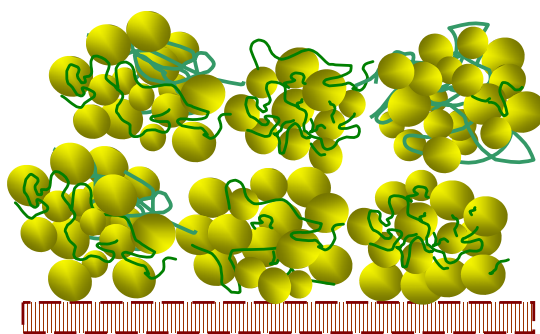


Minh Tan Nguyen

**Deckschichtbildung in
Kapillarmembranen bei der
Querstrom-Mikrofiltration
und ihre Beeinflussung durch
polymere Flockungsmittel**

Dissertationsschrift

Dezember 2004



Technische Universität Dresden
Fakultät Maschinenwesen

Die Querstrom-Mikrofiltration mit Kapillarmembranen kommt zunehmend in den Bereichen Lebensmittel-, Pharma-, Chemieindustrie sowie in der Umwelttechnik zum Einsatz. Eine vollständige Beschreibung der Deckschichtbildung innerhalb der Membrananlage ist jedoch noch nicht gelungen. Der erste Teil dieser Arbeit widmet sich der Kuchenbildung in einer Kapillarmembran. Dabei werden sowohl Änderungen der Strömungsverhältnisse entlang der Kapillarlänge als auch Klassiereffekte bei der Querstrom-Mikrofiltration von polydispersen Stoffsystemen berücksichtigt. Die Modellberechnungen wurden mit Experimenten validiert. Weiterhin erfolgte die Untersuchung des Einflusses von polymeren Flockungsmitteln (PFM) auf die Mikrofiltration und der Möglichkeiten einer Filtratstromerhöhung durch Flockung mittels PFM. Es wird gezeigt, dass eine optimale Zudosierung von PFM existiert und diese mit einer maximalen Filtratstromerhöhung verbunden ist. Eine Überdosierung von PFM soll jedoch verhindert werden.

Minh Tan Nguyen, geboren 1973, studierte an der Technischen Universität Hanoi (Vietnam) Verfahrenstechnik. Ab 2000 war sie als Promotionsstudentin am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Dresden bei Herrn Professor Ripperger tätig. Im Rahmen ihrer Promotion beschäftigte sie sich mit der Deckschichtbildung in Kapillarmembranen und dem Einfluss von polymeren Flockungsmitteln auf die Mikrofiltration.

Minh Tan Nguyen

**Deckschichtbildung in
Kapillarmembranen bei der
Querstrom-Mikrofiltration
und ihre Beeinflussung durch
polymere Flockungsmittel**

Deckschichtbildung in Kapillarmembranen bei der Querstrom-Mikrofiltration und ihre Beeinflussung durch polymere Flockungsmittel

Von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

M.Eng., Nguyen, Minh Tan
geb. am: 07.10.1973 in: Hanoi

Tag der Einreichung: 22.09.2004

Tag der Verteidigung: 20.12.2004

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger
Prof. Dr.-Ing. habil. R. Lange
Prof. Dr.-Ing. habil. R. Gimbel

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. habil. W. Klöden

Vorwort

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger für seine Betreuung, seine Unterstützung, die immerwährende Diskussionsbereitschaft und die vielen Anregungen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. R. Gimbel vom Institut für Energie- und Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. R. Lange vom Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik an der Technischen Universität Dresden danke ich für die Begutachtung meiner Arbeit.

Ebenfalls danke ich den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Lehrstuhls für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Dresden für die Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima. Auf vielfältige Weise unterstützten mich die Herren Dipl.-Ing. Frank Babick, Dr.-Ing. Benno Wessely und Dr.-Ing. Michael Stintz sowie Frau Dipl.-Ing. Petra Fiala und viele andere. Insbesondere danke ich Frau Margrit Hansel für das Korrekturlesen der Dissertationsschrift.

Ohne die ausdauernde Unterstützung meiner Familie wäre die Fertigstellung der Arbeit in dieser Form mit Sicherheit nicht möglich gewesen: Meiner Mutter sei vielmals gedankt für die liebevolle Betreuung meines Kindes während meines Aufenthaltes in Dresden. Meinem Mann Nguyễn kann ich nicht genug danken für seine Liebe und seine Geduld.

Minh Tân Nguyễn

Dresden, Dezember 2004

Inhaltsverzeichnis	
Symbolverzeichnis und Abkürzungen	V
Lateinische Symbole	V
Griechische Symbole	VI
Abkürzungen	VII
Indizes	VII
Konstanten und Dimensionslose Kennzahlen	VIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	2
2.1 Die Mikrofiltration mit Membranen	2
2.1.1 Mikrofiltrationsmembranen und ihre Anwendung	2
2.1.2 Mikrofiltrationsanlagen und Membranmodule	5
2.1.3 Konzentrationspolarisation, Deckschichtbildung und Fouling bei der Mikrofiltration	9
2.1.4 Modelle zur Beschreibung der Querstromfiltration	11
2.2 Die Flockung und Flockungsmittel	19
2.2.1 Anorganische Flockungsmittel - Elektrolyten	19
2.2.2 Polymere Flockungshilfsmittel (PFM)	20
2.2.3 Wirkung von polymeren Flockungshilfsmitteln auf kolloidale Dispersionen	21
2.2.4 Filtration geflockter Suspensionen	27
3 Experimentelle Untersuchungen	29
3.1 Verwendete Stoffsysteme	29
3.1.1 Wässrige Suspensionen	29
3.1.2 Polymere Flockungsmittel (PFM)	33
3.2 Membranen	34
3.2.1 Flachmembran	34
3.2.2 Kapillarmembran	34
3.3 Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration an polymeren Flockungsmitteln	35
3.4 Versuche mit der Rührzelle	36
3.4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	36
3.4.2 Versuchsprogramm und Versuchsergebnisse	37
3.5 Adsorptionsisotherme und Verteilung der polymeren Flockungsmittel (PFM) im Filtrationssystem	44
3.6 Versuche mit dem Querstrommikrofiltrationskanal (QMF-Kanal)	48
3.6.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	48
3.6.2 Versuchsergebnisse	50
3.7 Versuche mit den Kapillarmembranen	53
3.7.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	53
3.7.2 Versuchsergebnisse	55
3.8 Diskussion der mit polymeren Flockungsmitteln erzielten Ergebnisse	59

4	Modellierung des Filtrationsvorganges bei der Querstromfiltration	62
4.1	Herleitung des Gleichungssystems	62
4.1.1	Mengenbilanz der Flüssigkeit	63
4.1.2	Mengenbilanz der abfiltrierbaren Stoffe	63
4.1.3	Der Druckabfall	64
4.1.4	Der Druckeinfluss auf den Filtratstrom	65
4.1.5	Zeitliches Verhalten der Filtration an einer bestimmten Stelle der Kapillare	66
4.1.6	Berechnung der zeitlichen Veränderung des Filtrationsverhaltens über die Kapillarlänge	69
4.2	Vergleich von numerisch berechneten Werten mit analytischen Lösungen	71
4.3	Berechnung der Filtration in einer Kapillarmembran	72
4.4	Vergleich der Rechenwerte mit den experimentell ermittelten Werten	77
4.5	Filtration geflockter Suspensionen	83
4.6	Diskussion der Modellierungsergebnisse	85
5	Modellrechnung für ausgewählte Filtrationsbedingungen	86
5.1	Deckschichtbildung innerhalb der Kapillare	86
5.2	Einfluss der Betriebsparameter	89
5.2.1	Einfluss der Überströmgeschwindigkeit	89
5.2.2	Einfluss der transmembranen Druckdifferenz (TMP)	94
5.2.3	Einfluss der Eingangskonzentration	96
6	Zusammenfassung	98
7	Literaturverzeichnis	100
8	Anhang	107
8.1	Tabelle	107
8.2	Ableitung der analytischen Lösung für den Fall der Mikrofiltration einer partikelfreien Lösung	108

Symbolverzeichnis und Abkürzungen

Lateinische Symbole

$A_{K,i}$	Querschnitt der Kapillarmembran am Längensegment i	$[m^2]$
A_M	Membranfläche	$[m^2]$
b	dimensionslose Funktion	$[-]$
c	Konzentration	$[\text{Vol.-%}], [\text{kgm}^{-3}]$
c_F	Konzentration im Filtrat	$[\text{Vol.-%}], [\text{kgm}^{-3}]$
c_{Fest}	Feststoffkonzentration	$[\text{Vol.-%}], [\text{kgm}^{-3}]$
c_M	Konzentration an der Membran	$[\text{Vol.-%}], [\text{kgm}^{-3}]$
c_R	Konzentration im Retentat	$[\text{Vol.-%}], [\text{kgm}^{-3}]$
D	Diffusionskoeffizient	$[m^2s^{-1}]$
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$[m^2s^{-1}]$
d	Durchmesser	$[m]$
d_h	hydraulischer Durchmesser des Kanals	$[m]$
d_{iK}	innerer Kapillardurchmesser	$[m]$
d_K	Kapillardurchmesser	$[m]$
d_p	Partikeldurchmesser	$[\mu m]$
d_T	Rohrdurchmesser	$[m]$
E	Extinktion	$[-]$
e	Rohrrauigkeit	$[-]$
e	Energieeintrag	$[\text{kWh}/m^3]$
e_i	Energieeintrag für das Längensegment i	$[\text{kWh}/m^3]$
F_A	Adhäsionskraft	$[N]$
F_L	Liftkraft	$[N]$
F_N	Anpresskraft	$[N]$
F_R	Reibungskraft	$[N]$
F_u	Schleppkraft der Querströmung	$[N]$
F_{vF}	Schleppkraft der Filtratströmung	$[N]$
F_{ZP}	zwischenpartikuläre Kraft	$[N]$
$f(c)$	Funktion von c	$[-]$
h_D	Deckschichthöhe	$[m]$
K	Koeffizient	$[-]$
$K(\lambda)$	Extinktionskoeffizient	$[-]$
k	Stofftransportkoeffizient	$[ms^{-1}]$
k_1	Modellparameter	$[-]$
k_B	Boltzmann-Konstante	$[J/K]$
L	Länge des Lichtstrahles in der Lösung (Schichtdicke)	$[mm]$
L	Länge	$[m]$
L_K	Kapillarlänge	$[m]$
\dot{M}	spezifischer Massenstrom	$[\text{kgs}^{-1} m^{-2}]$
M_D	spezifische Deckschichtmasse	$[\text{kgm}^{-2}]$
\dot{m}	Massenstrom	$[\text{kgs}^{-1}]$
m_D	Deckschichtmasse	$[kg]$
m_i	Massenpunkte eines Polymermoleküls	$[-]$
p	Druck	$[bar]$
p_F	filtratseitiger Druck	$[bar]$
p_R	retentatseitiger Druck	$[bar]$
Q_3	Verteilungssumme	$[\%]$

q_3	Verteilungsdichte	$[\text{mm}^{-1}]$
R	Rückhaltungsrate	$[\%]$
R	Widerstand	$[\text{m}^{-1}]$
R_D	Deckschichtwiderstand	$[\text{m}^{-1}]$
R_G	Trägheitsradius	$[\text{m}]$
R_M	Membranwiderstand	$[\text{m}^{-1}]$
r	Koordinate in radialer Richtung	$[-]$
r^*	Gleichgewichtsradius	$[\text{m}]$
r_D	spezifischer Deckschichtwiderstand	$[\text{m}^{-2}]$
r_i	Abstand	$[\text{m}]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
T	Transmission	$[\%]$
t	Zeit	$[\text{s}]$
\bar{u}	mittlere axiale Strömungsgeschwindigkeit	$[\text{ms}^{-1}]$
u	axiale Geschwindigkeit	$[\text{ms}^{-1}]$
u	Überströmgeschwindigkeit	$[\text{ms}^{-1}]$
V	Volumen	$[\text{m}^3]$
\dot{V}_F	Filtratvolumenstrom	$[\text{m}^3\text{s}^{-1}]$
\dot{V}_K	Konzentratvolumenstrom	$[\text{m}^3\text{s}^{-1}]$
v_F	Filtratstrom	$[\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}]$
$v_{L,0}$	Liftgeschwindigkeit	$[\text{ms}^{-1}]$
v_P	radiale Geschwindigkeitskomponente	$[\text{ms}^{-1}]$
x_{krit}	kritische Partikelgröße	$[\mu\text{m}]$
x_{ST}	Sauter-Durchmesser	$[\mu\text{m}]$
z	axiale Koordinate	$[-]$

Griechische Symbole

λ	Reibungsbeiwert	$[-]$
λ	Wellenlänge des Lichtes	$[\text{nm}]$
$\lambda(d_p, c_{\text{Fest}})$	Korrekturfunktion	$[-]$
ε	Porosität	$[-]$
ρ	Dichte der Flüssigkeit	$[\text{kgm}^{-3}]$
ρ_{Fest}	Dichte des Feststoffs	$[\text{kgm}^{-3}]$
η	dynamische Viskosität der Flüssigkeit	$[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
δ	Grenzschichtdicke	$[\text{m}]$
ν	kinematische Viskosität der Flüssigkeit	$[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$
ζ	Zeta-Potential	$[\text{mV}]$
ψ_δ	Stern-Potential	$[\text{mV}]$
ψ_0	Oberflächenpotential (Nernst-Potential)	$[\text{mV}]$
ψ_i	Potential der inneren Hemholtz-Schicht	$[\text{mV}]$
Φ_0	Intensität der eintretenden Strahlung	$[\text{Wm}^{-2}]$
Φ_M	Intensität der aus dem zu messenden Medium austretenden Strahlung	$[\text{Wm}^{-2}]$
Δp	Druckdifferenz	$[\text{bar}]$
$\Delta p_{R,z+dz}$	retentatseitiger Druckabfall an der Stelle z über dz	$[\text{bar}]$
Δp_{tM}	transmembrane Druckdifferenz	$[\text{bar}]$
$\Delta p_{tM,i}$	transmembrane Druckdifferenz am Längensegment i	$[\text{bar}]$
$\Delta\pi$	osmotische Druckdifferenz	$[\text{bar}]$

τ_w	Wandschubspannung	$[\text{Nm}^{-2}]$
μ	Reibungskoeffizient	$[-]$

Abkürzungen

CMC	Mizellbildungskonzentration
CSAC	kritische Oberflächenaggregationskonzentration (critical surface aggregation concentration)
DE	Dead-End
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
IEP	isoelektronischer Punkt
LNVT	Logarithmische Normalverteilung
MF	Mikrofiltration
NOM	natürliche organische Verunreinigung
PFM	polymere Flockungsmittel
PGV	Partikelgrößenverteilung
QMF	Querstrom-Mikrofiltration
REM	Rasterelektronenmikroskop
RO	Umkehrosmose
TMP	transmembrane Druckdifferenz
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
UF	Ultrafiltration

Indizes

Aus	Ausgangswert
D	Deckschicht
Ein	Eingangswert
F	Filtrat
Fest	Feststoff
frei	Freianteil
Gel	Gelschicht
Ges	Gesamt
i	Laufparameter
K	Kanal
K	Kapillarmembran
krit	kritisch
M	Membran
p	Partikel
PFM	polymere Flockungsmittel
R	Retentat
Sus	Suspension
W	Wand
x	Partikelgröße
z	axiale Koordinate
zu	Zudosierung
zu	Zufuhr

Konstanten und Dimensionslose Kennzahlen

Sherwood-Zahl

$$Sh = k \frac{d}{D}$$

Reynolds-Zahl

$$Re = d \frac{u}{\nu} = \frac{u d \rho}{\eta}$$

Schmid-Zahl

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

 k_B

Boltzmann-Konstante [J/K]

 π

Kreiszahl [-]

1 Einleitung

Die Mikrofiltration mit Membranen hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einem Standardverfahren der Fest/Flüssig-Trennung entwickelt. Das Anwendungsspektrum hat sich von der Labortechnik bis zur großtechnischen Aufbereitung von Brauch- und Trinkwasser erweitert. Voraussetzung dafür war eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Membranen, Membranmodule und Membrananlagen. Aufgrund der zunehmenden großtechnischen Membranproduktion sind insbesondere in den letzten Jahren die Membranpreise für technische Anwendungen gesunken. Gleichzeitig sind die Anforderungen an die Qualität der Flüssigkeiten und damit an die Filtration (insbesondere bei der Wasser- und Abwasseraufbereitung) stark gestiegen. Dadurch wurde das Anwendungsspektrum wesentlich erweitert. Sowohl die Produktionskapazität als auch die Anzahl der großen Mikro-/Ultrafiltrationsanlagen nahm exponentiell zu. Bis zum Jahre 2003 ist die weltweite Produktionskapazität der Mikro-/Ultrafiltrationsanlagen zur Trinkwasseraufbereitung auf mehr als 200.000 m³/h angestiegen. Die Anzahl der Anlagen mit einer Produktionskapazität größer als 8 m³/h vergrößerte sich auf mehr als 400 [85]. Neben einer Vielzahl von Vorteilen gegenüber konventionellen Methoden der Fest/Flüssig-Trennung, wie z. B. die Tiefenfiltration mit Sandfilter, Schichtenfilter oder Anschwemmfilter, die Zentrifugation, die Sedimentation, weist die Membranfiltration bei großtechnischen Trennungsaufgaben auch Nachteile auf. Diese sind hauptsächlich auf eine Deckschichtbildung auf der Membran, dem dadurch verursachten Rückgang des Filtratstromes und den notwendigen Reinigungen zurückzuführen. Oft werden diese Zusammenhänge auch mit dem Begriff „Membran-Fouling“ beschrieben. Die dadurch verursachte Unsicherheit beim Betrieb und bei der Membranstandzeit ist ein Faktor, der die Verbreitung der Membranfiltration auch einschränkt. Es sind weitere Arbeiten notwendig, um diese Unsicherheit zu überwinden.

Aus Untersuchungen ist z. B. bekannt, dass eine Flockung der suspendierten feinsten Partikel die Filtration verbessert. Bei der Querstromfiltration wird dadurch die Partikelablagerung auf der Membran reduziert und daher auch der Filtratstrom erhöht. Jedoch wird in der Literatur auch berichtet, dass bei der Zugabe von polymeren Flockungsmitteln (Flockungshilfsmittel) mit einem drastischen Abfall des Filtratstroms zu rechnen ist.

Die Vorgänge der Deckschichtbildung und die Zusammenhänge in Verbindung mit polymeren Flockungsmitteln sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Deckschichtbildung in einer Kapillarmembran kann noch nicht befriedigend modellhaft beschrieben werden. Eine allgemeingültige Beschreibung des Filtrationsvorganges für den Fall der Mikrofiltration ist noch nicht bekannt. Der Grund liegt in der Vielzahl von Wechselwirkungen, welche die Filtration beeinflussen können, und in der unzureichenden Beschreibung der Stoffsysteme.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Deckschichtbildung innerhalb einer Kapillarmembran bei der Querstrommikrofiltration und der Einfluss der polymeren Flockungsmittel auf die Deckschichtbildung untersucht.

Hierzu wurden

- Filtrationsversuche mit Testsuspensionen mit und ohne Zudosierung von polymeren Flockungsmitteln durchgeführt,
- experimentell die Deckschichtbildung über die Länge einer Kapillarmembran untersucht,
- eine Modellvorstellung zur Deckschichtbildung erweitert und ein zugehöriges Rechenprogramm entwickelt, das auch eine Berechnung der zeitlichen Vorgänge über die Länge einer Kapillarmembran erlaubt,
- das Rechenprogramm auf die Bedingungen der Versuche angewendet und damit die Versuchsergebnisse ausgewertet und die Vorgänge der Deckschichtbildung aufgeklärt.

2 Grundlagen

2.1 Die Mikrofiltration mit Membranen

2.1.1 Mikrofiltrationsmembranen und ihre Anwendung

Druckbetriebene Membranprozesse werden zunehmend zur Herstellung bzw. Rückgewinnung von Produkten und zur Lösung von Umweltproblemen eingesetzt. Die günstigen Eigenschaften von Membransystemen, die häufig genutzt werden, sind:

- Stofftrennung im molekularen und kolloidalen Größenbereich ohne Zusatzstoffe,
- Stofftrennung ohne Phasenänderung,
- niedriges Temperaturniveau und
- niedriger Energieverbrauch im Vergleich zu thermischen Trennverfahren.

Membranverfahren spielen eine steigende Rolle als Unit Operation bei Recyclingmaßnahmen, der Energieerzeugung, dem Umweltschutz und der Qualitätssicherung. Das Marktvolumen der Membrantechnologie (nur Membraneinheiten) hat sich von \$ 363 Millionen im Jahr 1987 auf mehr als \$ 1 Milliarde im Jahr 1997 entwickelt. Ca. 40 % des Membranumsatzes entfallen auf Anwendungen zur Wasser- und Abwasserbehandlung [98]. Auf Anwendungen in der Lebensmittel- und der Getränkeindustrie sowie in der Pharmaindustrie entfallen weitere 40 %. Der Membraneinsatz in der chemischen Produktion und in der industriellen Gasproduktion steigt. Die große Verbreitung und der wachsende Umsatz deuten darauf hin, dass die Membrantechnologie gut akzeptiert und kosteneffektiver geworden ist. Eine Einteilung der Membranverfahren kann anhand der Trenngrenzen erfolgen. In Abbildung 2.1-1 sind entsprechend die Bereiche druckbetriebener Membranverfahren dargestellt.

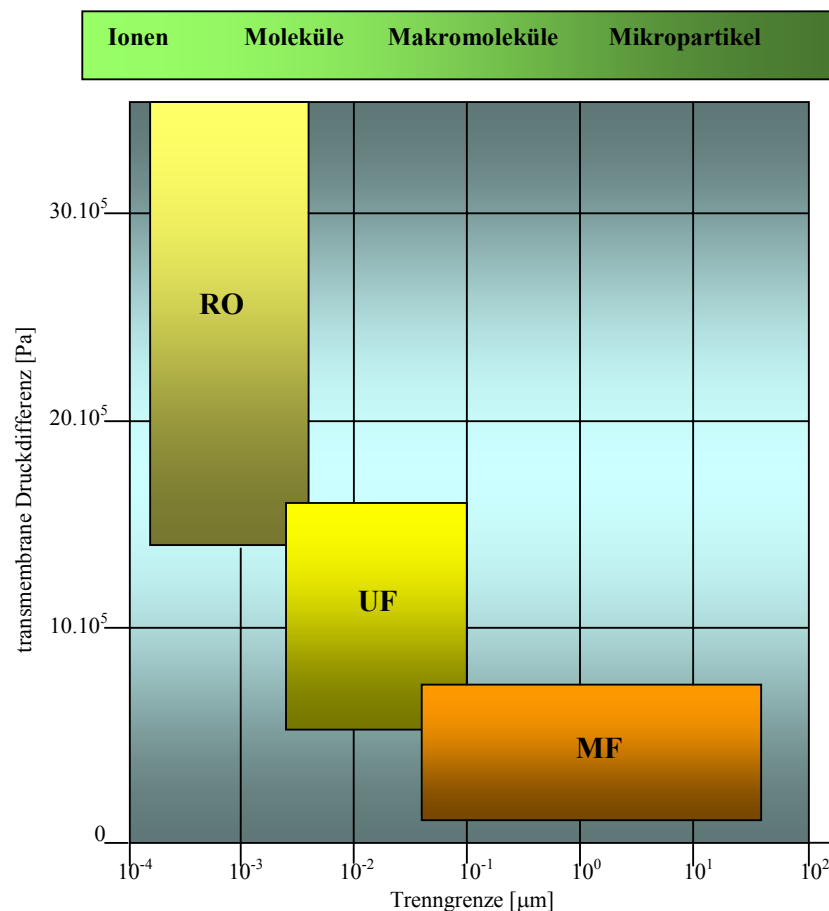


Abbildung 2.1-1: Bereiche druckbetriebener Membranverfahren

Die Mikrofiltration (MF), mit der Kolloide, Partikel und Mikroorganismen im Größenbereich von 0,1 bis 20 μm durch eine mikroporöse Membran zurückgehalten werden, wird üblicherweise bei einer transmembranen Druckdifferenz (TMP) unter 3 bar betrieben. Meist werden stationäre spezifische Filtratströme unterhalb von 200 $\text{l}/(\text{m}^2\text{h})$ erzielt, obwohl die Membranen aufgrund ihrer Struktur oft Filtratströme von 5000 $\text{l}/(\text{m}^2\text{h})$ bei 1 bar Druckdifferenz ermöglichen würden. Ursache für diese große Differenz ist die Ausbildung einer Deckschicht aus abgetrennten Stoffen auf der Membran während der Filtration.

Vom Trennungsprinzip her sind die Mikrofiltration (MF) und die Ultrafiltration (UF) ähnlich. Der wesentliche Unterschied zwischen der MF- und der UF-Membran liegt in der Porengröße und in der Membranstruktur. MF-Membranen aus Polymeren weisen überwiegend eine schaumartige Struktur mit offenen Zellenwänden auf, die über die Membrandicke nahezu gleichförmig ist (symmetrische Porenstruktur). UF-Membranen sind dagegen überwiegend asymmetrisch, mit einer dicken fingerförmigen offenen Struktur, die auf einer Seite von einer sehr dünnen porösen Schicht begrenzt wird, welche die eigentliche Membran dargestellt (*skin layer*). Die Trenngrenze von MF-Membranen wird überwiegend als nominale Nenngrenze in μm angegeben. Die Trenngrenzen werden mittels Filtrationsversuchen mit Testsuspensionen, wie z. B. Mikroorganismen-Suspensionen und Latex-Suspension, ermittelt. Bei UF-Membranen wird die Trenngrenze üblicherweise durch Filtrationsversuche mit einer Lösung, welche makromolekulare Stoffe enthält, bestimmt. Die Trenngrenze wird in diesem Fall auf die relative Molmasse der Stoffe bezogen, die abgetrennt werden. Sie wird meist als Rückhaltung R angegeben:

$$R = \frac{c_R - c_F}{c_R} \quad \text{Gleichung 2.1-1}$$

UF-Membranen werden mit Trenngrenzen im Bereich von 1000 kg/kmol bis zu 500000 kg/kmol angeboten. Eine Überlappung der Trenngrenzen zwischen der Mikrofiltration und der Ultrafiltration ist möglich. Die Ultrafiltration wird mit einer transmembranen Druckdifferenz im Bereich von 3 bis 10 bar betrieben.

Aufgrund der möglichen absoluten Rückhaltung von Partikeln und Mikroorganismen und ihrer einfachen Handhabung wurde die Mikrofiltration vor und nach dem zweiten Weltkrieg hauptsächlich für bakteriologische Analysen von Flüssigkeiten verwendet. Danach hat sich das Anwendungsspektrum weit über den Laborbereich verbreitet. Sie wird heute auch zur Erzeugung von partikelfreien und sterilen Gasen eingesetzt.

Eine bedeutende Anwendung der Mikrofiltration ist heute die Entkeimung in der Pharmazie, Biologie und Lebensmitteltechnik. Dazu werden Filterkerzen mit Membranen mit nominalen Porengrößen von 0,2 μm bzw. 0,4 μm entwickelt. Zur Entfernung von Zellen, Zellbruchstücken und sonstigen Feststoffen bei der Fermentation kommt die Querstrom-Mikrofiltration (Crossflow-Mikrofiltration) neben der Anschwemm- und Schichtenfiltration zur Anwendung. Es wurde experimentell gezeigt, dass die Querstrom-Mikrofiltration prinzipiell zur Aufkonzentration von Fermentationsbrühen geeignet ist und dass Endkonzentrationen der abgetrennten Stoffe zwischen 40 bis 60 % erreichbar sind. Es wird dabei jedoch meist nur ein mittlerer spezifischer Filtratstrom unter 100 $\text{l}/(\text{m}^2\text{h})$, auch bei einem Betrieb mit periodischer Rückspülung, erreicht [96].

Die Mikrofiltration wird im großen Maßstab auch zur Klärung und Entkeimung von Bier, Wein und alkoholfreien Getränken eingesetzt. Die Entkeimung mit mikroporösen Membranen beseitigt die Notwendigkeit der Pasteurisierung und bietet den zusätzlichen Vorteil einer hohen Produktklarheit und Geschmacksstabilität. Die Querstrom-Mikrofiltration weist bei der Klarfiltration von Bier auch Vorteile gegenüber der Anschwemmfiltration mit Kieselgur auf. Es wird kein Anschwemmmittel benötigt, wodurch auch das Entsorgungsproblem entfällt.

Weitere Anwendungsgebiete der Mikrofiltration in der Lebensmittelindustrie sind: Filtrations-schritte bei der Stärkeverarbeitung mit Enzymen, Abtrennung von Mikroorganismen aus Kä-sersole, Reinigung von Gelatine und Filtration von Nutz- und Brauchwasser [96].

Zur Behandlung von ölhaltigem Waschwasser in der Metallindustrie und Oberflächentechnik werden Mikrofiltrationsmembranen mit einer Porengröße von 0,2 µm eingesetzt. Die Abwas-serbehandlung in Galvano- und Emaillierbetrieben, Härtereien und Polierereien kann mit der Mikrofiltration wesentlich verbessert werden, da ausgefällte Metallverbindungen vollständig abgetrennt werden können [96].

Mikrofiltrationsmembranen spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Reinstwasser in der Elektrotechnikindustrie und Pharmazie [71]. Hier wird die Abtrennung aller Partikel mit Durchmessern > 0,2 µm gefordert.

Die Mikrofiltration ist auch zunehmend für die Entkeimung von Trinkwasser interessant. Her-kömmliche Wasseraufbereitungsanlagen, die oft eine Koagulation und Flockung in Verbin-dung mit einer Schüttschichtfiltration beinhalten, sind nicht in der Lage, Krankheitserreger wie *Cryptosporidium*, *Giardia lamblia* sicher abzutrennen. Heutzutage sind weitere Krankheitser-reger bekannt, die durch das Trinkwasser übertragen werden können. Hierzu gehören z. B. enterohämorrhagische Escheriechia coli (EHEC). Das sind E.coli-Stämme, die Toxine bilden können, wie der Ruhrerreger *Shigella dysenteria*. Auch durch verkeimte Badewässer kann es zu Infektionen kommen.

Die bislang für Trinkwasser zulässig verwendeten Desinfektionsverfahren sind nur begrenzt wirksam. In Tabelle 2-1 ist die Wirksamkeit von unterschiedlichen Entkeimungsmethoden dargestellt.

Tabelle 2-1: Möglichkeiten zur Abtötung, Inaktivierung oder Eliminierung von Mikroorganismen [48]

	Verfahren				
	Chlorung	Ozonung	UV-Strahlung	Thermische Desinfektion	MF (bzw. UF)
Einzel vorliegend					
Viren	+/-	+	+	+	+
Bakterien	+	+	+	+	+
Parasiten	-	-	-	+	+
Würmer	-	-	-	+	+
In Aggregaten, Biofilmen oder in porösen Partikeln vorliegend					
Viren	-	-	-	+	+
Bakterien	-	-	-	+	+
Parasiten	-	-	-	+	+
Würmer	-	-	-	+	+
Bei üblicher Anwendung: + wirksam; +/- fraglich wirksam; - in der Regel unwirksam					

Hier ist zu entnehmen, dass durch die Chlorung, Ozonung wie auch mittels UV-Bestrahlung einzeln vorliegende vegetative Bakterien hervorragend abgetötet werden, jedoch nicht mehr Bakterienaggregate. Außerdem gibt es bei der Chlorung von Wasser unerwünschte Nebenprodukte, wie Chloroform (Trihalogenmethane, THM), welche durch die Reaktion zwischen Chlor und organischen Wasserinhaltsstoffen (Humine) entstehen. Ergebnisse aus Tierversuchen zeigen, dass Chloroform Leber- und Nierentumore verursachen kann. Ein weiteres Nebenprodukt sind Chloramine, die im Verdacht stehen, Allergien auszulösen, und für den Chlorgeruch (Apo-

theken- oder Schwimmbadgeruch) von gechlortem Wasser verantwortlich sind. Diese Desinfektionsmethode wurde in Deutschland schrittweise ersetzt [45].

Man erkennt, dass thermische Desinfektionsmethoden und Membranverfahren sicherer als andere Desinfektionsmethoden sind. Mit thermischen Methoden können Erreger abgetötet bzw. inaktiviert, jedoch nicht vollständig abgetrennt werden. Außerdem werden thermische Methoden aufgrund des hohen Energiebedarfs nur in begrenzten Fällen eingesetzt.

Die Membranfiltration kann die verschiedenen Anforderungen effektiv erfüllen. Membranverfahren werden daher zunehmend als wirkungsvolle und ökonomische Wasserbehandlungsmethode anerkannt.

Um die Sicherheit der Rückhaltung mikrobiologischer Wasserverunreinigungen zu erhöhen, wurde die Ersatzmöglichkeit der Kombination zwischen Flockung und Ultrafiltration bei der Trinkwasseraufbereitung untersucht. Gimbel et al [40] hat gezeigt, dass die Ultrafiltration für eine Wasserbehandlung gleich nach der Flockenbildung verwendet werden kann. Es wurden UF-Pilotanlagen von verschiedenen Firmen (Stork/X-Flow, Zenon und Rochem) für die direkte Behandlung von Flusswasser eingesetzt. Die auf dieser Basis errichtete Großanlage verfügt über eine Membranfläche von 1620 m², um einen Filtratstrom von über 150 m³/h zu erzielen.

Häufig wird die Mikrofiltration bzw. Ultrafiltration auch als Vorstufe für die Umkehrosmose zur Trinkwassergewinnung vorgeschlagen.

2.1.2 Mikrofiltrationsanlagen und Membranmodule

In einer Mikrofiltrationsanlage werden eine oder mehrere Membraneinheiten (Membranmodule) von der zu filtrierenden Flüssigkeit durchströmt. Dabei permeiert ein Teil der Flüssigkeit durch die Membran und wird als Filtrat abgezogen. Bei einem kontinuierlichen Zulauf kann auch das Retentat kontinuierlich aus dem System abgeführt werden. Abbildung 2.1-2 (a) stellt das Fließschema von Basismembransystemen dar. Bei einem kontinuierlichen Betrieb werden Retentat und Filtrat kontinuierlich abgeführt und damit stationäre Betriebsbedingungen erreicht. Das Retentat wird meist überwiegend zurückgeführt, um eine ausreichende Aufkonzentration zu erzielen. Abbildung 2.1-2 (b) zeigt das Fließschema einer kontinuierlich betriebenen Querstrom-Mikrofiltration (*Feed- and Bleed-System*).

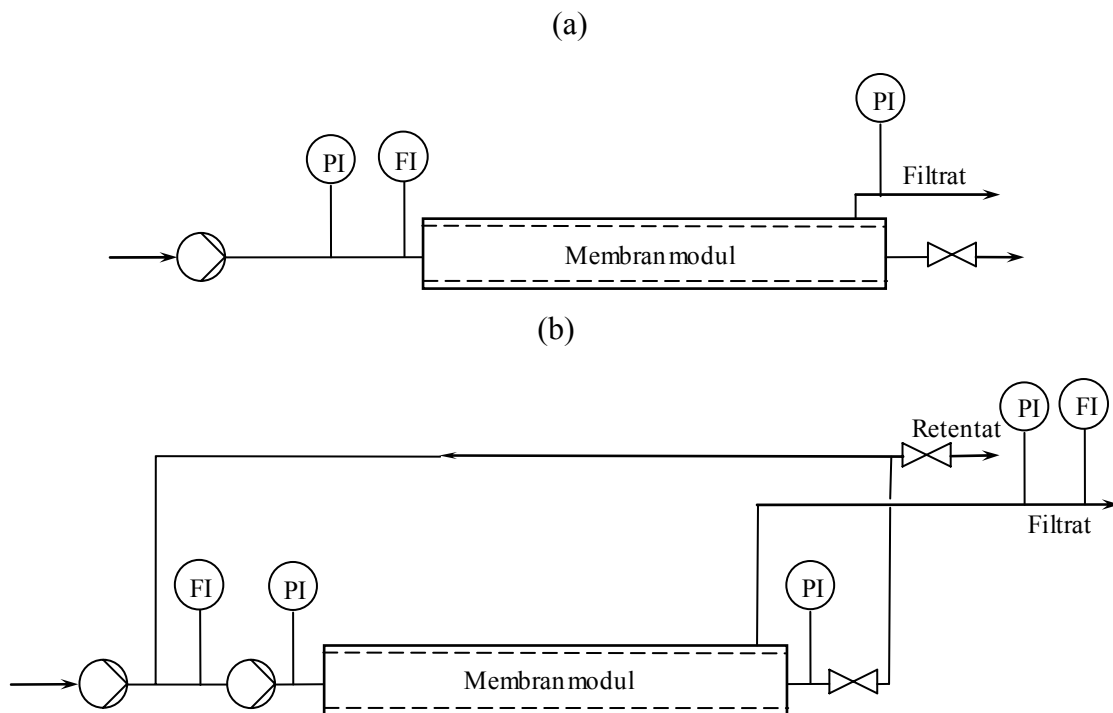


Abbildung 2.1-2: Fließschema der Membrananlage

Entlang der Membran ändern sich die Filtrationsparameter. Die Konzentration der abgetrennten Stoffe nimmt zu, während die Druckdifferenz und die Überströmgeschwindigkeit abfallen. Bei großer Überströmgeschwindigkeit ist die Änderung der Konzentration und der Strömungsgeschwindigkeit über die Membranlänge gering. Der Betrieb mit niedriger Überströmgeschwindigkeit ist jedoch bei großtechnischen Anwendungen aufgrund des niedrigen Energiebedarfs attraktiv geworden.

Der retentatseitige Druck fällt in einer Kapillar- bzw. Rohrmembran wegen der Überströmung über die Membranlänge ab. Je größer die Überströmgeschwindigkeit ist, desto stärker ist der Druckabfall. Damit wird der transmembrane Druck verringert. Bei einer hohen Überströmgeschwindigkeit ist darauf zu achten, dass eine ausreichende hohe TMP über die gesamte Kapillarlänge erzielt wird.

Im Hinblick auf die Betriebsweise kann zwischen der Dead-End- und der Crossflow-Filtration (Querstromfiltration) unterschieden werden. Abbildung 2.1-3 stellt die beiden Betriebsweisen für den Fall von Rohr- bzw. Kapillarmembranen schematisch dar.

Bei der Dead-End-Filtration mit Kapillarmembran ist das Kapillarende oder das Ventil am Retentatausgang des Membranmoduls verschlossen, so dass sich dort der noch nicht abgelagerte Feststoff sammelt (siehe Abbildung 2.1-2 (a)). Am Ende der Kapillarmembran wird die Membran im Gegensatz zur Querstromfiltration nicht mehr überströmt. Bei der Querstromfiltration wird die Membran über die gesamte Länge überströmt.

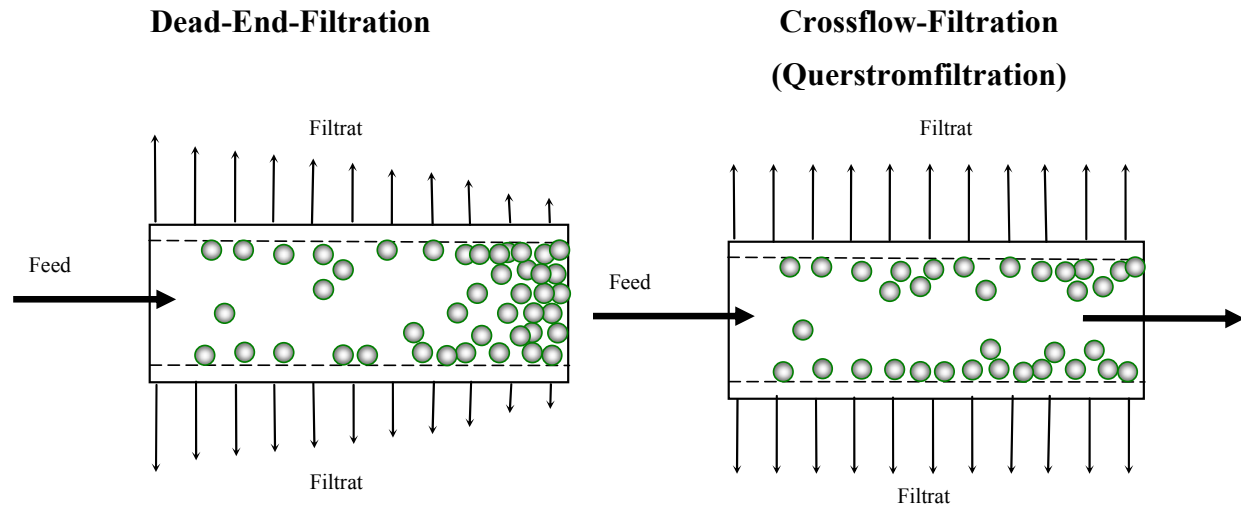


Abbildung 2.1-3: Schematische Darstellung der Dead-End- und der Querstromfiltration

Bei der Crossflow-Filtration (dynamische Filtration, Querstromfiltration) wird die Ausbildung einer Deckschicht aus abgetrennten Stoffen auf der Membran behindert bzw. begrenzt. Der Hauptvorteil des Dead-End-Betriebs ist der einfache Anlagenaufbau. Die Zufuhrsuspension wird nicht zirkuliert und deshalb können die Umwälzpumpe und die dadurch verursachten Energiekosten eingespart werden. Nachteilig ist, dass die abgetrennten Stoffe nicht an einer Ablagerung gehindert werden. Generell wird daher der Filtratstrom durch eine Überströmung erhöht. Daher wird die Querstromfiltration bei den überwiegenden großtechnischen Membrananwendungen eingesetzt. In einigen Fällen wird die Mikrofiltration auch im „quasi Dead-End-Betrieb“ betrieben. In diesem Fall wird das Ventil im retentatseitigen Ablauf (Abbildung 2.1-2 (a)) von Zeit zu Zeit geöffnet und wieder geschlossen. Bei dieser Betriebsweise können die Vorteile sowohl von der Querstromfiltration als auch von der Dead-End-Filtration genutzt werden.

Ein Ziel bei der Gestaltung von Membranmodulen ist eine hohe Packungsdichte und damit eine hohe volumenspezifische Membranfläche. Dadurch werden auch die spezifischen Herstellungskosten minimiert [97]. Dabei muss jedoch auch die Hydrodynamik auf der Retentat- und der Filtratseite beachtet werden.

Membranmodule können Kapillar-, Rohr- oder Flachmembranen enthalten. Abbildung 2.1-4 und Abbildung 2.1-5 zeigen Darstellungen von Rohrmodul und Kapillarmembranmodul.

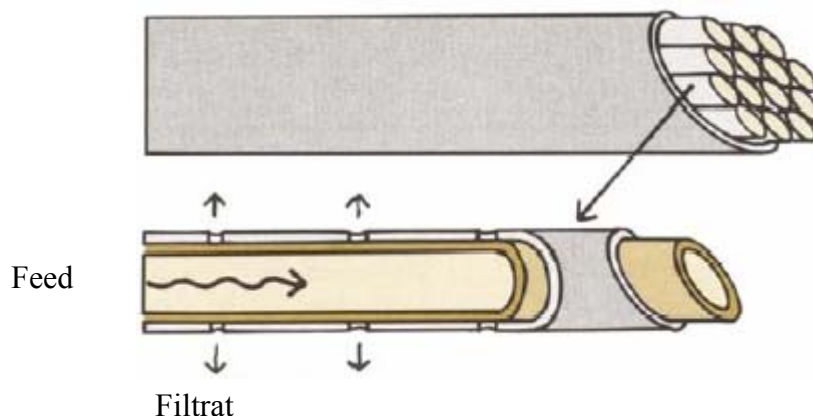


Abbildung 2.1-4: Aufbau und Funktionsprinzip vom Rohrmodul [115]

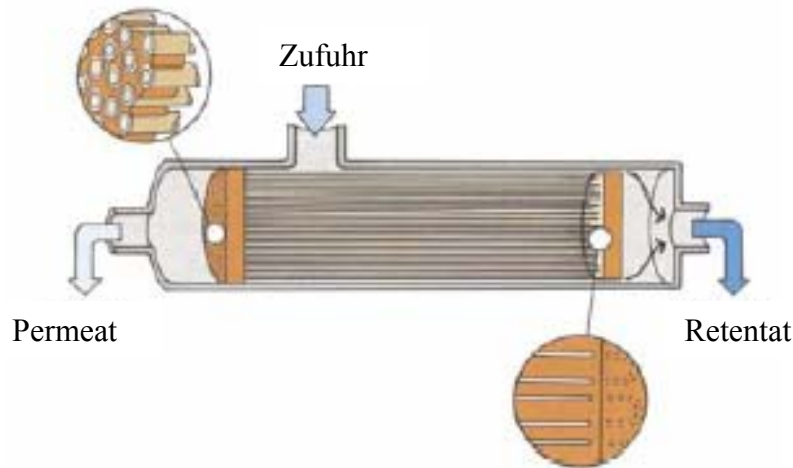


Abbildung 2.1-5: Kapillarsysteme gebündelt im Gehäuse sowie mit der typischen Kerzenform (Cartridges) [115]

Bei Kapillarmodulen ist ein Bündel aus Kapillaren in einem Druckrohr enthalten. Die Kapillaren sind oftmals an den beiden Enden über einen Verguss mit dem Druckrohr verbunden. Meist strömt die Suspension im Inneren der Kapillaren und das Filtrat wird über den Außenraum abgeführt. Bei der Filtration von Suspensionen muss auch darauf geachtet werden, dass die Kapillaren nicht von suspendierten Partikeln verstopft werden. Um dies zu vermeiden, ist bei sehr feinen Kapillaren (Hohlfasern) oft eine Vorfiltration notwendig. Typische Durchmesser liegen im Bereich von 0,3 bis 3 mm.

Zur Filtration von schwer filtrierbaren Suspensionen (Suspensionen mit einem hohen Gehalt an suspendierten Stoffen) werden häufig Rohrmodule eingesetzt. Der Innendurchmesser ist dabei meist > 3 mm. Bei einigen Typen liegt die Membran in Schlauchform auf der Innenseite druckfester Rohre mit Bohrungen. Zwischen dem Stützrohr und der Membran ist meist ein Vlies angeordnet, das den Quertransport des Filtrates zu den Bohrungen ermöglicht und die Membran insbesondere im Bereich dieser Bohrungen abstützt. Es sind auch selbsttragende Rohrmembranen bekannt, die oft noch mit einem Stützgewebe zur zusätzlichen Verstärkung ummantelt sind.

Ein wichtiger Modultyp mit Flachmembranen ist das Spiralwickelmodul, welches inzwischen weit verbreitet ist. Abbildung 2.1-6 zeigt den Aufbau eines Spiralwickelmoduls.

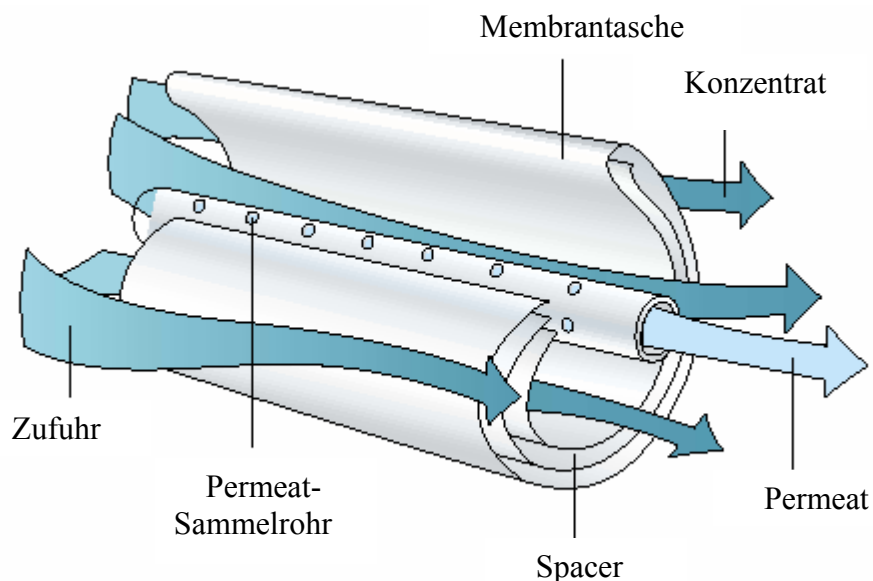


Abbildung 2.1-6: Aufbau und Funktionsprinzip eines Spiralwickelmoduls [115]

Beim Spiralwickelmodul werden eine oder mehrere Membrantaschen eingesetzt. Die Membrantasche besteht aus zwei Flachmembranen, die an drei Seiten verschweißt sind. Auf beiden Seiten jeder Membran sind netzähnliche Abstandhalter aus Kunststoff (Spacer) angeordnet. Die Membrantasche ist so geformt, dass die aktive Schicht der Membran gegenüber steht. Die offene Seite der Membrantasche mündet in ein Permeatrohr. Um eine große Membranfläche Modulvolumens zur Verfügung zu stellen, werden mehrere solcher Membrantaschen um ein Permeatrohr gewickelt. Das Konzentrat strömt unter erhöhtem Druck durch die offenen Kanäle, die durch die Abstandhalter gebildet werden, in axialer Richtung. Das entstehende Permeat strömt innerhalb der Membrantaschen spiralförmig in das Permeatrohr. Dort wird es gesammelt und abgeführt. Spiralwickelmodule sind kostengünstig herzustellen. Ihre Anwendung bei der Mikrofiltration ist aufgrund der möglichen Partikelablagerung problematisch.

2.1.3 Konzentrationspolarisation, Deckschichtbildung und Fouling bei der Mikrofiltration

Hauptprobleme in allen Membrantrennungsprozessen sind der Filtratstromabfall aufgrund der Konzentrationspolarisation und der Aufbau einer Deck- oder Gelschicht auf der Membranoberfläche.

Konzentrationspolarisation

Beim Trennvorgang dringt die Flüssigkeit in die Membran ein, während die Partikel und sonstige abtrennbare Stoffe zurückbleiben und sich in einer Konzentrationsgrenzschicht direkt an der Membranoberfläche aufkonzentrieren. Diesen Vorgang nennt man Konzentrationspolarisation. Nach einiger Zeit erreicht die Konzentrationsgrenzschicht bei der Querstromfiltration einen konstanten Wert. Dies ist, wie in Abbildung 2.1-7 dargestellt, zurückzuführen auf den konvektiven Transport der Stoffe zur Membran hin und auf einen Rücktransport der abgetrennten Stoffe weg von der Membranoberfläche. Der Rücktransport wird durch die Diffusion und/oder durch hydrodynamische Effekte aufgrund der Membranüberströmung verursacht. Die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht und damit die Konzentration an der Membranoberfläche hängen von den Strömungsbedingungen und den Stoffparametern ab.

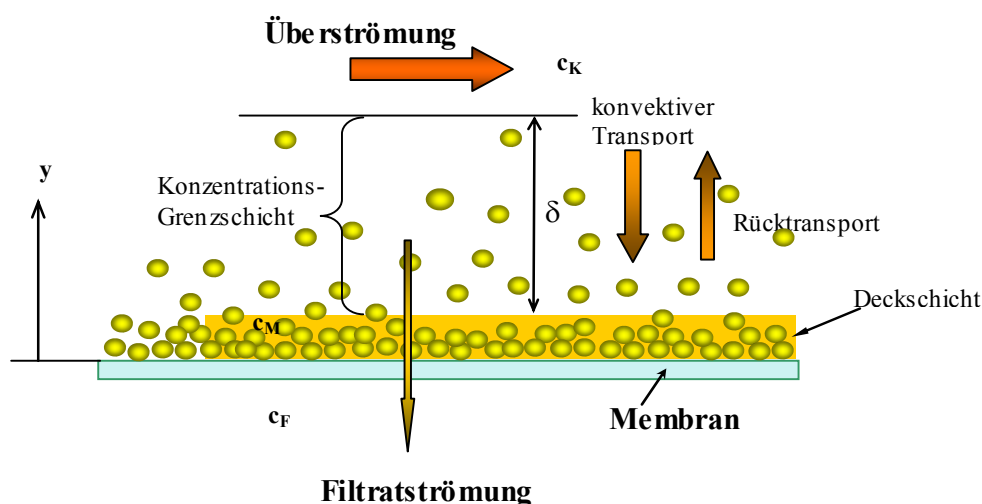


Abbildung 2.1-7: Schematische Darstellung des Stofftransportes bei der Querstrommikrofiltration

Deckschicht

Suspendierte Partikel, die größer als die Membranporen sind, werden aufgrund des Siebmechanismus abgetrennt. Die zurückgehaltenen Partikel sammeln sich auf der Membranoberfläche an und bilden die Deckschicht. Die Deckschicht verursacht einen zusätzlichen Strömungswiderstand. Deshalb sinkt der Filtratstrom beim Aufbau einer Deckschicht ab. Bei der Dead-End-Filtration wächst die Deckschicht kontinuierlich weiter, bis der Prozess abgebrochen werden muss. Bei der Querstromfiltration wird aufgrund der Überströmung das Deckschichtwachstum vermindert und limitiert, so dass sich ein stabiler Strom einstellt. Dadurch kann nach der Anfangsphase ein nahezu stationärer Zustand erreicht werden (siehe Abbildung 2.1-8).

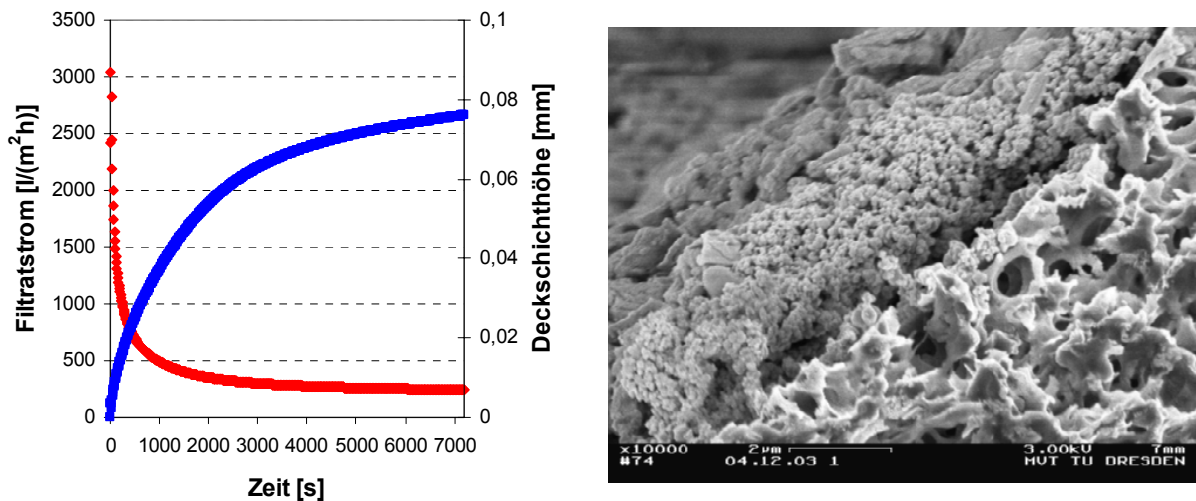


Abbildung 2.1-8: Deckschicht bei der Mikrofiltration

Fouling

Als Fouling bezeichnet man die langsame Verringerung des Filtratstroms nach einer Einlaufphase der Membranfiltration. Fouling kann auch eine Veränderung des Trennverhaltens der Membran auslösen. Die Ursachen für Fouling können sehr unterschiedlich sein. Die Ablagerung von feinen Partikeln, die in sehr kleiner Menge in der zu filtrierenden Suspension vorliegen, auf der Membran oder das Wachsen von Mikroorganismen (*Biofouling*) innerhalb der Membrananlage (oder sogar auf der Membran) können auch Ursachen für Fouling sein. Weitere Ursachen für Fouling können die Ablagerung von gelbildenden Stoffen aufgrund der Konzentrationspolarisation und die langsame Veränderung der Deckschicht- und Membranstruktur sein. Das Fouling wird hauptsächlich durch die chemische Natur des Membranmaterials und der Zufuhrsuspension bzw. Zufuhrlösung beeinflusst.

Die Abschätzung von Membranfouling beruht oft auf der Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen den suspendierten Partikeln, den makromolekularen Stoffen und der Membran unter Beachtung der modifizierten DLVO-Theorie. Jedoch sind diese Modelle wegen der hinreichend zuverlässigen Datenbeschaffung für die Anlagenauslegung noch nicht geeignet [96]. Die rechnerische Beschreibung von Fouling erfolgt durch die empirische Betrachtung des zeitlichen Verlaufs des Filtratstromes oder des Deckschichtwiderstandes.

Experimentelle Studien über Proteinfouling zeigen, dass der anfängliche Flussabfall bei der Mikrofiltration von Proteinlösungen hauptsächlich in der Ablagerung von Aggregaten aus Protein liegt. Durch diese Aggregate wurden die Membranporen blockiert.

Um Fouling zu beseitigen, ist bei der Mikro-/Ultrafiltration eine regelmäßige Membranreinigung erforderlich (z. B. periodisches Rückspülen der Membran mit Filtrat, chemische Reinigung). Es gibt verschiedene andere Maßnahmen zur Verminderung des Foulings:

- Vorbehandlung der Zufuhrsuspension durch chemische Zusätze,
- Vorfiltration der Zufuhrsuspension,
- Ermittlung des geeigneten Membranmaterials durch Versuche,
- Temperatur- und pH-Wert-Anpassung und
- geeigneter Modulaufbau, wobei besonders auf die Strömung zu achten ist.

2.1.4 Modelle zur Beschreibung der Querstromfiltration

Viele Forschungsarbeiten der letzten Jahre haben die Beschreibung der Stofftransportvorgänge bei der Querstrommikrofiltration zum Gegenstand. Es wurden mathematische Modelle entwickelt, um die gegenseitigen Abhängigkeiten der Betriebsparameter zu beschreiben. Die Stofftransportvorgänge bei der Querstrommikrofiltration sind wegen der zahlreichen Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Komponenten besonders kompliziert, insbesondere wenn man auch die zeitlichen Änderungen (z. B. den instationären Anlaufvorgang) berücksichtigt. Aus diesem Grund gehen viele Modelle von stationären Betriebsbedingungen aus. Jedes Modell besitzt einen mehr oder weniger eingeschränkten Gültigkeitsbereich. Bis heute ist kein universales Modell bekannt, das alle Vorgänge berücksichtigt.

Bei den stationären Modellen setzt man voraus, dass die Menge der mit dem Filtrat zur Membran transportierten und dort zurückgehaltenen Stoffe wieder in die Kernströmung zurücktransportiert wird und sich somit ausbalanciert (siehe Abbildung 2.1-7). Der Rücktransport kann zum einen auf diffusiven und zum anderem auf hydrodynamischen Effekten beruhen. Diffusive Effekte entstehen durch die Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Stoffe an der Membranoberfläche. Hydrodynamische Effekte entstehen durch den Geschwindigkeitsgradienten an der Membran und die dadurch auf die Partikel wirkenden Kräfte. Der überwiegende Teil der bekannten Modelle lässt sich je nach zugrunde liegendem Ansatz den „Diffusionsmodellen“ oder den „hydrodynamischen Modellen“ zuordnen. Im Folgenden werden entsprechend dieser Einteilung wichtige Modellvorstellungen beschrieben.

Diffusionsmodelle

Diffusionsmodelle basieren auf der Beziehung zur Konzentrationspolarisation [93]. Aufgrund des Rückhaltevermögens der Membran entsteht eine Konzentrationserhöhung der abgetrennten Komponenten zur Membran hin. Diese bildet bei den Diffusionsmodellen die Triebkraft für den diffusiven Rücktransport der Stoffe in die Kernströmung.

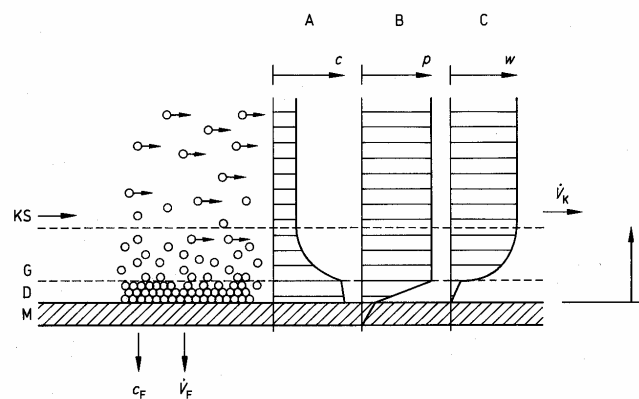


Abbildung 2.1-9: Konzentrationspolarisation an einer Membran bei der Querstrommikrofiltration [96]
(A - Konzentrationsprofil; B - Druckprofil; C - Strömungsprofil; D – Deckschicht; G - Grenzschicht; KS - Kernströmung; y - Abstand zur Membran; w - Membranüberströmung; p - Druck; c - Konzentration)

Die Integration der Stoffbilanz über die Konzentrationsgrenzschicht ergibt den folgenden Zusammenhang [96]:

$$v_F = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_M - c_F}{c_R - c_F} = k \ln \frac{c_M - c_F}{c_R - c_F} \quad \text{Gleichung 2.1-2}$$

k ist der Stofftransportkoeffizient, der dem Quotient aus Diffusionskoeffizient D und Grenzschichtdicke δ entspricht.

c_M ist die Partikelvolumenkonzentration an der Membranoberfläche. Für Partikel kann ein Wert aus der Packungsdichte der Deckschicht abgeschätzt werden (z. B. $c_M = 0,6$ für feste kugelförmige Partikel und $c_M = 0,7 - 0,9$ für kompressible und/oder polydisperse Partikel). Der Stofftransportkoeffizient kann nach den bekannten Potenzproduktansätzen, die meist auf experimentellen Untersuchungen beruhen, ermittelt werden. Die Größe des Stofftransportkoeffizienten hängt von den Strömungsbedingungen und den Stoffwerten ab. Die Zusammenhänge werden in dimensionsloser Form dargestellt.

Für die turbulente Rohrströmung gilt z.B.:

$$Sh = 0,04 Re^{\frac{3}{4}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gleichung 2.1-3}$$

Für die laminare Rohrströmung gilt:

$$Sh = 1,86 Re^{\frac{1}{3}} Sc^{\frac{1}{3}} \left(\frac{d}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gleichung 2.1-4}$$

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten D für eine diffusive Bewegung von suspendierten, kugelförmigen Partikeln mit dem Durchmesser d_p erfolgt nach der Stokes-Einstein-Beziehung:

$$D = \frac{k_B T}{3 \pi \eta d_p} \quad \text{Gleichung 2.1-5}$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante:

$$k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \text{Gleichung 2.1-6}$$

Die Diffusion ist eine Folge der Brown'schen Molekularbewegung, deren Intensität von der Temperatur T und dem Partikeldurchmesser d_p abhängt. Der Diffusionskoeffizient nimmt mit steigender Partikelgröße nach Gleichung 2.1-5 ab. Nach diesem Ansatz verringert sich der Filtratstrom mit der Größe der Partikel. Die damit ermittelten Filtratströme für Suspensionen mit Partikeln $> 1 \mu\text{m}$ sind ein bis zwei Größenordnungen niedriger als die experimentellen Werte [14][88]. Dieser Widerspruch wurde als „Flux paradox“ in der Literatur bezeichnet [38]. Außerdem zeigten Schulz und Ripperger auf Basis der Gleichung 2.1-2 und der Beziehungen für den konvektiven Stoffübergang, dass die berechnete Konzentrationsgrenzschicht bei praktischen Fällen der Mikrofiltration in der Größenordnung der abgetrennten Partikel liegt und wesentlich dünner als die Strömungsgrenzschicht ist. Damit sind Diffusionsmechanismen bei der Querstrom-Mikrofiltration, im Gegensatz zur Umkehrosmose und Ultrafiltration, von untergeordneter Bedeutung [96].

Zur Überwindung des Widerspruchs zwischen experimentell ermittelten Filtratströmen und berechneten Werten wurden Modelle vorgeschlagen, welche auf „effektiven Diffusionskoeffizienten“ D_{eff} beruhen. Die angepassten Diffusionskoeffizienten berücksichtigen den Einfluss der Strömung auf den Partikeltransport und werden auch als „scherinduzierte“ hydrodynamische Diffusionskoeffizienten bezeichnet.

Zydney und Colton [130], Davis und Sherwood [25] sowie Leighton und Arcivos [67][66] haben folgende Beziehung vorgeschlagen:

$$D_{\text{eff}} = \frac{K d_p^2 \tau_w}{\eta} f(c) \quad \text{Gleichung 2.1-7}$$

Dieser effektive Diffusionskoeffizient ist von der Wandschubspannung τ_w abhängig. Anders als bei der Brown'schen Diffusion nehmen dabei der Rücktransport und damit der Filtratstrom mit Quadrat der Partikelgröße zu. Mittels einer konzentrationsabhängigen Funktion $f(c)$ können mit diesem Modell eine Vielzahl experimenteller Werte angepasst werden. Ein Nachteil dieser Modelle liegt darin, dass sie im Fall großer Partikel nicht die physikalischen Gegebenheiten betrachten, sondern empirisch vorgehen. Die Brown'sche Diffusion ist für Partikel im Submikronbereich und für Moleküle von Bedeutung, während die scherinduzierte hydrodynamische Diffusion bei Partikeln größer als $1 \mu\text{m}$ bei der Querstrom-Mikrofiltration dominiert.

Pinch-Effekt

Für den Rücktransport der abgetrennten Partikel in die Kernströmung hat Porter [88] den Pinch-Effekt als Mechanismus erstmals genannt. Es handelt sich hierbei um die Querkraft, die auf ein Partikel in einer Strömung mit einem ungleichförmigen Strömungsprofil wirkt. Segre' und Silberberg haben aus experimentellen Ergebnissen eine radiale Geschwindigkeitskomponente v_p für suspendierte Partikel in einem Rohr abgeleitet. Sie enthält einen Gleichgewichtsradius, bei dem sich die Partikel bevorzugt ansammeln [96]:

$$v_p = 0,17 \bar{u} \text{Re} \left(\frac{d_p}{d_T} \right)^{2,84} \frac{2r}{d_T} \left(1 - \frac{r}{r^*} \right) \quad \text{Gleichung 2.1-8}$$

r^* ist der Gleichgewichtsradius, bei dem die radiale Geschwindigkeitskomponente $v_p = 0$ ist. Belfort et al. [8][38][26][2][83] erkannten, dass der Rücktransport der Partikel durch eine laterale Migration der Partikel weg von der Wand durch eine Querkraft (*Inertial Lift*) verursacht wird. Wenn die Liftkraft so groß ist, dass sie die Partikel entgegengesetzt zum Filtratstrom bewegt, werden die Partikel nicht auf der Membranoberfläche abgelagert. Die Liftgeschwindigkeit $v_{L,0}$ einer kugelförmigen Partikel bei laminarer Strömung in der verdünnten Suspension ist:

$$v_{L,0} = \frac{b\rho d_p^3 \tau_w^2}{16\eta} \quad \text{Gleichung 2.1-9}$$

b ist die dimensionslose Funktion des dimensionslosen Abstands von der Wand. Bedingungen für die Gültigkeit von Gleichung 2.1-9 sind $d_p/d_T \ll 1$ und $\frac{u d_p \rho}{\eta} \ll 1$. Ein Maximalwert von b in der Nähe der Wand bei kleiner Überströmgeschwindigkeit (Reynolds-Zahl des Kanals $Re_K = \frac{u d_T \rho}{\eta} \ll 1$) ist 1,6 für einen Kanal [44] und 3 für ein Rohr [49]. Jedoch wird der Querschnittsfiltrationsprozess bei einer höheren Überströmgeschwindigkeit ($Re_K \gg 1$) durchgeführt. Drew et al. [26] zeigten, dass der Maximalwert $b = 0,577$ für diesen Fall gilt. Damit erhält man:

$$v_{L,0} = 0,036 \frac{\rho d_p^3 \tau_w^2}{\eta} \quad \text{Gleichung 2.1-10}$$

Die Liftgeschwindigkeit hierbei erhöht sich mit dritter Potenz der Partikelgröße und dem Quadrat der Wandschubspannung. Wenn der Filtratstrom die Liftgeschwindigkeit überschreitet, bildet sich eine Deckschicht auf der Membran. Aufgrund des Deckschichtwiderstandes wird der Filtratstrom verringert, bis sich ein Gleichgewicht mit der Liftgeschwindigkeit einstellt (stationärer Zustand).

Die Wirkung des Pinch-Effektes wurde bei der Mikrofiltration und Ultrafiltration für Partikel größer als $5 \mu\text{m}$ und bei einer laminaren Strömung experimentell nachgewiesen [96]. Jedoch kann damit die Deckschichtbildung von feinsten Partikeln $d_p < 5 \mu\text{m}$ bei einer turbulenten Strömung nicht ausreichend erklärt werden.

Zur Partikelablagerung innerhalb einer Kapillarmembran hat Panglish [85] eine numerische Berechnung der Partikelbahnen auf Basis der Kräftebilanz und der Momentbilanz durchgeführt. Mit der Berechnung wurde die Deckschichtbildung bei der Dead-End-Ultrafiltration untersucht. Die Berechnungsergebnisse zeigen, dass die Deckschicht entlang der Kapillare nicht gleichförmig ist. Am Kapillareintritt können sich nur kleine Partikel ablagern. Für eine bestimmte Partikelgröße existiert ein kritischer Abstand, ab dem die Partikelablagerung beginnt. Mit steigendem Abstand vom Kapillareintritt ist die Deckschicht dicker und sie besteht aus größeren Partikeln. Panglish hat in seiner Berechnung nicht den Einfluss der Polydispersität des Stoffsystems und der Filtrationszeit berücksichtigt. Er konnte keine Aussagen zur zeitlichen Änderung der Parameter und zur Deckschichtstruktur bei einer polydispersen Suspension machen.

Ablagerungsmodell

Die Modellstellung geht von einer Kräftebilanz an einem Einzelpartikel in der Nähe der Membranoberfläche aus.

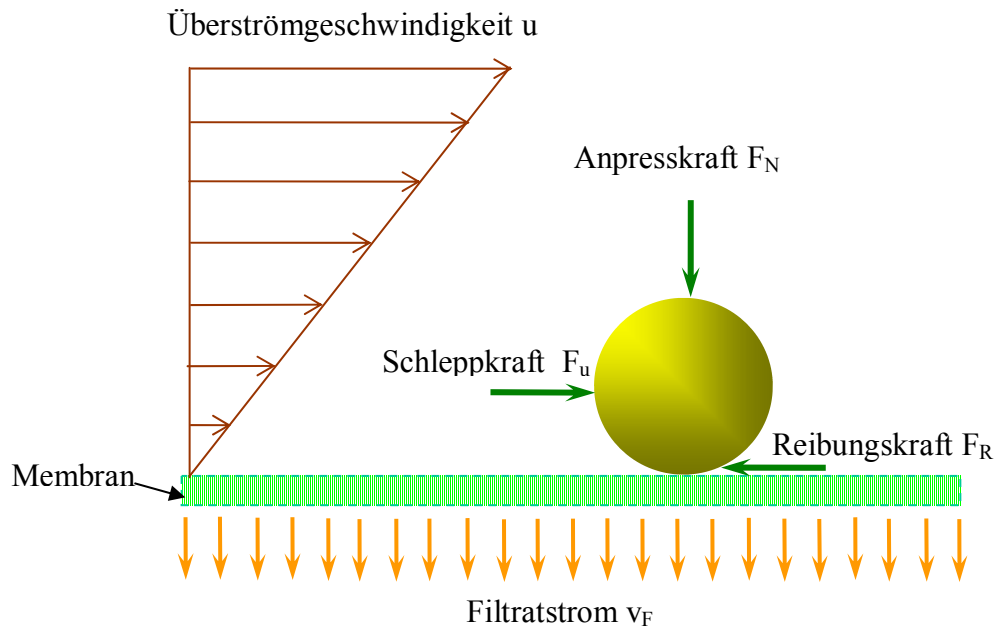


Abbildung 2.1-10: Kräfte an einem Partikel

Bei der Filtration einer Fermenterbrühe analysierte Ebner [27] die Bilanz zwischen der Reibungskraft F_R und der Schleppkraft F_u aufgrund der Querströmung und formulierte unter Berücksichtigung des Reibungskoeffizienten μ die Haftbedingung eines Partikels auf der Membran. Ist die Schleppkraft F_u größer als das Produkt von Anpresskraft F_N und Reibungskoeffizient μ , dann wird das Partikel weggeführt, im anderen Fall wird es abgelagert [96]:

$$F_u < \mu F_N \quad \text{Gleichung 2.1-11}$$

Schock [106] benutzte eine ähnliche Modellstellung. Jedoch betrachtete er die Kraftwirkung am Partikel aufgrund des Filtratstroms statt der Anpresskraft F_N aufgrund der Druckbeaufschlagung und berechnete diese Kraftwirkung aus dem Geschwindigkeitsprofil [96]. Dadurch formulierte er folgenden Zusammenhang des Filtratstroms:

$$v_F = k_1 \text{Re}^{1,26} \frac{u}{d_h} \left(\frac{d_p}{d_h} \right)^{0,44} \quad \text{Gleichung 2.1-12}$$

Dabei ist k_1 Modellparameter. Mit dem Wert für $k_1 = 4,7 \cdot 10^{-5}$ kann für die Filtratstromvorhersage bei der Mikrofiltration kolloidaler Suspensionen aus starren Partikeln mit einer Dichte, die wesentlich höher als die der kontinuierlichen Phase (i.A. Wasser) ist, eine gute Übereinstimmung erreicht werden [93].

Aus dem Modell ergeben sich für verschieden große Partikel unterschiedliche Kräfteverhältnisse. Kleine Partikel werden eher abgelagert als große Partikel. Der Nachteil dieses Modells liegt darin, dass der hydraulische Widerstand der sich ausbildenden Deckschicht nicht explizit erfasst wird und dass von einem monodispersen Stoffsystem ausgegangen wird.

Altmann [3] berücksichtigte sowohl hydrodynamische als auch diffusive und Partikelwechselwirkungskräfte. Abbildung 2.1-10 zeigt schematisch die von ihm berücksichtigten Kräfte [4]:

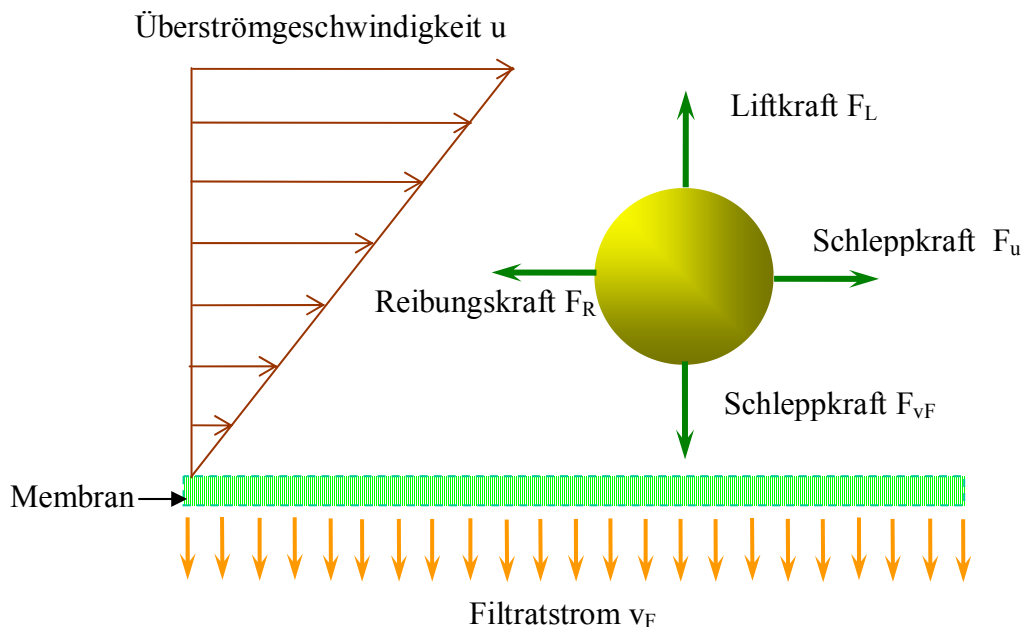


Abbildung 2.1-11: Kräfte an einem Partikel

Zu den hydrodynamischen Kräften gehören die Schleppkraft der Querströmung F_u , die Liftkraft F_L aufgrund des Strömungsprofils und die Schleppkraft der Filtratströmung F_{vF} . Bei sehr feinen Partikeln ist die diffusive Kraft von einer wesentlichen Bedeutung und kann nicht vernachlässigt werden. Die Schleppkraft der Filtratströmung F_{vF} lässt sich nach der Stokes-Beziehung berechnen:

$$F_{vF} = F_{\text{Stokes}} = 3\pi\eta d_p v_F \quad \text{Gleichung 2.1-13}$$

Mit zunehmender Konzentration nehmen die Wechselwirkungen der Partikel zu. Das hat zur Folge, dass die Stokes-Kraft größer wird, da sich die Partikel in ihrer Beweglichkeit behindern. Durch die Korrekturfunktion $\lambda(d_p, c_{\text{Fest}})$ kann dieser Einfluss berücksichtigt werden.

$$F_{vF} = F_{\text{Stokes}} \lambda(d_p, c_{\text{Fest}}) = 3\pi\eta d_p v_F \lambda(d_p, c_{\text{Fest}}) \quad \text{Gleichung 2.1-14}$$

Die Korrekturfunktion $\lambda(d_p, c_{\text{Fest}})$ hängt sowohl von der Feststoffkonzentration c_{Fest} als auch von der Partikelgröße d_p ab. Tam [114] und Brinkman [18] schlugen Abschätzungen der Korrekturfunktion für bestimmte Stoffsysteme vor. Es ist zu erkennen, dass die Schleppkraft sowohl mit der Partikelgröße als auch mit dem Filtratstrom ansteigt. Die Schleppkraft F_u aufgrund der Querströmung wird durch das Geschwindigkeitsprofil $u(y)$ beeinflusst. Rubin [100] formulierte den Zusammenhang des Einflusses der Wand auf den Widerstandsbeiwert einer ruhenden Kugel mit Wandberührung:

$$F_u = 6,325\pi u \left(\frac{d_p}{2} \right) \eta d_p = 2,11 F_{\text{Stokes}} \quad \text{Gleichung 2.1-15}$$

mit

$$u(d_p) = \frac{\tau_w}{\eta} d_p \quad \text{Gleichung 2.1-16}$$

u ist die Anströmgeschwindigkeit der Partikel im Partikelmittelpunkt. Befindet sich das Partikel in Wandnähe, so ist die Schleppkraft 2,11fach höher als die Stokes'sche Reibungskraft. Andere

Erhöhungsfaktoren für die Schleppkraft wurden von verschiedenen Autoren angegeben: 1,7 von O'Neill [80] und Goldman u. a. [35] sowie 1,56 von Halow [41].

Das asymmetrische Geschwindigkeitsprofil in Wandnähe bewirkt eine Liftkraft des Partikels senkrecht zur Strömungsrichtung. Nach Rubin [100] gilt:

$$F_L = 0,761 \frac{\tau_w^{1,5} d_p^3 \rho^{0,5}}{\eta} \quad \text{Gleichung 2.1-17}$$

Aufgrund der theoretischen Betrachtungen gibt Saffman [102][101] für den Faktor den Wert 0,808 an. McLaughlin [74] zeigte, dass bei größeren Partikeln die Liftkraft kleiner ist, und schlug folgenden Zusammenhang der Liftkraft vor:

$$F_L = 0,358 \frac{\tau_w^{1,5} d_p^3 \rho^{0,5}}{\eta} J(\theta) \quad \text{Gleichung 2.1-18}$$

$J(\theta)$ ist die Korrekturfunktion mit $\theta = \frac{2\eta}{d_p \sqrt{\tau_w \rho}}$. Es ist zu erkennen, dass die Liftkraft F_L im

Gegensatz zur Schleppkraft überproportional mit der Überströmgeschwindigkeit und der Partikelgröße ansteigt. Altmann [3] berücksichtigte als Normalkraft $F_N = F_{vF} + F_{ZP}$, wobei die zwischenpartikuläre Kraft F_{ZP} in diesem Fall die Adhäsionskraft F_A ist. Der Proportionalitätsfaktor ist der Reibungskoeffizient μ .

$$F_R = \mu F_N = \mu(F_{vF} + F_{ZP}) \quad \text{Gleichung 2.1-19}$$

Die Größe des Reibungskoeffizienten μ ist stark abhängig von dem Partikelmaterial, der Partikelform und der Partikelrauigkeit.

Altmann [3] hat die Abhängigkeit der hydrodynamischen Kräfte von der Partikelgröße dargestellt:

- Liftkraft (hydrodynamischer Auftrieb) $F_L \sim d_p^3$
- Schleppkraft der Querströmung $F_u \sim d_p^2$
- Schleppkraft des Filtratstromes $F_{vF} \sim d_p$

Resultierend aus den unterschiedlichen Potenzen ergeben sich Bereiche der Partikelgröße, in denen bestimmte Kräfte dominieren. In der Abbildung 2.1-12 ist zu entnehmen, dass das Verhältnis von Liftkraft F_L und Schleppkraft des Filtratstromes F_{vF} beim Partikeltransport an die Membran eine wesentliche Rolle spielt.

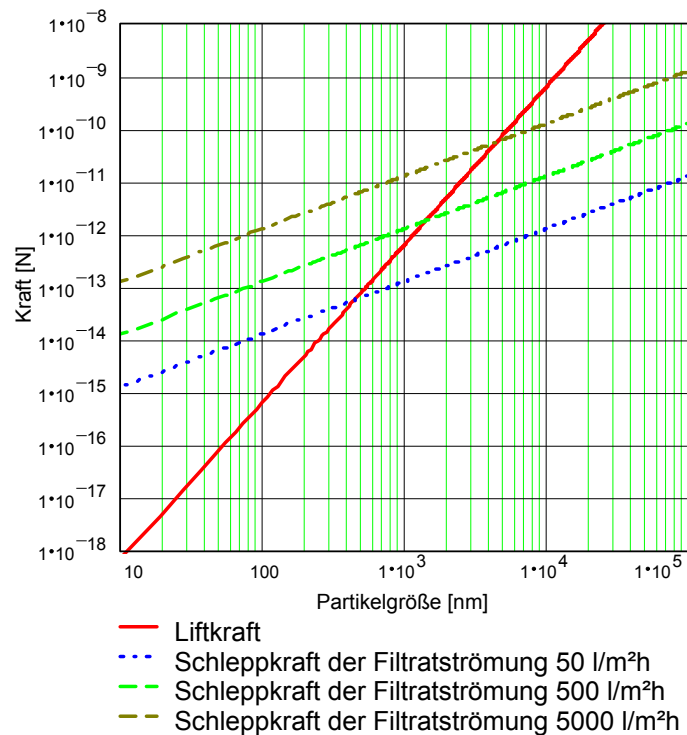


Abbildung 2.1-12: Kräfte an einem strömenden Partikel (niedrig konzentrierte, wässrige Suspension; Korrektur für die Stokes-Kraft $\lambda = 1$; $d_h = 5,714$ mm; $u = 1,5$ m/s; $\lambda = 0,0033$; $\tau_w = 9,2$ Pa) [3]

Anhand des Beispiels kann man erkennen, dass bei Partikeln $d_p > 10 \mu\text{m}$ die Liftkraft deutlich größer als die Schleppkraft ist. Somit können diese Partikel nicht bis zur Membran oder Deckschicht transportiert und dort abgelagert werden. Im Gegensatz dazu können kleinere Partikel zur Deckschicht bzw. zur Membran transportiert werden und demzufolge zum Deckschichtaufbau beitragen.

Eine Abnahme des Filtratstromes führt zur Verschiebung des Kräftegleichgewichtes zum Bereich der kleineren Partikel. Deshalb können sich nur kleinste Partikel bei kleinem Filtratstrom ablageren.

Es besteht dann folgerichtig eine Möglichkeit, den Filtratstrom der Mikrofiltration durch eine Flockung der Suspension zu erhöhen. Die Zugabe von Polyelektrolyten im Zufuhrstrom sollte einerseits zur Flockenbildung und andererseits zum Aufbau einer poröseren Deckschicht führen.

Aus dem Kräftegleichgewicht lässt sich eine grundlegende Gleichung zur Ermittlung des Filtratstromes, bei dem sich das Partikel der Größe d_p abgelagert, aufstellen:

$$F_{vF} = F_L \quad \text{Gleichung 2.1-20}$$

$$3\pi\eta d_p v_F \lambda(d_p, c_{\text{Fest}}) = 0,761 \frac{\tau_w^{1,5} d_p^3 \rho^{0,5}}{\eta} \quad \text{Gleichung 2.1-21}$$

$$v_{F,krit} = 0,0807 \frac{d_p^2}{\lambda(d_p, c_{\text{Fest}})} \frac{\tau_w^{1,5} \rho^{0,5}}{\eta^2} \quad \text{Gleichung 2.1-22}$$

Ist der tatsächliche Filtratstrom kleiner als $v_{F,krit}$, erfolgt keine Ablagerung der Partikel. Die Situation bei einem abgelagerten und einem strömenden Partikel muss unterschieden werden, da an einem strömenden Partikel nur die hydrodynamischen Kräfte, aber an einem abgelagerten Partikel zusätzlich noch Adhäsionskräfte und Reibungskräfte wirken. Ferner wirken auch diffu-

sive Kräfte. Um die Wirkung der diffusiven Kraft mit zu berücksichtigen, hat Altmann [3] beide Effekte überlagert:

$$v_{F,krit} = k \ln \frac{c_M - c_F}{c_R - c_F} + 0,038 \frac{d_p^2}{\lambda(d_p, c_R)} \frac{\tau_w^{1.5} \rho^{0.5}}{\eta^2} J(\theta) \quad \text{Gleichung 2.1-23}$$

Damit ist es ihm gelungen, die Ablagerungsbedingungen für die Partikel im breiten Partikelgrößenbereich zu erfassen.

2.2 Die Flockung und Flockungsmittel

Die Fest/Flüssig-Trennung kann durch chemische Zusätze entscheidend beeinflusst werden. Geeignete Substanzen, die besonders das Klären, Filtrieren, Zentrifugieren, Pressen, Flotieren und andere Stofftrennungen verbessern, sind elektrochemisch geladene Substanzen. Unter anderem werden in der Wasseraufbereitung seit Jahrhunderten Substanzen wie Kalk und Tonerde benutzt. Erst in den letzten 100 bis 150 Jahren wurden Stärke, Leim oder Aluminiumverbindungen auch gezielt für industrielle Prozesse eingesetzt [34]. Seit dem ersten Einsatz bei der Erzaufbereitung in den 50er Jahren hat sich die Verwendung von wasserlöslichen Polymeren stark verbreitet. Flockungsmittel sind anorganische Substanzen wie Eisen- und Aluminiumsalze, die auch als Koagulationsmittel bezeichnet werden. Wasserlösliche organische Polymere, die eine Flockenbildung durch Agglomeration von Teilchen auslösen, werden von den anorganischen Produkten durch den Begriff *Flockungshilfsmittel* abgegrenzt. Man kann Flockungsmittel in drei Gruppen einteilen:

- Flockungsmittel aus Naturprodukt,
- anorganische Flockungsmittel,
- synthetische organische polymere Flockungsmittel.

Die Flockungsmittel gehen gezielte Wechselwirkungen mit in Wasser dispergierten Stoffen ein. Über eine Aggregation dieser Teilchen tragen sie zu deren Separierung aus der wässrigen Phase bei.

2.2.1 Anorganische Flockungsmittel - Elektrolyten

Anorganische Flockungsmittel (oder Koagulationsmittel) wurden schon lange vor Einführung der polymeren Flockungshilfsmittel in die Fest/Flüssig-Trennung zur Destabilisierung kolloidaler Systeme verwendet. Typische Elektrolyte sind zwei- oder dreiwertige Salze des Aluminiums ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) oder Eisens (FeCl_3) [42]. Die Flockung bzw. Koagulation kolloidaler Suspensionen basiert auf zwei Effekten: Zum einen nimmt bei Zugabe mehrwertiger, der Oberflächenladung entgegengesetzt geladener Ionen die Dicke der diffusen Schicht stark ab. Wegen der verringerten Abstoßung kommt es zu einer stärkeren Annäherung der Partikel, so dass sie aufgrund der kurz reichenden van-der-Waals-Anziehungskräfte agglomerieren können. Die zweite Möglichkeit der Aggregation basiert auf dem Prinzip einer Einschlussflockung, wobei sich durch die Salzzugabe schwerlösliche Metallhydroxide, wie z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ausbilden. Beim Ausfällen schließen diese Niederschläge die feinen Feststoffpartikel mit ein und entfernen sie somit aus der flüssigen Phase [51]. Der Vorteil der anorganischen Flockungsmittel liegt in ihrer leichten Verfügbarkeit. Sie verursachen aber eine relativ große Menge an Schlammvolumina bei der Abwasserbehandlung und erreichen nur unter optimalen Bedingungen (pH-Wert, Temperatur) eine gute Flockenbildung und Sedimentation [34].

2.2.2 Polymere Flockungsmittel (PFM)

Im Gegensatz zu den anorganischen Flockungsmitteln besitzen polymere Flockungsmittel eine höhere Trenneffektivität aufgrund niedriger Einsatzkonzentration und kleiner Schlammvolumina. Anwendungsgebiete sind die Papierindustrie, die Textilveredlung und die kosmetische Industrie [24]. Einsatzbereiche der polymeren Flockungsmittel sind [99]:

- Abtrennung von geringen Mengen organischer und anorganischer Verunreinigungen in der Trink- und Brauchwasseraufbereitung,
- Entwässerung von kommunalen und industriellen Klärschlämmen,
- Klärung und Recycling von Waschwässern bei der Kohle- und Erzgewinnung,
- Flockung von Abwasserinhaltsstoffen, z. B. aus der Textil-, Farbstoff-, Getränke- oder Nahrungsmittelindustrie.

Polymere Flockungsmittel lassen sich nach dem Ladungscharakter, der chemischen Natur ihrer funktionellen Gruppen sowie nach Ladungsdichte und Molmasse unterteilen. Durch den Ladungstyp an der makromolekularen Kette ergibt sich eine grobe Klassifizierung in kationische, anionische, nicht-ionische und amphotere Polymere [19].

Außer bei einigen Spezialgebieten sind in der Abwasserreinigung heutzutage fast nur die synthetischen Flockungsmittel von großtechnischer Bedeutung, weil molekulare Parameter wie Ladungsdichte und Molmasse durch Variation von Synthesebedingungen auf bestimmte Anwendungen angepasst werden können. Die Ladungsdichte wird allgemein durch den Prozentsatz (in mol-%) an ladungstragenden Repetiereinheiten der makromolekularen Kette definiert [99].

Polyacrylamide als Homopolymerisate und Polyacrylamid-Copolymer bilden die Gruppen der synthetischen Flockungsmittel. Diese werden heutzutage überwiegend in der Abwasserreinigung eingesetzt. Acrylamide werden durch katalytische Hydrierung von Acrylnitril hergestellt. Je nach Modifizierung oder Copolymerisation mit ionischen Comonomeren lassen sich unterschiedliche Flockungshilfsmittel auf Basis von Polyacrylamiden herstellen. Da die Partikel in den Suspensionen meistens eine negative Oberflächenladung besitzen, kommt hierbei den kationischen Copolymeren von Acrylamiden die größte Bedeutung zu. Hierzu zählen vor allem Copolymere von Acrylamid mit Monomeren wie Alkylaminoalkylester oder -amide von Acryl- oder Methacrylsäure, die mit Hilfe von Methylchlorid oder Dimethylsulfat quaternisiert werden. Im industriellen Maßstab werden diese Substanzen durch Copolymerisation hergestellt, wobei durch die Reaktionsführung (Einsatz von gereinigten Monomeren, niedrigere Reaktions Temperaturen) Kettenübertragungsreaktionen weitgehend vermieden und damit hohe Molmassen von mehr als 10^6 g/mol erreicht werden können [24].

Eine andere Gruppe kationischer Polymere, die als Hilfsmittel in der Abwasserreinigung verwendet werden, sind Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC).

Die Toxizität und insbesondere die Umweltverträglichkeit von synthetischen polymeren Flockungsmitteln sind in den letzten Jahren intensiv diskutiert worden. Während nicht-ionische und anionisch modifizierte Polyacrylamide im Allgemeinen über geringe orale und dermale Toxizitätswerte verfügen (z. B. LD_{50}^1 , oral $> 2,5$ g/kg für nicht-ionische und anionische Polyacrylamide, LD_{50} , oral $> 5,0$ g/kg für kationische Polyacrylamid), sind Restmonomeranteile (z. B. das besonders toxische Acrylamid) und Additive in kommerziellen Produkten als problematisch anzusehen [110]. Trotz gewissenhafter Qualitätskontrolle ist der Einsatz aller syntheti-

¹ LD steht für "letale Dosis". LD_{50} ist die Menge einer Substanz, die den Tod von 50 % (eine Hälfte) einer Gruppe von Testtieren verursacht. Toxikologen können viele Tierarten verwenden, aber häufig wird der Test mit Ratten und Mäusen durchgeführt. LD_{50} wird normalerweise als die Menge der Chemikalie (z. B. Milligramm) angegeben, die pro 100 Gramm (oder Kilogramm) des Körpergewichts des Testtieres diesem zugeführt wurde [20].

schen polymeren Flockungsmittel für die Trinkwasseraufbereitung in Japan und in der Schweiz verboten. Er wird in Deutschland durch strenge Gesetze kontrolliert [81].

2.2.3 Wirkung von polymeren Flockungsmittel auf kolloidale Dispersionen

Wechselwirkung zwischen polymeren Flockungsmittel und Lösungsmitteln

Für die Wirksamkeit von polymeren Flockungsmitteln spielt neben den Eigenschaften der kolloidalen Feststoffpartikel auch die Lösungsstruktur der Polymere eine unerlässliche Rolle, wobei diese insbesondere von den Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und dem Lösungsmittel abhängt.

Polymere Flockungsmittel liegen in Lösung als regellose, diffus begrenzte Knäuel mit Abmessungen bis zu maximal etwa 0,3 µm vor. Die räumliche Erstreckung der Makromoleküle wird vom Lösungsmittel, pH-Wert, von der Konzentration, der Temperatur sowie polymerspezifischen Eigenschaften (Molmasse und deren Verteilung, innere Kettenbeweglichkeit) beeinflusst [81][59][34]. Zur Beschreibung der räumlichen Erstreckung wird der Trägheitsradius R_G eingesetzt. Dieser ist über die ermittelten quadratischen Abstände r_i aller Massenpunkte m_i eines Polymermoleküls definiert:

$$R_G = \left(\frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i} \right)^{0,5} \quad \text{Gleichung 2.2-1}$$

Mit Hilfe der Korrelationen zwischen dem Trägheitsradius und der Molmasse oder Viskosität von Polymeren wird der Trägheitsradius mittels statischer Lichtstreuung oder Viskosimetrie ermittelt [29][30].

In Lösung verhalten sich polymere Flockungsmittel anders als ungeladene Polymere. Sie werden durch den pH-Wert, die Ionenkonzentration und damit auch durch die eigene Konzentration beeinflusst [81][57][34]. Diese Abhängigkeit beruht auf Effekten wie:

- Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der gleichsinnig geladenen Gruppen in der Polymerkette stellt sich eine Knäuelaufweitung ein. Damit erhöht sich die Lösungsviskosität, die durch Erhöhung der Ionenstärke infolge der Abschirmung dieser Ladungen wieder vermindert werden kann.
- Die Ladungsdichte von anionischen polymeren Flockungsmitteln ist im alkalischen pH-Wert-Bereich aufgrund der Dissoziation von Carboxylgruppen höher.
- Ionische Gruppen in Polyacrylsäuren können durch mehrwertige Kationen Komplexe bilden (*ionotrope Gelbildung*).

Adsorption von polymeren Flockungsmitteln an der Partikeloberfläche

Mit der Adsorption der PFM-Moleküle an der Partikeloberfläche findet eine Konformationsänderung aus der Knäuelform in Lösung statt. Diese ist sowohl von den Eigenschaften des Polymeren als auch von den Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel abhängig [81][43]. Die Adsorption der Polymerkettensegmente kann drei verschiedene Teilbereiche ausbilden (siehe Abbildung 2.2-1).

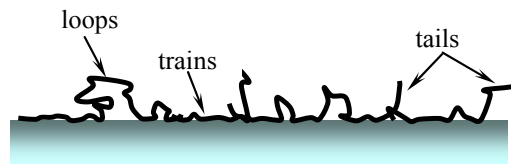


Abbildung 2.2-1: Schematische Darstellung absorbierter langkettiger Makromoleküle mit Segmentbereichen (*trains*), Schlaufen (*loops*) und Enden (*tails*)

Teile einer Polymerkette, die direkt an der Oberfläche adsorbiert sind, werden als *trains* bezeichnet. Die nicht an der Oberfläche gebundenen Teile der Polymerkette werden in zwei Arten unterschieden: Zum einen bezeichnet man schlaufenförmige Teile der Kette, die zwischen zwei adsorbierten Teilbereichen sind, als *loops* und zum anderen frei abstehende Kettenenden als *tails*. Besonders die *tails* können sich sehr weit von der Partikeloberfläche positionieren und in die Lösung hineinragen und somit die Dicke der vom Polymer gebildeten Adsorptionsschicht bestimmen. Das Verhältnis zwischen *trains* und *loops* hängt sowohl von der PFM- und Partikelkonzentration als auch von den polymerspezifischen Eigenschaften (z. B. Molmasse und Ladungsdichte) und der Lösungsmittelcharakterisierung (z. B. Ionenstärke und pH-Wert) ab [81][22][47].

Wechselwirkungspotentiale und DLVO-Theorie

Die Oberflächenladungen der dispergierten Partikel entstehen durch die Adsorption der Ionen aus der umgebenden Lösung (Dispersionsmittel) an den Partikeloberflächen aufgrund der van-der-Waals-Kräfte. Viele Feststoffoberflächen enthalten funktionelle Gruppen (z. B. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$), die durch Protonierung oder Deprotonierung ionisierbar sind. Je nach Konzentration der Ionen in der umgebenden Lösung und deren Tendenz zur Adsorption auf der Oberfläche ergibt sich der Betrag der Oberflächenladung bzw. das Oberflächenpotential ψ_0 (Nernst-Potential). Weitere Ursachen für die Oberflächenladung können in der Gitterstruktur der Partikel und in Gitterfehlern liegen.

Aufgrund der Oberflächenladung kommt es zur Ausbildung einer „elektrischen Doppelschicht“. In dieser Schicht wird die Oberflächenladung von den Gegenionen, die sich in der Umgebung der Oberflächenladung befinden, kompensiert. Als einfachstes System kann ein Teilchen betrachtet werden, das in einem elektrolytfreien Medium dispergiert ist, wodurch nur die Gegenionen zur Ladungsneutralisation beitragen können. Hierbei nimmt das Potential mit steigender Entfernung von der Grenzfläche exponential gegen null ab [79]. Abbildung 2.2-2 stellt die elektrochemische Doppelschicht eines Partikels dar.

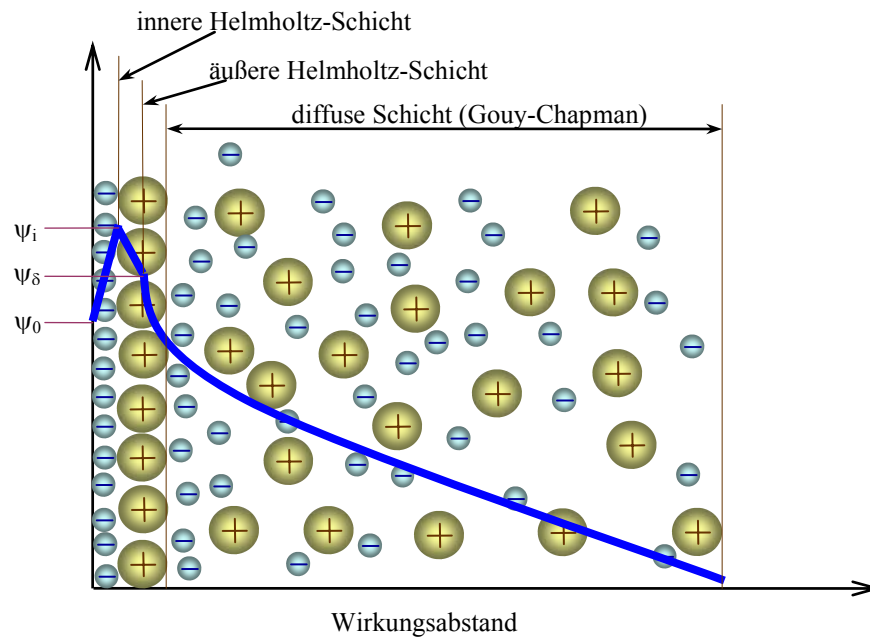


Abbildung 2.2-2: Schematische Darstellung zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht

Direkt an die Oberfläche angrenzend befinden sich fixierte (fest adsorbierte) Ionen in der so genannten Stern-Schicht, die aus der inneren und äußeren Helmholtz-Schicht besteht.

Als innere Helmholtz-Schicht werden die direkt an der negativ geladenen Oberfläche des Teilchens adsorbierten, negativ geladenen Ionen bezeichnet. Diese Adsorption von Ionen gleicher Ladung, die trotz elektrostatischer Abstoßung zustande kommt, beruht darauf, dass in wässrigen Lösungen die Hydrathülle der Anionen deutlich schwächer als bei den Kationen ausgeprägt ist. Das Anion kann deshalb, im Gegensatz zum Kation, bei dem Adsorptionsvorgang an einem Teilchen seine schwach gebundene Hydrathülle abstreifen und sich der Oberfläche soweit nähern, dass die kurz reichenden, aber starken van-der-Waals-Wechselwirkungen die elektrostatische Abstoßung überkompensieren. Somit entsteht eine feste Ionenschicht, aus der sich ein linearer Anstieg des Potentials ergibt [81][47].

Die äußere Helmholtz-Schicht besteht aus fixierten, aber nicht dehydratisierten Gegenionen, die eine größere räumliche Ausdehnung als die dehydratisierten Co-Ionen mit der gleichen Ladung wie die kolloiden Teilchen besitzen. Aufgrund des größeren Platzbedarfs liegen in der äußeren Helmholtz-Schicht weniger Kationen als Co-Ionen in der inneren Helmholtz-Schicht vor. Damit kann der vorherige Potentialanstieg in der äußeren Helmholtz-Schicht nicht wieder vollständig kompensiert werden, das Potential fällt nur linear auf einen Wert ψ_δ oberhalb des Oberflächenpotentials ab. Innere und äußere Helmholtz-Schicht werden zusammenfassend als Stern-Schicht und das Potential an dessen Rand als *Stern-Potential* gekennzeichnet [47][81].

Auf die Stern-Schicht folgt die diffuse Schicht (Gouy-Chapman-Schicht), in der die Kationen und Anionen nicht mehr fixiert sind und damit der Diffusionsbewegung unterliegen. Aufgrund der elektrostatischen Anziehung liegt in Nähe der Partikeloberfläche ein hoher Überschuss an positiven Gegenionen vor. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche geht die Anzahl der Kationen zugunsten der Anionen zurück, wodurch sich das Potential in einem exponentiellen Abfall asymptotisch dem Wert null annähert. Idealerweise ist die Oberflächenladung in unendlicher Entfernung vollständig durch Ionen in der flüssigen Phase kompensiert, da die umgebende Lösung in ausreichender Entfernung elektrisch neutral ist. Daher wird die Dicke der diffusen Schicht als Abstand von der Oberfläche definiert, in dem das Stern-Potential (ψ_δ) auf den Wert $1/e$ abfällt [79].

Das Oberflächenpotential ψ_0 ist für die Stabilität von Suspensionen von unerlässlicher Bedeutung. Aufgrund der Komplexität realer Oberflächen und der vielen Einflussfaktoren ist die Bestimmung der Oberflächenladung noch unmöglich. Als Näherung verwendet man daher stellvertretend häufig das relativ leicht messbare *Zeta*(ζ)-Potential - das Potential an der Scherebene zwischen Stern-Schicht und diffusiver Schicht.

Der Einfluss des Ladungszustandes der Suspension und deren Partikel kann annähernd mit der DLVO-Theorie beschrieben werden (Wechselwirkungstheorie für disperse Teilchen; Derjaguin; Landau (1934); Overbeck; Vermey (1948)). Von entscheidender Bedeutung für die physikalische Stabilität elektrostatisch stabilisierter Kolloidsysteme ist die Dicke der diffusen Ionenschicht und somit die Oberflächenladung, da mit steigendem Oberflächenpotential die Dicke der diffusen Schicht zunimmt. Hieraus resultiert eine Erhöhung der elektrostatischen Abstoßungskräfte, so dass sich die Teilchen infolge der Überlappung der ausgedehnteren Ionenschichten nicht auf eine Distanz annähern können, in der die kurz reichenden, attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkungen die Abstoßungskräfte überkompensieren. Überlagert man die verschiedenen Wechselwirkungspotentiale additiv, erhält man das Gesamtwechselwirkungspotential. Abbildung 2.2-3 zeigt eine Beispielberechnung der Wechselwirkungsenergien von zwei gleich großen Partikeln.

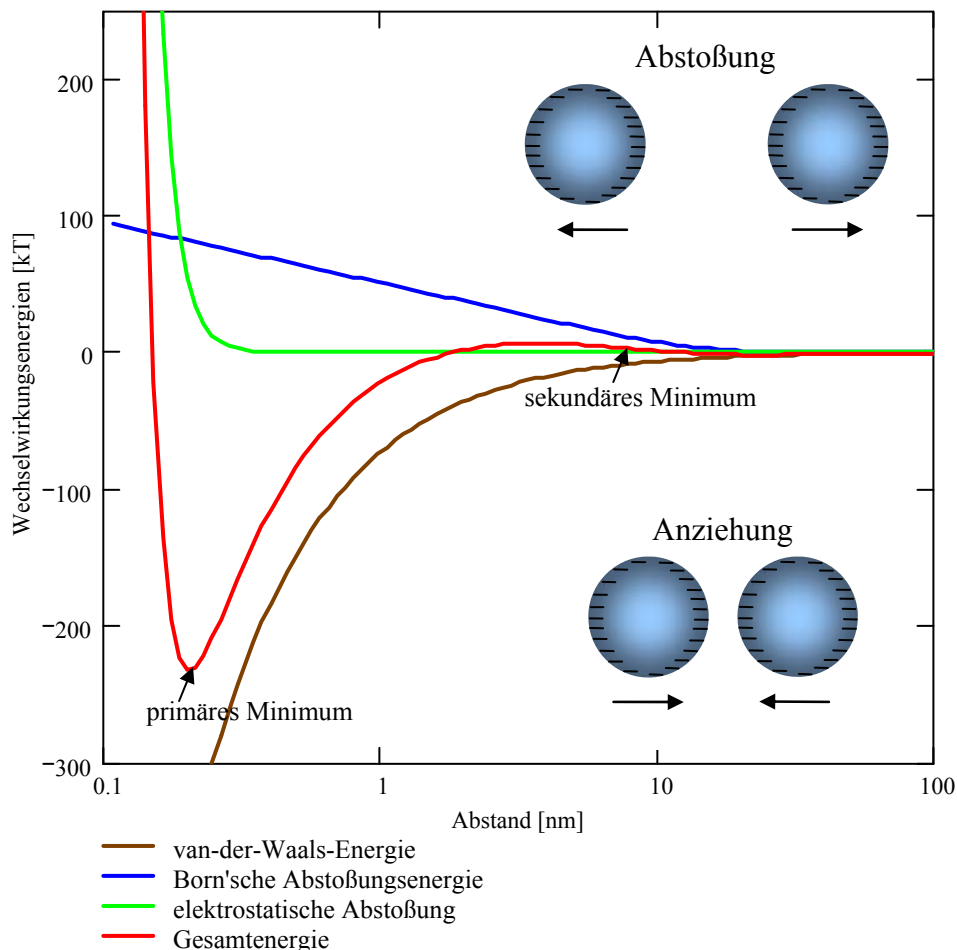


Abbildung 2.2-3: Wechselwirkungsenergie von zwei gleich großen Partikeln über den Wirkungsabstand; Rechenergebnisse für $d_p = 450$ nm; $\zeta = -45$ mV

Die elektrostatische Abstoßungsenergie nimmt bei der Annäherung zweier Teilchen (bei gleichen Partikelradien und gleichsinniger Ladung) mit abnehmendem Teilchenabstand zu. Bei Verminderung der Elektrolytkonzentration nimmt die Dicke der diffusen Doppelschicht zu, woraus ein stabilisierender Effekt resultiert. Wird der Partikelabstand verringert, erfolgt simul-

tan mit der Zunahme der elektrostatischen Abstoßungsenergie auch eine Erhöhung der anziehenden van-der-Waals-Wechselwirkungen. Bei Entfernungen von weniger als 1 nm überwiegen die Anziehungskräfte, so dass die resultierende Gesamtenergie negative Werte annimmt. Überwinden die sich annähernden Teilchen, z. B. durch ihre kinetische Energie, das Maximum der Energiebarriere, so kommt es zur Koagulation der Teilchen, zu Aggregaten. Bei weiterer Verringerung der Abstände zwischen den Partikeln gewinnt eine weitere, stark abstoßende Kraft, die sogenannte Bornsche Abstoßungsenergie an Bedeutung [79].

Man erkennt, dass der Verlauf des Gesamtwechselwirkungspotentials mehrere Extremstellen aufweist. Das primäre Minimum ergibt sich aus der Bornschen Abstoßung einerseits und der anziehenden Wirkung der van-der-Waals-Komponente andererseits. Neben dem primären Minimum ist für einen großen Teilchenabstand, bei Dominanz der anziehenden Kräfte, auch die Ausbildung eines so genannten sekundären Minimums möglich. Da die Potentialtiefe vergleichsweise gering ist, entstehen hierbei nur sehr lockere Partikelaggregate, die leicht durch mechanische oder thermische Energiezufuhr redispergiert werden können. Solche sekundären Minima treten besonders bei größeren Teilchen auf, da die van-der-Waals-Wechselwirkungen proportional mit der Teilchengröße ansteigen.

Polymerflockungsmechanismen

Zur Flockung kolloidaler Partikel mit polymeren Flockungsmitteln wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, wobei diese auch nebeneinander wirksam sein können. Nach welchem Mechanismus die Flockung abläuft, ist für ein gegebenes kolloidales System von der Konformation der eingesetzten Polymere abhängig, die wiederum entscheidend von den Eigenschaften des Polymers wie Ladungsdichte und Molmasse beeinflusst werden [81][34].

Der in praktischen Anwendungen bei der Abwasserreinigung dominierende Flockungsmechanismus ist die polymere *Brückenbindung*. Dabei werden Teilchen durch einzelne (wenige) Makromoleküle miteinander verbrückt, d. h., die Makromoleküle bilden Brücken zwischen den einzelnen Partikeln. Polymerstränge können aus der Doppelschicht herausragen und bei ausreichender Länge Verbindungen mit den Polymersträngen anderer Teilchen oder Flocken eingehen, Abbildung 2.2-4.

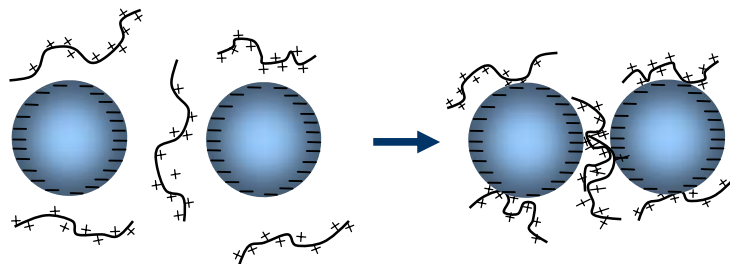


Abbildung 2.2-4: Polymere Brückenbindung

Die Brückenbindung tritt insbesondere bei polymeren Flockungsmitteln mit hohen Molmassen und niedrigen bis mittleren Ladungsdichten auf, da bei diesen die geringeren elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Partikeloberfläche eine Ausbildung großer, nicht adsorbierter Bereiche der Polymerkette begünstigen.

Eine Verbrückung der kolloidalen Feststoffpartikel kann auch durch bestimmte Eigenschaften der Suspension begünstigt werden. Zu diesen gehören eine hohe Ionenkonzentration, da hierdurch die Dicke der diffusen Schicht reduziert wird, womit die *loops* und *tails* der adsorbierten Polymere diese leichter überspannen können. Höhere Partikelkonzentrationen führen zu einer zunehmenden Kollisionsrate zwischen den Partikeln, was eine Verbrückung vereinfacht und die Adsorption der flachen *trains* an der Partikeloberfläche erschwert [81][111].

Ein weiterer Mechanismus der Flockung ist die Kompensation bzw. Neutralisation der Oberflächenladung durch entgegengesetzte Ladungen des Makromoleküls. Da die Ladungsverteilung der Makromoleküle durch deren Aufbau und räumliche Anordnungsmöglichkeiten bestimmt ist, kann sich in manchen Fällen jedoch nicht jedes Ladungszentrum des Makromoleküls genau über einem der Partikeloberfläche anordnen [81]. Vielmehr entstehen Oberflächenbereiche, in denen die Ladung des Partikels dominiert und andere, in denen die (entgegengesetzte) Ladung aufgrund der Struktur des Makromoleküls vorherrscht. Eine solche Ladungsverteilung kann auch eine anziehende Wirkung zwischen den entgegengesetzt geladenen Bereichen verschiedener Partikel zur Folge haben und damit die Flockung fördern. Dieses wird als *Mosaikhaftung* bezeichnet. Die in Abbildung 2.2-5 dargestellte *Mosaikhaftung* tritt für polymere Flockungsmittel mit hoher Ladungsdichte und geringer Molmasse auf.

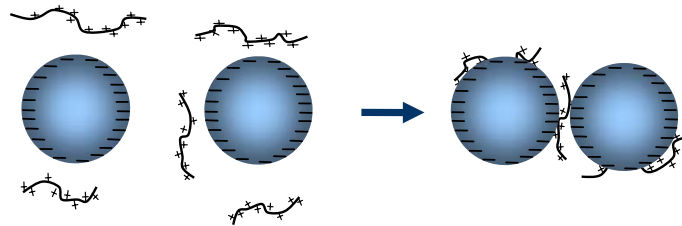


Abbildung 2.2-5: Mosaikhaftungsmechanismus

Aufgrund der hohen elektrostatischen Anziehungskraft zwischen dem hochgeladenen Polymer und der Partikeloberfläche werden nur wenige *loops* und *tails* ausgebildet und der Großteil des Polymers liegt in Form von *trains* flach an der Oberfläche. Bei niedrigen Molmassen wird zusätzlich die Ausbildung von weit in die flüssige Phase reichenden Polymerbereichen durch die zu kurzen Ketten eingeschränkt.

Aus der Adsorption des Polymers an der Oberfläche entsteht in diesem Bereich keine Ladungsneutralisierung, sondern eine partielle Umladung, da der Abstand zwischen zwei Ladungsträgern auf der Polymerkette geringer als der entsprechende Abstand auf der Partikeloberfläche ist. An der Oberfläche bildet sich also ein Ladungsmosaik aus negativ und positiv geladenen Sektoren aus. Die Agglomeration verläuft nun über die elektrostatische Anziehung entgegengesetzt geladener Bereiche von benachbarten Partikeln. Bei dem Mechanismus der Mosaikhaftung ist zu erwarten, dass bei der optimalen Flockungskonzentration in etwa ein Zeta-Potential von null vorliegen wird und nur ein geringer Einfluss der Molmasse festzustellen ist [62][81][79].

Adsorption von polymeren Flockungsmitteln an die Membran

Wegen der amphiphilen Natur der polymeren Flockungsmittel können durch die Bildung einer adsorbierten Polymerschicht die Oberflächeneigenschaften der Membranen (Ladungszustand, Benetzbarkeit, Hydrophilie/Hydrophobie usw.) in starkem Maße beeinflusst werden.

Der Adsorptionsvorgang kann in drei Schritte aufgeteilt werden [23][16]: Im ersten Schritt werden einzelne wenige Polymermoleküle über eine Wasserstoffbrückenbindung schwach an der Oberfläche adsorbiert. Die Adsorptionsisotherme weisen bei sehr geringen Konzentrationen eine sehr geringe Steigung auf (*low affinity* Adsorption). Der zweite Schritt der Adsorption beginnt mit dem Erreichen einer typischen kritischen Oberflächenaggregationskonzentration (CSAC - critical surface aggregation concentration). Bei einigen polymeren Flockungsmitteln liegt die CSAC typischerweise im Bereich des 0,5- bis 0,8fachen der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) [17][118][117][56]. Beim Erreichen der CSAC setzt eine starke Adsorption ein, die zu einem steilen Anstieg der Adsorptionsisothermen innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches zwischen der CSAC und der CMC führt. Der steile Anstieg der Isothermen in diesem Konzentrationsbereich weist auf einen stark kooperativen Adsorptionspro-

zess, d. h. die Existenz von starken lateralen Wechselwirkungen in der adsorbierten Schicht, hin. Da dieser Prozess vor Erreichen der CMC auftritt, kann eine direkte Anlagerung der Mizellen aus der Lösung an die Oberfläche ausgeschlossen werden. 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 polymeren Flockungsmitteln bedeckt ist. Ursache dafür ist der Umstand, dass oberhalb der CMC das chemische Potential der polymeren Flockungsmittel in der Lösung praktisch konstant bleibt und somit eine Erhöhung der Konzentration keine Triebkraft zur weiteren Adsorption bewirkt [23].

2.2.4 Filtration geflockter Suspensionen

Die Wirtschaftlichkeit der Mikrofiltration hängt von dem Filtratstrom und der Kapazität der Membranmodule ab. Um den Durchsatz in UF-/MF-Prozessen zu erhöhen, wurden verschiedene Methoden zur Filtratstromerhöhung untersucht. Diese können in drei Hauptgruppen eingeordnet werden: chemische, hydrodynamische und physikalische Methoden [8]. Die chemische Methode ist mit der chemischen Modifikation der Membranoberfläche verbunden. Dadurch soll die Abstoßung des Feststoffes von der Membran erhöht werden, was Partikelablagerung und Membran-Fouling reduziert. Bei der hydrodynamischen Methode ist das Moduldesign zu modifizieren, um den turbulenten Strom zu induzieren. Während sich die chemische und die hydrodynamische Methode auf die Änderung der Membran und des Moduls konzentrieren, ist die physikalische Methode mit der Vorbehandlung der Zufuhrsuspension verbunden. Deshalb können physikalische Methoden an einem vorhandenen Filtrationsmodul angewendet werden. Eine derartige Methode besteht in der Vorbehandlung der Zufuhrsuspension mit einer Flockungsstufe. Die geflockte Zufuhr kann einerseits die Trenngrenze der Mikro-/Ultrafiltration erweitern und andererseits das Foulingpotential minimieren. Die Kombination zwischen Koagulation und Mikrofiltration bzw. Ultrafiltration hat inzwischen in der Forschung ein großes Interesse erlangt.

Bei der Untersuchung zur Virenentfernung durch Mikrofiltration mit Koagulationsvorbehandlung hatten Matsui u. a. [72] eine unerwartet hohe Leistung der Virenentfernung bei zwei keramischen Membransystemen beobachtet: eine Überdruck-Dead-End-Filtration mit In-Out-Konfiguration und eine Unterdruck-Dead-End-Filtration mit Out-In-Konfiguration. Die Virenkonzentration durch beide Systeme wurde um mehr als 7 Zehnerpotenzen verringert, obgleich die Größe des Virus (23 nm) viel kleiner als die nominale Porengröße (100 nm) der Membran war. Die Virusinaktivierung durch Hinzufügung des Flockungsmittels PACl (Polyaluminiumchloride) und die Virenaufnahme auf die auf der Membranoberfläche abgelagerten Flöckchen trugen hauptsächlich zur Virenentfernung bei.

Kennedy u. a. [55] verglichen das Filtrationsverhalten während der Ultrafiltration mit koaguliertem und nicht koaguliertem Oberflächenwasser und stellten fest, dass die Koagulation den spezifischen Widerstand des Filterkuchens um 50 % an einem TMP von 1,5 bar und 35 % an einem TMP von 0,5 bar verringerte. Die Abtrennung der Huminsubstanzen aus Rohwasser mit einem hohen Farbgehalt (50 mg Pt/L) mit einer Out-In-Hohlfasermembran zeigte, dass die Flockung mit kationischem Biopolymer (Chitosan) und PACl (Polyaluminiumchloride) zu einer guten und konstanten Filtratqualität mit Rückhaltung von 95,6 %, 84,9 % und 66,1 % für Farbe, UV-Adsorbent bzw. gelösten organischen Kohlenstoff führte [70][128].

Die von Schäfer u. a. [104] durchgeführte Untersuchung ergab, dass das Fouling aufgrund der Ausfällung der organischen Kalziumkomplexe durch Flockung mit FeCl_3 minimiert werden kann.

Bei der Untersuchung zum Foulingmechanismus der Hohlfaser-Ultrafiltrationsmembran mit einer Vorbehandlung durch Koagulation für unterschiedliche Zufuhrwasser - Flusswasser², Mikrofloccen beinhaltendes geflocktes Wasser und geklärtes Wasser aus dem Koagulationsprozess - hatten Minegishi u. a. [77] gezeigt, dass die Abnahme der Porenanzahl aufgrund der Makromolekularhuminsubstanzen den primären Mechanismus des Foulings darstellt. Es konnte festgestellt werden, dass die Vorbehandlung mit Koagulation die Lebensdauer der Ultrafiltrationsmembran wesentlich verlängert.

Soffer u. a. [113] untersuchten die Verbesserungsmöglichkeit der Ultra-/Nanofiltration von Abwasser durch die Flockung und stellten fest, dass die Ultrafiltration mit einer 4-kDa-Membran bei einem pH-Wert von 5,5 und Zugabe von 150 mg/l Eisenchlorid den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) auf 70 % verringern konnte. Die Qualität des Filtrats war besser als die, die mit Nanofiltration beim pH-Wert von 7,8 bei gleicher Flockungsmitteldosierung erzielt wurde. Das Membranfouling mit einer 4-kDa-Membran war ebenfalls geringer.

Peuchot und Ben Aim [87] berichteten, dass bei der optimalen Flockungsmittelzugabekonzentration die Kombination zwischen Koagulation und Mikrofiltration eine Verringerung des Membranfoulings bewirkt.

Nach Olivieri u. a. [82] ist jedoch der Einfluss von Koagulation auf den Filtratstrom nur schwer zu bestimmen und manchmal tritt sogar ein deutlicher Filtratstromabfall bei der Koagulationsvorbehandlung auf.

Juddl und Phillis [53] haben gezeigt, dass die Flockungsmitteldosierung vor der Mikrofiltration die Filtrationsleistung erhöhen kann und dass eine zu niedrige Flockungsmitteldosierung eine unvollständige Flockenbildung der kolloidalen Partikel und der ausgefällten organischen Verunreinigung verursacht. Dadurch wurde das interne Fouling der Membran ausgelöst.

Wu u. a. [127] wiesen nach, dass die Flockenbildung der Hefezellen mittels kationischer Polyacrylamide unterschiedlicher Molekulargewichte und Ladungsdichte vor der Mikrofiltration zu einem verbesserten Filtratstrom führt. Der Filtratstrom hing stark von der Partikelgrößenverteilung ab. Mikrometer- und Submikrometerpartikel verstopfen die Membranporen und führen dadurch zu einem Rückgang des Filtratstromes. Sehr große Flocken, 500 µm oder größer, blockieren die Hohlfaser und bewirken dadurch einen Filtratstromabfall. Die optimale Teilchengröße ist ungefähr 100 - 200 µm.

Bei Langzeituntersuchungen der Ultrafiltration gleich nach der Flockung sowohl im Labor- als auch Pilotmaßstab haben Gimbel u. a. [40][68] festgestellt, dass die Kombination zwischen Flockung und Ultrafiltration die direkte Behandlung von Reservoirwasser bei stabilen Betriebsbedingungen der Membrananlage ermöglicht. Die Dosierung unterhalb eines von der Rohwasserqualität abhängigen Wertes führt zum Filtratstromabfall, jedoch wird die Wasserqualität nicht signifikant beeinflusst. Bezüglich der TOC-Entfernung wurden ähnlich gute Ergebnisse wie bei der konventionellen Flockung/Sandfiltrations-Behandlung erreicht. Die Wahl des pH-Wertes trägt dazu bei, eine hohe Flockungsmittelkonzentration im Filtrat zu vermeiden.

Die meisten Untersuchungen beschäftigten sich mit der generellen Wirkung von Flockungsmitteln. Die Wechselwirkung Partikel - Flockungsmittel - Membran und der Einfluss der Überdosierung von Flockungsmittel wurden jedoch nur unzureichend diskutiert.

² Das Flusswasser enthält hohe Trübung und natürliche organische Verunreinigungen (NOM) wie Huminsubstanzen.

3 Experimentelle Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen beinhalten:

- a) Experimente mit einer Rührzelle zum Nachweis des Einflusses verschiedener Flockungsmittel auf die Mikrofiltration. Außerdem wurde überprüft, ob die mit der Rührzelle erzielten Ergebnisse auf die Querstromfiltration mit einem durchströmten Flachkanal übertragen werden können.
- b) Experimente zur orts- und zeitaufgelösten Filtration in Kapillarmembranen. Diese Versuche dienten hauptsächlich zur Überprüfung des entwickelten Rechenmodells. Auch bei diesem Versuchsprogramm wurde der Einfluss von polymeren Flockungsmitteln berücksichtigt.

3.1 Verwendete Stoffsysteme

3.1.1 Wässrige Suspensionen

Es wurden wässrige Suspensionen mit verschiedenen Feststoffen verwendet. Die Feststoffe werden im Folgenden vorgestellt:

Titandioxid

Titandioxid ist ein Produkt der Firma MERCK Darmstadt. Es handelt sich dabei um ein weißes Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 440 nm. Die Feststoffdichte beträgt 3980 kg/m³. Abbildung 3.1-1 zeigt eine REM-Aufnahme der Partikel.

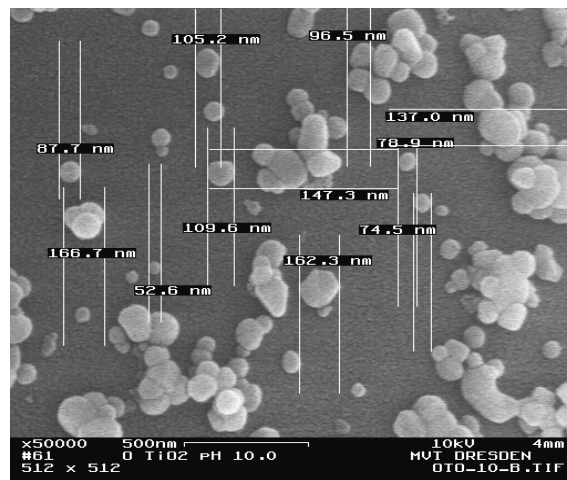


Abbildung 3.1-1: REM-Aufnahme von Titandioxid der Fa. MERCK

Abbildung 3.1-2 zeigt die Partikelgrößenverteilung von Titandioxid mittels der Laserbeugung (Gerät HELOS der Fa. Sympatec).

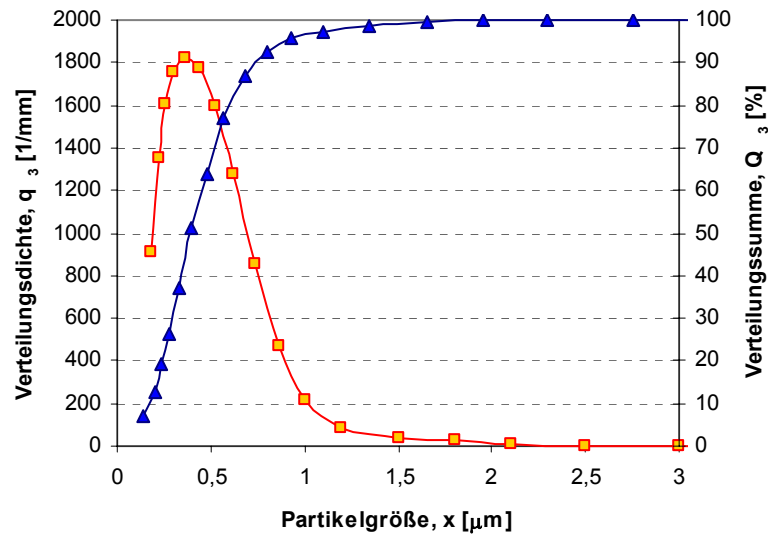


Abbildung 3.1-2: Partikelgrößenverteilung von Titandioxid der Fa. MERCK

Der isoelektronische Punkt (IEP) des Stoffsystems lag bei einem pH-Wert von ca. 3,5. In Abbildung 3.1-3 ist die experimentell ermittelte Anhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert dargestellt. Die hierfür angewandten verschiedenen Messmethoden sind in [3] näher beschrieben.

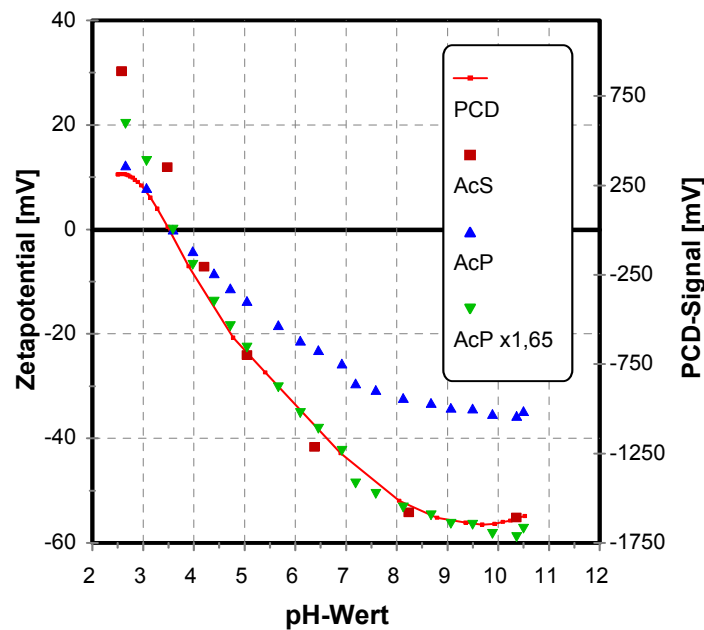


Abbildung 3.1-3: Vergleich der Zeta-Potentiale von Titandioxid der Fa. MERCK, die mit verschiedenen Messmethoden ermittelt wurden (AcS AcoustoSizer IKTS Dresden - 5 Vol.-%, AcP AcoustoPhor - 5 Vol.-% und Messwerte mit 1,65 multipliziert, PCD pH-Ladungsdetektor - 0,1 Vol.-%) [3]

Martinal ON 4608

Das Martinal ON 4608 der Firma Martinswerk besteht zu 99,6 % aus Aluminiumhydroxid und hat eine Dichte von 2430 kg/cm^3 . Es ist ein weißes Pulver in einer breit verteilten Partikelgröße (Abbildung 3.1-4).

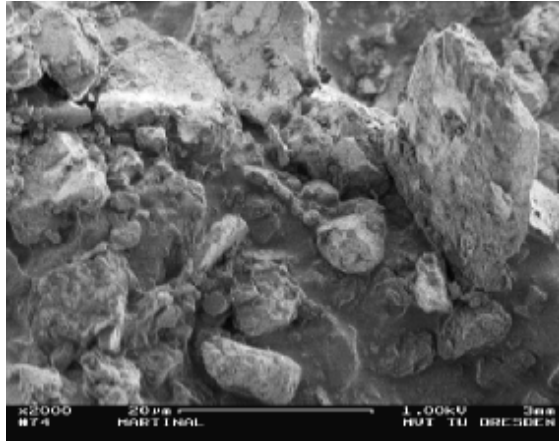


Abbildung 3.1-4: REM-Aufnahme von *Martinal ON 4608* von der Firma *Martinswerk*

Die Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 3.1-5 aufgeführt. Sie wurde mittels der Laserbeugung (Gerät HELOS der Fa. Sympatec) ermittelt.

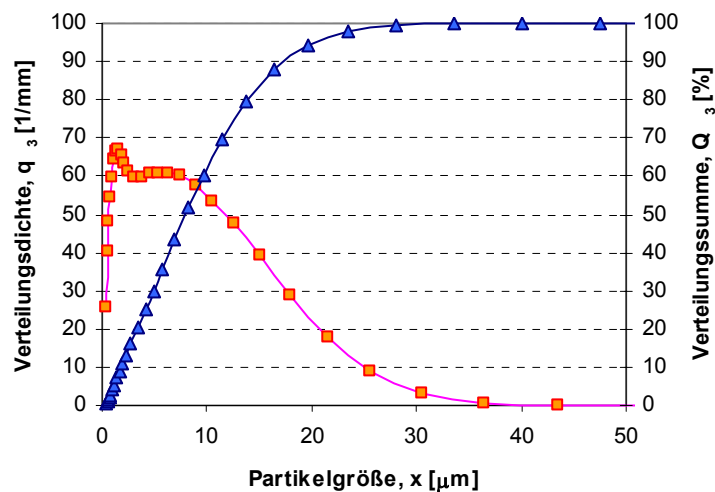


Abbildung 3.1-5: *Partikelgrößenverteilung* von *Martinal 4608-4*

Abbildung 3.1-6 zeigt die Abhängigkeit des PCD-Signals vom pH-Wert. Der isoelektronische Punkt (IEP) des Stoffsystems lag bei einem pH-Wert von ca. 7.

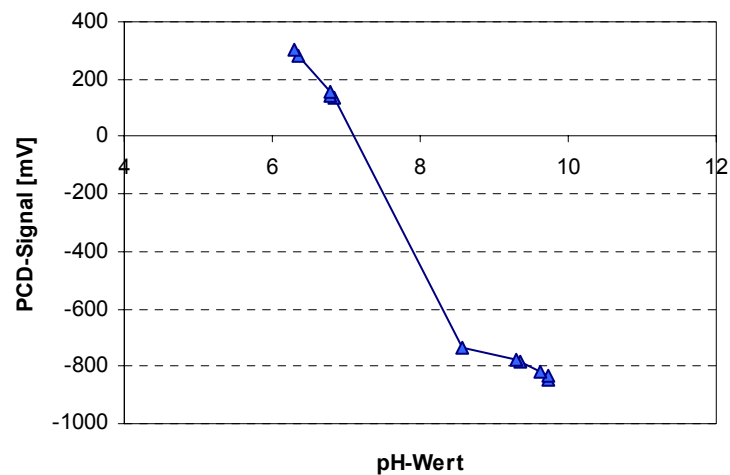


Abbildung 3.1-6: PCD-Signal des *Martinal ON 4608-4*

Glaskugel Ballotini Spheriglass 5000 CP00

Ballotini Spheriglass 5000 CP00 sind Vollglaskugeln der Firma Potter-Ballotini GmbH. Sie bestehen zu 72,5 % aus Siliziumdioxid und besitzen eine Dichte von 2540 kg/m³. Abbildung 3.1-7 zeigt eine REM-Aufnahme der Glaskugeln.

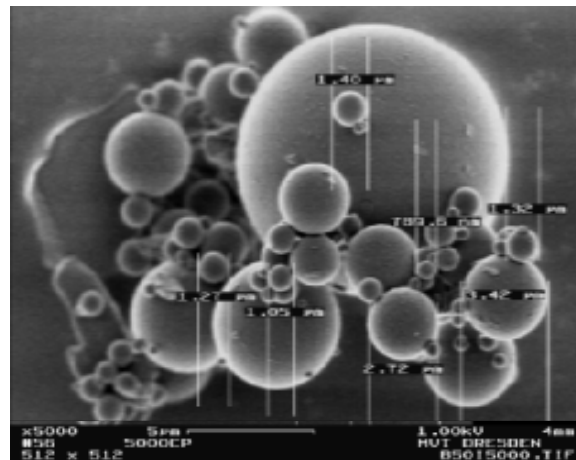


Abbildung 3.1-7: REM-Aufnahme von *Spheriglass 5000 CP00* von der Firma Potter-Ballotini GmbH

Die mit der Laserbeugung ermittelte Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 3.1-8 aufgetragen.

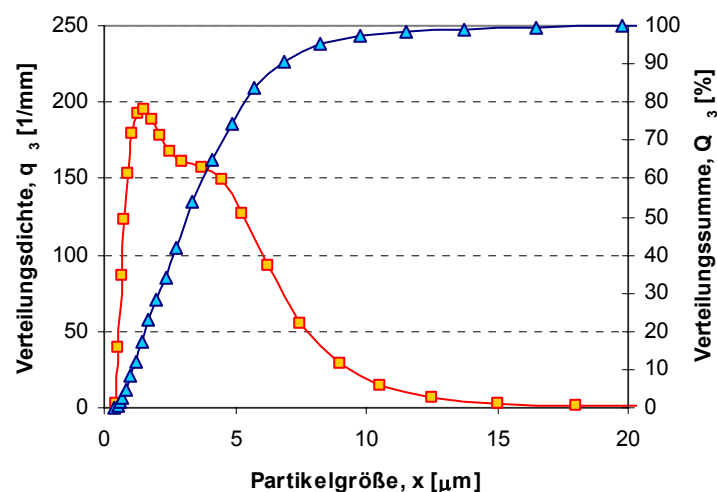


Abbildung 3.1-8: *Partikelgrößenverteilung von Ballotini Spheriglass 5000 CP00*

Abbildung 3.1-9 zeigt die Abhängigkeit des PCD-Signals vom pH-Wert. Der isoelektrische Punkt liegt bei einem pH-Wert von 2.

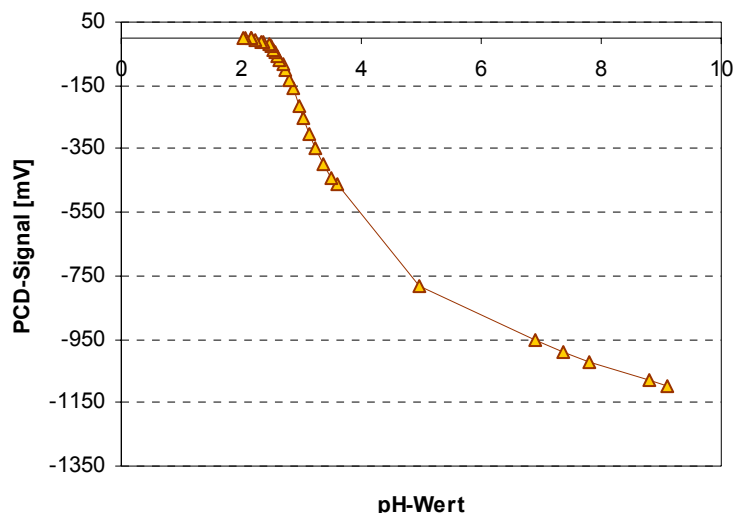


Abbildung 3.1-9: PCD-Signal des Spheriglass 5000 CP00

3.1.2 Polymere Flockungsmittel (PFM)

Als polymere Flockungsmittel kamen verschiedene Produkte der Marke Praestol (Degussa AG) zum Einsatz. Es handelt sich dabei um organische, synthetische, hochmolekulare Flockungshilfsmittel auf Basis von Polyacrylamid. Die mittlere Molmasse der Produkte liegt zwischen 14 und 60 Millionen. Die Wirkungsweise der anionischen und kationischen Flockungshilfsmittel beruht auf elektrostatischen Wechselwirkungen und einem Ladungsaustausch mit den Feststoffteilchen. Die Wechselwirkung der nicht-ionogenen Flockungshilfsmittel mit den Partikeloberflächen beruht hauptsächlich auf der Wasserstoffbrückenbildung [90].

Ausschlaggebend hierfür sind die an der Partikeloberfläche wirksamen Potentiale. Diese sind von den Partikeln selbst als auch von den Umgebungsbedingungen abhängig, d. h. von der Ionenstärke der Lösung und den dadurch vorgegebenen Eigenschaften, wie pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Härte und Tensidgehalt. Für die Versuche wurden folgende Praestol-Marken gewählt:

- Praestol 2500 (nicht-ionogen) und
- Praestol 630 (mittelkationisch).

Das nicht-ionogene Flockungshilfsmittel stellt ein reines Polyacrylamid dar. Es zeigt in wässriger Lösung ein neutrales (nicht-ionogenes) Verhalten. Die kationische Marke ist ein Co-Polymer aus Acrylamid mit steigendem Anteil eines kationischen Co-Polymers. Die Polymere lagen als weiße, körnige, gut rieselfähige Produkte mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 2 μm vor. Sie sind langsam, unter Rühren in Wasser dispergierbar. Weitere Produkteigenschaften sind in Tabelle 3.1-1 aufgeführt.

Tabelle 3.1-1: Produkteigenschaften der ausgewählten Praestol-Marken [90]

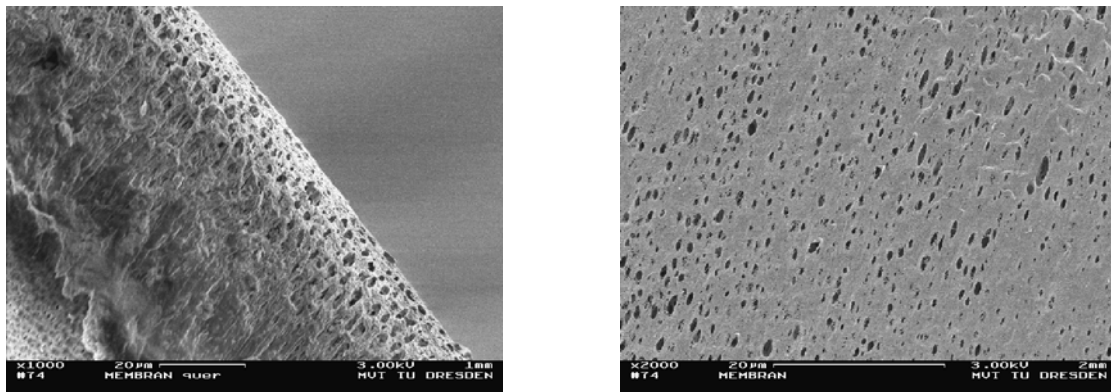
Praestol	Ionenaktivität	Schüttdichte	Viskosität 0,5 Gew.-%	Viskosität 0,1 Gew.-%	pH-Wert angesetzt in Leitungswasser	wirksam im pH-Bereich
		kg/m^3	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	ca.	
2500	nicht-ionogen	600 - 750	ca. 200	ca. 50	7	0 - 13
630 BC	mittel kationisch	570 - 670	ca. 600	ca. 50	7	1 - 14

Als anorganisches Flockungsmittel wurde Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) verwendet.

3.2 Membranen

3.2.1 Flachmembran

Bei den Versuchen mit einer Rührzelle und einem Flachkanal wurde eine Flachmembran aus Polyamid der Firma Membrana eingesetzt. Bei der Membran handelt es sich um eine dünne, weiße Folie mit einer Dicke von 150 μm . Die nominale Porengröße wird mit 0,2 μm angegeben. Der ermittelte Membranwiderstand R_M ist $4,4 \cdot 10^{10}$ 1/m. Die Membran wird sofort bei einem Kontakt mit Wasser benetzt. Bei jedem Versuch wurde eine neue Membran eingesetzt. Abbildung 3.2-1 zeigt vergrößerte Aufnahmen der Membranoberfläche.



(a) abgescherte Fläche

(b) Draufsicht

Abbildung 3.2-1: REM-Aufnahmen der Flachmembran

Abbildung 3.2-2 gibt die Abhängigkeit des Zeta-Potentials der Flachmembran vom pH-Wert an.

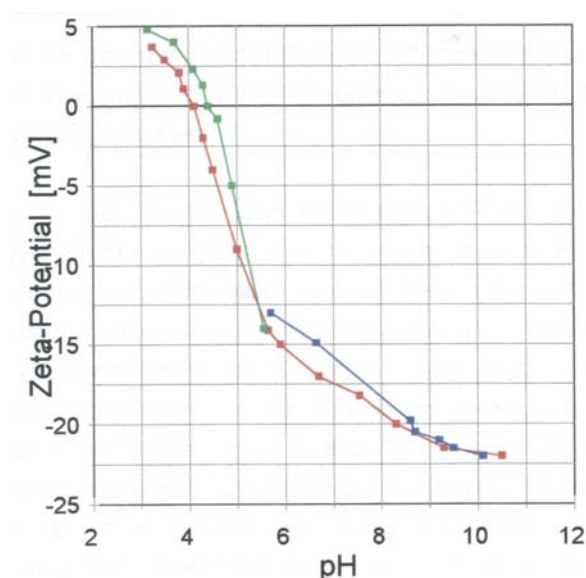


Abbildung 3.2-2: Zeta-Potential der Flachmembran über den pH-Wert [61]

3.2.2 Kapillarmembran

Als Kapillarmembran wurde Accurel® PP S6/2 der Firma Membrana verwendet. Es handelt sich hierbei um eine hydrophobe Membran aus Polypropylen. Der nominale Porendurchmesser beträgt 0,2 μm , der Innendurchmesser beträgt 1800 μm , die Wanddicke beträgt 450 μm . Die Membran stand in einer Länge von 1,2 m zur Verfügung. Vor dem Einsatz wurde die Membran

mit Ethanol benetzt, das im Anschluss mit Wasser ausgespült wurde. Abbildung 3.2-3 zeigt links den Membranquerschnitt und rechts eine vergrößerte Aufnahme der äußeren Membranoberfläche.

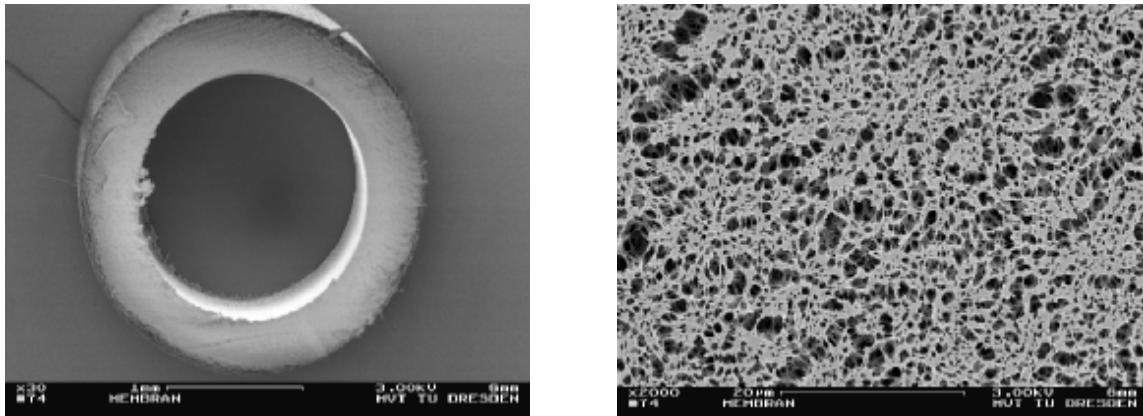


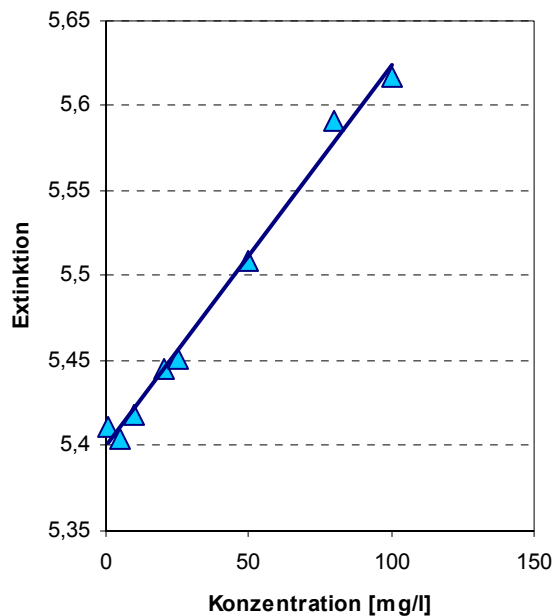
Abbildung 3.2-3: REM-Aufnahmen der Kapillaren

3.3 Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration an polymeren Flockungsmitteln

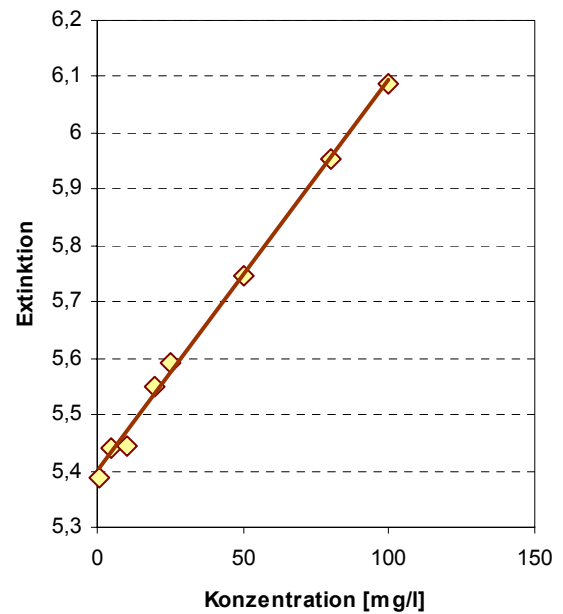
Zur Ermittlung der PFM-Konzentration in der Lösung wurde das Spektralphotometer SPECORD S10 UV VIS der Firma ZEISS verwendet. Grundlage ist die Lichtabsorption bei einer bestimmten Wellenlänge, die in vielen Fällen mit ausreichender Genauigkeit mit dem Lambert-Beerschen Gesetz beschrieben werden kann. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt für die Transmission T :

$$T = \frac{\Phi_M}{\Phi_0} = e^{-E(\lambda,c,L)} = e^{-K(\lambda)cL} \quad \text{Gleichung 3.3-1}$$

Zur Kontrolle, ob die Gesetzmäßigkeit erfüllt ist, und zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten wurde für mehrere Konzentrationen der PFM-Lösung die Transmission gemessen. Es kamen Küvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm zum Einsatz. Die Proben wurden mit entionisiertem Wasser (100 ml) angesetzt und ca. eine Minute mit Ultraschall dispergiert. Abbildung 3.3-1 zeigt die Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration der polymeren Flockungsmittel bei den verwendeten Wellenlängen (Wellenlänge 218,23 nm für Praestol 2500 und 205,74 nm für Praestol 630).



Praestol 2500



Praestol 630

Abbildung 3.3-1: Kalibrierkurven der PFM-Lösungen

3.4 Versuche mit der Rührzelle

3.4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Es wurde eine Rührzelle mit einem Innendurchmesser von ca. 72 mm verwendet. Der Durchmesser der freien Membranscheibe beträgt 68 mm. In Abbildung 3.4-1 ist die Versuchsanordnung schematisch dargestellt. In der Zelle (3) befindet sich die in Abschnitt 3.2.1 beschriebene Flachmembran (5), die durch eine Lochplatte gestützt wird. Die Zelle wird über die Einlassöffnung (2) mit der zu filtrierenden Suspension befüllt. Nach dem Schließen der Öffnung wird die Suspension mit Druckluft beaufschlagt. Der gewünschte Druck wird am Ventil (1) eingestellt und an einem Manometer angezeigt. Der ca. 3 mm über der Membran angeordnete zylinderförmige Rührer (4) wird über einen Magneten angetrieben. Die Drehzahl kann variabel eingestellt werden. Mittels einer Skala kann die jeweils gewünschte Drehzahl gewählt werden. Der Filtratstrom wird über die Dauer eines Versuches mit einer Waage (7) erfasst. Die Waage ist mit einem Rechner (6) verbunden, so dass die Gewichtszunahme kontinuierlich registriert wird.

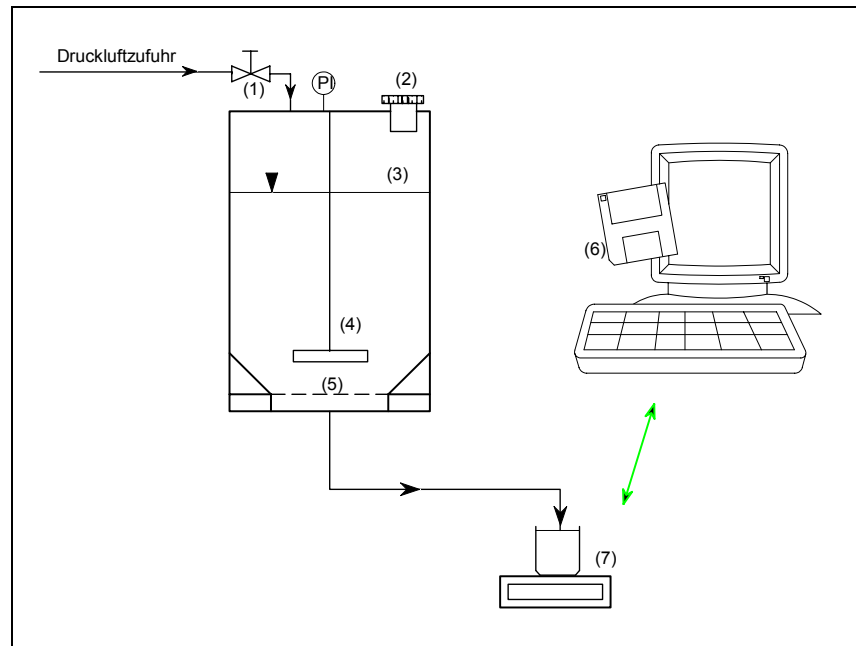
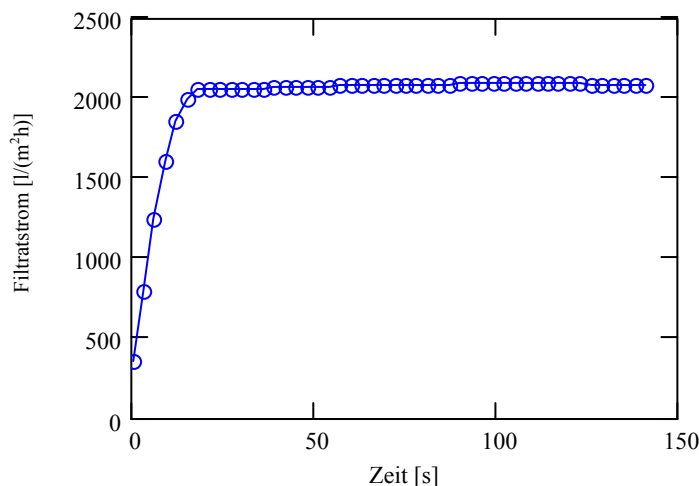


Abbildung 3.4-1: Versuchsanordnung der Rührzelle

Vor jedem Versuch wurde die Membran mit Reinstwasser gespült. Danach wurde der Membranwiderstand bestimmt. Ein typisches Ergebnis mit Reinstwasser zeigt Abbildung 3.4-2.

Abbildung 3.4-2: Der Filtratstrom mit Wasser bei $\Delta p_{TM} = 0,5$ bar

Bei den Versuchen mit einer Suspension wurden 13,33 g Titandioxid in 1000 ml deionisiertem Wasser 10 Minuten mit einem Ultra-Turrax dispergiert. Dann wurden 300 ml Suspension in eine Filterzelle eingefüllt. Der gewünschte pH-Wert der Suspension wurde mit 0,1 molare HCl-Lösung eingestellt. Bei den Versuchsreihen mit einem Flockungsmittel wurde die gewünschte Menge von Flockungsmittel zudosiert und gerührt. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten wurde die transmembrane Druckdifferenz eingestellt und die Filtration begonnen.

3.4.2 Versuchsprogramm und Versuchsergebnisse

Tabelle 3.4-1 gibt eine Übersicht über das Versuchsprogramm mit der Rührzelle. Es können vier Versuchsreihen unterschieden werden. Die Reihe 1 beinhaltet Versuche mit reinen Polymerlösungen verschiedener Konzentration. Die Reihe 2 beinhaltet Versuche mit reinen Titandioxid-Suspensionen. Die Versuchsreihen 3 und 4 beinhalten Versuche mit einer Titandioxid-

Suspension, der vor dem Versuch ein polymeres Flockungsmittel oder ein anorganisches Flockungsmittel (Aluminiumsulfat) zudosiert wurde.

Tabelle 3.4-1: Übersicht über die Versuche mit einer Rührzelle

Reihe	Flockungsmittel	Titandioxid-Suspension	Rühren	Δp_{tM} (bar)	pH-Wert
1	Praestol 2500 (10mg/l; 20mg/l; 50mg/l und 100mg/l)	-	-	0,5	neutral
1	Praestol 2500 (10mg/l; 20mg/l; 50mg/l und 100mg/l)	-	-	0,5	3,5
1	Praestol 2500 (10mg/l; 20mg/l; 50mg/l und 100mg/l)	-	x	0,5	neutral
1	Praestol 2500 (10mg/l; 20mg/l; 50mg/l und 100mg/l)	-	x	0,5	3,5
1	Praestol 630 (10mg/l; 20mg/l; 50mg/l und 100mg/l)	-	-	0,5	neutral
1	Praestol 630 (10mg/l; 20mg/l; 50mg/l und 100mg/l)	-	-	0,5	3,5
1	Praestol 630 (10mg/l; 20mg/l; 50mg/l und 100mg/l)	-	x	0,5	neutral
1	Praestol 630 (10mg/l; 20mg/l; 50mg/l und 100mg/l)	-	x	0,5	3,5
2	-	13,33 g/l	-	0,25	neutral
2	-	13,33 g/l	-	0,25	3,5
2	-	13,33 g/l	x	0,25	neutral
2	-	13,33 g/l	x	0,25	3,5
3	Praestol 2500 (2,5mg/l; 5mg/l; 10mg/l; 15mg/l und 20mg/l)	13,33 g/l	-	0,25	neutral
3	Praestol 2500 (2,5mg/l; 5mg/l; 10mg/l; 15mg/l und 20mg/l)	13,33 g/l	-	0,25	3,5
3	Praestol 2500 (2,5mg/l; 5mg/l; 10mg/l; 15mg/l und 20mg/l)	13,33 g/l	x	0,25	neutral
3	Praestol 2500 (2,5mg/l; 5mg/l; 10mg/l; 15mg/l und 20mg/l)	13,33 g/l	x	0,25	3,5
3	Praestol 630 (2,5mg/l; 5mg/l; 10mg/l; 15mg/l und 20mg/l)	13,33 g/l	-	0,25	neutral
3	Praestol 630 (2,5mg/l; 5mg/l; 10mg/l; 15mg/l und 20mg/l)	13,33 g/l	-	0,25	3,5
3	Praestol 630 (2,5mg/l; 5mg/l; 10mg/l; 15mg/l und 20mg/l)	13,33 g/l	x	0,25	neutral
3	Praestol 630 (2,5mg/l; 5mg/l; 10mg/l; 15mg/l und 20mg/l)	13,33 g/l	x	0,25	3,5
4	Aluminiumsulfat ($Al_3(SO)_4 \times 9.H_2O$) (50mg/l)	13,33 g/l	-	0,25	neutral
4	Aluminiumsulfat ($Al_3(SO)_4 \times 9.H_2O$) (50mg/l)	13,33 g/l	-	0,25	3,5
4	Aluminiumsulfat ($Al_3(SO)_4 \times 9.H_2O$) (50mg/l)	13,33 g/l	x	0,5	neutral
4	Aluminiumsulfat ($Al_3(SO)_4 \times 9.H_2O$) (50mg/l)	13,33 g/l	x	0,5	3,5

Filtration der reinen PFM-Lösungen

Abbildung 3.4-3 zeigt den zeitlichen Verlauf des Filtratstroms einer reinen PFM-Lösung (Praestol 630) für eine Filtration ohne und mit Rühren.

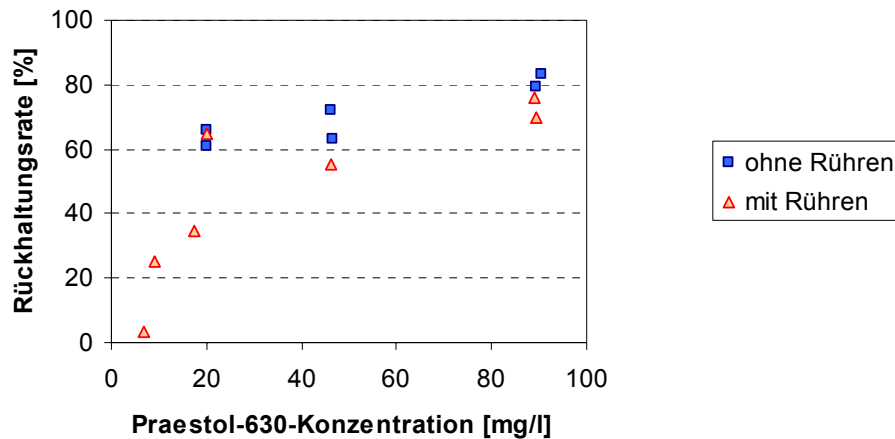


Abbildung 3.4-5: Rückhaltungsrate bei der Filtration von reinen Praestol-630-Lösungen über die PFM-Konzentration (pH-Wert neutral)

Aus den einzelnen Versuchen in Abbildung 3.4-3 wurde jeweils der mittlere Filtratstrom (mittlerer Filtratstrom zur Filtration von 300 ml) ermittelt. In Abbildung 3.4-6 sind die Werte des mittleren Filtratstroms über die PFM-Konzentration dargestellt. Diese Diagramme zeigen auch die Ergebnisse der Versuche, bei denen die Lösung gerührt wurde. Während das Rühren bei dem Praestol 2500 einen geringen Einfluss hat, wurden beim Praestol 630 höhere Werte erzielt. Dieses deckt sich mit den ermittelten Rückhaltungsdaten, die durch Rühren geringer werden.

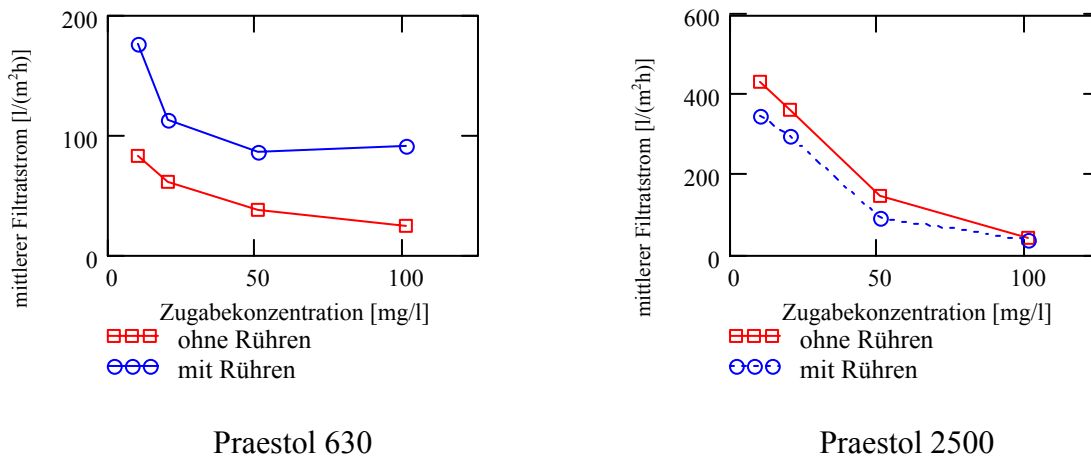


Abbildung 3.4-6: Mittlerer Filtratstrom über die PFM-Zugabekonzentration bei $\Delta p_M = 0,5$ bar – pH neutral

Geht man von der Bildung einer Gelschicht aus, so kann aus den Endwerten des Filtratstroms ein Widerstand der sich gebildeten Gelschicht bestimmt werden. Es gilt:

$$R_{Gel} = R_{Ges} - R_M \quad \text{Gleichung 3.4-1}$$

$$\text{mit } R_{Ges} = \frac{\Delta p_{IM}}{\eta v_F} \quad \text{Gleichung 3.4-2}$$

Die so ermittelten Werte sind in der Abbildung 3.4-7 aufgetragen. Es ist jedoch auch möglich, dass polymere Flockungsmittel teilweise in die Porenstruktur eindringen und die freien Memb-

ranporen verengen. Entsprechend der Abnahme des Filtratstroms nimmt der Widerstand der Gelschicht mit steigender Konzentration zu.

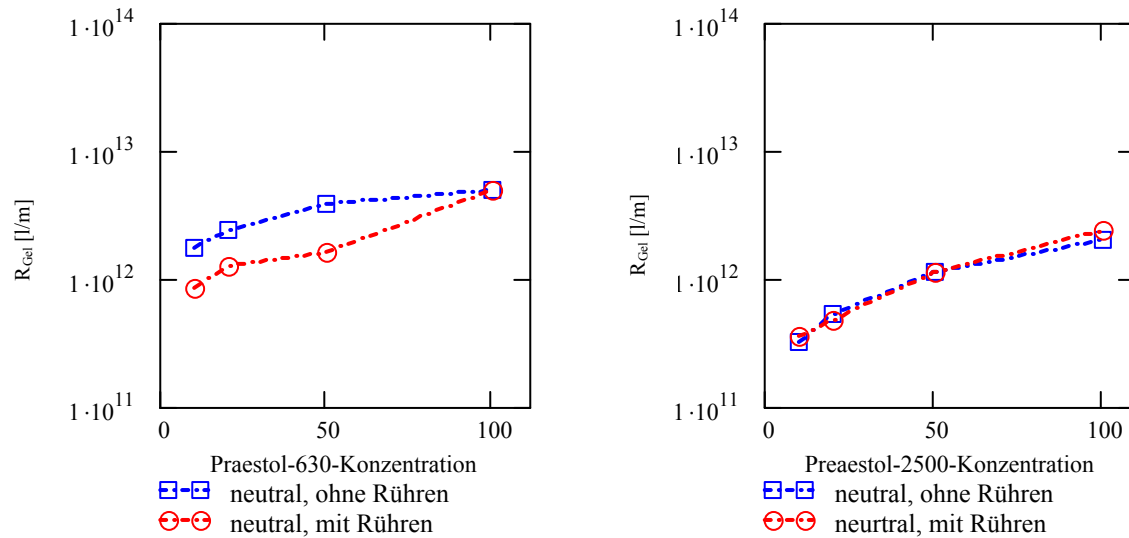


Abbildung 3.4-7: Widerstand der Gelschicht über die PFM-Zugabekonzentration bei $\Delta p_{tM} = 0,5$ bar – pH neutral

Filtration der Titandioxid-Suspension mit Zudosierung von polymeren Flockungsmitteln (PFM)

Entsprechende Versuche wurden auch mit Titandioxid-Suspensionen mit PFM-Zugabe durchgeführt.

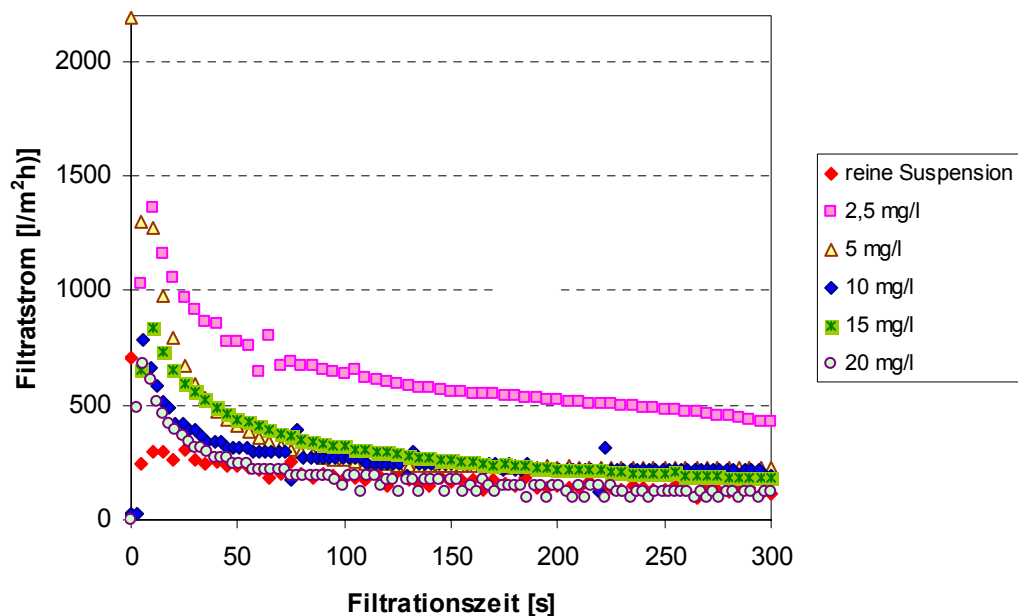


Abbildung 3.4-8: Filtratstrom bei der Filtration einer Titandioxid-Suspension mit unterschiedlichen Praestol-2500-Zugabekonzentrationen bei $\Delta p_{tM} = 0,25$ bar, pH-Wert = 3,5; mit Rühren

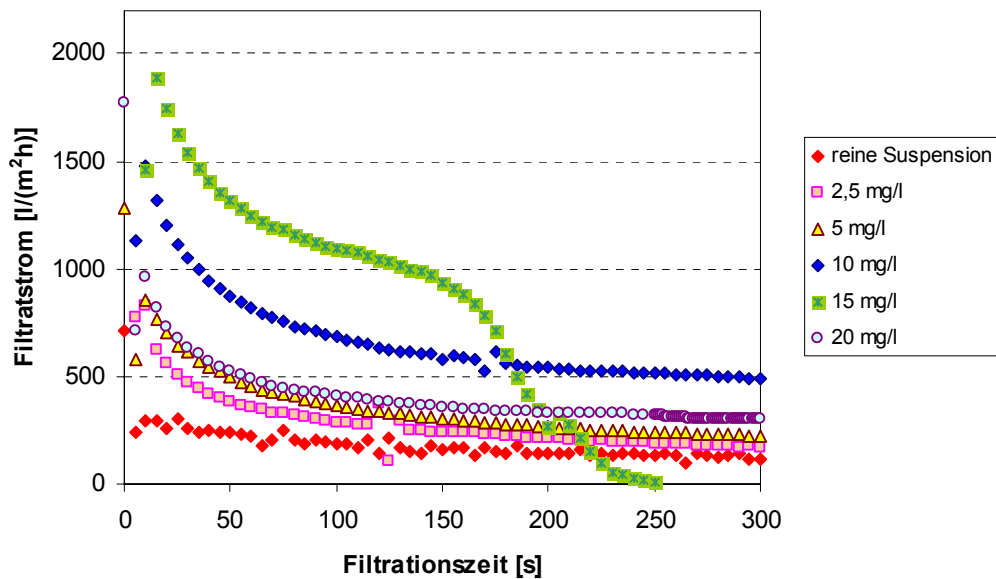


Abbildung 3.4-9: Filtratstrom bei der Filtration einer Titandioxid-Suspension mit unterschiedlichen Praestol-630-Zugabekonzentrationen bei $\Delta p_{\text{TM}} = 0,25$ bar, pH-Wert neutral; mit Rühren

Abbildung 3.4-8 und Abbildung 3.4-9 zeigen zeitliche Filtratstromverläufe. Es ist zu sehen, dass bereits mit einer geringen PFM-Menge eine große Wirkung auf den Filtratstrom erzielt wird. Im Bereich der PFM-Zugabe von 2,5 mg/l bis 20 mg/l ist überwiegend eine Steigerung des Filtratstroms zu verzeichnen. Eine Flockung konnte bei jedem Experiment beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass die Flockenbildung durch polymeres Flockungsmittel sich positiv auf den Filtratstrom auswirkt. Die Zusammenhänge zwischen der Zugabekonzentration des polymeren Flockungsmittels und dem mittleren Filtratstrom sind in den Abbildung 3.4-10 bis Abbildung 3.4-13 aufgetragen. Bei einer PFM-Dosierung von mehr als 15 mg/l muss mit einem Rückgang des Filtratstroms gerechnet werden. Teilweise wurden mit polymeren Flockungsmitteln Filtratströme gemessen, die unterhalb dem der reinen Suspension liegen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Effekt der polymeren Flockungsmittel auf den Filtratstrom je nach Dosierung positiv oder negativ sein kann und dass eine optimale PFM-Konzentration existiert. Bei der optimalen Konzentration wird eine Flockung erzielt und der überwiegende Polymeranteil an den Partikeln gebunden.

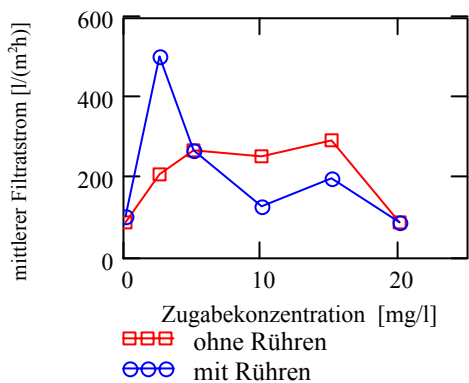


Abbildung 3.4-10: Mittlerer Filtratstrom über die Praestol-2500-Zugabekonzentration bei $\Delta p_{\text{TM}} = 0,25$ bar, pH-Wert = 3,5

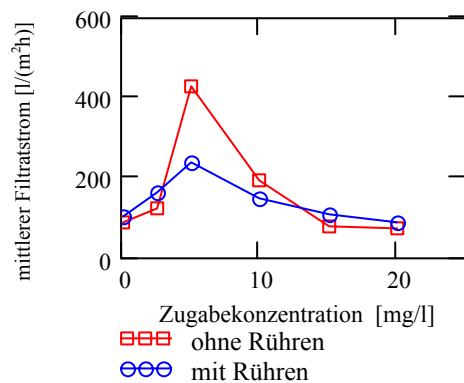


Abbildung 3.4-11: Mittlerer Filtratstrom über die Praestol-630-Zugabekonzentration bei $\Delta p_{\text{TM}} = 0,25$ bar, pH-Wert = 3,5

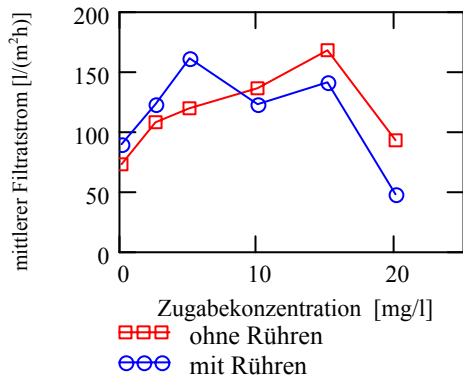


Abbildung 3.4-12: Mittlerer Filtratstrom über die Praestol-2500-Zugabekonzentration bei $\Delta p_{TM} = 0,25$ bar, pH-Wert neutral

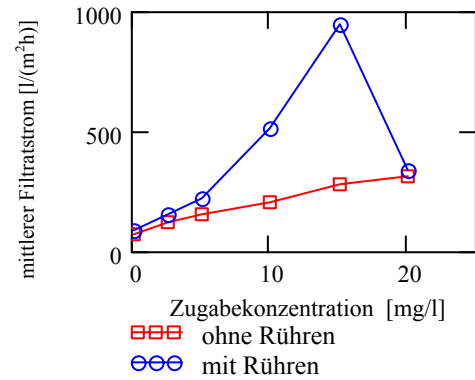


Abbildung 3.4-13: Mittlerer Filtratstrom über die Praestol-630-Zugabekonzentration bei $\Delta p_{TM} = 0,25$ bar, pH-Wert neutral

Bei den Vergleichen der Versuche mit gerührten und nicht gerührten Suspensionen muss beachtet werden, dass durch das Rühren die Flocken zerstört werden können. Nach einem Versuch wurde die Deckschichthöhe mit einem Laser-Triangulometer (siehe [3]) vermessen. Die Deckschichthöhe ergibt sich aus der Differenzmessung mit und ohne Filterkuchen (siehe Tabelle 8.1-1 im Anhang). Die Ermittlung der Porosität der Deckschicht erfolgt mit Gleichung 3.4-3.

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_D}{\rho_{Fest} h_D A_M} \quad \text{Gleichung 3.4-3}$$

Die Abbildung 3.4-14 zeigt die ermittelte Porosität der Deckschicht über der PFM-Konzentration für eine Filtration von Titandioxid-Suspensionen.

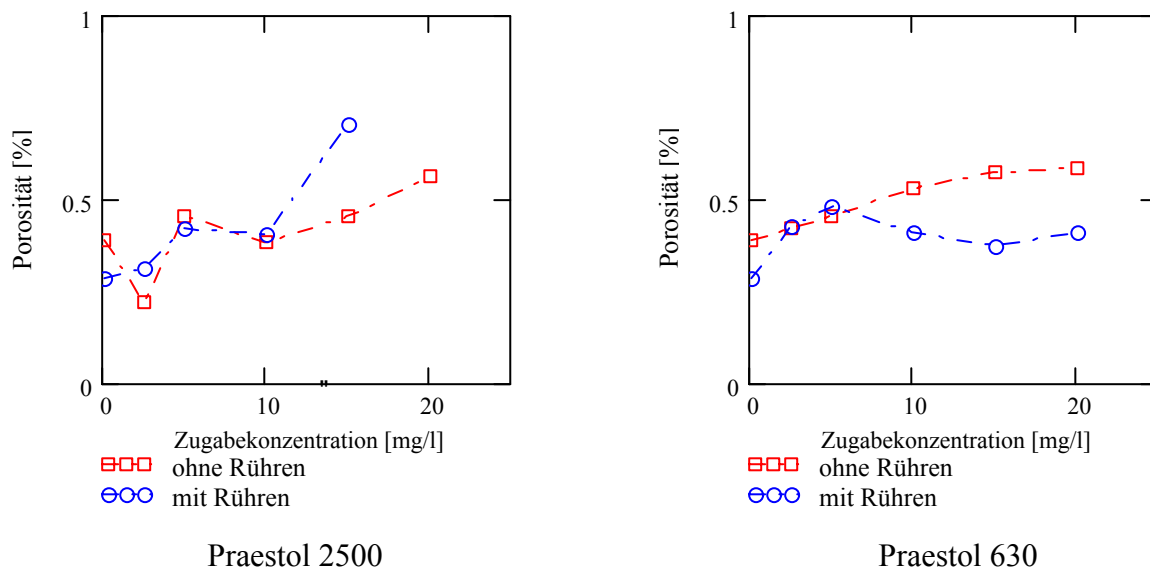


Abbildung 3.4-14: Porosität der Deckschicht bei der Filtration der Titandioxid-Suspension; $\Delta p_{TM} = 0,25$, pH-Wert neutral

Man erkennt, dass die Porosität der Deckschicht bei einer Filtration mit polymeren Flockungsmitteln größer ist als ohne.

Filtration der Titandioxid-Suspension mit Zudosierung von Aluminiumsulfat

Abbildung 3.4-15 zeigt den zeitlichen Filtratstromverlauf bei einer Filtration mit Titandioxid und Aluminiumsulfat ohne Rühren. Der pH-Wert der Suspension wurde wie in der Abbildung 3.4-15 eingestellt. Man erkennt, dass die Filtration durch die Zugabe des Flockungsmittels nur in der Anfangsphase beeinflusst wird. Es wurde keine deutliche Erhöhung des Filtratstroms erzielt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Rühren ermittelt.

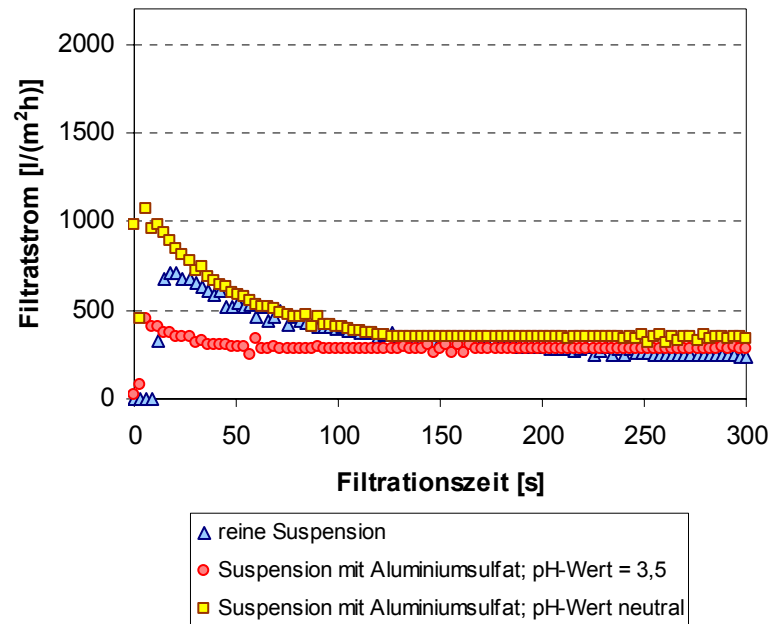


Abbildung 3.4-15: Zeitlicher Filtratstromverlauf bei der Filtration der Titandioxid-Suspension mit Aluminiumsulfat; $\Delta p_{TM} = 0,25$ bar – ohne Rühren

3.5 Adsorptionsisotherme und Verteilung der polymeren Flockungsmittel (PFM) im Filtrationssystem

Zur Aufklärung der PFM-Verteilung wurde die Adsorption der polymeren Flockungsmittel an Titandioxid und an der Membran näher untersucht.

- (1) *Ermittlung der Adsorptionsisotherme von polymeren Flockungsmitteln auf Titandioxid*

13,33 g Titandioxid wurden in 1 Liter deionisiertem Wasser in 10 Minuten mittels Ultra-Turrax dispergiert. Der Ultra-Turrax ist ein Scherspalttrührer mit einer Nennleistung von 1000 W bei einer Drehzahl von 4000...10000 min^{-1} . Die Flockenbildung in der Suspension stellte sich nach Zugabe von polymeren Flockungsmitteln unter Rühren in 5 Minuten ein (die Dosierung der polymeren Flockungsmittel war entsprechend dem Titandioxid-Gewicht in der Suspension eingestellt). Nach einer Ruhepause von ca. 20 Stunden wurde der Feststoff mit einer Zentrifuge bei 1800 min^{-1} aus der Suspension abgetrennt. Die Konzentration der polymeren Flockungsmittel an der Partikeloberfläche berechnet sich aus der Differenz der PFM-Konzentration der zudosierten Menge und der Konzentration der frei in Lösung befindlichen polymeren Flockungsmittel. Die Abbildung 3.5-1 stellt die ermittelten Adsorptionsisothermen für Titandioxid dar.

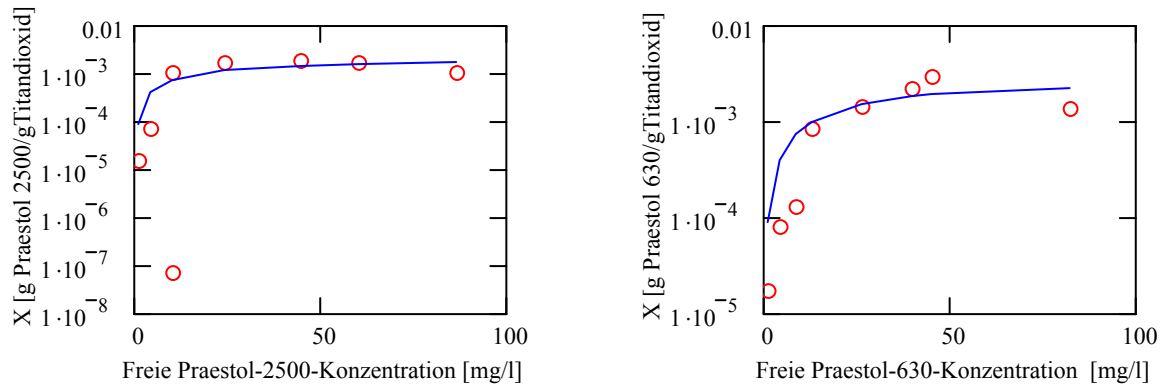


Abbildung 3.5-1: Adsorptionsisotherme von Praestol 2500 und Praestol 630 auf Titandioxid-Partikel (ca. 20 °C)

Man erkennt, dass bereits bei einer sehr geringen Konzentration große Mengen an Feststoff adsorbiert werden. Bei weiterer Zudosierung tritt eine Sättigung der Belegung ein, so dass ein erhöhter Anteil frei in der Lösung vorhanden ist. Auf Basis der Ergebnisse wurde auch der freie Anteil in Abhängigkeit von der zudosierten PFM-Menge ermittelt.

Der Zusammenhang zwischen der PFM-Dosierung und der Konzentration des freien PFM-Anteils ist in Abbildung 3.5-2 und Abbildung 3.5-3 zu sehen. Im Sinne einer effektiven Flockenbildung und Filtration liegt die optimale Dosierung von Praestol 2500 und 630 unterhalb von 20 mg/l.

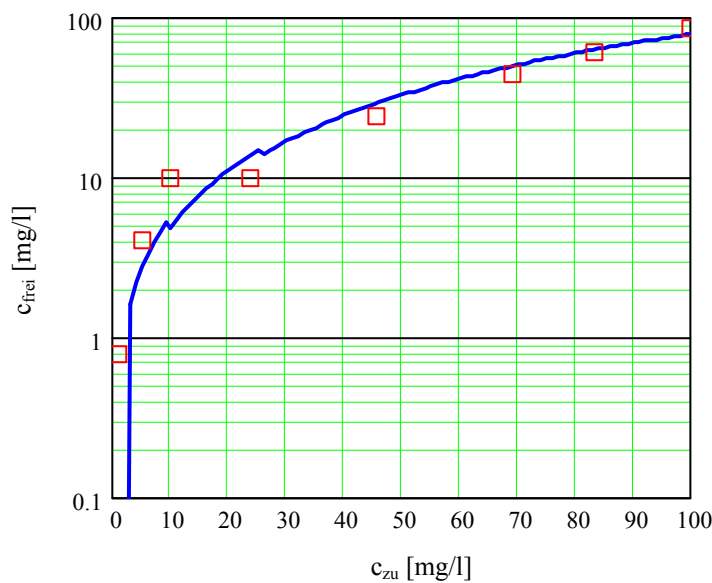


Abbildung 3.5-2: Freie Praestol-2500-Konzentration im Gleichgewicht mit der Zugabekonzentration

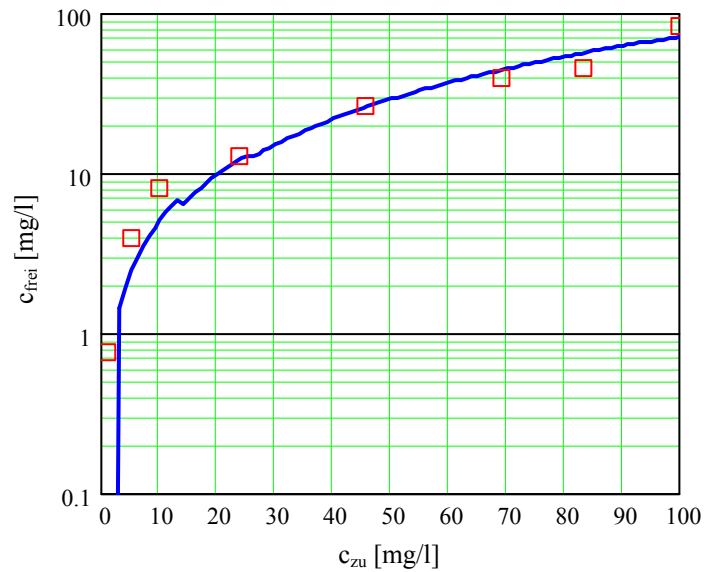


Abbildung 3.5-3: Freie Praestol-630-Konzentration im Gleichgewicht mit der Zugabekonzentration

(2) *Ermittlung des PFM-Anteils, der auf die Membranoberfläche adsorbiert*

Zur Ermittlung des PFM-Anteils an der Membranoberfläche wurden 26,66 g Titandioxid in 1 Liter deionisiertem Wasser 10 Minuten mittels Ultra-Turrax dispergiert. Ein zuvor gespültes Membranstück wurde vollkommen in die Suspension eingetaucht. Im Anschluss wurde das polymere Flockungsmittel unter Rühren zudosiert. Nach 20 Stunden wurden die geflockten Partikel mittels einer Zentrifuge bei 1800 min^{-1} aus der Suspension entfernt. Die Konzentration des polymeren Flockungsmittels auf der Membranoberfläche berechnet sich aus der Differenz zwischen der PFM-Zugabekonzentration und der Summe des an der Partikeloberfläche adsorbierten polymeren Flockungsmittels und der freien Menge.

(3) *Verteilung der polymeren Flockungsmittel bei der Filtration*

Die Suspension wurde ähnlich wie bei dem oben beschriebenen Experiment behandelt. Sie wurde danach in der Rührzelle filtriert. Aufgrund der zudosierten Menge, der gemessenen PFM-Konzentration im Filtrat und der zuvor ermittelten Daten zur Adsorption konnten die in Abbildung 3.5-4 und Abbildung 3.5-5 dargestellten Verteilungen bestimmt werden. Es wurden Verteilungen für jeweils 10 und 20 mg/l zudosierte PFM-Menge ermittelt.

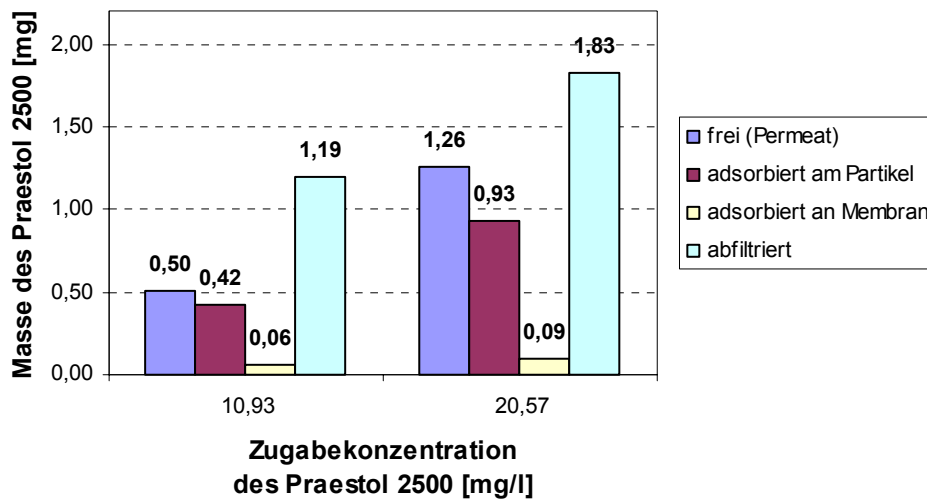


Abbildung 3.5-4: Verteilung des Praestol 2500 im Filtrationssystem; 300 ml Suspensionsvolumen

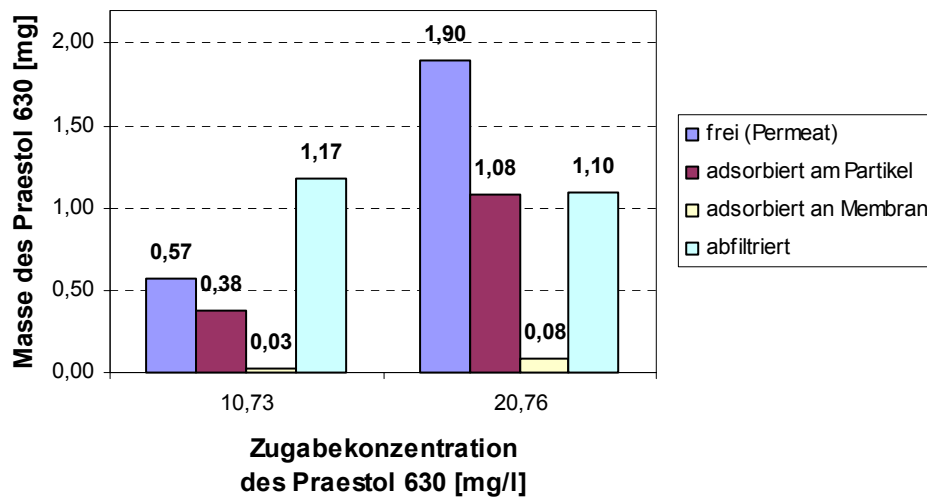


Abbildung 3.5-5: Verteilung des Praestol 630 im Filtrationssystem; 300 ml Suspensionsvolumen

In der Massenbilanz verteilt sich das Flockungsmittel auf folgende Anteile:

1. Permeat, photometrisch als Konzentration gemessen
2. adsorbiert an Partikeln, berechnet über Adsorptionsisotherme
3. adsorbiert auf der Membran, berechnet über Adsorptionsisotherme
4. abfiltrierter Anteil, bestimmt als Differenz zur Massenbilanz, z. B. als Gelschicht im Filterkuchen bzw. an der Membran abgeschieden.

Aufgrund der limitierten Rückhaltung der Membran geht ein Teil des freien polymeren Flockungsmittels in das Filtrat über. Entsprechend der Adsorptionsisotherme wird ein weiterer Anteil an den Partikeln adsorbiert. Dieser ist maßgeblich für die Flockenbildung verantwortlich. Der an der Membran adsorbierte Anteil ist relativ gering.

Aus der Massenbilanz und den Daten zur Adsorption kann ermittelt werden, dass ein großer Anteil abfiltriert wird. Dieser kann direkt an der Membran oder innerhalb des Filterkuchens angelagert sein. Aufgrund des vergleichsweise hohen Filtratstroms, der mit der Suspension erzielt wurde, kann man annehmen, dass der überwiegende Teil dieses Anteils im Filterkuchen und nicht als eine die Membran verblockende Gelschicht abgeschieden ist.

Insbesondere bei der hohen Zugabekonzentration von 20 mg/l hängt das Verhältnis von abfiltriertem zu im Permeat freiem Flockungsmittel stark von seinem Charakter (Mol-Masse, Ionität) ab.

3.6 Versuche mit dem Querstrommikrofiltrationskanal (QMF-Kanal)

Um eine mögliche Übertragung der Laborergebnisse mit der Rührzelle auf eine größere Anlage zu testen, wurden mehrere Versuche mit einer Querstrom-Filtrationsanlage durchgeführt.

3.6.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Abbildung 3.6-1 zeigt den Versuchsaufbau.

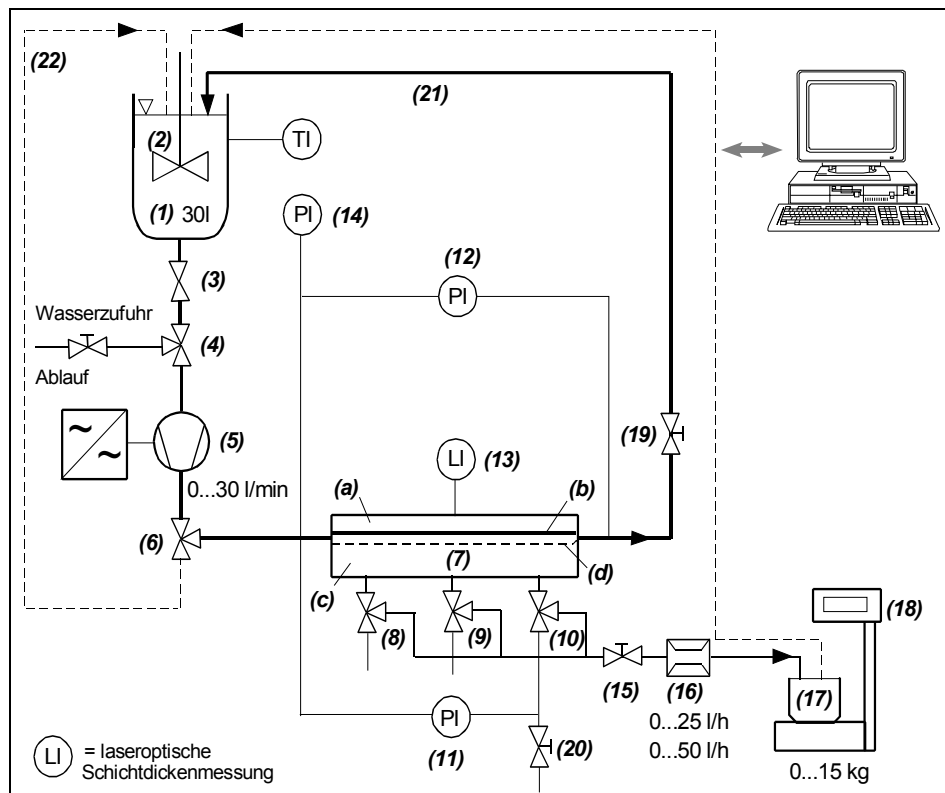


Abbildung 3.6-1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage mit QMF-Kanal

(1) Vorlagebehälter; (2) Rührer; (3, 4, 6, 8, 9, 10, 15, 20) Ventile; (5) Exzentrerschneckenpumpe; (7) Flachkanal-Membranmodul; (11) Differenzdruckmesseinrichtung; (12) Druckaufnehmer; (13) Laser-Triangulometer; (14) Druckaufnehmer; (16) Rotameter; (17) Behälter; (18) Waage; (19) Quetschventil; (21) Retentatschlauch; (22) Schlauch (Bypass)

Die zu filtrierende Suspension wird mit einer Exzentrerschneckenpumpe (5) aus einem Vorlagebehälter (1) über mehrere Ventile (3, 4, 6) in das Flachkanal-Membranmodul (7) gefördert. Das Flachkanal-Membranmodul besteht im Wesentlichen aus vier Teilen. Im unteren Teil (c) befinden sich drei Austrittsöffnungen für das Filtrat. Damit die Membran (d) flach aufliegt und das Filtrat abfließen kann, ist im oberen Bereich von (c) eine poröse, gesinterte Platte eingelegt. Sie begrenzt die Filtrationsfläche auf eine Größe von $a \cdot b = 380 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$. Mit den auf der Membran aufliegenden Zwischenteilen (b) wird die Kanalhöhe eingestellt. Es können verschiedene Kanalhöhen realisiert werden. Im oberen Teil (a) befinden sich die Ein- und Austrittsöffnungen für die Suspension, jeweils realisiert durch sechs Bohrungen. Zur Kontrolle der Deckschicht und zur Messung ihrer Dicke ist eine 6 mm starke Verbundsicherheitsglasplatte eingelassen. Die Messung der Deckschichtdicke erfolgt in-line mit einem Laser-Triangulometer (13), dessen Positionierung bei allen Versuchen beibehalten wurde. Im Flachkanal überströmt die Suspension die Membran und gelangt über das Ventil (19) als Retentat wieder in die Vorlage

(1). Im Vorlagebehälter ist ein Blattrührer (2) vorhanden, der für eine Durchmischung der Suspension sorgt. Das Permeat gelangt aus dem Modul über mehrere Ventile (8, 9, 10, 15) durch einen Schwebekörper-Durchflussmesser (16) in einen Behälter (17), der auf einer Waage (18) steht. Die Waage ist mit dem Rechner gekoppelt und ermöglicht die Bestimmung des Filtratvolumenstromes. Zur Messung des transmembranen Druckes dienen eine Differenzdruckmessrichtung (11) und ein Druckaufnehmer (14). Weiterhin erfolgt die Messung des Druckverlustes über das Modul durch einen weiteren differentiellen Druckaufnehmer (12). Mit dem handgeregelten Quetschventil (19) und der drehzahlgesteuerten Exzentrerschneckenpumpe (5) werden die transmembrane Druckdifferenz und der Volumenstrom der zirkulierenden Suspension eingestellt. Die Versuchsanlage ist mit einem Rechner gekoppelt, der die Messwerte erfasst und speichert und die Pumpe ansteuert. Die gespeicherten Messwerte - laufende Nummer, Zeit (s), TMP (bar), Differenzdruck (mbar), Gewicht auf der Waage (g), Abstand zwischen Lasersonde und Oberfläche (mm), Volumenstrom der Suspension (l/min) - werden in einem festzulegenden Zeitintervall gemeinsam und mit den Angaben des Bedieners (Name, Stoffsystem, Feststoffkonzentration, pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperatur) in einer Datei abgelegt. Die Auswertung kann mit einem Tabellenkalkulationsprogramm erfolgen. Über die Ventile (3, 4, 6) sowie den Retentatschlauch (21) und einen weiteren Schlauch (22) erfolgen die Befüllung und Reinigung der Anlage.

Versuchsprogramm

Die Filtrationsexperimente wurden bei verschiedenen Überströmgeschwindigkeiten, Polymerdosierungen und transmembranen Druckdifferenzen durchgeführt. Die Polymerkonzentrationen wurden im Bereich der optimalen Einsatzkonzentrationen gewählt, die mit den Laborversuchen bestimmt wurden. In Tabelle 3.6-1 ist das Versuchsprogramm aufgeführt.

Tabelle 3.6-1: Versuchsprogramm der Versuche mit QMF-Kanal

Nr.	Betriebsweise	pH-Wert	Δp_{TM}	Überströmgeschwindigkeit	Suspensionskonzentration	PFM	PFM-Zugabekonzentration	Dateiname	Notiz	Wartezeit
			bar	L/h	g/l	Praestol 630	mg/l			min
1	Δp_{TM} konstant	neutral	1,0	200 l/h (2,17 m/s)	13,33	Praestol 630	20 (1,25 Liter)	Sp20_03n	mit Umpumpen	15
2	Δp_{TM} konstant	neutral	1,0	200 l/h (2,17 m/s)	13,33	-	-	Sp20_02n	mit Umpumpen	-
3	Δp_{TM} konstant	neutral	1,0	200 l/h (2,17 m/s)	13,33	-	-	Sus-20-04	ohne Umpumpen	-
4	Δp_{TM} konstant	neutral	1,0	200 l/h (2,17 m/s)	13,33	Praestol 630	20 (1,25 Liter)	SP20-04	ohne Umpumpen	15
5	Δp_{TM} konstant	neutral	1,0	500 l/h (4,37 m/s)	13,33	-	-	Sus-20-400	ohne Umpumpen	-
6	Δp_{TM} konstant	neutral	1,0	500 l/h (4,37 m/s)	13,33	Praestol 630	20 (1,25 Liter)	SP20-400	ohne Umpumpen	30
7	Δp_{TM} konstant	neutral	1,0	500 l/h (4,37 m/s)	13,33	Praestol 630	12 (0,75 Liter)	Sp-20-40l	ohne Umpumpen	30
8	Δp_{TM} konstant	neutral	1,0	500 l/h (4,37 m/s)	13,33	Praestol 630	20 (1,25 Liter)	SP12-40l	ohne Umpumpen	30
9	Δp_{TM} konstant	neutral	1,0	200 l/h (2,17 m/s)	13,33	Praestol 630	20 (1,25 Liter)	SP20-20l	ohne Umpumpen	30
10	Δp_{TM} konstant	neutral	1,0	200 l/h (2,17 m/s)	13,33	Praestol 630	12 (0,75 Liter)	SP12-20l	ohne Umpumpen	30
11	Δp_{TM} konstant	neutral	0,66	200 l/h (2,17 m/s)	13,33	-	-	Sus05-20	ohne Umpumpen	30
12	Δp_{TM} konstant	neutral	0,66	200 l/h (2,17 m/s)	13,33	Praestol 630	20 (1,25 Liter)	P05-20n20	ohne Umpumpen	30
13	Δp_{TM} konstant	neutral	0,66	200 l/h (2,17 m/s)	13,33	Praestol 630	12 (0,75 Liter)	P05-12n20	ohne Umpumpen	30

Versuchsdurchführung

- *PFM-Stammlösung herstellen:* 500 ml deionisiertes Wasser wurde in einen Glasbecher gegeben und kräftig gerührt, so dass sich eine leicht V-förmige Trombe bildet. In einem Waageschiffchen werden 0,25 g PFM-Granulat eingewogen. Diese Menge wird so eingestreut, dass jedes Teilchen einzeln in das Wasser rieselt und in die Trombe eingezogen wird. Die Rührerdrehzahl wurde dann reduziert, um eine turbulente Bewegung der Teilchen zu vermeiden.
- *Durchführung des QMF-Versuches:* Die Anlage wurde durch Umpumpen mit vorfiltriertem Wasser gespült. Die Membran wurde dann eingespannt und mit Wasser benetzt. Der Vorlagebehälter wurde mit 30 Liter partikelfreiem Wasser neu gefüllt. Titandioxid wurde eingewogen und zugegeben. Zur Dispergierung wurde die Suspension 30 Minuten durch einen Bypass gepumpt. Danach wurde die gewünschte Menge PFM-Stammlösung zugegeben und die Drehzahl der Pumpe wesentlich verringert, so dass sich Flocken bilden konnten (30 Minuten). Danach wurde das Quetschventil geöffnet und die transmembrane Druckdifferenz am Modulausgang eingestellt. Der PC wurde gestartet und der Filtratstrom freigegeben. Über die Filtrationszeit wurde die Suspension geringfügig aufkonzentriert.

3.6.2 Versuchsergebnisse

In der Abbildung 3.6-2, der Abbildung 3.6-3 und der Abbildung 3.6-4 sind die entsprechenden Ergebnisse für Praestol 630 aufgeführt. Im Fall ohne PFM-Zugabe stellte sich nach der Einlaufphase ein stabiler Filtratstrom ein. Bei der Zugabe von polymeren Flockungsmitteln wurde eine wesentliche Steigerung des Filtratstromes erzielt. Die Steigerung kann bis 100 % betragen.

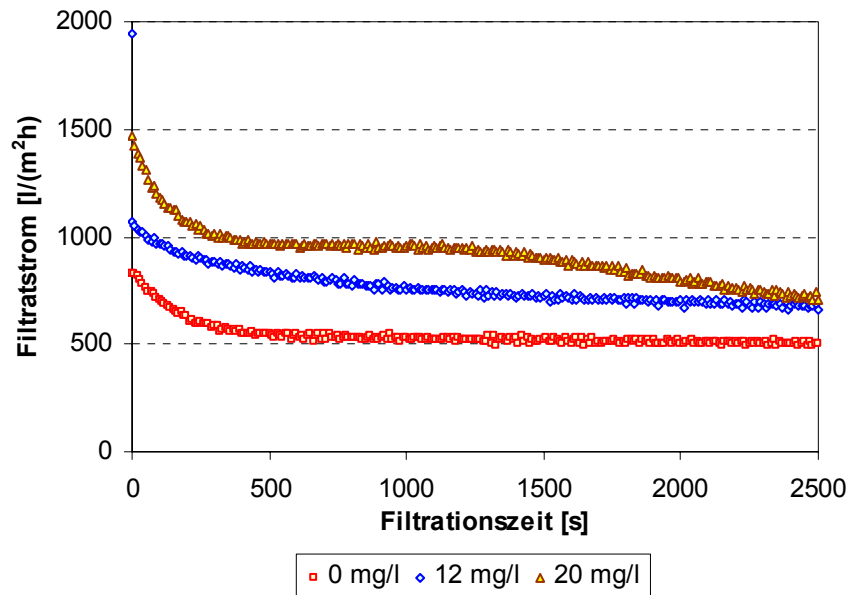


Abbildung 3.6-2: Der Filtratstrom über der Zeit bei der Filtration der Titandioxid-Suspension bei $\Delta p_M = 1$ bar, Überströmgeschwindigkeit 2,17 m/s, mit verschiedenen PFM-Dosierungen

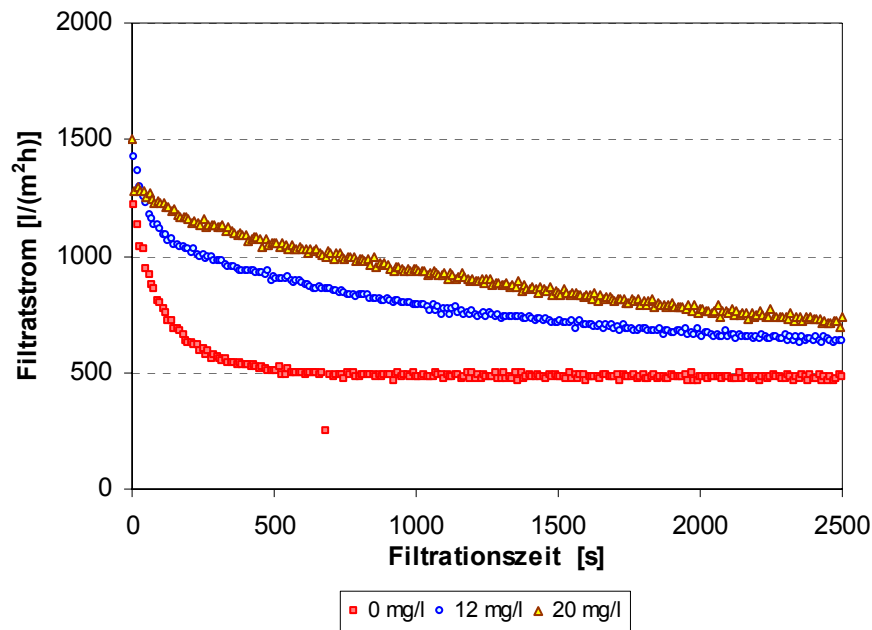


Abbildung 3.6-3: Der Filtratstrom über der Zeit bei der Filtration der Titandioxid-Suspension bei $\Delta p_{\text{IM}} = 0,66$ bar, Überströmgeschwindigkeit 2,17 m/s, mit verschiedenen PFM-Dosierungen

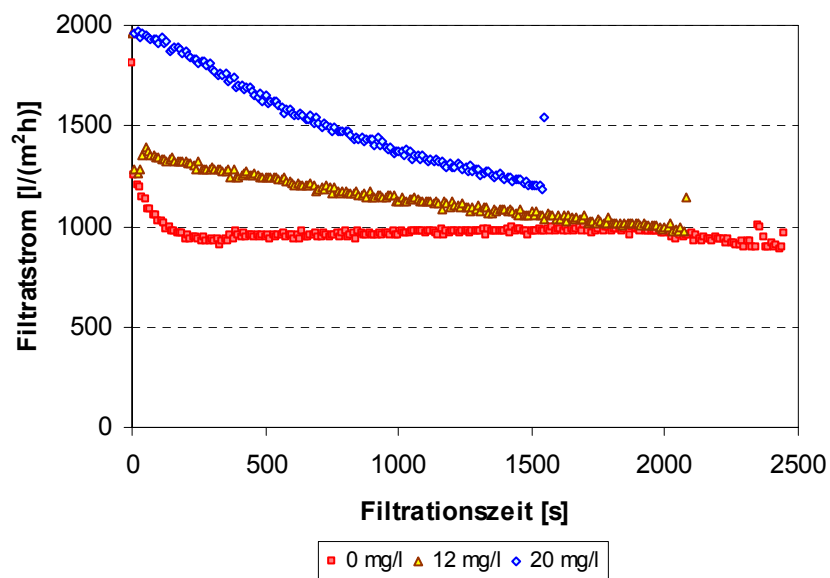


Abbildung 3.6-4: Der Filtratstrom über der Zeit bei der Filtration der Titandioxid-Suspension bei $\Delta p_{\text{IM}} = 1$ bar, Überströmgeschwindigkeit 4,37 m/s, mit verschiedenen PFM-Dosierungen

Aufgrund der hohen Scherbeanspruchung im Kreislauf wurden die Flocken mit der Zeit zer schlagen. Dies dürfte der wesentliche Grund dafür sein, dass die Erhöhung des Filtratstromes bei einer PFM-Zugabe nicht stabil bleibt. Man erkennt auch, dass eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit die Flockenzerstörung verstärkt, was mit einem schnelleren Filtratstromabfall verbunden ist.

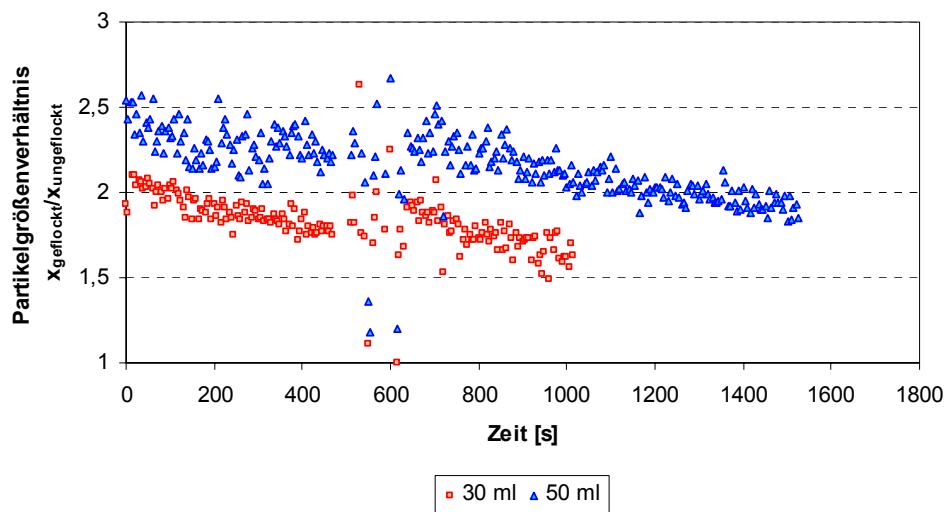


Abbildung 3.6-5: Partikelgrößenverhältnis zwischen geflocktem und ungeflocktem Titandioxid über der Zeit bei der Filtration der Titandioxid-Suspension bei $\Delta p_{TM} = 0,66$ bar, Überströmgeschwindigkeit 2,17 m/s, bei verschiedener PFM-Dosierung

Zur Bestätigung der Flockenzerstörung wurde bei einigen Versuchen die Änderung der Partikelgröße über der Zeit verfolgt. Hierzu wurde ein Extinktionssensor zu Auswertung von fluktuierenden Extinktionssignalen verwendet. Der Sensor und das Messprinzip sind in [123] näher beschrieben. Der Sensor wurde mit der ungeflockten Suspension kalibriert und der ermittelte Wert wurde als Bezugswert benutzt. In diesem Fall wurde die ungeflockte Suspension nicht mit Ultraschall bzw. mit dem Ultra-Turrax dispergiert, so dass nicht alle Agglomerate zerstört wurden. Die Ergebnisse in Abbildung 3.6-5 zeigen, dass mit der Flockung eine deutliche Partikelvergrößerung verbunden ist, dass die Flockengröße aber mit der Zeit abnimmt. Nach den Ergebnissen hat eine höhere PFM-Dosierung ein Ansteigen der Flockengröße zur Folge, jedoch wird dadurch die Flockenstabilität nicht wesentlich verändert.

Die Ergebnisse in Abbildung 3.6-6 verdeutlichen, dass die Flockenstabilität von der Vorbehandlung beeinflusst wird.

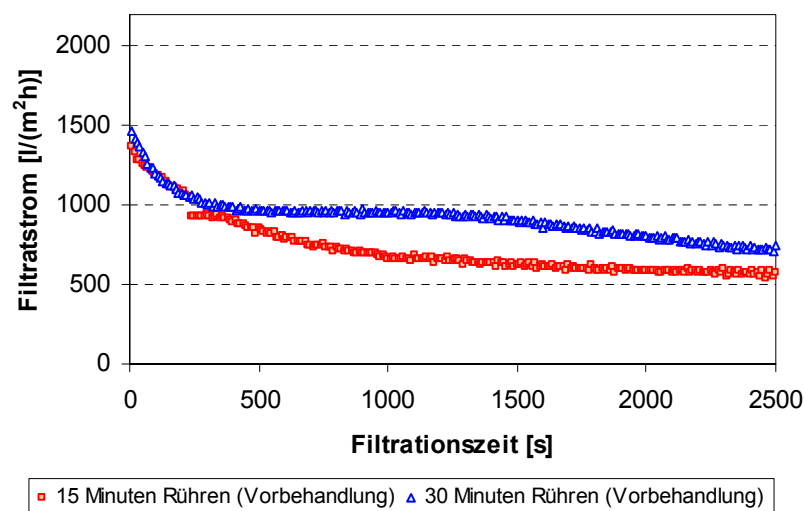


Abbildung 3.6-6: Der Filtratstrom über der Zeit bei der Filtration der Titandioxid-Suspension bei $\Delta p_{TM} = 1$ bar, Überströmgeschwindigkeit 2,17 m/s, bei verschiedener Vorbehandlung

Bei einer Vorbehandlung mit 30 Minuten Rühren durch Umpumpen ist der Filtratstrom aufgrund der günstigeren Flockenbildungsbedingungen größer. Jedoch nimmt der Filtratstrom mit der Zeit wieder aufgrund der Flockenzerstörung ab.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die in den Laborversuchen mit der Rührzelle und die bei der technischen QMF-Anlage ermittelten optimalen PFM-Zugabekonzentrationen im selben Bereich liegen. Für eine Übertragung der Laborergebnisse muss jedoch der Einfluss der hydrodynamischen Beanspruchung der Suspension berücksichtigt werden.

3.7 Versuche mit den Kapillarmembranen

Mit den Versuchen mit Kapillarmembranen soll die Filtration orts- und zeitaufgelöst erfasst werden. Die Filtrationsbedingungen in Kapillaren verändern sich aufgrund der Veränderung des Druckabfalls und der Strömungsgeschwindigkeit über die Kapillarlänge. Daher wurde der Filtratstrom an verschiedenen Stellen ermittelt und die Deckschicht an diesen Stellen näher untersucht. Diese Versuche dienen hauptsächlich zur Überprüfung eines entwickelten Rechenmodells (siehe Kapitel 4). Es wurden auch Versuche zur Aufklärung des Einflusses von polymeren Flockungsmitteln durchgeführt.

3.7.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

In Abbildung 3.7-1 ist die Versuchsanlage mit Kapillarmembranen dargestellt.

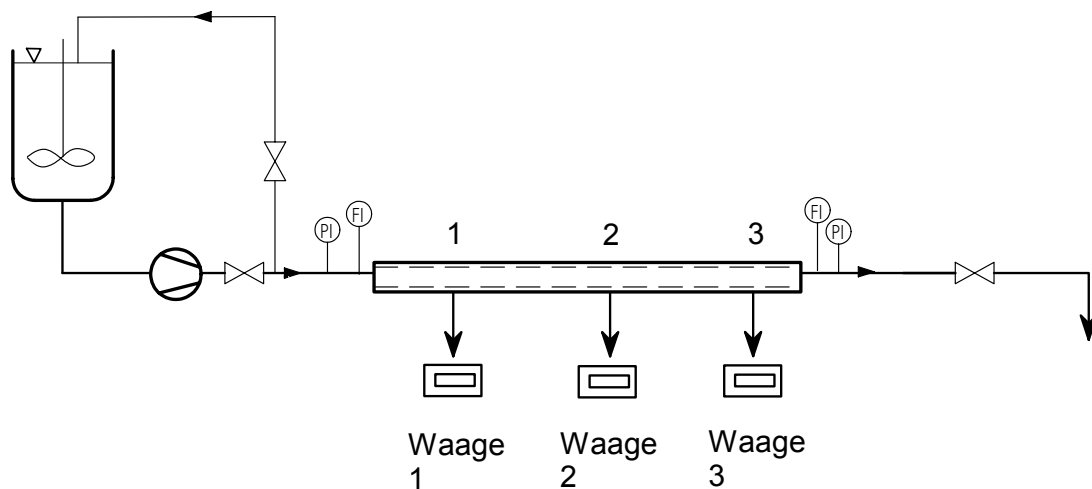


Abbildung 3.7-1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage mit Kapillarmembranen

Einzelne Kapillarmembrane wurde an den beiden Seiten in ein 10 cm langes Schlauchstück mit einem Innendurchmesser von 6 mm eingeklebt. Die Schlauchstücke wurden mit einem T-Stück mit dem Schlauchsystem der Versuchsanlage verbunden (Abbildung 3.7-2). Der Druck und der Volumenstrom am Ein- und Ausgang des Systems wurden mittels Manometer und Schwebekörper-Durchflussmesser angezeigt. Die Kapillare wurde horizontal in einen Kapillarhalter eingelegt. An drei verschiedenen Positionen wurden Filtratproben in je einen Glasbecher eingeführt, die auf Waagen standen, welche mit einem Rechner verbunden waren.

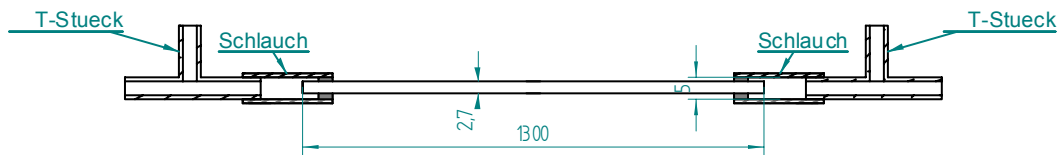


Abbildung 3.7-2: Darstellung der Verklebung der Kapillarmembran an der Versuchsanlage

In Tabelle 3.7-1 ist das Versuchsprogramm aufgeführt.

Tabelle 3.7-1: Versuchsprogramm der Untersuchung mit Kapillarmembranen

Stoffsystem	Feststoffdichte kg/m ³	Eingang- Δp_{tM} bar	Ausgang- Δp_{tM} Bar	u_{Ein} m/s	u_{Aus} m/s	Konzentration der Zufuhr- Suspension Vol.-%	pH-Wert
Titandioxid	3890	1,6	1,2	2,29	0,65	0,02	5,2
Titandioxid	3890	1	0,5	1,64	1,18	0,02	4,94
Titandioxid	3890	1	0,4	1,57	1,24	0,02	5,3
Titandioxid	3890	1,6	0,73	2,23	1,57	0,02	5,3
Titandioxid	3890	1	0,5	1,97	1,44	0,04	4,97
Titandioxid	3890	1	0,35	1,97	1,77	0,04	4,33
Titandioxid	3890	1	0,35	1,97	1,77	0,04	9,9
Titandioxid	3890	1,5	0,75	2,62	1,83	0,04	9,9
Titandioxid	3890	1	0,8	2,62	1,77	0,02	4,5
Glaskugel	2500	1	0,7	2,62	1,05	0,02	9,87
Martinal 4608	2430	0,5	0,2	2,36	0,98	0,02	9,2
Martinal 4608	2430	1	0,5	2,82	1,11	0,1	9,32
Martinal 4608	2430	-	-	-	-	0,02	9,2
Martinal 4608	2430	1	0,6	2,23	1,05	0,05	9,2
Martinal 4608	2430	1	0,6	2,03	1,05	0,2	9,2
Praestol 2500 50mg/l	-	1	0,79	1,57	1,49	-	5,94
Titandioxid + Praestol 2500 (50mg/l)	3890	1	0,6	1,97	1,44	0,04	5,4
Titandioxid + Praestol 2500 (10mg/l)	3890	1	0,5	1,97	1,24	0,04	4,62
Titandioxid + Praestol 2500 (5mg/l)	3890	1	0,5	1,97	1,15	0,04	4,92

Die mit den Schlauchstücken verklebten Kapillarmembranen wurden mit Ethanol und Wasser benetzt. Danach wurde der Membranwiderstand durch Filtration von Reinstwasser in 30 Minuten ermittelt. Der Feststoff wurde 10 Minuten mit Ultraschall in Wasser dispergiert. Anschließend wurde die Suspension filtriert (ca. 2 Stunden). Nach der Filtration wurde die Kapillare mit der sich ausgebildeten Deckschicht näher untersucht. Hierzu wurde die Kapillare bei vorher bestimmten Positionen geschnitten und danach mit einem Mikroskop fotografiert und es wurde die Deckschichthöhe gemessen.

3.7.2 Versuchsergebnisse

Im Folgenden sind die Ergebnisse zum Einfluss der polymeren Flockungsmittel aufgeführt. Die Ergebnisse zur Überprüfung des entwickelten Rechenmodells sind in Kapitel 4 beschrieben.

Filtration reiner Praestol-2500-Lösungen

Abbildung 3.7-3 zeigt deutlich, dass bei Zugabe von Praestol 2500 der Filtratstrom drastisch abfällt (der entsprechende Wasserwert beträgt ca. 2000 l/(m²h)).

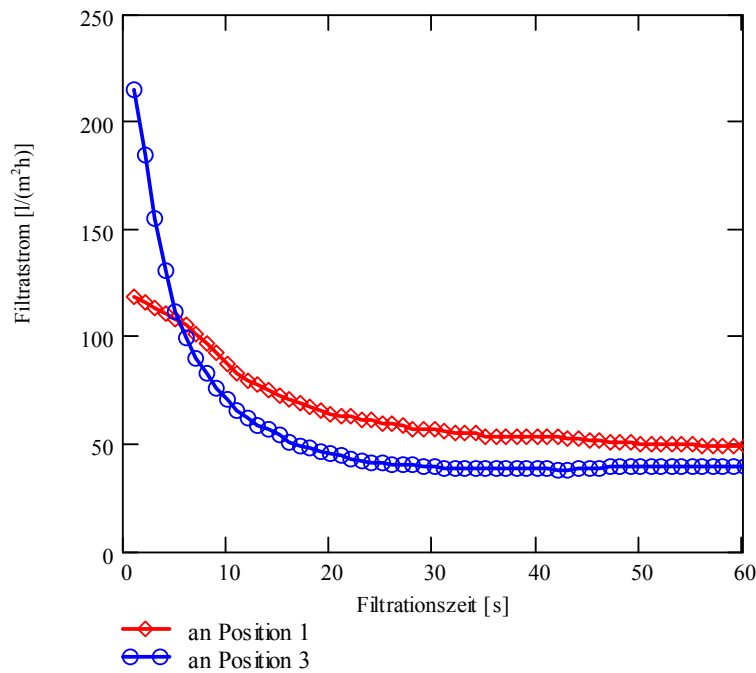


Abbildung 3.7-3: Filtratstromabfall bei der Filtration von 50 mg/l Praestol-2500-Lösung; Eingang- $\Delta p_{TM} = 1$ bar, $u_{Ein} = 1,57$ m/s

Am Anfang der Kapillare ist die Betriebsbedingung $\Delta p_{TM} = 1$ bar, Überströmgeschwindigkeit = 1,57 m/s und am Ende der Kapillare $\Delta p_{TM} = 0,79$ bar, Überströmgeschwindigkeit = 1,49 m/s. Nach ca. 20 Minuten stellt sich ein stationärer Filtratstrom ein, der an beiden Positionen nahezu gleich ist. Der hohe TMP an Position 1 dürfte den schnelleren Abfall zu Beginn bewirken.

Filtration von Titandioxid-Suspension mit unterschiedlichen Praestol-2500-Zudosierungen

In Abbildung 3.7-4 und Abbildung 3.7-5 sind entsprechende Filtratstromverläufe für Titandioxid-Suspensionen mit verschiedenen Praestol-2500-Zugabekonzentrationen aufgetragen. Abbildung 3.7-4 zeigt den Verlauf am Anfang und Abbildung 3.7-5 am Ende der Kapillare.

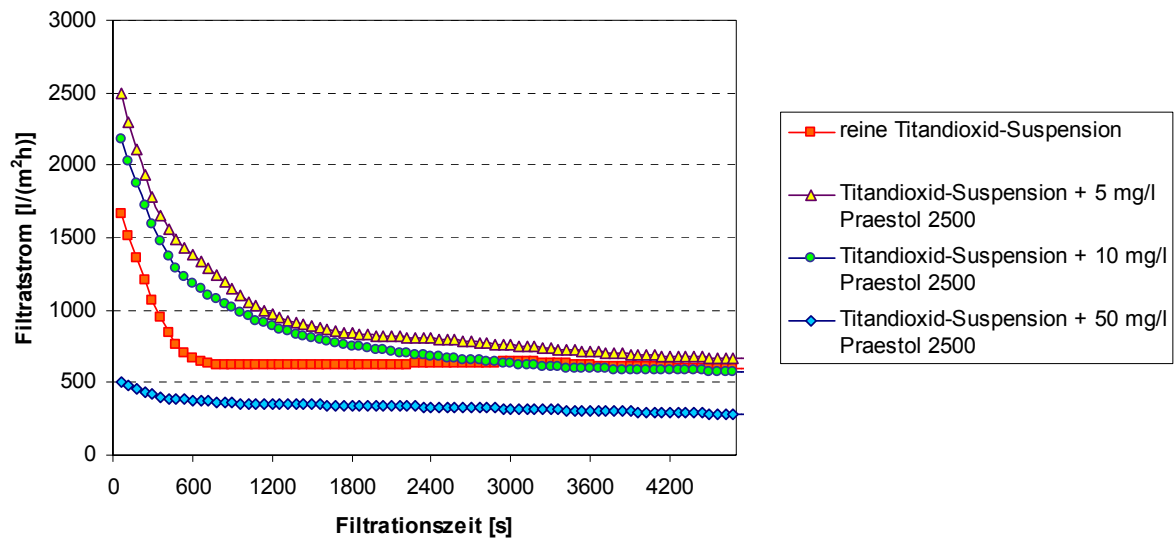


Abbildung 3.7-4: Vergleich des Filtratstromverlaufes am Anfang der Kapillare bei der Filtration einer Titandioxid-Suspension mit unterschiedlichen Praestol-2500-Zugabekonzentrationen; Eingang- $\Delta p_{tM} = 1$ bar, $u_{Ein} = 1,97$ m/s

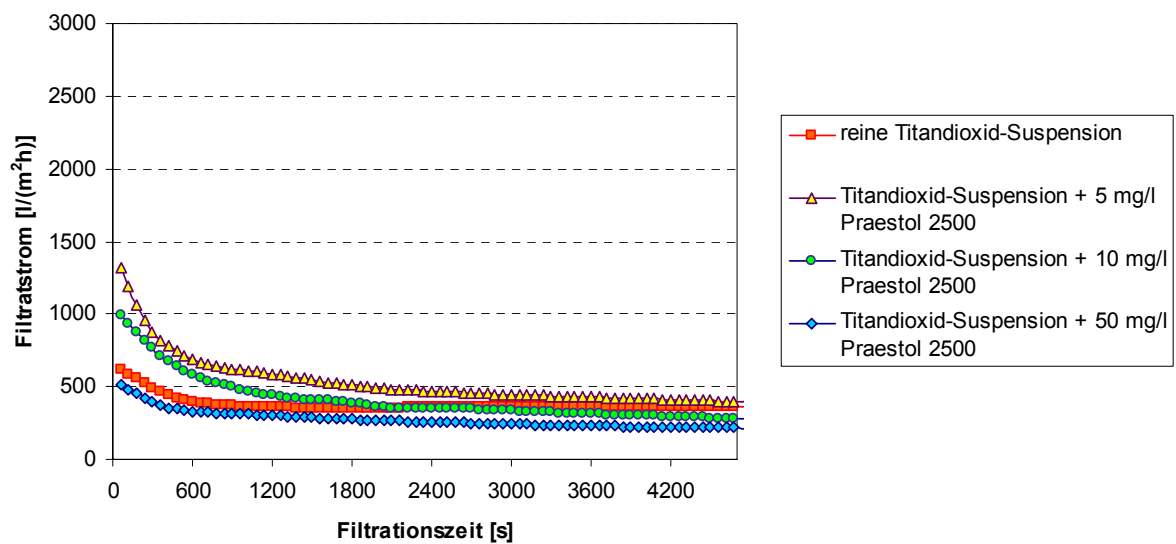


Abbildung 3.7-5: Vergleich des Filtratstromverlaufes am Ende der Kapillare bei der Filtration einer Titandioxid-Suspension mit unterschiedlichen Praestol-2500-Zugabekonzentrationen; Eingang- $\Delta p_{tM} = 1$ bar, $u_{Ein} = 1,97$ m/s

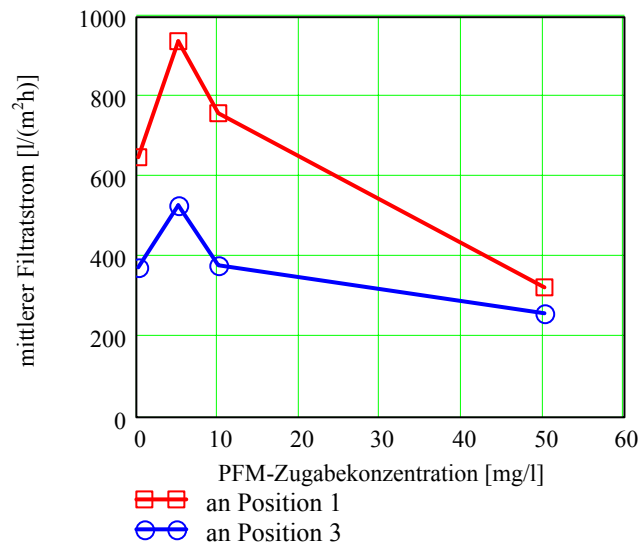
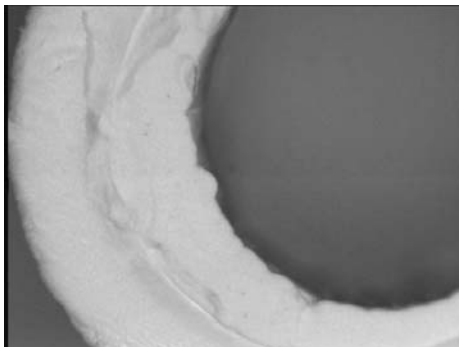
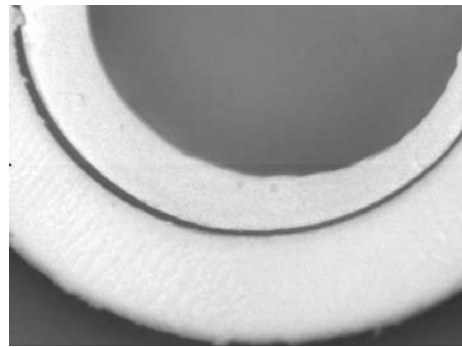


Abbildung 3.7-6: Mittlerer Filtratstrom über die Praestol-2500-Zugabekonzentration bei der Filtration einer Tiandioxid-Suspension; Eingang- $\Delta p_{tM} = 1$ bar, $u_{Ein} = 1,97$ m/s

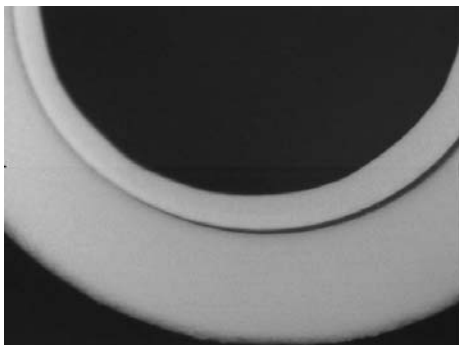
Der zeitliche mittlere Filtratstrom für einen Zeitraum von 80 Minuten ist in Abbildung 3.7-6 in Abhängigkeit von der PFM-Zugabekonzentration aufgetragen. Sehr deutlich ist auch hier eine optimale PFM-Zugabekonzentration zu erkennen. Das Optimum ist im Vergleich zu dem mit Polyamid-Membran im Bereich niedriger Konzentration angesiedelt.



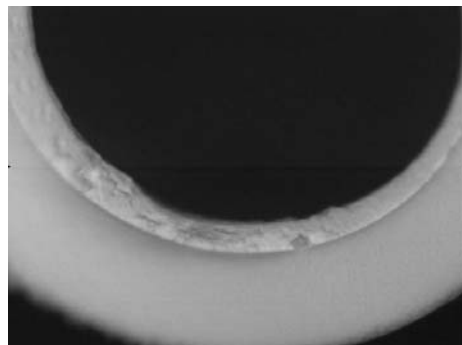
Deckschicht am Anfang der Kapillare bei der Filtration einer reinen Tiandioxid-Suspension



Deckschicht am Anfang bei der Filtration einer Tiandioxid-Suspension + Praestol 2500, 5 mg/l

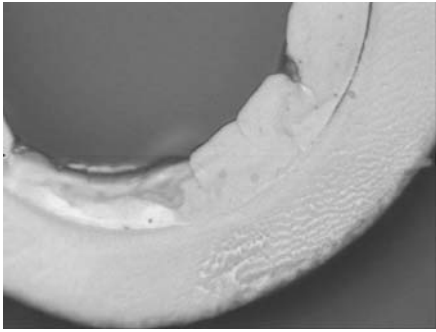


Deckschicht am Anfang bei der Filtration einer Tiandioxid-Suspension + Praestol 2500, 10 mg/l

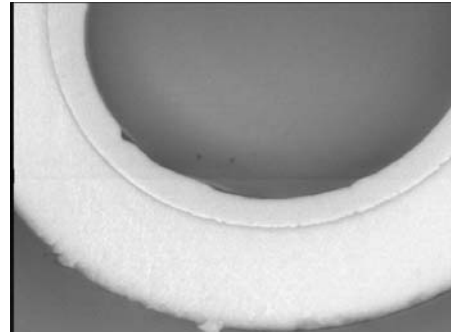


Deckschicht am Anfang bei der Filtration einer Tiandioxid-Suspension + Praestol 2500, 50 mg/l

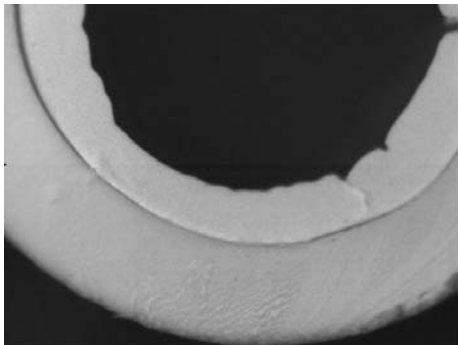
Abbildung 3.7-7: Vergleich der Deckschicht am Anfang der Kapillare bei der Filtration einer Tiandioxid-Suspension mit unterschiedlicher Praestol-2500-Zudosierung; Eingang- $\Delta p_{tM} = 1$ bar, $u_{Ein} = 1,97$ m/s



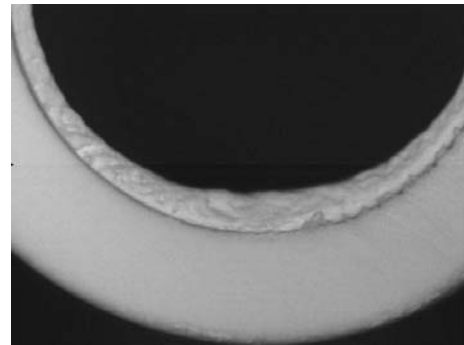
Deckschicht am Ende der Kapillare bei der Filtration einer reinen Titandioxid-Suspension



Deckschicht am Ende der Kapillare bei der Filtration einer Titandioxid-Suspension + Praestol 2500, 5 mg/l



Deckschicht am Ende der Kapillare bei Filtration einer Titandioxid-Suspension + Praestol 2500, 10 mg/l



Deckschicht am Ende der Kapillare bei der Filtration einer Titandioxid-Suspension + Praestol 2500, 50 mg/l

Abbildung 3.7-8: Vergleich der Deckschicht am Ende der Kapillare bei Filtration einer Titandioxid-Suspension mit unterschiedlicher Praestol-2500-Zudosierung; Eingang- $\Delta p_{tM} = 1$ bar, $u_{Ein} = 1,97$ m/s

Abbildung 3.7-7 und Abbildung 3.7-8 zeigen mikroskopische Aufnahmen der Deckschicht bei gleichen Vergrößerungen. Die Bilderserie in Abbildung 3.7-7 zeigt Deckschichten für unterschiedliche PFM-Zugabekonzentrationen an der Position 1 der Kapillare nach einer Filtrationsdauer von 80 Minuten. Abbildung 3.7-8 zeigt die entsprechenden Abbildungen für die Position 3. An beiden Positionen ist die Deckschichthöhe der reinen Titandioxid-Suspension am größten. Bei Zugabe von 50 mg/l Praestol 2500 ist die Deckschichthöhe am kleinsten. Aus den Deckschichthöhen und Filtrationsparametern am Kapillareintritt und am Kapillaraustritt wurden die in Abbildung 3.7-9 aufgetragenen spezifischen Deckschichtwiderstände berechnet. Dabei wurde angenommen, dass die Deckschichtstruktur und die PFM-Verteilung gleichmäßig über die Deckschichthöhe sind.

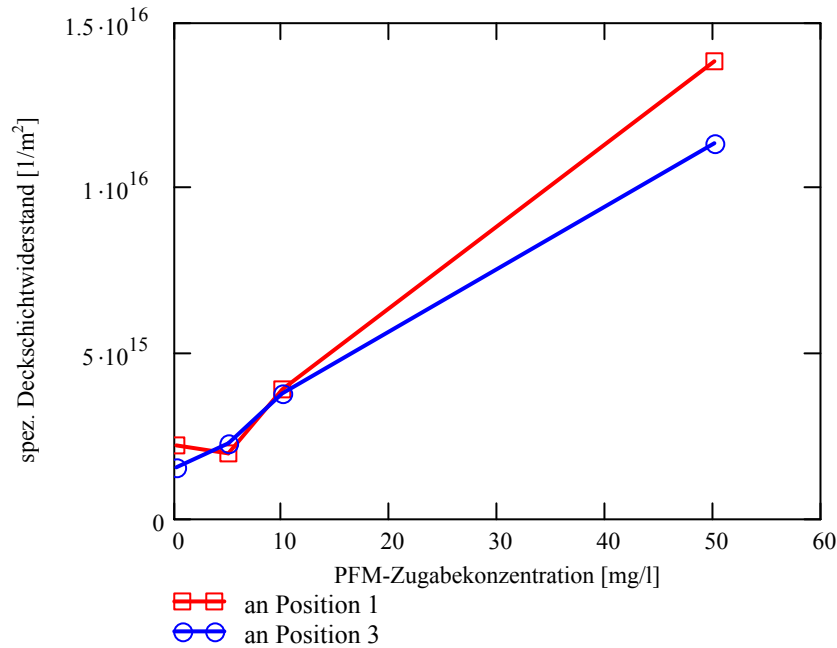


Abbildung 3.7-9: Berechneter spezifischer Deckschichtwiderstand über der PFM-Zugabekonzentration bei Filtrationsbedingungen; Eingang- $\Delta p_{tM} = 1$ bar, $u_{Eim} = 1,97$ m/s

Aus der Abbildung 3.7-9 kann man auch entnehmen, dass der spezifische Widerstand der Deckschicht mit der PFM-Zugabekonzentration zunimmt.

3.8 Diskussion der mit polymeren Flockungsmitteln erzielten Ergebnisse

Bei der Mikrofiltration von Suspensionen fällt der Filtratstrom drastisch aufgrund der Partikelablagerung auf der Membran ab. Dabei entsteht der Deckschichtwiderstand R_D , der zur Erhöhung des gesamten Widerstandes R_{Ges} vom Filtrationsvorgang beiträgt. Es gilt:

$$R_{Ges} = R_D + R_M \quad \text{Gleichung 3.8-1}$$

$$v_F = \frac{\Delta p_{tM}}{\eta R_{Ges}} = \frac{\Delta p_{tM}}{\eta (R_M + R_D)} \quad \text{Gleichung 3.8-2}$$

Der Filtratstromabfall tritt jedoch nicht nur bei der Filtration von Suspensionen auf, sondern auch bei der Filtration reiner PFM-Lösungen. Obwohl die Abmessungen der Polymerkette weit unter dem Bereich von Membranporenweiten liegen, werden die polymeren Flockungsmittel teilweise zurückgehalten. Die von der Membran zurückgehaltene Menge an polymeren Flockungsmitteln bildet eine Gelschicht auf der Membranoberfläche. Es kann auch sein, dass ein Teil der polymeren Flockungsmittel mit der Membran in Kontakt kommt, tief in die Membranstruktur eindringt und sich dadurch einige Membranporen verengen. Beide Fälle können zur Entstehung eines zusätzlichen hydraulischen Widerstandes bzw. Gelschichtwiderstandes führen. Es gilt:

$$R_{Ges} = R_{Gel} + R_M \quad \text{Gleichung 3.8-3}$$

Es entspricht den bisherigen Ergebnissen in der Literatur [5][31][122], dass die Filtration der PFM-Lösungen nur mit einem drastischen Filtratstromrückgang verbunden ist. Der Gelschichtwiderstand nimmt mit steigender PFM-Konzentration zu.

Die Zugabe polymerer Flockungsmittel führt zu einer Filtratstromerhöhung: zum einen wegen der stärkeren Rückführung geflockter Partikel in die Kernströmung und zum anderen wegen

des verringerten Strömungswiderstandes der geflockten Deckschicht. Betrachtet man den gesamten Widerstand der Filtration der Suspension mit PFM-Zugabe, so gilt:

$$R_{Ges} = R_{Gel} + R_D + R_M \quad \text{Gleichung 3.8-4}$$

$$R_{Ges}(c) = R_{Gel}(c) + h_D(c) \frac{160(1-\varepsilon)^2}{x_{ST}(c)^2 \varepsilon^3} + R_M \quad \text{Gleichung 3.8-5}$$

Unter einem anderen Einflussfaktor spielt die PFM-Zugabekonzentration eine wesentliche Rolle bei der Filtratstromerhöhung. Mit steigender PFM-Zugabekonzentration nehmen die Deckschichtporosität und die Größe der geflockten Partikel zu, während die Deckschichthöhe abfällt. Daher steigt der Deckschichtwiderstand R_D der geflockten Partikel mit der zunehmenden PFM-Zugabekonzentration. Der Gelschichtwiderstand und der Deckschichtwiderstand entwickeln sich in Gegenrichtung, während der Membranwiderstand konstant bleibt. So entsteht eine optimale PFM-Zugabekonzentration entsprechend dem Minimum des Gesamtwiderstandes. Abbildung 3.8-1 zeigt die schematischen Verläufe der Widerstände.

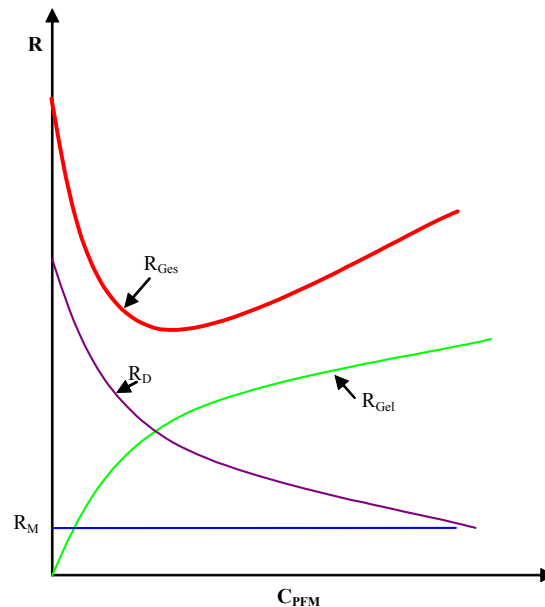


Abbildung 3.8-1: Darstellung der Verläufe von Widerständen über der PFM-Zugabekonzentration

Bei einer optimalen PFM-Konzentration liegt der Filtratstrom oberhalb des Filtratstromes einer reinen Suspension. Bei dieser Dosierung wird ein großer Teil von polymeren Flockungsmitteln an den Partikeln absorbiert und es entstehen durch Flockenbildung porösere Deckschichten und größere geflockte Partikel. Jedoch muss eine Überdosierung vermieden werden, weil der Überschuss an polymeren Flockungsmitteln in der Lösung wieder zum Stromabfall führt. Die Ursache dafür liegt in den „übrigen“ PFM-Anteilen, die nicht mit Partikeln verbunden sind. Bei der Überdosierung erhöht sich der Widerstand entweder durch die Gelschichtbildung auf der Membran oder durch die Erhöhung des spezifischen Deckschichtwiderstandes aufgrund des zurückgehaltenen PFM-Anteils innerhalb der Deckschicht. Je nach PFM-Zugabekonzentration führt das zu unterschiedlichen Deckschichtstrukturen. Die Wirkung der PFM-Konzentration auf die Deckschichtstruktur ist vereinfacht in Abbildung 3.8-2 zusammengefasst.

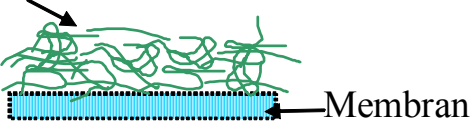
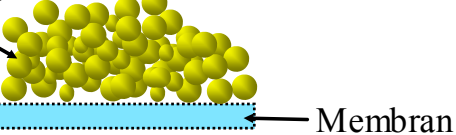
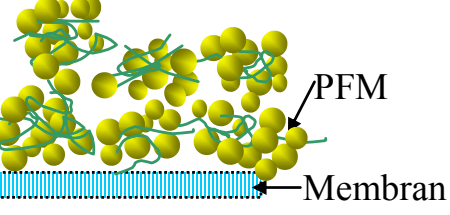
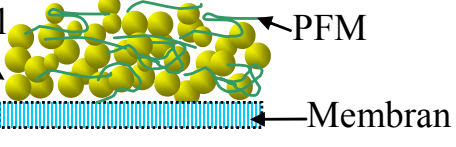
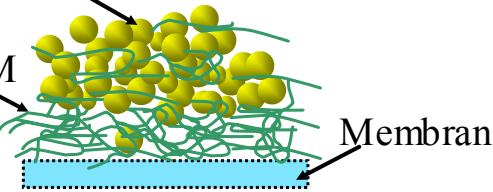
<p>PFM</p>  <p>Membran</p>	<p><u>(a) - Filtration von reinen PFM-Lösungen</u></p> <p>Entstehung einer Gelschicht</p>
<p>Partikel</p>  <p>Membran</p>	<p><u>(b) - ohne PFM</u></p> <p>dicke Deckschichtstruktur</p>
<p>Partikel</p>  <p>Partikel</p> <p>PFM</p> <p>Membran</p>	<p><u>(c) - optimale Zugabekonzentration</u></p> <p>Flockungsbildung, hohe Porosität, niedriger spezifischer Widerstand</p>
<p>Partikel</p>  <p>Partikel</p> <p>PFM</p> <p>Membran</p>	<p><u>(d) - Überdosierung von PFM</u></p> <p>hoher PFM-Anteil in der Deckschicht angelagert → hoher spezifischer Deckschichtwiderstand</p>
<p>Partikel</p>  <p>Partikel</p> <p>PFM</p> <p>Membran</p>	<p><u>(e) - Überdosierung von PFM</u></p> <p>Ablagerung des freien Anteils auf der Membran, Entstehung einer Gelschicht → hoher Widerstand aufgrund des Gelschichtwiderstands</p>

Abbildung 3.8-2: Schematische Darstellung des Einflusses polymerer Flockungsmittel auf die Deckschichtstruktur bei der Mikrofiltration der feinsten Partikel

Darüber hinaus ist die Filtratstromerhöhung eng mit der guten Flockung verbunden, so dass passende Flockungsbedingungen (z. B. Rühren, pH-Wert) die Filtration begünstigen.

4 Modellierung des Filtrationsvorganges bei der Querstromfiltration

In der Literatur gibt es bisher zahlreiche Modelle für die Modellierung des Stofftransports bei der Querstrommikrofiltration. Jedoch, wie schon im Kapitel 2 diskutiert wurde, sind dies einerseits überwiegend stationäre Modelle (d. h., dabei wird die zeitliche Veränderung der Parameter nicht berücksichtigt) und andererseits betrachten diese nur den Filtrationsvorgang bei konstanter transmembraner Druckdifferenz. Bei den praktischen Anwendungen der Mikro-/Ultrafiltration zeigten sich unterschiedliche Strömungs- und Druckverhältnisse an bestimmten Stellen des Membranmoduls. Dadurch kann mit den o. g. Modellen der Filtrationsvorgang nicht vollständig beschrieben werden. Außerdem wurde in keinem bestehenden Modell der Klassiereffekt entsprechend dem Modell von Altmann [3] einbezogen.

Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Modell entwickelt, bei dem gleichzeitig die lokale Änderung des Betriebsparameters und der Klassiereffekt berücksichtigt wurden. Als Resultat des Modells können die zeitlichen Veränderungen der Hauptparameter des Filtrationsprozesses, wie z. B. transmembrane Druckdifferenz, Zuführkonzentration, Filtratstrom, Deckschichthöhe, Deckschichtstruktur über die Länge der Kapillarmembran, berechnet werden:

- $\Delta p_{tM} = \Delta p_{tM}(t,z)$
- $c_R = c_R(t,z)$
- $h_D = h_D(t,z)$
- ...

Dieses Modell ist zur Beschreibung des Filtrationsvorganges in Querstromfiltrationsanlagen mit Membranmodulen geeignet. Da bei Kapillarmembranen im Dead-End-Betrieb die Kapillaren bis zum Ende hin überströmt werden, ist das Modell auch für die Dead-End-Filtration mit Kapillarmembranen geeignet. Die Dead-End-Filtration ist ein Sonderfall der Querstrom-Filtration, bei der die Überströmgeschwindigkeit am Ende der Kapillare null ist.

4.1 Herleitung des Gleichungssystems

Druck, Geschwindigkeit und Konzentration ändern sich in einem Membranmodul und haben die lokale Filtratstromänderung kontinuierlich in Fließrichtung zur Folge. Dies muss bei der Modellierung berücksichtigt werden. Deshalb wurde ein Modell für Kapillarmembranen mit dem Konzentratstrom im Inneren der Kapillare (In-Out-Kapillarmodul) entwickelt. Dabei müssen die folgenden Phänomene in der Fließrichtung der Suspension berücksichtigt werden:

- Abfall der transmembranen Druckdifferenz aufgrund des Reibungsverlustes und der Geschwindigkeitsänderung,
- Vergrößerung der mittleren Konzentration der von der Membran zurückgehaltenen Stoffe,
- Abnahme der mittleren Überströmgeschwindigkeit.

Die Beschreibung der Vorgänge ist aufgrund folgender Gesetzmäßigkeiten für ein Kapillarlängensegment möglich:

- Mengebilanz der Flüssigphase in Kombination mit dem Gesetz zur Permeation,
- Stoffbilanz für abfiltrierbare Stoffe in Kombination mit der Gesetzmäßigkeit der Konzentrationspolarisation und zur Deckschichtbildung,
- Energiebilanz in Kombination mit der Gesetzmäßigkeit zum Druckabfall.

Der gesamte Filtratstrom einer Kapillare bzw. eines Kapillarmoduls lässt sich durch die Integration über die Kapillarlänge bzw. Membranfläche berechnen.

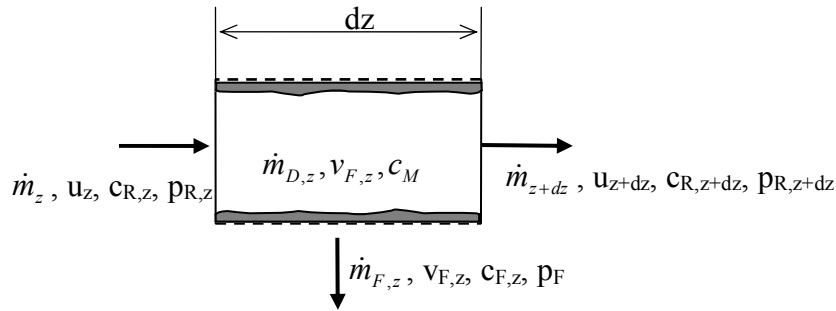


Abbildung 4.1-1: Schematische Darstellung eines Segmentes der Kapillarmembran

Zur Modellierung wird der retentatseitige Strömungskanal in Strömungsrichtung in einzelne Segmente aufgeteilt, Abbildung 4.1-1. In jedem Segment müssen oben beschriebene Bilanzen erfüllt sein.

4.1.1 Mengenzbilanz der Flüssigkeit

$$\dot{m}_z = \dot{m}_{z+dz} + \dot{m}_{F,z} \quad \text{Gleichung 4.1-1}$$

$$u_z \pi \frac{d_K^2}{4} = u_{z+dz} \pi \frac{d_K^2}{4} + \pi dz d_K v_{F,z} \quad \text{Gleichung 4.1-2}$$

Bei geringer Konzentration kann der Anteil des Feststoffes vernachlässigt werden.

$$du = u_{z+dz} - u_z \quad \text{Gleichung 4.1-3}$$

$$\Leftrightarrow \frac{du}{dz} = -v_{F,z} \frac{4}{d_K} \quad \text{Gleichung 4.1-4}$$

4.1.2 Mengenzbilanz der abfiltrierbaren Stoffe

$$u_z c_{R,z} \pi \frac{d_K^2}{4} = \dot{m}_{D,z} + u_{z+dz} c_{R,z+dz} \pi \frac{d_K^2}{4} + \pi dz d_K v_{F,z} c_{F,z} \quad \text{Gleichung 4.1-5}$$

Die Wachstumsrate der Deckschichtmasse $\dot{m}_{D,z}$ ist eine Funktion des Filtratstromes und der Partikelgrößenverteilung.

Die Konzentration des Filtrats lässt sich mit der Rückhaltung und der Konzentration des Konzentrates berechnen:

$$R_z = \frac{c_{R,z} - c_{F,z}}{c_{R,z}} = 1 - \frac{c_{F,z}}{c_{R,z}} \Rightarrow c_{F,z} = c_{R,z} (1 - R_z) \quad \text{Gleichung 4.1-6}$$

Schließlich ist die Stoffbilanz der abfiltrierbaren Stoffe wie folgt zu formulieren:

$$u_z c_{R,z} \pi \frac{d_K^2}{4} = \dot{m}_{D,z} + u_{z+dz} c_{R,z+dz} \pi \frac{d_K^2}{4} + \pi dz d_K v_{F,z} c_{R,z} (1 - R_z) \quad \text{Gleichung 4.1-7}$$

Bei der Mikrofiltration kann meist eine Rückhaltung von 100 % angenommen werden.

Bei der Berechnung wurde entsprechend der Gleichung 4.1-7 die Konzentrationsänderung infolge des Filtratstromes berücksichtigt, jedoch wurde die geringfügige Konzentrationsänderung und Entmischung des Konzentrates infolge der Partikelablagerung vernachlässigt.

4.1.3 Der Druckabfall

Der konzentratseitige Druckabfall bei der Durchströmung eines Moduls ist ein wesentlicher Parameter bei der Modellierung des Filtrationsprozesses. Da im Folgenden der Filtrationsvorgang in einer Kapillare behandelt wird, werden die Ein- und Austrittsdruckverluste am Modulgehäuse sowie an der Kapillare nicht berücksichtigt. Aufgrund des relativ niedrigen Filtratstromes sind die Strömungsgeschwindigkeiten auf der Filtratseite relativ gering, so dass von einem konstanten Druck auf der Filtratseite ausgegangen wird. Die transmembrane Druckdifferenz wird daher nur durch den Druckabfall auf der Konzentratseite verändert. Sie ergibt sich damit zu:

$$\Delta p_{IM,z} = p_{R,z} - p_F - \Delta\pi \quad \text{Gleichung 4.1-8}$$

$$\Delta p_{R,z} = p_{R,Ein} - p_{R,z} \quad \text{Gleichung 4.1-9}$$

An der Stelle z tritt über ein Segment der Länge dz ein Druckabfall $\Delta p_{R,z+dz}$ auf:

$$p_{R,z+dz} = (p_{R,Ein} - p_{R,z}) - dp_{R,dz} \quad \text{Gleichung 4.1-10}$$

$$dp_{R,dz} = p_{R,z+dz} - p_{R,z} \quad \text{Gleichung 4.1-11}$$

Bei dem Mikrofiltrations- und dem Ultrafiltrationsprozess kann die osmotische Druckdifferenz meist vernachlässigt werden. Der Druck in einer durchströmten Kapillarmembran ändert sich aufgrund

- der Reibung der Flüssigkeit und
- der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit.

Beide Vorgänge werden mit Gleichung 4.1-12 erfasst:

$$p_{R,z+dz} = \left[p_{R,z} + \frac{1}{2} \rho \bar{u}_z^2 \left(1 - \lambda_z \frac{dz}{d_K} \right) \right] - \frac{1}{2} \rho \bar{u}_{z+dz}^2 \quad \text{Gleichung 4.1-12}$$

In einer Kapillare ist die Änderung des statischen Druckes infolge der Änderung der kinetischen Energie bei den üblichen Betriebsbedingungen der Mikro- bzw. Ultrafiltration gegenüber dem Reibungsdruckabfall vernachlässigbar gering, so dass man schreiben kann:

$$dp_{R,dz} = p_{R,z+dz} - p_{R,z} = -\frac{1}{2} \lambda_z \frac{dz}{d_K} \rho \bar{u}_z^2 \quad \text{Gleichung 4.1-13}$$

Für eine laminare Strömung ($Re < 2300$) lässt sich der Reibungsbeiwert λ_z für eine Rohrströmung nach der Hagen-Poiseuille-Gleichung wie folgt berechnen:

$$\lambda_z = \frac{64}{Re} \quad \text{Gleichung 4.1-14}$$

Für den turbulenten Bereich ($2320 < Re < 80000$) und glatte Rohrwände gilt die Blasius-Gleichung [37]:

$$\lambda_z = 0,3164 Re^{-1/4} \quad \text{Gleichung 4.1-15}$$

Für raue Rohre mit einer Wand-Rauigkeit e und $Re > 2320$ gilt nach Colebrook (siehe [60]):

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_z}} = -2,0 \lg \left(0,27 \frac{e}{d_K} + \frac{2,51}{\text{Re} \sqrt{\lambda_z}} \right) \quad \text{Gleichung 4.1-16}$$

Die Wandrauigkeit e wurde in dieser Arbeit bei allen Berechnungen mit $10 \mu\text{m}$ angenommen. Dieser Wert entspricht dem Bereich der Partikelgröße in der Deckschicht.

Bei der Filtration hängt der Reibungsbeiwert von dem Strömungsregime und auch vom Filtratstrom ab. Ripperger [96] zeigte, dass bei höheren Filtratströmen der Reibungsbeiwert gegenüber der Rohrströmung erhöht ist. Bei den üblichen Anwendungen der Crossflow-Mikrofiltration ist dieser Einfluss wegen des relativ niedrigen Filtratstromes vernachlässigbar. Belfort und Nagata [9] stellten fest, dass bei hohen Filtratströmen auch der Umschlagpunkt zwischen laminarer und turbulenter Strömung zu einem hohen Reynolds-Zahl-Bereich (bis zu 4000) verschoben wird.

4.1.4 Der Druckeinfluss auf den Filtratstrom

Der konzentratseitige Druck beeinflusst die transmembrane Druckdifferenz und dadurch auch den Filtratstrom. Bei der Mikrofiltration liegt der transmembrane Druck im Bereich von 1 bis 5 bar und bei der Ultrafiltration bis ca. 12 bar. Die Druckdifferenz beeinflusst auch die Deckschichtbildung. Bei einer kleinen Druckdifferenz steigt der Filtratstrom proportional mit der transmembranen Druckdifferenz an. Ab einem bestimmten Bereich wird mit einer Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz keine Steigerung des Filtratstroms erzielt. Die Erklärung dafür ist, dass bei einer kleinen transmembranen Druckdifferenz sich keine Deckschicht ausbilden kann. Der hydrodynamische Rücktransport der Partikel ist größer als der konvektive Transport zur Membranoberfläche. Der Filtratstrom in diesem Bereich wird nur durch den Membranwiderstand bestimmt. Ab einem bestimmten Filtratstrom (*critical flux*) $v_{F,krit}$ bildet sich eine Deckschicht aus. Eine Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz bewirkt in diesem Bereich eine Erhöhung und/oder eine Kompaktierung der Deckschicht. Dadurch wird der Strömungswiderstand für den Filtratstrom erhöht. In dieser Phase des Filtrationsprozesses wird der Filtratstrom wesentlich durch den Deckschichtwiderstand bestimmt. Entlang einer Kapillare ändern sich die Druckverhältnisse aufgrund des Reibungsdruckverlustes. Dadurch entsteht eine lokale Änderung des Filtratstromes. Abbildung 4.1-2 stellt die beiden Phasen des Filtrationsprozesses einer Querstromfiltration dar.

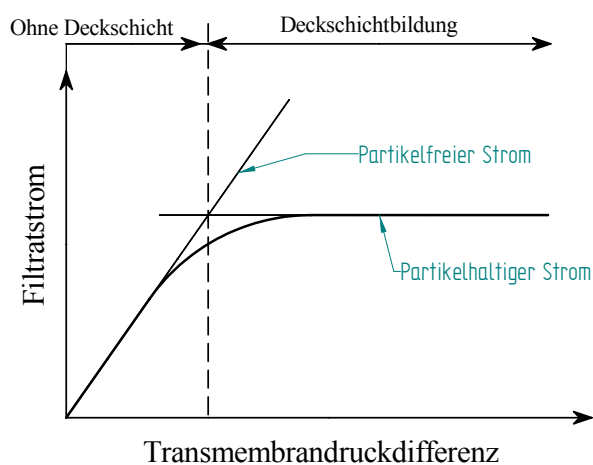


Abbildung 4.1-2: Die lokale Beziehung zwischen transmembraner Druckdifferenz und Filtratstrom

Im Bereich *ohne Deckschicht* kann der Filtratstrom mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$v_{F,z} = \frac{\Delta p_{tM,z}}{\eta_F R_M} \quad \text{Gleichung 4.1-17}$$

Im Bereich mit *Deckschichtbildung* gilt:

$$v_{F,z} = \frac{\Delta p_{tM,z}}{\eta_F (R_M + R_{D,z})} \quad \text{Gleichung 4.1-18}$$

Ist $\Delta p_{tM,z} < v_{F,krit,z} \eta_F R_M$, so wird der Filtratstrom mit Gleichung 4.1-17 berechnet.

Ist $\Delta p_{tM,z} \geq v_{F,krit,z} \eta_F R_M$, so wird der Filtratstrom mit Gleichung 4.1-18 berechnet.

Die Partikelablagerung wird wesentlich von den im Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Rücktransportmechanismen bestimmt. Nach Altmann [3] wurde jeweils für den Filtratstrom und die vorliegenden Filtrationsbedingungen (Überströmgeschwindigkeit, Partikelgrößenverteilung usw.) die *kritische Partikelgröße* x_{krit} iterativ bestimmt. Die *kritische Partikelgröße* ist die maximale Partikelgröße, die sich bei gegebenen Strömungsverhältnissen noch ablagern kann. Es gilt der folgende Zusammenhang:

$$v_{F,krit,z} = k \ln \frac{c_M - c_{F,z}}{c_{R,z} - c_{F,z}} + 0,038 \frac{\tau_w^{1.5} x_{krit,z}^2 \rho^{0.5}}{\eta^2 \lambda(x_{krit,z}, c_{R,z})} J(\theta) \quad \text{Gleichung 4.1-19}$$

4.1.5 Zeitliches Verhalten der Filtration an einer bestimmten Stelle der Kapillare

Aus der Ablagerungsbedingung lässt sich der zeitliche Filtrationsverlauf bei konstanter Druckdifferenz berechnen. Die Abbildung 4.1-4 zeigt schematisch den Verlauf der Berechnung für ein bestimmtes Kapillarinkrement dz . Am Anfang des Filtrationsprozesses wird der Filtratstrom $v_{F,z}$ nur durch die transmembrane Druckdifferenz $\Delta p_{tM,z}$ und den Membranwiderstand R_M nach Gleichung 4.1-17 bestimmt. Partikel werden durch den Filtratstrom zur Membran transportiert. Ab dem kritischen Filtratstrom $v_{F,krit}$ bildet sich die Deckschicht aus. Der Widerstand der Deckschicht wächst und damit nimmt der Filtratstrom ab. Die Deckschicht wächst solange, bis sich keine Partikel mehr in der Suspension befinden, die abgelagert werden können. Der Hintransport der Partikel zur Membran aufgrund des Filtratstroms und der Rücktransport stehen ab diesem Zeitpunkt im Gleichgewicht. Der Filtratstrom wird bei der Berechnung mit der Filtrationsgleichung ermittelt:

$$v_{F,z}(t) = \frac{\Delta p_{tM,z}}{\eta(R_M + R_{D,z}(t))} \quad \text{Gleichung 4.1-20}$$

Der Deckschichtwiderstand wird durch den spezifischen Deckschichtwiderstand und die Deckschichtdicke bestimmt:

$$R_{D,z}(t) = r_{D,z}(t) h_{D,z}(t) \quad \text{Gleichung 4.1-21}$$

Der spezifische Deckschichtwiderstand wurde mit der Karman-Kozeny-Gleichung ermittelt. Dabei wurde der Sauter-Durchmesser der abgelagerten Partikelfraktion an der Stelle z berücksichtigt. Es gilt:

$$r_{D,z}(t) = \frac{160(1-\varepsilon)^2}{x_{ST}(x_{krit})^2 \varepsilon^3} \quad \text{Gleichung 4.1-22}$$

Der Sauter-Durchmesser $x_{ST}(x_{krit})$ der abgelagerten Partikelfraktion an der Stelle z berechnet sich zu:

$$x_{ST}(x_{krit}) = \frac{6Q_3(x_{krit})}{\int_0^{x_{krit}} \frac{q_3(x)}{x} dx} \quad \text{Gleichung 4.1-23}$$

Aus der Partikelgrößenverteilung der Ausgangssuspension $q_3(x)$ und der kritischen Partikelgröße x_{krit} kann die Partikelgrößenverteilung der Deckschicht berechnet werden.

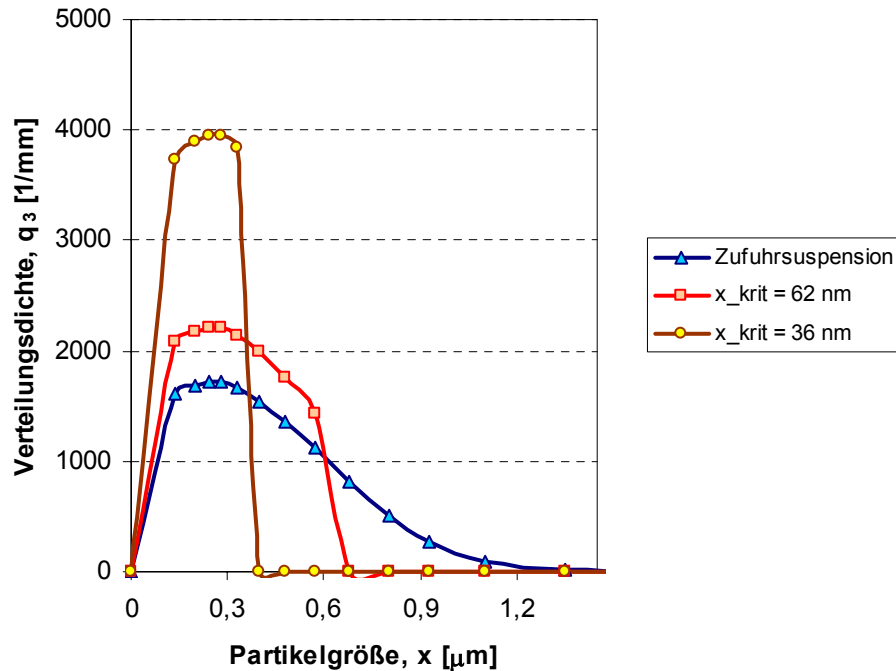


Abbildung 4.1-3: Verteilungsdichte eines Stoffsystems mit unterschiedlichen x_{krit}

Abbildung 4.1-3 zeigt Ergebnisse von Beispielrechnungen. Die Deckschichthöhe lässt sich aus der spezifischen Deckschichtmasse M_D und der Porosität ε berechnen:

$$h_{D,z}(t) = \frac{M_D(t)}{\rho_{Fest}(1-\varepsilon)} = \frac{\int_0^t \dot{M}_{D,z}(t) dt}{\rho_{Fest}(1-\varepsilon)} \quad \text{Gleichung 4.1-24}$$

Die spezifische Deckschichtmasse entspricht der auf der Membran abgelagerten Partikelmasse.

$$\dot{M}_{D,z}(t) = v_{F,z}(t) \frac{\rho_{Fest} c_{R,z}}{\rho_{Fest} - c_{R,z}} Q_3(x_{krit}) \quad \text{Gleichung 4.1-25}$$

Gleichung 4.1-20 bis Gleichung 4.1-25 lassen sich implizit nach folgendem Programmablaufplan berechnen.

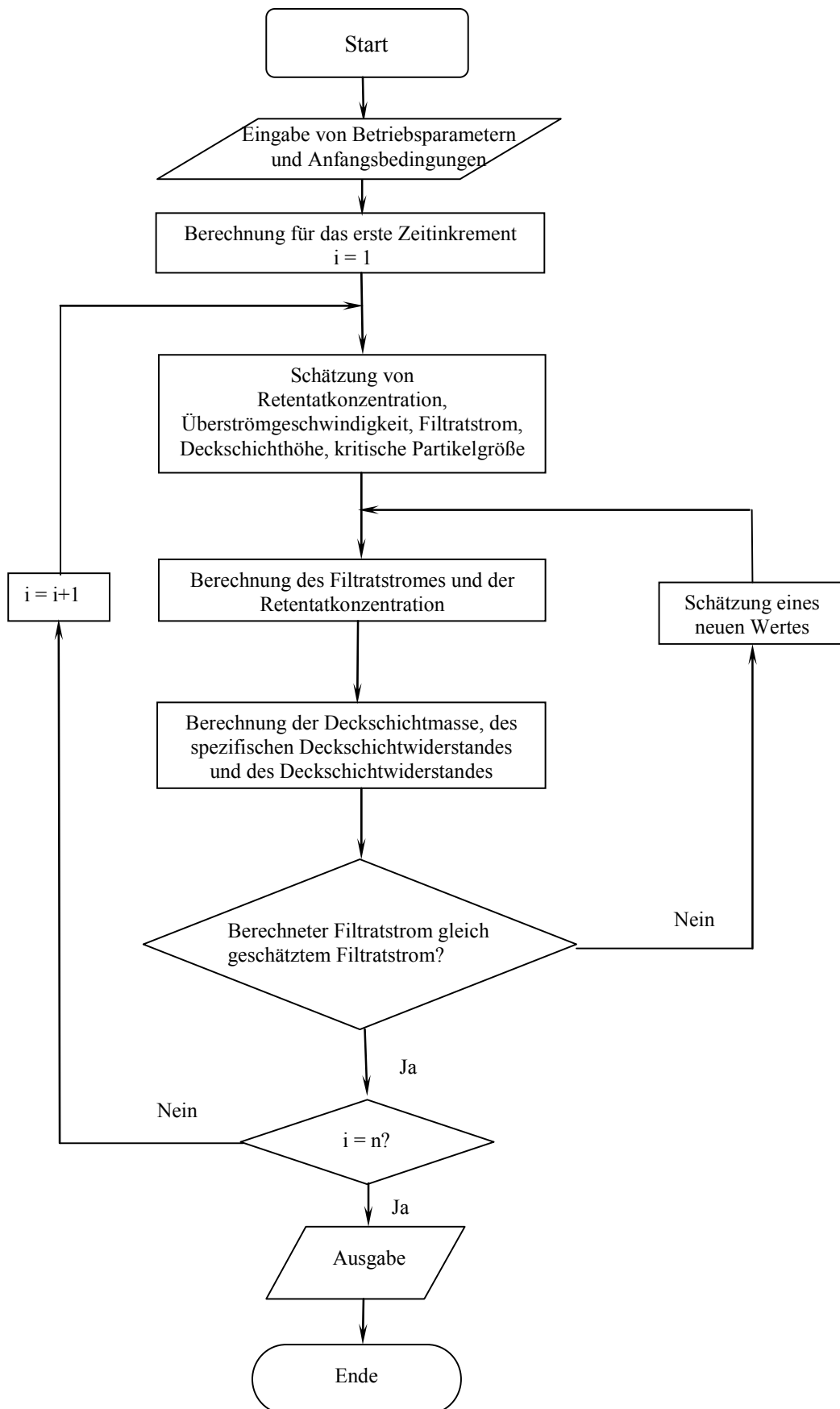


Abbildung 4.1-4: Programmablaufplan der Berechnungen von zeitlichen Parametern

4.1.6 Berechnung der zeitlichen Veränderung des Filtrationsverhaltens über die Kapillarlänge

In Abbildung 4.1-5 ist das Ablaufplandiagramm des Lösungsalgorithmus zu sehen. Die numerische Umsetzung des Algorithmus erfolgt mit Hilfe der Mathcad-Programmierung. Die benötigten Eingangsinformationen lassen sich in drei Gruppen einordnen:

- Parameter am Kapillareintritt (Randbedingung):
 - Retentatdruck $p_{R, Ein}$
 - Überströmgeschwindigkeit u_{Ein}
 - Retentatkonzentration $c_{R, Ein}$
 - Druck im Filtrat p_F
- Stoff- und Membrandaten (wird als konstant angenommen)
 - Stoffdaten des Feststoffes: Feststoffdichte ρ_{Fest} , Partikelgrößenverteilung $q_3(x)$
 - Membranwiderstand R_M
 - Stoffdaten der Flüssigkeit: Dichte der Flüssigkeit ρ , dynamische Viskosität der Flüssigkeit η
- Geometrie der Kapillarmembran
 - innerer Kapillardurchmesser d_{iK}
 - Kapillarlänge L_K

Bei dem Lösungsalgorithmus wird die Deckschichtbildung für die Längeninkremente entsprechend Abschnitt 4.1.5 nacheinander vom Kapillareintritt bis zum Kapillaraustritt durchgerechnet. Für jedes folgende Inkrement werden die Parameter aus den Parametern des vorherigen Inkrements ermittelt. Das Programm kann damit sämtliche Austrittsparameter und die Verläufe der veränderlichen Parameter innerhalb der Kapillare für beliebige Zeitpunkte berechnen und ausgeben:

- berechnete Parameter am Kapillaraustritt
 - Filtratstrom $v_{F, Aus}$
 - Retentatkonzentration $c_{R, Aus}$
 - Überströmgeschwindigkeit u_{Aus}
 - Retentatdruck $p_{R, Aus}$
- veränderliche Parameter innerhalb der Kapillare
 - retentatseitiger Druck p_R
 - Filtratstrom v_F
 - Retentatkonzentration c_R
 - Überströmgeschwindigkeit u
 - Deckschichtwiderstand R_D
 - Deckschichthöhe h_D
 - kritische Partikelgröße x_{krit}
 - Partikelgrößenverteilung der Deckschicht

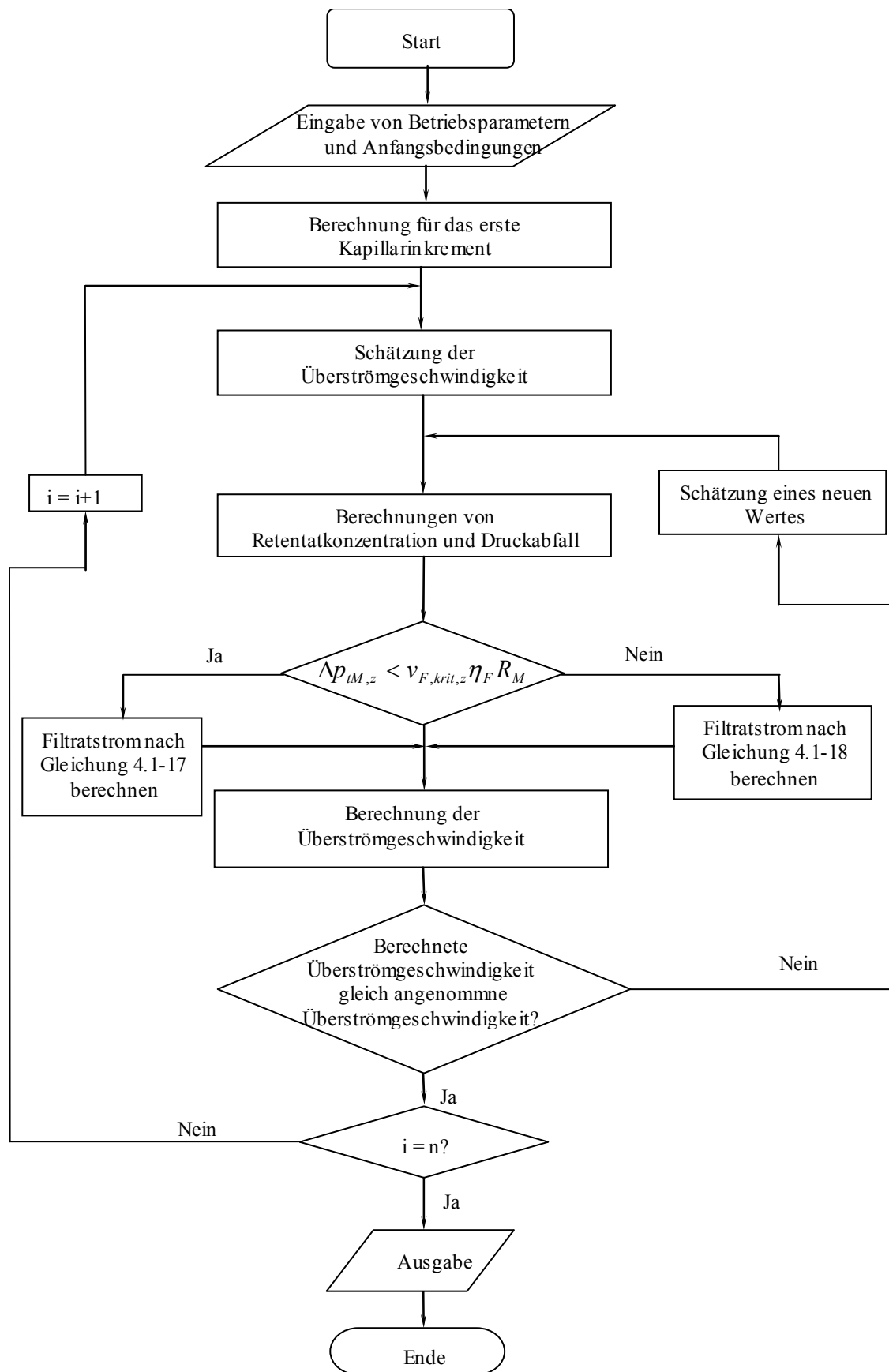


Abbildung 4.1-5: Programmablaufplan der Berechnungen entlang der Kapillare

4.2 Vergleich von numerisch berechneten Werten mit analytischen Lösungen

In Abbildung 4.2-1 sind die veränderlichen Parameter einer Strömung in einer porösen Kapillare dargestellt.

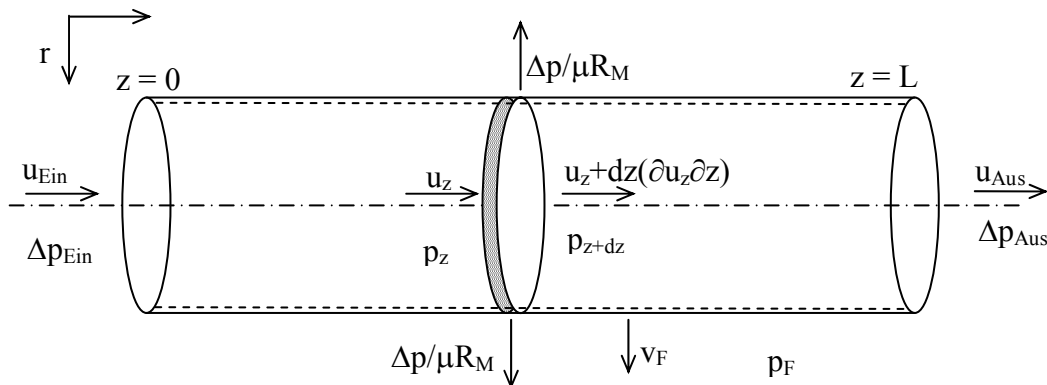


Abbildung 4.2-1: Schematische Darstellung der porösen Kapillare

Für den Fall einer partikelfreien Flüssigkeit lassen sich die örtliche transmembrane Druckdifferenz, die Überströmgeschwindigkeit und der Filtratstrom aus der vereinfachten Navier-Stokes- und der Kontinuitäts-Gleichung ableiten (siehe Anhang 8.2). Man erhält:

$$p(z) = p_F + (p_{R, Ein} - p_F) \cosh(\sqrt{A}z) + \frac{B}{\sqrt{A}} \sinh(\sqrt{A}z) \quad \text{Gleichung 4.2-1}$$

$$\bar{u}(z) = \bar{u}_{Ein} - \frac{C}{\sqrt{A}} \left[(p_{R, Ein} - p_F) \sinh(\sqrt{A}z) + \frac{B}{\sqrt{A}} (\cosh(\sqrt{A}z) - 1) \right] \quad \text{Gleichung 4.2-2}$$

$$v_F(z) = \frac{(p_{R, Ein} - p_F) \cosh(\sqrt{A}z) + \frac{B}{\sqrt{A}} \sinh(\sqrt{A}z)}{R_M \eta} \quad \text{Gleichung 4.2-3}$$

mit:

$$A = \frac{128}{d_K^3 R_M}$$

$$B = -\frac{32\eta}{d_K^2} u_{Ein}$$

$$C = \frac{4}{d_K R_M \eta}$$

Diese Gleichungen wurden genutzt, um die Ergebnisse der numerischen Berechnungen zu überprüfen. Der Vergleich der Ergebnisse der numerischen Berechnung mit denen der analytischen Lösung ergibt eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 4.2-2). Für eine 1 m lange Kapillare fällt die Überströmgeschwindigkeit bei einem konzentratseitigen Eingangsdruck von 2,5 bar und einer Eingangsüberströmgeschwindigkeit von 1,4 m/s auf den Wert null am Ende der Kapillare ab. Dementsprechend fällt auch der Filtratstrom entlang der Kapillare ab.

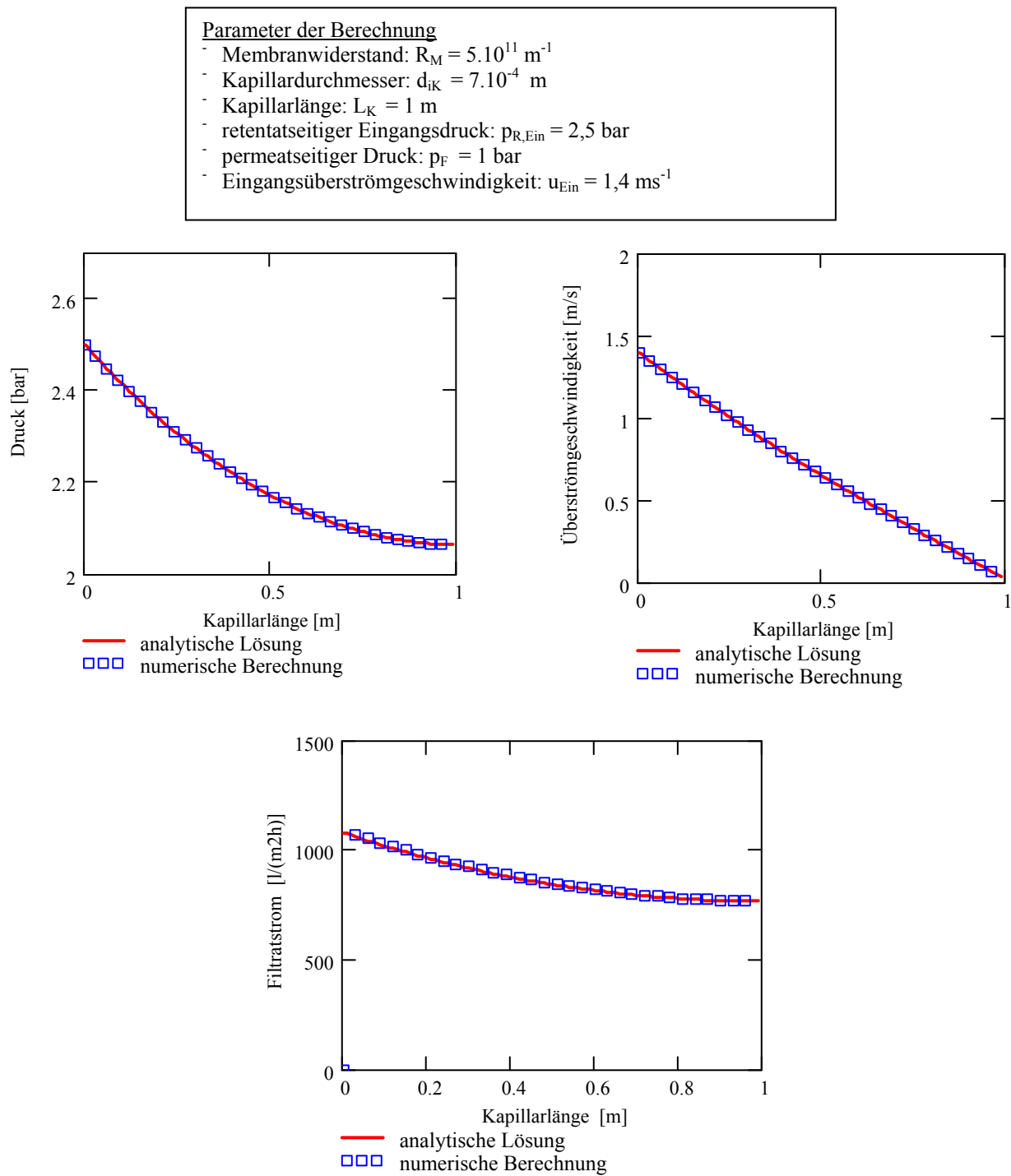


Abbildung 4.2-2: Vergleich der Simulationsergebnisse mit der analytischen Lösung für den Fall der Filtration einer partikelfreien Suspension

4.3 Berechnung der Filtration in einer Kapillarmembran

In diesem Abschnitt wurde die Filtration einer Suspension berechnet. Hierfür gibt es keine analytischen Lösungen.

Die Eingangsparameter wurden wie folgt ausgewählt:

- Parameter am Kapillareintritt
 - Eingang – Retentatüberdruck $p_{R, \text{Ein}} = 2 \text{ bar}$
 - Eingang – Überströmgeschwindigkeit $u_{\text{Ein}} = 1,2 \text{ m/s}$
 - Eingang – Retentatkonzentration $c_{R, \text{Ein}} = 0,2 \text{ kg/m}^3$
- filtratseitiger Überdruck $p_F = 1 \text{ bar}$
 - Feststoff:
 - Titandioxid (entsprechend Abschnitt 3.1.1)
 - $\rho_{\text{Fest}} = 3980 \text{ kg/m}^3$
- Membrandaten
 - innerer Kapillardurchmesser $d_{iK} = 1,8 \text{ mm}$
 - Kapillarlänge $L_K = 1,1 \text{ m}$
 - Membranwiderstand $R_M = 2,22 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ (entsprechend Abschnitt 3.2)

Es handelt sich um Betriebsbedingungen, wie sie bei einer praktischen Anlage mit Kapillarmembranen vorliegen können. In Abbildung 4.3-1 bis Abbildung 4.3-6 sind die Ergebnisse der Simulationsrechnungen dargestellt.

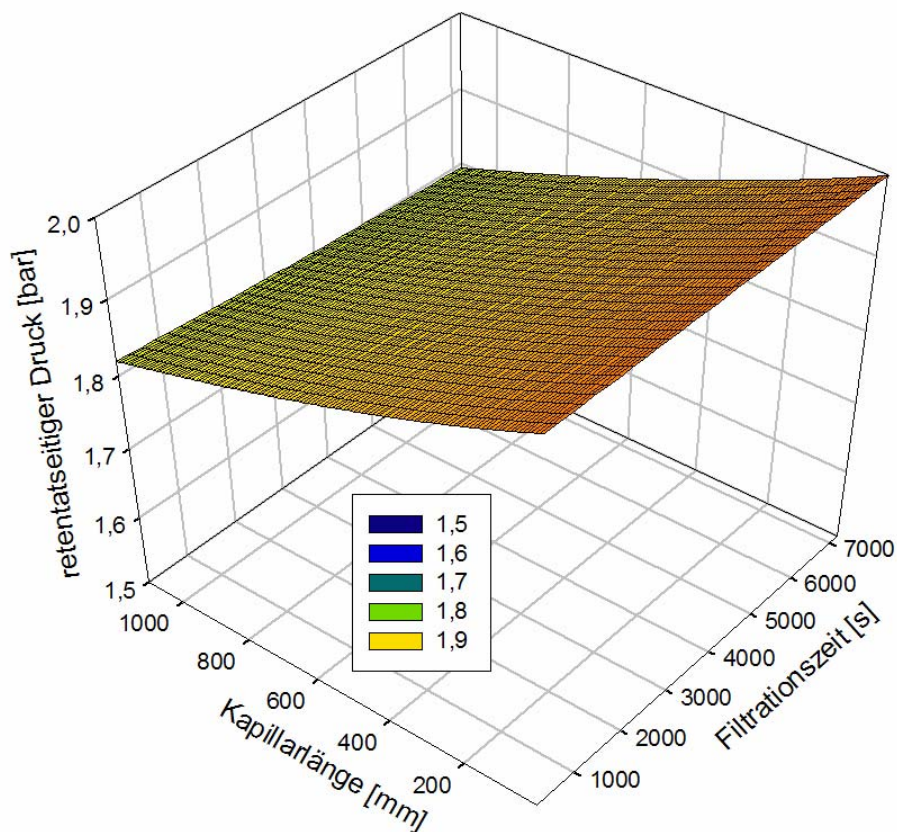


Abbildung 4.3-1: Verlauf des retentatseitigen Druckes über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit

Abbildung 4.3-1 zeigt den Druckverlauf über die Kapillarlänge. Man erkennt, dass aufgrund der Deckschichtbildung auch der Druckverlauf sich mit der Zeit leicht verändert.

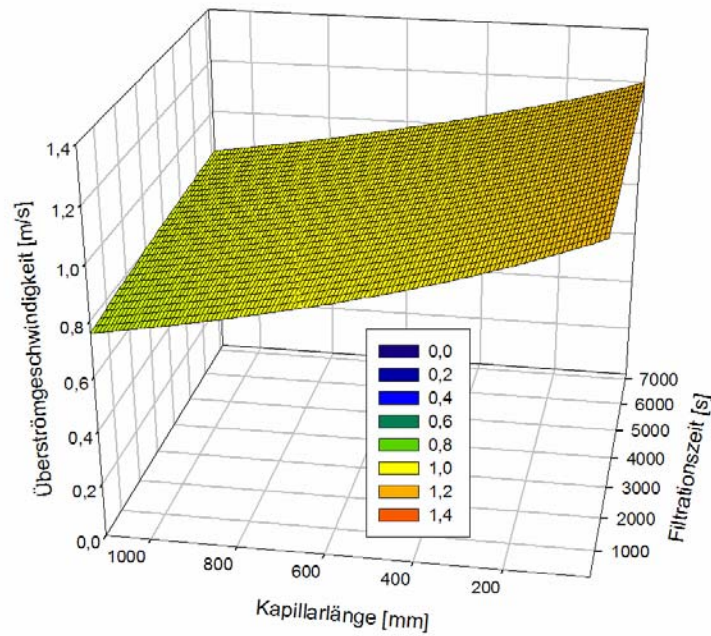


Abbildung 4.3-2: Verlauf der Überströmgeschwindigkeit über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit

In Abbildung 4.3-2 ist die örtliche und zeitliche Veränderung der Überströmgeschwindigkeit aufgetragen.

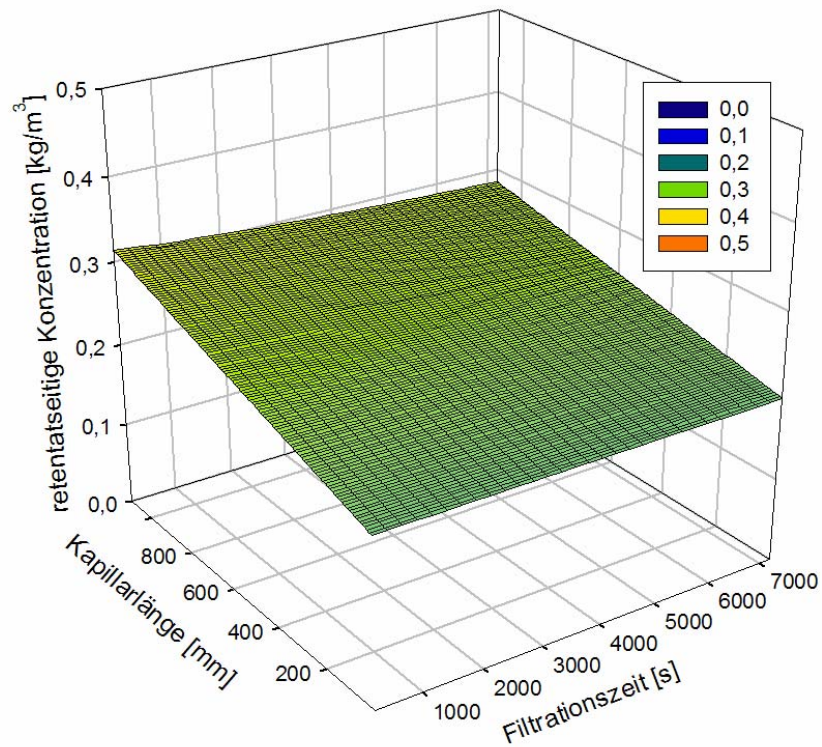


Abbildung 4.3-3: Verlauf der Retentatkonzentration über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit

In Abbildung 4.3-3 ist zu erkennen, dass bei einer Kapillarlänge von 1,2 m sich die Austrittskonzentration um ca. 50 % erhöht. Der Filtratstrom nimmt sowohl aufgrund der Deckschichtbildung über der Filtrationszeit als auch wegen der Triebkraftminderung entlang der Kapillare ab. Abbildung 4.3-4 zeigt die zeitliche Änderung des Filtratstroms entlang der Kapillare.

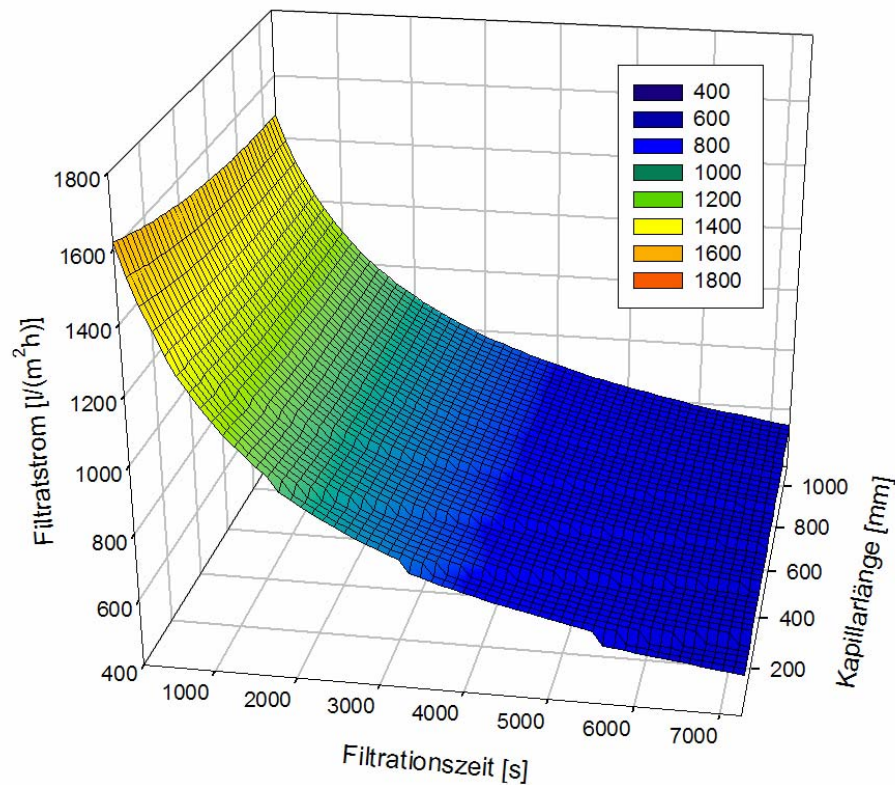


Abbildung 4.3-4: Filtratstrom über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit

Den Filtratstrom zu Beginn beeinflusst im Bereich „Ohne Deckschicht“ die Druckänderung über die Kapillarlänge. Nach der Deckschichtbildung wird ein nahezu konstanter spezifischer Filtratstrom trotz der Druckänderung über der Länge erreicht. Abbildung 4.3-5 zeigt die zeitliche Änderung der Deckschichthöhe entlang der Kapillare.

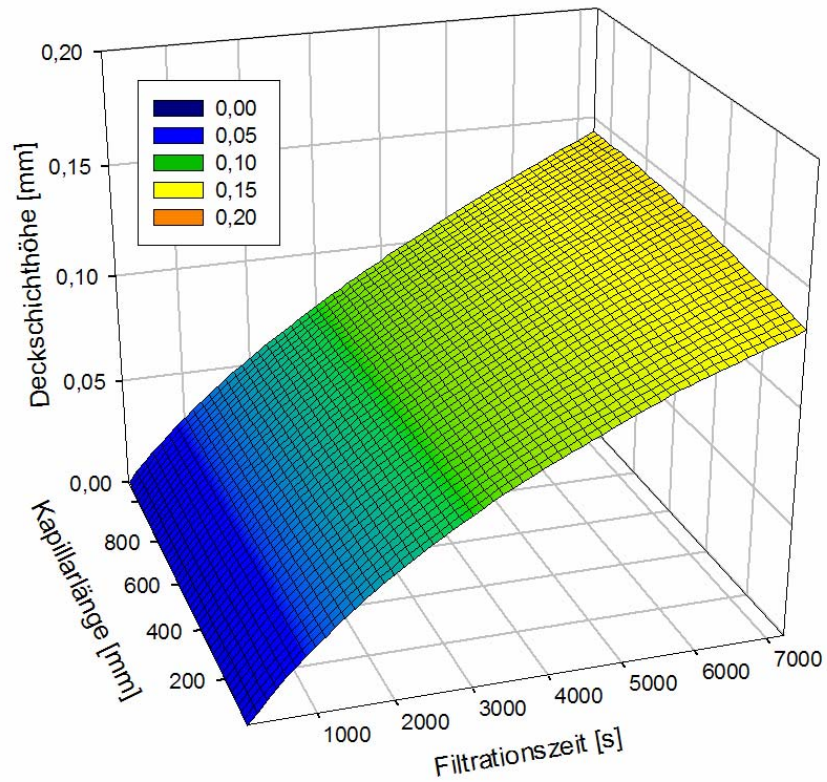


Abbildung 4.3-5: Deckschichthöhe über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit

Abbildung 4.3-6 zeigt die zeitliche Änderung der kritischen Partikelgröße entlang der Kapillare.

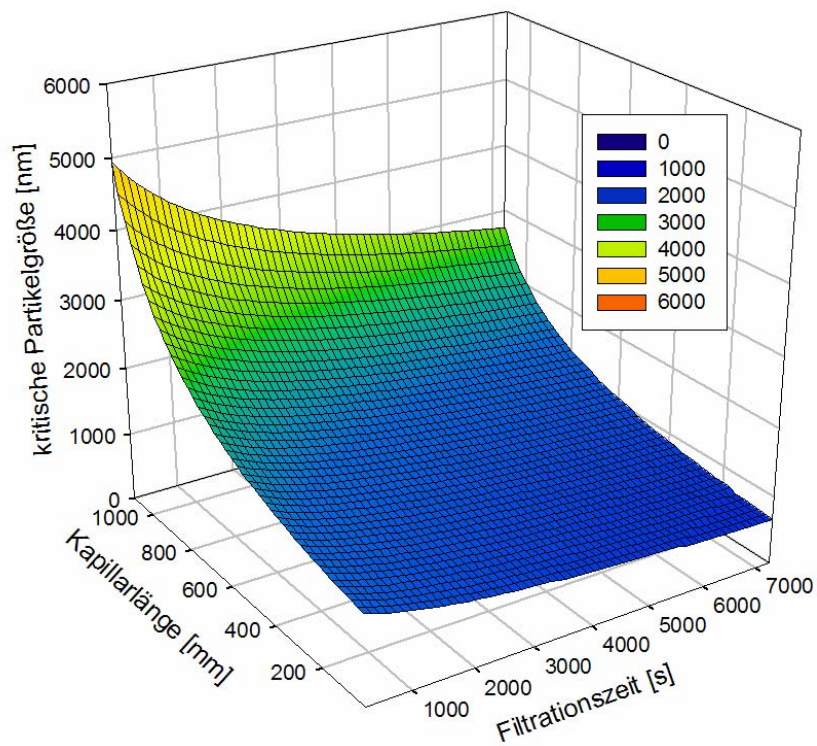


Abbildung 4.3-6: Kritische Partikelgröße über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit

Die Deckschichthöhe nimmt mit der Filtrationszeit zu. Mit dem Abstand vom Kapillareintritt sind keine großen Änderungen zu erkennen. Eine Druckreduzierung bewirkt in der Regel eine Abnahme der Deckschichthöhe, eine Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit dagegen eine Zunahme. Im vorliegenden Fall gleichen sich beide Vorgänge näherungsweise aus, so dass keine große Veränderung der Deckschichthöhe über der Kapillarlänge zu verzeichnen ist. In der Abbildung 4.3-6 ist auch zu erkennen, dass sich aufgrund der Verringerung der Überströmgeschwindigkeit am Ende der Kapillare auch große Partikel ablagern können.

4.4 Vergleich der Rechenwerte mit den experimentell ermittelten Werten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit den experimentellen Werten verglichen. Der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung sind im Kapitel 3 beschrieben. Experimentell wurde der zeitliche Verlauf des Filtratstromes an drei Positionen der Kapillare gemessen:

Position 1: 10 cm nach dem Eintritt

Position 2: 60 cm nach dem Eintritt

Position 3: 110 cm nach dem Eintritt

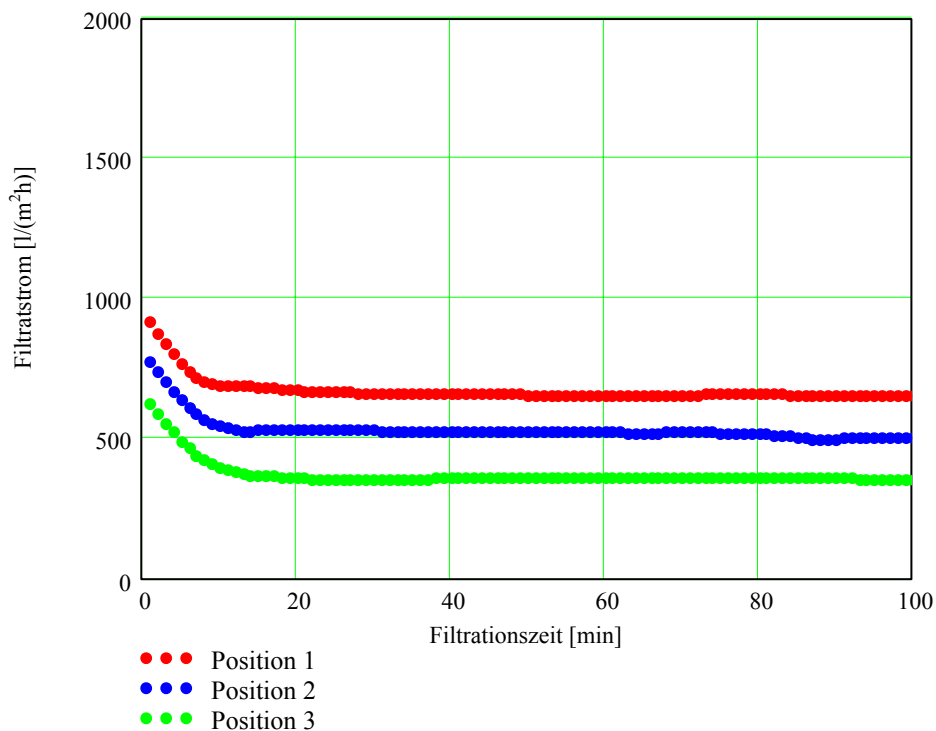


Abbildung 4.4-1: Zeitlicher Filtratstromverlauf an drei unterschiedlichen Positionen der Kapillare bei Filtration einer Titandioxid-Suspension; Eingang- $\Delta p_{TM} = 1 \text{ bar}$, $u_{Ein} = 1,97 \text{ m/s}$, pH-Wert der Suspension 4,97

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4-1 mit den Betriebsbedingungen aufgeführt. Man erkennt, dass der Filtratstrom an den drei Positionen verschieden ist.

Die Ungleichförmigkeit der transmembranen Druckdifferenz und der Strömungsverhältnisse führt auch zu unterschiedlichen Deckschichtstrukturen. In Abbildung 4.4-2 und Abbildung 4.4-3 sind Ergebnisse von Deckschichtstrukturanalysen dargestellt. Als Stoffsystem kam Martinal 4608 zum Einsatz. Das Partikelspektrum ist in diesem Fall breit verteilt. Die größte Partikelgröße beträgt ca. $35 \mu\text{m}$. Aus der Abbildung 4.4-2 kann entnommen werden, dass die Partikel in der Deckschicht an Position 1 deutlich feiner sind als an Position 3.

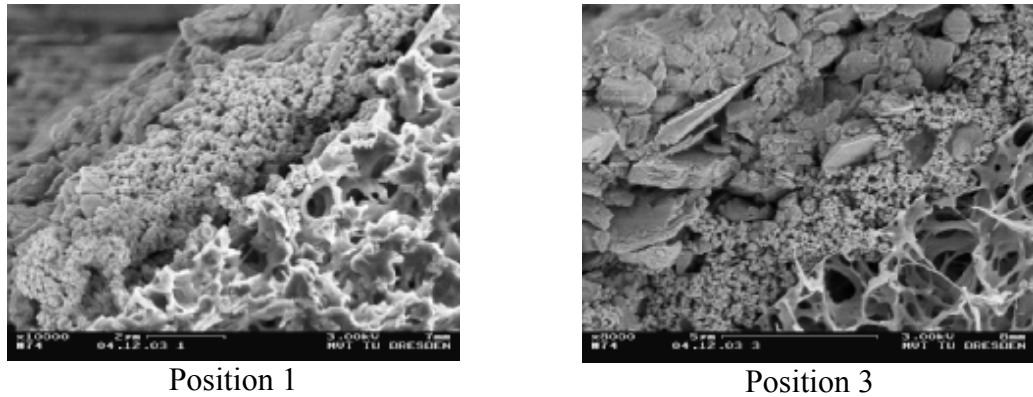


Abbildung 4.4-2: REM-Aufnahme der Deckschicht bei unterschiedlichen Positionen der Kapillare. Martinal 4608-Suspension; Eingang- $\Delta p_{tM} = 0,5$ bar, $u_{Ein} = 2,36$ m/s, pH-Wert der Suspension 9,2

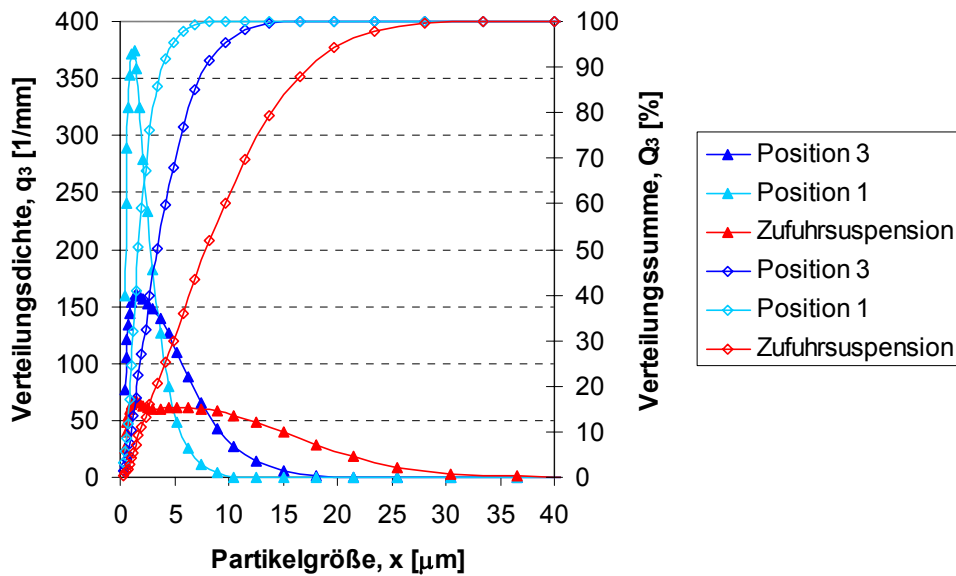


Abbildung 4.4-3: Partikelgrößenverteilung der Deckschicht entlang der Kapillare. Martinal 4608-Suspension; Eingang- $\Delta p_{tM} = 0,5$ bar, $u_{Ein} = 2,36$ m/s, pH-Wert der Suspension 9,2

Die Abbildung 4.4-3 zeigt die Partikelgrößenverteilung der Deckschicht an der Position 1 und der Position 3 der Kapillare. Auch hier ist zu sehen, dass an Position 1 der Deckschicht nur Feinanteil abgelagert wurde. Dagegen besteht die Deckschicht an Position 3 aus einem breiten Partikelspektrum, jedoch wurden auch hier nicht alle Fraktionen abgelagert.

Für einen Vergleich der rechnerisch und experimentell ermittelten Werte wurden vier Versuche mit unterschiedlichen Stoffsystemen und Betriebsbedingungen durchgeführt. Abbildung 4.4-4 und Abbildung 4.4-5 zeigen die Resultate mit Titandioxid-Suspensionen. In Abbildung 4.4-6 und Abbildung 4.4-7 sind die Ergebnisse mit der Glaskugel-Suspension und der Martinal-Suspension an den verschiedenen Positionen dargestellt.

Versuch 1

Stoffsystem: Titandioxid
 $\Delta p_{tM, Ein} = 1,6 \text{ bar}$
 $c_{R, Ein} = 0,02 \text{ Vol.-%}$
 $d_{iK} = 1,8 \text{ mm}$
 $u_{Ein} = 2,29 \text{ m/s}$
 $R_M = 1,96 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$
 $L_K = 1,15 \text{ m}$
 pH-Wert: 5,2

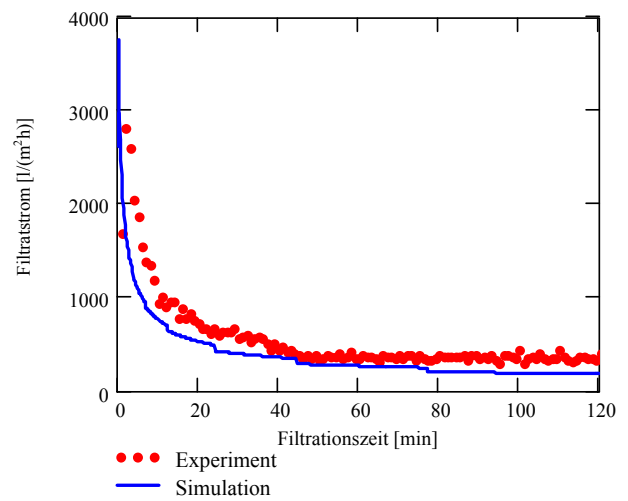
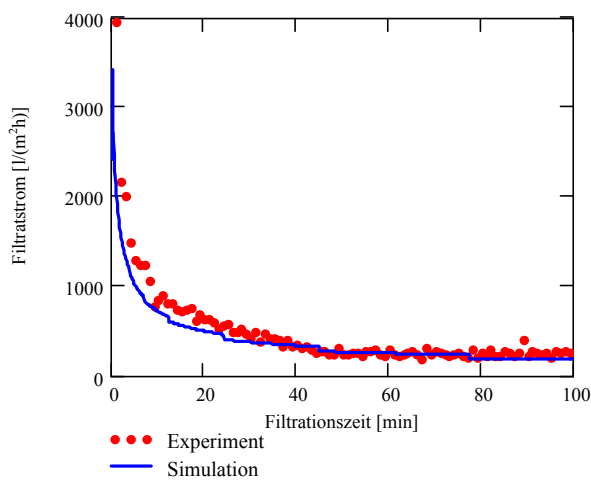
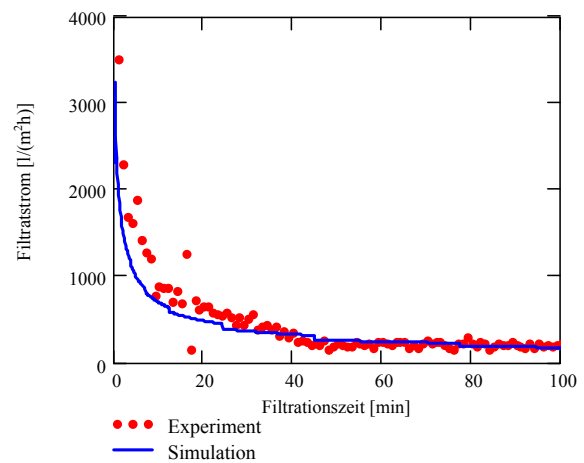
Position 1*Position 2**Position 3*

Abbildung 4.4-4: Vergleich experimenteller Daten mit den Ergebnissen von Simulationsberechnungen für die Filtration einer Titandioxid-Suspension

Versuch 2

Stoffsystem: Titandioxid
$\Delta p_{tM, Ein} = 1,0 \text{ bar}$
$c_{R, Ein} = 0,02 \text{ Vol.-%}$
$R_M = 2,1 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$
$L_K = 1,15 \text{ m}$
$d_{iK} = 1,8 \text{ mm}$
$u_{Ein} = 1,64 \text{ m/s}$
pH-Wert: 4,94

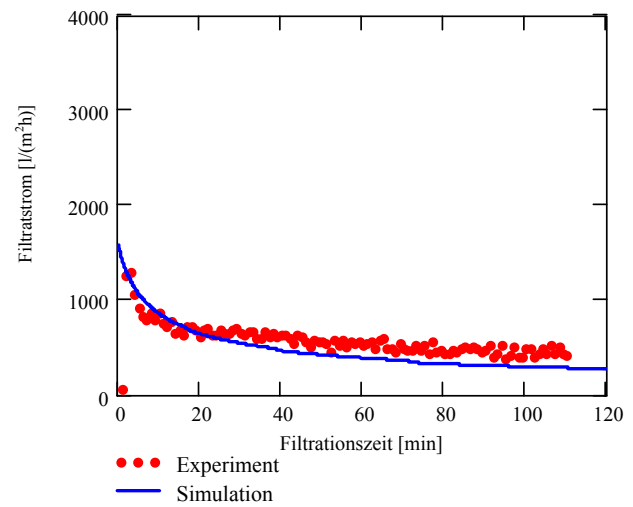
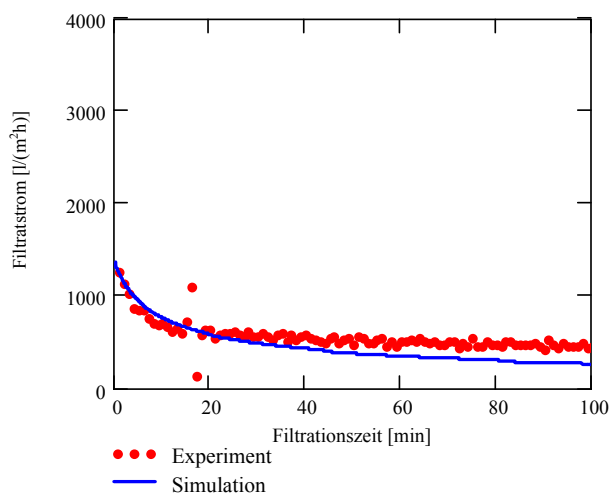
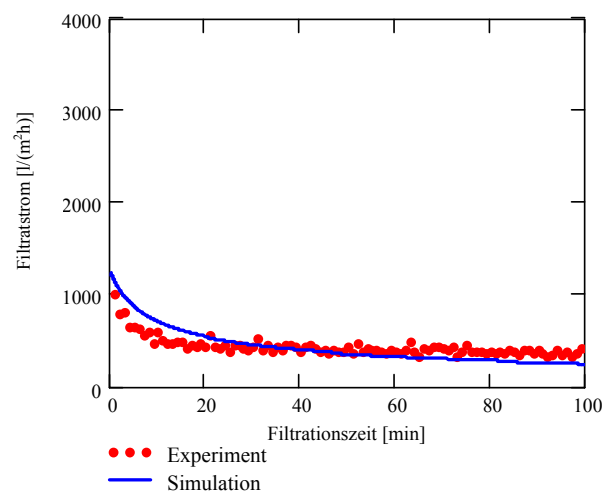
Position 1*Position 2**Position 3*

Abbildung 4.4-5: Vergleich experimenteller Daten mit den Ergebnissen von Simulationsberechnungen für die Filtration einer Titandioxid-Suspension

Versuch 3

Stoffsystem: Glaskugel SP 5000-CP00

 $\Delta p_{tM, Ein} = 1,0 \text{ bar}$ $u_{Ein} = 2,62 \text{ m/s}$ $c_{R, Ein} = 0,02 \text{ Vol.-%}$ $R_M = 2,22 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ $L_K = 1,15 \text{ m}$ $d_{iK} = 1,8 \text{ mm}$

pH-Wert: 9,87

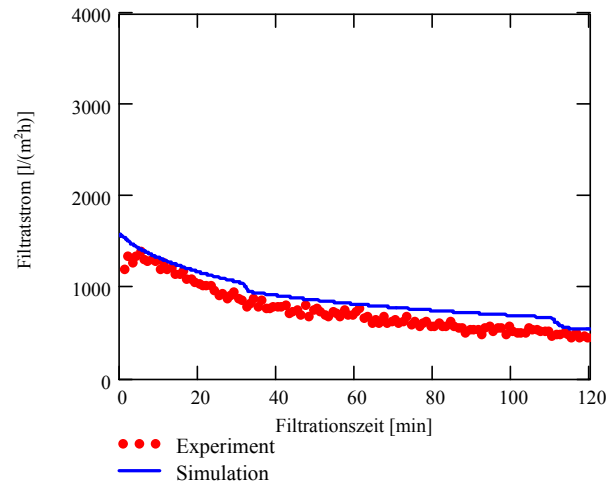
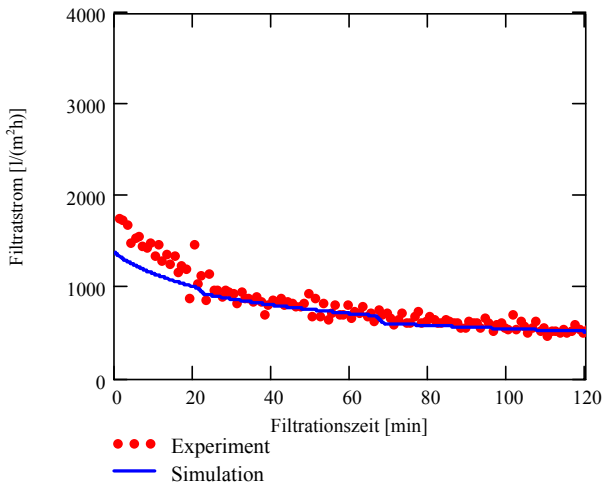
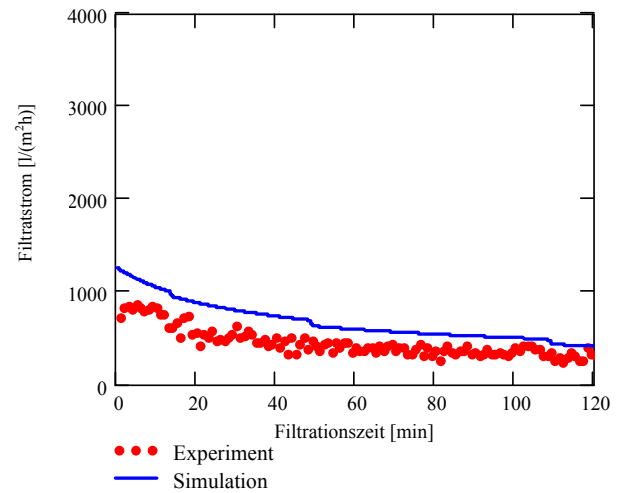
Position 1*Position 2**Position 3*

Abbildung 4.4-6: Vergleich experimenteller Daten mit den Ergebnissen von Simulationsberechnungen für die Filtration einer Glaskugel-SP5000-CP00-Suspension

Versuch 4

Stoffsystem: Martinal 4608-4
$\Delta p_{tM, Ein} = 0,5 \text{ bar}$
$u_{Ein} = 2,36 \text{ m/s}$
$c_{R, Ein} = 0,02 \text{ Vol.-%}$
$R_M = 1,18 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$
$L_K = 1,15 \text{ m}$
$d_{iK} = 1,8 \text{ mm}$
pH-Wert: 9,2

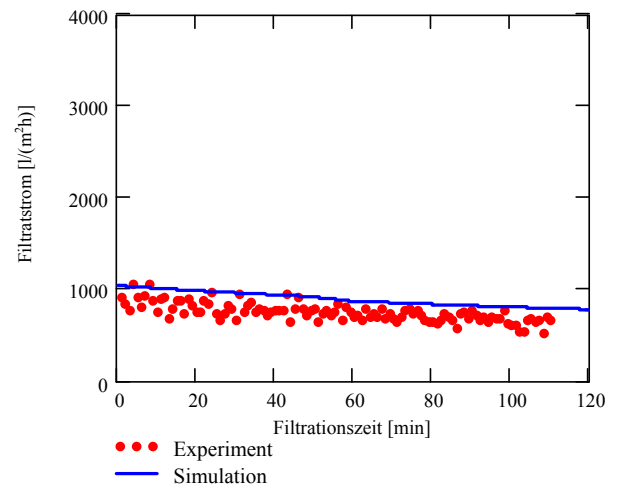
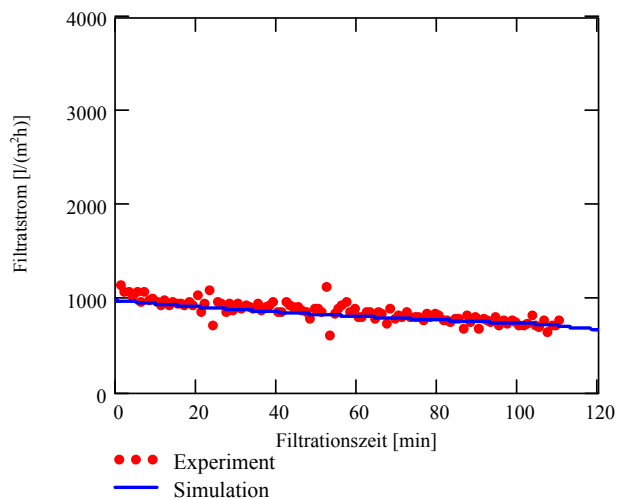
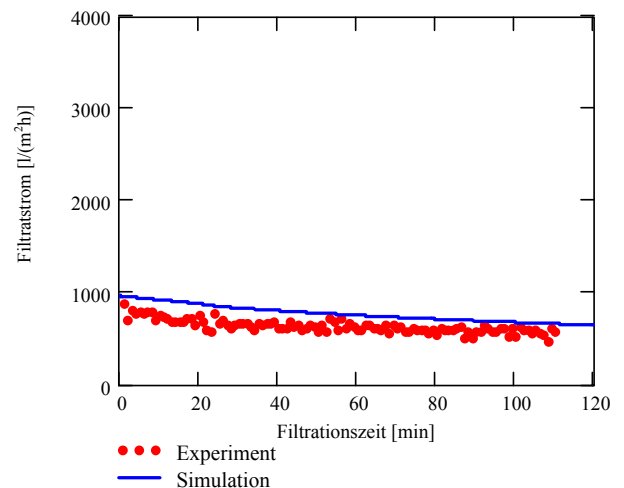
Position 1*Position 2**Position 3*

Abbildung 4.4-7: Vergleich experimenteller Daten mit den Ergebnissen von Simulationsberechnungen für die Filtration einer Martinal-4608-4-Suspension

Die Abbildungen zeigen eine gute Übereinstimmung der rechnerischen und experimentellen Ergebnisse bei der Filtration sowohl eng als auch breit verteilter Suspensionen und bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen.

4.5 Filtration geflockter Suspensionen

Abbildung 4.5-1 stellt Rechenwerte für monodisperse Stoffsysteme mit verschiedenen Partikelgrößen dar. Dabei wurden, mit Ausnahme der Partikelgröße, die Parameter wie im Abschnitt 4.4 gewählt.

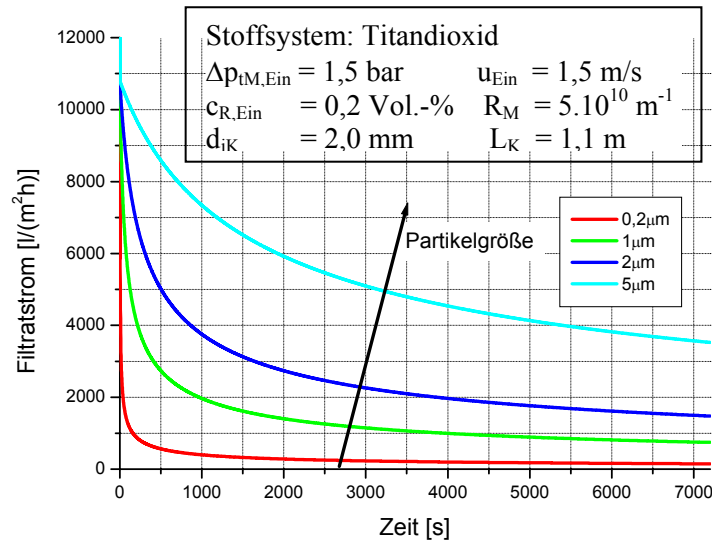


Abbildung 4.5-1: Zeitlicher Verlauf des Filtratstromes bei der Filtration einer Titandioxid-Suspension mit verschiedenen Partikelgrößen (rechnerisch)

Aus der Abbildung 4.5-1 ist zu erkennen, dass mit größer werdender Partikelgröße der Filtratstrom ansteigt. Es besteht daher die Möglichkeit, den Filtratstrom bei der Mikrofiltration durch eine Flockung zu beeinflussen. Die Zugabe von polymerem Flockungsmittel im Zulauf führt einerseits zur Änderung der Partikelgrößenverteilung und andererseits zum Aufbau einer poröseren Deckschicht. Die Simulationsrechnungen wurden durchgeführt, um die experimentellen Werte bei der Filtration einer geflockten Titandioxid-Suspension zu beschreiben. Bei der Berechnung wurden mit Ausnahme der Partikelgrößenverteilung die Parameter entsprechend den experimentellen Bedingungen gewählt. In Tabelle 4.5-1 sind die Parameter und die gewählten Partikelgrößenverteilungen aufgeführt.

Tabelle 4.5-1: Übersicht über die Filtrationsbedingungen

Versuch	Filtration einer Titandioxid-Suspension mit Zudosierung von 5 mg/l Praestol 2500	Filtration einer reinen Titandioxid-Suspension
Stoffsystem	Titandioxid	
Dichte des Feststoffes	$\rho_{\text{Fest}} = 3980 \text{ kg/m}^3$	
Partikelgrößenverteilung (für die Rechnung)		
$x_{50,3} = 1,4 \text{ } \mu\text{m} - \sigma_{\text{LN}} = 0,3$		$x_{50,3} = 0,9 \text{ } \mu\text{m} - \sigma_{\text{LN}} = 0,01$
<i>Parameter am Kapillareintritt</i>		
Eingang – Retentatüberdruck	$p_{\text{R,Ein}} = 2,0 \text{ bar}$	$p_{\text{R,Ein}} = 2,0 \text{ bar}$
filtratseitiger Druck	$p_{\text{F}} = 1,0 \text{ bar}$	$p_{\text{F}} = 1,0 \text{ bar}$
Eingang – Überströmgeschwindigkeit	$u_{\text{Ein}} = 300 \text{ l/min (1,97 m/s)}$	$u_{\text{Ein}} = 300 \text{ l/min (1,97 m/s)}$
Eingang – Retentatkonzentration	$c_{\text{R,Ein}} = 1,6 \text{ kg/m}^3$ (0,04 Vol.-%)	$c_{\text{R,Ein}} = 1,6 \text{ kg/m}^3$ (0,04 Vol.-%)
pH-Wert der Suspension	4,82	4,97
<i>Membrandaten</i>		
innerer Kapillardurchmesser	$d_{\text{iK}} = 1,8 \text{ mm}$	$d_{\text{iK}} = 1,8 \text{ mm}$
Kapillarlänge	$L_{\text{K}} = 1,2 \text{ m}$	$L_{\text{K}} = 1,2 \text{ m}$
Membranwiderstand (experimentell ermittelt)	$R_{\text{M}} = 1,26 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$	$R_{\text{M}} = 2,13 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$

Abbildung 4.5-2 fasst die berechneten und die experimentellen Werte zusammen. Hier ist zu entnehmen, dass sich die Tendenz der zeitlichen Filtratstromverläufe gut beschreiben lässt. Eine gute Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Werte ist erreicht.

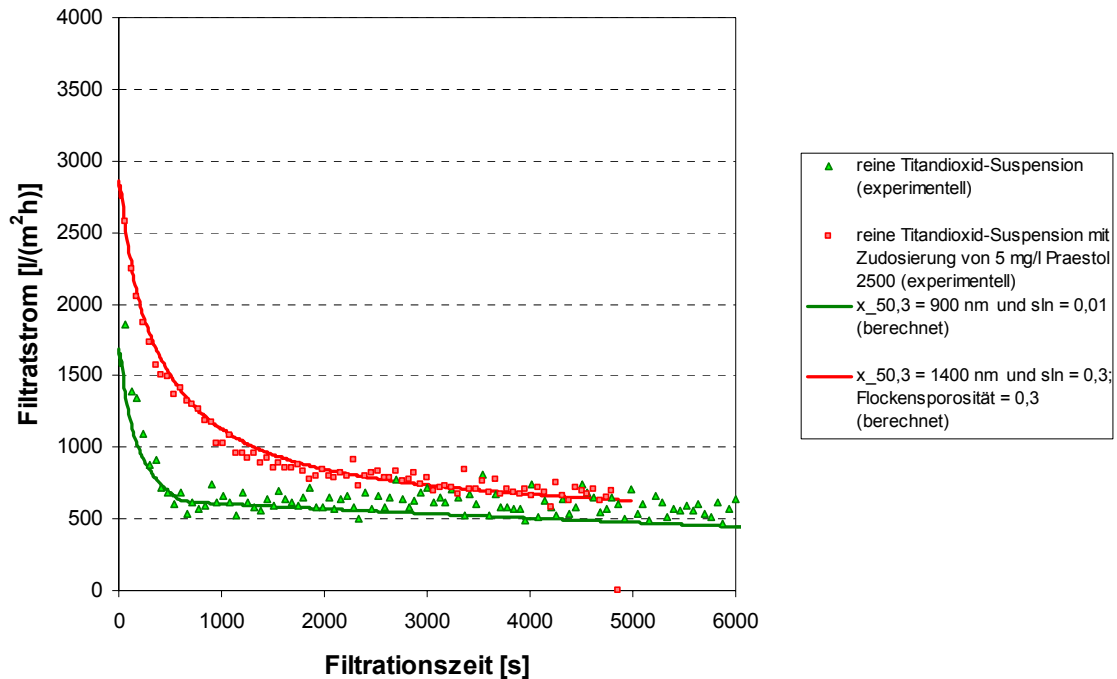


Abbildung 4.5-2: Zeitlicher Verlauf des berechneten und des experimentellen Filtratstromes bei der Filtration einer Titandioxid-Suspension

4.6 Diskussion der Modellierungsergebnisse

Mit der oben beschriebenen Modellrechnung wurde die zeitliche Änderung der Filtrationsparameter und der Deckschichtbildung entlang einer Kapillarmembran ermittelt. Die Rechenergebnisse vermitteln ein relativ ausführliches Bild über den Filtrationsvorgang in einer Kapillarmembran. Neben dem Filtratstrom und der Konzentration werden auch die Deckschichtstruktur und die kritische Partikelgröße, aus der sich die Partikelgrößenverteilung der Deckschicht ergibt, berechnet. Diese Parameter sind für eine Optimierung des Filtrationsprozesses in einer Kapillare von wesentlicher Bedeutung. Es bildet sich deutlich eine ungleichförmige Deckschicht entlang der Kapillare während des Filtrationsvorganges aus. Der Filtratstrom erreicht nach einer Anlaufphase nahezu einen konstanten Wert. Mit einer Suspension einer breit verteilten Partikelgröße bildet sich am Kapillareinlauf eine Deckschicht aus bevorzugt feinen Partikeln aus, wobei die feinsten Partikel oben liegen. Größere Partikel werden in einem größeren Abstand vom Kapillareinlauf abgelagert. Am Kapillarauslauf ist die Zusammensetzung der Deckschicht am größten. Es ergeben sich wesentliche Unterschiede in der Deckschichtstruktur bei der Filtration von Suspensionen mit breit bzw. eng verteilten Partikelsystemen bei gleichen Eingangsfiltrationsbedingungen.

Die gute Übereinstimmung zwischen den rechnerischen und experimentellen Werten deutet darauf hin, dass mit diesem Rechenmodell Aussagen über den Filtrationsprozess in einer Kapillare getroffen werden können.

Die Ergebnisse stimmen mit den Aussagen der Modellrechnung von Panglisch [84] für monodisperse Systeme überein. Die hier vorgestellte Modellrechnung erlaubt eine Berechnung der Filtration und der Deckschichtbildung für ein polydisperses Stoffsystem.

Die ermittelten experimentellen Ergebnisse zur Filtration mit polymeren Flockungsmitteln (siehe Kapitel 3) zeigen, dass der Filtratstrom durch Flockenbildung erhöht werden kann. Die gleiche Tendenz zeigt auch die Modellrechnung.

5 Modellrechnung für ausgewählte Filtrationsbedingungen

Anhand von Modellrechnungen soll der Deckschichtaufbau in der Kapillarmembran demonstriert und der Einfluss wichtiger Betriebsparameter beschrieben werden. Die durchgerechneten Beispiele verdeutlichen auch die Leistungsfähigkeit der Modellierung und des zugehörigen Rechenprogramms.

5.1 Deckschichtbildung innerhalb der Kapillare

Bei einem Kapillarmembranmodul ist die Kenntnis der Deckschichthöhe und der Deckschichtstruktur entlang der Kapillare von besonderem Interesse. Mit dem entwickelten Modell können hierzu Daten ermittelt werden. Die Ergebnisse der Modellrechnungen zeigen, dass entlang der Kapillare auch die Deckschichtstruktur sich stark verändert. Ursache dafür ist die gegenseitige Beeinflussung der Parameter Druck, Überströmgeschwindigkeit, Filtratstrom und kritische Partikelgröße. Um die Wirkung der Partikelgrößenverteilung eines Stoffsystems zu verdeutlichen, wurden Berechnungen für gleiche Eingangsbedingungen durchgeführt, bei denen ausschließlich die Partikelgrößenverteilung des Stoffsystems variiert wurde. Dabei wurde von dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Titandioxid-Stoffsystem mit gleicher Feststoffdichte, jedoch mit einer breiteren Partikelgrößenverteilung ausgegangen. Abbildung 5.1-1 zeigt die Partikelgrößenverteilung beider Stoffsysteme.

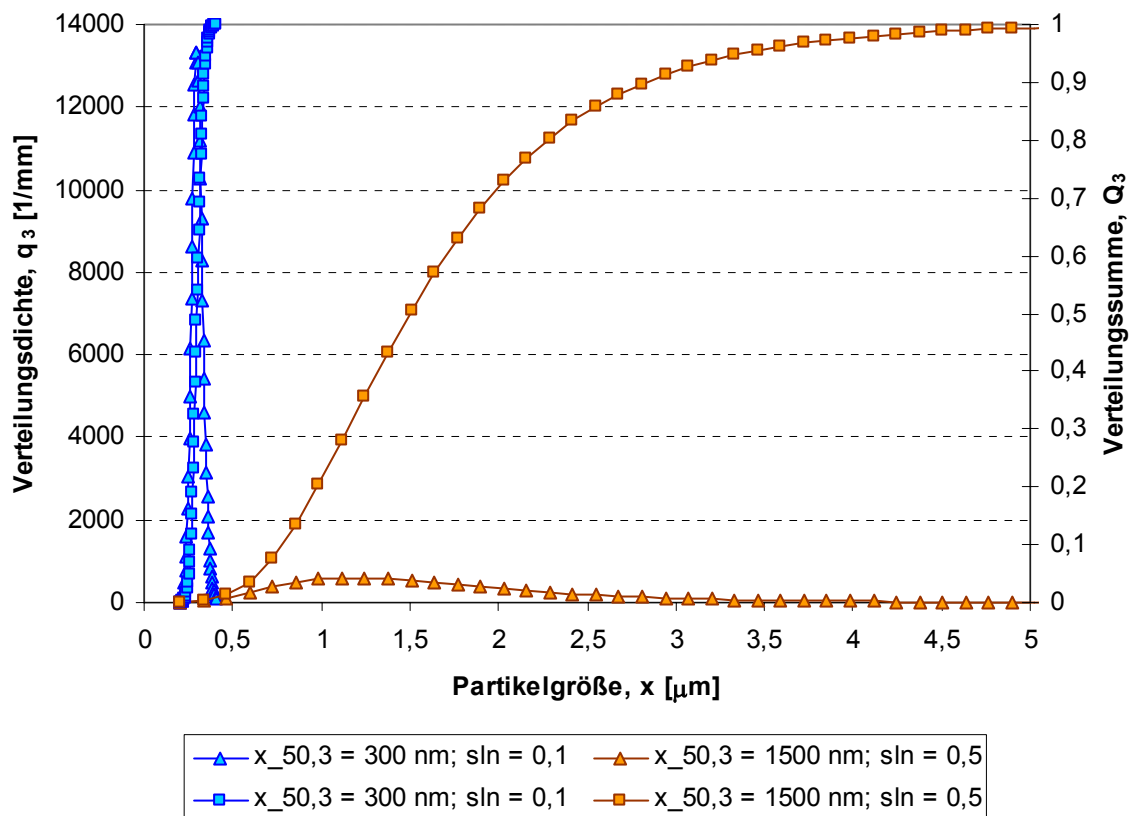


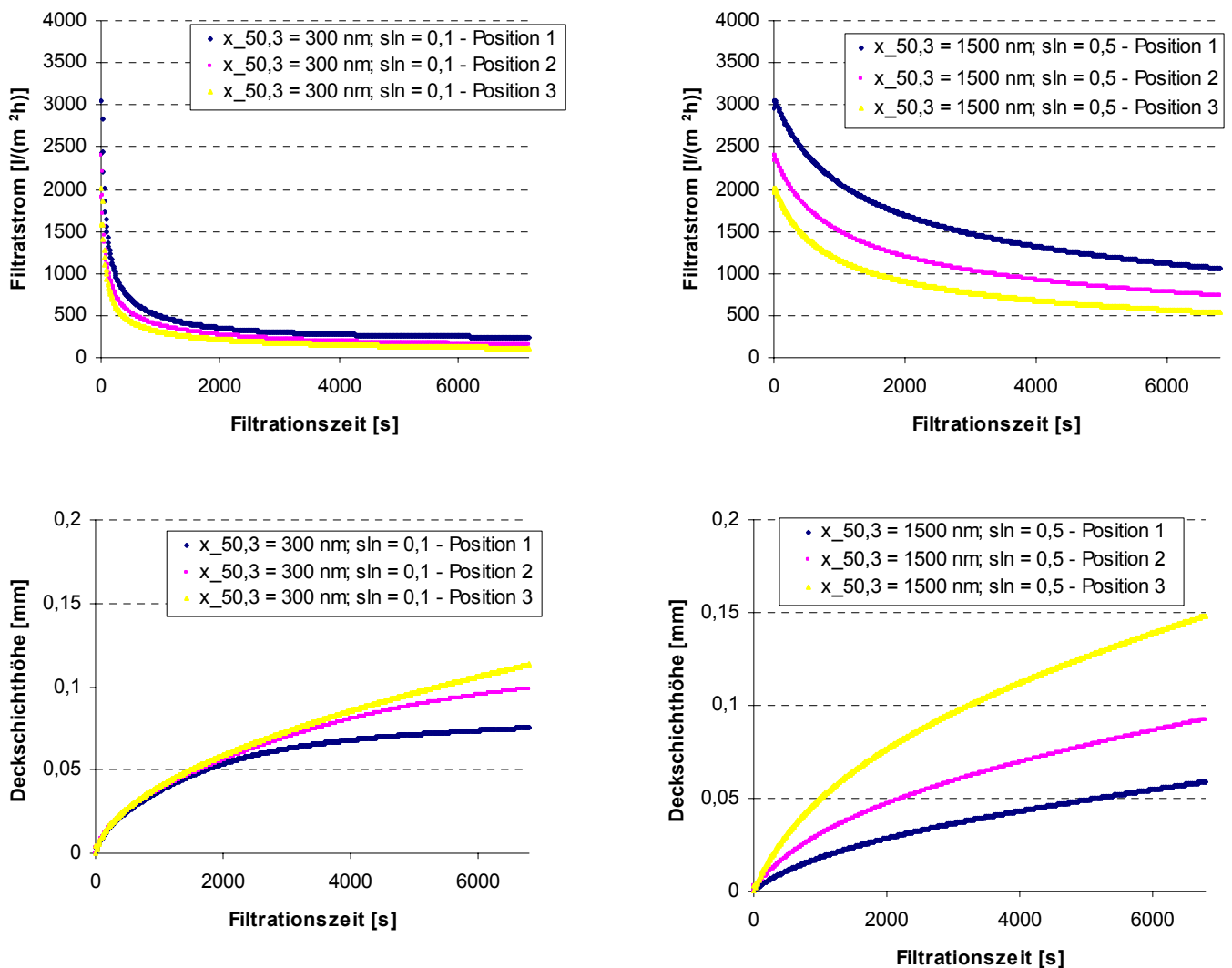
Abbildung 5.1-1: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen von Titandioxid

Tabelle 5.1-1 enthält die Eingangswerte der Berechnung.

Tabelle 5.1-1: Eingangswerte der Berechnung

Berechnung	Feine und eng verteilte Titandioxid-Suspension (Suspension I)	Grobe und breit verteilte Titandioxid-Suspension (Suspension II)
Stoffsystem	Titandioxid	
Partikelgrößenverteilung	$x_{50,3} = 0,3 \mu\text{m} - \sigma_{LN} = 0,1$	$x_{50,3} = 1,5 \mu\text{m} - \sigma_{LN} = 0,5$
Dichte des Feststoffes	$\rho_{\text{Fest}} = 3980 \text{ kg/m}^3$	
<i>Parameter am Kapillareintritt</i>		
Eingang – Retentatüberdruck	$p_{R,\text{Ein}} = 3,0 \text{ bar}$	
Filtratüberdruck	$p_F = 1,0 \text{ bar}$	
Eingang – Überströmgeschwindigkeit	$u_{\text{Ein}} = 3,5 \text{ m/s}$	
Eingang – Retentatkonzentration	$c_{R,\text{Ein}} = 0,4 \text{ kg/m}^3$	
<i>Membrandaten</i>		
innerer Kapillardurchmesser	$d_{iK} = 1,8 \text{ mm}$	
Kapillarlänge	$L_K = 1,2 \text{ m}$	
Membranwiderstand	$R_M = 2,22 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$	

Abbildung 5.1-2 zeigt die Ergebnisse der Berechnung.



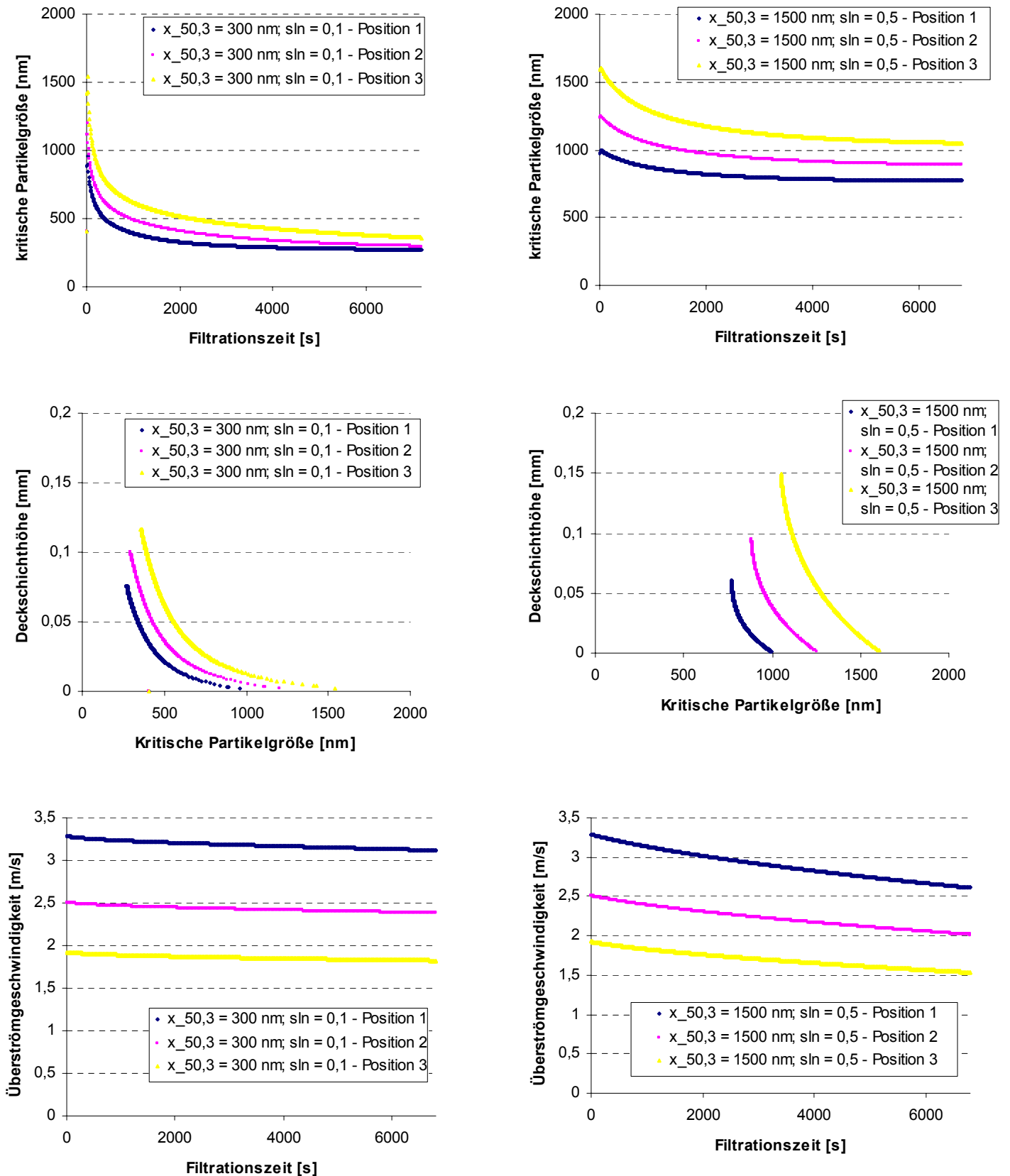


Abbildung 5.1-2: Rechenwerte zur Filtration von zwei verschiedenen Titandioxid-Suspensionen bei gleichen Betriebsbedingungen

In der Abbildung 5.1-2 ist deutlich zu erkennen, dass bei der feineren und eng verteilten Titandioxid-Suspension (Suspension I) ein geringerer Filtratstrom erzielt wird. Bei der Filtration der

groben und breit verteilten Titandioxid-Suspension (Suspension II) ist eine deutliche Änderung der kritischen Partikelgröße entlang der Kapillare zu verzeichnen. Entsprechend ändern sich auch deutlich die Filtrationsbedingungen entlang der Kapillare. Bei der Filtration der feineren und eng verteilten Titandioxid-Suspension (Suspension I) ist die Änderung der kritischen Partikelgröße entlang der Kapillare geringer. Dies trifft auch auf die Deckschichthöhe zu. Angaben zu den abgelagerten Partikeln in der Deckschicht liefert der Zusammenhang zwischen der Deckschichthöhe und der kritischen Partikelgröße. Man erkennt, dass bei der Filtration der Suspension II die Deckschicht am Kapillaraustritt gröber ist als am Kapillareintritt. Außerdem ist die Deckschichthöhe an den verschiedenen Positionen der Kapillare unterschiedlich. Eine schematische Darstellung der Deckschichtstrukturen zeigt Abbildung 5.1-3.

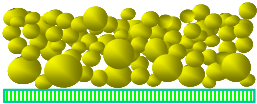
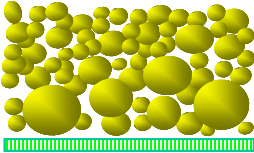
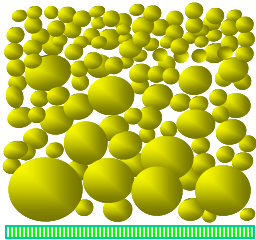
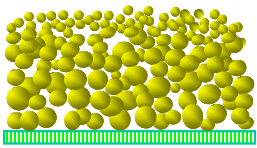
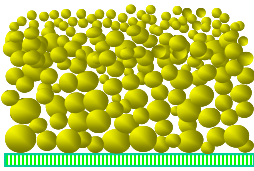
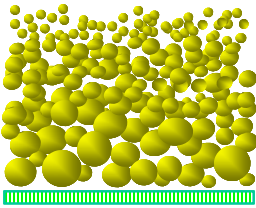
	Deckschicht am <i>Kapillareintritt</i>	Deckschicht in der <i>Kapillarmitte</i>	Deckschicht am <i>Kapillaraustritt</i>
Stoffsystem mit breiter Partikel- größenverteilung			
Stoffsystem mit enger Partikel- größenverteilung			

Abbildung 5.1-3: Schematische Darstellung der Deckschichtstrukturen entlang der Kapillarmembran

5.2 Einfluss der Betriebsparameter

Im Folgenden werden Rechenergebnisse für verschiedene Überströmgeschwindigkeiten, transmembrane Druckdifferenzen und Zufuhrkonzentrationen vorgestellt.

5.2.1 Einfluss der Überströmgeschwindigkeit

Es wurden Berechnungen der Filtration einer Titandioxid-Suspension (Suspension I) mit variierter Eingangüberströmgeschwindigkeit durchgeführt. In Tabelle 5.2-1 sind die Eingangsparameter der Berechnungen aufgeführt. In Abbildung 5.2-1 bis Abbildung 5.2-3 sind der Filtratstrom, die Deckschichthöhe und die kritische Partikelgröße über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit aufgetragen.

Tabelle 5.2-1: Eingangswerte der Berechnungen

<i>Stoffsystem: Titandioxid</i>	
Dichte des Feststoffes	$\rho_{\text{Fest}} = 3980 \text{ kg/m}^3$
<i>Parameter am Kapillareintritt</i>	
Eingang – transmembrane Druckdifferenz	$\Delta p_{\text{TM, Ein}} = 2,0 \text{ bar}$
Eingang – Überströmgeschwindigkeit	$u_{\text{Ein}} = 2,5 \text{ m/s}$
	$u_{\text{Ein}} = 3,0 \text{ m/s}$
	$u_{\text{Ein}} = 3,5 \text{ m/s}$
Eingang – Retentatkonzentration	$c_{\text{R, Ein}} = 0,8 \text{ kg/m}^3$
<i>Membrandaten</i>	
innerer Kapillardurchmesser	$d_{\text{ik}} = 1,8 \text{ mm}$
Kapillarlänge	$L_{\text{K}} = 1,2 \text{ m}$
Membranwiderstand (experimentell ermittelt)	$R_{\text{M}} = 2,22 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$

Die Erhöhung der Eingangsüberströmgeschwindigkeit beeinflusst die Filtration im vorliegenden Fall nur geringfügig. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei höherer Eingangsüberströmgeschwindigkeit der Druckverlust größer ist und dadurch die treibende Druckdifferenz (TMP) vermindert wird. Bei höherer Eingangsüberströmgeschwindigkeit ist die Deckschicht feiner und dünner, weil der Rücktransport von Partikeln zur Kernströmung verbessert wird. Dies ist auch in Abbildung 5.2-2 aus dem Verlauf der kritischen Partikelgröße abzulesen.

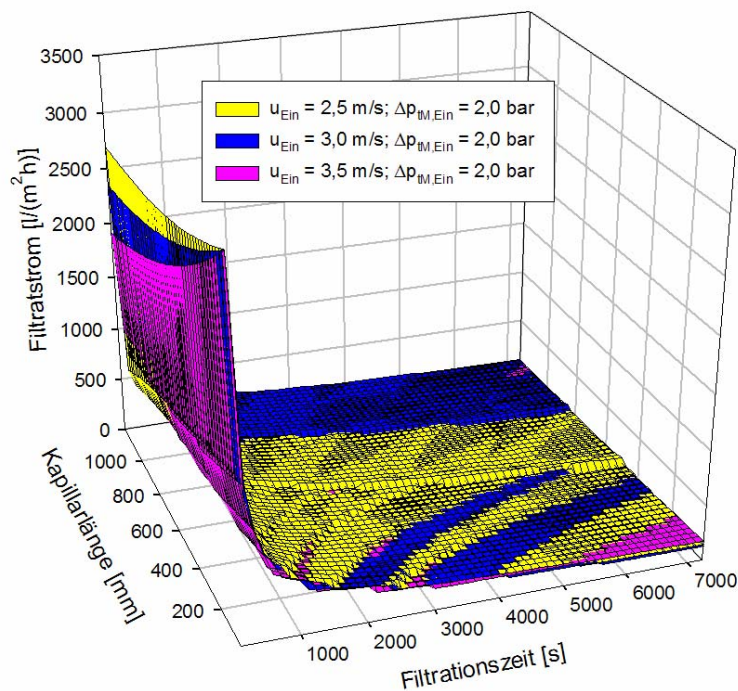


Abbildung 5.2-1: Filtratstrom über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit mit variiertem Eingangsüberströmgeschwindigkeit

Die darin auftretende Stufe ist auf den Umschlag der zunächst turbulenten Strömung in eine laminare Strömung zurückzuführen. Damit verbunden ist die sprunghafte Veränderung des Reibungsbeiwertes und der Wandschubspannung entsprechend Gleichung 4.1-14 und Gleichung 4.1-15. Dadurch werden die Ablagerungsbedingungen verändert, so dass ein Sprung im Kurvenverlauf der Deckschichthöhe auftritt (Abbildung 5.2-3). Diese Veränderung wird besonders deutlich, wenn man den Verlauf der kritischen Partikelgröße x_{krit} in Abbildung 5.2-2 betrachtet.

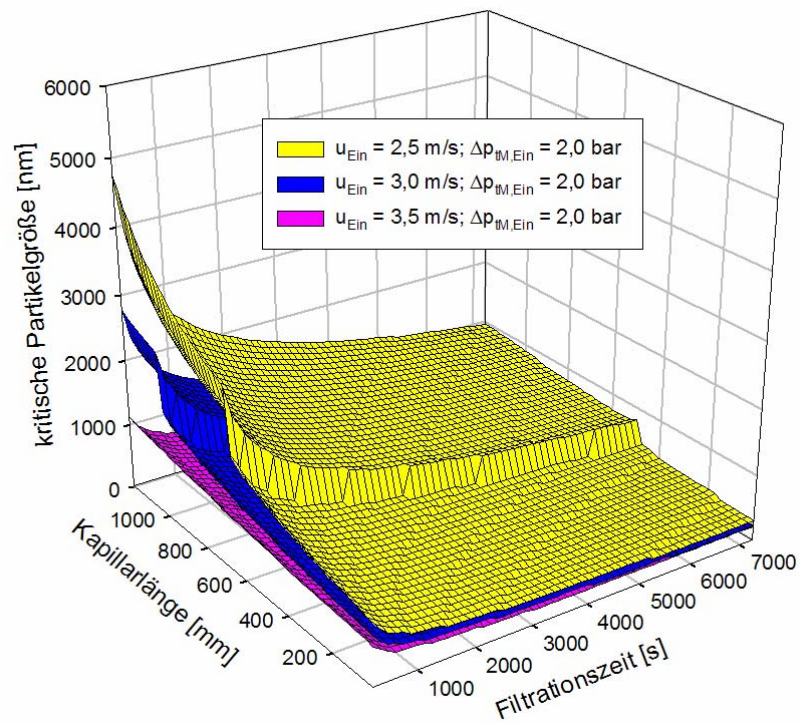


Abbildung 5.2-2: Kritische Partikelgröße über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit mit variiertem Eingangströmgeschwindigkeit

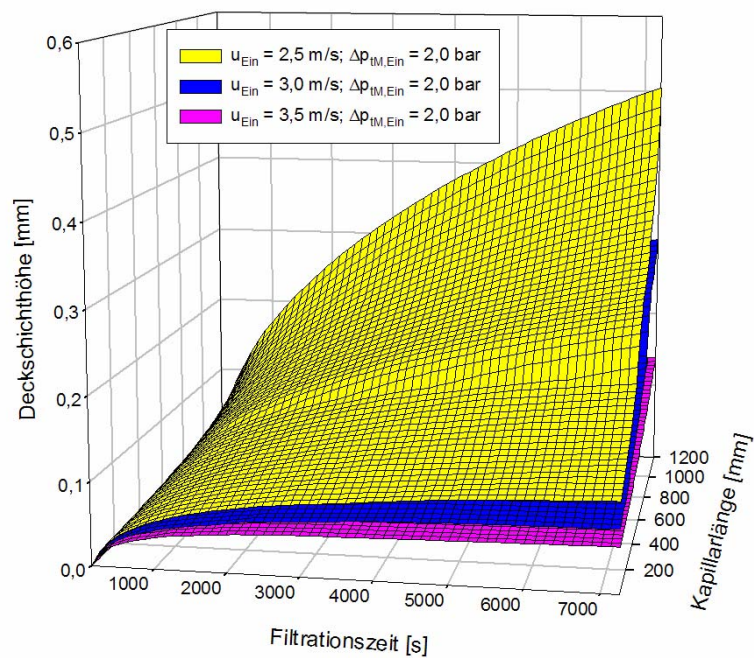


Abbildung 5.2-3: Deckschichthöhe über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit mit variiertem Eingangströmgeschwindigkeit

Bei dieser Rechnung wurde die mit der Laserbeugung ermittelte Partikelgrößenverteilung mit 32 Klassen zugrunde gelegt. Im zeitlichen Verlauf des Filtratstroms und der kritischen Partikelgröße sind Unstetigkeiten zu erkennen. Bei einer Annäherung zur gemessenen Partikelgrößenverteilung (32 Partikelklassen) mit einer Logarithmischen Normalverteilung (LNVT) treten diese Unstetigkeiten im zeitlichen Verlauf des Filtratstroms nicht auf (siehe Abbildung 5.2-4, Tabelle 5.2-2 und Abbildung 5.2-5).

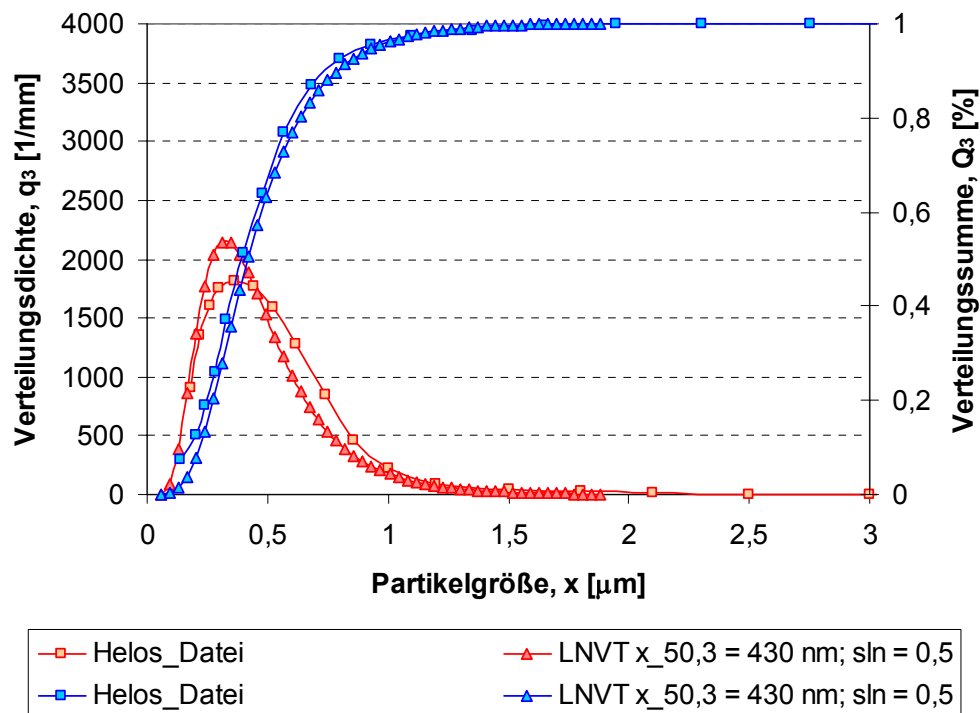


Abbildung 5.2-4: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen von Titandioxid aus Laserbeugungsmessung und aus einer Annäherung der Verteilung mit LNVT

Tabelle 5.2-2: Eingangswerte der Vergleichsrechnung

<i>Stoffsyst</i> em: Titandioxid	
Dichte des Feststoffes	$\rho_{\text{Fest}} = 3980 \text{ kg/m}^3$
<i>Parameter am Kapillareintritt</i>	
Eingang – transmembrane Druckdifferenz	$\Delta p_{\text{TM, Ein}} = 1,0 \text{ bar}$
Eingang – Überströmgeschwindigkeit	$u_{\text{Ein}} = 2,52 \text{ m/s}$
Eingang – Retentatkonzentration	$c_{\text{R, Ein}} = 0,8 \text{ kg/m}^3$
<i>Membrandaten</i>	
Innerer Kapillardurchmesser	$d_{\text{IK}} = 1,8 \text{ mm}$
Kapillarlänge	$L_{\text{K}} = 1,2 \text{ m}$
Membranwiderstand (experimentell ermittelt)	$R_{\text{M}} = 1,26 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$

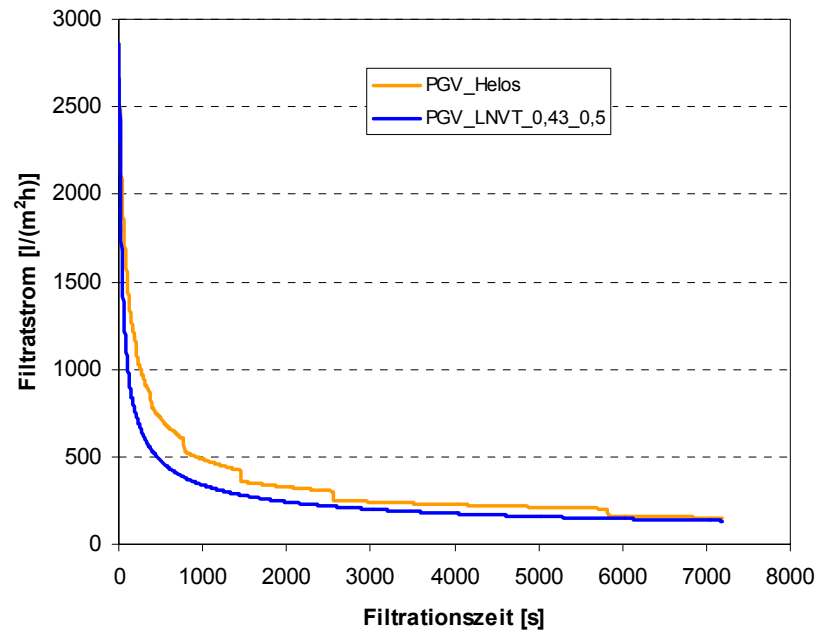


Abbildung 5.2-5: Filtrationsverlauf der Titandioxid-Suspension bei Nutzung der Partikelgrößenverteilung entsprechend der Laserbeugung und der durch eine LNVT angenäherten Verteilung

Damit konnte nachgewiesen werden, dass die Beschreibung der Partikelgrößenverteilung mit wenigen Klassen in Verbindung mit der modellierten Partikelablagerung für diese Unstetigkeiten verantwortlich ist. Ebenso können auch die Unstetigkeiten im Verlauf der kritischen Partikelgröße erklärt werden

In Abbildung 5.2-6 ist der jeweilige spezifische Energieeintrag über der Filtrationszeit aufgeführt. Der spezifische Energieeintrag wurde entsprechend Gleichung 5.2.1 berechnet:

$$e_K = \sum e_i = \sum \frac{\Delta p_i u_i \cdot A_{K,i} + \Delta p_{lM,i} v_{F,i} A_{M,i}}{v_{F,i} A_{M,i}} \quad \text{Gleichung 5.2-1}$$

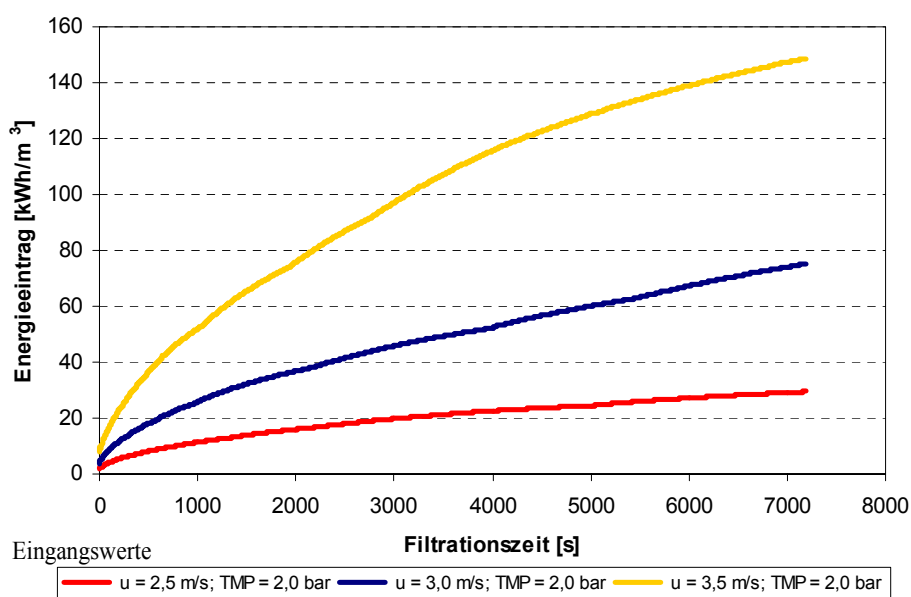


Abbildung 5.2-6: Spezifischer Energieeintrag über der Filtrationszeit

Der zeitliche Anstieg des spezifischen Energiebedarfs ist hauptsächlich auf den Abfall des Filtratstroms zurückzuführen. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der Überströmgeschwindigkeit bei einem konstanten Eingangsdruck mit einem stark zunehmenden Energieeintrag verbunden ist.

5.2.2 Einfluss der transmembranen Druckdifferenz (TMP)

In Tabelle 5.2-3 sind die Eingangsparameter der Berechnungen aufgeführt.

Tabelle 5.2-3: Eingangswerte der Berechnungen

<i>Stoffsystem: Titandioxid</i>	
Dichte des Feststoffes	$\rho_{\text{Fest}} = 3980 \text{ kg/m}^3$
<i>Parameter am Kapillareintritt</i>	
Eingang – transmembrane Druckdifferenz	$\Delta p_{\text{TM, Ein}} = 0,5 \text{ bar}$
	$\Delta p_{\text{TM, Ein}} = 1,0 \text{ bar}$
	$\Delta p_{\text{TM, Ein}} = 3,0 \text{ bar}$
Eingang – Überströmgeschwindigkeit	$u_{\text{Ein}} = 1,5 \text{ m/s}$
Eingang – Retentatkonzentration	$c_{\text{R, Ein}} = 0,8 \text{ kg/m}^3$
<i>Membrandaten</i>	
innerer Kapillardurchmesser	$d_{\text{IK}} = 1,8 \text{ mm}$
Kapillarlänge	$L_{\text{K}} = 1,2 \text{ m}$
Membranwiderstand (experimentell ermittelt)	$R_{\text{M}} = 2,22 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$

In Abbildung 5.2-7 bis Abbildung 5.2-9 sind die Ergebnisse dargestellt. Der Filtratstrom steigt mit zunehmender Eingangstransmembrandruckdifferenz an. Zu Beginn wird der Filtratstrom durch den Membranwiderstand beeinflusst. Mit der Zeit bildet sich die Deckschicht aus und der Deckschichtwiderstand dominiert. Die Berechnung zeigt, dass die transmembrane Druckdifferenz keine große Wirkung auf die „stationären“ Filtratströme hat. Jedoch wird die Deckschicht stark beeinflusst. Bei einer höheren Eingangstransmembrandruckdifferenz ist die Deckschicht gröber und dicker. Dies ist in Abbildung 5.2-8 und Abbildung 5.2-9 ersichtlich.

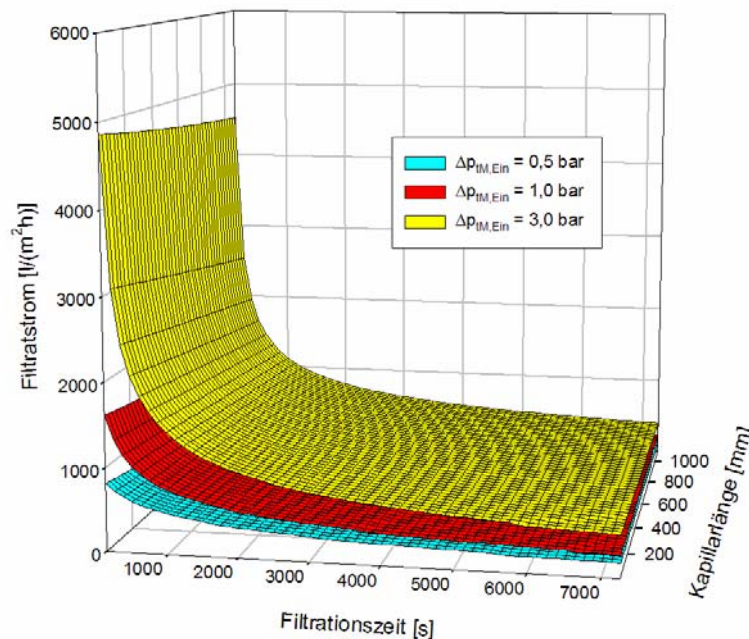


Abbildung 5.2-7: Filtratstrom über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit mit variiertem Eingangstransmembrandruckdifferenz

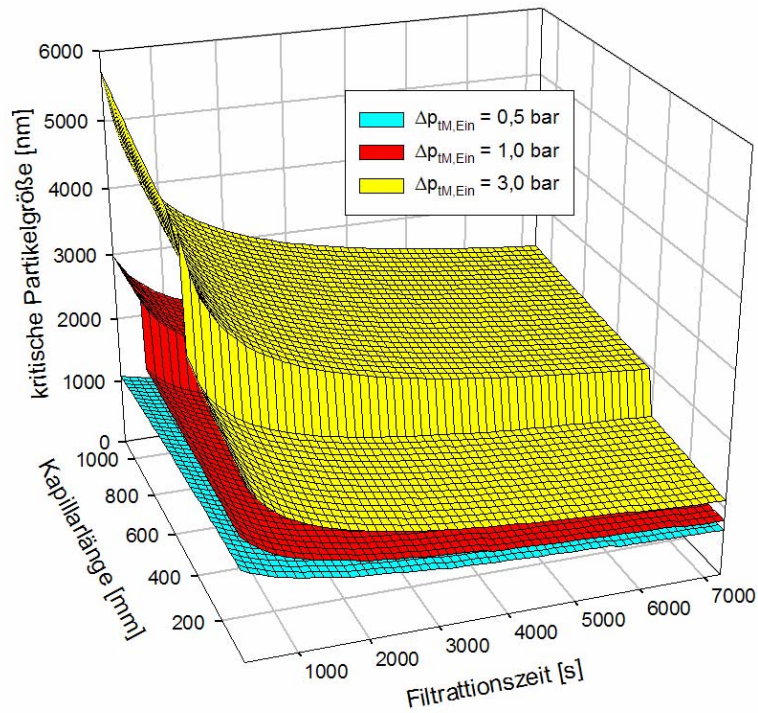


Abbildung 5.2-8: Kritische Partikelgröße über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit mit variiertem Eingangstransmembrandruckdifferenz

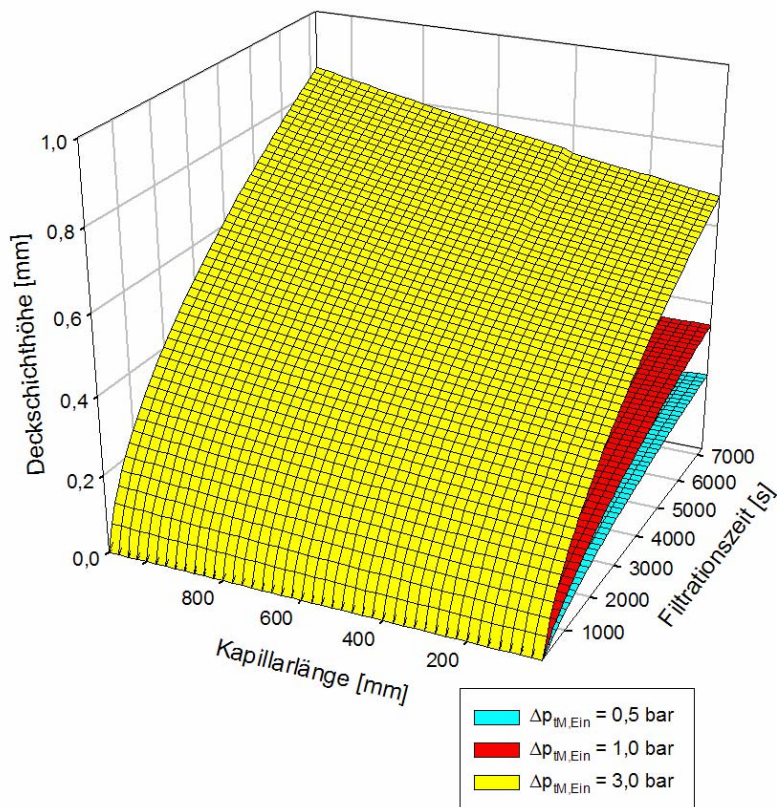


Abbildung 5.2-9: Deckschichthöhe über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit mit variiertem Eingangstransmembrandruckdifferenz

Die in der Abbildung 5.2-8 auftretende Stufe ist wiederum auf den Umschlag der zunächst turbulenten Strömung in eine laminare Strömung zurückzuführen.

5.2.3 Einfluss der Eingangskonzentration

Tabelle 5.2-4 gibt die Eingangswerte der Berechnungen wieder.

Tabelle 5.2-4: Eingangswerte der Berechnungen

<i>Stoffsystem: Titandioxid</i>	
Dichte des Feststoffes	$\rho_{\text{Fest}} = 3980 \text{ kg/m}^3$
<i>Parameter am Kapillareintritt</i>	
Eingang – transmembrane Druckdifferenz	$\Delta p_{\text{tM, Ein}} = 1,0 \text{ bar}$
Eingang – Überströmgeschwindigkeit	$u_{\text{Ein}} = 1,5 \text{ m/s}$
Eingang – Retentatkonzentration	$c_{\text{R, Ein}} = 0,4 \text{ kg/m}^3$
	$c_{\text{R, Ein}} = 1,0 \text{ kg/m}^3$
	$c_{\text{R, Ein}} = 2,0 \text{ kg/m}^3$
	$c_{\text{R, Ein}} = 3,0 \text{ kg/m}^3$
<i>Membrandaten</i>	
innerer Kapillardurchmesser	$d_{\text{iK}} = 1,8 \text{ mm}$
Kapillarlänge	$L_{\text{K}} = 1,2 \text{ m}$
Membranwiderstand (experimentell ermittelt)	$R_{\text{M}} = 2,22 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 5.2-10 und Abbildung 5.2-11 aufgetragen.

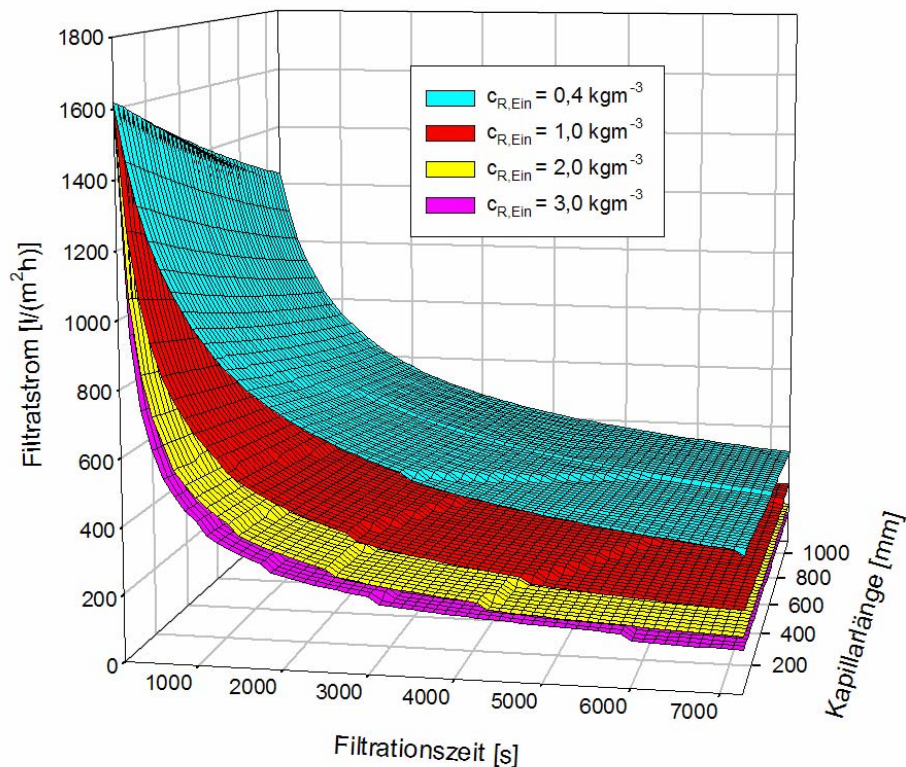


Abbildung 5.2-10: Filtratstrom über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit mit variiertter Eingangskonzentration der Zufuhrsuspension

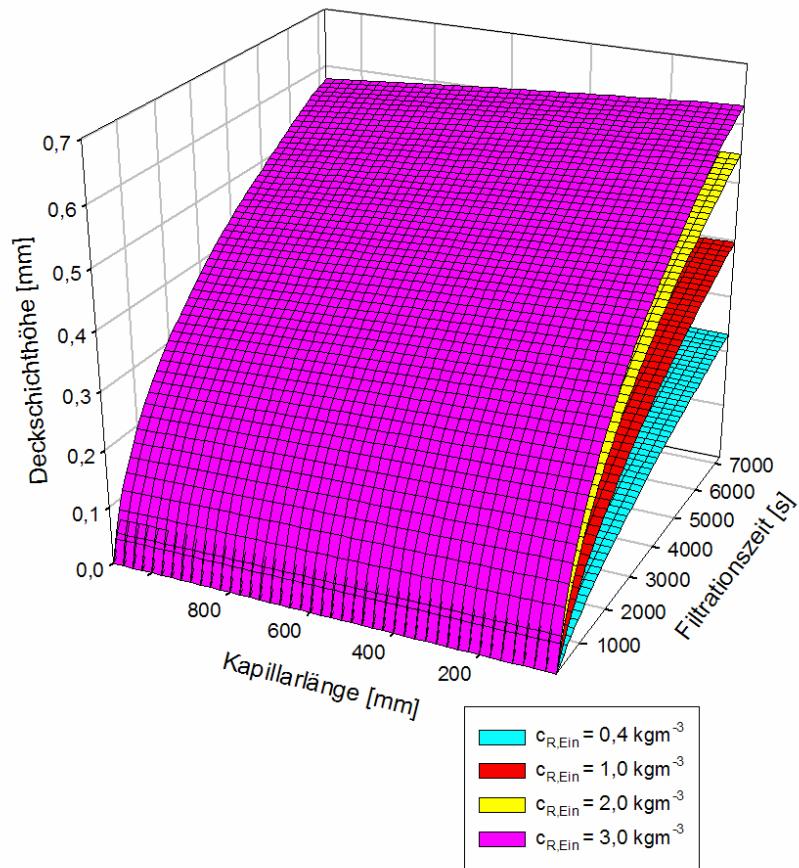


Abbildung 5.2-11: Deckschichthöhe über der Kapillarlänge und der Filtrationszeit mit variiertes Eingangskonzentration der Zufuhrsuspension

Mit höherer Eingangskonzentration sinkt der Filtratstrom schneller ab und die Deckschicht steigt schneller an. Die Deckschicht bei der Filtration mit einer höheren Eingangskonzentration wird aufgrund des geringeren Filtratstroms im oberen Teil aus feineren Partikeln aufgebaut.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss von polymeren Flockungsmitteln auf das Filtrationsverhalten bei der Querstromfiltration von feinsten Partikeln. Außerdem wurde eine Modellrechnung der Deckschichtbildung innerhalb einer Kapillarmembran bei der Querstromfiltration entwickelt.

Die Untersuchung zur Flockenbildung durch polymere Flockungsmittel bei der Membranfiltration ist für die Erhöhung und Erweiterung der Leistungsfähigkeit der Mikro- bzw. Ultrafiltration bei großtechnischen Prozessen von großem Interesse, da dadurch der Filtratstrom und die Prozessstabilität, welche durch die Deckschichtbildung und durch Fouling eingeschränkt werden, erhöht werden können. Mittels der experimentellen Untersuchung wurde bestätigt, dass mit der Zugabe von polymeren Flockungsmitteln eine Filtratstromerhöhung bei der Mikrofiltration erzielt werden kann. Jedoch ist der Einfluss der polymeren Flockungsmittel auf das Filtrationsverhalten vielfältig. Eine Überdosierung von polymeren Flockungsmitteln kann auch zu einem Filtratstromabfall führen und sollte deshalb vermieden werden. Die Ursache dafür liegt in der Wechselwirkung Membran – Partikel – polymere Flockungsmittel. Sobald polymere Flockungsmittel in einem Filtrationssystem eingeführt werden, bilden die PFM-Moleküle nicht nur Flocken mit den suspendierten Partikeln, sondern sie kommen in Kontakt mit der Membran oder liegen frei in der Lösung vor. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der freie Anteil von polymeren Flockungsmitteln, der nicht an Partikeln adsorbiert ist, für die Erhöhung des hydraulischen Widerstandes des Filtrationsprozesses verantwortlich ist. Es wurde festgestellt, dass eine optimale Zugabekonzentration von polymeren Flockungsmitteln existiert, bei der eine maximal mögliche Filtratstromerhöhung für gegebene Filtrationsbedingungen erreicht werden kann. Die optimale Zudosierung von polymeren Flockungsmitteln wird von zahlreichen Faktoren beeinflusst: pH-Wert der Suspension, Stoffeigenschaften der Membran, Feststoff- und PFM-Gehalt, Stabilität der Flocken. Es konnte experimentell bestätigt werden, dass die mit der Rührzelle erzielten Ergebnisse bzw. der optimale Zugabekonzentrationsbereich für diesen Fall auf eine Querstromfiltration mit Membranmodulen übertragen werden können.

Die Entwicklung einer Modellrechnung zur Deckschichtbildung innerhalb einer Kapillarmembran bei der Querstrommikrofiltration bildet einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit. Die Modellrechnung ermöglicht die Ermittlung der Änderung von zahlreichen Parametern sowohl über der Filtrationszeit als auch entlang der Kapillarlänge. Basis dieser Modellierung sind die von Altmann [3] formulierten Ablagerungsbedingungen von Partikeln an einer überströmten Membran und die Berechnung der Strömung entlang der Kapillare. Mit der Modellrechnung kann neben der Überströmgeschwindigkeit, der transmembranen Druckdifferenz, dem Filtratstrom und der Deckschichtdicke auch die Partikelgrößenverteilung der Deckschicht entlang der Kapillare ermittelt werden. Dabei kann die Berechnung mit beliebiger Partikelgrößenverteilung der Zufuhrsuspension durchgeführt werden. Die Eingabe der Partikelgrößenverteilung des Stoffsystems kann in Form sowohl einer mathematischen Funktion als auch einer Datei mit Messwerten (tabellarisch) erfolgen.

Die berechneten Ergebnisse wurden experimentell bestätigt. Auch die Filtration einer geflockten Suspension konnte rechnerisch beschrieben werden.

Die Rechenergebnisse zeigen, dass große Änderungen der Parameter entlang der Kapillare auftreten. Dies führt auch zu einer ungleichförmigen Deckschicht. Mit der Berechnung konnte auch der Einfluss wesentlicher Betriebsparametern beschrieben werden. Unter anderem wird die Filtration sehr stark vom Stoffsystem bzw. von der Partikelgrößenverteilung beeinflusst. Bei gleichen Filtrationsbedingungen wird bei einem groben Stoffsystem ein deutlich höherer Filtratstrom erzielt.

Die Modellberechnung kann zur Anlagenauslegung und Prozessoptimierung viele nützliche Informationen liefern. Dadurch kann der Vorversuchsaufwand reduziert werden. Diese Modellrechnung ist eine gute Basis für die Entwicklung einer Software zur Beschreibung und Optimierung des Filtrationsvorganges von Partikeln innerhalb einer Kapillar- bzw. Hohlfasermembran.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Altena, F.W.; Weigand, R.J.; Belfort, G.: Lateral migration of spherical particles in porous channels: Application to membrane filtration. *Chem. Eng. Sci.* **39** (1984), 343-255
- [2] Altena, F.W.; Weigand, R.J.; Belfort, G.: Lateral migration of spherical particles in laminar porous tube flows: Application to membrane filtration. *Physico-Chem. Hydrodyn.* **6** (1985), 393-413
- [3] Altmann, J.: Partikelablagerung und Deckschichtbildung an überströmten Membranen. Dissertation. Technische Universität Dresden, 2000
- [4] Altmann, J.; Ripperger, S.: Partikeltransport und Deckschichtbildung an überströmten Membranen. *Chem. Ing. Tech.* **68** (1996) 10, 1303-1306
- [5] Bakx A., Timmerman, Frens G.: The flow of concentrated surfactant solutions through the narrow capillaries. *Colloid Polym. Sci.* **278** (2000), 418-424
- [6] Belfort, G.: Fluid mechanics in membrane filtration: Recent developments. *J. Membr. Sci.* **40** (1989), 123-147
- [7] Belfort, G.: Literatur #M_C094, Millipore Corp., 1994-1995
- [8] Belfort, G.; Davis, R.H.; Zydney, A.L.: The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. *J. Membr. Sci.* **96** (1994), 1-58
- [9] Belfort, G.; Nagata, N.: Fluid mechanics and microfiltration: Some thoughts. *Desalination* **53** (1985), 57-79
- [10] Belfort, G.; Weigand, R.J.; Mahar, J.T.: Particulate membrane fouling and recent development in fluid mechanics of dilute suspension. *ASC Symp. Sec. 281* (1985), 264-278
- [11] Berman, A.S.: Laminar flow in channels with porous walls. *J. Appl. Phys.* **24** (1953), 1232-1235
- [12] Berman, A.S.; Schäfer, M.: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3., 8. Auflage*, Gruyter de Gruyter Berlin-New York, 1987, 262
- [13] Beyer, H.; Risenberg, H.: *Handbuch der Mikroskopie*, Veb Verlag der Technik, Berlin, 1998, 248-251
- [14] Blatt, W.F.; Davis, A.; Michaels A.S.; Nelson, L.: Solute Polarisation and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration: Causes, Consequences and Control Techniques in *Membrane Science and Technology*. J.E. Flinn (Ed.), *Membr. Sci. Tech.*, Plenum Press, New York (1970).
- [15] Böhmer, R.M.: Particle Adhesion and Particle Layers on Flat Substrates. *Chem. Ing. Tech.* **67** (1995) 9, 1081-1082
- [16] Böhmer, R.M.; Koopal, L.K.; Jansen, R.: Adsorption of nonionic surfactants on hydrophilic surfaces. An experimental and theoretical study on association in the adsorbed layer. *Langmuir* **9** (1992) 8, 2228
- [17] Brinck, J.; Tiberg, F.: Adsorption Behaviour of Two Binary Nonionic Surfactant Systems at the Silica-Water Interface. *Langmuir* **12** (1996) 21, 5042
- [18] Brinkman, H.C.: A calculation of the viscous force exerted by a flowing on a dense swarm of a particles. *Appl. Sc. Research*, 1947, A1, 27

- [19] Burkert, H.; Hartmann, J.: Flocculants. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, 1988, A11, 251-261
- [20] Canadian Centre for Occupational Health and Safety. <http://www.ccohs.ca>
- [21] Choo, K.H.; Lee, C.H.: Hydrodynamic behaviour of anaerobic biosolids during cross-flow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Water Res.* **32** (1998) 11, 3387-3397
- [22] Cohen-Stuart, M.A.: *J. Phys. France* **49** (1988), 1001-1008
- [23] Dabiri, A.R.: Untersuchungen zur Adsorption von nichtionischen Tensiden in mesopörsen Adsorptionsmitteln im Hinblick auf ihre Abtrennung aus Spülabwassern. Dissertation. Technische Universität Berlin, 2002
- [24] Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötz, J.; Philipp, B.; Seidel, C.; Stscherbina D.: *Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application*, Hanser, München, Wien, New York, 1994
- [25] Davis, R.H.; Sherwood, J.D.: A Similarity Solution for steady state Crossflow-Microfiltration, *Chem. Eng. Sci.* **45** (1990), 3204-3209
- [26] Drew, D.A.; Schonberg, J.A.; Belfort, G.: Lateral inertial migration of a small sphere in fast laminar flow through a membrane duct. *Chem. Eng. Sci.* **46** (1991), 3291-3224
- [27] Ebner, H.: Die kontinuierliche Mikrofiltration von Essig. *Chem. Ing. Tech.* **53** (1981) 1, 25-31
- [28] Ebner, H.; Follman, H.: *Vinegar in Biotechnologie*, H.J. Rehm, G. Reed Hrgs., CNH, Weinheim, 1983
- [29] Flory, P.J.: Konformation linear Makromoleküle. *Angew. Chem.* **87** (1975), 787-822
- [30] Fox, T.G.; Flory P.J.: Spatial configuration of molecular chains. *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951), 1915-1932
- [31] Fuchs, A.; Killmann, E.: Adsorption of polyelectrolyte on colloidal particles, electrostatic interaction and stability behaviour. *Colloid. Polym. Sci.* **279** (2001), 53-60
- [32] Glimenius, R.: Microfiltration - State of the Art. *Desalination* **53** (1985), 363 – 372
- [33] Goers, B.: Spülwassermanagement und Tensidrückgewinnung in Mehrproduktanlagen mit Membranverfahren. *Fortschritt-Berichte VDI*. VDI-Verlag GmbH Düsseldorf, Reihe 3, Nr. 671, 2001
- [34] Gohlke, U.; Otto, A.; David, P.: *Superfloc Polymere für Trennprozesse*. Cytec Industries B.V., Neuss
- [35] Goldman, A.J.; Cox, R.G.; Brenner, H.: Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall-II Couette flow. *Chem. Eng. Sc.* **22** (1967), 653-660
- [36] Gösele, W.: Grenzflächeneffekte und Fest/Flüssig-Trennung. *Filt. Sep.* **9** (1995) 1, 14-22
- [37] Grassmann, P.: *Grundlagen der chemischen Technik: Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*. Otto Salle Verlag, Berlin, 1983
- [38] Green, G.; Belfort, G.: Fouling of ultrafiltration membranes: lateral migration and the particle trajectory model. *Desalination* **35** (1980), 129-147
- [39] Gregory, J.: *Physical properties in sludge characteristics and behaviour*. Boston The Hague Dordrecht Lancaster, 1983

- [40] Hagemeyer, G.; Gimbel, R.; Kiepke, O.; Dautzenberg, W.: Flocculation/Ultrafiltration for drinking water treatment of reservoir water. Membrane Conference Proceedings, American Water Works Association, 2001
- [41] Halow, J.S.: Incipient rolling sliding and suspension of particles in horizontal and inclined turbulent flow. *Chem. Eng. Sc.* **28** (1973), 1-12
- [42] Heitner, H.I.: Flocculating Agents. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., 11, Wiley, New York, 1994, 61-73
- [43] Heusch, R.; Reizlein, K.: Disperse systems and Dispersants, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim (1987), A8, 577-601
- [44] Ho, B.P.; Leal L.G.: Lateral migration of rigid spheres in two-dimensional unidirectional flow. *J. Phys. Mech.* **65** (1974), 365-400
- [45] <http://www.lenntech.com/deutsch/Desinfektionsnebenprodukte.htm>
- [46] Huismann, I.; Middeling, E.; Gekas, V.: Charge Effects on Inorganic Membrane Performance in a Crossflow Microfiltration Process. *Colloids and Surfaces A* **138** (1998), 145-159
- [47] Hunter, R.J.: Foundations of Colloid Science, Volume 1, Oxford University Press, 1986
- [48] Hurler, K.; Bechteler, W. [Hrsg.]. Einsatz der Ultrafiltration zur Trinkwasseraufbereitung von trübstoffhaltigen und mikrobiologisch belasteten Karst-, Kluft- und Quellwässern. Mitteilungen / Institut für Wasserwesen, Universität der Bundeswehr München, 2002
- [49] Ishii, K.; Hasimoto, H.: Lateral migration of a spherical particle in flows in a circular tube. *J. Phys. Soc. Japan* **48** (1980), 2144-2153
- [50] Jacangelo, J.G.; Laine, J.-M.; Carns, K.E.; Cumings, E.W.; Mallevialle, J.: Performance comparison and pretreatment evaluation of three water treatment membrane pilot plants treating low turbidity water. *J. Am. Water Works Assoc.* **83** (1991) 9, 97-106
- [51] Jaeger, W.; Gohlke, U.; Hahn, M.; Wandrey, C.; Dietrich, K.: Synthese und Anwendung von Flockungsmitteln. *Acta Polym.* **40** (1989), 161-170
- [52] Jin-Sung Kim, Saengchai Akeprathumchai, S.R.Wickramasinghe: Flocculation to enhance microfiltration. *J. Membr. Sci.* **182** (2001) 1-2, 161-172
- [53] Juddl, S.J.; Phillis, P.: Optimization of combined coagulation and microfiltration for water treatment. *Wat. Res.* **35** (2001) 12, 2895-2904
- [54] Kaulisch, E.-M.; Raasch, J.: Einfluss feinsten fester Partikel auf den Trennvorgang bei der Querstromfiltration. *Chem. Ing. Tech.* **67** (1995) 6, 742-745
- [55] Kennedy, M.; Zhizhong, L.; Febrina, E.; Van Hoof, S.; Shippers, J.: Effects of coagulation on filtration mechanisms in Dead-End ultrafiltration. *Water Supply* **3** (2003) 5, 109-116
- [56] Kiraly, Z.; Börner, R.H.; Findeneg, R.H.: Adsorption and Aggregation of C₈E₄ and C₈G₁ Nonionic Surfactants on Hydrophilic Silica Studied by Calorimetry. *Langmuir* **13** (1997) 13, 3308-3312
- [57] Kulicke, W.M.; Jacobs, A.: Characterization of Ultrahigh Molar Mass Cationic Water-Soluble Polyelectrolytes. *Makromol. Chem.* **61** (1992), 59-74
- [58] Kulicke, W.M.; Lenk, S.; Detzner, H.D.; Weiß, T.: Anwendung von Polyelektrolyten bei der mechanischen Fest/Flüssig-Trennung. *Chem. Ing. Tech.* **65** (1993) 5, 541-552

- [59] Kulicke, W.M.; Otto, M.; Baar A.: Improved NMR characterization of high-molecular-weight polymers and polyelectrolytes through the use of preliminary ultrasonic degradation. *Makromol. Chem.* **194** (1993) 2, 751-765
- [60] Kümmel, W.: Technische Strömungsmechanik. Theorie und Praxis. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2001
- [61] Kuntzsch, M.: Untersuchung zum Einfluss von Grenzflächeneffekten auf die Querstrom-Mikrofiltration. Diplomarbeit. Technische Universität Dresden, 1999
- [62] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R.: Dispersionen und Emulsionen. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997
- [63] Lahoussine-Turcaud, V.; Wiesner, M.R.; Bottero, J.-Y.: Fouling in tangential-flow ultrafiltration: The effect of colloid size and coagulation pre-treatment. *J. Membr. Sci.* **52** (1990), 173-190
- [64] Lahoussine-Turcaud, V.; Wiesner, M.R.; Bottero, J.-Y.; Mallevalle, J.: Coagulation Pretreatment for Ultrafiltration of a Surface Water. *J. Am. Water Works Assoc.* **82** (1990) 12, 76-81
- [65] Landau, L.D.; Lifschitz, E.M.: Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 6., Hydrodynamik. Akademie Verlag, Berlin, 1991
- [66] Leighton, D.T.; Acrivos, A.: Viscous suspension measurement of the shear induced coefficient of self-diffusion in concentrated suspensions of spheres. *J. Fluid. Mech.* **177** (1987), 109-131
- [67] Leighton, D.T.; Acrivos, A.: Viscous suspensions. *Chem. Eng. Sci.* **41** (1986), 1377-1384
- [68] Lerch, A.; Hagemeyer, G.; Gimbel, R.; Fehn, J.: A comparison of laboratory and pilot plant experiments on the combination of flocculation/ultrafiltration for direct potable water treatment of river water. *Water Supply* **3** (2003) 5, 345-352
- [69] Li, D.; Zhu, S.; Pelton, R.H.; Spafford, M.: Flocculation of dilute titanium dioxide suspensions by graft cationic polyelectrolyte. *Colloid Polym. Sci.* **277** (1999), 108-114
- [70] Machenbach, I.; Leiknes, T.; Ødegaard, H.: Coagulation/submerged hollow-fibre ultrafiltration for natural organic matter removal. *Water Supply* **3** (2003) 5, 401-407
- [71] Mahon, H.I.: US 3 228 876, 1966
- [72] Matsui, Y.; Matsushita, T.; Inoue, M.; Yamamoto, Y.; Hayashi, H.; Yonekawa, Y.: Virus removal by ceramic membrane microfiltration with coagulation pre-treatment. *Water Supply* **3** (2003) 5, 93-99
- [73] McLaughlin, J.B.: Inertial migration of a small sphere in linear shear flows. *J. Fluid Mech.* **224** (1991), 261-274
- [74] McLaughlin, J.B.: The lift on a small sphere in wall bounded linear shear flows. *J. Fluid Mech.* **246** (1993), 249-256
- [75] Membrane Separation Technologies to 2002. Report No. 1027. Freedomia Group Inc., Cleveland, OH, 1998
- [76] Michaels, A.S.; Matson, S.L.: Membranes in Biotechnology: State of the Art. *Desalination* **53** (1985), 231-258

- [77] Minegishi, S.; Jang, N.-Y.; Watanabe, Y.; Hirata, S.; Ozawa, G.: Fouling mechanism of hollow fibre ultrafiltration membrane with pre-treatment by coagulation/sedimentation process. *Water Sci. & Technol.: Water Supply* **1** (2001) 4, 49-56
- [78] Mongruel, A.; William, P.M.: Predicting the Rate of Filtration of Charged Colloidal Dispersions. *Proceedings of 7th World Filtration Congress, Budapest 1996, Band 1*, 437-441
- [79] Müller, R.H.: *Zeta-Potential und Partikelladung in der Laborpraxis. Band 37, Einführung in die Theorie, Praktische Messdurchführung, Dateninterpretation, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH, Stuttgart, 1996*
- [80] O'Neill, M.E.: A sphere in contact with a plane wall in a slow linear shear flow. *Chem. Eng. Sci.* **23** (1968), 1293-1298
- [81] Oelmeyer, G.: *Flockungsuntersuchungen im Labor- und technischem Maßstab beim Einsatz von Polyelektrolyten an Hafenschlick-Suspensionen. Dissertation, Hamburg, 2001*
- [82] Olivieri, V.P.; Parkner, D.Y., Jr.; Willingham, G.A.; Vickers, J.C.: *Proceedings of the AWWA Membrane Technology Conference, Orlando, 1990*
- [83] Ortis, J.R.; Altena, F.W.; Mahar, J.T.; Belfort, G.: Measurement of single spherical particle trajectories with lateral migration in a slit with one porous wall under laminar flow conditions. *Experiments Fluids* **4** (1986), 1-10
- [84] Panglisch, S.; Gimbel, R.: Formation of layers of Non-Brownian Particles in capillary membranes operated in Dead-End mode. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **35** (2004) 1, 77-85
- [85] Panglisch, S.: *Zur Bildung und Vermeidung schwer entfernbare Partikelablagerungen in Kapillarmembranen bei der Dead-End Filtration. Dissertation, Universität Duisburg, IWW- Mülheim, 2001*
- [86] Petzold, G.; Nebe, A.; Buchhammer, H.-M.; Lunkwitz, K.: Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants. *Colloid Polym. Sci.* **276** (1998), 125-130
- [87] Peuchot, M.; Ben Aim, R.: Improvement of crossflow microfiltration performances with flocculation. *J. Membr. Sci.* **68** (1992), 241-248
- [88] Porter, M.C.: Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **11** (1972) 3, 234-248
- [89] Porter, M.C.; Michaels, A.S.: Membrane Ultrafiltration. *Chem. Tech. (Heidelberg)* **1** (1972), 56-61
- [90] Produktbeschreibung der Praestol-Marken der Firma Stockhausen GmbH & Co. KG
- [91] Produktinformation. Membrana, www.membrana.com
- [92] Produktinformation. X-Flow, www.x-flow.com
- [93] Rautenbach, R.: *Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. VCH Weinheim, 1997*
- [94] Rautenbach, R.; Albrecht, R.: *Membrane Processes. Wiley New York, 1989*
- [95] Ripperger, S.: Berechnungsansätze zur Crossflow-Mikrofiltration. *Chem. Ing. Tech.* **65** (1993) 5, 533-540
- [96] Ripperger, S.: *Mikrofiltration mit Membranen: Grundlagen, Verfahren, Anwendungen. VCH Weinheim, 1992*

- [97] Rogers, A.N.: Economics of the application of membrane processes. Part 2. Waste water treatment. In: G. Belfort (Ed.), *Synthetic Membrane Processes: Fundamentals Water Applications*, Academic Press. New York, NY, 1984, Chap.13
- [98] Rogers, R.: Membrane technology for water and wastewater treatment. *Chem. Eng. News* **74** (1998) 34, 38-39
- [99] Rose, G.R.; St. John, M.R.; Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G. (Hrsg.): *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley, New York, (7) 1987, 211
- [100] Rubin, G.: Widerstands- und Auftriebsbeiwerte von ruhendem kugelförmigem Partikel in instationären, wandnahen laminaren Grenzschichten. Dissertation. TH Karlsruhe, 1977
- [101] Saffmann, P.G.: The lift on a small sphere in a slow shear flow. *J. Fluid Mech.* **31** (1968), 624
- [102] Saffmann, P.G.: The lift on a small sphere in a slow shear flow. *J. Fluid Mech.* **22** (1965), 385-400
- [103] Satyanarayana Chilukuri, V.V.; Marshall, A.D.; Munro, P.A.; Singh, H.: Effect of sodium dodecyl sulphate and crossflow velocity on membrane fouling during crossflow microfiltration of lactoferrin solutions. *Chem. Eng. Process.* **40** (2001), 321-328
- [104] Schäfer, I.; Fane, A.G.; Waite, T.W.: Direct coagulation pre-treatment in nanofiltration of waters rich in organic matter and calcium. *Water Sci. Technol.: Water Supply* **1** (2001A) 4, 25-33
- [105] Schlichting, H.: *Boundary-Layer Theory*. 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1977
- [106] Schock, G.: Mikrofiltration an überströmten Membranen. Dissertation. RWTH Aachen, 1985
- [107] Schönen, D.; Botzenhart, K.; Exner, M.; Feuerpfeil, I.; Hoyer, O.; Scare, C.; Szewzyk, R.: Vermeidung einer Übertragung von Cryptosporidien und Gardien mit dem Wasser. *Bundesgesundheitsbericht*, 40 (1997), 466-475
- [108] Schubert, H.: Grundlagen des Agglomerierens. *Chem. Ing. Tech.* **51** (1979) 4, 266-277
- [109] Schulz, G.; Ripperger, S.: Concentration polarization in crossflow microfiltration. *J. Membr. Sci.* **40** (1989), 173-187
- [110] Schumann, H.: Umweltverträglichkeit von Chemikalien zur Abwasserbehandlung, Texte 8. Anhang 202. Umweltbundesamt 39, 97
- [111] Schuster, C.; Kötz, J.; Parker, S.; Böhm, N.; Kulicke, W.M.; Jaeger, W.: Das Entwässerungsverhalten von Klärschlamm in Gegenwart von Polyelektrolyten. *Acta hydrochem. hydrobiol.* **25** (1997) 1, 27-33
- [112] Sigmond, R.: US Pat. 1.421.341, 1922
- [113] Soffer, Y.; Ben Aim, R.; Adin, A.: Membrane for water reuse: effect of pre-coagulation on fouling and selectivity. *Water Sci. Technol.* **42** (2000) 1/2, 367-374
- [114] Tam, C.: The drag on a cloud of spherical particles in low Reynold number flow. *J. Fluid Mech.* **38** (1969), 537-546
- [115] Thomet, A.; Gallmann, P.: Neue Milchprodukte dank Membrantrenntechnik. *FAM*, 2003

- [116] Thormasa J.S.; Durhamb, B.: Integrated water resource management: looking at the whole picture. *Desalination* **156** (2003), 21-28
- [117] Tiberg, F.; Jönsson, B.; Lindman, B.: Ellipsometry Studies of the Self-Assembly of Nonionic Surfactants at the Silica-Water Interface: Kinetic Aspects. *Langmuir* **10** (1994) 10, 3714-3722
- [118] Tiberg, F.; Jönsson, B.; Tang, J.; Lindman, B.: Ellipsometry Studies of the Self-Assembly of Nonionic Surfactants at the Silica-Water Interface: Equilibrium Aspects. *Langmuir* **10** (1994) 7, 2294-2300
- [119] Ullmann's encyclopedia of industrial Chemistry, 2002 (online Version)
- [120] van Leussen, W.: Aggregation of Particles, Settling Velocities of Mud Floccs. A Review. Physical Process in Estuaries. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1988
- [121] von Homeyer, A.; Krentz, D.-O.; Lerche, D.: Optimisation of the polyelectrolyte dosage for the dewatering sewage suspensions by mean of a new centrifugation analyser with an optoelectronic sensor. *Colloid Polym. Sci.* **277** (1999), 637-645
- [122] Wakeman, R.J.; Akay, G.: Membrane-solute and liquid-particle interaction effect in filtration. *Filt. Sep.* **37** (1997) 5, 11-519
- [123] Wessely, B.: Extinktionsmessung von Licht zur Charakterisierung disperser Systeme. Fortschritt-Berichte VDI. VDI-Verlag GmbH Düsseldorf, Reihe 8, Nr.773, 1999
- [124] Wiesner, M.R.; Chellam, S.: The Promise of Membrane Technology. *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 17, 360, A-366
- [125] Wiesner, M.R.; Clark, M.M.; Mallevalle, J.: Membrane Filtration of Coagulated Suspensions. *J. Environ. Eng.* **115** (1989) 1, 20-40
- [126] Winterwerp, H.: On the dynamics of high concentrated mud suspensions. Ph.D. thesis, Delft University of Technology, 1999
- [127] Wu, S.R.; Yaning; Han, B., Wickramasinghe: Enhanced microfiltration of yeast by flocculation. *Desalination* **147** (2002), 25-30
- [128] Yu, J.; Sun, D.D.; Tay, J.H.: Characteristics of coagulation-flocculation of humic acid with effective performance of polymeric flocculant and inorganic coagulant. *Water Sci. Technol.* **47** (2003) 1, 89-95
- [129] Zhang, T.: Optimierung der Chemikaliendosierung in den Anlagen zur Wasseraufbereitung mit Hilfe eines kontinuierlichen Flockungstestgeräts. Dissertation, Berlin, 1993
- [130] Zydney, A.L.; Colton, C.K.: A concentration polarization model for the filtrate flux in cross flow microfiltration of particulate suspensions. *Chem. Eng. Commun.* **47** (1986), 1-21
- [131] Zydney, A.L.; Colton, C.K.: A Red Cell Deformation Model for Hemolysis in Cross Flow Membrane Plasmapheresis. *Chem. Eng. Commun.* **30** (1984), 191-207
- [132] Zydney, A.L.; Colton, C.K.: Continuous Flow Membrane Plasmapheresis: Theoretical Models for Flux and Hemolysis Prediction. *Ind. Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **28** (1982), 408-412

8 Anhang

8.1 Tabelle

Tabelle 8.1-1: *Ergebnisse der Versuchsreihe 3*

No	Δp_{tM}	pH	Titandioxid	V_{Sus}	PFM	c_{PFM} in Suspension	Drehzahl	Deckschichthöhe	m_D (nass)	m_D (trocken)
	bar		g/l	ml		mg/l	l/min	mm	g	g
1	0,25	7	13,333	300	2500	2,487	0	0,5	6,23	4,02
2	0,25	7	13,333	300	2500	2,487	250	0,556	6,28	3,96
3	0,25	7	13,333	300	2500	4,9505	0	0,72	6,59	4,06
4	0,25	7	13,333	300	2500	4,950	250	0,676	6,73	4,04
5	0,25	7	13,333	300	2500	9,803	0	0,62	6,46	3,96
6	0,25	7	13,333	300	2500	9,803	250	0,643	6,48	3,96
7	0,25	7	13,333	300	2500	14,563	0	0,703	6,61	3,96
8	0,25	7	13,333	300	2500	19,230	0	1,217	6,82	3,77
9	0,25	7	13,333	300	2500	19,230	250	0,786	6,47	3,6
10	0,25	7	13,333	300	630	2,487	0	0,66	6,52	3,95
11	0,25	7	13,333	300	630	2,487	250	0,663	6,42	3,94
12	0,25	7	13,333	300	630	4,950	0	0,7	6,56	3,94
13	0,25	7	13,333	300	630	4,950	250	0,776	7,19	4,16
14	0,25	7	13,333	300	630	9,803	0	0,816	6,77	3,98
15	0,25	7	13,333	300	630	9,803	250	0,673	6,86	4,09
16	0,25	7	13,333	300	630	14,563	0	0,8975	6,82	3,95
17	0,25	7	13,333	300	630	14,563	250	0,625	6,95	4,06
18	0,25	7	13,333	300	630	19,230	0	0,91	6,81	3,94
19	0,25	7	13,333	300	630	19,230	250	0,6375	6,67	3,9
20	0,25	7	13,333	300	-	0	0	0,53	6,07	3,38
21	0,25	7	13,333	300	-	0	250	0,53	5,99	3,91

8.2 Ableitung der analytischen Lösung für den Fall der Mikrofiltration einer partikelfreien Lösung

Entlang der Kapillare variieren kontinuierlich die Prozessparameter aufgrund der sich verändernden Strömungsverhältnisse. Die lokalen Prozessparameter können deswegen durch die Kombination mit dem Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofil ermittelt werden. In Abbildung 8.2-1 ist die schematische Darstellung einer porösen Kapillare zu sehen.

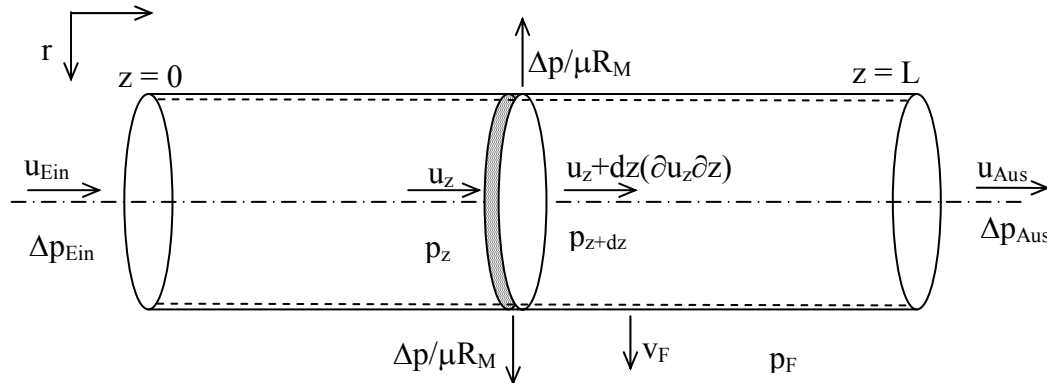


Abbildung 8.2-1: Schematische Darstellung der porösen Kapillare

Zur Beschreibung des Filtrationsprozesses entlang einer Kapillare dienen die Navier-Stokes-Gleichung und die Kontinuitäts-Gleichung. Die Navier-Stokes-Gleichung für reibungsbehaftete und kompressible Fluide in einem porösen Rohr lässt sich wie folgt in Zylinderkoordinaten schreiben [65]:

r-Richtung:

$$\rho \left(v \frac{\partial v}{\partial r} + u \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} - \frac{v}{r^2} \right) \quad \text{Gleichung 8.2-1}$$

φ -Richtung:

$$\rho \left(\frac{\partial u_\varphi}{\partial t} + v \frac{\partial u_\varphi}{\partial r} + \frac{u_\varphi}{r} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \varphi} + u \frac{\partial u_\varphi}{\partial z} + \frac{v u_\varphi}{r} \right) = f_\varphi - \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left(\frac{\partial^2 u_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\varphi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_\varphi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 u_\varphi}{\partial z^2} - \frac{u_\varphi}{r^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v}{\partial \varphi} \right)$$

Gleichung 8.2-2

z-Richtung:

$$\rho \left(v \frac{\partial u}{\partial r} + u \frac{\partial u}{\partial z} \right) = \frac{\partial p}{\partial z} + \eta \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad \text{Gleichung 8.2-3}$$

Aufgrund der gleichmäßigen Porenverteilung und der Symmetrie gilt:

$$v_\varphi = 0 \quad \text{Gleichung 8.2-4}$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = 0 \quad \text{Gleichung 8.2-5}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = 0 \quad \text{Gleichung 8.2-6}$$

Die axiale Geschwindigkeit u ist eine Funktion der radialen Koordinate und ist von der anderen Koordinate unabhängig. Nach Vereinfachung der Gleichung 8.2-1, Gleichung 8.2-2 und Gleichung 8.2-3 ergibt sich:

$$\rho \left(v \frac{\partial v}{\partial r} + u \frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} - \frac{v}{r^2} \right) \quad \text{Gleichung 8.2-7}$$

$$\rho \left(v \frac{\partial u}{\partial r} + u \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad \text{Gleichung 8.2-8}$$

Für den Fall der Filtration einer partikelfreien Lösung ist eine analytische Lösung dieses Gleichungssystems möglich. Bei ausgebildetem Strömungsprofil in nicht porösen Kapillaren verschwindet die Fließgeschwindigkeit in radialer Richtung v ($v = 0$). Die axiale Fließgeschwindigkeit in der Kapillare v ist von z unabhängig ($\frac{\partial v}{\partial z} = 0$). Die Viskosität des Fluides η ist als konstant zu betrachten. Der Druck p ist unabhängig von der radialen Koordinate r und ändert sich in axialer Richtung ($\frac{\partial p}{\partial r} = 0$). Dies vereinfacht Gleichung 8.2-7 und Gleichung 8.2-8 zu:

$$\frac{dp}{dz} = \eta \left(\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} \right) \quad \text{Gleichung 8.2-9}$$

Die Triebkraft dieses Stromes ist der eingeführte Druckgradient $\Delta p/L$. Die Effekte der Schwerkraft wurden von der Gleichung ausgelassen. Die Integration führt zu:

$$u = \frac{1}{4\eta} \frac{\Delta p}{L} r^2 + A \ln r + B \quad \text{Gleichung 8.2-10}$$

A und B sind Integrationskonstanten, welche sich mit den Randbedingungen berechnen lassen. Die Überströmgeschwindigkeit im Rohr ist endlich begrenzt; daraus folgt, dass A gleich null ist. An der Rohrwand ($r = R$) haftet das Fluid, so dass $u = 0$ (Haftbedingung) ist. Daraus erhält man:

$$B = -\frac{1}{4\eta} \frac{\Delta p}{L} R^2 \quad \text{Gleichung 8.2-11}$$

Folglich ist das Geschwindigkeitsprofil in einem Rohr:

$$u = \frac{R^2}{4\eta} \left(-\frac{\Delta p}{L} \right) \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad \text{Gleichung 8.2-12}$$

Aus der Gleichung 8.2-12 ergibt sich durch Integration der Volumenstrom Q :

$$Q = \int_0^R 2\pi r u = \frac{\pi R^4}{8\eta} \left(-\frac{\Delta p}{L} \right) \quad \text{Gleichung 8.2-13}$$

Die mittlere Geschwindigkeit \bar{u} lässt sich berechnen:

$$\bar{u} = \frac{R^2}{8\eta} \left(-\frac{\Delta p}{L} \right) \quad \text{Gleichung 8.2-14}$$

Das Geschwindigkeitsprofil in dem Rohr ergibt sich zu:

$$u = 2\bar{u} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad \text{Gleichung 8.2-15}$$

Demnach ist das Geschwindigkeitsprofil eine Parabel und die maximale Geschwindigkeit, welche an der Rohrmitte eintritt, ist doppelt so groß wie die mittlere Geschwindigkeit. Für eine bestimmte Rohrleitung ist die genügende Triebkraft, um eine gegebene mittlere Geschwindigkeit zu erreichen, wie folgt gegeben:

$$\Delta p = -\frac{8\eta\bar{u}}{R^2} \quad \text{Gleichung 8.2-16}$$

Gleichung 8.2-13 ist die *Hagen–Poiseuille-Gleichung*, deren dimensionslose Form ist:

$$\lambda = \frac{\frac{D\Delta p}{\rho\bar{u}^2}}{2} = \frac{\frac{64}{\rho\bar{u}D}}{\frac{\rho\bar{u}D}{\eta}} = \frac{64}{\text{Re}} \quad (\text{Re} < 2100) \quad \text{Gleichung 8.2-17}$$

Dabei ist λ der Reibungsfaktor und $\text{Re} = \frac{\rho\bar{u}D}{\eta}$

Bei porösen Materialien gilt die Haftbedingung nicht mehr. Trotzdem wurden die oben geschriebenen Gleichungen auch in porösen Kapillaren verwendet, weil der Filtratstrom direkt an der Membranwand im Vergleich mit dem Hauptstrom klein ist und vernachlässigt werden kann. (Bei sehr großem Filtratstrom entsteht aber dann eine Verzögerung der Umstellung der Stromregime $\text{Re} = 2300 \rightarrow \text{Re} = 4000$ in der porösen Kapillare.) Daher kann hier Hagen–Poiseuille verwendet werden. Dementsprechend lässt sich der lokale Druckgradient wie folgt darstellen:

$$\bar{u} = \frac{R^2}{8\eta} \left(-\frac{\Delta p}{L} \right) \quad \text{Gleichung 8.2-18}$$

oder:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{8\eta}{R^2} \bar{u} \quad \text{und daraus:} \quad \frac{d\bar{u}}{dz} = -\frac{d^2 p}{dz^2} \frac{d_K^2}{32\eta} \quad \text{Gleichung 8.2-19}$$

Filtergleichung der partikelfreien Lösung:

$$v_F = \frac{\Delta p}{\eta_F R_M} = \frac{p - p_0}{\eta_F R_M} \quad \text{Gleichung 8.2-20}$$

Angenommen, dass die Rückhaltungsrate 100 % ist, dann ist $\eta_F = \eta$.

Aus Gleichung 8.2-19 und Gleichung 8.2-20 ergibt sich dann:

$$\frac{dp^2}{d^2z} = \frac{(p - p_0)128}{d_K^3 R_M} \quad \text{Gleichung 8.2-21}$$

Randbedingungen:

$$p|_0 = p_{R,Ein}$$

$$\left. \frac{dp}{dz} \right|_0 = -\frac{32\eta}{d_K^2} u_{Ein}$$

Gleichung 8.2-21 lässt sich analytisch lösen:

$$p(z) = p_F + (p_{R,Ein} - p_F) \cosh(\sqrt{A}z) + \frac{B}{\sqrt{A}} \sinh(\sqrt{A}z) \quad \text{Gleichung 8.2-22}$$

wobei:

$$A = \frac{128}{d_K^3 R_M}$$

$$B = -\frac{32\eta}{d_K^2} u_{Ein}$$

Aus der Gleichung 8.2-14 lässt sich die Überströmgeschwindigkeit berechnen:

$$\bar{u}(z) = \bar{u}_{Ein} - \frac{C}{\sqrt{A}} \left[(p_{Ein} - p_F) \sinh(\sqrt{A}z) + \frac{B}{\sqrt{A}} (\cosh(\sqrt{A}z) - 1) \right] \quad \text{Gleichung 8.2-23}$$

mit:

$$C = \frac{4}{d_K R_M \eta}$$

Der Filtratstrom lässt sich wie folgt berechnen:

$$v_F(z) = \frac{(p_{R,Ein} - p_F) \cosh(\sqrt{A}z) + \frac{B}{\sqrt{A}} \sinh(\sqrt{A}z)}{R_M \eta} \quad \text{Gleichung 8.2-24}$$