

**Untersuchungen zur Adsorption von nichtionischen Tensiden in  
mesoporösen Adsorptionsmitteln im Hinblick auf ihre Abtrennung  
aus Spülabwässern**

Vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Ali Reza Dabiri

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr.-Ing. -  
Genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:  
Vorsitzende: Prof. Dr. K. Rück-Braun  
Berichter: Prof. Dr. G. H. Findenegg  
Berichter: Prof. Dr. R. Schomäcker

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 2002

Berlin 2002

D83

*Für Arash und Ramin*

## Abstract

Dabiri, Ali Reza

### **Untersuchungen zur Adsorption von nichtionischen Tensiden in mesoporösen Adsorptionsmitteln im Hinblick auf ihre Abtrennung aus Spülabwässern**

In dieser Arbeit wurden die physikalisch-chemischen Grundlagen eines neuartigen Verfahrens zur Abtrennung von nichtionischen Tensiden vom Typ der Alkylethoxylate (AEO) aus wässrigen Lösungen ausgearbeitet. Das Verfahren basiert auf dem Prinzip der Temperaturwechsel-Adsorption (TWA) und erlaubt eine Auftrennung von Tensidabwässern in eine tensidreiche Fraktion (zwecks Produktrückgewinnung) und eine tensidarme Fraktion (zwecks Wasserrückgewinnung).

Die Grundlage dieses Verfahrens bildet das charakteristische Adsorptionsverhalten von AEO-Tensiden an hydrophilen Oberflächen: Die Adsorptionsisothermen zeigen einen sigmoidalen Anstieg bei kleinen Konzentrationen und einen Plateauwert der Adsorption,  $\Gamma_{\max}$ , der kurz oberhalb der kritischen Mizellkonzentration (CMC) erreicht wird und mit steigender Temperatur deutlich zunimmt. Für systematische Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten an porösen Adsorbentien wurde das technische Tensid  $C_{9-11}E_6$  (Genapol UDD) als einem typischen Vertreter der AEO-Tenside ausgewählt. Das System Wasser +  $C_{9-11}E_6$  besitzt eine obere Mischungslücke mit einer kritischen Entmischungstemperatur (Trübungstemperatur)  $T_c = 53^\circ\text{C}$ . Als Adsorbentien wurden überwiegend mesoporöse  $\text{SiO}_2$ -Gläser (Controlled-Pore-Glass, CPG-10) verschiedener mittlerer Porenweite (15 – 50 nm) eingesetzt. Zur Messung der Adsorptionsisothermen wurde die chromatographische Frontalanalyse, sowie eine Zirkulationsmethode benutzt. Mit diesen Anlagen wurden Adsorptionsisothermen in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt. Die Ergebnisse wurden auf der Grundlage eines Adsorptionsmodells von Gu und Zhu analysiert.

Die Laboranlage für TWA-Experimente wurde in der Weise konzipiert, daß die Temperatur der Säule zwischen einer Adsorptionstemperatur ( $T_A$ ) und einer Desorptionstemperatur ( $T_D$ ) hin- und hergeschaltet werden kann, wobei dem Eluatstrom abwechselnd Tensid entnommen wird (Klarlauf), bzw. dieser mit Tensid angereichert wird (Konzentrat). Die TWA-Methode zeichnet sich durch den einfachen apparativen Aufbau, starke Abreicherungseffekte, sowie eine leichte Regenerierbarkeit der Adsorbentien ohne den Einsatz zusätzlicher organischer Lösungsmittel aus.

Durch systematische TWA-Untersuchungen mit  $C_{9-11}E_6$  und dem kettenlängenreinen Tensid  $C_8E_4$  konnte gezeigt werden, daß die Klarlaufkonzentration sich direkt aus der Form der Adsorptionsisothermen ergibt und aus der leicht messbaren CMC des Tensids bei der Temperatur  $T_A$  abgeschätzt werden kann. Für einen effektiven TWA-Prozess sollte die Temperaturdifferenz  $T_A - T_D$  möglichst groß sein. Wegen der nichtlinearen Zunahme des Plateauwertes der Adsorptionsisotherme ( $\Gamma_{\max}$ ) mit der Temperatur ist es auch zweckmäßig, die Adsorptionstemperatur  $T_A$  möglichst nahe an der Trübungstemperatur  $T_c$  des Tensids zu wählen, um eine effektive Abreicherung zu erreichen.

Die TWA-Methode ist neben AEO-Tensiden auch auf andere Tensidklassen mit einer stark temperaturabhängigen Adsorption anwendbar, nicht aber auf Tenside mit einer schwachen Temperaturabhängigkeit der Adsorption, wie die Alkylpolyglukoside. Die TWA-Methode konnte auch mit anderen kommerziellen Adsorbentien betrieben werden, wobei sich hydrophile Adsorbentien grundsätzlich günstiger als hydrophobe Adsorbentien erweisen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	1
1.1 Problemdarstellung .....	1
1.2 Zielsetzung .....	3
<b>2. Theoretische Grundlagen</b> .....	7
2.1 Adsorption und Grenzflächenüberschuß .....	7
2.2 Adsorptionsisothermen .....	11
2.2.1 Einteilung der Adsorptionsisothermen nach Giles .....	11
2.2.2 Das Adsorptionsmodell von Zhu .....	13
2.2.3 Adsorption von nichtionischen Tensiden des Typs $C_nE_m$ an hydrophilen Festkörperoberflächen .....	16
<b>3. Bestimmung der Adsorptionsisothermen</b> .....	27
3.1 Batch Methode.....	27
3.2 Zirkulationsmethode (ZM) .....	29
3.3 Die Frontalanalyse (FA).....	30
<b>4. Experimenteller Teil</b> .....	34
4.1 Adsorbentien .....	34
4.2 Eingesetzte Tenside.....	36
4.3 Meßapparaturen .....	39
4.3.1 Frontalanalyse-Meßanlage (FA).....	39
4.3.2 Meßanlage für Zirkulationsmessungen (ZM).....	43
4.3.3 Aufbau für Temperaturwechsel-Adsorptionsexperimente (TWA) .....	45
4.4 Messung der Oberflächenspannung .....	48
4.5 Fehlerbetrachtung .....	48
4.5.1 Fehler der Grenzflächenüberschüsse .....	49
4.5.2 Fehler der TWA-Methode .....	50

<b>5.</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	51
	5.1 Voruntersuchungen .....	51
	5.1.1 Mischungsverhalten von Genapol mit Wasser.....	51
	5.1.2 Isothermen der Oberflächenspannung von Genapol.....	51
	5.2 Adsorptionsergebnisse des Genapols .....	55
	5.2.1 Adsorptionsisothermen von Genapol auf den porösen Gläsern.....	55
	5.2.2 Verlauf der Durchbruchkurven .....	64
	5.3 Temperatur-Wechsel-Adsorptionsverfahren (TWA-Verfahren) .....	70
	5.3.1 Funktionsweise der TWA-Methode .....	70
	5.3.2 Einflußgrößen .....	75
	5.3.2.1 Einfluß der Feedkonzentration .....	75
	5.3.2.2 Einfluß der Temperatur .....	78
	5.3.2.3 Einfluß der Säulengröße .....	81
	5.3.3 Vorhersage der Klarlaufkonzentration .....	82
	5.3.4 Anreicherungs- und Abreicherungsgrad.....	87
	5.3.5 TWA-Untersuchungen an verwandten Systemen.....	88
	5.3.5.1 Weitere AEO-Tenside.....	88
	5.3.5.2 APG-Tenside.....	89
	5.3.5.3 Andere Säulenpackungsmaterialien.....	89
	5.3.6 Kettenlängenverteilung im Klarlauf und Konzentrat.....	92
	5.3.7 Vergleich mit anderen Trennverfahren .....	93
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	96
<b>7.</b>	<b>Anhang</b> .....	104
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	114

# 1 Einleitung

## 1.1 Problemdarstellung

Tenside werden aufgrund ihrer grenzflächenaktiven Eigenschaften in großen Mengen produziert. Sie finden breite Anwendung in Produkten der chemischen Industrie, bei der Herstellung von Pharmaka und Kosmetika und sind praktisch in allen Waschmitteltypen enthalten. Weltweit werden schätzungsweise 15 Millionen Tonnen Tenside jährlich in großer Vielfalt erzeugt [Kos93].

Während Tenside als Bestandteil der Haushaltswaschmittel in großen Mengen meist mit kontinuierlichen Verfahren produziert werden, benötigt man in technischen Anwendungsfeldern überwiegend Spezialtenside. Diese müssen nach den speziellen Anforderungen ganz bestimmte Eigenschaften aufweisen und daher sind häufig deren Chargengrößen klein. Für die Produktklasse der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel gibt es aufgrund der Marktforderungen eine häufige Änderung der Produktzusammensetzung. Diese Rahmenbedingungen erfordern die Produktion in Mehrproduktanlagen, in denen je nach Anforderungen des Marktes verschiedene Produkte erzeugt werden können. Solche Mehrproduktanlagen werden batchweise oder kontinuierlich betrieben [Rau98].

Bei der Produktion der Tenside fallen in der Regel große Mengen mit Tensid belastete Abwässer an. Die Abwässer entstehen überwiegend als Spülwässer. Die Produktion der speziellen Tenside (z.B. Alkylethoxylate) erfolgt im technischen Maßstab bei hohen Temperaturen überwiegend diskontinuierlich [Bar82]. Im Batch-Prozeß kommt es zu einem Produktwechsel nach einer Charge, so daß die Vorlagebehälter, Reaktoren und Leitungen vor der nächsten Produktion gereinigt werden müssen. Manchmal entstehen bei der Produktion der Tenside Fehlchargen, die nicht dem gewünschten Qualitätsprodukt entsprechen und entsorgt werden müssen. Auch die kontinuierlich betriebenen Produktionsanlagen müssen im Falle einer Betriebsstörung oder eines Produktwechsels gereinigt werden. Neben der Produktion der Tenside fallen große Mengen an Tensidabwässern bei der Herstellung von Wasch-, Putz- und Pflegemitteln an. Diesen Herstellern ist gemeinsam, daß sie die für die Produktion erforderlichen Ausgangsstoffe in den seltensten Fällen selbst produzieren. In der Regel werden diese Ausgangsstoffe zugekauft und zum Endprodukt verarbeitet (formuliert). Derartige Betriebe benötigen leistungsstarke Misch-, Homogenisierungs- und Abfülleinrichtungen. Die moderne,

bedarfsgerechte Produktion („Just-in-time-Konzept“) erfordert häufige Produktwechselforgänge, verbunden mit der Reinigung der Misch- und Abfüllanlagen. Die Reinigung dieser Anlagen erfolgt automatisch über eine implementierte CIP-Anlage („Cleaning In Place“), die für die Reinigung nicht demontiert werden müssen [Gor00]. Zusätzlich zur Reinigung solcher Anlagen fällt das mit Tensidbeladenen Abwasser durch das Ableiten von Restbrühen an. Die Belastung mit Inhaltsstoffen kann aufgrund der ungeheuren Vielfalt der eingesetzten Stoffe (Tenside, Enzyme, Schaumregulatoren, optische Aufheller, etc.) und den mitunter auftretenden hohen Konzentrationen zu kostspieligen Abwasserreinigungsmaßnahmen zwingen.

Diese Tensidabwässer werden bisher nicht zur Produktrückgewinnung aufbereitet, sondern häufig völlig unbehandelt den zentralen industriellen oder kommunalen Abwasserreinigungsanlagen zugeführt oder in öffentlicher Kanalisationen abgegeben [Ges00]. Das direkte Einleiten in eine Zentrale Kläranlage führt zu Problemen beim Betrieb des Belebungsbeckens. Der kostenintensive Einsatz größerer Mengen von Antischaummitteln wäre nötig, wobei diese die Anlage zusätzlich belasten. Weiterhin kann eine Beeinträchtigung der Mikroorganismen der biologischen Klärstufen durch die toxischen Eigenschaften der Tenside stattfinden [Lüb97]. Um den Abwasseranfall zu minimieren, sollte der Spülprozeß optimiert und das Spülwasser nach einer Reinigung in den Prozeß zurückgeführt werden. Das ist speziell dort sinnvoll, wo der Wasserpreis hoch ist. Damit läßt sich der Trinkwasserverbrauch und Abwasseranfall reduzieren [Fle96].

Neben der biologischen Abwasserbehandlung wird der Einsatz verschiedener physikalischer, chemischer oder physikalisch – chemischer Abwasserreinigungsverfahren oder deren Kombination (wie Sedimentation, Neutralisation, Flotation, Adsorption, Membrantechnik usw.) benutzt um der schadlosen Ableitung, Reinigung, Verwertung und Rückgewinnung von wiederverwendbaren Wertstoffen und Senkung des Abwasseranfalls zu erzielen. Die Adsorption von Stoffen an feste Oberflächen ist die Grundlage vieler technischer Prozesse wie Lösemittelrückgewinnung, Entschwefelungsverfahren, Molekularsieb-Verfahren und Trinkwasserrückgewinnung. Adsorptionsverfahren eignen sich sehr gut für Trennaufgaben und sind gängige Verfahren zur Abtrennung organischer Schadstoffe aus Abwässern, daher auch geeignet für Tenside.

## 1.2 Zielsetzung

Im Sonderforschungsbereich (Sfb) 193 "Biologische Behandlung industrieller und gewerblicher Abwässer" der Deutschen Forschungsgemeinschaft werden in der Technischen Universität Berlin seit 1991 systematische Untersuchungen über den biologischen Abbau und Behandlungsmöglichkeiten von Abwässern durchgeführt. Zwischen 1997 und 2001 existierte der Projektbereich E "Abwässer mit Tensiden", der sich mit der Behandlung von tensidbeladenen Spülwässern mit dem Ziel der Spülwasserrückgewinnung und Produktrückgewinnung beschäftigte.

In verschiedenen, miteinander kooperierenden Teilprojekten (TP) wurden neben den bekannten Trennverfahren (wie Membranverfahren und Schaumfraktionierung) auch biologische Verfahren zur Behandlung dieser Spülwässer untersucht. Die Erforschung dieser Trennverfahren zielte auf eine möglichst starke Aufkonzentrierung bzw. Abreicherung von Tensiden in den Spülabwässern. Neben der Ausarbeitung von Trennverfahren wurden Methoden zur analytischen Identifizierung und Quantifizierung von Einzelkomponenten untersucht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Teilprojektes E1 des Sfb 193 durchgeführt. Sie zielte auf die Entwicklung und Ausarbeitung der physikalisch-chemischen Grundlagen einer Methode zur Behandlung der wässrigen Tensidlösungen auf der Basis der Temperaturwechsel-Adsorption (TWA). Für ein praktikables Trennverfahren basierend auf der Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Tensiden sollen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Adsorption der Tenside aus wässrigen Lösungen an das gewählte Adsorptionsmittel soll eine möglichst starke Temperaturabhängigkeit aufweisen
- Es soll eine relativ schwache adsorptive Bindung zwischen den Tensidmolekülen und dem Adsorbens existieren, so daß die Tenside im Desorptionsschritt leicht von der Oberfläche zu entfernen sind
- Die Regenerierung der Adsorbentien soll ohne den Einsatz zusätzlicher organischer Lösungsmittel erfolgen
- Das Adsorptionsmittel soll eine möglichst hohe Adsorptionskapazität aufweisen
- Die Wirtschaftlichkeit sowie der leichte apparative Aufbau des Verfahrens soll gewährleistet sein

Den Ausgangspunkt für diese Arbeit bildet die aus vorangegangenen Untersuchungen bekannte starke Temperaturabhängigkeit der Adsorption nichtionischer Tenside vom Typ der Alkylethoxylate (AEO) an hydrophilen und hydrophoben Oberflächen bei Temperaturen nahe dem Trübungspunkt der wässrigen Tensidlösungen. Die AEO-Tenside mit der generellen Formel  $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$  (abgekürzt als  $C_nE_m$ , wobei  $n$  die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylkette und  $m$  die Zahl der Ethoxygruppen,  $C_2H_4O = E$ , angibt) stellen wirtschaftlich die wichtigste Gruppe der nichtionischen Tenside dar. Der Verbrauch an nichtionischen Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln in der Bundesrepublik Deutschland betrug im Jahr 1997 etwa 78000 Tonnen [Nit99]. In kosmetischen Formulierungen dienen die AEO-Gemische als Emulgatoren, Lösungsvermittler und Verdickungsmittel mit guter Hautverträglichkeit [Kos82].

Während man bei der Adsorption von Gasen und der Adsorption aus nichtwässrigen Lösungen an Festkörperoberflächen in der Regel eine Abnahme der adsorbierten Menge mit steigender Temperatur beobachtet, zeigt sich bei der Adsorption von Alkylethoxylaten und anderen nichtionischen Tenside aus wässrigen Lösungen eine mehr oder weniger ausgeprägte inverse Temperaturabhängigkeit, d.h. eine Zunahme der Adsorption mit steigender Temperatur [Fin89]. Dieses Adsorptionsverhalten steht im engen Bezug zum Lösungsverhalten dieser Amphiphile in Wasser (siehe Abbildung 4.1 dieser Arbeit). Anders als bei einfachen (nichtwässrigen) flüssigen Mischungen, wo die Mischbarkeit mit steigender Temperatur zunimmt, sind die Alkylethoxylate mit Wasser bei tiefen Temperatur völlig mischbar, bei höheren Temperaturen tritt dagegen eine Entmischung in zwei flüssige Phasen auf. Somit weisen die wässrigen Lösungen der Alkylethoxylate ein System mit einer oberen Mischungslücke und einer unteren kritischen Temperatur  $T_c$  auf [Str96].

Die Entstehung der oberen Entmischungskurve wird aus dem Wechselspiel zweier Kräfte erklärt [Sta78, Tid80]: Zum einen die anziehende Van der Waals Wechselwirkung zwischen den Mizellen in wässrigen Lösungen, zum anderen eine gegenseitige Abstoßung der Mizellen verursacht durch die Hydratation der Mizellen über die polaren Ethoxyketten. Bei tieferen Temperaturen dominieren die abstoßenden Hydratationseffekte, die zu einer Stabilisierung der mizellaren Lösung führen. Durch die Temperaturerhöhung nimmt der Hydratationsgrad jedoch ab und die Van der Waals Wechselwirkungen überwiegen. Es kommt zur Ausscheidung

einer konzentrierten mizellaren Lösung. Eine Balance zwischen diesen beiden Effekten besteht im Temperaturbereich der unteren kritischen Entmischungstemperatur [Mit83]. Die kritische Temperatur nimmt mit steigendem Ethoxygruppenanteil im Tensid zu (größere Hydratation), während sie mit steigender Alkylkettenlänge abnimmt (Erhöhung der Van der Waals Anziehungskräfte).

In ähnlicher Weise wie das Lösungsverhalten kann die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Alkylethoxylaten an hydrophilen Substraten erklärt werden. Aufgrund der Abnahme des Hydratationsgrads der Kopfgruppe der Tenside mit steigender Temperatur werden die Tenside zunehmend hydrophober. Das führt zum schlechteren Löslichkeitsverhalten der Tensiden im Wasser und somit werden sie mit steigender Temperatur bei gegebener Bulk-Konzentration stärker auf der festen Oberfläche adsorbiert.

Zu Beginn dieser Arbeit war bekannt, daß bei der Adsorption kettenlängenreiner Tenside wie Octyl- und Decyltetraglykolether ( $C_8E_4$ ,  $C_{10}E_4$ ) an hydrophilen Adsorbentien wie Silikagel und  $SiO_2$ -Gläsern eine inverse Temperaturabhängigkeit, im Sinne einer Zunahme der adsorbierten Menge mit steigender Temperatur, existiert. Es lagen jedoch keine Erkenntnisse über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von technischen AEO-Tenside, wie sie in Spülabwässern vorkommen, vor. Es mußte zunächst geklärt werden, ob technische AEO-Tenside sich in ihrem Adsorptionsverhalten und dem Lösungsverhalten in Wasser analog zu reinen  $C_nE_m$ -Tensiden verhalten. Hierfür sollte zuerst ein technisches Tensid als Vertreter der Klasse der Alkylethoxylate ausgewählt werden. Nach den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Adsorption dieses technischen Tensids mußte eine Trennung der Tensidlösung vorgenommen werden. Der Trennvorgang sollte auf der Temperaturabhängigkeit der Adsorption der AEO-Tenside basieren und eine Trennung der Tensidlösungen in eine tensidreiche Fraktion (zwecks Produktrückgewinnung) und eine tensidarme Fraktion (zwecks Wasserrückgewinnung) erlauben. Der Einfluß der verschiedenen Parameter (Temperatur, Tensidkonzentration, etc.) auf die Adsorption sollte untersucht werden, um eine Optimierung der Aufkonzentrierung bzw. Abreicherung zu ermöglichen.

Es war bekannt, daß das Adsorptionsverhalten der kettenlängenreinen  $C_nE_m$ -Tenside sehr stark von der Kettenlänge der hydrophoben und hydrophilen Blöcke abhängt [Tib94]. Die technische Alkylethoxylate weisen eine starke Polydispersität auf, da sie durch Ethoxylierung von technischen Fettalkoholen aus der

Fetthydrierung oder aus Alkanolen petrolchemischer Herkunft hergestellt werden. In der Regel werden an ein Mol Fett- oder Oxoalkohol mehrere Mol Ethylenoxid angelagert. Dadurch sind Addukte mit über 80 Ethylenoxideinheiten möglich [Des94]. Weiterhin ist, bedingt durch den Einsatz der technischen Fettalkohole, eine Verteilung der Länge der hydrophoben Kette des Tensids vorhanden. In einem auf der Adsorption basierenden Trennverfahren würde die Polydispersität des Ausgangsstoffes einen starken Einfluß auf das Adsorptionsverfahren ausüben. Durch die enge Zusammenarbeit mit dem TP E2 (Arbeitskreis Prof. Stan, Institut für Lebensmittelchemie der TU-Berlin) des Sfb 193 sollten die Änderungen der Zusammensetzung des Tensids während der Adsorption untersucht werden. Somit stellt sich die Zusammenarbeit mit dem Teilprojekt E2 für die analytische Identifizierung und Quantifizierung der Einzelkomponenten bei der Adsorption als ein wichtiger Gesichtspunkt dieser Arbeit dar.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Adsorption und Grenzflächenüberschuß

Unter der Adsorption der Komponente  $i$  aus einem flüssigen Mehrkomponentensystem an einem Festkörper versteht man die Anreicherung dieser Komponente an der Grenzfläche zwischen der flüssigen und festen Phase. Damit unterscheidet sich die Konzentration der Komponente  $i$  in der Grenzschicht von der in der flüssigen Bulkphase. Zur quantitativen Festlegung der adsorbierten Menge gibt es verschiedene Bezugssysteme. Besonders häufig werden die von Gibbs eingeführten Grenzflächenüberschussgrößen verwendet [Gib28, Eve72, Eve86].

Die Konzentration des Stoffes  $i$  an der Phasengrenzfläche ist experimentell meist nicht direkt meßbar. Im Rahmen des Gibbsschen Formalismus betrachtet man ein zweiphasiges System mit den Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  und den jeweiligen Volumina  $V^\alpha$  und  $V^\beta$ . In Abbildung 2.1 ist diese Verhaltungsweise schematisch dargestellt.

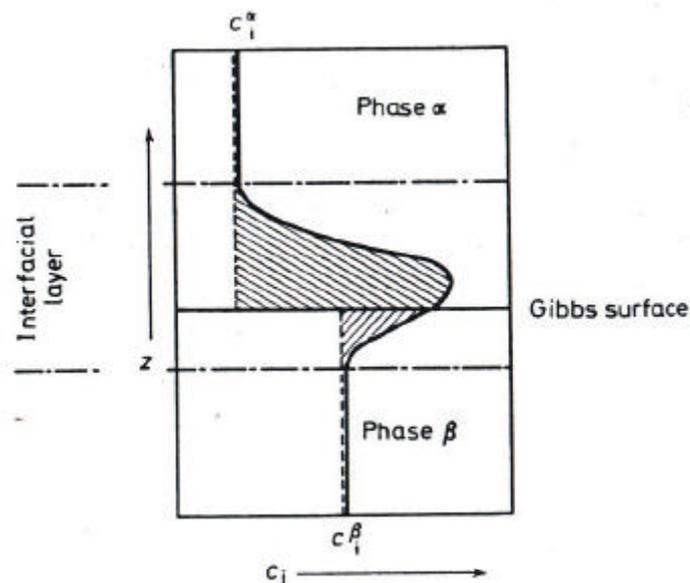


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Konzentrationsprofils ( $c_i$ ) als Funktion der Koordinate  $z$  [aus Eve72]: die durchgezogene Linie zeigt das Konzentrationsprofil im realen System. Die gestrichelte Linie zeigt das Konzentrationsprofil in einem Referenz-System. Die Punktgestrichelten Linien zeigen die Grenzflächen zwischen den Phasen. Der Grenzflächenüberschuß entspricht der schraffierten Flächen im Diagramm

Die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  sind jeweils homogen. Ein Stoff  $i$  liegt im Volumen  $V^\alpha$  mit der Konzentration  $c_i^\alpha$  und im Volumen  $V^\beta$  mit der Konzentration  $c_i^\beta$  vor. Daraus ergibt sich für die Gesamtmenge der Ausdruck:  $n_i(\text{ref}) = V^\alpha c_i^\alpha + V^\beta c_i^\beta$ . Die tatsächliche Stoffmenge  $n_i$  im System weicht aber von diesem Wert ab, da es in der Grenzschicht zwischen beiden Phasen zum Übergang von der Konzentration  $c_i^\alpha$  zur Konzentration  $c_i^\beta$  kommt. Der Differenz aus der tatsächliche Stoffmenge  $n_i(\text{real})$  und der Stoffmenge  $n_i(\text{ref})$ , in dem die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  homogen bis zur Gibbsschen Trennfläche (Gibbs Surface in Abbildung 2.1) reichen würden, ist der Grenzflächenüberschuß  $n_i^\sigma$  der Komponente  $i$ . Für dieses System gilt:

$$n_i^\sigma = n_i(\text{real}) - n_i(\text{ref}) = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta) \quad (2.1)$$

Diese Betrachtung beschränkt sich nicht allein auf die Stoffmengen  $n_i$ , sondern läßt sich auch auf andere extensive Größen wie die Enthalpie  $H$  oder Entropie  $S$  anwenden [Fin92].

Der Grenzflächenüberschuß hängt von der Lage der Gibbssche Trennfläche ab. Deshalb legt man die Trennfläche meist so fest, daß der Grenzflächenüberschuß einer willkürlich gewählten Komponenten (üblicherweise das Lösungsmittel), oder die Summe der Grenzflächenüberschüsse sämtlicher Komponenten des Systems, gleich null ist. Je nach der Definition der Lage der Gibbssche Trennfläche unterscheidet man den relativen von der reduzierten Grenzflächenüberschuß. Für stark verdünnte Lösungen (Molenbruch des Lösungsmittels geht gegen 1) sind aber beide Festlegungen nahezu identisch.

Im Falle der Adsorption aus einer Lösung an einem festen Oberfläche wird der Festkörper, an dem die Adsorption erfolgt, als *Adsorbens* bezeichnet, und die zu adsorbierenden Teilchen aus der flüssigen Phase als *Adsorptiv*. Adsorbens und Adsorptiv ergeben zusammen *Adsorbat*. Bei der Bestimmung der adsorbierten Stoffmenge geht man von folgenden Voraussetzungen aus, die für die in dieser Arbeit untersuchten System gut erfüllt sind:

- Die Flüssigkeit dringt nicht in den Festkörper ein, wodurch eine Quellung des Festkörpers nicht möglich ist
- Der Festkörper ist vollständig von der umgebenden Lösung benetzt

- Der Festkörper ist in der Flüssigkeit völlig unlöslich
- Der Innenwand der Meßapparatur ist inert, so daß keine Adsorption an den Wänden Meßapparatur stattfindet.

Unter diesen Voraussetzungen ist der reduzierte Grenzflächenüberschuß  $n_i^\sigma$  gleich der Differenz aus der eingebrachten Stoffmenge  $n_i$  des Stoffes  $i$  und der Stoffmenge, die nach der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes in der Bulk-Phase mit dem Volumen  $V^l$  noch erhalten ist. Es gilt also:

$$n_i^\sigma = n_i(\text{real}) - n_i(\text{ref}) = n_i - c_i^l V^l \quad (2.2)$$

Gleichung 2.2 folgt aus Gleichung 2.1 mit  $\alpha = l$  und  $\beta = s$ , da voraussetzungsgemäß die Komponente  $i$  der Lösung im Festkörper völlig unlöslich ist ( $c_i^s = 0$ ).

Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Konzentrationsverlauf der gelösten Komponente  $i$  in der Grenzschicht der Lösung an der festen Oberfläche. Durch die Adsorption bildet sich ein Konzentrationsprofil der gelösten Komponente senkrecht zur Festkörperoberfläche  $z$ . Die gestrichelte Linie stellt den Verlauf der Konzentration  $c_i^l$  im Referenzsystem dar und die schraffierte Fläche entspricht dem Grenzflächenüberschuß  $n_i^\sigma$  pro Flächeneinheit der Oberfläche sowie die Lage der Gibbschen Trennfläche (**Gibbs Deviding Surface, GDS**).

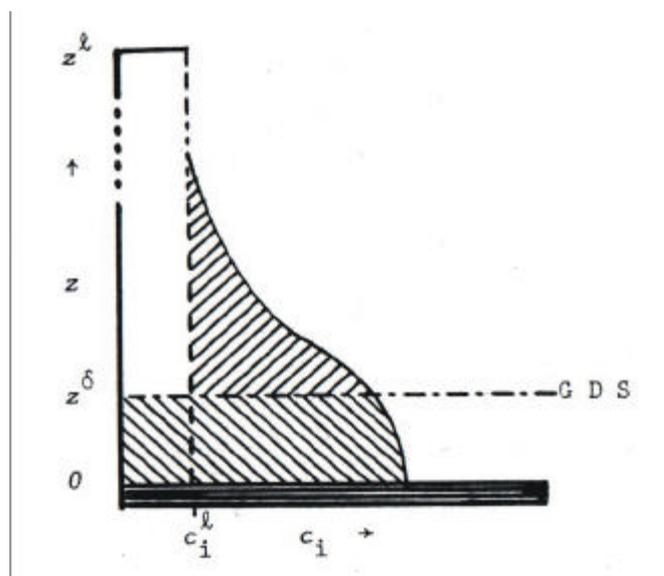


Abbildung 2.2: Darstellung der Konzentration der Komponente  $i$  als Funktion des Abstandes  $z$  von der Festkörper [aus Eve72]

Ähnlich wie in der Volumenphase, wo das Verhältnis aus Stoffmenge und Volumen eine Konzentration ergibt, stellt der Quotient aus dem Grenzflächenüberschuss und der Oberfläche  $A_s$  eine Oberflächenkonzentration dar. Für die Gesamtoberfläche einer Masse  $m_s$  des Adsorptionsmittels der spezifischen Oberfläche  $a_s$  ergibt sich für den flächenbezogenen Grenzflächenüberschuss  $\Gamma_i^\sigma$ :

$$\Gamma_i^s = \frac{n_i^s}{A_s} = \frac{n_i^s}{a_s \cdot m_s} \quad (2.3)$$

Die resultierende Einheit von  $\Gamma_i^\sigma$  ist damit mol/m<sup>2</sup>.

Wählt man für den Stoff  $i$  als Konzentrationsmaß den Molenbruch  $x_i^l$  und bezeichnet mit  $n^l$  die Gesamtstoffmenge, so erhält man aus Gleichung 2.2 den stoffmengenbezogenen reduzierten Grenzflächenüberschuss [Eve72]:

$$\Gamma_i^{s(n)} = \frac{n^l (x_i^0 - x_i^l)}{A_s m} \quad (2.4)$$

Wird anstelle von Molenbrüchen die Abnahme der Konzentration einer Komponente in der Lösung von  $c_i^0$  nach  $c_i^l$  gemessen und stellt  $V^l$  das Volumen der Lösung dar, so erhält man den volumenbezogenen reduzierten Grenzflächenüberschuss  $\Gamma_i^{\sigma(V)}$ , der aus chromatographischen Experimenten leicht zugänglich ist [Fin92, Eve72].

$$\Gamma_i^{s(V)} = \frac{V^l (c_i^0 - c_i^l)}{a_s m_s} \quad (2.5)$$

$V^l$  ist definiert als Differenz zwischen dem Gesamtvolumen und dem Adsorbensvolumen, wobei das Feststoffvolumen während der Adsorption als konstant betrachtet wird.

## 2.2 Adsorptionsisothermen

### 2.2.1 Einteilung der Adsorptionsisothermen nach Giles

Die Charakterisierung von Sorptionsgleichgewichten geschieht in der Regel mittels Isothermen. Der Zusammenhang zwischen adsorbierter Stoffmenge und dem Druck (bei der Adsorption von Gasen) bzw. der Konzentration (im Falle der Adsorption aus Lösungen) für eine bestimmte konstante Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet. Die Gestalt einer Adsorptionsisotherme ergibt sich aus dem jeweiligen Adsorptionsmechanismus und kann Hinweise auf diesen geben.

Abhängig von der Art der Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen und den Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel ergeben sich verschiedenartige Isothermenverläufe. Giles hat Adsorptionsisothermen in schematischer Weise nach ihrer Gestalt in einem System aus vier Hauptgruppen mit jeweils bis zu fünf Untergruppen klassifiziert [Gil60, Gil74]. Dieses System ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

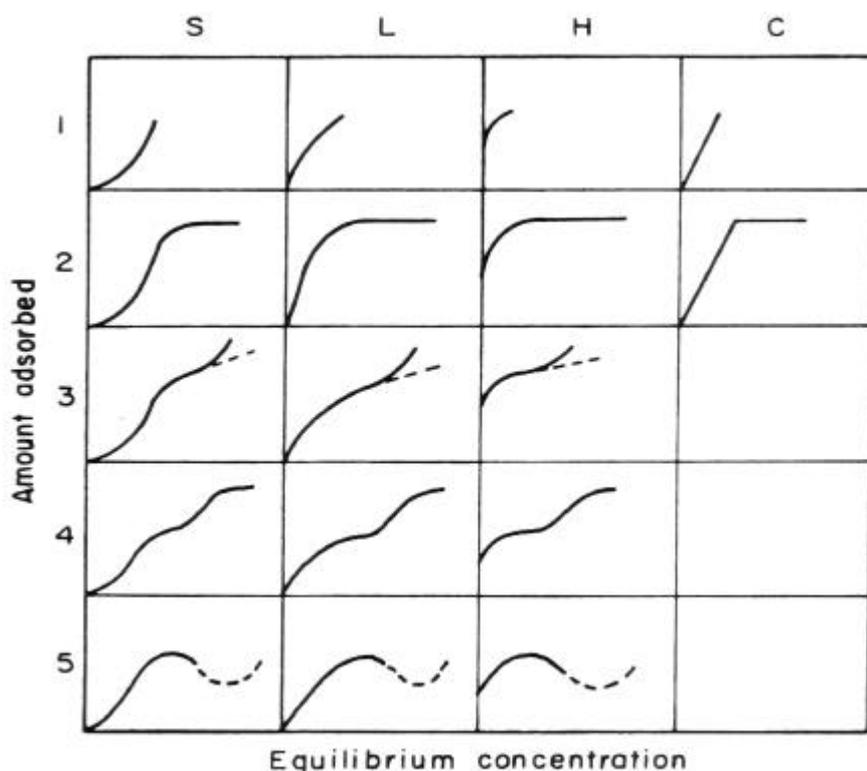


Abbildung 2.3 : Klassifikation der Adsorptionsisothermen nach Giles [Gil60]

In diesem Schema werden die Isothermen nach ihrem Anfangsbereich einer der vier Klassen S (sigmoidal), L (Langmuir), H (high affinity), bzw. C (constant slope) zugeordnet. Die Einteilung in Untergruppen hängt vom weiteren Verlauf der Isothermen ab: Während die Untergruppe 1 sich auf Isothermen bezieht, die nur den bereits durch die Buchstaben S, L, H und C bezeichneter Anfangsbereich aufweisen, charakterisiert die Untergruppe 2 Isothermen, die auf einen (ersten) Plateauwert zulaufen. Die Untergruppen 3 und 4 entsprechen einem zweistufigen Adsorptionsprozess, wo es nach dem Erreichen des ersten Plateaus zu einem weiteren Anstieg der Adsorption (Gruppe 3) und einem zweiten Plateau (Gruppe 4) kommt. Gruppe 5 schließlich entspricht Isothermen mit einem Maximum und gegebenenfalls einem darauffolgenden Minimum der Adsorption. Es muß betont werden, daß ein solches Verhalten mit Extrema bei der Adsorption aus binären Systemen nur bei hohen Konzentrationen des gelösten Stoffes auftreten kann, wo man die Adsorption durch den Grenzflächenüberschuß ausdrückt (siehe Abschnitt 2.1). Bei Multikomponenten-Systemen ist es möglich, daß eine in kleiner Konzentration vorhandene stark adsorbierbare Komponente bei Erhöhung der Gesamtkonzentration der Lösung die schwächer adsorbierten Komponenten von der Oberfläche verdrängt, so daß die Partialisothermen diese schwächer adsorbierten Komponenten bei schrittweiser Erhöhung der Gesamtkonzentration ein Maximum durchlaufen. Ein solches Verhalten ist z.B. bei technischen Tensiden zu erwarten, wo länger-kettige Komponenten in der Regel stärker adsorbieren werden als kürzer-kettige, und somit diese gegebenenfalls von der Oberfläche verdrängen können.

Die Isothermen der S-Gruppe zeichnen sich durch eine Zunahme der Steigung mit wachsender Adsorptiv-Konzentration im Anfangsbereich der Isothermen aus. Diese Isothermenform ist auf eine attraktive laterale Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen zurückzuführen. Bei der Adsorption von Tensiden an hydrophilen Adsorbentien findet man häufig diesen sigmoidalen Verlauf der Isothermen.

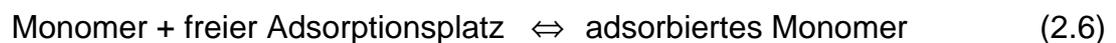
Bei Isothermen des L-Typen nimmt die Steigung der Adsorptionsisothermen mit zunehmender Adsorptiv-Konzentration ab. Dieser Typ der Isothermen wird am häufigsten beobachtet. Bei der H-Gruppe liegt zunächst ein sehr steiles Ansteigen der Isothermen vor. Hier liegt eine sehr starke Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens vor. Bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen können die Adsorptionsisothermen in ein Plateau einmünden. Dies bedeutet oft die Bildung einer

dicht gepackten Monoschicht [Fin89]. Die C-Isothermen sind durch eine konstante Zunahme der adsorbierten Menge über einen weiten Konzentrationsbereich aus der Lösung bis zu einem möglichen Adsorptionsmaximum charakterisiert.

### 2.2.2 Das Adsorptionsmodell von Zhu

Mit dem Adsorptionsmodell von Zhu können verschiedene Typen von Isothermen (z.B. L-, S-, LS-Typ mit zwei Plateaus, entspricht Typ L4 in Abbildung 2.3) beschrieben und charakteristische Adsorptionsgrößen quantitativ bestimmt werden. Das Modell läßt sich auf der Grundlage der Thermodynamik heterogener chemischen Reaktionen [Zhu89, Zhu89a, Zhu91] oder der statistischen Thermodynamik [Zhu92] herleiten.

Das Modell basiert auf einem zweistufigen Adsorptionsmechanismus. Im ersten Schritt wird das Tensid als monomere Einheit auf dem Substrat adsorbiert. Für den ersten Schritt gilt:



Für die Gleichgewichtskonstante  $k_1$  dieses Schritts gilt:

$$k_1 = a_1 / a_s a \quad (2.7)$$

$a_1$  Aktivität des adsorbierten Monomers

$a_s$  Aktivität der freien Oberflächenplätze

$a$  Aktivität des Tensids in der Lösung

Aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffketten kommt es in dem zweiten Schritt zur Bildung von Oberflächen-Aggregaten (Oberflächen-Mizellen). Dabei agieren die adsorbierten Monomere aus Schritt 1 als aktive Zentren für diesen Prozeß. Damit gilt für den zweiten Schritt:



Die Gleichgewichtskonstante  $k_2$  dieses Schritts ist gegeben durch

$$k_2 = a_{\text{miz}} / a^{n-1} a_1 \quad (2.9)$$

$a_{\text{miz}}$  Aktivität der Oberflächenmizellen

Für hinreichend verdünnte Lösungen können die Aktivitäten  $a$  durch die jeweilige Konzentration  $c$  bzw. Grenzflächenkonzentration  $\Gamma$  ersetzt werden. Damit erhält man die Beziehungen

$$k_1 = \Gamma_1 / \Gamma_S c \quad (2.10)$$

$$k_2 = \Gamma_{\text{miz}} / \Gamma_1 c^{n-1} \quad (2.11)$$

Weiterhin lassen sich folgende Bilanzgleichungen aufstellen:

$$\Gamma = \Gamma_1 + n \Gamma_{\text{miz}} \quad (2.12)$$

$$\Gamma_{\infty} = n (\Gamma_S + \Gamma_1 + \Gamma_{\text{miz}}) \quad (2.13)$$

- $\Gamma$  Grenzflächenkonzentration des Tensids bei der Konzentration  $c$
- $\Gamma_{\infty}$  Maximalwert von  $\Gamma$  bei Erreichen des Plateaus
- $\Gamma_S$  Konzentration der freien Adsorptionsplätze
- $\Gamma_1$  Grenzflächenkonzentration des Tensids als adsorbiertes Monomer
- $\Gamma_{\text{hm}}$  Grenzflächenkonzentration des Tensids als adsorbierte Hemimizelle
- $n$  Aggregationszahl der Oberflächenmizelle

Durch Verknüpfung der vier Beziehungen erhält man die allgemeine Isothermengleichung:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} k_1 c \left( \frac{1}{n} + k_2 c^{n-1} \right)}{1 + k_1 c (1 + k_2 c^{n-1})} \quad (2.14)$$

In dieser Gleichung sind die Größen  $\Gamma_\infty$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  und  $n$  anpaßbare Parameter. Verschiedene einfache Isothermengleichungen ergeben sich als Sonderfälle dieser Gleichung: Beim Fehlen des zweiten Adsorptionsschrittes, d.h. für  $k_2 = 0$  ergibt sich mit  $n = 1$  die einfache Langmuir-Gleichung:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty k_1 c}{1 + k_1 c} \quad (2.15)$$

Für eine einfache aggregative Adsorption, wenn die beiden Teilschritte gemeinsam ablaufen

$$n \text{ Monomere} + \text{Freier Adsorptionsplatz} \Leftrightarrow \text{Oberflächenaggregate} \quad (2.16)$$

d.h. wenn  $k_1 c \ll 1 \ll k_2 c^{n-1}$  ergibt sich mit  $k_1^* k_2 = K$  die modifizierte Langmuir-Gleichung

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty K c^n}{1 + K c^n} \quad (2.17)$$

Im allgemeinen Fall, wenn die beiden Teilschritte getrennt ablaufen, ergibt sich eine zweistufige Adsorptionsisotherme mit einem Langmuir-artigen Verlauf im Anfangsbereich und einem sigmoidalen Verlauf bei höheren Konzentrationen. Dabei ergibt sich mit zunehmenden Werten von  $n$  eine immer schärfer ausgeprägte Stufe der Adsorptionsisotherme, welche dem zunehmend kooperativen Charakter der Oberflächenaggregation entspricht. Ein charakteristisches Maß für das Einsetzen der Oberflächenaggregation ist diejenige Konzentration  $c_0$ , bei welcher die Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  den Wert  $\Gamma_\infty / n$  erreicht. In Analogie zur kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) von Tensiden in Lösung kann  $c_0$  als kritische Oberflächenaggregationskonzentration (**c**ritical **s**urface **a**ggregation **c**oncentration, CSAC) aufgefaßt werden. Durch Einführen von  $c_0$  und der reduzierten Konzentrationsvariable  $x = c / c_0$  läßt sich Gleichung 2.14 in folgender Form ausdrücken:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{k_1 c_0 x + x^n}{n + n k_1 c_0 x + x^n} \quad (2.18)$$

Im Falle einer ausgeprägten Oberflächenaggregation ( $n \geq 10$ ) lassen sich folgende Bereiche unterscheiden:

- (a)  $0 < x < 0,5$  Langmuir-artiger Verlauf
- (b)  $1 \leq x \leq \sqrt[n]{10k_1c_0}$  steil ansteigender Bereich infolge der Oberflächenaggregation
- (c)  $x > \sqrt[n]{10k_1c_0}$  Plateauwert  $\Gamma_\infty$

Abbildung 2.4 zeigt den Verlauf der Adsorptionsisothermen-Gleichung für den Fall verschiedene Werte für  $n$  und  $k_1$ .

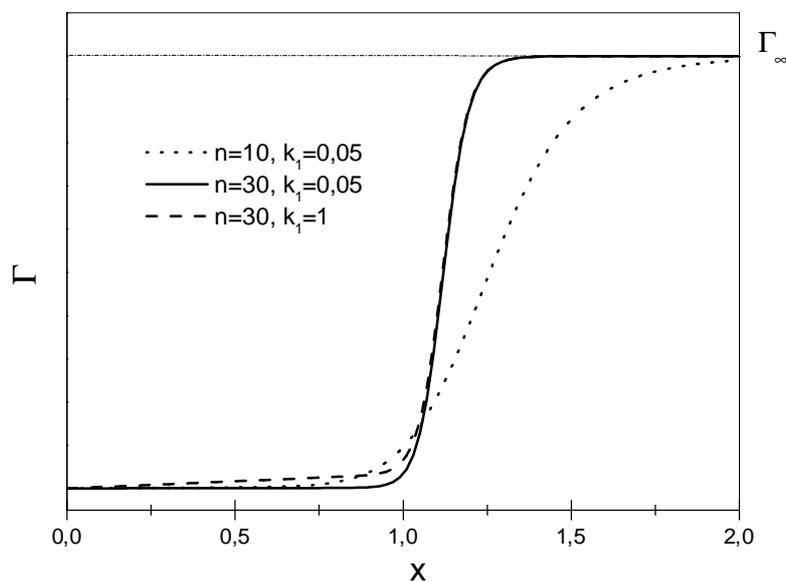


Abbildung 2.4 : Verlauf der Adsorptionsisothermen-Gleichung nach Zhu für verschiedene Werte von  $k_1$  und  $n$

### 2.2.3 Adsorption von nichtionischen Tensiden des Typs $C_nE_m$ an hydrophilen Festkörperoberflächen

Adsorbierte Tensidschichten an festen Oberflächen spielen eine große Rolle in vielen technologischen Prozessen. Wegen der amphiphilen Natur der Tensidmoleküle können durch die Bildung einer adsorbierten Tensidschicht die Oberflächeneigenschaften des Substrates (Ladungszustand, Benetzbarkeit, Hydrophilie/Hydrophobie, usw.) in starkem Maße beeinflusst werden.

Die Adsorption von Tensiden an der Grenzfläche fest/flüssig ist ein komplexes Phänomen. Ursachen dafür sind unter anderem die Hydratation der Kopfgruppen

und die hydrophobe Solvatation der Alkylketten, die Solvatation der Oberfläche und damit die konkurrierende Adsorption von Lösungsmittel und Tensid und die große Zahl von verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten von Tensid-Molekülen auf der Adsorbensoberfläche.

Für die Aufklärung der Struktur der adsorbierten Tensidschicht und des Mechanismus der Adsorption auf der festen Oberfläche wurden zahlreiche verschiedene Methoden angewandt: Wichtige experimentelle Methode sind Messung der Adsorptionsisothermen [Par84, Gel85], Röntgen- und Neutronenreflektivitätsuntersuchungen [How01, Pen96], NMR-Spektroskopie [Söd93], Ellipsometrie [Bri98, Bri96, Tib94], **Atomic-Force-Microscopy (AFM)** [Gra00, Rut93] und Adsorptionskalorimetrie [Kir00, Kir97, Fin89, Gio94].

Im folgenden wird eine kurze Zusammenfassung von wichtigen Erkenntnisse zur Adsorption und zum Einfluß der verschiedenen Parametern auf die Adsorption von  $C_nE_m$ -Tensiden an hydrophilen Adsorbentien gegeben, wobei speziell auf die Adsorption an hydroxiliertem Silika eingegangen wird.

**Adsorptionsmechanismus:** Die Adsorptionsisothermen von nichtionischen Tensiden an hydrophilen Sorbentien zeigen einen sigmoidalen Verlauf, der auf attraktive laterale Wechselwirkungen bzw. einen kooperativen Adsorptionsprozeß hinweist [Böh92]. Der Adsorptionsvorgang kann in drei Schritte aufgeteilt werden:

Im ersten Schritt werden einzelne wenige Tensidmoleküle über eine Wasserstoffbrückenbindung mit der Silanolgruppe der Oberfläche schwach an der Oberfläche adsorbiert. Die Adsorptionsisothermen weisen somit im Anfangsbereich eine sehr geringe Steigung auf (*low affinity* Adsorption).

Der zweite Schritt der Adsorption beginnt mit dem Erreichen einer typischen kritischen Oberflächenaggregationskonzentration CSAC. Die CSAC entspricht der Konzentration  $c_0$  in der Gleichung 2.18. Bei AEO-Tensiden liegt die CSAC typischerweise im Bereich des 0,6 bis 0,9-fachen der kritischen Mizellbildungskonzentration CMC [Tib94, Tib94a, Bri96, Kir97].

Beim Erreichen der CSAC setzt eine starke Adsorption ein, die zu einem steilen Anstieg der Adsorptionsisothermen innerhalb eines engen Konzentrationsbereichs zwischen der CSAC und der CMC führt. Der steile Anstieg der Isothermen in diesem Konzentrationsbereich weist auf einen stark kooperativen Adsorptionsprozeß, d.h. die Existenz von starken lateralen Wechselwirkungen in der adsorbierten Schicht hin.

Auch fluoreszenz-spektroskopische Untersuchungen führen zu der Vermutung, daß die lateralen Wechselwirkungen zur Bildung von Oberflächenaggregaten kurz vor der CMC führen [Lev84, Lev86]. Da dieser Prozeß vor Erreichen der CMC auftritt, kann eine direkte Anlagerung der Tensidmizellen aus der Lösung an die Oberfläche ausgeschlossen werden. Als treibende Kraft für diesen Schritt wird, ähnlich wie bei der Bildung der Mizellen in der Lösung, ein entropiegetriebener hydrophober Effekt vermutet [kir97].

Im dritten Schritt des Adsorptionsprozesses münden die Adsorptionsisothermen nach dem Erreichen der CMC in einem Plateauwert. Dies wurde auch in solchen Fällen beobachtet, bei denen die Oberfläche beim Plateauwert nicht vollständig mit Tensid bedeckt ist. Ursache für dieses Verhalten ist der Umstand, daß oberhalb der CMC das chemische Potential des Tensids in der Lösung praktisch konstant bleibt und somit eine Erhöhung der Konzentration keine Triebkraft zur weiteren Adsorption bewirkt.

**Einfluß der Temperatur auf die Adsorption:** Dietsch untersuchte eingehend die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von  $C_8E_4$  auf hydrophilen CPG-Materialien [Die02]. Im Bereich oberhalb der CSAC ist eine starke inverse Temperaturabhängigkeit der Adsorption, im Sinne einer Zunahme der adsorbierten Menge mit steigender Temperatur, zu beobachten. Mit steigender Temperatur nimmt somit der Plateauwert  $\Gamma_{\max}$  signifikant zu. Ebenso wie die CMC verschiebt sich auch die CSAC mit steigender Temperatur zu geringeren Konzentrationen.

Bei der Adsorption von technischen Alkyl-Phenol-Ethoxylaten ( $C_n$ -Ph- $E_m$ ) auf Silicagelen wurde ebenfalls eine inverse Temperaturabhängigkeit der Adsorption im Temperaturbereich unterhalb der kritischen Temperatur  $T_C$  beobachtet [Par84].

Die starke inverse Temperaturabhängigkeit der Adsorption bei den AEO-Tensiden wird mit der Abnahme des Hydratationsgrads der Kopfgruppe mit steigender Temperatur erklärt. Durch die Abnahme des Hydratationsgrads werden die Ethylenoxideinheiten der Kopfgruppe zunehmend hydrophober und damit schlechter wasserlöslich. Das führt zu einer starken Zunahme der Adsorption bei steigenden Temperaturen [Fin89]. Von der Gasphasen-Adsorption von Wasserdampf oder anderen Lösungsmitteln an festen Oberflächen ist bekannt, daß die adsorbierte Menge, für gegebenen relativen Druck, mit steigender Temperatur abnimmt. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Adsorption aus Lösungen an einem festen Substrat

vermutet; mit steigender Temperatur werden Wassermoleküle einfacher durch das Tensid aus der Oberfläche verdrängt [Par84].

**Einfluß der Kettenlänge der hydrophoben und hydrophilen Blöcke von  $C_nE_m$ -Tensiden auf die Adsorption:** Sowohl die Anzahl der Kohlenstoffatome in der hydrophoben Kette, als auch die Anzahl der Ethylenoxideinheiten im hydrophilen Kopf der Tenside beeinflussen den Adsorptionsvorgang sehr stark. Tiberg untersuchte mittels Ellipsometrie den Einfluß der Länge der Alkylketten und Ethylenoxideinheiten in einer homologen Reihe von  $C_nE_m$ -Tensiden auf die Adsorption an Silizium-Wafern mit einer nativen  $SiO_2$ -Schicht [Tib94, Tib94a]. Abbildung 2.5 zeigt die Zusammenfassung dieser Ergebnisse.

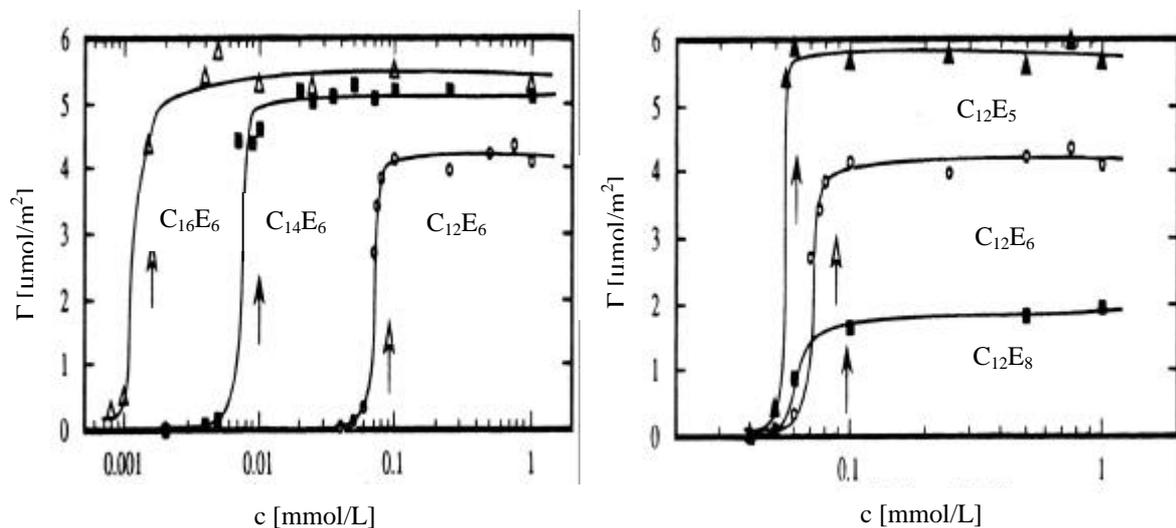


Abbildung 2.5: Adsorptionsisothermen einer homologen Reihe von Tensiden:  $C_nE_6$  ( $n = 12, 14, 16$ ) (links) und  $C_{12}E_m$  ( $m = 5, 6, 8$ ) (rechts) auf Silizium-Wafern bei Raumtemperatur [aus Tib94a]. Die Pfeile markieren die CMC der Tenside

Die Erhöhung der Anzahl der Kohlenstoffatome in der hydrophoben Kette macht sich im anfänglichen Bereich der Adsorptionsisothermen sehr stark bemerkbar (Abb. 2.5, links). Die CMC und die CSAC nimmt mit steigender Länge der hydrophoben Kette sehr stark ab, und zwar beträgt die Abnahme bei jeder Verlängerung um zwei  $CH_2$ -Gruppen etwa eine Zehnerpotenz. Damit bewirkt die Erhöhung der Alkylkettenlänge von 12 auf 16 eine Verschiebung der CMC und der CSAC um etwa zwei Größenordnungen zu kleineren Konzentrationen. Der Einfluß der Zahl der C-Atome auf  $\Gamma_{max}$  ist hingegen nicht stark ausgeprägt: Während die CSAC beim Übergang von  $C_{12}E_6$  auf  $C_{16}E_6$  von 0,065 bis auf 0,0012 mM sinkt, steigt

die maximale Beladung  $\Gamma_{\max}$  nur um ca. 25% von  $4,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  für  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  auf  $5,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  für  $\text{C}_{16}\text{E}_6$ . Weiterhin wurde ein linearer Anstieg der ellipsometrisch gemessenen mittleren Dicke der adsorbierten Schicht mit steigender Anzahl der C-Atome in der hydrophoben Kette beobachtet, und zwar von  $41 \text{ \AA}$  für  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  auf  $52 \text{ \AA}$  für  $\text{C}_{16}\text{E}_6$ .

Die Erhöhung der Anzahl der Ethylenoxideinheiten der homologen Reihe  $\text{C}_{12}\text{E}_m$  ( $m = 5, 6$  und  $8$ ) beeinflusst den steil ansteigenden Teil der Adsorptionsisothermen nicht sehr stark (Abb. 2.5, rechts). Während die CSAC von  $0,06 \text{ mM}$  für  $\text{C}_{12}\text{E}_8$  nur auf  $0,05 \text{ mM}$  für  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  abnimmt, steigt die  $\Gamma_{\max}$  von  $1,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  für  $\text{C}_{12}\text{E}_8$  bis auf  $5,7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  für  $\text{C}_{12}\text{E}_5$ . Die beobachtete ellipsometrische Dicke der adsorbierten Schicht zeigt hier keine signifikante Änderung durch eine steigende Anzahl der EO-Einheiten und bleibt mit  $42 \text{ \AA}$  für  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  und  $44 \text{ \AA}$  für  $\text{C}_{12}\text{E}_8$  annähernd konstant.

Eine Abnahme von  $\Gamma_{\max}$  mit steigender Anzahl der EO-Einheiten bei gegebener Länge des hydrophoben Blocks wurde auch im Falle der technischen Tenside des Typs der OktylPhenoethoxylate ( $\text{C}_8\text{-Ph-E}_m$ ) auf hydrophilen Spherosil-Silica beobachtet [Lev86]. Durch die Erhöhung des mittleren EO-Grades von  $12,5$  bis auf  $40$  sinkt die  $\Gamma_{\max}$  von etwa  $50 \mu\text{mol}/\text{g}$  bis auf  $10 \mu\text{mol}/\text{g}$  ab.

**Thermodynamik der Adsorption:** Die Thermodynamik der Adsorption des Tensids  $\text{C}_8\text{E}_4$  an mesoporösem Glas (CPG-10) wurde mittels Strömungskalorimetrie detailliert untersucht [Kir97]. Die Adsorptionenthalpie aus verdünnten wässrigen Lösungen ist bis zur CSAC negativ (exotherm) und im Bereich der Oberflächenaggregation positiv (endotherm). Aus den Enthalpie-Isothermen und den parallel hierzu gemessenen Adsorptionsisothermen läßt sich die differentielle molare Adsorptionenthalpie ermitteln, für die sich ein Wert  $\Delta_{\text{ads}}H_{\text{I}} = -13,5 \text{ kJ/mol}$  für den low-affinity-Bereich ( $c < \text{CSAC}$ ) und  $\Delta_{\text{ads}}H_{\text{II}} = +15 \text{ kJ/mol}$  für den high-affinity-Bereich ( $c > \text{CSAC}$ ) ergibt. Die differentielle molare Adsorptionenthalpie für den high-affinity-Bereich ist von ähnlicher Größe wie die Mizellbildungsenthalpie der  $\text{C}_8\text{E}_4$ -Lösungen oberhalb der CMC ( $15,8 \text{ kJ/mol}$ ). Dies deutet darauf hin, daß die Oberflächenaggregation von Tensiden an hydrophilen festen Oberflächen und die Aggregation der Tenside in der Lösung von ähnlicher Natur sind und der entropisch bedingte hydrophobe Effekt als treibende Kraft für beide Phänomene anzusehen ist [Nev96].

Kalorimetrische Untersuchungen der Adsorption von technischen Alkylphenol-ethoxylaten an hydrophilen Sorbentien zeigten ebenfalls einen Übergang von einem exothermen Verlauf im Anfangsbereich zu einem endothermen Verlauf im Aggregationsbereich [Den91]. Für die differentielle molare Adsorptionsenthalpie im high-affinity-Bereich wurde auch in diesem Fall ein Wert ähnlich der Mizellbildungsenthalpie des Alkylphenolethoxylats gefunden.

**Struktur der adsorbierten Schichten:** Tiberg untersuchte die Struktur der adsorbierten Alkylethoxylate auf Silicon-Wafern mittels Ellipsometrie [Tib96]. Dabei wurde die Grenzflächenkonzentration  $\Gamma$  und die Dicke der adsorbierten Schicht gemessen. Für Lösungskonzentrationen unterhalb der CSAC ist die Oberflächenkonzentration sehr gering und konnte kaum nachgewiesen werden. Nach dem Erreichen der CSAC beobachtete er mit zunehmender Konzentration ein starkes Anwachsen der adsorbierten Menge auf der hydrophilen Oberfläche (siehe Abb. 2.5).

Für  $C_nE_m$ -Tenside wird der Zustand der adsorbierten Schicht im Plateaubereich mit dem Verhältnis der Kettenlängen von hydrophobem und hydrophilem Block,  $n/m$ , charakterisiert. Bei einem relativ niedrigen  $n/m$ -Verhältnis, wie z.B. bei  $C_{12}E_8$ , wird die Organisation von Tensiden in kleinen Oberflächenmizellen vermutet. Für hydrophobere Tenside mit hohem  $n/m$  Verhältnis, wie z.B. bei  $C_{14}E_6$ , werden dagegen größere Oberflächenmizellen oder defekte Bilayerstrukturen vorgeschlagen. Auch hier liegen keine komplette Bilayer vor.

Neutronenreflexionsuntersuchungen an adsorbierten Schichten von  $C_{12}E_6$  auf Silica bestätigten die Existenz von defekten Bilayerstrukturen von Tensiden auf der festen Oberfläche [McD92]. Die Bilayerstruktur liegt nicht einheitlich auf der Oberfläche, sondern es gibt freie Stellen an der Oberfläche, die von Wasser bedeckt werden [Joh00]. Die Neutronenreflexionsuntersuchungen weisen auch darauf hin, daß der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Tensid durch die Rauigkeit der Oberfläche beeinflusst wird. Für den Bedeckungsgrad der Oberfläche im Bereich der maximalen Beladung  $\Gamma_{\max}$  wurden, je nach der Rauigkeit des Substrates, Werte zwischen 40 und 60% [McD92], bzw. bis etwa 75% [Lee89] ermittelt. Die Dicke der adsorbierten Schicht von  $C_{12}E_6$  beträgt 50 Å, was etwa der doppelten Länge des  $C_{12}E_6$  Moleküls entspricht.

Die Struktur der adsorbierten  $C_{12}E_8$ -Schicht auf der Silica Oberfläche in Abhängigkeit der Hydrophilie/Hydrophobie des Substrates wurde Mittels AFM

untersucht [Gra00]. Die Hydrophobizität der vergoldeten Si-Wafer-Oberfläche wurde durch die Chemisorption der Thiohexadecane ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ ) oder Thiohexadecanol ( $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ ), sowie die Änderung der Verhältnisse der Thiohexadecan zu Thiohexadecanol kontrolliert. Auf dem am stärksten hydrophilen Substrat (100% Thiohexadecanol) wurden diffuse Mizellaggregate gefunden. Mit steigender Hydrophobizität der Oberfläche ändert sich die Morphologie der adsorbierten  $\text{C}_{12}\text{E}_8$ -Schicht von diffusen zu dichten Oberflächenmizellen, gefolgt von einer Bilayer- und anschließend einer Monolayer-Struktur für die am stärksten hydrophobe Oberfläche (100% Thiohexadecan). Der Abstand zwischen den diffusen Oberflächenaggregaten auf hydrophilen Oberfläche betrug in diesem Fall etwa 8 bis 10 nm.

Die Adsorption der Tenside auf der hydrophilen Oberfläche mit Hydroxyl-Einheiten wird vermutlich durch schwache Tensidkopf-Oberfläche-Wechselwirkungen verursacht, während die Adsorption auf den hydrophoben methylierten Oberflächen auf die starke Tensidschwanz-Oberfläche-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Bei der Adsorption von nichtionischen Tensiden auf teilweise hydroxilierten Oberflächen wird eine Kombination von hydrophoben Effekten und Wasserstoffbrückenbildung vermutet [Gra00].

**Adsorptionsverhalten von binären Tensidsystemen:** Das Adsorptionsverhalten eines binären Tensidsystems ist sehr stark abhängig von der CMC der jeweiligen reinen Tensidkomponenten. Unterscheiden sich die CMC-Werte der beiden reinen Tenside sehr stark voneinander (etwa bei Mischungen von  $\text{C}_{10}\text{E}_6$  und  $\text{C}_{14}\text{E}_6$ ), dann wird der Verlauf der Adsorptionsisothermen von der hydrophoberen Tensidkomponente (hier  $\text{C}_{14}\text{E}_6$ ) dominiert [Bri96]. Abbildung 2.6 zeigt den Verlauf der Adsorptionsisothermen der reinen Tenside  $\text{C}_{10}\text{E}_6$  und  $\text{C}_{14}\text{E}_6$ , sowie einem Gemisch von  $\text{C}_{14}\text{E}_6 + \text{C}_{10}\text{E}_6$  im molaren Verhältnis 1:1.

Im Anfangsbereich verläuft die Adsorptionsisotherme der Tensidmischung ähnlich wie die des reinen Tensids  $\text{C}_{14}\text{E}_6$ . Im Plateaubereich entspricht die maximale Beladung des Gemischs vorerst dem Wert von  $\Gamma_{\text{max}}$  des reinen  $\text{C}_{14}\text{E}_6$ , nimmt aber mit steigender Konzentration der Tensidmischung langsam wieder ab. Damit ist für den Wert der CSAC der Adsorptionsisothermen eines Gemisches die hydrophobere Tensidkomponente maßgeblich, während die hydrophilere Komponente (hier  $\text{C}_{10}\text{E}_6$ ) keinen nennenswerten Beitrag zur anfänglichen Adsorption der Anker-moleküle an der festen Oberfläche liefert. Das Gemisch verhält sich damit bis zur CMC des

längerkettigen Tensids wie reines  $C_{14}E_6$ , erst bei weiterer Erhöhung der Konzentration steigt der molare Anteil an  $C_{10}E_6$  in den Oberflächenaggregaten. Wegen der geringen Packungsdichte des  $C_{10}E_6$  in der adsorbierten Schicht sinkt der Plateauwert der Isothermen mit steigendem Anteil dieses Tensids in den Oberflächenaggregaten.

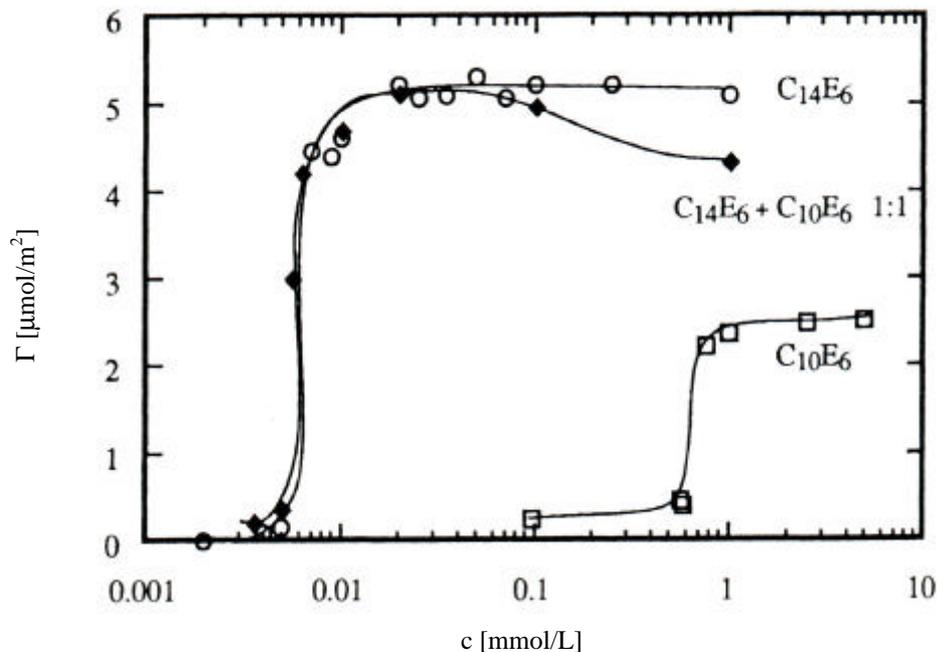


Abbildung 2.6: Verlauf der Adsorptionsisothermen der reinen Tenside  $C_{14}E_6$  und  $C_{10}E_6$ , sowie einem 1:1 Gemisch  $C_{14}E_6 / C_{10}E_6$  aus [Bri96]

Für Mischungen von Tensiden mit gleicher Länge des hydrophoben Blocks und verschiedenen Kettenlängen des hydrophilen Blocks, wie im Falle von  $C_{12}E_5 + C_{12}E_8$ , lässt sich die Adsorptionsisotherme der Mischung aus den Stoffmengenanteilen der beiden Tenside abschätzen [Bri96]. Die CSAC des Gemisches entspricht etwa der CSAC der einzelnen reinen Tenside, und der Plateauwert der Isothermen liegt in der Mitte der jeweiligen reinen Isothermen. Damit tragen bei gegebener 1:1 Konzentration beide Tenside mit gleichem Anteil zur Bildung der Oberflächenaggregaten bei.

**Kinetik der Adsorption:** Die Kinetik der Adsorption und Desorption von reinen  $C_nE_m$ -Tensiden und binären  $C_nE_m$ -Mischungen an Si-Wafern wurde ebenfalls mittels Ellipsometrie untersucht. Es wurde ein theoretisches Modell vorgeschlagen, mit dem die gemessenen Daten interpretiert werden können [Bri98, Bri98a]. In diesem Modell

geht man von der Existenz zweier Schichten zwischen der festen Oberfläche und der Bulk-Lösung aus. In einer „subsurface“ mit einer Dicke von etwa 10 bis 100 Å in der unmittelbaren Nähe der Oberfläche existieren nach diesem Modell einzelne Monomere und Mizellen adsorbiert an der festen Oberfläche. Zwischen der subsurface und der Bulk-Lösung existiert eine Filmschicht, durch welche die Mizellen und Monomeren, gemäß dem Fickschen Gesetz durch Diffusion an die Oberfläche gelangen. Die Dicke der Filmschicht kann aus der Adsorptionsgeschwindigkeit abgeschätzt werden, wenn der Diffusionskoeffizient des Monomers und die CSAC bekannt sind. Die Dicke der Filmschicht beträgt für  $C_{14}E_6$  etwa 100 µm. Bei dem Auswaschen der Tenside von der Oberfläche werden große Mengen von Tensid von der Oberfläche desorbiert, während eine Konzentration gleich der CSAC in der Filmschicht herrscht. Damit ergibt sich bei der Steigung der Desorptionsflanke eine Abhängigkeit von der CSAC (und damit auch von der CMC). Dementsprechend verläuft die Desorption von längerkettigen Tensiden wie  $C_{16}E_6$  deutlich langsamer als die von kürzerkettigen Tensiden wie  $C_{12}E_6$  [Tib94].

#### **Besonderheiten im Adsorptionsverhalten der technischen AEO Tenside:**

Für das Adsorptionsverhalten der technischen Alkylethoxylate spielen die Polydispersität und die enthaltenen Verunreinigungen eine besondere Rolle:

Einfluß der Polydispersität: Bedingt durch das Herstellungsverfahren zeigen kommerziell erhältliche technische Alkylethoxylate eine starke Polydispersität mit einer annähernden Poisson-Verteilung von Ethylenoxideinheiten [Lin90]. Häufig wird daher ein durchschnittlicher (mittlerer) Ethoxylierungsgrad angegeben.

Der Verlauf der Adsorptionsisothermen von polydispersen technischen Tensiden wurde mit dem von reinen Tensiden, deren Zahl von Ethoxygruppen dem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad des technischen Tensids entspricht, von Levitz et al. verglichen [Lev84]. Es stellte sich heraus, daß sich für gegebene Temperaturen die maximale Beladung  $\Gamma_{\max}$  der polydispersen Tenside von der der äquivalenten reinen Tenside nicht signifikant unterscheidet. Über diesen Sachverhalt hinaus ist über das Adsorptionsverhalten von technischen Alkylethoxylaten wenig bekannt.

Einfluß von Verunreinigungen: Technische Tenside können große Mengen an Grenzflächenaktiven Verunreinigungen enthalten. So enthalten technische AEO-Tenside in der Regel größere oder kleinere Mengen der Ausgangsalkohole [Asm00].

Schon geringe Mengen an Alkoholen üben einen starken Einfluß auf das Adsorptionsverhalten der  $C_nE_m$ -Tenside auf hydrophilen Sorbentien und deren Desorptionskinetik aus. Es wurde das Adsorptionsverhalten von  $C_{12}E_8$  und  $C_{12}E_5$  auf Silica-Oberflächen in Anwesenheit von  $C_{10}OH$  und  $C_{12}OH$  untersucht. Durch Zugabe von Alkoholen wächst die Größe der Oberflächenaggregate. Dementsprechend wird eine Solubilisierung der Alkohole in den Oberflächenaggregaten vermutet. Die Anwesenheit von Alkoholen beeinflusst das Adsorptionsverhalten sehr stark. Z.B. eine Zugabe von 20%  $C_{12}OH$  zu der reinen  $C_{12}E_8$ -Tensidlösung führt zum Anstieg des Grenzflächenüberschusses um 80% [Bri99].

**Einfluß der Porenweiten von Adsorptionsmitteln auf die Adsorption:**  
Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten existieren bisher nur geringe Kenntnisse über das Adsorptionsverhalten von Tensiden in engporigen Adsorbentien, obwohl dies in der Industrie und der Wissenschaft von großer Relevanz ist. Erst seit kurzer Zeit ist es möglich, Materialien mit entsprechend enger Porenweitenverteilung herzustellen [Sch02].

In einer Arbeit von Giordano et al. wurde die Porenweitenabhängigkeit der Adsorption von Triton X 100 ( $C_8$ -Ph- $E_{9,5}$ ) in porösen Silicagläsern untersucht [Gio93]. Es wurde eine Abnahme der  $\Gamma_{max}$  und der CSAC der Adsorptionsisothermen mit sinkender Porenweitengröße beobachtet. Es wurde vermutet, daß die Größe der Poren einen Einfluß auf die Bildung der Oberflächenaggregate hat.

Dietsch untersuchte den Einfluß der Porenweite von hydrophilen Sorbentien auf die Adsorption des Tensids  $C_8E_4$  [Die02]. Die maximale Beladung  $\Gamma_{max}$  bleibt mit steigendem Porendurchmesser im Bereich von 25 bis 50 nm bei  $6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  annähernd konstant, nimmt aber im Porenweitenbereich von 25 bis 7,5 nm sehr stark ab, und zwar von 6 bis auf  $2,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Es wurde keine signifikante Änderung der CSAC bei einer Variierung der Porenweitengröße im Bereich zwischen 7,5 bis 50 nm beobachtet. Die starke Abnahme der  $\Gamma_{max}$  wird als eine Folge der geometrischen Beschränkung für Mizellare Aggregate in engen Poren angesehen. Das Adsorptionsverhalten von  $C_8E_4$  in MCM-41 mit sehr engen, hexagonal geordneten Poren (Porendurchmesser 2,9 nm) wurde von uns kürzlich untersucht [Dab02]. Die Adsorptionsisothermen zeigen hier einen besonderen Verlauf: Die CSAC verschiebt sich zu sehr geringen Konzentrationen (CSAC  $\approx$  0,2-fache CMC) und die maximale Beladung wird bereits bei 0,5-facher CMC erreicht. Es scheint, daß durch die

begrenzte Geometrie die Mizellen stabilisiert werden. Eine genauere Erklärung dieses Verhaltens bedarf weiterer Untersuchungen.

Es wurden zwei theoretische Modelle entwickelt, um die Porenweitenabhängigkeit des Adsorptionsverhaltens von nichtionischen Tensiden an hydrophilen porösen Materialien zu beschreiben. Es handelt sich um die **Semithermodynamik Theorie (ST)** und die **Mean Field Lattice Theorie (MFLT)** [Hui97, Hui97a]. Bei diesen Modellen wird das Adsorptionsverhalten von nichtionischen Tensiden auf hydrophilen Adsorbentien ähnlich wie ein Phasenübergang zwischen einer verdünnten Phase (für  $c < CSAC$ ) und einer Bilayerphase (für  $c > CSAC$ ) betrachtet. Bei dem ST-Modell wurde mit Hilfe der klassischen Thermodynamik eine Gleichung, ähnlich wie die Kelvin-Gleichung, hergeleitet. Diese Gleichung zeigt den Zusammenhang zwischen der Porenkrümmung bei dem Phasenübergang mit der Krümmungskonstante der beiden Phasen in der Adsorbatschicht. Bei dem MFLT-Modell wurde der Einfluß der Krümmungskonstante des Adsorbats bei dem Phasenübergang in Abhängigkeit der Länge der hydrophilen Kopfgruppe und der hydrophoben Alkylkette erläutert.

### 3 Bestimmung der Adsorptionsisothermen

Die Bestimmung von Adsorptionsisothermen für die Adsorption aus Lösungen an Festkörperoberflächen ist mit verschiedenen experimentellen Verfahren möglich. Die meisten Verfahren beruhen auf der Messung der Konzentrationsabnahme der überstehenden Lösung nach der Äquilibrierung mit dem festen Adsorptionsmittel. Bei diesen Verfahren ist es möglich, die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes direkt zu kontrollieren. Bei dynamischen Meßverfahren wird das Adsorptionsmittel als Säulenpackung in einer Flüssigkeitschromatographie (LC) Säule eingesetzt und die Retentionszeit von kleinen Pulsen einer Lösung des Adsorptivs gemessen. Im Falle einer hinreichend schnellen Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes steht die gemessene Retentionszeit in direktem Bezug zur (Anfangs-)Steigung der Adsorptionsisotherme [Con79, Ras93]. Eine Zwischenstellung zwischen den rein statischen Methoden (‘Batch-Methoden’) und den dynamischen Verfahren nimmt die Methode der chromatographischen Frontalanalyse ein, bei der man die Durchbruchskurve einer Konzentrationsstufe aufnimmt und hieraus über eine Massenbilanz die damit verbundene Änderung der adsorbierte Menge ermittelt. Unter dynamischen Methoden soll die Messung und Auswertung der zeitlichen Konzentrationsverläufe am Ausgang einer sich im Gleichgewicht befindlichen Trennsäule nach Aufgabe definierter Störungen am Säuleneingang verstanden werden. Im Unterschied zu den statischen Methoden gilt, daß bei den meisten dynamischen Methoden die mathematische Auswertung mit wachsender Anzahl der Komponenten zunehmend komplizierter wird. Dagegen ist in der Regel der experimentelle Aufwand vergleichsweise gering. Es existiert eine Vielzahl von Arbeiten zu Adsorptions-Flüssigkeits-Chromatographie [Rie82, Bor83, Boe83, Elt86].

Im folgenden wird auf die in dieser Arbeit eingesetzten Meßmethoden näher eingegangen.

#### 3.1 Batch Methode

Die Batch-Methode ist die apparativ einfachste Methode zur Messung der Adsorption aus Lösungen an der fest/flüssig Grenzfläche [Sei95, Pas88]. Bei dieser Methode werden definierte Volumina von Lösungen ( $V_L$ ) mit bekannter

Ausgangskonzentration  $c_i$ , mit bekannten Massen des Adsorptionsmittels (Oberfläche  $A_s$ ) bis zur Gleichgewichtseinstellung in einem thermostatisierten Gefäß gerührt oder geschüttelt. Infolge der Adsorption ändert sich die Konzentration der überstehenden Lösung, die im Gleichgewicht den Wert  $c_i^l$  annimmt. Zur Messung von  $c_i^l$  wird aus der überstehenden Lösung eine Probe entnommen und mit geeigneten Verfahren die Konzentration bestimmt.

Unter der Annahme, daß das Volumen der flüssigen Phase konstant geblieben ist, ergibt sich aus der Stoffmengenbilanz folgende Beziehung für den flächenbezogenen reduzierten Grenzflächenüberschuß der Komponente i:

$$\Gamma_i = \frac{(c_i - c_i^l)V_L}{A_s} \quad (3.1)$$

Die Batch-Methode zeichnet sich durch den grundsätzlich einfachen apparativen Aufbau aus. Sie kann sowohl zur Bestimmung von Einzelisothermen als auch von Gemischisothermen eingesetzt werden [Sei95]. Die Messung der einzelnen Isothermenpunkte ist völlig unabhängig voneinander, so daß keine Addition von Fehlern erfolgt, wie sie bei Verfahren auftreten, bei welchen die Konzentration der Lösung schrittweise erhöht wird.

Die Batch-Methode weist allerdings folgende Nachteile auf:

- Adsorbens und Lösung müssen für jeden Meßpunkt der Isotherme neu eingewogen werden (hoher Verbrauch an Adsorptionsmittel).
- Die Genauigkeit der Methode ist begrenzt durch die Genauigkeit der Messung von  $c_i^l$ . Wegen der Differenzbildung zur Ausgangskonzentration  $c_i$  und andere Fehlerquellen (z.B. Verdunstung) können große Fehler in  $\Gamma_i$  entstehen.
- Das Mengenverhältnis von Flüssigkeit zu Feststoff muß durch Vorversuche optimiert werden. Einerseits muß genügend Flüssigkeit verwendet werden, um nach der Gleichgewichtseinstellung aus der überstehenden Lösung eine hinreichend große Probe für das Analysenverfahren entnehmen zu können. Andererseits darf die Flüssigkeitsmenge nicht zu groß sein, da sonst die Änderung der Konzentration mit der Adsorption sehr gering ist, was zu großen Fehlern führt.

### 3.2 Zirkulationsmethode (ZM)

Eine mit der Batch-Methode verwandte Methode bildet die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes in einem geschlossenen Flüssigkeitskreislauf, in dem die Flüssigkeit über das Adsorptionsmittel gepumpt wird, bis sich eine zeitlich und örtlich einheitliche Konzentration im System einstellt [Ash73, Kur69, Pas88]. Im Vorlagebehälter kann durch ständiges Rühren mittels eines Magnetrührers eine schnelle Durchmischung des Inhaltes erreicht werden. Durch den Einbau einer Injektionsvorrichtung in den Kreislauf ist eine Veränderung der Probenkonzentration möglich. Nach einer Injektion wird durch Umpumpen eine Vermischung bis zur Gleichgewichtseinstellung realisiert, so daß mit dem Analyseergebnis eine Stoffmengenbilanz zur Berechnung der Grenzflächenüberschußkonzentration führt. Vorteile der Zirkulationsmethode sind:

- Die Einstellung der Gleichgewichtskonzentration kann ohne störende Probenentnahme kontinuierlich verfolgt werden.
- Durch wiederholte Zudosierung definierter Lösungsmengen kann die Flüssigphasenkonzentration und die Beladung erhöht und so schrittweise die Adsorptionsisotherme über einen weiten Konzentrationsbereich ermittelt werden (kumulative Messung).
- Es besteht die Möglichkeit einer Variation der Temperatur unter Beibehaltung der Adsorbens-Charge.

Die Zirkulationsmethode (auch Kreislaufmethode genannt) ist allerdings durch folgende Nachteile in ihrer Anwendbarkeit eingeschränkt:

- Bei der kumulativen Messung ist die Kenntnis der im Kreislauf vorhandenen Gesamtmenge durch eine Akkumulation der Fehler der Einzeldosierungen beeinträchtigt.
- Da die Lösungen für lange Zeit im Kreislauf zirkulieren, kann es zu einer Zersetzung von Chemikalien oder zu Korrosionserscheinungen an der Anlage kommen, wodurch die Analyseergebnisse verfälscht werden.

### 3.3 Die Frontalanalyse (FA)

Das Prinzip der Frontalanalyse beruht auf der Erzeugung einer sprunghaften Konzentrationsänderung von der Konzentration  $c_A$ , bei der die Säule äquilibriert ist, auf eine andere Konzentration  $c_E$ . Das Adsorptionsmittel befindet sich in der Säule und die sprunghafte Änderung der Konzentration wird am Ende der Säule mittels Detektor aufgenommen (Durchbruchskurve DBK). Die Adsorptionskapazität der stationären Phase in der Säule wird durch die Integration von in verschiedenen Konzentrationsbereichen gemessenen Durchbruchskurven bestimmt. Diese sprunghafte Änderung der Konzentration kann positiv oder negativ sein [Keh96, Kö82]. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Verlauf einer Durchbruchskurve:

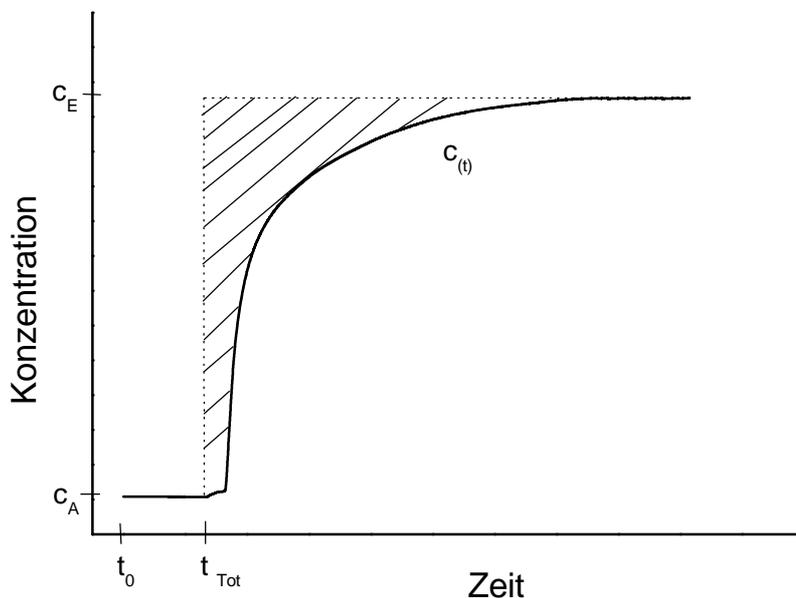


Abbildung 3.1: schematischer Verlauf einer Durchbruchskurve

Zu Beginn der Messung ( $t_0$ ) wird mittels einer zweiten Pumpe die Konzentration am Säuleneingang von  $c_A$  auf die  $c_E$  umgeschaltet. Nach einer gewissen Zeit zeichnet der Detektor am Säulende eine Durchbruchskurve  $c(t)$ . Die Totzeit  $t_{Tot}$  der Trennsäule ist die Zeit, die die mobile Phase benötigt, um durch die Trennsäule zu wandern, wenn keine Adsorptionseffekte existieren. Für die Auswertung soll vor Beginn der Messungen die Totzeit bestimmt werden. Sie wird aus der Retentionszeit einer verdünnten Lösung von Deuteriumoxid ( $D_2O$ ) in Wasser ( $H_2O$ ) erhalten.  $D_2O$  eignet sich deshalb zur Ermittlung des Totzeit (bzw. bei bekannter Strömungsgeschwindigkeit für die Ermittlung des Totvolumens), da es ein ähnliches

Adsorptionsverhalten besitzt wie der Eluent (Wasser) und mit dem Differentialrefraktometer wegen des deutlich niedrigeren Brechungsindex gut detektiert werden kann.

Idealerweise, wenn keine Wechselwirkung zwischen der flüssigen Phase und dem Adsorptionsmittel existiert, müßte der zeitlicher Konzentrationsverlauf am Säulenausgang stufenförmig sein (siehe gepunktete Linie in Abbildung 3.1). Experimentell findet man jedoch eine kontinuierliche (diffuse) Durchbruchskurve, wie in Abbildung 3.1, gezeichnet. Diese ist eine Folge der Adsorption des gelösten Stoffes.

Die Integration von  $c_A$  bis  $c_E$  und von der Totzeit bis zu dem Zeitpunkt des Gleichgewichtes  $t_\infty$  ergibt eine Fläche, die der adsorbierten Menge für diesen Konzentrationssprung entspricht (die schraffierte Fläche in Abbildung 3.1). Es gilt daher:

$$\Delta n^S = \dot{V} \int_{t_{Tot}}^{t_\infty} (c_E - c(t)) \cdot dt \quad (3.2)$$

Zum Zeitpunkt  $t_\infty$  erreicht die Konzentration am Ausgang der Säule  $c(t)$ , den Wert der eingespeisten Konzentration  $c_E$ . Aus der Integration der Durchbruchskurve gemäß Gleichung 3.2 ergibt sich ein Punkt der Isothermen. Bei Anwendung der FA-Methode sollen folgende Probleme beachtet werden:

- Die Pumpen müssen in Hinsicht auf ihre Förderleistung sehr genau abgestimmt werden, damit die Kompressionseffekte der Flüssigkeit während des Umschaltens der Pumpen vermieden werden.
- Im Bereich des Konzentrationssprungs muß die Detektorlinie linear sein.

Die FA-Methode zeichnet sich durch einen geringen Zeitaufwand der Messungen aus. Bei dieser Methode kann, nachdem der Plateauwert der vorangegangenen Konzentration erreicht ist, die Konzentration schrittweise erhöht werden. Dadurch erhält man einen treppenförmigen Verlauf der Meßkurven. Es ist ebenfalls möglich, die Konzentration nach dem Erreichen des Plateauwertes wieder schrittweise zu erniedrigen und dadurch einen treppenförmigen Verlauf der Desorptionskurven zu messen.

Die Gestalt der Durchbruchskurve ist stark abhängig von der Art der Adsorptionsisotherme. Unter der Voraussetzung einer hinreichend schnellen Gleichgewichtseinstellung steht die Retentionszeit in direktem Bezug zur Steigung der Adsorptionsisothermen bei der entsprechenden Konzentration. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verhaltens findet sich in [Con79] und [Sei95].

Liegt ein Langmuir-Verhalten vor (Typ L1 in Abbildung 2.3), d.h. bei Adsorptionsisothermen mit stetig abnehmender Steigung bei steigender Konzentration, so ergibt sich eine Durchbruchskurve mit steil ansteigender Konzentrationsfront (self-sharpening). Aufgrund der „geschärften“ Adsorptionsfronten werden derartige Isothermenverläufe häufig als günstig (favorable isotherms) bezeichnet. Der scharfen Adsorptionsfront entspricht beim Desorptionsschritt eine verschmierte (dispersive) Front mit einer längeren Desorptionszeit.

Liegt jedoch eine Adsorptionsisotherme mit stetig zunehmender Steigung vor (Anti-Langmuir-Verhalten Typ S1 in Abbildung 2.3), so ergibt sich eine Durchbruchskurve mit einer verschmierten Adsorptionsfront, während die Desorptionsfront einen geschärften Verlauf aufweist. Sigmoidale Adsorptionsisothermen (Typ S2 in Abbildung 2.3) entsprechen im Anfangsbereich einem Anti-Langmuir-Verhalten und bei höheren Konzentrationen dem Langmuir-Verhalten. Dementsprechend zeigen Durchbruchskurven bei geringen Konzentrationen  $c_E$  eine verschmierte Adsorptionsfront, bei höheren Konzentrationen dagegen eine geschärfte Front.

Die mathematische Beschreibung der Durchbruchskurven ist bereits für die Adsorption von Einzelstoffen nicht immer einfach. Noch komplizierter ist zwangsläufig die mathematische Beschreibung der thermodynamischen Wechselwirkungen in Gemischen. Bei dem Verlauf der Durchbruchskurven der Gemischisothermen kommt es zu Verdrängungseffekten, als Folge der konkurrierenden Adsorption, und damit zu komplizierteren Verläufen der Durchbruchskurven [Sei95]. Die Berechnungen verkomplizieren sich weiter für den Fall des Auftretens eines Wendepunktes in der Isotherme, wie es z.B. bei Isothermen von Anti-Langmuir-Typ bei Annäherung an dem Plateauwert stets der Fall ist. Es gibt mathematische Modellbeschreibung für Gemische mit mehr als 2 Komponenten [Rhe89]. Entsprechende analytische Lösungen zur Berechnung der Durchbruchskurven sind nur für spezielle, einfache Isothermengleichungen ableitbar. Zu diesen wenigen Gleichungen gehört die Langmuir-Gleichung für die konkurrierende Adsorption von zwei Komponenten.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten der Auftragung von Durchbruchkurven. Die Ablaufkonzentration kann über die Zeit oder über das durchgesetzte Volumen des Eluats aufgetragen werden [Eic97]. Zum besseren Vergleich von Trennsäulen verschiedener Größe kann der Konzentrationsverlauf auch über das durchgesetzte Volumen pro Sorbensmasse oder pro Filtervolumen [Kar00] aufgetragen werden. Ein Durchsatz pro Filtervolumen wird in Bettvolumina (BV) angegeben. Ein BV ist das Leerbettvolumen des Filters, also diejenige Flüssigkeitsmenge, welche in das nicht mit Sorbens gefüllte Filterbett passen würde. Die Auftragung der Ablaufkonzentration über die durchgesetzten BV erlaubt einen übersichtlichen Vergleich sehr unterschiedlicher Versuchsaufbauten. Außerdem ist eine einfache, grobe Abschätzung der Maßstabsvergrößerung über die Annahme möglich, daß in einem größeren Filter pro Filterbettvolumen gleich viel Eluent (gleicher Konzentration) behandelt werden kann wie im kleineren (Labor-) Filter.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Adsorbentien

In dieser Arbeit wurden als Adsorptionsmittel vorwiegend mesoporöse  $\text{SiO}_2$ -Gläser vom Typ der Controlled-Pore Glass (CPG-10) Materialien eingesetzt, welche in einer Palette verschiedener mittlerer Porenweiten im Bereich von 4,5 bis 400 nm erhältlich sind. Solche Materialien wurden erstmals im Jahre 1965 von Haller beschrieben [Hal65]. Diese Materialien weisen eine vergleichsweise enge Porengrößenverteilung auf, denn die Porenweiten weichen durchschnittlich für 80 % der Poren nur um  $\pm 10$  % vom Mittelwert ab. Die Porosität beträgt zwischen 50 % und 75 % und die Materialien bestehen aus einem Netzwerk von miteinander verbundenen Poren [Sch91].

Diese porösen Gläser werden vor allem als stationäre Phasen in der Adsorptionschromatographie und Permeationschromatographie (z.B. in der Biochemie zur Abtrennung von Zellkomponenten und Viruspartikeln) verwendet [Sch91]. Die Partikelgröße beträgt 75-125  $\mu\text{m}$  (120-200 mesh) [Pro81].

Ausgangsmaterial für die Herstellung von CPG-10 sind Alkaliborosilikatgläser ( $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser), die bei hohen Temperaturen im flüssigen Zustand völlig mischbar sind, bei tiefen Temperaturen aber eine Mischungslücke aufweisen. Wird die Alkaliborosilikat-Schmelze von hohen Temperaturen (500-700°C) abgekühlt, so kommt es zu einer spinodalen Entmischung und es entsteht ein mikrophasensepariertes Glas, bestehend aus einer Natriumborat-Phase und einer fast ausschließlich aus  $\text{SiO}_2$  bestehende Phase. Die Boratphase wird durch Extraktion mit einer verdünnten Säure (z.B. HCl) entfernt, so daß ein poröses  $\text{SiO}_2$ -Skelett zurückbleibt. Die Porenweite und das Porenvolumen sowie die Größe der inneren Oberfläche ist abhängig von der Ausgangszusammensetzung und den Versuchsbedingungen [Sch91]. Dabei nimmt mit steigender Zeitdauer der thermischen Behandlung die spezifische Oberfläche ab und das Porenvolumen zu [Jan82]. Die CPG-10-Gläser bestehen zu 96-98 % aus  $\text{SiO}_2$ , der Rest ist überwiegend  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Die Porenstruktur entsteht durch ein schwammartiges  $\text{SiO}_2$ -Gerüst, so daß bei diesen Gläsern ein zusammenhängendes Kanalsystem existiert. Die Poren bei diesen Gläsern besitzen eine hohe mechanische Beständigkeit und werden auch durch hohe Drücke nicht verformt [Hal83].

CPG-10-Materialien mit verschiedenen nominellen Porenweiten wurden von der Firma Fluka bezogen. Zur Charakterisierung der einzelnen Gläser wurden Sorptionsmessungen mit Stickstoff bei 77 K durchgeführt [Gro97]. In Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Kenngrößen der in dieser Arbeit verwendete Materialien aus Angaben des Herstellers und aus der Dissertation von S. Groß [Gro97] zusammengefaßt.

Neben den CPG-10-Gläsern wurden auch zwei mesoporöse Silikagele, Nucleosil 300 und Eurospher-100 C8 der Firma Knauer (Berlin) als Adsorbentien benutzt. Diese Materialien werden als Säulenpackung für die HPLC vertrieben. Bei Nucleosil 300 handelt es sich um ein Silikagel mit nativer (hydroxilierte) Oberfläche. Im Unterschied dazu hat Eurospher-100 C8 eine hydrophobe Oberfläche infolge der chemischen Oberflächenmodifizierung (Anbindung von Octylgruppen). Es wird als Säulenpackung in der **Reversed-Phase-HPLC** (RP-HPCLC) benutzt. Im Gegensatz zu den CPG-10 Materialien weisen die Silikagele eine weitere Porenweitenverteilung auf.

Tabelle 4.1: Eigenschaften der verwendeten Adsorbentien nach Herstellerangaben und Angaben von Groß [Gro97]

	Mittlerer Porendurchmesser [Å]		Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]		Spezifisches Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	
	Fluka	Groß	Fluka	Groß	Fluka	Groß
CPG-10-75	77	103	182	170	0,47	0,58
CPG-10-170	156	224	91	118	0,81	0,87
CPG-10-240	242	351	88	91	0,96	1,06
CPG-10-500	507	-	69	-	1,5	-
Nucleosil 300	300	-	100	-	1	-
Eurospher-100 C8	100	-	350	-	0,9	-

## 4.2 Eingesetzte Tenside

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen an einem kettenlängenreinen und einem technischen Tensid vom Typ der Alkylethoxylate (AEO) und zwei technischen Alkylpolyglukosiden (APG) durchgeführt.

Als Modellsubstanz für kettenlängenreine AEO-Tenside wurde das n-Octyltetraethoxylat (abgekürzt  $C_8E_4$ ) ausgewählt. Abbildung 4.1 zeigt das Phasendiagramm des Systems Wasser +  $C_8E_4$  mit der oberen Mischungslücke, die an einem unteren kritischen Entmischungspunkt bei der kritischen Entmischungstemperatur  $T_C$  einsetzt.

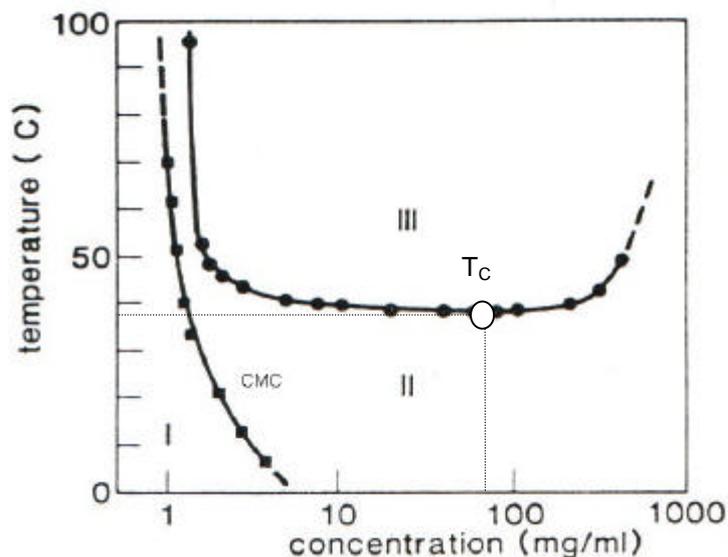


Abbildung 4.1: Phasendiagramm des Systems Wasser +  $C_8E_4$  aus [Cor82]. Die gepunkteten Linien stellen die kritische Temperatur  $T_C$  und die kritische Zusammensetzung dar.

In Abbildung 4.1 ist neben der Koexistenzlinie zwischen den Bereich II und III ebenfalls der Verlauf der CMC als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei niedrigen Konzentrationen unterhalb der CMC (Bereich I) liegen die Tensidmoleküle als gelöste Monomere vor. Im Bereich II des Phasendiagramms liegt eine isotrope mizellare Tensidlösung vor, im Bereich III stehen eine verdünnte und eine konzentrierte mizellare Lösung miteinander im Gleichgewicht. Da die Phasentrennung bei  $T_C$  sehr langsam verläuft, werden die Lösungen zuerst trüb, bevor die Phasen sich trennen. Die Koexistenz-Kurve zwischen den beiden Phasen verläuft in ihrem unteren Bereich

sehr flach. Das bedeutet, daß die Entmischungstemperatur hier nicht merkbar von der Tensidkonzentration abhängt. Folglich ist  $T_C$  die Trübungstemperatur der Lösungen in diesem Konzentrationsbereich [Bon97].

Wichtige Kenndaten der Lösungen von  $C_8E_4$  im Wasser sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Das eingesetzte Tensid  $C_8E_4$  mit einer Reinheit von >99 % wurde von Fa. Fluka bezogen und ohne weitere Reinigung für die Untersuchungen eingesetzt.

Tabelle 4.2: Wichtige Kenndaten der Lösungen von  $C_8E_4$  im Wasser

CMC [bei 25°C]	2,5 g/L (8,4 mmol/L)	[Kir97]
Trübungstemperatur	35,5	[Sta81]
$T_C$ [°C]	39,6	[Kah85]
	40,3	[Cor84]
Kritische Konzentration	5	[Sta81]
$w_C$ [Gew%]	6,9	[Kah85]
	7	[Cor84]

Technische AEO-Tenside werden durch basenkatalysierte Umsetzung von technischen Fettalkoholen mit Ethylenoxid gewonnen. In der Regel werden an ein Mol Fett- oder Oxoalkohol mehrere Mol Ethylenoxid angelagert. Möglich sind Addukte mit über 80 Ethylenoxideinheiten [Des94]. Somit handelt es sich um eine Mischung von vielen Reinkomponenten. Sie lassen sich durch Angabe der mittleren Kettenlänge der Alkylkette und des mittleren Ethoxyierungsgrades charakterisieren und entsprechen in ihren Eigenschaften teilweise jenen der entsprechenden kettenlängenreinen Tenside mit dieser Alkylkettenlänge und Ethoxyierungsgraden.

Als technisches AEO-Tensid wurde in dieser Arbeit die Substanz Genapol UDD von Firma Hoechst ausgewählt, welches die Bruttoformel  $C_{9-11}E_7$  besitzt (genaue Beschreibung des Herstellers: Genapol UDD-079). Zu diesem AEO-Gemisch existiert kein offizielles Datenblatt. Das technische Tensid Genapol stammte aus Beständen des Kooperationsprojektes E3 (AK Prof. Wiesmann, TU Berlin) im Sfb 193. Die Charakterisierung des Genapols wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Lebensmittelchemie der technischen Universität Berlin AK. Prof. Stan durchgeführt. Die Analyse dieses komplexen AEO-Gemischs gelang nach Derivatisierung mittels **Hochtemperatur-Gaschromatographie** gekoppelt mit der **Atomemissionsdetektion**

(HT-GC-AED) [Asm98]. Damit ist die Detektion des Gemisches sowohl nach der Länge des Alkylrestes als auch nach dem Ethoxylierungsgrad möglich. Die Bestimmung der Alkylkettenverteilung ergab das Vorkommen der linearen Alkylreste. Die Abbildung 4.2 zeigt die relativ breite Verteilung der Reinkomponenten in diesem technischen Gemisch nach der Trennung mittels HAT-GC-AED.

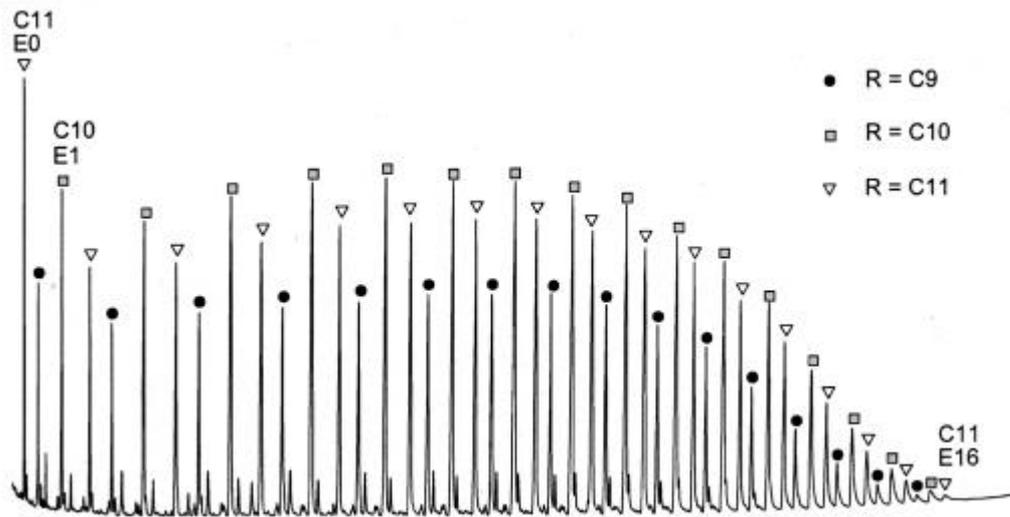


Abbildung 4.2: das Vorkommen von Reinkomponenten in Genapol nach der Trennung; aus [Asm00].

Das Vorkommen von ungeradzahigen Alkylketten weist auf eine petrochemische Herkunft der Alkohole hin. In der Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der Verteilung der Alkylketten des technischen Tensids Genapol dargestellt.

Tabelle 4.3 : relative Verteilung der Alkylketten des technischen Tensids Genapol-UDD

	C9	C10	C11
relativer Anteil der Alkylketten	21,6 %	42,4 %	36 %

Die Anzahl der Ethylenoxideinheiten in dem hydrophilen Kopf der Tenside variiert von 0 (nicht umgesetzter Ausgangsalkohol) bis 16 (siehe Abbildung 4.2). Es wurde ein mittlerer molarer EO-Grad von 6,2 ermittelt. Die Reinheit von Genapol ist ca. 90%ig (ca. 10% Wasser) und die Konsistenz ist flüssig und klar. Die mittlere Molmasse des Genapols wurde mit 484 g/mol bestimmt [Asm00].

Neben Alkylethoxylaten wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von nichtionischen Tensiden vom Typ der Alkylpolyglucoside (APG) untersucht. Die Herstellung der technischen APG-Tensiden basiert auf Fischer-Glucosierung, einer sauer katalysierten Reaktion von Glucose mit Alkoholen [Von98]. Die APGs weisen aufgrund ihrer Herstellung auf Basis nachwachsender Rohstoffe eine gerade Anzahl an C-Atome auf. Die Länge der Alkylkette variiert zwischen 8 und 16 C-Atomen. Industriell hergestellte APG-Formulierungen weisen in der Regel einen mittleren Glucosierungsgrad zwischen 1,4 und 1,7 auf [Bil00]. In Tabelle 4.4 sind einige wichtige Eigenschaften der von uns verwendeten Tenside wiedergegeben.

Tabelle 4.4 : Eigenschaften der verwendeten Tenside

	Abkürzung	CMC [g/L] bei 25°C	Hersteller	Reinheit
n-Octyltetraethoxylat	C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	2,5	Fluka	>99 %
Genapol UDD-079	C <sub>9-11</sub> E <sub>7</sub>	0,25	Hoechst	90 %
Glucopon 225 DK	C <sub>8-10</sub> G <sub>1,7</sub>	0,7	Henkel	68 – 72 %
Plantacare 1200 UP	C <sub>12-14</sub> G <sub>1,7</sub>	0,05	Henkel	50 – 53 %

Das in dieser Arbeit verwendete Wasser wurde zunächst deionisiert und anschließend in einem Reinstwassersystem gefiltert (Milli-Q 50 ultrapure water system, Millipore Corp., Bedford, Massachusetts, USA, spez. Widerstand des Eluats > 18 MΩ / cm).

### 4.3 Meßapparaturen

#### 4.3.1 Frontalanalyse-Meßanlage (FA)

Die Messung der Durchbruchkurven erfolgt mit Hilfe einer frontalchromatografisch betriebenen HPLC-Apparatur. Wesentliche Bestandteile der Anlage sind ein Mischsystem, welches es erlaubt, die Tensidkonzentration in definierter Weise sprunghaft zu ändern, die mit dem Adsorptionsmittel gepackte thermostatisierte Trennsäule, sowie ein Differentialrefraktometer als empfindlicher Detektor der Durchbruchkurven. In Abbildung 4.3 ist die verwendete HPLC-Apparatur schematisch dargestellt.

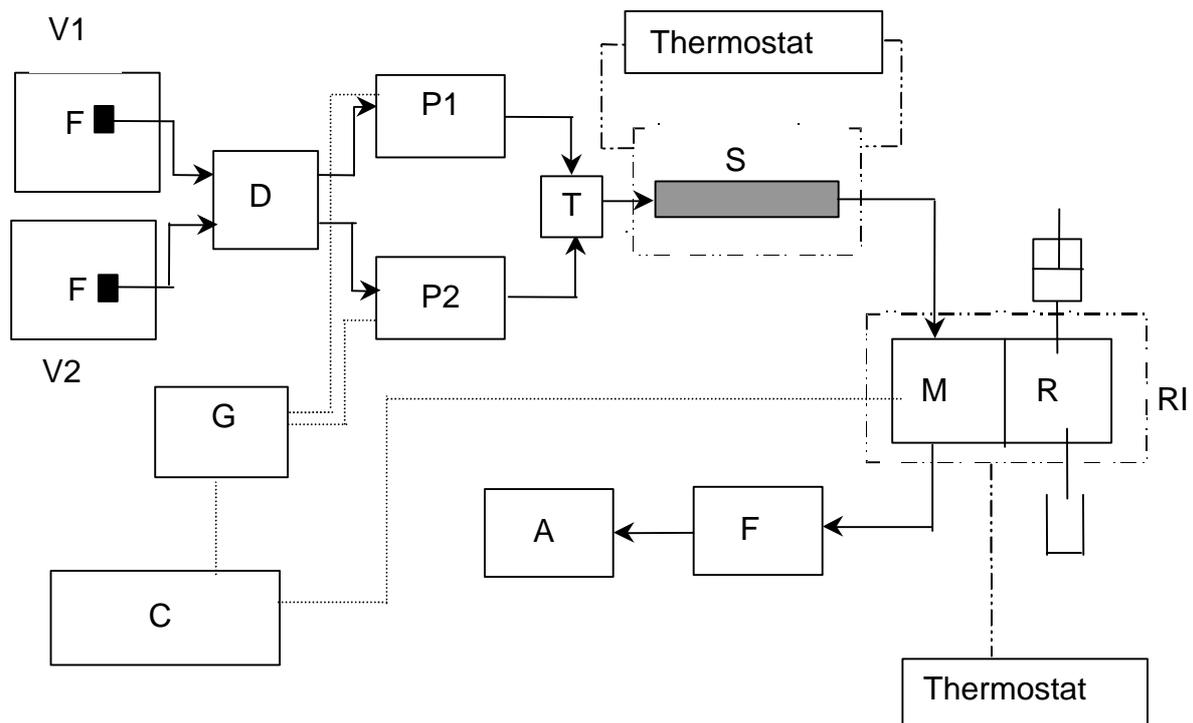


Abbildung 4.3 : Schematische Darstellung der FA-Meßanlage. Durchgezogene Linien stellen Kapillaren dar (Angabe der Flußrichtung durch Pfeile). Gepunktete Linien stellen elektrische Verbindungen dar.

Bedeutung der Symbole:

V1, V2 :	Vorratsgefäß
F :	Edelstahlfilter
D :	Degasser
P1, P2:	HPLC-Pumpen
T :	T-Stück
S :	Säule
RI :	Differentialrefraktometer
M :	Meßzelle RI
R :	Referenzzelle RI
F :	Strömungsmessgerät
A :	Abfallgefäß
G :	Gradientenformer
C :	Computer

Es liegen zwei Vorratsgefäße, V1 und V2, vor. Im Vorratsgefäß V1 befindet sich eine konzentrierte Tensidlösung, im Vorratsgefäß V2 reines Wasser. Der Filter F verhindert die Verschmutzung der Pumpen. Die Lösungen müssen zuerst entgast werden, sonst kann es zur störenden Blasenbildung bei dem Detektor kommen. Die

Entgasung erfolgt mit Hilfe eines Degasser D der Firma Knauer (Berlin, Deutschland). Die Lösungen werden unabhängig voneinander mit Hilfe zweier HPLC-Pumpen P1 und P2 (Mini-Star K-500, Firma Knauer) weitgehend pulsationsfrei über ein T-Stück über die Säule gefördert. Es soll gewährleistet sein, daß die Pumpen so aufeinander abgestimmt sind, daß sie stets eine konstante Gesamtflußrate fördern. Mithilfe des Programms der Firma Knauer (Knauer HPLC Software Version 2.22) und des Gradientenformers G ist es möglich, das Wasser/Tensid-Verhältnis bei konstanter Flußrate zu ändern und damit Tensidlösungen verschiedener Konzentration über die Säule S zu fördern.

Da bei kommerziell erhältlichen gepackten Säulen die Menge des Adsorbentmittels in der Säule nicht genau bekannt ist, wurden die Säulen von uns mit Adsorbentien gepackt. Hierzu wurde der Dispersions-Packer der Firma Alltech (Unterhaching, Deutschland) verwendet. Das Adsorbentmittel wird zuerst in Aceton als Suspension vorgelegt und mit komprimierter Luft in die Säule hineingepreßt. Als Säulen werden Edelstahl-Säulen (Firma CS-Chromatographie) mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Länge von 60 mm oder 125 mm verwendet.

Die gewünschte Säulentemperatur wird mit Hilfe eines Wasserbadmantels eingestellt. So ist die Messung der Adsorption bei verschiedenen Temperaturen möglich.

Als Detektor wird ein Differential-Refraktometer der Firma Knauer (Typ 198.00) eingesetzt. Bei der Auswahl der Meßzellen des Detektors standen zwei Sorten von Meßzellen zur Verfügung; die 15°- und die 45°-Meßzelle. Die 15°-Meßzelle erfasst einen möglichst breiten Konzentrationsbereich, ist allerdings mit einer geringeren Empfindlichkeit verbunden. Die 45°-Meßzelle erfasst einen geringen Konzentrationsbereich, ist aber um einen Faktor 3 empfindlicher als die 15°-Meßzelle. Für die Erfassung der Konzentration mit der FA-Methode erwies sich die 45°-Meßzelle als geeignet. Die Meßzellen des Detektors werden mit einem Thermostaten immer auf einer konstanten Temperatur gehalten. Die Referenzzelle des Detektors wird mit Hilfe einer Spritze mit Wasser gefüllt.

Die Meßzelle des Detektors ist mit dem Ausgang der Säule verbunden. Das dem Brechungsindexinkrement entsprechende elektrische Signal wird online aufgenommen. Die Aufnahmefrequenz für die Messungen betrug 1 Hz. Am Ausgang des Detektors wird die Flußrate mittels des Strömungsmessgeräts F (Firma Phase

Sep) überwacht. Die ausströmenden Lösungen werden dann in dem Abfallbehälter A gesammelt.

Vor Beginn der Messungen wird das Totvolumen der Anlage (von T-Stück bis zur Meßzelle des Detektors) bestimmt. Die Bestimmung des Totvolumens wird im Folgenden kurz erläutert. In dem Vorlagebehälter V1 befindet sich reines Wasser und im Vorlagebehälter V2 eine verdünnte wäßrige D<sub>2</sub>O-Lösung (in der Regel 2-5 Gew.%). Zuerst wird die Säule mittels Pumpe 1 mit reinem Wasser ins Gleichgewicht gebracht. Zur Zeit  $t_0$  wird die Pumpe 1 aus- und die Pumpe 2 eingeschaltet. Die Durchbruchkurve der D<sub>2</sub>O-Lösung wird mit konstantem Volumenstrom aufgenommen. Die Berechnung der Retentionszeit der Durchbruchkurve des D<sub>2</sub>O-Peaks erfolgt mittels des Programms PEAK und FRONT. Die Multiplikation von Volumenstrom und Retentionszeit des Peaks liefert das Totvolumen der Anlage von dem T-Stück bis zur Messzelle des Detektors.

Die Aufnahme einer Durchbruchkurve der Tensidlösung bei der FA-Methode wird im Folgenden erläutert. In dem Vorlagebehälter V1 liegt reines Wasser und in dem Vorlagebehälter V2 eine konzentrierte Tensidlösung vor. Vor Beginn der Messung wird die Säule mit Wasser äquilibriert. Hierzu wird mit Pumpe 1 reines Wasser mit einer Flußrate von 1 mL/min über die Säule gefördert. Zu Beginn der Messung ( $t_0$ ) wird dann das Verhältnis der Volumenströme der Pumpen auf 1 zu 9 (d. h. 0,1 ml/min der konzentrierten Tensidlösung mittels Pumpe 2 und 0,9 ml/min des reinen Wasser mittels Pumpe 1) umgestellt. Hierbei bleibt die Gesamtflußrate bei 1 mL/min konstant. Der Durchbruch der Konzentrationsstufe am Säulenausgang wird bis zur Einstellung des Gleichgewichts (bis zum Zeitpunkt, bei der die Konzentration nicht mehr ansteigt) registriert. Anschließend wird das Verhältnis der Fördermengen von 1 zu 9 auf 8 zu 2 umgestellt und der Durchbruch der zweiten Konzentrationsstufe registriert. In den darauffolgenden Schritten wird das Tensid-Wasser-Verhältnis weiter erhöht, bis zuletzt die konzentrierte Tensidlösung über die Säule gefördert wird. Auf diese Weise wird das Adsorbens schrittweise beladen und man erhält einen treppenförmigen Verlauf der Durchbruchkurven.

Nach Abschluß der Adsorptionsschritte wird die Tensidkonzentration wieder schrittweise herabgesetzt und damit die Durchbruchkurven der Desorption gemessen. Die Durchbruchkurven werden mit Hilfe des Programms PEAK und FRONT ausgewertet und daraus direkt die Grenzflächenüberschußkonzentration errechnet [Mar96].

Folgende Punkte müssen bei der experimentellen Durchführung beobachtet werden:

- Damit es bei der Umschaltung des Förderverhältnisses zu keinen starken Druckschwankungen im System kommt, müssen die beiden Pumpen in Hinsicht auf ihre Förderleistung sehr genau abgestimmt werden. Zu diesem Zweck wird ein Kalibrierungsfaktor über das Display der jeweiligen Pumpe eingestellt.
- Die auf die Säule aufgebrauchten Konzentrationssprünge der Lösung müssen im linearen Bereich des Detektorssignals liegen. Hierzu vergleicht man vor den Messungen der zu erwartenden Konzentration mit der Kalibrierkurve .

#### 4.3.2 Meßanlage für Zirkulationsmessungen (ZM)

Die Zirkulationsmethode entspricht der Durchführung von Batch-Messungen in einer geschlossenen Umlaufapparatur. Die ZM ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Der Aufbau der ZM ist deutlich einfacher als der der FA-Methode.

Die Lösung und das Adsorbens befinden sich in einem geschlossenen Kreislaufsystem. Durch die Pumpe P wird die Tensidlösung im Kreislauf umgepumpt bis sich eine einheitliche Konzentration in der gesamten Anlage einstellt. Der Vorlagebehälter V wird mit Hilfe eines Magnetrührer ständig durchmischt, damit sich möglichst schnell eine einheitliche Konzentration einstellt.

Aus der bekannten Anfangskonzentration und der im Gleichgewicht eingestellten Endkonzentration läßt sich bei der gegebenen Temperatur die Grenzflächenüberschußkonzentration berechnen.

Nach jeder Messung kann die Temperatur geändert werden und das Adsorptionsverhalten bei einer neuen Temperatur gemessen werden. Nach Beendigung einer Meßreihe bei verschiedenen Temperaturen wird durch Zugabe des Tensids im Vorlagebehälter die Konzentration erhöht. Auf diese Weise können schrittweise mehrere Punkte einer Isotherme bestimmt werden.

Vor Beginn der Messungen wird das Totvolumen der Anlage (von dem Filter bis zur Meßzelle des Detektors) bestimmt. Die Bestimmung des Totvolumens wird im Folgenden kurz erläutert. Zuerst wird nach dem Detektor ein Strömungsmessgerät und das Abfallgefäß installiert. In der Vorlage liegt reines Wasser vor und die Säule wird mit reinem Wasser ins Gleichgewicht gebracht. Dann wird die Pumpe angehalten und der Inhalt der Vorlage gegen eine verdünnte wäßrige D<sub>2</sub>O-Lösung

(2-5 Gew%) ausgetauscht. Die Pumpe wird dann wieder eingeschaltet und die Durchbruchskurve der D<sub>2</sub>O-Lösung mit konstantem Volumenstrom aufgenommen. Die Retentionszeit der Durchbruchskurve von D<sub>2</sub>O wird mit Hilfe des Programms PEAK und FRONT bestimmt. Die Multiplikation von Volumenstrom und Retentionszeit liefert das Totvolumen der Anlage von Filter bis zur Messzelle. Das Volumen des Verbindungsstückes zwischen Meßzelle und Vorlagebehälter wird durch Messung der Länge und des Durchmessers der Kapillaren berechnet und zum Totvolumen der Anlage addiert.

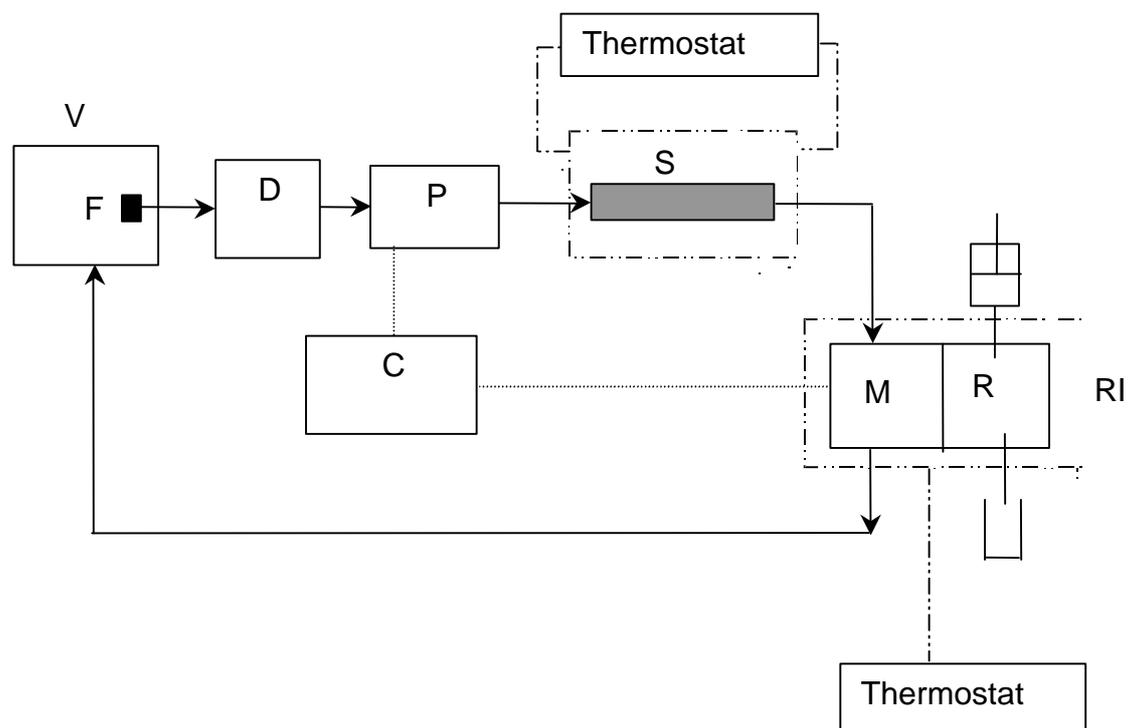


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Anordnung für Messungen nach der Zirkulationsmethode. Durchgezogene Linien stellen Kapillaren dar (Angabe der Flußrichtung durch Pfeile). Gepunktete Linien stellen elektrische Verbindungen dar.

Bedeutung der Symbole:

V :	Vorlagebehälter
F :	Edelstahlfilter
D :	Degasser
P :	HPLC-Pumpen
S :	Säule
RI :	Differentialrefraktometer
M :	Meßzelle RI
R :	Referenzzelle RI
C :	Computer

Für die Genauigkeit der Messungen nach der Zirkulationsmethode spielt die Drift des Detektors eine sehr wichtige Rolle, da für jede gegebene Temperatur die Meßzeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes mehrere Stunden betrug. Eine Meßreihe mit mehreren Punkten auf der Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen nahm in der Regel etwa eine Woche in Anspruch. Durch eine Drift des Detektors während dieser Zeit werden die Meßergebnisse systematisch verfälscht. Bei jeder Konzentrationsänderung wurde das Meßsignal typischerweise um etwa 30 bis 50 mV erhöht und über etwa 20 Stunden gemessen. Daher wurde eine Drift von 1 bis 2 mV/Tag zugelassen und das Signal über die gesamte Meßzeit interpoliert. Bei einer Drift von über 2 mV/Tag wurde die Messung abgebrochen. Daraufhin wurden die Referenz- und Meßzelle mit Methanol gereinigt und wenn nötig die gesamte Meßzelle ausgebaut, gereinigt, getrocknet und wieder eingebaut. Der Signal des Detektors wurde dann erneut auf Drift überprüft.

#### 4.3.3 Aufbau für Temperaturwechsel-Adsorptionsexperimente (TWA)

Für die Anreicherung- / Abreicherungsversuche von Tensidlösungen nach der TWA-Methode wurde die ZM-Anlage so umgebaut, daß eine kontinuierliche Abfolge von Adsorptionsschritten und darauf folgenden Desorptionsschritten durch Temperaturwechselschritte möglich ist. Die TWA-Anlage ist in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt.

Eine Tensidlösung mit der Feedkonzentration  $c_0$  wird aus dem Vorlagebehälter V mit einer HPLC-Pumpe kontinuierlich mit Hilfe des Degassers D entgast und über die mit dem Adsorptionsmittel gepackte Säule S gefördert. Die Säule kann mit Hilfe zweier Umwälz-Thermostaten auf zwei verschiedenen Temperaturniveaus temperiert werden. Die Temperatur der Säule kann durch manuelles Umschalten nahezu sprunghaft von einer höheren Temperatur (Adsorptionstemperatur  $T_A$ ) auf eine untere Temperatur (Desorptionstemperatur  $T_D$ ) geändert werden. Nach dem Sprung auf die Temperatur  $T_A$  wird in der Säule Tensid aus dem Eluatstrom durch Adsorption entnommen. Dies führt zur Abnahme der Konzentration im Feedstrom am Säulenausgang. Nach Umschalten auf die Temperatur  $T_D$  wird in der Säule Tensid desorbiert und mit dem Feedstrom aus der Säule ausgetragen. Eine starke Konzentrationsänderung wird am Ende der Säule mittels des Differential-

refraktometers RI und des Programms der Firma Knauer (Knauer HPLC Software Version 2.22) online aufgenommen.

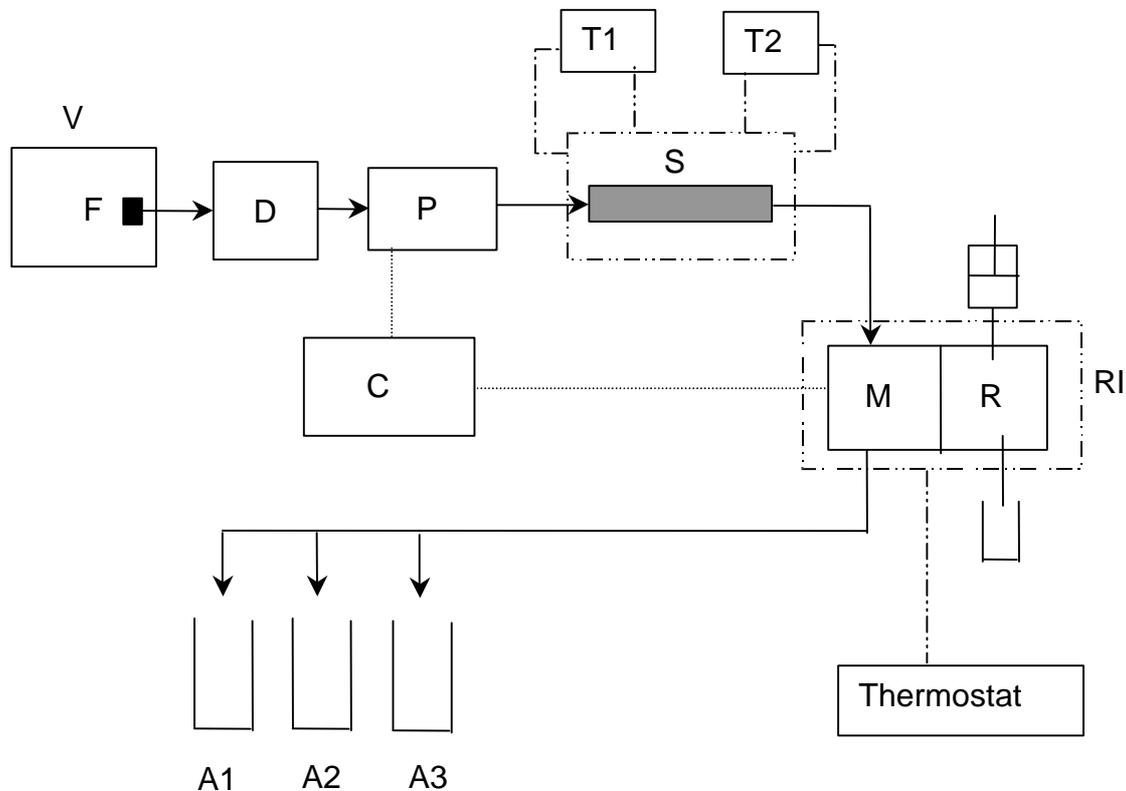


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Anordnung für Messungen nach der TWA-Methode. Durchgezogene Linien stellen Kapillaren dar (Angabe der Flußrichtung durch Pfeile). Gepunktete Linien stellen elektrische Verbindungen dar.

Bedeutung der Symbole:

V :	Vorlagebehälter
F :	Edelstahlfilter
D :	Degasser
P :	HPLC-Pumpen
S :	Säule
T1, T2 :	Thermostaten
RI :	Differentialrefraktometer
M :	Meßzelle RI
R :	Referenzzelle RI
C :	Computer
A1, A2, A3 :	Auffangbehälter

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 erklärt wurde, standen als Detektor zwei Sorten von Meßzellen (die 15°- und die 45°-Meßzelle) zur Verfügung. Bei den TWA-Messungen mit dem technischen Tensid Genapol lagen die Konzentrations sprünge

im Bereich von 0 bis zu 70 g/L. Um einen möglichst großen Konzentrationsbereich erfassen zu können, wurde im Detektor die 15°-Meßzelle der Firma Knauer verwendet. Bei dieser beträgt der Winkel zwischen der Meßzelle und der Referenzzelle 15°. Die damit mögliche Erfassung eines breiten Konzentrationsbereichs führt allerdings zu einer geringeren Empfindlichkeit dieser Meßzelle. Für die TWA-Messungen mit dem reinen Tensid C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> war eine möglichst genaue Konzentrationsmessung erforderlich (siehe Abschnitt 5.3.3). Für diese Untersuchungen wurde als Detektor die 45°-Meßzelle verwendet. Diese Meßzellen erfassen zwar einen deutlich engeren Konzentrationsbereich als eine 15°-Meßzelle, sind aber laut Herstellerangaben um den Faktor 3 empfindlicher.

Die TWA-Anlage erlaubt es, im Ablauf hinter dem Detektor je nach der Tensidkonzentration, verschiedene Fraktionen der strömenden Tensidlösung zu entnehmen. Zur Charakterisierung des Trennerfolges werden die Zielgrößen Abreicherung  $\alpha$  und Anreicherung  $\beta$  eingeführt:

$$\mathbf{a} = \frac{c_0 - c_K}{c_0} \quad (4.1)$$

$$\mathbf{b} = \frac{c_S}{c_0} \quad (4.2)$$

$c_0$  = Zulaufkonzentration (Feedkonzentration)

$c_K$  = Ablaufkonzentration im Adsorptionsschritt

$c_S$  = mittlere Ablaufkonzentration im Desorptionsschritt

Für die TWA-Messungen wurden die Säulen mit den CPG-Materialien nicht mit den in der HPLC üblichen Methoden, sondern im trockenen Zustand möglichst dicht gepackt, da es nur so möglich ist, die Menge des Adsorbtionsmittels in der Säule genau zu ermitteln. Adsorbentien mit einem Teilchendurchmesser größer als 20  $\mu\text{m}$  können trocken gepackt werden [Mey92].

## 4.4 Messung der Oberflächenspannung

Die Werte für die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) wurden aufgrund von Messungen der Oberflächenspannung  $\gamma$ , und zwar aus dem Knickpunkt der Auftragung von  $\gamma$  gegen den Logarithmus der Tensidkonzentration  $c_i$  ermittelt. Die Messung von  $\gamma$  wurde nach der Wilhelmy-Methode mit einem Digital-Tensiometer K10ST der Firma Krüss durchgeführt. Als Meßplättchen diente ein aufgerauhtes Platinblech von 0,1 mm Dicke und 19,9 mm Breite. Die Kraft wurde durch einen induktiven Kraftaufnehmer derselben Firma gemessen. Die Lösungen wurden vor der Messungen in einem Temperaturbereich zwischen 5 bis 53°C temperiert und während der Messungen konstant gehalten.

Der flächenbezogene Grenzflächenüberschuß  $\Gamma_i$  läßt sich mithilfe der Gibbs-Gleichung aus der Steigung des Verlaufs von  $\gamma$  mit der Tensidkonzentration  $c_i$  wie folgt berechnen:

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_i} \quad (4.3)$$

R = Gaskonstante

T = Temperatur

Aus der Gibbs-Gleichung kann mit der Berücksichtigung der Avogadro-Konstante  $N_A$  der mittlere Platzbedarf eines Tensidmoleküls,  $a_i = 1/N_A \Gamma_i$  berechnet werden.

## 4.5 Fehlerbetrachtung

In diesem Abschnitt wird eine Abschätzung der in dieser Arbeit auftretenden systematischen Fehler bei der Bestimmung der Meßgrößen gegeben. Dabei werden die relativen Fehler der einfließenden Größen ermittelt, diese anschließend summiert und nach oben hin gerundet, so daß das Ergebnis den maximal zu erwartenden Fehler darstellt.

#### 4.5.1 Fehler der Grenzflächenüberschüsse

Die Fehler bei der Bestimmung des Grenzflächenüberschusses nach dem FA- oder ZM-Verfahren setzen sich zusammen aus der Summe der Fehler der vorbereitenden Messungen (Bestimmung des Totvolumens der Anlage und Konzentration der Lösungen), dem Fehler der Konzentrationsbestimmung und dem Fehler des jeweiligen Messverfahrens.

Alle Messungen des Totvolumens wurden mit einer Meßfrequenz von 1 Hz durchgeführt, womit die Totzeit ( $t_{\text{Tot}}$ ) auf  $\pm 1\text{s}$  genau bestimmt werden kann. Das entspricht bei Totzeiten von über 500s einen relativen Fehler von 0,2%. Der Fehler des Strömungsmessgerätes beträgt laut Herstellerangaben 1% und die Pumpen lieferten einen Volumenstrom, dessen Standardabweichung vom Mittelwert kleiner ist als 1%. Somit ergibt sich bei der Bestimmung des Totvolumens eine Summe der maximalen relativen Fehler von 2,2%.

Bei der Herstellung der Lösungen wurde das Tensid auf einer Analysenwaage (RC 210D „Satorius“) eingewogen. Vom Hersteller wird ein Wägefehler von 0,1 mg angegeben, was bei einer typische Einwaage von mindestens 1 g einem relativen Fehler von 0,01% entspricht. Das eingewogene Tensid wurde anschließend auf einen Liter im Meßkolben aufgefüllt, was laut Kolbenbeschriftung mit einem Fehler von 0,04% behaftet ist. Die Genauigkeit der Konzentration der Lösungen mit der Differential-Refraktometer (RI) wurde durch eine lineare Regressionsanalyse der zugehörigen Brechungsindexdifferenz durch Marczuck abgeschätzt. Es wurde für den relativen Fehler hinsichtlich der Konzentration ein Wert von 0,5% angegeben. Für die Abweichung von der Linearität des Detektorsignals gegen die Auslenkung des Nullglases des RI-Detektors wird ein Wert von 0,8% angegeben. Damit liegt der Gesamtkonzentrationsfehler abgerundet bei maximal 1,5%, wenn die Konzentration mittels RI-Detektor mit einer empfindliche 45°-Meßzelle erfaßt wird [Mar96].

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 erwähnt wurde, wurden die eingesetzten Säulen im eigenen Labor gepackt, damit die Masse des Adsorbens direkt bestimmt werden kann. Dabei wird von einem relativen maximalen Fehler von 2% ausgegangen.

Bei der FA-Methode wurde als Meßfrequenz des Detektors stets 1Hz gewählt. Der maximale absolute Zeitfehler der Bruttoretentionszeit liegt damit bei einer Sekunde. Hierzu kommt hier der Fehler des Strömungsmessgerätes (1%) und die Ungenauigkeit der Angabe des Volumenstroms (1%). Damit läßt sich die

Bruttoretentionszeit bis auf etwa 3% genau angeben. Somit ergibt sich bei der Addition aller relativen Fehler ein maximaler systematischer Fehler von  $\pm 9\%$  für die FA-Methode.

Bei der Bestimmung der Grenzflächenüberschuß mittels ZM kommt neben dem Fehler der Totvolumen-Bestimmung und der Gesamtkonzentration nach der Fehler infolge des Driftens des Differential-Refraktometers hinzu. Bei einem typischen Signal von etwa 50 mV wurde ein drift von bis zu 2 mV toleriert, was einem maximalen relativen Fehler von 4% entspricht. Somit ergibt sich bei Addition aller Fehler für das ZM-Verfahren ein maximaler systematischer Fehler von  $\pm 10\%$ .

#### 4.5.2 Fehler der TWA-Methode

Bei der Betrachtung der Fehler der TWA-Methode sind die Fehler der vorbereitenden Arbeiten (Herstellung der Lösungen), der Fehler der Bestimmung der Konzentration und Fehler bezüglich der Temperaturkonstanz der Apparatur zu betrachten.

Wie bereits in Abschnitt 4.5.1 erwähnt wurde, beträgt der Gesamtkonzentrationsfehler bei 1,5% bei der Benutzung des Detektors mit der 45°-Meßzelle. Bei den TWA-Untersuchungen wurden jedoch in der Regel die 15°-Meßzell eingesetzt, die einen relativ breiten Konzentrationsbereich erfasst, aber laut Herstellerangaben um Faktor 3 unempfindlicher ist. Der Gesamtkonzentrationsfehler für 45°-Meßzelle betrug maximal 1,5%, somit wird bei der Gesamtkonzentrationsfehler der TWA-Methode mit 15°-Meßzelle von einen maximalen relativen Fehler von 4,5% ausgegangen. Hierzu ist noch der maximale relative Fehler von 2% infolge der Ungenauigkeit der Adsorbensmasse zu addieren.

Bei der TWA-Methode wurde die Durchbruchskurven mit einer Meßfrequenz von 1 Hz aufgenommen. Bei einer Versuchsdauer von durchschnittlich etwa 60 Minuten kann der relative Fehler der Meßfrequenz vernachlässigt werden. Die Ungenauigkeit der Angabe des Volumenstroms wird mit 1% geschätzt. Die Ungenauigkeit der Temperatur der Säule wird um  $\pm 2\text{K}$  angenommen. Für die Ungenauigkeit der Temperaturabhängigkeit der Adsorption aufgrund der Temperaturschwankung wird einen maximalen relativen Fehler von bis zu 2% geschätzt. Addition aller Fehler für die TWA-Methode ergibt somit einen maximalen systematischen Fehler von 9,5%.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Voruntersuchungen

Da für das technische Tensid Genapol ( $C_{9-11}E_7$ ) kein offizielles Datenblatt existiert, wurden Untersuchungen durchgeführt, um dieses Tensidsystem zu charakterisieren.

#### 5.1.1 Mischungsverhalten von Genapol mit Wasser

Zur Ermittlung der unteren kritischen Entmischungstemperatur  $T_C$  des Systems Genapols + Wasser wurden Untersuchungen zum Phasenverhalten durchgeführt. Dazu wurde eine Reihe von Lösungen von Genapol im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 50 g/L hergestellt und in einem Wasserbad temperiert. Die Badtemperatur wurde dann schrittweise (in je 3°C-Schritten) von 25° bis auf 61°C erhöht. Von 25° bis 53°C sind die Lösungen klar und einphasig. Erst ab einer Temperatur von 53°C macht sich die Entmischung durch eine Trübung der Tensidlösung bemerkbar. Nach längerer Standzeit (mehr als 12 Stunden) bei 53°C kommt es zu einer makroskopischen Entmischung in eine tensidreiche und eine tensidarme Fraktion. Damit wurde für Genapol im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 bis 50 g/L eine kritische Entmischungstemperatur  $T_C$  von  $53^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  ermittelt.

#### 5.1.2 Isothermen der Oberflächenspannung von Genapol

Wie in Abschnitt 2.2.3 erwähnt, hat die CMC der  $C_nE_m$ -Tenside großen Einfluß auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen. Um die CMC von Genapol zu ermitteln, wurde der Verlauf der Oberflächenspannung  $\gamma$  von wässrigen Lösungen des Tensids in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Abbildung 5.1 zeigt den Verlauf von  $\gamma$  als Funktion des Logarithmus der Konzentration bei vier verschiedenen Temperaturen im Bereich 5-53°C.

Die Oberflächenspannung der Lösungen sinkt in der Auftragung  $\gamma$  gegen  $\ln c$  mit steigender Tensidkonzentration annähernd linear ab, bis die CMC erreicht ist, und bleibt bei höheren Konzentrationen annähernd konstant bei 27 mN/m, und zwar fast unabhängig von der Temperatur.

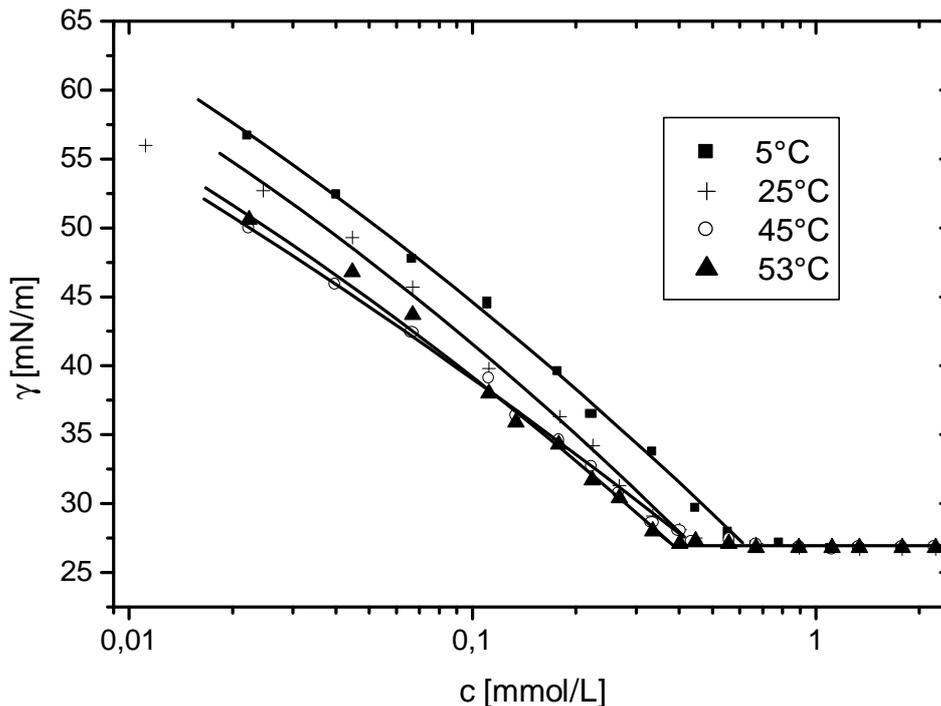


Abbildung 5.1: Verlauf der Oberflächenspannung  $\gamma$  wässriger Lösungen von Genapol ( $C_{9-11}E_7$ ) in Abhängigkeit der Konzentration  $c$  bei Temperaturen von 5°, 25°, 45° und 53°C.

Häufig wird bei technischen Tensiden im Verlauf der Oberflächenspannung gegen die Konzentration im Bereich der CMC ein Minimum gefunden [Nic92]. Dieses Minimum wird mit dem Vorhandensein von oberflächenaktiven Verunreinigungen in der Tensidlösung begründet, die bei Konzentrationen unter der CMC an der Oberfläche adsorbiert, oberhalb der CMC aber in Mizellen solubilisiert werden.

Für Genapol wurde im Verlauf der Oberflächenspannung in der Nähe der CMC kein Minimum beobachtet. Bei kettenlängenreinen Tensiden ist das Fehlen eines Minimums ein Kriterium für die Reinheit des Tensids, reicht aber nicht für eine eindeutige Aussage über die Reinheit der Tenside. Das Fehlen eines Minimums bei technischen Tensiden wird in der Literatur dadurch erklärt, daß die Verunreinigungen weniger oberflächenaktiv sind als das Hauptprodukt [Hub91]. Auch von anderen Autoren wurde im Falle der technischen Alkylethoxylate im Verlauf der Oberflächenspannung kein Minimum beobachtet [Fol01, Lin99]. Weiterhin konnten sie keinen scharfen Knickpunkt der Oberflächenspannung im Bereich der CMC beobachten.

Aus dem Verlauf von  $\gamma$  gegen die Tensidkonzentration können im Falle reine Tenside folgende Informationen gewonnen werden:

- (i) die CMC des Tensids
- (ii) die Oberflächenspannung  $\gamma$  bei der CMC
- (iii) der durchschnittliche Platzbedarf der Kopfgruppen des Tensids bei der CMC.

Der durchschnittliche Platzbedarf der Kopfgruppen an der Wasser/Luft Grenzfläche kann auf der Grundlage der Gibbsschen Adsorptionsgleichung (siehe Gleichung 4.3) aus der Steigung der Isothermen der Oberflächenspannung im Bereich kurz von der CMC bei gegebener Temperatur berechnet werden. In der Tabelle 5.1 sind diese Angaben für verschiedene Temperaturen zusammengefaßt.

Tabelle 5.1: CMC, Oberflächenspannung bei der CMC und mittlerer Platzbedarf  $a$  der Tensidmoleküle für Genapol bei verschiedenen Temperaturen

T	5°C	25°C	45°C	53°C
CMC [g/L]	0,3	0,2	0,2	0,2
CMC [mM]	0,6	0,4	0,4	0,4
$\gamma_{\text{CMC}}$ [mN/m]	27	27	27	27
Platzbedarf $a$ [ $\text{\AA}^2$ ]	36	36	37	39

**(i) CMC:** Die CMC nimmt mit steigender Temperatur im Bereich zwischen 5° und 25°C von 0,3 auf 0,2 g/L ab, im Temperaturbereich von 25° bis 53°C bleibt die CMC dann innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Dieses Ergebnis stimmt qualitativ überein mit dem Verhalten, wie es von anderen Autoren bei reinen  $C_nE_m$  Tensiden gefunden wird (siehe Abb. 4.1 dieser Arbeit): Allgemein wird im Bereich niedriger Temperaturen eine Abnahme der CMC mit steigender Temperatur beobachtet, im Bereich höherer Temperaturen dagegen nur eine geringe Änderung. Die Abnahme der CMC mit steigender Temperatur wird mit der Abnahme des Hydratationsgrades der Tensidmoleküle erklärt, was einer zunehmenden Hydrophobie des Tensids und damit einer Tendenz zur Aggregation bei niedrigen Konzentrationen entspricht [Par84].

Die Länge der hydrophoben Alkylkette ist entscheidend für die CMC der Tenside, während die Länge der EO-Kette keinen großen Einfluß ausübt. Der hier gefundene Wert der CMC von Genapol ( $C_{9-11}E_7$ ) von 0,2 g/L (0,4 mM) bei 25°C ist vergleichbar mit dem CMC-Wert des reinen Tensids  $C_{11}E_8$  mit 0,3 mM bei 25°C

[Meg81]. Es muß darauf hingewiesen werden, daß technische Tenside als Mischung verschiedene Reintenside keine scharfe CMC, sondern einen mehr oder weniger breiten CMC-Bereich besitzen [Lin99]. Damit ist kein scharfer Knickpunkt im Verlauf der Oberflächenspannung zu erwarten, wie es auch im Fall von Genapol beobachtet wird.

Im Falle von reinen Tensiden ist es möglich, mit Hilfe der Titrationskalorimetrie die CMC zu bestimmen [Kir97]. In diesem Fall liefert die Auftragung der Lösungsenthalpie  $\Delta H$  von definierten Mengen einer mizellaren Lösung in Wasser bzw. submizellaren Lösungen gegen die jeweiligen (End-)Konzentration  $c$  des Tensids zwei lineare Bereiche mit einem klaren Schnittpunkt, welcher der CMC entspricht. Es wurde versucht, die CMC von Genapol auch mittels der Titrationskalorimetrie zu ermitteln. Eine Auftragung der Lösungsenthalpie gegen die Konzentration zeigt in diesem Fall jedoch keinen Knickpunkt, sondern einen graduellen Übergang. Dies bestätigt die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen und zeigt, daß Genapol aufgrund der Polydispersität einen relativ breiten CMC-Bereich besitzt.

**(ii) Oberflächenspannung bei der CMC:** Wie die Ergebnisse von Abbildung 5.1 zeigen, bleibt die Oberflächenspannung  $\gamma$  nach dem Erreichen der CMC bei allen Temperaturen bei einem Wert von 27 mN/m praktisch konstant. Der gefundene Wert von  $\gamma_{\text{CMC}}$  für Genapol ist in guter Übereinstimmung mit jenem des ebenfalls polydispersen technischen Tensid C<sub>11</sub>E<sub>7</sub>, für das ein  $\gamma_{\text{CMC}}$  von 28 mN/m angegeben wird [Fol01].

Die Größe der Kopfgruppen der Tenside übt einen starken Einfluß auf die Grenzflächenenergie aus [Fol01]. Genapol weist eine breite Ethoxymereverteilung von E<sub>0</sub> bis E<sub>16</sub> auf (siehe Abb. 4.2 dieser Arbeit). Der mittlere molare Ethoxylierungsgrad für Genapol beträgt 6,2, dabei liegt der Anteil der E<sub>6</sub> bzw. E<sub>7</sub> Ethoxymere nur bei 9 bzw. 9,5 Gew.-% [Asm00]. Für das reine Tensid C<sub>11</sub>E<sub>8</sub> wird bei 25°C für die Oberflächenspannung bei der CMC ein Wert von 37 mN/m angegeben [Meg81]. Wegen der deutlich niedrigeren Oberflächenspannung von Genapol bei der CMC von 27 mN/m ist zu vermuten, daß es beim technischen Gemisch zu einer Anreicherung der niedrig-ethoxylierten Komponenten an die Oberfläche kommt.

(iii) **Minimaler Platzbedarf der Moleküle:** Die Länge der Alkylkette der Tenside beeinflusst den Platzbedarf der Kopfgruppe sehr stark. Eine Erhöhung der Länge der Alkylkette des Tensids führt zur Verkleinerung des Platzbedarfs der Kopfgruppe [Meg81]. Im Temperaturbereich von 5° bis 53°C wurde ein mittlerer Platzbedarf pro Kopfgruppe von etwa 36 bis 39 Å<sup>2</sup> ermittelt. Der Anstieg des Platzbedarfes mit steigender Temperatur bei C<sub>n</sub>E<sub>m</sub>-Tensiden wurde ebenfalls von anderen Autoren beobachtet und mit der steigenden thermischen Agitation der Moleküle an der Oberfläche erklärt [Ros82].

Für das technische Tensid C<sub>11</sub>E<sub>7</sub> wird bei Raumtemperatur ein Platzbedarf pro Kopfgruppe von 45 Å<sup>2</sup> angegeben [Fol01].

## 5.2 Adsorptionsergebnisse des Genapols

Es wurde das Adsorptionsverhalten des Tensids Genapol auf CPG-10-Materialien in Abhängigkeit von deren Porenweite und der Temperatur untersucht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Adsorption, dem Einfluß der Porenweiten des Adsorptionsmittels auf die Adsorptionsisothermen, dem Verlauf der Durchbruchkurven (DBK) des Genapols sowie die Änderung der Zusammensetzung von Genapol während der Adsorption vorgestellt und diskutiert.

Wegen der schweren Detektierbarkeit der polydispersen Alkylethoxylat-Tenside (mangelnde UV-Aktivität) ist wenig über das Adsorptionsverhalten dieser technische Tensidklasse bekannt. Häufig wurde bisher das Adsorptionsverhalten von polydispersen AlkylPhenol-Ethoxylaten (C<sub>n</sub>-Ph-E<sub>m</sub>) untersucht. Da diese eine Phenolgruppe an der hydrophoben Kette aufweisen, sind sie mittels UV-Detektion leicht zu identifizieren. Trotz dieses Unterschiedes im Aufbau von Alkylethoxylaten und AlkylPhenol-Ethoxylaten läßt sich ihr Adsorptionsverhalten vergleichen.

### 5.2.1 Adsorptionsisothermen von Genapol auf den porösen Gläsern

Es wurden die Adsorptionsisothermen von Genapol auf CPG-10-170 Å und CPG-10-500 Å bei verschiedenen Temperaturen im Bereich 5–53°C gemessen. Abbildung 5.2 zeigt die Adsorptionsisothermen auf CPG-10-170 Å für 5°, 25°, 45°

und 53°C. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Adsorptionsmodell von Gu und Zhu an die Meßdaten.

Die Adsorptionsisothermen zeigen einen sigmoidalen Verlauf. Der Isothermenverlauf von Genapol auf den vorliegenden hydrophilen Materialien ist ähnlich wie bei technischen Tensiden des Typs der AlkylPhenol-Ethoxylate auf hydrophilen Adsorbentien aus der Literatur [Gu92]. Der Übergang von der schwachen Adsorption im Anfangsbereich zur aggregativen Adsorption jenseits der CSAC ist hier allerdings weniger scharf ausgeprägt als bei reinen  $C_nE_m$ -Tensiden. Dies läßt sich aus der Tatsache erklären, daß die Einzelkomponenten des technischen Tensids verschiedene CSAC-Werte haben, so daß der Übergang vom flachen Anfangsbereich zum steilen Anstieg bei der Tensidmischung über einen größeren Konzentrationsbereich verschmiert ist.

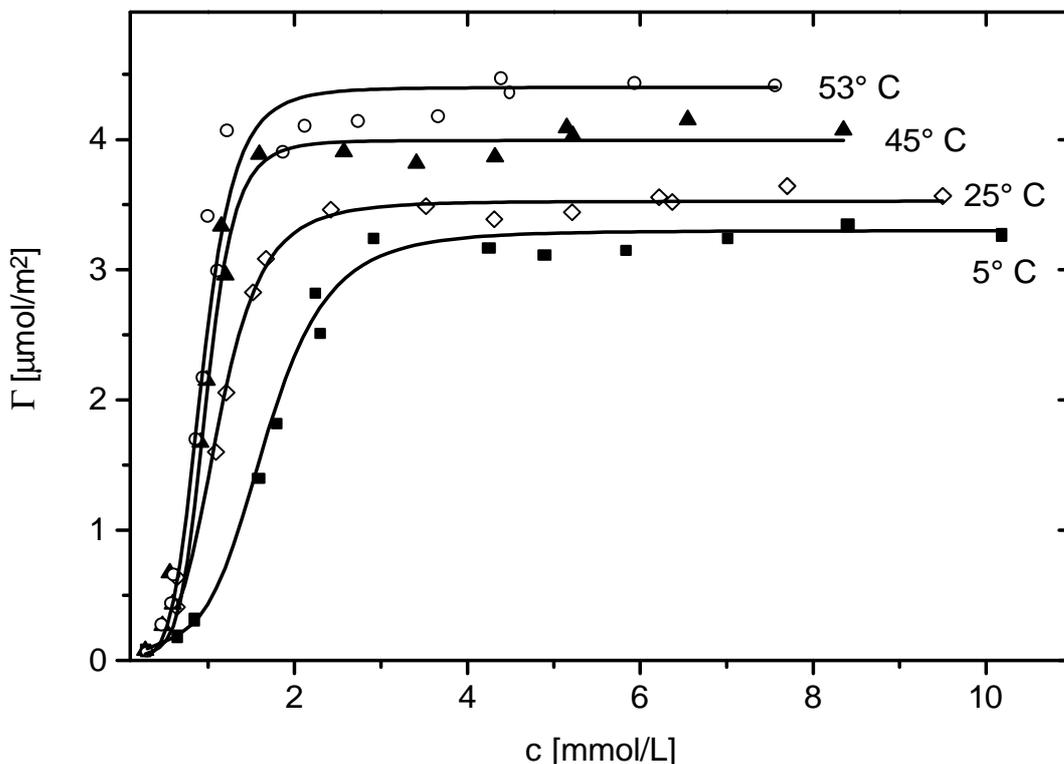


Abbildung 5.2: Adsorptionsisothermen von Genapol ( $M_W = 484 \text{ g/mol}$ ) an CPG-10-170 Å bei Temperaturen von 5° bis 53°C. Die durchgezogenen Linien zeigen die angepaßten Modellisothermen nach Gu und Zhu

Anders als bei den reinen Tensiden findet man im Falle des Genapols den steilen Anstieg der adsorbierten Masse erst bei Konzentrationen oberhalb der nominellen CMC, wie sie aus den Oberflächenspannungsmessungen erhalten wird (Tabelle 5.1). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß technische Tenside als

Gemische von verschiedenen Reintensiden keine scharfe CMC, sondern einen relativ breiten CMC-Bereich besitzen, wobei die CMC-Bestimmung aus Oberflächenspannungsmessungen einen unteren Grenzwert dieses Bereiches liefert.

Die Adsorptionsisothermen in Abb. 5.2 zeigen eine starke inverse Temperaturabhängigkeit, d.h. mit steigender Temperatur nimmt der Plateauwert  $\Gamma_{\max}$  signifikant zu. Unter der Annahme, daß sich die Dicke der Adsorbatschicht mit der Temperatur nicht signifikant ändert, läßt sich an der starken Zunahme von  $\Gamma_{\max}$  mit steigender Temperatur auf eine nicht vollständige Bedeckung der Substratoberfläche im Bereich des Plateauwertes bei tiefen Temperaturen schließen.

Wie aus Abb. 5.2 zu erkennen ist, können die gemessenen Daten mit Hilfe des Adsorptionsmodells von Gu und Zhu (siehe Abschnitt 2.2.2 dieser Arbeit) gut angepaßt werden. Abbildung 5.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Zhu-Parameter  $\Gamma_{\max}$  und der CSAC bei der Adsorption von Genapol auf CPG-10-170 Å. Es muß allerdings betont werden, daß die Isothermengleichung die gemessenen Daten im Bereich der niedrigen Konzentrationen nicht quantitativ richtig beschreibt. In diesem Bereich zeigen die Adsorptionsisothermen einen verschmierten Verlauf, was einerseits eine Folge der Polydispersität des Tensids ist, teilweise aber auch ein Artefakt darstellt als Folge der begrenzten analytischen Konzentrationsbestimmung in diesem Bereich durch die Empfindlichkeit des Detektors.

Die maximale Beladung  $\Gamma_{\max}$  nimmt mit steigender Temperatur von 5° auf 53°C von 3,3 bis auf 4,4  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  stark zu. Die Temperaturabhängigkeit von  $\Gamma_{\max}$  ist dabei nicht linear, sondern eine nach oben gekrümmte Kurve. In der Nähe der Trübungstemperatur von Genapol ( $T_C = 53^\circ\text{C}$ ) nimmt die Adsorptionskapazität stark zu. In der Nähe der Trübungstemperatur wird bei einer Temperaturerhöhung von 45° auf 53°C ( $\Delta T = 8\text{ K}$ ) der Grenzflächenüberschuß um 0,4  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  erhöht, während bei einer Temperaturerhöhung von 5° auf 25°C ( $\Delta T = 20\text{ K}$ ) die  $\Delta\Gamma_{\max}$  nur 0,2  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  beträgt. Die starke Zunahme der  $\Gamma_{\max}$  mit steigender Temperatur läßt sich qualitativ auf die abnehmende Hydratation der hydrophilen Kopfgruppe der Tensidmoleküle mit steigender Temperatur zurückzuführen.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Adsorption des reinen Tensids  $\text{C}_8\text{E}_4$  auf den CPG-Materialien beobachtete Dietsch bei Temperaturen bis zur Trübungstemperatur  $T_C$  ebenfalls keine lineare Abhängigkeit, sondern eine nach oben gekrümmte Kurve [Die02]. Im Falle des technischen Tensids Triton X 100 ( $\text{C}_8\text{-Ph-E}_{9,5}$ ) beobachtete Partyka hingegen eine lineare Abhängigkeit der maximalen

Beladung mit der Temperatur [Par84]. Diese Beobachtung beschränkt sich allerdings auf den Bereich der Temperaturen bis zu 45°C, und ist damit im Bereich deutlich unterhalb der Trübungstemperatur von 65°C des Tensids.

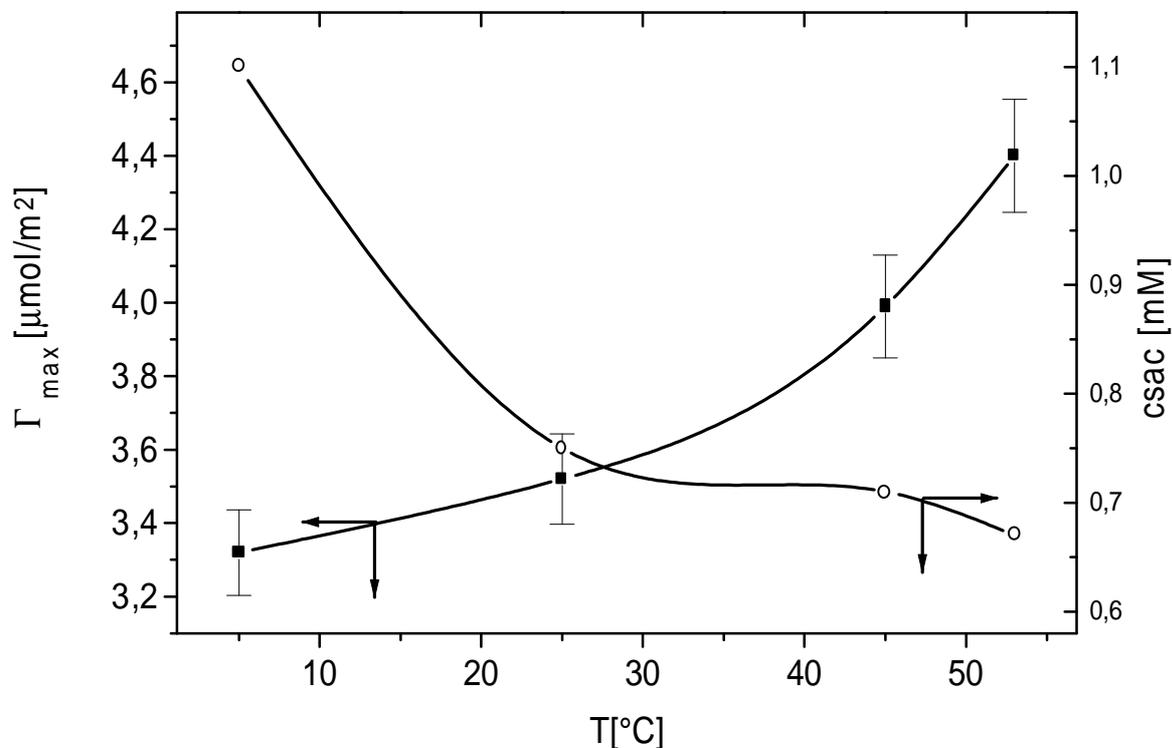


Abbildung 5.3: Die Abhängigkeit der Zhu-Parameter  $\Gamma_{\max}$  und CSAC für Genapol an CPG-10-170 bei Temperaturen von 5°, 25°, 45° und 53°C

Durch die Temperaturerhöhung wird der Bereich des steilen Anstiegs der Adsorptionsisothermen (und damit die CSAC) in Richtung zu niedrigen Konzentrationen verschoben. Wie aus Abb. 5.3 zu erkennen ist, nimmt die CSAC mit steigender Temperatur von 5° auf 53°C von 1,1 auf 0,67 mM ab. Die deutlichste Abnahme ist dabei im Bereich von 5° auf 25°C festzustellen, während im Bereich von 25 bis 53°C nur eine schwache Abnahme eintritt. Ähnlich wie die CSAC wurde auch für die CMC des Genapols im Temperaturbereich zwischen 5° bis 25°C eine starke Abnahme beobachtet (siehe Tabelle 5.1). Von 25°C bis 53°C bleibt die aus den Oberflächenspannungs-Isotherme ermittelte CMC innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Die CSAC-Werte aus dem Adsorptionsmodell von Gu und Zhu sind größer als die in der Tabelle 5.1 dargestellten CMC-Werte. Der hier gefundene Wert der CSAC von Genapol ( $\text{C}_{9-11}\text{E}_7$ ) von 0,75 mM bei 25°C ist vergleichbar mit dem CSAC-Wert des reinen Tensids  $\text{C}_{10}\text{E}_6$  mit 0,7 mM bei Raumtemperatur [Tib94].

Bei der Anpassung der Meßwerten mit dem Modell von Gu und Zhu wurde für die Aggregationszahl der Oberflächenaggregate  $n$  Werte zwischen 4,9 bis 6,4 gefunden. In der Literatur wurden ebenfalls durch Anpassung mit diesem Modell ähnlich kleine Werte gefunden. Für die Adsorptionsisothermen von Triton X 100 auf Silica-Materialien wurden für  $n$  Werte von 3,9 bzw. 4 gefunden [Gu92].

Der Verlauf der Adsorptionsisothermen von Genapol wird durch dessen Polydispersität sehr stark beeinflusst. Wie im Kapitel 2.2.3 anhand der Adsorptionsisothermen der reinen Tenside bereits erwähnt wurde, ist der anfängliche Bereich der Isothermen von der Anzahl der C-Atome in der hydrophoben Kette und der Plateauwert der Isothermen von der Anzahl der Ethylenoxideinheiten des hydrophilen Kopfes der Tenside sehr stark abhängig.

Neben der Polydispersität ist das Adsorptionsverhalten der  $C_nE_m$ -Tenside auch von den Verunreinigungen sehr stark abhängig. Bedingt durch die petrochemische Herkunft des Genapols ist mit dem Vorhandensein von Alkoholen zu rechnen. Der Anteil des C11-Alkohols in Genapol beträgt 2-3 Gew.-%. Die Anteile der C9- und C10-Alkohole sind nicht bekannt, da sie aufgrund ihrer kurzen Retentionszeiten nicht mittels Hochtemperatur-Gaschromatographie gekoppelt mit der Atomemissionsdetektion (HT-GC-AED) erfaßt werden können [Asm00]. Wie bereits in Kapitel 2.2.3 erwähnt wurde, übt die Existenz von Alkoholen einen starken Einfluß auf das Adsorptionsverhalten aus. Es ist zu vermuten, daß der gemessene Werte für  $\Gamma_{\max}$  durch die Existenz von Alkoholen stark beeinflusst wurde. Damit wird ein quantitativer Vergleich der gemessenen Adsorptionsisothermen von Genapol mit den Ergebnissen der reinen  $C_nE_m$ -Tenside (mit einer Reinheit von meist über 99%) schwierig. Es wird deswegen nur ein qualitativer Vergleich der gemessenen Adsorptionsisothermen von Genapol mit dem in Abbildung 2.5 dargestellten Ergebnissen der reinen  $C_nE_m$ -Tenside von Tiberg et. al [Tib94a] durchgeführt.

Der Wert von  $\Gamma_{\max}$  für Genapol auf CPG-10-170 Å bei 25°C beträgt  $3,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Für das reine Tensid  $C_{12}E_6$  auf einem Silizium-Wafer bei Raumtemperatur wurde ein Wert von  $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  angegeben (siehe Abbildung 2.5). Die Anzahl der C-Atome in der hydrophoben Alkylkette des Genapols ist mit 9 bis 12 niedriger als bei  $C_{12}E_6$  und es wurde ein mittlerer Ethoxylierungsgrad von 6,2 für Genapol gefunden. Beide Einflüsse lassen für Genapol einen geringeren Wert von  $\Gamma_{\max}$  erwarten als für  $C_{12}E_6$ , wie es hier tatsächlich gefunden wird.

Die effektive Querschnittsfläche  $A$  eines adsorbierten Moleküls im Bereich des Plateauwerts der Adsorptionsisothermen kann aus folgender Beziehung berechnet werden:

$$A = \frac{1}{\Gamma_{\max} * N_A} \quad (5.1)$$

$N_A$  = Avogadro-Konstante

Damit ergibt sich bei 25°C für Genapol eine effektive Querschnittsfläche  $A$  von 0,47 nm<sup>2</sup> für den Fall, daß es sich um eine Monoschicht von adsorbierten Tensidmolekülen handelt. Sind die Tensidmoleküle als Doppelschicht vorhanden, so wird eine Fläche von 0,94 nm<sup>2</sup> erhalten. Für eine Doppelschichtanordnung von Tensiden auf der Oberfläche wird folgende Anordnung vermutet: die hydrophilen Köpfe der Tenside aus der ersten Schicht sind durch Wasserstoff-Brückenbindungen an die Oberfläche gebunden. Die EO-Einheiten der zweiten Tensidschicht sind in Richtung der wäßrigen Phase orientiert [Par84]. Es wird vermutet, daß die Doppelschicht nicht komplett die Oberfläche bedeckt, sondern Risse aufweist. Die Oberfläche des Substrats wird dann teilweise mit Tensid und teilweise mit Wasser bedeckt sein. Solche gesplitteten Doppelschichten von nichtionischen Tensiden auf hydrophilen Adsorbentien gelten bei vielen Autoren als sehr wahrscheinlich.

Die Dicke  $L$  einer wasserfreien adsorbierten Schicht steht mit  $\Gamma_{\max}$ , sowie der Molmasse  $M_W$  und der Dichte  $\rho$  durch folgende Gleichung in Verbindung:

$$L = \frac{\Gamma_{\max} * M_W}{\rho} \quad (5.2)$$

Die mittlere Molmasse von Genapol beträgt 484 g/mol [Asm00] und die Dichte bei 50°C beträgt 0,97 g/cm<sup>3</sup> (persönliche Mitteilung von Frau Kornmüller). Der Wert für  $\Gamma_{\max}$  bei 53°C beträgt 4,4 µmol/m<sup>2</sup>. Aus diesen Werten ergibt sich für die mittlere Dicke der adsorbierten Schicht ein Wert von 2,2 nm. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 2,5 nm für das polydisperse technische Tensid Triton X 100 (C<sub>8</sub>-Ph-E<sub>9,5</sub>) auf hydrophilem Silica bei 35°C [Par84].

Für Adsorptionsmittel mit Poren im unteren Mesoporenbereich ist es zweckmäßig, die adsorbierte Menge nicht auf die Porenoberfläche, sondern des Porenvolumen zu beziehen. Die maximale Beladung von CPG-10-170 Å mit Genapol bei 53°C beträgt 4,4  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Mit dem Wert des spezifischen Porenvolumens von CPG-10-170 Å aus der Tabelle 4.1 (0,87  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ergibt sich eine adsorbierte Menge von 0,60 mmol Genapol pro  $\text{cm}^3$  Porenvolumen. Unter Berücksichtigung des Molvolumens von Genapol ( $V_m = M_W / \rho = 499 \text{ cm}^3/\text{mol}$  mit  $\rho = 0,97 \text{ g}/\text{cm}^3$  bei 50°C) ergibt sich hieraus ein spezifischer Platzbedarf des Tensids in den Poren von  $v_T = 0,30 \text{ cm}^3$  und damit ein Volumenbruch  $\phi_T = v_T / v_P = 34\%$  Tensid und 66% Wasser in den Poren.

Bei der Adsorption von nicht kettenlängenreinen Tensiden wird die Existenz von Mischmizellen in einer gesplitteten Bilayerstruktur auf dem Substrat vermutet [Bri96]. Im Folgenden wird der hypothetische Fall einer Kugelmizellen auf der hydrophilen Oberfläche betrachtet. Die Kugelmizellen von Genapol werden ähnlich behandelt wie Kugelmizellen des reinen Tensids  $\text{C}_{10}\text{E}_6$ , da ein mittlerer Ethoxylierungsgrad von 6 vorliegt und die relative Verteilung der C10-Alkylketten 42% beträgt (siehe Tabelle 4.3 dieser Arbeit). Der Durchmesser des hydrophoben Teils der Mizelle („hydrocarbon core“) wird anhand der Überlegungen von Tanford abgeschätzt [Tan80]: Der Durchmesser des hydrophoben Teils der Mizelle beträgt maximal die zweifache Länge der gestreckten C10-Alkylkette. Für die Länge  $l_{\text{max}}$  und das Volumen  $v$  einer gestreckt (all-trans) konformierten gesättigten Kohlenwasserstoffkette aus  $n$  Kohlenstoffatomen gilt:

$$l_{\text{max}} = 1,5 + 1,27 n \text{ [Å]} \quad (5.3)$$

$$v = 27,5 + 27 n \text{ [Å}^3\text{]} \quad (5.4)$$

Mit  $n = 10$  wird für  $l_{\text{max}} = 14,2 \text{ Å}$  und für  $v = 297,5 \text{ Å}^3$  erhalten. Für die weitere Berechnung wird die maximale Länge der C10-Alkylkette mit Index 1 bezeichnet. Es wird jedoch von einer geschätzten niedrigeren Länge der Alkylkette von 12Å ausgegangen, die mit Index 2 bezeichnet wird. Für den hydrophoben Kern der Kugelmizelle gilt:

$$V_{\text{kern}} = (4\pi/3) r^3 = N v \quad (5.5)$$

$V_{\text{kern}}$  bezeichnet das Volumen des hydrophoben Kerns der Kugelmizelle,  $r$  ist der Radius des Kerns der Kugelmizelle und entspricht der Länge der C10-Alkylkette,  $N$  bezeichnet die Aggregationszahl der Monomere und  $v$  bezeichnet das Volumen der C10-Alkylkette. Durch das Einsetzen der Ergebnisse aus Gleichungen 5.3 und 5.4 wird eine Aggregationszahl von  $N_1 = 40$  als maximaler Wert und  $N_2 = 24$  für C10-Alkylketten im hydrophoben Kern der Kugelmizelle erhalten.

Der hydrophile Teil der Tensidmoleküle liegt, hydratisiert mit Wasser, als äußere Kugel über den „hydrocarbon core“ vor. Es wird angenommen, daß jedes Sauerstoffatom der Kopfgruppe mit 2 Wassermolekülen hydratisiert ist. Bei einem Ethoxylierungsgrad von 6 liegen 7 Sauerstoffatome vor, die dann von 14 Wassermoleküle umgeben werden. Für die Kugelmizelle mit Radius  $R$  gilt dann

$$V_{\text{kugel}} = (4\pi/3) (R^3 - r^3) = N (v_{E6} + 14 v_{H2O}) \quad (5.6)$$

In dieser Gleichung entspricht  $v_{E6}$  das Mollvolumen ( $v_{E6} = M_{E6} / \rho_{E6}$ ) einer  $E_6$ -Einheit und  $v_{H2O}$  das Mollvolumen von Wasser. Die Dichte des  $E_6$ -Einheit wird als ähnlich wie Wasser mit  $1 \text{ g/cm}^3$  angenommen. Durch das Einsetzen von  $v_{E6}$ ,  $v_{H2O}$ ,  $r_1$  bzw.  $r_2$  in Gleichung 5.6 erhält man  $R_1 = 22,4 \text{ \AA}$  und  $R_2 = 19 \text{ \AA}$  für den Radius der Kugelmizelle. Somit wird eine Kugelmizelle mit einem Durchmesser zwischen  $D_1 = 45 \text{ \AA}$  bzw.  $D_2 = 38 \text{ \AA}$  mit einer Aggregationszahl  $N$  von 40 bzw. 24 auf der hydrophilen Oberfläche vermutet.

Eine inverse Temperaturabhängigkeit der Adsorption wie in Abbildung 5.2 wurde in der Literatur bereits im Falle von Triton X 100 ( $C_8\text{-Ph-E}_{9,5}$ ) auf hydrophilen Aerosil-Adsorbentien beobachtet [Den91]. Der Absolutwert der maximalen Beladung  $\Gamma_{\text{max}}$  sowie die Differenz  $\Delta\Gamma_{\text{max}}$  für ein gegebenes Temperaturintervall ist für Triton X 100 allerdings niedriger als für Genapol. Während bei Triton X 100 eine Temperaturerhöhung von  $25^\circ$  auf  $45^\circ\text{C}$  eine Steigerung der  $\Gamma_{\text{max}}$  von 2,6 auf  $2,8 \text{ \mu mol/m}^2$  ( $\Delta\Gamma_{\text{max}} = 0,2 \text{ \mu mol/m}^2$ ) verursacht, steigt die  $\Gamma_{\text{max}}$  für Genapol in diesem Temperaturintervall von 3,5 auf  $4 \text{ \mu mol/m}^2$  ( $\Delta\Gamma_{\text{max}} = 0,5 \text{ \mu mol/m}^2$ ). Dieser Unterschied kann damit erklärt werden, daß die Trübungstemperatur von Triton X 100 bei  $65^\circ\text{C}$  liegt und im Temperaturbereich zwischen  $25^\circ$  bis  $45^\circ\text{C}$  die maximale Beladung, und damit  $\Delta\Gamma_{\text{max}}$ , nicht so stark von der Temperatur abhängt wie bei Genapol, dessen Trübungstemperatur bei  $53^\circ\text{C}$  liegt.

Um den Einfluß der Porenweite des Adsorbens auf das Adsorptionsverhalten der Tenside zu klären, wurden Adsorptionsisothermen von Genapol auf CPG-10-500 Å bestimmt. Der Verlauf der Adsorptionsisothermen auf CPG-10-500 Å ist sehr ähnlich wie auf dem engerporigen CPG-10-170 Å. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf der Zhu-Parameter  $\Gamma_{\max}$  bei CPG-Materialien mit verschiedenen nominellen Porenweiten von 170 und 500 Å bei verschiedenen Temperaturen.

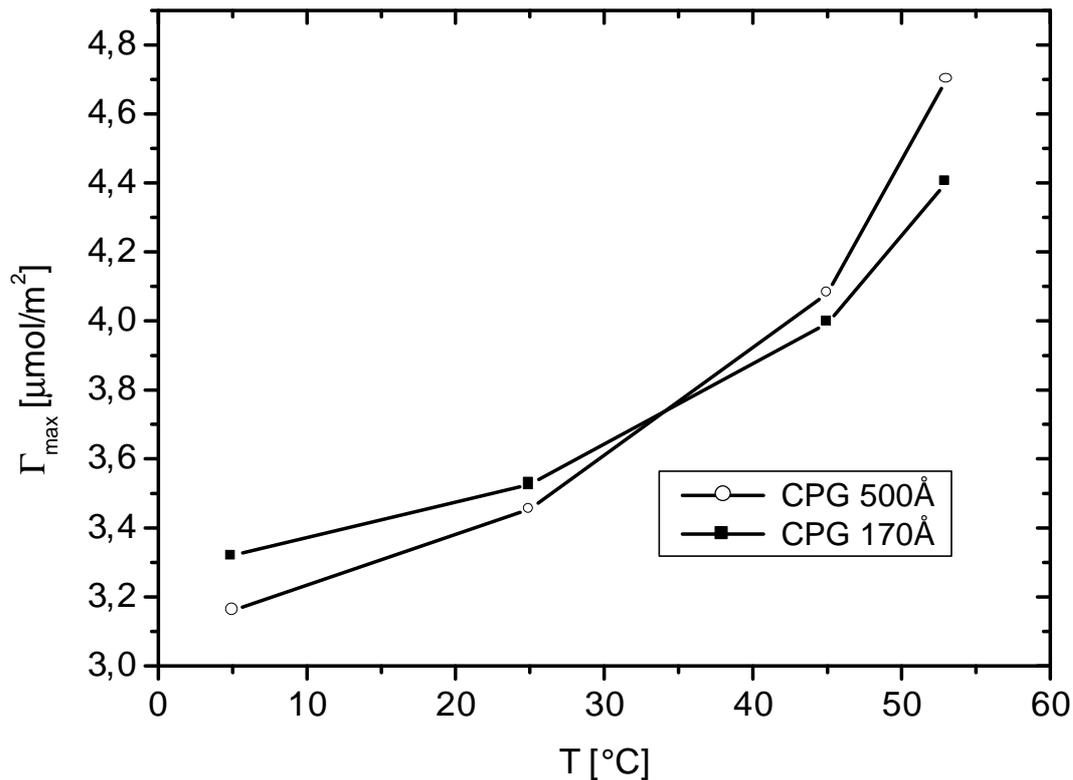


Abbildung 5.4: Die Abhängigkeit des Zhu-Parameters  $\Gamma_{\max}$  von der Temperatur für CPG-10-170 Å und CPG-10-500 Å

Wie aus Abb. 5.4 zu erkennen ist, nimmt  $\Gamma_{\max}$  für Genapol für beide Porenweitengrößen mit steigender Temperatur stark zu. Dabei ist keine signifikante Abhängigkeit der maximalen Beladung  $\Gamma_{\max}$  von der Porenweite im untersuchten Temperaturbereich zu beobachten. Bei Temperaturen unter 30°C ist die maximale Beladung von CPG-10-500 Å etwas niedriger, bei Temperaturen über 30°C etwas größer als die von CPG-10-170 Å.

Aus der in Abbildung 5.4 gezeigten Abhängigkeit von  $\Gamma_{\max}$  von der Porenweite läßt sich erkennen, daß - anders als im Falle der Adsorption kleiner Moleküle - die Adsorptionskapazität hier nicht durch Verwendung mikroporöser Adsorptionsmittel mit möglichst großer spezifischer Oberfläche gesteigert werden kann. Vielmehr muß

durch Verwendung mesoporöser Adsorbentien ein Kompromiß zwischen großer spezifischer Oberfläche und hinreichend großem freiem Volumen gesucht werden.

In der Literatur ist wenig über den Zusammenhang des Adsorptionsverhaltens der Tenside mit der Porenweite bekannt. Ähnlich wie beim Genapol beobachtete Dietsch bei der Adsorption des reinen Tensids  $C_8E_4$  auf CPG-Materialien im Bereich nominellen Porenweiten von 170 bis 500 Å keine signifikante Abhängigkeit der maximalen Beladung von der Porenweite [Die02]. Bei Porenweiten kleiner als 170 Å ist jedoch ein Abfall von  $\Gamma_{\max}$  mit sinkender Porenweite zu beobachten.

Bei der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Triton X 100 auf porösen Silicagelen wurde hingegen in der Literatur eine Porenweitenabhängigkeit der Adsorption beobachtet [Gio93]. Sowohl die CSAC als auch  $\Gamma_{\max}$  fallen dort mit sinkender Porenweite ab. Die Abnahme der maximalen Beladung wurde ab einem nominellen Porendurchmesser von 600 Å beobachtet:  $\Gamma_{\max}$  nimmt von 2,9 bis auf  $1,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  im Bereich von Porenweite von 600 Å bis 52 Å ab, wobei der Durchmesser der Triton X 100 Mizellen ungefähr 55 Å beträgt. Die Zunahme von  $\Gamma_{\max}$  mit steigenden Porendurchmesser wird durch die optimale Ausnutzung des Porenvolumens mit Triton X 100 Mizellen erklärt.

### 5.2.2 Verlauf der Durchbruchskurven

Es wurde die Frage untersucht, inwieweit bei der Adsorption technischer Alkylethoxylat-Tenside eine selektive Anreicherung einzelner Tensidkomponenten an die Oberfläche erfolgt. Hierzu wurden FA-Experimente an einer mit dem Adsorptionsmittel CPG-10 gepackten Säule durchgeführt. Wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, wird die Säule zunächst mit reinem Wasser ins Gleichgewicht gebracht ( $c_i = 0$ ). Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird die Säule am Eingang mit einer Genapollösung der Konzentration  $c_E$  beaufschlagt. Der Konzentrationsverlauf am Ende der Säule wird solange aufgenommen, bis die Plateaukonzentration  $c_E$  erreicht wird. Im Verlauf des Durchbruchs der Konzentrationsfront wurden am Ende der Säule Proben entnommen ( $V_{\text{probe}} = 1,5 - 2 \text{ ml}$ ) und im Institut der Lebensmittelchemie der TU Berlin auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Abbildung 5.5 zeigt die Durchbruchskurve einer scharfen Konzentrationsstufe von Genapol. In dieser Darstellung wurde die Ablaufkonzentration am Ende der

Säule gegen das durchgeströmte Flüssigkeitsvolumen  $V$  in Einheiten des Bettvolumens (BV) aufgetragen.

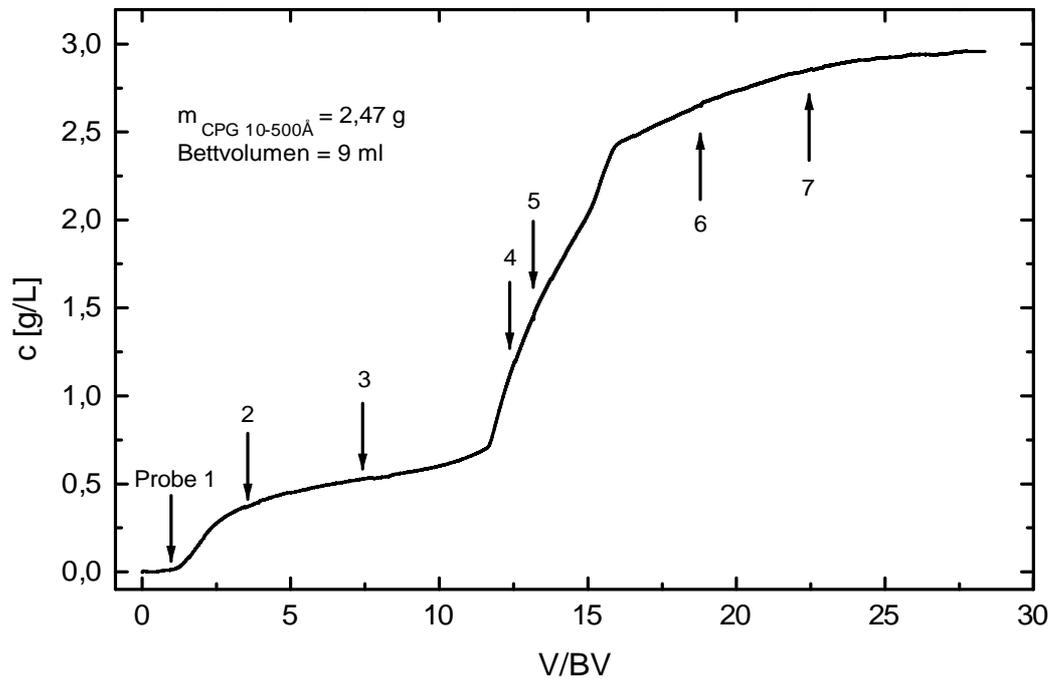


Abbildung 5.5: Durchbruchkurve einer Konzentrationsstufe einer wässrigen Lösung von Genapol ( $c_E = 2,96 \text{ g/L}$ ) auf einer mit CPG-10-500 Å gepackten Säule bei  $25^\circ\text{C}$ . Der Volumenstrom beträgt  $1 \text{ mL/min}$ . Die Pfeile markieren die Zeitpunkte der Probenentnahme.

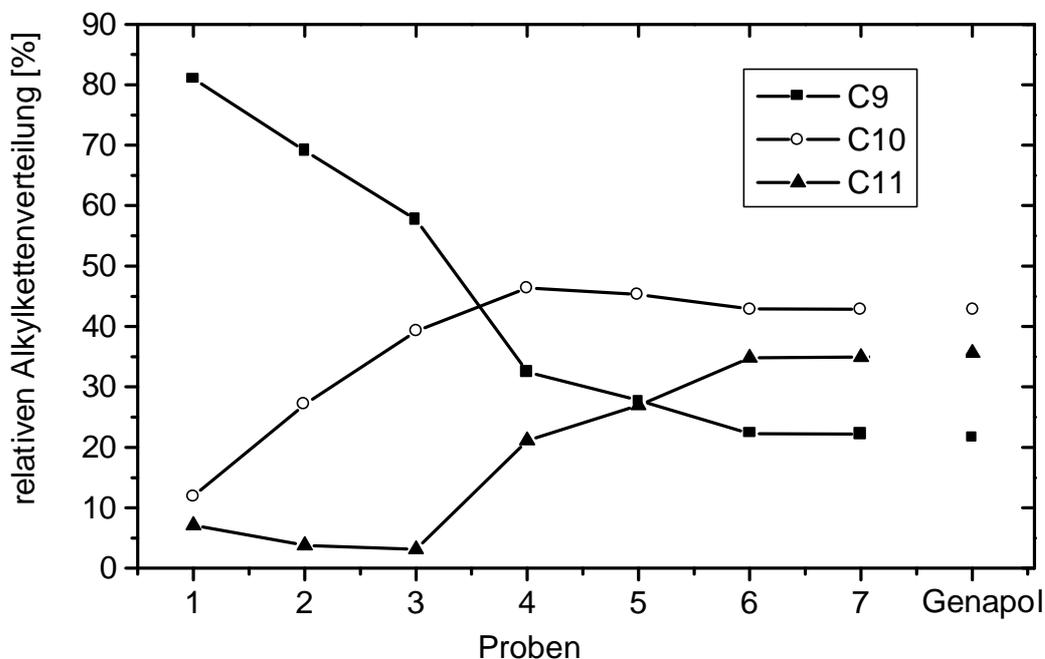


Abbildung 5.6: Alkylkettenlängen-Verteilung der Einzelkomponenten von Genapol im Eluatstrom im Verlauf des Durchbruchs der Konzentrationsstufe. Die Zahlen 1 bis 7 beziehen sich auf die Proben gemäß Abb. 5.5. Die relative Alkylkettenverteilung von Genapol ist ebenfalls eingezeichnet.

Abbildung 5.6 zeigt die relative Verteilung der Alkylkettenlängen in den entnommenen Proben (von 1 bis 7) sowie in der Genapol-Stammlösung. Wie aus Abb. 5.5 zu erkennen ist, tritt nach dem Durchströmen von ca. 1 Bettvolumen im Eluatstrom eine erste Konzentrationsstufe der (Brutto-)Konzentration  $c$  des Tensids auf. Nach dieser ersten Konzentrationsstufe weist die Durchbruchskurve zwischen 4 und etwa 12 Bettvolumina einen flachen Verlauf auf. Die Konzentration der Tensidlösung im Eluatstrom auf diesem Zwischenplateau liegt zwischen 0,4 und 0,6 g/L. Im Bereich von 12 bis 15 Bettvolumina steigt die Konzentration erneut steil an und nähert sich dann langsam der Konzentration der eingesetzten Tensidlösung (2,96 Gew.-%) an. Der Adsorptionsvorgang ist nach ca. 30 Bettvolumina beendet.

Es existiert ein enger Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Adsorptionsisothermen und dem Verlauf der entsprechenden Durchbruchskurven. Im Falle von reinen gelösten Stoffen weist das Auftreten eines Zwischenplateaus in den Durchbruchskurven in frontal-chromatographischen Untersuchungen auf das Vorhandensein eines Wendepunktes im Verlauf der Adsorptionsisothermen hin [Hel93]. Ebenso wurde das Auftreten eines Zwischenplateaus in der Durchbruchskurve der Desorptionsflanke von Chlorbenzol auf Erdböden mit dem Vorhandensein eines Wendepunktes in der Adsorptionsisothermen erklärt [Thi96]. Im Falle von mehreren adsorbierten Komponenten kann das Auftreten von Zwischenplateaus aber auch auf eine selektive Adsorption einzelner Komponenten hinweisen.

Aus der in Abb. 5.6 gezeigten relativen Verteilung der Alkylkettenlängen bei den Proben 1 bis 7 und der Genapol-Stammlösung ist zu entnehmen, daß zunächst (Probe 1) die längerkettigen Tensidkomponenten ( $C_{11}$  und  $C_{10}$ ) im Eluatstrom stark abgereichert sind, die kurzkettige Komponente ( $C_9$ ) dagegen stark angereichert ist. Dies zeigt, daß auf der zunächst noch freien Oberfläche des Adsorbens eine selektive Adsorption der längerkettigen Tensidkomponenten erfolgt. Weiterhin ist zu erkennen, daß der Durchbruch der ersten Konzentrationsstufe (zwischen 1 und ca. 10 Bettvolumina) im wesentlichen auf die  $C_{10}$  Komponente zurückzuführen ist, deren Konzentration im Eluatstrom sich in dieser Phase erhöht, während die  $C_{11}$ -Komponente weiterhin fast quantitativ zurückgehalten wird (Proben 2 und 3).

Die zweite (größere) Stufe der Durchbruchskurve ist auf eine Sättigung der Oberfläche mit dieser am stärksten adsorbierten Komponente zurückzuführen (Proben 4 bis 7). In dieser Phase erfolgt in der adsorbierten Schicht auch eine

teilweise Verdrängung der  $C_{10}$  Komponente durch das am stärksten adsorbierte  $C_{11}$ -Tensid, was sich in einem schwachen Maximum der Relativkonzentration von  $C_{10}$  im Eluatstrom bemerkbar macht (siehe Abb. 5.6).

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Adsorptionsuntersuchungen an binären  $C_nE_m$ -Tensidlösung an hydrophilen Substraten von Brinck und Tiberg [Bri96]. Bei der binären Tensidlösung handelte es sich um Gemische der reinen Tensiden  $C_{10}E_6$  und  $C_{14}E_6$  (siehe Abbildung 2.6). Von diesen Autoren wurde gefunden, daß das Adsorptionsverhalten des Gemisches sehr stark vom Unterschied der CMC der reinen Komponenten abhängt. Auf dem Substrat wird zuerst das hydrophobe Tensid  $C_{14}E_6$  adsorbiert, welches die geringere CMC hat. Oberflächenaggregate werden zunächst nur aus  $C_{14}E_6$  gebildet, die CSAC der Adsorptionsisothermen des binären Systems ist somit ähnlich wie die CSAC des reinen  $C_{14}E_6$ . Mit steigender Konzentration des binären Gemisches steigt der Anteil von  $C_{10}E_6$  in den Oberflächenaggregaten. Für die Adsorption von technischen Tensiden bedeutet dies, daß auf der freien Oberfläche zuerst eine Präadsorption der länger-kettigen Tensidanteile stattfindet. Somit entspricht die Zusammensetzung der adsorbierten Schicht nicht jener des eingesetzten Tensids, sondern es werden die länger-kettigen Tenside im Adsorbat stark angereichert. Die in der vorliegende Arbeit gefundene niedrige Anzahl der Bettvolumina bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes weist auf eine schnelle Kinetik der Adsorption hin. Daher wird bei diesen Überlegungen vermutet, daß die Diffusion in die Poren hinein sehr schnell abläuft und daher keinen Einfluß auf die Veränderung der Molmassen-Verteilung hat.

Es wurde auch die Frage untersucht, inwieweit sich bei der FA von Genapol-Lösungen der mittlere Ethoxylierungsgrad im Laufe des Durchbruchs einer Konzentrationsfront ändert. Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse einer solchen Untersuchungen für die in Abb. 5.5 gezeigte Durchbruchkurve der Konzentrationsfront. Der Ethoxylierungsgrad der Probe 1 ist niedriger als der der eingesetzten Genapol-Stammlösung. Das würde bedeuten, daß es auf der freien Oberfläche des Substrats zuerst zu einer Präadsorption der Tensidkomponenten mit längerem EO-Grad kommt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu gefundenen Ergebnissen von Tiberg im Falle der reinen Tenside (siehe Abbildung 2.5, rechts). Demnach werden Alkylethoxylaten mit niedrigen EO-Grad stärker an der Oberfläche

adsorbiert. Eine eindeutige Erklärung des niedrigen mittleren EO-Grades der Probe 1 kann hier nicht geliefert werden.

Verglichen mit der Stammlösung steigt in den Proben 2 und 3 der EO-Grad der  $C_{10}$ - und  $C_9$ -Komponenten stark an, während der EO-Grad der  $C_{11}$ -Komponenten nur sehr gering ansteigt. Das weist auf stärkere Adsorption der  $C_9$ - bzw.  $C_{10}$ -Komponenten mit niedrigem EO-Grad bei Proben 2 und 3 hin.

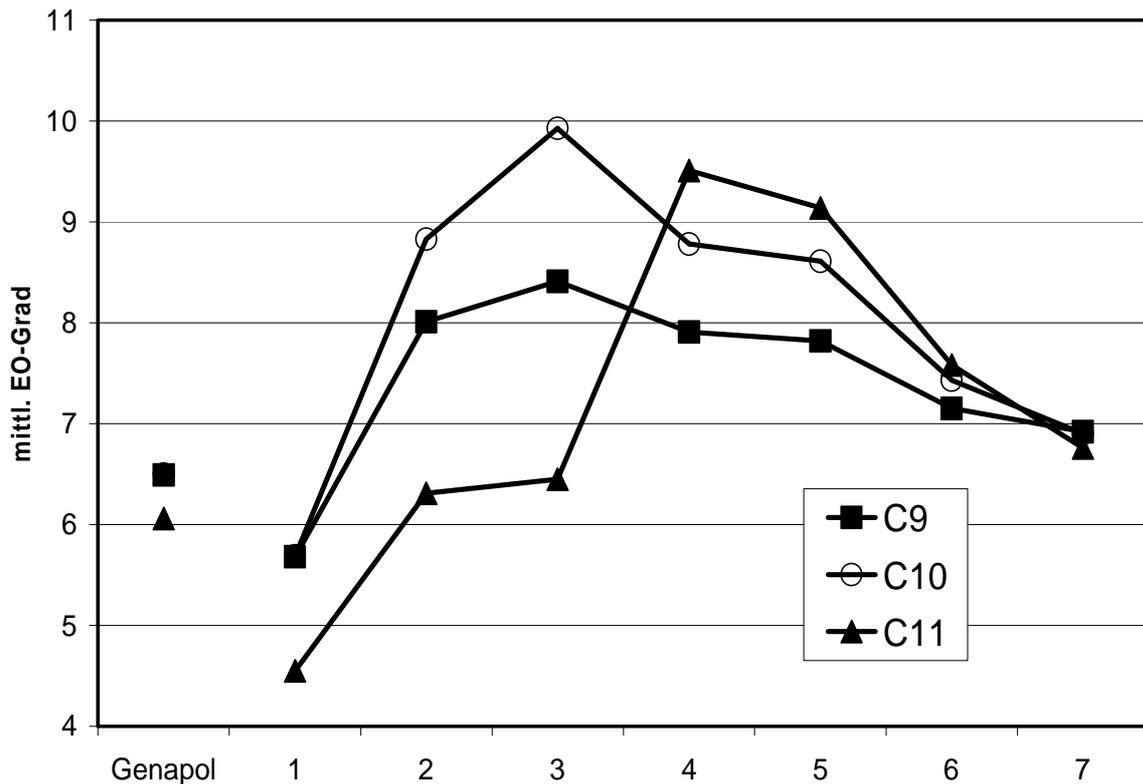


Abbildung 5.7: Verteilung des mittleren Ethoxylierungsgrads der Tensidkomponenten im Eluatstrom im Verlauf des Durchbruchs der Konzentrationsstufe von Genapol. Die Zahlen beziehen sich auf die entnommenen Proben gemäß Abb. 5.5

Der Verlauf des EO-Grades der  $C_{11}$ -Komponenten zeigt eine Besonderheit: auf dem Zwischenplateau der Proben 2 und 3 (solange die  $C_{11}$ -Komponenten sehr stark adsorbiert werden) ändert sich der mittlere EO-Grad nicht. Die  $C_{11}$ -Komponenten werden hier unabhängig von der Größe ihres EO-Blocks gleich stark adsorbiert. Das weist darauf hin, daß bei der Adsorption eines Gemisches auf der freien Oberfläche die Anzahl der C-Atome in der hydrophoben Kette die entscheidende Rolle spielen und nicht die Länge der Ethylenoxideinheiten. Erst nach Probe 3 findet bei der Adsorption der  $C_{11}$ -Komponenten eine selektive Trennung nach der Länge des hydrophilen Kopfes des Tensids statt.

Durch Kombination von Abb. 5.5, 5.6 und 5.7 kann für den Adsorptionsvorgang im anfänglichen Bereich der DBK bis zum Zwischenplateau der Proben 2 und 3 folgendes festgestellt werden: Es findet eine selektive Adsorption der hydrophoberen Tensidkomponenten aus der Lösung statt, d.h. die C<sub>9</sub>- und C<sub>10</sub>-Komponenten mit niedrigem EO-Grad sowie sämtliche C<sub>11</sub>-Komponenten werden aus der Mischung bevorzugt an der noch weitgehend freien Oberfläche des Substrates adsorbiert, so daß diese Komponenten im Eluatstrom sehr stark abgereichert sind.

Aus Abb. 5.7 läßt sich erkennen, daß ab Probe 3 für die C<sub>9</sub>- und C<sub>10</sub>-Komponenten bzw. ab Probe 4 für die C<sub>11</sub> Anteile der mittlere EO-Grad kontinuierlich abnimmt. Das weist auf die präferentielle Adsorption von Tensidanteilen mit länger-kettigen EO-Einheiten nach dem Zwischenplateau der DBK hin. Ab Probe 6, solange das Adsorptionsgleichgewicht noch nicht vollständig eingestellt ist (Abb. 5.5), ändern sich die relativen Anteile der C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> und C<sub>11</sub> Komponenten im Eluatstrom im Vergleich zur Stammlösung nicht mehr (Abb. 5.6), jedoch wird noch eine Veränderung des EO-Grades festgestellt (Abb. 5.7). Daraus läßt sich schließen, daß hier ein Austausch von z.B. C<sub>10</sub>-Komponenten mit länger-kettigen EO-Einheiten aus der Lösung mit C<sub>10</sub>-Komponenten mit kürzer-kettigen EO-Einheiten aus den Oberflächenaggregaten stattfindet, ohne daß sich die Verteilung der Alkylkettenlängen merkbar ändert.

Verallgemeinernd läßt sich feststellen, daß während der Adsorption zuerst eine selektive Trennung des Tensidgemisches nach der Anzahl der C-Atome in der hydrophoben Kette stattfindet. Nach dem Zwischenplateau spielt dann die Größe des EO-Grades zunehmend eine entscheidende Rolle. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung des Tensids (EO-Grad von 0 bis 16 für die jeweilige Alkylkettenlänge) kann keine genauere Aussage über den Verlauf der Veränderung des EO-Grades während der Adsorption aus der Lösung an der Substrat gemacht werden.

Der Verlauf der Desorptionskurve von Genapol zeigt einen verschmierten Verlauf, wie man es für den Fall einer scharfen Durchbruchkurve bei der Adsorption erwartet. Die Konzentration nimmt sehr langsam ab, ein vollständiger Desorptionsvorgang dauerte zwischen 10 bis 12 Stunden. Dabei zeigte die Desorptionsflanke im Bereich der niedrigen Konzentrationen eine sehr langsame Abnahme mit der Zeit. Eine komplette Aufnahme der Desorptionskurve war nicht möglich, da die Datenaufnahme-Software nur Messungen bis zu 8 Stunden erlaubte.

### 5.3 Temperatur-Wechsel-Adsorptionsverfahren (TWA-Verfahren)

Die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Alkylethoxylaten auf hydrophilen Materialien zielten auf die Entwicklung eines Trennverfahrens. Die starke Temperaturabhängigkeit der Adsorption von  $C_nE_m$ -Tensiden bildet die Grundlage des TWA-Verfahrens zur Abtrennung von Tensiden aus wäßrigen Lösungen. Es wurde eine kontinuierliche TWA-Laboranlage aufgebaut (siehe Abschnitt 4.3.3), an der Untersuchungen zur Abtrennung von nichtionischen Tensiden aus wäßrigen Lösungen durchgeführt wurden.

In diesem Kapitel werden zuerst die Funktionsweise der TWA, die wichtigsten Einflußgrößen auf die TWA und die Ergebnisse der TWA-Methode sowie die analytischen Ergebnisse der Trennmethode dargestellt. Anschließend wird die TWA-Methode mit anderen bereits vorhandenen Methoden für die Behandlung von mit Tensid kontaminierten Abwässern verglichen.

#### 5.3.1 Funktionsweise der TWA-Methode

Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 gezeigt wurde, existiert im Bereich der maximalen Beladung eine starke inverse Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Genapol an CPG-Materialien, im Sinne einer Zunahme der maximalen Beladung mit steigender Temperatur. Die Meßanlage wurde in der Weise konzipiert, daß durch die Änderung der Temperatur die Säule abwechselnd mit Tensid beladen wird (Adsorptionsschritt) und diese anschließend wieder ausgespült wird (Desorptionsschritt).

Zuerst wird die Säule bei einer Adsorptionstemperatur ( $T_A$ ) beladen. Durch das Abkühlen der Säule auf die Desorptionstemperatur ( $T_D$ ) wird ein Desorptionsschritt ausgelöst. Aufgrund der inversen Temperaturabhängigkeit der Adsorption gilt immer  $T_A > T_D$ . Im Desorptionsschritt kommt es zu einer Anreicherung der Tenside im Eluatstrom. Nach der Beendigung der Desorption wird durch die Temperaturerhöhung der Säule auf die Adsorptionstemperatur ein Adsorptionsschritt ausgelöst. Die Säule beginnt Tenside aus dem Eluatstrom zu absorbieren. Es kommt zur Abreicherung der Tensiden aus dem Eluatstrom. Die Funktionsweise der TWA-Methode ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

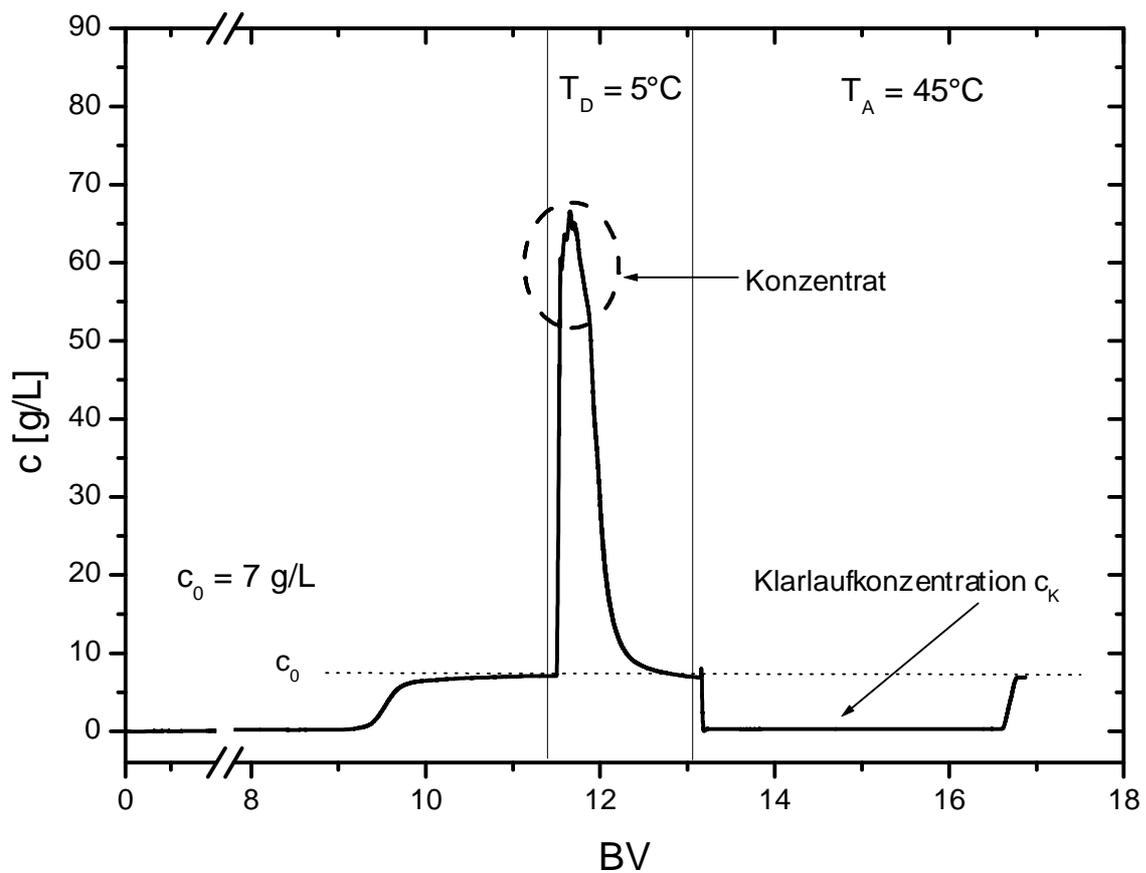
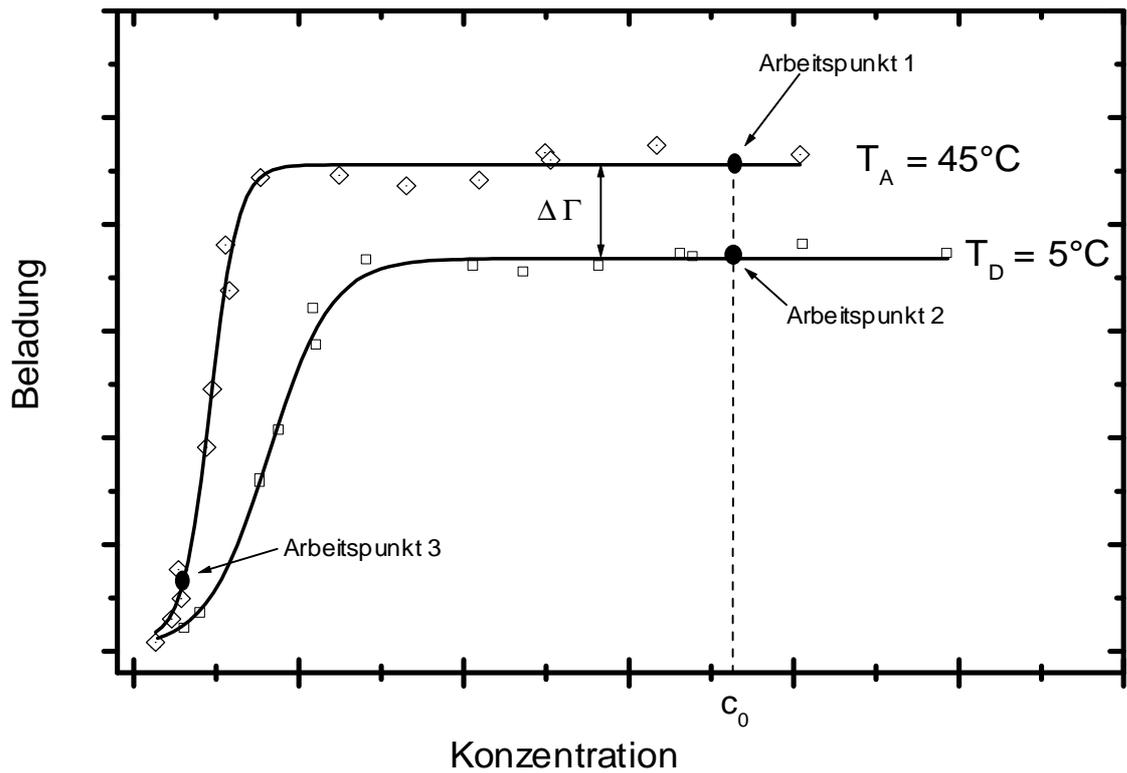


Abbildung 5.8: Funktionsweise der TWA-Methode;  
 Oben: Verlauf der Adsorptionsisothermen von Genapol an CPG-10 bei  $T_A = 45^\circ\text{C}$  und  $T_D = 5^\circ\text{C}$   
 Unten: Verlauf der Ablaufkonzentration am Ende der Säule sowie die Temperatur der Säule.

Das Bild oben zeigt den Verlauf der Adsorptionsisothermen des Genapols auf CPG 10-170 Å bei der Temperatur  $T_A$  (45°C) und der Temperatur  $T_D$  (5°C). Im Bild unten ist der zeitliche Verlauf der Ablaufkonzentration aus der Säule dargestellt. In diesem Experiment wurde eine wäßrige Genapollösung konstanter Konzentration (Feedkonzentration  $c_0 = 7$  g/L) bei  $T_A = 45^\circ\text{C}$  mit einer konstanten Flußrate von 1 ml/min über die Säule gefördert. Das Bettvolumen der Säule beträgt 16,9 ml. Nach einem Fördervolumen entsprechend 9 – 10 Bettvolumina bricht die Konzentrationsfront durch und die Konzentration steigt bis auf 6,4 g/L an. Anschließend steigt die Konzentration im Eluatstrom nur sehr langsam weiter an. Nach einer Fördermenge von ca. 11 Bettvolumina (BV) ist das Adsorptionsgleichgewicht in der gesamten Säule bei der  $T_A = 45^\circ\text{C}$  eingestellt und die Ablaufkonzentration am Säulenausgang ist gleich der Feedkonzentration  $c_0$ . Auf der Adsorptionsisothermen in Abb. 5.8 oben befindet man sich nun auf dem Arbeitspunkt 1 und die Beladung der Säule entspricht dem Wert  $\Gamma_{\max}(T_A)$ . Nach dieser Anlaufphase kann der periodische Temperaturwechselbetrieb beginnen.

Die Säulentemperatur wird nun von  $T_A$  (45°C) auf  $T_D$  (5°C) umgeschaltet und damit der Desorptionsschritt ausgelöst. Nach einer kurzen Verzögerung von etwa 0,1 BV, die zum Abkühlen der Säule benötigt wird, findet die Desorption statt. Dabei wird kurzfristig eine Tensidmenge entsprechend dem Inkrement  $\Delta\Gamma = \Gamma_{\max}(T_A) - \Gamma_{\max}(T_D)$  (Abb. 5.8 oben) desorbiert und mit dem Eluat aus der Säule ausgetragen. Aufgrund der Desorption steigt die Konzentration des Genapols im Ablauf im gezeigten Beispiel rasch bis auf ein Maximum von 66 g/L an. Die Spitze des Desorptionspeaks wird aus dem Eluatstrom als *Konzentratfraktion* entnommen. Die Konzentration des Genapols im Ablauf sinkt dann langsam auf die Feedkonzentration  $c_0$  (entspricht der Arbeitspunkt 2 auf Abb. 5.8 oben). Im Desorptionsschritt ist nach 1 Bettvolumen das meiste Tensid von der Säule desorbiert. Es werden aber etwa 1,5 BV benötigt, bis die Konzentration wieder bis auf  $c_0$  sinkt, da die Desorptionsflanke weniger steil verläuft als die Adsorptionsflanke.

Die Fläche des Desorptionspeaks entspricht der Stoffmenge, die nach der Temperatursenkung desorbiert wurde. In dem in Abb. 5.8 gezeigten Experiment beträgt diese Menge  $0,29 \pm 0,01$  g. Aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen von Genapol auf CPG-10-170 Å in Abb. 5.2 kann das Inkrement  $\Delta\Gamma = \Gamma_{\max}(45^\circ\text{C}) - \Gamma_{\max}(5^\circ\text{C})$  berechnet werden. Mit der eingesetzten Menge des Adsorptionsmittels (6,9

g) ergibt sich eine Stoffmenge von  $0,26 \pm 0,01$  g, in annähernder Übereinstimmung mit der aus dem Desorptionspeak ermittelte Stoffmenge.

Nach dem Desorptionsschritt wird die Säulentemperatur wieder auf die Adsorptionstemperatur  $T_A = 45^\circ\text{C}$  geschaltet und dadurch erneut die Adsorption von Genapol aus dem Eluatstrom ausgelöst. Nach einer Verzögerung von ca. 0,1 BV, die die Säule zum Erwärmen braucht, fällt die Tensidkonzentration im Ablauf rasch auf einen sehr geringen Wert ab. Diese Fraktion mit der Konzentration  $c_K$  wird als *Klarlaufkonzentration* entnommen. In dem gezeigten Beispiel beträgt die Klarlaufkonzentration  $0,29 \pm 0,01$  g/L. Auf der Adsorptionsisothermen des Genapols in Abbildung 5.8 oben entspricht die Klarlaufkonzentration dem Punkt 3 bei  $T_A = 45^\circ\text{C}$ . Bei  $c_K$  handelt es sich um eine charakteristische Konzentration, die sich direkt aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen ergibt. Im Abschnitt 5.3.3 werden die Ergebnisse für die Charakterisierung der  $c_K$  ausführlich dargestellt.

In dem in Abb. 5.8 gezeigten Experiment bleibt die Klarlaufkonzentration für ca. 3 Bettvolumina praktisch konstant. Anschließend steigt die Konzentration im Eluatstrom wie am Ende der Anlaufphase wieder auf den Wert der Feedkonzentration  $c_0$  (entspricht wiederum dem Punkt 1 in Abb. 5.8 oben) an.

In dem in Abbildung 5.8 dargestellten Experiment wurden während des Adsorptions- und Desorptionsvorgangs aus dem Eluatstrom 3 Fraktionen entnommen:

*Konzentratfraktion:* Tensidangereicherte Fraktion um das Maximum des Desorptionspeaks nach dem Umschalten der Säulentemperatur auf die Desorptionstemperatur  $T_D$ . Die Konzentratfraktion zeichnet sich durch eine hohe Tensidkonzentration und ein geringes Volumen aus.

*Klarlauffraktion:* Tensidabereicherte Fraktion des Eluates nach Umschalten von der Desorptionstemperatur auf die Adsorptionstemperatur  $T_A$ . Die Klarlaufkonzentration zeichnet sich durch eine sehr geringe Tensidkonzentration sowie großes Volumen aus.

*Mittelfraktion:* Eluat im Übergangsbereich zwischen der Konzentrat- und Klarlaufkonzentration. Die Mittelfraktion wird während des Anstieges oder Abfalles des Konzentrationspeaks bei der Adsorption oder Desorption aus dem Eluatstrom entnommen.

Die Tabelle 5.2 faßt die Kenngrößen Tensidkonzentration und Volumenanteil der drei Fraktionen des Eluatstroms für das in Abb. 5.8 gezeigten Experiment zusammen.

Tabelle 5.2: Tensidkonzentration  $c$  und Volumenanteil (Vol.-%) der drei Fraktionen eines charakteristischen Experiments (siehe Abb. 5.8).

	$c$ [g/L]	Vol.-%
Konzentrat	48	8
Klarlauf	0,29	62
Mittelfraktion	11,5	30

Die Erstellung einer Massenbilanz (als Summe der Produkte der jeweiligen Konzentration mit den Volumenanteilen der drei Fraktionen) ergibt für die Feedkonzentration einen theoretischen Wert von 7,47 g/L. Die eingesetzte Feedkonzentration in diesem Experiment betrug aber 7,0 g/L. Die Differenz zwischen Werten der Konzentration läßt sich auf die Ungenauigkeit der Konzentrationsbestimmung zurückführen: Nach Entnahme der Fraktionen wird für die Ermittlung der Konzentration mit Hilfe einer Spritze eine Probe der jeweiligen Fraktion (in der Regel 3 bis 7 ml) durch die Meßzelle des Detektors eingespritzt und die Tensidkonzentration aus der Differenz der Brechungsindexinkrement bestimmt. Somit ist der Fehler der Konzentrationsbestimmung bei dieser Verfahrensweise durch die manuelle Arbeit und die Druckschwankungen in der Spritze und der Meßzelle relativ hoch.

Aus den Werten der Tabelle 5.2 ergibt sich mit Gleichung 4.2 ein Aufkonzentrierungsfaktor  $\beta$  von 6,8 in der Anreicherungsstufe. Es soll erwähnt werden, daß der Zeitpunkt für die Entnahme der Konzentratfraktion aus dem Maximum des Desorptionsspeaks je nach Bedarf variiert werden kann. Eine Erhöhung der Tensidkonzentration in dem Konzentrat ist zwangsläufig mit einer Verringerung des Volumens der Konzentrat-Fraktion verbunden und umgekehrt. Die Konzentration der Klarlauf-Fraktion beträgt 0,29 g/L und stellt 62 Vol.-% des Eluatstroms dar. Damit ergibt sich aus der Gleichung 4.1 ein Abreicherungsgrad für Genapol von 96 % im Adsorptionsschritt. Damit eignet sich die TWA-Methode aufgrund des starken Abreicherungsgrades sehr gut für die Wasserrückgewinnung.

Die Konzentration der Mittelfraktion in diesem Beispiel beträgt 11,5 g/L und ist damit höher als die Feedkonzentration. Die Konzentration der Mittelfraktion wird durch die Variation der Entnahmezeiten der Konzentrat- und Klarlauf Fraktion sehr stark beeinflusst.

Beim TWA-Prozeß wird die Temperatur der Säule ständig zwischen  $T_D$  und  $T_A$  umgeschaltet. Auf diese Weise kann die Abfolge von Adsorptions- und Desorptions-schritten durch den beschriebenen Temperaturwechsel beliebig oft wiederholt werden und somit die zu bearbeitende wäßrige Tensidlösung in einer kontinuierlichen Anlage in verschiedene Fraktionen aufgeteilt werden.

Bei den CPG-Materialien wurde im gesamten Zeitraum der TWA-Untersuchungen (über mehrere Monate) keine signifikante Änderung der Adsorptions- bzw. Desorptionseigenschaften beobachtet. Damit eignen sich die Adsorbentien für den Dauerbetrieb in einer TWA-Anlage. Anders als bei anderen Adsorptionsprozessen tritt hier keine nennenswerte Kontamination der Oberflächen des Adsorbens ein.

### 5.3.2 Einflußgrößen

Die Wirksamkeit des TWA-Verfahrens hängt von einer Anzahl von Parametern ab. Um die Funktionsweise der TWA-Methode zu verstehen, wurden einige wichtige Einflußgrößen (Feedkonzentration, Temperatur und Säulengröße) systematisch untersucht. Diese Ergebnisse werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

#### 5.3.2.1 Einfluß der Feedkonzentration

Um den Einfluß der Feedkonzentration  $c_0$  auf das TWA-Verfahren zu untersuchen, wurden Untersuchungen bei verschiedenen Feedkonzentrationen durchgeführt. Während dieser Experimente wurden alle anderen Parameter (Säulengröße, Flußrate und die Temperaturen  $T_A$  und  $T_D$ ) konstant gehalten. Abbildung 5.9 zeigt beispielhaft den Verlauf der Tensidkonzentration im Eluatstrom am Ende der Säule bei Feedkonzentrationen von 6,9 und 11,9 g/L während eines Desorptions- bzw. Adsorptionszyklus. In dem dargestellten Experiment wurde die Säule mit 6,9 g CPG-10-170 Å gefüllt. Das Bettvolumen der Säule beträgt 16,9 ml

und die Flußrate des Eluatstrom beträgt 1 ml/min. Die Adsorptionstemperatur beträgt 45°C, die Desorptionstemperatur 5°C.

Zuerst wurde die Säule mit Genapolösungen einer Feedkonzentration  $c_0$  von 6,9 bzw. 11,9 g/L bei 45°C ins Gleichgewicht gebracht. Nach Umschalten der Säulentemperatur von 45°C auf die Desorptionstemperatur  $T_D$  von 5°C steigt die Konzentration des Ablaufes im Desorptionsschritt bei beiden Konzentrationen kurzfristig an bis ca. 65 g/L, unabhängig vom Wert der Feedkonzentration  $c_0$ , und fällt dann wieder auf die jeweilige Feedkonzentration ab.

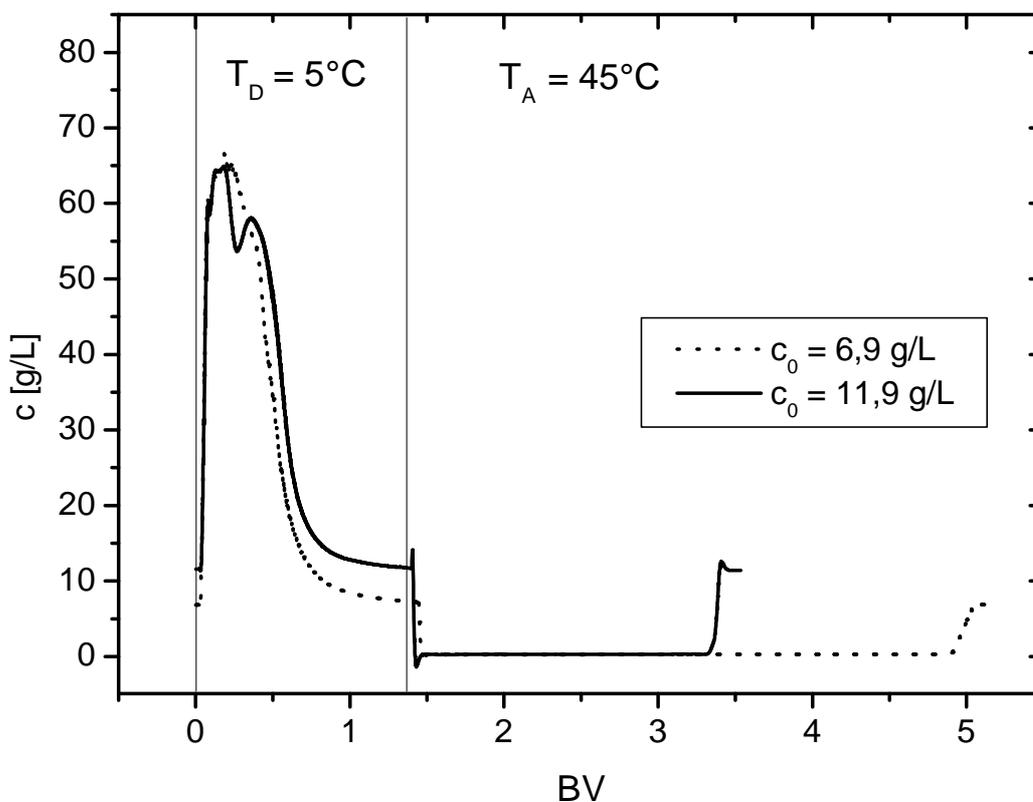


Abbildung 5.9: Verlauf des Desorptions- bzw. Adsorptionspeaks bei zwei unterschiedlichen Feedkonzentrationen: 6,9 g/L (gestrichelte Kurve) bzw. 11,9 g/L (durchgezogene Kurve)

Die Unabhängigkeit des Maximums des Desorptionspeaks von der Feedkonzentration  $c_0$  ist darauf zurückzuführen, daß im Desorptionsschritt die Stoffmenge  $\Delta\Gamma = \Gamma_{\max}(T_A) - \Gamma_{\max}(T_D)$  desorbiert wird. Sofern die Feedkonzentrationen im Bereich des Plateaus der Adsorptionsisothermen liegt, ist der Wert  $\Delta\Gamma$  für beide Feedkonzentrationen gleich. Somit ist im untersuchten Bereich die Konzentration des Konzentrates im Desorptionsschritt unabhängig von der des Feedstroms.

Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes nach dem Umschalten auf die Desorptionstemperatur  $T_D$  ist bei beiden gewählten Feedkonzentrationen  $c_0$  nach etwa 1,4 BV erreicht. Schon nach etwa 1 BV ist der größte Teil der desorbierten Menge Tensid aus der Säule ausgetragen, anschließend nähert sich die Konzentration langsam dem Wert von  $c_0$ .

Bei dem in Abb. 5.9 gezeigten Experiment ist für die Feedkonzentration 11,9 g/L am Maximum des Desorptionspeaks ein kurzzeitiger Abfall der Konzentration zu beobachten. Dies ist vermutlich eine Folge der nicht-perfekten Packung der Säule. Die Packung der Säulen für die TWA-Untersuchungen entspricht nicht jener der dicht gepackten HPLC-Säulen (siehe Abschnitt 4.3.3). Die beiden Messungen in Abb. 5.9 wurden nicht direkt hintereinander durchgeführt. Es ist zu vermuten, daß im Laufe der Zeit die Füllpackung der Säule durch die Strömung verändert wurde und damit speziell bei dem Experiment bei  $c_0 = 11,9$  g/L keine ideale Säulenpackung vorlag. Dieser kurzzeitige Abfall der Konzentration kann nicht aufgrund Verdrängungseffekte zustande gekommen sein, denn er wurde auch im Verlauf des Desorptionspeaks des reinen Tensid  $C_8E_4$  gefunden (siehe Abb. 5.13 dieser Arbeit).

Nach dem Umschalten der Säulentemperatur von  $5^\circ$  auf  $45^\circ\text{C}$  sinkt die Konzentration innerhalb von weniger als 0,1 BV auf die Klarlaufkonzentration  $c_K$  ab. Im gezeigten Experiment in Abb. 5.9 beträgt diese  $0,27 \pm 0,01$  g/L (für  $c_0 = 6,9$  g/L) und  $0,29 \pm 0,01$  g/L (für  $c_0 = 11,9$  g/L). Damit zeigt die Klarlaufkonzentration keine signifikante Abhängigkeit von der eingesetzten Feedkonzentration. Da die erreichbare Beladung der Säule bei beiden Feedkonzentrationen dem Plateauwert der Adsorptionsisothermen entspricht und damit gleich groß ist, wird diese Beladung bei der höheren Feedkonzentration früher erreicht als bei der geringeren Feedkonzentration. Im Falle von  $c_0 = 11,9$  g/L ist der Adsorptionsvorgang nach 2 BV mit einem steilen Konzentrationsdurchbruch beendet. Für  $c_0 = 6,9$  g/L ist der Adsorptionsschritt nach 3,5 BV beendet. Der Durchbruch der Konzentrationsfront ist hier nicht so scharf wie für  $c_0 = 11,9$  g/L. Auch quantitativ gibt es eine gute Übereinstimmung beim Vergleich der Eluatvolumina bis zum Durchbruch der Konzentrationsfront im Adsorptionsschritt mit dem Verhältnis der jeweiligen Feedkonzentrationen: Das Verhältnis der Eluatvolumina beträgt  $3,5 \text{ BV} / 2,0 \text{ BV} = 1,75$ , und das Verhältnis der Feedkonzentration beträgt  $11,9 \text{ g/L} / 6,9 \text{ g/L} = 1,72$ .

Aufgrund dieser Übereinstimmung ist zu vermuten, daß sich die Adsorptionssäule beim Durchbruch der Konzentrationsfront im Gleichgewicht befindet.

Mit dem in Abb. 5.9 gezeigten Ergebnis konnte gezeigt werden, daß die Klarlaufkonzentration unabhängig von der Feedkonzentrationen ist. Das deutet darauf hin, daß bei einem Sprung von  $T_D$  auf  $T_A$  immer derselbe charakteristische Punkt auf der Adsorptionsisothermen bei  $T_A$  erreicht wird. Die Unabhängigkeit der Klarlaufkonzentration von  $c_0$  macht die TWA-Methode besonders effektiv bei hochbelasteten Tensidabwässern, da nach Gleichung 4.1 der Abreicherungsgrad  $\alpha$  mit steigender Feedkonzentration steigt. Die Untersuchungen der industriellen Fallstudie am Produktionsstandort der Henkel Genthin GmbH zeigen, daß die Belastung der dort anfallenden Tensidabwässer starken Konzentrationschwankungen unterliegt [Gor00]. Die Gesamt-Tensidkonzentration für diese Teilströme beträgt in diesem Beispiel zwischen 0,01 g/L (leicht verschmutzte Abwässer) bis etwa 48 g/L (schwer verschmutzte Abwässer) und liegt damit im potentiellen Anwendungsbereich der TWA-Methode. Weiterhin macht die Unabhängigkeit der Klarlaufkonzentration von der Feedkonzentration die TWA-Methode als technisches Trennverfahren interessant, da die Klarlaufkonzentration unabhängig von in der Regel vorkommenden Schwankungen am Eingang des Prozesses ist.

### 5.3.2.2 Einfluß der Temperatur

In Abschnitt 5.2.1 wurde der Einfluß der Temperatur auf die Adsorption von Genapol an CPG-Gläser diskutiert. Wie in Abb. 5.2 zu beobachten ist, steigt die maximale Beladung  $\Gamma_{\max}$  mit der Temperatur stark an. Damit ist ein starker Einfluß der Temperatur auf die mit der TWA-Methode erzielten Abreicherung bzw. Aufkonzentrierung zu erwarten.

Abbildung 5.10 zeigt den Temperatureinfluß auf die TWA-Methode. Bei diesem Experiment wurde die Adsorptionstemperatur variiert, während die Desorptionstemperatur  $T_D$  mit 5°C unverändert gehalten wurde. In diesem Experiment betrug die Masse des CPG-10-170 Å in der Säule 6,9 g, das Bettvolumen 16,9 ml. Die Flußrate betrug 1 ml/min und die Feedkonzentration  $c_0 = 6,5$  g/L. Vor dem Versuchsbeginn wurde die Säule mit der Feedkonzentration  $c_0$  bei der jeweiligen Adsorptionstemperatur  $T_A$  von 25°C (Kurve a), 45°C (Kurve b) und

53°C (Kurve c) ins Gleichgewicht gebracht. Im Desorptionsschritt wurde ein Temperatursprung auf  $T_D = 5^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Nach dem Temperatursprung von  $T_A$  auf  $T_D$  setzt nach einem geringem Verzug (0,1 BV) der Desorptionsvorgang ein. Die Konzentration im Eluatstrom steigt und sinkt wieder auf die  $c_0$  ab. Für größere Temperaturunterschiede (Kurve c) beobachtet man einen steileren Anstieg des Desorptionspeaks.

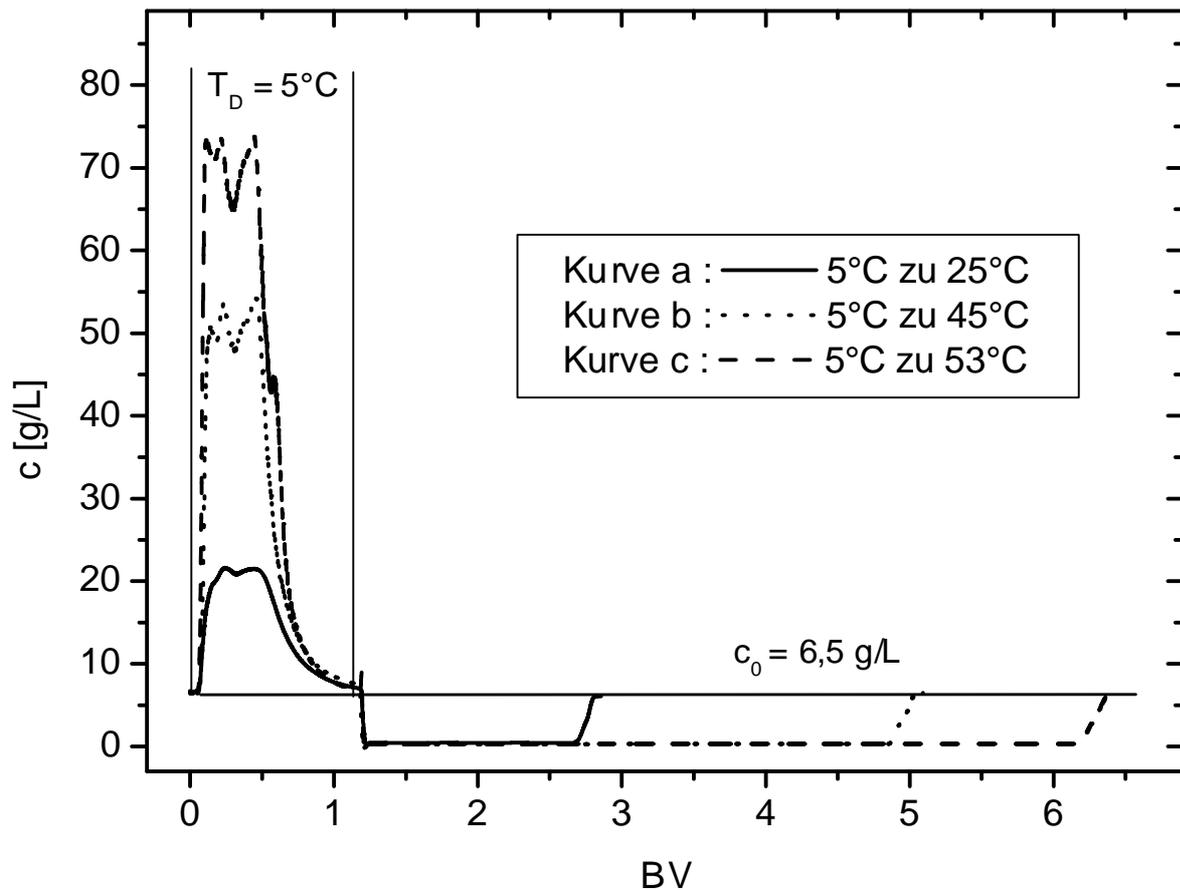


Abbildung 5.10: Einfluß der Adsorptionstemperatur  $T_A$  auf die Durchbruchkurven

Aus der in Abb. 5.10 gezeigten Temperaturabhängigkeit der Durchbruchkurven ist erkennbar, daß die Höhe des Desorptionspeaks sehr stark von dem Temperaturunterschied  $T_A - T_D$  abhängt. Während bei Kurve a die Konzentration bis auf über 20 g/L steigt, beträgt das Maximum bei Kurve b etwa 50 g/L und bei Kurve c etwa 70 g/L an. Der Desorptionsvorgang wurde nach 1,1 Nettobettvolumen beendet, obwohl die Feedkonzentration  $c_0$  noch nicht völlig eingestellt worden war. Die Fläche der Desorptionskurven in Abb. 5.10 wurden mit der Differenz der Adsorptionskapazität  $\Delta\Gamma_{\max}$  der Adsorptionsisothermen

(ausgedrückt in Gramm) aus Abb. 5.2 verglichen. Tabelle 5.3 stellt diese Ergebnisse zusammen. Es ist eine relativ gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus den Adsorptionsuntersuchungen und der TWA-Methode zu beobachten.

Tabelle 5.3: Vergleich der desorbierten Stoffmenge beim TWA-Prozeß (Abb. 5.10) mit der adsorbierten Stoffmenge aus der Adsorptionsisothermen (Abb. 5.5)

$T_D - T_A$	Retention / g Tensid	
	TWA-Experiment	aus $\Delta\Gamma_{\max}$
5 - 25°C	0,10	0,085
5 - 45°C	0,29	0,27
5 - 53°C	0,45	0,43

Die Wahl der Temperaturniveaus  $T_A$  und  $T_D$  übt einen sehr starken Einfluß auf die Effektivität der TWA-Methode aus. Die maximale Beladung  $\Gamma_{\max}$  zeigt keine lineare Abhängigkeit von der Temperatur, sondern steigt in der Nähe der Trübungstemperatur überproportional an (siehe Abb. 5.3). Damit ist die Differenz der Plateauwerte  $\Delta\Gamma_{\max} = \Gamma_{\max}(T_A) - \Gamma_{\max}(T_D)$  und damit die Fläche des Desorptionspeaks nicht nur vom absoluten Betrag des Temperaturinkrementes  $\Delta T = T_A - T_D$  abhängig, sondern speziell auch vom Abstand von  $T_A$  zur Trübungstemperatur  $T_C$ . Der starke Temperatureinfluß in der Nähe der Trübungstemperatur von Genapol ( $T_C = 53^\circ\text{C}$ ) kann aus der Tabelle 5.3 hergeleitet werden: Im Temperaturbereich deutlich unterhalb von  $T_C$  wird bei einem Temperatursprung um 20K (von  $5^\circ$  auf  $25^\circ\text{C}$ ) eine Masse von 0,10 g Tensid aus der Säule desorbiert. Hingegen wird im Bereich nahe der Trübungstemperatur bei einem Temperatursprung um 8K (von  $45^\circ$  auf  $53^\circ\text{C}$ ) eine Masse von 0,16 g (0,45 – 0,29 g) aus der Säule desorbiert. Hieraus ist erkennbar, daß die TWA-Methode besonders wirkungsvoll nahe der Trübungstemperatur des Tensids ist. Es ist daher zweckmäßig, das Temperaturniveau  $T_A$  möglichst nahe unter der Trübungstemperatur des Tensids zu wählen. Damit ist bei der TWA-Methode die Größe  $\Delta\Gamma_{\max}$  als ein limitierender Faktor bei der Aufkonzentrierung zu betrachten.

Nach dem Umschalten der Temperatur auf die jeweilige  $T_A$  setzt der Adsorptionsvorgang ein und die Konzentration sinkt bis auf die Klarlaufkonzentration ab. In dem in Abb. 5.10 dargestellten Experiment beträgt die Klarlaufkonzentration  $0,43 \pm 0,02$  g/L für Kurve a,  $0,32 \pm 0,02$  g/L für Kurve b und  $0,33 \pm 0,02$  g/L für Kurve

c. Da im Desorptionsschritt unterschiedliche Mengen Tensid desorbiert worden sind, dauert die Adsorption unterschiedlich lang. Während für Kurve a 1,7 Bettvolumina für die Einstellung des Gleichgewichtes benötigt werden, sind es für Kurve b nur 3,9 und für Kurve c 5,2 BV bis zur Einstellung des Gleichgewichtes im Adsorptionsschritt.

Zusammenfassend kann aus diesem Experiment festgestellt werden, daß wegen der nichtlinearen Temperaturabhängigkeit des Plateauwertes  $\Gamma_{\max}(T)$  beim Einsatz der TWA-Methode für die Abtrennung der hier betrachteten Tenside neben der Größe des Temperaturinkrements  $\Delta T = T_A - T_D$  auch der Absolutwert von  $T_A$  maßgebend ist, wobei eine besonderes effektive Abtrennung erreicht wird, wenn  $T_A$  nahe der Trübungstemperatur  $T_C$  liegt. Im Adsorptionsschritt bleibt die Klarlaufkonzentration für Temperaturen nahe der  $T_C$  beinahe konstant. Die Abhängigkeit von  $c_K$  von der Temperatur wird im Abschnitt 5.3.3 noch ausführlich behandelt.

### 5.3.2.3 Einfluß der Säulengröße

Um den Einfluß der Säulengröße auf die Durchbruchkurven zu untersuchen, wurden Experimente mit unterschiedlichen Mengen des Adsorptionsmittels CPG-10-170 Å durchgeführt. Abbildung 5.11 zeigt den zeitlichen Verlauf der Durchbruchkurven für zwei Säulen verschiedener Größe.

Bei diesem Experiment beträgt die Feedkonzentration 6,5 g/L, die Flußrate 1 ml/min. Die Desorptionstemperatur  $T_D$  liegt bei 5°C und die Adsorptionstemperatur  $T_A$  beträgt 45°C. Diese Parameter wurden für beide Experimente eingehalten. Das Bettvolumen der kleinen Säule beträgt 5,5 ml (gefüllt mit 1,4 g CPG-10-170 Å), das der großen Säule 16,9 ml (gefüllt mit 6,9 g CPG-10-170 Å).

Nach dem Umschalten der Temperatur von  $T_A$  auf die  $T_D$  steigt die Ablaufkonzentration für beide Säulen bis auf etwa 50 g/L an. Damit ist das Maximum des Desorptionspeaks beinahe unabhängig von der Säulengröße. Der Desorptionsschritt setzt bei der kleinen Säule früher ein, da ein schnellerer Wärmeaustausch zwischen der Säule und dem Temperierbad stattfindet. Der Desorptionsvorgang ist bei der kleinen Säule nach 8 Minuten (entspricht 1,4 Bettvolumina) und bei der großen Säule nach 22 Minuten (entspricht 1,3 Bettvolumina) beendet. Nach Umschalten auf 45°C beträgt die Klarlaufkonzentration für die große Säule 0,3 g/L und für die kleine Säule 0,6 g/L. Der Adsorptionsvorgang

dauert für die kleine Säule 10,1 Minuten (entspricht 1,8 Bettvolumen) und für die große Säule 65 Minuten (entspricht 3,8 Bettvolumina).

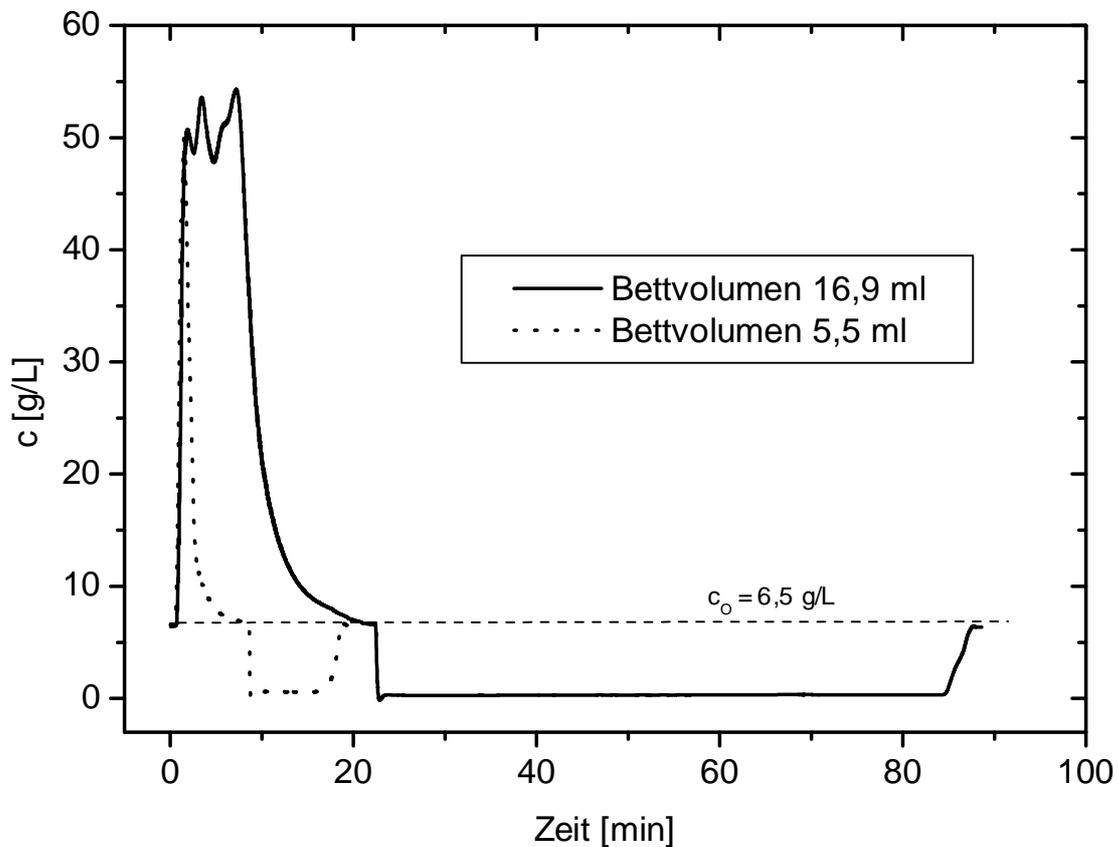


Abbildung 5.11: Einfluß der Säulengröße auf die Durchbruchkurven

Es ist zu vermuten, daß aufgrund der niedrigen Masse der Sorbentien (1,4 g CPG-10-170 Å) in der kleinen Säule sich kein vollständiges Gleichgewicht eingestellt hat. Damit kann die höhere Klarlaufkonzentration für die kleine Säule erklärt werden. Aus Abb. 5.11 ist zu entnehmen, daß durch die Verkleinerung der Säule die Umschaltzeiten von  $T_A$  auf  $T_D$  sehr stark verkürzt werden.

### 5.3.3 Vorhersage der Klarlaufkonzentration

Für die Effektivität der Abreicherung der TWA-Methode ist die Klarlaufkonzentration von großer Bedeutung. Es wurde der Frage nachgegangen, in welcher Weise die Klarlaufkonzentration mit dem Verlauf der Adsorptionsisothermen verknüpft ist und gegebenenfalls aus der Adsorptionsisothermen abgeschätzt werden

kann. Hierzu wurden zunächst Untersuchungen am technischen Tensid Genapol, im weiteren Verlauf aber auch am kettenlängenreinen Tensid  $C_8E_4$  durchgeführt.

In Abbildung 5.12 sind die Werte der Klarlaufkonzentration von Genapol-Lösungen (aus dem Experiment in Abbildung 5.10) von 0,32 g/L (für  $T_A = 45$  und  $53^\circ\text{C}$ ) bzw. 0,43 g/L (für  $T_A = 25^\circ\text{C}$ ) auf den Adsorptionsisothermen von Genapol auf CPG-10-170 Å eingetragen.

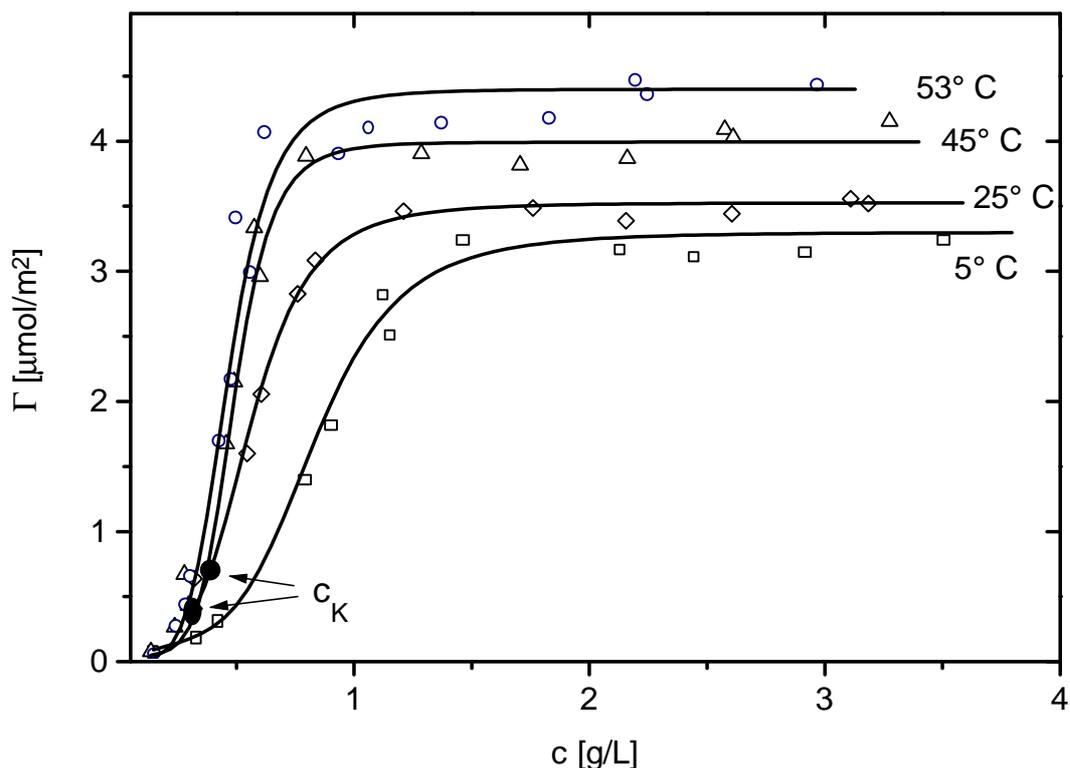


Abbildung 5.12: Auftragung der Klarlaufkonzentration auf der Adsorptionsisothermen von Genapol auf CPG-10-170 Å

Bei der Auftragung der Klarlaufkonzentration auf der Adsorptionsisothermen ist zu erkennen, daß die Klarlaufkonzentration  $c_K$  jeweils im Anfangsbereich des steil ansteigenden Bereiches der Adsorptionsisothermen liegt.

Die gemessenen  $c_K$ -Werte aus der TWA-Methode (aus Abb. 5.8 bis Abb. 5.11) bei der jeweiligen Adsorptionstemperatur  $T_A$  wurden mit den jeweiligen Werten der CMC aus Oberflächenspannungsmessungen verglichen (aus der Tabelle 5.1). Tabelle 5.4 zeigt diesen Zusammenhang. Wie zu erkennen ist, liegen die  $c_K$ -Werte aus der TWA-Methode für alle Temperaturen deutlich höher als die gemessenen CMC-Werten aus dem Verlauf der Oberflächenspannung. Dieser Vergleich läßt keinen klaren Zusammenhang zwischen der Klarlaufkonzentration  $c_K$  und der CMC im Falle des technischen Tensids Genapol erkennen.

Tabelle 5.4: Vergleich des CMC-Wertes von Genapol aus der Oberflächenspannungsmessung und der Klarlaufkonzentration  $c_K$  aus der TWA-Methode für die jeweilige Adsorptionstemperatur  $T_A$

$T_A$	25°C	45°C	53°C
$c_K$ [g/L]	0,43	0,29 – 0,32	0,33
CMC [g/L]	0,2	0,2	0,2

Das technische Tensid Genapol besitzt aufgrund der Polydispersität einen relativ breiten CMC-Bereich und die Adsorptionsisothermen zeigen einen verschmierten Verlauf im Anfangsbereich. Vermutlich ist dies der Grund, wieso sich für Genapol kein Bezug zwischen der Klarlaufkonzentration und dem Verlauf der Adsorptionsisothermen oder dem Verlauf der Oberflächenspannung feststellen läßt.

Dementsprechend wurden die weiteren Untersuchungen mit dem kettenlängenreinen Tensid  $C_8E_4$  durchgeführt.  $C_8E_4$  eignet sich sehr gut für diese Untersuchungen, da dieses Tensid eine relativ hohe CMC (2,5 g/L bei 25°C) besitzt und der Verlauf der Adsorptionsisothermen bei Konzentrationen unterhalb der CMC meßtechnisch gut zugänglich ist. Der Verlauf der Adsorptionsisothermen von  $C_8E_4$  auf CPG-Materialien bei verschiedenen Temperaturen wurde ausführlich von Dietsch untersucht [Die02].

Aus den genannten Gründen wurden TWA-Experimenten mit dem reinen Tensid  $C_8E_4$  durchgeführt. In diesen Experimenten wurde keine Anreicherung bzw. Abreicherung der Tenside aus der wäßrigen Lösung angestrebt, sondern die Klarlaufkonzentration wurde für die gegebenen  $T_A$  möglichst genau gemessen. Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf der Durchbruchkurven des reinen Tensids  $C_8E_4$  auf CPG-10-170 Å während eines TWA-Experimentes für zwei unterschiedliche Adsorptionstemperaturen. In diesem Experiment beträgt die Feedkonzentration der  $C_8E_4$ -Lösung 6 g/L und ist damit deutlich höher als der CMC-Wert. Die Flußrate beträgt 1 ml/min und das Bettvolumen der Säule 5,5 ml (gefüllt mit 1,4 g CPG-10-170 Å). Die Desorptionstemperatur wurde mit 5°C konstant gehalten.

Um die Klarlaufkonzentration mit hoher Genauigkeit zu messen, wurde ein Differentialrefraktometer mit einer 45°-Meßzelle benutzt (siehe Abschnitt 4.3.3). Bedingt durch die hohe Empfindlichkeit dieser Meßzelle wird der Detektionsbereich allerdings stark eingeschränkt, so daß das Maximum des Desorptionspeaks nicht

vollständig aufgenommen werden konnte. Da bei dieser Messung nur die Klarlaufkonzentration von Interesse war, spielt dies keine Rolle.

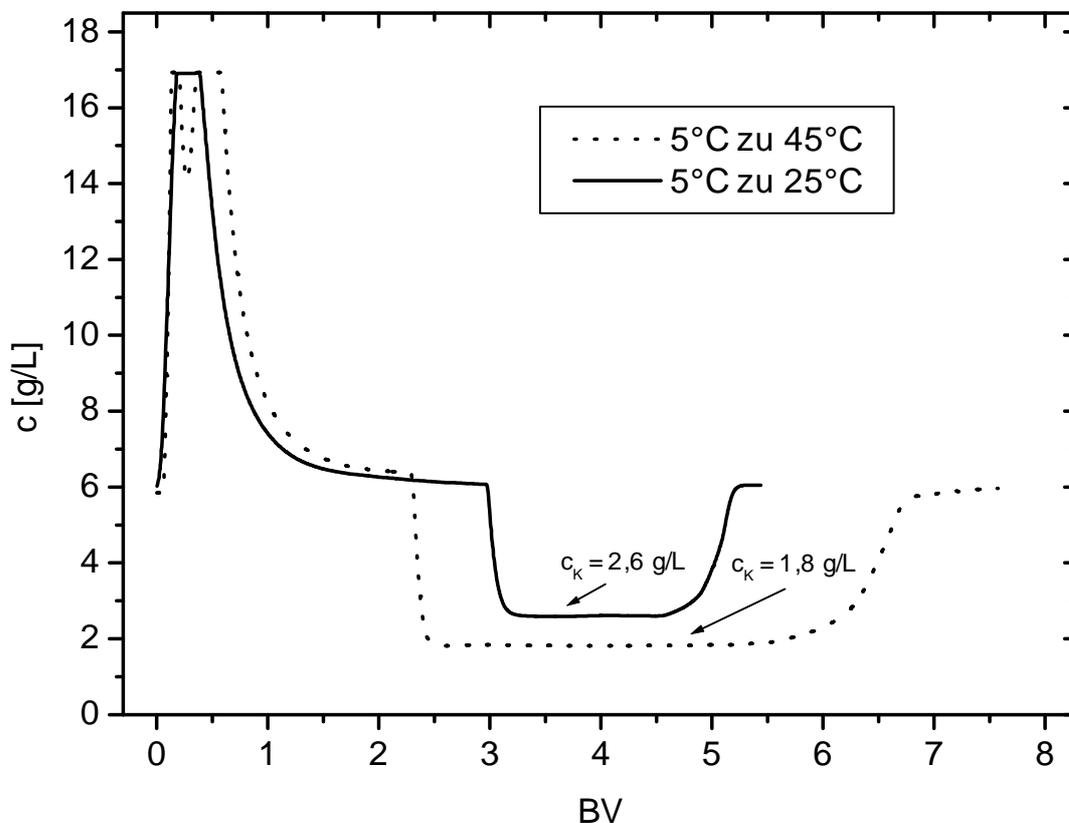


Abbildung 5.13: Verlauf der Durchbruchkurven von reinem  $C_8E_4$  auf CPG-10-170 Å bei zwei verschiedenen Adsorptionstemperaturen (25° und 45°C)

Im Adsorptionsschritt sinkt nach dem Umschalten von  $T_D$  auf  $T_A$  die Konzentration im Eluatstrom auf die Klarlaufkonzentration  $c_K$  ab. In Abb. 5.13 beobachtet man eine deutliche Abhängigkeit der Klarlaufkonzentration von der Desorptionstemperatur  $T_A$ . Bei einem Temperaturwechsel von 5° auf 25°C beträgt die Klarlaufkonzentration 2,6 g/L, bei dem Temperatursprung von 5° auf 45°C wurde dagegen eine Klarlaufkonzentration von 1,8 g/L für die  $C_8E_4$ -Lösung ermittelt.

Der Wert der Klarlaufkonzentration für  $C_8E_4$  bei gegebener  $T_A$  lässt sich mit dem Verlauf der Adsorptionsisothermen in Beziehung setzen. Abbildung 5.14 zeigt den Verlauf der Adsorptionsisothermen von  $C_8E_4$  auf CPG-10-170 Å für 5°, 25° und 45°C gemessen mittels Frontalanalyse-Verfahren [aus Die02], sowie die Lage der Klarlaufkonzentrationen für 25° und 45°C gemessen mittels TWA-Methode (aus Abb. 5.13).

Aus der Lage der Klarlaufkonzentration bezüglich der Adsorptionsisothermen in Abb. 5.14 ist zu entnehmen, daß die Klarlaufkonzentration etwa dem Wendepunkt der Adsorptionsisothermen im Bereich der Adsorptionsstufe entspricht. Da dieser Wendepunkt knapp oberhalb der CSAC liegt, läßt sich damit verallgemeinernd feststellen, daß im Falle reiner Alkylethoxylat-Tenside die Klarlaufkonzentration einer Konzentration zwischen der kritischen CSAC und der CMC des Tensids bei der jeweiligen Adsorptionstemperatur entspricht.

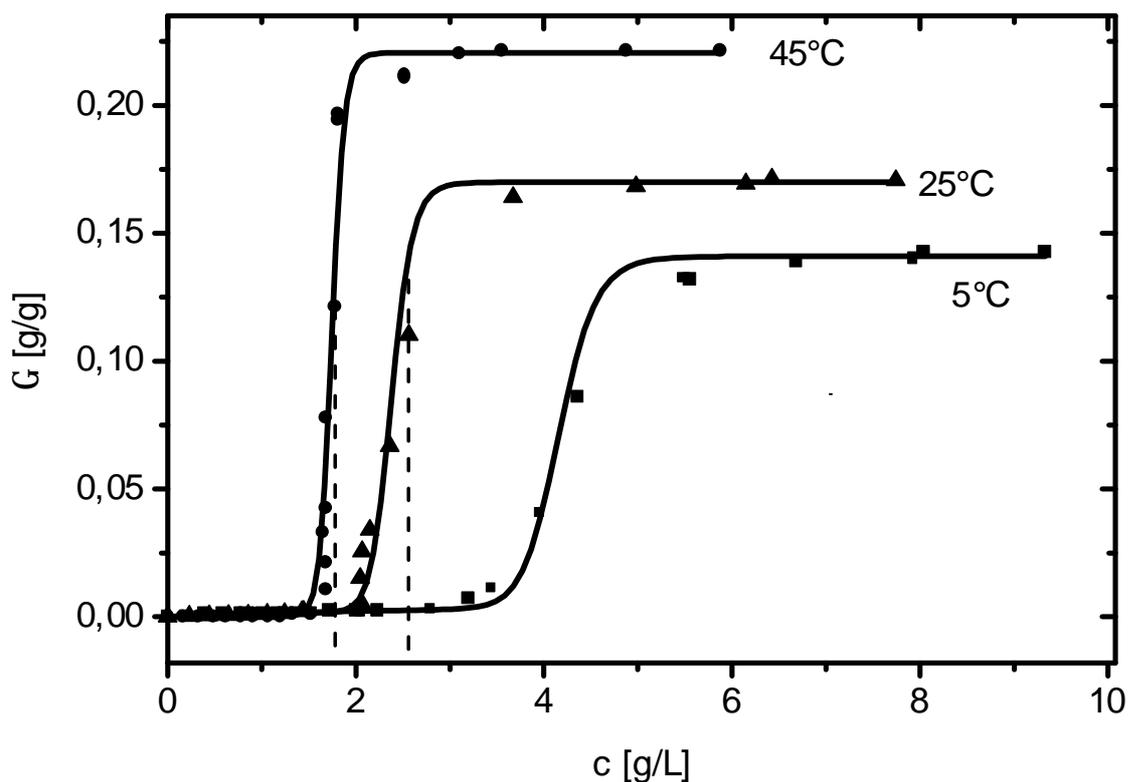


Abbildung 5.14: Verlauf der Adsorptionsisothermen von  $C_8E_4$  an CPG-10-170 Å bei drei Meßtemperaturen 5°, 25° und 45°C [Die02]. Die gestrichelte Linie zeigt die Lage der Klarlaufkonzentration für die  $T_A$  von 25° und 45°C aus Abb. 5.13

Da die CMC von kettenlängenreinen Tensiden bekannt bzw. gut meßbar ist, läßt sich für solch reine Tenside die Klarlaufkonzentration  $c_K$  vorhersagen: da in der Regel die CSAC bei der ca. 0,7-fachen CMC liegt [Kir97], ergibt sich hier  $0,7CMC < c_K < CMC$ . Damit kann bei der TWA-Methode die CSAC bzw. die CMC der eingesetzten Tenside als limitierender Faktor bei der Abreicherung betrachtet werden. Für die Überprüfung des Gleichgewichtszustandes, des in Abb. 5.13 dargestellten Experimentes, wurde eine Integration des Peaks im Adsorptionsschritt durchgeführt und mit dem Verlauf der Adsorptionsisothermen in Abb. 5.14 verglichen. Die Integration der Fläche im Adsorptionsschritt ergibt eine Stoffmenge von 38 mg

$C_8E_4$  für den Temperatursprung von  $5^\circ$  auf  $25^\circ C$ , bzw.  $101 \text{ mg } C_8E_4$  bei dem Temperatursprung von  $5^\circ$  auf  $45^\circ C$ . Aus den Adsorptionisothermen von  $C_8E_4$  in Abb. 5.14, unter Berücksichtigung der Masse des CPG-10-170 Å in der Säule ( $1,39 \text{ g}$ ), ergibt sich bei einem Temperatursprung von  $5^\circ$  auf  $25^\circ C$  eine Stoffmenge  $C_8E_4$  von  $35 \text{ mg}$ , bei einem Temperatursprung von  $5^\circ$  auf  $45^\circ C$  eine Stoffmenge von  $104 \text{ mg } C_8E_4$ . Aus der relativ guten Übereinstimmung dieser Werte kann geschossen werden, daß in diesem Beispiel in der Adsorptionssäule Gleichgewichtszustände erreicht wurden.

Es ist bekannt, daß die Erhöhung der Zahl der C-Atome in der hydrophoben Alkylkette des Tensids zu einer starken Erniedrigung der CMC - und damit der CSAC - führt (siehe Abbildung 2.5). Damit läßt sich vermuten, daß die TWA-Methode besonders gut für die technisch interessanten längerkettigen Tenside und Emulgatoren anwendbar ist, da diese eine niedrige CMC haben und somit die Klarlaufkonzentration besonders gering sein wird.

#### 5.3.4 Anreicherungs- und Abreicherungsgrad

Es wurden systematische Untersuchungen zur Fraktionierung der Genapol-Lösung bei der TWA-Experimenten durchgeführt. Die Ergebnisse für verschiedene Werte von  $c_0$  und  $T_A$  sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt.

Tabelle 5.5: Ergebnisse von TWA-Experimenten mit Genapol auf CPG-10-170 Å, das Bettvolumen der Säule beträgt  $16,9 \text{ ml}$ , die Flußrate  $1 \text{ ml/min}$

$c_0$ [g/L]	$\Delta T$ [ $^\circ C$ ]	$\beta$	Konzentrat [Vol.-%]	$\alpha$ [%]	Klarlauf [Vol.-%]	Mittelfraktion [Vol.-%]	Konzentration der Mittelfraktion [g/L]
6,3	5 zu 25	3	14	89	50	36	9
6,3	5 zu 45	8,3	6	93	67,5	26,5	11,5
6,3	5 zu 53	10	4	93	49	47	13,5
12	5 zu 45	4,5	13	95	57	30	16
12	5 zu 53	6,2	10,5	95	63	26,5	16,9

In den in dieser Tabelle gezeigten Beispielen wurde ein Anreicherungsgrad  $\beta$  im Bereich zwischen 3 und 10 erhalten. Der Volumenanteil des Konzentrats variiert zwischen 4 und 14 Vol.-%. Eine Zunahme des Anreicherungsgrads  $\beta$  führt zu einer Abnahme des Volumenanteils des Konzentrates. Diese Abhängigkeit ergibt eine annähernd lineare Abnahme des Volumenanteils des Konzentrates mit der Zunahme des Anreicherungsgrads. Eine Erhöhung der Konzentration im Konzentrat, durch die Entnahme eines engen Bereichs um das Maximum des Desorptionspeaks, ist zwangsläufig mit einer Verkleinerung des Volumens des Konzentrats verbunden. Dabei kann zwischen dem Anreicherungsgrad  $\beta$  und dem Volumen des Konzentrates je nach Bedarf ein Optimum gefunden werden. Weiterhin ist  $\beta$  von der Temperaturdifferenz abhängig, da das Maximum der Desorptionskurve sehr stark von der gewählten  $T_A$  abhängt (siehe Abb. 5.10).

Bei den Ergebnissen in Tabelle 5.5 beträgt die Abreicherung  $\alpha$  zwischen 89 und 95% bei einem Volumenanteil des Klarlaufes zwischen 49 und 67,5 Vol.-%. Damit erweist sich der TWA-Prozeß als wirksame Methode zur Gewinnung eines bezüglich der Tenside stark abgereicherten Klarlaufes.

Der Volumenanteil der Mittelfraktion, im Übergangsbereich der beiden Fraktionen, beträgt 26,5 bis 47 Vol.-%. Die Konzentration der Mittelfraktion ist in den Experimenten von Tabelle 5.5 etwa 1,5 bis 2-fach höher als die Feedkonzentration.

### 5.3.5 TWA-Untersuchungen an verwandten Systemen

#### 5.3.5.1 Weitere AEO-Tenside

Es wurden auch Untersuchungen an technischen AEO-Tensiden der Firma Hüls (bzw. Conder) durchgeführt, um die Anwendungsmöglichkeiten mit der TWA-Methode festzustellen. Dabei handelte es sich um Alkylethoxylate mit den Bezeichnungen:  $C_{12/14}E_{10}$ ,  $C_{12/14}E_4$ ,  $C_8E_{10}$ ,  $C_{12}E_8$  und  $C_{12}E_6$ . Diese technischen Tenside zeigten eine inverse Temperaturabhängigkeit der Adsorption und sind damit für die TWA-Methode einsetzbar. Bei qualitativen TWA-Experimenten mit diesen technischen Tensiden wurde für  $C_{12}E_6$  und  $C_{12}E_8$  eine starke Anreicherung bzw. Abreicherung, für  $C_{12/14}E_{10}$ ,  $C_{12/14}E_4$  und  $C_8E_{10}$  dagegen eine schwächere Anreicherung bzw. Abreicherung gefunden, die auf unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Adsorption der Tenside zurückzuführen ist. Diese ist

wiederum abhängig von dem Phasendiagramm des jeweiligen Tensids und wurde hier nicht näher untersucht.

Weiterhin wurden die technischen Tenside mit der Bezeichnung  $C_{13}E_4$ ,  $C_{13}E_5$  und  $C_{13}E_6$  für die Anwendungsmöglichkeiten mit der TWA-Methode untersucht. Diese Tenside waren allerdings für die Untersuchungen nicht geeignet, da die Lösungen für Konzentrationen unterhalb 20 g/L bei Raumtemperatur eine Trübung aufwiesen. Vermutlich liegt bei diesen Tensiden die Trübungstemperatur unter Raumtemperatur, so daß hier keine einphasigen Lösungen vorliegen.

### 5.3.5.2 APG-Tenside

Neben Alkylethoxylaten wurde die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von reinen und technischen Tenside des Typs der Alkylpolyglukoside (APG) für die Anwendung mittels TWA-Methode untersucht. Sowohl das reine Tensid Octylmonoglucosid ( $C_8G_1$ ) als auch die technischen Produkte Plantacare 1200 UP ( $C_{12-14}G_{1,7}$ ) und Glucocon 225 DK ( $C_{8-10}G_{1,7}$ ) zeigten im untersuchten Temperaturbereich zwischen 5° bis 45°C nur eine sehr schwache normale Temperaturabhängigkeit der Adsorption. Bei den Voruntersuchungen zur Ermittlung des kritischen Entmischungstemperatur von technischen Tensiden Plantacare 1200 UP und Glucocon 225 DK wurde im Temperaturbereich zwischen 25 bis zu 70°C keine Trübung bzw. Phasenseparation beobachtet, obwohl in der Literatur für Plantacare 1200 UP eine kritische Entmischungstemperatur  $T_C$  von 38°C angegeben ist [Hil97]. Damit ist anzunehmen, daß die TWA-Methode für diese Tensidklasse nicht anwendbar ist.

### 5.3.5.3 Andere Säulenpackungsmaterialien

Es wurden Versuche mit anderen Adsorptionsmitteln durchgeführt, um die (teuren) CPG-10 Materialien gegebenenfalls durch preiswertere Adsorptionsmittel zu ersetzen. Diesbezügliche Untersuchungen wurden mit zwei Silica-Gelen vorgenommen: Nucleosil 300, das wie die CPG-10 Materialien eine stark hydrophile Oberfläche besitzt, und Eurospher-100 C8, das infolge einer chemischen Oberflächenmodifizierung eine hydrophobere Oberfläche aufweist. Beide

Adsorbentien werden in der HPLC als Säulenfüllung benutzt. Abbildung 5.15 zeigt den Verlauf der Durchbruchkurven auf diesen kommerziellen Adsorbentien.

Bei dem in Abb. 5.15 gezeigten Experiment beträgt die Konzentration des Genapols im Feedstrom 8 g/L, die Flußrate 1 ml/min. Das Bettvolumen beträgt 13,5 ml. Es lagen keine Informationen über die Menge des Adsorptionsmittels in der Säule vor, da hier kommerzielle HPLC-Säulen der Firma Knauer aus den Laborbeständen benutzt wurde. Es wurde ein Temperatursprung von 45° auf 5°C durchgeführt.

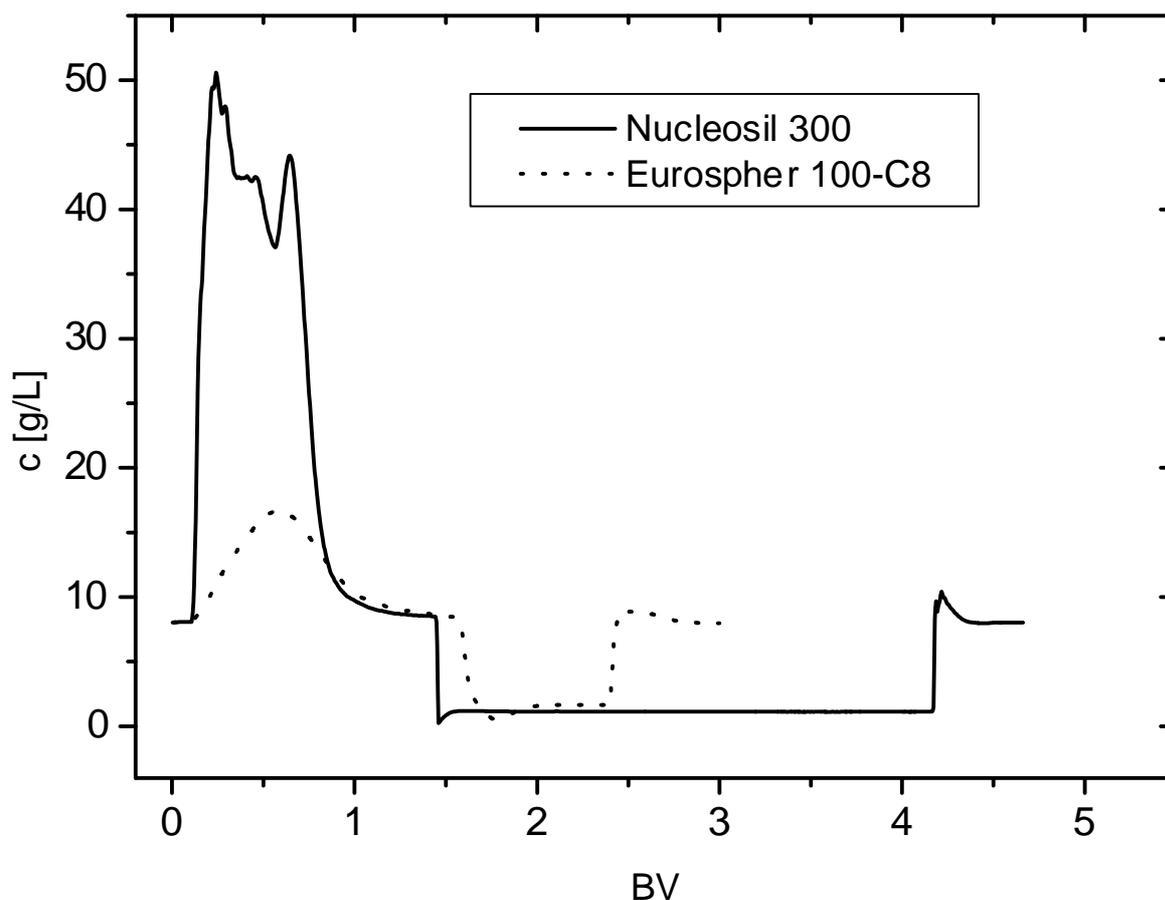


Abbildung 5.15: Verlauf der Durchbruchkurven des Genapols auf gepackten Säulen mit den Adsorbentien Nucleosil 300 und Eurospher-100 C8

Die Adsorptionsisotherme des Genapols auf den kommerziellen Adsorbentien konnte aus Zeitgründen nicht gemessen werden und es wurden in der Literatur keine Angaben dazu gefunden. Nach dem Verlauf der Durchbruchkurven können allerdings qualitative Informationen über das Adsorptionsverhalten von Genapol auf diesen Sorbentien gewonnen werden: Grundsätzlich verlaufen die

Durchbruchskurven von Genapol auf diesen Adsorbentien ähnlich wie auf den CPG-Materialien. Der Verlauf der Durchbruchskurven in Abb. 5.15 weist auf eine inverse Temperaturabhängigkeit der Adsorption des Genapols auf beiden Adsorbentien hin, unabhängig von ihrer Hydrophobizität. Der Desorptionsspeak steigt für Nucleosil 300 bis auf etwa 50 g/L an, während für das hydrophobere Material Eurosphere-100 C8 das Maximum der Ablaufkonzentration nur etwa 15 g/L beträgt. Das zeigt, daß die Tenside im Desorptionsschritt von hydrophilen Oberflächen leichter desorbiert werden als von hydrophoben Materialien. Dieses Desorptionsverhalten kann mit dem Adsorptionsverhalten der Alkylethoxylate auf den unterschiedlichen Substratoberflächen erklärt werden:

Die Adsorptionsisothermen von  $C_nE_m$ -Tensiden auf hydrophoben Oberflächen zeigen einen starken Anstieg im Bereich niedriger Konzentrationen, der mit der Bildung einer Monoschicht auf der hydrophoben Oberfläche zu erklären ist. Diese Monoschicht des Tensids ist im Falle von graphitierten Rußen nur sehr schwer von der Oberfläche zu entfernen [Fin89]. Bei etwas höheren Konzentrationen findet man bei der Adsorption an Graphit eine weitere Zunahme der adsorbierten Menge, was auf die Ausbildung von Hemimizellen zurückgeführt wird. Allerdings zeigen die Isothermen auf Graphit kein ausgeprägtes Plateau. Damit ist das mit dem Temperatursprung verbundene Inkrement der Oberflächenkonzentration  $\Delta\Gamma$  hier stark von der Feedkonzentration abhängig. Dank des sigmoidalen Verlaufs der Adsorptionsisothermen ist die adsorptive Bindung auf hydrophilen Sorbentien schwächer. Dadurch können die Tenside besser von der Oberfläche desorbiert werden und die Anreicherung im Desorptionsschritt im Falle des hydrophilen Nucleosil 300 ist deutlich höher als für das hydrophobe Eurosphere-100 C8. Daher sind hydrophobe Adsorbentien für die Wiedergewinnung von Tensiden mittels der TWA-Methode weniger geeignet als hydrophile Adsorbentien.

Nach Umschalten auf die Adsorptionstemperatur  $T_A$  ist die Klarlaufkonzentration im Falle des hydrophilen Adsorbens niedriger als für das hydrophobe Adsorbens. Sie beträgt 1,1 g/L für Nucleosil 300 bzw. 1,6 g/L für Eurosphere-100 C8. Damit ergibt sich eine Abreicherung von 86% für Nucleosil 300 bzw. 80% für Eurosphere 100-C8. Wie bereits in Abschnitt 5.3.3 gezeigt wurde, ist der Wert der Klarlaufkonzentration mit dem Verlauf der Adsorptionsisothermen eng verbunden. Da die Adsorptionsisotherme für diese Systeme nicht bekannt sind können hierzu keine weitere Aussage gemacht werden.

### 5.3.6 Kettenlängenverteilung im Klarlauf und Konzentrat

Es wurde die Frage untersucht, inwieweit es beim kontinuierlichen TWA-Prozeß zu einer selektiven Anreicherung bzw. Abreicherung einzelner Komponenten der technischen Tensid-Gemische in den beiden Fraktionen kommt. Dazu wurden Proben aus dem Konzentrat und dem Klarlauf im Hinblick auf die relativen Anteile der drei Hauptbestandteile ( $C_9$ ,  $C_{10}$ , und  $C_{11}$ ), sowie den mittleren Ethoxylierungsgrad untersucht und mit der Zusammensetzung der Genapolstammlösung verglichen. Abbildung 5.16 stellt die Alkylkettenlängenverteilung sowie den mittleren Ethoxylierungsgrad der Genapolstammlösung, der Konzentrat- und der Klarlauffraktion zusammen.

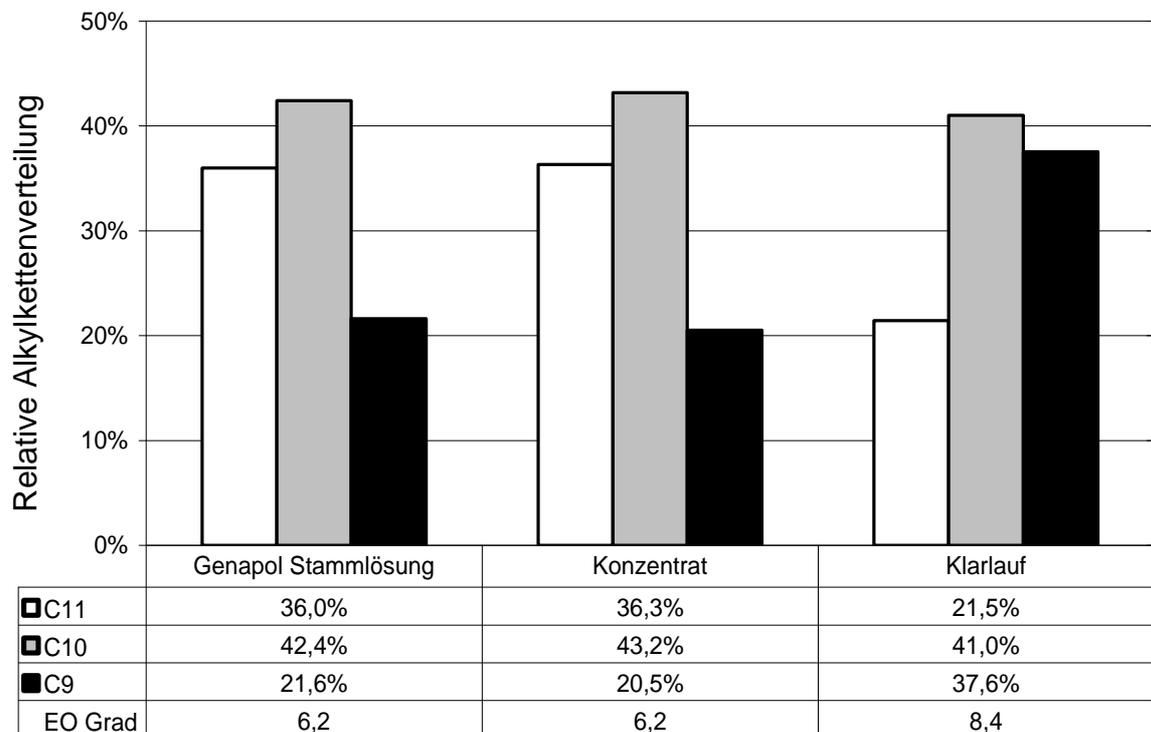


Abbildung 5.16: Relative Alkylkettenverteilung und mittlerer Ethoxylierungsgrad des Genapols in der Stammlösung, Konzentrat und Klarlauf

Die Alkylkettenlängenverteilung und der mittlere Ethoxylierungsgrad des Tensids im Konzentrat und der Stammlösung sind sehr ähnlich. Es ist lediglich eine Verschiebung der Alkylkettenverteilung für  $C_9$  und  $C_{10}$ -Komponenten um etwa 1% zu beobachten, während der mittlere Ethoxylierungsgrad mit 6,2 in diesen beiden Proben gleich groß ist. Das weist darauf hin, daß von der Säule, die sich im

Gleichgewicht mit der Tensidlösung befindet, durch die Temperaturänderung keine selektive Desorption von einzelnen Tensidkomponenten stattfindet.

Ein Vergleich der Zusammensetzung des Klarlaufes und der Genapolstammlösung in Abb. 5.16 weist auf eine starke Verschiebung der Zusammensetzung der Alkylkettenlänge und des mittleren Ethoxylierungsgrads hin. Der C<sub>9</sub>-Anteil steigt von 22% in der Stammlösung auf 38% im Klarlauf an, der C<sub>11</sub>-Anteil sinkt von 36% in der Stammlösung auf 21,5% im Klarlauf ab. Der C<sub>10</sub>-Anteil bleibt mit 41% bzw. 42,4% annähernd konstant. Das weist darauf hin, daß die C<sub>11</sub>-Komponenten im Adsorptionsschritt bevorzugt von der Säule adsorbiert werden, während die C<sub>9</sub>-Anteile weniger stark adsorbiert werden.

Der mittlere Ethoxylierungsgrad von Genapol steigt von 6,2 in der Stammlösung auf 8,4 im Klarlauf an. Das weist auf eine stärkere Adsorption der Komponenten mit niedrigem EO-Grad hin. Damit werden im Adsorptionsschritt die hydrophoben Tensidkomponenten stärker an der festen Oberfläche adsorbiert. Das führt zur Anreicherung der hydrophilen Tensidanteile (kürzere Alkylketten und längere Ethoxymere) im Klarlauf. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen an den reinen C<sub>n</sub>E<sub>m</sub>-Tensiden an hydrophilen Substraten [Tib94].

Ein Vergleich des Ergebnisses für die Zusammensetzung des Klarlaufes aus Abb. 5.16 mit der Änderung der Alkylkettenlängenverteilung und des mittleren Ethoxylierungsgrads während der Aufnahme der Durchbruchskurve von Genapol (siehe Abb. 5.5 und 5.6) zeigt, daß der Klarlauf eine vergleichbare Zusammensetzung besitzt wie die Probe 4 aus der Durchbruchskurve in Abb. 5.5.

### 5.3.7 Vergleich mit anderen Trennverfahren

Im Rahmen des Sfb 193 wurde versucht, verschiedene Methoden für die Behandlung von Spülabwässern zu entwickeln bzw. die vorhandenen Methoden zu optimieren, da die Spülabwässer zur Zeit in der Regel noch in zentrale Abwasserreinigungsanlagen gelangen. Zur Abtrennung und Aufkonzentrierung von Tensiden aus Spülabwässern existieren neben der TWA-Methode verschiedene Konkurrenzverfahren. Diese Methoden basieren auf physikalisch-chemischen Verfahren sowie dem Abbau der Stoffe durch biologische Verfahren. Bei den physikalisch-chemischen Verfahren handelt es sich um Flotationsverfahren (Schaumfraktionierung) und Membranverfahren.

Von Morgan und Wiesmann wurde ein Verfahren zur Abtrennung von Alkylethoxylaten mittels ein- und mehrstufigen Schaumfraktionierungsanlagen ausgearbeitet [Mor01]. Mit einer Trennstufe wurden in der Regel Abreicherungsgrade zwischen 30 und 50 % erreicht. Da diese Werte nicht zufriedenstellend waren, wurde die Anlage zu einer mehrstufigen Anlage ausgebaut. Die dreistufige Schaumfraktionierung (SF) von Genapol ergab eine 96 %ige Abreicherung und 14-fache Aufkonzentrierung. Die Betriebsparameter bei der SF sind die mittlere Verweilzeit und der Luftvolumenstrom. Die Limitierung der Abreicherung bzw. Aufkonzentrierung stellt die Schaumstabilität dar.

Die Zulaufkonzentration von Genapol beträgt für die SF-Anlage typischerweise 0,5 g/L und ist damit im Bereich der Klarlaufkonzentration aus TWA-Methode. Damit eignet sich die Klarlaufkonzentration aus dem hier beschriebenen TWA-Verfahren sehr gut für die Weiterbehandlung durch die SF. In einem exemplarischen Experiment wurde eine Kopplung der TWA-Methode mit der SF durchgeführt. Eine Tensidlösung mit der Konzentration  $c_0 = 7$  g/L wurde zuerst mittels TWA-Methode behandelt. Der Klarlauf aus dem TWA-Lauf wurde anschließend mittels einer zweistufigen SF-Anlage weiter verarbeitet. Die Klarlaufkonzentration des Genapols nach der SF-Behandlung betrug 25 mg/L. Damit ergibt sich durch die Kombination von TWA und SF eine Gesamtabreicherung von 99,6%.

Neben der SF können zur Behandlung tensidhaltiger Spülabwässer auch Membrantrennverfahren (Ultrafiltration UF und Nanofiltration NF) eingesetzt werden. Ein solches Verfahren wurde im Rahmen des Sfb 193 von Goers und Wozny untersucht [Goe00]. Die experimentellen Ergebnisse bezüglich der Selektivitätsmechanismen der UF von Tensiden zeigen, daß Monomere nicht zurückgehalten werden und auch für Tensidmizellen nicht von einem vollständigen Rückhalt ausgegangen werden kann. Daher ist die CMC auch bei diesem Verfahren ein wesentlicher Parameter, in dem Sinne, daß sich bei einer niedrigen CMC hohe Abreicherungen erzielen lassen.

Bei den Membranverfahren wird der Permeatfluß durch zwei zusätzliche Widerstände beeinflusst. Einerseits durch die Neigung zur Gelschichtbildung, andererseits die Reduzierung des Permeatflusses durch Adsorption des Tensids. Bei den untersuchten Tensidarten (nichtionisch und anionische Tenside) wurde eine Gelkonzentration von 195 g/L ermittelt, bei der der Permeatfluß zum Erliegen kommt. Aufgrund der Adsorption insbesondere der nichtionischen Tenside an der

Membranoberfläche und in den Membranporen wurden erhebliche Reduzierungen des Permeatflusses beobachtet. Die Betriebsparameter bei der UF-Methode sind der Druck, die Überströmungsgeschwindigkeit und die Konzentration. Die Abreicherung wird durch die CMC und dem Radius der Mizellen und die Aufkonzentrierung wird durch die Gelkonzentration limitiert.

Für die Entfernung von Tensiden aus wässriger Lösung wurde in der Literatur auch eine Methode der „Temperature-swing adsorption“ vorgeschlagen [Yam97]. Diese Methode basiert auf der Änderung der Oberflächeneigenschaften durch die Temperaturänderung. In dieser Methode wird Polyvinylmethylether-Gel (PVMEG) als Adsorbens und Alkyl-Phenol-Ethoxylat ( $C_n$ -Ph- $E_m$ ) als Tensid benutzt. Die PVMEG gehören zu den Temperatur-sensitiven Gelen, deren Oberflächeneigenschaft sich durch Erwärmen aufgrund der Wasserabspaltung von hydrophil zu hydrophob ändert. Es wurde eine starke Adsorption der  $C_n$ -Ph- $E_m$  auf hydrophoben PVMEG-Oberflächen beobachtet. Damit kann infolge der Änderung der Oberflächeneigenschaften durch Temperaturerniedrigung die Desorption und durch Temperaturerhöhung eine Adsorption erzielt werden. Zu dieser patentierten Methode existieren allerdings keine Ergebnisse von kontinuierlichen Abreicherung- bzw. Anreicherungsversuche, da diese Methode nur im Bereich der Grundlagenforschung untersucht wurde.

Während bei der temperature-swing Adsorption die Oberflächen-Eigenschaften des Adsorbens mit der Temperatur geändert werden, bleibt in dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren die Oberfläche des Adsorbens im gesamten Temperaturbereich hydrophil, und die Temperaturabhängigkeit der Adsorption beruht letztlich auf der mit steigenden Temperatur abnehmenden Hydrophilie der Tensid-Kopfgruppen, die zu einer Zunahme der Adsorption aus der wässrigen Lösung führt.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zielte auf die Entwicklung und Erarbeitung der physikalisch-chemischen Grundlagen eines Trennverfahrens zur Behandlung der wäßrigen Tensidlösungen basierend auf dem Prinzip der Temperaturwechsel-Adsorption (TWA). Der Trennvorgang beruht auf der starken Temperaturabhängigkeit der Adsorption der AEO-Tensiden und ermöglicht eine Trennung der Tensidlösungen in eine tensidreiche Fraktion (zwecks Produktrückgewinnung) und eine tensidarme Fraktion (zwecks Wasserrückgewinnung).

Als Vertreter der Klasse der Alkylethoxylate wurde das technische Tensid Genapol ( $C_{9-11}E_7$ ) ausgewählt. Nach Voruntersuchungen zum Phasenverhalten sowie der Bestimmung der CMC von Genapol wurde die Temperaturabhängigkeit der Adsorption dieses technischen Tensids auf hydrophilen meoporösen CPG-Materialien untersucht und anschließend mit Hilfe der TWA-Methode eine Trennung der Tensidlösung vorgenommen. Weiterhin wurde der Einfluß von verschiedenen Parametern (wie Temperatur, Tensidkonzentration etc.) auf das Trennverfahren untersucht. Durch die Zusammenarbeit mit Institut für Lebensmittelchemie der TU-Berlin gelang eine analytische Identifizierung der Einzelkomponenten während der Adsorption aus der Lösung auf den festen Oberfläche.

Für das System Genapol + Wasser wurde eine untere kritische Entmischungstemperatur  $T_C$  von  $53^\circ\text{C}$  ermittelt. Ferner wurde aus dem Verlauf der Isothermen der Oberflächenspannung von wässrigen Tensidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration die CMC und der minimale Platzbedarf der Moleküle bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Der CMC-Wert von Genapol nahm mit steigender Temperatur im Bereich zwischen  $5^\circ$  und  $25^\circ\text{C}$  von 0,3 bis auf 0,2 g/L ab, im Temperaturbereich von  $25^\circ$  bis  $53^\circ\text{C}$  blieb die CMC dann innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Im Verlauf der Oberflächenspannung von Genapol wurde im Bereich der CMC kein scharfer Knickpunkt gemessen. Diese Beobachtung sowie die Beobachtungen aus titrationskalorimetrischen Untersuchungen von Genapol führten zu der Annahme, daß mit dem technischen Tensid Genapol aufgrund der Polydispersität mit keiner scharfen CMC, sondern mit einem mehr oder weniger breiten CMC-Bereich zu rechnen ist. Aus dem Verlauf der Isothermen der Oberflächenspannung wurde im Temperaturbereich von  $5^\circ$  bis  $53^\circ\text{C}$  ein mittlerer Platzbedarf pro Kopfgruppe von etwa 36 bis  $39 \text{ \AA}^2$  an der Wasseroberfläche ermittelt.

Die Adsorptionsisothermen von Genapol auf hydrophilen CPG-Materialien zeigten einen sigmoidalen Verlauf, der auf eine attraktive laterale Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen zurückzuführen ist. Im Verlauf der Adsorptionsisothermen von Genapol war jedoch der Übergang von der schwachen Adsorption im Anfangsbereich zur aggregativen Adsorption jenseits der CSAC weniger scharf ausgeprägt als bei reinen  $C_nE_m$ -Tensiden. In diesem Bereich zeigten die Adsorptionsisothermen einen verschmierten Verlauf, was einerseits eine Folge der Polydispersität des Tensids ist, teilweise aber auch ein Artefakt als Folge der begrenzten Genauigkeit der analytische Konzentrationsbestimmung in diesem Bereich infolge der Empfindlichkeit des Detektors darstellt. Die gemessene Daten konnten mithilfe des Adsorptionsmodell von Gu und Zhu gut angepasst werden. Hierzu muß allerdings betont werden, daß die Isothermengleichung die gemessenen Daten im Bereich der niedrigen Konzentrationen nicht quantitativ richtig beschrieben. Ein quantitativer Vergleich mit den Ergebnissen der reinen  $C_nE_m$ -Tenside aus der Literatur war schwierig, da neben der Polydispersität des technischen Tensids auch die Existenz von Alkoholen vermutlich einen starken Einfluß auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen ausüben.

Die Adsorptionsisothermen von Genapol auf hydrophilen CPG-Materialien zeigten eine ausgeprägte inverse Temperaturabhängigkeit der Adsorption, d.h. mit steigender Temperatur nahm der Plateauwert  $\Gamma_{\max}$  signifikant zu. Die Temperaturabhängigkeit der  $\Gamma_{\max}$  war nicht linear, sondern die Adsorptionskapazität nahm in der Nähe der Trübungstemperatur  $T_c$  von Genapol stark zu. Die starke Zunahme der  $\Gamma_{\max}$  mit steigender Temperatur läßt sich qualitativ auf die abnehmende Hydratation der hydrophilen Kopfgruppe der Tensidmoleküle mit steigender Temperatur zurückzuführen. Unter der Annahme, daß sich die Dicke der Adsorbatschicht mit der Temperatur nicht signifikant ändert, läßt sich aus der starken Zunahme von  $\Gamma_{\max}$  mit steigender Temperatur auf eine nicht vollständige Bedeckung der Substratoberfläche im Bereich des Plateauwertes bei tiefen Temperaturen schließen. Für die mittlere Dicke der adsorbierten Schicht von Genapol auf CPG-Materialien wurde bei 53°C ein Wert von 2,2 nm gefunden.

Bei der Untersuchungen zur Abhängigkeit der Adsorption von der Porenweitengröße für Porendurchmesser von 170 bzw. 500 Å konnte keine signifikante Abhängigkeit der maximalen Beladung  $\Gamma_{\max}$  von der Porenweite im

untersuchten Temperaturbereichen beobachtet werden. Für 53°C wurde ein Volumenbruch von 34% Tensid und 66% Wasser in den Poren berechnet.

Bei den Durchbruchskurven in frontal-chromatographischen Untersuchungen von Genapol an einer mit CPG-10 gepackten Säule trat ein Zwischenplateau auf, das auf das Vorhandensein eines Wendepunktes im Verlauf der Adsorptionsisothermen hinweist. Weiterhin wurde während der Frontalanalyse-Experimente eine selektive Anreicherung einzelner Tensidkomponenten der technischen Alkylethoxylat-Tenside an die Oberfläche festgestellt. Im anfänglichen Bereich der DBK bis zum Zwischenplateau findet eine selektive Adsorption der hydrophoberen Tensidkomponenten aus der Lösung statt, d.h. die C<sub>9</sub>- und C<sub>10</sub>-Komponenten mit niedrigem EO-Grad sowie sämtliche C<sub>11</sub>-Komponenten werden aus der Mischung bevorzugt an der noch weitgehend freien Oberfläche des Substrates adsorbiert, so daß diese Komponenten im Eluatstrom sehr stark abgereichert waren. Nach dem Zwischenplateau spielt dann die Größe des EO-Grades zunehmend eine entscheidende Rolle. Hier findet eine präferentielle Adsorption von Tensidanteilen mit längererkettigen EO-Einheiten statt.

Die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Genapol auf hydrophilen Substraten zielten auf die Entwicklung des TWA-Verfahrens. Basierend auf den Kenntnissen über das Adsorptionsverhalten wurde eine kontinuierliche TWA-Laboranlage aufgebaut, an der Untersuchungen zur Abtrennung von nichtionischen Tensiden aus wäßrigen Lösungen durchgeführt wurden. Die Meßanlage wurde in der Weise konzipiert, daß durch sprunghafte Änderung der Temperatur die Säule abwechselnd bei einer Adsorptionstemperatur (T<sub>A</sub>) mit Tensid beladen (Adsorptionsschritt) und diese anschließend bei der Desorptionstemperatur (T<sub>D</sub>) ausgespült wird (Desorptionsschritt). Aufgrund der inversen Temperaturabhängigkeit der Adsorption galt immer T<sub>A</sub> > T<sub>D</sub>. Im Adsorptionsschritt begann die Säule Tenside aus dem Eluatstrom zu absorbieren und es kam zur Abreicherung der Tenside aus dem Eluatstrom. Diese Fraktion wurde als *Klarlaufkonzentration* entnommen. Die Klarlaufkonzentration zeichnete sich durch eine sehr geringe Tensidkonzentration sowie großes Volumen aus. Im Desorptionsschritt wurde durch das Abkühlen der Säule kurzfristig eine Tensidmenge entsprechend dem Inkrement  $\Delta\Gamma = \Gamma_{\max}(T_A) - \Gamma_{\max}(T_D)$  desorbiert (Anreicherung der Tenside im Eluatstrom) und mit dem Eluat aus der Säule ausgetragen. Die Spitze des Desorptionspeaks wurde aus dem Eluatstrom als *Konzentratfraktion* entnommen. Die Konzentratfraktion zeichnete

sich durch eine hohe Tensidkonzentration und ein geringes Volumen aus. Weiterhin wurde während des Anstieges oder Abfalles des Konzentrationspeaks bei der Adsorption oder Desorption im Übergangsbereich zwischen den beiden anderen Fraktionen Eluat als *Mittelfraktion* entnommen.

Am Beispiel von Genapol konnte ein Anreicherungsgrad  $\beta$  im Bereich zwischen 3 und 10 mit einem Volumenanteil des Konzentrats zwischen 4 und 14 Prozent der eingesetzten Tensidlösung erzielt werden. Mithilfe der TWA-Methode konnte eine Abreicherung  $\alpha$  von 89 bis zu 95% bei einem Volumenanteil des Klarlaufes zwischen 49 und 67,5 Prozent erreicht werden. Damit erwies sich der TWA-Prozeß als wirksame Methode zur Gewinnung eines bezüglich der Tenside stark abgereicherten Klarlaufes. Der Volumenanteil der Mittelfraktion betrug 26,5 bis 47 Prozent der eingesetzten Tensidlösung mit einer Konzentration von etwa 1,5 bis 2-fach höher als die eingesetzte Feedkonzentration.

Beim TWA-Prozeß konnte durch die Abfolge von Adsorptions- und Desorptionsschritten durch den beschriebenen Temperaturwechsel beliebig oft wiederholt und somit die zu bearbeitende wäßrige Tensidlösung in einer kontinuierlichen Anlage in verschiedene Fraktionen aufgeteilt werden. Während der gesamten Untersuchungszeitraum wurde keine nennenswerte Kontamination der Oberflächenadsorbens festgestellt. Die TWA-Methode zeichnet sich durch einen einfachen apparativen Aufbau, starke Abreicherungseffekte sowie die leichte Regeneration der Adsorbentien aus, ohne den Einsatz zusätzlicher organischer Lösungsmittel.

Bei den Untersuchungen zum Einfluß der Feedkonzentration auf die Funktionsweise der TWA-Methode wurde im untersuchten Bereich keine Abhängigkeit der Konzentration des Konzentrates im Desorptionsschritt von der des Feedstroms gemessen. Auch die Klarlaufkonzentration zeigte im untersuchten Temperaturbereich keine signifikante Abhängigkeit von der eingesetzten Feedkonzentration. Die Unabhängigkeit der Klarlaufkonzentration von jener des Feedstroms macht die TWA-Methode besonders effektiv bei hochbelasteten Tensidabwässern, da der Abreicherungsgrad  $\alpha$  mit steigender Feedkonzentration steigt. Damit ist es ein Vorteil der TWA-Methode, daß die Klarlaufkonzentration als Ausgangsparameter unabhängig von der in der Regel vorkommenden Konzentrationsschwankungen des Tensidabwässers am Eingang des Trennverfahrens ist.

Aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit der maximalen Beladung  $\Gamma_{\max}$  von der Temperatur übte die Wahl der Temperaturniveaus  $T_A$  und  $T_D$  einen sehr starken Einfluß auf die Effektivität der TWA-Methode aus, der sich im Desorptionsschritt bemerkbar machte. Beim Einsatz der TWA-Methode für die Abtrennung der hier betrachteten Tenside war neben der Größe des Temperaturinkrements  $\Delta T = T_A - T_D$  auch der Absolutwert von  $T_A$  maßgebend. Es war zweckmäßig, die Adsorptionstemperatur  $T_A$  möglichst nahe unter der Trübungstemperatur des Tensids zu wählen, um eine besonders effektive Abtrennung zu erreichen. Bei der TWA-Methode kann die Größe  $\Delta\Gamma_{\max}$  als limitierender Faktor bei der Aufkonzentrierung betrachtet werden. Im Adsorptionsschritt blieb im Falle von Genapol die Klarlaufkonzentration für Temperaturen nahe der  $T_C$  beinahe konstant.

Für die Effektivität der Abreicherung der TWA-Methode war die Klarlaufkonzentration von großer Bedeutung. Für das technische Tensid Genapol ließ sich kein klarer Zusammenhang zwischen der Klarlaufkonzentration  $c_K$  und der Verlauf der Adsorptionsisothermen von Genapol auf CPG-Materialien, sowie der CMC von Genapol feststellen. Das wurde auf die Polydispersität von Genapol und einen relativ breiten CMC-Bereich des technischen Tensid zurückgeführt. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen mit dem kettenlängenreinen Tensid  $C_8E_4$  durchgeführt, da bei diesem Tensid der Verlauf der Adsorptionsisothermen bei Konzentrationen unterhalb der CMC meßtechnisch gut zugänglich ist. Aus dem Vergleich der Klarlaufkonzentration des reinen Tensid  $C_8E_4$  mittels TWA-Methode, und der Verlauf der Adsorptionsisothermen dieses Tensid, gemessen mit FA-Methode von Dietsch [Die02], ließ sich ein Zusammenhang erkennen. Die Klarlaufkonzentration des kettenlängenreinen Tensid  $C_8E_4$  entsprach dem Wendepunkt der Adsorptionsisothermen im Bereich der Adsorptionsstufe. Da dieser Wendepunkt knapp oberhalb der CSAC liegt, ließ sich damit verallgemeinernd feststellen, daß im Falle reiner Alkylethoxylat-Tenside die Klarlaufkonzentration einer Konzentration zwischen der kritischen CSAC und der CMC des Tensids bei der jeweiligen Adsorptionstemperatur entspricht. Da die CMC von kettenlängenreinen Tensiden bekannt bzw. gut meßbar ist, läßt sich für solch reine Tenside die Klarlaufkonzentration  $c_K$  vorhersagen: Da in der Regel die CSAC bei ca. 0,7-fache CMC liegt, ergab sich hier  $0,7CMC < c_K < CMC$ . Es ist bekannt, daß die Erhöhung der Zahl der C-Atome in der hydrophoben Alkylkette des Tensids zu einer starken Erniedrigung der CMC - und damit der CSAC - führt. Damit läßt sich vermuten, daß

die TWA-Methode besonders gut für die technisch interessanten längerkettigen Tenside und Emulgatoren anwendbar ist, da diese eine niedrige CMC haben und somit die Klarlaufkonzentration besonders gering sein wird. Bei der TWA-Methode ist damit die CSAC bzw. die CMC der eingesetzten Tenside als ein limitierender Faktor bei der Abreicherung zu betrachten.

Die analytische Untersuchungen der einzelner Komponenten der technischen Tensid-Gemische im Klarlauf im Vergleich zur Genapol-Stammlösung zeigten, daß es im Klarlauf zu einer Anreicherung der kürzerkettigen C<sub>9</sub>-Komponenten kommt, was auf die starke Adsorption der längerkettigen C<sub>11</sub>-Komponenten im Adsorptionsschritt hinweist. Weiterhin kam es im Klarlauf zu einer Steigerung der mittlere Ethoxylierungsgrad, was auf eine stärkere Adsorption der Komponenten mit niedrigem EO-Grad hinweist. Damit wurden im Adsorptionsschritt die hydrophoben Tensidkomponenten stärker an der festen Oberfläche adsorbiert. Ein Vergleich der analytische Zusammensetzung des Konzentrates mit der Genapol-Stammlösung zeigte eine ähnliche Zusammensetzung der Alkylkettenlängenverteilung und der mittlere Ethoxylierungsgrad des Tensids für beide untersuchten Fraktionen. Das deutet darauf hin, daß von der Säule, die sich im Gleichgewicht mit der Tensidlösung befand, durch die Temperaturänderung keine selektive Desorption von einzelnen Tensidkomponenten stattfand.

Die Anwendungsmöglichkeiten der TWA-Methode wurde qualitativ an weiteren technischen AEO- und APG-Tensiden erprobt. Es stellte sich heraus, daß die TWA-Methode für AEO-Tenside, deren wäßrige Lösungen bei Raumtemperatur keine Trübung aufweisen, gut anwendbar ist. In diesen Fällen konnte eine starke Anreicherung bzw. Abreicherung erzielt werden. Hingegen erwiesen sich AEO-Tenside mit einer Trübung der wäßrigen Tensidlösungen bei Raumtemperatur nicht für die TWA-Methode geeignet. Die TWA-Methode konnte auf die Klasse der APG-Tenside nicht angewendet werden, da sowohl das reine Tensid C<sub>8</sub>G<sub>1</sub> als auch die untersuchten technischen APG-Tenside im untersuchten Temperaturbereich nur eine sehr schwache normale Temperaturabhängigkeit der Adsorption zeigen.

Am Beispiel von Genapol wurde die TWA-Methode neben CPG-10 auch mit anderen Adsorbentien durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß grundsätzlich die TWA-Methode auch mit weniger hydrophilen Adsorbentien durchführbar ist, wobei im Desorptionsschritt die Wiedergewinnung von Tensiden mit hydrophilen Adsorbentien stärker ausgeprägt war als mit hydrophoben Adsorbentien, da das Tensid von den

hydrophilen Oberflächen leichter zu entfernen war. Damit sind bei diesem Trennverfahren hydrophobe Adsorbentien weniger geeignet als hydrophile Adsorbentien.

In der vorliegenden Arbeit standen die Grundlagenuntersuchungen zum Adsorptionsverhalten von AEO-Tensiden, sowie die Entwicklung eines Trennverfahrens im Mittelpunkt. Für die Zukunft sollten folgende Aspekte näher untersucht werden.

Die Anwendungsmöglichkeit der TWA-Methode sollte für andere Tensidklassen, die eine starke inverse oder normale Temperaturabhängigkeit der Adsorption aufweisen, untersucht werden. Hierzu kommen z. B. die nichtionischen Tenside der Typ der Alkyl-Phenol-Ethoxylate [Par84], die eine inverse Temperaturabhängigkeit der Adsorption auf hydrophile Adsorbentien aufweisen, sowie kationische Tenside vom Typ der Alkyl-Trimethyl-Ammonium-Bromide (Abgekürzt CTAB) [Keh96], die eine normale Temperaturabhängigkeit auf CPG-Materialien aufweisen, in Frage. Es ist zu vermuten, daß die Spülwässer dieser Tensidklasse auch mit der TWA-Methode behandelt werden können. Hierzu soll ein Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Adsorptionsisothermen und den Ergebnissen der TWA-Methode hergestellt werden, da es beispielweise bei der Adsorptionsisothermen der CTAB-Tenside sich um Zwei-Stufen-Isothermen handelt [Keh96].

In der vorliegende Arbeit wurde die TWA-Methode nur auf das wäßrige Tensidsysteme ohne andere Zusatzstoffe angewandt. In realen Industrieabwässern sind aber neben verschiedenen Tensidsorten auch Parfümöle, Farbstoffe, Salze etc. enthalten [Gor00]. Diese Zusatzstoffe können unter anderem starken Einfluß auf das Trennverfahren ausüben, wie z.B. das Vorhandensein von Salzen die CMC der ionischen Tensiden sehr stark beeinflusst. Solch komplexes Verhalten war nicht der Gegenstand dieser Arbeit und sollte in Zukunft untersucht werden.

Bei einem eventuellen technischen Einsatz des TWA-Verfahrens können folgende Überlegungen gemacht werden: Bei dem zu trennenden Feedstrom kann es sich um eine Tensidlösung aus nur einer Tensidklasse oder ein Gemisch aus verschiedenen Tensidsorten (nichtionische, kationische etc.) handeln. Die Tensidlösungen aus einer Tensidklasse fallen z.B. nach der Produktion von Fehlchargen oder nach dem Spülen von Transporttanks oder nach dem Spülen der Batchreaktoren nach einer Produktionscharge an. Nach dem Trennungsvorgang

kann das Konzentrat für die Produktrückgewinnung und die Klarlauffraktion z.B. für das Spülen der Batchreaktoren der selben Tensidklasse benutzt werden. Tensidlösungen mit verschiedenen Tensidsorten können aus der Reinigung von Abfüll- oder Mischanlagen entstehen. Diese Spülwässer beinhalten je nach Produkteigenschaften neben verschiedenen Tensidsorten auch Parfümöle, Farbstoffe, Salze etc.. Im Falle eines Tensidgemisches kann das Konzentrat, wegen des geringen Volumens, besser transportiert und entsorgt werden. Die Klarlauffraktion aus dem Tensidgemisch kann wiederum als Spülwasser eingesetzt werden. Die Mittelfraktion, mit Konzentrationen die etwa um den Faktor 2 höher sind, als im Feedstrom, kann zum Feedstrom zurückgeführt werden, da eine Schwankung der Feedkonzentration keinen Einfluß auf die Anreicherung, bzw. Abreicherung ausübt.

Bei Laboruntersuchungen wurde die Säulentemperatur bis auf 5°C abgekühlt, um einen möglichst großen Desorptionseffekt zu erzielen. Die größte Anreicherungseffekte konnte jedoch in der Nähe der Trübungstemperatur erreicht werden. Daher soll bei einem eventuellen technischen Einsatz aus Gründen der Wirtschaftlichkeit im Vorfeld überlegt werden, ob auf eine Kühlung ganz zu verzichten ist und die Säule im Desorptionsschritt nur bis auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

## 7 Anhang

### 7.1 Symbolverzeichnis

$a$	Aktivität des Tensids in der Lösung
$A$	effektive Querschnittsfläche
$a_1$	Aktivität des adsorbierten Monomers
$A1, A2, A3$	Auffangbehälter
$a_i$	mittlere Platzbedarf eines Tensidmoleküls
$a_{miz}$	Aktivität der Oberflächenmizellen
$a_s$	Aktivität der freien Oberflächenplätze
$A_s$	spezifische Oberfläche
$C$	Computer
$c_{(t)}$	Zeitlicher Verlauf der Konzentration
$c^`$	Lösung mit der geringeren Konzentration an Tensid
$c^{``}$	Lösung mit der höheren Konzentration an Tensid
$c_0$	Feedkonzentration, Zulaufkonzentration
$c_A$	Anfangskonzentration
$c_i^0, c_i$	Konzentration der Komponente $i$ in der Lösung vor der Adsorption
$c_i^I, c_e, c_E$	Konzentration der Komponente $i$ in der Bulkphase nach der Gleichgewichtseinstellung
$c_i^\alpha$	Konzentration des Stoffes $i$ in der Phase $\alpha$
$c_i^\beta$	Konzentration des Stoffes $i$ in der Phase $\beta$
$c_K$	Klarlaufkonzentration, Ablaufkonzentration im Adsorptionsschritt
$c_S$	Konzentrat, mittlere Ablaufkonzentration im Desorptionsschritt
$D$	Degasser
$F$	Flowmeter
$F1, F2$	Filter 1, Filter 2
$G$	Gradientenformer
$H$	Enthalpie
$i, j, k$	Anzahl (allgemein)
$K$	Gleichgewichtskonstante
$k_1$	Gleichgewichtskonstante für den ersten Adsorptionsschritt

$k_2$	Gleichgewichtskonstante für den zweiten Adsorptionsschritt
L	Dicke der adsorbierten Schicht
$l_{\max}$	maximale Länge einer gestreckt konformierten gesättigten Kohlenwasserstoffkette
M	Meßzelle des Differentialrefraktometers
$m_A$	Masse des Adsorbens
$M_W$	Molmasse des Tensids
N	Aggregationszahl der Oberflächenaggregate
n	Aggregationszahl der Oberflächenmizelle, Gesamtstoffmenge, Index für die Gleichgewichtskonzentration, Anzahl der Kohlenwasserstoffatomen
$N_A$	Avogadrokonstante
$n_i^\sigma$	Adsorptionsexzeß der Komponente i
$n_i^{\sigma(1)}$	relativer Grenzflächenüberschuß der Komponente i in Bezug auf die Komponente 1
$n^l$	Gesamtstoffmenge
P1, P2	HPLC-Pumpe 1, HPLC-Pumpe 2
R	Gaskonstante, Radius der Kugelmizelle, Referenzzelle des Differentialrefraktometers
r	Radius der Kern der Kugelmizelle
RI	Differentialrefraktometer
S	Entropie, Säule
T	Temperatur, T-Stück
$T_0$	Beginn der Messung
$T_A$	Adsorptionstemperatur
$T_C$	untere kritische Temperatur
$T_D$	Desorptionstemperatur
$T_{\text{Tot}}$	Totzeit
$V_1, V_2$	Vorratsgefäß 1, Vorratsgefäß 2
v	Volumen von Kohlenstoffatomen
$v_{E6}$	Mollvolumen einer E6-Einheit
$v_{H_2O}$	Mollvolumen von Wasser
$v_{\text{Kern}}$	Volumen des hydrophoben Kernes der Kugelmizelle
$V^l, V_L$	Volumen der flüssigen Phase
$v_P$	Porenvolumen

$V_{\text{probe}}$	Volumen der entnommenen Probe
$V_R$	Retentionsvolumen
$v_T$	spezifischer Platzbedarf des Tensids in den Poren
$V^\alpha$	Volumen der Phase $\alpha$
$V^\beta$	Volumen der Phase $\beta$
$x$	reduzierte Konzentration
$x_i^0$	Molenbruch der Komponente $i$ in der Lösung vor der Adsorption
$x_i^I$	Molenbruch der Komponente $i$ in der Bulkphase nach der Gleichgewichtseinstellung
$x_1^I$	Molenbruch der Komponente 1 in der Bulkphase nach der Gleichgewichtseinstellung
$z$	Abstand
$\Delta_{\text{ads}}H_I$	partielle molare Adsorptionsenthalpie der ersten Adsorptionsstufe
$\Delta_{\text{ads}}H_{II}$	partielle molare Adsorptionsenthalpie der zweiten Adsorptionsstufe
$\Delta H$	Lösungsenthalpie
$\Delta\Gamma_{\text{max}}$	Differenz der maximalen Beladung für ein gegebenes Temperaturintervall
$\Gamma$	Grenzflächenüberschuß
$\Gamma_\infty$	Maximalwert von $\Gamma$ bei Erreichen des Plateaus
$\Gamma_1$	Grenzflächenkonzentration des Tensids als adsorbiertes Monomer
$\Gamma_i^\sigma$	Adsorptionsexzeß der Komponente $i$ pro Masse bzw. Oberflächeneinheit des Adsorbens
$\Gamma_i^{\sigma(n)}$	stoffmengenbezogener Adsorptionsexzeß der Komponente $i$
$\Gamma_i^{\sigma(v)}$	volumenbezogener Adsorptionsexzeß der Komponente $i$
$\Gamma_{\text{max}}$	maximale Beladung
$\Gamma_{\text{miz}}$	Grenzflächenkonzentration des Tensids als adsorbierte Mizelle
$\Gamma_S$	Konzentration der freien Adsorptionsplätze
$\alpha$	Abreicherungsgrad
$\beta$	Anreicherungsgrad
$\phi_T$	Volumenbruch des Tensids bezogen auf Porenvolumen
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\gamma_{\text{CMC}}$	Oberflächenspannung bei der CMC
$\rho$	Dichte des Tensids

## 7.II Abkürzungen

AEO	Alkylethoxylate
AFM	Atomic-Force-Microscopy
APG	Alkylpolyglukoside
BV	Bettvolumen
C	constant Slope
CIP	Cleaning in Place
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration
C <sub>n</sub> E <sub>m</sub>	Alkylethoxylate
C <sub>n</sub> -Ph-E <sub>m</sub>	AlkylPhenoethoxylate
CPG-10	Controlled-Pore Glass
CSAC	critical surface aggregation concentration
CTAB	Alkyl-Trimethyl-Ammonium-Bromid
DBK	Durchbruchskurve
EO	Ethylenoxid
FA	Frontalanalyse
GDS	Gibbs Deviding Surface
H	High affinity
HT-GC-AED	Hochtemperatur-Gaschromatographie-Atomemissionsdetektion
L	Langmuir
LC	Flüssigkeitschromatographie
MFLT	Mean Field Lattice Theorie
NF	Nanofiltration
PVEMG	Polyvinylmethylether-Gel
RP-HPLC	Reversed-Phase-HPLC
S	sigmoidal
SF	Schaumflotation
Sfb	Sonderforschungsbereich
ST	Semithermodynamik Theorie
TP	Teilprojekt
TWA	Temperaturwechsel-Adsorption
UF	Ultrafiltration
ZM	Zirkulationsmethode

### 7.III Untersuchungen des Phasenverhaltens

Die Proben wurden auf einer Analysewaage (Satorius MC 1) in einem 50 ml Kolben eingewogen und anschließend mit Reinstwasser (*Millipore Milli-Q 50*) auf 50 ml aufgefüllt. Die Konzentration dieser Lösungen betrug 0,1, 0,3, 0,7, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 40, 45 und 50 g/L.

Etwa 3 mL der jeweiligen Lösung wurden in die Probengefäße gefüllt und im Thermostaten bei 25°C äquilibriert. Alle Probengefäße besaßen einen Schraubenschluß mit Teflondichtung, um die Verdampfung der Proben zu vermeiden. Die Temperatur der Thermostaten wurde schrittweise von Raumtemperatur (in 3°C-Schritten) bis auf 61°C erhöht. Die Proben wurden meist übernacht bei gegebener Temperatur äquilibriert.

Die Entmischung der Proben ab 53°C machte sich erst durch die Trübung der Lösungen und bei längerer Standzeit durch die Bildung des Meniskus am oberen Teil der Lösung bemerkbar.

### 7.IV Durchführung der Oberflächenspannungsmessungen

Die Proben wurden auf einer Analysewaage (Satorius MC 1) in 50 ml Kolben eingewogen und anschließend mit Reinstwasser (*Millipore Milli-Q 50*) auf 50 ml aufgefüllt.

Etwa 20 bis 30 mL der jeweiligen Lösung wurden in die Probengefäße gefüllt und im eingebauten Thermostaten des Tensiometers temperiert. Die Temperierzeit betrug 15 Minuten für die 25°C Messungen und 60 Minuten für die 5°, 45° und 53°C Messungen. Nach Eintauchen der Meßplättchen in die Lösung wurde das Signal nach 10 Minuten aufgenommen.

Für die Überprüfung des Meßplättchen wurde jeweils nach 3 Messungen der Oberflächenspannungswert des reinen Wassers nachgemessen und bei Bedarf das Meßplättchen ausgeglüht.

## 7.V Tabellen

Tabelle 7.1: Abhängigkeit der Oberflächenspannung  $\gamma$  des Genapols von der Konzentration für Temperaturen von 5°, 25°, 45° und 53°C

c [mmol/L]	$\gamma$ [mN/m] 5°C	$\gamma$ [mN/m] 25°C	$\gamma$ [mN/m] 45°C	$\gamma$ [mN/m] 53°C
0,011		56		
0,022	56,7	52,7	49,9	50,6
0,04	52,4		45,8	
0,044		49,3		46,8
0,066	47,8	45,7	42,4	43,7
0,11	44,5	39,8	39	38
0,13			36,3	35,9
0,17	39,5	36,3	34,5	34,3
0,22	36,5	34,2	32,6	31,7
0,26		31,3	30,7	30,4
0,33	33,7	29,1	28,5	28
0,4		28,1	27,9	27,1
0,44	29,6	27,5	27,7	27,3
0,55	27,8		27,3	27,1
0,67	27	27,1	27,1	26,8
0,89	26,8	26,8	26,8	26,8
1,11	26,8		26,7	26,8
1,33	26,8	26,7	26,8	26,8
1,78	26,8	26,7	26,8	26,8
2,23	26,8	26,7	26,8	26,8

Tabelle 7.2: Adsorptionsisothermen des Genapols auf CPG-10-170 Å für 5°C

c [mmol/L]	$\Gamma$ [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]
0,29	0,064
0,66	0,18
0,85	0,03

1,59	1,39
1,81	1,81
2,25	2,8
2,31	2,5
2,94	3,23
4,26	3,16
4,9	3,11
5,85	3,14
7,02	3,23
8,41	3,33
1,02	3,26

Tabelle 7.3: Adsorptionsisothermen des Genapols auf CPG-10-170 Å für 25°C

c [mmol/L]	$\Gamma$ [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]
0,64	0,63
1,1	1,6
1,2	2,06
1,5	2,83
1,7	3,09
2,4	3,46
3,5	3,49
4,3	3,39
5,2	3,44
6,2	3,56
6,3	3,52
7,7	3,64
9,5	3,57

Tabelle 7.4: Adsorptionsisothermen des Genapols auf CPG-10-170 Å für 45°C

c [mmol/L]	$\Gamma$ [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]
0,027	0,075
0,047	0,27
0,055	0,67

0,06	0,43
0,09	1,67
0,098	2,15
1,1	3,33
1,2	2,96
1,59	3,89
2,57	3,9
3,41	3,82
4,32	3,87
5,15	4,09
5,22	4,03
6,55	4,15
8,35	4,07

Tabelle 7.5: Adsorptionsisothermen des Genapols auf CPG-10-170 Å für 53°C

c [mmol/L]	$\Gamma$ [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]
0,31	0,06
0,48	0,26
0,58	0,44
0,61	0,65
0,86	1,69
0,96	2,16
1,01	3,4
1,11	3
1,24	4,06
1,87	3,89
2,13	4,1
2,75	4,13
3,67	4,18
4,4	4,46
4,5	4,35
5,94	4,42
7,58	4,41

Tabelle 7.6: Die Parameter der Anpassung der Isothermen mit dem Modell von Zhu bei den Adsorptionsisothermen des Genapols auf CPG-10-170 Å bei verschiedenen Temperaturen

	5°C	25°C	45°C	53°C
$\Gamma_{\max}$ [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]	3,32	3,52	3,99	4,4
$K_1$ [ $(\text{mol}/\text{l})^{-1}$ ]	563	563	300	100
CSAC [mmol]	1,1	0,75	0,71	0,67
N	5,2	4,9	6,4	5,1

Tabelle 7.7: Die Parameter der Anpassung der Isothermen mit dem Modell von Zhu bei den Adsorptionsisothermen des Genapols auf CPG-10-500 Å bei verschiedenen Temperaturen

	5°C	25°C	45°C	53°C
$\Gamma_{\max}$ [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]	3,16	3,45	4,08	4,69
$k_1$ [ $(\text{mol}/\text{l})^{-1}$ ]	657	505	203	182
CSAC [mmol]	1,1	0,8	0,78	0,73
N	7	6,2	6,4	7,4

## 7.VI Durchführung der TWA-Untersuchung

Aus dem Vorlagebehälter V (mit einem Volumen von 500 mL) wurde eine Genapollösung (mit der Konzentration von  $c_0$ ) bei einer Flußrate von 1 mL/min über die Säule gefördert und die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet. Die Flußrate wurde über die gesamte TWA-Messungen konstant gehalten. Die Säule ist mit einem Temperiermantel aus Plexiglas umgeben, so daß mithilfe einer Thermostaten die Adsorptionstemperatur  $T_A$  einstellbar ist. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde die Säulentemperatur für die TWA-Messungen wie folgt geändert:

Zwei separate Thermostaten waren über ein Umschaltventil mit dem Temperiermantel verbunden, so daß immer nur ein Thermostat über den Temperiermantel die Säule temperieren konnte. Das Volumen des Temperiermantels betrug 380 mL und die Thermostaten förderten die Temperierflüssigkeit (Wasser) mit

einer Flußrate von etwa 2 L/min über die Säule. Nach Umschalten auf die andere Temperatur dauerte es etwa 0,2 Minuten bis der Inhalt der Temperiermantel einmal völlig umgewälzt worden war. Die Adsorption bzw. Desorption im gezeigten Beispiel in Abbildung 5.8 setzte allerdings nach etwa 0,1 BV ein. Dies entspricht einer Zeitverzögerung von etwa 1,7 Minuten. Demnach brauchte die Säule etwa 1,5 Minuten bis der Inhalt abgekühlt bzw. aufgewärmt worden war, wodurch eine Desorption bzw. Adsorption einsetzte.

Der Konzentrationsverlauf am Detektor wurde mit einer Aufnahmefrequenz von 1 Hz online verfolgt. Am Ende des Detektors konnte mithilfe einer Trennvorrichtung (Teflonkapillare Länge 7 cm, Durchmesser 1mm) verschiedene Fraktionen entnommen werden. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes bei der  $T_A$  wurde der Umschaltventil auf die  $T_D$  umgeschaltet. Nach der beschriebenen Zeitverzögerung setzte die Desorption, was sich durch das ansteigende Konzentration bemerkbar machte, ein. Der Eluatstrom wurde mittels Trennvorrichtung in einem Gefäß als Mittelfraktion entnommen. Kurz vor dem Erreichen des Maximums des Peaks wurde das Eluatstrom in ein anderes Gefäß eingeleitet (Konzentratfraktion). Nach dem Maximum des Konzentrationspeaks wurde der Eluatstrom wiederum in das Gefäß für die Mittelfraktion eingeleitet. Um das Volumen der Mittelfraktion möglichst gering zu halten, wurde häufig eine Einstellung des Gleichgewichtes der Säule bei der  $T_D$  nicht abgewartet, sondern sofort mithilfe des Umschaltventils auf die  $T_A$  umgeschaltet. Es wurde ebenfalls eine Verzögerung von etwa 0,1 BV beobachtet, bis sich die Säulentemperatur auf die  $T_A$  einstellte. Erst nach Abfall der Konzentration auf die konstante Klarlaufkonzentration ( $c_K$ ) wurde mittels der Trennvorrichtung das Eluatstrom in einem extra Gefäß als Klarlauf fraktion entnommen. Beim Anstieg der Konzentration von  $c_K$  auf die Feedstrom  $c_0$  am Detektor wurde sofort die Trennvorrichtung auf die Mittelfraktion umgeschaltet und das Gleichgewicht der Säule bei der  $T_A$  abgewartet. Der Trennvorgang konnte dann beliebig oft wiederholt werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- [Ang98] D. F. Anghel, S. Saito, A. Baran, A. Iovescu, *Langmuir*, **1998**, 14, 5342
- [Ash73] S. G. Ash, R. Bown, D. H. Everett, *J. Chem. Thermodynamics*, **1973**, 5, 239
- [Asm00] C. Asmussen, *Dissertation*, Berlin **2000**
- [Asm98] C. Asmussen, H. J. Stan, *J. High Resol. Chromatogr.*, **1998**, 21, 597
- [Bil00] P. Billian, *Dissertation*, Berlin **2000**
- [Boe83] R. E. Boehm, D. Martire, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 1045
- [Böh92] R. M. Böhmer, L. K. Koopal, R. Jansen, *Langmuir*, **1992**, 8, 2228
- [Bon97] A. Bonfillon-Colin, D. Langevin, *Langmuir*, **1997**, 13, 599
- [Bor83] M. Borowko, M. Jaroniec, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1983**, 79, 363
- [Bri96] J. Brinck, F. Tiberg, *Langmuir*, **1996**, 12, 5042
- [Bri98] J. Brinck, B. Jönsson, F. Tiberg, *Langmuir*, **1998**, 14, 1058
- [Bri98a] J. Brinck, B. Jönsson, F. Tiberg, *Langmuir*, **1998**, 14, 5863
- [Bri99] J. Brink, B. Jönsson, F. Tiberg, *Langmuir*, **1999**, 15, 7719
- [Con79] J. R. Conder, C. L. Young, *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Wiley, Chichester, **1979**
- [Cor82] M. Corti, V. Degiorgio, M. Zulauf, *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 48, 1617
- [Cor84] M. Corti, C. Mineiro, V. Degiorgio, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 309
- [Dab02] R. Dabiri, C. Rauch, unveröffentlichte Ergebnisse
- [Den91] R. Denoyel, J. Rouquerol, *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, 143, 555
- [Des94] P. L. Desbène, B. Desmazières, *J. Chromatogr. A*, **1994**, 661, 207
- [Die02] O. Dietsch, *Dissertation*, Berlin **2002** (in Vorbereitung)
- [Eic97] B. Eichenmüller, *Dissertation*, Berlin **1997**
- [Elt86] A. Eltekov, K. Kazakevitch, *J. Chromatogr. A*, **1986**, 365, 213
- [Eve72] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.*, **1972**, 31, 579
- [Eve86] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 967
- [Fin89] G. H. Findenegg, B. Pasucha, H. Strunk. *Colloid Surfaces*, **1989**, 37, 223
- [Fin92] G. H. Findenegg, in *Theoretical Advancement in Chromatography and related Separation Techniques*, F. Donati, G. Guiochon (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**

- [Fle96] W. Fleischhauer, G. Falkenhain, *Angewandte Umwelttechnik*, 1. Auflage. Cornelsen Giradet Verlag, Berlin, **1996**
- [Fol01] B. M. Folmer, K. Holmberg, *Colloids Surfaces A*, **2001**, 180, 187
- [Gel85] A. Gellan, C. H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1985**, 81, 2235
- [Ges00] Gesetzliche Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Herstellung von Seifen, Wasch-, Putz- und Pflegemitteln (AEV Wasch- und Reinigungsmittel BGBl. II Nr. 214/**2000**)
- [Gib28] J. W. Gibbs, *Collected Works*, Longmans, Vol. 1, 219, New York, **1928**
- [Gil60] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nahkhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc., Part III*, **1960**, 3973
- [Gil74] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.*, **1974**, 47, 755
- [Gio93] F. Giordano, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Colloids Surfaces A*, **1993**, 71, 293
- [Gio94] F. Giordano-Palmino, R. Denoyel, J. Rouquerol, *J. Colloid Interface Sci.*, **1994**, 165, 82
- [Goe00] B. Goers, *Dissertation*, Berlin **2000**
- [Gra00] L. M. Grant, T. Ederth, F. Tiberg, *Langmuir*, **2000**, 16, 2285
- [Gro97] S. Groß, *Dissertation*, Berlin **1997**
- [Gu92] T. Gu, B. Zhu, H. Rupprecht, *Progr. Colloid Polymer Sci.*, **1992**, 88, 74
- [Hal65] W. Haller, *Nature*, **1965**, 206, 693
- [Hal83] W. Haller, *Solid Phase Biochemistry*, H. Scouten, J. Wiley & Sons, New York, **1983**
- [Hel93] F. G. Helfferich, P. W. Carr, *J. Chromatogr. A*, **1993**, 97, 629
- [Hil97] K. Hill, W. von Rybinski, G. Stoll, *Alkyl Polyglycoside*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**
- [How01] J. Howse, R. Steitz, M. Pannek, P. Simon, D. W. Schubert, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 4044
- [Hub91] K. Huber, *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, 147, 321
- [Hui97] H. Huinink, A. de Kaiser, F. Leermakers, J. Lyklema, *Langmuir*, **1997**, 13, 6452
- [Hui97a] H. Huinink, A. de Kaiser, F. Leermakers, J. Lyklema, *Langmuir*, **1997**, 13, 6618

- [Jan82] F. Janowski, W. Heyer, Poröse Gläser – Herstellung, Eigenschaften und Anwendung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1982**
- [Joh00] R. A. Johnson, R. Nagarajan, *Colloids Surfaces A*, **2000**, 167, 37
- [Kah85] M. Kahlweit, R. Strey, *Angewandte Chemie*, **1985**, 97, 655
- [Kar00] S. Karcher, *Dissertation*, Berlin **2000**
- [Keh96] U. Kehrler, *Dissertation*, Leipzig **1996**
- [Kip65] J. J. Kipling, Adsorption from Solution of Non-Electrolytes, Academic Press, London, **1965**
- [Kir00] Z. Kiraly, G. H. Findenegg, *Langmuir*, **2000**, 16, 8842
- [Kir97] Z. Kiraly, R. H. Börner, G. H. Findenegg, *Langmuir*, **1997**, 13, 3308
- [Kös82] F. Köster, G. H. Findenegg, *Chromatographia*, **1982**, 15, 743
- [Kos82] K. Kosswig, „Tenside“, in: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 22, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**
- [Kos93] K. Kosswig, H. Stache, Die Tenside, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1993**
- [Kur69] E. Kurbanbekov, O. G. Larionov, K. V. Chumutov, M. D. Yudelevich, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1969**, 43, 916
- [Lee89] E. M. Lee, R. K. Thomas, P. G. Cummins, E. J. Staples, J. Penfold, A. R. Rennie, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 162, 196
- [Lev84] P. Levitz, H. van Damme, D. Keravis, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2228
- [Lev86] P. Levitz, H. van Damme, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 1302
- [Lin90] M. Lindheimer, E. Keh, S. Zaini, S. Partyka, *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, 138, 83
- [Lin99] S. Lin, Y. Lin, E. Chen, C. Hsu, C. Kwan, *Langmuir*, **1999**, 15, 4370
- [Lüb97] M. Lübbert, *Diplomarbeit*, Berlin **1997**
- [Mar96] P. Marczuck, *Diplomarbeit*, Berlin **1996**
- [McD92] D. C. McDermott, J.R. Lu, E. M. Lee, R. K. Thomas, *Langmuir*, **1992**, 8, 1204
- [Meg81] K. Meguro, Y. Takasawa, N. Kawahashi, Y. Tabata, M. Ueno, *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, 83, 50
- [Mey92] V. Meyer, Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie, 7. Auflage, Salle + Sauerländer Verlag, Frankfurt am Main, **1992**

- [Mit83] D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M. P. McDonald, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1983**, 79, 975
- [Mor01] G. Morgan, U. Wiesmann. *Separation Science and Technology*, **2001**, 36, 2243
- [Mor98] G. Morgan, U. Wiesmann. Entwicklung zur Produkt- und Wasserrückgewinnung aus Industrieabwässern, Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung, 10, TU Berlin, **1998**
- [Nev96] D. M. Nevskaia, A. Guerrero-Ruiz, J. López-Gonzales, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 181, 571
- [Nic92] D. Nickel, C. Nitsch, P. Kurzendörfer, W. von Rybinski, *Progr. Colloid Polymer Sci.*, **1992**, 89, 249
- [Nit99] L. Nitschke, *GIF Fachz.*, **1999**, Lab. 7, 730
- [Par71] G. D. Parfitt, P. C. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **1971**, 67, 3372
- [Par84] S. Partyka, S. Zaini, M. Lindheimer, B. Brun, *Colloids Surfaces A*, **1984**, 12, 255
- [Pas88] B. Pasucha, *Dissertation*, Bochum **1988**
- [Pen96] J. Pennfold, E. Staples, I. Tucker, *J. Chem. Soc.*, **1996**, 100, 18133
- [Pro81] Produktinformation "Application of CPG Controlled pore Glas" der Fluka Feinchemikalien GmbH, Neu-Ulm, **1981**
- [Ras93] R. Rasch, *Dissertation*, Bochum **1993**
- [Rau98] J. Rauch, Mehrproduktanlagen, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**
- [Rhe89] H.-K. Rhee, R. Aris, N. R. Amundson. First-order partial differential equations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1989**
- [Rie82] F. Riedo, E. sz. Kovats, *J. Chromatogr. A.*, **1982**, 239,1
- [Ros82] M. J. Rosen, A. Cohen, M. Dahanayke, X. Hua, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 541
- [Rut93] M. W. Rutland, T. J. Senden, *Langmuir*, **1993**, 9, 412
- [Sch02] A. Schreiber, *Dissertation*, Berlin **2002**
- [Sch91] R. Schnabel, P. Langer, *J. Chromatogr. A*, **1991**, 544, 137
- [Sch96] J. Schneider, *Studienarbeit*, Berlin **1996**
- [Sei95] A. Seidel-Morgenstern, Mathematische Modellierung der präparativen Flüssigchromatographie, Deutsche Universität Verlag, Wiesbaden, **1995**

- [Söd93] E. Söderlind, P. Stilbs, *Langmuir*, **1993**, 9, 1678
- [Sta78] E. J. Staples, G. J. T. Tiddy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1978**, 1, 2530
- [Sta81] H. Stache, Tensid Taschenbuch, Carl Hansen Verlag, München, **1981**
- [Str96] R. Strey, *Ber. Bunssenges. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 18
- [Tan80] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, Wiley Verlag, New York, **1980**
- [Thi96] C. Thibaud-Erkey, Y. Guo, C. Erkey, A. Akgerman, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 2127
- [Tib93] F. Tiberg, M. Landgren, *Langmuir*, **1993**, 9, 927
- [Tib94] F. Tiberg, B. Jönsson, J. Tang, B. Lindman, *Langmuir*, **1994**, 10, 2294
- [Tib94a] F. Tiberg, B. Jönsson, B. Lindman, *Langmuir*, **1994**, 10, 3714
- [Tib96] F. Tiberg, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, 531
- [Tid80] G. J. T. Tiddy, *Phys. Rev.*, **1980**, 57, 1
- [Bar82] M. Bartolome (Hrsg.), Enzyklopedie der Technischen Chemie, Band 22, 4 Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**
- [Von98] W. Von Rybinski, K. Hill, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1394
- [Won01] K. Wongwailikhit, A. Ohta, K. Seno, A. Nomura, T. Shinozuka, T. Takiue, M. Aratono, *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105, 11462
- [Yam97] K. Yamagiwa, M. Katoh, M. Yoshida, A. Ohkawa, H. Ichijo, *Water Science Technology*, **1997**, 35, 213
- [Zhu89] B. Zhu, T. Gu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 3813
- [Zhu89a] B. Zhu, T. Gu, X. Zhao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 3819
- [Zhu91] B. Zhu, T. Gu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1991**, 87, 2745
- [Zhu92] B. Zhu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 88, 611

## Danksagung

Diese Arbeit entstand im Stranski-Laboratorium für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Berlin im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 193.

Herrn Prof. Findenegg möchte ich danken, für die Möglichkeit in seinem Fachgebiet zu arbeiten und für die gewährte Freiheit und Selbstständigkeit in meiner Forschungsarbeit.

Herrn Prof. Schomäcker danke ich für sein Interesse und die freundliche Übernahme des Co-Referates.

Frau Prof. Rück-Braun danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Mein Dank gilt allen Kooperationspartnern im Sonderforschungsbereich für die gute Zusammenarbeit. Meinem Kooperationspartner im Teilprojekt E2, Corinna Asmussen, sei für die gute Zusammenarbeit gedankt.

Allen Kolleginnen und Kollegen des „INSI“ sei an dieser Stelle für die konstruktive und freundliche Arbeitsatmosphäre gedankt. Mein besonderer Dank gilt Oliver, Zultan, Marika und Elfriede für die Unterstützungen bei den Messungen. Meinen Kollegen Christian, Holger und Sebastian möchte ich für die Geduld beim Korrekturlesen der Arbeit besonders danken.

Mein spezieller Dank gilt meinem Bruder und seiner Familie, die mich seit Jahren in allen Zeitabschnitten des Lebens trotz räumlicher Entfernung tatkräftig unterstützen. Herzlichen Dank!

Ich danke meinen Freunden Afshin und Behrouz, die mich seit Jahren unterstützend und ermutigend begleitet haben.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Ali Reza Dabiri  
Geburtsdatum: 18. März 1968  
Geburtsort: Shiraz / Iran

### Schulbildung

1974 – 1979 Besuch der Grundschule in Shiraz / Iran  
1979 – 1982 Besuch der Mittelschule in Shiraz / Iran  
1982 – 1986 Besuch des Gymnasiums in Shiraz / Iran  
Abschluss : Abitur (In Deutschland nicht anerkannt)

### Studium

10 / 1988 – 7 / 1989 Besuch des Studienkollegs der TU Berlin / Abschluss  
allgemeine Hochschulreife  
10 / 1989 Immatrikulation für den Studiengang Chemie an der  
TU Berlin  
12 / 1995 – 7 / 1996 Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik der TU  
Berlin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. M.  
Kraume zum Thema:  
„Untersuchung des CSB-Abbaus im anaeroben  
Festbettreaktor“  
1 / 1997 – 12 / 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Stranski-  
Laboratorium für Physikalische und Theoretische  
Chemie der TU Berlin, Mitarbeit in den  
Sonderforschungsbereichen 193 und 448,  
Anfertigung der vorliegenden Dissertation

In März 1986 flüchtete ich aus dem Iran und in April 1986 stellte ich in der Bundesrepublik Deutschland einen Antrag auf politisches Asyl. In Mai 1988 wurde dieser Antrag bewilligt, was die Voraussetzung für die Aufnahme des Studiums darstellte. In Mai 2000 bekam ich die deutsche Staatsangehörigkeit.