeit verstanden. Damit werden sehr unterschiedliche Vorgänge innerhalb der Membran, an deren Oberfläche und in den ggf. gebildeten Deckschichten zusammengefasst. Ripperger [1993] nennt für die Ultrafiltration folgende mögliche Foulingmechanismen: Ablagerung sehr feiner Partikel, die häufig nur in Spuren im Feed enthalten sind, Adsorption makromolekularer Stoffe an der Oberfläche und in den Poren, Wachstum von Mikroorganismen, Ausfällungen (Scaling) und Alterung der Deckschicht- und Membranstruktur. Je nach Ursache kann die leistungsmindernde Wirkung reversibel (durch Anwendung einer geeigneten Reinigungsprozedur) oder permanent sein.

Song [1998] unterscheidet bei der Crossflow-Ultrafiltration zwischen zwei primären Foulingmechanismen: Porenverblockung und Deckschichtbildung. Die zeitliche Entwicklung des Filtrationswiderstandes kann mit diesem Modell grob in drei Phasen eingeteilt werden: Ein schneller Anstieg zum Beginn der Filtration, eine lange Periode mit kontinuierlicher Zunahme des Widerstandes und schließlich ein stabiler Endzustand, in dem der Fluss immer noch größer null ist. Die erste Phase entspricht der Verblockung oder -verengung der Membranporen durch die Anlagerung von Teilchen bzw. die Adsorption von Molekülen an den Porenwänden. Der Beitrag der Porenverengung am gesamten Filtrationswiderstand wird u.a. in einer Untersuchung von Goers [2001] deutlich, der verdünnte Tensidlösungen sowohl mit UF-Membranen als auch mit NF-Membranen filtriert. Bei den UF-Membranen nimmt der Permeatfluss gegenüber dem Reinwasserfluss um bis zu 60% ab, bei den porenfreien NF-Membranen sind es maximal 10%.

Die Untersuchung der Adsorption an den äußeren und inneren Membranoberflächen lohnt sich besonders bei Anwendungen mit geringen Konzentrationen der zurückgehaltenen Komponenten, da der Foulingprozess dann oft durch die Auswahl von geeigneten Membranen oder durch Vorbehandlungsmaßnahmen wesentlich beeinflusst oder verzögert werden kann. Die Affinität der adsorbierenden Komponenten hängt stark von den Oberflächeneigenschaften der Membran wie Hydrophilität und Zeta-Potential ab. Elimelech et al. [1997] sowie Lee et al. [2004] weisen darauf hin, dass auch die Oberflächenrauigkeit das Fouling begünstigt. Besonders gute Adsorbens sind oberflächenaktive Stoffe und Makromoleküle mit vielen potentiellen Bindungsstellen, z.B. Huminstoffe. Bei manchen Anwendungen kann der adsorptionsbedingte Filtrationswiderstand durch die konzentrationsabhängige Beladungsdichte der Membran beschrieben werden. So hat Klahm [2001] ein Modell für die Nanofiltration von Röntgenkontrastmitteln entwickelt, bei dem der Adsorptionswiderstand durch eine Freundlich-Isotherme korrekt wiedergegeben wird.

Bei hohen Feedkonzentrationen tritt eine Mehrfachbedeckung der Membranen mit den zurückgehaltenen Partikeln oder Molekülen auf. Die Interaktion an der Membranoberfläche tritt dadurch in den Hintergrund, und die Filtration wird maßgeblich von den Eigenschaften der Deckschicht bestimmt. Die Untersuchungen von Goers [2001] und Wendler [2003] bestätigen für Tensidlösungen, dass der adsorptionsbedingte Filtrationswiderstand oberhalb einer Schwellenkonzentration im Feed (ca. 2 g/l) konstant bleibt. Für die experimentelle Praxis wurde daher in dieser Arbeit der Filtrationswiderstand durch Porenverengung als Teil des Membranwiderstandes angesehen, der nach jedem Versuch durch die Messung des Reinwasserflusses bestimmt wurde.

### Das osmotische Modell

Der osmotische Druck ist ein Maß für die unterschiedliche Aktivität der permeierenden Komponenten auf der Feed- und Permeatseite der Membran. Er stellt eine Triebkraft für den Stofftransport dar, der in Abwesenheit weiterer Triebkräfte (z.B. Druckdifferenz) zum Konzentrationsausgleich zwischen beiden Lösungen führen würde. Um eine

Trennung zu bewirken, muss durch feedseitigen Überdruck eine entgegengesetzt gerichtete, den osmotischen Druck übersteigende Triebkraft aufgebracht werden. Die Summe der wirksamen Triebkräfte für jede einzelne Lösungskomponente  $i$  wird allgemein durch die Differenz des chemischen Potentials der Komponente über der Membran repräsentiert<sup>4</sup> [Melin und Rautenbach, 2004].

$$\Delta\mu_i = \Re T(\ln a_{i,F} - \ln a_{i,P}) + \tilde{V}_i(p_{i,F} - p_{i,P}) \quad (2.21)$$

Zur Berechnung des Permeatflusses ist die Triebkraft für das Lösungsmittel maßgeblich. Werden die Aktivitäten durch den osmotischen Druck mit der thermodynamischen Definition

$$\pi_i = -\frac{\Re T}{\tilde{V}_i} \ln a_i \quad (2.22)$$

ersetzt, folgt aus Gl. 2.21:

$$\Delta\mu_i = \tilde{V}_i [p_{i,F} - p_{i,P} - (\pi_{i,F} - \pi_{i,P})] = \tilde{V}_i(\Delta p - \Delta\pi_i) \quad (2.23)$$

Diese Darstellung verdeutlicht, dass der feedseitige osmotische Druck dem Betriebsdruck entgegenwirkt. Da die Aktivität des Lösungsmittels mit der Konzentration gelöster Stoffe abnimmt, wird die triebkraftmindernde Wirkung des osmotischen Druckes bei zunehmender Polarisierung verstärkt. Der Anstieg des osmotischen Druckes innerhalb der Polarisierungsschicht ist äquivalent zu einem hydrodynamischen Druckverlust bei der Durchströmung der Schicht, da beide Sichtweisen zu einem verminderten effektiven Druck  $p_{eff} = \bar{p} - \pi$  an der Membranoberfläche führen [Elimelech und Bhattacharjee, 1998]. Wird nun der Betriebsdruck  $\bar{p}$  erhöht, steigt der Permeatfluss nicht proportional, da auch die Polarisierung und damit der feedseitige osmotische Druck steigt. Eine Erhöhung des Betriebsdruckes wird dadurch bei hohen Flüssen zunehmend ineffektiver [Wijmans et al., 1984].

Für die Berechnung der effektiven Triebkraft ist die Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes nötig. Im Idealfall ist der osmotische Druck nur von der Stoffmengenkonzentration der gelösten Moleküle abhängig, nicht aber von deren chemischer Natur. Bei verdünnten Lösungen von Salzen und kleinen organischen Molekülen wird oft das lineare Gesetz von van't Hoff verwendet [Melin und Rautenbach, 2004]:

$$\pi_{H_2O} = -\frac{\Re T}{\tilde{V}_{H_2O}} \ln a_{H_2O} \approx -\frac{\Re T}{\tilde{V}_{H_2O}} \ln x_{H_2O} \approx +\frac{\Re T}{\tilde{V}_{H_2O}} x_s = \Re T c_s \quad (2.24)$$

Dabei sind  $x_s$  und  $c_s$  der Stoffmengenanteil bzw. die molare Konzentration der gelösten Komponenten, wobei dissoziierte Salzionen als unabhängige Teilchen zählen. Der lineare Zusammenhang ist wegen der doppelten Approximation  $a_{H_2O} \approx x_{H_2O}$  und  $\ln(1 - x_s) \approx -x_s$  nur für verdünnte Lösungen gültig.

<sup>4</sup>Triebkräfte durch elektrische Felder, z.B. infolge einer Ladungstrennung an der Membran, werden hier nicht berücksichtigt.

Diese thermodynamische Betrachtungsweise hat sich für die Modellierung von Umkehrosmose und Nanofiltration bewährt. Die Anwendbarkeit des Modells auf Ultra- und Mikrofiltration wird jedoch in der Literatur vielfach hinterfragt. Ausgangspunkt ist die Feststellung, dass die von UF-Membranen zurückgehaltenen Stoffe auf Grund ihrer hohen molekularen Masse nur einen vernachlässigbar kleinen osmotischen Druck hervorrufen. Andererseits treten bei der UF durch die geringen Diffusionsgeschwindigkeiten der gelösten Komponenten auch sehr hohe Konzentrationen an der Membranoberfläche auf. Bei hohen Konzentrationen muss neben der Wechselwirkung mit dem Lösemittel auch die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen berücksichtigt werden. Dazu gehören u.a. die sterische Interaktion sowie elektrostatische und van-der-Waals Kräfte. An die Stelle des linearen Gesetzes von van't Hoff tritt eine empirisch ermittelte Konzentrationsabhängigkeit, da nicht für alle Interaktionen exakte Modelle verfügbar sind [Jönsson und Jönsson, 1996]. Wijmans et al. [1984], Nikolova und Islam [1998] und Jönsson und Jönsson [1996] schlagen die Verwendung eines Virialansatzes der Form  $\pi = \sum_i a_i c^i$  vor. Für wässrige Lösungen des Polymers Dextran ist das zweite und dritte Glied der Summe erst bei Konzentrationen über 10 Gew.-% signifikant [Nikolova und Islam, 1998]. Eine solche Abhängigkeit verstärkt die flussmindernde Wirkung des osmotischen Druckes.

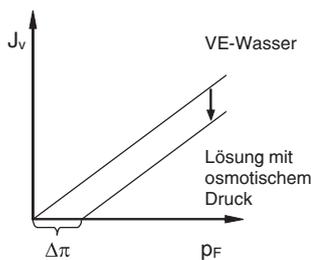


Abbildung 2.6: Bestimmung des osmotischen Druckes im Filtrationsversuch.

bis 120 g/l gefunden. Auf Grund der Aggregation der Tensidmoleküle zu Mizellen ist der Proportionalitätsfaktor kleiner als der Wert, der sich aus dem Gesetz von van't Hoff ergibt. Für die in dieser Arbeit eingesetzten Feedkonzentrationen ergeben sich dennoch osmotische Drücke von mehreren bar.

### Das Gelschichtmodell

Der Begriff „Gelpolarisation“ wurde durch die grundlegende Arbeit von Blatt et al. [1970] geprägt, in der die Autoren auf der Grundlage umfangreicher experimenteller Daten ein Modell der Konzentrationspolarisation bei der Ultrafiltration entwickelt haben. Das Modell nimmt an, dass die hochkonzentrierte Lösung an der Membranoberfläche durch den fortwährenden Entzug des Lösungsmittels einen gelartigen Zustand erreicht. Die Autoren betonen, dass es sich dabei nicht um ein echtes Gel handeln muss.

Eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung des bei der Filtration wirksamen osmotischen Druckes ist die Extrapolation des Permeatflusses bei geringen Betriebsdrücken (Abb. 2.6). Auf diese Weise wird der Nullpunkt des Permeatflusses bestimmt. Er liegt an der Stelle, bei der  $\Delta\pi = \Delta\bar{p}$  gilt, da die Triebkraft für das Wasser dort gemäß Gl. 2.23 verschwindet. Für den Versuch sind UF-Membranen meist ungeeignet, da ein hoher Rückhalt auch bei niedrigen Flüssen erforderlich ist. Wendler [2003] hat bei der Nanofiltration mit dieser Methode eine annähernd lineare Konzentrationsabhängigkeit für den osmotischen Druck einer SDES-Tensidlösung bei Konzentration

Sie gehen jedoch von einer zumindest hochviskosen Schicht aus, in der die gerichtete Bewegung der gelösten Komponenten zum Stillstand kommt (*stagnant layer*). Nach der Vorstellung von Elimelech und Bhattacharjee [1998] vermindert der Entzug des Lösungsmittels sowie die Kompressionswirkung (*drag force*) der Permeatströmung den Freiheitsgrad der gelösten Moleküle so weit, dass die Brownsche Bewegung zugunsten einer größeren Ordnung der Moleküle (Fernordnung) eingeschränkt ist. Es ist auch vorstellbar, dass die Querüberströmung der Membran durch die orientierende Wirkung der Scherkräfte zur Bildung der Gelphase beiträgt. Scherinduzierte Phasenwechsel sind beispielsweise bei bestimmten Tensiden bekannt [Koswig und Stache, 1993].

**Zeitunabhängiges Filtrationsverhalten** In Anlehnung an die Theorie der klassischen Filter wird der Gelschicht ein hydrodynamischer Widerstand zugeordnet, der als Stoffkonstante der filtrierten Lösung betrachtet wird. Er kann durch die Formel von Kozeny-Carman bzw. durch das Gesetz von Darcy (Filterwiderstand) berechnet werden [Karode, 2001, Nakao et al., 1979, Schwinge et al., 2002a].

Weiterhin geht das Modell von einer konstanten Konzentration  $c_G$  in der Gelschicht aus, die nicht überschritten werden kann. Sie ergibt sich aus der Struktur der Gelschicht, die die dichtest-mögliche Packung der Moleküle bestimmt. Daraus folgt, dass die Dicke der Gelschicht während der Filtration solange wachsen muss, wie der konvektive Zustrom von zurückgehaltenen Molekülen den Rücktransport übersteigt. Durch den mit der Dicke der Schicht zunehmenden Widerstand gegen den Permeatfluss kommt es bei konstanten Betriebsbedingungen schließlich zu einem dynamischen Gleichgewicht. Wird der Filtrationsdruck verändert, passt sich die Dicke der Gelschicht bzw. ihr hydrodynamischer Widerstand derart an, dass der stationäre Permeatfluss konstant bleibt. Dieser Fluss wird als „limiting flux“ bezeichnet.

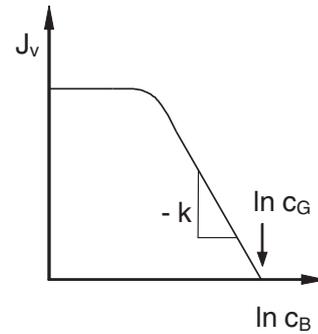


Abbildung 2.7: Verhalten von  $J_v$  vs.  $(\ln c_B)$  nach dem Gelschichtmodell.

Die Anwendung der Filmtheorie (Gl. 2.10 auf Seite 10) liefert einen Ausdruck für den Wert des stationären Permeatflusses im Gleichgewicht mit einer dynamischen Deckschicht. Dazu wird die Gelkonzentration  $c_G$  als Membrankonzentration eingesetzt.

$$J_{v,max} = k \ln \left( \frac{c_G - c_P}{c_B - c_P} \right) \quad (2.25)$$

Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dass der Permeatfluss im Bereich der Gelschichtbildung linear mit dem Logarithmus der Feedkonzentration abnehmen muss (Abb. 2.7). Die Steigung des linearen Teils der Kurve ist  $-k$ . Der Permeatfluss verschwindet vollständig, wenn  $c_F$  gleich  $c_G$  wird. Auf der Basis dieses Modellzusammenhangs können  $c_G$  und der Stoffübergangskoeffizient experimentell in einem Filtrationsversuch mit steigender Feedkonzentration bestimmt werden [Probstein et al., 1979].

**Dynamisches Verhalten** Verschiedene Autoren haben neben dem stationären Zustand auch die Dynamik der Gelschichtbildung untersucht. Nach dem Modell von Song [1998] bildet sich zuerst am Feedeingang des Crossflowfilters eine Zone aus, in der das Gleichgewicht zwischen Gelaufbau und radialem Stofftransport erreicht ist. Das Ende dieser Zone wandert als scharfe Front mit einer bestimmten Geschwindigkeit über die gesamte Länge des Filters. Hinter der Front steigt der Permeatfluss sprunghaft an. Partikel, die mit der Crossflow-Strömung in den Filter gelangen, lagern sich dadurch immer genau hinter der aktuellen Position der Front ab. Der stationäre Zustand ist erreicht, wenn die Front bis zur Retentatseite gewandert ist. Dieser Prozess wurde von Wakeman [1994] experimentell bestätigt.

Die Arbeiten von van Oers et al. [1992] und Karode [2001] untersuchen die Reaktion des Permeatflusses bei sprunghafter Änderung des Filtrationsdruckes. Die Autoren zeigen, dass der Fluss bei einer vorhandenen Gelschicht zunächst dem Drucksprung folgt, danach jedoch langsam (innerhalb von Minuten bis zu einer Stunde) wieder auf den limiting flux zurückgeht. Während der instationären Phase ändert sich die Dicke der Gelschicht bis zur Wiederherstellung des stationären Zustandes. Die benötigte Zeit ist umso größer, je geringer der spezifische Widerstand der Gelschicht ist. Auch die langsame Verdichtung einer bestehenden Schicht (z.B. Verschluss bestehender Löcher) kann zu dem beobachteten Zeitverhalten führen [Akay et al., 2000]. Im Gegensatz dazu ist die Wiederherstellung des stationären Flusses nahezu verzögerungsfrei, wenn der betreffende Membranprozess durch den osmotischen Druck kontrolliert wird, denn in der dünnen Polarisationschicht befindet sich nur eine geringe Stoffmenge.

Die Deckschichtbildung ist nicht in jedem Fall vollständig reversibel. Bei manchen Anwendungen, wie der UF von Silika-Suspensionen, wird eine einmal entstandene Deckschicht auch bei anschließend vermindertem Filtrationsdruck nur sehr langsam abgebaut. Chen et al. [1997] führen dieses Verhalten auf den starken Zusammenhalt der aggregierten Silikapartikel zurück, wenn die Abstoßung der Partikel durch einen hinreichend großen Permeatfluss (*critical flux*) überwunden wurde. Dieser Vorgang wurde von Fane [2000] für Latex-Suspensionen durch die Beobachtung in einer speziellen Messzelle (Durchleuchtung der Membran, Beobachtung von Permeatseite) nachgewiesen. Schwinge et al. [2002a] beschreiben mit dem selben Konzept das Fouling durch organische Ablagerungen: Beim Erreichen des *critical flux* wird die Abstoßung zwischen den zurückgehaltenen Molekülen und der Membran überwunden.

**Einfluss der Deckschicht auf die Trennleistung** In vielen Fällen führt die Bildung einer Gelschicht auf der Membran zu einer Verbesserung des Rückhaltes bzw. zu einer Verschiebung der Trenngrenze zu geringeren Molekülmassen, da die dicht gepackten Moleküle in der Deckschicht den Zugang zu den größeren Membranporen blockieren. Manche Autoren beschreiben die Deckschicht deshalb auch als sekundäre Membran [Akay et al., 2000]. Dieses Verhalten ist auch von der Untersuchung partikulärer Deckschichten bei der Mikrofiltration bekannt [Belfort et al., 1994]. Für die Ultrafiltration nennt Blatt et al. [1970] mehrerer Beispiele: Der Rückhalt bei der UF von Albumin stieg

in Gegenwart von  $\gamma$ -Globulin von nahezu null bis auf über 70%. Wenn eine Gelschicht aus Polyelektrolyten gebildet wird (z.B. bestimmte Biopolymere), können durch die hohe Ladungsdichte innerhalb der Gelschicht selbst einfache Elektrolyte (Salzionen) effektiv zurückgehalten werden (Donnan-Ausschluss). Tsapiuk et al. [2002] haben bei der Filtration von Lignosulfaten als Folge der Gelschichtbildung eine Verschiebung der Trenngrenze zu geringeren Molekulargewichten beobachtet.

Der Einfluss der Deckschicht auf den Rückhalt der deckschichtbildenden Moleküle hängt jedoch entscheidend von deren Eigenschaften ab. Oft werden die Moleküle vereinfacht als harte, sphärische Partikel modelliert. Diese Vorstellung ist nach Polotsky und Cherkasov [2004] für globuläre Proteine anwendbar, denn diese Moleküle können nicht so stark verformt werden, dass sie in Membranporen mit geringem Durchmesser eindringen. Der Rückhalt für globuläre Proteine steigt mit zunehmendem Filtrationsdruck sogar, da die entstehende Deckschicht den Zugang zu den größeren Membranporen blockiert.

Im Gegensatz dazu zeigen Cifra und Bleha [2005] mit Hilfe molekularer Simulationen, dass das Verhalten flexibler, kettenförmiger Polymermoleküle (wie dem hier untersuchten PEG) nur bei geringen Konzentrationen mit der Modellvorstellung sphärischer Partikel vereinbar ist. Bei hohen Konzentrationen können die Moleküle unter dem orientierenden Einfluss des Permeatstromes verformt und in die Membranporen gedrückt werden, so dass der Rückhalt mit steigendem Filtrationsdruck zurückgeht.

### Argumente für die Anwendbarkeit der Gelschichttheorie

- Die direkte Untersuchung der Deckschichtbildung ist bei bestimmten Stoffsystemen möglich, da die Ablagerungen nach dem Experiment auf der Membran verbleiben. Beispiele für solche Systeme sind Silika-Suspensionen [van Oers et al., 1992], Ovalbumin [Nakao et al., 1979], Huminstoffe [Seidel und Elimelech, 2002, Schwinge et al., 2002a] und Abbauprodukte von Lignin und Lignosulfonen aus Papiermühlen-Abwässern [Li et al., 2002].
- Goers [2001] hat einen sprunghaften Anstieg des Filtrationswiderstandes beim Überschreiten einer bestimmten Feedkonzentration bei der NF einer Tensidlösung (Alkylbenzylsulfonat, ABS) beobachtet (Abb. 2.8). Dieser zusätzliche Widerstand überlagert den linearen Anstieg des osmotischen Druckes. Der Vorgang kann nur durch eine qualitative Veränderung in der Polarisationschicht erklärt werden, wie er bei der Gelschichtbildung auftritt.
- Die vom Gelmodell beschriebene Begrenzung des Permeatflusses („*limiting flux*“) bei der Erhöhung der Triebkraft sowie die verzögerte Reaktion auf sprunghafte Änderungen von Filtrationsdruck oder Crossflow-Geschwindigkeit wird bei vielen UF-Anwendungen tatsächlich beobachtet und kann mit dem Gelschichtmodell zwanglos beschrieben werden.
- Die Gelkonzentration, die experimentell in Filtrationsversuchen anhand des Permeatflussrückganges bestimmt wird, hat eine gewisse Universalität. Ihr Wert ist

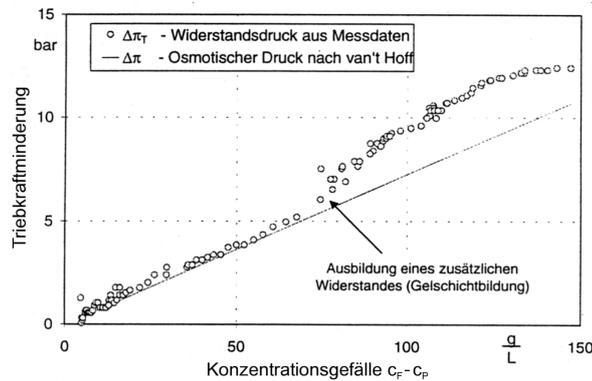


Abbildung 2.8: Auftragung der Filtrationswiderstände (ausgedrückt als äquivalenter Druckverlust) gegen die Feedkonzentration bei der NF des Tensides ABS [Goers, 2001].

oft unabhängig von der Modulgeometrie und der Trenngrenze der verwendeten Membran [Akay et al., 2000, Goers, 2001]. Diese Beobachtung entspricht der Interpretation als Stoffeigenschaft der Feedlösung.

### Grenzen des Gelschichtmodells

- Verschiedene Autoren berichten von einer Abhängigkeit der experimentell bestimmten Gelkonzentration von den Betriebsbedingungen und widersprechen damit der Interpretation der Gelkonzentration als einer stoffspezifischen Maximalkonzentration [Nakao et al., 1979, Wijmans et al., 1984, Paris et al., 2002, Rautenbach, 1997]. Eine Veränderung der Gelschichtstruktur durch Kompression oder Alterung wird vom Modell nicht berücksichtigt. Dass solche Veränderungen auftreten, zeigen aber z.B. die Ultraschallmessungen von Li et al. [2002] an Deckschichten, die bei der UF von Abwässern aus der Papierherstellung entstehen. Die Autoren weisen nach, dass der beobachtete Anstieg des Filtrationswiderstandes mit der Filtrationsdauer durch eine Verdichtung der Deckschicht ohne Zunahme der Schichtdicke verursacht wird.
- Außerhalb des Filtrationssystems kann die Gelbildung in vielen Fällen nicht oder nur bei solchen Konzentrationen beobachtet werden, die deutlich von dem im Filtrationsversuch bestimmten Wert abweichen. Akay et al. [2000] bezeichnen den experimentell ermittelten Wert deshalb als „Pseudo-Gelkonzentration“ und zitieren frühere Arbeiten, die eine ca. 10-fach höhere Konzentration innerhalb der Gelschicht bei Tensidlösungen nachgewiesen haben. Wendler [2003] hat durch Viskositätsmessungen an Tensidlösungen gezeigt, dass die experimentell bestimmte Gelkonzentration mit einem starken Anstieg der Viskosität durch die Veränderung der Form der Tensidmizellen korreliert.
- Das Gelschichtmodell ist schließlich nicht die einzige Modellvorstellung, mit der

der häufig beobachtete „limiting flux“ erklärt werden kann. Auch der osmotische Druck der Feedlösung kann im Zusammenhang mit der Polarisation unter bestimmten Bedingungen zu einer Begrenzung des Flusses führen [Wijmans et al., 1984].

### Das Widerstandsmodell von Paris et al. (2002)

Paris et al. [2002] haben die Ultrafiltration von Dextran T500 Lösungen untersucht und stellen die Anwendbarkeit des Gelschichtmodells in Frage. Ihre experimentellen Ergebnisse zeigen eine Begrenzung der Permeatflüsse bei Druckerhöhung. Die Feedkonzentration, bei der der Permeatfluss zum Erliegen kommt, ist jedoch von der Überströmungsgeschwindigkeit abhängig, d.h. die experimentelle Gelkonzentration  $c_G$  ist keine Konstante. Der Stoffübergangskoeffizient, der entsprechend Abb. 2.7 der Steigung der Funktion  $(\ln c_F) \rightarrow J_v$  entspricht, ist dagegen nahezu unabhängig von der Überströmungsgeschwindigkeit, obwohl die gebräuchlichen Sherwood-Korrelationen eine Abhängigkeit von der Reynoldszahl beinhalten. Der osmotische Druck des langkettigen Polymers ist gegenüber dem Betriebsdruck vernachlässigbar und ebenfalls nicht zur Erklärung der Beobachtungen geeignet.

Die Autoren schlagen daher ein modifiziertes Widerstandsmodell vor, das den hydraulischen Widerstand  $R_{CP}$  der auf der Membran abgelagerten Deckschicht vom Einfluss des transmembranen Druckes  $\Delta p$  sowie von der Dicke  $\delta$  und der mittleren Konzentration  $\bar{c}$  der Konzentrationsgrenzschicht abhängig macht. Diese Beschreibung ist von der Dead-End Filtration abgeleitet, bei der der Widerstand proportional zur Masse der je Membranfläche abgelagerten Moleküle ist.

$$R_{CP} = \alpha_0 \delta \bar{c} \Delta p \quad (2.26)$$

Das Produkt  $\delta \cdot \bar{c}$  repräsentiert die Masse der je Flächensegment auf der Membran abgelagerten Moleküle, während die Abhängigkeit von  $\Delta p$  die Kompressibilität der Deckschicht ausdrückt. Der Wert  $\alpha_0$  ist ein druck- und konzentrationspezifischer Widerstand und wird als konstant angenommen. Die mittlere Konzentration  $\bar{c}$  wird durch Integration des Konzentrationsprofils über die Filmdicke  $\delta$  berechnet.

$$\bar{c} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta c(y) dy \quad (2.27)$$

Paris et al. [2002] verwenden diese Repräsentation des Filtrationswiderstandes der Deckschicht im Rahmen einer zweidimensionalen Berechnung des laminaren Stofftransportes zur Membranoberfläche und können ihre (eindimensionalen) Messergebnisse mit einem konstanten Wert für  $\alpha_0$  modellieren. Weitere Eigenschaften des Modells werden in Abschnitt 6.2 ab Seite 97 beschrieben.

## 2.3. Experimentelle Methoden

### 2.3.1. Einsatz von Membrantestzellen

Die Entwicklung neuer Membrananwendungen ist auf experimentelle Untersuchungen angewiesen. Trotz der ständig wachsenden Betriebserfahrungen mit Membranprozessen müssen quantitative Daten über die erreichbare Trennleistung und den Permeatfluss im Versuch ermittelt und verifiziert werden, denn

- Die Filtrationsleistung hängt von vielen Eigenschaften der Membranen und der filtrierten Lösung ab. Eine rigorose Modellierung ist für praktische Anwendungen im Allgemeinen zu aufwändig. Stattdessen werden häufig empirische oder halbempirische Prozessmodelle verwendet, deren Parameter an experimentelle Ergebnisse angepasst werden müssen.
- Die Kenntnis gebräuchlicher Kennwerte von Membranen (MWCO, mittlere Porengröße, Porosität, Hydrophilie, Kontaktwinkel, Zeta-Potential etc.) kann nur einen Anhaltspunkt für den Vergleich der relativen Leistung verschiedener Membranen geben.
- Neben den Hauptbestandteilen der Feedlösung können auch Komponenten mit geringen oder Spurenkonzentrationen einen wesentlichen Einfluss auf den Membranprozess ausüben.

Membrantestzellen sind unverzichtbare Hilfsmittel für die schnelle und kostengünstige Durchführung von Filtrationsversuchen. Sie werden als Standardinstrument von Membranherstellern, Membrananwendern und Anlagenbauern genutzt, um Membranen zu prüfen, zu vergleichen, auszuwählen und Modellierungsansätze zu verifizieren. Darüber hinaus werden Membrantestzellen in unzähligen Forschungsarbeiten als Modellsystem eingesetzt.

Die Vorteile von Testzellen zählen sich besonders bei Reihenuntersuchungen aus, beispielsweise bei Screenings zur Vorauswahl geeigneter Membranen im Rahmen der Prozesssynthese. Gegenüber Membranmodulen ermöglichen sie Testläufe mit

- geringerem Aufwand an Membranmaterial (z.B. Probebögen im A4-Format),
- einfacherem und schnellerem Auswechseln der Membranen,
- geringerem Vorlagevolumen und geringeren Abfallmengen in
- kleineren und portableren Anlagen (Labormaßstab).

Nachteilig ist die schlechtere Reproduzierbarkeit und Übertragbarkeit der Ergebnisse. Untersuchungen im Pilotmaßstab ermöglichen durch den Einsatz von Testmodulen eine direkte Vergleichbarkeit der hydrodynamischen Eigenschaften des Crossflows. Zusätzlich bieten Testmodule eine wesentlich größere Membranfläche, die die Reproduzierbarkeit verbessert.

Um die Einsatzmöglichkeiten von Testzellen zu erweitern, ist daher eine Identifizierung und Abschätzung der Fehlerquellen bei der Maßstabsübertragung sinnvoll.

### 2.3.2. Methoden zur Messung von lokalen Strömungen, Konzentrationen und Deckschichten

Um die Entstehung von Polarisierung und Deckschichten an der Membranoberfläche im Experiment direkt zu messen, sind Methoden erforderlich, die eine Messung von Konzentrationen, Scherkräften und Geschwindigkeiten mit einer örtlichen Auflösung im Sub-Millimeterbereich ermöglichen, ohne jedoch die Crossflow-Strömung und die Permeation wesentlich zu beeinflussen. Einige prinzipiell geeignete Methoden für die ortsgenaue Messung von Geschwindigkeits- und Konzentrationsgradienten in UF Crossflow Systemen sind nachfolgend genannt:

- Kühnel [1998] hat eine Methode für hochaufgelöste Stoffübergangsmessungen entwickelt, die auf einer Farbreaktion des übertragenen Stoffes mit einer Polyamidoberfläche beruht. Er demonstriert damit die ungleichmäßige Verteilung des lokalen Stoffübergangs bei der Überströmung gewellter Oberflächen und der Durchströmung von Spacerstrukturen.
- Gowman und Ethier [1997] verwenden die Laserrefraktometrie, um zu verschiedenen Zeitpunkten den Konzentrationsgradienten vor einem UF Filter mit einer Auflösung von  $5\ \mu\text{m}$  senkrecht zur Membran zu vermessen. Das Verfahren ist jedoch nicht für die Auflösung der letzten  $200\ \mu\text{m}$  vor der Membran geeignet und dadurch auf die Dead-End Filtration beschränkt.
- Li et al. [2002] setzen Ultraschallmessungen zur Untersuchung der dynamischen Deckschichtbildung bei der UF von Abwässern aus der Papierherstellung ein. Sie können unter anderem nachweisen, dass die Deckschicht sich bei fortwährendem Betrieb ohne Zunahme der Dicke ständig verdichtet. Der Übergang zwischen Deckschicht und freier Lösung (Dichteunterschied) wird dabei immer deutlicher.
- van Gauwbergen und Baeyens [1997] messen die *residence time distribution*, d.h. die Verzögerung und Dispersion einer Konzentrationsfront bei der Durchströmung von spacergefüllten Kanälen. Sie können damit belegen, dass in Spiralwickelementen erhebliche Totzonen auftreten.

Einen Überblick über weitere elektromagnetische, nukleare, optische und akustische Verfahren, die bereits erfolgreich im Zusammenhang mit der Membranfiltration eingesetzt wurden, gibt Fane [2000]. Mit Ausnahme von Schall-Spektren ist die Anwendung aller genannten Verfahren jedoch auf Laborsysteme beschränkt, da entweder speziell angepasste Filterkonstruktionen (bzw. Testzellen) nötig sind oder wesentliche Einschränkungen hinsichtlich der verwendeten Feedlösungen und Betriebsbedingungen bestehen. Die meisten Verfahren erfordern zudem einen großen apparativen Aufwand und aufwändige Kalibrierungen für quantitative Messungen.

Der in dieser Arbeit gewählte Ansatz erlaubt nur eine geringere örtliche Auflösung und keine direkte Messung der Transportvorgänge an der Membran. Er ermöglicht jedoch die Erfassung der gesamten Länge eines typischen Filtrationsmoduls unter realistischen Strömungs- und Betriebsbedingungen. Damit steht er nicht in Konkurrenz zu den oben genannten Verfahren, sondern ergänzt diese um Ergebnisse auf der Ebene des gesamten Filtrationsmoduls.

### 2.4. Filtrationseigenschaften von Tensidlösungen

Tensidmoleküle bestehen aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Anteil. Nach der chemischen Struktur der hydrophilen Kopfgruppe werden anionische, kationische, zwitterionische und nichtionische Tenside unterschieden. Der hydrophobe Teil besteht aus einem unterschiedlich langen Alkylrest.

Infolge ihres Molekülaufbaus halten sich Tenside bevorzugt an Phasengrenzflächen auf und richten sich dort entsprechend der hydrophilen und hydrophoben Attraktivität der Moleküle aus. Mit zunehmender Tensidkonzentration werden zuerst die verfügbaren Grenzflächen besetzt. Die in der freien Lösung befindlichen Tensidmoleküle bilden ab einer kritischen Konzentration (*critical micelle concentration*, CMC) Aggregate mit charakteristischer Form und Größe. In diesen sog. Mizellen werden die hydrophoben Moleküle durch die außenliegenden hydrophilen Gruppen von den Wassermolekülen abgeschirmt. Die Mizellen bilden abhängig von der Tensidkonzentration verschiedene Formen, z.B. Kugeln oder Stäbchen. Beim Übergang zwischen diesen Phasenzuständen ändern sich die rheologischen Eigenschaften der Lösung erheblich. Wendler [2003] hat die konzentrationsabhängige Viskosität verschiedener Tensidlösungen gemessen und bei der in dieser Arbeit untersuchten SDES-Lösung einen sehr starken Viskositätsanstieg oberhalb einer Konzentration von ca. 220 g/l gefunden (Abb. 2.9).

Bei der Ultrafiltration werden nur die Mizellen zurückgehalten, während die Tensidmonomere die Membran praktisch ungehindert passieren können. Oberhalb der CMC bleibt die Konzentration der Tensidmonomere annähernd konstant. Die CMC bildet somit die Grenze für den maximal erreichbaren Gesamtrückhalt. Goers [2001] behandelt Mizellen und Tensidmonomere wie zwei getrennte Phasen. Er nimmt für geringe Permeatflüsse  $J_v \rightarrow 0$  einen konstanten Rückhalt  $R_{Miz}$  für die Mizellen an. Er definiert den Mizellrückhalt mit der CMC und den gemessenen Tensidkonzentrationen wie folgt:

$$R_{Miz} = 1 - \frac{c_P - CMC}{c_F - CMC} \quad (2.28)$$

Aus eigenen Messungen für die anionischen Tenside SDES (Natriumlaurylsulfat) und ABS (Alkylbenzylsulfonat) geht hervor, dass bei geringen Permeatflüssen auch die Diffusion der Mizellen durch die Membranporen berücksichtigt werden muss. Der Gesamtrückhalt geht im Experiment für  $J_v \rightarrow 0$  gegen null.

Auf der Membran bildet sich bereits bei geringen Konzentrationen ein Monolayer

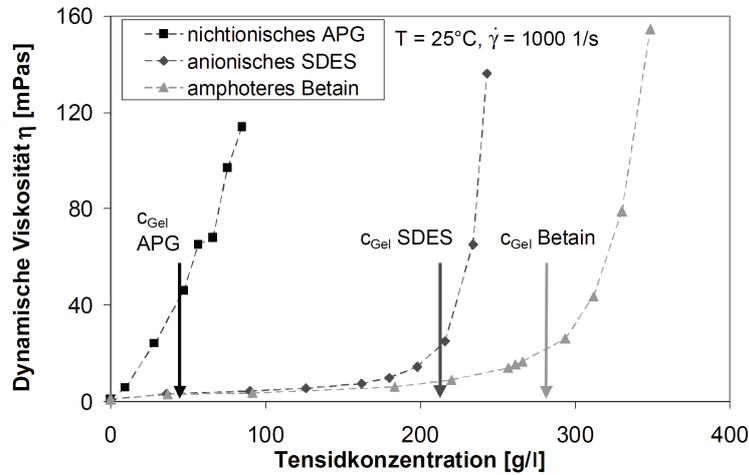


Abbildung 2.9: Viskosität verschiedener Tensidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration nach Wendler [2003].

aus adsorbierten Tensidmolekülen. Bei der Adsorption spielt auch die Ladungsanziehung zwischen ionischen Tensiden und einer evtl. geladenen Membranoberfläche eine Rolle. Durch die Verengung der Poren kann die Tensidadsorption bei der UF nach den Untersuchungen von Goers [2001] zu einer Abnahme des Permeatflusses um bis zu 60% gegenüber dem Reinwasserfluss einer unbenutzten Membran führen. Dieser Effekt tritt vor allem bei nichtionischen Tensiden auf. Anionische Tenside, die auch in Membranreinigern enthalten sind, bewirken dagegen sogar oft eine Erhöhung der Wasserpermeabilität, da die adsorbierten Tensidmoleküle die Hydrophilität der Membranoberfläche erhöhen. Chen et al. [1992] beobachten eine reduzierte Foulingneigung bei der Ultrafiltration durch die Adsorption anionischer Tenside. Die Veränderung des effektiven Membranwiderstandes infolge der Tensidadsorption erfolgt bereits bei geringen Konzentrationen von 1 – 2 g/l. Bei höheren Konzentrationen ändert sich der Membranwiderstand nicht mehr [Goers, 2001, Wendler, 2003].

Bei zunehmender Feedkonzentration oder Polarisation bilden sich weitere geordnete Adsorptionsschichten auf dem bestehenden Tensid-Monolayer, deren Zusammenhalt durch van-der-Waals Kräfte zwischen den ausgerichteten Molekülen bestimmt wird. Akay et al. [2000] beschreiben eine solche Tensidschicht als hochviskose lamellare Phase, die Poren im Sinne von Defekten in der regelmäßigen dichten Anordnung der Moleküle besitzt und als sekundäre Membran den stationären Permeatfluss und den Rückhalt beeinflusst. Es besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Aufbau der sekundären Membran ('capture' von Molekülen) und der Erosion durch die Wirkung von Crossflow und Permeatfluss. Der Aufbau der lamellaren Schicht wird durch die Interaktion zwischen Tensid und Membranoberfläche sowie durch Erhöhung der Feedkonzentration verstärkt. Bei der von Akay et al. [2000] untersuchten Mikrofiltration wird deutlich, dass der Tensidrückhalt maßgeblich durch die adsorbierte Tensidschicht

hervorgerufen wird. Der Rückhalt der ungefoulten MF-Membran ist zum Beginn der Filtration sehr gering.

Bei der Modellierung der Tensidfiltration sind noch viele Fragen unbeantwortet. So gibt es verschiedene Modelle für die Diffusion mizellarer Tensidlösungen – die Mizellen können als Ganzes diffundieren oder in Form der Monomere, die im dynamischen Gleichgewicht zwischen Mizellbildung und Mizellzerfall stehen [Evans et al., 1983]. Der osmotische Druck von Tensidlösungen hängt von der Konzentration der Tensidmonomere, der Aggregation zu Mizellen und bei ionischen Tensiden auch von der Konzentration der Gegenionen ab. Nach den experimentellen Ergebnissen von Wandler [2003] ist der effektive osmotische Druck bei der Nanofiltration deutlich geringer als der Wert, der sich aus der Betrachtung aller Tensidmoleküle als Einzelteilchen ergeben würde. Er ist aber auch größer, als es der Behandlung der Mizellen als Teilchen entsprechen würde.

# 3. Entwicklung eines Prozessmodells zur Berechnung der lokalen Filtrationsleistung

## 3.1. Beschreibung des Modellansatzes und der gewählten Lösungsverfahren

Zur Berechnung der lokalen Filtrationsleistung muss der Stofftransport in wenigstens zwei Richtungen berücksichtigt werden: orthogonal zur Membran und in der Richtung der Crossflow-Strömung. In der dritten Dimension treten keine Geschwindigkeits- oder Konzentrationsgradienten und folglich auch kein Stofftransport auf, wenn der Kanal idealisiert als unendlich breit angesehen wird. Bei der vorliegenden Geometrie der Testzelle, deren Strömungskanal wesentlich breiter als hoch ist, scheint diese Vereinfachung zulässig. Als Bilanzraum wird daher ein zweidimensionaler Längsschnitt durch den rechteckigen Strömungsraum der Testzelle gewählt (Abb. 2.3 auf Seite 12).

Für die zweidimensionale Berechnung des Stofftransportes wurden verschiedene numerische und analytische Lösungsverfahren veröffentlicht, vgl. Abschnitt 2.2.3. Ein numerischer Ansatz wird hier auf Grund der Flexibilität hinsichtlich der verwendeten Randbedingungen und Membranmodelle bevorzugt.

Das in dieser Arbeit verwendete Modell für die Crossflow-Filtration ist eine Weiterentwicklung des Modells, das Goers [2001] für die UF von Tensidlösungen mit Rohrmodulen entwickelt hat. Für die Lösung der Stofftransportgleichung wird ein Finite-Differenzen-Schema verwendet. Die Diskretisierung der partiellen Differentialgleichung und die Berechnung der Strömungsprofile entspricht dem von Bouchard et al. [1994] beschriebenen Lösungsansatz für die 'explizite' Form der Transportgleichung (vgl. Abschn. 2.2.3, Gl. 2.12 auf Seite 13).

Gegenüber dem von Goers [2001] entwickelten Modell wurden die Transportgleichung und die Randbedingungen für die flache Geometrie der Testzelle (kartesische Koordinaten) umgeformt. Die Weiterentwicklung besteht in der Möglichkeit zur Berücksichtigung der konzentrationsabhängigen Diffusion und lokal variierender Randbedingungen (z.B. feedseitiger Druckgradient oder inhomogener Membranwiderstand). Es wurde auch ein erweitertes Membranmodell für gleichzeitigen diffusiven und konvektiven Transport implementiert und das Widerstandsmodell von Paris et al. [2002] hinzugefügt. Während das Modell in der Arbeit von Goers [2001] nur anhand der integralen Permeatflusswerte und Permeatkonzentrationen validiert wird, werden in dieser Arbeit auch die berechneten lokalen Werte ausgewertet und den Messergebnissen der

### 3. Ein Prozessmodell zur Berechnung der lokalen Filtrationsleistung

segmentierten Testzelle gegenübergestellt.

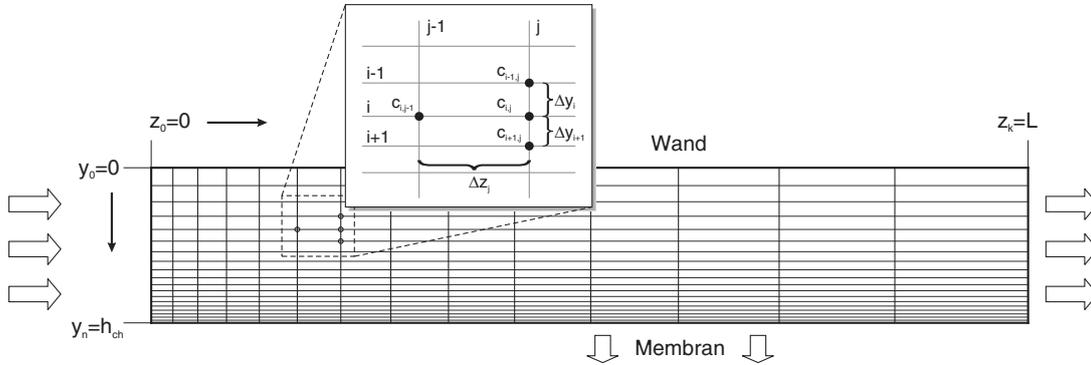


Abbildung 3.1: Aufbau des Rechengitters zur Lösung der Stofftransportgleichung.

Das realisierte Modell setzt sich aus den folgenden Funktionsblöcken zusammen:

1. Generierung eines regelmäßigen, achsenparallelen Rechengitters, das entsprechend der erwarteten Gradienten am Feedeingang und an der Membranoberfläche die höchste Dichte aufweist (Abb. 3.1). Die Gitterabstände werden so berechnet, dass der Abstand aufeinanderfolgender Punkte ein konstantes Verhältnis aufweist:

$$\frac{y_{i+1} - y_i}{y_i - y_{i-1}} = f_y < 1 \quad \text{und} \quad \frac{z_{j+1} - z_j}{z_j - z_{j-1}} = f_z > 1 \quad (3.1)$$

Da die Konzentrationspolarisationsschicht bei der Ultrafiltration ( $Sc > 1000$ ) nur eine sehr geringe Dicke hat – sie liegt auch bei turbulenter Überströmung immer vollständig innerhalb der laminaren Strömungsgrenzschicht [Rosén und Trägårdh, 1993] – muss das Gitter besonders an der Membranoberfläche sehr fein aufgelöst werden. Um realistische Werte für die Membrankonzentration zu erhalten, muss der Richtungswechsel der Strömung bei der Annäherung an die Membran korrekt wiedergegeben werden [Ma et al., 2004]. Versuche mit verschiedenen Gitterauflösungen haben gezeigt, dass die Konzentration an der Membranoberfläche bei der Verfeinerung des Gitters ansteigt, bis bei einem minimalen Gitterabstand in der Größenordnung von 10 nm an der Membranoberfläche eine weitgehende Unabhängigkeit der Lösung vom gewählten Gitter erreicht wird. Diese hohe Auflösung kann physikalisch nicht mehr sinnvoll interpretiert werden, sie reduziert jedoch Abweichungen durch die numerische Berechnung des mathematischen Modells, die sich durch den exponentiellen Anstieg der Konzentration besonders auf  $c_M$  auswirken. Für die Berechnungen wurde ein Gitter mit 300 Intervallen in y-Richtung und 30 Intervallen in z-Richtung gewählt ( $f_y = 0,973$ ;  $f_z = 1,1$ ).

2. Berechnung des Stofftransportes durch Lösung der Differentialgleichung Gl. 2.12 mit den Randbedingungen Gl. 2.13 – 2.15. Die Lösung erfolgt fortschreitend in

z-Richtung jeweils für eine z-Position. Dieser Berechnungsschritt kann formell als Funktionsaufruf

$$\vec{c}_j = \text{Konzentrationsprofil}(J_{v,j}, c_{P,j}, j)$$

verstanden werden, der unter Vorgabe der lokalen Werte für Permeatfluss und Permeatkonzentration das Konzentrationsprofil  $\vec{c}_j = (c_{B,j} \dots c_{i,j} \dots c_{M,j})$  für alle Stützpunkte des Rechengitters der aktuellen Position  $z_j$  berechnet.

Der Gradient  $\partial c / \partial z$  wird mit einem 'upwind' Differenzenquotienten approximiert, so dass die Lösung für eine beliebige Gitterposition  $z_j$  nur von den bereits berechneten Werten  $c(i, z = 0)$  bis  $c(i, z_{j-1})$  abhängt. Für die Gradienten in y-Richtung werden zentrale Differenzenquotienten verwendet. Eine geeignete Formulierung für unregelmäßige Gitterabstände beschreiben [Ferziger und Peric \[2003\]](#):

$$\left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{i,j} = \frac{c_{i,j} - c_{i,j-1}}{\Delta z_j} \quad (3.2)$$

$$\left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{i,j} = \frac{c_{i+1,j}(\Delta y_i)^2 - c_{i-1,j}(\Delta y_{i+1})^2 + c_{i,j} [(\Delta y_{i+1})^2 - (\Delta y_i)^2]}{\Delta y_{i+1} \Delta y_i (\Delta y_{i+1} + \Delta y_i)} \quad (3.3)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( D(c) \frac{\partial c}{\partial y} \right) \right]_{i,j} = \frac{1}{\frac{1}{2}(\Delta y_{i+1} + \Delta y_i)} \left[ D_{i+\frac{1}{2},j} \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta y_{i+1}} - D_{i-\frac{1}{2},j} \frac{c_{i,j} - c_{i-1,j}}{\Delta y_i} \right] \quad (3.4)$$

mit  $\Delta z_j = z_j - z_{j-1}$ ;  $\Delta y_i = y_i - y_{i-1}$ ;  $\Delta y_{i+1} = y_{i+1} - y_i$ .

3. Berechnung des Permeatflusses und der Permeatkonzentration an der aktuellen z-Position unter Vorgabe des feedseitigen Konzentrationsprofils. Dieser Berechnungsschritt entspricht der allgemeinen Funktion

$$\begin{pmatrix} J_{v,j} \\ c_{P,j} \end{pmatrix} = \text{Membranmodell}(\vec{c}_j, R_G)$$

Es wurden verschiedene Implementierungen vorgesehen:

- a) Konstanter Membranrückhalt

$$c_{P,j} = (1 - R) \cdot c_{M,j} \quad (3.5)$$

$$J_{v,j} = \frac{\bar{p} - [\pi(c_{M,j}) - \pi(c_{P,j})]}{\eta(R_M + R_G)} \quad (3.6)$$

- b) Erweitertes konvektives/diffusives Transportmodell – Dabei wird neben dem konvektiven Stofftransport infolge der viskosen Porenströmung auch die Diffusion der gelösten Komponenten durch das Porenlumen berücksichtigt. Dieser Stoffstrom ist im normalen Betrieb vernachlässigbar, er führt jedoch zur Abnahme des Rückhaltes bei sehr geringen Permeatströmen. Ein derartiges Verhalten wurde im Modulversuch für die Tensidlösungen beobachtet.

Das Modell entspricht formell der Erweiterung des Lösungs-Diffusions-Modells für die Nanofiltration. Dort bezieht sich der Diffusionsstrom jedoch auf den Transport durch das molekular dichte Membranmaterial, während das hier für die UF vorgeschlagene Modell die Diffusion innerhalb der Poren wiedergibt.

$$c_{P,j} = \frac{j_{s,j}}{J_{v,j}} = \frac{B}{J_{v,j}}(c_{M,j} - c_{P,j}) + (1 - \sigma)c_{M,j} \quad (3.7)$$

Die Gleichung für den Permeatfluss ist identisch mit dem Modell für konstanten Rückhalt. Da  $c_P$  und  $J_v$  wechselseitig voneinander abhängen und eine explizite Lösung bei unbekannter Funktion  $\pi(c)$  nicht möglich ist, wird die Lösung iterativ durch Variation von  $c_P$  berechnet.

- c) Implementierung für das Widerstandsmodell von Paris et al. [2002] – Statt einem Gelwiderstand ordnet das Modell der Konzentrationsgrenzschicht einen hydraulischen Widerstand  $R_{CP}$  zu, siehe Abschnitt 2.2.4. Die Berechnung von  $R_{CP}$  erfordert die Integration des transversalen Konzentrationsprofils über die Dicke  $\delta$  der Grenzschicht. In Übereinstimmung mit dem Literaturansatz wird als Dicke der Grenzschicht der Bereich definiert, in dem die Konzentration mehr als 1% größer als die Kernkonzentration  $c_B$  ist. Damit gilt für  $J_v$ :

$$J_{v,j} = \frac{\bar{p} - [\pi(c_{M,j}) - \pi(c_{P,j})]}{\eta[R_M + \alpha_0 \bar{p} \int_{y=h_{ch}/2}^{\delta} c(y) dy]} \quad (3.8)$$

Zur Berechnung von  $c_P$  wird das Modell mit konstantem Rückhalt gewählt.

4. Iterative Lösung von transversalem Konzentrationsprofil und Membranmodell für eine gegebene z-Position. Dabei wird je nach gewähltem Modell der osmotische Druck, Gelwiderstand oder 'Polarisationswiderstand' berücksichtigt. Die verschiedenen Modelle erfordern unterschiedliche Iterationsverfahren:

- a) Ist nur der osmotische Druck wirksam, wird  $c_{M,j}$  mit Hilfe eines Sekantenverfahrens bestimmt, so dass es die folgende Bedingung erfüllt:

$$c_{M,j} = \text{Konzentrationsprofil}(\text{Membranmodell}(c_{M,j}, R_G = 0), j) \quad (3.9)$$

- b) Wird das Gelschichtmodell verwendet, und die Konzentration an der Membran würde bei  $R_G = 0$  die vorgegebene Gelkonzentration  $c_G$  überschreiten,

so wird  $R_G$  schrittweise erhöht, bis  $c_{M,j}$  gleich  $c_G$  ist. Wiederum wird das Sekantenverfahren eingesetzt, um die Gleichung für  $R_G$  zu lösen:

$$c_G = \text{Konzentrationsprofil}(\text{Membranmodell}(c_G, \mathbf{R}_G), j) \quad (3.10)$$

- c) Bei Verwendung des Widerstandsmodells von Paris et al. [2002] muss das gesamte Konzentrationsprofil (an der aktuellen z-Position) bekannt sein, bevor  $J_v$  und  $c_P$  berechnet werden können. Die Reihenfolge der Berechnung wird daher umgekehrt:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_{v,j} \\ \mathbf{c}_{P,j} \end{pmatrix} = \text{Membranmodell}(\text{Konzentrationsprofil}(\mathbf{J}_{v,j}, \mathbf{c}_{P,j}, j)) \quad (3.11)$$

Die simultane Lösung für  $J_v$  und  $c_P$  wird mit dem Newton-Raphson Verfahren berechnet.

5. Berechnung der Strömungsprofile. Für die laminare Strömung wird ein parabelförmiges Profil für die axiale Geschwindigkeit  $u(y, z)$  verwendet (Gl. 2.16). Die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{u}_j$  wird für jedes Gittersegment in z-Richtung aus einer integralen Massenbilanz über das vorhergehende Segment berechnet (Gl. 2.19). Für die transversale Geschwindigkeitskomponente  $v(y, z)$  wird die Gleichung von Berman [1953] verwendet (Gl. 2.17 bzw. 2.18). Das Profil wird mit dem Wert des lokalen Permeatflusses  $J_{v,j}$  parameterisiert.
6. Berechnung abgeleiteter Größen und Kontrollwerte. Bei jeder Modellberechnung werden automatisch die integralen Massenbilanzen für das Lösungsmittel und den gelösten Stoff überprüft. Außerdem wird die Einhaltung der Randbedingung für den Konzentrationsgradienten an der Membranoberfläche nach Gl. 2.15 kontrolliert.

## 3.2. Implementierung des Modells

**Programmtechnische Umsetzung** Die Datenstrukturen und Algorithmen des Finite-Differenzen-Modells wurden in einer C++ Objektbibliothek implementiert. Die Funktionalität wurde auf mehrere Objektklassen mit klar definierten Schnittstellen aufgeteilt, um den Austausch einzelner Komponenten zu erleichtern. Die Klassenstruktur ist eng an die im vorigen Abschnitt beschriebenen Funktionsblöcke angelehnt. Alle benötigten Modellvariablen und Parameter werden unter einem eindeutigen Namen in einem gemeinsamen Datenpool angelegt, auf den alle Funktionsblöcke zugreifen können. Der standardisierte Zugriff auf sämtliche Daten ermöglicht u.a. eine einfache Abspeicherung und Wiederherstellung beliebiger Modellkonfigurationen.

Das funktionsfähige Modell wird aus den einzelnen Komponenten nach dem Baukastenprinzip zusammengesetzt. Der Zugriff auf die C++ Bibliothek erfolgt durch eine Anbindung an die objektorientierte Skriptsprache Python ([www.python.org](http://www.python.org)). Auf dieser

Ebene wurden alle höheren Funktionen realisiert, die zur Speicherung der Modellkonfiguration, zum Ein- und Auslesen von Variablen, zur Steuerung des Berechnungsablaufes und zur Darstellung der Ergebnisse benötigt werden. Mit Hilfe des interaktiven Python-Interpreters wurde jede einzelne Komponente des Modells ausführlich separat getestet. Wiederholte Rechnungen zur Variation beliebiger Parameter können mit geringem Aufwand über Skripte automatisiert werden.

MS Excel<sup>®</sup> dient als bevorzugte Oberfläche für die Verwendung des Modells. Dazu wurde eine Schnittstelle für das Microsoft COM Protokoll (ActiveX-Komponente) implementiert, die die Funktionalität des Modells für beliebige Windows-Programme verfügbar macht. Der Berechnungsablauf lässt sich damit z.B. direkt über ein Excel-Tabellenblatt steuern, in dem alle benötigten Parameter des Modells gemeinsam mit den zugehörigen experimentellen Ergebnissen verwaltet werden.

### 3.3. Berechnungsablauf

Der Ablauf einer Modellrechnung ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Die verwendeten Modellparameter und Anfangsbedingungen sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Je nach Modellkonfiguration wird jeweils nur ein Teil der aufgeführten Parameter benötigt. Die Gleichungen hinter den einzelnen Berechnungsschritten und die verwendeten Iterationsverfahren wurden im Abschnitt 3.1 beschrieben.

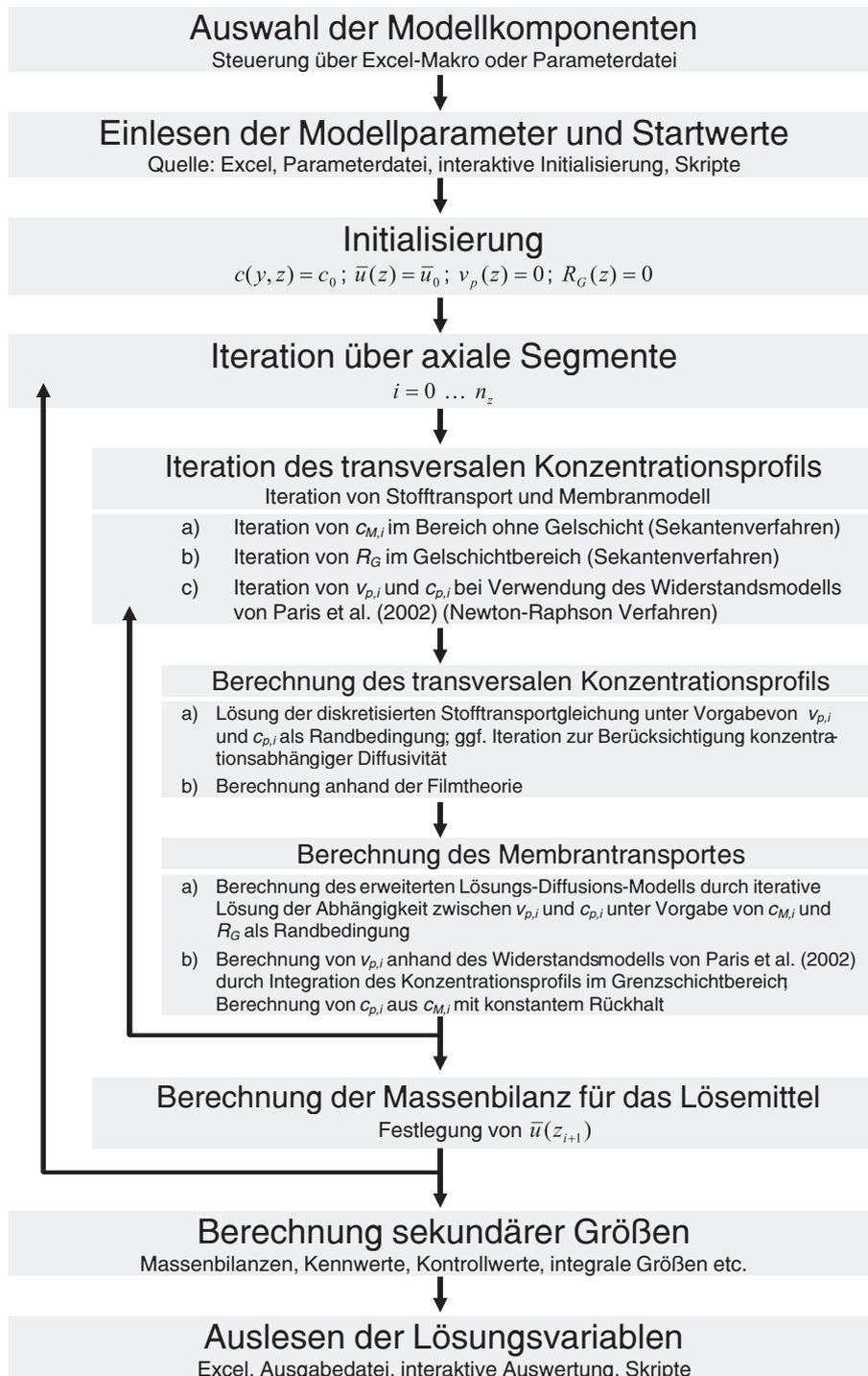


Abbildung 3.2: Interaktion der Funktionsblöcke beim Ablauf einer Modellrechnung. Die Unterpunkte a) - c) sind jeweils Alternativen.

### 3. Ein Prozessmodell zur Berechnung der lokalen Filtrationsleistung

Tabelle 3.1: Eingabegrößen des Finite-Differenzen-Modells

Gruppe	Parameter	Einheit	Beschreibung
Geometrie	channel_height	m	Höhe des Crossflowkanals
	length	m	Länge des Crossflowkanals
	symmetric		Schalter für ein- oder zweiseitig angeordnete Membranen
Eingangsbedingungen	pressure	Pa	(mittlerer) transmembraner Druck
	u_feed	m/s	mittlere Strömungsgeschwindigkeit
	c_feed	kg/m <sup>3</sup>	Feedkonzentration
Hydraulische Parameter	hydr_press_loss	Pa	hydraulischer Druckverlust entlang der Crossflow-Strecke
	turbulent		Schalter für laminares oder turbulentes Strömungsprofil
	effective_viscosity	m <sup>2</sup> /s	kinematische Viskosität zur Berechnung der Re Zahl, die die Form des turbulenten Profils beeinflusst
Stoffeigenschaften	diffus	m <sup>2</sup> /s	Fick'scher Diffusionskoeffizient
	osmo_factor	Pa/(kg/m <sup>3</sup> )	Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes
	visco_const	Pa·s	dynamische Viskosität des reinen Lösemittels (Wasser)
	visco_factor	Pa·s/(kg/m <sup>3</sup> )	Konzentrationsabhängigkeit der dynamischen Viskosität
Stoffübergang (Filmtheorie)	transfer_coefficient	m/s	Stoffübergangskoeffizient bei Verwendung der Filmtheorie, $k = D/\delta$
Membran (konstanter Rückhalt)	rejection	-	Membranrückhalt, Gl. 3.5
	r_membr	1/m	hydraulischer Membranwiderstand
Membran (erweitertes LDM)	param_b	m/s	Koeffizient B für den diffusiven Stofftransport durch die Membran
	param_c	-	Koeffizient $C = 1 - \sigma$ für den konvektiven Stofftransport durch die Membran, Gl. 3.7
	r_membr	1/m	Widerstandsequivalent für die Permeabilität der Membran für das Lösemittel
Deckschicht (Paris-Modell)	paris_resistance	m/kg/Pa	spezifischer Widerstand $\alpha_0$ der Polarisationschicht, Gl. 3.8
Deckschicht (Gelmodell)	c_gel	kg/m <sup>3</sup>	Gelkonzentration

## 4. Methoden der experimentellen Untersuchung

### 4.1. Entwicklung einer Testzelle für die Messung der lokalen Filtrationsleistung

Grundlage für die meisten experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit war die Entwicklung einer speziellen Membrantestzelle. Ihr wichtigstes Merkmal ist die 800 mm lange überströmte Membranstrecke. Sie ist in 10 Abschnitte eingeteilt, deren Permeat unabhängig voneinander aufgefangen werden kann. Dadurch ermöglicht die Testzelle eine ortsabhängige Messung der lokalen Filtrationsleistung (Abb. 4.1).

#### 4.1.1. Designziele und konstruktive Gestaltung

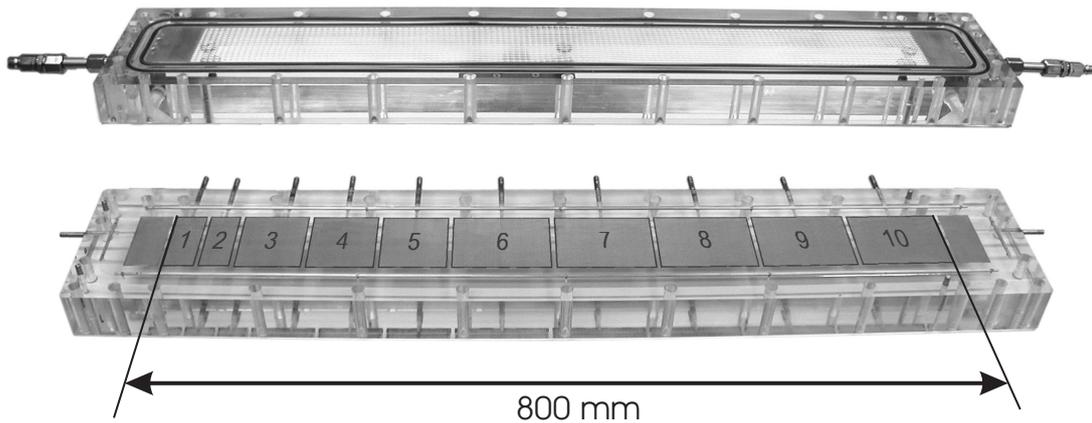
Bei der Entwicklung der Membrantestzelle wurden die nachfolgend dargestellten Ziele durch eine geeignete konstruktive Gestaltung so weit wie möglich umgesetzt. Die Testzelle soll entsprechend der Grundidee dieser Arbeit ein Instrument zur möglichst realistischen Nachbildung der Filtrationsbedingungen in Membranmodulen - vor allem in Spiralwickelmodulen - sein. Im Gegensatz zu Versuchen mit Membranmodulen erlaubt die Testzelle jedoch auch Messungen der lokalen Filtrationsleistung und die Variation der Strömungsbedingungen unter ansonsten identischen Versuchsbedingungen. Somit ist eine bessere Validierung des in Kapitel 3 beschriebenen Prozessmodells möglich.

Wesentliche Forderungen an die Testzellenkonstruktion:

- Die Länge der überströmten Membranstrecke ist vergleichbar mit der Größe üblicher Membranmodule, insb. Wickelmodule.
- Betrieb der Testzelle unter laminaren und turbulenten Strömungsbedingungen analog zu Hohlfaser- und Rohrmodulen
- Betrieb mit Feedspacer-Materialien aus NF und UF Wickelmodulen (40 mil)
- Druckbeständigkeit für Nanofiltrationsversuche bis 25 bar
- Differenzdruckmessung zwischen Feed- und Retentatseite
- Möglichkeit zur visuellen Kontrolle der Strömung im Crossflow-Kanal



(a) Geschlossene Darstellung der Testzelle ohne den äußeren Stahlrahmen und die Verschraubung.



(b) Geöffnete Darstellung der beiden Plexiglashälften. Im oberen Teil befindet sich der feedseitige Strömungskanal mit Feedspacer. Im unteren Teil ist die Membranauflage (ohne Membran und Permeatspacer) mit den 10 Feldern zur Ableitung des Permeates dargestellt.

Abbildung 4.1: Eigenentwicklung einer Flachkanal-Crossflow-Testzelle zur Messung der ortsabhängigen Filtrationsleistung in 10 Abschnitten auf der Strecke zwischen Feed und Retentat.

Zur Herstellung der Testzelle wurden 50 mm starke Balken aus gegossenem Plexiglas als Grundmaterial gewählt. Es erfüllt die Anforderungen hinsichtlich mechanischer und chemischer Stabilität, Druckbeständigkeit und Durchsichtigkeit. Darüber hinaus ist es bedeutend leichter als Metall, preiswert und leicht beschaffbar. Der entscheidende Vorteil ist jedoch die ausgezeichnete Bearbeitbarkeit durch Fräsen, Bohren und andere spanabhebende Verfahren. Wesentliche Bearbeitungsschritte wurden ohne Umspannen der Werkstücke an einer CNC-gesteuerten Bohr- und Fräsmaschine am Institut für Luft- und Raumfahrt der TU Berlin durchgeführt. Dadurch ist die hohe Passgenauigkeit der beiden Testzellenhälften sichergestellt.

**Druckbeständigkeit** Um die hohen Druckkräfte aufzufangen, werden die Testzellenhälften im Betrieb zwischen zwei Rahmen aus Edelstahl-Winkelprofilen verschraubt. Bei 25 bar Betriebsdruck nimmt jeder der 26 Bolzen eine Kraft von ca. 6900 N auf. Die Stahlrahmen lassen den Blick auf den Strömungskanal frei, so dass das Plexiglas in diesem Bereich dem Druck standhalten muss. Ein Belastungstest mit einem kürzeren Probestück des Plexiglas-Halbzeugs hat gezeigt, dass die Konstruktion zumindest kurzzeitig auch noch deutlich größere Druckkräfte aufnehmen kann.

**Gestaltung des Strömungskanals** Der Strömungskanal zwischen Feedeingang und Retentatausgang hat einen rechteckigen Querschnitt mit 82 mm Breite und maximal 11,5 mm Tiefe. Dieser Wert entspricht dem Innendurchmesser von Rohrmembranen, die in der Arbeit von Goers [2001] verwendet wurden. Der große Kanalquerschnitt erlaubt den Betrieb im Bereich hoher Reynoldszahlen bei vernachlässigbarem Druckverlust. Für Versuche mit laminarer Strömung (ohne Feedspacer) wird die Kanaltiefe durch eine Plexiglaseinlage auf ca. 1,3 mm reduziert.

**Verwendung von Feedspacern im Strömungskanal** In den Kanal können auch Streifen des 40 mil Feedspacer-Materials aus Wickelmodulen eingesetzt werden. In entsprechenden Versuchen (Abschn. 5.2.1) hat sich gezeigt, dass korrekte Ergebnisse nur bei lückenloser Auflage des Spacers auf der Membranoberfläche erreicht werden können. Bereits Abstände in der Größenordnung von 0,1 mm haben einen starken Einfluss auf den Permeatfluss. Da hohe Betriebsdrücke aber unvermeidlich zu einer Aufweitung des Kanalquerschnittes führen (siehe Bemerkungen zum Druckverlust, Abschn. 5.2.2), kann der erforderliche Anpressdruck für den Feedspacer im starren Feedkanal nicht sichergestellt werden. Statt des Plexiglaseinsatzes wird daher bei Versuchen mit Feedspacern eine Gummiblase in den Kanalquerschnitt eingefügt, die mit Inertgas gefüllt werden kann, um einen einstellbaren Anpressdruck auf den Spacer auszuüben (Abb. 4.2). Ein dünnes Edelstahlblech dient als Abgrenzung zwischen dem Strömungskanal und dem von der Gummiblase ausgefüllten Kanalraum.

**Gestaltung des Einlaufbereiches** Der Ein- und Auslaufbereich hat die Aufgabe, die Strömung von der ankommenden bzw. abgehenden Rohrleitung gleichmäßig auf die

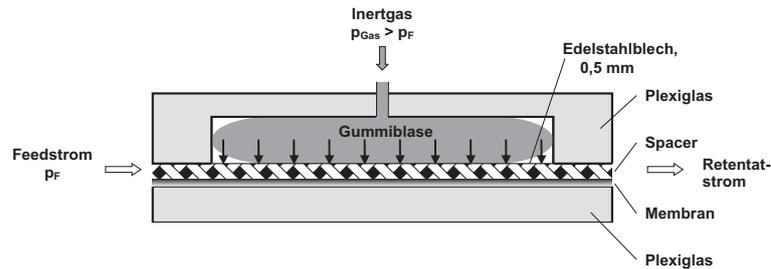


Abbildung 4.2: Funktionsskizze der Vorrichtung zur Anpressung des Spacers an die Membranoberfläche.

Breite des Strömungskanals zu verteilen. Beide Seiten sind symmetrisch aufgebaut. Am Eingang und Ausgang des Feedkanals befindet sich eine Querbohrung mit möglichst großem Durchmesser (Abb. 4.3). In diesen zylindrischen Hohlraum strömt der Feedstrom radial ein und verteilt sich seitlich. Von der Querbohrung gelangt der Feed zum Eingang des eigentlichen Strömungskanals. In diesem Bereich ist bei einer ebenen Membranauflage immer eine Umlenkung der Strömungsrichtung erforderlich. Um die damit verbundenen Verwirbelungen abklingen zu lassen, bevor der Feedstrom die Membranoberfläche erreicht, sind die ersten und letzten 40 mm des insgesamt 880 mm langen Strömungskanals durch ein sehr dünnes Edelstahlblech abgedeckt.<sup>1</sup> Die Abdeckung der Membran verhindert die Stofftrennung im Ein- und Auslaufbereich. Dazwischen überstreicht die Strömung die Membranoberfläche auf einer Länge von 800 mm. Unmittelbar am Anfang und Ende dieser Zone befinden sich Bohrungen in der Kanaldecke, die zur Messung des hydrodynamischen Druckverlustes mit einem Differenzdrucksensor verbunden sind.

**Membranauflage** Die Membranprobe der Größe 932 x 115 mm wird eben auf dem zweiten Plexiglasträger befestigt. Die Ableitung des Permeates erfolgt durch parallele, gefräste Kanäle in der Oberfläche des Plexiglases, die durch eine feine Edelstahlgaze abgedeckt sind. Die Felder sind in Abb. 4.1b gut zu erkennen. Da ein asymptotischer Verlauf der Permeatflüsse mit den stärksten Veränderungen in der Nähe des Feedeingangs erwartet wurden, sind die Felder dort schmaler als die Felder am Retentat Ausgang. Zwischen der Membran und der Auflage der Testzelle befindet sich noch ein Permeat spacer aus Kunststoff, der aus einem UF-Wickelmodul entnommen wurde. Dieser Spacer wurde durch eingebetteten Silikongummi am äußeren Rand und zwischen den Permeatabschnitten in einzelne Felder unterteilt, aus denen das Permeat nicht seitlich abfließen kann. Vorversuche haben gezeigt, dass erst durch den Spacer und die wei-

<sup>1</sup>Geraldes et al. [1998b] gibt für die laminare Durchströmung eines schlitzförmigen Membranmoduls die hydrodynamische Einlaufänge  $x_e = 0,0627 Re \cdot h_{ch}/2$  an. Die gewählte Länge der Einlaufzonen wäre demnach bei  $h_{ch} = 1,27$  mm bis  $Re = 1000$  ausreichend. Wegen der Verwirbelungen durch die Strömungsumlenkung in der Testzelle ist die tatsächlich benötigte Einlaufänge jedoch größer als berechnet.

#### 4.1. Entwicklung einer speziellen Membrantestzelle

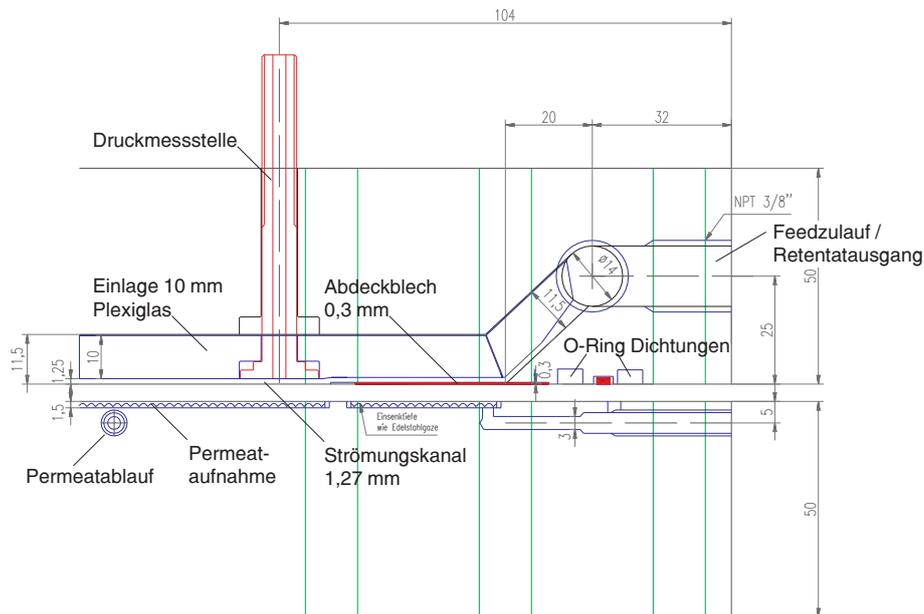


Abbildung 4.3: Schnittzeichnung des Ein- und Auslaufbereiches der Testzelle. Die beiden Plexiglashälften wurden zur besseren Übersicht mit etwas Abstand gezeichnet.

chen Silikondichtungen eine zuverlässige Trennung zwischen den Permeatabschnitten erreicht wird (Abschn. 4.1.3).

Die Abdichtung des feedseitigen Hochdruckraumes erfolgt durch zwei umlaufende O-Ringe, die in parallelen Nuten in der feedseitigen Plexiglashälfte laufen. Der innere O-Ring stellt die eigentliche Druckdichtung dar. Er liegt auf der Membran auf und wurde so dicht wie möglich am Rand des Strömungskanals positioniert. Die Membranoberfläche ist durch den darunter liegenden Permeatspacer jedoch nicht völlig eben, so dass ein geringfügiger Kriechfluss die Dichtung überschreitet. Dieser Restfluss wird vom zweiten Dichtring aufgefangen. Der Raum zwischen den Dichtringen wird druckfrei nach außen entwässert. Die umlaufende Silikondichtung des Permeatspacers schließt einen Übertritt dieser Flüssigkeit in die Permeatabflüsse zuverlässig aus.

#### 4.1.2. Methode der Permeatflussmessung und Probenahme

Die Messung der Permeatflüsse der Testzelle wird durch zwei Vorgaben bestimmt: Erstens sind die Volumenströme sehr gering, und zweitens müssen die Permeate ohne Gegendruck von den Permeatausgängen ablaufen können, um die Trennung der Permeatabschnitte zuverlässig zu gewährleisten.

Bei ungünstigen Filtrationsbedingungen (hochviskose Tensidlösung, geringer Druck) wird mit minimalen Permeatflüssen von etwa  $10 \text{ l/m}^2\text{h}$  gerechnet. In diesem Fall beträgt der Volumenstrom der beiden schmalsten Permeatsegmente nur  $0,44 \text{ ml/min}$ . Für die Messung so geringer stationärer Ströme ist eine integrative Methode am besten ge-

eignet, die das anfallende Permeat über eine gewisse Messzeit sammelt. Auf Grund der Forderung nach einer druckfreien Ableitung der Permeatausgänge der Testzelle wurde die gravimetrische Methode gewählt.

Die Permeate werden dazu in Bechergläsern aufgefangen und vor und nach einer festgelegten Messdauer gewogen. Zur Vereinfachung der getrennten Zeit- und Gewichtserfassung für alle 10 Permeatausgänge wird eine elektronische Waage zusammen mit einem speziell für die Messung entwickelten Computerprogramm eingesetzt. Das Programm registriert die Zeitpunkte der Gewichtsbestimmungen sowie die von der Waage übertragenen Gewichtsangaben und gibt alle berechneten Permeatflüsse zum Import in MS Excel aus.

Bei allen Versuchen mit stationären Filtrationsbedingungen werden mindestens zwei Messzyklen von jeweils 5 bis 15 min (je nach Permeatfluss) nacheinander durchgeführt, um eine Drift der gemessenen Permeatflüsse feststellen zu können. Die Wiederholgenauigkeit der Flussmessung ist typisch besser als 1,5%.

Um auch die dynamische Reaktion der Permeatflüsse auf Änderungen von Druck und Überströmungsgeschwindigkeit (Abschn. 4.3.4) zu erfassen, wird das Gewicht der Permeatsammelgefäße in Abständen von nur einer Sekunde abgefragt. Zur Berechnung der Permeatflüsse aus diesen Daten ist zuerst eine Glättung nötig, die durch lineare Regression aller Messwerte der jeweils letzten 10 bis 30 Sekunden realisiert wird. Die geeignete Wahl dieser Zeitkonstante ist von der absoluten Größe der Permeatflüsse abhängig. Sie ist wie bei jedem Glättungsfilter ein Kompromiss zwischen der Reduktion des Rauschens der Messwerte und der Fähigkeit zur Wiedergabe schneller Änderungen der Messgröße.

#### 4.1.3. Versuche zur Validierung der Testzellenfunktion

Während der Entwicklung der Testzelle wurden mehrfach Versuche durchgeführt, um einzelne Aspekte der Testzellenfunktion zu überprüfen und alternative Konstruktionen zu testen. Viele Tests wurden zuerst an einem Prototypen durchgeführt, so dass die gewonnenen Erkenntnisse im Design der endgültigen Version umgesetzt werden konnten.

**Abdichtung der Permeatsegmente** Um die lokalen Permeatflüsse korrekt zu erfassen, muss ein Übertritt des Permeates zwischen den zehn Permeataufnahmefeldern verhindert werden. Während des Betriebes wird die Membran auf die Auflagefläche der Testzelle gepresst, in die Felder aus einer feinen Edelstahlgaze bündig eingelassen sind. Zwischen den Feldern bleiben 4 mm breite Stege aus Plexiglas bestehen. Liegt die Membran direkt auf dieser Oberfläche auf, treten selbst bei vollkommen druckfreiem Austritt der Permeate aus der Testzelle erhebliche Querströme zwischen den Feldern auf. Die hydraulischen Widerstände der Ausführungsgänge unterscheiden sich offenbar trotz der sehr geringen Strömungsgeschwindigkeit (Austritt einzelner Tropfen). Dazu tragen vor allem winzige Luftbläschen bei, die sich in den Ausführungskanälen festsetzen können.

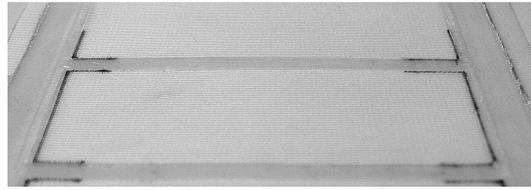


Abbildung 4.4: Ausschnitt des Permeatespacers mit eingebetteten Silikondichtungen zur Trennung der Permeataufnahmefelder.

Zur Verbesserung der Segmentabdichtung wurde der Permeatespacer eines Wickelmoduls zwischen die Membran und die Permeataufnahme der Testzelle gelegt. Zwischen den Permeatfeldern sowie entlang des äußeren Randes ist eine Dichtung aus weichem Silikongummi in den Spacer eingebettet (Abb. 4.4). Der maximal mögliche Druckunterschied zwischen benachbarten Segmenten *ohne* Übertritt von Permeat wurde mit Hilfe einer Handvakuumpumpe getestet, mit der an jeweils einer Permeatableitung ein Unterdruck angelegt wurde. Diese Versuche haben gezeigt, dass eine zuverlässige Abdichtung bei geringen Betriebsdrücken ( $> 1,5$  bar) nur erreicht werden kann, wenn die Silikondichtung beidseitig geringfügig über die Oberfläche des Permeatespacers hinausragt. Technisch realisierbar ist eine Mindesthöhe von etwa 0,15 mm. Damit ist die Membranaufgabe zwischen den Feldern nicht mehr vollkommen eben. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde entschieden, dass diese Unvollkommenheit in Kauf genommen werden muss.

Während der Versuche hat sich gezeigt, dass die Einengung des Strömungskanals durch die Segmentdichtungen im Allgemeinen nur einen geringen Einfluss auf den Stoffübergang hat. Als problematisch hat sich jedoch die geringfügige Wirbelbildung an den Flanken der unvollkommenen Dichtung zwischen dem 6. und 7. Segment erwiesen, die zu einer Unterbrechung der Polarisierungsschicht führen kann. Ein messbarer Effekt tritt nur bei ungünstigen Bedingungen (hohe Schwelle, hohe Polarisierung, geringe Viskosität) auf. Abbildung 4.5 zeigt die berechneten Strömungsprofile für diese Stelle. Die Wirbelbildung war auch im PIV-Versuch erkennbar. Aus konstruktiven Gründen war es nicht möglich, den Mangel nachträglich zu beheben.

**Wiederholbarkeit der Messungen** Vor und nach den Versuchen wurde der Wasserfluss der Membranproben bestimmt. Jede Membranprobe hat dabei ein individuelles Muster der Permeabilität. Diese Muster waren reproduzierbar, wenn die Membranen aus der Testzelle entnommen und später wieder eingesetzt wurden. Dies zeigt, dass die Abweichung zwischen den Wasserflüssen der Testzellensegmente tatsächlich eine Eigenschaft der Membranen ist und nicht etwa durch Unvollkommenheiten der Segmentabdichtungen hervorgerufen wird.

**Beurteilung der gleichmäßigen Durchströmung mittels Farbtracer** Die gleichmäßige Durchströmung des gesamten Kanals wurde bei verschiedenen Strömungsgeschwin-

#### 4. Methoden der experimentellen Untersuchung

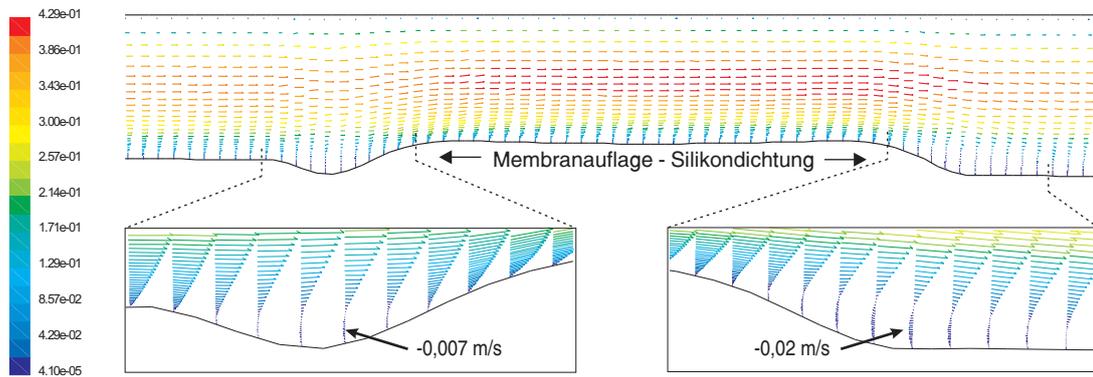


Abbildung 4.5: Wirbelbildung im Strömungskanal (Längsschnitt) durch Querrinne und abfallende Flanke an der Abdichtung zwischen den Segmenten 6 und 7. Berechnete Strömungsprofile für  $\bar{u} = 0,26$  m/s,  $\eta = 0,89$  mPas.

digkeiten mit Hilfe einer eingespritzten Farblösung kontrolliert. Der geradlinige Verlauf und die geringe Verbreiterung des Farbfadens (Abb. 2) deuten auf eine weitgehend ungestörte laminare Strömung hin.



Abbildung 4.6: Eingefärbter Stromfaden bei  $Re \approx 500$  (0,19 m/s) zur Kontrolle von Verwirbelungen und Ablenkungen der Strömung im Einlaufbereich und in der Nähe der Druckmessstellen.

**Überprüfung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit** Bei der geringen Höhe des Strömungskanals von 1,27 mm haben fertigungstechnische und materialbedingte Toleranzen im Bereich einiger  $10 \mu\text{m}$  bereits einen deutlichen Einfluss auf die mittlere Strömungsgeschwindigkeit. Dabei ist der absolute Wert weniger kritisch als die Veränderung über die Länge des Strömungskanals. An der geöffneten Testzelle wurden maximale Abweichungen der Kanalhöhe kleiner  $< 100 \mu\text{m}$  gemessen.

Da genaue Messungen schwierig sind und im Betrieb Abweichungen durch die Membran und die Druckbelastung auftreten können, wurde die tatsächliche Strömungsgeschwindigkeit mit Hilfe der *Particle Image Velocimetry* (PIV) überprüft. Dazu wurden sphärische Keramikpartikel mit einem mittleren Durchmesser von  $100 \mu\text{m}$  in Wasser suspendiert und bei einem Druck von ca. 1 bar durch die Testzelle zirkuliert. Der Volumenstrom wurde so eingestellt, dass sich eine nominelle mittlere Strömungsge-

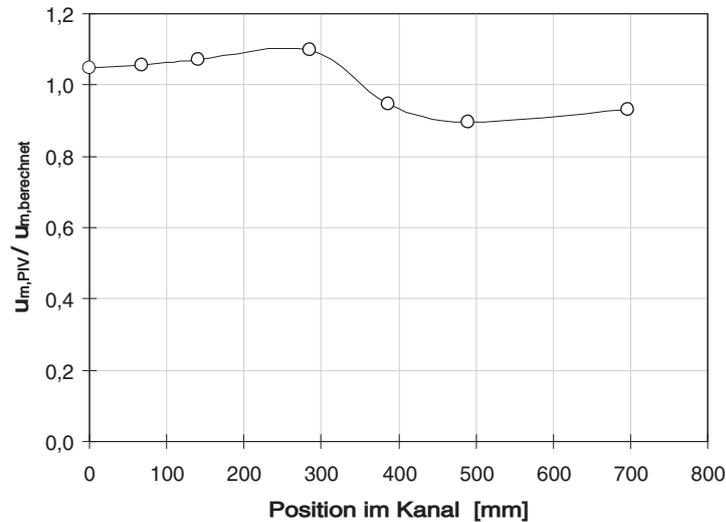


Abbildung 4.7: Mittlere Geschwindigkeit der beobachteten Partikel im PIV-Experiment über die Crossflow-Strecke, bezogen auf die nominale, anhand des Volumenstromes und der Sollhöhe des Strömungskanals berechneten Geschwindigkeit.

schwindigkeit von 0,26 m/s ergibt. Mit einer Spezialkamera wurde die Bewegung der Partikel an verschiedenen Positionen des Strömungskanals bei einer Bildfrequenz von 60 Hz gefilmt. Der Abbildungsmaßstab wurde durch Markierungen im Strömungskanal kalibriert. Die mittlere Geschwindigkeit wurde an jeder Aufnahmeposition durch Auswertung von jeweils 40 – 100 Partikeln ermittelt.

Abbildung 4.7 zeigt die mittlere Geschwindigkeit in Bezug auf den nominalen Wert, der aus dem gemessenen Volumenstrom berechnet wurde.

**Druckbedingte Veränderung des Kanalquerschnittes** Eine geringfügige Verformung des Strömungskanalquerschnittes bei hohen Betriebsdrücken kann nicht völlig vermieden werden. Angesichts der großen Druckkräfte, die auf die Wände des Strömungskanals wirken (65,6 kN bei 10 bar), konnte die nötige Steifigkeit auch durch eine massive Verstärkung des Stahlrahmens nicht erreicht werden. Bei einer Kanalhöhe von 11,5 mm (Versuche mit turbulenter Überströmung) sind die Veränderungen vernachlässigbar. Ist der Kanal jedoch nur 1,3 mm hoch, führt bereits eine Dehnung um 0,1 mm zu einer Reduktion der mittleren Strömungsgeschwindigkeit um 7%. Bei laminarer Strömung sind die Auswirkungen auf den Stofftransport zur Membranoberfläche gering. Befindet sich jedoch ein Feedspacer im Strömungskanal, bilden sich durch die Dehnung Lücken zwischen dem Spacer und der Membran, die einen starken Einfluss auf den Stofftransport haben. Dieses Problem wurde durch die Entwicklung der bereits beschriebenen Anpressvorrichtung weitgehend gelöst (Abb. 4.2).

## 4.2. Versuchsanlagen

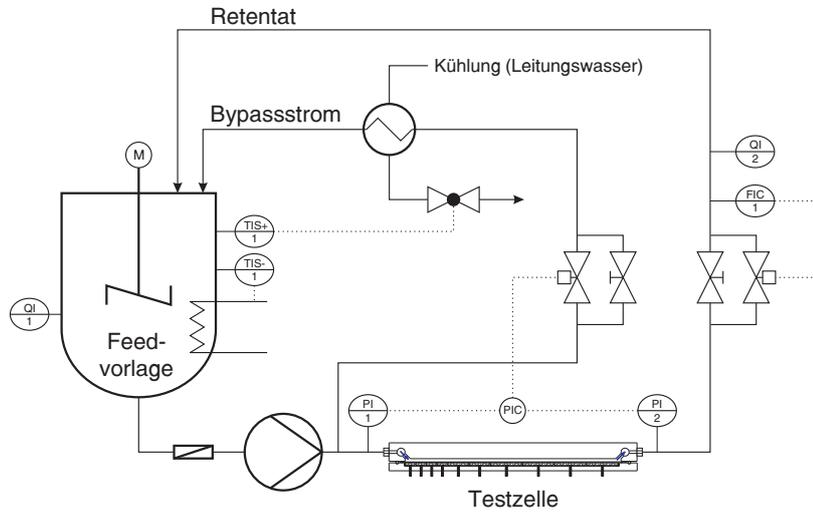
Die experimentellen Untersuchungen wurden an zwei Technikumsanlagen durchgeführt, die durch die konstruktive Gestaltung des Feed-Retentat-Kreislaufes und die Auslegung der Pumpen für unterschiedliche Versuchsbedingungen geeignet sind. Die R&I-Schemata sind in Abb. 4.8 wiedergegeben. Detaillierte technischen Daten zu den einzelnen Komponenten sind in Anhang B aufgelistet.

Beide Anlagen sind mit einem Prozessleitsystem der Fa. Diehl Automation ausgerüstet. Dieses besteht aus einer Bedienstation (Standard-PC, Software ASS unter MS Windows oder IBM OS/2) und einer prozessnahen Komponente (Industrie-PC, IO-Subsystem DAS5-3075). Elektronisch gesteuerte Stellglieder (frequenzgesteuerte Pumpen, motorbetriebene Stellventile, elektronisch geschaltete Heizelemente etc.) ermöglichen die Kontrolle der Anlagenfunktionen durch das Leitsystem. Alle wesentlichen Betriebsgrößen werden durch Online-Sensoren gemessen und von der Bedienstation kontinuierlich aufgezeichnet. Die Verwendung eines Industrie-PCs mit multitaskingfähigem Echtzeit-Betriebssystem (RTKernel) als prozessnaher Komponente ermöglicht eine nahezu uneingeschränkte Programmierbarkeit. Standardmäßig sind PID-Regelschleifen für den Feeddruck, den Feedvolumenstrom und die Medientemperatur implementiert. Diese Regler ermöglichen eine unabhängige Einstellung und Konstanthaltung der Prozessgrößen. Sie sind eine wesentliche Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen. Darüber hinaus wurden Sicherheitsmechanismen zur Vermeidung von kritischen Betriebszuständen wie Überdruck, Überhitzung der Heizelemente und Pumpentrockenlauf realisiert.

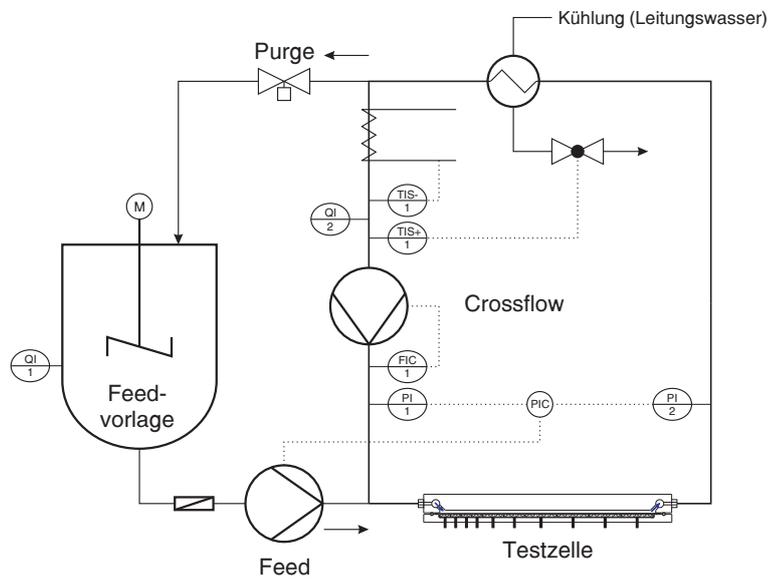
**Die Hochdruck-Membrananlage** eignet sich für Untersuchungen mit Spiralwickelmodulen und Testzellen bei Betriebsdrücken von ca. 1,5 bar bis 60 bar. Es stehen zwei getrennte Kreisläufe zur Verfügung, zu denen jeweils eine frequenzgesteuerte Hochdruck-Kolbenpumpe, eine Membraneinheit und ein motorbetriebenes Stellventil zur Einstellung des Druckes gehört. Die Hochdruckpumpen erzeugen den nötigen Betriebsdruck für die Membranen und den Feedvolumenstrom bis zu maximal 1,4 m<sup>3</sup>/h. Das Retentat passiert das Stellventil und wird unter Umgebungsdruck in die Feedvorlage zurückgeführt.

Das Fehlen einer separaten Zirkulationsschleife, die insgesamt unter dem hohen Betriebsdruck steht, ermöglicht den Betrieb der Membranfilter mit konstanter Feedkonzentration, da das gesamte Feedvolumen stets vollständig durchmischt wird. An dieser Anlage wurden alle Versuche mit der segmentierten Membrantestzelle durchgeführt, mit Ausnahme der Versuche mit turbulenter Überströmung.

**Die Niederdruck-Membrananlage** wurde für den Betrieb von UF Rohrmembranmodulen entwickelt. Sie erlaubt einen Betriebsdruck von maximal 10 bar. Das Membranmodul bzw. die Testzelle ist Bestandteil einer Rezirkulationsschleife, in der mit einer Kreiselpumpe hohe Volumenströme bis 9 m<sup>3</sup>/h (abhängig vom hydraulischen Druckverlust der Membraneinheit) eingestellt werden können. Der Feed aus dem Vorlagebe-



(a) R&I Schema der NF/UF-Hochdruckanlage. Die Bypassschleife ist wegen des geringen Feedvolumenstromes beim Betrieb der Testzelle erforderlich.



(b) R&I Schema der UF-Niederdruckanlage.

Abbildung 4.8: Fließbilder der benutzten Technikums-Membrananlagen in der Konfiguration für den Betrieb mit der segmentierten Testzelle.

hälter wird mit einer Zahnradpumpe auf den Betriebsdruck der Membranen gebracht und in die Zirkulationsschleife gefördert. Die Hochdruckpumpe muss nur den geringen Volumenstrom des Permeates ersetzen.

Eine konstante Feedkonzentration für die Membraneinheit setzt bei dieser Schaltung eine aktive Regelung voraus, denn die Konzentration in der Zirkulationsschleife steigt während des Betriebes kontinuierlich an. Durch ein Stellventil kann ein Teil des Kreislaufstromes in die Feedvorlage zurückgeführt werden, um die Aufkonzentration auszugleichen. Zur automatischen Regelung befindet sich ein Leitfähigkeitssensor in der Zirkulationsschleife, der ein zur Konzentration äquivalentes Signal liefert.

Die Niederdruck-Membrananlage wurde für die Versuche mit turbulenter Durchströmung der segmentierten Testzelle sowie für einige Versuche mit Wickelmodulen eingesetzt. Da der Betriebsdruck sehr schnell variiert werden kann, wurden auch die Untersuchungen zur dynamischen Reaktion der Permeatflüsse (Sprungantwort) an dieser Anlage durchgeführt.

### 4.3. Versuchsplanung

#### 4.3.1. Auswahl und Eigenschaften der verwendeten Modellstoffsysteme

Im Rahmen der Arbeit wurden Versuche mit folgenden Stoffsystemen durchgeführt:

- Reine Lösungen von *Natriumchlorid* und *Magnesiumsulfat* werden in Verbindung mit einer Niederdruck-UO Membran zur Validierung des Prozessmodells für die laminar durchströmte Testzelle eingesetzt. Salzlösungen eignen sich gut für diese Aufgabe, da der Permeatfluss ausschließlich durch den osmotischen Druck der Lösungen bestimmt wird. Dieser kann für die verwendeten verdünnten Lösungen mit Hilfe des Gesetzes von van't Hoff berechnet werden. Die Viskosität und der Diffusionskoeffizient können aus Tabellenwerken entnommen werden [Poling et al., 2001].
- *Polyethylenglycol 20 kDa* (PEG) ist ein gut wasserlösliches Polymer, das als Standardsubstanz zur Charakterisierung des Rückhaltes von UF-Membranen eingesetzt wird. Es ist als Gemisch von Homologen mit einer nominellen mittleren Kettenlänge (Molekülmasse) erhältlich. Da es sich um ein unverknäultes, längliches Molekül handelt, ist der Rückhalt selbst bei UF-Membranen mit niedriger Trenngrenze nicht vollständig. Mit der verwendeten Membran P005F (Trenngrenze 5 kDa) werden Rückhalte um 90% erzielt. Im Vergleich zu den Tensiden nimmt die Viskosität von PEG-Lösungen nur langsam und annähernd linear mit der Konzentration zu. Das Polymer zeigt durch seinen hydrophilen Charakter keine ausgeprägte Neigung zur Adsorption an der Membran.
- *Tensidlösungen* zeichnen sich durch die Bildung kolloider Aggregate (Mizellen) aus, die durch UF Membranen zurückgehalten werden. Die Eigenschaften der Mizellen bestimmen maßgeblich die Filtrierbarkeit. Sie sind u.a. für eine starke

Zunahme der Viskosität bei steigender Konzentration verantwortlich. Wendler [2003] vermutet, dass der beobachtete Übergang zur gelschichtkontrollierten Filtration in ursächlichem Zusammenhang mit der Zunahme der Viskosität steht.

Für die vorliegende Arbeit wurden zwei Tenside ausgewählt, deren Filtrationsverhalten sich grundlegend unterscheidet. Sie sind typische Bestandteile von Flüssig-Waschmitteln und Reinigungsmitteln. Goers [2001] und Wendler [2003] haben die Ultra- und Nanofiltration dieser Tensidlösungen unter verfahrenstechnischen und ökonomischen Gesichtspunkten untersucht, um Prozesswasser und konzentrierte Tensidlösungen aus Anlagenspülwasser (CIP-Reinigung der Produktionsanlagen für Wasch- und Reinigungsmittel) zurückzugewinnen. Aus diesen Arbeiten wurden die folgenden Informationen entnommen:

- Anionisches Tensid *Natriumlaurylethersulfat* (SDES) zeichnet sich bei mäßigen Filtrationsdrücken und Konzentrationen bis 80 g/l durch einen weitgehend linearen Zusammenhang zwischen Druck und Permeatflüssen aus. Oberhalb von etwa 10 bar führt die Konzentrationspolarisation zu einer zunehmenden Begrenzung der Permeatflüsse. Dieses Verhalten berechnet Wendler [2003] in ihrem Prozessmodell für die Nanofiltration anhand des osmotischen Druckes der SDES-Lösung.
- Das nichtionische Tensid *Alkylpolyglykosid* (APG) zeigt bereits bei geringen Konzentrationen von 4 g/l und niedrigen Filtrationsdrücken eine deutliche Begrenzung der Permeatflüsse (limiting flux), die typisch für die Bildung einer Gelschicht auf der Membranoberfläche ist. Die Permeatflüsse sind verglichen mit SDES sehr niedrig.

#### 4.3.2. Strömungsbedingungen bei den Versuchsserien

Die Testzellenkonstruktion erlaubt den direkten Vergleich verschiedener Crossflow-Bedingungen mit der selben Membranprobe sowie identischem Feed. Drei typische Strömungszustände wurden untersucht. Sie entsprechen qualitativ den Bedingungen in verschiedenen Typen von Membranmodulen. Abbildung 4.10 stellt die axialen Geschwindigkeitsprofile in der Testzelle maßstabsgerecht gegenüber.

- Strömung im *Flachkanal mit Spacern*. Es wurde versucht, die Strömung in Spiralwickelmodulen möglichst exakt zu reproduzieren. Dazu wurden zwei kommerzielle Feedspacer aus NF und UF Wickelmodulen mit unterschiedlichen Geometrien verwendet, siehe Abb. 4.9. Beide Spacer haben eine nominelle Höhe von 47 mil, gemessen wurden zwischen 1,2 – 1,27 mm. Die Versuche wurden bei einer Strömungsgeschwindigkeit (berechnet für den freien Kanalquerschnitt ohne Spacer) von 0,26 m/s und 0,5 m/s durchgeführt. Der erste Wert entspricht dem von Wendler [2003] für Tensidlösungen gewählten Volumenstrom von 1,3 – 1,4 m<sup>3</sup>/h für Wickelmodule der Größe 2540, aus denen die Feedspacer entnommen wurden.

#### 4. Methoden der experimentellen Untersuchung

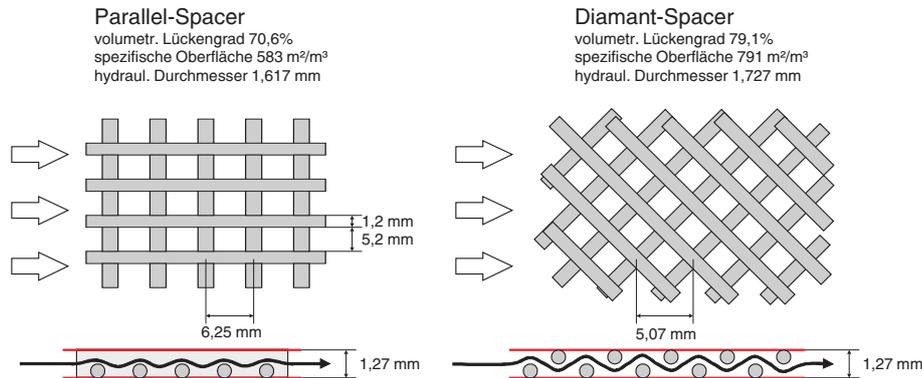


Abbildung 4.9: Geometrie und Maße der verwendeten 47 mil Feedspacer aus Wickelmodulen der Größe 2540 der Hersteller Osmonics (Parallel-Spacer, Sonderausführung eines DK5 Moduls) und Microdyn-Nadir (Diamant-Spacer, P005F Standard-Modul). Der angedeutete Strömungspfad entspricht *nicht* der Realität. Die Strömung durch den Diamant-Spacer ist dreidimensional.

- *Laminare Strömung.* Diese Betriebsweise ist typisch für (innendurchströmte) Kapillar- und Hohlfasermodule. Es wurde die gleiche Höhe des Crossflowkanals gewählt sowie die gleichen Werte der Strömungsgeschwindigkeit wie bei den Versuchen mit Feedspacern.
- *Turbulente Strömung.* Für schwer filtrierbare oder partikelbeladene Stoffgemische werden bei der UF innendurchströmte Rohrmodule mit hoher Überströmungsgeschwindigkeit eingesetzt. Goers [2001] hat zur Aufkonzentration von Tensidlösungen Rohrmodule mit 11,5 mm Innendurchmesser (BTU-P4C/02AE, Fa. Berghof) verwendet. Um die Strömungsbedingungen in der Testzelle nachzubilden, kann die Höhe des Crossflowkanals auf 11,5 mm erweitert werden. Allerdings erlaubt die begrenzte Kühlleistung der Anlage nur eine maximale Strömungsgeschwindigkeit von 0,89 m/s in der Testzelle. Ein stabiler Betrieb mit 25°C Medientemperatur ist bei höherer Leistung der Kreislaufpumpe nicht möglich. Die maximale Geschwindigkeit entspricht je nach Medienviskosität  $Re \approx 5330$  (APG Lösung, 7 g/l) – 20140 (Wasser). Die Reynolds-Zahlen sind damit deutlich geringer als bei den Versuchen von Goers, der bei 40°C eine Überströmung von 3 m/s entspr.  $Re \approx 10000$  für die APG Lösung im Rohrmodul realisieren konnte.

Die verwendeten Feedspacer wurden aus Wickelmodulen der Größe 2540 von Osmonics und von Microdyn-Nadir entnommen. Sie bestehen aus zwei Lagen nicht verwobener Filamente aus Kunststoff. Beim Diamant-Typ sind die Filamente in der oberen und unteren Schicht symmetrisch im Winkel von +45° und -45° zur Strömung angeordnet. Dadurch wird ein Stofftransport quer zur Hauptströmungsrichtung erreicht. Der Parallel-Spacer (engl. 'ladder type') besteht dagegen aus strömungsparallelen Strängen, die die gesamte Höhe des Strömungskanals ausfüllen. Die Stränge sind durch flache

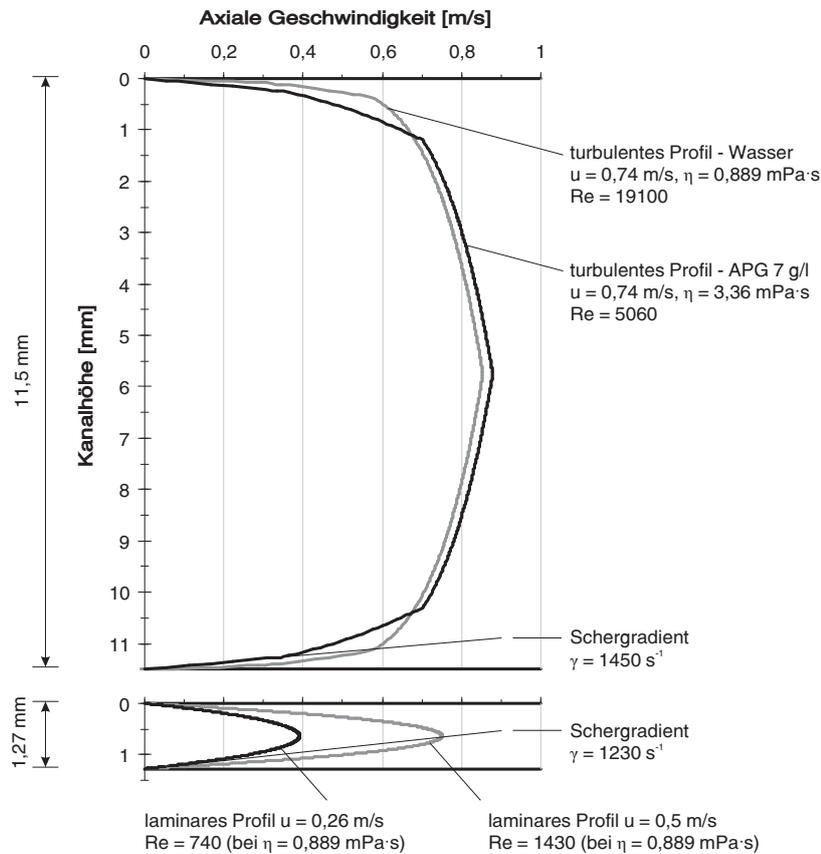


Abbildung 4.10: Maßstabgerechte Darstellung der Strömungsprofile bei laminaren und turbulenten Versuchen.

Filamente verbunden, die quer zur Strömung stehen und nur auf einer Seite an der Membranoberfläche oder der Kanalwand anliegen. Diese asymmetrische Anordnung führt zu einem unterschiedlichen Stoffübergang je nach Lage der Querfilamente.

Für allgemeine Anwendungen wird der Diamant-Spacer empfohlen, da er einen optimalen Stoffübergang zur Membran ermöglicht. Praktisch alle gängigen UO Wickelmodule verwenden daher diesen Spacertyp. Der Parallel-Spacer bietet andererseits Vorteile für spezielle Filtrationsaufgaben wie hochviskose Lösungen oder partikelbeladenen Feed. Die parallele Anordnung bewirkt einen geringeren hydraulischen Druckverlust und neigt weniger stark zu Verstopfungen und Ablagerungen. Wendler [2003] verwendet Wickelmodule mit 47 mil Parallel-Spacer für die Nanofiltration von Tensidlösungen.

### 4.3.3. Auswahl der verwendeten Membranen

Weil bei den Ultrafiltrationsversuchen vorrangig die Deckschichtbildung unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht werden sollte, standen die Eigenschaften der verwendeten Membran nicht im Vordergrund. Um die Vergleichbarkeit der Ultrafiltrationsergebnisse zu gewährleisten, sollte daher das gleiche Membranmaterial für alle Versuche verwendet werden. Es kamen nur Membranen in Frage, die vom Hersteller sowohl als Flachmaterial (Rollenware, Breite mind. 1 m) als auch als Spiralwickelmodul verfügbar waren. Die Membran P005F der Fa. Microdyn-Nadir wurde auf Grund des Membranscreenings von [Forstmeier \[2003\]](#) und eigener Vorversuchen ausgewählt, die für allen vorgesehenen Stoffsysteme einen hohen Rückhalt und stabile Permeatflüsse bestätigt haben. Für die Messung der lokalen Permeatflüsse war außerdem die geringe Abweichung des Filtrationswiderstandes innerhalb eines Membranbogens, bzw. zwischen verschiedenen Probestücken des Materials von großem Vorteil. Es handelt sich um eine permanent hydrophilisierte Polyethersulfon-Membran mit einer nominellen Trenngrenze von 5 kDa, vorgesehen für einen breiten Anwendungsbereich.

Für die ergänzenden Untersuchungen zur Homogenität von Flachmembranen wurden drei NF-Membranen und eine UO-Membran gewählt (Tab. 4.4), da die Membraneigenschaften bei diesen Verfahren eine größere Rolle spielen als bei der oft deckschichtkontrollierten Ultrafiltration.

### Vorbehandlung der Membranproben

Alle neuen Membranproben wurden für wenigstens 24 Stunden in entionisiertem Wasser gelagert, um eventuell vorhandene Konservierungsmittel zu lösen. Anschließend wurde der Wasserfluss kontrolliert. Bei der Membran P005F war keine weitere Behandlung erforderlich, da die gemessene Permeabilität den Spezifikationen des Herstellers entsprach.

Im Gegensatz dazu zeigten viele Proben der UO Membran XLE sowie der NF Membranen, die zur Untersuchung der Homogenität des Membranmaterials verwendet wurden (Abschn. 4.3.7), einen deutlich zu geringen Wasserfluss. Alle NF und RO Membranen wurden daher zusätzlich vor der ersten Benutzung mit dem enzymatischen Membranreiniger P3-Ultrasil 53 der Fa. Henkel Ecolab behandelt. Eine 0,8%ige Lösung des Reinigers wurde bei 40°C, minimalem Druck und hoher Überströmungsgeschwindigkeit für ca. 30 Minuten filtriert. Der Wasserfluss entsprach anschließend weitgehend den Herstellerangaben.

Die Wahl der Reinigungsmethode beruht auf einer Untersuchung von [Jezowska et al. \[2005\]](#) zur Vorbehandlung von 5 UO und 6 NF Flachmembranen vor der Durchführung von Testzellenversuchen. Die Arbeit zeigt, dass die initiale Behandlung mit P3-Ultrasil 53 bei den meisten Membranmaterialien zu einer Verbesserung bzw. Normalisierung des Wasserflusses führt. In keinem Fall wurde eine Verschlechterung des Salzzückhaltes beobachtet.

Tabelle 4.1: Übersicht über die Versuche mit der segmentierten Testzelle.

Lösung + Membran	Laminare Strömung	Turbulente Strömung	Diamant-Spacer	Parallel-Spacer
MgSO <sub>4</sub> + XLE	4, 7 g/l 10 - 20 bar 0,13; 0,26; 0,5 m/s Re 370 - 1400		4 g/l 15 bar 0,26 m/s Re 500	4 g/l 15 bar 0,26; 0,5 m/s Re 470 - 900
NaCl + XLE	1 - 4 g/l 10 - 20 bar 0,26 m/s Re 730			
SDES + P005F	40, 60, 80 g/l 3 - 10 bar 0,26; 0,5 m/s Re 170 - 420	40 g/l 1,5 - 9 bar 0,74 m/s Re 5000	40, 80 g/l 3 - 10 bar 0,26; 0,5 m/s Re 120 - 290	40, 80 g/l 3 - 10 bar 0,26; 0,5 m/s Re 110 - 270
APG + P005F	4; 7 g/l 1,5 - 7 bar 0,26 m/s Re 280	7 g/l 1,5 - 9 bar 0,6 - 1,5 m/s Re 3500 - 8800	7 g/l 3 - 15 bar 0,26 m/s Re 130	7 g/l 1,5 - 10 bar 0,26 m/s Re 120
PEG + P005F	10, 20 g/l 3 - 15 bar 0,26; 0,5 m/s Re 210 - 620	20 g/l 3 - 9 bar 0,9 m/s Re 5800	20 g/l 3 - 15 bar 0,26; 0,5 m/s Re 150 - 280	20 g/l 3 - 15 bar 0,26; 0,5 m/s Re 140 - 260

#### 4.3.4. Übersicht über die Testzellenversuche

Die wichtigsten Betriebsgrößen für druckgetriebene Crossflow-Membranverfahren sind Druck, feedseitige Überströmungsgeschwindigkeit und die Konzentration der Feedlösung. Diese Größen wurden entsprechend Tab. 4.1 in mehreren Schritten variiert, um die einzelne und kombinierte Wirkung der Parameter zu erfassen. Die Feedkonzentrationen wurden nach Möglichkeit so gewählt, dass die Permeatflüsse deutlich durch den Rückhalt der Modellstoffe beeinflusst werden, d.h. im Bereich beginnender Nichtlinearität oder Begrenzung der Permeatflüsse innerhalb des typischen Betriebsdruckbereiches.

Die Testzellen-Experimente mit dem Feedspacer dienen zur Bewertung der Eigenschaften des Spacers (Druckverlust, Flusssteigerung gegenüber dem offenen Kanal) und eignen sich zum Vergleich mit den Filtrationseigenschaften eines Wickelmoduls. Anhand dieser Versuche wird die Eignung der Testzelle zum Scale-up bewertet.

Bei den Experimenten mit laminarer und turbulenter Überströmung werden aussagekräftige Änderungen der lokalen Permeatflüsse und Rückhalte über die Länge der Testzelle erwartet. Aus den Versuchsergebnissen sollen Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Deckschichtbildung und die Anwendbarkeit der Modellansätze gezogen werden. Die Versuche mit laminarer Überströmung erlauben den Vergleich mit Berechnungen

*Tabelle 4.2:* Übersicht über die Versuche zur dynamischen Reaktion (Sprungantwort) der Permeatflüsse.

<b>Filtrierte Lösung</b>	<b>Dynamische Versuche</b>
SDES	37 g/l, 0,5 - 9 bar, 0,6 - 1,2 m/s
APG	8 g/l, 0,5 - 9 bar, 0,6 - 0,9 m/s
PEG	20 g/l, 0,5 - 9 bar, 0,6 - 1,2 m/s

des im Abschnitt 3 beschriebenen Prozessmodells.

#### 4.3.5. Versuche zum dynamischen Verhalten der Permeatflüsse

Das unterschiedliche Filtrationsverhalten der anionischen und nichtionischen Tenside wurde auch anhand des dynamischen Verhaltens der Permeatflüsse nach Drucksprüngen und bei wechselnder Überströmung bewertet. Dazu wurden Versuche mit der segmentierten Testzelle und mit Membranmodulen durchgeführt. Die Testzelle wurde an der Niederdruck-Anlage mit turbulenter Durchströmung betrieben. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

#### 4.3.6. Ergänzende Versuche mit Membranmodulen

Mit der Entwicklung der segmentierten Testzelle wurde u.a. das Ziel verfolgt, durch den Einsatz von Feedspacern vergleichbare Filtrationsbedingungen wie in Wickelmodulen realisieren zu können. Dies wurde durch Versuche mit einem Wickelmodul der Größe 2540 von der Fa. Microdyn-Nadir mit der Membran P005F und dem 44 mil Diamant-Spacer überprüft. Die Versuchsbedingungen wurden genau analog zu den Testzellenexperimenten gewählt (Tab. 4.3). Eine exakte Übereinstimmung der Bedingungen war nicht möglich, da eine andere Filtrationsanlage mit Feed-und-Bleed System verwendet wurde, die keine Konstanthaltung der Feedkonzentration ermöglicht.

Darüber hinaus wurde das Modul auch verwendet, um die Ultrafiltration des anionischen Tensides SDES bei sehr hohen Feedkonzentrationen bis 120 g/l zu untersuchen. Die geringen Permeatflüsse lassen sich nur noch mit der großen Membranfläche des Moduls messen.

#### 4.3.7. Ergänzende Versuche zur Inhomogenität des Membranmaterials

Da bei den Versuchen mit der segmentierten Testzelle immer deutliche Abweichungen zwischen der lokalen Membranpermeabilität an verschiedenen Stellen der Membranproben beobachtet wurden, wurde die Homogenität des Membranmaterials gesondert untersucht. Weil die Schwankungen der Membraneigenschaften bei der UF auf Grund der meist vorhandenen Deckschichten eine geringere Rolle spielen als bei der NF und der Umkehrosmose, wurden für diese Versuche drei NF- und eine Niederdruck-UO

Tabelle 4.3: Übersicht über die Versuche mit dem Spiralwickelmodul.

Filtrierte Lösung	Druckstufen stationär	Aufkonzentration	Dynamische Versuche
SDES	20-80 g/l 1,5 - 9 bar 0,14 - 0,28 m/s 0,7 - 1,4 m <sup>3</sup> /h	44 - 200 g/l 3 bar 0,26 - 0,16 m/s 1,3 - 0,8 m <sup>3</sup> /h	130 u. 200 g/l 3 bar 0,14 m/s 0,7 m <sup>3</sup> /h
APG	7 g/l 3 - 12,5 bar 0,24 m/s 1,2 m <sup>3</sup> /h		
PEG	20 g/l 3 - 15 bar 0,26 m/s 1,3 m <sup>3</sup> /h		

Flachmembranen entsprechend Tabelle 4.4 ausgewählt. Membran #1 stammt aus einem Wickelmodul, das aufgeschnitten wurde. Die übrigen Membranen wurden als Probestücke mit einer Größe von ca. 1 x 1 m von den Membranherstellern bezogen. Die Breite dieser Bögen entspricht der vollen Produktionsbreite (Rollenware).

Tabelle 4.4: Membrantypen, Größe der Probeflächen und Testbedingungen zur Untersuchung der lokalen Schwankungen der Membraneigenschaften.

Typ	Material	Probengröße & Herkunft	Testbedingungen
#1 DK5 (Osmonics)	NF, Proprietäre TFM	800x630 mm Wickelmodul	ention. Wasser, 7 bar 1 g/l MgSO <sub>4</sub> , 7 bar
#2 NF for Process Streams (DOW)	NF, Polypiperazineamid TFC	800x950 mm Flachmembranprobe	ention. Wasser, 5 bar 2 g/l MgSO <sub>4</sub> , 5 bar
#3 XLE (DOW)	Niederdruck UO, Polyamid TFC	800x1000 mm Flachmembranprobe	ention. Wasser, 10 bar 1 g/l NaCl, 10 bar
#4 NF-PES 10 (Microdyn-Nadir)	NF, Polyethersulfon	800x950 mm Flachmembranprobe	ention. Wasser, 10 bar

Aus den Membranbögen wurden in einem regelmäßigen Raster Proben entnommen. Nach der im Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Vorbehandlung wurde für alle Proben die Permeabilität mit vollentsalztem Wasser sowie der Rückhalt für eine MgSO<sub>4</sub> bzw. NaCl Lösung bestimmt. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 4.4 genannt.

Für die Membran #1 wurden 18 gleichmäßig über die Fläche verteilte Proben mit einer Testzelle vom Typ TPP 090 der Fa. Amafilter (Abb. 4.11) untersucht. Diese kommerziellen Testzellen besitzen keinen Spacer, erlauben jedoch sehr hohe Überströ-



Abbildung 4.11: Crossflow-Testzelle der Fa. Amafilter mit gewundenem Feed-Kanal und 44 cm<sup>2</sup> aktiver Membranfläche.

mungsgeschwindigkeiten (3 m/s). Es werden Reynolds Zahlen  $> 15000$  erreicht. Unter diesen Bedingungen ist die Polarisierung vernachlässigbar klein. Die Testzellen sind daher gut geeignet, um die Eigenschaften der Membranproben unabhängig von Polarisierungseffekten zu untersuchen. Die geringe Größe der Membranproben (44 cm<sup>2</sup> aktive Membranfläche) ist günstig für die Messung lokaler Eigenschaften. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Membranmodule ist jedoch gerade wegen der kleinen Membranfläche und dem mäanderförmigen Strömungskanal fragwürdig.

Von den Membranen #2 bis #4 wurden je 4 parallele Streifen der Größe 82 x 800 mm mit der segmentierten Testzelle getestet (10 Messpunkte je Streifen). Bei den Salzversuchen wurde eine hohe Überströmungsgeschwindigkeit gewählt und der Diamant-Feedspacer eingesetzt, um die Konzentrationspolarisation gering zu halten.

## 4.4. Messtechnik und Analytik

### 4.4.1. Methoden zur Konzentrationsbestimmung

#### Leitfähigkeitsmessung

Bei den Versuchen mit Salzlösungen wurde die Leitfähigkeit als Ersatzparameter für die Konzentrationsbestimmung verwendet. Für das Retentat der Testzelle wurde eine Durchflussmesszelle der Fa. WTW (Messbereich einstellbar von 0 – 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bis 0 – 500 mS/cm, Genauigkeit 0,5%) verwendet. Die Permeatleitfähigkeiten wurden mit einem Handgerät MultiLine P4 und der Sonde TetraCon 325 der Fa. WTW gemessen. Die Leitfähigkeitswerte wurden unter Beachtung der Temperaturabhängigkeit mit Hilfe einer Kalibrierreihe in Salzkonzentrationen umgerechnet.

### Konzentrationsbestimmung als TOC

Für die Bestimmung der Tensid- bzw. PEG-Konzentrationen in den Feed- und Permeatproben wurde auf TOC-Messungen zurückgegriffen, da diese Methode universell für die verwendeten Stoffsysteme geeignet und mit vergleichsweise geringem Aufwand verbunden ist. Am Fachgebiet Verfahrenstechnik II steht ein Analyseautomat vom Typ DimaToc 100 (Fa. DimaTec) zur Verfügung, der die Messung von bis zu 50 Proben im Bereich von ca. 5 bis 100 mg Kohlenstoff je Liter erlaubt. Gemessen wurde der Gesamt-Kohlenstoff (TC) und der anorganische Kohlenstoff (TIC) durch katalytische Oxidation bei 850°C bzw. 160°C. Das bei der Reaktion aus der Probe gebildete Kohlendioxid wird vom Gerät photometrisch bestimmt. Als Messgröße wird die Differenz TC - TIC ausgewertet. Sie entspricht dem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC bzw. hier DOC) der Probe und kann in die entsprechende Konzentration der Probensubstanz umgerechnet werden, sofern nur eine organische Kohlenstoffquelle in den Proben vorhanden ist.

Das Gerät führt automatisch Mehrfachbestimmungen für jede Probe durch. Die relative Standardabweichung liegt im niedrigen Messbereich bis 15 mg DOC/l bei bis zu 10% ( $n = 3$ ), im höheren Messbereich bei bis zu 5% [Wendler, 2003].

### Titrimetrische Bestimmung von Tensiden

Bei den Versuchen mit Membranmodulen wurden die Tensidkonzentrationen im Feed mit einem Titrationssystem Titrino 736 GP der Fa. Metrohm mit automatischem Probenwechsler 730 bestimmt. Die Messung beruht auf der Fällung des anionischen Tensides in der Probe durch ein kationisches Tensid als Titrant (TEGOtrant 0,004 molar). Der Umschlagspunkt wird mit einer tensidselektiven Elektrode für ionische Tenside Nr. 6.0507.120 gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen. Die Titration eignet sich für Tensidkonzentrationen größer 500 mg/l. Schulz [1996] liefert eine umfassende Beschreibung der Methode sowie der Fehlerquellen. Wendler [2003] gibt eine relative Standardabweichung von 2,4% bei 5 Messungen an.

#### 4.4.2. Viskositätsmessung

Die Viskosität der Tensid- und Polymerlösungen wurde mit einem Rotationsviskosimeter VT 550 der Firma Thermo Haake mit einem Doppelspalt-Messsystem für niedrigviskose Flüssigkeiten (Messbereich 5 - 300 mPas) und einem Zylindermesssystem für mittelviskose Flüssigkeiten (Messbereich 10 - 7000 mPas) bestimmt. Es handelt sich um ein CR-Viskosimeter (gezielte Schubspannung). Das effektive Drehmoment des Motors wird als Maß für die Scherkräfte ausgewertet. Die Scherrate wird vom Gerät während des programmierbaren Messablaufes schrittweise erhöht. Das Gerät eignet sich damit zur Charakterisierung von strukturviskosem Verhalten und scherinduzierten Phasenübergängen. Die maximale Scherrate liegt bei geringer Probenviskosität

#### *4. Methoden der experimentellen Untersuchung*

---

bei  $3000 \text{ s}^{-1}$ . Alle Viskositätsmessungen wurden entsprechend der Temperatur der Filtrationsexperimente bei  $25^\circ\text{C}$  durchgeführt, die Proben wurden vor der Messung im Messsystem jeweils 20 Minuten temperiert.

## 5. Ergebnisse und Diskussion der Testzellenversuche

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Testzellenversuche vorgestellt und qualitativ ausgewertet. Anhand der graphisch dargestellten Entwicklung der Permeatflüsse und -konzentrationen über die Länge des Crossflowkanals wird das Filtrationsverhalten der drei untersuchten Stoffsysteme – Polyethylenglykol, anionisches Tensid SDES und nichtionisches Tensid APG – charakterisiert. Zusätzliche Aussagen zur Gelschichtbildung können aus dem dynamischen Verhalten der Permeatflüsse bei Druckänderungen abgeleitet werden.

Die Versuche mit Feedspacern werden in Abschnitt 5.2 gesondert behandelt, da sich das Filtrationsverhalten z.T. erheblich von den Versuchen mit laminarer und turbulenter Überströmung unterscheidet.

### 5.1. Ergebnisse bei laminarer und turbulenter Überströmung

#### 5.1.1. Versuche mit Salzlösungen zur Validierung von Testzelle und Modell

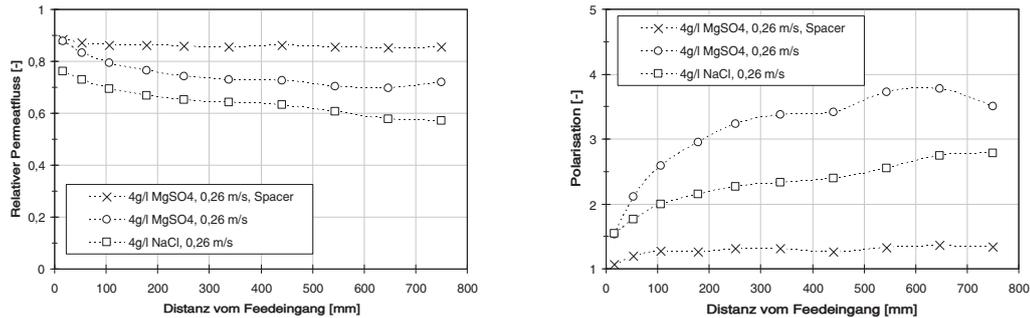
Diese Versuche wurden zur Validierung des Prozessmodells mit einem zuverlässig berechenbaren Stoffsystem durchgeführt. Mit der Niederdruck-UO Membran XLE wurden verdünnte Lösungen von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{NaCl}$  bei laminarer Überströmung filtriert. Erwartet wurde ein kontinuierlicher Anstieg der Konzentration an der Membran entlang der Fließstrecke in Abhängigkeit vom Permeatfluss und der Diffusionsgeschwindigkeit des Salzes. Um einen deutlichen Effekt zu erzielen, wurde ein hoher Druck (20 bar) gewählt.

Die feedseitige Konzentration an der Membran kann prinzipiell sowohl aus den Permeatkonzentrationen als auch aus der beobachteten Verminderung der Permeatflüsse berechnet werden. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Auswertung der Permeatkonzentrationen in diesem Fall nicht möglich ist, weil die Schwankungen von  $c_P$  infolge des sehr hohen, aber lokal unterschiedlichen Membranrückhaltes (stets > 99%) keinen klaren Trend erkennen lassen. Stattdessen wird für jedes Segment der Testzelle die Differenz zwischen dem lokalen Permeatfluss  $J_v$  im Salzversuch und dem Reinwasserfluss  $J_{v,0}$  bestimmt. Daraus wird die äquivalente Minderung des effektiven transmembranen Druckes berechnet. Das Gesetz von van't Hoff (Gl. 2.24) stellt den Zusammenhang zwischen der beobachteten Triebkraftminderung und der Membrankonzentration her. Diese Methode zur Bestimmung der Membrankonzentration wurde auch von [Schock](#)

## 5. Ergebnisse und Diskussion der Testzellenversuche

und Miquel [1987] sowie van den Berg et al. [1989] für die Berechnung von Stoffübergangskoeffizienten angewandt. Bei annähernd vollständigem Rückhalt gilt:

$$c_M = \Delta\pi \frac{M_{\text{Salz}}}{2 \mathcal{R}T} = \Delta p \left(1 - \frac{J_v}{J_{v,0}}\right) \cdot \frac{M_{\text{Salz}}}{2 \mathcal{R}T} \quad (5.1)$$



(a) Verteilung der Permeatflüsse über der Länge des Feedkanals. Die Flüsse sind auf den Reinwasserfluss der Membran bezogen.

(b) Anstieg der Konzentrationspolarisation  $c_M/c_F$  über der Länge des Feedkanals.

Abbildung 5.1: Filtration von MgSO<sub>4</sub> und NaCl Lösungen mit der Membran XLE bei laminarer Überströmung bzw. beim Einsatz eines Feedspacers.

Abb. 5.1 zeigt die gemessenen Permeatflüsse und die daraus berechnete Polarisation  $c_M/c_F$ . Zum Vergleich wurde auch ein Versuch mit dem Diamant-Feedspacer dargestellt. Mit dem Feedspacer ist die Polarisation über die gesamte Länge der Fließstrecke sehr gering und annähernd konstant, da der Aufbau der Konzentrationsgrenzschicht regelmäßig durch die Ablenkung der Strömung an den Spacerfilamenten unterbrochen wird. Bei der laminaren Überströmung ohne Spacer wird der erwartete Anstieg der Polarisation über die Fließstrecke beobachtet. Er ist jedoch nicht gleichmäßig, sondern wird durch zwei Effekte überlagert:

1. Die *lokalen Schwankungen der Membranpermeabilität* beeinflussen die Entwicklung der Polarisation erheblich (vgl. Abschn. 7.1). An den Stellen, an denen der Membranwiderstand erhöht ist (zwischen 390 und 490 mm, in Abb. 5.1a wegen des Bezuges auf den Reinwasserfluss nicht erkennbar), ist der Anstieg der Polarisation verzögert.
2. *Störungen der laminaren Strömung* in der Nähe der Membranoberfläche führen durch eine verstärkte Rückvermischung leicht zum Rückgang der Polarisation, z.B. im letzten Segment vor dem Retentat Ausgang. Dieser Effekt wird durch die Abdichtung zwischen den Permeatableitungen der segmentierten Testzelle hervorgerufen. Er entspricht der Wirkung eines Feedspacers.

Die Ergebnisse zeigen, dass lokale Eigenschaften einen großen Einfluss auf das Gesamtergebnis haben können. Bei den Modellrechnungen in den folgenden Abschnitten ist es daher notwendig, die lokalen Schwankungen der Membraneigenschaften zu berücksichtigen.

### 5.1.2. Stationäre Ultrafiltrationsversuche mit der segmentierten Testzelle

Nachfolgend werden die Filtrationseigenschaften der PEG, SDES und APG Lösungen anhand der in den Abbildungen 5.6 – 5.8 ab Seite 74 dargestellten Messergebnisse diskutiert. Um den Vergleich zwischen den Stoffsystemen zu vereinfachen, sind die Beschreibungen jeweils in die gleichen Abschnitte unterteilt.

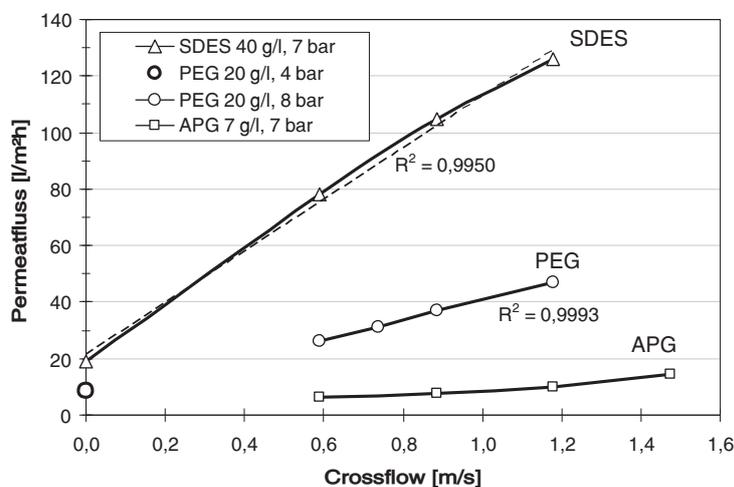


Abbildung 5.2: Zusammenhang zwischen der Crossflow-Geschwindigkeit und dem Permeatfluss bei turbulenter Überströmung. Gemessen wurde Segment 9 der Testzelle bei SDES, Seg. 7 – 10 bei PEG und die gesamte Membranstrecke bei APG. Die Flüsse ohne Crossflow – also im Dead-End Betrieb – waren für mindestens 5 min stabil.

**Beobachtungen für Polyethylenglykol (PEG)** Die Entwicklung der lokalen Permeatflüsse und -konzentrationen über die Länge der überströmten Membran sind in Abb. 5.6a – d auf Seite 74 für verschiedene Betriebsdrücke dargestellt.

#### a) Druckabhängigkeit der Permeatflüsse / limiting flux

Schon bei der relativ geringen Feedkonzentration von 10 g PEG/l und beim niedrigsten Druck (3 bar) sind die Permeatflüsse bei laminarer Überströmung weitgehend druckunabhängig. Bei turbulenter Crossflow wird die Deckschicht offenbar stark reduziert, denn die Permeatflüsse sind in diesem Bereich viel höher und steigen mit zunehmendem Druck. Allerdings ist die Zunahme nicht linear.

### b) *Entwicklung der Permeatflüsse über die Crossflow-Strecke*

Mit steigendem Druck nähern sich die lokalen Permeatflüsse einer Grenzkurve, die dem „limiting flux“ entspricht. Die Kurve zeigt einen asymptotischen Abfall der Flüsse über die Länge der Membranstrecke. Am retentatseitigen Ende stellt sich ein niedriger Fluss ein, der sich nur noch geringfügig ändert. Bei laminarer Überströmung sind die Flüsse insgesamt wesentlich geringer und die Krümmung der Kurven ist ausgeprägter ( $> 60\%$  Abnahme in den ersten 250 mm) als bei turbulentem Crossflow.

### c) *Einfluss der Überströmung auf die Permeatflüsse*

Der integrale Permeatfluss steigt annähernd linear mit der Crossflow-Geschwindigkeit (Abb. 5.2). Selbst ohne Crossflow, also im Dead-End Betrieb, wurde ein geringer aber zeitlich konstanter Fluss beobachtet.

### d) *Druckabhängigkeit des Rückhaltes*

Die mittleren Permeatkonzentrationen steigen mit dem Betriebsdruck stark an. Bei laminarer Überströmung sind die Konzentrationen fast eine Größenordnung größer als bei turbulentem Crossflow.

### e) *Entwicklung des Rückhaltes über die Crossflow-Strecke*

Die Permeatkonzentrationen nehmen gleichmäßig über die gesamte Länge der Fließstrecke zu. Die Unterschiede zwischen dem Feedeingang und dem 7. Segment bei 450 mm sind sehr groß – bei 10 bar steigt die Permeatkonzentration in diesem Bereich der Fließstrecke von 200 mg/l auf 1800 mg/l. Diese Beobachtung und die starke Druckabhängigkeit sprechen gegen eine konstante Gelkonzentration.

Aus den lokalen Permeatflüssen kann nach Gl. 2.4 der lokale Widerstand der Deckschicht berechnet werden, wenn die Summe  $R_M + R_{Ads}$  zuvor durch Filtration verdünnter Lösungen bestimmt und  $\eta_P = \eta_{H_2O}$  angenommen wird. Der sehr geringe osmotische Druck der Polymerlösung wird vernachlässigt. Werden die Permeatkonzentrationen über den so berechneten Deckschichtwiderstand aufgetragen, ergibt sich der in Abb. 5.3 dargestellte Zusammenhang. Unabhängig von Feedkonzentration, laminarer oder turbulenter Überströmung, Betriebsdruck und Position im Feedkanal liegen alle Messpunkte in der Nähe einer parabelförmigen Kurve. Die weitreichende Gültigkeit dieser Korrelation legt die Vermutung nahe, dass die Permeatkonzentrationen primär durch die Struktur und Konzentration der Gelschicht an der Membranoberfläche bestimmt werden. Diese Interpretation setzt voraus, dass die intermolekularen Kräfte in der Deckschicht die Ablösung einzelner Moleküle mit der Permeatströmung zulassen. Aus dem Verlauf der Permeatkonzentrationen folgt dann, dass die Gelkonzentration sowohl über die Länge der Crossflow-Strecke als auch mit dem Filtrationsdruck zunimmt. Unterstützt wird diese Hypothese auch vom Ergebnis einer von [Cifra und Bleha \[2005\]](#) durchgeführten molekulardynamischen Simulation. Sie zeigt, dass flexible Polymermoleküle in guten Lösemitteln bei hohen Konzentrationen verstärkt in Membranporen eindringen, die kleiner als der nominelle Durchmesser des Moleküls im geknäulten

Zustand sind, so dass der Membranrückhalt gegenüber verdünnten Lösungen stark abnimmt.

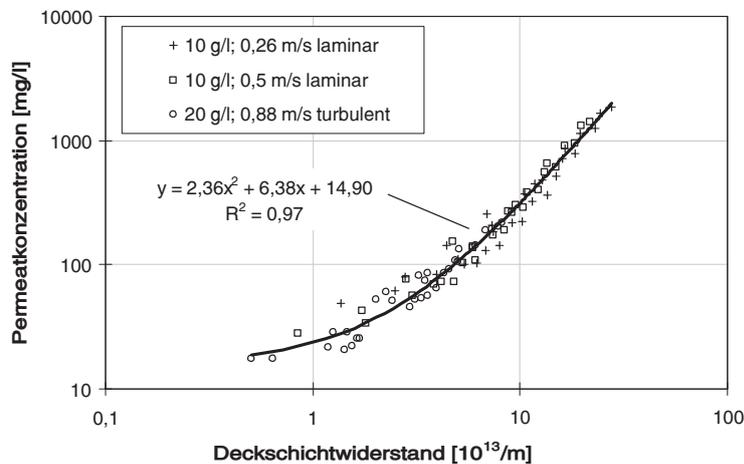


Abbildung 5.3: Korrelation zwischen dem effektiven, experimentell bestimmten Widerstand der Deckschicht und der lokalen Permeatkonzentration bei der PEG-Lösung für unterschiedliche Feedkonzentrationen, Strömungsbedingungen, Filtrationsdrücke und Positionen im Crossflowkanal. Alle Messpunkte liegen in der Nähe einer Parabel.

**Beobachtungen für das anionische Tensid SDES** Die Entwicklung der lokalen Permeatflüsse und -konzentrationen über die Länge der überströmten Membran sind in Abb. 5.7a – d auf Seite 75 für verschiedene Betriebsdrücke dargestellt.

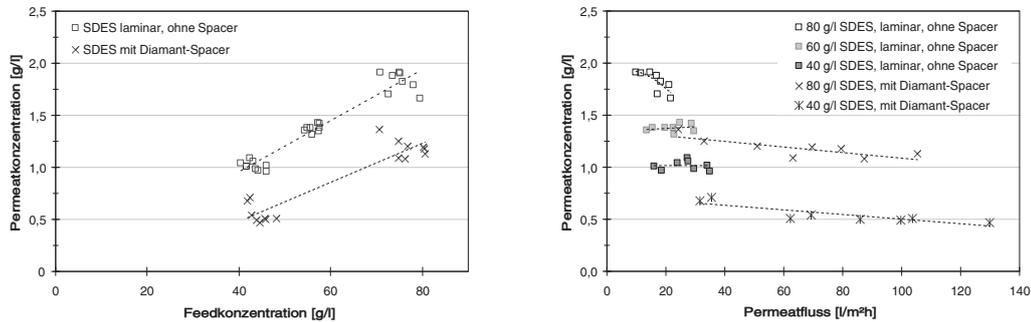
**a) Druckabhängigkeit der Permeatflüsse / limiting flux**

Bei Drucksteigerung nähern sich die Flüsse einer Grenzkurve, deren Form und Lage bei weiterer Druckerhöhung unverändert bleibt. Die Grenzkurve wird zuerst im hinteren Bereich des Kanals erreicht, erst bei den höchsten Drücken auch am Feedeingang. Die Kurven für 7 und 10 bar sind praktisch identisch. Bei turbulenter Überströmung sind die Permeatflüsse insgesamt etwa um den Faktor 5 höher und die Nichtlinearität der Druckabhängigkeit ist wesentlich geringer als im laminaren Bereich.

**b) Entwicklung der Permeatflüsse über die Crossflow-Strecke**

Die Permeatflüsse sind bei niedrigen Drücken im gesamten Feedkanal gleich groß, während bei höheren Drücken eine sehr deutliche asymptotische Abnahme der Flüsse über die Länge des Crossflowkanals beobachtet wird. Bei turbulenter Überströmung ist die relative Abnahme der Flüsse geringer und das Profil ist in Richtung der Überströmung gestreckt. Erst ab 5 bar wird eine deutliche Abnahme über die Fließstrecke beobachtet. Sie ist eher linear als asymptotisch.

## 5. Ergebnisse und Diskussion der Testzellenversuche



(a) Mittlere Permeatkonzentration vs. Feedkonzentration.

(b) Mittlere Permeatkonzentration vs. Permeatfluss.

Abbildung 5.4: Abhängigkeit der gemessenen integralen Permeatkonzentrationen bei SDES von Feedkonzentration und Permeatfluss. Als Besonderheit bei SDES hat die Polarisation bei steigendem Permeatfluss (Abb. b) offenbar keinen nennenswerten Einfluss auf die Permeate – außer bei der höchsten Feedkonzentration, wo der Rückhalt mit zunehmender Polarisation sogar besser wird. Die Permeatkonzentrationen liegen dabei größtenteils über der CMC von ca. 1 g/l.

### c) Einfluss der Überströmung auf die Permeatflüsse

Wie bei PEG wird ein linearer Zusammenhang zwischen Crossflow-Geschwindigkeit und Permeatfluss beobachtet (Abb 5.2). Die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit streckt außerdem den Verlauf der lokalen Permeatflüsse in Strömungsrichtung, d.h. die Darstellung der Permeatflüsse vs. Länge der Fließstrecke bleibt unverändert, wenn der Längenmaßstab im Verhältnis der Geschwindigkeiten skaliert wird.

### d) Druckabhängigkeit des Rückhaltes

Die Permeatkonzentrationen sind sowohl bei laminarer wie bei turbulenter Überströmung praktisch unabhängig vom Druck. Dies ist überraschend, denn die steigenden Permeatflüsse führen zwangsläufig zu einer Verstärkung der Polarisation an der Membranoberfläche. Dafür spricht auch die beobachtete Zunahme des Filtrationswiderstandes mit dem Druck. Dementsprechend ist eine Abhängigkeit der Permeatkonzentrationen vom Druck und von der Länge der Crossflow-Strecke zu erwarten, wie dies z.B. für PEG beobachtet wurde (vgl. Abb. 5.6b). Tatsächlich wird aber für SDES kein nennenswerter Einfluss des Permeatflusses gefunden (Abb. 5.4b). Bei der höchsten Feedkonzentration, 80 g/l, steigt der Rückhalt mit zunehmendem Druck sogar an. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist der scharfe Anstieg der Viskosität in der Grenzschicht bei einer Konzentration von mehr als 200 g/l SDES. Bei der Überschreitung der kritischen Konzentration bildet das Tensid eine neue Phase mit einer anderen Form der Mizellen. von Meien und Nobrega [1994] beobachten bei der UF von Dextranlösungen ebenfalls

einen verbesserten Rückhalt bei höheren Feedkonzentrationen, den sie mit dem Viskositätsanstieg in der Grenzschicht begründen.

Während die von der Polarisierung abhängige Konzentration an der Membranoberfläche offensichtlich *keinen* Einfluss auf das Permeat hat, wird jedoch eine Proportionalität zwischen Permeat- und Feedkonzentration beobachtet (Abb. 5.4a). Diese Beobachtungen lassen sich nur dadurch erklären, dass der vor der Membran abgelagerte Tensidfilm derart strukturiert ist, dass die in hoher Konzentration vorliegenden Tensidmoleküle nicht von dem hindurchfließenden Permeatstrom transportiert werden können. Dieses Bild passt gut zu der Vorstellung von einer sekundären Membran, die aus einer porösen, lamellaren Tensidphase besteht (Akay et al. [2000], vgl. Abschn. 2.4). Die Tensidkonzentration in der freien Lösung (isotrope Phase) würde in diesem Modell der Feedkonzentration entsprechen.

e) *Entwicklung des Rückhaltes über die Crossflow-Strecke*

Die Permeatkonzentrationen sind fast konstant über die Länge des Kanals. Bei turbulenter Überströmung steigen sie auf den ersten 200 mm um ca. 30%, dahinter ist die Steigung sehr gering. Die Unabhängigkeit des effektiven Rückhaltes von der Dicke der Deckschicht entspricht der oben beschriebenen Vorstellung von einer Tensid-Deckschicht als sekundärer Membran.

f) *Störungen*

Ab dem 8. Segment (Pos. > 500 mm) steigen die Permeatflüsse wieder an. Dieser Effekt ist auf eine Verwirbelung hinter der Segmentdichtung zwischen Seg. 7 und 8 zurückzuführen.

**Beobachtungen für das nichtionische Tensid APG** Die Entwicklung der lokalen Permeatflüsse und -konzentrationen über die Länge der überströmten Membran sind in Abb. 5.8a – d auf Seite 76 für verschiedene Betriebsdrücke dargestellt.

a) *Druckabhängigkeit der Permeatflüsse / limiting flux*

Bei laminarer und turbulenter Überströmung sind die Permeatflüsse bereits bei der geringen Feedkonzentration von 4 g APG/l oberhalb von 3 bar nahezu druckunabhängig. Bei 1,5 bar ist der Permeatfluss nur um einen geringen Betrag (nicht proportional) niedriger.

b) *Entwicklung der Permeatflüsse über die Crossflow-Strecke*

Permeatflüsse und -konzentrationen weisen bei laminarer Überströmung kein ausgeprägtes Profil über die Länge des Strömungskanals auf. Im Gegensatz zu SDES und PEG ist kein abnehmender Trend festzustellen. Die lokale Flussleistung scheint dagegen hauptsächlich durch die geringen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst zu sein. Die dadurch bedingten Muster sind bei  $c_F = 4$  g/l und 7 g/l praktisch identisch und weisen eine Ähnlichkeit mit der im PIV-Versuch ermittelten Geschwindigkeitsverteilung (Abb. 4.7 auf Seite 51) auf.

Auch auf die Höhe der Permeatflüsse hat die Feedkonzentration nahezu keinen Einfluss.

Bei turbulenter Überströmung zeigen die Permeatflüsse jedoch schon ab 1,5 bar den auch bei den Tensiden beobachteten abnehmenden Trend. Innerhalb der ersten 300 mm fallen die Permeatflüsse auf einen sehr niedrigen asymptotischen Grenzwert, der für alle Betriebsdrücke identisch ist. Nach 300 mm sind die Flüsse nahezu konstant und viel *geringer* als im laminaren Bereich! Offensichtlich ist die Reynoldszahl der Kernströmung hier nicht der maßgebende Faktor.

Die Entwicklung der Permeatflüsse und -konzentrationen legt die Vermutung nahe, dass sich die APG-Deckschicht nur bei einem großen Feedkanalquerschnitt wie im turbulenten Versuch ( $h_{ch} = 11,5$  mm) voll ausbilden kann. In dem engen Kanal im laminaren Versuch ( $h_{ch} = 1,27$  mm) erreicht die Deckschicht bereits innerhalb der ersten 50 mm ihre maximale Mächtigkeit, denn die Zunahme der Deckschichtdicke führt zu einer signifikanten Querschnittsverengung und damit zu einem Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit, die wiederum die Abtragung der Deckschicht verstärkt. Dieser wechselseitige Einfluss von Deckschicht und Strömungsgeschwindigkeit ist in dem ca. 9 mal größeren Querschnitt im turbulenten Experiment erheblich schwächer (vgl. Abb. 4.10 auf Seite 57).

**c) Einfluss der Überströmung auf die Permeatflüsse**

Für APG ist die Abhängigkeit von der Überströmung im turbulenten Bereich nicht linear (Abb. 5.2). Bei laminarer Überströmung wurde der Zusammenhang nicht explizit untersucht, doch zeigen die Schwankungen der lokalen Flüsse, dass der Strömungsgeschwindigkeit bzw. den Scherkräften an der Oberfläche der Gelschicht eine große Bedeutung für die Entwicklung der Deckschichtdicke zukommt.

**d) Druckabhängigkeit des Rückhaltes**

Die Permeatkonzentrationen steigen annähernd linear mit dem Druck, obwohl die Permeatflüsse konstant bleiben. Die Permeatkonzentration bei 1,5 bar entspricht jedoch annähernd dem Wert bei 3 bar. Bei diesem Druck ist die Deckschicht offenbar noch nicht vollständig ausgebildet.

**e) Entwicklung des Rückhaltes über die Crossflow-Strecke**

Bei laminarer Überströmung sind die Permeatkonzentrationen ebenso wie die Permeatflüsse über die Länge der Fließstrecke konstant. Bei turbulentem Crossflow steigen sie dagegen gleichmäßig an. Die Form des Anstieges entspricht nicht der schnellen Abnahme der Permeatflüsse, die innerhalb der ersten 300 mm einen Grenzwert erreichen. Die Permeatkonzentration erreicht am Ende des Feedkanals wesentlich höhere Werte als im laminaren Versuch.

Trotz des Einflusses der Geometrie des Strömungskanals besteht bei der APG-Lösung ebenso wie bei der PEG-Lösung ein von den Betriebsbedingungen und der Position im Feedkanal weitgehend unabhängiger Zusammenhang zwischen dem aus den Permeatflüssen berechneten Widerstand der Deckschicht und den Permeatkonzentrationen (vgl.

## 5.1. Ergebnisse bei laminarer und turbulenter Überströmung

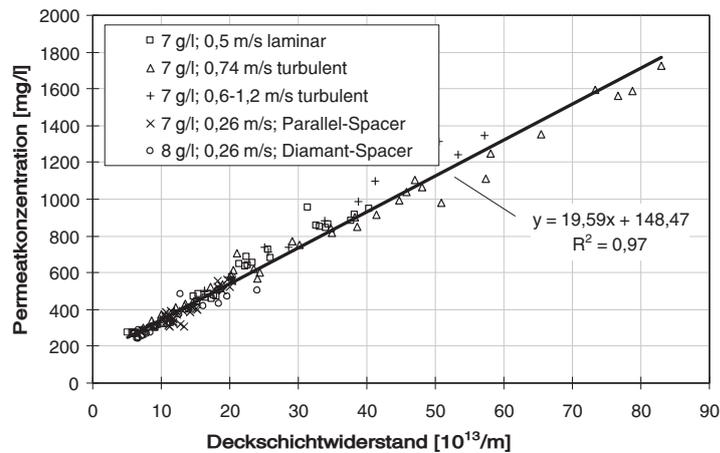
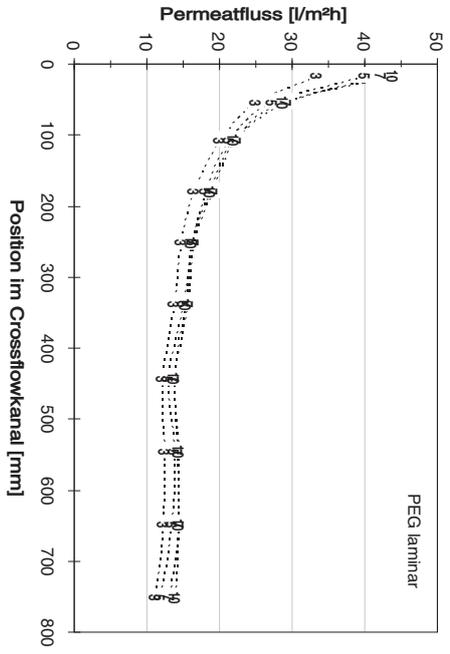


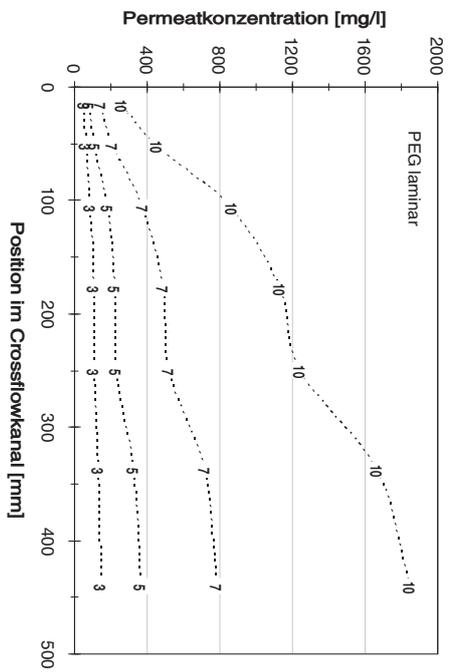
Abbildung 5.5: Korrelation zwischen dem effektiven, experimentell bestimmten Widerstand der Deckschicht und der lokalen Permeatkonzentration bei der APG-Lösung für unterschiedliche Feedkonzentrationen, Strömungsbedingungen, Filtrationsdrücke und Positionen im Crossflowkanal. Alle Messpunkte liegen in der Nähe einer Geraden.

Abb. 5.5 und Abb. 5.3). Auch bei dieser Deckschicht nimmt die Konzentration an der Membranoberfläche demnach mit dem Filtrationsdruck und – bei der Durchströmung eines Kanals mit ausreichendem Querschnitt – mit der überströmten Membranstrecke zu. In diesem Fall ergibt sich jedoch ein linearer Zusammenhang zwischen hydraulischem Widerstand und Permeatkonzentrationen. Der Unterschied im Vergleich zur PEG-Lösung, bei der ein quadratischer Zusammenhang besteht, könnte durch eine geringere Konzentrationsabhängigkeit des APG-Rückhaltes begründet sein.

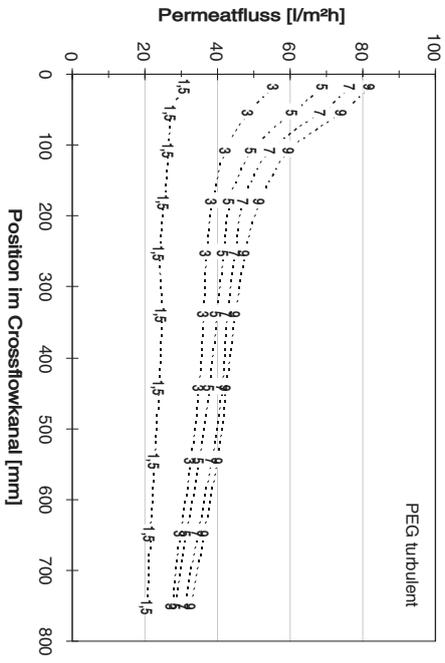
## 5. Ergebnisse und Diskussion der Testzellenversuche



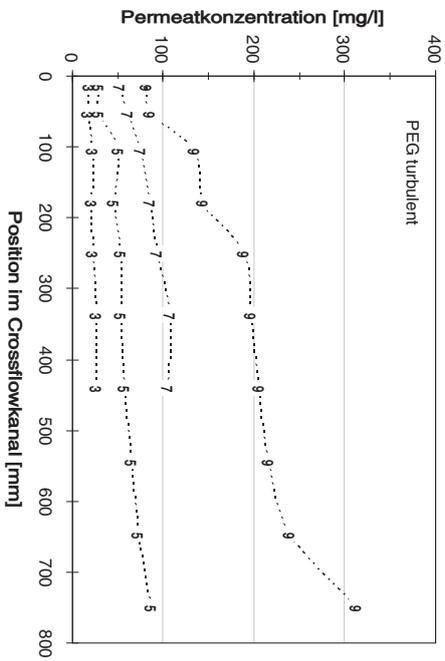
(a) Permeatflüsse bei laminarer Überströmung ( $\bar{u} = 0,5 \text{ m/s}$ ,  $c_F = 10 \text{ g/l}$ ).



(b) Permeatkonzentrationen bei laminarer Überströmung ( $\bar{u} = 0,5 \text{ m/s}$ ,  $c_F = 10 \text{ g/l}$ ).



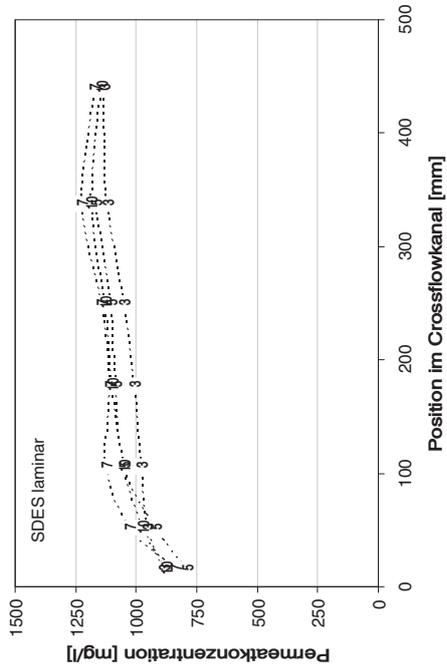
(c) Permeatflüsse bei turbulenter Überströmung ( $\bar{u} = 0,88 \text{ m/s}$ ,  $c_F = 20 \text{ g/l}$ ).



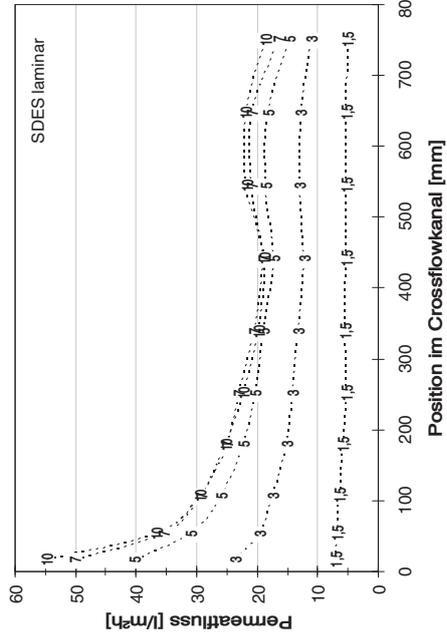
(d) Permeatkonzentrationen bei turbulenter Überströmung ( $\bar{u} = 0,88 \text{ m/s}$ ,  $c_F = 20 \text{ g/l}$ ).

Abbildung 5.6: UF von Polyethylenglykol (PEG) bei laminarer und turbulenter Überströmung. Die Zahlen an den Kurven geben den Betriebsdruck in bar an. ( $c_F = 10 - 20 \text{ g/l}$  PEG,  $p = 1,5 - 10 \text{ bar}$ , Membran P005F)

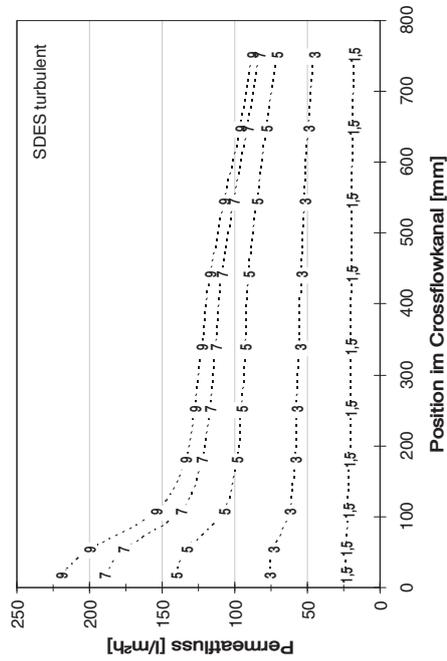
## 5.1. Ergebnisse bei laminarer und turbulenter Überströmung



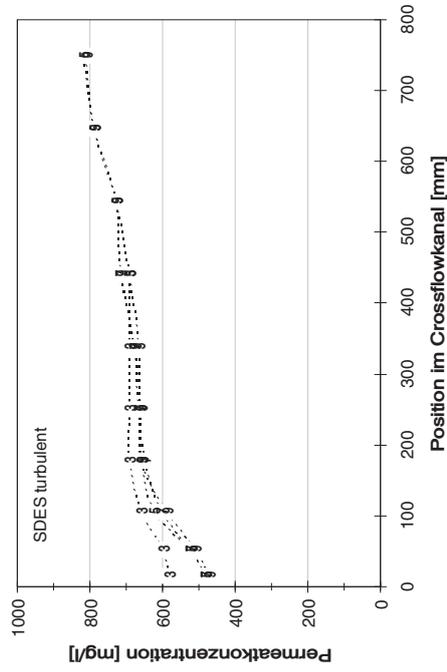
(a) Permeatflüsse bei laminarer Überströmung ( $\bar{u} = 0,26 \text{ m/s}$ ).



(b) Permeatkonzentrationen bei laminarer Überströmung ( $\bar{u} = 0,26 \text{ m/s}$ ).



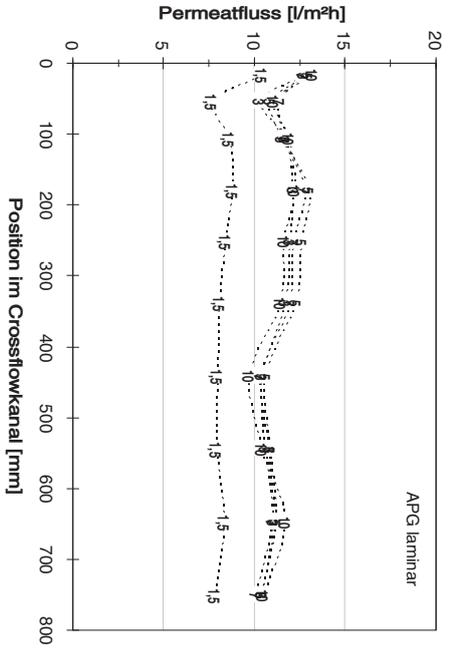
(c) Permeatflüsse bei turbulenter Überströmung ( $\bar{u} = 0,74 \text{ m/s}$ ).



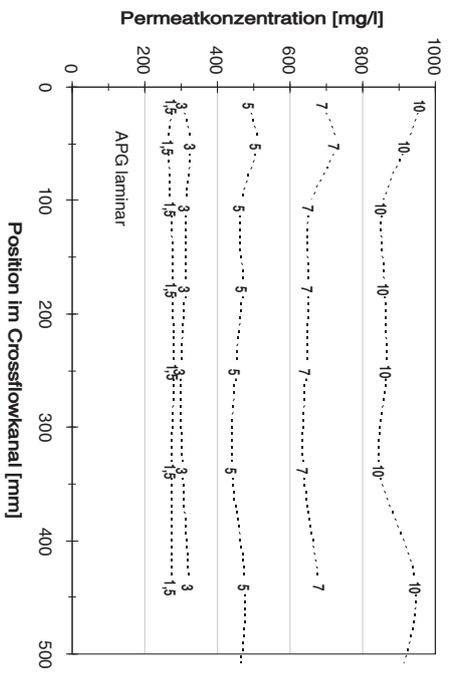
(d) Permeatkonzentrationen bei turbulenter Überströmung ( $\bar{u} = 0,74 \text{ m/s}$ ).

Abbildung 5.7: UF des anionischen Tensids SDES bei laminarer und turbulenter Überströmung. Die Zahlen an den Kurven geben den Betriebsdruck in bar an. ( $c_F = 40 \text{ g/l}$  SDES,  $\bar{p} = 1,5 - 10 \text{ bar}$ )

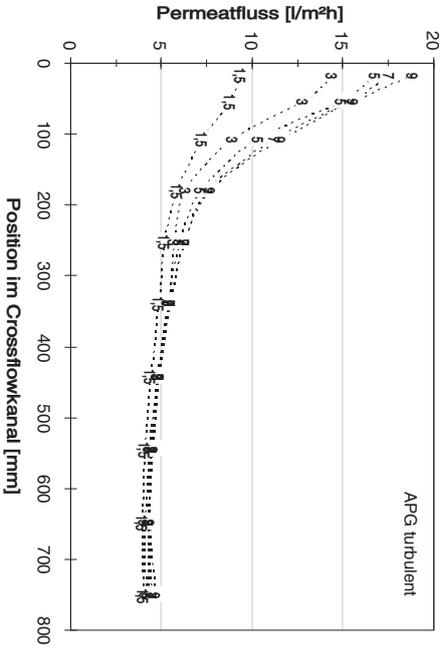
5. Ergebnisse und Diskussion der Testzellenversuche



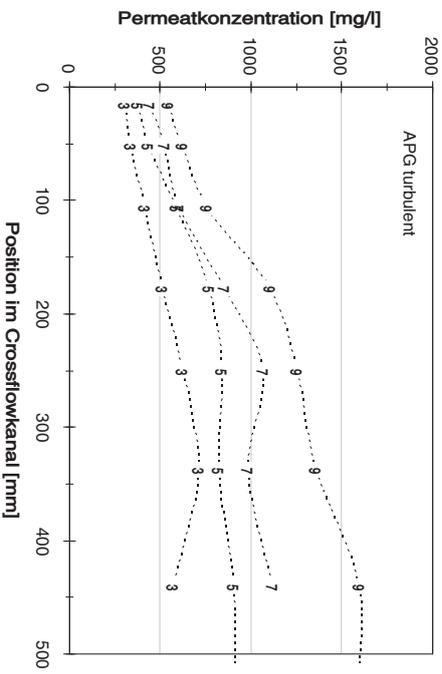
(a) Permeatflüsse bei laminarer Überströmung ( $\bar{u} = 0,5 \text{ m/s}$ ).



(b) Permeatkonzentrationen bei laminarer Überströmung ( $\bar{u} = 0,5 \text{ m/s}$ ).



(c) Permeatflüsse bei turbulenter Überströmung ( $\bar{u} = 0,74 \text{ m/s}$ ).



(d) Permeatkonzentrationen bei turbulenter Überströmung ( $\bar{u} = 0,74 \text{ m/s}$ ).

Abbildung 5.8: UF des nichtionischen Tensids APG bei laminarer und turbulenter Überströmung. Die Zahlen an den Kurven geben den Betriebsdruck in bar an. ( $c_F = 7 \text{ g/l}$  APG,  $p = 1,5 - 10 \text{ bar}$ , Membran P005F)

### 5.1.3. Dynamische Reaktion der Permeatflüsse auf Druckänderungen

Im stationären Betrieb steht der konvektive Stofftransport (Permeatstrom) zur Membran im Gleichgewicht mit dem diffusiven Rücktransport zur Kernströmung (auf Grund des Konzentrationsgradienten). Die beiden Stoffströme heben sich bei hohem Rückhalt annähernd gegenseitig auf; nur ein vergleichsweise sehr geringer Nettostrom passiert die Membran. Ändert sich nun der transmembrane Druck, hat dies eine direkte, unmittelbare Wirkung auf den Permeatfluss, während der diffusive Stoffstrom zunächst unverändert bleibt. Die Folge des entstandenen Ungleichgewichts ist ein Nettostoffstrom, der je nach Richtung des Triebkraftwechsels zu einem Auf- oder Abbau der Konzentrationsgrenzschicht bzw. der Gelschicht führt, bis ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dieser Ablagerungs- oder Abtragungsprozess benötigt Zeit; er entspricht dem Auffüllen oder Leeren eines Speichers.

Nach einer sprunghaften Änderung der Triebkraft nähert sich der Nettostrom zur Membran asymptotisch seinem Wert im Gleichgewichtszustand. Da die vor der Membran abgelagerte Stoffmenge der zurückgehaltenen Lösungskomponenten durch ihren osmotischen Druck oder ihren hydraulischen Widerstand den Permeatfluss beeinflusst, zeigt auch dieser einen asymptotischen Zeitverlauf. Die Zeitdauer bis zum Erreichen des stationären Zustandes (Annäherung bis auf eine gegebene Restabweichung) hängt davon ab, welche Stoffmenge des zurückgehaltenen Stoffes von/zur Membran transportiert werden muss.

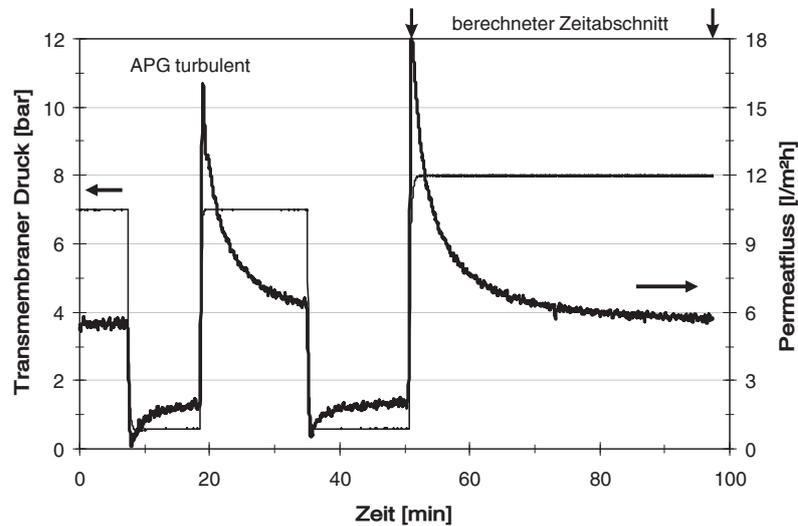
Sowohl [van Oers et al. \[1992\]](#) als auch [Karode \[2001\]](#) argumentieren, dass eine langsame Reaktion des Permeatflusses (im Bereich einiger Minuten bis zu einer Stunde) auf das Vorhandensein einer (dicken) Gelschicht mit geringem spezifischen Widerstand schließen lässt, denn in dieser Situation muss eine große Stoffmenge transportiert werden, um den Permeatfluss zu beeinflussen. Bei einer Gelschicht mit hohem spezifischen Widerstand stellt sich der stationäre Permeatfluss dagegen schnell ein (innerhalb von Sekunden). Die schnelle Reaktion ist auch für das osmotische Modell zu erwarten, denn innerhalb des Films, in dem der Stoffübergang stattfindet, ist wegen des exponentiellen Konzentrationsverlaufes nur eine geringe Stoffmenge akkumuliert.

**Beobachtungen im Experiment** Das dynamische Verhalten der drei in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme wurde mit der segmentierten Testzelle bei turbulentem Crossflow getestet. Nach Drucksprüngen von ca. 0,6 bar auf 7 oder 8 bar und umgekehrt wurde der Permeatfluss nahe dem Retentatende der Testzelle in Abständen von einer Sekunde aufgezeichnet.

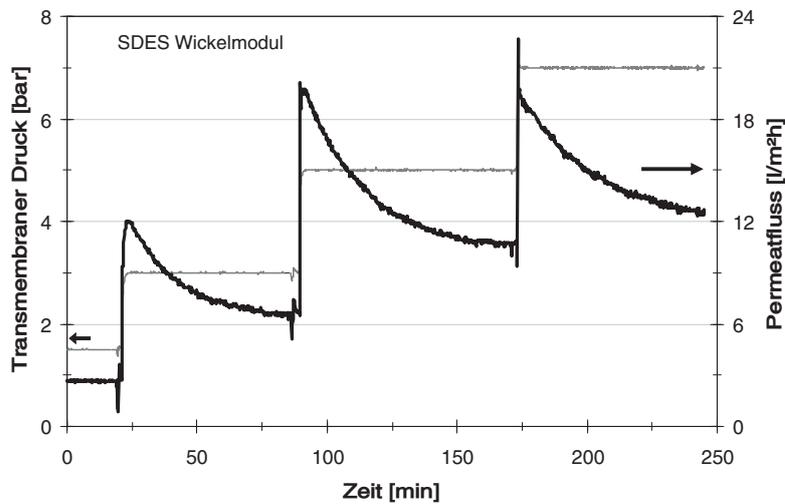
- Bei dem nichtionischen Tensid APG zeigt der Permeatfluss eine stark verzögerte Reaktion (Abb. 5.9a). Die Viskosität der APG-Lösung ist bereits bei geringen Konzentrationen stark konzentrationsabhängig. Es ist daher möglich, dass sich an der Membranoberfläche eine viskose Deckschicht mit vergleichsweise geringer Konzentration ablagert.

Die Zunahme oder Abnahme des Filtrationswiderstandes kann annähernd durch

## 5. Ergebnisse und Diskussion der Testzellenversuche



(a) Nichtionisches Tensid APG: Versuch mit der segmentierten Testzelle bei turbulenter Überströmung ( $c_F = 8 \text{ g/l APG}$ ,  $\bar{u} = 0,88 \text{ m/s}$ ,  $\bar{p} = 0,6 - 8 \text{ bar}$ , Probenahme im Abstand von 400 – 800 mm vom Feedeingang)



(b) Anionisches Tensid SDES: Versuch mit Wickelmodul der Membran P005F bei hoher Feedkonzentration ( $c_F = 130 - 200 \text{ g/l SDES}$  (ansteigend),  $Q_F = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\bar{p} = 1,5 - 7 \text{ bar}$ )

Abbildung 5.9: Sprungantwort des Permeatflusses bei Druckwechseln und turbulenter Überströmung.

das Verhalten eines PT1 Verzögerungsgliedes beschrieben werden. Die im Experiment ermittelte, zeitliche Entwicklung des Filtrationswiderstandes der Gelschicht für den in Abb. 5.9a markierten Drucksprung von 0,6 bar auf 8 bar wird beispielsweise durch die Funktion  $R_G(t) = R_{G,0} + (R_{G,\infty} - R_{G,0})(1 - \exp(-t/\tau))$  approximiert. Dabei ist  $R_{G,0} = 1,37 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$  der Widerstand der bereits vorhandenen Gelschicht vor dem Drucksprung und  $R_{G,\infty} = 5,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$  der Widerstand im stationären Zustand nach dem Drucksprung. Die Zeitkonstante  $\tau$  hat den Wert von 484 s.

- Bei dem anionischen Tensid SDES kann bei der niedrigen Feedkonzentration von 40 g/l keine Zeitverzögerung beobachtet werden. Die Permeatflüsse sind sofort stabil, wenn der Druck den neuen Sollwert erreicht hat. Bei höheren Konzentrationen – ab etwa 80 g/l – wurde jedoch bei Versuchen mit dem Wickelmodul eine zunehmend verzögerte Reaktion der Permeatflüsse bemerkt (Abb. 5.9b). Diese Beobachtung korrespondiert mit der Vorstellung, dass sich das Filtrationsverhalten von SDES stark verändert, wenn eine Konzentration von etwa 200 g/l an der Membran erreicht oder überschritten wird. Oberhalb dieser Konzentration steigt die Viskosität der Tensidlösung stark an.
- Polyethylenglykol zeigt bei einer Feedkonzentration von 20 g/l ebenfalls keine erkennbare Zeitverzögerung. Höhere Konzentrationen wurden für dieses Stoffsystem nicht untersucht. Da die Viskosität der PEG-Lösung auch bei hohen Konzentrationen nur mäßig ansteigt, ist die Bildung einer stagnierenden Deckschicht mit erheblichem hydraulischen Widerstand nicht wahrscheinlich.

**Berechnung der Deckschichtdicke für APG nach dem Gelmodell** Trifft die Annahme einer konstanten Gelkonzentration näherungsweise zu, dann kann der beobachtete Zeitverlauf des Permeatflusses verwendet werden, um die Dicke  $\delta_G$  und den spezifischen Widerstand  $R_G/\delta_G$  der Gelschicht aus einer Massenbilanz zu berechnen. Dazu wird mit der Filmtheorie die Massenstromdichte des Tensids vom Feedstrom zur Oberfläche der Gelschicht berechnet:

$$j_T = (c_G - c_B) \frac{J_v}{\exp(-\frac{J_v}{k}) - 1} + c_G J_v \quad (5.2)$$

Ist dieser Massenstrom größer als der Massenstrom im Permeat, wird zusätzliches Tensid an der Oberfläche des Gelfilms abgelagert. Unter der Annahme einer konstanten Gelkonzentration  $c_G$  wächst die Gelschicht dann mit einer Rate  $d\delta_G/dt$ , die proportional zur Differenz zwischen  $j_T$  und der Massenstromdichte  $c_P \cdot J_v$  ist:

$$\frac{d\delta_G}{dt} \cdot c_G = j_T - c_P J_v \quad (5.3)$$

$$\frac{d\delta_G}{dt} = \frac{J_v}{c_G} \left( (c_G - c_P) + \frac{c_G - c_B}{\exp(-\frac{J_v}{k}) - 1} \right) \quad (5.4)$$

Der Stofftransportkoeffizient  $k$  kann anhand des stationären Permeatflusses berechnet werden. Für den stationären Zustand gilt  $j_T = c_P J_v$ . Damit ergibt sich  $k$  zu:

$$k = \frac{J_v}{\ln(c_G - c_P) - \ln(c_B - c_P)} \quad (5.5)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Permeatfluss und der Dicke der Gelschicht wird durch den hydraulischen Widerstand der Gelschicht  $R_G = \alpha_G \cdot \delta_G$  hergestellt:

$$J_v = \frac{\Delta p_{eff}}{\eta(R_M + R_G)} = \frac{\Delta p_{eff}}{\eta(R_M + \alpha_G \delta_G)} \quad (5.6)$$

Der Zuwachs der Gelschichtdicke wurde mit Gl. 5.4 für den experimentell ermittelten Zeitverlauf von  $J_v$  im Versuch mit APG ( $c_F = 8$  g/l) berechnet. Der gewählte Zeitabschnitt (Markierung in Abb. 5.9a) stellt das Verhalten des Permeatflusses nach einem Drucksprung von 0,6 bar auf 8 bar bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{u} = 0,88$  m/s dar. Es wurden nur die letzten vier Segmente der Testzelle ( $z = 400 - 800$  mm) gemessen. Nach ca. 46 min ist der stationäre Zustand erreicht. Die Integration von  $d\delta_G/dt$  geht von einer bestehenden Gelschichtdicke  $\delta_0$  vor dem Drucksprung aus. Die Anfangsbedingung lautet daher:

$$\delta_0 = \frac{1}{\alpha_G} \cdot \left[ \frac{\Delta p_{eff}}{\eta J_v(t)} - R_M \right]_{t=0} \quad (5.7)$$

Voraussetzungsgemäß muss während des gesamten instationären Vorganges  $R_G(t) = \alpha_G \delta_G(t)$  gelten.  $R_G(t)$  wird nach Gl. 5.6 aus dem gemessenen Permeatfluss berechnet. Der Wert des spezifischen Gelwiderstandes  $\alpha_G$  kann dann aus der berechneten Zunahme von  $\delta_G$  und  $R_G$  über den gesamten Versuchszeitraum ermittelt werden:  $\alpha_G = \Delta R_G / \Delta \delta_G$ . Nach der Festlegung von  $\alpha_G$  hängt der zeitliche Verlauf der Schichtdicke bzw. ihre anfängliche Wachstumsrate noch von der Gelkonzentration ab. Die Bedingung  $R_G(t) \propto \delta_G(t)$  für alle  $t$  wird nur durch einen bestimmten Wert von  $c_G$  erfüllt. Dieser Wert kann durch einen Vergleich der berechneten Funktion  $\delta_G(t)$  mit dem Zeitverlauf des beobachteten Filtrationswiderstands  $R_G(t)$  ermittelt werden.

Eine nahezu vollkommene Übereinstimmung wird für eine Gelkonzentration von nur 35 g/l APG erreicht. Dieser Wert ist geringer als der im Aufkonzentrationsversuch von Wender [2003] ermittelte Wert von 44 g/l.<sup>1</sup> Eine höhere Gelkonzentration würde jedoch entgegen der Beobachtung zu einem langsameren Wachstum der Gelschicht in der Anfangsphase führen. Der hier berechnete Wert ist nur als Anhaltspunkt zu verstehen, da das Zutreffen der Annahme einer konstanten Konzentration der Gelschicht nur auf Grund der guten Übereinstimmung mit dem experimentellen Zeitverlauf vermutet werden kann.

---

<sup>1</sup>Da die Aufkonzentration wegen des stark zunehmenden Druckverlustes bereits bei  $c_F = 20,4$  g/l APG abgebrochen werden musste, ist der durch Extrapolation bestimmte Wert der Gelkonzentration von 44 g/l nicht sehr zuverlässig.

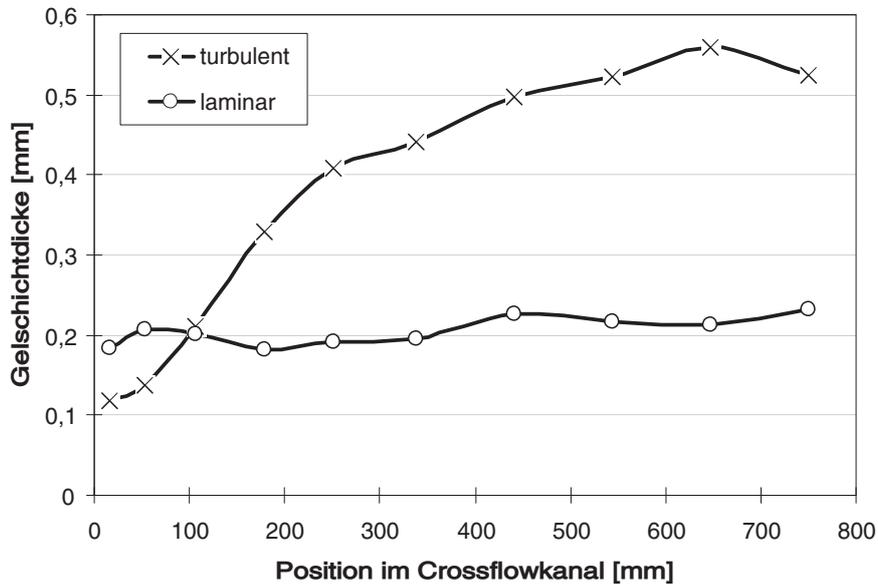


Abbildung 5.10: Dicke der Gelschicht bei der Filtration von APG in der segmentierten Testzelle. Die Darstellung beruht auf dem berechneten Wert des spezifischen Gelwiderstandes von  $\alpha_G = 1,15 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$  und den in Abb. 5.8a und Abb. 5.8c auf Seite 76 gezeigten Versuchsergebnissen bei  $\bar{p} = 7 \text{ bar}$ .

Bei der ermittelten Gelkonzentration von 35 g/l und den genannten Versuchsbedingungen ergibt sich der spezifische Widerstand der Gelschicht zu  $1,15 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . Im Vergleich dazu entspräche der hydraulische Widerstand der (ungefoulten) P005-Membran von etwa  $2 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$  einer Gelschicht mit einer Dicke von 17,4  $\mu\text{m}$ . Die tatsächliche Dicke der aktiven Schicht von asymmetrischen Membranen liegt eine Größenordnung darunter.

Mit dem Wert des spezifischen Widerstandes kann nun die Deckschichtdicke für die gesamte Länge des Strömungskanals berechnet werden. Da anzunehmen ist, dass der spezifische Widerstand vom Druck (Kompression der Deckschicht) und evtl. von der Feedkonzentration abhängig ist, werden nur die Experimente mit annähernd gleichen Bedingungen, d.h.  $c_F = 7 \text{ g/l}$  APG und  $\bar{p} = 7 \text{ bar}$  betrachtet. In Abbildung 5.10 wird die Deckschichtbildung für die Experimente mit laminarer und turbulenter Überströmung verglichen. Im zweiten Fall wächst die Gelschicht kontinuierlich bis auf über 0,5 mm an. Dies ist möglich, weil der Strömungskanal bei diesem Versuch 11,5 mm hoch ist und die Verengung des Querschnittes keinen signifikanten Einfluss auf das Strömungsprofil hat. Bei dem laminaren Versuch ist der Feedkanal dagegen nur 1,27 mm hoch, und das Wachstum der Deckschicht bewirkt eine wesentliche Verminderung des freien Querschnittes. Die erhöhte Überströmungsgeschwindigkeit begrenzt das Wachstum der Deckschicht auf etwa 0,2 mm, entsprechend 16% der Kanalhöhe.

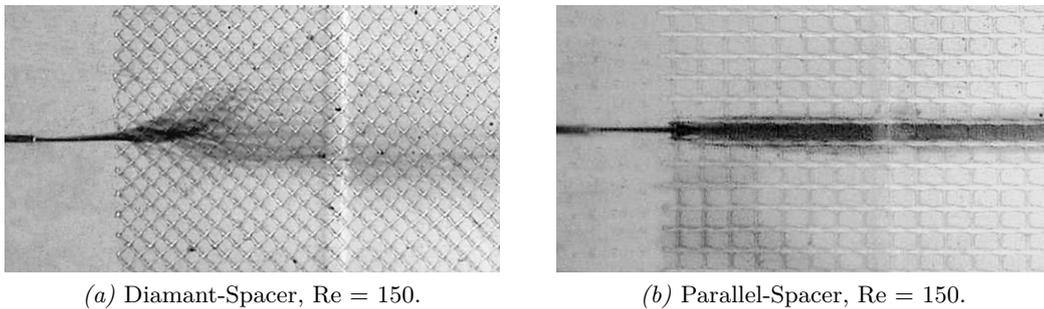


Abbildung 5.11: Unterschiedliche Durchströmung der verwendeten Feedspacer-Typen.

## 5.2. Ergebnisse mit Feedspacern

Die Ergebnisse bei Verwendung eines Feedspacers unterscheiden sich wie erwartet grundlegend von den Beobachtungen bei laminarer oder turbulenter Überströmung im offenen Strömungskanal. Da die Umströmung der Spacerfilamente den Aufbau der Polarisationsgrenzschicht immer wieder unterbricht, werden meist höhere Permeatflüsse und bessere Rückhalte erzielt. Der im offenen Kanal beobachtete Rückgang der lokalen Filtrationsleistung bleibt aus. Gleichzeitig ist aber auch der Druckverlust im Crossflow-Kanal um ein Vielfaches erhöht, so dass mehr Energie zur Aufrechterhaltung des Crossflows nötig ist. In Abschnitt 5.2.2 werden die Vor- und Nachteile gegenübergestellt.

Untersucht wurden zwei Feedspacer aus kommerziellen Wickelmodulen mit Diamant- und Parallelkonfiguration, siehe Abschn. 4.3.2. Versuche mit einem angefärbten Stromfaden (Abb. 5.11) demonstrieren die unterschiedliche Durchströmung der beiden Spacertypen. Der Parallelspace ist besonders für viskose oder partikelbeladene Feedströme geeignet. Der Druckverlust ist im Vergleich zum Diamantspacer geringer, da die Strömung weniger stark umgelenkt wird. Gleichzeitig ist aber auch der Stoffübergang schlechter. Außerdem ist der Parallel-Spacer asymmetrisch, da die Querfilamente nur an einer Seite an der Kanalwand bzw. an der Membran anliegen. Bei den Testzellenmessungen werden dadurch unterschiedliche Ergebnisse je nach Einbaulage des Spacers gefunden. Bei allen Versuchen ist ein guter Kontakt zwischen Spacer und Membranoberfläche sehr wichtig. Andernfalls können Bypassströmungen auftreten, die zu einer erheblichen Verschlechterung des Stoffübergangs führen.

Nachfolgend werden die Messergebnisse, die in den Abb. 5.12 – 5.14 ab Seite 86 dargestellt sind, qualitativ beschrieben.

### Beobachtungen für Polyethylenglykol (PEG)

#### a) Druckabhängigkeit der Permeatflüsse / limiting flux

Mit dem Diamant-Spacer sind die mittleren Permeatflüsse deutlich höher als selbst bei der turbulenten Überströmung im offenen Strömungskanal. Die Be-

grenzung der Permeatflüsse durch die Deckschichtbildung beginnt oberhalb von 7 bar. Mit dem Parallel-Spacer sind die Permeatflüsse bereits ab 5 bar weitgehend druckunabhängig, bei 10 bar geht der Fluss sogar wieder zurück.

**b) Entwicklung der Permeatflüsse über die Crossflow-Strecke**

Bei beiden Spacern zeigen die Permeatflüsse keinen deutlichen Trend. Lediglich bei den geringsten Drücken ist eine leicht abnehmende Tendenz infolge des hydraulischen Druckabfalls im Crossflowkanal erkennbar. Die Flüsse schwanken je nach Position und nehmen bei höherem Druck in der Testzellenmitte am stärksten ab. Dieses Verhalten ist eine Folge der druckbedingten Erweiterung des Feedkanalquerschnittes, da die Versuche noch vor dem Einsatz der Anpressvorrichtung durchgeführt wurden.

**c) Einfluss der Überströmung auf die Permeatflüsse**

Mit der Erhöhung der Crossflow-Geschwindigkeit von 0,26 auf 0,5 m/s steigen die Permeatflüsse in der Nähe des Feedeingangs um etwa 20% – 25%, gleichzeitig führt aber der höhere Druckverlust im Feedkanal unterhalb 7 bar Gesamtdruck zu einer deutlichen Abnahme der Permeatflüsse über die Fließstrecke.

**d) Druckabhängigkeit des Rückhaltes**

Die PEG Konzentrationen im Permeat sind mit beiden Spacern um den Faktor 10 bis 40 geringer als bei der laminaren oder turbulenten Überströmung im offenen Kanal. Bis 7 bar sind die Konzentrationen etwa konstant und sehr niedrig, bei 10 bar steigen sie jedoch auf den dreifachen Wert an. Dieser deutliche Sprung deutet auf eine qualitative Veränderung an der Membranoberfläche hin und ist offenbar eine Folge der Deckschichtbildung, die sich ab 10 bar auch in der Begrenzung des Permeatflusses äußert. Beim Parallel-Spacer tritt dieser Effekt bereits ab 7 bar auf.

**e) Entwicklung des Rückhaltes über die Crossflow-Strecke**

Im unteren Druckbereich ist der Rückhalt über die gesamte Fließstrecke annähernd gleich, mit dem Einsetzen der Deckschichtbildung tritt aber ein gleichmäßiger Anstieg der Permeatkonzentrationen auf.

### **Beobachtungen für das anionische Tensid SDES**

**a) Druckabhängigkeit der Permeatflüsse / limiting flux**

Die mittleren Permeatflüsse sind höher als bei der laminaren Überströmung, liegen aber deutlich unter den Ergebnissen mit turbulentem Crossflow. Sie steigen bis etwa 7 bar linear mit dem Druck, oberhalb von 7 bar ist der Anstieg etwas geringer.

**b) Entwicklung der Permeatflüsse über die Crossflow-Strecke**

Mit dem Diamant-Spacer sind die Permeatflüsse nahezu unabhängig von der

Position im Feedkanal. Der Abfall des Flusses bei 10 bar in der Mitte der Testzelle ist wiederum auf das mangelhafte Anliegen des Spacers zurückzuführen.

**c) Einfluss der Überströmung auf die Permeatflüsse**

Wie bei PEG führt die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit nur zu einem mäßigen Anstieg der Permeatflüsse, während der Rückgang der lokalen Flüsse über die Fließstrecke durch den höheren Druckverlust verstärkt wird.

**d) Druckabhängigkeit des Rückhaltes**

Beim geringsten Druck von 3 bar tritt die höchste Permeatkonzentration auf. Sie liegt in der gleichen Größenordnung wie bei den Experimenten ohne Spacer. Ab 5 bar stellt sich ein vom Druck und den Permeatflüssen unabhängiger Rückhalt ein; die Permeatkonzentrationen sind dabei etwa um 23% geringer als bei 3 bar. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen bei laminarer Überströmung ohne den Spacer. Der an der Membranoberfläche abgelagerte Tensidfilm trägt offenbar selbst zum Rückhalt bei. Bei 3 bar ist der effektive Rückhalt geringer, weil der Tensidfilm noch nicht vollständig ausgebildet ist.

**e) Entwicklung des Rückhaltes über die Crossflow-Strecke**

Die Permeatkonzentrationen sind bei allen Druckstufen weitgehend unabhängig von der Position im Feedkanal.

**Beobachtungen für das nichtionische Tensid APG** Diese Versuche wurden mit der Anpressvorrichtung für den Feedspacer (Abschn. 4.1.1) durchgeführt. Durch den nachträglichen Einbau ist die Vorrichtung allerdings im ersten Segment der Testzelle nicht wirksam. Bei der Auswertung werden daher nur die Segmente 2 bis 10 berücksichtigt. Der Vergleich mit den Messwerten des ersten Segmentes zeigt aber deutlich den Effekt durch den besseren Stoffübergang mit Anpressdruck.

**a) Druckabhängigkeit der Permeatflüsse / limiting flux**

Die Flüsse sind mehr als doppelt so hoch wie im laminaren Fall, und steigen bis  $\bar{p} = 7$  bar auch linear mit dem Druck, zwischen 7 und 10 bar ist der Anstieg geringer. Mit dem Parallel-Spacer sind die Flüsse deutlich geringer als mit dem Diamant-Spacer. Wegen der Asymmetrie des Parallel-Spacers wurde erwartet, dass höhere Permeatflüsse erreicht werden, wenn die Querstege des Spacers an der Membranoberfläche anliegen. Auf dieser Seite tritt eine stärkere Verwirbelung der Strömung auf, die z.B. bei Salzlösungen zu einem besseren Stoffübergang führt [Gerald et al., 2002b]. Für die APG-Lösung wurden jedoch signifikant höhere Permeatflüsse gemessen, wenn die Querstege auf der *membranabgewandten* Seite des Strömungskanals liegen. Offenbar ist die höhere Strömungsgeschwindigkeit auf dieser Seite entscheidend. Es ist vorstellbar, dass die dicke, viskose Deckschicht die Zwischenräume zwischen den Querstegen des Spacers ausfüllt, und so die Verwirbelung der Strömung unterbindet.

- b) *Entwicklung der Permeatflüsse über die Crossflow-Strecke***

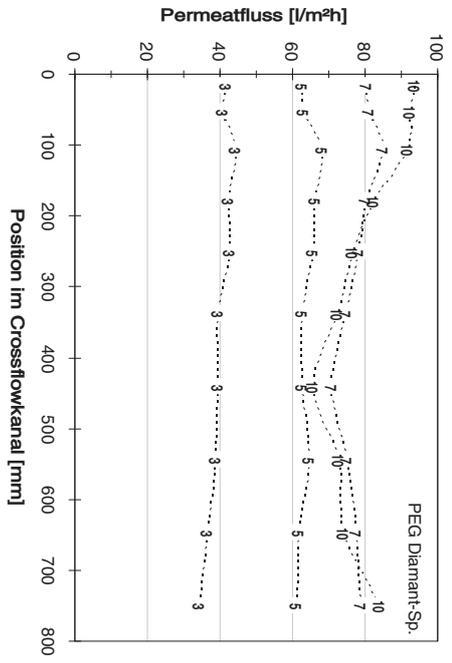
Die lokalen Permeatflüsse zeigen einen leichten Abfall am Feedeingang, mit dem Diamant-Spacer steigen sie am Retentatende wieder an.
- c) *Einfluss der Überströmung auf die Permeatflüsse***

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wurde bei den Versuchen mit Feedspacern nicht untersucht.
- d) *Druckabhängigkeit des Rückhaltes***

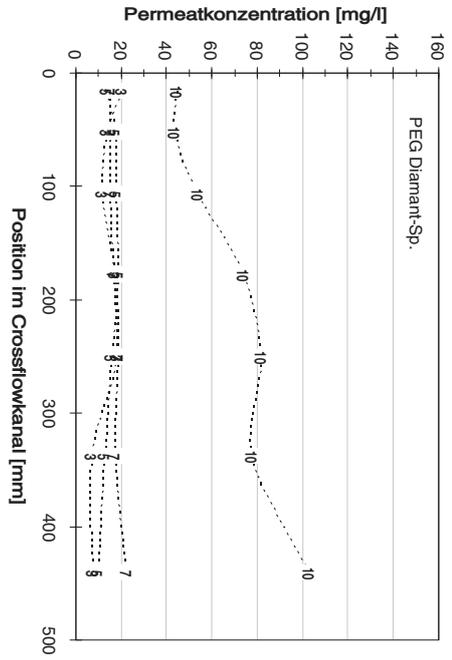
Die Permeatkonzentrationen sind mit dem Diamant-Spacer bis zu 4 mal geringer als bei der turbulenten Überströmung ohne Spacer. Der Rückhalt geht von 3 bar auf 5 bar zunächst zurück, steigt dann aber wieder an, erreicht sein Maximum bei 7 bar und fällt bis 10 bar abermals. Es liegt nahe, dass der zweite Abfall dem Verhalten bei voll ausgebildeter Gelschicht entspricht, das auch ohne Feedspacer beobachtet wurde. Die Zunahme des Rückhaltes bei der Druckerhöhung von 5 auf 7 bar kann analog zum Verhalten von SDES durch den Beitrag der entstehenden Gelschicht zum Gesamtrückhalt erklärt werden.
- e) *Entwicklung des Rückhaltes über die Crossflow-Strecke***

Die Permeatkonzentrationen sind bei allen Druckstufen weitgehend unabhängig von der Position im Feedkanal.

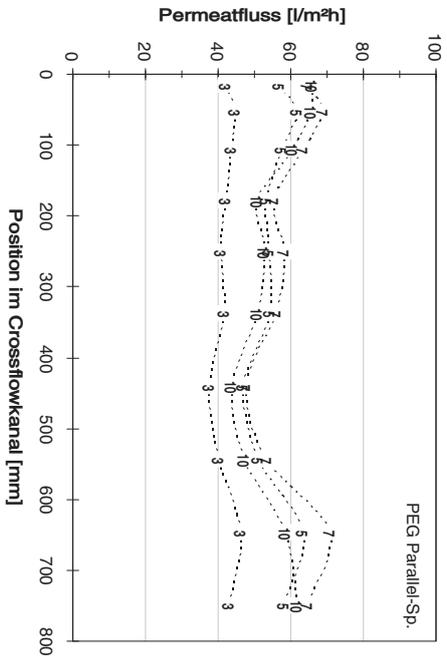
## 5. Ergebnisse und Diskussion der Testzellenversuche



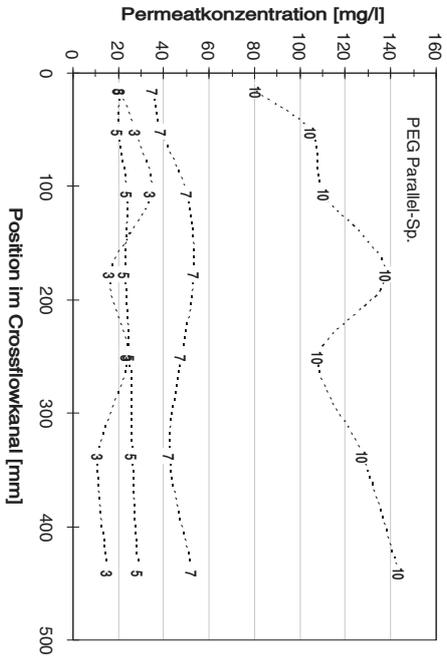
(a) Permeatflüsse mit Diamant-Feedspacer.



(b) Permeatkonzentrationen mit Diamant-Feedspacer.

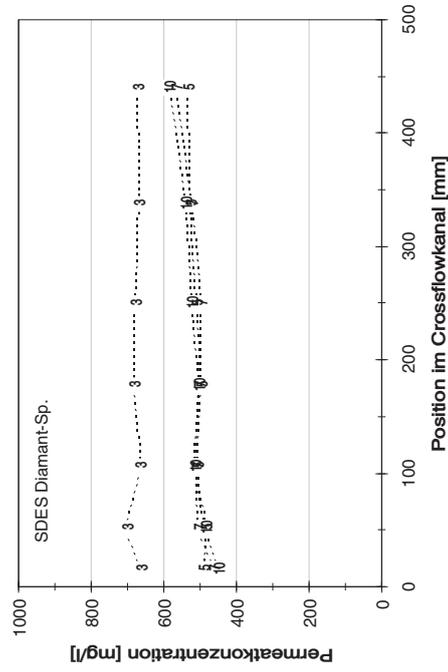


(c) Permeatflüsse mit Parallel-Feedspacer.

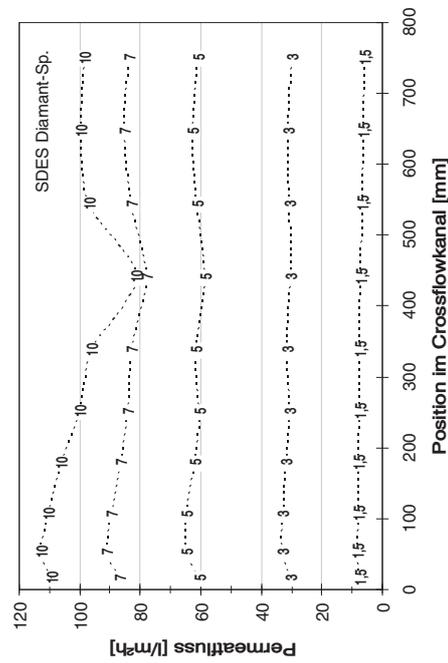


(d) Permeatkonzentrationen mit Parallel-Feedspacer.

Abbildung 5.12: UF von Polyethylenglykol (PEG) mit dem Diamant- und Parallel-Feedspacer. Die Zahlen an den Kurven geben den Betriebsdruck in bar an. ( $c_F = 20 \text{ g/l PEG}$ ,  $\bar{u} = 0,26 \text{ m/s}$ ,  $\bar{p} = 1,5 - 10 \text{ bar}$ , Membran P005F)



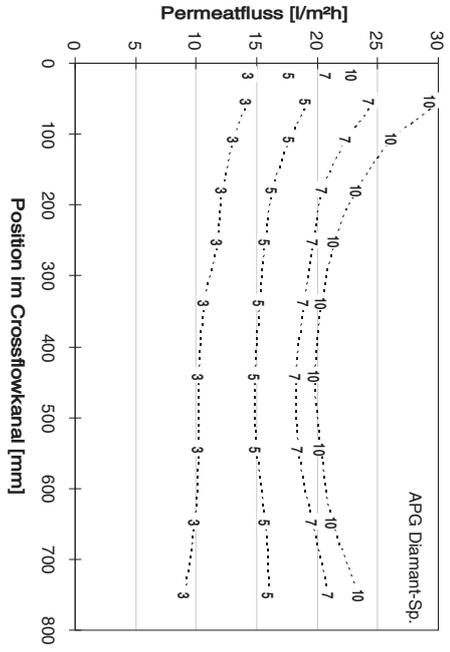
(a) Permeatflüsse mit Diamant-Feedspacer.



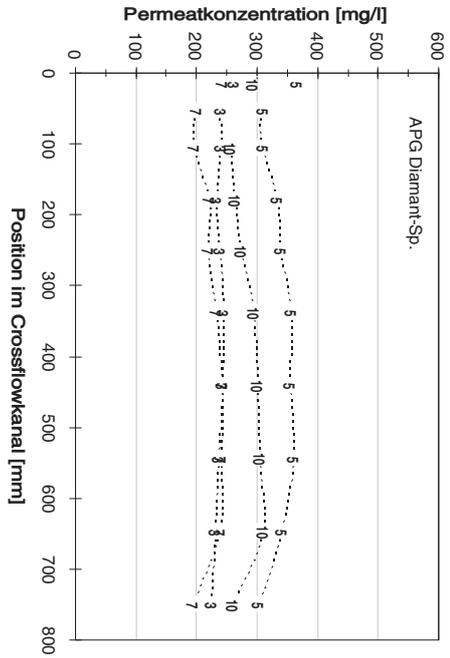
(b) Permeatkonzentrationen mit Diamant-Feedspacer.

Abbildung 5.13: UF des anionischen Tensids SDES mit dem Diamant-Feedspacer. Die Zahlen an den Kurven geben den Betriebsdruck in bar an. ( $c_F = 40 \text{ g/l SDES}$ ,  $\bar{u} = 0,26 \text{ m/s}$ ,  $\bar{p} = 1,5 - 10 \text{ bar}$ , Membran P005F)

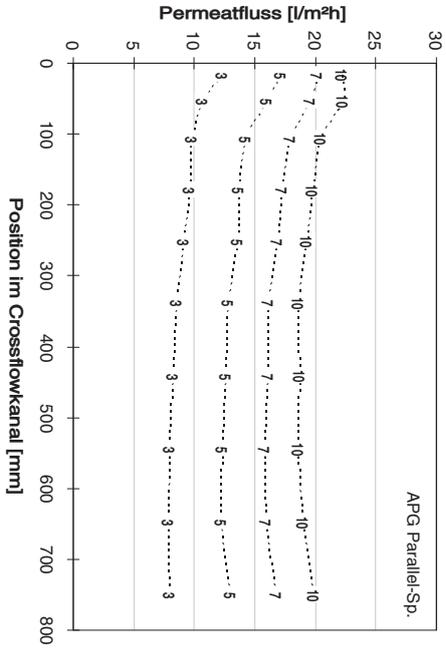
## 5. Ergebnisse und Diskussion der Testzellenversuche



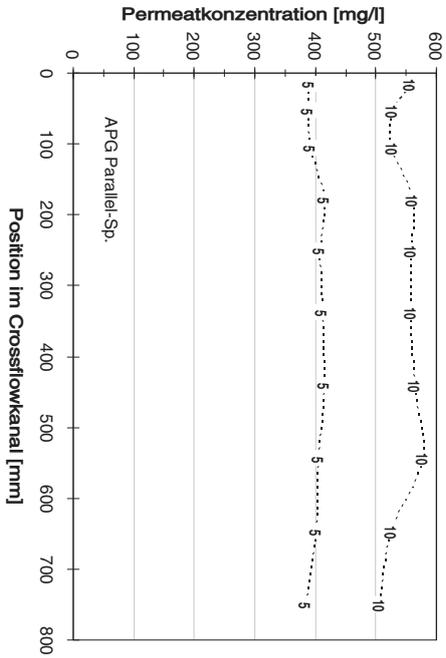
(a) Permeatflüsse mit Diamant-Feedspacer.



(b) Permeatkonzentrationen mit Diamant-Feedspacer.



(c) Permeatflüsse mit Parallel-Feedspacer.



(d) Permeatkonzentrationen mit Parallel-Feedspacer.

Abbildung 5.14: UF des nichtionischen Tensids APG mit dem Diamant- und Parallel-Feedspacer. Die Zahlen an den Kurven geben den Betriebsdruck in bar an. ( $c_F = 7 \text{ g/l}$  APG,  $\bar{v} = 0,26 \text{ m/s}$ ,  $\bar{p} = 1,5 - 10 \text{ bar}$ ; Membran P005F)

### 5.2.1. Einfluss des Anpressdruckes

Bei den Versuchen mit Feedspacern wurde der Spacer anfangs in den starren, gefrästen Feedkanal der Testzelle eingelegt. Die Kanalhöhe von 1,27 mm entspricht der nominalen Dicke des Feedspacers. Allerdings schwanken beide Abmessungen um etwa 0,1 mm. Eine größere Präzision ist bei den verwendeten Kunststoffen nur mit sehr großem Aufwand realisierbar.

Bei den Experimenten mit Tensidlösungen und Feedspacern wurden wiederholt stark verminderte Permeatflüsse im Bereich des 7. und 8. Segmentes (400 – 600 mm vom Feedeingang) beobachtet. Der Effekt wurde erst bei Drücken über 5 bar deutlich, indem die Permeatflüsse in dem betroffenen Bereich mit steigendem Druck wieder abnahmen. Als Ursache wurde eine Verschlechterung des Stoffübergangs zur Membranoberfläche vermutet, wenn der Spacer nicht richtig an der Membran anliegt.

Die Messungen des hydraulischen Druckverlustes im Feedkanal bestätigen, dass sich der Querschnitt des Strömungskanals bei hohen Drücken erweitert. Mit dem Diamant-Spacer wurde beim Übergang von 5 bar auf 10 bar ein linearer Abfall des Druckverlustes um 50% beobachtet. Diese starke Abhängigkeit resultiert aus der geringen Höhe des Strömungskanals von nur 1,27 mm (Änderungen im Zehntelmillimeterbereich sind signifikant), aus dem starken Einfluss der Kanalhöhe auf den hydraulischen Durchmesser *und* die mittlere Strömungsgeschwindigkeit (Bei konstantem Volumenstrom gilt im offenen Feedkanal  $\Delta p \propto 1/h_{ch}^3$ ) sowie aus dem Auftreten von Bypassströmungen, wenn der Spacer nicht mehr an den Kanalwänden anliegt.

Der Strömungskanal wurde auf Grund dieser Beobachtungen durch eine Vorrichtung ergänzt, mit deren Hilfe der Spacer an die Membranoberfläche gepresst werden kann (vgl. Abb. 4.2 in Abschnitt 4.1.1). Der Anpressdruck wird durch eine gasgefüllte Gummiblase ausgeübt, wobei die Andruckstärke durch die Wahl des Überdruckes der Gasfüllung frei einstellbar ist. Die flexible Gummiblase sorgt zusammen mit einem dünnen, biegsamen Blech anstelle der starren Wand des Strömungskanals für eine gleichmäßige Verteilung des Anpressdruckes auf die gesamte Fläche. Schwankungen der Dicke des Spacers werden dadurch ausgeglichen.

In Abbildung 5.15 ist für die Filtration einer Lösung des nichtionischen Tensides APG dargestellt, wie sich der Anpressdruck auf den Permeatfluss und den hydraulischen Druckverlust im Feedkanal auswirkt. Erst ab einem Überdruck von ca. 2 bar bleiben Permeatfluss und Druckverlust annähernd konstant. Offenbar liegt der Spacer dann vollständig an der Membran an und verhindert eine weitere Kompression des Feedkanals. Bei diesem Druck hinterlässt der Spacer bereits deutliche Abdrücke in der Membranoberfläche. Solche Abdrücke wurden auch bei mehreren untersuchten Wickelmodulen gefunden. Wider Erwarten führt die Abdeckung der Membran durch den eng anliegenden Spacer aber nicht zur Abnahme der Permeatflüsse bei steigendem Anpressdruck. Offenbar überwiegt zumindest bei dem betrachteten Stoffsystem, dessen Filtrationseigenschaften maßgeblich durch die Gelschichtbildung bestimmt ist, der günstige Einfluss eines eng anliegenden Spacers auf den Stoffübergang.

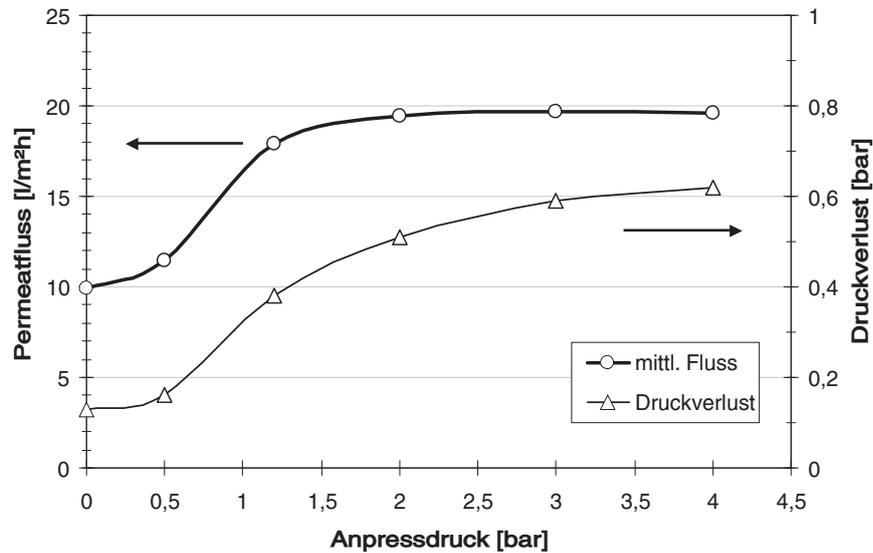


Abbildung 5.15: Einfluss des Anpressdruckes (Überdruck in der Anpressvorrichtung der segmentierten Testzelle, vgl. Abb. 4.2) auf Permeatfluss und Druckverlust bei der Filtration des nichtionischen Tensides APG mit dem Diamant-Feedspacer ( $c_F = 8 \text{ g/l APG}$ ,  $\bar{u} = 0,26 \text{ m/s}$ ,  $\bar{p} = 7 \text{ bar}$ ).

### 5.2.2. Druckverlustmessungen

Ein wesentliches Merkmal des Feedspacers ist seine Eigenschaft, den Stofftransport durch die Erzeugung von Wirbeln zu fördern. Dem positiven Einfluss auf den Permeatfluss steht ein erhöhter Druckverlust und somit ein höherer Energieaufwand gegenüber. Für die Bewertung einer Spacerkonstruktion sind beide Effekte maßgeblich.

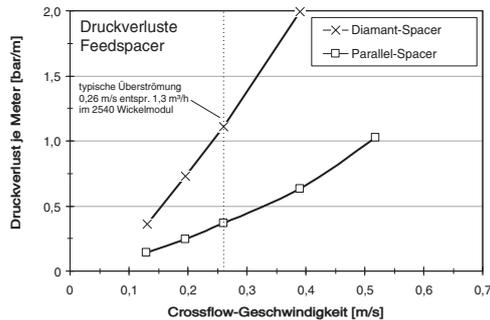
Die hydraulischen Druckverluste wurden für die zwei in den Versuchen verwendeten Feedspacer sowie für den Permeatspacer eines UF-Wickelmoduls jeweils bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gemessen. Während der Untersuchung der Feedspacer wurde die Testzelle wie bei den Filtrationsversuchen mit einer Membran betrieben. Für die Messung an den Permeatspacern wurden mehrere Lagen des Spacers dicht übereinandergelegt, um die Höhe des Strömungskanals auszufüllen. Der Permeatspacer wurde längs und quer zur Vorzugsrichtung des Permeatflusses durchströmt. Für die Druckverlustmessungen wurde vollentsalztes Wasser als Feed verwendet. Die Versuche konnten noch nicht mit der Vorrichtung zur Einstellung des Anpressdruckes durchgeführt werden. Um den störenden Einfluss der druckabhängigen Veränderung des Strömungskanal-Querschnittes zu vermeiden, wurde ein moderater Druck von 4 bar gewählt und während der Messungen konstant gehalten.

Die Abhängigkeit zwischen Druckverlust und Strömungsgeschwindigkeit für die verschiedenen Spacer ist in Abb. 5.16 dargestellt. Der Parallel-Spacer hat erwartungsgemäß einen deutlich geringeren Druckverlust als der Diamant-Spacer, da etwa 40%

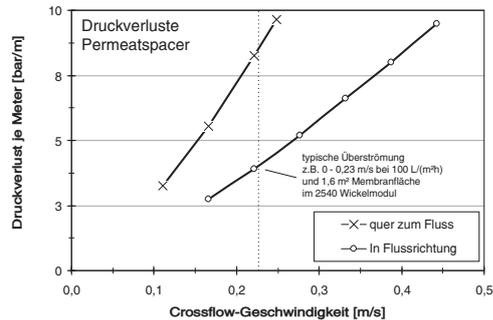
des Querschnittes ohne Unterbrechung durch querliegende Filamente frei durchströmt werden können. Der Widerstand des Permeatspacers ist je nach Strömungsrichtung verschieden. Dies ist ein Resultat der Optimierung hinsichtlich mechanischer Stabilität und hoher Permeabilität.

Tabelle 5.1: Druckverlustcharakteristik und abgeleitete Kennwerte der Feed- und Permeatspacer. Flusssteigerung und Energiebedarf als Beispiel für die UF von  $c_F = 20$  g/l PEG,  $\bar{p} = 5$  bar, bezogen auf Ergebnisse bei laminarem Crossflow ohne Spacer.

	Diamantspacer	Parallelspacer	Permeatspacer
Druckverlustcharakteristik	$\zeta = \frac{9,2 \cdot 10^{-4}}{Re^{0,45}}$	$\zeta = \frac{7,2 \cdot 10^{-4}}{Re^{0,6}}$	$\zeta = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{Re^{0,65}}$
spez. hydraulischer Widerstand $\alpha_z$ (bei 0,26 m/s)	$4,8 \cdot 10^8 m^{-2}$	$1,6 \cdot 10^8 m^{-2}$	$\alpha_x = 2,1 \cdot 10^9 m^{-2}$ $\alpha_z = 4,4 \cdot 10^9 m^{-2}$
Permeatflusssteigerung gegenüber offenem Kanal	5fach	3,5fach	
Energiebedarf für Crossflow ggü. offenem Kanal	20fach	4,6fach	



(a) Vergleich der beiden in dieser Arbeit verwendeten Feedspacer.



(b) Hydraulischer Widerstand eines UF-Permeatspacers je nach Durchströmungsrichtung.

Abbildung 5.16: Hydraulische Druckverluste der in den Filtrationsexperimenten eingesetzten Feedspacer (vgl. Abschn. 4.3.2) und eines Permeatspacers in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, gemessen in der segmentierten Testzelle (Test mit Wasser,  $\eta = 0.889 \cdot 10^{-3}$  Pas).

Zur Beschreibung der Wirkung des Spacers als 'Turbulenzpromotor' sind verschiedene Maßzahlen denkbar. Ein Anhaltspunkt ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen dem dimensionslosen Widerstandsbeiwert  $\zeta$  und der Reynoldszahl:

$$\zeta = \frac{2d_h \Delta p}{\rho \bar{u}^2 L} = \frac{\dot{A}}{Re^n} \quad (5.8)$$

Dabei ist  $\dot{A}$  ein spezifischer Wert für den Spacer. Der Exponent  $n$  der Reynoldszahl charakterisiert den Strömungszustand. Der Wert  $n \approx 1$  kennzeichnet laminare Strömung, zwischen 0,3 und 0,4 findet der Übergang zur turbulenten Strömung statt, und  $n < 0,25$  entspricht einem turbulenten System [Schwinge et al., 2000].

Die Kennwerte der hier untersuchten Spacer sind in Tab. 5.1 dargestellt. Für den experimentell ermittelten Zusammenhang zwischen Widerstandsbeiwert und Reynoldszahl ergibt sich für den Diamant-Spacer ein Exponent von  $n = 0,45$  und für den Parallel-Spacer  $n = 0,65$ . Der deutliche Unterschied belegt die stärkere Wirbelbildung beim Diamant-Spacer, die bei der Durchströmung mit einem Farbtracer (Abb. 5.11) auch visuell erkennbar ist.

Wenn der zulässige Grenzwert für den maximalen Druckverlust im Modul eingehalten wird, richtet sich die Auswahl des optimalen Feedspacers letztlich nach ökonomischen Gesichtspunkten. Während die Druckverluste maßgeblichen Einfluss auf die Betriebskosten haben, ermöglicht der höhere Permeatfluss mit einem effektiven Spacer eine Einsparung an Membranfläche und somit geringere Investitions- und Wartungskosten.

### 5.2.3. Vergleich mit Modulversuchen

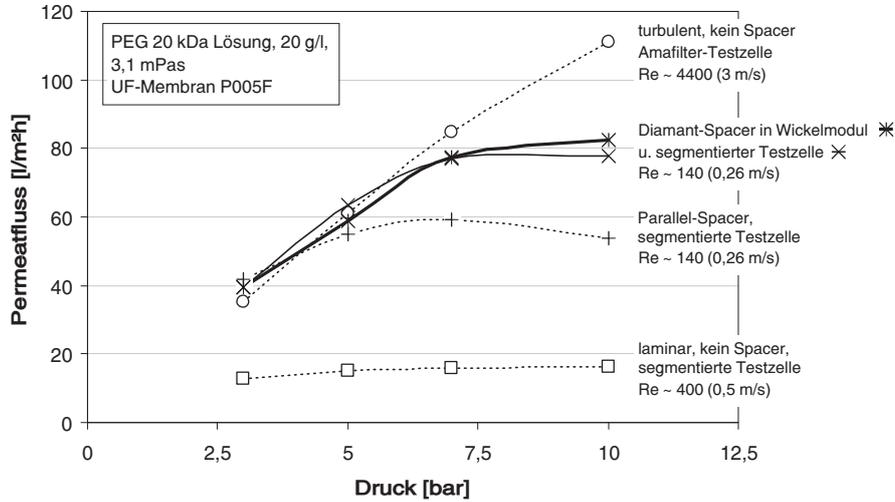
Eines der Ziele bei der Entwicklung der segmentierten Testzelle war eine möglichst gute Vergleichbarkeit zwischen Testzelle und Wickelmodulen. Um dies zu überprüfen, wurden mit einem Modul der Standardgröße 2540 (2,5“ Durchmesser, 40“ Länge, effektiv 0,8 m Filtrationsstrecke zwischen Feed und Retentat, 44 mil Diamant-Spacer, nominal 1,6 m<sup>2</sup> Membranfläche) entsprechende Versuche unter äquivalenten Bedingungen durchgeführt.

In Abb. 5.17 sind die Ergebnisse von Testzelle und Modul für die Permeatflüsse bei verschiedenen Betriebsdrücken gegenübergestellt. Besonderes Augenmerk wurde auf die Reproduktion des „limiting flux“ gelegt. Da die Experimente noch vor dem Einbau der Anpressvorrichtung für den Spacer (vgl. Abschn. 4.1.1) durchgeführt wurden, führen Drücke oberhalb von 10 bar in der Testzelle zu einem schlechten Kontakt zwischen Spacer und Membran und damit zu einem Rückgang der Permeatflüsse.

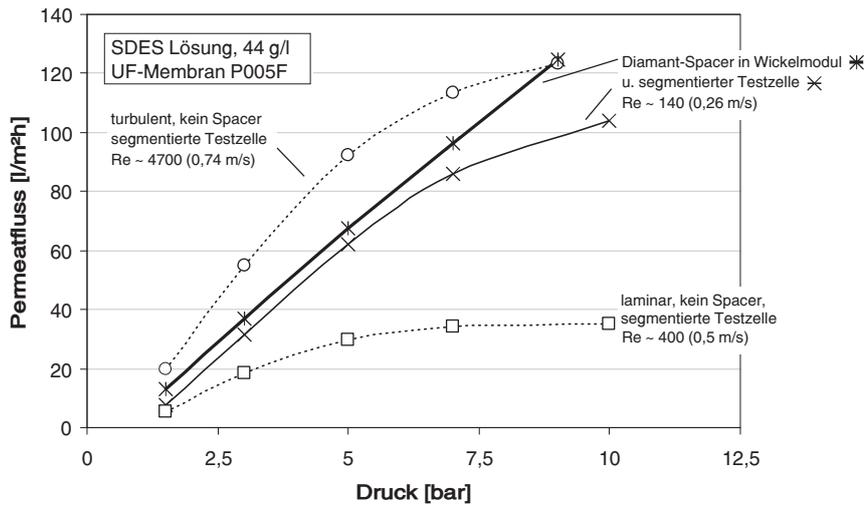
Ein Vergleich der Rückhalte bzw. Permeatkonzentrationen war nicht möglich, da das Modul bei allen Versuchen einen sehr viel schlechteren Rückhalt als das Flachmaterial gezeigt hat. Mit der SDES-Lösung wurden mit dem Modul maximal 94% Rückhalt erreicht, bei geringen Flüssen stark abnehmend, während in der Testzelle selbst bei ungünstigen Bedingungen nicht weniger als 98% realisiert wurden. Eine Nachfrage beim Hersteller ergab, dass das betreffende Modul auch bei der internen Prüfung vor der Auslieferung einen ungewöhnlich niedrigen Rückhalt gezeigt hat, der jedoch noch im Bereich der Chargenunterschiede des Membranmaterials liegen würde.

Die Diagramme zeigen neben dem Permeatfluss mit dem Diamant-Spacer, der mit dem Modulversuch direkt vergleichbar ist, auch die integralen Flüsse bei den anderen untersuchten Überströmungsbedingungen. Es ist offensichtlich, dass ein sinnvoller Vergleich – insbesondere die Identifizierung des „limiting flux“ Verhaltens – nur unter

möglichst identischen Bedingungen möglich ist.



(a) Filtration von ca. 20 g/l PEG 20 kDa



(b) Filtration von ca. 44 g/l SDES

Abbildung 5.17: Vergleich der Permeatflüsse im Wickelmodul und in der segmentierten Testzelle bei verschiedenen Strömungsbedingungen.



## 6. Anwendung des Modells auf die Ergebnisse der Testzellenversuche

In diesem Kapitel wird versucht, die Ergebnisse der Testzellenversuche auch quantitativ mit Hilfe des osmotischen Modells, des Gelschichtmodells bzw. des Widerstandsmodells zu beschreiben. Das Ziel ist dabei nicht unbedingt die Ableitung eines prädiktiven Prozessmodells, das die Ultrafiltration der untersuchten Stoffsysteme in einem weiten Bereich der Betriebsgrößen beschreiben kann. Es soll vielmehr gezeigt werden, welche Ansätze geeignet sind, die beobachteten lokalen Permeatflüsse und Rückhalte wiederzugeben. Daran wird beurteilt, inwiefern die Modellvorstellungen das gegebene Trennproblem „physikalisch sinnvoll“ beschreiben.

### 6.1. Validierung anhand der Versuche mit Salzlösungen

Zur Überprüfung der Übereinstimmung zwischen dem berechneten Stoffübergang und den Ergebnissen der Testzelle wurden Versuche mit der Niederdruck-UO Membran XLE (Hersteller: Dow) und  $\text{MgSO}_4$  bzw.  $\text{NaCl}$ -Lösungen durchgeführt. Die Verwendung von einfachen Salzlösungen hat den Vorteil, dass die Stoffeigenschaften aus Literaturdaten bekannt und die Anwendbarkeit des osmotischen Modells unbestritten ist, d.h. andere Nebeneffekte der Polarisierung sind nicht zu erwarten. Die Salzlösungen können als binäre Gemische (eine gelöste Komponente) betrachtet werden, da die Stoffströme der Salzionen durch die Elektroneutralität gekoppelt sind.

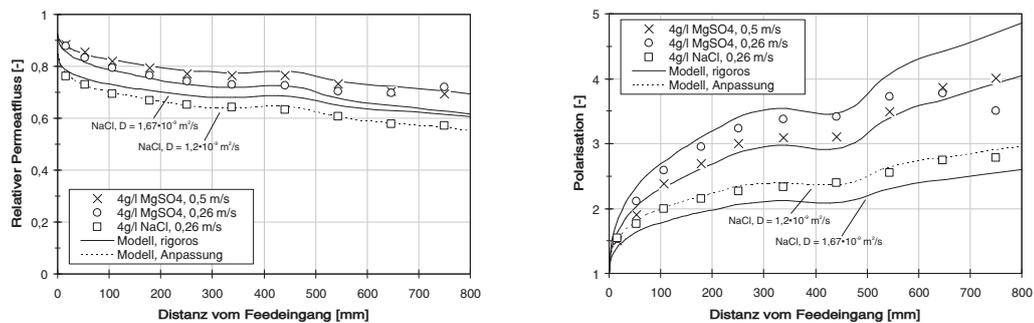
Die experimentelle Methode und die Ergebnisse wurden in Abschn. 5.1.1 dargestellt. Für die Modellrechnung wurden die nachfolgend in Tab. 6.1 aufgelisteten Parameter verwendet. Dies sind die Versuchsbedingungen und die Stoffeigenschaften der Salzlösungen. Für die beiden  $\text{MgSO}_4$ -Versuche wurde keiner der Parameter an die Versuchsergebnisse angepasst. Der osmotische Druck wurde nach van't Hoff (Gl. 2.24) berechnet. Die Diffusionskoeffizienten für beide Salze und die konzentrationsabhängige Aktivitätskorrektur wurden Poling et al. [2001] entnommen. Für den Membranwiderstand wurden die lokalen Werte eingesetzt, wie sie im Wasserversuch mit der Testzelle gemessen wurden.

Die Simulationsergebnisse sind zusammen mit den Versuchsdaten in Abb. 6.1 dargestellt. Für die  $\text{NaCl}$ -Lösung wird mit dem Literaturwert  $1,67 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  für den Diffusionskoeffizienten eine zu geringe Polarisierung berechnet. Eine nahezu vollständige Übereinstimmung ergibt sich jedoch für den etwas geringeren Wert  $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Dies zeigt, wie empfindlich die Membrankonzentration auf Änderungen der Diffusionsgeschwindigkeit reagiert.

## 6. Anwendung des Modells auf die Ergebnisse der Testzellenversuche

Tabelle 6.1: Modellparameter für die Simulation der Salzversuche

Parameter	Wert	Herkunft
pressure	$20 \cdot 10^5$ Pa	Versuchsbedingung
u_feed	0,26 m/s oder 0,5 m/s	Versuchsbedingung
c_feed	3,61 – 3,86 g/l	Versuchsbedingung, Kontrolle über Leitfähigkeit
r_membr	$1,28 \cdot 10^{14} - 1,74 \cdot 10^{14}$ m <sup>-1</sup>	Lokale Reinwasserflüsse, direkt vor Experiment gemessen
osmo_factor	NaCl: 84703 Nm/kg; MgSO <sub>4</sub> : 41156 Nm/kg	Berechnung nach van't Hoff mit $M_{NaCl} = 58,5$ g/mol und $M_{MgSO_4} = 120,4$ g/mol
diffus	NaCl: $1,2 \cdot 10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s; MgSO <sub>4</sub> : $8,5 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s	Literaturwert für NaCl: $1,67 \cdot 10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s; Literaturwert für MgSO <sub>4</sub> : $8,5 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s [Poling et al., 2001]
param_b	NaCl: $10^{-7}$ m/s; MgSO <sub>4</sub> : $10^{-10}$ m/s	Anpassung an gemessene Permeatkonzentrationen (kein Einfluss auf Polarisation da R > 99%)
param_c	NaCl: $2 \cdot 10^{-3}$ ; MgSO <sub>4</sub> : $2,5 \cdot 10^{-3}$	Anpassung an gemessene Permeatkonzentrationen (kein Einfluss auf Polarisation da R > 99%)
visco_factor	0	nicht konzentrationsabhängig ( $c_P < 200$ mg/l)
visco_const	$0,889 \cdot 10^{-3}$ Pas	dynamische Viskosität von Wasser bei 25°C



(a) Verteilung der Permeatflüsse über der Länge des Feedkanals. Die Flüsse sind auf den Reinwasserfluss der Membran bezogen.

(b) Anstieg der Konzentrationspolarisation  $c_M/c_F$  über der Länge des Feedkanals.

Abbildung 6.1: Filtration von MgSO<sub>4</sub> und NaCl Lösungen mit der Membran XLE bei laminarer Überströmung bzw. beim Einsatz eines Feedspacers.

Zur Qualität der Simulation können folgende Aussagen getroffen werden:

- Bei allen drei Versuchen ist festzustellen, dass die Abweichungen der Simulation mit zunehmendem Abstand zum Feedeingang größer werden. Dies ist nachvollziehbar, da die Entwicklung des Konzentrationsprofils an einer gegebenen Position von der gesamten davorliegenden Strecke beeinflusst wird.
- Störungen der Strömung innerhalb der etwa 200  $\mu\text{m}$  starken Konzentrationsgrenzschicht führen im Experiment zu einem Rückgang der Polarisierung, die im Modell natürlich nicht erfasst wird, vgl. das Verhalten für  $\text{MgSO}_4$  bei geringer Überströmungsgeschwindigkeit. Solche Störungen können durch die Dichtungen zwischen den Permeatsegmenten der Testzelle auftreten, vgl. Abschnitt 4.1.3 und Abb. 4.4. Bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten sind die Auswirkungen stärker. Abweichungen wurden jedoch nur im hinteren Bereich der Testzelle beobachtet.
- Der Zusammenhang zwischen dem lokalen Permeatfluss und dem Anstieg der Polarisierung wird korrekt wiedergegeben. Der mittlere Bereich des Membranstreifens, der eine geringere Permeabilität aufweist, führt dementsprechend zu einem geringeren Anstieg der Polarisierung.

Insgesamt funktioniert das Modell zufriedenstellend. Die bestehenden Abweichungen können nachvollziehbar durch die Unvollkommenheiten der experimentellen Anordnung erklärt werden.

## 6.2. Verhalten der Modelle für leistungsmindernde Effekte

Bei der Entwicklung von Membranprozessen wird das Filtrationsverhalten experimentell mit Hilfe von Testzellen oder Membranmodulen untersucht, um die notwendigen Informationen für die Auslegung und den Betrieb einer Anlage zu ermitteln. Die Verwendung einfacher halbempirischer Prozessmodelle erlaubt es oft, die wesentlichen Merkmale des Filtrationsverhaltens – z.B. den osmotischen Druck der Feedlösung oder den „limiting flux“ – mit einer geringen Anzahl empirisch ermittelter Parameter näherungsweise zu beschreiben. Dadurch kann die Anzahl der nötigen Versuche reduziert werden. Häufig werden zwei verschiedene Arten von Experimenten durchgeführt:

1. Verhalten bei steigendem Betriebsdruck – stationäre Druckstufen
2. Verhalten bei steigender Feedkonzentration – Aufkonzentrationsversuch

Bei der Erhöhung des Betriebsdruckes kann es zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Begrenzung des Permeatflusses kommen. Bei der Konzentrationserhöhung wird oft eine logarithmische Abnahme der Permeatflüsse beobachtet.

Für die Ultrafiltration wurden verschiedene Modelle entwickelt, um den unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Stoffsysteme gerecht zu werden. In dieser Arbeit werden drei verschiedene Modellansätze verglichen. Im folgenden Abschnitt wird

zunächst untersucht, wie sich diese Modelle hinsichtlich der *mittleren* Permeatflüsse verhalten, die im Rahmen der oben genannten experimentellen Vorgehensweise beobachtet werden. Anschließend wird das Verhalten der Modelle bei der Berechnung der *lokalen* Filtrationsleistung, die mit der segmentierten Testzelle gemessen werden kann, diskutiert. Das Verhalten hinsichtlich des effektiven lokalen Rückhaltes wird hier nicht berücksichtigt, weil dabei die Eigenschaften der Membran und ggf. der Rückhalt der Deckschicht eine dominante Rolle spielen.

### 6.2.1. Verhalten des integralen Permeatflusses

#### Verhalten bei steigendem Druck

##### a) *Gelschichtmodell*

Aus der Anwendung der Filmtheorie auf das Gelschichtmodell (Gl. 2.25) ist zu erkennen, dass aus der Annahme einer maximalen Konzentration an der Membranoberfläche auch eine obere Grenze für den Permeatfluss folgt. Bei diesem Fluss wird die Gelkonzentration an der Membranoberfläche gerade erreicht. Eine Steigerung der Triebkraft führt zwangsläufig zu einem Zuwachs der Gelschichtdicke, deren hydraulischer Widerstand die Triebkrafteerhöhung vollständig kompensiert. Dieses Verhalten bleibt auch dann erhalten, wenn zusätzlich ein osmotischer Druck wirksam ist. Bei manchen Versuchen wird sogar eine *Abnahme* des Flusses bei weiter steigendem Druck beobachtet, die mit einer Verdichtung der Deckschichtstruktur erklärt wird.

##### b) *Osmotisches Modell*

Denisov [1994] zeigt, dass bei linearem Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Konzentration – also bei Gültigkeit des van't Hoff'schen Gesetzes – keine absolute Begrenzung des Permeatflusses auftreten kann. Bei hohen Drücken verhält sich der über die Membranstrecke gemittelte Permeatfluss dagegen proportional zu  $\bar{p}^{1/3}$ . Eine Begrenzung des Permeatflusses ist alleine mit dem osmotischen Modell nur möglich, wenn der osmotische Druck wesentlich stärker als linear mit der Konzentration steigt [Wijmans et al., 1984].

##### c) *Widerstandsmodell nach Paris et al. [2002]*

Auch das Widerstandsmodell führt nicht zu einer absoluten Begrenzung des Flusses mit steigendem Druck. Allerdings zeigen die Modellrechnungen, dass bei realistischen Werten des spezifischen Widerstandes  $\alpha_0$ , die die experimentell beobachteten Permeatflüsse wiedergeben, bereits kleine Änderungen der Polarisation zu einer großen Widerstandsänderung führen. Dadurch wird der Anstieg der Permeatflüsse mit dem Druck gegenüber dem osmotischen Modell stark reduziert.

#### Verhalten bei steigender Feedkonzentration

##### a) *Gelschichtmodell*

Das Gelmodell nimmt an, dass eine stoffspezifische Gelkonzentration nicht über-

schritten werden kann. Infolgedessen muss das zur Membran transportierte Material vor der bestehenden Gelschicht abgelagert werden. Durch die Dickenzunahme der Gelschicht steigt auch deren hydraulischer Widerstand solange an, bis der konvektive Transport zur Membran im Gleichgewicht mit dem diffusiven Rücktransport steht.

Anhand des eindimensionalen Filmmodells kann leicht gezeigt werden, dass dieser Mechanismus zu einer logarithmischen Abnahme des Permeatflusses bei steigender Feedkonzentration führt. Der Permeatfluss muss vollständig versiegen, wenn die Feedkonzentration gleich der Gelkonzentration ist. Da dieser Wert nach der Vorstellung des Gelmodells eine Stoffkonstante ist, ist der Nullpunkt des Flusses unabhängig von Druck, Strömungsgeschwindigkeit und Membran. Er verschiebt sich auch dann nicht, wenn die Feedlösung gleichzeitig osmotischen Druck ausübt.

**b) Osmotisches Modell**

Wirkt sich die Feedkonzentration nur durch den osmotischen Druck auf den Permeatfluss aus, nimmt die Triebkraft (bei Gültigkeit des Gesetzes von van't Hoff) zunächst linear mit steigender Membrankonzentration ab. Dies gilt jedoch nur, wenn ein sehr hoher Rückhalt der Membran angenommen wird, so dass der osmotische Druck auf der Permeatseite vernachlässigbar ist. Tatsächlich geht aber der Membranrückhalt bei sehr niedrigen Permeatflüssen auf Grund des diffusiven Stofftransportes gegen null. Dies bedeutet, dass sich die Permeatkonzentration der Feedkonzentration annähert. Der Permeatfluss kann daher alleine durch den osmotischen Druck nie völlig verschwinden. Das gilt auch für poröse Membranen, bei denen der diffusive Stofftransport durch die Poren unter normalen Betriebsbedingungen vernachlässigt werden kann. Eigene Messungen des Rückhaltes von SDES an der P005 Membran bestätigen diese Aussage.

Mit Hilfe der Filmtheorie kann wiederum gezeigt werden, dass bei geringen Permeatflüssen mit einer näherungsweise logarithmischen Abhängigkeit des Permeatflusses von der Differenz  $c_F - c_P$  zu rechnen ist. Die Rechnung zeigt auch, dass der Nullpunkt druckabhängig ist. In der halblogarithmischen Darstellung bleibt die Steigung am Nullpunkt (entsprechend dem Stoffübergangskoeffizienten im Gelmodell) annähernd konstant.

**c) Widerstandsmodell nach Paris et al. [2002]**

Beim Widerstandsmodell von Paris et al. [2002] hängt die triebkraftmindernde Wirkung der Polarisation nicht von der Konzentration an der Membranoberfläche ab, sondern von der Dicke und der mittleren Konzentration in der Polarisationsgrenzschicht. Da Polarisation und Widerstand bei sehr geringen Permeatflüssen verschwinden, kann der Permeatfluss auch bei diesem Modell nicht völlig zum Stillstand kommen. Im Bereich hoher Feedkonzentrationen führt auch dieses Modell zu einen annähernd logarithmischen Flussrückgang.

Da die Messung sehr geringer Permeatflüsse mit messtechnischen Ungenauigkeiten verbunden ist, kann der tatsächliche Nullpunkt des Permeatflusses in der Praxis nicht

direkt nachgewiesen werden. Üblich ist daher die Extrapolation mehrerer Messpunkte nahe der unteren Messbereichsgrenze der verwendeten Messtechnik. Das unterschiedliche Verhalten der Modelle nahe dem Nullpunkt des Permeatflusses ist daher als praktisches Unterscheidungskriterium nicht gut geeignet.

Die Ähnlichkeit des beschriebenen Verhaltens der drei Modelle macht deutlich, dass die Auswahl eines geeigneten Modells für ein gegebenes Trennproblem anhand der integralen Filtrationsergebnisse schwierig ist. Mit Hilfe der segmentierten Testzelle wurde daher auch die Verteilung der lokalen Permeatflüsse über die Länge der überströmten Membranstrecke gemessen, um zusätzliche experimentelle Informationen über das Verhalten der untersuchten Stoffsysteme zu erhalten. Nachfolgend werden die Voraussagen der drei Modellansätze hinsichtlich der lokalen Permeatflüsse dargestellt.

### 6.2.2. Verhalten der lokalen Permeatflüsse

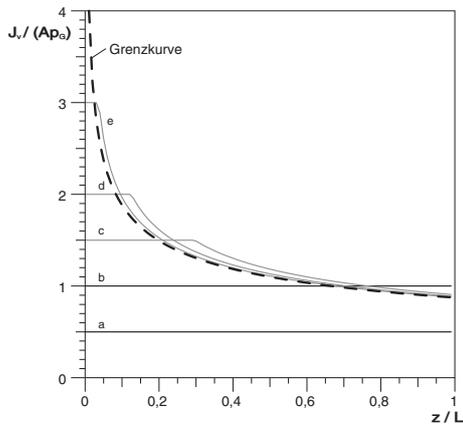
Denisov [1994] hat das hier betrachtete zweidimensionale Stofftransportproblem unter idealisierten Bedingungen auf analytischem Wege gelöst. Aus dieser Lösung lässt sich das typische Verhalten der lokalen Permeatflüsse ableiten. Denisov berücksichtigt sowohl das osmotische Modell als auch den Gelschichtansatz. Seine Lösung beruht auf den folgenden vereinfachenden Annahmen:

- Laminares, voll entwickeltes Geschwindigkeitsprofil in einem geraden, schlitzförmigen Strömungskanal.
- Der Druckverlust zwischen Feed und Retentatseite ist gegenüber dem Betriebsdruck vernachlässigbar.
- Die axiale Peclet-Zahl ist sehr groß, d.h. die Diffusion in der Richtung der Hauptströmung kann vernachlässigt werden.
- Der Rückhalt der Membran beträgt 100%.
- Der Diffusionskoeffizient und die Viskosität sind konzentrationsunabhängig.
- Für das Gelschichtmodell wird außerdem angenommen:
  - Die Dicke der Gelschicht ist gering im Vergleich zur Kanalhöhe, d.h. die Geschwindigkeitsverteilung des laminaren Crossflows wird durch die Gelschicht nicht beeinflusst.
  - Die Feedkonzentration ist deutlich geringer als die Gelkonzentration.

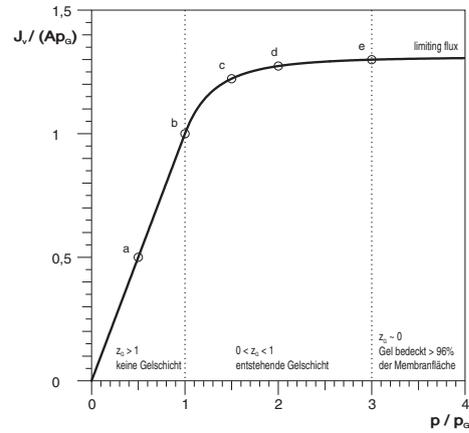
#### Wirkung einer Gelschicht mit konstanter Konzentration

Wird zunächst nur die Bedingung des Gelschichtmodells  $c_M \leq c_{Gel}$  berücksichtigt, und der osmotische Druck der Feedlösung vernachlässigt, ergibt sich folgendes Verhalten (vgl. Abbildung 6.2a und b):

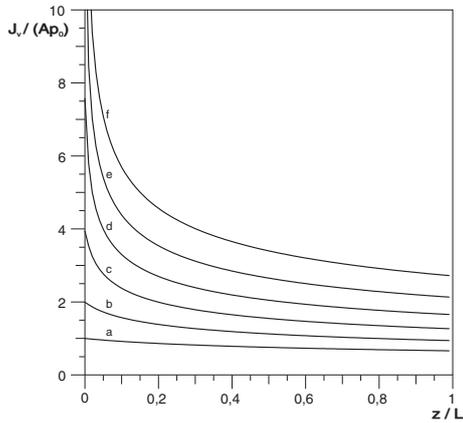
## 6.2. Verhalten der Modelle für leistungsmindernde Effekte



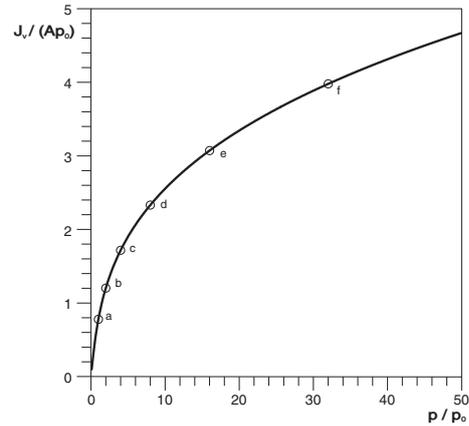
(a) Lokale Permeatflüsse bei verschiedenen Betriebsdrücken nach dem Gelschichtmodell.



(b) Integraler Permeatfluss vs. Druck nach dem Gelschichtmodell.



(c) Lokale Permeatflüsse bei verschiedenen Betriebsdrücken nach dem osmotischen Modell.



(d) Integraler Permeatfluss vs. Druck nach dem osmotischen Modell.

Abbildung 6.2: Verhalten der lokalen und integralen Permeatflüsse für das Gelschichtmodell und das osmotische Modell. Die gekennzeichneten Punkte auf der rechten Seite korrespondieren mit den Kurven auf der linken Seite. Die Darstellungen basieren auf der analytischen Lösung von Denisov (1994). Der charakteristische Druck  $\bar{p}_G$  bzw.  $\bar{p}_0$  enthält die Abhängigkeit von den übrigen Betriebsbedingungen (siehe Text).

- Am Eingang des Feedkanals ist die Membrankonzentration gleich der Feedkonzentration. Der Eingangsbereich des Feedkanals ist daher gelfrei. Da der osmotische Druck nicht berücksichtigt wird, entspricht der Permeatfluss dem Reinwasserfluss. Die Konzentration an der Membran steigt unter diesen Bedingungen linear an.
- Nach einer endlichen Fließstrecke  $z_G^\dagger = z_G/L$  erreicht die Membrankonzentration

## 6. Anwendung des Modells auf die Ergebnisse der Testzellenversuche

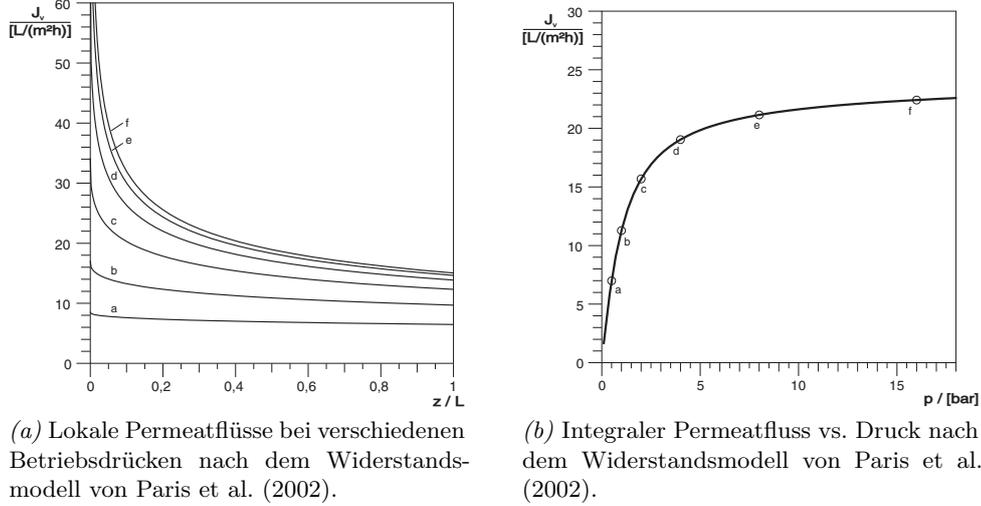


Abbildung 6.3: Verhalten der lokalen und integralen Permeatflüsse für das Widerstandsmodell von Paris et al. [2002]). Die gekennzeichneten Punkte auf der rechten Seite korrespondieren mit den Kurven auf der linken Seite. Die Darstellungen wurden mit dem Finite-Differenzen-Modell berechnet. ( $c_F = 42 \text{ g/l}$ ,  $\bar{u} = 0,26 \text{ m/s}$ ,  $D = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\alpha_0 = 2 \cdot 10^{10} \text{ m}/(\text{g Pa})$ )

den Wert  $c_G$ . Diese Position, an der die Deckschichtbildung auf der Membran beginnt, hängt von den Betriebsbedingungen ab:

$$z_G^+ = \frac{c_G}{c_F} \frac{6 D^2 \bar{u}}{A^3 \bar{p}^3 L h_{ch}} \quad (6.1)$$

Erst ab einem bestimmten Betriebsdruck  $\bar{p} = \bar{p}_G$  beginnt die Gelschichtbildung am Retentatende des Strömungskanals. Mit zunehmendem Druck geht  $z_G^+$  auf Grund des Zusammenhanges  $z_G^+ = (\bar{p}/\bar{p}_G)^{-3}$  schnell gegen null, d.h. die Gelschicht bedeckt für  $\bar{p}/\bar{p}_G > 3$  mehr als 96% der Membranoberfläche.

- Der Permeatfluss folgt der Beziehung

$$J_v(z^+) = \begin{cases} A\bar{p} & z^+ \leq z_G^+ \\ A\bar{p} \left[ \frac{3z^+}{2z_G^+} - \frac{1}{2} \right]^{-1/3} & z^+ > z_G^+ \end{cases} \quad (6.2)$$

mit der Membranpermeabilität  $A$  und dem Reinwasserfluss  $J_{v,0} = A\bar{p}$ .

- Aus der Definition von  $z_G^+$  und der Form der Permeatflussfunktion ist erkennbar, dass  $J_v(z^+/\bar{u})$  unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist.
- Mit zunehmendem Betriebsdruck, geht  $z_G^+ \rightarrow 0$  und die lokalen Permeatflüsse nähern sich der Grenzkurve

$$J_v(z^+) = A\bar{p}_G \left[ \frac{3}{2} z^+ \right]^{-1/3} \quad \text{mit} \quad \bar{p}_G = \left[ \frac{6 c_G D^2 \bar{u}}{c_F A^3 L h_{ch}} \right]^{1/3} \quad (6.3)$$

- Die Integration dieser Permeatflusskurve über die Kanallänge ergibt auch einen Ausdruck für den maximalen 'limiting' Fluss:

$$J_{v,max} = (3/2)^{2/3} A \bar{p}_G = 1,31 \left[ \frac{6 c_G D^2 \bar{u}}{c_F L h_{ch}} \right]^{-1/3} \quad (6.4)$$

Der Ausdruck ist nur gültig, solange die Feedkonzentration wesentlich kleiner als  $c_G$  ist. Wird sie bis zur Gelkonzentration erhöht, geht der Permeatfluss proportional zu  $-\log(c_F)$  gegen null.

Das beschriebene Verhalten der lokalen Permeatflüsse bleibt erhalten, wenn zusätzlich zur Gelkonzentration auch ein osmotischer Druck wirksam ist, denn im Bereich der Gelschicht gilt  $c_M = c_G$ , d.h. der feedseitige osmotische Druck und die effektive Triebkraft bleiben über die Fließstrecke konstant. Die Position  $z_G$ , an der die Gelschicht beginnt, verschiebt sich jedoch durch die Wirkung des osmotischen Druckes nach hinten. Vor dem Erreichen der Gelkonzentration, bzw. im Bereich vor  $z_G$  hat das Gelschichtmodell keinen Einfluss; der lokale Permeatfluss entwickelt sich entsprechend dem osmotischen Modell.

### Wirkung des osmotischen Druckes

Für Feedlösungen, die einen osmotischen Druck entsprechend  $\pi = a_{osm} \cdot c$  ausüben, kann aus der analytischen Lösung von Denisov [1994] folgendes Verhalten abgeleitet werden (vgl. Abbildung 6.2c und d):

- Die analytische Lösung für den lokalen Permeatfluss ist eine komplizierte Potenzfunktion von  $z^+$  (vgl. Denisov [1994]). Die Form der Kurven ist nur vom Verhältnis des Betriebsdruckes  $\bar{p}$  zu einem charakteristischen Druck  $\bar{p}_0$  abhängig, der die übrigen Betriebsbedingungen vereint:

$$\bar{p}_0 = \left[ \frac{6 D^2 \bar{u}}{a_{osm} c_F A^3 L h_{ch}} \right]^{1/2} \quad (6.5)$$

Die lokalen Permeatflüsse lassen sich näherungsweise durch Funktionen der Form  $J_v(z^+) = a \cdot (z^+)^{-b}$ ;  $0 < b < 1$  beschreiben, wobei die Konstante  $a$  und der Exponent  $b$  von den Betriebsbedingungen abhängig ist. Die Krümmung der Kurven wird mit steigendem Druck immer extremer.

- Der Permeatfluss nimmt bei steigendem Druck langsamer zu. Es gibt jedoch keine Limitierung des Flusses. Bei hohen Drücken wächst der integrale Permeatfluss proportional zu  $\bar{p}^{1/3}$ .
- Mit steigendem Betriebsdruck nimmt auch die maximale Membrankonzentration immer weiter zu (bei hohen Drücken annähernd linear), und der Konzentrationsanstieg am Eingang des Strömungskanals wird immer steiler. Der lokale Permeatfluss beginnt unmittelbar am Beginn der Membranstrecke auf dem Niveau des Reinwasserflusses und fällt dann innerhalb einer kurzen Einlaufstrecke stark ab.

### Wirkung des Widerstandes der Polarisationschicht nach Paris et al. (2002)

Für das Verhalten der Permeatflüsse nach dem Widerstandsmodell sind keine analytischen Ausdrücke verfügbar. Abbildung 6.3a und b zeigen eine Beispielrechnung. Das Verhalten kann wie folgt beschrieben werden:

- Mit steigendem Druck scheinen sich die lokalen Permeatflüsse wie beim Gelschichtmodell einer Grenzkurve zu nähern, da der Anstieg des integralen Permeatflusses bei hohen Drücken sehr gering ist.
- Die Kurvenform der lokalen Permeatflüsse ändert sich bei steigendem Druck ebenso wie beim osmotischen Modell. Sie lassen sich wiederum näherungsweise durch Funktionen der Form  $J_v(z^+) = a \cdot (z^+)^{-b}$ ;  $0 < b < 1$  beschreiben. Mit steigendem Druck nimmt der Exponent  $b$  zu und erreicht bei hohen Drücken den Wert 0,31, d.h. die Krümmung entspricht dann etwa der Krümmung der Grenzkurve beim Gelschichtmodell ( $b = 1/3$ ).

Das Widerstandsmodell hat sowohl Eigenschaften vom osmotischen Modell als auch vom Gelmodell. Während die beiden klassischen Modelle jedoch durch zwei unabhängige Parameter mit klarer physikalischer Bedeutung kontrolliert werden –  $a_{osm}$  und  $c_G$  – verfügt das Widerstandsmodell nur den Parameter  $\alpha_0$ , der sowohl die Krümmung der Kurven als auch die Lage der „Grenzkurve“ bestimmt.

### 6.3. Diskussion der Modellierung für Polyethylenglykol (PEG)

Bei laminarer Überströmung sind die Permeatflüsse nur sehr schwach vom Betriebsdruck abhängig. Sie fallen mit dem typischen Verlauf der Grenzkurve des Gelschichtmodells (Abb. 6.2c) über die Fließstrecke ab. Die Permeatkonzentrationen steigen dagegen sowohl mit zunehmendem Druck als auch mit wachsender Distanz zum Feedeingang stark an. Der Anstieg über die Fließstrecke ist jedoch annähernd linear, er folgt also nicht den stark gekrümmten Permeatflusskurven.

Mit Hilfe des Gelschichtmodells kann der prinzipielle Verlauf der Permeatflüsse bei den höchsten getesteten Drücken gut wiedergegeben werden (Abb. 6.4b). Allerdings kann das Gelmodell nicht die beobachtete Druckabhängigkeit der Permeatflüsse darstellen. Die PEG-Lösung weist im Gegensatz zu den Tensidlösungen auch keine stark konzentrationsabhängige Viskosität auf, die eine Gelschichtbildung nahelegen würde. Die Annahme einer konstanten Konzentration an der Membranoberfläche widerspricht zudem dem beobachteten Anstieg der Permeatkonzentrationen. Bei turbulenter Über-

Table 6.2: Modellparameter für die Simulation der UF von PEG bei laminarer und turbulenter Überströmung

Parameter	laminar $c_F = 10 - 20 \text{ g/l}$ $\bar{u} = 0,26 - 0,5 \text{ m/s}$	turbulent $c_F = 20 \text{ g/l}$ $\bar{u} = 0,88 \text{ m/s}$
pressure	3 – 15 bar	1,5 – 9 bar
u_feed	0,26 m/s bzw. 0,5 m/s (Re = 200 bzw. 400)	0,88 m/s (Re $\approx$ 5700)
c_feed	9,7 bzw. 18 g/l (Feedprobe)	20,4 g/l (Feedprobe)
r_membr	$2,56 \cdot 10^{13} - 3,12 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ (Messung der lokalen Reinwasserflüsse)	$2,56 \cdot 10^{13} - 3,12 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ (Messung der lokalen Reinwasserflüsse)
diffus	$8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (Anpassung)	$1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Anpassung)
paris_resistance	$1,2 \cdot 10^{11} \text{ m/kg/Pa}$ (Anpassung)	$1,2 \cdot 10^{10} \text{ m/kg/Pa}$ (Anpassung)
rejection	(Permeatkonzentrationen nicht ausgewertet)	0,9997 (Anpassung)
visco_factor	$1,11 \cdot 10^{-4} \text{ Pas/(g/l)}$ (eigene Viskositätsmessung)	$1,11 \cdot 10^{-4} \text{ Pas/(g/l)}$ (eigene Viskositätsmessung)
visco_const	$0,889 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$ (Viskosität von Wasser)	$0,889 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$ (Viskosität von Wasser)
effective_viscosity		$3,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (eigene Viskositätsmessung)

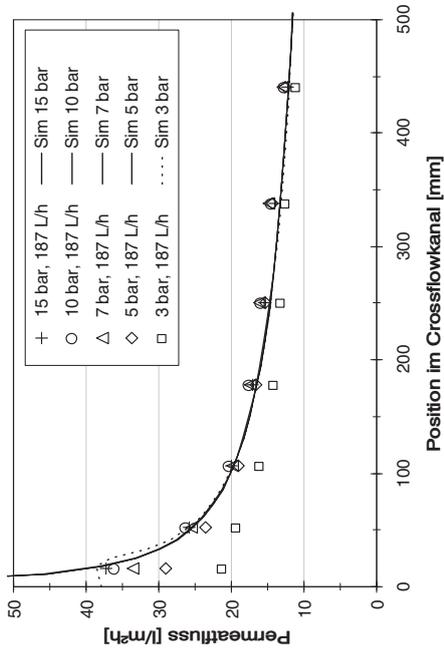
strömung versagt das Gelschichtmodell vollständig, da bei diesem Versuch kein „limiting flux“ erreicht wird, während die Permeatflüsse dennoch über die Fließstrecke abnehmen. Der osmotische Druck kommt nicht als Ursache für die Abnahme der Permeatflüsse in Frage. Infolge der hohen molaren Masse des Polymers (20 kDa) ist der osmotische Druck selbst bei hohen Konzentrationen vernachlässigbar klein.

Als Alternative wird die Eignung des Widerstandsmodells von Paris et al. [2002] untersucht. Es zeigt im Gegensatz zum Gelschichtmodell eine „weiche“ Begrenzung der Permeatflüsse bei Druckerhöhung, d.h. die Druckabhängigkeit bei laminarer und turbulenter Überströmung wird besser wiedergegeben (Abb. 6.4a und c). Das Widerstandsmodell ist im Prinzip auch in der Lage, das Anwachsen der Permeatkonzentrationen darzustellen (Abb. 6.4d). Die für die Simulation verwendeten Parameter sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Die angepaßten Werte des Diffusionskoeffizienten stimmen gut mit der von Ganguly und Bhattacharya [1994] benutzten empirischen Formel  $D = 2,74 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot M^{-1/3}$  überein, die für  $M = 20000$  einen Wert von  $D = 1,01 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  ergibt.

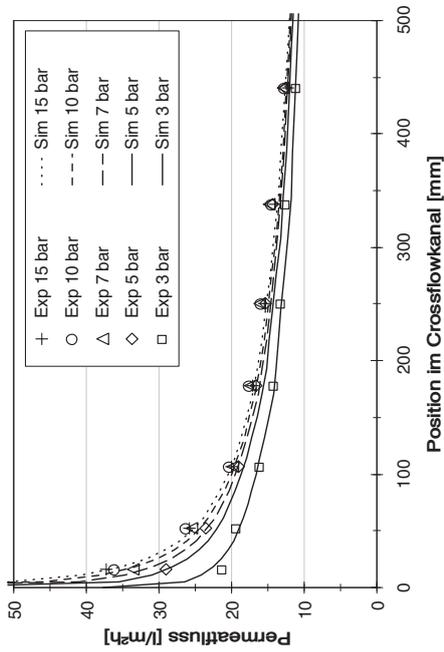
Die Werte für den Diffusionskoeffizienten und den spezifischen Widerstand  $\alpha_0$  können bei laminarer Überströmung sowohl für die beiden getesteten Feedkonzentrationen als auch für die beiden Überströmungsgeschwindigkeiten verwendet werden. Die größten Abweichungen treten bei 10 g/l und dem niedrigsten Druck  $\bar{p} = 3$  bar auf; der Permeatfluss im ersten Segment der Testzelle wird um maximal 30% unterschätzt. Für alle Versuche unter laminaren Strömungsbedingungen ist das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die Übereinstimmung zwischen den Simulationsergebnissen und den gemessenen Permeatflüssen  $> 94\%$ . Für die in Abbildung 6.4a dargestellten Kurven gilt  $R^2 > 97,2\%$ .

Obwohl die berechneten Membrankonzentrationen sowohl mit dem Druck als auch über die Länge der Fließstrecke zunehmen, ist eine korrekte Wiedergabe des beobachteten Anstiegs der Permeatkonzentrationen nicht möglich. Die Abhängigkeit vom Druck ist im Modell zu schwach, und die berechneten Kurven weisen eine starke Krümmung in den ersten 100 mm der überströmten Strecke auf, während die experimentellen Daten einen gleichmäßigen Anstieg über die gesamte Länge der Testzelle zeigen. Dieses Verhalten wird auch für das nichtionische Tensid beobachtet; es kann im Rahmen der untersuchten Modelle nicht erklärt werden.

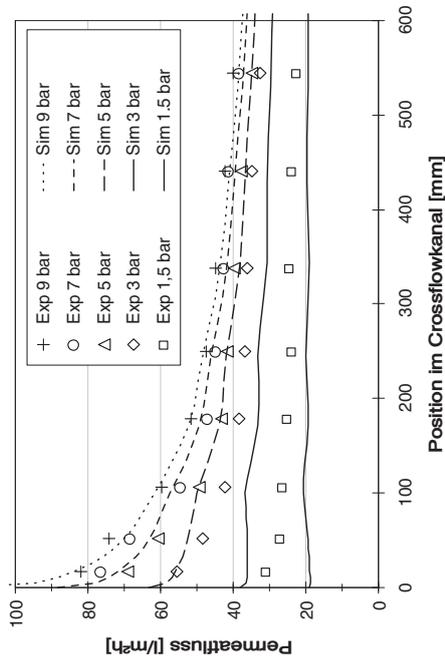
Bei turbulenter Überströmung tritt keine Begrenzung der Permeatflüsse mit dem Druck auf. Sie nehmen wiederum mit zunehmender Distanz vom Feedeingang ab, allerdings ist die Krümmung der Kurven wesentlich geringer als beim laminaren Versuch. Mit dem Widerstandsmodell kann der Verlauf der Permeatflüsse nur annähernd wiedergegeben werden (Abb. 6.4c). Die experimentellen Werte werden bei geringen Drücken unterbestimmt. Um die etwa zweimal höheren Permeatflüsse und die geringe Krümmung der Kurvenverläufe zu erreichen, muss der spezifische Widerstand um eine Größenordnung gesenkt werden. Die berechnete Membrankonzentration steigt dadurch stark an – von ca. 100 g/l bei laminarer Strömung und  $\bar{p} = 15$  bar auf 600 g/l. Dies widerspricht aber den gemessenen Permeatkonzentrationen, die bis zu 8 mal kleiner sind als bei laminarer Überströmung. Eine realistische Berechnung der Deckschichtbildung



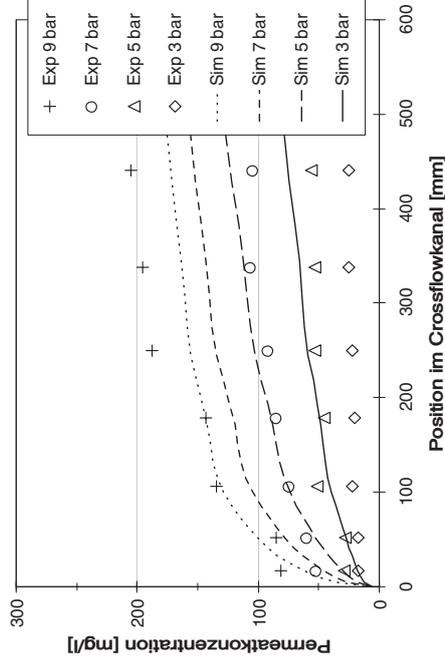
(a) Permeatflüsse bei laminarer Überströmung mit  $\bar{u} = 0,5$  m/s ( $c_F = 20$  g/l) nach dem Widerstandsmodell nach Paris et al. (2002).



(b) Permeatflüsse bei laminarer Überströmung mit  $\bar{u} = 0,5$  m/s ( $c_F = 20$  g/l) nach dem Gelschichtmodell.



(c) Permeatflüsse bei turbulenter Überströmung mit  $\bar{u} = 0,88$  m/s ( $c_F = 20$  g/l) nach dem Widerstandsmodell nach Paris et al. (2002).



(d) Permeatkonzentrationen bei turbulenter Überströmung mit  $\bar{u} = 0,88$  m/s ( $c_F = 20$  g/l) nach dem Widerstandsmodell nach Paris et al. (2002).

Abbildung 6.4: Simulationsergebnisse (durchgezogene Linien) und experimentelle Ergebnisse (Datenpunkte) für die Filtration von PEG bei laminarer und turbulenter Überströmung.

ist für den Fall der turbulenten Überströmung offenbar mit dem Widerstandsmodell nicht möglich.

## 6.4. Diskussion der Modellierung für das anionische Tensid SDES

### 6.4.1. Modell für die Filtration bei laminarer Überströmung

Das Verhalten der lokalen Permeatflüsse bei der Druckvariation kann erfolgreich mit der Kombination von osmotischem Modell und Gelschichtmodell beschrieben werden. Die Verwendung des osmotischen Modells ist hier gerechtfertigt, da die Tensidlösung nachweislich die wirksame Triebkraft vermindert. Wendler [2003] hat mit entsprechenden Nanofiltrationsversuchen gezeigt, dass ein Permeatfluss erst oberhalb eines zur Konzentration proportionalen Mindestdruckes nachweisbar ist. Der dabei für SDES ermittelte Wert  $a_{osm} = 3900 \text{ Pa}/(\text{kg}/\text{m}^3)$  ist bedingt durch die Mizellbildung geringer als der Wert, der sich nach dem Gesetz von van't Hoff für SDES-Einzelmoleküle ergeben würde. Die Verwendung des Gelschichtmodells beruht auf der beobachteten Annäherung der lokalen Permeatflüsse an eine Grenzkurve (vgl. Abbildung 5.7a auf Seite 75).

Alle verwendeten Modellparameter sind in Tab. 6.3 zusammengefasst. Der Membranwiderstand, die Viskosität und die Gelkonzentration von 218 g/l wurden in unabhängigen Messungen bestimmt. Der Diffusionskoeffizient, der osmotische Koeffizient und der Rückhalt wurden an die experimentellen Daten angepasst. Die berechneten lokalen Permeatflüsse für  $c_F = 40 \text{ g/l}$  und  $\bar{u} = 0,26 \text{ m/s}$  sind in Abb. 6.5 dargestellt. Die Kurven geben die experimentellen Werte sehr gut wieder. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  der Korrelation zwischen Experiment und Simulation ist für alle im Diagramm gezeigten Druckstufen  $> 0,93$ .

Das Modell kann die Abhängigkeit von der Feedkonzentration und der Überströmungsgeschwindigkeit nicht sehr gut wiedergeben. Für  $c_F = 60 \text{ g/l}$  und  $80 \text{ g/l}$  ist daher jeweils eine Veränderung des Diffusionskoeffizienten, der Gelschichtkonzentration und des osmotischen Koeffizienten entsprechend der Angaben in Tab. 6.3 notwendig. Bei der Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit ist eine bessere Anpassung bei geringfügiger Verminderung des Diffusionskoeffizienten möglich.

Die Notwendigkeit der Anpassungen kann durch die Konzentrationsabhängigkeit der Stoffeigenschaften innerhalb der Polarisationschicht begründet werden. Nach Rosén und Trägårdh [1993] ist die Annahme einer konstanten Diffusivität entsprechend dem Filmmmodell bei makromolekularen Lösungen nicht mehr zulässig. Holtz [1979] und Wiley und Fletcher [2003] weisen die Bedeutung der konzentrationsabhängigen Stoffeigenschaften bei der Simulation von druckgetriebenen Membranprozessen nach. Die Schwierigkeit liegt hier jedoch in der korrekten Beschreibung des komplexen Verhaltens der Tensidlösungen im Rahmen der einfachen Stofftransportmodelle. Für die Tensidlösungen ist die effektive Diffusionsgeschwindigkeit von der Bildung der Mizellen abhän-

#### 6.4. Modellierung für das anionische Tensid SDES

Tabelle 6.3: Modellparameter für die Simulation der UF des anionischen Tensides SDES bei laminarer Überströmung

Parameter	$c_F \approx 40$ g/l	$c_F \approx 60$ g/l	$c_F \approx 80$ g/l
pressure	1,5 – 10 bar	1,5 – 10 bar	1,5 – 10 bar
u_feed	0,26 m/s und 0,5 m/s	0,26 m/s und 0,5 m/s	0,26 m/s und 0,5 m/s
c_feed	40,2 – 44,9 g/l (Feedprobe)	54,2 – 57,6 g/l (Feedprobe)	70,8 – 79,5 g/l (Feedprobe)
r_membr	$2,33 \cdot 10^{13}$ – $2,44 \cdot 10^{13}$ m <sup>-1</sup> (Messung der lokalen Reinwasserflüsse)	$1,96 \cdot 10^{13}$ – $2,1 \cdot 10^{13}$ m <sup>-1</sup> (Messung der lokalen Reinwasserflüsse)	$1,96 \cdot 10^{13}$ – $2,1 \cdot 10^{13}$ m <sup>-1</sup> (Messung der lokalen Reinwasserflüsse)
osmo_factor	1900 Nm/kg (Anpassung)	1650 Nm/kg (Anpassung)	1450 Nm/kg (Anpassung)
diffus	$1,9 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s (Anpassung f. 0,26 m/s) $2,2 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s (Anpassung für 0,5 m/s)	$1,5 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s (Anpassung f. 0,26 m/s) $1,6 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s (Anpassung für 0,5 m/s)	$1,2 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s (Anpassung f. 0,26 m/s) $1,3 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s (Anpassung für 0,5 m/s)
c_gel	218 g/l (Aufkonzentrationsversuch mit Wickelmodul)	300 g/l (Anpassung)	300 g/l (Anpassung)
rejection	0,976 (Anpassung)	0,976	0,976
visco_factor	$6,52 \cdot 10^{-5}$ Pa s/(g/l) (Viskositätsmessung)	$6,52 \cdot 10^{-5}$ Pa s/(g/l) (Viskositätsmessung)	$6,52 \cdot 10^{-5}$ Pa s/(g/l) (Viskositätsmessung)
visco_const	$0,889 \cdot 10^{-3}$ Pa s (Viskosität von Wasser)	$0,889 \cdot 10^{-3}$ Pa s (Viskosität von Wasser)	$0,889 \cdot 10^{-3}$ Pa s (Viskosität von Wasser)

gig, die wiederum durch die Tensidkonzentration und andere Größen (z.B. Scherkräfte) bestimmt wird, vgl. Abschnitt 2.4. Für diese Zusammenhänge stehen keine geeigneten Modelle zur Verfügung, die die speziellen Bedingungen der Crossflow-Filtration berücksichtigen. Deshalb ist eine Anpassung von Diffusionskoeffizient und osmotischem Koeffizient an die experimentellen Ergebnisse nur jeweils für einen eingeschränkten Betriebsbereich möglich.

Der Rückhalt des Tensides kann ebenfalls nicht mit den üblichen Rückhaltmodellen erklärt werden, die einen Zusammenhang zwischen der Konzentration an der Membranoberfläche und der Permeatkonzentration herstellen. Da die Membrankonzentration vom Permeatfluss abhängig ist, wäre eine Veränderung der Permeatkonzentrationen mit dem Druck und der Position im Feedkanal zu erwarten. Tatsächlich wird nur eine starke Abhängigkeit von der Feedkonzentration beobachtet, obwohl die Variation von  $c_F = 40 - 80$  g/l sehr viel kleiner ist als der Bereich der für  $c_M$  berechneten Werte von  $40 - 300$  g/l (vgl. Abbildungen 5.7b und 5.4). Offenbar spielt der Selbstrückhalt der

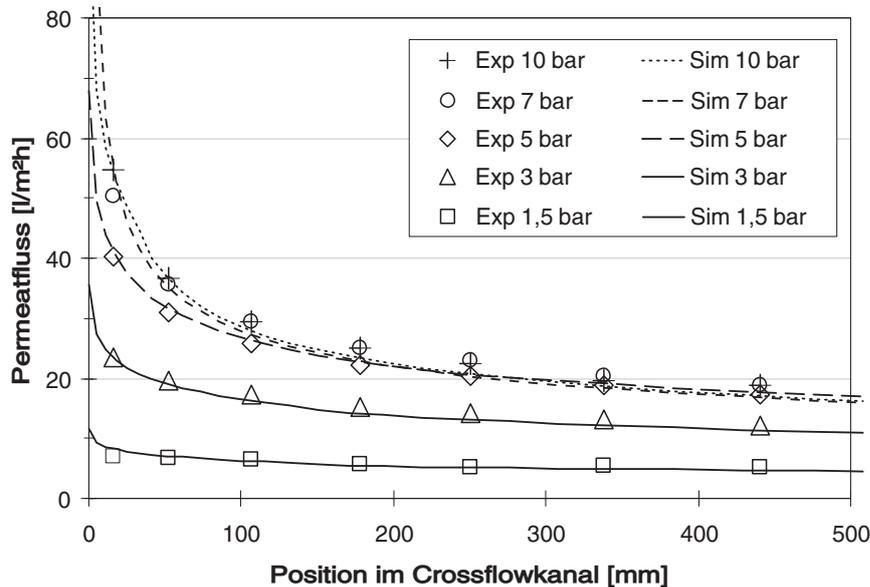


Abbildung 6.5: Simulationsergebnisse (durchgezogene Linien) und experimentelle Ergebnisse (Datenpunkte) für den Versuch mit 40 g/l SDES bei laminarer Überströmung mit  $\bar{u} = 0,26$  m/s.

Tensidschicht eine dominante Rolle. Da dies auch unterhalb der beobachteten Begrenzung der Permeatflüsse durch die Gelschichtbildung der Fall ist, muss schon *vor* dem Erreichen der Gelkonzentration eine membranartige Anordnung der vor der Membran abgelagerten Tensidmoleküle bestehen, wie von Akay et al. [2000] beschrieben. Für diese Vorgänge existieren bisher keine quantitativen Modelle. Es ist anzunehmen, dass neben dem konzentrationsabhängigen Phasenwechsel der mizellaren Tensidlösungen auch die Adsorption an der Membranoberfläche sowie die orientierende Wirkung des Permeatflusses und des Druckgradienten innerhalb der Deckschicht eine Rolle spielt. Auf Grund des annähernd konstanten effektiven Rückhaltes im Experiment wird die Permeatkonzentration in der Simulation aus der Konzentration in der Kernströmung berechnet.

Die mit Hilfe dieser Anpassungen erzielte Korrelation kann Tab. 6.4 entnommen werden. Die niedrigen Werte von  $R^2$  bei  $\bar{p} = 1,5$  bar beruhen auf etwa 15 – 30% zu niedrig berechneten Permeatflüssen über die gesamte Länge der Fließstrecke.

#### 6.4.2. Modell für die Filtration bei turbulenter Überströmung

Die Messungen mit der Testzelle bei turbulenter Überströmung zeigen einen starken Abfall der Permeatflüsse innerhalb der ersten 100 mm der überströmten Strecke und dahinter eine moderate, annähernd lineare Abnahme. Dieser zweiteilige Verlauf ist bei hohen Drücken besonders ausgeprägt (Abb. 5.7c). Die Entwicklung der Permeatkonzentrationen lässt vermuten, dass innerhalb der ersten 100 mm eine Veränderung in

Tabelle 6.4: Bestimmungsmaß  $R^2$  für die Korrelation zwischen berechneten und mit der Testzelle gemessenen lokalen Permeatflüssen innerhalb der ersten 500 mm der Fließstrecke.

	$\bar{u} = 0,26 \text{ m/s}$	$\bar{u} = 0,5 \text{ m/s}$
$c_F = 40 \text{ g/l}$	$\geq 0,93$	$\geq 0,93$
$c_F = 60 \text{ g/l}$	$\geq 0,91$	$\geq 0,89$
$c_F = 80 \text{ g/l}$	$\geq 0,98$ (3 – 10 bar) 0,41 (1,5 bar)	$\geq 0,96$ (3 – 10 bar) 0,32 (1,5 bar)

der Struktur der abgelagerten Tensidschicht auf der Membran stattfindet. In diesem Bereich steigen die Permeatkonzentrationen an, während sie dahinter druck- und positionsunabhängig konstant bleiben (Abb. 5.7d).

Das im Abschnitt 6.4.1 für die laminare Überströmung diskutierte Stofftransportmodell ist nicht in der Lage, die relativ geringe Krümmung der Permeatflusskurven realistisch wiederzugeben. Da die beobachteten Permeatflüsse etwa 4 bis 5 mal größer sind als bei laminarer Überströmung, muss auch der diffusive Stofftransport entsprechend verstärkt sein, denn sonst würde die Konzentration an der Membranoberfläche innerhalb einer kurzen Einlaufstrecke sehr stark ansteigen und unrealistisch hohe Werte annehmen. Ein zehnfach größerer Wert des Diffusionskoeffizienten wäre dafür nötig. Selbst wenn angenommen wird, dass die turbulente Überströmung zu einem wesentlich besseren Stofftransport entsprechend einem größeren effektiven Diffusionskoeffizienten führt, ist diese Erklärung nicht zufriedenstellend, denn auch der Wert des osmotischen Koeffizienten muss vermindert werden, um die hohen Permeatflüsse richtig wiederzugeben. Auf eine Darstellung der angepassten Simulationsergebnisse wird daher an dieser Stelle verzichtet.

Scheinbar ist das osmotische Modell für dieses Trennproblem nur eine schlecht geeignete Approximation der realen Vorgänge. Da auf Grund des konstanten effektiven Rückhaltes von einer strukturierten Deckschicht an der Membranoberfläche ausgegangen wird (siehe Abschnitt 6.4.1) ist die Bedeutung und die korrekte Berechnung des osmotischen Druckes nicht klar.

## 6.5. Diskussion der Modellierung für das nichtionische Tensid APG

Das Filtrationsverhalten von APG unterscheidet sich deutlich von dem der anderen Lösungen durch die ausgeprägte Neigung zur Bildung einer flussbegrenzenden Gelschicht. Die dynamische Untersuchung hat gezeigt, dass diese Gelschicht schon bei einer geringen Konzentration entsteht und eine nicht vernachlässigbare Dicke annimmt. Bei den Versuchen mit laminarer Strömung führt dies durch den engen Strömungskanal zu einem annähernd konstanten Permeatfluss, der vom Druck und der Position im Strö-

mungskanal unabhängig ist. Die Permeatkonzentrationen sind ebenfalls über die Länge der Membranstrecke konstant, steigen jedoch mit dem Druck an. Es wird deshalb auch auf Grund des in Abb. 5.5 dargestellten Zusammenhangs zwischen Permeatkonzentration und Deckschichtwiderstand vermutet, dass die Druckerhöhung zu einer Kompression bzw. Konzentrationserhöhung der Deckschicht führt. Ein signifikanter Rückhalt der Deckschicht wie bei SDES tritt offenbar nicht auf.

Keines der untersuchten Modelle kann den von der Fließstrecke unabhängigen Permeatfluss beschreiben. Auf Grund des axialen Stofftransportes geht das Gelschichtmodell von einer kontinuierlich wachsenden Gelschicht entlang der Fließstrecke aus, die wie beim PEG (Abb. 5.6a) zu einem asymptotisch abnehmenden Permeatfluss führt. Auch das Widerstandsmodell von Paris et al. [2002] nimmt eine Zunahme des Widerstandes der Konzentrationsgrenzschicht an.

Bei turbulenter Überströmung wird ein starker Rückgang der Permeatflüsse über die überströmte Membranstrecke beobachtet. Ab etwa 200 mm sind die Permeatflüsse vom Filtrationsdruck unabhängig. Die Permeatkonzentrationen steigen mit dem Druck und der Fließstrecke gleichmäßig an. Auch in diesem Fall ist das Gelschichtmodell nicht geeignet, weil es den Bereich der druckabhängigen Permeatflüsse am Feedeingang nicht beschreiben kann. Der osmotische Druck reicht bei der angenommenen geringen Gelkonzentration in keinem Fall aus, um die Permeatflüsse in dem beobachteten Maß zu reduzieren. Zudem sind nach dem Gelmodell nicht nur die Permeatflüsse konstant, sondern auch die Membrankonzentration sollte unabhängig vom Druck und von der Position im Feedkanal sein, was der beobachteten Entwicklung der Permeatkonzentrationen widerspricht.

Das Widerstandsmodell von Paris et al. [2002] kann prinzipiell sowohl die steigenden Permeatkonzentrationen als auch die Limitierung der Permeatflüsse wiedergeben, es führt jedoch entweder zu einer zu raschen Abnahme der Permeatflüsse im Einlaufbereich, oder die Permeatflüsse am Retentatende werden zu hoch berechnet. Es kann kein geeigneter Wert für den spezifischen Widerstand  $\alpha_0$  gefunden werden.

### 6.6. Zusammenfassung der Modellierungsergebnisse

Die Messungen mit der segmentierten Testzelle lassen viele Details über das Filtrationsverhalten der drei untersuchten Stoffsysteme erkennen, die anhand der integralen Permeatflüsse und Rückhalte nicht erkennbar wären. Während die Polarisation bzw. die Deckschichtbildung mit Ausnahme des nichtionischen Tensids zu der erwarteten Abnahme der Permeatflüsse über die Länge der Fließstrecke führt, ist das Verhalten der Konzentrationen im Permeat in den meisten Fällen nicht mit den untersuchten Modellen vereinbar.

Mit dem verwendeten Stofftransportmodell gelingt die Berechnung der lokalen Permeatflussverteilung für den Fall der laminaren Überströmung, obwohl bei Änderungen der Feedkonzentration und der Überströmungsgeschwindigkeit eine Anpassung des Diffusionskoeffizienten und des osmotischen Koeffizienten erforderlich ist. Es wird vermu-

tet, dass für die schlechte Wiedergabe dieser Abhängigkeiten vor allem die vereinfachenden Modellannahmen verantwortlich sind – nicht berücksichtigt wird z.B. die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusivität, die erhöhte Viskosität in der Konzentrationsgrenzschicht und das spezielle Phasenverhalten der Tensidlösungen.

Das nichtionische Tensid APG zeigt bei der laminaren Überströmung ein besonderes Verhalten, indem die Permeatflüsse über die Länge der Filtrationsstrecke annähernd konstant und deutlich höher sind als bei der turbulenten Überströmung. Dieses Verhalten kann in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der dynamischen Untersuchung durch die Wechselwirkung zwischen der Deckschichtbildung und dem Strömungsprofil erklärt werden. Keines der untersuchten Filtrationsmodelle berücksichtigt jedoch diesen Einfluss.

Bei der turbulenten Überströmung ist eine Berechnung der beobachteten Permeatflüsse nur unter Annahme unrealistischer Werte für die angepassten Modellparameter möglich. Einerseits sind die Permeatflüsse bei PEG und SDES wesentlich höher als bei der laminaren Überströmung, andererseits ist die Abhängigkeit vom Druck nicht so stark ausgeprägt, und die Abnahme der Permeatflüsse über die Länge der Fließstrecke ist gleichmäßiger als in der Simulation (geringere Krümmung der Kurvenverläufe). Diese Beobachtungen lassen sich im Modell nur unter Annahme eines sehr großen Diffusionskoeffizienten wiedergeben.

Das Verhalten der Permeatkonzentrationen kann mit den untersuchten Modellen nicht zufriedenstellend wiedergegeben werden. Beim anionischen Tensid SDES wird ein konstanter effektiver Rückhalt beobachtet – die Permeatkonzentrationen werden nur sehr wenig durch die Polarisierung beeinflusst, sind jedoch proportional zur Feedkonzentration. Dieses Verhalten kann nur durch die besondere Struktur der vor der Membran abgelagerten Tensidschicht erklärt werden. Offenbar beeinflusst die hohe Konzentration in der Deckschicht – die experimentell bestimmte Gelkonzentration liegt bei 218 g/l – nicht die Konzentration des hindurchfließenden Permeatstromes.

Bei dem nichtionischen Tensid APG und dem Polymer PEG zeigen die lokalen Messwerte einen gleichmäßigen Anstieg der Konzentration im Permeat, wenn die Permeatflüsse gleichzeitig abnehmen. Die Beobachtung einer für verschiedene Betriebsdrücke, Crossflow-Geschwindigkeiten und Feedkonzentrationen gültigen Korrelation zwischen dem hydraulischen Widerstand der Deckschicht und den Permeatkonzentrationen lässt vermuten, dass die Annahme einer konstanten Gelkonzentration im Bereich des „limiting flux“ für diese Stoffsysteme nicht zutrifft.



## 7. Diskussion der Übertragbarkeit von Membrantestzellen-Messergebnissen

Die Übertragung von Versuchsergebnissen von Membrantestzellen auf einen größeren Maßstab – d.h. vor allem auf industriell eingesetzte Membranmodule – wird durch eine Reihe möglicher Fehlerquellen erschwert. Es ist umstritten, ob ein quantitativer Vergleich wie etwa die Aufstellung einer Rangfolge von besser und schlechter geeigneten Membranen auf der Grundlage von Testzellendaten zulässig ist [Melin und Rautenbach, 2004, Shetty et al., 2002, Rabie et al., 2001]. Dennoch werden Testzellen als Standardinstrument von Membranherstellern, Membrananwendern, Anlagenbauern sowie in zahllosen Forschungseinrichtungen genutzt, um Membranen zu prüfen, zu vergleichen und Modellierungsansätze zu verifizieren. Eine Identifizierung und Abschätzung der Fehlerquellen bei der Maßstabsübertragung ist daher sinnvoll.

Die beobachteten Abweichungen sind zum Teil eine Folge der kleinen Bauform der gebräuchlichen Membrantestzellen und der geringen Fläche der untersuchten Membranproben. Da die geringe Größe auch die Grundlage aller wesentlichen Vorteile von Testzellen ist, wäre eine Vergrößerung der Testzellen allgemein keine gute Lösung. Trotzdem ist es möglich, einige Fehlerquellen durch einen höheren experimentellen oder rechnerischen Aufwand zu vermindern.

Mögliche Ursachen für Abweichungen zwischen Testzellenergebnissen und der Leistung von Membranmodulen sind:

1. Abweichende, nicht repräsentative Eigenschaften des Membranmaterials der untersuchten Probefläche
2. Hydrodynamische Unterschiede (Geometrie des Strömungskanal, Reynolds-Zahl, Feedspacer) zwischen Testzellen und Modulen
3. Feed- und permeatseitige Druckverluste in Membranmodulen
4. Abweichende Versuchsbedingungen (Wahl der Betriebsbedingungen, begrenzte Übertragbarkeit von Versuchen mit Modellstoffsyste men)
5. Ungenauigkeiten bei Volumenstrommessung und Analyse sehr geringer Permeatströme
6. Probleme der Langzeitstabilität durch Fouling oder schleichende Membranschädigung

Die Bedeutung der einzelnen Punkte hängt stark vom Trennproblem ab. Bei vielen UO und NF Anwendungen sind vor allem die Trenneigenschaften der Membran (Punkt 1) maßgeblich. Der zweite Punkt ist jedoch entscheidend für alle Membranprozesse, bei denen eine erhebliche Polarisierung, Fouling oder die Bildung von Deckschichten auftritt. Das trifft für die meisten UF Anwendungen und manche NF Prozesse zu.

Nachfolgend werden diese zwei Fehlerquellen anhand der Erkenntnisse aus den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert.

### 7.1. Einfluss schwankender Membraneigenschaften

Polymere Flachmembranen für Wickelmodule werden in großen Mengen als Rollenware mit mindestens einem Meter Breite produziert. Für Tests mit Membrantestzellen bieten die Hersteller meist Probefögen im A4 Format an. Ungeachtet aller konstruktiven Unterschiede zwischen Testzellen und (Wickel-)Modulen können auch die Eigenschaften des Membranmaterials selbst nicht als konstant angesehen werden. Untersuchungen von Jezowska et al. [2005] zeigen, dass zwischen verschiedenen Probefögen z.T. erhebliche Unterschiede auftreten.

Abweichungen zwischen den Materialeigenschaften einer Membranprobe in der Testzelle und entsprechenden Membranmodulen können durch mehrere Faktoren beeinflusst werden:

1. Lokale Schwankungen der Permeabilität und Selektivität innerhalb eines Flachmembranbogens (Inhomogenität der aktiven Trennschicht der Membran)
2. Unterschiede zwischen verschiedenen Produktionschargen
3. Lagerungsbedingungen, Konservierung und Alterung des Probenmaterials
4. Reinigung und sonstige Vorbehandlung der Membranproben vor der Benutzung

Da die aktive Trennschicht von asymmetrischen Membranen extrem dünn ist (Größenordnung  $\approx 1 \mu\text{m}$ ), ist eine gleichmäßige Erzeugung dieser Schicht bei der Herstellung großer Membranflächen schwierig. Trotz hoher Präzision im Herstellungsprozess können daher bei Flachmembranen, die als Rollenware produziert werden, immer Schwankungen der Permeabilität und Selektivität auftreten. Die Membranhersteller geben für den Permeatfluss von Wickelmodulen meist eine Toleranz von  $\pm 15\% - 20\%$  des nominalen Wertes an. Für kleinere Module sind die Spezifikationen z.T. noch weniger restriktiv, da die geringere Fläche die Varianz der Parameter erhöht.

**Schwankungen der Membraneigenschaften innerhalb eines Membranbogens** sind für Anlagen mit vielen Quadratmetern installierter Membranfläche nicht bedeutend. Bei Testzellenmessungen können lokale Abweichungen wegen der geringen Probenfläche ( $30 - 400 \text{ cm}^2$ ) jedoch zu erheblichen Fehleinschätzungen der gesuchten typischen

Membraneigenschaften führen [Platt et al., 2002]. Die Größenordnung des daraus resultierenden Scale-up Fehlers wurde für NF und UO Membranen anhand von vier Probeflächen mit je  $0,5 - 1 \text{ m}^2$  Fläche untersucht. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt 7.1.1 detailliert.

**Unterschiede zwischen verschiedenen Produktionschargen** sind schwer zu quantifizieren, da sie von den jeweiligen Produktionsbedingungen und der Qualitätskontrolle der Hersteller abhängen. Es liegen nur sehr wenige Daten vor. Beim Vergleich von Membranprobeflächen des Typs D5K (NF, Fa. Osmonics) von drei verschiedenen Lieferzeitpunkten wurden Unterschiede in der Wasserpermeabilität von max. 49% des Mittelwertes aller Proben gefunden. Die Salzzurückhalte lagen im Mittel bei 97,7% und wichen um max. 1,3% voneinander ab [Jezowska et al., 2005].

**Lagerungsbedingungen und Konservierungsmethoden** haben einen erheblichen Einfluss auf die Permeabilität von Membranproben. Für neue Membranproben werden im Vergleich mit den Herstellerangaben oft deutlich zu geringe Permeatflüsse gemessen [Jezowska et al., 2005]. Mänttari et al. [2002] zeigen, dass die ungenügende Benetzung der Membranen (*wetting*) eine Ursache für die verminderte Permeabilität sein kann. Nachdem die Proben kurzzeitig einem höheren Filtrationsdruck ausgesetzt wurden, stieg die Permeabilität auf den erwarteten Wert.

### 7.1.1. Experimentelle Untersuchung der lokalen Permeabilität und Selektivität von Flachmembranen

Für vier verschiedene Membranbögen mit einer Breite von 800 mm (quer zur Produktionsrichtung) und einer Länge zwischen 620 mm und 1000 mm wurde die lokale Permeabilität für entionisiertes Wasser und für das Salz einer NaCl oder  $\text{MgSO}_4$  Lösung gemessen, indem an mehreren Positionen in einem gleichmäßigen Raster Testzellenmessungen durchgeführt wurden. Die Vorgehensweise sowie die Bezeichnung der untersuchten Membranen ist in Abschnitt 4.3.7 und Tabelle 4.4 ab Seite 60 beschrieben. Pro Membranfläche wurden 18 Messpunkte mit der Testzelle von Amafilter (Membran #1) bzw. 40 Messpunkte mit der segmentierten Testzelle (4 Streifen á 10 Segmente, Membranen #2 – #4) getestet.

Um einen besseren Eindruck von der Verteilung der Messwerte in der Fläche zu erhalten, wurde der Interpolationsalgorithmus von Akima [1978], implementiert in der SURF Prozedur der Fortran MISL Library, auf die Daten angewendet. Das Ergebnis ist eine glatte Interpolationsfläche, die an den getesteten Positionen exakt mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Die Abbildungen 7.1a – d zeigen die Verteilung der Wasserflüsse sowie der Salzflüsse durch die NF Membran D5K (#1) und die Niederdruck-UO Membran XLE (#3).

Obwohl der Verlauf der Interpolationsfunktion zwischen den Messpunkten von den tatsächlichen Eigenschaften der verwendeten Membranbögen abweichen kann, werden

## 7. Diskussion der Übertragbarkeit von Membrantestzellen-Messergebnissen

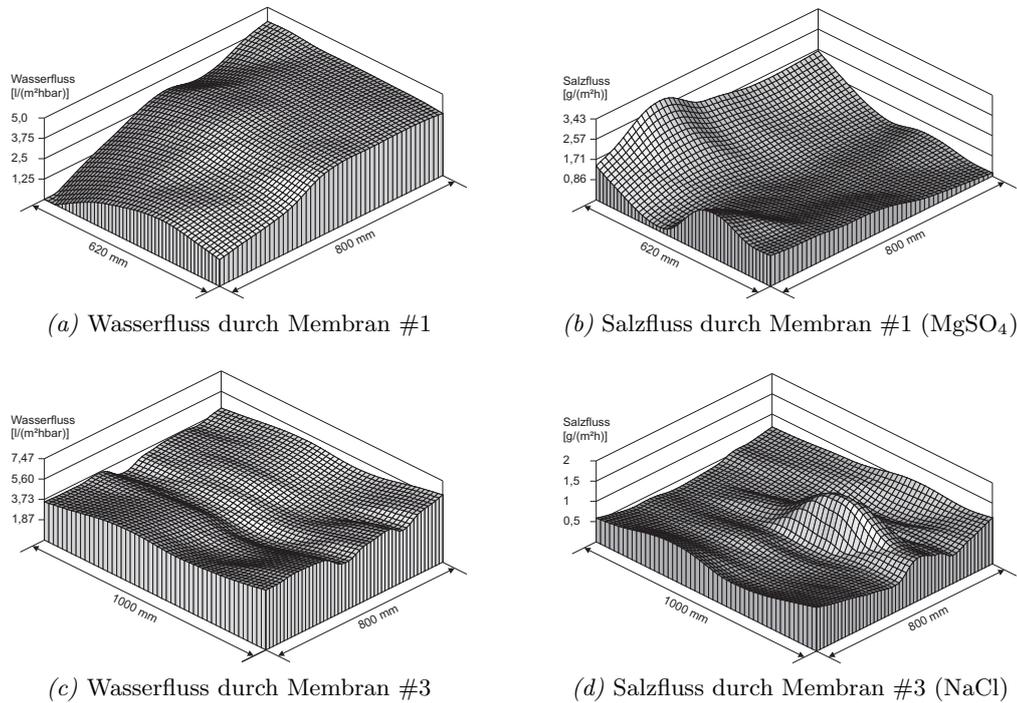


Abbildung 7.1: Örtliche Verteilung der lokalen Permeabilität zweier Membranbögen für Wasser und Salz, berechnet durch Interpolation von 18 bzw. 40 einzelnen Testzellenergebnissen (Membrancharakterisierung und Versuchsbedingungen siehe Tab. 4.4)

die typischen Muster korrekt reproduziert. Insbesondere ist ein glatter Übergang anzunehmen, wenn die Schwankungen auf minimale, graduelle Abweichungen der Produktionsbedingungen zurückgeführt werden. Alle untersuchten Membranbögen weisen Muster auf, die sich in der Produktionsrichtung fortsetzen. Dies ist offenbar eine Folge der kontinuierlichen Produktionsweise, bei der der Membranträger auf zylindrischen Walzen bewegt und beschichtet wird. Oft liegen die Maxima oder Minima der Verteilung in der Mitte der Walzenbreite (Membranen #2 und #3).

Durch den hohen Salzurückhalt ( $>96\%$ ) der Membranen haben bereits sehr kleine Defekte in der Trennschicht einen starken Einfluss auf die mittlere Salzpassage eines Membranbogens. Solche *Pinholes* wurden bei allen Membranbögen gefunden. Sie werden in der Interpolation durch einen zu breiten Peak dargestellt, vgl. Abbildung 7.1d. Defekte in der Trennschicht erschweren die Ermittlung des mittleren Rückhaltevermögens einer Membran in Testzellenversuchen, da die möglichen Abweichungen sehr groß sind.

Die Interpolationsflächen wurden als Grundlage für eine statistische Berechnung der zu erwartenden Fehler von Testzellenmessungen verwendet. Dazu wird angenommen, dass die mittlere Permeabilität und der mittlere Salzfluss eines Membranbogens

Tabelle 7.1: Scale-up Fehler einzelner Testzellmessungen infolge lokaler Schwankungen der Materialeigenschaften. Mit 'w' gekennzeichnete Werte gelten für die Permeabilität gegenüber Reinwasser, mit 's' gekennzeichnete Werte bezeichnen den flächenspezifischen Salzfluss durch die Membran.

Fehler einer einzelnen Testzellmessung	Membran #1	Membran #2	Membran #3	Membran #4
Maximaler Fehler	w: 89% s: 218%	w: 31% s: 183%	w: 44% s: 120%	w: 12.4%
Mittlerer Fehler (Erwartungswert)	w: 23% s: 58%	w: 13% s: 42%	w: 12% s: 23%	w: 4.2%
Variationskoeffizient	w: 27% s: 70%	w: 16% s: 54%	w: 15% s: 30%	w: 4.9%

die typischen Eigenschaften des jeweiligen Membranmaterials repräsentiert. Die Membranbögen wurden in 100 gleiche Teilstücke (64 Teile bei Membran #1) eingeteilt, deren Größe im Bereich der Probenflächen üblicher Testzellen liegt. Die Abweichung zwischen jedem Teilstück und dem Mittelwert der gesamten Fläche wird als Scale-up Fehler interpretiert. Daraus ergeben sich die in Tabelle 7.1 dargestellten Kennwerte. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer einzelnen Testzellenmessung sehr große Fehler nicht ausgeschlossen werden können. Die zu erwartenden Abweichungen sind darüber hinaus bei den verschiedenen Membrantypen und -herstellern sehr unterschiedlich.

### 7.1.2. Möglichkeiten zur Verminderung der Abweichungen infolge schwankender Membraneigenschaften

#### Vorbehandlung für einen geringeren Einfluss der Lagerungs- und Konservierungsbedingungen

Die Auswirkungen unterschiedlicher Lagerungs- und Konservierungsbedingungen können in vielen Fällen durch eine geeignete Vorbehandlung der Proben reduziert werden. Die optimale Methode hängt jedoch sehr von der jeweiligen Membran ab. Bei manchen NF und UO Membranen kann bereits durch einen kurzzeitigen Betrieb mit höherem Druck (innerhalb der zulässigen Grenzen) eine vollständige Benetzung erreicht werden.

Die Überströmung mit einem Membranreiniger vor der ersten Testzellmessung hat sich als vorteilhaft erwiesen. Die enthaltenen Tenside bewirken eine Benetzung und Konditionierung der Membranoberfläche und tragen zur Entfernung evtl. vorhandener Ablagerungen bei. Die in dieser Arbeit gewählte Reinigungsmethode beruht auf dem enzymatischen Reiniger P3-Ultrasil 53 und ist in Abschnitt 4.3.3 auf Seite 58 beschrieben. Bei einer Untersuchung von 6 NF und 5 UO Membranen war diese Methode der Vorbehandlung in vielen Fällen erfolgreich, indem die Unterschiede zwischen Probeflächen aus verschiedenen Lieferungen vermindert und die Wasserpermeabilität erhöht wurde.

## 7. Diskussion der Übertragbarkeit von Membrantestzellen-Messergebnissen

Tabelle 7.2: Vergleich der durchschnittlichen Scale-up Fehler bei ein, zwei oder drei zufällig ausgewählten Probenahmestellen für Testzellenmessungen. Die Zahlen in Klammern geben die Varianz der Testzellenergebnisse an.

	Membran #1	Membran #2	Membran #3	Membran #4
Einzelmessung	23% (var 27%)	13% (var 16%)	12% (var 15%)	4.2% (var 4.9%)
Messung von 2 Proben < 400 mm entfernt	18% (var 21%)	11% (var 13%)	9.2% (var 11%)	3.1% (var 3.7%)
Messung von 2 Proben > 400 mm entfernt	12% (var 16%)	7.6% (var 9.2%)	8.4% (var 11%)	2.7% (var 3.3%)
Messung von 3 Proben > 400 mm entfernt	10% (var 13%)	4.9% (var 6.1%)	6.9% (var 7.6%)	2.1% (var 2.5%)

In keinem Fall wurden negative Auswirkungen auf den Salzurückhalt der Membranen beobachtet [Jezowska et al., 2005].

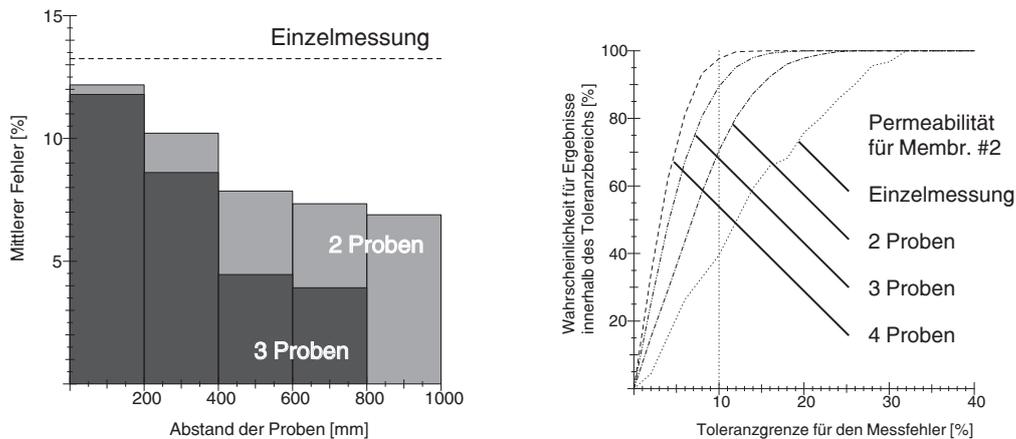
### Erhöhte Zuverlässigkeit durch Mehrfachmessungen

Generell können die zufälligen Abweichungen zwischen Testzellenergebnissen und mittleren Membraneigenschaften reduziert werden, indem das Membranmaterial an mehr als einer Stelle untersucht wird. Besonders der maximal mögliche Fehler (zufällige Wahl der Probe mit der größten vorhandenen Abweichung) wird dadurch stark reduziert. Aber auch der Erwartungswert des Fehlers (durchschnittliche Abweichung aller möglichen Probenahmepunkte) nimmt ab.

Tabelle 7.2 zeigt auf der Grundlage der in Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Statistik, welche Verbesserungen durch die Auswertung mehrerer Testzellenmessungen von zufällig ausgewählten Probenahmestellen erreicht werden können. Der Mittelwert der Testergebnisse wird wieder mit dem Mittelwert der gesamten Fläche eines großen Membranbogens verglichen.

Es wird deutlich, dass bei mehreren Messungen ein hinreichend großer Abstand > 400 mm zwischen den Probenahmestellen erforderlich ist, um die Variationsbreite der Membraneigenschaften erfassen zu können. Dies erklärt sich durch die großflächige Verteilung der Maxima und Minima. Abbildung 7.2a verdeutlicht den Zusammenhang am Beispiel der Wasserpermeabilität von Membran #2.

Die Zuverlässigkeit der Testzellenergebnisse nimmt selbstverständlich mit der Anzahl der untersuchten Proben zu. Abbildung 7.2b zeigt jedoch am Beispiel von Membran #2, dass zwei oder drei Proben mit jeweils mindestens 400 mm Abstand ausreichen. Die marginale Verbesserung durch weitere Proben rechtfertigt den erhöhten Aufwand i.A. nicht.



(a) Reduktion des mittleren Fehlers für die Bestimmung der Wasserpermeabilität von Membran #2 in Abhängigkeit von Probenanzahl und Entfernung zwischen den Proben

(b) Wahrscheinlichkeit für Messergebnisse innerhalb einer bestimmten Fehlergrenze bei der Bestimmung der Wasserpermeabilität von Membran #2 in Abhängigkeit von der Probenanzahl

Abbildung 7.2: Darstellung der möglichen Verbesserung von Testzellenergebnissen durch Auswertung mehrerer Proben.

### Erhöhte Zuverlässigkeit durch eine größere Testzelle

Eine Alternative zur Messung mehrerer Proben wäre auch die Verwendung von Testzellen mit größerer Membranfläche. Werden die Abmessungen der Probe in beiden Dimensionen vergrößert, kann aber mit einer technisch noch sinnvollen Größe (z.B. A4 Format) keine nennenswerte Verbesserung der Zuverlässigkeit erreicht werden, da die großflächigen Schwankungen nicht erfasst werden können. Einen Kompromiss stellt eine lange, schmale Testzelle wie die in dieser Arbeit verwendete Konstruktion dar. Abbildung 7.3 zeigt die erreichbare Verbesserung in Abhängigkeit von der Länge des beprobten Membranstreifens am Beispiel von Membran #1. Durch die Vergrößerung in nur einer Richtung bleibt der Vorteil der geringen Feedvolumenströme erhalten.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse dienen der Verdeutlichung der prinzipiellen Möglichkeiten zur Verbesserung der Zuverlässigkeit von Testzellenmessungen, soweit die Fehler durch die Inhomogenität des Membranmaterials hervorgerufen werden. Einschränkend muss erwähnt werden, dass für viele Membrananwender nur kleine Membranflächen für Testzellenuntersuchungen zur Verfügung stehen. Üblich sind Proben von der Größe eines A4-Blattes. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass mit einer so kleinen Fläche niemals die gesamte Variationsbreite der Materialeigenschaften erfasst werden kann. Die Verwendung einer großen Testzelle ist mit diesem Material ohnehin nicht möglich. Trotzdem kann eine repräsentative Probenauswahl angenommen werden, wenn mehrere solcher Membranbögen beprobt werden. Die besten Ergebnisse sind mit Proben aus unterschiedlichen Herstellungschargen zu erwarten.

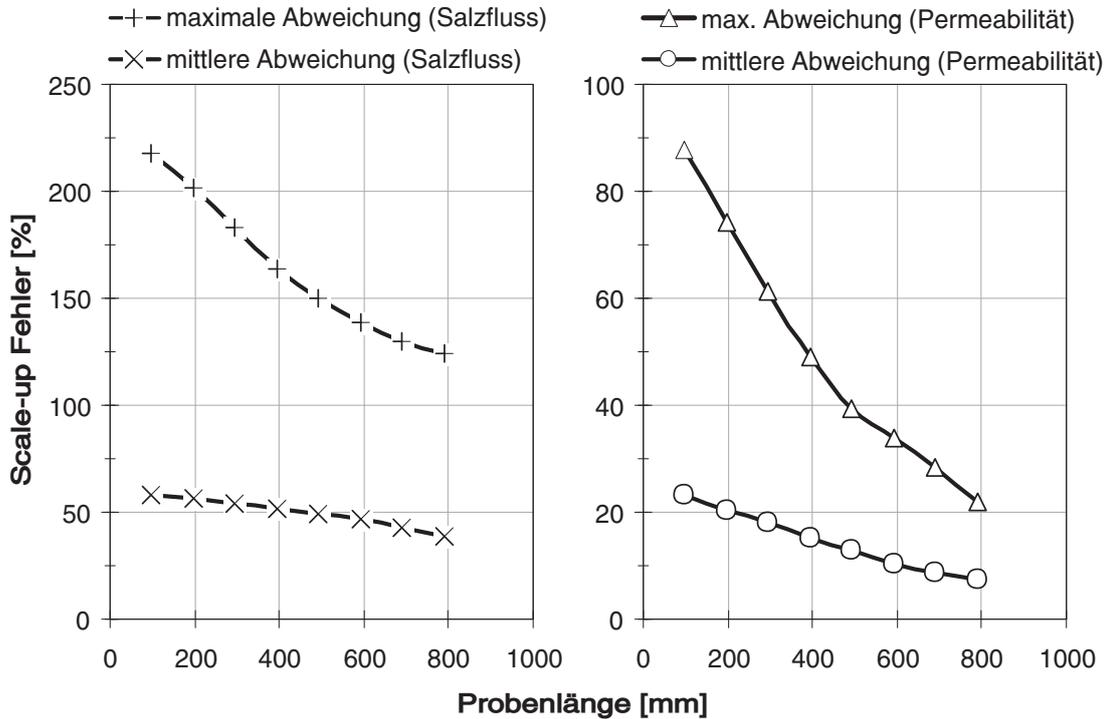


Abbildung 7.3: Verbesserung der maximalen und mittleren Fehler für die Bestimmung des typischen Salz- und Wasserflusses mit einer langen, schmalen Membranprobe, die quer zur Produktionsrichtung des Membranmaterials (Membran #1) genommen wurde.

## 7.2. Hydrodynamische Unterschiede zwischen Testzellen und Modulen

Gemeint sind hier Unterschiede in der Strömungsführung, die den Stoffübergang zwischen Kernströmung und Membranoberfläche beeinflussen. Der Vergleich der Permeatflüsse bei den in dieser Arbeit untersuchten Strömungszuständen (Abb. 5.17 auf Seite 93) zeigt sehr deutlich, dass der Stoffübergang bei der UF einen starken Einfluss auf die Filtrationsleistung hat. Insbesondere ist es nicht möglich, mit Hilfe der turbulent durchströmten Amafilter-Testzelle den „limiting flux“ zu erkennen, der sich bei der PEG-Filtration mit dem Feedspacer im Wickelmodul einstellt.

Wenn im Testzellenversuch ein mit dem Zielsystem vergleichbares Filtrationsverhalten angestrebt wird, sollte dessen Strömungsführung möglichst genau in der Testzelle reproduziert werden. Die Erfahrungen mit der selbst entwickelten Testzelle zeigen, dass es dabei auf viele konstruktive Details ankommt. Die wichtigsten Punkte für Anwendungen im Bereich der UF sind:

- Falls ein Feedspacer verwendet wird muss sichergestellt werden, dass der Feedspacer unabhängig vom Betriebsdruck fest an der Membranoberfläche anliegt.

Selbst geringe Zwischenräume führen zu einer erheblichen Verschlechterung des Stoffübergangs.

- Ohne Feedspacer hat die Länge der überströmten Membranstrecke einen wesentlichen Einfluss auf den gemessenen Permeatfluss und Rückhalt, siehe Abschnitt 7.3.2.
- In jedem Fall ist die Höhe des Strömungskanals maßgeblich, da sich die Deckschicht auf der Membran und das Strömungsprofil gegenseitig beeinflussen können. Die Stärke der Kopplung hängt vom Querschnitt des Strömungskanals ab.
- Je nach Gestaltung des Ein- und Auslaufbereiches für den Crossflow ist der Stoffübergang an den Rändern des Membranbereiches verfälscht – es ist daher sinnvoll, nur das Permeat aus dem inneren Bereich für die Messung zu verwenden.

Tarabara und Wiesner [2003] haben CFD-Simulationen für die kommerzielle Flachkanal-Testzelle Sepa CF durchgeführt und bestätigen mit ihren Ergebnissen besonders den letzten Punkt. Um eine gleichmäßige Überströmung der untersuchten Membranfläche sicherzustellen, empfehlen sie die Abdeckung der Randbereiche, da im Einlauf- und Auslaufbereich sowohl Gebiete mit hohem Schergradienten als auch Totzonen auftreten.

Eine Korrektur zur Übertragung von Versuchsergebnissen mit abweichenden Strömungsbedingungen scheint bei den untersuchten deckschichtbildenden Stoffsystemen nicht möglich. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkung zwischen Deckschichtaufbau und Strömung einen bedeutenden Einfluss hat, der sich nicht alleine durch die Diffusivität und Viskosität der Lösungen – also den Lösungseigenschaften, die in Sherwood-Beziehungen auftreten – beschreiben lässt. Auch für die Kompressibilität der Deckschicht und die oft beobachtete Verbesserung des Rückhaltes durch ihre Wirkung als sekundäre Membran fehlen bisher allgemeingültige Modelle. Nur bei Stoffsystemen ohne Deckschichtbildung ist es möglich, die Polarisierung durch geeignete Stoffübergangsbeziehungen rechnerisch zu berücksichtigen.

### 7.3. Einfluss der langen Strömungswege in Membranmodulen

Beim Scale-up von Testzellenergebnissen entstehen systematische Abweichungen durch die längeren feed- und permeatseitigen Strömungswege in Membranmodulen. Dafür sind bei druckgetriebenen Membranprozessen vor allem drei Effekte verantwortlich:

1. Feed- und permeatseitige Druckverluste, die zu einer Verminderung der effektiven Triebkraft mit zunehmender Modullänge führen.
2. Die Zunahme der mittleren Konzentration im Crossflow-Kanal durch den Entzug des Permeates (Aufkonzentration) und
3. das Anwachsen der Polarisationsgrenzschicht wirken sich negativ auf Permeatfluss und Rückhalt aus.

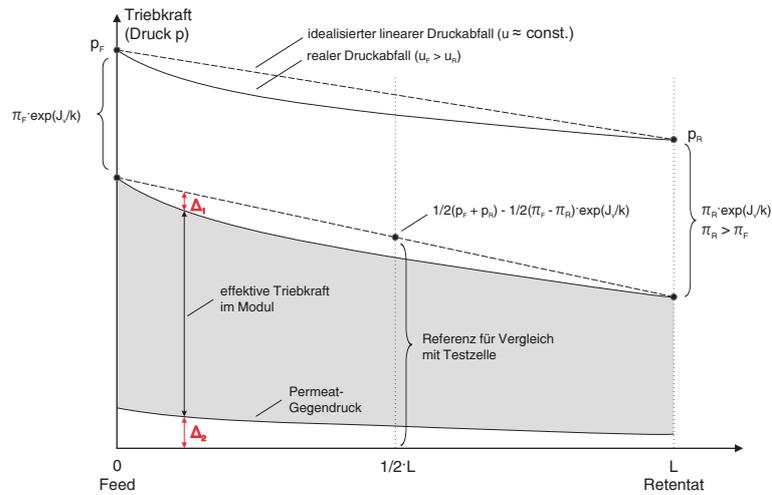


Abbildung 7.4: Abnahme der effektiven Triebkraft über die Länge eines Membranmoduls infolge feed- und permeatseitiger Druckverluste sowie steigendem osmotischen Druck der Feedlösung (Prinzipiskizze, Krümmung der Kurven stark überzeichnet).

Die relative Bedeutung der Effekte hängt vom Modultyp ab. Spiralwickelmodule haben durch den kompakten Aufbau und die Verwendung von Spacern oft erhebliche feed- und permeatseitige Druckverluste, die die maximale sinnvolle Baugröße (Länge und Durchmesser) begrenzen. Auf Grund der großen spezifischen Membranfläche kann auch der Konzentrationsunterschied zwischen Feed und Retentat beträchtlich sein. Andererseits bewirkt der feedseitige Spacer einen gleichmäßig guten Stoffübergang über die gesamte Modullänge, d.h. die lokale Polarisation ist primär nur vom lokalen Permeatfluss abhängig.

### 7.3.1. Modellrechnung zu Druckverlust und Aufkonzentration in Wickelmodulen

Für das Scale-up von einer Testzelle auf ein Wickelmodul ist die Abweichung zwischen dem mittleren Permeatfluss der Membrantaschen  $J_{v,Modul}$  und dem Permeatfluss der Testzelle  $J_{v,TZ}$  bei gleichen Betriebsbedingungen maßgebend. Während Aufkonzentration und Druckverluste innerhalb von Testzellen wegen der kurzen Strömungswege meist vernachlässigbar sind,<sup>1</sup> treten bei Wickelmodulen erhebliche Unterschiede zwischen Feed- und Retentatseite auf. Damit ergibt sich die Frage, welche Werte von Feeddruck und -konzentration als Vergleichsbasis geeignet sind.

Der prinzipielle Verlauf der effektiven Triebkraft entlang der Crossflow-Strecke innerhalb eines Wickelmoduls ist in Abb. 7.4 als graue Fläche dargestellt. Der Verlauf

<sup>1</sup>Da in den Kupplungen am Inlet und Outlet der Testzelle aber dennoch erhebliche Druckverluste auftreten können, empfiehlt es sich generell, die Messwerte auf den Mittelwert  $\bar{p}$  von Feed- und Retentatdruck zu beziehen.

über die Modullänge wird maßgeblich vom Verhältnis des Permeatvolumenstroms zum Feedvolumenstrom bestimmt. Je größer der Anteil des Permeatflusses ist, umso stärker ändern sich die Strömungsgeschwindigkeit und die Konzentration im Crossflow-Kanal. Die Triebkraftverluste konzentrieren sich dann zunehmend am Moduleingang.

Umgekehrt kann bei einem geringen Anteil des Permeatstromes von einem annähernd linearen Abfall der Triebkraft über die Länge ausgegangen werden. Die Mittelwerte von Druck und Konzentration zwischen Feed- und Retentatseite sind daher am besten zum Vergleich mit der Testzelle geeignet. Bei dieser Wahl ist die relative Abweichung weitgehend *unabhängig* von den Betriebsbedingungen, wie die nachfolgende Modellrechnung zeigt.

**Feedseitige Druckverluste** Die Messung der Druckverluste an Feedspacer in Abschn. 5.2.2 haben gezeigt, dass der Druckunterschied zwischen der Feedseite und der Retentatseite in der selben Größenordnung liegt wie der bei der UF übliche Betriebsdruck bis 10 bar. Bei viskosen Medien wie den hier untersuchten Tensidlösungen werden leicht 1 bis 2 bar je Meter Modullänge erreicht.

Für die Abhängigkeit zwischen Druckverlust und Überströmungsgeschwindigkeit gilt bei gegebener Druckverlustcharakteristik  $\zeta = \dot{A}/Re^n$ :

$$\frac{\Delta p}{L} = \zeta \cdot \frac{\rho \bar{u}^2}{2d_h} = \frac{\dot{A}}{Re^n} \cdot \frac{\rho \bar{u}^2}{2d_h} = \dot{A} \frac{\eta^n \rho^{(1-n)}}{2d_h^{(1+n)}} \cdot \bar{u}^{(2-n)} \quad (7.1)$$

Der Exponent  $n$  wurde für die hier verwendeten Feedspacer mit 0,42 (Diamant-Spacer) bzw. 0,57 (Parallel-Spacer) bestimmt. Die feedseitigen Druckverluste reagieren also überproportional auf die Veränderung der Überströmungsgeschwindigkeit.

Bei konstanter Crossflow-Geschwindigkeit  $u_F(z)$  nimmt der feedseitige Druck  $p_F(z)$  linear über die Länge  $z$  des Moduls ab. Bei einem signifikanten Permeatvolumenstrom (im Verhältnis zum Feedstrom) muss auch die Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit über die Modullänge berücksichtigt werden:

$$p_F(z) = p_{F,0} - \int_0^z \zeta \cdot \frac{\rho [u(\dot{z})]^2}{2d_h} d\dot{z} \quad (7.2)$$

Die Entwicklung der feedseitigen Strömungsgeschwindigkeit  $u_F(z)$  ergibt sich aus einer Massenbilanz, die den Volumenstrom im Feedkanal und den integralen Permeatfluss auf der Strecke zwischen Feedeingang der Position  $z$  einschließt<sup>2</sup>.

$$u_F(z) \cdot B \cdot h_{ch} = u_F(0) \cdot B \cdot h_{ch} - 2 \int_0^z \int_0^{x_{max}} J_v(\dot{x}, \dot{z}) d\dot{x} d\dot{z} \quad (7.3)$$

<sup>2</sup>Der Faktor 2 repräsentiert den Permeatabfluss durch Membranen auf beiden Seiten des Feedkanals in Wickelmodulen.

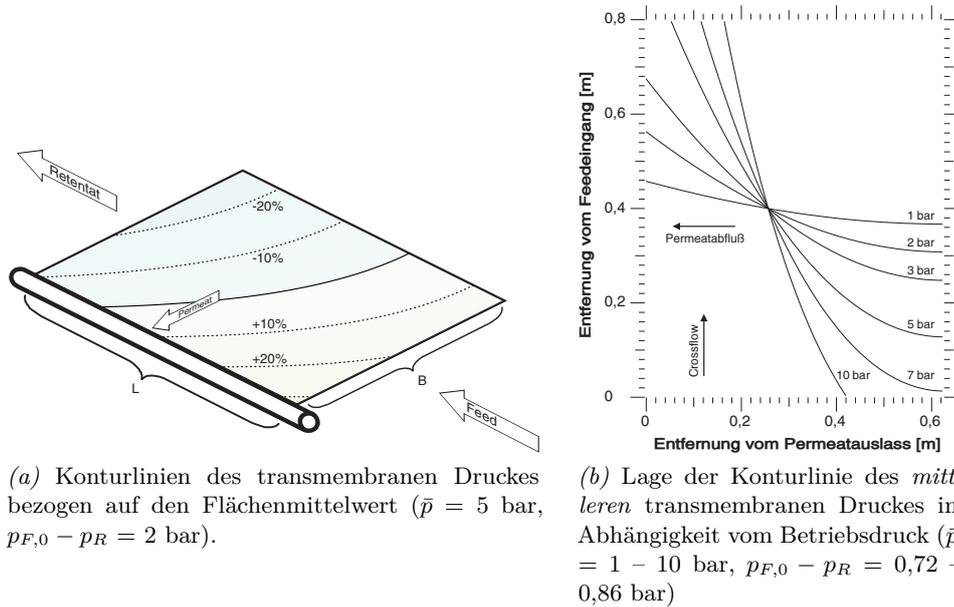


Abbildung 7.5: Effektiver transmembraner Druck in der Membrantasche eines Wickelmoduls bei Berücksichtigung der feed- und permeatseitigen Druckverluste. Die Variation des Betriebsdruckes bewirkt eine starke Verschiebung der Druckverteilung, da sich der relative Anteil der feed- und permeatseitigen Verluste ändert. Beispielrechnung für  $\pi_F = 0$ ,  $A = 5,62 \cdot 10^{-6}$  m/s/bar,  $\alpha_{x,Sp} = 2,1 \cdot 10^9$  m<sup>-2</sup>,  $L = 0,8$  m,  $B = 0,63$  m.

**Permeatseitige Druckverluste** Auch der Permeatstrom wird in Wickelmodulen von Spacern abgeleitet, die dem Filtrationsdruck standhalten müssen und daher relativ feinporig aufgebaut sind. Trotz des geringeren Permeatstromes kann sich deshalb ein signifikanter Druck im Inneren der Membrantaschen aufbauen, der ebenfalls die wirksame Triebkraft an der Membran vermindert. Der spezifische hydraulische Widerstand  $\alpha = \Delta p / (\eta \bar{u} L)$  wurde für den Permeatspacer aus einem UF Wickelmodul der Fa. Nadir experimentell bestimmt (Abschn. 5.2.2). Es muss beachtet werden, dass der Widerstand  $\alpha_x$  in der Hauptflussrichtung des Permeates nur halb so groß ist wie der Widerstand  $\alpha_z$  quer zur Strömungsrichtung. Beide Werte sind weitgehend unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.

**Aufkonzentration** Für die Darstellung in Abb. 7.4 wird ebenso wie für die nachfolgende Modellrechnung angenommen, dass sich die Konzentration auf der Feedseite der Membran nur durch einen proportionalen osmotischen Druck auf den Permeatfluss auswirkt.

Wird zusätzlich ein nahezu vollständiger Rückhalt der Membran angenommen, kann die Zunahme der feedseitigen Konzentration bzw. des osmotischen Druckes  $\pi_F(z)$  aus einer einfachen Massenbilanz über einen Abschnitt mit beliebiger Länge  $\Delta z$  berechnet

werden:

$$\pi_F(z + \Delta z) \cdot u_F(z + \Delta z) = \pi_F(z) \cdot u_F(z) \quad (7.4)$$

Der tatsächliche osmotische Druck an der Membranoberfläche ist durch die Polarisation vom lokalen Permeatfluss abhängig und kann mit Hilfe der Filmtheorie berechnet werden:

$$\pi_{F,M}(z) = \pi_F(z) \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (7.5)$$

Nähert sich der Permeatfluss der Größenordnung des Stoffübergangskoeffizienten, nimmt die Polarisation stark zu. Wenn die Feedlösung einen signifikanten osmotischen Druck ausübt, führt dies zu der in Abschnitt 6.2.2 diskutierten Selbstbegrenzung des Permeatflusses, die Änderungen der Triebkraft teilweise kompensiert. Dadurch verringert sich der Einfluss der Druckverluste, so dass die Abweichung gegenüber den Testzellenergebnissen geringer wird. Die selbe Argumentation trifft auch für deckschichtbildende Stoffsysteme zu. Ist der limiting flux im gesamten Modul erreicht, haben die Druckverluste im Extremfall keinen Einfluss mehr auf den Permeatfluss des Moduls. Der im folgenden Abschnitt berechnete Scale-up Fehler (Gl. 7.9) repräsentiert deshalb eine obere Schranke für die maximale Abweichung.

**Bestimmung des mittleren Permeatflusses im Wickelmodul** Da das Permeat quer zur Crossflow-Strömung abfließt (Kreuzstrom), überlagern sich die feed- und permeatseitigen Druckgradienten wie in Abb. 7.5 dargestellt. Für den lokalen Permeatfluss gilt:

$$J_v(x, z) = \left[ p_F(z) - \pi_F(z) \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) - p_P(x, z) \right] \cdot A \quad \text{mit} \quad A = 1/(\eta R_M) \quad (7.6)$$

Die lokalen Größen  $p_F(z)$  und  $\pi_F(z)$  können mit Hilfe der Bilanzgleichungen 7.2, 7.3 und 7.4 bestimmt werden. Die Berechnung des lokalen permeatseitigen Druckes  $p_P(x, z)$  ist wegen der Abhängigkeit von zwei Unabhängigen aufwändiger.

Eine näherungsweise analytische Berechnung der zweidimensionalen Verteilung der lokalen Permeatflüsse in einer Membrantasche beschreibt Avlonitis et al. [1993]. Das Modell eignet sich zur Berechnung von Spiralwickelmodulen für die Umkehrosmose von Salzlösungen bis 40.000 ppm. Für die Berechnung des Polarisationsverhältnisses und der Druckabnahme in Crossflow-Richtung werden jedoch lineare Ansätze verwendet, die bei den geringen Permeatflüssen der Umkehrosmose gerechtfertigt sind. Die Anwendbarkeit unter Ultrafiltrationsbedingungen ist jedoch nicht geklärt.

In einer eigenen Modellrechnung wird daher das Strömungssimulationsprogramm FLUENT<sup>®</sup> verwendet, um den effektiven Permeatfluss im Spiralwickelmoduls numerisch zu berechnen. Dazu wird die Fläche der Membrantasche durch ein regelmäßiges

## 7. Diskussion der Übertragbarkeit von Membrantestzellen-Messergebnissen

Rechengitter unterteilt. Für jede Gittermasche wird ein Quellterm  $S$  definiert, der den Zustrom des Permeates in den Permeatspacer mit der Höhe  $\delta_p$  repräsentiert.

$$S(x, z) = \frac{\text{Produktionsrate}}{\text{Volumen}} = \frac{2 \cdot J_v(x, z) \cdot A_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{2 \cdot J_v(x, z)}{\delta_p} \quad (7.7)$$

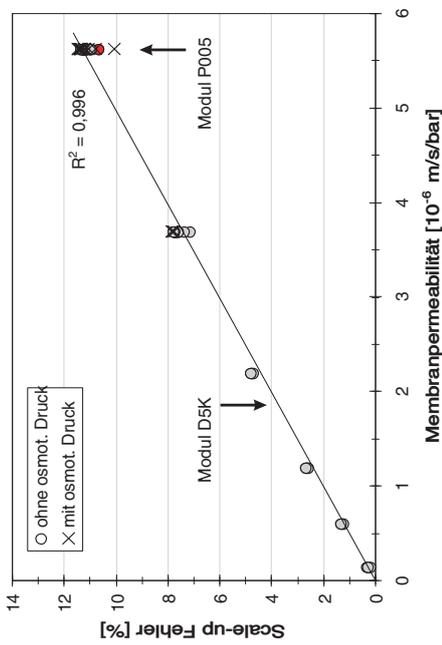
Die gekoppelten Bilanzgleichungen Gl. 7.6 – 7.3 wurden als Randbedingungen in diskretisierter Form für die Berechnung des permeatseitigen Druckverlustes in FLUENT<sup>®</sup> implementiert. Der Strömungswiderstand des Permeatspacers wird durch Definition eines porösen Mediums mit den experimentell bestimmten Widerstandswerten  $\alpha_x$  und  $\alpha_z$  realisiert. An der Kante der Membrantasche, die an das Permeatrohr angeschlossen ist, wird ein druckfreier Abfluss des Permeates vereinbart. Der Strömungssimulator berechnet unter Berücksichtigung aller bisher genannten Randbedingungen die zweidimensionale Verteilung von Strömungsgeschwindigkeit und Druck im Permeatspacer. Die Parameter der Modellrechnung und die angenommenen Wertebereiche sind in Tab. 7.3 zusammengefasst.

Tabelle 7.3: Parameter für die Berechnung der lokalen Permeatflussverteilung in einer Membrantasche

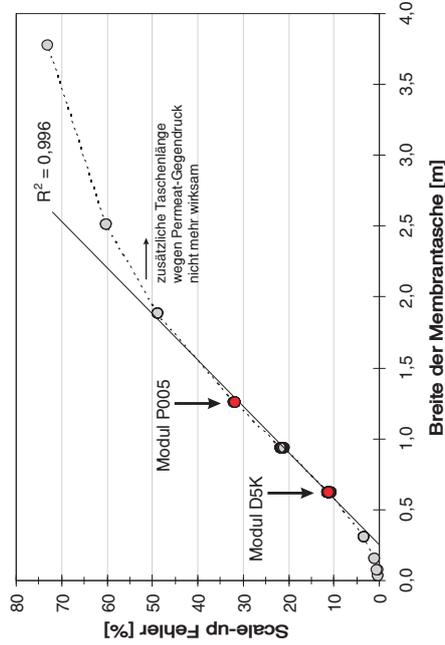
Parameter		Wertebereich
Feeddruck	$p_{F,0}$	1 – 10 bar
feedseitiger Druckverlust (abhängig von $\bar{u}$ , $\eta_F$ u. $J_v$ )	$p_{F,0} - p_R$	0,1 – 2,2 bar
Feedviskosität	$\eta_F$	0,89 – 3,4 mPas
feedseitiger osmotischer Druck	$\pi_F$	0 – 1,5 bar
Aufkonzentration im Modul	$\pi_R/\pi_F - 1$	3,5% – ca. 60% (falls $\pi_F > 0$ )
Stoffübergangskoeffizient	$k$	1 (keine Polarisation) oder $3,2 \cdot 10^{-5} - 2,36 \cdot 10^{-4}$ m/s
Membranpermeabilität	$A = 1/(\eta R_M)$	$0,15 \cdot 10^{-6} - 5,62 \cdot 10^{-6}$ m/s/bar
Spacerwiderstand in Strömungsrichtung	$\alpha_x = R_{Sp,x}/L$	$0,5 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^9$ m <sup>-2</sup>
Spacerwiderstand quer zur Strömungsrichtung	$\alpha_z = R_{Sp,z}/L$	$4,31 \cdot 10^9$ m <sup>-2</sup>
Dicke des Permeatspacers	$\delta_p$	0,254 mm
Breite der Membrantasche	B	0,04 – 3,78 m
überströmte Modullänge	L	0,2 – 1,6 m

Mit dem numerisch berechneten Permeatfluss  $J_{v,TZ}$  im Modul kann die relative Abweichung  $\Delta$  zwischen den Permeatflüssen in Modul und Testzelle wie folgt bestimmt

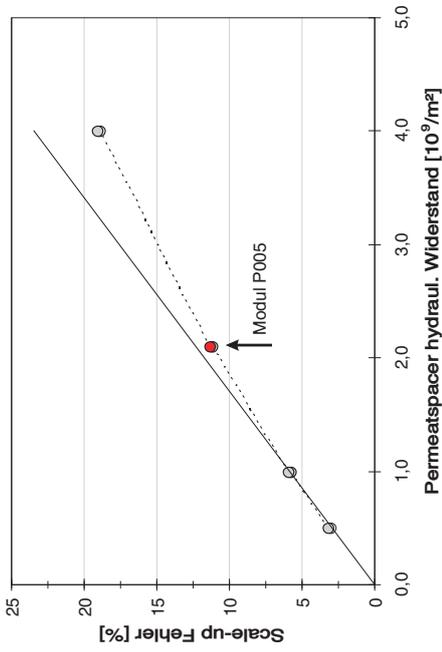
### 7.3. Einfluss der langen Strömungswege in Membranmodulen



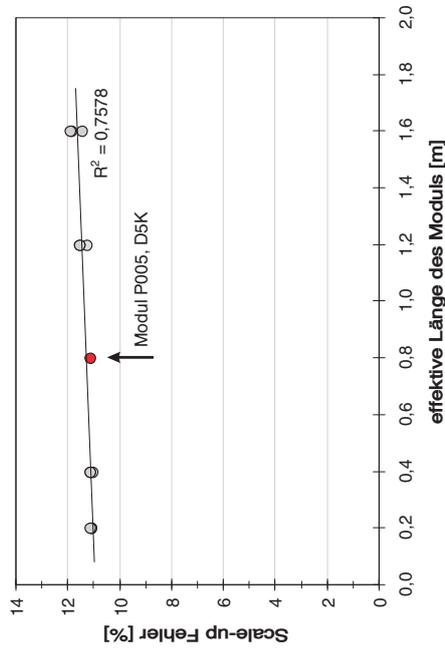
(a) Abhängigkeit von der Permeabilität der Membran ( $u_F = 0,1 - 0,5$  m/s,  $\eta_F = 0,89 - 3,5$  mPas,  $p_{F,0} - p_R = 0,1 - 2,2$  bar,  $p_{F,0} = 1 - 10$  bar,  $\pi_F = 0 - 1,5$  bar,  $\alpha_x = 2,1 \cdot 10^9$  m<sup>-2</sup>,  $B = 0,63$  m,  $L = 0,8$  m).



(c) Abhängigkeit von der Breite der Membrantaschen ( $u_F = 0,15 - 0,35$  m/s,  $\eta_F = 0,89$  mPas,  $p_{F,0} - p_R = 0,28 - 1,3$  bar,  $p_{F,0} = 1 - 10$  bar,  $\pi_F = 0$ ,  $A = 5,62 \cdot 10^{-6}$  m/s/bar,  $\alpha_x = 2,1 \cdot 10^9$  m<sup>-2</sup>,  $L = 0,8$  m).



(b) Abhängigkeit von der Permeabilität des Permeatspacers ( $u_F = 0,261$  m/s,  $\eta_F = 0,89$  mPas,  $p_{F,0} - p_R = 0,7 - 0,84$  bar,  $p_{F,0} = 2 - 10$  bar,  $\pi_F = 0$ ,  $A = 5,62 \cdot 10^{-6}$  m/s/bar,  $B = 0,63$  m,  $L = 0,8$  m).



(d) Abhängigkeit von der Modullänge ( $u_F = 0,261$  m/s,  $\eta_F = 0,89$  mPas,  $p_{F,0} - p_R = 0,21 - 1,64$  bar,  $p_{F,0} = 2 - 10$  bar,  $\pi_F = 0$ ,  $A = 5,62 \cdot 10^{-6}$  m/s/bar,  $\alpha_x = 2,1 \cdot 10^9$  m<sup>-2</sup>,  $B = 0,63$  m).

Abbildung 7.6: Relative Verminderung des mittleren Permeatflusses in einem Wickelmodul gegenüber einem druckverlustfreien Testzellenergebnis infolge feed- und permeatseitige Druckverluste.

werden:

$$\Delta = \frac{J_{v,TZ} - J_{v,Modul}}{J_{v,TZ}} \quad \text{mit} \quad J_{v,TZ} = \left[ \bar{p} - \bar{\pi} \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \right] \cdot A \quad (7.8)$$

Die Modellrechnung zeigt, dass der relative Fehler  $\Delta$  bei vernachlässigbarer Polarisation ( $J_v \ll k$ ) in einem weiten Parameterbereich von den Betriebsgrößen Betriebsdruck  $\bar{p}$ , Überströmungsgeschwindigkeit  $u_F$ , und feedseitigem Druckverlust  $p_{F,0} - p_R$ , unabhängig ist, obwohl diese Größen einen starken Einfluss auf die lokale Verteilung des Permeatflusses haben, vgl. Abbildung 7.5b.

$\Delta$  wird jedoch durch den Modulaufbau beeinflusst. Der Wert ist jeweils annähernd linear von der Membranpermeabilität  $A$ , vom Widerstand des Permeatspacers  $\alpha_x$  und von der Breite der Membrantasche  $B$  abhängig. Die Ergebnisse vieler Modellrechnungen, dargestellt in Abbildung 7.6, lassen sich für den Wertebereich  $\{A < 6 \cdot 10^{-6} \text{ m/s/bar}; 0,5 \text{ m} < B < 1,8 \text{ m}; \alpha_x < 2,5 \cdot 10^9 \text{ m}^{-2}\}$  in einer empirischen Formel zusammenfassen:

$$\Delta = 2,61 \cdot A \cdot \alpha_x \cdot (B - 0,26) \quad (7.9)$$

Bei der UF spielen die permeatseitigen Druckverluste demnach wegen der größeren Permeabilität der Membran eine viel größere Rolle als bei NF und UO. Für die in dieser Arbeit verwendete Membran P005F beträgt  $A = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ m/s/bar}$  im ungefoulten Zustand, d.h. die Abweichung zwischen Testzellenmessung und Modul würde etwa 10% betragen.

### 7.3.2. Polarisations-Effekte bei verschiedenen Strömungsbedingungen

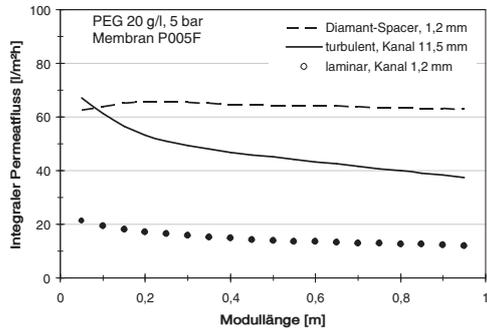
Die Messungen mit der segmentierten Testzelle haben gezeigt, dass sich die lokalen Permeatflüsse und der lokale Rückhalt über die Länge der überströmten Membranstrecke erheblich ändern können. In welchem Maße dies geschieht, ist von den Eigenschaften der Feedlösung abhängig.

Bei Messungen mit branchenüblichen Testzellen werden nur die ersten 5 – 20 cm der Strömungstrecke erfasst. In diesem Bereich treten jedoch die stärksten Veränderungen auf, und die Abweichung gegenüber dem Mittelwert einer längeren Membranstrecke ist dort am größten. Um den Einfluss der Länge der überströmten Membranstrecke zu verdeutlichen, sind in Abb. 7.7 die integralen Werte von Permeatfluss und Rückhalt dargestellt. Sie entsprechen den Permeat-Ablaufkennwerten eines entsprechend langen Membranmoduls. Die Integration wurde anhand der im Abschnitt 5.1 und 5.2 vorgestellten Ergebnisse berechnet.

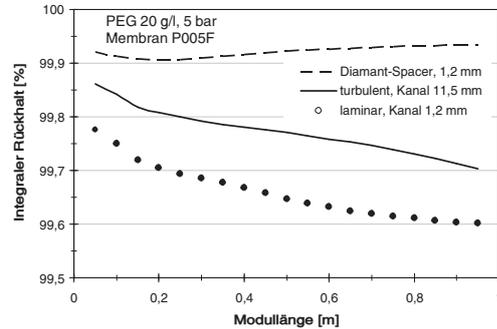
Das Verhalten der SDES- und PEG-Lösungen entspricht den Erwartungen:

- Die Permeatflüsse sind bei laminarer Überströmung am niedrigsten. Ein deutlich höherer Fluss wird durch die turbulente Überströmung und den Einsatz von Feedspacern erreicht.

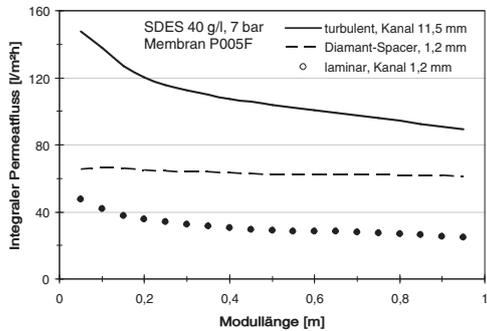
### 7.3. Einfluss der langen Strömungswege in Membranmodulen



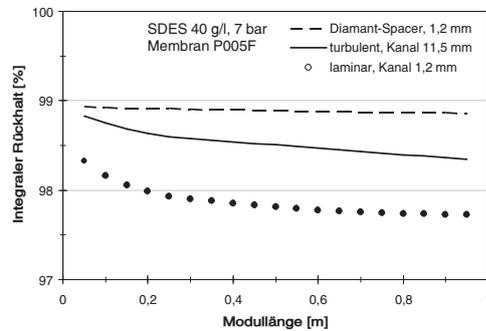
(a) Integraler Permeatfluss vs. überströmter Länge für PEG 20 g/l bei 5 bar.



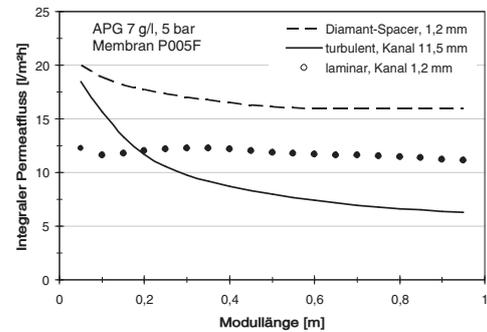
(b) Integraler Rückhalt vs. überströmter Länge für PEG 20 g/l bei 5 bar.



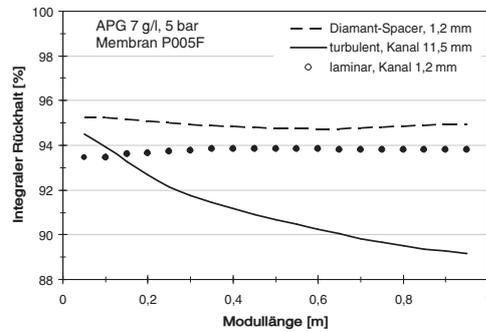
(c) Integraler Permeatfluss vs. überströmter Länge für SDES 40 g/l bei 7 bar.



(d) Integraler Rückhalt vs. überströmter Länge für SDES 40 g/l bei 7 bar.



(e) Integraler Permeatfluss vs. überströmter Länge für APG 7 g/l bei 5 bar.



(f) Integraler Rückhalt vs. überströmter Länge für APG 7 g/l bei 5 bar.

Abbildung 7.7: Abhängigkeit des integralen Permeatflusses und des Rückhaltes von der Länge der überströmten Membranstrecke für PEG, SDES und APG. Die verschiedenen Strömungstypen entsprechen (qualitativ) Rohrmodulen, Wickelmodulen und Hohlfasern.

- Bei der Filtration mit Feedspacer wird keine wesentliche Abhängigkeit von der Länge der Crossflow-Strecke beobachtet.
- Mit höherem Fluss korrespondiert ein höherer Rückhalt.
- Mit dem Feedspacer wird der höchste Rückhalt erzielt, da die Polarisationschicht in kurzen Abständen unterbrochen wird und sich keine durchgängige Schicht mit hoher Konzentration auf der Membran ablagern kann.
- Sowohl Permeatfluss wie Rückhalt zeigen keine nennenswerte Abhängigkeit von der Länge, wenn der Feedspacer eingesetzt wird.
- Bei turbulenter und laminarer Überströmung führt ein Scale-up der ersten 20 cm zu deutlichen Fehlern im Vergleich zu typischen Modullängen  $\geq 1$  m.

Die APG-Lösung, deren 'limiting flux' sehr stark von der Überströmung abhängig ist, zeigt einige Besonderheiten:

- Bei laminarer Überströmung sind Permeatfluss und Rückhalt nahezu unabhängig von der Membranlänge.
- Bei der turbulenten Überströmung nimmt der Permeatfluss mit zunehmender Membranstrecke schnell ab und ist ab 20 cm Laufstrecke sogar *geringer* als bei der laminaren Überströmung, da sich im hohen Feedkanal eine dickere Gelschicht bilden kann.
- Der Rückhalt nimmt bei der turbulenten Überströmung im weiten Feedkanal ebenfalls stark in dem Maße ab, in dem die Deckschichtdicke zunimmt.
- Die Ergebnisse mit dem Feedspacer sind hinsichtlich Fluss und Rückhalt am besten. Die Abhängigkeit von der überströmten Membranlänge ist stärker als bei SDES und PEG, aber gering im Vergleich zur turbulenten Überströmung.

Anhand der dargestellten Verläufe ist erkennbar, dass beim Scale-up von einem 20 cm langen Membranstück in einer Testzelle auf die effektive Länge typischer Wickelmodule von 0,8 m (nominell 40“, Verkürzung bedingt durch Kleberänder) unterschiedlich große Fehler auftreten, wenn proportional hochgerechnet wird. Die Abweichung des Permeatflusses liegt bei der SDES-Lösung zwischen 3% (Feedspacer) und 26% (turbulente Überströmung). Wäre die Testzelle nur 10 cm lang, steigen die Abweichungen jedoch auf 5% bzw. 44%. Noch deutlicher sind die Abweichungen des Rückhaltes. Bei der APG-Lösung liegen die Abweichungen für den Permeatfluss zwischen 10% (beide Spacertypen) und 76% (turbulente Überströmung).

Wie in Abschnitt 7.2 erläutert, ist die theoretische Ableitung des hydrodynamischen Einflusses auf die Deckschichtbildung bisher auf qualitative Aussagen beschränkt. Eine geeignete Korrektur für die Abhängigkeit der Filtrationsleistung von der Modullänge kann daher an dieser Stelle nicht angegeben werden. Die geringen Abweichungen beim Einsatz von Feedspacern erlauben zumindest für Wickelmodule Aussagen mit annehmbarer Zuverlässigkeit.

## 7.4. Weitere Quellen von Scale-up Fehlern von Membrantestzellen

Grundsätzlich lassen sich Probleme der Langzeitstabilität und der langsamen Membranschädigung nicht während der für Testzellenversuche sinnvollen Testzyklen erkennen. Rabie et al. [2001] und Mänttari et al. [1997] bemerken, dass Fouling-Probleme kaum in Laboranlagen simuliert werden können. Einer der Gründe dafür ist die Kreislaufführung von Feed und Retentat in solchen Anlagen. Eine kumulative, fortschreitende Schädigung durch Spurenstoffe kann durch das begrenzte Vorlagevolumen nicht erkannt werden.



## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Analyse der lokalen Permeatflüsse und der lokalen Trennleistung in Crossflow-Membranfiltern. Die Entwicklung der örtlichen Filtrationsleistung entlang der überströmten Membranstrecke wird experimentell untersucht. Damit wird der Frage nachgegangen, welche zusätzlichen Informationen über den Filtrationsvorgang durch die Messung der lokaler Größen gewonnen werden können. Insbesondere wird ein Fortschritt im Verständnis der Deckschichtbildung angestrebt. Zugleich wird die Bedeutung der lokalen Unterschiede in der Filtrationsleistung für das Scale-up von Membrantestzellen und für die Leistung von Membranmodulen diskutiert.

### Messung und Modellierung der lokalen Filtrationsleistung

Für die experimentelle Untersuchung wurde eine spezielle Testzelle aus Plexiglas entwickelt, die sich durch einen 800 mm langen Strömungskanal auszeichnet, der permeatseitig in 10 Abschnitte unterteilt ist. Die 10 Segmente ermöglichen die Messung der örtlichen Permeatflüsse und Rückhalte an verschiedenen Positionen zwischen Feedeingang und Retentatausgang. Die Höhe des Strömungskanals ist veränderlich und erlaubt auch die Verwendung eines Feedspacers, wie er in Wickelmodulen eingesetzt wird. Die Konstruktion wurde anhand eines Prototypen und ausführlicher Tests optimiert.

Mit Hilfe der Testzelle wurde die Ultrafiltration von Einzelstoffen in wässriger Lösung untersucht. Es wurden drei Stoffe gewählt, die sich sehr deutlich in ihren Filtrationseigenschaften unterscheiden: 1.) Das anionische Tensid Natriumlaurylethersulfat (SDES), das selbst bei hohen Feedkonzentrationen gleichbleibend hohe Permeatflüsse zulässt, 2.) das nichtionische Tensid Alkylpolyglykosid (APG), das den Permeatfluss gegenüber dem Reinwasserfluss in starkem Maße reduziert und zur Deckschichtbildung neigt sowie 3.) das gut wasserlösliche Polymer Polyethylenglykol (PEG, 20 kDa), das vielfach zur Charakterisierung des Rückhalts von UF Membranen eingesetzt wird. Die Filtration der Lösungen wurde bei verschiedenen Strömungszuständen des Crossflows verglichen: Bei laminarer Überströmung und turbulenter Überströmung sowie mit zwei verschiedenen Feedspacern.

Um die experimentell beobachtete, ortsabhängige Entwicklung der Prozessgrößen mit den im Bereich der Ultrafiltration vorherrschenden Modellvorstellungen zu vergleichen, wurde eine Software entwickelt, mit der der Stofftransport bei laminarer Strömung in einem zweidimensionalen Längsschnitt des Crossflowkanals berechnet werden kann. Die Wahl eines Finite-Differenzen-Ansatzes zur numerischen Lösung der Stoff-

transportgleichung ermöglichte die Verwendung verschiedener Filtrationsmodelle zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der berechneten Konzentration an der Membran einerseits sowie dem Permeatfluss und dem Rückhalt andererseits. Implementiert wurden das osmotische Modell, das Gelschichtmodell mit konstanter Gelkonzentration sowie das Widerstandsmodell nach Paris et al. [2002], das der Konzentrationsgrenzschicht selbst einen hydraulischen Widerstand zuordnet.

Die Ergebnisse aus Experiment und Simulation lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Polarisation bzw. die Deckschichtbildung führt bei laminarer Überströmung in dem meisten Fällen zu der erwarteten Abnahme der Permeatflüsse über die Länge der Fließstrecke, die mit dem untersuchten Stofftransportmodell korrekt wiedergegeben werden kann. Das abweichende Verhalten der APG-Lösung wird unter dem vierten Punkt beschrieben. Bei PEG und APG wird darüber hinaus eine Begrenzung der Permeatflüsse durch den Widerstand der dynamischen Deckschicht beobachtet, d.h. die Permeatflüsse sind im untersuchten Konzentrationsbereich vom Betriebsdruck unabhängig.
- Bei PEG- und APG-Lösungen wird eine positive Abhängigkeit der lokalen Permeatkonzentrationen vom hydraulischen Widerstand der Deckschicht beobachtet. Dieselbe empirischen Beziehung gilt bei unterschiedlichen Filtrationsdrücken, Feedkonzentrationen und Strömungszuständen und deutet auf eine Komprimierbarkeit der Deckschicht hin. Der Anstieg der Permeatkonzentrationen über die Filtrationsstrecke steht im Widerspruch zum Gelschichtmodell, das eine konstante Konzentration im Gelbereich annimmt. Auch das Widerstandsmodell ist nicht in der Lage, die starke Druckabhängigkeit wiederzugeben.
- Bei turbulenter Überströmung, die bei verhältnismäßig niedrigen Reynoldszahlen zwischen 4500 und 6000 getestet wurde, tritt wie bei laminarer Überströmung ein erheblicher Abfall des Permeatflusses mit zunehmender Länge der Filtrationsstrecke auf, obwohl die mittleren Permeatflüsse bei SDES und PEG trotzdem größer als bei Verwendung des Feedspacers sind. Die Dicke der viskosen Deckschicht nimmt offenbar trotz der starken Schergradienten mit der Fließstrecke zu.
- Das nichtionische Tensid APG bildet eine relativ dicke Gelschicht mit geringer Konzentration und geringem spezifischen Widerstand. Die Deckschichtbildung und das Geschwindigkeitsprofil der Crossflow-Strömung können sich dadurch bei einem engen Strömungskanal gegenseitig so beeinflussen, dass das Wachstum der Deckschicht begrenzt wird. Im 1,27 mm hohen Strömungskanal wurden bei laminarer Überströmung höhere Permeatflüsse gemessen als bei turbulenter Überströmung im 11,5 mm hohen Kanal. Außerdem sind Permeatfluß und Rückhalt im engen Strömungskanal über die Länge der Crossflowstrecke konstant. Beim Versuch mit dem asymmetrischen Parallelspace hebt die dicke Gelschicht der APG-Lösung die Wirkung der Querfilamente des Spacers teilweise auf, wenn die

---

Querfilamente auf der Membranoberfläche liegen. Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Lösungen wurden mit diesem Spacer höhere Permeatflüsse beobachtet, wenn die Querfilamente auf der membranabgewandten Seite des Crossflowkanals liegen.

- Das anionische Tensid SDES zeigt einen Rückhalt, der nur von der Feedkonzentration abhängig ist, nicht jedoch von der Polarisierung an der Membran. Dieses Verhalten kann durch die Formation einer sekundären Membran durch das zurückgehaltene Tensid erklärt werden. Die Tensidmoleküle sind in dieser Schicht ortsfest gebunden. Obwohl die Permeatflüsse erfolgreich mit dem osmotischen Modell berechnet werden können, ist die physikalische Bedeutung des osmotischen Druckes für die Tensidlösung in Frage gestellt.
- Bei der Verwendung eines Feedspacers wird kein ausgeprägtes Profil der Permeatflüsse und des Rückhaltes über die Länge der Membranstrecke beobachtet, da die Polarisierung durch die regelmäßige Unterbrechung der Konzentrationsgrenzschicht klein bleibt. Allerdings bewirken die hydraulischen Druckverluste und die Aufkonzentration entlang des Strömungskanals eine Abnahme der Permeatflüsse und des Rückhaltes v.a. bei geringen Feeddrücken.
- Die Verbesserung des Stoffübergangs durch den Spacer ist nur dann optimal, wenn der Spacer gleichmäßig an der Membranoberfläche anliegt. Die Permeatflüsse nehmen stark ab, sobald auch nur geringfügige Bypassströmungen auftreten. Beim Entwurf von Testzellen muss darum durch konstruktive Maßnahmen sichergestellt werden, dass trotz der Belastung durch den Filtrationsdruck ein gleichmäßiger Anpressdruck auf den Spacer ausgeübt wird.

Die Messergebnisse mit der segmentierten Testzelle zeigen, dass die Vorgänge bei der deckschichtkontrollierten Ultrafiltration in starkem Maße von den individuellen Eigenschaften der filtrierten Lösung abhängen. Die lokale Messung verschiedener Abschnitte der Filtrationsstrecke hat neue Aspekte des Filtrationsverhaltens gezeigt, die anhand der integralen Permeatflüsse und Rückhalte nicht erkennbar sind. Dazu gehört neben den konstanten Permeatflüssen der APG-Lösung im engen Strömungskanal vor allem der bei PEG- und APG-Lösungen beobachtete Zusammenhang zwischen Permeatkonzentrationen und hydraulischem Deckschichtwiderstand, der mit den untersuchten Modellvorstellungen nicht wiedergegeben werden kann. Der unterschiedliche Rückhalt durch die Deckschichten selbst kann anscheinend nicht anhand einfach zu messender Stoffeigenschaften vorhergesagt werden. In diesem Sinne kann von den häufig benutzten halbempirischen Modellansätzen nur eine approximative Beschreibung typischer Merkmale wie des „limiting flux“ erwartet werden. Die angepassten Werte der Modellparameter haben nicht für jedes Trennproblem eine definitive physikalische Bedeutung. Das ist kein Manko dieser Modellansätze, denn ihr Nutzen liegt gerade in der Einfachheit und der geringen Zahl benötigter Parameter. Bei der Anwendung muss jedoch beachtet werden, dass die Eignung des verwendeten Ansatzes für den interessierenden Betriebsbereich experimentell abgesichert ist.

Einen Ansatzpunkt für weiterführende Arbeiten bietet die gefundene Wechselwirkung zwischen dem Strömungsprofil und dem Wachstum der Deckschichten. Auch ein besseres Verständnis der Rolle der Viskosität innerhalb der Polarisationsgrenzschicht könnte zu besser geeigneten Modellen führen. Es ist zu erwarten, dass solche Fragestellungen in Zukunft durch den verstärkten Einsatz von Strömungssimulationen (CFD) beantwortet werden können. Eine große Hilfe wäre auch die Weiterentwicklung der experimentellen Methoden mit dem Ziel einer direkten Messung der Konzentration an der Membranoberfläche. Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstreichen die Notwendigkeit der experimentellen Überprüfung der Modellansätze.

### Untersuchung zum Scale-up von Testzellenmessungen

Im zweiten Teil der Arbeit wird anhand der experimentellen Ergebnisse das Scale-up von Testzellenmessungen diskutiert. Als mögliche Ursachen für abweichende Filtrationsergebnisse in Testzellen und Membranmodulen wurden die folgenden Effekte untersucht:

- Abweichende, nicht repräsentative Eigenschaften des Membranmaterials der untersuchten Probestreife

Eine Untersuchung von Flachmembranen, die als Rollenware zur Herstellung von Wickelmodulen produziert werden, zeigte erhebliche Schwankungen der Permeabilität für Wasser und für Salzlösungen innerhalb desselben Membranbogens von ca. 1 m<sup>2</sup> Fläche. Demnach sind bei Testzellen-Messung im Mittel Fehler von 4 – 25% für die Wasserpermeabilität bzw. 20 – 60% für den Salzfluss durch die Membran zu erwarten. Bei ungünstiger Wahl der Probenahmestellen sind weitaus höhere Abweichungen möglich. Zusätzliche, schwer abschätzbare Fehler ergeben sich durch die Abweichung zwischen Produktionschargen und unterschiedliche Lagerungsbedingungen. Eine Verbesserung kann durch eine einheitliche Vorbehandlung (Reinigung) und die Parallelmessung mehrerer Proben erreicht werden, wodurch v.a. der maximale Fehler (*worst case*) sehr stark reduziert wird. Auch die Verwendung einer Testzelle mit einem langen Probestreifen (> 400 mm) würde zu einer wesentlichen Verbesserung führen.

- Hydrodynamische Unterschiede zwischen Testzellen und Modulen (Geometrie des Strömungskanal, Feedspacer, Reynolds-Zahl)

Der Vergleich der Filtration bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen zeigt, dass deren Einfluss auf die erreichten Permeatflüsse, den „limiting flux“ und die Rückhalte nicht allgemein angegeben kann. Vielmehr wurde eine Abhängigkeit von den individuellen Stoffeigenschaften der filtrierten Lösungen beobachtet. Eine Umrechnung zwischen verschiedenen Strömungszuständen, z.B. anhand der Korrelation der Sherwood-Zahl mit den Betriebsbedingungen, scheint zumindest für die deckschichtkontrollierte Ultrafiltration nicht realistisch. Ein mit Membranmodulen vergleichbares Filtrationsverhalten in Testzellen setzt daher eine möglichst

---

genaue Reproduktion der Strömungsbedingungen voraus. Dies erfordert geeignete konstruktive Lösungen.

- Feed- und permeatseitige Druckverluste in Membranmodulen

Besonders in den häufig eingesetzten Wickelmodulen führen die hydrodynamischen Druckverluste durch die eingesetzten Feed- und Permeatspacer zu einer verminderten effektiven Triebkraft gegenüber den näherungsweise druckverlustfreien Testzellen. Anhand einer vereinfachten Beispielrechnung wird gezeigt, dass die relative Abweichung der Permeatflüsse zwischen Testzellen und Wickelmodulen annähernd linear von der Membranpermeabilität, von der Länge der permeatseitigen Strömungswege und vom Strömungswiderstand des Spacers abhängt.

- Abhängigkeit der Konzentrationspolarisation von der Baulänge der Membranmodule

Bei Membranmodulen, in denen eine laminare oder turbulente Crossflow-Strömung realisiert wird, führt die mit der Länge der Crossflowstrecke zunehmende Polarisation zu einer Abnahme der mittleren Permeatflüsse und Rückhalte. Die Messungen mit der segmentierten Testzelle haben gezeigt, dass die stärkste Änderung bei den hier untersuchten Stoffsystemen innerhalb der ersten 200 mm der Fließstrecke auftritt. Da die meisten Testzellen eine kürzere Crossflow-Strecke haben, werden beim Scale-up im Allgemeinen zu hohe Permeatflüsse und zu hohe Rückhalte berechnet. Da die Größe der Abweichung vom Filtrationsverhalten des betrachteten Stoffsystems abhängt, kann keine allgemeine Korrektur angegeben werden. Wenn die Membranmodule und Testzellen über einen Feedspacer verfügen, kann diese Art des Scale-up Fehlers jedoch vernachlässigt werden.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass einige Probleme beim Scale-up von Testzellen durch konstruktive Maßnahmen reduziert werden können. Dazu gehören vor allem solche Maßnahmen, die der Realisierung realistischer Strömungsbedingungen dienen – z.B. eine einstellbare Höhe des Strömungskanals, eine Einrichtung zum Andrücken der Feedspacer oder hinreichend große Ein- und Ausströmbereiche. Bei allen Maßnahmen muss jedoch der wesentliche Vorteil der Testzelle, Messungen schnell und einfach durchzuführen, erhalten bleiben. Die Ergebnisse zur Inhomogenität des Membranmaterials und zur Abhängigkeit der Filtrationsleistung von der Länge der Membranstrecke zeigen auch, dass prinzipbedingte Einschränkungen eine obere Grenze für die erreichbare Genauigkeit und Zuverlässigkeit von Testzellenergebnissen setzen.



# Literaturverzeichnis

- Akay, G., Odirile, P.T., Keskinler, B. und Wakeman, R.J.: Crossflow Microfiltration Characteristics of Surfactants. In: Scamehorn, J.F. und Harwell, J.H. (Hrsg.) (Hg.) *Surfactant-based separations: science and technology*. American Chemical Society, Washington, DC, 2000, S. 175–200.
- Akima, H.: A method of bivariate interpolation and smooth surface fitting for irregularly distributed data points. In: *ACM Transactions on Mathematical Software*, Band 4:S. 148–159, 1978.
- Avlonitis, S., Hanbury, W.T. und Boudinar, M.B.: Spiral wound modules performance - An analytical solution: part II. In: *Desalination*, Band 89:S. 227 – 246, 1993.
- Belfort, G., Davis, R.H. und Zydney, A.L.: The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. In: *Journal of Membrane Science*, Band 96:S. 1–58, 1994.
- Belfort, G. und Nagata, N.: Fluid mechanics and cross-flow filtration: some thoughts. In: *Desalination*, Band 53:S. 57–79, 1985.
- Berman, A.S.: Laminar flow in channels with porous walls. In: *J. Appl. Phys.*, Band 24:S. 1232–1235, 1953.
- Bhattacharyya, D., Back, S.L. und Kermodé, R.I.: Predictions of concentration polarization and flux behaviour in reverse osmosis by numerical analysis. In: *Journal of Membrane Science*, Band 48:S. 231 ff., 1990.
- Blatt, W.F., Dravid, A., Michaels, A.S. und Nelsen, L.: Solute Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration: Causes, Consequences, and Control Techniques. In: Flinn, J.E. (Hg.) *Membrane Science and Technology*, Plenum. New York, 1970, S. 47–91.
- Bouchard, C.R., Carreau, P.J., Matsuura, T. und Sourirajan, S.: Modelling of ultrafiltration: predictions of concentration polarization effects. In: *Journal of Membrane Science*, Band 97:S. 215–229, 1994.
- Bubolz, M., Langer, G., Walzel, P. und Werner, U.: Simulation der Deckschichtbildung bei der Querstrommikrofiltration mit Dean-Wirbeln. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Band 74(11):S. 1601–1606, 2002.

- Cao, Z., Wiley, D.E. und Fane, A.G.: CFD simulations of net-type turbulence promoters in a narrow channel. In: *Journal of Membrane Science*, Band 185:S. 157–176, 2001.
- Chen, V., Fane, A. G. und Fenn, C. J. D.: The use of anionic surfactants for reducing fouling of ultrafiltration membranes: their effects and optimization. In: *Journal of Membrane Science*, Band 67:S. 249–261, 1992.
- Chen, V., Fane, A.G., Madaeni, S. und Wenten, I.G.: Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation. In: *Journal of Membrane Science*, Band 125:S. 109–122, 1997.
- Cifra, P. und Bleha, T.: Simulations of sieving characteristics of macromolecules in porous membranes at high concentrations. In: *Journal of Membrane Science*, Band 265:S. 51–59, 2005.
- Curcio, S., Scilingo, G., Calabrò, V. und Iorio, G.: Ultrafiltration of BSA in pulsating conditions: an artificial neuronal networks approach. In: *Journal of Membrane Science*, Band 246:S. 235–247, 2005.
- Da Costa, A.R., Fane, A.G., Fell, C.J.D. und Franken, A.C.M.: Optimal channel spacer design for ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science*, Band 62:S. 275–291, 1991.
- Denisov, G.A.: Theory of concentration polarization in cross-flow ultrafiltration: gel-layer model and osmotic-pressure model. In: *Journal of Membrane Science*, Band 91:S. 173–187, 1994.
- Drioli, E. und Fontananova, E.: Membrane technology and sustainable growth. In: *Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part A*, Band 82(A12):S. 1557–1562, 2004.
- Elimelech, M. und Bhattacharjee, S.: A novel approach for modeling concentration polarization in crossflow membrane filtration based on the equivalence of osmotic pressure model and filtration theory. In: *Journal of Membrane Science*, Band 145:S. 223 – 241, 1998.
- Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A.E. und Hong, S.: Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. In: *Journal of Membrane Science*, Band 127:S. 101–109, 1997.
- European Federation of Chemical Engineering (Hg.): *Proceedings of World Filtration Congress 8*. Brighton, UK, 2000.
- Evans, D. F., Mukherjee, S., Mitchell, D. J. und Ninham, B.W.: Surfactant diffusion: new results and interpretations. In: *Journal of Colloid and Interphase Science*, Band 93:S. 184–204, 1983.

- Fane, A.G.: New insights from non-invasive observations of membrane processes. In: [European Federation of Chemical Engineering, 2000], S. 11–17.
- Ferziger, J. H. und Peric, M.: *Computational Methods for Fluid Dynamics - 3rd Edition*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2003. ISBN 3-540-42074-6.
- Forstmeier, M.: *Optimierung industrieller Wassersysteme durch die Integration von Aufbereitungsverfahren*. Dissertation, TU Berlin, FG dbta, 2003.
- Ganguly, S. und Bhattacharya, P.K.: Development of concentration profile and prediction of flux for ultrafiltration in a radial cross-flow cell. In: *Journal of Membrane Science*, Band 97:S. 185–198, 1994.
- Gekas, V. und Ölund, K.: Mass Transfer in the Membrane Concentration Polarization Layer Under Turbulent Cross Flow - II. Application to the Characterization of Ultrafiltration Membranes. In: *Journal of Membrane Science*, Band 37:S. 145–163, 1988.
- Geraldes, V., Semiao, V. und de Pinho, M.N.: Numerical modelling of mass transfer in slits with semi-permeable membrane walls. In: *Engineering Computations*, Band 17:S. 192–217, 1998a.
- Geraldes, V., Semiao, V. und de Pinho, M.N.: Flow management in nanofiltration spiral wound modules with ladder-type spacers. In: *Journal of Membrane Science*, Band 203:S. 87–102, 2002a.
- Geraldes, V., Semiao, V. und de Pinho, M.N.: The effect of the ladder-type spacers configuration in NF spiral-wound modules on the concentration boundary layers disruption. In: *Desalination*, Band 146:S. 187–194, 2002b.
- Geraldes, V.M., Semiao, V.A. und de Pinho, M.N.: Nanofiltration Mass Transfer at the Entrance Region of a Slit Laminar Flow. In: *Industrial & Engineering Chemical Research*, Band 37:S. 4792–4800, 1998b.
- Gill, W.N., Wiley, D.E., Fell, C.J.D. und Fane, A.G.: Effect of viscosity on concentration polarization in ultrafiltration. In: *AIChE Journal*, Band 34(9):S. 1563–1568, 1988.
- Goers, B.: *Spülwassermanagement und Tensidrückgewinnung in Mehrproduktanlagen mit Membranverfahren*. VDI Verlag, Düsseldorf 2001, 2001. ISBN 3-18-367103-4.
- Gowman, L.M. und Ethier, C.R.: Concentration and concentration gradient measurements in an ultrafiltration concentration polarization layer Part I: A laser-based refractometric experimental technique. In: *Journal of Membrane Science*, Band 131:S. 95–105, 1997.

- Gschwind, P., Kottke, V. und Zimmerer, C.C.: Strömungs- und Transportvorgänge in Rechteckkanälen mit gekreuzten Gitterstrukturen. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Band 71(9), 1999.
- Hapke, J., Na Ranong, Ch., Paul, D. und Peinemann, K.V. (Hg.): *Euromembrane 2004, 28.9.-1.10.2004*. European Membrane Society, Hamburg, 2004. ISBN 3-930400-65-0.
- Holtz, H.W.: *Zum Einfluß der Konzentrationsabhängigkeit der Stoffwerte auf den Stofftransport bei der Ultrafiltration*. Dissertation, RWTH Aachen, 1979.
- Jezowska, A., Schipolowski, T. und Wozny, G.: Reduction of Heterogeneity of Membrane Material by Simple Pre-Treatment Methods. In: *10th Aachen Membrane Colloquium Preprints, 16.-17.3.05*. RWTH Aachen, Aachen, 2005, S. P 2.3, 371. ISBN 3-86130-409-0.
- Jönsson, A.-S. und Jönsson, B.: The influence of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes. In: *Journal of Membrane Science*, Band 56:S. 49–76, 1991.
- Jönsson, A.S. und Jönsson, B.: Ultrafiltration of Colloidal Dispersions - A Theoretical Model of the Concentration Polarisation Phenomena. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Band 180:S. 504–518, 1996.
- Karode, S.K.: Unsteady state flux response: a method to determine the nature of the solute and gel layer in membrane filtration. In: *Journal of Membrane Science*, Band 188:S. 9–20, 2001.
- Karode, S.K. und Kumar, A.: Flow visualization through spacer filled channels by computational fluid dynamics - I. Pressure drop and shear rate calculations for flat sheet geometry. In: *Journal of Membrane Science*, Band 193:S. 69–84, 2001.
- Khairul, M.Y., Hunges, D.J. und Field, R.W.: Tubular Microfiltration: Understanding the Performance of Spiral Type Inserts. In: [Hapke et al., 2004], S. 571.
- Kühnel, W.: *Experimentelle Methoden zur Sichtbarmachung und Messung des lokalen Stoffübergangs an festen Wänden in Flüssigkeiten*. Shaker, Aachen, 1998. ISBN 3-8265-3392-5.
- Klahm, T.: Ermittlung und Modellierung der Trenncharakteristik von Nanofiltrationsmembranen bei der Aufbereitung jodhaltiger Spülwässer. Diplomarbeit, FG Verfahrenstechnik, TU-Berlin. 2001.
- Kosswig, K. und Stache, H.: *Die Tenside*. Hanser Verlag, München, 1993.
- Lee, N., Amy, G., Croué, J.-P. und Buisson, H.: Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). In: *Water Research*, Band 38:S. 4511–4523, 2004.

- Li, F., Meindersma, G.W., de Haan, A.B. und Reith, T.: Novel spacers for mass transfer enhancement in membrane separations. In: *Journal of Membrane Science*, Band 253:S. 1–12, 2005.
- Li, J., Sanderson, R.D., Hallbauer, D.K. und Hallbauer-Zadorozhnaya, V.Y.: Measurement and modelling of organic fouling deposition in ultrafiltration by ultrasonic transfer signals und reflections. In: *Desalination*, Band 146:S. 177–185, 2002.
- Litvai, E., Kulik, P. und Parti, M.: The effect of roughness and turbulence on the concentration polarisation. In: [European Federation of Chemical Engineering, 2000], S. 191–194.
- Ma, Shengwei, Song, Lianfa, Ong, Say Leong und Ng, Wun Jern: A 2-D streamline upwind Petrov/Galerkin finite element model for concentration polarization in spiral wound reverse osmosis modules. In: *Journal of Membrane Science*, Band 244:S. 129–139, 2004.
- Madireddi, K., Babcock, R.B., Levine, B., Kim, J.H. und Stenstrom, M.K.: An unsteady-state model to predict concentration polarization in commercial spiral wound membranes. In: *Journal of Membrane Science*, Band 157:S. 13–34, 1999.
- Melin, T. und Rautenbach, R.: *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer, Heidelberg, 2004. ISBN 3-540-00071-2.
- Minnikanti, V.S., DasGupta, S. und De, S.: Prediction of mass transfer coefficient with suction for turbulent flow in cross flow ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science*, Band 157:S. 227–239, 1999.
- Miranda, J.M. und Campos, J.B.L.M.: Mass transfer in the vicinity of a separation membrane - the applicability of the stagnant film theory. In: *Journal of Membrane Science*, Band 202:S. 137–150, 2002.
- Mänttäre, M., Nuortila-Jokinen, J. und Nyström, M.: Evaluation of Nanofiltration Membranes for Filtration of Paper Mill Total Effluent. In: *Filtration & Separation*, S. 275–280, 1997.
- Mänttäre, M., Pihlajamäki, A., Kaipainen, E. und Nyström, M.: Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes. In: *Desalination*, Band 145:S. 81–86, 2002.
- Nakao, S.I., Nomura, T. und Kimura, S.: Characteristics of Macromolecular Gel Layer Formed on Ultrafiltration Tubular Membrane. In: *American Institute of Chemical Engineers*, Band 25(4):S. 615–622, 1979.
- Nikolova, J.D. und Islam, M.A.: Contribution of adsorbed layer resistance to the flux-decline in an ultrafiltration process. In: *Journal of Membrane Science*, Band 146:S. 105–111, 1998.

- Paris, J., Guichardon, P. und Charbit, F.: Transport phenomena in ultrafiltration: a new two-dimensional model compared with classical models. In: *Journal of Membrane Science*, Band 207:S. 43–58, 2002.
- Pellerin, E., Michelitsch, E., Darcovich, K., Lin, S. und Tam, C.M.: Turbulent transport in membrane modules by CFD simulation in two dimensions. In: *Journal of Membrane Science*, Band 100:S. 139–153, 1995.
- Peters, T. und Kraume, M.: Entwicklungen und Perspektiven druckgetriebener Membranverfahren. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Band 77(5):S. 473–485, 2005.
- Platt, S., Mauramo, M., Butylina, S. und Nyström, M.: Retention of pegs in cross-flow ultrafiltration through membranes. In: *Desalination*, Band 149:S. 417–422, 2002.
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M. und O’Connell, J.P.: *The Properties of Gases and Liquids - Fifth Edition*. McGraw-Hill Companies, International, 2001. ISBN 0-07-118971-8.
- Polotsky, A.E. und Cherkasov, A.N.: On the Mechanism of Flexible Chain Polymers Ultrafiltration. In: [Hapke et al., 2004], S. 491.
- Probstein, R.F., Leung, W.F. und Alliance, Y.: Determination of diffusivity and gel concentration in macromolecular solutions by ultrafiltration. In: *Journal of Physical Chemistry*, Band 83:S. 1228–1232, 1979.
- Rabie, H.R., Côté, P. und Adams, N.: A new method for assessing membrane fouling in pilot- and full-scale systems. In: *Desalination*, Band 141:S. 237–243, 2001.
- Ranade, V. V. und Kumar, A.: Fluid dynamics of spacer filled rectangular and curvilinear channels. In: *Journal of Membrane Science*, Band 271:S. 1–15, 2006.
- Rautenbach, R.: *Membranverfahren*. Springer, Berlin Heidelberg, 1997.
- Ripperger, S.: Berechnungsansätze zur Crossflow-Filtration. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Band 65(5):S. 533–540, 1993.
- Rosén, C. und Trägårdh, C.: Computer simulations of mass transfer in the concentration boundary layer over ultrafiltration membranes. In: *Journal of Membrane Science*, Band 85:S. 139–156, 1993.
- Sablani, S.S., Goosen, M.F.A., Al-Belushi, R. und Wilf, M.: Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis : a critical review. In: *Desalination*, Band 141:S. 269–289, 2001.
- Scharnagl, N. und Schossig, M.: Charakterisierung von Membranen. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Band 77(5):S. 517–526, 2005.
- Schock, G. und Miquel, A.: Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules. In: *Desalination*, Band 64:S. 339–352, 1987.

- Schulz, R.: *Titration von Tensiden und Pharmaka - Moderne Methoden für den Praktiker*. Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky, Augsburg, 1996. ISBN 3-87846-182-8.
- Schwinge, J., Neal, P.R., Wiley, D.E. und Fane, A.G.: Estimation of foulant deposition across the leaf of a spiral-wound module. In: *Desalination*, Band 146:S. 203–208, 2002a.
- Schwinge, J., Neal, P.R., Wiley, D.E., Fletcher, D.F. und Fane, A.G.: Spiral wound modules and spacers: review and analysis. In: *Journal of Membrane Science*, Band 242:S. 129–153, 2004a.
- Schwinge, J., Wiley, D.E. und Fane, A.G.: Novel spacer design improves observed flux. In: *Journal of Membrane Science*, Band 229:S. 53–61, 2004b.
- Schwinge, J., Wiley, D.E., Fane, A.G. und Guenther, A.: Characterization of a zigzag spacer for ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science*, Band 172:S. 19–31, 2000.
- Schwinge, J., Wiley, D.E. und Fletcher, D.F.: A CFD study of unsteady flow in narrow spacer-filled channels for spiral-wound modules - presented at ICOM 2002. In: *Desalination*, Band 146:S. 195–201, 2002b.
- Seidel, A. und Elimelech, M.: Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. In: *Journal of Membrane Science*, Band 203:S. 245–255, 2002.
- Shetty, G.R., Sharma, R.R. und Chellam, S.: Scale-up methodology for municipal water nanofiltration based on permeate water quality. In: *Environmental Engineering Science*, Band 19(6):S. 545–562, 2002.
- Song, L.: Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. In: *Journal of Membrane Science*, Band 139:S. 183–200, 1998.
- Spiazzi, E., Lenoir, J. und Grangeon, A.: A new generator of unsteady-state flow regime in tubular membranes as an anti-fouling technique: A hydrodynamic approach. In: *Journal of Membrane Science*, Band 80:S. 49–57, 1993.
- Tarabara, V.V. und Wiesner, M.R.: Computational fluid dynamics modeling of the flow in a laboratory membrane filtration cell operated at low recoveries. In: *Chemical Engineering Science*, Band 58:S. 239–246, 2003.
- Tsapiuk, E., Kochkonan, V. und Badekha, V.: Change in molecular weight retention curves of ultrafiltration membranes with respect to lignosulfates under gel formation conditions. In: *Journal of Membrane Science*, Band 210:S. 183–196, 2002.

- Tu, S.C., Ravindran, V., Den, W. und Pirbazari, M.: Predictive Membrane Transport Model for Nanofiltration Processes in Water Treatment. In: *AIChE Journal*, Band 47(6):S. 1346–1362, 2001.
- van den Berg, G.B., Racz, I.G. und Smolders, C.A.: Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science*, Band 47:S. 25–51, 1989.
- van Gauwbergen, D. und Baeyens, J.: Macroscopic fluid flow conditions in spiral-wound membrane elements. In: *Desalination*, Band 110:S. 287–299, 1997.
- van Oers, C.W., Vorstman, M.A.G., Muijselaar, W.G.H.M. und Kerkhof, P.J.A.M.: Unsteady-state flux behaviour in relation to the presence of a gel layer. In: *Journal of Membrane Science*, Band 73:S. 231–246, 1992.
- von Meien, O.F. und Nobrega, R.: Ultrafiltration model for partial solute rejection in the limiting flux region. In: *Journal of Membrane Science*, Band 95:S. 277–287, 1994.
- Wakeman, R.: Visualisation of cake formation in crossflow microfiltration. In: *Trans IChemE*, Band 72:S. 530–540, 1994.
- Wendler, B.: *Nanofiltration von Tensidlösungen - Modellierung und experimentelle Analyse*. Verfahrenstechnik. Shaker, Aachen, 2003. ISBN 3-8322-1988-9.
- Wijmans, J.G., Nakao, S. und Smolders, C.A.: Flux limitation in ultrafiltration: osmotic pressure model and gel layer model. In: *Journal of Membrane Science*, Band 20:S. 115–124, 1984.
- Wiley, D.E. und Fletcher, D.F.: Techniques for computational fluid dynamics modelling of flow in membrane channels. In: *Journal of Membrane Science*, Band 211:S. 127–137, 2003.
- Williams, M. E., Hestekin, J. A., Smothers, C.N. und Bhattacharyya, D.: Separation of Organic Pollutants by Reverse Osmosis and nanofiltration Membranes: Mathematical Models and Experimental Verification. In: *Industrial & Engineering Chemical Research*, Band 38:S. 3683–3695, 1999.
- Winograd, Y., Solan, A. und Toren, M.: Mass transfer in narrow channels in the presence of turbulence promoters. In: *Desalination*, Band 13:S. 171–186, 1973.
- Winzeler, H.B. und Belfort, G.: Enhanced performance for pressure-driven membrane processes: the argument for fluid instabilities. In: *Journal of Membrane Science*, Band 80:S. 35–47, 1993.
- Yuan, Z.X., Tao, W.Q. und Wang, Q.W.: Numerical prediction for laminar forced convection heat transfer in parallel plate channels with stream wise periodic rod disturbances. In: *International Journal of Numerical Methods for Fluids*, Band 28:S. 1371–1387, 1998.

## A. Eigene Veröffentlichungen

WOZNY, G., FORSTMEIER, M., BRETTSCHEIDER, O., SCHIPOLOWSKI, T. UND WENDLER, B. (2002): Ausgewählte Ansätze zur Modellierung von Membranverfahren in Hinblick auf Simulation, Optimierung & Auslegung von Membranprozessen. Vortrag auf der DGMT 2002, 26./27.11.02, Kassel.

FORSTMEIER, M., SCHIPOLOWSKI, T., GOERS, B. UND WOZNY, G. (2002): Application of UF/NF for the Treatment of CIP Rinsing Waters: Case Study in a Liquid Detergent Production Plant. 5th Conference Membranes in Drinking and Industrial Water Production, 22.-25.09.2002, Mülheim.

WENDLER, B., FORSTMEIER, M., SCHIPOLOWSKI, T. UND WOZNY, G. (2003): Steigerung des Permeatflusses bei der Membranfiltration von tensidhaltigen Abwässern. Vortrag 5. GVC-Abwasser-Kongress, 22.-24.09.03, Bremen.

SCHIPOLOWSKI, T. UND WOZNY, G. (2003): Investigating fouling behaviour of surfactant solutions. In: GVC, Hrsg. 9. Aachener Membrankolloquium Preprints., Aachen: VDI, P 2.6 1-6.

SCHIPOLOWSKI, T., FORSTMEIER, M. UND WOZNY, G. (2003): Erfahrungen aus Planung und Pilotbetrieb einer Membranfiltrationsanlage zur produktionsintegrierten Abwasserbehandlung. 5. GVC-Abwasser-Kongress „Prozessintegrierte und additive Verfahren der Abwasser- und Schlammbehandlung“, 22.-24.09.03., Bremen.

SCHIPOLOWSKI, T. UND WOZNY, G. (2004): Experimental Study of Gel Layer Formation. Euromembrane 2004, 28.9.-1.10.2004., Hamburg.

SCHIPOLOWSKI, T. UND WOZNY, G. (2005): Prozesssimulation druckgetriebener Membranprozesse. Chemie Ingenieur Technik 77 (5), 505-515.

SCHIPOLOWSKI, T., JEZOWSKA, A. UND WOZNY, G. (2005): Impact of Membrane Properties on the Reliability of Test Cell Results. In: RWTH AACHEN, Hrsg. 10th Aachen Membrane Colloquium Preprints, 16.-17.3.05., Aachen: Druck und Verlag Mainz, P2.4, 387.

JEZOWSKA, A., SCHIPOLOWSKI, T. UND WOZNY, G. (2005): Reduction of Heterogeneity of Membrane Material by Simple Pre-Treatment Methods. 10. Aachener Membran Kolloquium, 16.-17.03.2005, Aachen.

WOZNY, G. UND SCHIPOLOWSKI, T. (2005): Prozesstechnische Entwicklung der Abwasserbehandlung tensidhaltiger Gemische mittels Membranverfahren. Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik, 13.-14.09.2005, Bremen.

JEZOWSKA, A., SCHIPOLOWSKI, T. UND WOZNY, G. (2006): Influence of simple pre-treatment methods on properties of membrane material. Desalination 189, 43-55.

SCHIPOLOWSKI, T., JEZOWSKA, A. UND WOZNY, G. (2006): Reliability of membrane test cell measurements. Desalination 189, 71-80.



## B. Daten der Versuchsanlagen

### B.1. Hochdruck-Membrananlage

Die Hochdruck-Membrananlage ist eine modular aufgebaute Technikumsanlage mit zwei unabhängigen Crossflow-Filtrationskreisläufen, jeweils bestehend aus Feedbehälter, Hochdruckpumpe, Membraneinheit und Drosselventil. Die Anlage ist für einen weiten Druckbereich geeignet, der Anwendungen von der Ultrafiltration bis zur Umkehrosmose abdeckt. Der maximale mögliche Feedvolumenstrom ist für den Betrieb mit Spiralwickelmodulen der Größe 2540 (2,5“ Durchmesser, 40“ Länge) ausgelegt. Durch Parallelschaltung beider Kreisläufe ist ein stabiler Betrieb mit Testzellen bei sehr geringen Feedvolumenströmen möglich (min. 50 l/h), wobei nur ein Teil des Feedstromes durch die Testzelle geleitet wird.

Die Anlage wird über ein Prozessleitsystem der Fa. Diehl Automation gesteuert. Das Leitsystem realisiert die kontinuierliche Messung und Aufzeichnung aller wesentlichen Prozessgrößen sowie die Regelung von Druck, Feedvolumenstrom und Temperatur.

*Tabelle B.1:* Ausstattungsmerkmale der NF/VO-Hochdruckanlage

<b>Ausstattungsmerkmale der NF/VO-Hochdruckanlage</b>	
Membransysteme	2 Spiralwickelmodule der Größe 2540, 1 – 2 Testzellen (parallel)
Feedvolumenstrom	200 – 1400 l/h mit 3-Kolben-Verdrängerpumpe (50 – 200 l/h mit Bypassschaltung), Regelung durch Frequenzsteuerung der Pumpenantriebe
Feeddruck	ca. 1,5 bar – 60 bar, Regelung mit motorgetriebenen Stellventilen
Temperaturregelung	elektr. Heizung in den Behältern, Wärmetauscher zur Kühlung mit Leitungswasser
Online-Sensoren	Feed- und Retentatdruck Retentat- und Permeatvolumenstrom Feedtemperatur Permeatleitfähigkeit
Hold-up	ca. 8 l, mind. 20 l Feedvorlage
Ausführung	Verrohrung V4A, Hochdruckschläuche PTFE, Niederdruckschläuche PVC

## B.2. Niederdruck-Membrananlage

Die Niederdruck-Membrananlage wurde für den Betrieb von UF Rohrmodulen ausgelegt. Sie verfügt über eine geschlossene Zirkulationsschleife mit großem Rohrquerschnitt. Innerhalb der Schleife erzeugt eine Kreiselpumpe den für Rohrmodule notwendigen hohen Volumenstrom. Der Feed wird der Zirkulationsschleife mit einer zweiten Pumpe unter Druck zugeführt. Die Regelung des Betriebsdruckes erfolgt über die Leistung der Feedpumpe. Ein Drosselventil im Zirkulationskreis ermöglicht die Entnahme eines Retentatstromes. Die Konzentration im Kreislauf stellt sich auf Grund der Massenbilanz von Feedzufuhr, Permeatstrom und Retentatstrom ein (Feed & Bleed Prinzip).

Die Anlage ist auf Grund der Trennung von Crossflow und Feed besonders gut für Anwendungen mit hoher Crossflow-Geschwindigkeit (turbulente Überströmung) und für Aufkonzentrationsversuche geeignet.

*Tabelle B.2:* Ausstattungsmerkmale der UF-Niederdruckanlage

<b>Ausstattungsmerkmale der UF-Niederdruckanlage mit Feed &amp; Bleed System</b>	
Membransysteme	1 Spiralwickelmodul Größe 2540, 1 UF-Rohrmodul, 1 – 2 Testzellen (parallel)
Feedvolumenstrom	1500 – ca. 8000 l/h (Obergrenze abhängig vom Druckverlust) mit Kreiselpumpe, Regelung durch Frequenzsteuerung des Pumpenantriebes
Feeddruck	ca. 0,5 bar – 10 bar, Regelung durch Frequenzsteuerung der Hochdruckpumpe
Temperaturregelung	elektr. Heizung sowie Wärmetauscher zur Kühlung mit Leitungswasser in der Zirkulationsschleife
Online-Sensoren	Feed- und Retentatdruck Retentat- und Permeatvolumenstrom Feedkreislauftemperatur Feed- und Permeatleitfähigkeit
Hold-up	ca. 10 l in der Zirkulationsschleife, mind. 20 l Feedvorlage
Ausführung	Verrohrung V2A/V4A

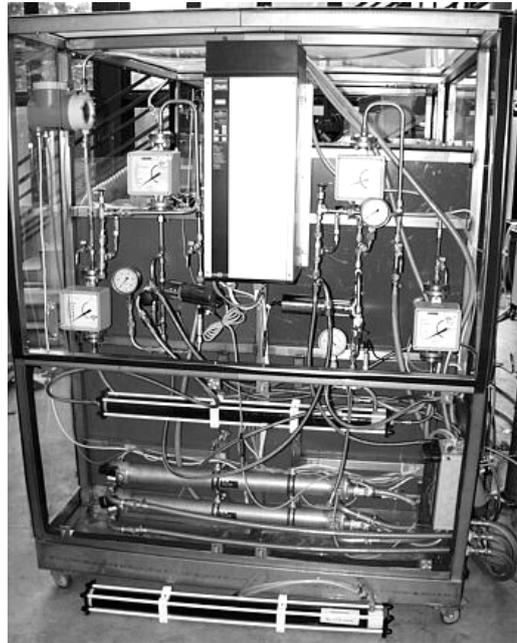


Abbildung B.1: Ansicht der Instrumentenseite der Hochdruck-Membrananlage mit einem eingebauten und einem demontierten Wickelmodul im Druckgehäuse. Die Feedtanks und Mischer befinden sich auf der Rückseite der transportablen Anlage, die Pumpen im Mittelteil.

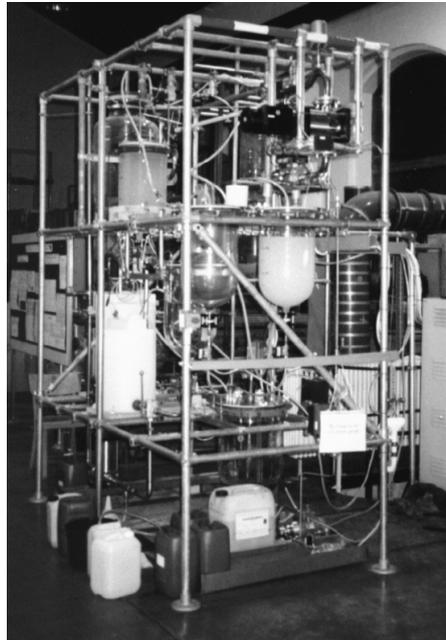


Abbildung B.2: Ansicht der UF-Niederdruckanlage.