

Membranfouling durch Tenside:
Methoden zur Charakterisierung
des Membranfouling durch Tenside
und deren Anwendung zur Auswahl geeigneter Membranen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von
Dipl.-Chem. Sophia Kaufmann

Saarbrücken
2008

Tag des Kolloquiums:	28.11.2008
Dekan:	Prof. Dr. U. Müller
Berichterstatter:	Prof. Dr. W.F. Maier
	Prof. Dr. H.P. Beck

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen der Projektarbeit zur Entwicklung eines Online-Messsystems für die Bestimmung von Schwermetallen in Prozess- und Abwässern während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der Gesellschaft für umweltkompatible Prozesstechnik mbH und in Zusammenarbeit mit dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W.F. Maier und Herrn Prof. Dr.-Ing. V. Mavrov für die Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. H.P. Beck für die wissenschaftliche Betreuung und die zahlreichen Anregungen sowie die konstruktive Kritik.

Ich bedanke mich ganz herzlich beim gesamten Team der upt GmbH für deren fachliche Zusammenarbeit und technische Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. M. Willems und seinem Analytiklabor für die Hilfe bei der Einarbeitung im Laborbetrieb und die Unterstützung bei der Durchführung der endlosen Analysenserien.

Weiterhin möchte ich Frau Dr.-Ing. M. Sartor, Herrn Dr.-Ing. M. Kaschek und Herrn MSc M. Mohrdieck für die Hilfestellung bei der Einarbeitung in das Themengebiet der Membrantrenntechnik und der Zetapotenzialbestimmungen und die ausdauernde Diskussionsbereitschaft danken. Frau Dipl.-Ing. S. Verplancke und nicht zuletzt meinem Diplomanden Herrn Dipl.-Ing. P. Becker danke ich für Entwicklung und Aufbau der Pilotanlage sowie für die geduldige Durchführung zahlloser Versuchsreihen. Herzlichen Dank für die investierte Zeit und Bereitschaft, sich in Fächer übergreifende Fragestellungen einzuarbeiten.

Mein Dank gilt ebenso der Arbeitsgruppe von Prof. Beck, speziell Frau Dr. Chr. Klein und Frau Dr. N. Dietrich für die gute Zusammenarbeit im Projekt.

Abschließend danke ich meinem Mann und meiner Familie für die unendliche Geduld und Rücksichtnahme sowie die organisatorische Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	6
Abstract	7
1. Einleitung	8
2. Grundlagen	12
2.1 Tenside.....	12
2.1.1 Aufbau und Klassifizierung.....	13
2.1.2 Eigenschaften von Tensiden und typische Einsatzgebiete.....	14
2.1.3 Adsorptionsmechanismen von Tensiden an Festkörperoberflächen.....	20
2.1.4 Methoden zur Charakterisierung der Wechselwirkungen von Tensiden und festen Oberflächen.....	33
2.2 Druckgetriebene Membranprozesse.....	40
2.2.1 Grundlagen der Filtration.....	41
2.2.2 Aufbau und Eigenschaften von Membranen.....	43
2.2.3 Membranfouling.....	45
3. Material und Methoden	49
3.1 Membrancharakterisierung.....	49
3.1.1 Reinwasserfluss /-permeabilität.....	49
3.1.2 Blasendruckmethode (Bubble Point) und Flow-Pore Methode.....	50
3.1.3 Molecular Weight Cut Off (MWCO).....	52
3.1.4 Adsorptionsisotherme.....	53
3.1.5 Zetapotenzial.....	54
3.1.6 Kontaktwinkel.....	55
3.2 Membranfiltration.....	57
3.2.1 Apparatur/Filtrationsanlage.....	57
3.2.2 Membranen und Modelllösungen.....	59
3.2.3 Experimente.....	62
3.3 chemische Analytik.....	64
3.3.1 Tensidnachweis.....	64
3.3.2 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).....	64
3.3.3 Kohlenwasserstoff-Index.....	65
3.3.4 Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC).....	65
3.3.5 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB).....	65
4. Auswahl geeigneter Membranen	66
4.1 Reinwasserfluss.....	66
4.2 Porengrößenanalyse.....	69
5. Methoden zur Charakterisierung der Wechselwirkungen von Tensiden mit porösen Oberflächen	75
5.1 Ergebnisse der Membrancharakterisierung.....	75
5.1.1 Ergebnisse der Tensidadsorption.....	75
5.1.2 Ergebnisse der Zetapotenzialbestimmung.....	79
5.1.3 Ergebnisse der Kontaktwinkelbestimmung.....	83
5.1.4 Ergebnisse der Flussentwicklung.....	91
5.1.5 Ergebnisse der Rückhaltuntersuchungen.....	96
5.2 Interpretation der Charakterisierungsergebnisse.....	100
5.2.1 Tensidadsorptionsmechanismen und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der keramischen Membranen.....	102

5.2.2 Tensidadsorptionsmechanismen und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der polymeren Membranen	125
6. Einsatz der Charakterisierungsmethoden zur Materialauswahl für spezifische Trennprobleme	147
6.1 Chemische Analyse von realen Abwässern	148
6.2 Minimierung der Wechselwirkungen (Konditionierung).....	149
6.2.1 Auswahl von Membranen	149
6.2.2 Experimente	152
6.3 Maximierung der Wechselwirkungen (vorgesaltete Adsorption)	154
6.3.1 Auswahl von Materialien	154
6.3.2 Experimente	156
7. Ergebnisse und Diskussion der Anwendungsbeispiele	157
7.1 Minimierung der Wechselwirkungen durch gezielte Konditionierung.....	157
7.1.1 anionisches Tensid	158
7.1.2 nichtionisches Tensid	161
7.1.3. Kontrolle des Konditionierungsergebnisses an einer realen Abwasserprobe	165
7.2 Maximierung der Wechselwirkungen durch gezielte Materialauswahl und Konditionierung	172
7.2.1 Vergleich der Trenneigenschaften der ausgewählten Adsorber.....	172
7.2.2 Optimierung des Lew1064 für die Abwasservorbehandlung.....	175
7.2.3 Kombinierte Anwendung von Tensidadsorber und Keramikmembran	179
8. Schlussfolgerungen und Ausblick	187
Literaturverzeichnis.....	194

Zusammenfassung

Tenside in Prozess- und Abwässern können erhebliche Probleme verursachen, wenn sie mittels Membranfiltration behandelt werden. Durch die spezifischen Eigenschaften der Tenside, wie z.B. Mizellbildung und Grenzflächenadsorption ist deren quantitatives Abtrennen ausgesprochen schwierig. Adsorbieren die Tenside auf der Membranoberfläche oder in deren Poren, ändern sich die Filtrations- und Trenneigenschaften – es kommt zum Fouling.

Ziel dieser Arbeit ist es, Methoden zur Charakterisierung des Fouling von Membranen durch Tenside zu untersuchen. Dabei sollen sowohl die Filtrations- als auch die Oberflächeneigenschaften der Membran genauer betrachtet werden, da nur deren Kombination eine Aussage über Ursache und Auswirkung des Fouling zulassen. Bei Kenntnis der vorhandenen Tenside und des Adsorptionsmechanismus kann mit Hilfe dieser Charakterisierungsdaten die am besten geeignete Membran ermittelt bzw. ein Konditionierungs- / Reinigungsverfahren für die Membran entwickelt werden.

Untersuchungen mit Modelltensiden zeigen die grundlegenden Reaktionen und Folgen für die Filtrations- und Oberflächeneigenschaften keramischer und polymerer Membranmaterialien. Der direkte Zusammenhang zwischen Adsorptionsmechanismus und veränderten Membraneigenschaften wird dargestellt. Am Beispiel einer Abwasserbehandlung für die Schwermetallanalytik werden Membranauswahl und Konditionierung anhand der Charakterisierungsdaten für einen Anwendungsfall beschrieben und der erfolgreiche Einsatz nachgewiesen.

Abstract

Surfactants in process and waste water can cause serious problems, if they are treated with membrane filtration. Due to the specific properties of surfactants, e.g. micelle formation and interface adsorption, their quantitative separation is complicated. As soon as surfactants adsorb onto the membrane surface or into its pores the filtration and separation properties change – fouling will occur.

The intention of this scientific work is to examine methods for characterizing membrane fouling by surfactants. Therefore, filtration as well as surface properties of the membrane are surveyed, because this combination makes a conclusion concerning reasons and effects of fouling possible. In case the present surfactants and their mechanisms of adsorption are known, these methods of characterization facilitate the ultimate membrane selection and their efficient conditioning and cleaning.

Experiments with technically pure surfactants demonstrate basic reactions and consequences for filtration and surface properties of ceramic and polymeric membrane material. The straight relationship between adsorption mechanism and modified properties is visualised as well as the successful application of the characterization data to membrane selection and conditioning is proved with the help of the example of a developed waste water treatment plant for heavy metal analysis.

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-Projektes „*Entwicklung von Online-Messsystemen zur vollautomatischen Bestimmung von Schwermetallen in Prozess- und Abwässern der metallverarbeitenden Industrie*“ angefertigt. Ziel des Teilprojektes war es, eine Probenvorbereitungseinheit auf Basis der Membrantrennverfahren für die Schwermetallanalytik zu entwickeln und aufzubauen. Die Probenvorbereitung sollte dabei folgende Kriterien erfüllen:

- Entfernung aller die Schwermetallanalytik störenden Stoffe aus den zu untersuchenden Wasserproben, wobei der Schwermetallgehalt nicht verändert werden durfte (selektive Abtrennung).
- Realisierung einer vollautomatischen Probenvorbereitung, die in kurzen Zeitintervallen aufbereitete Wasserproben für die angeschlossene Analytik zur Verfügung stellte.
- Eliminierung der Verschleppung von Probe- oder Reinigungsresten.
- Gewährleistung einer vollautomatischen Reinigung der Anlage und eines Langzeitbetriebes mit geringem Wartungsaufwand.

Membranfiltrationsverfahren werden seit vielen Jahren sehr erfolgreich in diversen Industriezweigen und für die verschiedensten Anwendungen eingesetzt. Als wichtige Beispiele sind zu nennen:

- die Trinkwasseraufbereitung,
- die Prozess- und Abwasserreinigung,
- die Trennung und Reinigung von chemischen und pharmazeutischen Produkten [Schlichter, 2003; Rautenbach, 1981].

Die Vorteile dieser Verfahren gegenüber herkömmlichen Stofftrennverfahren liegen zum einen in der Geschwindigkeit der Aufbereitung sowie dem Umstand, dass sich ein großer Chemikalien- und Energieeinsatz erübrigt. Membrantrennverfahren ermöglichen die Separation von Stoffgemischen ohne die einzelnen Komponenten chemisch oder thermisch zu belasten bzw. zu verändern [Wendler, 2003]. Über die Auswahl des Membranmaterials und der Porengröße ist eine selektive Abtrennung von Komponenten möglich.

Beim Einsatz von Membranen zur Stofftrennung kann es zu Wechselwirkungen zwischen der Membran und einzelnen Komponenten des Stoffgemisches kommen, die den Filtrationsprozess und/oder die Trenneigenschaften der Membran verändern [Goers, 2001; Geitner, 1996]. Diese Wechselwirkungen können positiver Natur sein, wie z.B. bei den Nanofiltrationsmembranen, die aufgrund ihrer Oberflächenladung ausschließlich Kationen bzw. Anionen permeieren lassen und so die Selektivität der Trennung noch verbessern. Negative Auswirkungen umfassen hauptsächlich die Foulingphänomene. Dabei können die Membranporen durch adsorbierte Schichten verengt werden, durch Partikel verblocken oder durch einen dichten Film von zurückgehaltenen Komponenten auf der Membranoberfläche ihre Trenn- und Fließeigenschaften ändern [Schlichter, 2003]. Vor allem die Adsorption von Inhaltsstoffen an der Membran ist im Vorfeld der Filtration oft nur schwer abzuschätzen und muss bei der Membranauswahl beachtet werden. In diesem Zusammenhang sind die grenzflächenaktiven Substanzen, vor allem die Tenside, besonders zu berücksichtigen, da sie in zahlreichen Anwendungsfeldern vorkommen und bevorzugt an Grenzflächen adsorbieren [Myers, 2005; Stache, 1981].

Nach intensiver Untersuchung zahlreicher Prozess- und Abwässer im Rahmen des Projektes stellten sich die in nahezu allen Proben enthaltenen Tenside als besonders schwerwiegende Störstoffe sowohl für die Schwermetallanalytik als auch für die Aufreinigung der Proben mittels Membrantrennverfahren heraus. In der Analytik verursachten die Tenside störende Nebenreaktionen und machten eine präzise Probendosierung durch das Herabsetzen der Oberflächenspannung unmöglich. Für das Membrantrennverfahren sorgten sie in mehrfacher Hinsicht für Komplikationen. So kam es bei einigen Abwasserproben durch die enthaltenen Tenside zur Verblockung von Membranen, bei anderen zur erheblichen Flussteigerung. Bei sehr ähnlichen Membranmaterialien und -porengrößen wurden unerwartete Unterschiede im Verhalten festgestellt, wohingegen andere, sehr verschiedene Membranen vergleichbar reagierten. Des Weiteren war deshalb nicht in allen Fällen eine erfolgreiche Reinigung der Membran möglich.

Die beobachteten Reaktionen der Membranen mit den verschiedenen Abwässern sollten durch systematische Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit genauer betrachtet und aufgeklärt werden.

Um die verschiedenen Einflüsse von Tensiden auf den Filtrationsprozess untersuchen und herausstellen zu können, müssen ausgewählte Membraneigenschaften und deren Änderungen

durch den Tensidkontakt genauer untersucht werden. Dafür stehen verschiedene Charakterisierungsmethoden zur Verfügung, wie z.B.:

- Reinwasserpermeabilität,
- Porengrößenverteilung oder
- Trennleistung/Rückhaltevermögen,

die standardgemäß bei der Membrancharakterisierung eingesetzt werden [Schlichter, 2003; Mohrdieck, 2007]. Mit diesen Methoden lassen sich jedoch ausschließlich die Auswirkungen von Tensidlösungen auf die Membranfiltration, nicht aber die Ursachen beschreiben. Da sich die Effekte je nach Tensidlösung und Membran von positiver Flussteigerung und erhöhter Selektivität bis hin zu vollständiger und teils irreversibler Membranverblockung unterscheiden, müssen deren Ursachen genau aufgeklärt und bei der Auswahl von Membranen berücksichtigt werden.

Es kann als bekannt vorausgesetzt werden, dass die Reaktion von Tensidmolekülen auf ihre Umgebung und speziell auf feste Grenzflächen von zahlreichen Faktoren abhängt, wie z.B.:

- Molekülaufbau,
- Tensidkonzentration und
- Grenzflächeneigenschaften [Myers, 2005].

Zur Aufklärung der Wechselwirkungsphänomene müssen demnach die Membranoberflächen- und Tensideigenschaften genau untersucht werden.

Eine wichtige Tensideigenschaft ist die Grenzflächenadsorption. Zahlreiche Wissenschaftler haben diverse Adsorptionsmodelle und –mechanismen entwickelt, die durch die oben genannten Faktoren bestimmt werden. Sie unterscheiden sich dabei hauptsächlich in der Anordnung der Tensidmoleküle auf der Oberfläche und weniger bezüglich Mechanismus oder Kinetik [Paria, 2004]. Am Verlauf der **Adsorptionsisotherme**, d.h. der konzentrationsabhängigen Beladung der Grenzfläche kann zwischen den grundlegenden Adsorptionsmechanismen unterschieden werden [Paria, 2004; Rupprecht, 1991; Dabiri, 2002]. Dabei spielen vor allem die Ladungsverhältnisse und die Verteilung der hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften am Tensidmolekül und an der Grenzfläche eine ausschlaggebende Rolle. Die Molekülstruktur des Tensids gibt Aufschluss über eventuelle Ladungsträger der Kopfgruppe und über das hydrophil-lipophile Gleichgewicht (HLB). Zur Aufklärung der Ladungsverhältnisse auf festen Oberflächen stehen elektrokinetische

Methoden, wie die **Zetapotenzialbestimmung** zur Verfügung [Stern, 1927; Sartor, 2006]. Die Hydrophilie hingegen kann über die Messung des **Kontaktwinkels** von Wasser auf der Oberfläche bestimmt werden [Wendler, 2003; Krüss, 2006]. Demnach sollte durch die zusätzliche Charakterisierung von:

- Adsorptionsisotherme,
- Zetapotenzial und
- Kontaktwinkel der Membran

der Adsorptionsmechanismus des entsprechenden Tensids auf der ausgewählten Membran und folglich die Auswirkungen auf den Filtrationsprozess genau bestimmt werden können. Die Membranauswahl für ein gegebenes Trennproblem soll so auf wenige Charakterisierungsuntersuchungen beschränkt werden und aufwendige sowie langwierige Testserien unnötig machen. Des Weiteren entsteht bei genauer Kenntnis der Wechselwirkungen und der daraus folgenden Effekte auf die Filtration die Möglichkeit, Membranoberflächen für gezielte Anwendungen zu konditionieren und so deren Leistungsfähigkeit zu steigern.

Um die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Tensidadsorption und veränderten Membraneigenschaften zu verdeutlichen, werden zunächst Laboruntersuchungen mit verschiedenen Membranmaterialien und reinen Einzeltensidlösungen durchgeführt und die Änderungen der Eigenschaften mittels der oben aufgeführten Charakterisierungsmethoden aufgezeigt. Auf diese Weise werden die folgenden Parameter untersucht:

- die Leistungsfähigkeit der ausgewählten Charakterisierungsmethoden für die Tensid - Membran Wechselwirkungen,
- die Materialabhängigkeit der Foulingeffekte durch Tenside und
- die Adsorptionsmechanismen verschiedener Tenside in Abhängigkeit von Oberflächenladung und Hydrophilie der Membran.

Schließlich wird die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf die Membranauswahl und die Entwicklung der Probenvorbereitungseinheit im Rahmen des oben erwähnten Teilprojektes demonstriert.

2. Grundlagen

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung des Membranfouling durch Tenside und deren Auswertung sind Kenntnisse auf zwei Gebieten Voraussetzung:

- Tenside und
- druckgetriebene Membranprozesse.

Um die Wechselwirkungen zwischen Tensiden und Membranen beschreiben und ihre Ursachen erörtern zu können, müssen zum einen der **Aufbau** und die daraus folgenden **Eigenschaften** der Tenside bekannt sein. Eine herausragende Eigenschaft der Tenside ist deren **Adsorptionsverhalten** an Grenzflächen, worauf in diesem Kapitel besonders eingegangen wird. Für die **Charakterisierung der Wechselwirkungen** in Hinblick auf die Änderungen der Oberflächeneigenschaften stehen zwei Methoden zur Verfügung, Zetapotenzial und Kontaktwinkel, deren Grundlagen im Anschluss beschrieben werden.

Im zweiten Teil werden die **Grundlagen der Mikro- und Ultrafiltration**, sowie der **Aufbau und die Eigenschaften von Membranen** dargestellt. Dies soll Einblick in die Grundprinzipien der Membranfiltration geben, um die Störungen, die bei diesem Prozess durch Tenside hergerufen werden können, einschätzen zu können. Abschließend werden die verschiedenen Ursachen der Störungen – des **Membranfouling** – näher beschrieben.

2.1 Tenside

Tenside (lat. *tensus* – gespannt) oder **grenzflächenaktive Substanzen** zeichnen sich dadurch aus, dass sie bevorzugt an der Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Phasen adsorbieren, da sie aufgrund ihrer Molekülstruktur duale Eigenschaften besitzen: lyophil und lyophob [Myers, 2005; Hummel, 1996]. Sie sind so in der Lage, Grenzflächeneigenschaften von Systemen zu verändern.

Werden die Eigenschaften der beiden Molekülteile auf das Lösungsmittel allgemein bezogen, ist der eine Teil Lösungsmittel anziehend = lyophil und der andere Lösungsmittel abweisend = lyophob. Ist das Lösungsmittel Wasser, was für die meisten Anwendungen zutrifft, wird von **hydrophil und hydrophob** gesprochen. Um die Eigenschaften von Tensiden und deren

Auswirkungen in verschiedenen Systemen verstehen und gezielt anwenden zu können, muss die Struktur des Moleküls genau betrachtet werden.

2.1.1 Aufbau und Klassifizierung

Ein Tensid besteht im Allgemeinen, wie in Abb. 1 dargestellt, aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einer hydrophoben Schwanzgruppe.

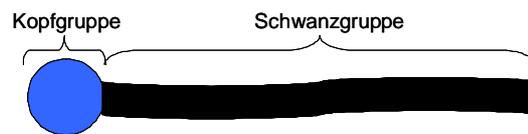


Abb. 1 Schematischer Aufbau eines Tensidmoleküls; hydrophile Kopfgruppe und hydrophobe Schwanzgruppe

Der Tensidkopf weist eine ionische oder stark polarisierte Gruppe auf, welche die Wasserlöslichkeit des Moleküls bestimmt. Die Schwanzgruppe ist ein langkettiger, Wasser abweisender Kohlenwasserstoffrest [Myers, 2005; Stache, 1981; Hummel, 1996].

Die gebräuchlichste chemische **Klassifizierung** von Tensiden basiert auf der Natur der hydrophilen Kopfgruppe. Die Unterteilung in Untergruppen erfolgt nach der Art der Kohlenwasserstoffkette. Es ergeben sich vier große Tensidklassen, die in Tab. 1 zusammengefasst sind.

Tab. 1 Chemische Klassifizierung von Tensiden anhand der Kopfgruppen [nach Myers, 2005]

Tensidklasse	polare Gruppe	Molekülstruktur
anionisch	-COO ⁻ (Carboxylat); -SO ₃ ⁻ (Sulfonat); -OSO ₃ ⁻ (Sulfat)	
kationisch	R ₄ N ⁺ (quartäre Ammoniumgruppe)	
nichtionisch	-OH (Polyalkohol); -O- (Polyether)	
zwitterionisch	-COO ⁻ und R ₄ N ⁺ ; RN ⁺ -R ₂ -SO ₃ ⁻ (Betaine)	

Demnach enthalten ionische Tenside eine Kopfgruppe, die in Lösung dissoziiert und so ionische Gruppen freisetzen. Bei anionischen Tensiden verbleibt die negative Ladung am Molekül, bei kationischen die jeweils positive Ladung. Die Klasse der nichtionischen Tenside enthält keine dissoziierbaren funktionellen Gruppen. In diesem Fall bilden stark polarisierbare Gruppen wie Polyalkohole oder Polyether die hydrophile Kopfgruppe und machen das Molekül wasserlöslich. Eine vierte Tensidklasse enthält sowohl potentielle positive und negative funktionelle Gruppen und wird daher als amphoter oder zwitterionisch bezeichnet.

Als hydrophobe Schwanzgruppen kommen vorrangig langkettige Kohlenwasserstoffe in Frage, wobei die Variationsmöglichkeiten in Länge und Form der Ketten sehr groß sind. Zu den Hauptvertretern zählen:

- unverzweigte Alkylketten mit durchschnittlich 8 bis 22 C-Atomen
- verzweigte Alkylketten mit durchschnittlich 8 bis 22 C-Atomen
- ungesättigte Alkylketten
- Alkylbenzole mit durchschnittlich 8 bis 15 C-Atomen und verschiedenen Substitutionsmustern [Myers, 2005].

Wie in Kapitel 2.1.2 genauer beschrieben, können sich die Eigenschaften eines Tensids bereits bei der Verlängerung der C-Kettenlänge um eine Methylgruppe oder bei unterschiedlichen Kopfgruppen deutlich ändern. Somit ist die richtige Auswahl eines Tensids oder gar einer Mischung für eine bestimmte Anwendung äußerst schwierig und erfordert in der Regel umfangreiche Tests und Untersuchungen.

2.1.2 Eigenschaften von Tensiden und typische Einsatzgebiete

Aufgrund der Struktur der Moleküle besitzen Tenside besondere Eigenschaften. Dazu zählen:

- Änderung von Grenzflächeneigenschaften
- Mizellbildung
- Oberflächenaggregatbildung.

Zur Beschreibung dieser Eigenschaften gibt es eine Reihe tensidspezifischer Messgrößen, die im folgenden Kapitel ebenfalls erläutert werden. Hervorzuheben sind dabei:

- kritische Mizellbildungskonzentration; CMC
- Aggregationszahl n
- kritische Hemimizellkonzentration; HMC

- hydrophil-lipophiles Gleichgewicht; HLB und
- Trübungspunkt (speziell nichtionische Tenside).

Alle oberflächenaktiven Substanzen einschließlich der Tenside halten sich aufgrund ihres Molekülaufbaus bevorzugt an Phasengrenzen auf. Nur ein Teil des Tensidmoleküls, die Kopf- oder die Schwanzgruppe, kann lösungsmittelfreundlich sein. Der jeweils andere Teil ist stets bestrebt, den Kontakt mit diesem Medium zu reduzieren. Dies geschieht bei geringen Tensidkonzentrationen vornehmlich durch Orientierung der Moleküle an der Phasengrenze (Grenzflächen-Adsorption), indem der lyophile Teil zur Lösung und der lyophobe Teil zur Phasengrenze ausgerichtet wird. Bei höheren Konzentrationen kommt es zum Zusammenballen der Moleküle (Aggregation) bzw. zu Niederschlagsbildung oder Phasenabtrennung [Myers, 2005]. All dies hat eine Reduzierung der Freien Energie des Gesamtsystems und somit eine Stabilisierung zur Folge. Die Orientierung der Moleküle an der Phasengrenze führt zusätzlich zur **Änderung von Grenzflächeneigenschaften**. So wird z.B. an der Grenzfläche flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig die Grenzflächenspannung herabgesetzt, was eine Mischung der beiden flüssigen Phasen bzw. eine Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche ermöglicht. An der Grenzfläche fest-flüssig wird das Benetzungsverhalten des Feststoffes verändert wodurch wichtige Anwendungen möglich werden (tropfenfreies Trocknen von Oberflächen, Wasser abweisende oder aufsaugende Textilien u.v.m.). Besonders wichtig für die Änderung der Grenzflächeneigenschaften sind die Anordnung und Orientierung der Tensidmoleküle. Sie bestimmen das Ausmaß und die Richtung der Änderung und werden von zahlreichen Faktoren, wie der Tensidstruktur, den Phaseneigenschaften, möglichen Lösungszusätzen und der Temperatur beeinflusst (vgl. Kapitel 2.1.3). Die Aufklärung der Ausrichtung der Moleküle für einen bestimmten Fall erfordert zahlreiche Untersuchungen, bei denen die Änderung ausgewählter Eigenschaften in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration bestimmt wird. Für die Grenzfläche fest-flüssig z.B. ist der Verlauf der Adsorptionsisotherme, d.h. die Änderung der Oberflächenbeladung mit steigender Tensidkonzentration der Lösung ein wichtiges Mittel zur Ermittlung der Schichtbildung. Dazu wurden bereits zahlreiche Modelle entwickelt, angefangen von Mono- und Doppelschichten über Halbmizellen bis hin zu isolierten Tensid-Clustern auf der Oberfläche [Paria, 2004]. Mit modernster Technik wie der Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy; kurz AFM) sind Wissenschaftler inzwischen in der Lage, Tensidstrukturen auf Festkörpern nachzuweisen.

Aus dem Aufbau der Tensidmoleküle ergibt sich eine zweite, sehr wichtige Eigenschaft von Tensiden: die Monomeraggregation oder **Mizellbildung**. Tensidmonomere sind in der Lage, sich bei Überschreiten einer kritischen Konzentration (kritische Mizellbildungskonzentration; **CMC**) reversibel zu Aggregaten in der Lösungsmittelephase zusammenzulagern. Grund für dieses Verhalten ist das Bestreben, durch das Zusammenballen der hydrophoben Schwanzgruppe den Wasserkontakt zu minimieren [Stache, 1981; Myers, 2005; Geitner, 1996]. Dabei schirmen die zur Lösung orientierten, hydrophilen Kopfgruppen den hydrophoben Kern ab (vgl. Abb. 2). In Abhängigkeit vom Tensid, dessen Konzentration in der Lösung und der Eigenschaften des Lösungsmittels können verschiedene Formen gebildet werden. Enthält die Lösung mehrere Tenside, können die gebildeten Mizellen die verschiedenen Moleküle enthalten (Mischmizellen) [Wendler, 2003].

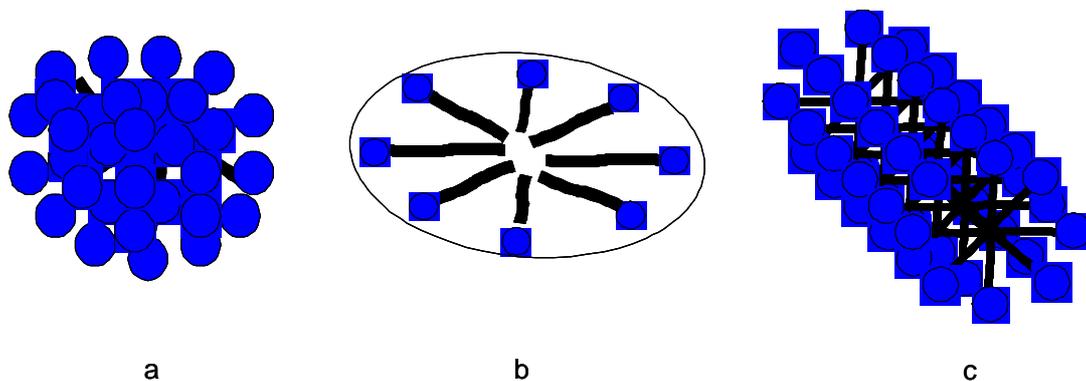


Abb. 2 Schematische Darstellung von Tensidmizellen mit einer Auswahl an möglichen Geometrien; a) Kugelmizelle, b) Scheibenmizelle, c) Stabmizelle [abgewandelt nach Myers, 2005]

Übersteigt die Tensidkonzentration die CMC-Grenze, setzt sich die Lösung nunmehr aus einer nahezu konstanten Konzentration von Tensidmonomeren und einer weiter steigenden Konzentration von Mizellen zusammen, was zahlreiche Eigenschaften der Lösung stark verändert. Wird z.B. die Äquivalentleitfähigkeit Λ_C (entspricht der Leitfähigkeit Λ bezogen auf die Konzentration c) der Lösung bestimmt und in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen, wird diese anfangs langsam und linear bis zum Punkt der Mizellbildung fallen. Ab diesem Punkt geht die Äquivalentleitfähigkeit stark zurück, da die großen Mizellen deutlich weniger beweglich sind als die Monomere. Auch Eigenschaften wie die Trübung oder die Oberflächenspannung, sowie Reinigungs- und Emulgierungseigenschaften der Tensidlösung ändern sich mit Einsetzen der Mizellbildung [Myers, 2005; Stache, 1981]. Deshalb ist die Kenntnis der CMC des jeweiligen Tensids für viele Anwendungen entscheidend. Die Größe der Mizellen, d.h. die durchschnittliche Anzahl der Monomere darin

wird durch die **Aggregationszahl n** ausgedrückt [Myers, 2005; Stache, 1981; Rupprecht, 1991]. Sie wird hauptsächlich durch die Tensidstruktur selbst bestimmt, wobei äußere Faktoren wie pH-Wert, vorhandene Elektrolyte und Temperatur ebenfalls zu berücksichtigen sind. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Aggregationszahl von Mizellen in Lösungen zu bestimmen. Die klassische Methode ist nach Myers das *Elastic Light Scattering* (Lichtbrechung), bei dem die Lichtbrechung einer Lösung mit Tensid über der CMC mit der Lichtbrechung der Lösung ohne das Tensid ins Verhältnis gesetzt wird. Die so bestimmte durchschnittliche Molmasse der Mizellen gibt Aufschluss über die Aggregationszahl, wenn die Molmasse der vorhandenen Tensidmonomere bekannt ist [Knauf, 2007].

Bei der Adsorption von Tensiden an der Grenzfläche fest-flüssig können diese ebenfalls, bei Überschreitung einer kritischen Konzentration (Hemimizellkonzentration; **HMC**) Aggregate auf der Oberfläche bilden. Eine einfache Methode, die Aggregationszahl eines adsorbierten Tensids auf einer Oberfläche abzuschätzen, ist die Bildung des Verhältnisses aus Maximalbeladung oberhalb der CMC (Γ_{2nd}) und der Beladung des ersten Adsorptionsplateaus (Γ_{1st}) nach Gleichung 1 [Paria, 2004].

$$n = \frac{\Gamma_{2nd}}{\Gamma_{1st}} \quad \text{Gl. 1}$$

Ist die Aggregationszahl von Tensidclustern auf einer Oberfläche bekannt, lässt sich die Art der Schichtbildung genauer beschreiben. So weisen geringe Maximalbeladungen mit hohen Aggregationszahlen darauf hin, dass nur wenige Adsorptionsstellen auf der Oberfläche vorhanden sind und das Tensid demnach in großen, ungleichmäßig verteilten Clustern adsorbiert ist. Eine flächendeckende Belegung kann hier ausgeschlossen werden. Ist die Maximalbeladung hingegen sehr hoch, n aber sehr klein, kann eine gleichmäßige Mono- oder Doppelschichtbelegung vorliegen. Weitere Ausführungen zur Adsorption von Tensiden an der Grenzfläche fest-flüssig finden sich in Kapitel 2.1.3.

Zur Beschreibung von Moleküleigenschaften vorwiegend nichtionischer Tenside dient das **hydrophil-lipophile Gleichgewicht** (hydrophilic-lipophilic balance; kurz HLB = M_{phil}/M_{phob}) des Moleküls. Da sich bei dieser Tensidklasse nicht nur die Größe der Schwanzgruppe, sondern auch die der Kopfgruppe wesentlich ändern kann, verschieben sich die Eigenschaften immer wieder. Mit dem Molmassenverhältnis des hydrophilen und des hydrophoben Molekülteils soll eine erste Abschätzung möglich gemacht werden. So entspricht ein kleiner HLB-Wert guten Fett lösenden Eigenschaften und ein großer HLB-Wert einer guten Benetzung hydrophiler Oberflächen. Eine weitere Besonderheit nichtionischer Tenside ist der

Trübungspunkt. Das ist die Temperatur, bei der die Lösung eines nichtionischen Tensids der Konzentration 10g/l trüb wird. Dabei kommt es zu einer teilweisen Entmischung von Tensid und Wasser und es bildet sich eine Tensid arme und eine Tensid reiche Phase [Wendler, 2003]. Gemessen wird der Trübungspunkt in Wasser, 1% NaCl-Lösung oder 25% Butyldiglykollösung. Je höher der HLB-Wert des Tensids, desto höher ist auch die Temperatur des Trübungspunktes.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Tenside sind so genannte technische Tenside. Sie enthalten in der Regel eine Mischung aus Tensidhomologen, die sich in Kettenlänge und Ethoxylierungsgrad unterscheiden (z.B. Dodezylbenzolsulfonat; laut Hersteller C10-C13, statt ausschließlich C12). Des Weiteren können diese technischen Tenside Reste von Ausgangsprodukten oder Hilfsstoffen der Herstellung enthalten. Das hat zur Folge, dass die oben erwähnten, Tensid spezifischen Eigenschaften wie Trübungspunkt und CMC weniger präzise definiert sind als bei homologenreinen Tensiden. Es entsteht ein eher breiter Übergangsbereich anstelle eines scharfen Umschlagpunktes.

Die **Einsatzgebiete** von Tensiden und tensidhaltigen Gemischen sind sehr vielfältig. In der Regel handelt es sich bei den industriell hergestellten Tensiden um komplexe Gemische aus Homologen und Isomeren eines Tensids bzw. bei gebrauchsfertigen Herstellungen um Mischungen verschiedener Tenside und Tensidklassen, um deren Vorteile optimal zu kombinieren [Geitner, 1996].

- Haupteinsatzgebiet ist vor allem die Textilindustrie, die diese nicht nur zum Reinigen sondern auch zum Konditionieren von textilen Oberflächen benutzt. So können mit der richtigen Kombination von Tensiden die Benetzungseigenschaften (z.B. Wasser abweisend) oder die antistatischen Eigenschaften eingestellt werden [Geitner, 1996; Myers, 2005].
- In der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie haben die Tenside mit ihren grenzflächenaktiven Eigenschaften als Phasenvermittler und Emulsionsbilder und -stabilisatoren einen festen Platz eingenommen [Geitner, 1996; Myers, 2005]. So kann die Wirkung von einigen Medikamenten im Körper durch bessere Aufnahme beschleunigt und die notwendige Menge verringert werden.
- In vielen Industriezweigen werden Tenside als Reinigungs- und Zusatzstoffe verwendet. Zum Beispiel in der Metallverarbeitung zum Reinigen der Oberfläche vor und zwischen den Bearbeitungsschritten, als Korrosionsschutz, in Gleitmitteln und

Schneideölen sowie als Emulgatoren in Farben. Außerdem finden sie Anwendung in Fällungshilfsmitteln bei der Abwasseraufbereitung.

Die *anionischen Tenside* werden, je nach Quelle, mit ca. 65% bis 75% aller Tenside am häufigsten hergestellt und auch verbraucht [Myers, 2005; Geitner, 1996]. Dabei stellen die linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) die wichtigste Gruppe dar. Sie sind besonders gute Emulsionsbilder und schaumstark. Die zweitwichtigste Gruppe nach den anionischen Tensiden sind die *nichtionischen Tenside* [Geitner, 1996]. Deren Eigenschaften, vor allem ihr geringes Schaumbildungsvermögen und die gute Löslichkeit in kaltem Wasser sowie die geringen Wechselwirkungen mit Härtebildnern in Leitungswasser verschaffen ihnen Vorteile gegenüber den anionischen Tensiden und haben zu einem vermehrten Einsatz in Kombination mit den anionischen Tensiden geführt [Stache, 1981]. Die Hauptvertreter in dieser Klasse sind die Fettalkoholethoxylate (FAEO). Die *kationischen Tenside* werden aufgrund ihrer bakteriziden Wirkung hauptsächlich in der Lebensmittelindustrie als Desinfektionsmittel eingesetzt [Stache, 1981]. Sie sind, ähnlich wie die anionischen Tenside, starke Schaumbildner und adsorbieren auf festen Oberflächen besonders stark. In Kombination mit anionischen Tensiden können schwer lösliche Verbindungen entstehen und die Wirksamkeit beider wird drastisch herabgesetzt, so dass die meisten Tensidmischungen mit nichtionischen Tensiden hergestellt werden. Amphotere oder *zwitterionische Tenside* werden, da ihre Nettoladung gleich null ist, auch oft den nichtionischen Tensiden zugeschrieben und kommen vor allem in biologischen Systemen vor (Rhamnolipide, Betaine).

Tenside werden sehr vielseitig verwendet und können in zahlreichen Prozessen nach einer Aufarbeitung erneut eingesetzt werden (z.B. Standzeitverlängerung von Reinigungsbädern). Das spart Kosten, schont aber auch die Umwelt, da nicht alle Tenside ungiftig und biologisch leicht abbaubar sind (z.B. Nonylphenoethoxylat). Derartige Recycling- und Rückgewinnungsprozesse beinhalten oft Membrantrennverfahren. Je nach Prozess und Ziel des Verfahrens müssen die Tenside entweder möglichst quantitativ zurückgehalten werden oder permeieren. Zur optimalen Einstellung des Verfahrens sind Kenntnisse zu den spezifischen Eigenschaften des jeweiligen Tensids, wie z.B. CMC, HLB und Adsorptionsverhalten unabdingbar, da sich nicht nur die Größe, sondern auch die Eigenschaften von Tensidmonomeren und deren Mizellen unterscheiden [Myers, 2005]. Es versteht sich von selbst, dass sich der Tensidrückhalt einer Membran ändern wird, wenn oberhalb der CMC auch sterisch wesentlich größere Mizellen vorhanden sind. Weiterhin ist es

wichtig, das Adsorptionsverhalten des Tensids zu kennen, da eine adsorbierte Tensidschicht in den Membranporen die Hydrophilie und damit die Flusseigenschaften beeinflussen kann. Der Adsorptionsmechanismus und die Aggregationszahl entscheiden dabei über die Auswirkungen auf den Filtrationsprozess.

2.1.3 Adsorptionsmechanismen von Tensiden an Festkörperoberflächen

Eine der charakteristischen Eigenschaften von oberflächenaktiven Substanzen und im Speziellen von Tensiden ist ihre Tendenz, an Oberflächen und Phasengrenzflächen zu adsorbieren [Myers, 2005]. Sie lagern sich an Phasengrenzflächen und bei hohen Konzentrationen direkt in der Lösung aufgrund eines Gewinns an Freier Energie durch Reduzierung der Phasengrenze hydrophober Tensidteil - hydrophiles Lösemittel zu Aggregaten zusammen [Wängnerud, 1994; Geitner, 1996]. Bei den Wechselwirkungen von Tensiden mit festen Oberflächen handelt es sich um die gleichen Triebkräfte [Myers, 2005; Geitner, 1996]. Die Adsorption an der Grenzfläche fest-flüssig spielt in vielen technischen und industriellen Anwendungen wie der Reinigung von Oberflächen, Flotation, Korrosionsschutz, Wasser abweisende oder antistatische Beschichtung oder für die Ölrückgewinnung eine wichtige Rolle [Rupprecht, 1991; Paria, 2004; Myers, 2005]. Untersuchungen zum Adsorptionsmechanismus, der Kinetik und zur räumlichen Orientierung der Tensidmoleküle auf der Oberfläche dienen zum einen der Messung und Bestimmung der Oberflächenbelegung, was großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Tenside in industriellen Prozessen hat. Zum anderen bestimmt die räumliche Orientierung der Tensidmoleküle die neuen Eigenschaften der belegten Oberfläche, d.h. ob die Oberfläche hydrophil oder hydrophob, Schmutz abweisend oder adsorptionsfördernd / -hemmend wird.

Die Erstellung der **Adsorptionsisotherme**, d.h. die graphische Darstellung der adsorbierten Tensidmenge pro Masse oder pro Fläche des Feststoffes in Abhängigkeit der Tensidkonzentration der Lösung, ist die Methode zur Bestimmung des Adsorptionsmechanismus [Myers, 2005]. Der Verlauf der Isotherme mit ihren markanten Wendepunkten und Plateaus, sowie die Maximalbeladung geben unter anderem Aufschluss über:

- die Art der Wechselwirkungen von Adsorbent (hier: Feststoffoberfläche) und Adsorbat (hier: Tensidmolekül),
- tensidspezifische Eigenschaften wie CMC, HMC (auch: critical surface aggregation concentration (csac) genannt [Paria, 2004]) und n ,

- das Ausmaß der Adsorption und
- die räumliche Orientierung der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche [Myers, 2005].

Zur Struktur der adsorbierten Tensidmoleküle gibt es verschiedene Modelle, von denen die beiden wichtigsten in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden. Das Verhalten von Tensiden an der Grenzfläche wird dabei von einer Reihe von Faktoren bestimmt. Diese Faktoren haben Einfluss auf den jeweiligen Adsorptionsmechanismus und damit auf das Ausmaß der Adsorption und die Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften und werden im Anschluss an die Schichtbildungsmodelle näher beschrieben.

2.1.3.1 Schichtbildungs- oder / Adsorptionsmodelle

Aufgrund der unterschiedlichen, physikalischen Eigenschaften von ionischen und nichtionischen Tensiden, wird in der Literatur auch bei den Adsorptionsmodellen zwischen beiden Gruppen unterschieden. Dementsprechend werden im Folgenden die beiden grundlegenden Modelle, das erste für ionische Tenside auf entgegengesetzt geladenen Oberflächen und das zweite für nichtionische Tenside auf hydrophilen und hydrophoben Oberflächen vorgestellt.

Adsorptionsmodell für ionische Tenside auf entgegengesetzt geladenen Oberflächen

Nach dem Adsorptionsmodell von Gu et al [Rupprecht, 1991] für ionische Tenside auf entgegengesetzt geladenen Feststoffoberflächen findet die Adsorption nach einem 2-Stufen-Mechanismus statt. Danach werden im ersten Schritt bei sehr niedrigen Konzentrationen ($C \ll CMC$) einzelne Tensidmoleküle durch elektrostatische Wechselwirkungen auf der entgegengesetzt geladenen Oberfläche adsorbiert. Bei steigenden Tensidkonzentrationen ($C < CMC$) werden im zweiten Schritt weitere Tensidionen um das im ersten Schritt adsorbierte Ion durch hydrophobe Wechselwirkungen der Kohlenwasserstoffketten angelagert. Es bilden sich Oberflächenaggregate oder Cluster. Mit Hilfe von Adsorptionsisothermen von ionischen Tensiden mit hohen CMC-Werten auf Oberflächen mit wenigen, reaktiven Zentren oder funktionellen Gruppen konnte dieser zweistufige Mechanismus nachgewiesen werden [Rupprecht, 1991]. Abb. 3 zeigt schematisch den Verlauf der Adsorptionsisotherme eines ionischen Tensids und die dazugehörigen Strukturen der Adsorptionsschicht nach Gu.

In Abschnitt A) ist zusehen, wie bei niedrigen Tensidkonzentrationen zu Beginn der Adsorption einzelne Tensidionen mit ihrer geladenen Kopfgruppe an entgegengesetzt geladenen, reaktiven Oberflächenstellen gebunden werden. Die Beladung der Oberfläche steigt linear mit steigender Tensidkonzentration. Dabei kommt es zur Ionenpaarung an der Grenzfläche und das elektrokinetische Potenzial der Oberfläche wird gesenkt [Rupprecht, 1991]. Beim Ionenaustausch von gebundenen Gegenionen durch die geladenen Tensidmoleküle auf der Oberfläche kommt es hingegen zu kaum einer Änderung der Potentialdifferenz [Myers, 2005]. Die hydrophobe Kohlenwasserstoffkette ragt in die wässrige Phase, kann sich aber frei im Raum um die adsorbierte Kopfgruppe bewegen. Die Feststoffoberfläche wird dabei langsam immer hydrophober.

Je höher die Tensidkonzentration steigt, desto mehr freie Oberflächenplätze werden mit Tensidmonomeren belegt. Sind alle Stellen besetzt, kommt es zu einer vollständigen Ladungskompensation durch die Tensidionen und der isoelektrische Punkt (i.e.p.) wird erreicht. Damit erreicht die Adsorptionsisotherme ihr erstes Plateau (Γ_{1st}), da keine elektrostatische Anziehung mehr vorhanden ist und die Beladung nicht weiter gesteigert werden kann (vgl. Abschnitt B).

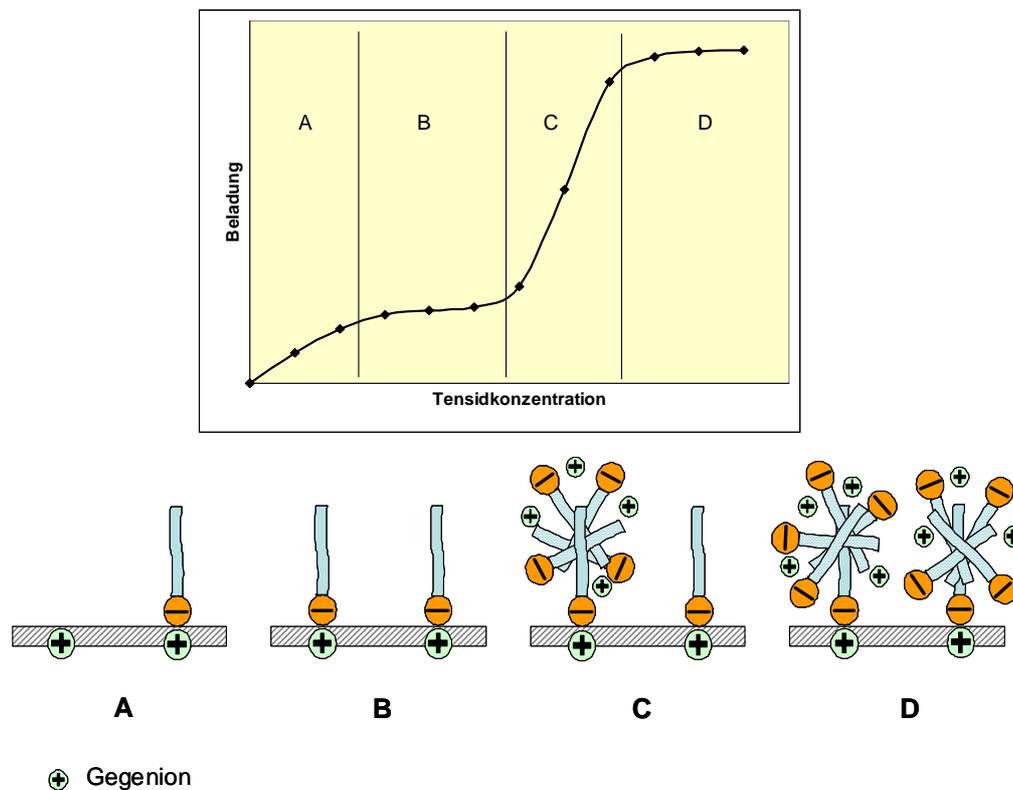


Abb. 3 Schematischer Verlauf der Adsorptionsisotherme eines ionischen Tensids und die dazugehörigen, konzentrationsabhängigen Strukturen der Adsorptionsschicht (abgewandelt nach Rupprecht, 1991)

Steigt die Tensidkonzentration über einen kritischen Punkt hinaus weiter an ($C < CMC$), kommt es zu einem zweiten Sprung in der Adsorptionsisotherme (Abschnitt C), dessen Beginn als Hemimizellkonzentration (HMC) bezeichnet wird. Hier kommt es zur weiteren Adsorption von Tensidionen, aber diesmal durch hydrophobe Wechselwirkungen (van der Waals Anziehung) der Kohlenwasserstoffketten der freien Tensidionen und der bereits adsorbierten Ionen, die als Anker wirken. Es bilden sich kleine Oberflächenaggregate aus Tensidmonomeren auf der Oberfläche, ähnlich wie die Mizellen in konzentrierten Lösungen. Überschreitet die Tensidkonzentration der Lösung die CMC des entsprechenden Tensids, nähert sich die Adsorptionsisotherme ihrem zweiten Plateau (Γ_{2nd}) und zeigt damit die maximale Oberflächenbeladung an (Abschnitt D). Auch bei weiter steigenden Konzentrationen können keine weiteren Tensidmoleküle adsorbiert werden. Die Aggregationszahl n kann aus dem Verhältnis der beiden Plateauwerte $\Gamma_{2nd}/\Gamma_{1st}$ nach Gleichung 1 berechnet werden [Rupprecht, 1991; Paria, 2004]. Sie wird von dem Gleichgewicht zwischen den van der Waals Anziehungskräften der Kohlenwasserstoffketten und den elektrostatischen Abstoßungskräften der geladenen Kopfgruppen bestimmt.

Hinsichtlich der Form der Tensidaggregate auf der Festkörperoberfläche gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Vorstellungen und Theorien. Nach Somasundaran et al [Rupprecht, 1991; Somasundaran, 1992] bildet sich eine dicht gepackte Schicht aus Halb Mizellen/Hemizellen auf der Oberfläche (vgl. Abb. 4 I), während sich nach dem Modell von Harwell et al [Rupprecht, 1991] so genannte Admizellen, also Tensid-Doppelschichten über die Wechselwirkungen der Schwanzgruppen bilden (vgl. Abb. 4 II). Nach Gu et al [Rupprecht, 1991] hingegen entstehen Monomeraggregate oder Cluster, welche räumlich voneinander getrennt sind. Dabei orientieren sich die Kohlenwasserstoffketten ins Innere der Aggregate und überlappen dabei während die geladenen Kopfgruppen mit dem größtmöglichen Abstand zueinander in die wässrige Phase ragen (vgl. Abb. 4 III). Gleichzeitig wird ein Teil der vorhandenen Gegenionen aus der Lösung mit adsorbiert, was die Abstoßung der Kopfgruppen untereinander mindert. Dabei ergeben sich für die meisten Adsorptionssysteme von ionischen Tensiden und wenig reaktiven Oberflächen auch für hoch konzentrierte Lösungen Aggregationszahlen, die weit unterhalb der Werte für dicht gepackte Einfach- oder Doppelschichten liegen. Die meist sehr niedrigen Beladungen von wenigen μMol Tensid pro m^2 Oberfläche bestätigen diese Ergebnisse und lassen demnach kleine, isolierte Tensidaggregate oder Cluster auf den Oberflächen, wie in Abb. 3 C,D und Abb. 4 III dargestellt, vermuten. Zur Begründung wird angeführt, dass derartige kleine Aggregate ein

Minimum an Kontaktfläche zwischen der wässrigen Phase und den KW-Ketten zulassen, insbesondere wenn die KW-Ketten ineinander verschlungen sind. Des Weiteren schirmen die geladenen Kopfgruppen, wenn sie nach außen orientiert sind einen Großteil der KW-Ketten gegen die hydrophile Phase ab. Gleichzeitig nehmen sie einen maximalen Abstand zueinander ein, um ihre elektrostatische Abstoßung zu verringern. Die Gegenionen, zwischen den Kopfgruppen platziert, reduzieren ebenfalls die Abstoßung untereinander und tragen zur Abschirmung des hydrophoben Kerns bei. Damit ergibt sich ein mittlerer Durchmesser eines Oberflächenaggregates aus der Länge eines beteiligten Tensidions [Rupprecht, 1991]. Je nach Dichte und Verteilung der reaktiven Zentren auf der Oberfläche entsteht eine mehr oder weniger dichte und gleichmäßige Belegung mit Oberflächenaggregaten, was erheblichen Einfluss auf die Veränderung der Oberflächeneigenschaften hat.

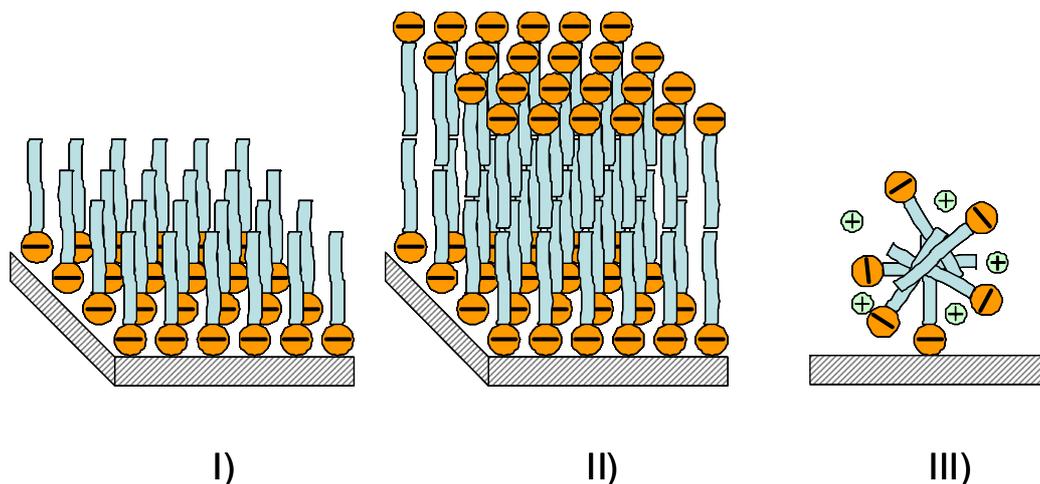


Abb. 4 Modelle der Tensidaggregate auf der Festkörperoberfläche für ionische Tenside; I) Halbmicelle nach Somasundaran; II) Admicelle nach Harwell; III) Tensidcluster mit Gegenionen nach Gu

Nach Paria et al [Paria, 2004] gibt es für ionische Tenside nur die Möglichkeit über elektrostatische Anziehung an entgegengesetzt geladenen Oberflächen mit der Kopfgruppe zu adsorbieren. Ist die Oberfläche nach außen hin nicht oder gleich geladen, muss es starke hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den KW-Ketten und den hydrophoben Oberflächenpartien geben, um eine Adsorption zu ermöglichen. Derartige Stellen sind auf hydrophilen oxidischen Materialien höchst unwahrscheinlich (wenn hydrophobe Verunreinigungen ausgeschlossen werden können), wohingegen dies auf hydrophilisierten Polymermembranen und methylierten oder silanisierten Oberflächen (reversed phase column) durchaus in Frage kommt. Des Weiteren stellen Paria et al die Hypothese auf, dass während des zweiten steilen Anstiegs (Abb. 3 C) zuerst die Anzahl der Aggregate auf der Oberfläche steigt und diese erst wachsen, wenn die Oberflächenladung neutralisiert ist, d.h. keine freien

funktionellen Gruppen mehr vorhanden sind. Demzufolge spielen die Eigenschaften der Feststoffoberfläche, also die hydrophile/hydrophobe Natur und die elektrischen Wechselwirkungen eine wichtige Rolle für den Adsorptionsmechanismus der Tenside an der Grenzfläche fest-flüssig“ [Paria, 2004]. Am Ende von Phase D kann anstelle des Plateaus ein Maximum auftreten, welches mit dem Vorhandensein von Verunreinigungen in Form von anderen, oberflächenaktiven Substanzen oder kürzeren Homologen desselben Tensids erklärt wird. Diese werden bei Erreichen der CMC des Tensids desorbiert und in den gebildeten Mizellen gelöst [Myers, 2005].

Adsorptionsmodell für nichtionische Tenside auf hydrophilen und hydrophoben Oberflächen im Vergleich

Nach Paria et al [Paria, 2004] werden nichtionische Tenside hauptsächlich durch van der Waals Kräfte und weniger elektrostatisch oder chemisch adsorbiert, wobei die Adsorption abhängig von Tensidkonzentration und Oberflächeneigenschaften in vier bis fünf Stufen verläuft, je nach Oberflächeneigenschaften und Adsorptionsmechanismus. In Abb. 5 sind die konzentrationsabhängigen Schichtbildungsmodelle und die dazugehörigen Adsorptionsisothermen, unterteilt nach Oberflächeneigenschaften dargestellt.

Im ersten Schritt der Adsorption (Abb. 5 I), bei sehr geringen Konzentrationen werden einzelne Tensidmoleküle auf der Oberfläche adsorbiert, die keinerlei Wechselwirkungen untereinander haben. Die Triebkraft für diese erste Phase ist die van der Waals Anziehung zwischen Oberfläche und Kohlenwasserstoff-Kette des Tensids [Paria, 2004]. Mit steigender Konzentration (Abb. 5 II) wird die Oberfläche allmählich vollständig belegt, bis die Monomere liegend keinen freien Platz mehr finden, was im Verlauf der Adsorptionsisotherme am ersten Plateau zu erkennen ist (Abb. 6).

Steigt die Tensidkonzentration in der Lösung weiter an, kommt es zu einem erneuten starken Anstieg der Adsorptionsisotherme. Hierfür sind die Wechselwirkungen zwischen den Tensidmonomeren verantwortlich, wobei die Hydrophilie / Hydrophobie der Oberfläche und das hydrophil-lipophile Verhältnis des Tensids (HLB) die Art der Strukturbildung bestimmt. Ist die hydrophile Kopfgruppe des Tensids nur schwach adsorbiert, da die Oberfläche hydrophob und die Kopfgruppe klein ist (Abb. 5 IIIA), wird diese durch die KW-Ketten der benachbarten Moleküle von der Oberfläche verdrängt. Ist die Kopfgruppe hingegen stark adsorbiert, wie z. B. auf hydrophilen Oberflächen von zahlreichen Oxiden, wird die KW-

Kette des Tensids durch benachbarte Kopfgruppen von der Oberfläche verdrängt, so dass mehr Tensidmoleküle auf der Oberfläche Platz finden (Abb. 5 IIIC). In Abb. 5 IIIB ist der Fall dargestellt, wenn keine der beiden Tensidteile bevorzugt adsorbiert wird. Dann bleiben die Tenside flach auf der Oberfläche liegen und die Beladung steigt nicht weiter an, die Sättigung ist bereits erreicht.

In den Fällen A und C kommt es bei weiter steigender Tensidkonzentration zu noch engeren Packungen der Tensidmoleküle, indem sich die Moleküle räumlich in die wässrige Phase hinein orientieren (Abb. 5 IV). Auf der hydrophoben Oberfläche (A) werden sich die Kopfgruppen in Lösungsrichtung ausrichten und dabei die Oberfläche nach außen hin hydrophilisieren. Oberhalb der CMC werden sich Hemimizellen bilden, die so lange wachsen können bis sich ein Gleichgewicht zwischen van der Waals Anziehung der KW-Ketten und sterischer/elektrostatischer Abstoßung der Kopfgruppen einstellt. Dann ist das Adsorptionsmaximum erreicht und die Isotherme steigt nicht weiter. Auf hydrophilen Oberflächen (C) orientieren sich die KW-Ketten in Richtung wässrige Phase und sorgen so für einen deutlichen Anstieg der Isotherme (Abb. 6). Durch die Wechselwirkungen der KW-Ketten ist hier aber zusätzlich die Ausbildung einer Doppelschicht möglich (Abb. 5 V). Demnach können in Phase IV und V insgesamt deutlich mehr Monomere adsorbiert werden. Diese Doppelschicht, ob nun in Form zweier paralleler Schichten oder adsorbierter Cluster, macht die Oberfläche nach außen hin hydrophil, kehrt also die Hydrophobisierung wieder um. Da zwischen Phase IV und V bei Messungen der Adsorptionsisotherme nicht zu unterscheiden ist, wird in der Auswertung der Ergebnisse in Kapitel 5 allgemein von Phase IV gesprochen.

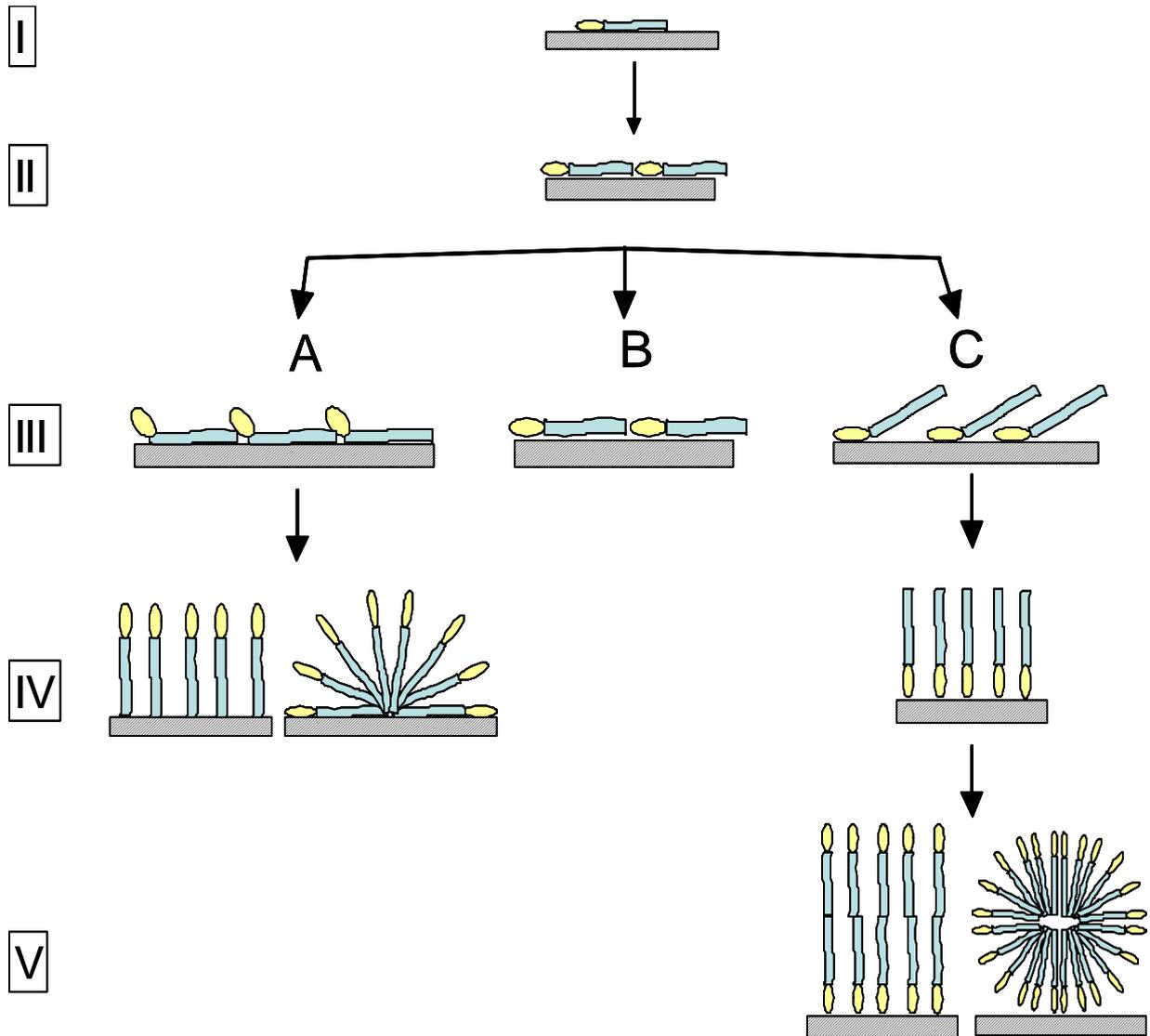


Abb. 5 Schichtbildungsmodelle für nichtionische Tenside und die dazugehörigen Adsorptionsisothermenverläufe, unterteilt nach Oberflächeneigenschaften

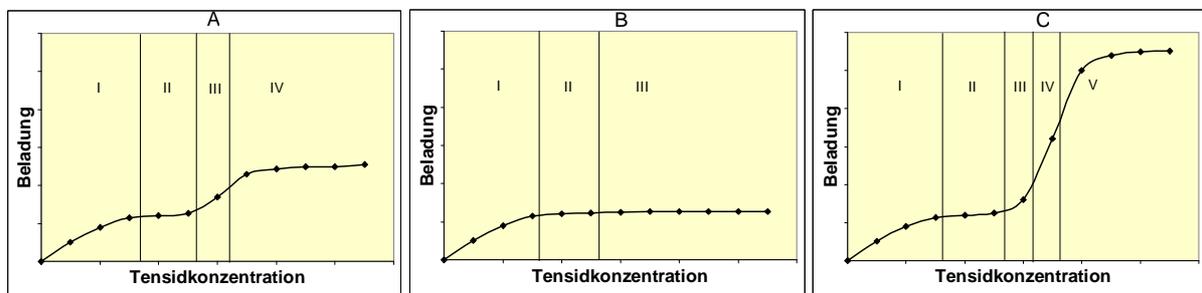


Abb. 6 Schematische Darstellung der Adsorptionsisothermen von nichtionischem Tensid auf A) hydrophoben, B) hydrophil/hydrophoben und C) hydrophilen Oberflächen [abgewandelt nach Paria, 2004]

2.1.3.2 Einflussfaktoren

Die Einflussfaktoren auf die Adsorption von Tensiden aus wässrigen Lösungen auf festen Oberflächen können in zwei große Gruppen eingeteilt werden: elektrostatische und hydrophobe Wechselwirkungen [Rupprecht, 1991; Paria, 2004]. Die **elektrostatischen /-kinetischen Wechselwirkungen** werden durch die Oberflächenladung des Feststoffes, die Ladung oder Polarisierbarkeit der Tensid-Kopfgruppe sowie die Elektrolytkonzentration und der pH-Wert bestimmt. Sowohl die anziehende Wirkung entgegen gesetzter Ladungen, als auch die abstoßenden Kräfte gleichnamiger Ladungen müssen hier betrachtet werden.

Die **hydrophoben Wechselwirkungen** werden durch die Zusammensetzung und Länge der Kohlenwasserstoffketten der Tenside und damit auch durch die kritische Mizellkonzentration (CMC) sowie durch van der Waals Anziehung bestimmt. Sie finden sowohl zwischen den einzelnen Tensidmolekülen als auch zwischen Tensid und hydrophoben Oberflächenbereichen des Feststoffes statt [Rupprecht, 1991]. Daraus ergeben sich nach Paria et al folgende, grundlegende Adsorptionsmechanismen:

- **Ionenaustausch / Ionenpaarung an der Oberfläche:** Dabei werden die an die Oberfläche adsorbierten Gegenionen der Lösung durch gleich geladene Tensidionen ersetzt; oder freie, geladene Stellen durch entgegengesetzt geladene Tensidionen besetzt.
- **„hydrophobe“ Bindungen:** Durch Anziehung zwischen einer hydrophoben Gruppe auf der Oberfläche und einem gelösten, hydrophoben Molekülteil des Tensids wird dieses adsorbiert.
- **Polarisation von π -Elektronen:** Enthält das Tensidmolekül z.B. elektronenreiche, aromatische Benzolringe und der Feststoff eine starke, positive Oberflächenladung kann es zur elektrostatischen Anziehung und damit zur Adsorption kommen.
- **London - Van der Waals Anziehung:** Je größer das Molekulargewicht des Tensidmoleküls ist, desto größer ist die van der Waals Kraft zwischen den Tensidmolekülen sowie Tensid und Membranoberfläche.

Die wichtigsten Einflussfaktoren, geordnet nach Adsorbent (Feststoffoberfläche), Adsorbat (Tensid) und wässrige Phase bzw. Kontaktmedium werden nachfolgend genauer beschrieben.

- **Einfluss der Oberflächeneigenschaften des Adsorbent**

Keramische Materialien, im Speziellen mineralische Oxide wie Aluminiumoxid, Siliziumoxid und Titanoxid, besitzen an ihrer Oberfläche funktionelle Gruppen, die zahlreiche chemische Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Kontaktmedium verursachen können [Weber, 2001]. So kommt es bei Kontakt mit Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln zur Ausbildung von Oberflächenladungen durch Dissoziation der funktionellen Gruppen, wie in Abb. 7 für Oberflächen-Hydroxylgruppen der genannten Oxide schematisch dargestellt [Weber, 2001; Paria, 2004]. Im sauren Milieu wird die Oxidoberfläche durch Adsorption des freien Protons und Abspaltung von Wasser positiv, im basischen Milieu wird sie durch Protonenabgang negativ. Je nach Metalloxid und Verarbeitungsprozessen (Zusätze, Brenntemperatur) findet der Übergang von der Protonenadsorption zur Protonendesorption und demnach die Ausbildung von positiven oder negativen Oberflächenladungen bei unterschiedlichen pH-Werten statt. Typische Bereiche sind:

- Aluminiumoxid pH 7-9,
- Titanoxid pH 5-6 und
- Siliziumoxid pH 2-4 [Weber, 2001].

Diese Oberflächenladungen können ionische Tenside der angrenzenden, wässrigen Phase durch elektrostatische Wechselwirkungen besonders stark anziehen und adsorbieren oder - bei gleichsinniger Ladung - auch abstoßen. Die Anzahl solcher dissoziierter Gruppen und die Ladung hängen zum einen vom Material und seiner Verarbeitung sowie von der Dissoziationsneigung der funktionellen Gruppen ab.

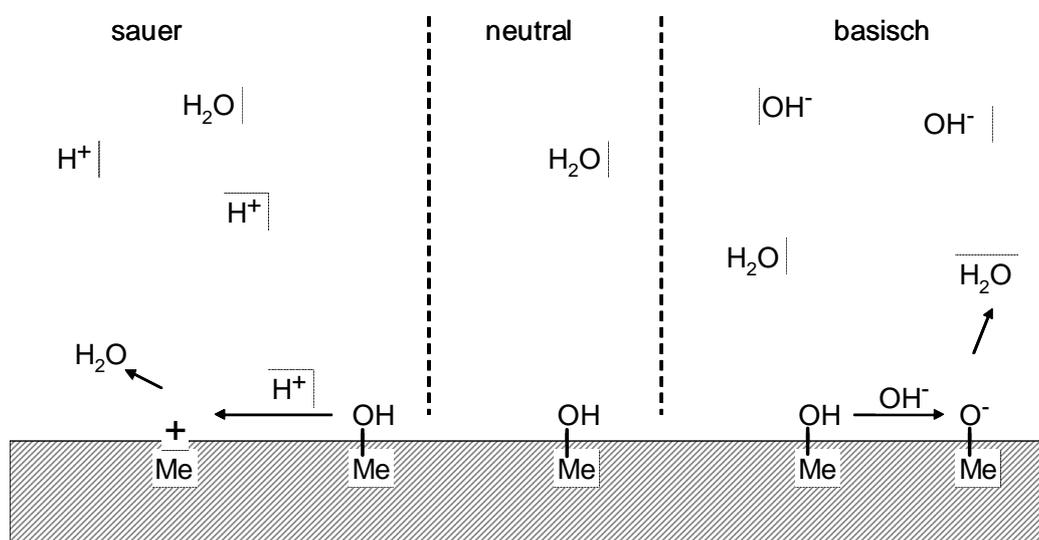


Abb. 7 Schematische Darstellung der Dissoziation der funktionellen Gruppen

Zum anderen spielen aber auch der pH-Wert, die vorhandenen Elektrolyte sowie deren Konzentration und Ionenstärke in der umgebenden Lösung eine große Rolle [Rupprecht, 1991; Weber, 2001]. Je höher die Dichte der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche ist, desto „reaktiver“ ist das Material. Die Oberflächenladung lässt sich indirekt über die Messung der elektrokinetischen Potenzialdifferenz zwischen der starren Helmholtzschicht auf der Oberfläche und der diffusen Ionenschicht (elektrochemische Doppelschicht) bestimmen. Die Methode dieser so genannten **Zetapotenzialbestimmung** wird in Kapitel 2.1.4 genauer beschrieben.

Vollkommen hydratisierte Oberflächen wie die von den oben erwähnten Metalloxiden sind im Allgemeinen ausgesprochen hydrophil und weisen, abgesehen von möglichen Verunreinigungen keine unpolaren / hydrophoben Stellen auf. Für solche Materialien werden keine direkten Wechselwirkungen zu den unpolaren Teilen des Adsorbates /des Tensides erwartet [Rupprecht, 1991; Paria, 2004]. Demzufolge sollte die Adsorption von Tensiden auf diesen Oberflächen nur von der Ladung der Oberfläche (indirekt dem Zetapotenzial) und des Tensidkopfes gesteuert werden. Bestimmen lässt sich die Hydrophilie der Oberfläche durch die Messung des **Kontaktwinkels** von Wasser an der Phasengrenze Luft-Wasser-Oberfläche. Auf diese Methode wird in Kapitel 2.1.4 genauer eingegangen.

Die Oberflächen von polymeren Membranmaterialien wie Celluloseacetat, Polyamid oder Polyethersulfon haben ebenfalls mehr oder weniger viele funktionelle Gruppen, wie z.B. Acetat ($-\text{COONa}$), Hydroxyl ($-\text{OH}$) oder Amido ($-\text{CONH}-$), die bei Kontakt mit polaren Lösemitteln dissoziieren können. Sie gehören zu den hydrophilisierten Polymermembranen, wobei ihre Oberflächen bereits deutlich mehr hydrophobe Anteile durch das Kohlenwasserstoffgerüst aufweisen als die von Keramiken. Bei diesen „gemischten“ Materialien kommen bei der Adsorption von Tensiden zusätzlich zu den elektrostatischen und -kinetischen Wechselwirkungen die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Oberflächenbereichen der Membran und der Kohlenwasserstoffketten der Tenside zum Tragen.

- ***Einfluss der Tensidstruktur auf die Adsorption*** (vgl. Kapitel 2.1.1)

Der Aufbau des Tensidmoleküls spielt eine entscheidende Rolle bei der Adsorption an der Grenzfläche fest-flüssig. Kohlenwasserstoff-Kettenlänge sowie Ladung und Größe der Kopfgruppe bestimmen die spezifischen Eigenschaften wie CMC und HLB-Wert eines jeden Tensids.

a) Kettenlänge

Die Kohlenwasserstoff-Kettenlänge des Tensidmoleküls hat in mehrfacher Hinsicht Einfluss auf dessen Adsorption. Zum einen beeinflusst sie die Aggregationszahl der Tensidcluster und damit die Maximalbeladung auf einer polaren Oberfläche. Mit der Länge der Kohlenwasserstoffketten wächst die räumliche Ausdehnung des Tensidaggregates, wenn man davon ausgeht, dass der Durchmesser des Cluster-Kerns der Tensidkettenlänge entspricht (vgl. Abb. 4; III) [Rupprecht, 1991]. Damit sinkt die elektrostatische Abstoßung der Tensidkopfgruppen untereinander, wodurch sich mehr Monomere in einem Cluster arrangieren können (Abb. 3; Phase C) und die Aggregationszahl steigt [Rupprecht, 1991]. Je länger die Kohlenwasserstoffkette eines Tensidmonomers ist, desto größer ist zudem ihr unpolarer Charakter (HLB) und damit die van der Waals Anziehung zwischen den Monomeren selbst. Somit ist dessen Tendenz, sich zu Clustern/Aggregaten/Mizellen zusammenzulagern deutlich größer und die HMC und CMC verschieben sich hin zu kleineren, absoluten Konzentrationen (Regel nach Traube) [Myers, 2005; Rupprecht, 1991; Paria, 2004]. Bei gleich bleibender Anzahl der Anker-moleküle auf einer polaren Oberfläche aus Phase A+B (Γ_{1st}) wird auf diese Weise die Maximalbeladung (Γ_{2nd}) gesteigert. Von Gu et al [Rupprecht, 1991] wurde beobachtet, dass dieser Effekt der verstärkten Aggregatbildung bei langen Alkylketten dazu führen kann, dass die Adsorptionsphase durch elektrostatische Anziehung zeitlich nicht mehr eindeutig von der Phase der Clusterbildung getrennt ist. Dabei kommt es zur Überlappung beider Prozesse und der Adsorptionsisotherme fehlt das erste Plateau Γ_{1st} .

Nach Myers ist das Ausmaß der Verschiebung pro zusätzlichem Kettenglied allerdings für nichtionische Tenside deutlich größer als für ionische, was hauptsächlich auf die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Mit wachsender Länge der unpolaren Tensidkette wächst für Schwanz-adsorbierte, vornehmlich nichtionische Tenside auch die Anziehungskraft zur hydrophoben Oberfläche durch die London - van der Waals Kräfte und damit wird die Adsorption von Beginn an und nicht erst in Phase C erheblich unterstützt.

Wird der Kohlenwasserstoffkette eine aromatische Gruppe, wie z.B. ein Benzolring hinzugefügt, kann es bei Vorhandensein von positiven Oberflächenladungen zu zusätzlichen attraktiven Wechselwirkungen aufgrund der Polarisierung der aromatischen π -Elektronen kommen [Myers, 2005]. Diese Kräfte sind zwar deutlich schwächer als die direkten Wechselwirkungen mit der geladenen Kopfgruppe, können aber den Platzbedarf und die Orientierung der Monomere bedeutend verändern.

b) Kopfgruppe

Bei der Tensidkopfgruppe spielen vor allem die Größe und die Ladung eine Rolle bei der Adsorption. Ist die Kopfgruppe sehr groß und ausladend (wie z.B. bei den Polyethoxylaten), wird die Aggregation sowohl in der Lösung als auch auf der Feststoffoberfläche sterisch enorm behindert und fällt somit geringer aus, als bei kleinen Kopfgruppen. Zusätzlich nimmt der hydrophile Charakter des Moleküls zu und die Löslichkeit in Wasser verbessert sich aufgrund des veränderten HLB-Wertes. Damit verschieben sich die markanten Adsorptionsstufen der Adsorptionsisotherme zu höheren Konzentrationen und fallen insgesamt kleiner aus (Γ_{1st} , Γ_{2nd}) [Paria, 2004].

Ist bei den ionischen Tensiden die Ladung der Kopfgruppe entgegengesetzt zur Feststoffoberfläche geladen, wird die hydrophile Adsorption über die Kopfgruppe gefördert. Bei gleichnamiger Ladung kann die Adsorption sogar vollständig verhindert werden, wenn keine unpolaren Anteile auf der Oberfläche vorhanden sind, mit denen die Alkylketten wechselwirken können [Rupprecht, 1991]. Nach Myers [Myers, 2005] ist der Einfluss der Kopfgruppe demnach nur für hydrophile, geladene Oberflächen von Bedeutung und ist für hydrophobe oder ungeladene Feststoffe wesentlich geringer einzuschätzen als der der Kohlenwasserstoffkette.

- *Einfluss des Kontaktmediums*

Der **pH-Wert** der Lösung kann nicht nur, wie oben gezeigt, die Oberflächenladungen des Feststoffes verändern und damit die Adsorption beeinflussen, auch die Eigenschaften des Tensidmoleküls können durch eine pH-Verschiebung variiert werden. Nach Myers sind das besonders solche Tenside, die schwache Säure- oder Basegruppen enthalten und dadurch im Zuge von pH-Wert Veränderungen ihren ionischen Charakter verlieren und nur noch über Wasserstoffbrückenbindungen, Säure-Base-Reaktionen oder London - van der Waals Wechselwirkungen adsorbieren können. Auch die besonders weit verbreiteten Tenside mit Polyethoxylat-Kopfgruppen können Myers zu Folge ihren nichtionischen Charakter bei niedrigen pH-Werten durch Protonierung der Ethergruppe verlieren und sich wie kationische Tenside verhalten.

Vom **Elektrolytgehalt** werden besonders die Adsorptionsprozesse beeinflusst, bei denen die Oberfläche oder die Tensidkopfgruppen (oder beide) geladen sind. Bei hohen Elektrolytkonzentrationen schrumpft die elektrochemische Doppelschicht der Feststoffoberfläche auf wenige Nanometer zusammen und es werden alle geladenen Stellen

mit Gegenionen besetzt [Myers, 2005]. Das führt dazu, dass als Adsorptionsmechanismus nur noch der Ionenaustausch durch gleich geladene Tensidköpfe möglich ist. Des Weiteren werden alle Wechselwirkungskräfte sowohl die anziehenden zwischen entgegengesetzt geladener Oberfläche und Tensid, als auch die abstoßenden zwischen den gleich geladenen Tensidmolekülen unterdrückt, so dass die Adsorptionsisotherme alle charakteristischen Verläufe verliert und nahezu linear wird. Die Adsorption auf entgegengesetzt geladenen Oberflächen wird dadurch in Phase A und B verringert, kann aber den Anstieg in Phase C durch geringere Abstoßungskräfte zwischen den Kopfgruppen und dichtere Anordnung der Aggregate erhöhen [Paria, 2004; Rupprecht, 1991]. Andererseits kann die Adsorption von gleich geladenen Tensidmolekülen auf der Oberfläche verbessert werden [Paria, 2004; Myers, 2005]. Die Adsorption von nichtionischen Tensiden auf polaren Oberflächen kann nach Paria et al ebenfalls durch Elektrolyte beeinflusst werden, indem die CMC zu kleineren Konzentrationen verschoben wird. Bei geringer Anzahl von reaktiven Zentren der polaren Oberfläche kann es durch Elektrolytzusatz auch zur Verdrängung von Tensidmolekülen durch die entsprechenden Elektrolytionen kommen, was die Adsorption enorm behindert.

Die **Temperaturabhängigkeit** der Adsorption von Tensiden ist vornehmlich von der Tensidklasse bestimmt. Während ionische Tenside bei steigender Temperatur des Systems etwas weniger adsorbieren, verhalten sich nichtionische Tenside entgegengesetzt [Paria, 2004; Myers, 2005]. Diese adsorbieren im Allgemeinen wesentlich stärker, je höher die Temperatur steigt und durchlaufen ein Maximum in der Nähe ihres spezifischen Trübungspunktes. Der Grund hierfür liegt nach Corkill et al [Paria, 2004] an der fortschreitenden Dehydratisierung /Desolvatisierung der Tensid-Kopfgruppe bei steigender Temperatur, was das Tensidmolekül weniger hydrophil und zunehmend kompakter macht. Dadurch werden die Oberflächenaktivität und die Adsorptionsmengen gesteigert.

2.1.4 Methoden zur Charakterisierung der Wechselwirkungen von Tensiden und festen Oberflächen

Um die Adsorption von Tensiden auf festen Oberflächen beschreiben zu können, müssen neben dem Tensid auch die Eigenschaften der Oberfläche, des Adsorbents bekannt sein. Aufgrund des Aufbaus und der Funktion von Tensiden interessieren hier vor allem die Ladung und die Hydrophilie der Oberfläche und deren Änderung durch die Tensidadsorption. Da das Ziel dieser Arbeit ist, den Einfluss von Tensiden auf die Filtration zu untersuchen, stehen hier die elektrokinetischen Eigenschaften der Oberfläche im Vordergrund, die durch

die Bestimmung des Zetapotenzials beschrieben werden können. Zur Beschreibung der Hydrophilie fester Oberflächen dient schon seit vielen Jahren die Kontaktwinkelmessung [Wendler, 2003].

2.1.4.1 Zetapotenzial

In der Regel wird zur Beschreibung der elektrokinetischen Eigenschaften von Materialien das Zetapotenzial verwendet, da dies Rückschlüsse auf die Oberflächenladung zulässt [Blank, 1998]. Bei den meisten Substanzen, die in Kontakt mit einem polaren Lösungsmittel kommen, entsteht eine Oberflächenladung, die durch Ionisation, Adsorption, Ablösung oder Diffusion von Ionen verursacht wird [Schramm, 2005]. Laut Stern [Stern, 1924] bewirken die Oberflächenladungen an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase die Adsorption einer Monoschicht aus Gegenionen an der Oberfläche der festen Phase (innere Helmholtz-Schicht). Auf diese Monoschicht lagert sich eine zweite, ebenfalls fixierte Monoschicht aus Koionen an (äußere Helmholtzschicht) und bilden zusammen die so genannte Stern-Schicht (vgl. Abb. 8). Damit die Oberfläche in der flüssigen Phase nach außen hin neutral wirkt, ist sie zusätzlich von einer diffusen Schicht frei beweglicher Ionen umgeben, die die so genannte diffuse Doppelschicht bilden. Das Zetapotenzial entspricht nun dem Potenzial, welches an der Scherebene von starrer (Stern Schicht) und diffuser elektrischer Doppelschicht im Abstand d von der Membranoberfläche auftritt, wenn sich die beiden Phasen relativ zueinander bewegen.

Elektrokinetische Potenziale können entstehen, wenn:

- Eine elektrische Spannung an eine Flüssigkeit angelegt wird, so dass sich die darin enthaltenen Partikel aufgrund ihrer Oberflächenladung im Potenzialfeld bewegen oder
- Eine Relativbewegung zwischen Oberfläche und Flüssigkeit eine elektrische Spannung bzw. einen elektrischen Strom [Sartor, 2006] induzieren.

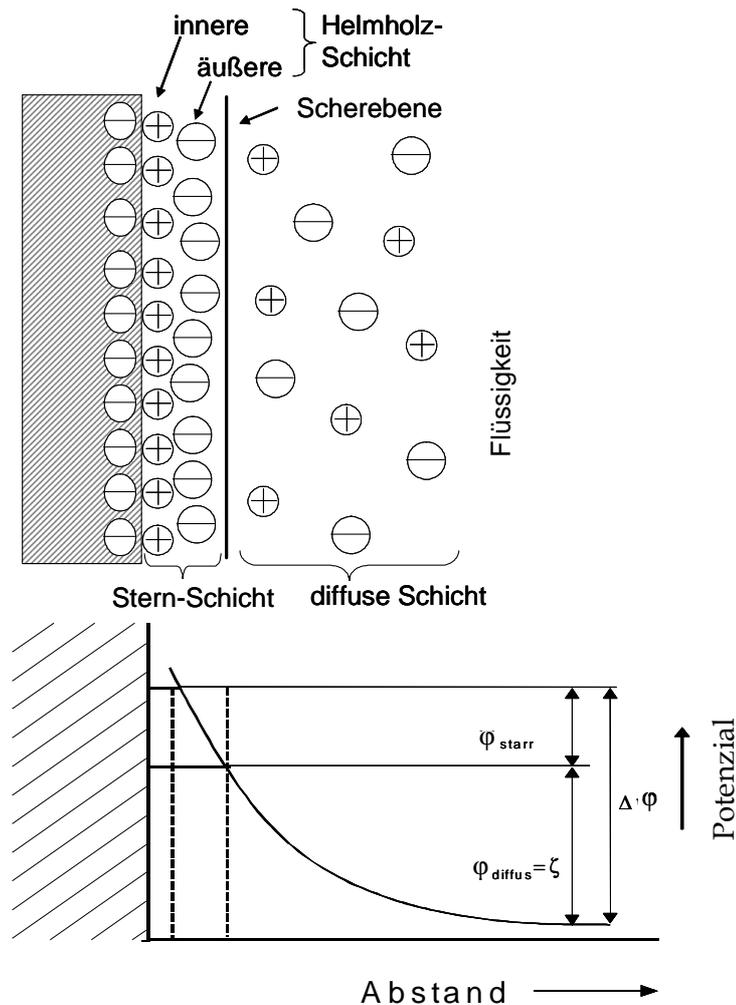


Abb. 8 Darstellung des Potenzialverlaufes in der elektrischen Doppelschicht

Je nach Antriebskraft und Relativbewegung wird zwischen Elektroosmose, Elektrophorese, Sedimentationspotenzial und Strömungspotenzial als Messmethoden für die Potenziale unterschieden, wobei sich die Anwendung nach Feststoffkonzentration und Partikelgröße richtet [Hunter, 2001]. Das Strömungspotenzial eignet sich dabei am besten für die Vermessung von Membranen, da dieses bei der Durchströmung poröser Schichten mit einer Elektrolytlösung auftritt und direkt in das Zetapotenzial umgerechnet werden kann [Jacobasch, 1996-A] (vgl. Gleichung 2).

$$\zeta = \frac{U_S \cdot \eta_L \cdot L}{\Delta p \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A_K \cdot R_{el}}$$

Gl. 2 Helmholtz-Smoluchowski

Hierin bedeuten: U_S : Strömungspotenzial [V]; η_L : Viskosität der Flüssigkeit [Pa s]; L : Länge der Kapillare [m]; Δp : Druckdifferenz [bar]; ϵ_r : Dielektrizitätszahl von Wasser [-]; ϵ_0 : Dielektrizitätszahl im Vakuum [F/m]; A_K : Querschnittsfläche Kapillare [m²]; R_{el} : elektrischer Widerstand [Ω].

Alle übrigen Methoden werden vor allem zur Charakterisierung von Pulvern und Fasern mit Partikelgrößen meist $< 25\mu\text{m}$ eingesetzt [Sartor, 2006].

Für den Einsatz von Zetapotenzialmessungen zur Charakterisierung von Oberflächen ist es wichtig, dass Betrag und Vorzeichen des Zetapotenzials abhängig von dem Material der festen Phase, dem jeweiligen pH-Wert, der Temperatur und der Konzentration des Elektrolyten bzw. dessen Potenzial bestimmenden Ionen sind [Sartor, 2006]. Per Definition ist das Zetapotenzial:

- bei der Adsorption von positiven Ionen an der Feststoffoberfläche $\zeta > 0$ und
- bei Adsorption von negativen Ionen $\zeta < 0$.
- bei neutraler Oberfläche $\zeta = 0$; Hier liegt entweder der isoelektrische Punkt (Anzahl der positiven und negativen Ladungen gleicht sich aus; iep) oder der ladungsfreie Punkt (keine Adsorption von Ionen an der Oberfläche; pzc) vor.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten das Zetapotenzial von Ultrafiltrations- und Mikrofiltrationsmembranen zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die jeweilige Membran zerkleinert und als Granulat in eine Messzelle eingebracht (vgl.

Abb. 9). Dabei baut sich die elektrochemische Doppelschicht um die Partikel auf. Es gibt weiterhin die Möglichkeit der transmembranen Bestimmung, bei der ein Membranstück so in die Messzelle eingebaut wird, dass ein Elektrolytfluss durch die Poren der Membran erfolgt.

Des Weiteren ist die Auswahl des Elektrolyten für die Aussagekraft der Messung von großer Bedeutung. Es ist ein deutlicher Einfluss der verschiedenen Ionen auf das Zetapotenzial zu erkennen. Grund hierfür ist, dass der Betrag des Zetapotenzials von der Lage der Scherebene zwischen starrer und diffuser Doppelschicht anhängt (vgl. Abb. 8). Diese wiederum wird von der Schichtdicke der adsorbierten Stern-Schicht bestimmt, welche von der Ionengröße und –stärke des Elektrolyten vorgegeben wird [Schramm, 2005]. Die gemessenen Beträge weichen daher bei verschiedenen Elektrolyten oder unterschiedlichen Konzentrationen desselben Elektrolyts voneinander ab, während der Verlauf der Kurve, d.h. deren Form, prinzipiell erhalten bleibt. Für die Vergleichbarkeit von Zetapotenzialmessungen ist es daher unabdingbar, Elektrolyt und dessen Konzentration immer beizubehalten sowie diese Details bei dem Ergebnis einer Messung mit anzugeben. Für eine realitätsnahe Simulation von spezifischen Filtrationsprozessen ist es hingegen wichtig, den Elektrolyten auszuwählen, der die im realen Prozess beteiligten Inhaltsstoffe am besten abbildet.

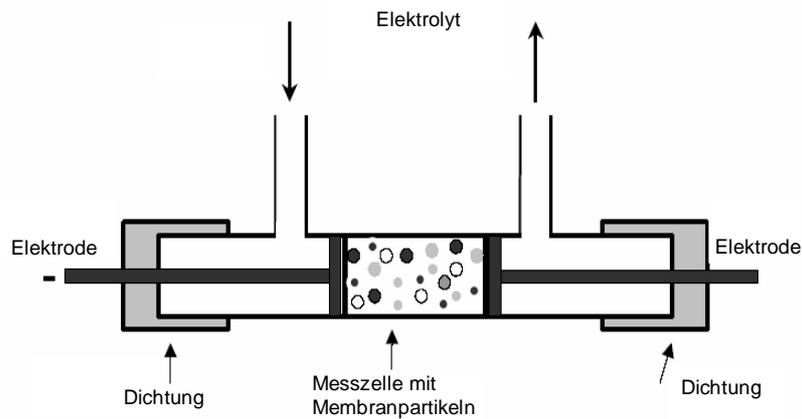


Abb. 9 Schematischer Aufbau der Partikelmesszelle für die Messung des Strömungspotenzials

Durch die Bestimmung des Zetapotenzials ist es möglich, die Veränderung des Membranmaterials durch Prozessfluide zu ermitteln und so veränderte Trennleistungen, wie Fluss oder Rückhalt im Laufe des Prozesses zu erklären und irreversibles Fouling nachzuweisen [Mohrdeck, 2007]. Die Aussagekraft dieser Messungen zur Membrancharakterisierung wurden bereits in zahlreichen Publikationen unter Beweis gestellt [Hilbrath, 1998; Weber, 2001; Sartor, 2008; Jacobasch, 1996-A]. Danach kann das Zetapotenzial bei vielen Anwendungen als Summenparameter eingesetzt werden, um die scheinbare Oberflächenladung und damit die Oberflächeneigenschaften sowie Wechselwirkungen mit der umgebenden wässrigen Phase zu beschreiben [Sartor, 2006].

2.1.4.2 Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel wird als Maß für die Benetzbarkeit einer Feststoffoberfläche mit einer Flüssigkeit herangezogen und ist das Ergebnis der Wirkungen der spezifischen Oberflächen- und Grenzflächenspannungen aller drei beteiligten Phasen – Gasphase, Flüssigphase, Feststoffphase (vgl. Abb. 10). Der Kontaktwinkel φ wird stets am Berührungspunkt der drei Phasen in der Tropfenphase gemessen. Der Zusammenhang zwischen wirkenden Kräften und resultierendem Kontaktwinkel wird mit der Young-Gleichung (vgl. Gleichung 3) beschrieben [Krüss Handbuch 2006].

$$\cos \varphi = \frac{\gamma_{13} - \gamma_{23}}{\gamma_{12}}$$

Gl. 3

Hierin bedeuten: φ : Kontaktwinkel; γ_{12} : Oberflächenspannung der Flüssigkeit; γ_{13} : Oberflächenspannung des Feststoffes; γ_{23} : Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff

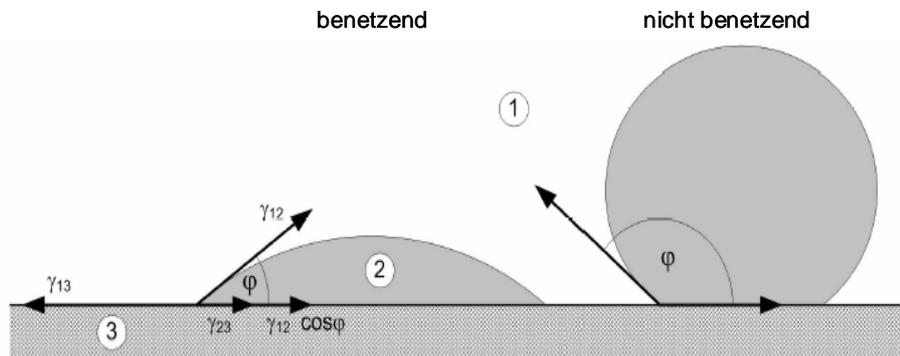


Abb. 10 Kontaktwinkel benetzender und nichtbenetzender Flüssigkeiten; 1) Gasphase; 2) Flüssigphase; 3) Feststoffphase [abgewandelt nach Mohrdieck, 2007]

Der Term $\gamma_{12} \cdot \cos\varphi$ steht somit für die resultierende Kraft, die den Tropfen aufrichtet oder sich ausbreiten lässt. Für Benetzungswinkel $\varphi < 90^\circ$ mit Wasser als Testflüssigkeit ist die Benetzungsspannung positiv. Der Festkörper wird benetzt und ist hydrophil. Im Fall $\varphi > 90^\circ$ ist die Benetzungsspannung negativ. Der Festkörper wird nicht oder nur unvollständig benetzt und ist hydrophob. Wird eine organische Testsubstanz als Flüssigphase verwendet, kehren sich die Bezeichnungen entsprechend um.

Es existieren verschiedene Methoden der Messung des Kontaktwinkels mit deren spezifischen Vor- und Nachteilen [Wendler, 2003; Krüss Handbuch 2006]. Die Methode des liegenden Tropfens (sessil drop) – sowohl statisch als auch dynamisch – hat sich für Untersuchungen auf Membranmaterialien als am geeignetsten herausgestellt [Melin, 2004; Mulder, 1996; Wendler, 2003]. Bei dieser Methode wird eine definierte Menge einer Testflüssigkeit (z.B. VE-Wasser oder Öl) auf die Membranoberfläche mit Hilfe einer hochpräzisen Spritzenadel getropft und der Tropfen bzw. dessen Eindringen in die Membran mit einer Hochgeschwindigkeitskamera im Gegenlicht gefilmt. Es handelt sich daher bei der Kontaktwinkelmessung um ein optisches Analysenverfahren. Eine Software berechnet aus den digitalen Bildern den Kontaktwinkel [Krüss Handbuch 2006]. Für die vorliegende Arbeit wurde der drop shape analyser (DSA3) der Firma Krüss, Hamburg verwendet.

Die Vorbehandlung der Proben ist für die Messung mit entscheidend [Mohrdieck, 2009; Wendler, 2003]. Wendler [Wendler, 2003] konditioniert die Proben mit destilliertem Wasser, um Rückstände vom Herstellungsprozess und andere Verunreinigungen zu entfernen. Vor Beginn der Messung werden die Proben im Vakuumschrank bei $40-60^\circ$ und 20mbar

getrocknet, da Restfeuchte die Ergebnisse erheblich verzerren und verfälschen würde. Während der optischen Auswertung müssen Tropfengröße und Kontur möglichst konstant bleiben. Durch Wechselwirkungen der Testflüssigkeit an der Grenzfläche kann sich der Kontaktwinkel über der Zeit jedoch deutlich verändern. Gründe für die Veränderung sind beispielsweise [Krüss Handbuch 2006]:

- Verdampfen der Testflüssigkeit
- Wandern von im Tropfen löslicher Stoffe von der Festkörperoberfläche in die Flüssigkeitsoberfläche
- Chemische Reaktionen zwischen Festkörper und Flüssigkeit
- Anlösen und Anquellen des Festkörpers durch die Testflüssigkeit.

Diese Zeiteffekte wirken oft störend auf die Auswertung der Messungen. Als sehr problematisch bei der Analyse des Kontaktwinkels auf Membranoberflächen stellt sich zusätzlich der Einfluss von Rauigkeit, Porosität, Porengröße und Kapillarwirkung heraus. Wendler [Wendler, 2003] hat bei vergleichenden Messungen des Kontaktwinkels von Membranen eines Herstellers, aus demselben Material aber mit unterschiedlichen Porengrößen festgestellt, dass der Kontaktwinkel von Ultrafiltrationsmembranen mit steigendem Porendurchmesser zunimmt. Diese Einflüsse können den des Membranwerkstoffes überdecken. Um den letztgenannten Wechselwirkungen von Membranmaterialien zu entgehen, wird oft auf porenfreie und glatte Membranwerkstoffe für die Kontaktwinkelanalyse zurückgegriffen. Vor allem keramische Werkstoffe (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) sind von Membranherstellern meist auch als dichte Plättchen erhältlich. Hier ist jedoch darauf zu achten, dass exakt dieselbe Zusammensetzung der dichten und der porösen Werkstoffe vorliegt. Wird für eine Betrachtung lediglich eine vergleichende Aussage benötigt, z.B. durch Vergleich vor und nach Gebrauch („hydrophiler oder hydrophober als ...“), können die obigen Einflüsse unberücksichtigt bleiben. So lassen sich beispielsweise die Protein- oder Enzymadsorption an Membranen aus biotechnischen Anwendungen bzw. das Fouling an Membranen aus Wasser- und Abwasseranwendungen verifizieren.

Wie in Kapitel 2.1.3 gezeigt, wird die Adsorption von Tensiden auf festen Oberflächen durch die Hydrophilie der Oberfläche maßgeblich mitbestimmt. Bei keramischen Membranen z.B. wird die Hydrophilie vor allem durch die Hydroxylgruppendichte auf der Oberfläche bestimmt, die durch Wahl des Herstellungsprozesses und des anorganischen Materials beeinflusst werden kann. Somit ist die Bestimmung des Kontaktwinkels und die Änderung

des Kontaktwinkels nach Gebrauch der Oberfläche ein wichtiges Kriterium bei der Auslegung von Membrantrennverfahren für Tensidlösungen und für die Interpretation von Veränderungen während des Verfahrens. Ebenso können die Kontaktwinkelergebnisse zur Aufklärung von Adsorptionsmechanismen der Tenside beitragen.

2.2 Druckgetriebene Membranprozesse

Druckgetriebene Membranverfahren sind Separationsverfahren, deren treibende Kraft die Druckdifferenz ist. Sie werden anhand der Größe der abgetrennten Partikel in Mikro- (MF), Ultra- (UF) und Nanofiltration (NF), wie in Abb. 11 dargestellt, unterteilt. Im Bereich der NF findet nicht nur Partikel- sondern zunehmend auch Molekülabtrennung statt.

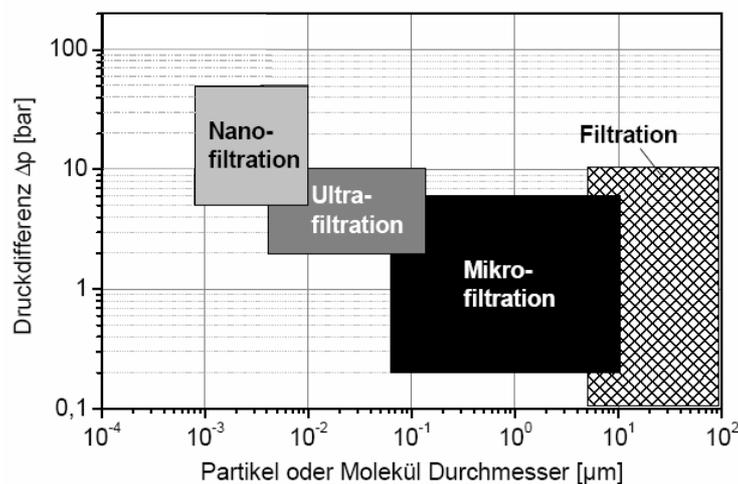


Abb. 11 Übersicht über die Trennbereiche druckgetriebener Membranverfahren [mod. nach Melin, 2004]

Mit der Mikro- und Ultrafiltration wird der Trennbereich zwischen der konventionellen Filtration und der Nanofiltration abgedeckt. MF- und UF-Membranen zählen dabei zu den Porenmembranen, wohingegen NF-Membranen den Übergang zu den dichten, nicht porösen Membranen darstellen. Die Porenmembran ist ein semipermeabler Filter, der mindestens einen Inhaltsstoff des zu trennenden Gemisches (Feed) bevorzugt passieren lässt (Permeat) und die verbleibenden Komponenten mehr oder weniger stark zurückhält (Retentat). Die Trennung beruht hauptsächlich auf dem Prinzip des Größenausschluss, d.h. der Rückhalt eines Partikels wird maßgeblich von seiner Größe und Struktur relativ zur Größe und Struktur der Membranpore bestimmt (Siebeffekt). Weitere Faktoren, wie elektrische und/oder chemische Wechselwirkungen sowie Filtrationsbedingungen müssen bei der Trennleistung ebenfalls berücksichtigt werden. Die Trennung von Stoffgemischen mit Hilfe von

Membrantrennverfahren stellt ein verhältnismäßig schnelles und vor allem schonendes Verfahren dar, da die zu trennenden Stoffe weder thermisch belastet noch chemisch verändert werden und somit ohne zusätzliche Verfahrensschritte weiter verwendet werden können.

2.2.1 Grundlagen der Filtration

Man kann bei allen druckgetriebenen Membranverfahren zwischen zwei **Betriebsweisen** unterscheiden: statisch (dead-end Betrieb) oder dynamisch (cross-flow Betrieb) [Rautenbach, 1981]. Wie in Abb. 12 gezeigt, wird die Membran beim statischen Betrieb senkrecht zur Membranoberfläche mit Feedlösung angeströmt. Dabei werden die zurückgehaltenen Stoffe auf der Membran abgelagert und bilden im Filtrationsverlauf einen so genannten Filterkuchen, der den Permeatfluss erheblich behindern und das Trennverhalten beeinflussen kann. Diese Betriebsweise wird bei Feedlösungen mit geringem Feststoffgehalt bevorzugt, da der Energieaufwand für die Überströmung der Membran hier sehr gering ist.

Im dynamischen Betrieb wird die Feedlösung hingegen tangential an der Membranoberfläche vorbeigeführt, so dass sich durch die permanente Überströmung eine geringere Deckschicht ausbildet und eine schnelle Verblockung verhindert wird. Obwohl auf diese Weise nur ein Bruchteil der Feedlösung durch die Membran permeiert, kann durch Kreislaufführung der Lösung und geringere Verblockung eine insgesamt höhere Transportrate erreicht werden [Weber, 2001]. Es stellt sich in der Regel ein Gleichgewicht zwischen Ablagerung und Abtragung des Filterkuchens ein und der Permeatfluss erreicht nach gewisser Zeit einen konstanten Bereich.

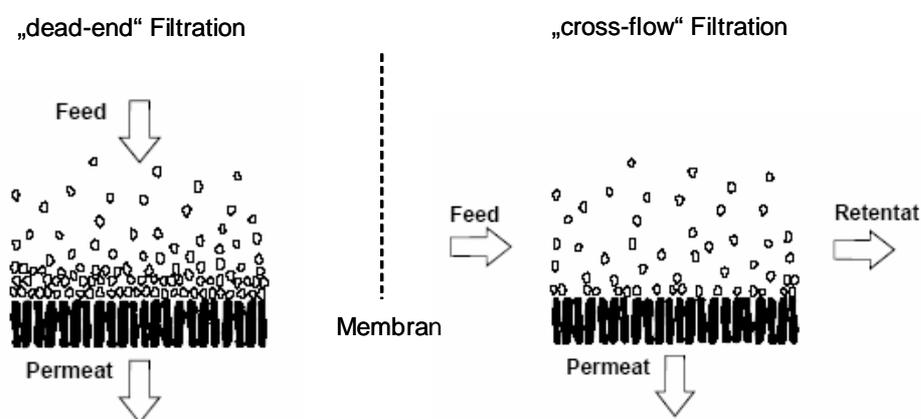


Abb. 12 Betriebsweisen druckgetriebener Membranverfahren [mod. nach Schlichter, 2003]

Zur Beschreibung und zum Vergleich von Membranverfahren gibt es genau definierte Betriebsparameter, die im Folgenden kurz beschrieben werden. Die Triebkraft der druckgetriebenen Membranverfahren ist die so genannte **transmembranen Druckdifferenz Δp** . Sie entspricht der Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite der Membran und wird nach Gleichung 4 berechnet.

$$\Delta p = \frac{p_F + p_R}{2} - p_P \quad \text{Gl. 4}$$

Δp : Transmembrandruck [bar], p_F : Feeddruck [bar], p_R : Retentatdruck [bar],
 p_P : Permeatdruck [bar]

Typische Größenordnungen von Δp für die Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) sind wenige 100mbar bis ca. 10bar.

Zur Vergleichbarkeit der Flussleistung/Filtrationsgeschwindigkeit von verschiedenen Membranen wird der ermittelte Permeatfluss J_v auf die transmembrane Druckdifferenz bezogen. Es ergibt sich die **Membranpermeabilität L_P** nach Gleichung 5.

$$L_P = \frac{J_v}{\Delta p} = \frac{V}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad \text{Gl. 5}$$

L_P : Membranpermeabilität [$l/m^2 \cdot h \cdot bar$], J_v : Permeatfluss [$l/m^2 \cdot h$], V : filtriertes Volumen in der Zeiteinheit t [l], A : Membranfläche [m^2], t : Filtrationsdauer [h]

Neben der Filtrationsgeschwindigkeit wird die Leistung eines Membranverfahrens auch durch das **Rückhaltevermögen R_i** der Membran gegenüber einer bestimmten Komponente i beschrieben. Dieses ergibt sich aus den Konzentrationen der Komponente i im Feed und im Permeat nach Gleichung 6.

$$R_i = \frac{c_{i,F} - c_{i,P}}{c_{i,F}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{c_{i,P}}{c_{i,F}} \right) \cdot 100 \quad \text{Gl. 6}$$

R_i : Rückhalt für die Komponente i [%], $c_{i,F}$: Konzentration der Komponente i im Feed [mg/l],
 $c_{i,P}$: Konzentration der Komponente i im Permeat [mg/l]

Der Rückhalt ist von zahlreichen Faktoren abhängig, u.a. von der Molmasse sowie der Molekül- und Porenstruktur. In wieweit Ladungsverhältnisse und die mögliche Deckschichtbildung zum Rückhalt beitragen, muss durch Filtrationsexperimente bestimmt werden.

Eine Zusammenstellung typischer Anwendungsgebiete der MF und UF ist in Tab. 2 zu sehen. Vor allem die Trink- und Prozesswassergewinnung sowie die Abwasserreinigung in den verschiedensten Industriezweigen sind hier als wichtige Applikationsfelder zu erwähnen. Aufgrund der Vielzahl an Membranmaterialien erschließen sich immer neue Anwendungsgebiete, vor allem auch in hoch spezialisierten Bereichen der pharmazeutischen und chemischen Industrie.

Tab. 2 Übersicht über typische Anwendungsgebiete der Mikro- und Ultrafiltration [Schlichter, 2003]

Applikation	einige Beispiele
Trink- und Prozesswassergewinnung	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ultrafiltration von Talsperrenwasser ▪ Mikro- / Ultrafiltration als Vorbehandlungsstufe in der Prozesswasseraufbereitung
kommunale Abwasserreinigung	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Membranbelebungsverfahren
industrielle Abwasserreinigung	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Öl-/ Wassertrennung ▪ Beizenfiltration ▪ Spülwasseraufbereitung
Lebensmittelindustrie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Molkeaufbereitung ▪ Fruchtsaft- und Bierfiltration ▪ Zuckerfiltration
pharmazeutische und chemische Industrie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Proteinabtrennung ▪ Katalysatorabtrennung ▪ Entpyrogenisierung ▪ Farbstoffentsalzung ▪ Latexaufkonzentrierung
Textilindustrie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Schlichteaufbereitung

2.2.2 Aufbau und Eigenschaften von Membranen

MF- und UF-Membranen sind mikroporöse Membranen mit Porengrößen im Bereich von ca. 10nm bis 10µm, wobei die Übergänge zu den angrenzenden Filtrationsverfahren fließend sind [Weber, 2001]. Je nach Aufbau und Zusammensetzung wird zwischen **symmetrischen und asymmetrischen** Membranen unterschieden [Rautenbach, 1981]. Ist die Porengröße über die gesamte Stärke der Membran gleich groß, entspricht das einem symmetrischen Aufbau. Bei asymmetrischen Membranen hingegen liegen mehrere Schichten mit verschiedenen Porengrößen übereinander, wobei diese auch aus verschiedenen Materialien bestehen können (so genannte Kompositmembranen). Besonders dünne trennaktive Schichten können auf eine

Stützschrift (Support) aufgebracht sein, die der trennaktiven Schicht mechanische Stabilität geben soll. In Abb. 13 ist der Unterschied im Aufbau graphisch dargestellt.

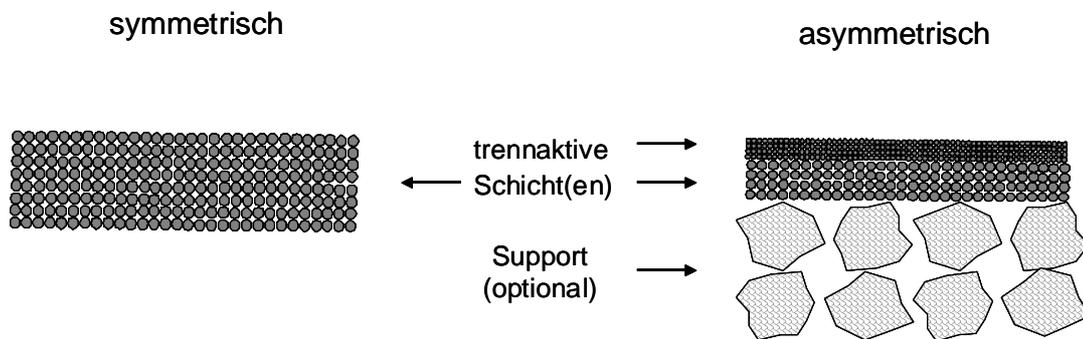


Abb. 13 Schematische Darstellung des Aufbaus symmetrischer und asymmetrischer Membranen

Membranen aus **keramischen Materialien** (z.B. Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) besitzen im Allgemeinen einen Mehrschichtaufbau, der aus einer oder mehreren trennaktiven Schichten und einer Stützschrift (Support), die nicht zur Abtrennung von Komponenten beitragen soll, besteht. Hintergrund ist die fehlende, mechanische Stabilität von dünnen, keramischen Schichten. Membranen aus **polymeren Werkstoffen**, wie Polyamid (PA) oder Polyethersulfon (PES) weisen hingegen verbreitet einen symmetrischen Aufbau auf, da dünne Schichten aus diesen Materialien flexibel und reißfest sind. Sie können daher bei zahlreichen Anwendungen auf eine Stützschrift verzichten.

Bei der Entwicklung und Anwendung von Membranen einer gegebenen Selektivität ist die maximale Membranpermeabilität wichtigstes Ziel der Verfahrensoptimierung. Dabei spielen die Einflüsse der physikalischen Kenngrößen der Membran, insbesondere die Porosität ε_p , der Porenradius r und die Porenlänge l bzw. die Schichtdicke eine ausschlaggebende Rolle, wie die Gleichung für den Transmembranfluss nach **Hagen-Poiseuille** (vgl. Gleichung 7) zeigt. Dies gilt jedoch nur unter der Annahme, dass es sich bei der Strömung durch die Membranporen um eine ideale Rohrströmung durch zylindrische Poren handelt.

$$J_v = \frac{\varepsilon_p \cdot \Delta p \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad \text{Gl. 7}$$

J_v : Permeatfluss [$\text{l/m}^2 \cdot \text{h}$], ε_p : Porosität [-], Δp : transmembrane Druckdifferenz [bar],
 r : Porenradius [m], η : Viskosität [$\text{bar} \cdot \text{s}$], l : Porenlänge [m]

Mit der Definition der Membranpermeabilität L_p (vgl. Gleichung 5) ergibt sich demnach für die Durchströmung mikroporöser Membranen nach dem Porenmodell Gleichung 8:

$$L_p = \frac{J_v}{\Delta p} = \frac{\varepsilon_p \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad \text{Gl. 8}$$

Es zeigt sich, dass zum einen eine hohe Porosität in allen Membranschichten gegeben sein muss, um hohe Permeabilitäten zu erreichen. Zum anderen müssen insbesondere die engporigen trennaktiven Schichten eine möglichst geringe Schichtdicke bzw. Porenlänge l aufweisen, um den Filtrationswiderstand möglichst klein zu halten. Eine Stabilisierung durch eine möglichst poröse Stützschiicht ist hier optimal. Werden jedoch die Poren durch adsorbierte Schichten oder Partikel verengt, muss der Betriebsdruck erhöht werden oder die Permeabilität geht zurück.

Membranen werden in zwei grundlegenden geometrischen Formen hergestellt: **Flachmembranen und Rohrmembranen**. Für diese Membranformen gibt es verschiedene Modulausführungen, die je nach Anwendungsfall eine hohe spezifische Membranfläche und eine geringe Verblockung gewährleisten.

Polymermembranen sind technisch einfacher und günstiger herzustellen als Keramikmembranen. Zudem kann in vielen Fällen die Porenverteilung enger und gezielter eingestellt werden, weshalb Polymermembranen seit Jahrzehnten in vielen Anwendungen verbreitet sind. Aufgrund der Materialeigenschaften weisen Keramikmembranen gegenüber den polymeren Werkstoffen jedoch einige Vorteile auf:

- hohe chemische und mechanische Beständigkeit;
- hohe Temperaturbeständigkeit und
- keine Alterung des Membranmaterials [Weber, 2001].

2.2.3 Membranfouling

Als Membranfouling bezeichnet man die (ir-) reversible Anlagerung von zurückgehaltenen Partikeln, Makromolekülen, Salzen (Scaling) etc. auf der Membranoberfläche oder in den Poren [Schlichter, 2003; Geitner, 1996]. Wegen der deutlichen Verringerung der Permeatleistung stellt das Membranfouling das Hauptproblem der Membranverfahren dar. Die Auswirkungen der zahlreichen Einflussfaktoren, die zum Fouling beitragen, wie z.B. Konzentrationspolarisation, Substrat-Membranmaterial-Wechselwirkungen (Adsorption) sowie pH-Wert und weitere Lösungsbestandteile können für den speziellen Anwendungsfall nur selten genau vorhergesagt werden und müssen daher durch Versuchsreihen bestimmt werden. Das Ausmaß und die Geschwindigkeit des Fouling haben unmittelbar Folgen für die

Trennleistung des Verfahrens und für die Betriebskosten. Bei reversiblen Fouling muss ein erhöhter Reinigungsaufwand und Energiebedarf berücksichtigt werden, bei irreversiblen und möglicherweise zerstörerischem Fouling muss das Membranmaterial entsprechend häufig ausgewechselt werden.

Wie in Abb. 14 dargestellt, wird grundsätzlich zwischen Fouling im klassischen Sinne sowie Scaling und Biofouling unterschieden [Schlichter, 2003].

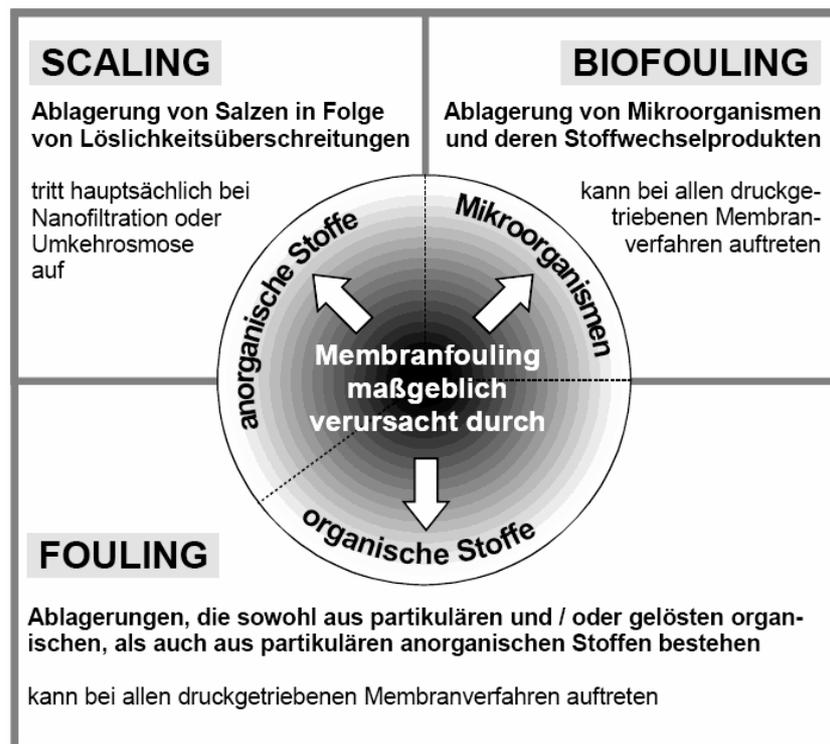


Abb. 14 Übersicht über die verschiedenen Formen des Membranfouling [nach Schlichter, 2003]

Unter **Scaling** wird die Ablagerung anorganischer Salze in Folge von Löslichkeitsüberschreitung verstanden [Schlichter, 2003]. Durch Konzentrationspolarisation auf der Oberfläche der NF- oder RO-Membran wird die Löslichkeit des Salzes in der zu filtrierenden Lösung überschritten und fällt daher als Feststoff aus. Als Ursache des **Biofouling**s gilt das Anwachsen von Biofilmen auf der Membranoberfläche. Voraussetzung hierfür ist das Vorhandensein von Makromolekülen wie Huminstoffen, Polysacchariden oder Proteinen, die direkt nach Filtrationsbeginn durch Adsorption einen dünnen Film bilden, auf dem sich Mikroorganismen anheften können [Schlichter, 2003]. Durch die Absonderung von Stoffwechselprodukten der Mikroorganismen und durch die weitere Ablagerung von Substanzen entsteht, je nach Milieubedingungen, ein mehr oder weniger ausgeprägter

Biofilm, der als Gel-Phase zwischen Membran und Feedlösung die Filtration erheblich beeinflussen kann.

Fouling im klassischen Sinne umfasst alle Foulingphänomene, die nicht den beiden oben genannten Sonderfällen zugeordnet werden können. Dazu zählen, wie in Abb. 14 gezeigt, die Ablagerung von partikulären anorganischen Substanzen sowie von partikulären und gelösten organischen Substanzen.

Unabhängig von den Formen des Membranfouling sind die **Foulingmechanismen** von besonderer Bedeutung für die Auswirkungen auf den Filtrationsprozess bzw. für die möglichen Maßnahmen zur Foulingkontrolle.

Insbesondere für die mikroporösen Membranen haben zahlreiche Untersuchungen gezeigt, dass der Foulingmechanismus von der Porengröße bzw. der Porengrößenverteilung der Membran abhängig ist [Schlichter, 2003]. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, zwischen Fouling durch Adsorption, Deckschichtbildung und Verblockung zu unterscheiden (vgl. Abb. 15).

Zur **Verblockung** von mikroporösen Membranen kommt es bevorzugt dann, wenn die Partikel oder Makromoleküle der Feedlösung vergleichbar groß sind wie die Membranporen ($d \sim d_{\text{pore}}$). Dadurch können sie in die Poren eindringen, bleiben jedoch an Engstellen oder Krümmungen stecken und verschließen die Membranpore.

Zur **Deckschichtbildung** kommt es hingegen immer dann, wenn die Partikel deutlich größer sind als die Membranporen ($d \gg d_{\text{pore}}$). Durch Größenausschluss werden sie von der Membran zurückgehalten, dringen jedoch nicht in die Poren ein. Die auftretende Konzentrationspolarisation verstärkt den Effekt der Deckschichtbildung zusätzlich. Je nach Prozessführung (vgl. Kapitel 2.2.1) wird diese Schicht mehr oder weniger dick und beeinflusst die Permeabilität unterschiedlich. Die Trenneigenschaften der Membran können dadurch maßgeblich verändert werden.

Auch deutlich kleinere Wasserinhaltsstoffe ($d \ll d_{\text{pore}}$) sind in der Lage, die Permeabilität von mikroporösen Membranen erheblich zu verringern. Aufgrund physikalisch-chemischer Wechselwirkungen wie z.B. Dipol-Dipol- oder hydrophobe Wechselwirkungen sowie Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen dem Wasserinhaltsstoff und dem Membranmaterial werden die Partikel oder Moleküle auf der Oberfläche und in den Poren adsorbiert. Durch die fortschreitende **Adsorption** werden die Membranporen zunehmend verengt und die Permeabilität geht zurück.

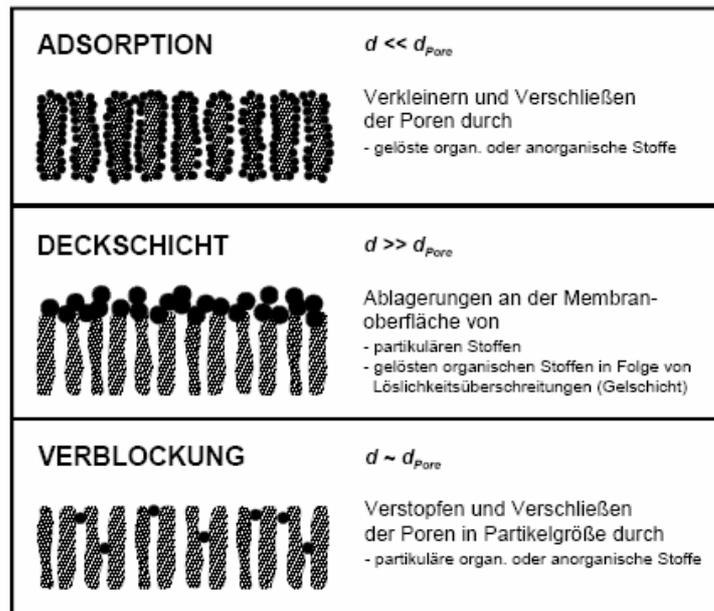


Abb. 15 Einteilung der Foulingmechanismen an mikroporösen Membranen in Abhängigkeit der Porengröße (d_{pore}) [nach Schlichter, 2003]

Während Deckschichten und mechanische Verblockungen durch turbulente Quer- oder Rückspülungen oftmals recht leicht entfernt werden können, bedarf die Adsorption immer eines speziellen Reinigungsverfahrens.

Um das Fouling zu verhindern, oder zumindest zu kontrollieren, sind verschiedene Maßnahmen möglich und müssen für den Einzelfall geprüft werden. Es besteht beispielsweise die Möglichkeit, bekannte Foulingbildner im Vorfeld durch Adsorption, Vorfiltration oder chemische Behandlung zu entfernen. Durch periodisches Spülen und Membranreinigung mit Chemikalien können Foulingbildner aus dem Feedbereich entfernt werden. Die Auswahl von geeigneten Membranmaterialien, die zu geringerem Fouling neigen, ist durch Voruntersuchungen möglich. Durch Optimierung der Filtrationsbedingungen (z.B. Modulform, turbulente Strömung, pH-Wert) kann Fouling ebenfalls begrenzt werden.

3. Material und Methoden

3.1 Membrancharakterisierung

Die Membrancharakterisierung ist die Grundlage dafür, die Leistungsfähigkeit von verschiedenen Membranen vergleichen und bewerten zu können. Zu den in der Membrantechnik etablierten Charakterisierungsmethoden zählen:

- Reinwasserfluss und -permeabilität,
- Bubble Point und Flow-Pore Methode und
- Trenngrenzenbestimmung (Molecular Weight Cut Off).

Es existieren keine bindenden Normen für diese Methoden, so dass sich an dieser Stelle an die jahrelang bewährten, hausinternen Standards der upt GmbH gehalten wurde.

Zusätzlich zu den Standardmethoden wurden weitere Verfahren angewendet, die die Wechselwirkungen der Membranoberfläche speziell mit Tensiden beschreiben und aufklären helfen. Hierzu zählen:

- Adsorptionsisotherme,
- Zetapotenzial und
- Kontaktwinkel.

Im folgenden Kapitel werden diese Methoden und die Versuchsbedingungen kurz beschrieben.

3.1.1 Reinwasserfluss /-permeabilität

Die Bestimmung des Permeatflusses [$l/m^2 \cdot h$] ist besonders für den Vergleich von Membranleistungen und als Qualitätskriterium wichtig. Es besteht dabei die Möglichkeit, den Permeatfluss einer konkreten Lösung für verschiedene Membranen zu bestimmen und zu vergleichen. Für einen ersten Überblick und für spätere Leistungsvergleiche wird jedoch zuerst der **Reinwasserfluss** J_{MQ} einer Membran bestimmt. So besteht später die Möglichkeit, den Erfolg einer Membranreinigung nach einem Filtrationsprozess zu ermitteln.

Zur Messung wird im Allgemeinen MilliQ-Wasser (MQ), dessen elektrische Leitfähigkeit bei $< 0,055 \mu S/cm$ liegt, verwendet. Alle, in dieser Arbeit durchgeführten Filtrationen fanden im dead-end Betrieb statt; so auch die Bestimmung des Reinwasserflusses. Für jede verwendete Membran fand ein Filtrationsversuch mit MQ über 45 Minuten, mindestens jedoch bis sich

ein konstanter Fluss eingestellt hat, statt. Dabei wurde das filtrierte Wasservolumen V [l] in festgesetzten Zeitintervallen Δt [h] bestimmt und auf die verwendete Membranfläche A_M [m²] bezogen (vgl. Gleichung 9).

$$J_{MQ} = \frac{V}{\Delta t \cdot A_M} \quad \text{Gl. 9}$$

Aus dem Reinwasserfluss wurde die **Reinwasserpermeabilität** $L_{P,MQ}$ berechnet, indem der gemessene Permeatfluss auf die transmembrane Druckdifferenz Δp des Versuches bezogen wurde. Die berechneten Permeabilitäten L_P der verschiedenen Tensidlösungen in den nachfolgenden Untersuchungen wurden zur Auswertung auf diese Reinwasserpermeabilität normiert, um sie untereinander besser vergleichen zu können (vgl. Gleichung 10).

$$L_P^0 = \frac{L_P}{L_{P,MQ}} \quad \text{Gl. 10}$$

L_P^0 : normierte Permeabilität [-]

3.1.2 Blasendruckmethode (Bubble Point) und Flow-Pore Methode

Die Bestimmung der Porengröße und Porengrößenverteilung einer Membran gehört zu den wichtigsten Charakterisierungsgrößen bei der Auswahl geeigneter Membranen für ein Trennproblem. Die Blasendruckmethode und deren Erweiterung, die Flow-Pore Methode eignen sich dabei besonders für MF- und grobe UF-Membranen mit Porengrößen im Bereich von ca. 50nm bis 10µm [Mohr dieck, 2007]. Das Prinzip beruht auf der Verdrängung eines Testfluids aus den Poren der Membran durch Druckluft und der Aufzeichnung des dazu notwendigen Gasdruckes (vgl. Abb. 16).

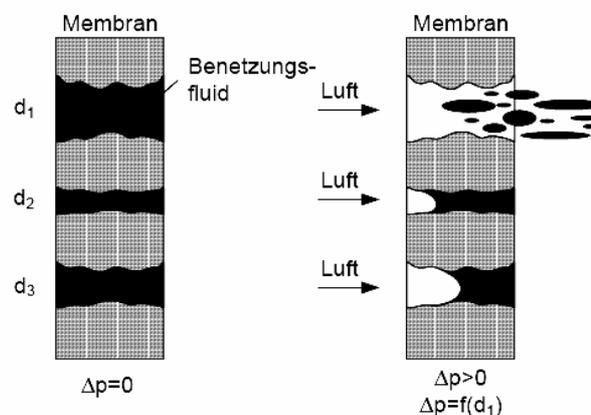


Abb. 16 Schematische Darstellung des Bubble Point Prinzips [Mohr dieck, 2007]

Der Druck, bei dem sich die erste Blase bildet, ist der so genannte **Bubble Point Druck** und zeigt die größte vorhandene Pore in der Membran an [Mohrdeick, 2007]. Mit der Gleichung von Young-Laplace (Gleichung 11) und dem bestimmten Bubble Point Druck lässt sich der Porenradius dieser größten Pore berechnen.

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \varphi}{r} \quad \text{Gl. 11}$$

γ : Oberflächenspannung des Testfluids gegen Luft [N/m], $\cos \varphi$: Kontaktwinkel des Testfluids mit dem Membranwerkstoff [°], r : Radius der Pore [m]

Von weiterem großem Interesse ist die Verteilung der Porengrößen in der Membran, da sie die Trennleistung maßgeblich mitbestimmt. Je enger die Porengrößenverteilung ist, desto schärfer ist die Trenngrenze und damit auch die Trennleistung der Membran. Hierzu wird, über den Bubble Point Druck hinaus weiter der Druck erhöht, so dass nach und nach alle Poren bis zur kleinsten geöffnet werden (**Flow-Pore-Methode**). Bei der graphischen Darstellung der Flussrate der Druckluft durch die Membran in Abhängigkeit des angelegten Druckes entsteht die so genannte Nasskurve. Dieser Versuch wird mit der vollkommen getrockneten Membran ohne Benetzungsmedium wiederholt und man erhält die Trockenkurve. Der mittlere Porendurchmesser d_m der Membran ergibt sich definitionsgemäß aus dem Druck, der dem Schnittpunkt von halbiertes Trockenkurve mit der Nasskurve der Membran entspricht (vgl. Abb. 17) [Mohrdeick, 2007].

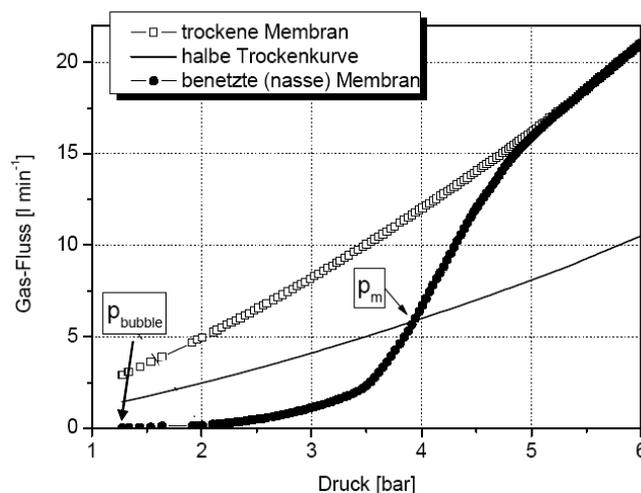


Abb. 17 Graphische Darstellung von Trocken- und Nasskurve zur Bestimmung der mittleren Porengröße [Mohrdeick, 2007]

Für Blasenpunkt- und Porenverteilungsbestimmung wurden die Membranen mit einem Fluorkohlenwasserstoff (Porewick F16C40 von Grimm) als Testfluid benetzt. Um die vollständige Benetzung auch der kleinsten Poren sicherzustellen, erfolgte die Benetzung unter Vakuum. Danach wurden die Membranen mittels spezieller Module in die Messapparatur (Capillary Flow Porometer 4.900 von PMI) eingebracht. Durch schrittweises, automatisches Erhöhen des Gasdrucks wird das Testfluid verdrängt und der Gasfluss durch die Membran steigt und wird mittels kalibrierter Gasflussmessgeräte detektiert.

Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist durch den erforderlichen hohen Gasdruck bei kleinen Poren auf MF- und grobe UF-Membranen beschränkt. Daher wurden die übrigen UF-Membranen im Test mit der MWCO-Methode charakterisiert (vgl. Kapitel 3.1.3).

3.1.3 Molecular Weight Cut Off (MWCO)

Für feine UF-Membranen ist es notwendig, die Trenneigenschaften mit definierten, makromolekularen Testsubstanzen direkt zu bestimmen, da eine Untersuchung durch die Bubble Point Messung nicht möglich ist. Hierbei wird die Trenngrenze (cut off) der Membran für die ausgewählte Testsubstanz ermittelt, indem der Rückhalt bestimmt wird (vgl. Gleichung 6). Als Testsubstanzen werden primär Dextrane, Polymerstandards oder Proteinmischungen mit bekanntem, meist breit verteiltem Molekulargewicht verwendet. Laut Definition wird mit der Trenngrenze das Molekulargewicht der Testsubstanz beschrieben, das zu 90% von der Membran zurückgehalten wird – **Molecular Weight Cut Off (MWCO)** [Mohr dieck, 2007]. Dieser Wert gibt jedoch nur das Verhalten der Membran gegenüber genau dieser Testsubstanz wieder. Die realen Trenneigenschaften können mit diesem Parameter nicht beschrieben werden, da wichtige Eigenschaften wie die Struktur oder die Wechselwirkungen des Moleküls nicht berücksichtigt werden [Melin, 2004; Mulder, 1996; Mohr dieck, 2007].

Für die vorliegende Arbeit wurde ein Dextrangemisch mit einer Konzentration von 0,2Gew% und einer Molekulargewichtsverteilung von 1-2000kD (Kilodalton) sowie ein Gemisch aus Polyethylenglykol-Polymeren (PEG) derselben Konzentration und einer Molekulargewichtsverteilung von 120-3000 D (1D = 1g/mol) eingesetzt. Vor Versuchsbeginn wurden die Keramikmembranen mit vollentsalztem Wasser ($LF < 5\mu\text{S}/\text{cm}$) bei einem Transmembrandruck von 2 bar für 3 Stunden gespült, wobei der Reinwasserfluss direkt mit bestimmt wurde. Die Filtrationsexperimente erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie die Wasserwertbestimmung. Die zu analysierende Feed- und Permeatprobe zur Bestimmung

des Rückhaltes wurde zeitgleich 30 Minuten nach Versuchsbeginn im Vorlagebehälter bzw. direkt am Permeat-Ausgang genommen und mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) analysiert. Durch Auftragen der berechneten Rückhalte der einzelnen Dextranfraktionen in Abhängigkeit des entsprechenden Molekulargewichts ergibt sich die Rückhaltkurve, der die Trenngrenze und die Trennschärfe anhand der Kurvensteilheit zu entnehmen ist. Die Trenngrenze der Membran ergibt sich aus dem Molgewicht der Dextran- bzw. PEG-Fraktion, die zu 90% zurückgehalten wurde. Für die Berechnung des Dextran- bzw. PEG-Durchmessers aus dem Molekulargewicht gibt es verschiedene, empirisch ermittelte Formeln, die jeweils nur für einen kleinen Molekularbereich gültig sind und entsprechend ausgewählt werden müssen [Mohr dieck, 2007].

3.1.4 Adsorptionsisotherme

Dieser Test ist keine typische Charakterisierungsmethode für Membranen. Er soll zusätzlich zu den bereits ausgeführten Standarduntersuchungen Aufschluss darüber geben, in wie weit die verwendeten Membranmaterialien zur Tensidadsorption auf der Oberfläche neigen. Des Weiteren dienen diese Ergebnisse zur Aufklärung des Adsorptionsmechanismus. Dazu wurden Einzeltensidlösungen in verschiedenen Konzentrationen verwendet, um einen Überblick über das konzentrationsabhängige Adsorptionsverhalten zu erhalten. Die graphische Darstellung der adsorbierten Tensidmengen über der Feedkonzentration entspricht der **Adsorptionsisotherme**, wie sie in Kapitel 2.1.3 besprochen wurde.

Da bei der Filtration im Dead-End-Betrieb der Rückhalt nur als Summe von Größenausschluss und Adsorption erfasst werden kann, wurde diese Untersuchung nicht im Filtrationsbetrieb sondern „statisch“ in Bechergläsern durchgeführt, um ausschließlich den Adsorptionsanteil des Rückhaltes bestimmen zu können. Dazu wurden etwa gleich große, trockene Membranstücken eingewogen, die im Vorfeld mit Reinstwasser (MQ; 18,2MΩ) gespült worden sind, um Produktions- und Konservierungsrückstände zu entfernen. Als Versuchslösung kamen zwei Modelltenside zur Anwendung. **Natrium-Laurylbenzolsulfonat** (Lauryl = C₁₂H₂₅; im Folgenden mit a.T. abgekürzt) der Firma Sigma-Aldrich als typischer Vertreter der anionischen Tenside und das nichtionische Tensid **Stearylalkoholethoxylat** mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 10 (Stearyl = C₁₈H₃₇; ebenfalls von Sigma-Aldrich „BRIJ 76“ im Folgenden mit n.T. abgekürzt). Von beiden Tensiden wurden Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen im Bereich von 0,4mg/l bis 12g/l hergestellt.

Die Kontaktzeit der Membran mit der Versuchslösung wurde auf 10 Minuten festgelegt, wobei die Probe die gesamte Zeit geschwenkt wurde. Diese Zeit entspricht der Anfangsphase der Filtration, bei der im Allgemeinen die größten Leistungsveränderungen zu beobachten sind. Zusätzlich zur Zeit spielt die Temperatur vor allem bei der Adsorption nichtionischer Tenside eine Rolle [Myers, 2005; Dabiri, 2002]. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Am Ende der Kontaktzeit sind 50 der jeweils 100ml Versuchslösung zur Analyse des Resttensidgehalts entnommen worden. Die Differenz des Tensidgehaltes vor und nach dem Versuch entspricht der Menge an adsorbiertem Tensid. Wird diese Menge auf die Membranfläche oder –masse bezogen, ergibt sich die **Membranbeladung Γ** in mg Tensid pro cm^2 Membran oder mg Tensid pro g Membran. Die Tensidanalytik erfolgte mit den Küvettentests der Firma Dr. Lange.

3.1.5 Zetapotenzial

In dieser Arbeit wurde die Methode der Strömungspotenzialmessung zur Bestimmung des Zetapotenzials der Membranen angewandt (vgl. Kapitel 2.1.4.1). Als Messgerät stand der Electro Kinetic Analyser EKA der Firma Anton Paar mit der Partikelmesszelle und einer automatischen Titriereinheit zur Verfügung. Zur Konditionierung sind alle neuen, ungebrauchten Membranen mit MQ-Wasser gespült worden, um Herstellungsrückstände zu entfernen. Für die Messung wurden die Keramikmembranen zu groben Partikeln von ca. 1-3mm Größe zerkleinert und für kurze Zeit mit der Elektrolytlösung (10^{-3} mol/l KCl) im Vakuumschrank versetzt. Dadurch wurden alle Poren mit Elektrolyt gefüllt, was während der Messung den Austrag von Gasblasen verhindert. Die so vorbereiteten Keramikmembranen wurden anschließend in die Partikelmesszelle eingebracht, indem ein 10mm hoher Abstandsring mit dem Granulat vollständig ausgefüllt wurde. Beide Enden der Partikelzelle wurden mit einem Nylonfilter (von Millipore; Porengröße $11\mu\text{m}$; NY1104700) versehen, um die Partikel in der Zelle zu halten.

Die Polymermembranen wurden zur Vorbereitung in Streifen geschnitten, in Elektrolytlösung eingelegt und anschließend verdichtet in die Zelle gegeben. Voruntersuchungen hatten ergeben, dass jeweils drei Membranen für reproduzierbare Ergebnisse notwendig sind. Auf diese Weise konnte bei beiden Membrantypen sichergestellt werden, dass immer vergleichbare Mengen gemessen wurden.

Die optimalen Drücke für die Spül- und Messzyklen wurden ebenfalls für jeden Membrantyp im Vorfeld erprobt, um eine ausreichende, aber nicht zu starke Überströmung zu erreichen.

Im Durchschnitt wurde mit 150mbar 150s in jede Richtung zwei Mal gespült und mit 200mbar in jede Flussrichtung abwechselnd 4 Mal gemessen.

Für jeden Membrantyp ist ein ungebrauchtes Exemplar über den gesamten pH-Bereich von 2 bis 12, mit pH-Schritten von 0,5 vermessen worden. Der so erhaltene Überblick zeigt das pH-abhängige Verhalten des Zetapotenzial für jedes Membranmaterial und, wenn vorhanden, den isoelektrischen Punkt, welcher für Untersuchungen unter Ausschluss elektrokinetischer Wechselwirkungen wichtig ist.

Die mit Tensid beladenen Membranproben wurden vor der Messung kurz mit Elektrolytlösung gespült, um überschüssige, nicht adsorbierte Tensidlösung zu entfernen, die den Messvorgang durch Schäumen gestört hätte. Ein Desorbieren der Tensidschicht musste dabei jedoch unbedingt verhindert werden, da sonst die Endergebnisse verfälscht worden wären. Außerdem wurde bei diesen Proben kein pH-Scan über einen breiten pH-Bereich durchgeführt, sondern eine Einzelpunktmessung bei pH 6-6,5. Das Zetapotenzial an diesem Punkt wurde ebenfalls je vier Mal pro Flussrichtung bestimmt und der Mittelwert gebildet. Der pH-Wert von 6-6,5 wurde für diese Untersuchungen gewählt, da an diesem Punkt die Keramikmembranen im Test noch ein leicht positives Zetapotenzial aufweisen (wichtig für die Wechselwirkungen mit dem anionischen Tensid) und die verdünnten Tensidlösungen im Adsorptionstest ebenfalls diesen pH-Wert haben.

3.1.6 Kontaktwinkel

Die Kontaktwinkelanalysen fanden mit dem Drop Shape Analyser DSA3 der Firma Krüss statt. Dieses Gerät ist mit einer Hochgeschwindigkeits-Digitalkamera ausgestattet, so dass eine Aufzeichnung der Tropfenkontur im Gegenlicht möglich ist. Die Auswertung und Kontaktwinkelbestimmung erfolgt im Anschluss an die Messung mit den aufgezeichneten Einzelbildern und einer umfangreichen Software. Dem Berechnungsverfahren liegt die Methode des „**liegenden Tropfens**“ (sessile drop) zugrunde, d.h. der Flüssigkeitstropfen wird auf die Feststoffoberfläche aufgelegt. Für diese Versuchsreihe wurde der Kontaktwinkel jeweils am statischen Tropfen bestimmt. Der 3µl große Tropfen aus vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) wird dabei vor der Messung über eine Spritzennadel vollautomatisch erzeugt und während der Messung nicht weiter verändert, außer durch äußere Einflüsse. Zur Tropfenkonturanalyse wurde das so genannte Tangentenverfahren angewandt, bei dem das Profil des liegenden Tropfens in der Nähe der Basislinie an eine Polynomfunktion angepasst wird [Krüss Handbuch 2006]. Aus den erhaltenen Parametern der Polynomfunktion wird zunächst die Steigung im Dreiphasenkontaktpunkt an der Basislinie und daraus der

Kontaktwinkel ermittelt. Die Basislinie wurde bei allen Messung manuell angepasst, wobei sie für alle Flachmembranen linear war und für die Rohrmembranen über drei Fixpunkte an einen Kreis angepasst wurde („manual with circle fitting“).

Für die Kontaktwinkelbestimmung wurden von jeder Membranprobe mindestens sechs Teilproben erstellt, die jeweils doppelt vermessen wurden. Aus den Einzelwerten wurde der Mittelwert gebildet, nachdem signifikante Ausreißer entfernt wurden. Da die Streuung der Einzelwerte oft sehr hoch war, wurde die Zahl der Teilproben wenn möglich erhöht. Auch für die Messung des Kontaktwinkels ist die Konditionierung der Membranproben wichtig. Ungebrauchte Proben wurden im Vorfeld mit MQ gespült und im Anschluss mindestens eine Stunde im Vakuumschrank bei 40°C getrocknet. Erst nach langsamem Abkühlen der Proben im Vakuumschrank wurde der Kontaktwinkel gemessen. Alle Membranen müssen vor dem ersten Gebrauch reichlich mit Wasser gespült werden, da sich oft auf Polymermembranen Konservierungsmittel wie Glycerin und auf Keramiken Produktionsrückstände befinden, welche die Charakterisierungsmethoden erheblich beeinflussen können.

Für eine Aluminiumoxid-Membran wurde aus den vorhandenen Daten zusätzlich die **Eindringgeschwindigkeit** des Tropfens in die Membran berechnet. Mit Kenntnis des Volumens des abgesetzten Tropfens und den äußeren Abmessungen ist die Auswertesoftware in der Lage, über die Anpassung an ein Kugelsegment das Volumen des „Resttropfens“ im Bild zu bestimmen [Krüss Handbuch 2006]. Mit der Änderung des Volumens nach der Zeit erhält man die Eindringgeschwindigkeit.

Wie bereits bei den Grundlagen zur **Kontaktwinkelbestimmung** erwähnt (vgl. Kapitel 2.1.4), ist dieser nicht nur von den Oberflächeneigenschaften und dem Kontaktmedium abhängig, sondern auch von der Rauigkeit und vor allem der Porosität und Porengröße der Membran [Mohr dieck, 2007; Wendler, 2003]. Da sich die hier verwendeten Membranen gerade in der Porosität und Porengröße unterscheiden, ist ein direkter Vergleich der Kontaktwinkel und der daraus folgenden Hydrophilie für alle verwendeten Membranen nicht möglich. Die durchgeführten Messungen geben jedoch einen Hinweis auf die Veränderung des Materials durch die Adsorption und lassen Schlussfolgerungen wie: „vergleichsweise hydrophober/hydrophiler als ohne Behandlung“ zu. Das trägt zur einzelnen Bewertung der Adsorptionsneigungen und –mechanismen bei.

3.2 Membranfiltration

3.2.1 Apparatur/Filtrationsanlage

Zur Durchführung der Filtrationsversuche wurde ein Teststand aufgebaut, der aus Probenvorlagebehälter mit Druckluftanschluss, austauschbarem Membranmodul, Probenauffangbehälter und Waage mit Rechneranschluss besteht (vgl. Abb. 18). An den Vorlagebehälter können verschiedene Membranmodule angeschlossen werden. Im Rahmen dieser Arbeit standen zwei Module zur Verfügung. Modul 1 (vgl. Abb. 19) ist für keramische Monokanalmembranen angefertigt worden, deren trennaktive Beschichtung im Inneren des Rohres angebracht ist, wodurch sich eine Filtrationsrichtung von innen nach außen ergibt. Membranmodul 2 von der Firma Kerafol (vgl. Abb. 20) ist für kreisrunde Flachmembranen mit 90 mm Durchmesser geeignet. Die Stärke der Scheibe darf 3 mm nicht überschreiten, kann aber auch 115µm dünn sein wie einige der verwendeten Polymermembranen. Entsprechend starke O-Ringe dichten den Feed-Raum gegen den Permeat-Raum ab. Die Stützplatte, auf der die Membran aufliegt, gibt es wahlweise aus sehr porösem Teflon oder als Edelstahlsinterplatte. Die Zelle ist nicht nur mit einem Feed-Eingang und einem Permeat-Ausgang ausgerüstet wie Modul 1, sondern hat zusätzlich einen Querstrom-Eingang in den Feed-Raum. Je nach Belegung der Anschlüsse ist somit außer einer Dead-End-Filtration auch eine Querstromfiltration möglich. Vorlagebehälter, Membranmodul 1 und Auffangbehälter sind aus PVC-U, das Membranmodul 2 aus Teflonvollmaterial gefertigt. An dieser Anlage können Mikro- und Ultrafiltrationsversuche in einem Druckbereich bis maximal 7bar durchgeführt werden.

Für einen Filtrationsversuch ist der Vorlage- oder Feedbehälter mit Modelllösung zu befüllen und zu verschließen. Mit Hilfe der regelbaren Druckluft wird der Behälter mit dem gewünschten Filtrationsdruck beaufschlagt, so dass die Modelllösung im Dead-End-Betrieb in das Membranmodul und durch die Membran gefördert wird. Der Auffang- oder Permeatbehälter befindet sich während dessen auf der Waage und die Messwerte werden über eine automatische Messwernerfassung am Computer in vorgegebenen Zeitintervallen aufgezeichnet. Aus den gravimetrischen Daten kann im Anschluss der Permeatfluss bzw. die Permeabilität berechnet werden. Parallel zur Flussaufzeichnung erfolgte die Bestimmung des Tensidrückhalts. Dafür wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten Permeatproben genommen und der Tensidgehalt bestimmt. Die Feedprobe ist grundsätzlich einmal vor Beginn der Filtration genommen worden. Nach der chemischen Analyse der Proben konnte der

prozentuale Rückhalt der jeweiligen Membran für das Tensid mit der entsprechenden Konzentration berechnet werden.

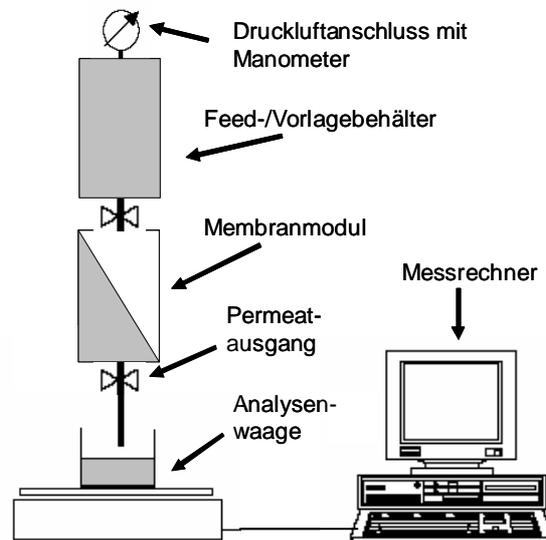


Abb. 18 Schematische Darstellung des Teststandes für die Membranfiltration

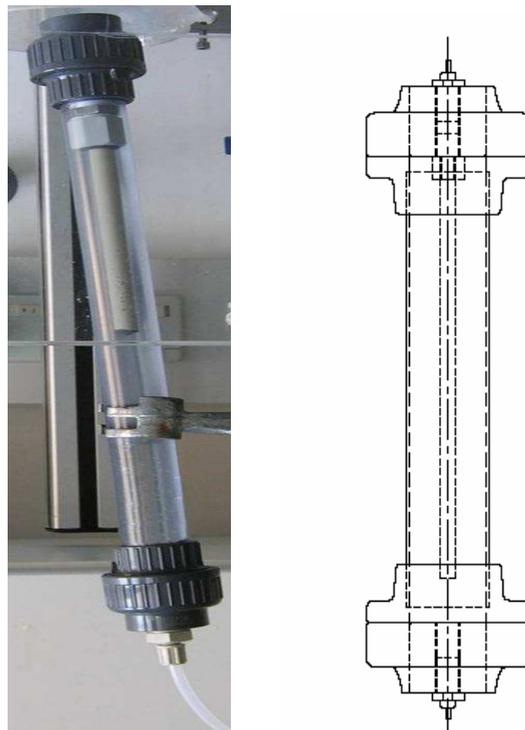


Abb. 19 Membranmodul 1 für Monokanalmembranen mit Innenbeschichtung (rechts: schematische Darstellung)

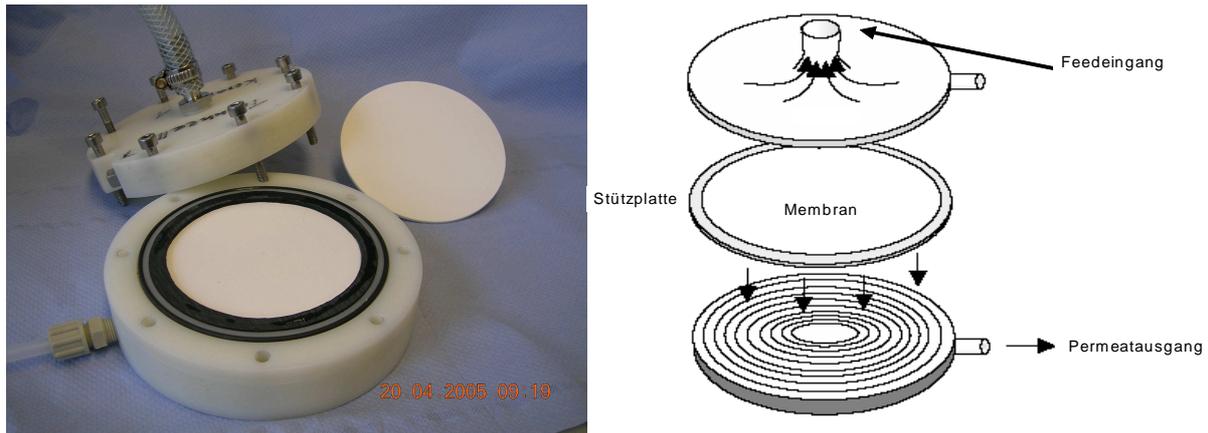


Abb. 20 Membranmodul 2 für Flachmembranen mit 90mm Durchmesser (rechts: schematischer Aufbau)

3.2.2 Membranen und Modelllösungen

Um einen möglichst großen Anwendungsbereich der Mikro- und Ultrafiltration erfassen zu können, wurde eine breite Vorauswahl verschiedener Membranen für die Untersuchungen festgelegt. Die wichtigsten Kriterien waren dabei Material und Porengröße/Trenngrenze. Hinsichtlich des Materials kann grob zwischen polymeren und keramischen Werkstoffen unterschieden werden. Bei den Keramikmembranen ist Aluminiumoxid am weitesten verbreitet. Zum direkten Vergleich ist eine Titanoxidkeramik mit verschiedenen Porengrößen ausgewählt worden. Die Bandbreite an polymeren Membranmaterialien mit den verschiedensten Modifikationen ist so groß, dass die Auswahl keinen vollständigen Überblick gewährleisten kann. Mit den Materialien Celluloseacetat, Polyamid und Polyethersulfon sind Membranen in diesem Test vertreten, die typischerweise in der Wasserbehandlung eingesetzt werden.

Die Porengrößen der ausgewählten Membranen variieren über den gesamten Bereich der Mikro- und Ultrafiltration von $0,45\mu\text{m}$ bis 1nm , wobei die Einteilung auf Herstellerangaben beruht (vgl. Tab. 3). Da die Charakterisierungsmethoden der Hersteller jedoch sehr von einander abweichen, können die Membranen nicht direkt mit einander verglichen werden [Wendler, 2003; Mohrdieck, 2007]. Die systematische Charakterisierung, wie sie in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, macht einen internen Vergleich der Membranen erst möglich. In Tab. 3 ist eine Übersicht aller untersuchten Membranen der Vorauswahl mit entsprechender Geometrie und Porengröße zusammengestellt.

Tab. 3 Übersicht der Vorauswahl an verschiedenen keramischen und polymeren Membranen

Membranmaterial (Trennschicht)	Geometrie	Hersteller / Lieferant	Porengröße / Trenngrenze (Herstellerangaben)	interne Bezeichnung
Al ₂ O ₃	Flachmembran	Kerafol	7 nm	7-Al
Al ₂ O ₃	Flachmembran	Kerafol	60 nm	60-Al
Al ₂ O ₃	Monokanal	ItN	1 nm *	1-Al
Al ₂ O ₃	Monokanal	ItN	20 nm *	20-Al
Al ₂ O ₃	Monokanal	ItN	80 nm *	80-Al
TiO ₂	Monokanal	TAMI	1 kD *	1-Ti
TiO ₂	Monokanal	TAMI	5 kD *	5-Ti
TiO ₂	Monokanal	TAMI	50 kD *	50-Ti
Celluloseacetat	Flachmembran	Sartorius	0,45 µm	CA
Polyamid	Flachmembran	Sartorius	0,45 µm	PA
Polyethersulfon	Flachmembran	Sartorius	0,45 µm	PES

* Innenbeschichtung

Wie Tab. 3 zu entnehmen ist, decken die ausgewählten Keramikmembranen hinsichtlich ihrer Porengröße hauptsächlich den UF-Bereich ab, während die Polymermembranen ausschließlich MF-Membranen sind. Hintergrund für diese Auswahl ist zum einen die Verfügbarkeit der Membranen und zum anderen die Betriebsbedingungen. Bei den Ti-Membranen der Firma TAMI haben nur die feinen UF-Membranen bis 50kD reines Titanoxid als trennaktive Beschichtung. Alle anderen Modelle besitzen eine Mischung aus Titanoxid und Zirkonoxid. Um grundlegende Materialeinflüsse auf Filtration und Adsorption von Tensiden untersuchen zu können, sind derartige Mischoxide ungeeignet. Aus diesem Grund wurden nur Membranen mit reinen Titanoxid-Beschichtungen ausgewählt. Für den direkten Vergleich zweier Keramikmaterialien ist Aluminiumoxid als gebräuchlichster Vertreter der Keramikmaterialien gewählt worden. Da weitere Einflussfaktoren möglichst ausgeschlossen werden sollten, wurden an dieser Stelle vergleichbare Porengrößen zu den Titanoxid-Membranen ausgesucht.

Polymere UF-Membranen benötigen Filtrationsdrücke oberhalb von 4bar um ausreichende Reinwasserpermeabilitäten zu erzielen (Minimum 30l/m²hbar nach Sartorius). Geringfügig höhere Drücke führen bereits zur Kompaktierung der Membranstruktur und somit zum Permeabilitätsrückgang und zur Änderung der Trennleistung. Derartige Einflüsse auf das Filtrationsverhalten machen die Untersuchung des Tensideinflusses unmöglich und müssen

vermieden werden. Demzufolge wurden bei den Polymermaterialien MF-Membranen ausgesucht. Das ermöglicht prinzipiell einen Materialvergleich zwischen Keramiken und Polymeren, wobei der Porengrößeneinfluss nicht berücksichtigt werden kann.

Als **Modelllösungen** für alle Adsorptions- und Filtrationsversuche sind zwei Tenside als Vertreter der beiden wichtigsten Tensidklassen eingesetzt worden [Myers, 2005; Stache, 1981; Wendler, 2003]. Hierbei handelt es sich zum einen um die Klasse der anionischen Tenside und zum anderen um die nichtionischen Tenside. Nicht betrachtet wurden kationische Tenside. Sie werden aufgrund ihrer desinfizierenden Wirkung häufig in der Lebensmittelindustrie eingesetzt [Weber, 2001; Geitner, 1996], jedoch weniger in handelsüblichen Reinigungsmischen, da sie in Kombination mit anionischen Tensiden ausfallen können [Myers, 2005; Wendler, 2003]. Für die hier vorgesehenen Untersuchungen wurden wässrige Lösungen des Natriumdodecylbenzolsulfonats verwendet (vgl. Abb. 21). Der hydrophobe Rest der Moleküle enthält Kettenlängen von C10 bis C13, mit dem Hauptanteil bei C12 (Herstellerangabe). Als Vertreter der nichtionischen Tenside kommen vor allem die Fettalkoholethoxylate in Frage. In dieser Arbeit wurde das Stearylalkoholpolyethoxylat mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 10 (BRIJ 76®) verwendet (vgl. Abb. 22). Die durchschnittliche Kettenlänge des hydrophoben Alkylrestes liegt bei ca. C18. Die Kenndaten der beiden Tenside sind in Tab. 4 zusammengestellt. Es handelt sich bei beiden um technische Tenside, d.h. um Homologengemische mit verschiedenen Kettenlängen und, im Fall des nichtionischen Tensids, mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad. Daraus folgt, dass die Angaben zu Eigenschaften wie Molmasse und kritischer Mizellkonzentration (CMC) Mittelwerte sind.

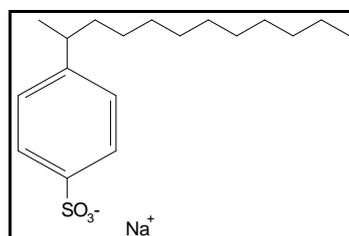


Abb. 21 Strukturformel des anionischen Tensids (Natriumdodecylbenzolsulfonat; C12) [Geitner, 1996]

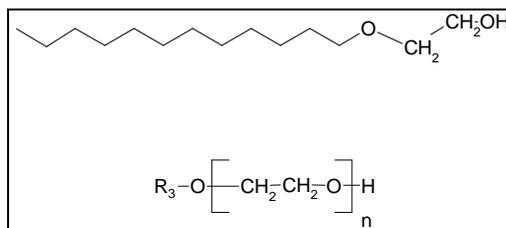


Abb. 22 Strukturformel des nichtionischen Tensids (Stearylalkoholethoxylat; C18; EO 10; n=EO=Ethoxylierungsgrad) [nach Geitner, 1996]

Die eingesetzten Tensidlösungen wurden jeweils frisch und mit MQ angesetzt, da sie einem gewissen Alterungsprozess unterliegen [Myers, 2005] und weil sich Eigenschaften wie Löslichkeit, Trübungspunkt, CMC und damit das Adsorptionsverhalten durch gelöste Salze stark ändern können. Bei der gezielten pH-Einstellung von Lösungen und bei Reinigungs- und Konditionierungsversuchen ist stets verdünnte Salzsäure bzw. Natronlauge in p.a. Qualität verwendet worden. Die Feedkonzentrationen der untersuchten Tensidlösungen lagen im Bereich von jeweils 0,1 bis 2700mg/l.

Tab. 4 Kenndaten der eingesetzten Tenside

Tensid	Hersteller	Handelsname	Klasse	mittlere Molmasse*	Kettenlänge*	CMC* ca.
Natriumdodecylbenzolsulfonat	Sigma-Aldrich	SDBS	anionisch	348g/mol	C10-C13	0,1-0,4g/l
Stearylalkoholpolyglykolether	Sigma-Aldrich	BRIJ® 76	nicht-ionisch	710g/mol	C18 EO 10	2g/l

* Literaturangabe

3.2.3 Experimente

Bevor die eigentlichen Filtrationsexperimente mit Modelllösungen stattfanden, musste ein **Screening** der zur Verfügung stehenden Membranen durchgeführt werden, um eine genaue Einordnung zu ermöglichen. Da die Hersteller im Allgemeinen nur Angaben zum Wasserfluss und Salzurückhalt der Membranen machen und es hierfür keine genormten Verfahren gibt, sind die Ergebnisse nicht vergleichbar. Die Charakterisierung in Form von Reinwasserfluss und Porengrößenbestimmung entspricht bei den hier geplanten Untersuchungen einem solchen Screening und liefert wichtige Daten zur Auswahl geeigneter Membranen. So können die Membranen aus Tab. 3, die Filtrationsdrücke über 7bar benötigen nicht berücksichtigt werden, da der Teststand nur bis 7bar ausgelegt wurde. Des Weiteren wurden die Membranchargen, bei denen zu große Diskrepanzen bei Doppelbestimmungen auftraten, ebenfalls ausgeschlossen. Durch zu hohe Schwankungen bei den

Charakterisierungsergebnissen würde eine spätere Zuordnung und Auswertung der Filtrationsdaten sehr schwierig oder sogar unmöglich.

Tensid-Filtrationsversuche mit gleichzeitiger Rückhaltbestimmung

Alle Membranen wurden vor jedem Versuch so lange mit MQ betrieben, bis sich ein konstanter Fluss eingestellt hat. Das dauerte durchschnittlich 15 bis 30 Minuten. Bei mehrmaligem Gebrauch wurden die Poren der trocken gelagerten Keramikmembranen auf diese Weise schonend benetzt. Die Polymermembranen wurden zwar immer zwischen den Versuchsreihen in MQ gelagert, ein Abspülen von nachträglich angelösten Verunreinigungen ist jedoch vorteilhaft. Außerdem diente der so bestimmte Reinwasserfluss vor jeder Messserie als Ausgangswert für die Einschätzung des Flussrückgangs durch den spezifischen Versuch. Nach Aufzeichnung des Permeatflusses mit Tensidlösung konnte die auf den MQ-Versuch normierte Permeabilität L_P^0 bei ansonsten unveränderten Versuchsparametern bestimmt werden. Direkt im Anschluss wurde die entsprechende Tensidlösung filtriert. Um ein Vermischen von MQ und Modelllösung bei den einzelnen Versuchsschritten und damit eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden, stand für das MQ ein separater Vorlagebehälter zur Verfügung. Der Feedbehälter für die Modelllösungen wurde jeweils im Vorfeld gründlich gespült um Verschleppungen auszuschließen. Unabhängig von den durchgeführten Filtrations- und Reinigungsversuchen wurde jede Membran am Ende nochmals für ca. 15 Minuten, oder bis sich ein konstanter Fluss einstellte, mit MQ in Filtrationsrichtung gespült. Somit war eine grobe Reinigung sichergestellt und ein Endfluss als Vergleichswert aufgenommen. Dieser Endfluss, verglichen mit dem Reinwasserfluss zu Beginn des Versuches zeigt an, in welchem Maß die Membran möglicherweise verblockt ist und ob sie ersetzt werden muss.

Untersuchungen zur Konditionierung und Reinigung

Ausgewählte Membranen sind zusätzlichen Versuchen unterzogen worden, um Konditionierungs- oder Reinigungsverfahren zu entwickeln. Für die Konditionierungsversuche wurden die Membranen zwischen der MQ-Spülung und der Tensidfiltration mit Salzsäure (pH 3) oder Natronlauge (pH 9) betrieben, um die Oberflächen zu konditionieren. Bei den Reinigungsversuchen wurde dementsprechend nach der Tensidfiltration mit Salzsäure, Natronlauge oder beiden Lösungen nacheinander filtriert, um im Anschluss den Reinwasserfluss zu bestimmen. Für die keramische Flachmembran 7-Al gibt es außerdem eine Versuchsserie zur Querspülung nach der Tensidfiltration. Untersucht

wurde so der Flussabfall während der Tensidfiltration nach unterschiedlichen Konditionierungen sowie das Reinigungsverhalten im Anschluss, d.h. wie reversibel ist die Flussänderung.

3.3 chemische Analytik

3.3.1 Tensidnachweis

Die quantitative Tensidanalytik diente der Berechnung des Rückhalts bei den verschiedenen Filtrationsversuchen und der adsorbierten Tensidmengen bei der Entwicklung der Adsorptionsisothermen. Der Nachweis der Tenside in den verschiedenen Proben erfolgte, getrennt nach anionischem und nichtionischem Tensid über eine photometrische Bestimmung. Dazu wurde ein Laborphotometer für Küvettentests (CADAS 200 der Firma Dr. Lange) mit den Tests LCK 333 (0,2-6mg/l) und 433 (6-200mg/l) für nichtionische und LCK 332 für anionische Tenside nach Anleitung verwendet.

Der Nachweis von nichtionischen Tensiden der Polyethoxylatgruppe (3-20 Etherbrücken) erfolgt mit diesem Test über die Reaktion des Tensids mit dem Indikator (TBPE) unter Bildung von konzentrationsabhängigen, farbigen Komplexen, die durch Schütteln in die Dichlormethanphase extrahiert und photometrisch ausgewertet werden. Das Prinzip des Tests LCK 332 beruht auf der Reaktion der anionischen Tenside mit dem zudosierten Methylenblau unter Bildung von farbigen Komplexen. Diese Komplexe werden durch Schütteln in die Chloroformphase extrahiert und photometrisch bestimmt.

Bei beiden Küvettentests kommt es laut Herstellerangaben zu Querempfindlichkeiten zwischen kationischen, anionischen und nichtionischen Tensiden, wenn zwei oder mehrere Vertreter verschiedener Tensidklassen in einer Probe enthalten sind. Dies äußert sich in Form von Mehr- bzw. Minderbefunden, die durch Plausibilitätskontrollen (Verdünnung und/oder Aufstockung) auszuschließen sind.

3.3.2 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die AAS wurde zum quantitativen Nachweis von Metallkationen in den Modell- und Abwässern verwendet. Es stand ein Atomabsorptionsspektrometer AA 6701 mit automatischem Probengeber der Firma Shimadzu zur Verfügung. Alle untersuchten Kationen wurden mit Flammenabsorption in einer Luft-/Acetylenflamme bestimmt (Cr 357,9nm; Cu

324,8nm; Cd 228,8nm; Pb 217,0nm; Mn 279,5nm; Ni 232,0nm; Zn 213,9nm). Als Standardarbeitsmethode wurde die DIN 38406 angewandt.

3.3.3 Kohlenwasserstoff-Index

Die Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index (KW) nach DIN 3402 H53 diene der Übersichtsanalyse von Kohlenwasserstoffverbindungen mit einer Kettenlänge zwischen C 9 (n-Nonan) und C 40 (n-Tetracontan). Die Kohlenwasserstoffe einer Wasserprobe werden dabei mit Petrolether extrahiert und alle polaren Substanzen über einen Reinigungsschritt mit Florisil entfernt. Ein Aliquot der gereinigten Probe wird durch Kapillargaschromatographie über eine unpolare Säule (Optima 1) und Detektion mit FID analysiert. Die Gesamtpeakfläche zwischen den Standards n-Nonan und n-Tetracontan wird zur Ermittlung der Konzentration an Mineralöl (KW-Index) integriert.

3.3.4 Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)

Die Bestimmung des TOC (Total Organic Carbon TOC) gibt einen Hinweis auf den Gehalt an organischen Inhaltsstoffen einer zu untersuchenden Probe. In Kombination mit den Ergebnissen des Tensidnachweises kann so der „Restgehalt“ an organischen Verbindungen in den untersuchten Abwasserproben abgeschätzt werden. Grundlage der TOC-Bestimmung ist die Oxidation des Kohlenstoffs der organischen Verbindungen zu Kohlendioxid. Für die Messungen stand der TOC-Analysator highTOC der Firma Elementar, Hanau zur Verfügung. Das Prinzip besteht in einer katalytischen Hochtemperaturverbrennung bei 980°C und anschließender Detektion des gebildeten Kohlendioxids mittels IR-Detektor. Als Untersuchungsmethode wurde die europäische Norm EN 1484 herangezogen.

3.3.5 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Unter dem CSB versteht man die Menge an Sauerstoff, die unter definierten Bedingungen mit der Summe an oxidierbaren, organischen und anorganischen Verbindungen in der Probe reagiert. Die Bestimmung des CSB wurde analog DIN 38409 H41/42 mit Küvettentests der Firma Dr. Lange (LCK 414, 514, 614, 014) und dem Laborphotometer CADAS 200 durchgeführt. Zur Analyse wird die zu untersuchende, wässrige Probe mit heißer, schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung und Silbersulfat als Katalysator versetzt und vollständig oxidiert. Im Anschluss wird die Konzentration an unverbrauchten Chromationen durch die photometrische Bestimmung der Grünfärbung bestimmt.

4. Auswahl geeigneter Membranen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Standard-Charakterisierung der Membranen zusammengestellt. Die Charakterisierungsmethoden Reinwasserfluss und Porengrößenanalyse (inkl. Bubble Point bzw. MWCO) bilden dabei die Grundlage zur Einstufung der Leistungsfähigkeit und der Qualität von Membranen [Mohr dieck, 2007]. Die Methoden wurden nach hausinternen Standards der upt GmbH durchgeführt (vgl. Kapitel 3.1). Die einheitliche Charakterisierung aller verwendeter Membranen, die von verschiedenen Herstellern stammen, dient zum einen der gezielten Auswahl der Membranen für alle weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit. Zum anderen wird auf diese Weise die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse sichergestellt, da sich die Charakterisierungsmethoden der Membranhersteller in Methodik und Aufbau und somit auch in den Endergebnissen unterscheiden können.

4.1 Reinwasserfluss

Die Versuche zur Bestimmung des Reinwasserflusses wurden für alle Membranen mehrfach durchgeführt, um Schwankungen auch innerhalb einer Charge feststellen zu können. Je nach Membran und Betriebsweise stellt sich ein konstanter Reinwasserfluss erst nach 20 bis 180 Minuten Filtrationszeit ein. Das liegt unter anderem daran, dass bei den Polymermembranen eine Kompaktierung der Struktur durch den angelegten Druck stattfindet [Weber, 2001]. Damit erhöht sich der Filtrationswiderstand und die Permeabilität geht zurück. Bei den Keramikmembranen hält die Struktur dem angelegten Druck in der Regel stand, andernfalls kommt es zur irreversiblen Zerstörung der Membran und entsprechende Risse oder Brüche werden sichtbar. Trotzdem konnte auch bei einigen hier untersuchten Keramikmembranen ein anfänglicher Rückgang der Permeabilität festgestellt werden. Dies kann möglicherweise auf Oberflächenladungsphänomene zurückgeführt werden [Mohr dieck, 2007]. Eine Permeabilitätssteigerung einer ungebrauchten Membran, wie in einem Beispiel gemessen, kann auf eine anfangs schlechte Benetzung der Oberfläche oder das Ausspülen von Produktionsrückständen zurückgeführt werden. Zum Vergleich sind in Abb. 23 die Permeabilitätsverläufe zweier Keramikmembranen und in Abb. 24 die zweier Polymermembranen dargestellt.

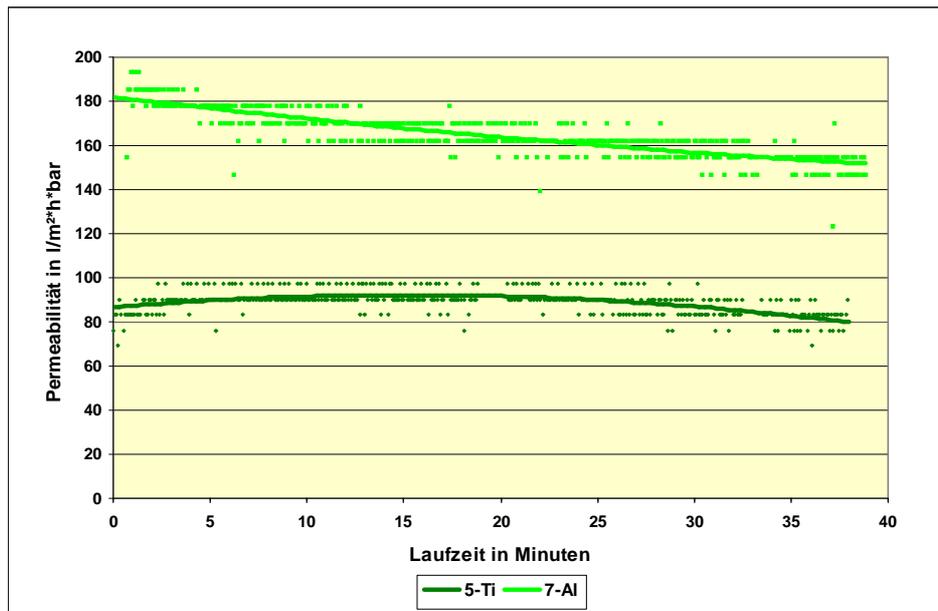


Abb. 23 Reinwasserpermeabilität einer 5-Ti und 7-Al Keramikmembran

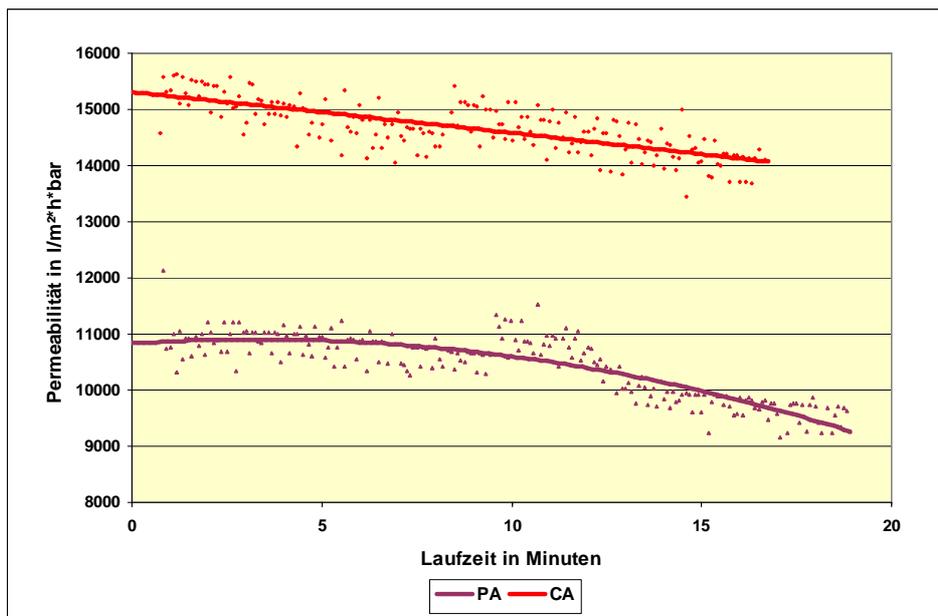


Abb. 24 Reinwasserpermeabilität einer CA- und PA-Polymermembran

Aufgrund der verwendeten Messtechnik streuen die Einzelmesswerte recht stark. Die eingefügten Trendlinien zeigen jedoch deutlich, dass bei beiden in Abb. 23 dargestellten Keramikmembranen die Permeabilität zu Anfang des Versuches abnimmt und sich nach etwa 40 Minuten langsam stabilisiert, wobei die Änderungen insgesamt relativ klein sind. Bei den in Abb. 24 gezeigten Polymermembranen nimmt die Permeabilität innerhalb von 20 Minuten Versuchsdauer erheblich ab und kann die konstante Phase noch nicht erreichen. Wird die Permeabilität zu früh im Versuch bestimmt, kann sie sich signifikant von der Leistung im Langzeitbetrieb unterscheiden und führt so zu Fehlauslegungen des Membranverfahrens.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse aller untersuchten Membranen für eine schnelle Übersicht zusammengestellt.

Tab. 5 Mittelwerte der einheitlich bestimmten Reinwasserpermeabilitäten aller verwendeten Membranen mit Angabe des jeweils angelegten Betriebsdruckes

Membranmaterial (Trennschicht)	Geometrie	Bezeichnung	Reinwasserpermeabilität [l/m ² hbar]	Betriebsdruck [bar]
Al ₂ O ₃	Flachmembran	7-Al	175	1,0
Al ₂ O ₃	Flachmembran	60-Al	450	1,0
Al ₂ O ₃	Monokanal	1-Al	5	8,0
Al ₂ O ₃	Monokanal	20-Al	150	2,0
Al ₂ O ₃	Monokanal	80-Al	140	2,0
Al ₂ O ₃	Monokanal	400-Al	3300	0,5
TiO ₂	Monokanal	1-Ti	330	1,0
TiO ₂	Monokanal	5-Ti	75	4,0
TiO ₂	Monokanal	50-Ti	100	4,0
Celluloseacetat	Flachmembran	CA	12000	0,5
Polyamid	Flachmembran	PA	9000	0,5
Polyethersulfon	Flachmembran	PES	10600	0,5

Anhand dieser Ergebnisse werden bereits erhebliche Unterschiede in der Leistungsfähigkeit deutlich, die zum einen auf Porengröße, Material und Geometrie zurückzuführen sind und zum anderen auf die verschiedenen Herstellungsverfahren der Anbieter. So ist z.B. innerhalb der Gruppe eines Herstellers die Porengrößenabhängigkeit der Permeabilität immer gut zu erkennen. Mit steigender Porengröße nimmt auch die Permeabilität zu. Nur die Permeabilität der 1-Ti fällt aus dem Rahmen. Da dieses Ergebnis wiederholt bestätigt wurde, muss davon ausgegangen werden, dass diese Membran entweder wesentlich größere Poren als angegeben hat oder dass die Membranen dieser Charge zahlreiche Fehlstellen aufweisen.

Eine Materialabhängigkeit zwischen Aluminiumoxid und Titanoxid ist, aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften erwartungsgemäß nicht zu finden. Demgegenüber unterscheiden sich die Permeabilitäten der hydrophilen CA-Membran und der hydrophoberen PA-Membran trotz vergleichbarer Porengrößen deutlich.

Die Geometrie hat bei den untersuchten Keramikmembranen nur einen indirekten Einfluss auf die Permeabilität. So haben die beiden Flachmembranen eine Stützschiicht von nur 1,4mm, während die Rohrmembranen 3mm bzw. 3,5mm starke Wände aufweisen. Das führt dazu,

dass der Filtrationswiderstand der Flachmembranen bei gleicher Porosität kleiner ist und die Permeabilität höher ausfällt als bei den Rohrmembranen. Die polymeren Flachmembranen kommen ohne bzw. mit μm starker Stützschiicht aus und erreichen somit wesentlich höhere Permeabilitäten.

Die verschiedenen Herstellungsverfahren wirken sich vor allem auf die Porengrößenverteilung und die Porosität der Membran aus. Dabei ist die Permeabilität umso höher, je größer die Porosität, d.h. die Anzahl der Poren pro Fläche ist. Hier spielen die Ausgangsmaterialien und Verfahrensschritte, sowie die Brenntemperatur bei Keramiken eine besondere Rolle. Da die genauen Angaben dazu meist nicht vollständig vorliegen, weil sie zum Betriebsgeheimnis der Hersteller zählen, können an dieser Stelle keine konkreten Schlüsse für die verwendeten Membranen gezogen werden.

Die Angabe des Betriebsdruckes soll verdeutlichen, welche Rahmenbedingungen für das Testmodul benötigt werden, um die Membranen im optimalen Bereich zu betreiben. Für die Monokanalmembran 1-Al zum Beispiel ist das Verhältnis von benötigtem Druck und resultierender Permeabilität sehr ungünstig. Das ist sowohl für den Filtrationsschritt selbst, als auch für die Beanspruchung von Membran und Modul nachteilig. Die beiden Aluminiumoxid-Flachmembranen lassen sich hingegen bei sehr niedrigen Drücken optimal betreiben. Die Ergebnisse der Porengrößenanalyse werden dazu Aufklärung bringen.

In Kombination mit den Ergebnissen der Porengrößenanalyse lassen sich gezielt Membranen für die weiteren Untersuchungen mit den Tensidlösungen auswählen.

4.2 Porengrößenanalyse

In Abb. 25 ist das Ergebnis einer **Bubble Point**- und Porengrößenverteilungsmessung am Beispiel der 60-Al Keramikmembran dargestellt. Der ermittelte Bubble Point ist mit $2,2\mu\text{m}$ relativ groß, aber der mittlere Porendurchmesser von 81nm stimmt gut mit den Herstellerangaben überein. Außerdem ist zu sehen, dass die Porenverteilung dieser Keramikmembran sehr eng ist, da 80% aller Poren bei einem Druck von $5,7\text{bar}$ durchströmt werden. Wird der verhältnismäßig großen Bubble Point außer Betracht gelassen, hat diese Membran eine sehr scharfe Trenngrenze und damit sehr gute Trenneigenschaften.

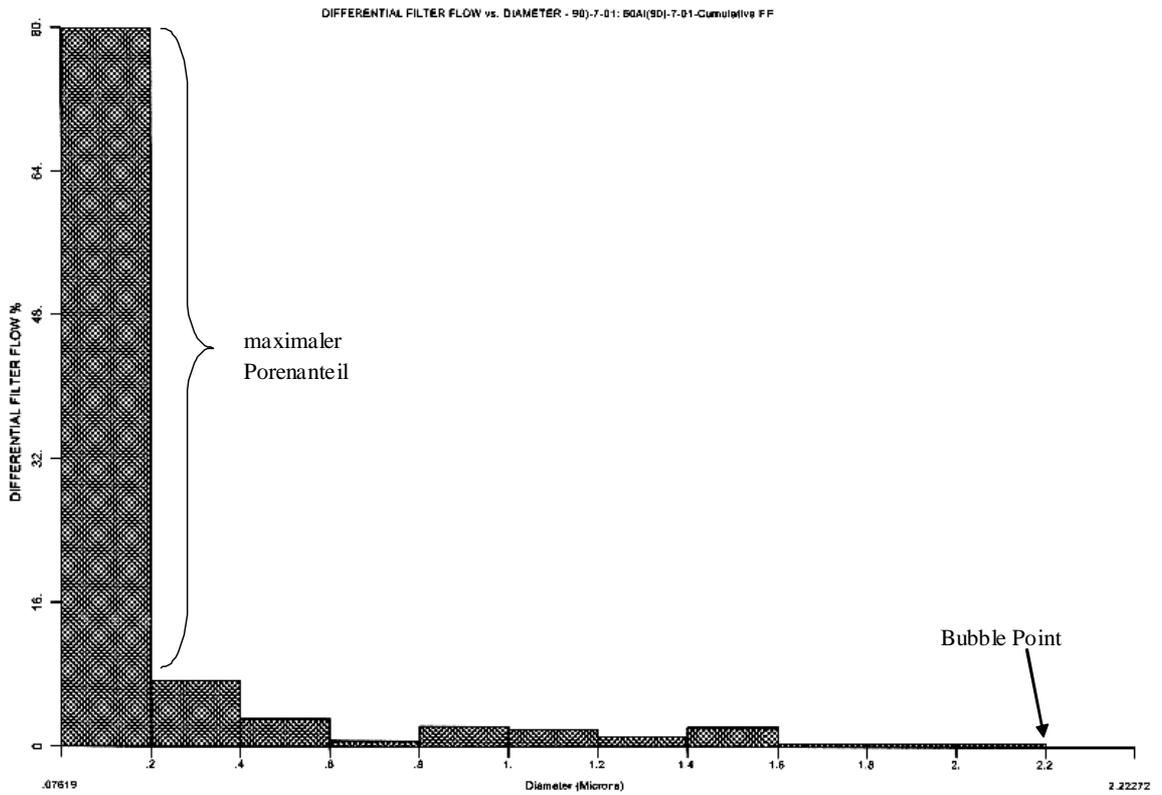
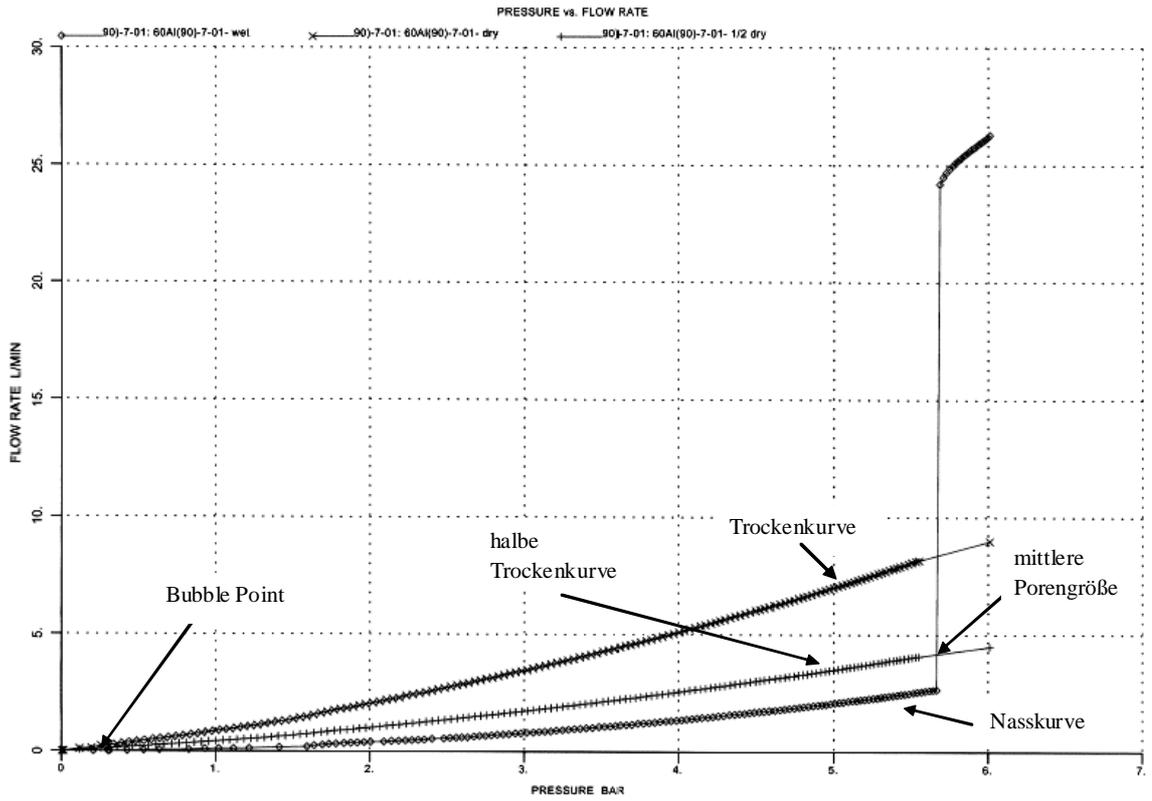


Abb. 25 Ergebnis der Bubble Point- und Porenverteilungsanalyse der 60-AI Keramikmembran; oben: Flussrate als Funktion des Druckes; unten: daraus berechnete Porenverteilung

Mit der zur Verfügung stehenden Anlage von PMI Inc. Capillary Flow Porometer 4.900 und dem Anschluss an die Hausdruckluft stehen maximal 6 bar Druckluft zur Verfügung, so dass die kleinsten detektierbaren Poren hier ca. 70nm groß sind. Alle kleineren Poren können bei der Aufzeichnung der Nasskurve nicht mehr durchströmt werden. Somit können UF-Membranen im unteren Porengrößenbereich nicht mehr charakterisiert werden und eine andere Methode muss angewandt werden.

Als Beispiel für den **Molekular Weight Cut Off (MWCO)** ist in Abb. 26 das Ergebnis der 20-Al Monokanalmembran zu sehen. Diese Membran trennt bei einem Rückhalt von 90% Dextran-Moleküle größer 55kD (kD=Kilodalton) ab. Der Kurvenverlauf der 20-Al zeigt insgesamt eine relativ breite Porengrößenverteilung, da der Anstieg der Kurve recht flach ist. So werden Moleküle von 2kD Größe bereits zu 5% zurückgehalten, während erst Moleküle von 500kD vollständig abgetrennt werden können.

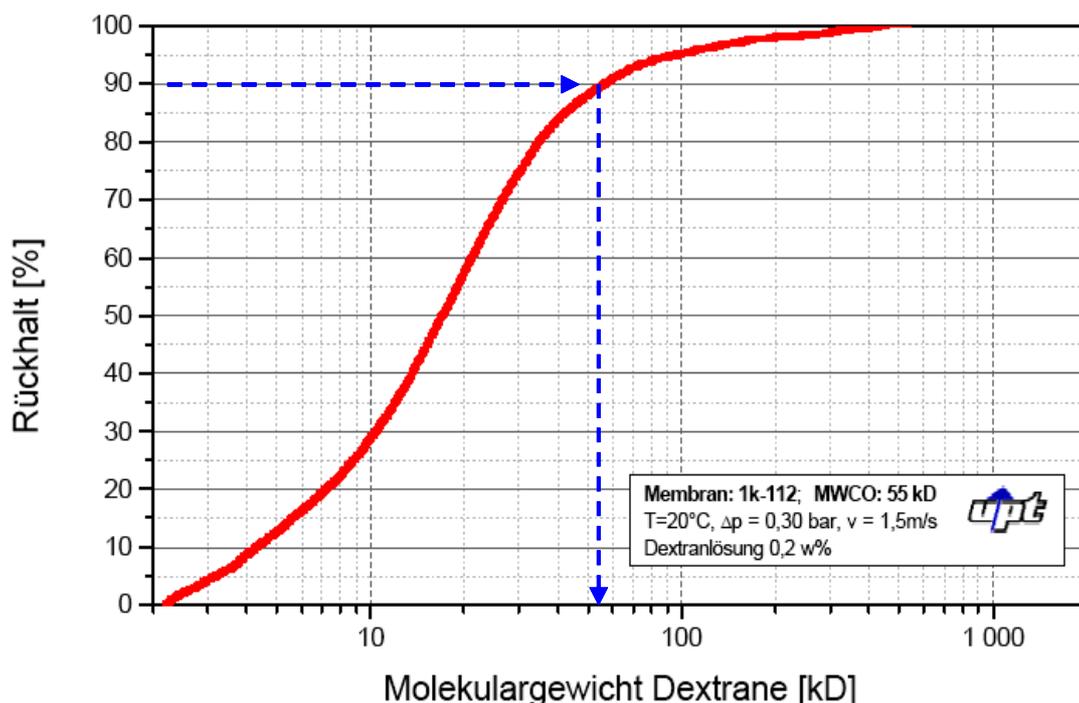


Abb. 26 Ergebnis der MWCO-Bestimmung der 20-Al-Keramikmembran

Im Allgemeinen werden die Trenngrenzen von engen UF- und allen NF-Membranen in kD angegeben. Für die Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Membranen kommen teilweise beide Methoden zur Anwendung. Die Endergebnisse aller untersuchten Membranen sind in Tab. 6 zusammengestellt. Zur besseren Übersicht wurden die Permeabilitätsergebnisse nochmals mit dargestellt.

- Die beiden **Flachkeramikmembranen 7-AI und 60-AI** haben eine sehr gute Wasserpermeabilität. Der ermittelte mittlere Porendurchmesser der 60-AI stimmt gut mit der Herstellerangabe überein und die Porenverteilung ist für eine Keramikmembran sehr eng, was eine enge Trenngrenze zur Folge hat. Bei der 7-AI konnten nur etwa 50% der vorhandenen Poren detektiert werden, die einen mittleren Porendurchmesser von 95nm ergeben. Die andere Hälfte der Poren haben Durchmesser von deutlich kleiner 70nm. Der angegebene Mittelwert beinhaltet diesen Teil der Poren jedoch nicht und ist daher zu hoch berechnet. Eine Abschätzung des weiteren Verlaufes der Nasskurve bis zum Schnittpunkt mit der halben Trockenkurve ergibt einen mittleren Porendurchmesser von ca. 75nm. Die bestimmten Bubble Points der beiden Flachmembranen sind im Vergleich zur angegebenen Porengröße relativ hoch, wobei die 2,2µm der 60-AI eine deutliche Beeinträchtigung der Trennleistung darstellen. Da die 7-AI in ihren Leistungsmerkmalen der 60-AI sehr ähnlich ist und keine so groben Fehlstellen aufweist, wurde die 7-AI bevorzugt und die 60-AI bei allen weiteren Versuchen nicht berücksichtigt.
- Die **1-AI** Monokanalmembran zeigt bei einem Druck von 8bar nur eine geringe Reinwasserpermeabilität, was anhand der Ergebnisse der MWCO-Bestimmung den sehr kleinen Poren zuzuschreiben ist. Da zudem die Porenverteilung breit ist, wurde diese Membran von den anstehenden Versuchen ausgeschlossen.
- Die **20-AI und die 80-AI** Monokanalmembranen liefern bei Reinwasserpermeabilität und Bubble Point ähnliche Ergebnisse wie die 7-AI. Die mittleren Porengrößen sind jedoch wesentlich kleiner als 70nm, was die Trenngrenzenbestimmung mittels MWCO für Dextrane bestätigt. Mit 55kD bzw. 190kD sind die mittleren Poren aber viel zu klein, um die beiden ausgewählten Tenside (Na-Laurylbenzolsulfonat und Stearylalkohol-EO10) bei der Filtration ungehindert permeieren zu lassen. Aus diesem Grund wurden auch die beiden Monokanalmembranen nicht weiter verwendet.
- Die **400-AI** Monokanalmembran zeigt eine erwartungsgemäß hohe Reinwasserpermeabilität. Der Bubble Point ist jedoch mit 13,5µm viel zu groß für eine qualitativ hochwertige Membran. Der mittlere Porendurchmesser ergibt sich aufgrund des hohen Bubble Points rechnerisch zu 446nm, wobei zu beachten ist, dass etwa 50% aller Poren kleiner als 400nm sind und das Maximum der Verteilung bei 170nm liegt. Eine zuverlässige Trennleistung ist hier demnach nicht zu erwarten. Diese Membran wird daher

nur zur Bewertung des Porengrößeneinflusses auf die Tensidwechselwirkungen und auch nur bei speziellen Untersuchungen mit einbezogen (im Folgenden mit Al-2 gekennzeichnet).

Tab. 6 Zusammenstellung der Ergebnisse der Porengrößenanalyse aller untersuchten Membranen

Bezeichnung	Reinwasserpermeabilität [l/m ² hbar]	Bubble Point [nm]	mittl. Porendurchmesser [nm]	MWCO [kD]
7-Al	175	1050	95*	-
60-Al	450	2222	81	-
1-Al	5	-	-	1,8 (PEG)
20-Al	150	1880	< 70**	55 (Dextrane)
80-Al	140	946	< 70**	190 (Dextrane)
400-Al	3300	13,5µm	446	-
1-Ti	330	770	150	-
5-Ti	75	705	72*	-
50-Ti	100	1130	82	-
CA	12000	860	686	-
PA	9000	694	518	-
PES	10600	770	591	-

(* mittlerer Porendurchmesser abgeschätzt, da nicht alle Poren detektiert werden konnten;

** Es konnte nur der BP detektiert werden; alle anderen Poren sind <70nm)

- Bei den Messergebnissen der **Ti-Monokanalmembranen** weicht die 1-Ti deutlich von denen der 5-Ti und der 50-Ti ab, denn mit einer Reinwasserpermeabilität von 330l/m²hbar und einem mittleren Porendurchmesser von 150nm ist dies mit Sicherheit keine 1kD-Membran. Da sich die Ergebnisse der einzelnen Membranproben dieser Charge zusätzlich sehr voneinander unterschieden haben, musste diese Membran aus der Auswahl entfernt werden, andernfalls wäre eine sichere Auswertung der Tensidversuche nicht gegeben.
- Die Ergebnisse der **5-Ti und der 50-Ti** sind in allen Untersuchungspunkten fast identisch. Zwar konnten bei der 5-Ti nicht alle Poren detektiert werden, aber der extrapolierte Schnittpunkt mit der halben Trockenkurve ergibt auch hier einen mittleren Porendurchmesser von ca. 72nm, womit sich beide Membranen nur geringfügig

unterscheiden. Ausgewählt wurde die 50-Ti für alle weiteren Untersuchungen, da sie mit den Leistungsmerkmalen der 7-Al sehr gut vergleichbar ist.

- Die untersuchten **Polymermembranen** unterscheiden sich in ihren morphologischen Eigenschaften und bezüglich der Reinwasserpermeabilität nur geringfügig. Die Porenverteilungen sind, typisch für Polymermembranen, sehr eng und die Bubble Points überschreiten die mittlere Porengröße nicht wesentlich. Da sich die PES-Membran mit all ihren Eigenschaften (Permeabilität, Porengröße, Hydrophilie) zwischen der CA und der PA befindet und deshalb kaum neue Erkenntnisse liefern wird, wurde sie an dieser Stelle ausgeschlossen.

Somit verbleiben vier verschiedene Membranmaterialien für die Untersuchungen mit den Tensidlösungen:

- 7-Al (Flachmembran),
- 50-Ti (Monokanalmembran),
- CA (Flachmembran) und
- PA (Flachmembran).

5. Methoden zur Charakterisierung der Wechselwirkungen von Tensiden mit porösen Oberflächen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf verschiedene Charakterisierungsmethoden für die Wechselwirkungen von ausgesuchten Tensiden mit den porösen Oberflächen von Membranen angewendet. Diese können in Methoden zur Beschreibung der **Oberflächeneigenschaften** und zur Beschreibung der **Filtrationseigenschaften** untergliedert werden. Im Einzelnen sind dies:

- Beschreibung der Oberflächeneigenschaften:
 - a) statische Tensidadsorption
 - b) Zetapotenzial
 - c) Kontaktwinkel
- Beschreibung der Filtrationseigenschaften:
 - d) Fluss / Permeabilität und
 - e) Tensidrückhalt.

Welche der oben aufgeführten Methoden am besten für die Charakterisierung der Tensidwechselwirkungen geeignet ist bzw. welche Methoden, einzeln oder kombiniert eine Membranvorauswahl für die Filtration von tensidhaltigen Lösungen möglich machen, soll anhand systematischer Untersuchungen mit unterschiedlichen Membranmaterialien und Tensidklassen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration festgestellt werden.

In Kapitel 5.1 werden die reinen Messergebnisse, gegliedert nach den fünf Methoden zusammengetragen und dargestellt. Die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.2 für alle Methoden gemeinsam, da sich im Laufe der Untersuchungen gezeigt hat, dass nur die Kombination der Untersuchungsergebnisse zu eindeutigen Schlüssen führt.

5.1 Ergebnisse der Membrancharakterisierung

5.1.1 Ergebnisse der Tensidadsorption

Im folgenden Kapitel werden die gemessenen Adsorptionsisothermen der getesteten Membranen vorgestellt und beschrieben. Zuerst werden dabei die Ergebnisse der Versuche mit dem anionischen Tensid beschrieben. Im Anschluss erfolgt die Auswertung der Versuchsreihen mit dem nichtionischen Tensid.

anionisches Tensid

Die keramischen Membranmaterialien Titanoxid und Aluminiumoxid wurden auf ihr Adsorptionsverhalten gegenüber dem anionischen Tensid untersucht. Dazu wurde die Tensidkonzentration der Lösung vor und nach dem Kontakt mit der Membran bestimmt und aus der Differenz die Beladung in mg/m^2 errechnet.

Für die beiden keramischen Membranen ergaben sich die in Abb. 27 dargestellten Beladungskurven. Die im Kapitel 2.1.3 beschriebenen Adsorptionsphasen ionischer Tenside sind klar ausgebildet. Deutlich zu erkennen ist der parallele Kurvenverlauf beider Adsorptionsversuche. Das Tensid verhält sich demnach auf beiden Membranmaterialien sehr ähnlich. Einziger Unterschied ist die absolut adsorbierte Tensidmenge pro m^2 Oberfläche.

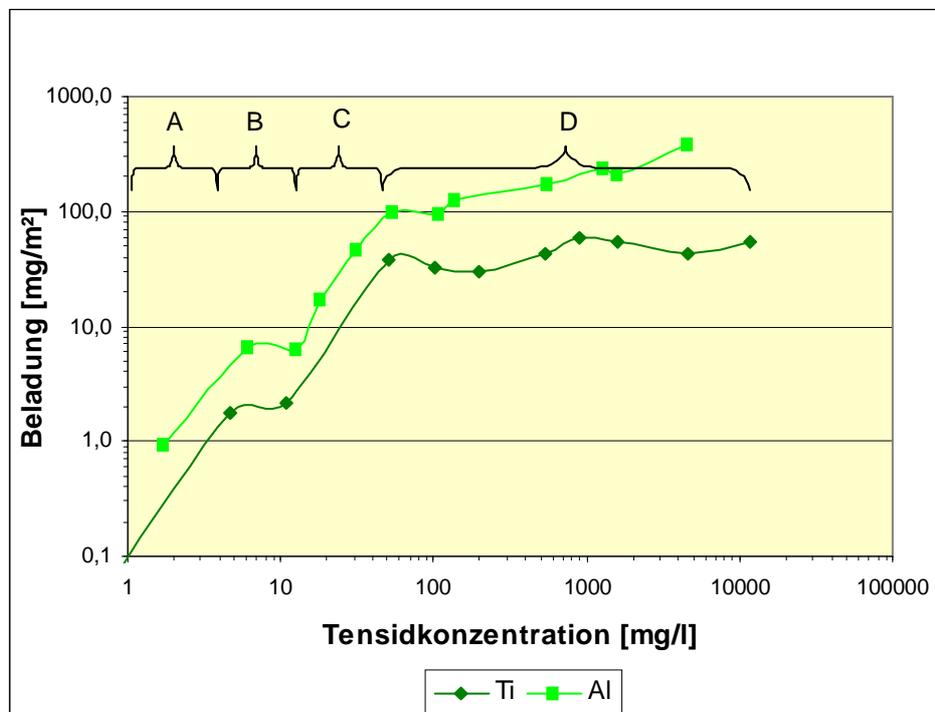


Abb. 27 Adsorption des anionischen Tensids auf den Keramikmembranen Al und Ti

Die relative Standardabweichung der einzelnen Messpunkte kann durch zahlreiche durchgeführte Parallel- und Doppelbestimmungen abgeschätzt werden und liegt in den wichtigen Adsorptionsphasen A, B und C bei ca. 10%. Die zu bestimmenden Tensidkonzentrationen in Phase D sind so hoch, dass für die Analyse sehr große Verdünnungen angesetzt werden müssen, so dass die relative Standardabweichung auf bis zu 30% ansteigt. Der Verlauf von Phase D ist jedoch für die Auswertung des Adsorptionsmechanismus nicht von großer Bedeutung. Das Fehlerintervall erstreckt sich in

diesen Darstellungen nicht nur in y-, sondern auch in x-Richtung, da beide Achsen auf Konzentrationsbestimmungen beruhen.

Dieselbe Versuchsreihe ist mit den Polymermembranen wiederholt worden. In Abb. 28 sind zum Vergleich die Beladungskurven der untersuchten Polymermembranen dargestellt.

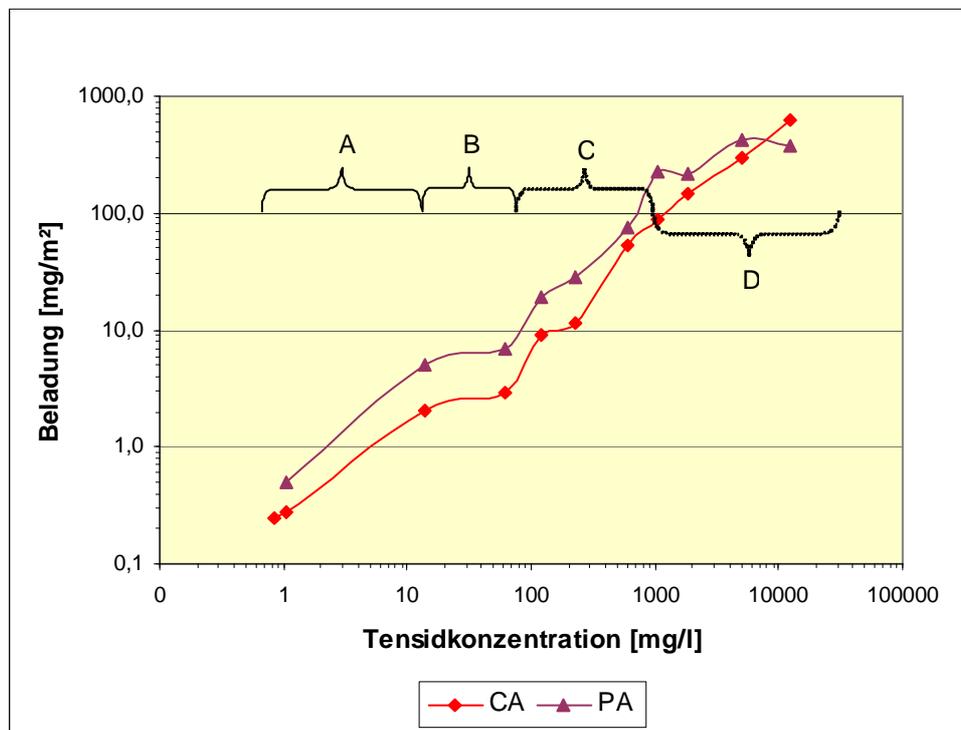


Abb. 28 Adsorption des anionischen Tensids auf den Polymermembranen CA und PA

Der Verlauf der Beladungskurven in dieser Versuchserie mit den Polymermembranen CA und PA ist nicht so markant und eindeutig wie der der Keramikmembranen. Zwar ist auch hier eine parallele Entwicklung auf beiden Membranen zu erkennen, aber die Adsorptionsphasen C und D sind nicht so deutlich ausgeprägt. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Tensidbeladung ist bei allen untersuchten Membranen nachgewiesen, wobei die Polymermembranen eine höhere Kapazität pro Fläche aufweisen.

nichtionisches Tensid

Mit dem nichtionischen Tensid wurden die oben beschriebenen Versuche wiederholt, um den Einfluss der hydrophilen Tensidkopfgruppe in Abhängigkeit der Konzentration bestimmen zu können. An dieser Stelle werden die Diagrammachsen in der einschlägigen Literatur [Paria, 2004] nicht logarithmiert, da die einzelnen Adsorptionsphasen in der linearen Darstellung am

besten sichtbar sind. Des Weiteren ist im Falle der nichtionischen Tenside die relative Standardabweichung der Messpunkte auch bei hohen Konzentrationen gleich bleibend um die 10%, da der Arbeitsbereich der für die Analytik verwendeten Küvetten tests wesentlich größer ist und dadurch fehlerbehaftete große Verdünnungen vermieden werden konnten. Die Ergebnisse der Tensidanalytik und die daraus berechneten Oberflächenbeladungen sind für die Keramikmembranen in Abb. 29 gezeigt.

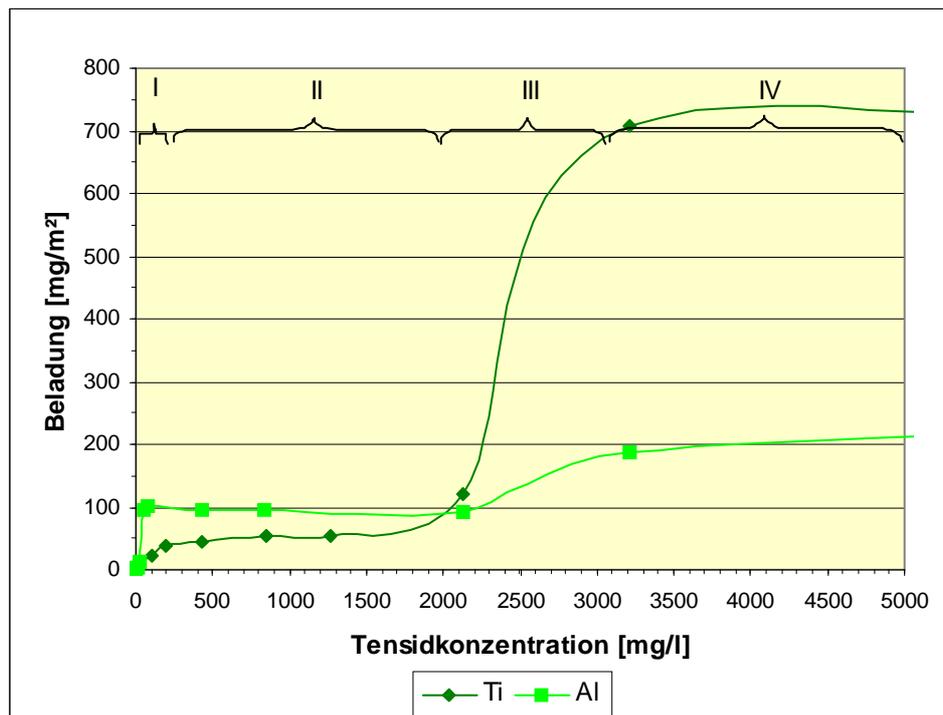


Abb. 29 Adsorption des nichtionischen Tensids auf den Keramikmembranen Ti und Al (mit Markierung der Adsorptionsphasen)

Prinzipiell verhält sich das nichtionische Tensid auf beiden Oberflächen ähnlich. Die einzelnen Phasen der Adsorption sind deutlich zu erkennen und finden bei jeweils den gleichen Tensidkonzentrationen statt. Aber das Ausmaß der Adsorption bzw. die Menge des adsorbierten Tensids vor allem in Phase III (Clusterbildung) unterscheidet sich deutlich.

Dem gegenüber sind in Abb. 30 die Ergebnisse der untersuchten Polymermembranen dargestellt. Auch bei den beiden Polymermembranen finden sich am Anfang der Adsorption kaum Unterschiede. Der Anstieg in Phase III ist für die PA-Membran größer als für die CA-Membran und dementsprechend sind die Maximalbeladungen in Phase IV deutlich verschieden. Im Bereich von Phase III liegen keine verwertbaren Analysendaten vor, so dass der Kurvenverlauf mit Hilfe eines Polynoms 2. Grades angepasst werden musste.

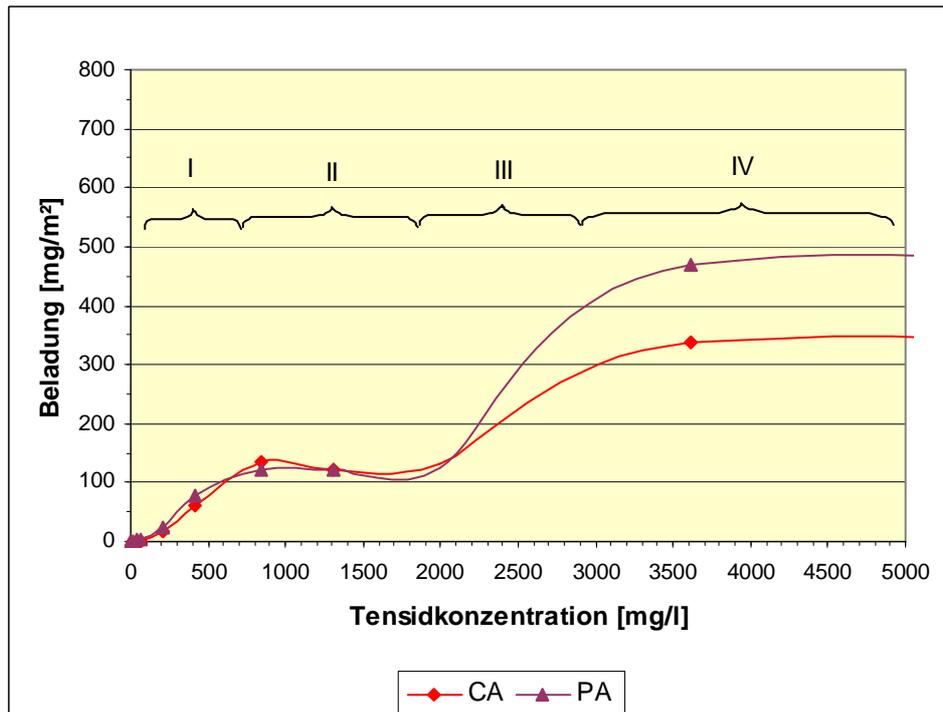


Abb. 30 Adsorption des nichtionischen Tensids auf den Polymermembranen CA und PA

Zusammenfassend ist zu sagen, dass alle Adsorptionsisothermen eine klare Konzentrationsabhängigkeit mit markanten Wendepunkten und Plateaus aufzeigen. Die untersuchten Membranmaterialien unterscheiden sich dabei in der Menge des adsorbierten Tensids.

5.1.2 Ergebnisse der Zetapotenzialbestimmung

Zur speziellen Membrancharakterisierung gehört die Bestimmung des Zetapotenzials in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration. Wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben, wurde das Zetapotenzial in den vorliegenden Untersuchungen als Strömungspotenzial über Partikel bestimmt. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zunächst unterteilt nach anionischen und nichtionischen Tensiden dargestellt und dann verglichen. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 5.2.

anionisches Tensid

In Abb. 31 ist die Abhängigkeit des Zetapotenzials von der Konzentration des anionischen Tensids für die untersuchten keramischen Membranen dargestellt. Der jeweils erste Punkt beider Kurven (auf der Y-Achse; nicht gefüllt dargestellt) entspricht dem Zetapotenzial der neuen, unbehandelten Oberfläche gemessen mit 10^{-3} mol/l Kaliumchloridlösung als Elektrolyt

und Strömungsfluid in einem pH-Bereich von 6 bis 6,5. Blau hervorgehoben ist der Nulldurchgang. Diese Stelle ist für zahlreiche Phänomene wichtig, da hier die Potenzialdifferenz zwischen starrer und diffuser Doppelschicht gleich Null ist, d.h. nach außen hin weist die Oberfläche hier kein elektrokinetisches Potenzial auf (isoelektrischer Punkt). Der Wechsel des Vorzeichens des Zetapotenzials nach einer Behandlung ist oftmals mit erheblichen Änderungen der Oberflächen- und Adsorptionseigenschaften verbunden [Sartor, 2006].

Das Zetapotenzial der unbehandelten Al-Membran beträgt 2,0mV. Die Ti-Membran besitzt im unbehandelten Zustand mit 0,7mV ein noch kleineres Zetapotenzial. Diese Oberfläche ist nach außen hin fast vernachlässigbar elektrostatisch geladen. Bereits bei 5ppm Tensidkonzentration sind beide Oberflächen mit -4,3 bzw. -5,2mV nach außen deutlich negativ geladen. Das anfänglich geringe positive Potenzial wurde mit kleinen adsorbierten Mengen anionischen Tensids neutralisiert und die Oberfläche wurde sogar negativ aufgeladen. Eine weitere Konzentrationserhöhung der Tensidlösung im Versuch zeigt bei beiden Membranen kaum noch einen Effekt. Die Ti-Membran bleibt bis zu 10g/l Tensidkonzentration konstant bei -4mV. Bei der Al-Membran ist im selben Konzentrationsbereich noch eine leichte Tendenz zur Potenzialsteigerung bis -7mV zu erkennen.

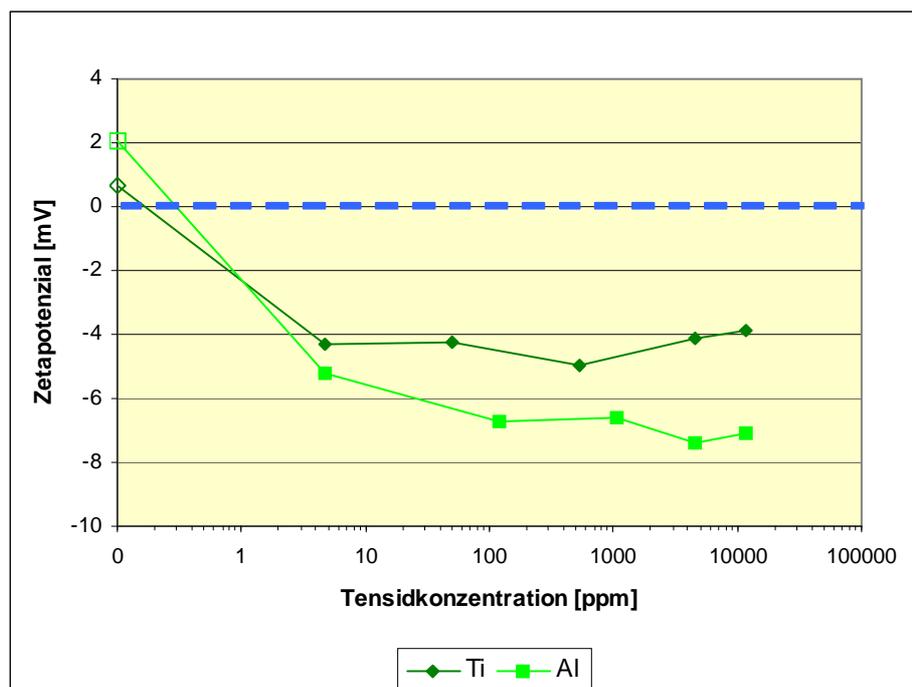


Abb. 31 konzentrationsabhängiger Einfluss des anionischen Tensids auf das Zetapotenzial der Keramikmembranen Ti und Al

Für die beiden Polymermembranen in den Untersuchungen sind die Ergebnisse der Zetapotenzialbestimmung in Abb. 32 graphisch dargestellt.

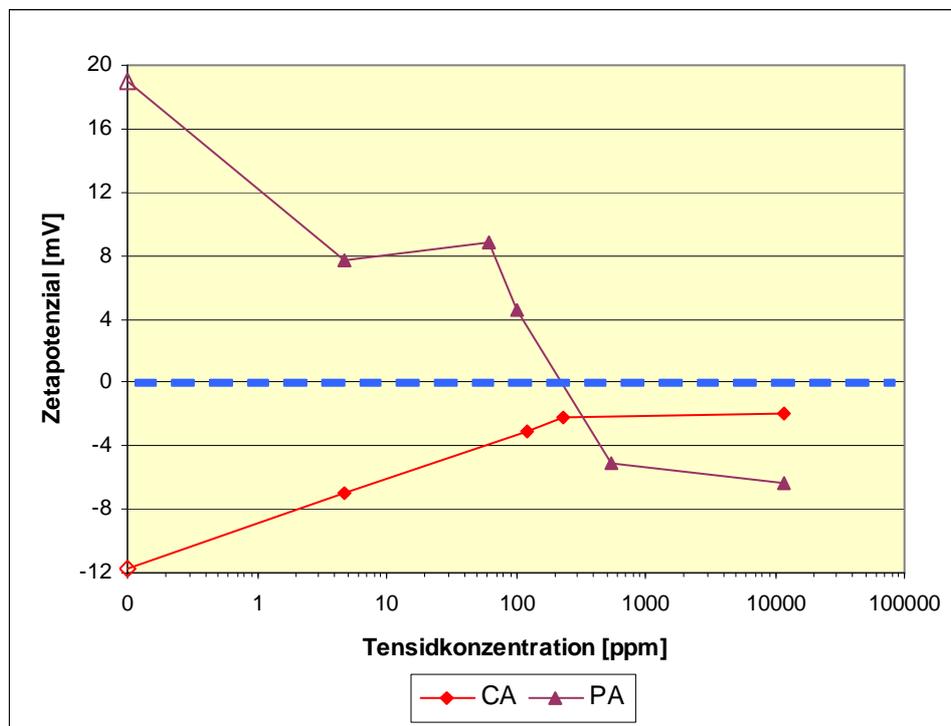


Abb. 32 konzentrationsabhängiger Einfluss des anionischen Tensids auf das Zetapotenzial der Polymermembranen CA und PA

Die beiden untersuchten Membranen unterscheiden sich im unbehandelten Zustand hinsichtlich des Zetapotenzials erheblich. Während die CA-Membran ein Potenzial von -12mV hat, werden bei der PA-Membran +19mV ermittelt. Diese hohen Potentialdifferenzen unterscheiden sie erheblich von den keramischen Werkstoffen. Dementsprechend verschieden gestalten sich auch die konzentrationsabhängigen Effekte.

Das Zetapotenzial der PA-Membran nimmt bis 5ppm Tensidkonzentration erheblich bis auf 8mV ab, durchläuft anschließend bis ca. 70ppm ein Plateau, bei dem es sich nicht messbar ändert. Danach nimmt es wieder deutlich ab und durchläuft bei ca. 250ppm den isoelektrischen Punkt. Bei etwa 600ppm und -5mV ist die Ladungsumkehr weitgehend abgeschlossen und bleibt bis 10.000ppm nahezu konstant.

Das anfangs negative Zetapotenzial der CA-Membran nähert sich bis 250ppm Tensidkonzentration kontinuierlich der Nulllinie an, um dann bis zur Endkonzentration von 10.000ppm konstant bei -2mV zu bleiben.

nichtionisches Tensid

Für ausgewählte Konzentrationen des nichtionischen Tensids wurden die resultierenden Zetapotenziale der Membranoberflächen ebenfalls bestimmt. In Abb. 33 sind die Ergebnisse für die beiden Keramikmembranen Ti und Al zu sehen.

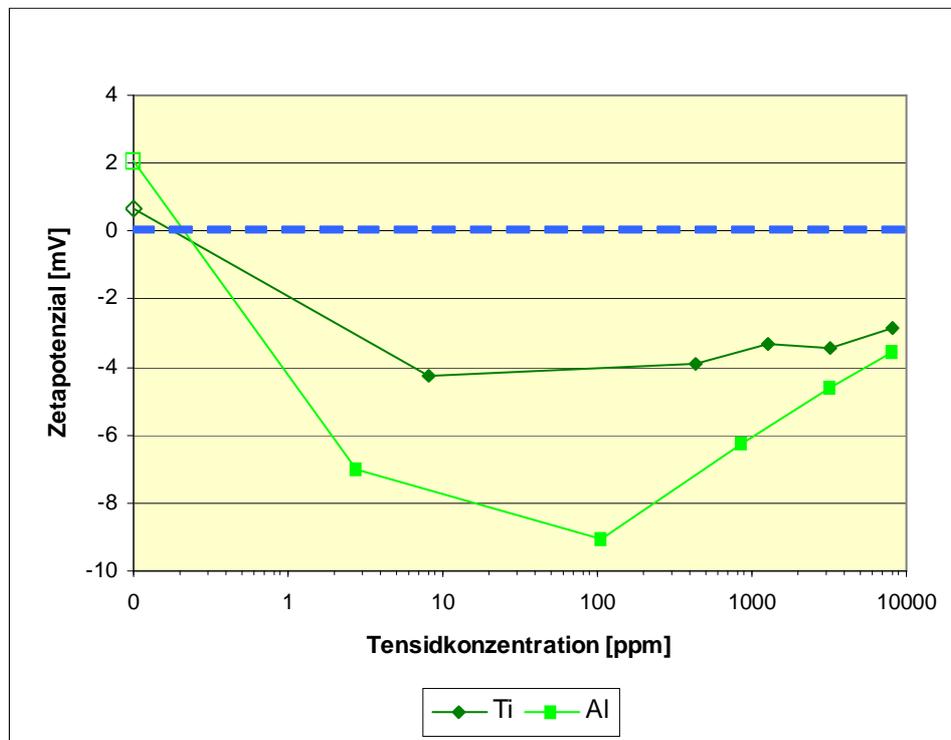


Abb. 33 konzentrationsabhängiger Einfluss des nichtionischen Tensids auf das Zetapotenzial der Keramikmembranen Ti und Al

Ähnlich wie bei der Adsorption des anionischen Tensids kommt es bereits bei sehr geringen Tensidkonzentrationen zur Vorzeichenumkehr des Zetapotenzials. Auch hier zeigt die Al-Membran den stärkeren Ausschlag ins negative, der bei 100ppm sein Maximum von -9mV hat. Ab diesem Punkt wird die Potentialdifferenz wieder kleiner und nähert sich dem Endpunkt der Ti-Membran. Das Zetapotenzial der Ti-Membran erreicht bereits bei ca. 8ppm ein Maximum von -4,3mV und ändert sich bis 500ppm kaum noch. Erst bei hohen Konzentrationen über 1000ppm ist eine Tendenz Richtung Potentialabnahme zu erkennen.

Die Ergebnisse für die Polymermembranen im Test sind in Abb. 34 dargestellt.

Auch bei der Adsorption des nichtionischen Tensids sind die Kurvenverläufe der beiden Polymermembranen gegenläufig. Während das Zetapotenzial der CA-Membran von -12mV bei steigender Konzentration langsam gegen Null geht, um dann ab etwa 1000ppm bei -2mV

konstant zu bleiben, nimmt das mit +19mV positive Zetapotenzial der PA-Membran bis ca. 800ppm langsam ab, fällt bis 1000ppm stark auf 6mV und bleibt von da an relativ konstant.

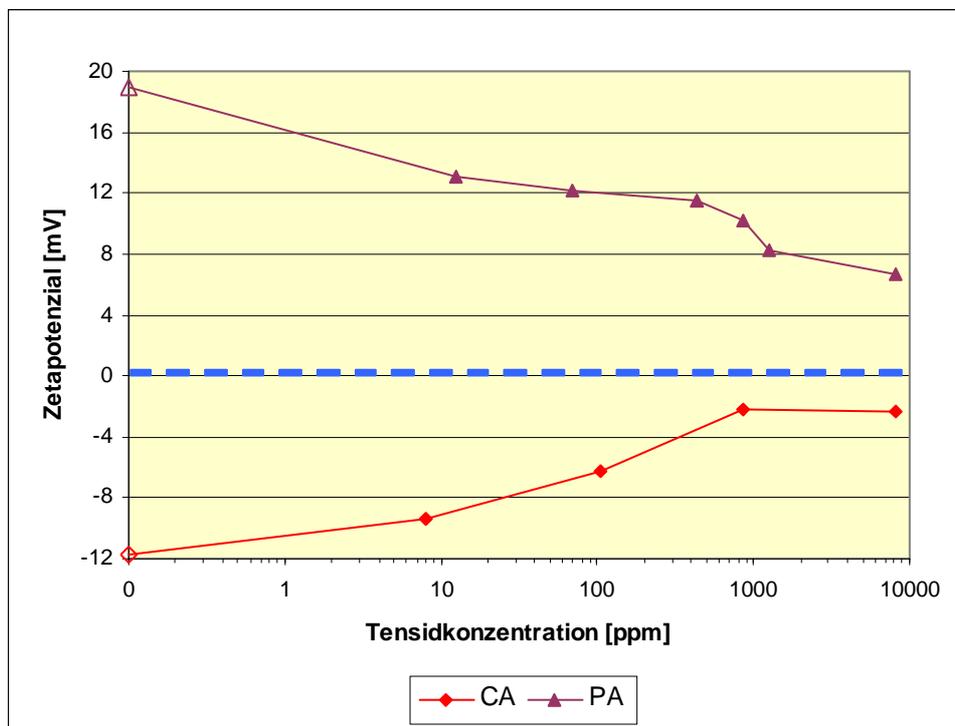


Abb. 34 konzentrationsabhängiger Einfluss des nichtionischen Tensids auf das Zetapotenzial der Polymermembranen CA und PA

Es kommt bei beiden Membranoberflächen in dieser Versuchsreihe nicht zur Vorzeichenumkehr des Zetapotenzials, sondern nur zur deutlichen Schwächung der Potenzialdifferenz.

Somit zeigen alle untersuchten Membranen eine Verschiebung des Zetapotenzials bei veränderlichen Tensidkonzentrationen. Da das Zetapotenzial zusätzlich vom pH-Wert der Lösung abhängig ist und alle hier gezeigten Untersuchungsergebnisse nur den pH-Bereich zwischen 6-6,5 widerspiegeln, sind diese Versuche für Lösungen mit anderen pH-Werten zu wiederholen. Dies gilt vor allem für Materialien, welche pH-abhängig das Vorzeichen des Zetapotenzials ändern.

5.1.3 Ergebnisse der Kontaktwinkelbestimmung

Der Kontaktwinkel einer Oberfläche mit einem ausgewählten Medium gibt Auskunft über deren Benetzbarkeit. Ziel war es, die Veränderungen des Kontaktwinkels bei fortschreitender Tensidadsorption festzustellen, um daraus Schlüsse auf die veränderten Oberflächeneigenschaften und die resultierenden Filtrationseigenschaften ziehen zu können.

Für diese Untersuchungen wurden Membranproben mit den entsprechenden Tensidlösungen in Kontakt gebracht und nach ca. 10 Minuten wieder entfernt – entsprechend den Adsorptionsversuchen in Kapitel 4.2.1 - und getrocknet. Auf das Trocknen ist hier besonders zu achten, da Restfeuchte die Oberflächeneigenschaften erheblich verändert und keine Tropfenbildung auf der Oberfläche zulässt [Wendler, 2003; Krüss Handbuch 2006].

In diesem Zusammenhang muss erläutert werden, warum sich die Auswertung der Ti-Membran von denen der Al-, CA- und PA-Membran unterscheidet. Die Ti-Membran ist in diesem Test die einzige Rohrmembran mit innen liegender, trennaktiver Schicht. Alle anderen untersuchten Membranen sind Flachmembranen mit ebener Trennschicht. Aus diesem Grund musste die Ti-Membran für die Untersuchung immer der Länge nach halbiert werden, um die trennaktive Schicht direkt mit einem Tropfen versehen und den entstehenden Kontaktwinkel messen zu können (vgl. Abb. 35).

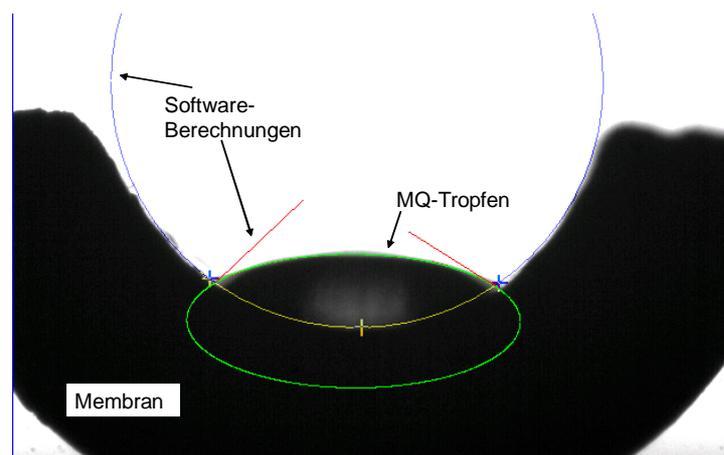


Abb. 35 Halbierte Ti-Membran für die Kontaktwinkelmessungen der trennaktiven Innenbeschichtung

Die Berechnung des Kontaktwinkels muss dementsprechend an die nicht ebene, sondern gekrümmte Grundfläche angepasst werden. Dazu stehen in der Auswertesoftware verschiedene Tools zur Verfügung, um eine optimale Anpassung zu gewährleisten. Hier wurde die manuelle Kreisanpassung über drei Fixpunkte (manual with circle fitting) verwendet [Krüss Handbuch 2006]. In diesem Kapitel werden wiederum erst die Ergebnisse der Versuchsreihen mit dem anionischen Tensid vorgestellt, gefolgt von den Ergebnissen mit dem nichtionischen Tensid.

anionisches Tensid

Die keramischen Membranen wurden, wie eingangs beschrieben, vorbereitet und getrocknet. Anschließend wurden vier bis sechs Proben eines Materials und einer Tensidkonzentration

gemessen. Mit der jeweils ersten Probe sind die optimalen Messparameter (Nadelabstand zur Oberfläche, Aufnahmegeschwindigkeit, Aufnahmelänge usw.) bestimmt worden. Die anderen Membranstücke dienten zur Wiederholung und Bestätigung der Messwerte. Da die Kontaktwinkelbestimmung von zahlreichen Faktoren abhängig und insgesamt großen Schwankungen unterworfen ist [Wendler, 2003], war eine solche Mittelwertbestimmung notwendig.

In Abb. 36 sind die Ergebnisse der verschiedenen Konzentrationsproben der beiden keramischen Membranen Ti und Al mit den entsprechenden Standardabweichungen aufgetragen. Damit erhält man einen ersten Eindruck über die Schwankungen der Einzelmessungen und die Sicherheit, mit der ein Mittelwert bestimmt wurde. Die gebildeten Mittelwerte sind im Anschluss miteinander zu Kurvenverläufen verbunden worden, um die Tendenzen zu verdeutlichen. Die Werte auf der y-Achse entsprechen den unbehandelten Oberflächen im Test.

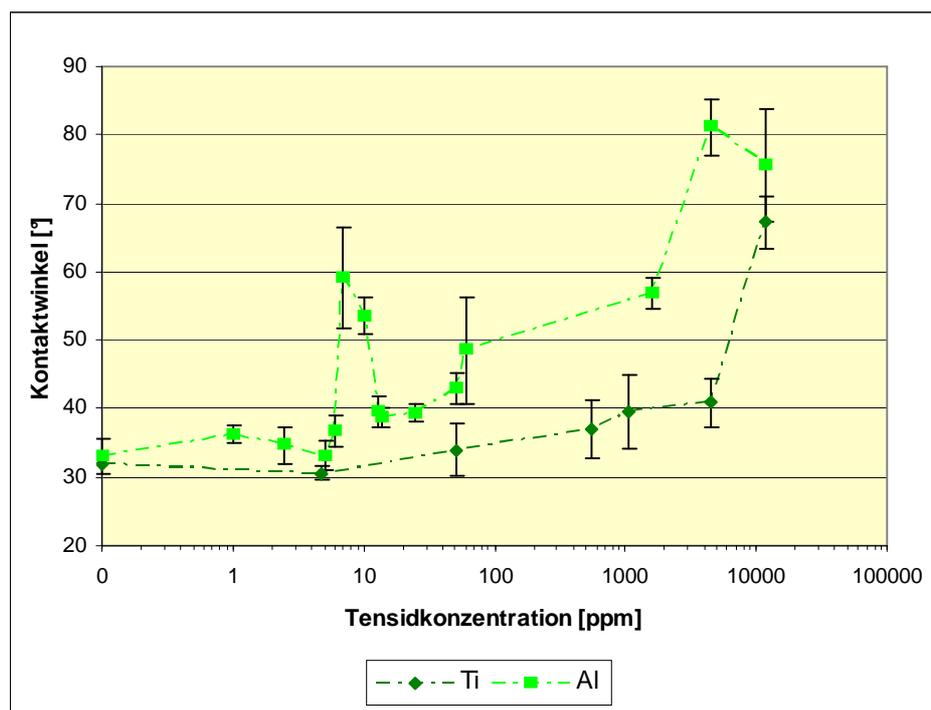


Abb. 36 Tensideinfluss auf den Kontaktwinkel für das anionische Tensid auf den Keramikmembranen Ti und Al

Beide Membranmaterialien verhalten sich mit einem durchschnittlichen Kontaktwinkel von 32° für Ti bzw. 33° für Al deutlich hydrophil. Es ist klar zu erkennen, dass die Einzelmesspunkte für die Al-Membran erheblich größere Schwankungen um den Mittelwert zeigen, als die Ti-Membran. Insgesamt sind die Messungen mit der Ti-Membran präziser, obwohl auch hier mit steigender Tensidkonzentration die Schwankungen zunehmen. Erst ab

ca. 50ppm zeigt die Ti-Membran eine kleine Steigerung des mittleren Kontaktwinkels auf 34° . Zwischen 1000 und 5000ppm bleibt der Mittelwert bei 40° konstant, um danach sehr steil auf 67° anzusteigen. Hier kann man bereits von einer deutlichen Hydrophobisierung im Vergleich zur unbehandelten Membran sprechen.

Die Al-Membran zeigt von Anfang an hohe Streuungen, die jedoch nicht mit steigender Konzentration weiter zunehmen. Bis 7ppm bleibt der mittlere Kontaktwinkel weitgehend konstant. Bei 8 und 10ppm ist ein markantes Maximum von 59° bzw. 53° zu sehen, welches sehr schnell wieder auf einen Mittelwert von 39° zurückgeht. Da die Proben zweier sehr nahe beieinander liegenden Konzentrationen Ergebnisse im selben Messbereich lieferten und die Wiederholungen auch übereinstimmen, kann ein Messfehler ausgeschlossen werden. Oberhalb von 50ppm Tensidkonzentration steigt der Kontaktwinkel allmählich wieder auf 48 und 56° , um dann bei Konzentrationen über 1000ppm auf 75 bis 80° konstant zu bleiben. Damit ist die Membranoberfläche wesentlich hydrophober, als zu Anfang der Versuchsreihe.

Wird der Kontaktwinkel der Tensid belegten Membranoberfläche direkt gegen die berechnete Beladung und nicht gegen die Tensidkonzentration der Ausgangslösung dargestellt, entsteht ein vergleichbarer Kurvenverlauf (vgl. Abb. 37).

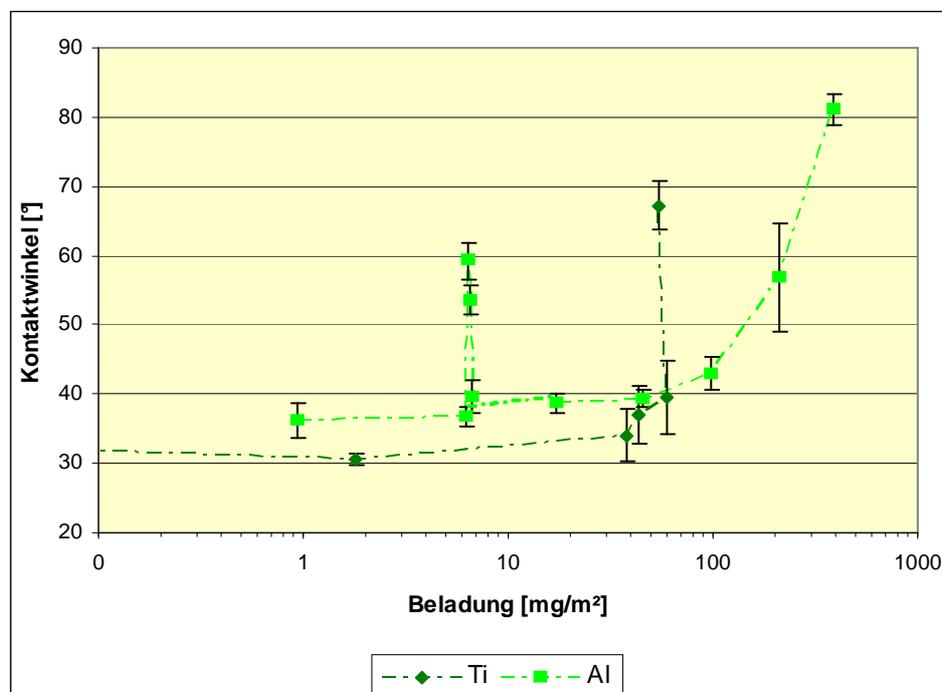


Abb. 37 Kontaktwinkeländerung der Keramikmembranen Ti und Al in Abhängigkeit der Oberflächenbeladung

Ab einer Beladung von ca. 50mg/m^2 nimmt bei beiden Membranen der Kontaktwinkel signifikant zu. Für die Al Membran ist im Bereich von 6mg/m^2 ein Peak zu sehen, der dem in Abb. 36 entspricht. An dieser Stelle steigt der Kontaktwinkel der Oberfläche bis zu einem Maximum von 60° an und nimmt ebenso schnell wieder ab, ohne dass sich die absolute Tensidbeladung der Membran ändert. Dies lässt sich nur mit dem Adsorptionsmechanismus und der Ausrichtung der Tensidmonomere erklären (vgl. Kapitel 5.2). Um die Kurvenverläufe der folgenden Untersuchungen besser miteinander vergleichen zu können, werden die gemessenen Effekte weiterhin gegenüber der Tensidkonzentration der Ausgangslösung aufgetragen. Die Auswertung und Diskussion in Kapitel 5.2 bezieht die Beladungskurven jeweils direkt mit ein und verdeutlicht so den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Messgrößen und dem Adsorptionsmechanismus.

Im Vergleich zu den Keramikmembranen sind in Abb. 38 die Ergebnisse für die untersuchten Polymermembranen graphisch dargestellt. Die unbehandelten, d.h. nur mit Wasser gespülten Oberflächen der beiden Polymermembranen unterscheiden sich im Kontaktwinkel mit VE-Wasser erheblich. Während die CA-Membran mit 40° eine sehr hydrophile Oberfläche aufweist, ist die PA-Membran mit 88° deutlich hydrophober.

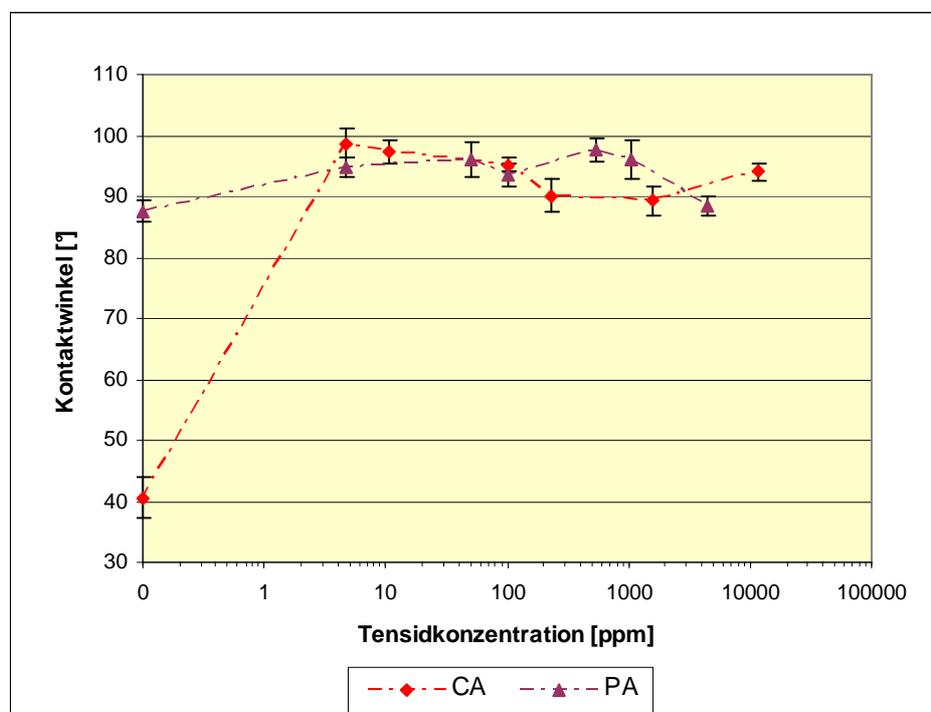


Abb. 38 Tensideinfluss auf den Kontaktwinkel für das anionische Tensid auf den Polymermembranen CA und PA

Bereits beim ersten Messpunkt mit 5ppm Tensidkonzentration ändert sich der Kontaktwinkel der CA-Membran gegenüber VE-Wasser ganz erheblich auf 99° , was die Oberfläche deutlich hydrophobisiert. Im Verlauf der weiter steigenden Tensidkonzentrationen nimmt der Kontaktwinkel tendenziell wieder leicht auf etwa 90° ab. Die PA-Membran hingegen zeigt keine so deutlichen Veränderungen des Kontaktwinkels im Verlauf der Versuchsreihe. Im ersten Schritt auf 5ppm Tensidkonzentration steigt der Kontaktwinkel noch leicht auf 95° an und bleibt dann im Rahmen der Schwankungen der Einzelmessungen bis ca. 1000ppm konstant. Beim letzten Messpunkt (4500ppm) deutet sich eine leicht fallende Tendenz des Kontaktwinkels auf den Ausgangswinkel von 88° an.

nichtionisches Tensid

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen mit dem nichtionischen Tensid zusammengefasst. Für die keramischen Membranen im Test sind die Ergebnisse in Abb. 39 graphisch dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass die Änderungen des Kontaktwinkels bei der Adsorption des nichtionischen Tensids deutlich kleiner sind als die Änderungen beim anionischen Tensid. Dabei zeigt die Al-Membran über den gesamten Untersuchungsbereich Effekte von kaum 10° Winkeländerung und große Schwankungen der Einzelmessungen. Bis 1000ppm ist keine signifikante Reaktion zu sehen und erst oberhalb 2000ppm steigt der Kontaktwinkel von 34° auf 43° .

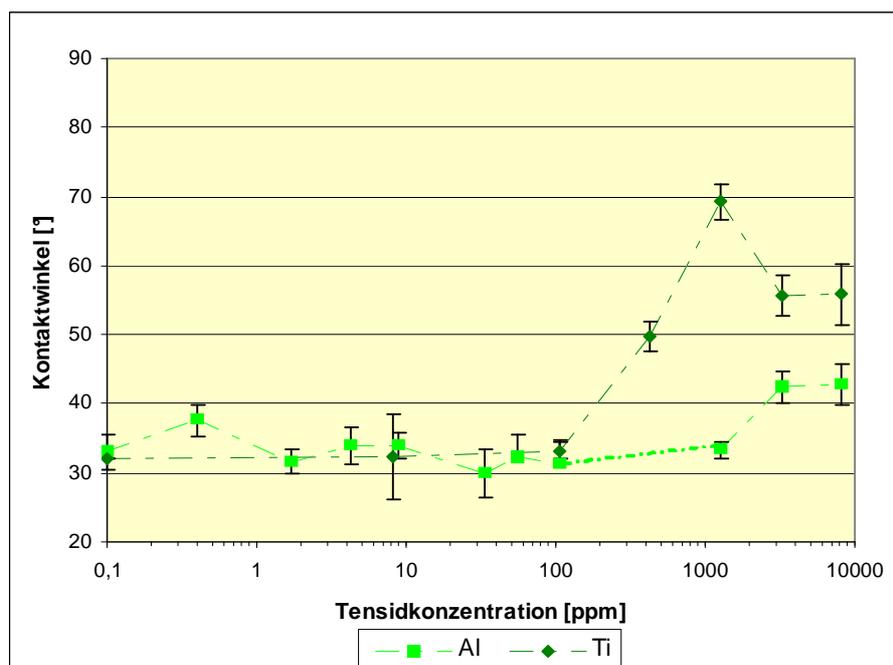


Abb. 39 Tensideinfluss auf den Kontaktwinkel für das nichtionische Tensid auf den Keramikmembranen Ti und Al

Ähnlich wie die Al-Membran zeigt auch die Ti-Membran bis 100ppm keine Änderung des Kontaktwinkels, wobei die Einzelmessungen wesentlich präziser sind. Danach schließt sich ein steiler Anstieg bis 1200ppm und 70° an. Nach diesem Maximum sinkt der Kontaktwinkel sofort wieder auf 55° bei 3000ppm ab und bleibt dort konstant bis zum Ende des Untersuchungsbereiches. Die deutliche Hydrophobisierung bei 1200ppm schlägt wieder um. Damit unterscheiden sich beide Kurven erheblich voneinander. Außerdem gibt es markante Unterschiede zwischen den Kontaktwinkelkurven der Al-Membran bei der Adsorption beider Tenside. Das deutet auf einen abweichenden Adsorptionsmechanismus des nichtionischen Tensids auf der Al-Membran hin.

In Abb. 40 ist schließlich das Ergebnis der Polymermembranen mit dem nichtionischen Tensid dargestellt. Die Kontaktwinkelkurve der PA-Membran zeigt auch hier keine großen Veränderungen des Kontaktwinkels mit steigender Tensidkonzentration. Bis 1000ppm steigt der Kontaktwinkel langsam von 88° auf 100° , um im Anschluss wieder auf 86° zu fallen. Die CA-Membran ändert ihren Kontaktwinkel dagegen deutlich durch die Tensidadsorption. Auch hier kommt es zunächst zur Hydrophobisierung der Oberfläche mit einem Winkel von 94° . Zwischen 100 und 1000ppm nimmt der Kontaktwinkel jedoch wieder deutlich auf 75° ab und ändert sich im weiteren Verlauf kaum noch. Somit verhält sich diese Membran im oberen Konzentrationsbereich anders als mit dem anionischen Tensid.

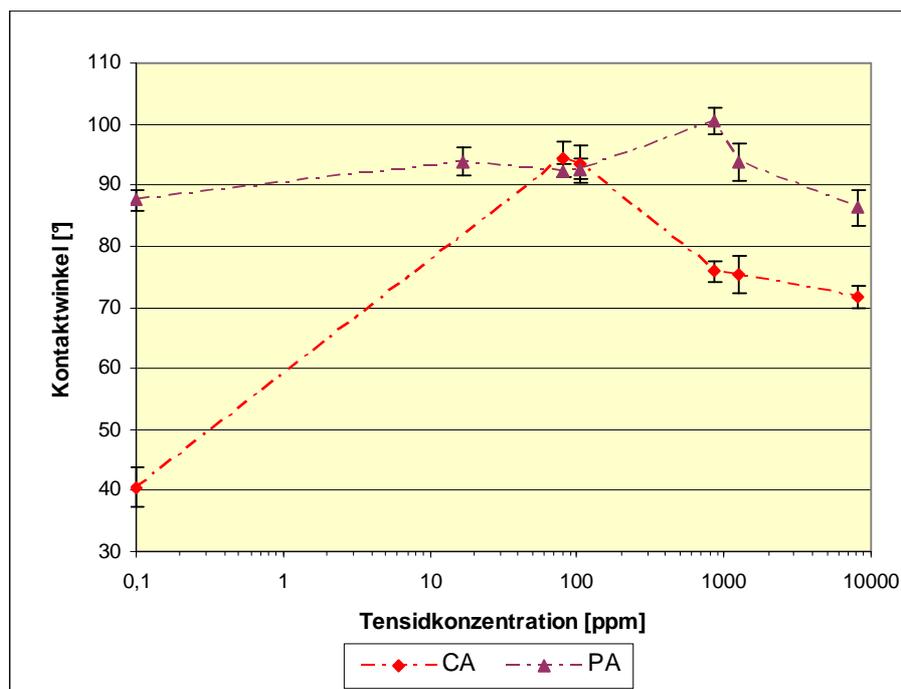


Abb. 40 Tensideinfluss auf den Kontaktwinkel für das nichtionische Tensid auf den Polymermembranen CA und PA

Tropfen-Eindringgeschwindigkeit

Am Beispiel der Al-Membran sind die Kontaktwinkelmessungen durch die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Kontaktwinkel und Tropfen-Eindringgeschwindigkeit erweitert worden. Hier soll die direkte Abhängigkeit der Filtrationseigenschaften von der Hydrophilie der Oberfläche verdeutlicht werden. Dazu sind in Abb. 41 die konzentrationsabhängigen Kontaktwinkel der Al-Oberfläche und die dazugehörigen Tropfen-Eindringgeschwindigkeiten in einem Diagramm zusammengestellt. Die Eindringgeschwindigkeit berechnet sich dabei aus der Volumenänderung des Tropfens pro Zeiteinheit. Da diese Volumenänderung auch die Bestimmung des Kontaktwinkels beeinflusst, ist eine solche Auswertung nur mit einer Hochgeschwindigkeitskamera möglich, die wie bei der hier verwendeten Anlage 900 Bilder pro Sekunde liefert. Wird nun zur Bestimmung des Kontaktwinkels eines der ersten Bilder verwendet, liegt der versickerte Volumenanteil im Promille-Bereich ($0,6\mu\text{l} / 900$ Bilder) des Ausgangsvolumens und kann als Fehlerquelle vernachlässigt werden.

Der Bereich bis knapp 100ppm ist dabei besonders interessant und wurde deshalb aus dem Gesamtspektrum herausgezogen. Es ist klar zu erkennen wie spiegelbildlich die Kurven verlaufen. Das heißt mit zunehmendem Kontaktwinkel nimmt die Eindringgeschwindigkeit des Testtropfens ab und umgekehrt. Die Auswirkungen auf die Filtration, vor allem die Permeabilität der Membran sind dementsprechend wichtig.

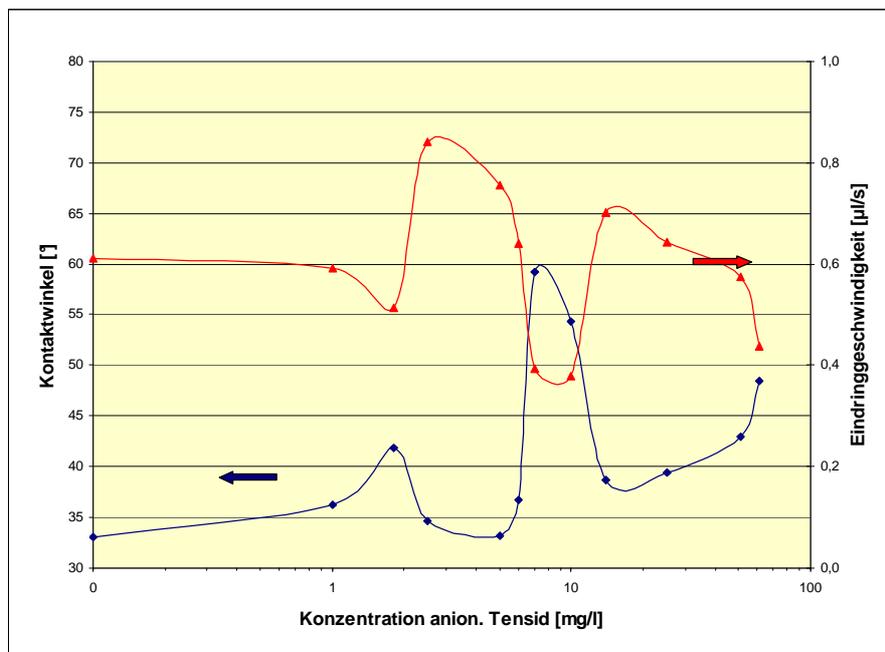


Abb. 41 graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Änderungen des Kontaktwinkels und der Tropfen-Eindringgeschwindigkeit am Beispiel der Al-Membran mit anionischem Tensid

Der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Eindringgeschwindigkeit, und damit auch zu Filtrationseigenschaften kann an diesem Beispiel klar gezeigt werden. Selbst kleine Änderungen in der Hydrophilie der Oberfläche haben Auswirkungen auf die Flussentwicklung und die Leistungsfähigkeit der Membran. Es ist allerdings zu beachten, dass dieser Effekt auch maßgeblich von dem Porendurchmesser abhängt. Ab einer kritischen Porengröße, je nach Material und Tenseigenschaften, wird die Änderung der Hydrophilie weniger oder kaum noch Auswirkungen auf Fluss und Rückhalt haben, wenn nämlich die Pore so groß ist, dass die Wechselwirkungen zur Porenwand vernachlässigbar klein sind. Bei der hier getesteten Ultrafiltrationsmembran (mittlere Porengröße 72nm; 7nm nach Herstellerangaben) ist das Größenverhältnis zum anionischen Tensidmonomer (maximale Kettenlänge im voll ausgestreckten Zustand: 2,2nm nach chemsketch Berechnung) noch so, dass die Wechselwirkungen ausgeprägt sind und sofortige Reaktionen hervorrufen.

5.1.4 Ergebnisse der Flussentwicklung

In dieser Versuchsserie wurden Tensidlösungen mit steigender Tensidkonzentration durch die Membranen filtriert und dabei der Fluss und der Tensidrückhalt bestimmt, um die Filtrationseigenschaften in Abhängigkeit der Tensidkonzentration zu ermitteln. Da sich bereits die Reinwasser-Permeabilitäten der untersuchten Membranen um mehrere Größenordnungen unterscheiden, wurden die gemessenen Permeabilitäten für die Tensidlösungen immer auf die Reinwasser-Permeabilität der jeweiligen Membran bezogen, um einen Vergleich der Veränderungen zu ermöglichen. Somit basiert die Auswertung dieser Untersuchungen auf den relativen Permeabilitäten.

Als letzter Punkt im Diagramm (ohne Füllung gekennzeichnet) ist immer die relative Permeabilität von MQ dargestellt, die direkt im Anschluss an die Tensidfiltration gemessen wurde. Diese Messung soll zeigen, ob der Flussrückgang reversibel ist und demnach die Membran einfach gereinigt werden kann oder ob die Membranporen/ -oberfläche verblockt sind. Diese Informationen sind wichtig für die Auslegung von Membranmodulen und für die Einschätzung von Leistungsfähigkeit und Reinigungsaufwand. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind, genau wie die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel nach anionischem und nichtionischem Tensid unterteilt.

anionisches Tensid

Für die Filtration der verschiedenen Lösungen des anionischen Tensids durch beide Keramikmembranen ergab sich ein sehr homogenes Verhalten, hinsichtlich der relativen Permeabilität in Abhängigkeit der Konzentration (vgl. Abb. 42).

Die Reinwasser-Permeabilitäten beider Membranen sind, aufgrund der Darstellung der relativen Permeabilitäten mit 1 oder 100% gleichzusetzen und deshalb nicht extra dargestellt. Für die Ti-Membran wurden bei der Filtration von MQ-Wasser durchschnittlich $74 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ und für die Al-Membran $196 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ ermittelt.

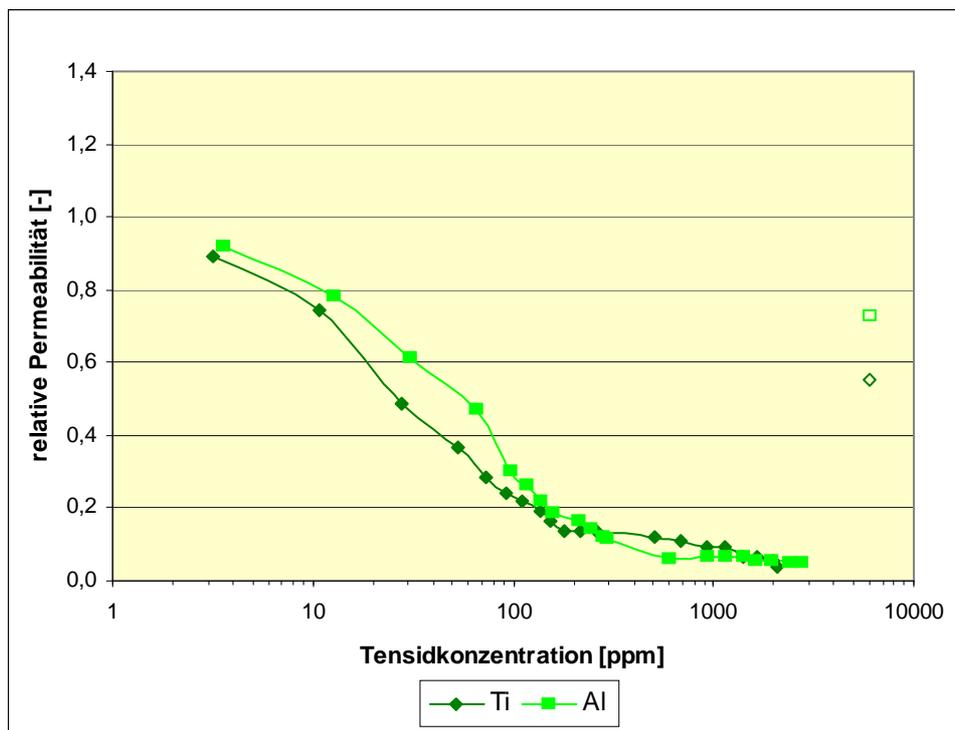


Abb. 42 graphische Darstellung der relativen Flussentwicklung bei steigendem Zusatz des anionischen Tensids für die Keramikmembranen Al und Ti

Genau wie die Beladungskurven verlaufen die in Abb. 42 dargestellten Kurven ausgesprochen parallel. Bereits bei ca. 3ppm Tensidkonzentration werden nur noch 90% der Reinwasser-Permeabilitäten erreicht und bis 100ppm sinkt die Permeabilität auf unter 30%. Bei Tensidkonzentrationen über 1000ppm liegt die Permeabilität bei unter 10% des Ausgangswertes – der Fluss kommt fast zum Stillstand.

Die sich direkt an die Tensidfiltration anschließende MQ-Filtration ergibt wieder deutlich höhere Permeabilitätswerte, dargestellt als jeweils letzter Punkt ohne Füllung im Diagramm. Die Ti-Membran erreicht 55%, die Al-Membran bereits nach 10 Minuten sogar 73%.

Ein vollkommen anderes Bild ergibt sich für die untersuchten Polymermembranen CA und PA in Abb. 43. Während die PA-Membran zu Anfang mit einem kräftigen Permeabilitätsabfall um 70% reagiert, der sich bis 100ppm Tensidkonzentration nur langsam erholt, steigert der Tensidzusatz die Permeabilität der CA-Membran langsam bis auf 135% bei 100ppm. Auf diesem Niveau bleibt die Permeabilität der CA-Membran konstant bis sie ab ca. 800ppm steil abfällt und am Ende der Versuchsreihe nur noch 50% des Ausgangswertes erreicht. Die Permeabilität der PA-Membran hingegen nimmt zwischen 150 und 200ppm Tensidkonzentration sehr steil von 70 auf 115% zu, bleibt bis 800ppm relativ konstant und bricht danach genauso wie die CA-Membran auf 60% wieder ein.

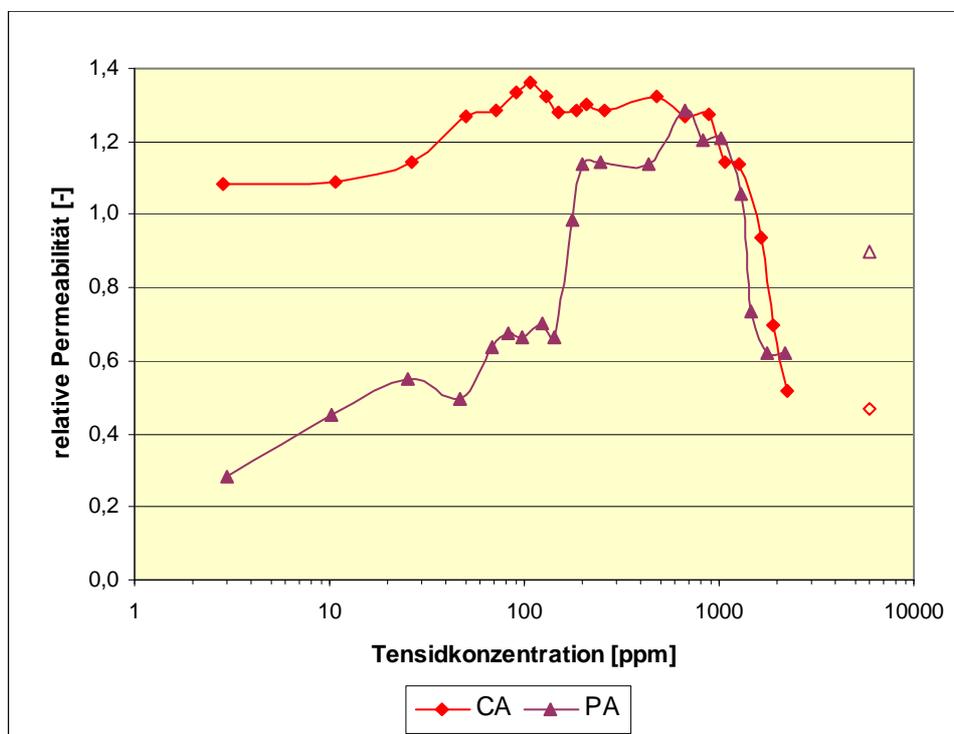


Abb. 43 graphische Darstellung der relativen Flussentwicklung bei steigendem Zusatz des anionischen Tensids für die Polymermembranen CA und PA

Die am Schluss der Versuchsreihe durchgeführte MQ-Filtration bei beiden Polymermembranen zeigt ebenfalls unterschiedliche Ergebnisse. Die MQ-Spülung bei der CA-Membran ist nicht in der Lage, die Reinwasser-Permeabilität von fast 10000 l/m²·h·bar vor dem Versuch wieder herzustellen. Der Wert bleibt bei ungefähr 50%. Die PA-Membran kann, trotz vergleichbarem Einbruch bei hohen Tensidkonzentrationen eine MQ-Permeabilität von 90% (ausgegangen von 8400 l/m²·h·bar) erreichen.

nichtionisches Tensid

Dieselbe Versuchsreihe ist auch mit dem nichtionischen Tensid durchgeführt wurden. Hierbei wurden zunächst drei Keramikmembranen untersucht. Zu den beiden Keramikmembranen Al und Ti ist noch zusätzlich eine keramische Mikrofiltrationsmembran aus Aluminiumoxid (Al-2) hinzugezogen worden, um den Porengrößeneinfluss bei den Leistungsparametern Fluss und Rückhalt abschätzen zu können. Die Ergebnisse sind in Abb. 44 graphisch dargestellt.

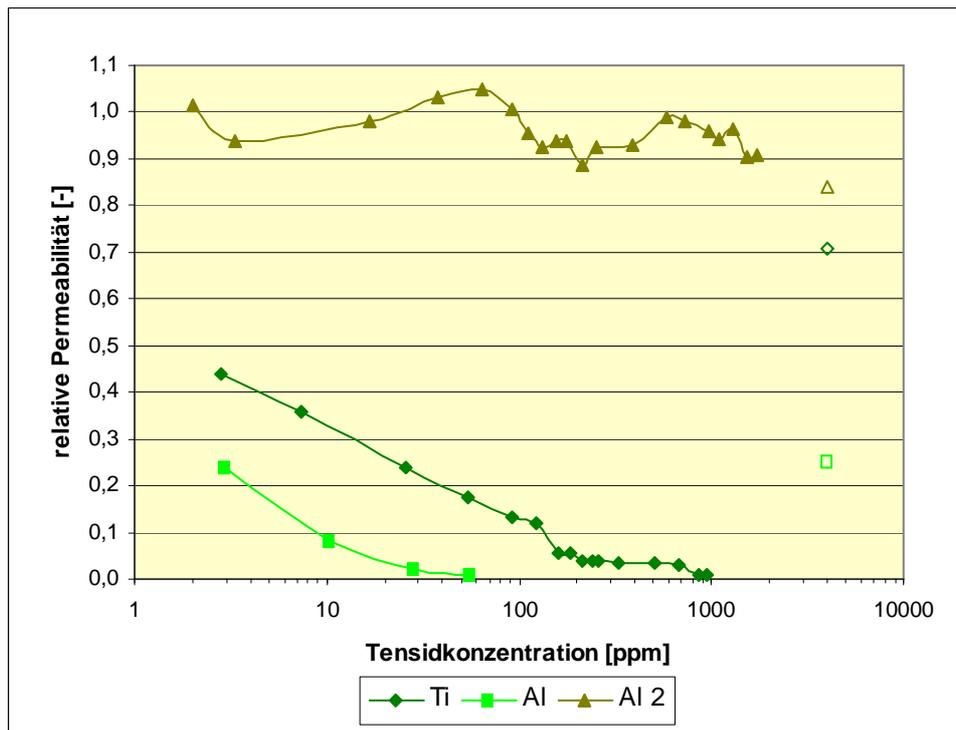


Abb. 44 graphische Darstellung der relativen Flussentwicklung bei steigendem Zusatz des nichtionischen Tensids für die Keramikmembranen Al und Ti, mit einer zusätzlichen Al-Membran

Wie zu erkennen ist, verhalten sich die Ti-Membran und die Al-Membran bei der Filtration des nichtionischen Tensids deutlich anders als mit dem anionischen Tensid. Bereits bei geringsten Tensidkonzentrationen erreicht die Ti-Membran nur noch 45% und die Al-Membran 24% der Reinwasser-Permeabilität. Bei weiter steigenden Konzentrationen brechen die Permeabilitäten weiter ein, bis der Fluss der Al-Membran bei knapp über 50ppm vollständig zum Erliegen kommt. Die Ti-Membran zeigt bei 150ppm noch einmal einen deutlichen Einbruch von 12% auf ca. 5% der Anfangspermeabilität und fällt dann langsam auf nahezu null bei 1000ppm. Im Gegensatz zu diesen beiden Ultrafiltrationsmembranen verändern sich die relativen Permeabilitäten der Al-2 über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nur im Rahmen von +/- 10%.

Die abschließende Filtration von MQ führt bei der zuvor komplett verblockten Al-Membran zu einer relativen Permeabilität von 25%. Die Ti-Membran erreicht einen Endwert von 70% nach 15 Minuten Spülzeit und die zusätzlich untersuchte Al-2 bleibt bei 84% nahezu konstant.

In Abb. 45 sind die Ergebnisse für die beiden Polymermembranen PA und CA zusammengestellt. Bei der Filtration des nichtionischen Tensids verhalten sich beide Polymermembranen deutlich anders als bei dem anionischen Tensid. Die relative Permeabilität der PA-Membran nimmt bis 150ppm Tensidkonzentration nur langsam bis 65% ab, um im Anschluss bis 200ppm auf nur noch 20% steil abzufallen. Bei weiterer Konzentrationssteigerung der Tensidlösung nimmt die Permeabilität in zwei Stufen langsam weiter ab bis bei 1000ppm ein Plateau von 5% Anfangspermeabilität erreicht wird. Die abschließende MQ-Filtration ergibt eine relative Permeabilität von 40%.

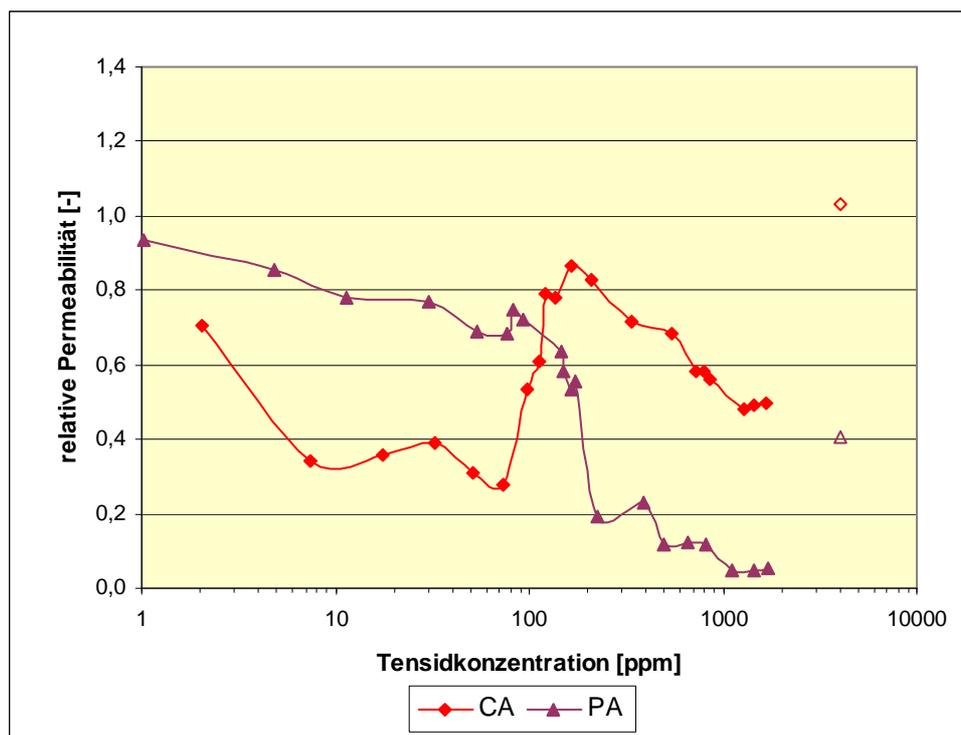


Abb. 45 graphische Darstellung der relativen Flussentwicklung bei steigendem Zusatz des nichtionischen Tensids für die Polymermembranen CA und PA

Die CA-Membran hingegen bricht bei kleinen Konzentrationen bis ca. 80ppm mit der Permeabilität sehr stark ein und steigt im Anschluss wieder von knapp 30% auf 85% steil an. Ab 150ppm Tensidkonzentration nimmt die relative Permeabilität erneut langsam ab und endet bei 50%. Nach einer kurzen Filtration von MQ wird eine Permeabilität von 100% erreicht.

5.1.5 Ergebnisse der Rückhaltuntersuchungen

Parallel zu den in Kapitel 5.1.4 beschriebenen Versuchen zur Flussentwicklung bei verschiedenen Tensidkonzentrationen sind auch die entsprechenden Tensidrückhalte durch vergleichende Analytik bestimmt worden. Dazu wurde jeweils eine Feedprobe vor Beginn des Einzelversuches und eine Permeatprobe kurz vor Ende der Filtration genommen und mittels Dr. Lange Küvettentests photometrisch auf den Tensidgehalt analysiert.

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Rückhaltanalytik für die Keramik- und die Polymermembranen, getrennt nach anionischem und nichtionischem Tensid ausgewertet.

anionisches Tensid

Für die beiden Keramikmembranen Al und Ti sind die Ergebnisse des Rückhalts des anionischen Tensids in Abb. 46 dargestellt.

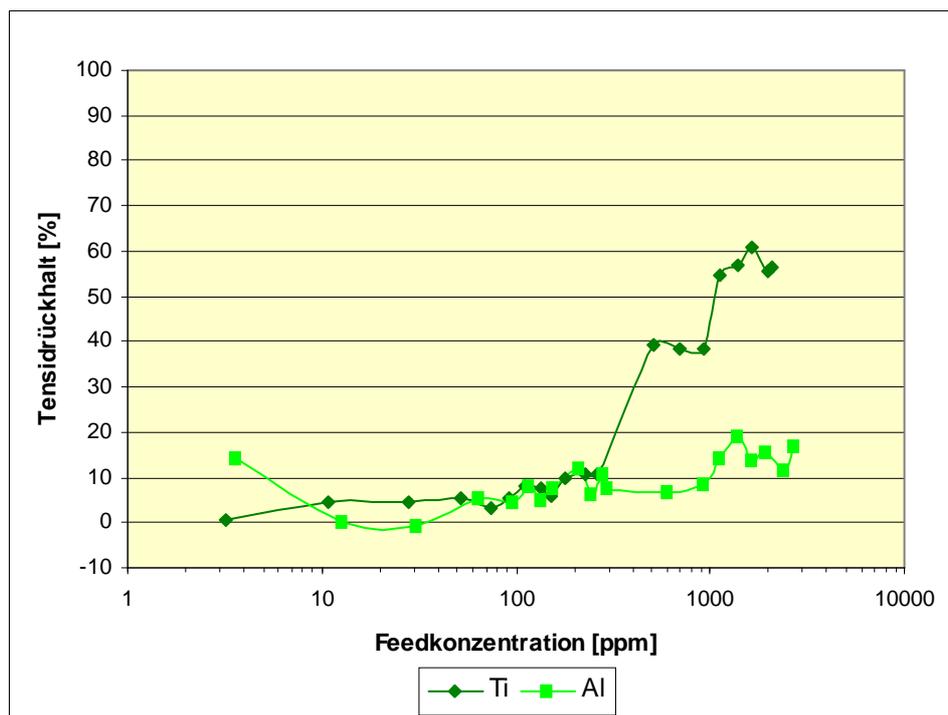


Abb. 46 graphische Darstellung des prozentualen Rückhalts für das anionische Tensid der keramischen Membranen Al und Ti in Abhängigkeit der Feedkonzentration

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die beiden Membranen trotz nahezu identischer Flussentwicklung bei den Rückhaltergebnissen im hohen Konzentrationsbereich erheblich unterscheiden. Bei der ersten Probe für die Al-Membran sind der Tensidlösung knapp 15% der eingesetzten Feedkonzentration entfernt worden. Die beiden anschließenden

Permeatproben bei 10 und 30ppm Feedkonzentration zeigen hingegen keinen Rückhalt mehr an. Erst oberhalb von 50ppm kann wieder eine leichte Abtrennung von bis zu 10% ermittelt werden, die bis 1000ppm nahezu konstant bleibt. Danach steigt sie auf 15 bis 20% an, wobei die Schwankungen recht groß werden.

Die Ti-Membran verhält sich bei niedrigen Feedkonzentrationen bis 200ppm recht ähnlich. Die erste Probe ergibt keinen Rückhalt, aber bei den nachfolgenden steigt dieser langsam auf 10%. Bis zu diesem Punkt kann man bei beiden Membranen nicht von einem signifikanten Tensidrückhalt sprechen, da auch aufgrund der eingesetzten Verfahren und Methoden (Probenahme, Küvettenschnelltest, Konzentrationsbereich) die Messunsicherheit recht groß ist. Bei 500 bis 1000ppm Feedkonzentration steigt der Tensidrückhalt der Ti-Membran schlagartig auf 40% und anschließend noch weiter auf 55 bis 60%. Das heißt bei hohen Konzentrationen über 1000ppm werden bis zu 60% des Tensids von der Membran zurückgehalten, wohingegen die Al-Membran kaum 20% erreicht.

Abb. 47 gibt die Ergebnisse der Rückhaltuntersuchungen für die beiden Polymermembranen CA und PA wieder. Beide Kurven verlaufen bemerkenswert identisch, obwohl sich alle anderen Charakterisierungsergebnisse deutlich voneinander unterscheiden.

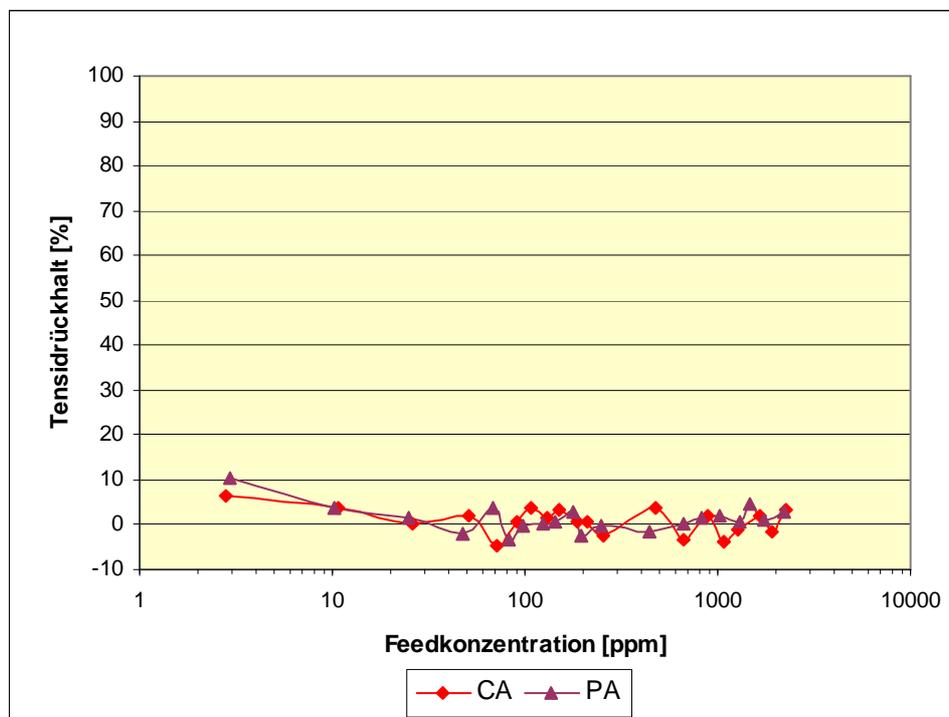


Abb. 47 graphische Darstellung des prozentualen Rückhalts für das anionische Tensid der Polymermembranen CA und PA in Abhängigkeit der Feedkonzentration

Beim ersten Probenahmepunkt von ca. 2ppm Feedkonzentration wurde ein minimaler Rückhalt von 10 bzw. 6% für beide Membranen errechnet. Für alle weiteren Proben bei höheren Konzentrationen schwankt der Rückhalt zwischen 0 und 5%. Die gelegentlich dargestellten negativen Rückhalte lassen sich zum einen durch die vorhandenen Messfehler erklären. Zum anderen ist es durchaus möglich, dass bei einem Versuch adsorbierte oder vom vorhergehenden Versuch noch vorhandene Tensidmoleküle durch Desorption oder Abtransport zusätzlich ins Permeat gelangen und so negative Rückhalte berechnet werden.

nichtionisches Tensid

Analog zu den Untersuchungen mit dem anionischen Tensid sind auch die Versuche mit dem nichtionischen Tensid durchgeführt worden. Die Ergebnisse für die Keramikmembranen sind in Abb. 48 zu sehen, wobei an dieser Stelle die Al-2 Membran ebenfalls ausgewertet werden konnte.

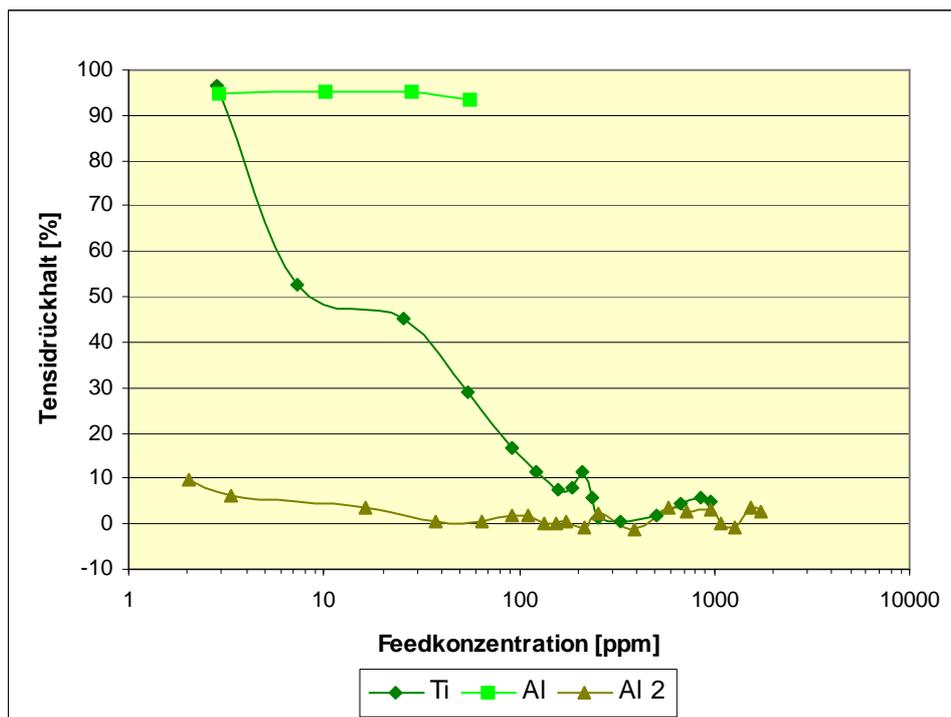


Abb. 48 graphische Darstellung des prozentualen Rückhalts für das nichtionische Tensid der keramischen Membranen Al und Ti in Abhängigkeit der Feedkonzentration

Alle drei getesteten Keramikmembranen verhalten sich äußerst unterschiedlich bei der konzentrationsabhängigen Trennleistung für Tenside. Bei der 7-Al Membran konnten nur vier Versuchspunkte untersucht werden, da der Fluss bei 55ppm Feedkonzentration vollkommen zusammengebrochen ist. Der Tensidrückhalt ist für alle vier Konzentrationen mit 95% enorm hoch. Das bedeutet, dass die Al-Membran das nichtionische Tensid fast vollständig

zurückhält. Die Ti-Membran zeigt beim ersten Versuchspunkt ebenfalls ca. 95% Rückhalt, der jedoch bei steigender Konzentration stark abnimmt. Oberhalb von 100ppm Feedkonzentration werden kaum noch 10% erreicht, obwohl die Permeabilität in diesem Bereich nur noch 5% des Ausgangswertes beträgt. Die zusätzlich untersuchte Al-2 Membran kann nur am Anfang der Versuchsreihe knapp 10% des Tensids entfernen und stabilisiert sich danach bei einem vernachlässigbaren Rückhalt von 0 bis 5%.

Abb. 49 fasst die Ergebnisse der Rückhaltbestimmung für die Polymermembranen zusammen. Auch hier sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die CA-Membran trennt bis ca. 100ppm Feedkonzentration sehr konstant 10% des Tensids ab. Danach schwanken die Ergebnisse zwischen 0 und 5%, was im Rahmen der Messunsicherheit keinen Rückhalt bedeutet. Ganz anders verhält sich dagegen die PA-Membran. Hier werden bei niedrigen Konzentrationen zwischen 40 und 90% Tensid abgetrennt. Erst ab Feedkonzentrationen von über 30ppm geht der Rückhalt auf unter 10% zurück und schwankt danach im Rahmen von +/- 10% bis zum Ende der Versuchsreihe. Somit sind beide Membranen nicht in der Lage das hier eingesetzte nichtionische Tensid abzutrennen und zeigen bis auf die Adsorptionen zu Anfang der Versuche keine Konzentrationsabhängigkeit der Trennleistung.

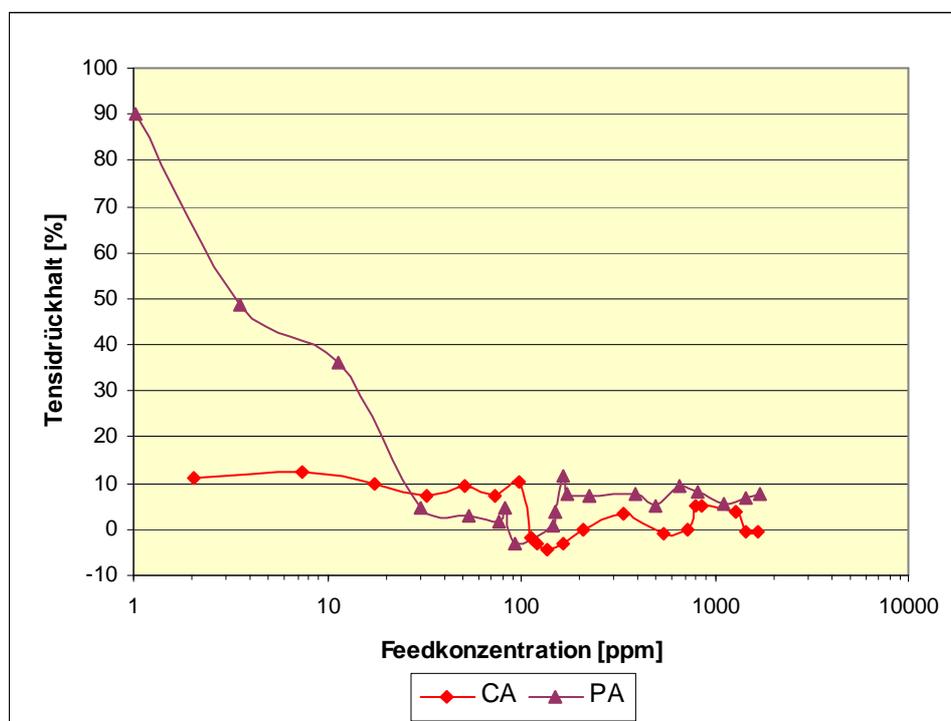


Abb. 49 graphische Darstellung des prozentualen Rückhalts für das nichtionische Tensid der Polymermembranen CA und PA in Abhängigkeit der Feedkonzentration

5.2 Interpretation der Charakterisierungsergebnisse

Das für alle Untersuchungen verwendete anionische Tensid gehört zur Gruppe der linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) und besitzt eine mittlere Alkylkettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen. Durch Dissoziation der Sulfonatgruppe in wässriger Lösung entsteht die, für anionische Tenside typische, negativ geladene Kopfgruppe, die im Verhältnis zur Alkylkette sehr klein ist. Des Weiteren wurde ein nichtionisches Tensid aus der Klasse der Polyethoxylate verwendet. Diese Tenside haben eine größere, ungeladene, aber trotzdem polare Kopfgruppe, bestehend aus verschiedenen langen Polyethergruppen, sowie eine unpolare Kohlenwasserstoffkette. Beide Tensidmonomere sind aufgrund dieses Aufbaus besonders grenzflächenaktiv. Je nach den hydrophilen Eigenschaften der Grenzfläche hat das Tensidmonomer die Möglichkeit, sich durch Ausrichtung der Kopf- und Schwanzgruppe an der Grenzfläche den jeweils abstoßenden Kräften zu entziehen und so die freie Energie des Gesamtsystems zu reduzieren. Das bedeutet jedoch auch, dass der Adsorptionsmechanismus auf der porösen Membranoberfläche maßgeblich von den Oberflächeneigenschaften mitbestimmt wird. Zu diesen **Oberflächeneigenschaften** gehören:

- die Art der funktionellen Oberflächengruppen,
- die Oberflächenladung bzw. Zetapotenzial und
- die Hydrophilie/Polarität (gemessen als Kontaktwinkel)

[Paria, 2004; Wendler, 2003].

Die Art der funktionellen Gruppen wird vom Material bestimmt. Metalloxide wie Al_2O_3 oder TiO_2 besitzen unterschiedlich viele, polare Oberflächenhydroxylgruppen, die für verschiedene Reaktionen zur Verfügung stehen. Das bei diesen Untersuchungen verwendete Celluloseacetat (CA) hat sowohl polare Acetat-, Ether- und Hydroxylgruppen, als auch Bereiche mit unpolaren Kohlenwasserstoffgruppen. Die Polyamidmembran (PA) enthält ebenfalls polare Regionen, hier Carbonyl- und Amingruppen, sowie unpolare Kohlenwasserstoffketten. Die Bestimmung der Hydrophilie der Oberfläche, gemessen als Kontaktwinkel mit Wasser sollte wichtige Erkenntnisse bei der Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Tensid liefern.

Die Oberflächenladung bzw. das Zetapotenzial beeinflusst die Adsorption vor allem der ionischen Tenside durch die elektrostatischen (bzw. elektrokinetischen bei der Filtration) Wechselwirkungen mit der geladenen Kopfgruppe [Paria, 2004]. Diese Kräfte sind bei den

nichtionischen Tensiden aufgrund der fehlenden Ladung deutlich kleiner, aber trotzdem nicht vernachlässigbar, da die Sauerstoffatome der Ethergruppen mit ihren freien Elektronenpaaren gut polarisierbar sind. Eine Untersuchung des Zetapotenzials und dessen Veränderung nach dem Tensidkontakt ist demnach bei der Aufklärung der Tensidwechselwirkungen auch wichtig.

Beide Einflussfaktoren, Hydrophilie und Ladung, können bei einem bestimmten Material Adsorption fördernd oder hindernd wirken oder aber auch gegenläufige Effekte zeigen. Damit wird deutlich, dass die beiden Charakterisierungsmethoden Zetapotenzial und Kontaktwinkel nur gemeinsam betrachtet Aufschluss über den Adsorptionsmechanismus geben können.

Ähnlich wie die Oberflächeneigenschaften müssen auch die **Filtrationseigenschaften**:

- Fluss (Permeabilität) und
- Rückhalt

im Zusammenhang betrachtet werden, da der Rückhalt einer Komponente verschiedene Ursachen wie z.B. Größenausschluss, Adsorption oder Verblockung haben kann, die bei der Aufklärung der Tensidwechselwirkungen mit der Oberfläche unterschieden werden müssen. Zudem hat der Rückhalt besonders bei der hier angewandten Dead End Filtration durch die Deckschichtbildung einen direkten Einfluss auf die Permeabilität (vgl. Kapitel 2.2).

Aus diesen Gründen wird die nachfolgende Auswertung und Diskussion der Messergebnisse nicht nach den Charakterisierungsmethoden, sondern nach den verwendeten Membranmaterialien gegliedert. Dabei werden jeweils die Ergebnisse der beiden Tensidklassen gegenüber gestellt.

Ausgangspunkt der Auswertung und Interpretation der Charakterisierungsergebnisse ist die **Beladungskurve der Tensidadsorption**. Anhand dieses Kurvenverlaufes kann man nach Gu et al [Rupprecht, 1991; Dabiri, 2002] den Adsorptionsmechanismus erkennen und somit Schlüsse auf Oberflächeneigenschaften und die Änderung dieser durch die Adsorption von Tensiden ziehen. Vor allem bei der Adsorption von ionischen Tensiden sollte sich, je nach Mechanismus, die Oberflächenladung bzw. das **Zetapotenzial** ändern. Durch die Ausrichtung der Tensidmonomere mit ihrem hydrophilen und hydrophoben Teil wird sich auch die Benetzbarkeit der Oberfläche und damit der **Kontaktwinkel** mit Wasser ändern. Des Weiteren kann es durch Clusterbildung von Tensidmonomeren eher zur sterischen Verengung und Verblockung von Membranporen und damit zur **Flussveränderung** kommen, als bei

einer Monoschichtbelegung. Letztendlich muss auch der Grund für den **Rückhalt von Tensiden** eindeutig aufgeklärt werden, da eine Modulkonzeption einschließlich Reinigungsverfahren und Leistungsabschätzung nur möglich ist, wenn zwischen reversibler Adsorption, Größenausschluss und irreversibler Verblockung der Poren unterschieden werden kann.

5.2.1 Tensidadsorptionsmechanismen und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der keramischen Membranen

In diesem Kapitel werden die Charakterisierungsergebnisse für die beiden Keramikmembranen gemeinsam ausgewertet und interpretiert und Schlussfolgerungen bezüglich der Adsorptionsmechanismen gezogen. Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse für die beiden eingesetzten Tenside zu Anfang getrennt dargestellt und werden erst zum Abschluss miteinander verglichen.

Für die neuen, ungebrauchten Membranmaterialien ergaben sich folgende Filtrations- und Oberflächeneigenschaften (Tab. 7):

Tab. 7 Übersicht der Charakterisierungsergebnisse für die unbenutzten Keramikmembranen

	Al	Ti
mittlere Porengröße [nm]	75	82
Reinwasserpermeabilität [l/m ² hbar]	175	100
funktionelle Oberflächengruppen	- OH	- OH
Zetapotenzial [mV]	2,0	0,7
Kontaktwinkel [°]	33	32

Die beiden Keramikmembranen sind demnach in ihren chemischen und morphologischen Eigenschaften sehr ähnlich. Sie besitzen beide Oberflächenhydroxylgruppen als funktionelle Gruppen, ein leicht positives Zetapotenzial bei einem pH-Wert von ca. 6-6,5 und sind mit einem Kontaktwinkel von knapp über 30° deutlich hydrophil. Das verhältnismäßig kleine Zetapotenzial deutet auf relativ wenige funktionelle Oberflächen OH-Gruppen hin. Da vor allem die Al-Membranen bei der Herstellung mit hohen Temperaturen gebrannt werden, ist der α -Aluminiumoxidanteil im Material mit bis zu 96% (Herstellerangabe) sehr hoch. Dieser

α -Aluminiumoxidanteil neigt weniger zur Bildung von Oberflächen OH-Gruppen und erklärt das kleine Zetapotenzial gegenüber herkömmlichen Al_2O_3 -Pulvern.

anionisches Tensid

Die **Beladungskurven** der Tensidadsorption von Ti und Al in Abb. 50 zeigen die typischen Phasen der Adsorption von geladenen Tensiden auf entgegengesetzt geladenen Oberflächen nach dem Adsorptionsmodell von Gu et al sehr gut. Phase A, die Adsorption der geladenen Kopfgruppe auf der Oberfläche durch elektrostatische Anziehung verläuft recht steil und mündet in ein kleines Plateau. Dieses entsteht, wenn alle freien Plätze auf der Oberfläche belegt sind und ein weiteres Verdichten der Moleküle aufgrund sterischer Abstoßung nicht möglich ist (Phase B). Es entsteht eine mehr oder weniger dichte Monoschicht. Nach Erreichen der kritischen Hemimizellbildungs-Konzentration (HMC) von ca. 10ppm Tensid steigt die Beladungskurve in Phase C wieder steil an. Es bilden sich Oberflächenaggregate (Cluster oder Hemimizellen), in denen sich Tensidmonomere zusammenballen und so die Beladung pro Flächeneinheit um ein Vielfaches erhöhen. In der letzten Phase laufen beide Kurven in ein mehr oder weniger ebenes Plateau, wobei für die Al-Membran die maximale Beladung in diesem Versuch noch nicht ganz erreicht worden ist. Die Aggregationszahl n für die Al-Membran errechnet sich hier zu 15, für die Ti-Membran ist $n=17$. Im Rahmen der Messungenauigkeiten der einzelnen Versuchsschritte ist diese Übereinstimmung sehr gut. Das bedeutet, dass die Größe der gebildeten Hemimizellen/Cluster in beiden Fällen vergleichbar ist und sich nur die Anzahl der Cluster auf der Oberfläche unterscheidet. Da die Anzahl der möglichen Cluster von der Anzahl der vorhandenen Ankergruppen auf der Oberfläche bestimmt wird, lässt sich hieraus schließen, dass die Al-Membran über mehr Ankergruppen verfügt als die Ti-Membran.

Somit liegt bei beiden Membranen eindeutig Kopfadsorption des anionischen Tensids vor und es bilden sich bei entsprechend hohen Konzentrationen Oberflächencluster mit durchschnittlich 15 Monomeren. Die HMC des anionischen Tensids liegt bei dieser Versuchsreihe bei ca. 10-15ppm, die CMC in der Lösung bei ca. 50ppm. In der Literatur findet sich dazu nur eine grobe Abschätzung zur CMC in der Größenordnung von 100 bis 400ppm [Myers, 2005]. Da es sich bei dem verwendeten Tensid um ein technisches Gemisch handelt, welches verschiedene Anteile an unterschiedlich langen Alkylketten und auch Ausgangsprodukte wie Alkohole und Salze enthält, werden sich die ermittelten Werte für

HMC und CMC immer etwas von den Angaben zum reinen Tensid und auch von den Ergebnissen verschiedener Herstellerchargen unterscheiden.

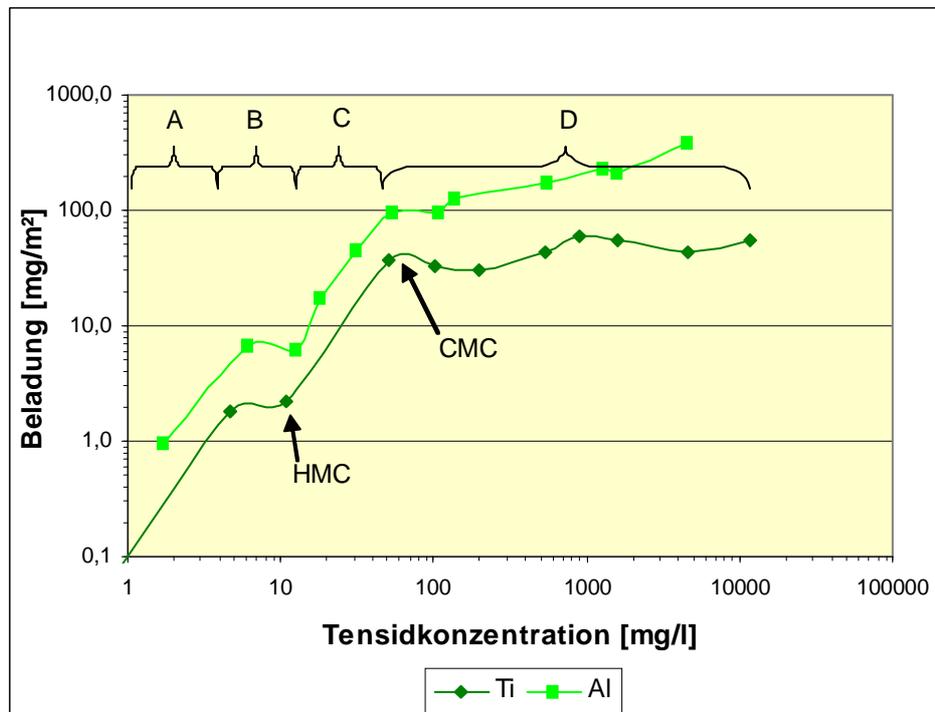


Abb. 50 Beladungskurve der beiden Keramikmembranen mit dem anionischen Tensid

Bei der Bestimmung des **Zetapotenzials** in Abhängigkeit der Tensidkonzentration ergibt sich für beide Membranen ebenfalls ein sehr ähnliches Bild. Bereits bei sehr geringen Tensidkonzentrationen nimmt das Zetapotenzial deutlich ab und es kommt zur Vorzeichenumkehr. Die geringfügig stärker geladene, unbenutzte Oberfläche der Al-Membran reagiert bei gleicher Behandlung mit einem etwas stärkeren Potenzialwandel als die Ti-Membran (vgl. Abb. 31). Das heißt, die Al-Membran adsorbiert von Anfang an offensichtlich mehr anionisches Tensid, weil die elektrostatische Anziehung größer ist. Da die Größe der Oberflächencluster, berechnet als Aggregationszahl n bei beiden Membranen gleich ist, verfügt die Al-Membran über mehr potenzielle Andockstellen für das Tensid in Form von Oberflächenhydroxyl-Gruppen, was dem geringfügig höheren Zetapotenzial entspricht. Oberhalb von ca. 100ppm stellt sich bei beiden Membranen ein konstantes, konzentrationsunabhängiges Zetapotenzial von -7mV für die Al-Membran bzw. -4mV für die Ti-Membran ein.

Am Beispiel der Al-Membran ist der tatsächlich gemessene, direkte Zusammenhang zwischen den Adsorptionsphasen und den Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften in Form des Zetapotenzials in Abb. 51 graphisch dargestellt.

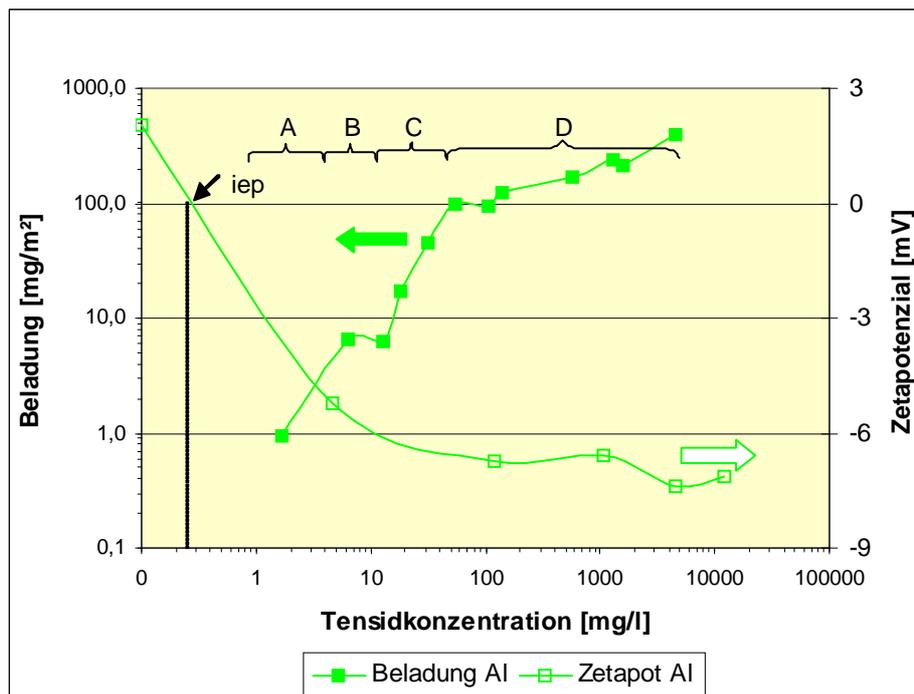


Abb. 51 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Zetapotenzialverlauf der Al-Membran (Pfeil markiert iep);

Aus Abb. 51 ist zu entnehmen, dass es bereits im Bereich sehr geringer Tensidkonzentration auf der Al Membranoberfläche schnell zur Abnahme und auch zur Umkehr des Zetapotenzial-Vorzeichens kommt. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei dieser Adsorption vermehrt um Ionenpaarung an der Oberfläche handelt. Ein reiner Ionenaustausch der bereits adsorbierten Gegenionen der Helmholtzschicht durch die Tensidionen würde bezüglich der Ladung nur geringe Änderungen des Zetapotenzials hervorrufen. Bemerkenswert ist außerdem, dass die Adsorption der Tenside in der Monoschichtphase (A und B bis 10ppm) in beiden Fällen weit über die Neutralisation des Zetapotenzials (isoelektrischer Punkt) hinausgeht. Das Zetapotenzial wird demnach nicht allein vom Ionenpaarungseffekt an konkreten Andockstellen der Oberfläche, wie z.B. an Oberflächenhydroxylgruppen bestimmt, sondern es tragen noch weitere Effekte zur Verschiebung bei. Werden die Tensidköpfe durch Ionenpaarungs- und Ionenaustauscheffekte fest an die Oberfläche gebunden, reichen die großen Tensidschwänze in die Lösung hinein. Damit wird die positive Ladung der Keramikoberfläche nicht nur durch Ionenpaarung neutralisiert, sondern von Beginn der Adsorption an noch zusätzlich durch die KW-Ketten des Tensids abgeschirmt (vgl. Abb. 52). Die Scherebene und damit der Ort der Potenzialdifferenzmessung verschiebt sich so von der Membranoberfläche zur adsorbierten Tensidschicht.

Im Bereich von 10 bis 50ppm, also in der Phase der starken Adsorption durch Clusterbildung wird das Zetapotenzial trotz Anlagerung weiterer negativer Ladungen des anionischen Tensids nicht weiter negativ. Die Clusterbildung kommt nach Gu et al durch die van der Waals Anziehung der hydrophoben Alkylketten des Tensids zustande, wobei sich diese zu Knäueln ineinander schieben. Diese Anziehungskraft ist unter Umständen nicht stark genug, um der Strömung bei der Potenzialmessung zu widerstehen, so dass die zusätzlich angelagerten Tensidmoleküle der Cluster, die noch weiter in den Strömungskanal hineinreichen, bei der Scherbewegung abgerissen werden. Somit wird das Zetapotenzial an derselben Scherebene gemessen, wie vor der Clusterbildung. Abb. 51 zeigt diesen nahezu konstanten Bereich oberhalb von ca. 30ppm Tensidkonzentration mit ca. 2 mV.

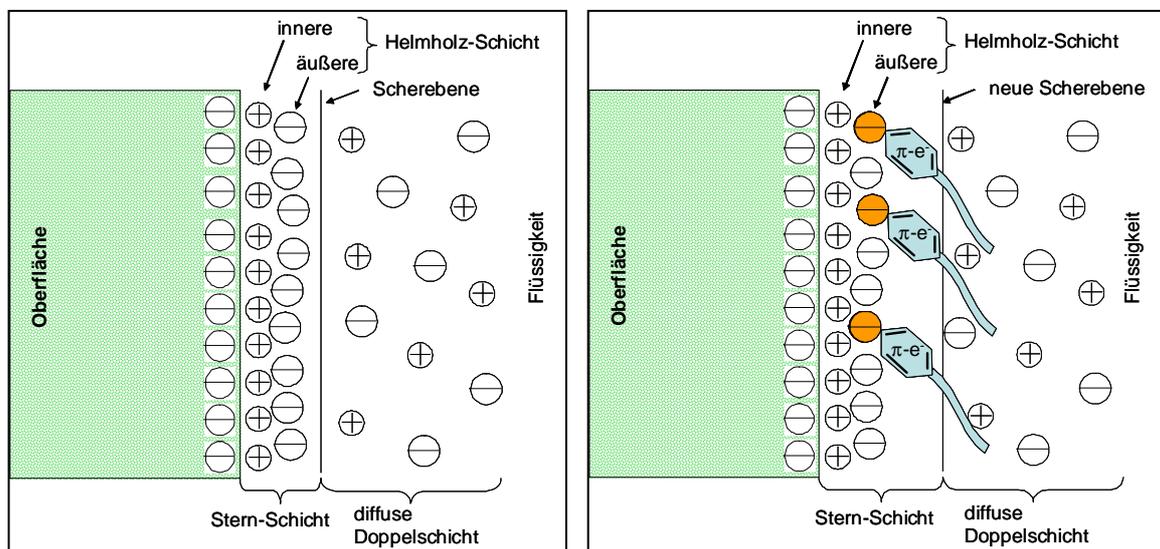


Abb. 52 links: Darstellung von Doppelschicht und Scherebene an der Grenzfläche fest-flüssig nach Stern; rechts verschobene Scherebene durch Tensidadsorption [abgewandelt nach Sartor, 2006]

Eine Adsorption über die Schwanzgruppen des Tensids ist im Falle dieser keramischen Membranen nicht denkbar, da es auf der Oberfläche keine ausreichend hydrophoben Zentren gibt, welche die Alkylketten durch van der Waals Kräfte und andere hydrophobe Wechselwirkungen anziehen könnten. Somit liefert die Zetapotenzialbestimmung bei diesem Beispiel einen klaren Hinweis auf den Adsorptionsmechanismus des Tensids, obwohl die Clusterbildung nicht nachgewiesen werden kann.

Die Untersuchung des adsorptionsabhängigen **Kontaktwinkels** der Oberfläche mit Wasser zeigt am Beispiel der Al-Membran ebenfalls einen direkten Zusammenhang (vgl. Abb. 53). In guter Übereinstimmung zu den Beladungskurven reagiert die Al-Membran etwas stärker mit

Kontaktwinkeländerungen auf die Tensidadsorption als die Ti-Membran. Allerdings sind die Schwankungen der Einzelbestimmungen auch deutlich größer.

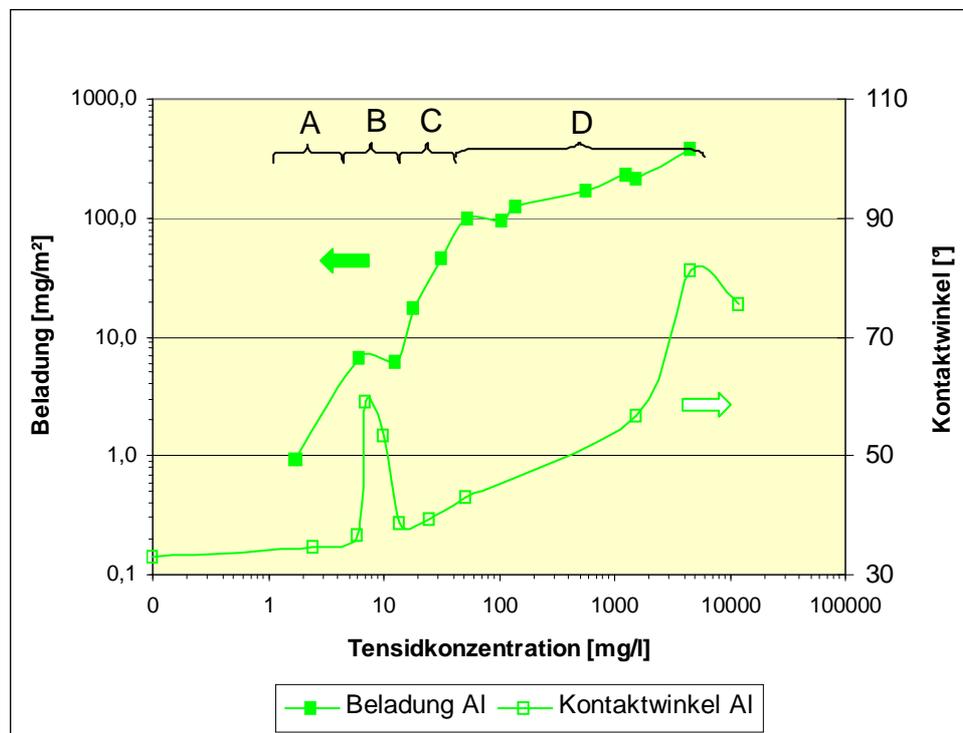


Abb. 53 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Kontaktwinkelverlauf der Al-Membran

Besonders hervorzuheben ist das Kontaktwinkelmaximum der Al-Membran bei 10ppm Tensidkonzentration. Diese erhebliche Hydrophobisierung der Oberfläche in einem engen Konzentrationsbereich mit anschließender Rückkehr zum vorhergehenden Niveau deutet auf eine schnelle und signifikante Änderung im Verlauf der Adsorption der Tenside hin. Im gleichen Konzentrationsbereich zeigt die Beladungskurve der Al-Membran das erste Adsorptionsplateau. Entsprechend dem Adsorptionsmechanismus nach Gu ist das die Phase B der Adsorption mit der maximalen Monoschichtbelegung der Oberfläche mit Tensidmonomeren. Da die Adsorption durch die hydrophilen Eigenschaften und das positive Zetapotenzial der Oberfläche der Kopfadsorption folgt, ragen die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten mit steigender Beladung immer mehr in die Lösung und sorgen für eine Hydrophobisierung der Oberfläche. Sobald die Clusterbildung oberhalb der HMC einsetzt und die ersten Tensidkopfgruppen von der Oberfläche in Richtung Lösung ragen, nimmt die Hydrophobisierung wieder ab und geht nahezu auf den Ausgangswert zurück. Damit stimmen das Adsorptionsmodell der hydrophilen Kopfadsorption und die entsprechenden Auswirkungen auf Beladungskurve und Kontaktwinkeländerung in diesem

Fall sehr gut überein. Je nach der Dichte und der Ausrichtung der adsorbierten Monomere kann dieser Effekt der Hydrophobisierung verschieden stark ausgeprägt sein. Das weitere Ansteigen der Kontaktwinkelkurve über die Phase D hinaus kann darauf zurückgeführt werden, dass sich bei diesen hohen Konzentrationen überschüssiges, nicht adsorbiertes Tensid und Tensidmizellen auf der Oberfläche befinden, die bei den Vorbereitungsschritten mit getrocknet wurden.

Damit ist vor allem bei der Al-Membran der Zusammenhang zwischen Adsorptionsmechanismus, Beladungskurve und Kontaktwinkel besonders deutlich zu sehen. Die Ti-Membran verhält sich an dieser Stelle bei allen untersuchten Punkten sehr ähnlich, nur dass die Effekte weniger stark ausgeprägt sind.

Bei den Filtrationseigenschaften der beiden Keramikmembranen muss deutlich zwischen Flussentwicklung und Tensidrückhalt unterschieden werden, da sich beide sehr unterschiedlich und offensichtlich unabhängig voneinander verhalten können.

Betrachtet man den Verlauf von Beladungskurve und **Permeabilität** (vgl. Abb. 54), wird ein direkter Zusammenhang deutlich. Bereits während Phase A kommt es zu einem leichten Rückgang der Permeabilität, wobei dieser mit Einsetzen der Hydrophobisierung durch das Zusammenrutschen und Orientieren der Tensidmonomere in Phase B kräftig einbricht.

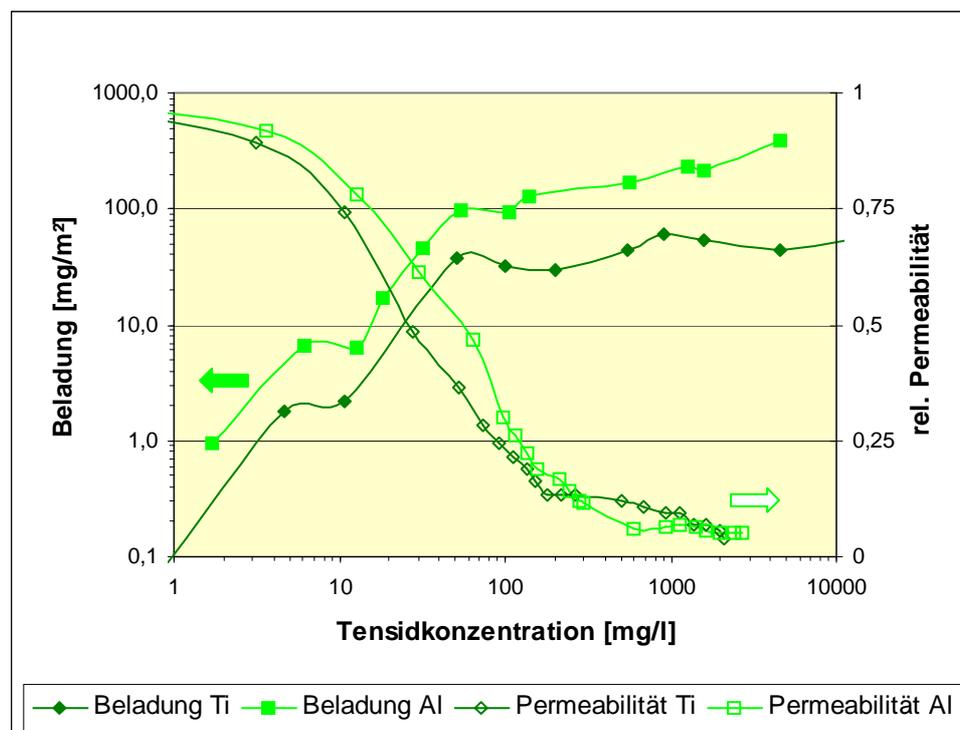


Abb. 54 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Filtrationseigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Permeabilitätsverlauf beider Keramikmembran

Im Bereich der Clusterbildung und der Re-Hydrophilisierung bleibt das Maß des Permeabilitätsrückgangs trotzdem gleich. Hieraus kann geschlossen werden, dass das Ausmaß der Porenverengung durch die gebildeten Cluster etwa gleich der vorhergegangenen Hydrophobisierung ist. Erst oberhalb von 200ppm Tensidkonzentration und einer Permeabilität von ca. 10% des Ausgangswertes, also erheblich später als das Ende der Adsorption, stabilisiert sich der Fluss langsam wieder.

Am Ende der Tensidfiltration wurden beide Membranen erneut mit MQ gespült und der Fluss dabei aufgezeichnet (vgl. Abb. 55). Die Steigerung der Permeabilität auf 55% für die Ti-Membran und auf 73% für die Al-Membran bei Filtration von MQ weist darauf hin, dass die doch erhebliche Verblockung der Membranen durch das Tensid zum Teil reversibel ist. Die Hydrophobisierung der Membranporen ist bei den hier untersuchten Endkonzentrationen von kleiner 3000ppm offensichtlich noch nicht so weit fortgeschritten, dass das MQ dadurch zurückgehalten wird. Eine Gelschichtbildung auf der Oberfläche der Membran hätte ebenfalls weniger gute Resultate nach so kurzer Spülung erbracht, da eine solche Gelschicht das Wasser effektiv abweisen würde [Schlichter, 2003]. Zudem setzt eine Gelschichtbildung den Rückhalt von Tensid voraus, der in dieser Untersuchung (vgl. Abb. 56) nicht ausreichend ist.

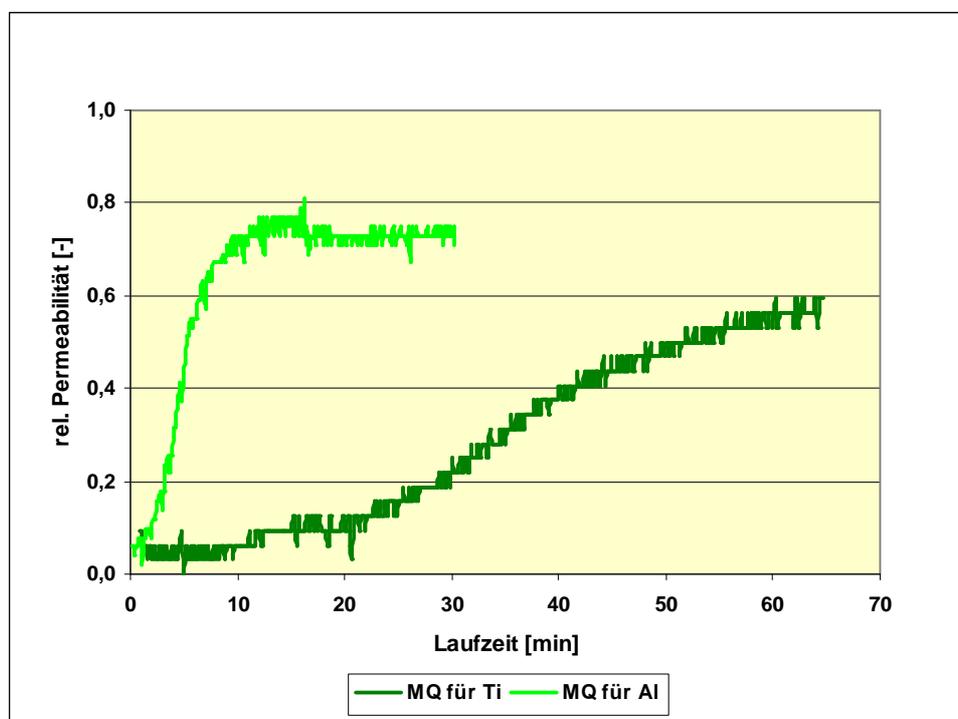


Abb. 55 Reinwasser-Permeabilität nach Tensidaufstockung (anion. Tensid) für die Keramikmembranen Ti und Al

Einzigster Unterschied beider Membranen ist die Geschwindigkeit, mit der sie auf die MQ-Spülung reagieren. Während die Kurve für die Al-Membran sehr schnell ansteigt und nach 10 Minuten bereits wieder Konstanz erreicht, braucht die Ti-Membran ca. 50 Minuten bis zu einem stabilen Permeabilitätswert. Da die Ti-Membran aber insgesamt weniger Tensid adsorbierte und zusätzlich noch ein kleineres Zetapotenzial aufweist als die Al-Membran, wird dieser Unterschied nicht auf stärkere Adsorptionskräfte zurückzuführen sein, sondern auf eine andere Verteilung der Porengrößen. So liegt der durchschnittliche Porendurchmesser der Al-Membran bei ca. 75nm, wobei fast 20% der hier detektierten Poren größer als 800nm sind. Die Ti-Membran hingegen hat eine durchschnittliche Porengröße von 82nm mit weniger als 5% 800nm-Poren (vgl. Abb. 57). Damit hat das MQ bei der Ti-Membran wesentlich mehr enge Poren zu durchströmen, bei denen die hydrophoben Wechselwirkungen größer sind und die Angriffsfläche zum Reinigen kleiner ist.

Betrachtet man hingegen den **Tensidrückhalt** bei steigender Konzentration, so ist kein Zusammenhang erkennbar (vgl. Abb. 56). Beim ersten Kontakt der am niedrigsten konzentrierten Tensidlösung mit der Al-Membran ist ein geringer Rückhalt von ca. 15% zu erkennen. An dieser Stelle ist davon auszugehen, dass der berechnete Rückhalt weniger durch Größenausschluss an der Membran, sondern vielmehr durch Tensidadsorption auf der Membranoberfläche zustande gekommen ist, denn bereits die nächst höher konzentrierte Tensidlösung kann ungehindert permeieren.

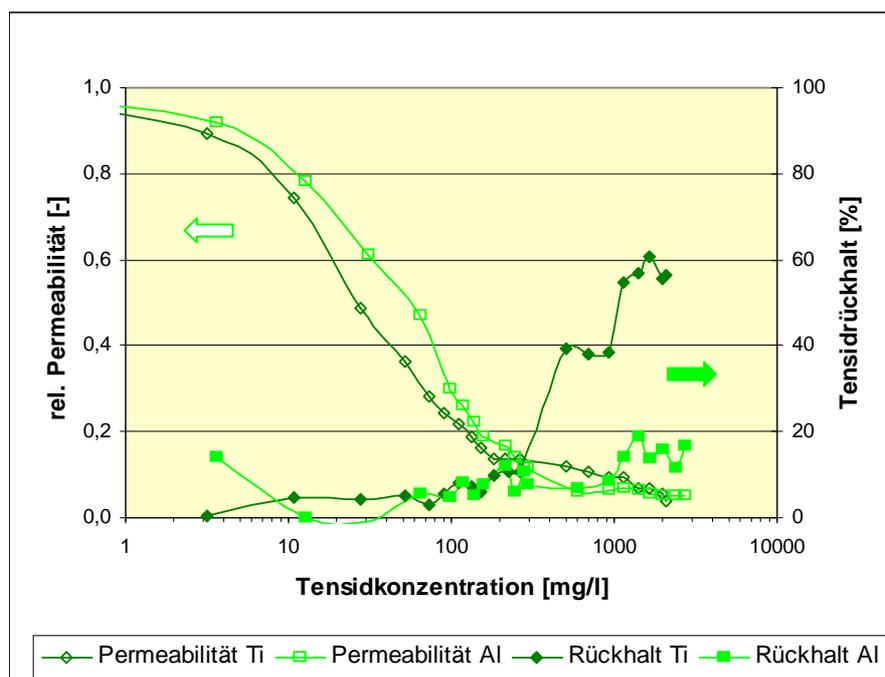


Abb. 56 graphische Darstellung des Zusammenhangs der Filtrationseigenschaften am Beispiel von relativer Permeabilität und Tensidrückhalt der Al-Membran

Erst oberhalb von 200ppm Tensidkonzentration wurde wieder ein geringer Rückhalt erreicht, der bis zur Endkonzentration von 2700ppm lediglich auf 15% stieg. Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen unterscheiden sich hier die Ergebnisse der Ti-Membran von denen der Al-Membran. Die anfängliche Adsorption von Tensid ist nicht zu erkennen, aber ab 200ppm steigt der Rückhalt der Ti-Membran an und endet bei 60%.

Nachdem sich die Flussleistungen beider Membranen bei Tensidzusatz kaum unterscheiden, sind die unterschiedlichen Ergebnisse für den Tensidrückhalt unerwartet.

Die Al-Membran zeigt, bis auf den ersten Punkt genau wie die Ti-Membran keinen Rückhalt bis 100ppm, wobei die relative Permeabilität auf 20% stark zurückgeht. Offensichtlich ist die Membranoberfläche bereits bei niedrigen Tensidkonzentrationen mit Tensid gesättigt und die Membranporen werden durch die Cluster etwas verengt. Das reduziert den Fluss, aber der Rückhalt durch Größenausschluss wird noch nicht beeinflusst. Erst ab 100ppm Feedkonzentration halten beide Membranen wieder etwas Tensid zurück. In diesem Konzentrationsbereich setzt die Mizellbildung in der Lösung ein (vgl. Abb. 50). Die langsam wachsenden Mizellen sind größer als die Monomere [Myers, 2005] und können bereits von den kleineren Poren der Membran zurückgehalten werden. Diese verblocken dadurch und tragen nicht mehr zum Fluss bei. Die relative Permeabilität nimmt weiter bis auf 5% des Ausgangswertes ab. Allerdings steigt der Tensidrückhalt der Al-Membran kaum über 15%, während die Ti-Membran schrittweise bis zu 60% erreicht. Das deutet darauf hin, dass die großen Poren der Al-Membran (einschließlich Bubble Point Poren) groß genug sind, um Tensidmonomere und Mizellen passieren zu lassen. Somit fließt die Tensidlösung insgesamt sehr langsam, wenn die kleinen Poren blockiert sind, aber die großen Poren tragen nicht zur Abtrennung bei. Im Vergleich dazu trennt die Ti-Membran mit steigender Tensidkonzentration und einbrechender Permeabilität immer mehr Tensid ab. Das bedeutet, hier fehlen die großen Poren oder sind zumindest anteilig weniger, die nicht zur Abtrennung aber zum Fluss beitragen.

Dieser Sachverhalt ist aus den Charakterisierungsdaten der beiden Membranen klar zu entnehmen, die in Abb. 57 gegenüber gestellt sind. Dargestellt ist der prozentuale Anteil der detektierten Porendurchmesser am Gesamtfilterfluss. Bei der Al-Membran haben demzufolge die kleinen Poren bis 300nm den gleichen Anteil am Gesamtfilterfluss wie die großen Poren von 750 bis 1050nm. Mit diesen verhältnismäßig vielen großen Poren wird die Trennleistung deutlich verschlechtert. Sind die kleinen Poren nach einer gewissen Filtrationszeit durch

Tensidmizellen verstopft, nimmt der Fluss drastisch ab. Aber durch die großen Poren setzt sich der Fluss langsam fort, wobei nur wenig zur Abtrennung beigetragen wird.

Bei der Ti-Membran machen die kleinen Poren bis 300nm bereits fast 70% des Filterflusses aus und verbessern dadurch die Trennleistung für das Tensid bei Konzentrationen über der CMC. Zusätzlich wurden Poren im Bereich von 300 bis 400nm detektiert, die bei der Al-Membran nicht vorhanden sind. Die größten Poren der Ti-Membran sind zwar vergleichbar groß zu denen der Al-Membran, aber deren Anteil ist wesentlich kleiner. Hinzu kommt, dass die Porenform (Länge und Windungen) dieser beiden Membranen aufgrund des Herstellungsverfahrens unterschiedlich sein kann und damit deutlich andere Trennleistungen erreicht werden. Des Weiteren ist der Membransupport beider Membranen sehr unterschiedlich. Während die Al-Membran auf einer Keramikscheibe von nur 2mm Dicke aufgebracht ist, befindet sich die trennaktive Schicht der Ti-Membran auf der Innenseite eines Keramikrohres mit ca. 3mm Wandstärke. Das hat zur Folge, dass sowohl der zurückzulegende Weg durch den Support, als auch die Anströmung verschieden sind.

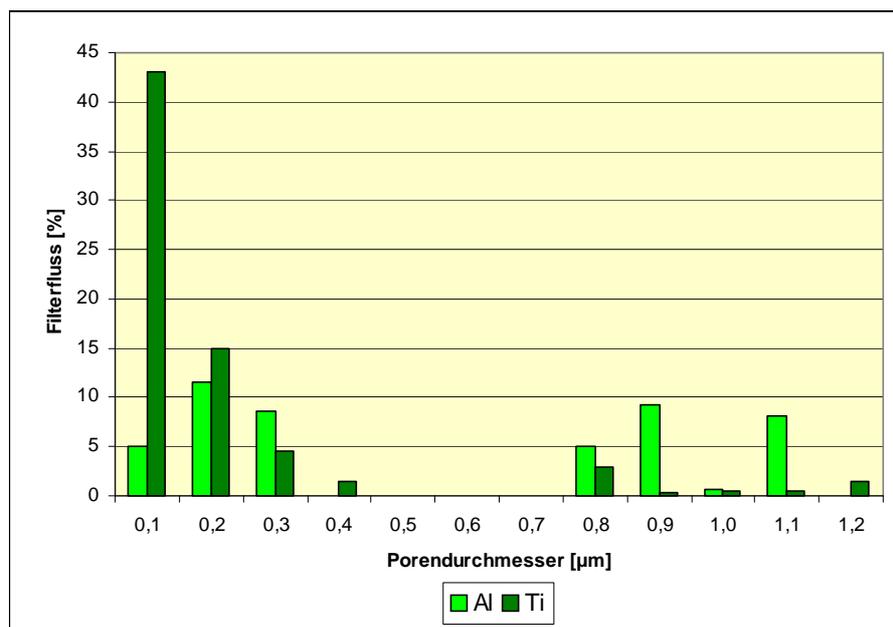


Abb. 57 prozentualer Anteil der verschiedenen Porengrößen am Gesamtfilterfluss; bestimmt aus den Daten der Bubble Point Untersuchung der Al und der Ti Membran

Die Untersuchungen der beiden Keramikmembranen mit dem anionischen Tensid haben bis auf den Tensidrückhalt ausgesprochen ähnliche Ergebnisse geliefert. Der Adsorptionsmechanismus und die daraus resultierenden Änderungen für die Oberflächen- und Filtrationseigenschaften der Membranen konnten aufgezeigt und bestätigt werden. Alle angewandten Charakterisierungsmethoden haben Effekte aufgewiesen, wobei das Ausmaß

teilweise vom Membranmaterial abhängig war. Es wurde außerdem dargestellt, dass sich die Ergebnisse zweier sehr ähnlicher Membranen in einzelnen Leistungsmerkmalen trotz gleichem Adsorptionsmechanismus deutlich unterscheiden können. Als Gründe für diesen Unterschied konnten die Porenverteilung und die Porenform hergeleitet werden.

nichtionisches Tensid

Die **Beladungskurven** der beiden Keramikmembranen mit dem nichtionischen Tensid zeigen deutliche Unterschiede im Adsorptionsverhalten (vgl. Abb. 29). Während die Al-Membran in der ersten Phase sehr schnell fast doppelt so viel Tensid adsorbiert wie die Ti-Membran, wird in Phase III+IV (Clusterbildung) die Beladung der Al-Membran nur verdoppelt und auf der Ti-Membran dagegen um Faktor 13 gesteigert. Der Adsorptionsmechanismus ist für die Ti-Membran demzufolge über die Kopfgruppe gesteuert, da sich bei einer Aggregationszahl von $n=13$ eindeutig Oberflächenaggregate bilden, die sich nach Paria et al bei Schwanzadsorption nicht ausbilden können. Die von der Al-Membran erreichte Aggregationszahl $n=2$ ist hingegen typisch für Schwanzadsorption. Ein Adsorptionsmechanismus nach hydrophoben Eigenschaften ist für die Al-Membran jedoch auszuschließen, da sich keine ausgeprägt hydrophoben Stellen auf der Oberfläche befinden.

Eine Erklärung für das unerwartet verschiedene Verhalten der beiden Keramikmembranen kann die anfängliche Dichte der Monomerschicht auf der Oberfläche sein. Die Al-Membran adsorbiert bei kleinen Konzentrationen am Anfang deutlich mehr Tensid, so dass sich die Monomere dichter auf der Oberfläche anlagern (vgl. Abb. 58; Phase II). Dass die Al-Membran über mehr Ankergruppen verfügt, als die Ti-Membran konnte bereits bei der Zetapotenzialbestimmung und den Ergebnissen mit dem anionischen Tensid gezeigt werden. Da die hydrophilen Kopfgruppen der nichtionischen Tenside im Gegensatz zu den anionischen Tensiden räumlich wesentlich größer sind und viel Freiraum brauchen, ist es bei der dichter gepackten Schicht während der Clusterbildung aus sterischen Gründen nicht mehr möglich, dass sich mehrere Monomere an ein adsorbiertes Molekül anlagern. Es kommt dann bei steigender Tensidkonzentration nur zu einer Orientierung und einem Zusammenrücken der Monomere auf der Oberfläche [Paria, 2004]. Nach Myers neigen Polyethoxylat-Tenside eher dazu, in flachen, dichten Monoschichten zu adsorbieren. Bei der Ti-Membran hingegen sind die Anker-moleküle weiter voneinander entfernt und behindern sich bei der Clusterbildung nicht gegenseitig (vgl. Abb. 58, Phase III).

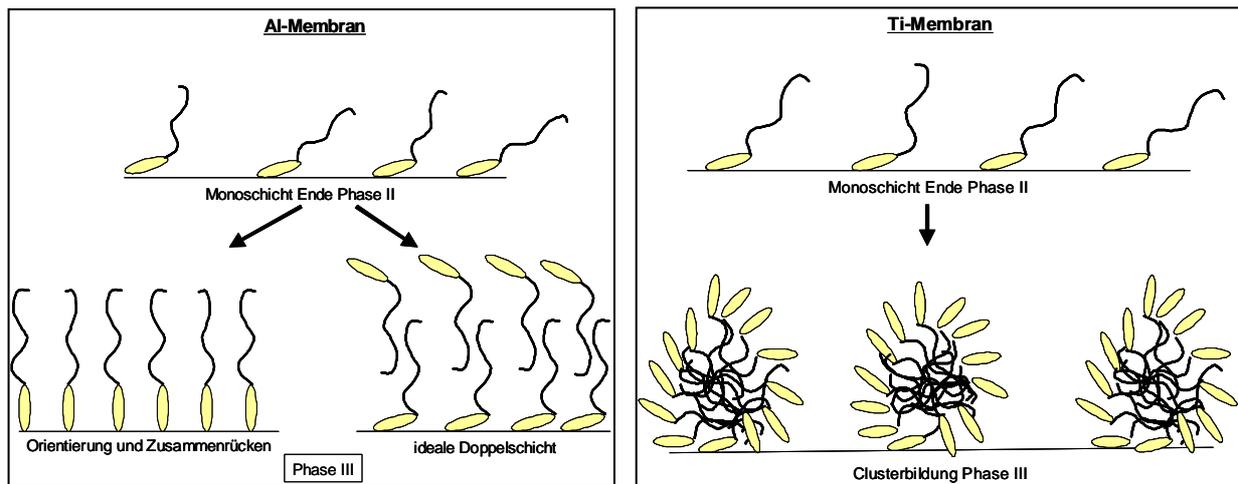


Abb. 58 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Adsorptionsvorgänge des nichtionischen Tensids an den beiden Keramikmembranen in Phase II und III

Wird nach Gleichung 12 die durchschnittliche Fläche, die einem Tensidmolekül am Ende von Phase II (Anker-moleküle der Monoschicht) in diesen beiden Fällen zur Verfügung steht berechnet, zeigt sich, dass es sich trotz $n=2$ bei der Al-Membran am Ende der Adsorption nicht um eine ideale Doppelschicht der Tensidmonomere handeln kann [Paria, 2003]. Mit ca. $120\text{nm}^2/\text{Molekül}$ auf der Al-Membran und $220\text{nm}^2/\text{Molekül}$ auf der Ti-Membran sind die Abstände der Anker-moleküle viel zu groß für flächendeckende Monoschichten, wenn berücksichtigt wird, dass ein Tensidmonomer des Stearylalkoholethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von 10 bei maximaler, geradliniger Ausstreckung etwa $5,4\text{nm}$ lang ist (nach ChemSketch®-Berechnung). Andererseits ist eine paarweise Anordnung der Tensidmonomere auf der Al-Membran in Phase III denkbar, da die Andockstellen auf der Oberfläche bereits besetzt sind. Insgesamt ist die Belegung bezogen auf den Platzbedarf pro Molekül für beide Membranen sehr unvollständig. Insbesondere bei der Ti-Membran, bei der sich Cluster mit durchschnittlich 13 Monomeren bilden, erscheint eine ungleichmäßige Verteilung auf der Oberfläche wahrscheinlich.

$$A = \frac{M}{\Gamma \cdot N_A}$$

Gl. 12

A: Fläche pro adsorbiertes Molekül [nm^2], *M*: Molmasse des Tensid [g/mol],
Γ: Tensidbeladung der Oberfläche [g/m^2], *N_A*: Avogadrozahl [mol^{-1}]

Über die genaue Anordnung der Monomere auf der Al-Oberfläche kann die Bestimmung des konzentrationsabhängigen Kontaktwinkel und Filtrationseigenschaften Aufschluss bringen, da sich beide Anordnungen in ihren Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften deutlich

unterscheiden sollten. Eine verdichtete Monoschicht bewirkt eine Hydrophobisierung der Oberfläche, eine Doppelschicht hingegen eine erneute Hydrophilisierung.

Die konzentrationsabhängige Entwicklung des **Zetapotenzials** bei Verwendung des nichtionischen Tensids gleicht der des anionischen Tensids auffallend. Die Vorzeichenumkehr findet wieder bei sehr geringen Tensidkonzentrationen statt und es stellt sich schnell ein konstanter Wert für die Ti-Membranen ein. Bemerkenswert ist der Verlauf der Kurve für das nichtionische Tensid auf der Al-Membran. Nachdem ein Minimum von -9mV bei 100ppm erreicht wurde, nimmt die Potenzialdifferenz bei weiter steigender Tensidkonzentration wieder bis auf -4mV ab. In Abb. 59 sind die Ergebnisse für beide Membranen und beide Tensidgruppen gegenüber gestellt.

Aufgrund des geringen Unterschiedes zwischen den Kurven der beiden Tensidklassen lässt sich schließen, dass sich das nichtionische Tensid bei den vorhandenen Bedingungen ähnlich wie das anionische Tensid verhält. Die hydrophile Kopfgruppe wird auch ohne die ausgeprägte elektrostatische Anziehung entgegen gesetzter Ladungen an der Oberfläche adsorbiert.

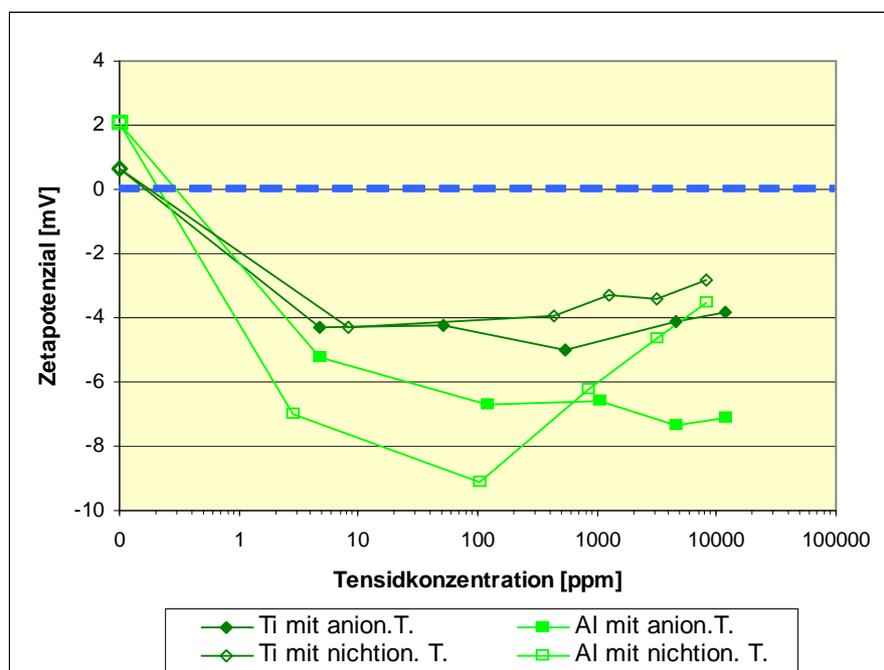


Abb. 59 Gegenüberstellung der konzentrationsabhängigen Änderung der Zetapotenziale beider Keramikmembranen für beide Tensidklassen

Die Polarisierbarkeit der Ethergruppen des Tensids in wässriger Lösung und die möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Oberflächenhydroxylgruppen der Membranen

und den Ethergruppen des Tensids sind für die Adsorption offensichtlich ausreichend (vgl. Abb. 60). Auch hier findet eine Adsorption über den Punkt der Neutralisation der Oberfläche (iep) hinaus statt, obwohl mit dem nichtionischen Tensidmolekül keine Ionenpaarung oder eine Aufnahme von negativen Ladungen stattfindet. In diesem Fall enthält die große Tensidkopfgruppe die freien, polarisierbaren Elektronenpaare (Ethergruppen), die als neue Scherebene für eine schnellere Vorzeichenumkehr des Zetapotenzials sorgen (vgl. Abb. 52). Der Rückgang des Zetapotenzials der Al-Kurve bei hohen Tensidkonzentrationen unterscheidet sich vom konstant verlaufenden Zetapotenzial der Ti-Membran. Auch dieser Sachverhalt weist deutlich darauf hin, dass sich die Adsorption auf den beiden Materialien etwas unterscheidet. Wenn sich auf der Al-Membran eine dichtere Tensid-Monoschicht bildet (vgl. Abb. 58, linke Darstellung), könnte dieser Effekt eine beginnende Abschirmung der Tensidköpfe und damit der Ethergruppen durch die sich langsam räumlich aufrichtenden und überlappenden Tensidschwänze sein. Dadurch verkleinert sich die Potentialdifferenz nach außen hin. Das konstant bleibende Zetapotenzial der Ti-Membran entspricht dem Verhalten der Tensidcluster des anionischen Tensids, bei denen angenommen wurde, dass die durch van der Waals Kräfte gebundenen Monomere der Clusterbildungsphase durch die Scherbewegung wieder abgerissen und deshalb nicht gemessen werden. Die Potentialdifferenz bleibt in diesem Fall konstant.

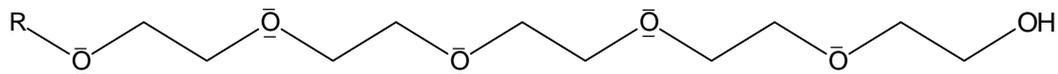


Abb. 60 Schematische Darstellung einer Polyethergruppe mit freien Elektronenpaaren; als Beispiel EO 5

Die **Kontaktwinkelanalysen** zeigen für beide Keramikmembranen ein deutlich unterschiedliches Bild, insbesondere wenn die Beladungskurven im Zusammenhang betrachtet werden (vgl. Abb. 61).

Beiden Membranen gemeinsam ist der Bereich bis ca. 50ppm, der ersten Adsorptionsphase. Hier findet keine signifikante Reaktion auf die adsorbierte Tensidschicht statt, der Kontaktwinkel bleibt konstant bei ca. 33° . Grund hierfür sind die geringen Mengen, die bisher adsorbiert wurden. Waren es bei dem anionischen Tensid noch ca. $0,28\text{mmol/m}^2$ ($M_{a.T.}=348\text{g/mol}$) so sind es an dieser Stelle mit durchschnittlich $0,14\text{mmol/m}^2$ ($M_{n.T.}=710\text{g/mol}$) nur noch halb so viele Monomere. Die stark unterschiedlichen Mengen auf Al- und Ti-Membran geben keinen Ausschlag. In der zweiten Adsorptionsphase bis ca. 1000ppm Tensidkonzentration steigt bei der Ti-Membran die Beladung langsam weiter an. Das ist ein Zeichen für die Orientierung der Schwanzgruppen und das Zusammenrutschen der Monomere

auf der Oberfläche [Paria, 2004]. Damit einhergehend steigt der gemessene Kontaktwinkel ebenfalls langsam an und erreicht sein Maximum am Ende der zweiten Phase mit 70° . Mit Einsetzen der Clusterbildung und steil ansteigender Beladung oberhalb der HMC des Tensids nimmt der Kontaktwinkel wieder deutlich ab und bleibt dann parallel zur Beladung nahezu konstant.

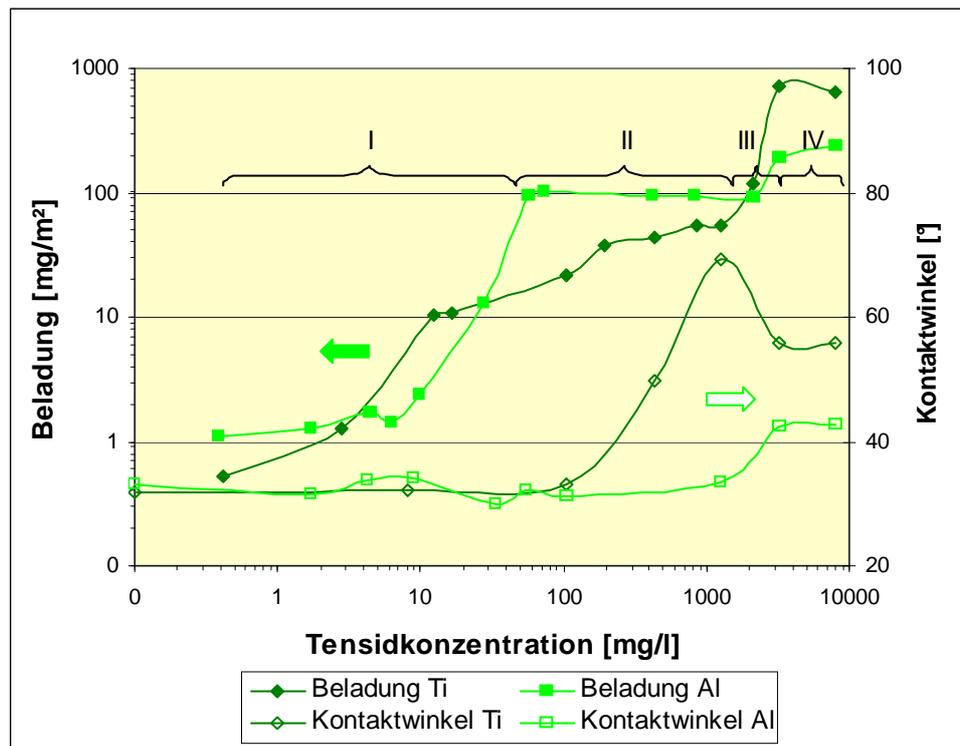


Abb. 61 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Kontaktwinkelverlauf beider Keramikmembranen

Für die Al-Membran ist die zweite Adsorptionsphase ausgesprochen konstant. Es wird kein Tensid mehr adsorbiert obwohl die Monomerkonzentration der Lösung steigt. Somit ändert sich der Kontaktwinkel bis zum Ende von Phase II nicht. Da bis hierher schon Tensid adsorbiert ist, dieses aber keinen Effekt auf die Benetzbarkeit zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Tensidmonomere mit ihren hydrophoben Schwänzen nicht einheitlich Richtung Lösung orientiert haben, sondern eher flach auf der Oberfläche liegen. Der verhältnismäßig große, hydrophile Kopf mit seinen langen Polyethergruppen wird vom hydrophoben Teil nicht abgeschirmt und erhält so die Hydrophilie der Oberfläche. Erst oberhalb der HMC und mit Beginn von Phase III+IV steigen die Beladung und der Kontaktwinkel wieder an. Damit wird die Oberfläche leicht hydrophobisiert. Ein ausgeprägtes Maximum wie bei der Ti-Membran ist hier nicht zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass hier trotz Aggregationszahl $n=2$ keine Doppelschichtbildung sondern lediglich ein

Zusammenrücken und Orientieren stattfindet (vgl. Abb. 58, linker Teil). Dieses Verhalten ist jedoch ungewöhnlich für eine hydrophile Kopfadsorption. Wahrscheinlich kommt es hier bei steigender Tensidkonzentration nicht zur kompletten räumlichen Ausrichtung der Monomere in die Lösung hinein, sondern die hydrophoben Schwanzgruppenheben sich nur leicht von der Oberfläche. Dies geschieht immer dann, wenn die Anziehung der hydrophilen Kopfgruppe und die der hydrophoben Schwanzgruppe auf der Oberfläche vergleichbar groß ist, also keine von beiden aufgrund von Ladung oder van der Waals Kraft bevorzugt wird [Paria, 2004]. In diesem Fall kommt es nur zu einem Zusammenrutschen der Monomere auf der Oberfläche, wodurch die Beladung und damit die Hydrophobisierung nur geringfügig zunehmen kann (vgl. Abb. 5, III B).

Die Reaktion des Kontaktwinkels auf die Adsorption lässt sich somit eindeutig mit den Tenseigenschaften HMC und CMC sowie mit dem Adsorptionsmechanismus verbinden.

Für die **Filtrationseigenschaften** hat das bis hierher beschriebene, unterschiedliche Verhalten der beiden Keramikmembranen erhebliche Folgen. Wie in Abb. 62 zu sehen ist, geht die Permeabilität bei der Filtration der Tensidlösung auf nahezu Null zurück. Bereits bei geringen Konzentrationen unter 10ppm wird von beiden Membranen weniger wie 40% der Reinwasserpermeabilität erreicht. Die Al-Membran blockiert bereits bei 55ppm Tensid vollkommen. Ohne Steigerung des Betriebsdruckes wurde kein Permeat mehr erhalten und der Versuch musste abgebrochen werden. Diese Konzentration von 55ppm entspricht exakt dem Beginn der zweiten Adsorptionsphase, bei der die Beladung nicht weiter gesteigert wird. Für die Ti-Membran erkennt man bei ca. 100ppm einen deutlichen Einbruch des ohnehin schon geringen Flusses und bei ca. 1000ppm ist die Membran vollkommen blockiert. Beim Vergleich der Werte mit den markanten Punkten der Beladungs- und Kontaktwinkelkurve, ist auch hier eine sehr gute Übereinstimmung mit den Adsorptionsphasen zu erkennen. Bei 100ppm setzt die Hydrophobisierung der Oberfläche ein und bei ca. 1000ppm ist das Maximum erreicht und die Clusterbildung setzt ein. Zur Abschätzung des Porengrößeneinflusses wurde bei den Filtrationsversuchen auch eine Al-Mikrofiltrationsmembran (Al-2) getestet. Diese zeigt über den gesamten Untersuchungsbereich keine Beeinträchtigung der Permeabilität durch Tenside.

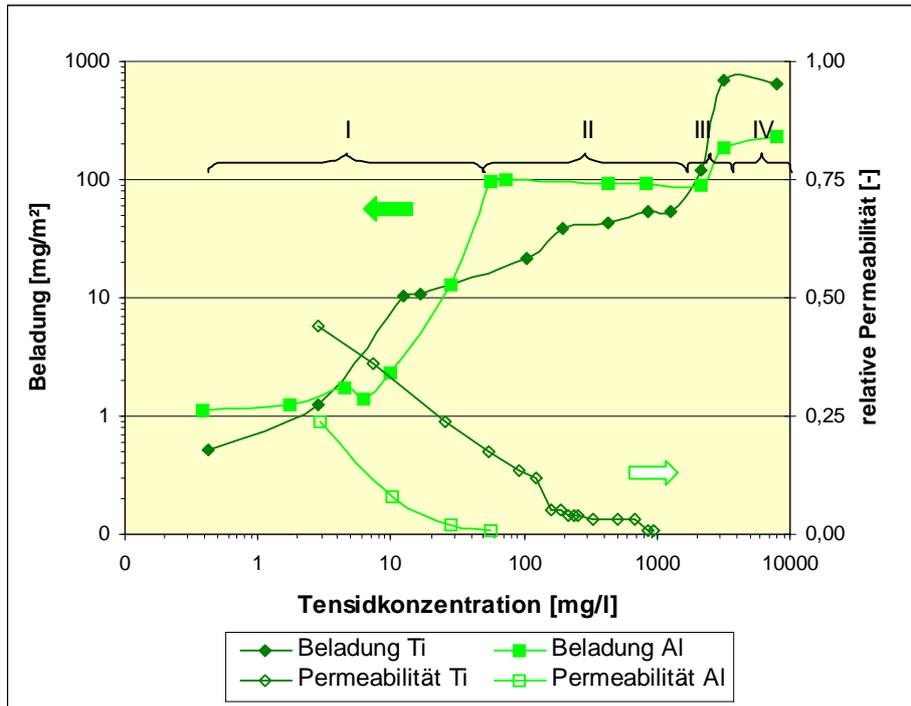


Abb. 62 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Filtrationseigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Permeabilitätsverlauf beider Keramikmembranen

Die Abschlussfiltration von MQ zeigt in beiden Fällen, dass die Blockierung der Poren reversibel ist. Selbst die völlig blockierte Al-Membran erreicht sofort einen Wert von 25% oder 40 l/m²·h·bar. Die Ti-Membran hat nach etwa 20 Minuten eine konstante Permeabilität von 70% bzw. 55 l/m²·h·bar (vgl. Abb. 63).

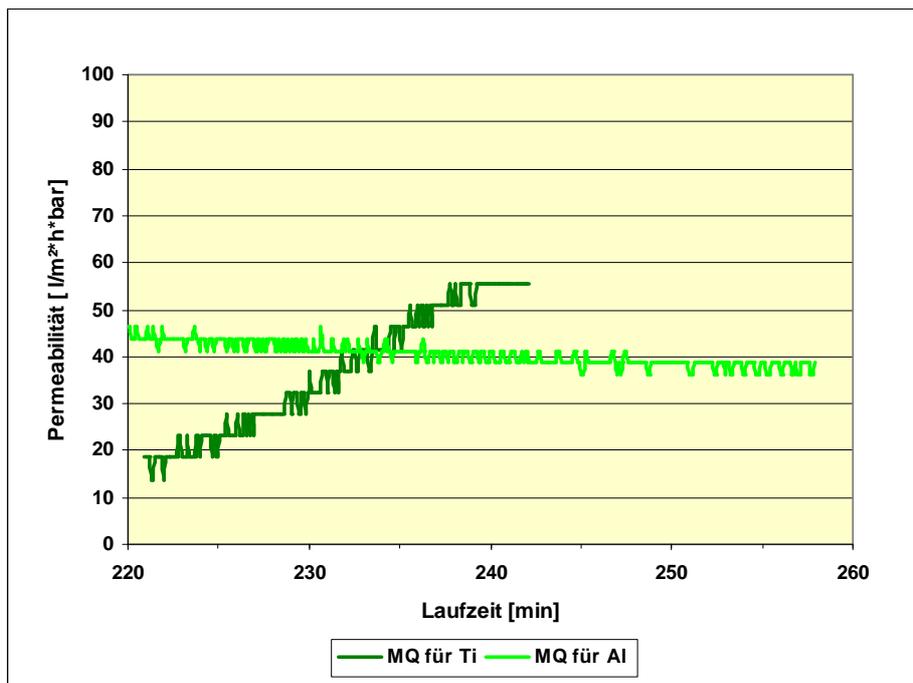


Abb. 63 Reinwasser-Permeabilität nach der Tensidfiltration (nichtionisch) für die beiden keramischen Membranen Ti und Al

Wie aus Abb. 63 zu entnehmen ist, erholt sich die Ti-Membran in diesem Versuch etwas schneller und besser als mit dem anionischen Tensid. Aufgrund der noch geringeren elektrostatischen Anziehung der ungeladenen Kopfgruppe ist die Adsorptionsschicht noch leichter zu entfernen. Die Al-Membran hingegen zeigt zwar zu Anfang eine deutlich höhere Permeabilität als mit Tensidlösung, aber während der MQ-Filtration keine Verbesserung der Permeabilität. Das deutet darauf hin, dass das MQ besser permeiert als die Tensidlösung, die Blockierung kann jedoch nicht durch einfaches Spülen entfernt werden.

Werden die Ergebnisse von Adsorption, Zetapotenzial, Kontaktwinkel und Fluss zusammen betrachtet, können die zunächst unerwarteten Ergebnisse für den Tensidrückhalt der Keramikmembranen klar gedeutet werden. In Abb. 64 ist der Zusammenhang von Permeabilität und Rückhalt graphisch dargestellt.

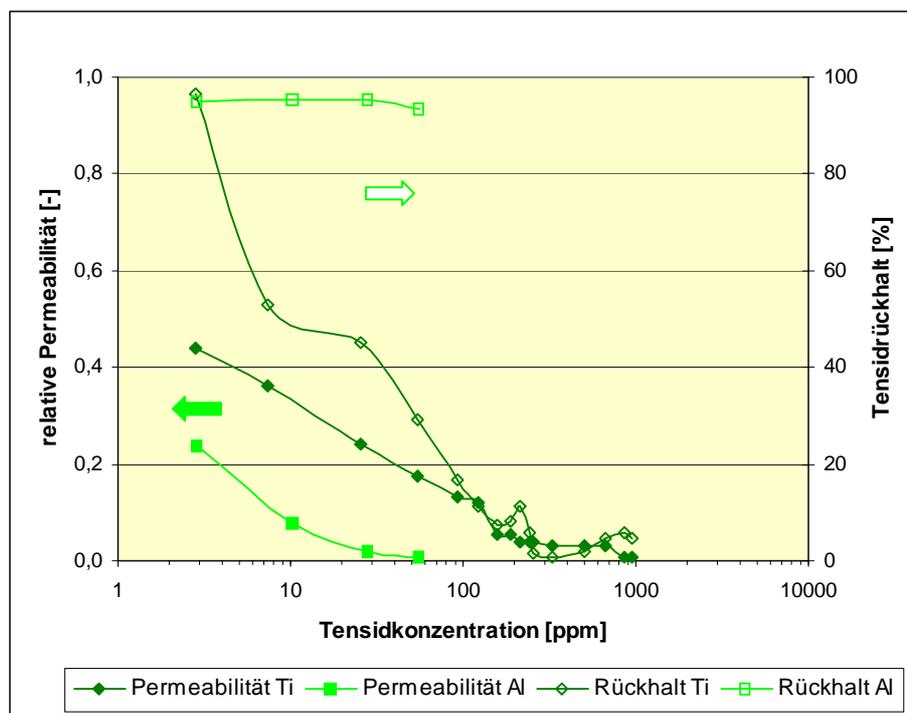


Abb. 64 graphische Darstellung des Zusammenhangs der Filtrationseigenschaften am Beispiel von Permeabilität und Tensidrückhalt beider Keramikmembranen

Bei beiden Membranen geht der Fluss und damit die Permeabilität bereits bei sehr geringen Konzentrationen auf unter 40% zurück. Während die Al-Membran das nichtionische Tensid dabei zu über 90% abtrennt, nimmt der Rückhalt der Ti-Membran mit steigender Tensidkonzentration immer mehr ab. Dieses absolut gegenläufige Verhalten der beiden doch so ähnlichen Membranen kann nur mit den Vorkenntnissen aus den Charakterisierungsergebnissen erklärt werden.

Die Al-Membran adsorbiert zu Anfang der Versuchsreihe viel Tensid auf der Oberfläche, wie die Beladungskurve zu Beginn von Phase I gezeigt hat. Dabei wird die Oberfläche aber nicht hydrophobisiert, weil sich die Monomere flach auf der Membran und nicht die hydrophoben Schwanzgruppen in die Lösung ausrichten (vgl. Abb. 61). Somit kann zu Beginn der Filtration der Tensidrückhalt hauptsächlich auf Adsorption zurückgeführt werden. Der Flussrückgang beruht in diesem Stadium auf sich langsam verengenden, kleinen Poren, was Fouling durch Adsorption ($d \ll d_{\text{Pore}}$) entspricht (vgl. Kapitel 2.2.3). Nimmt die Porengröße durch die verstärkte Adsorption am Ende von Phase I weiter ab (vgl. Abb. 61), kommt es nach und nach auch zum Rückhalt durch Größenausschluss und zur Verblockung der Poren ($d \sim d_{\text{Pore}}$). Der Fluss kommt gänzlich zum Erliegen und der Rückhalt ist dementsprechend vollständig.

Bei der Ti-Membran hingegen wird anfangs langsamer und weniger adsorbiert, so dass der Tensidrückhalt schnell von über 90% beim ersten Probepunkt auf 50% beim zweiten Punkt sinkt. Die Permeabilität geht dabei wesentlich langsamer zurück als bei der Al-Membran. Knapp oberhalb von 100ppm setzt die Hydrophobisierung der Oberfläche ein (vgl. Abb. 61) und die Permeabilität geht noch einmal deutlich zurück. Da der prozentuale Rückhalt des Tensids im selben Untersuchungsbereich weiter sinkt und nicht ansteigt, findet hier keine Blockierung aller Poren und ein Größenausschluss statt. Ist das Maximum der Hydrophobisierung erreicht, kommt der Fluss völlig zum Erliegen. Aber auch bei enorm kleinen Flüssen wird weniger als 10% des Tensids abgetrennt.

Obwohl aufgrund der Charakterisierungsergebnisse vermutet wird, dass sich die Tensidmoleküle auf der Al-Membran eher legen und auf der Ti-Membran in die Lösung orientieren – also die räumliche Blockierung größer sein müsste, geht der Fluss bei der Al-Membran aufgrund der Blockierung auf Null zurück und bei der Ti-Membran aufgrund der Hydrophobisierung. Es muss also einen weiteren wichtigen Faktor geben, der die Tensidwechselwirkungen beeinflusst. Hier kommt die **Form der Membranporen** zum Tragen. Nicht nur Porengröße und Verteilung sind wichtig, sondern auch die Länge und Krümmung der Poren im Material. Mit der flow pore Methode wird zwar der jeweils engste Punkt einer jeden Poren detektiert [Mohr dieck, 2007], aber nicht der Verlauf bis zur Stützstruktur (Support). Abb. 65 soll die Unterschiede verdeutlichen.

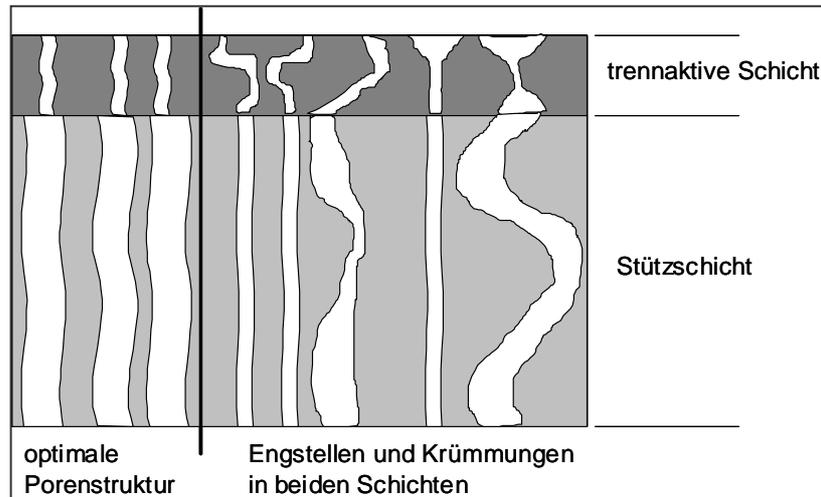


Abb. 65 Schematische Darstellung der Membranporen und deren Form bei asymmetrischen Membranen

Im linken Teil der Abb. 65 sind idealisierte Porenformen dargestellt. Sie sind zylindrisch und weisen keine nennenswerten Krümmungen oder Verengungen auf. Die Poren in der Stützstruktur sind passend dazu ebenfalls lang gestreckt und wesentlich größer im Durchmesser, damit sich kein weiterer Filtrationswiderstand aufbaut. In der Realität sind die Membranporen, vor allem der Keramikmembranen nicht so ideal aufgebaut, was vom Herstellungsprozess herrührt [Weber, 2001; Rautenbach, 1981]. Es können zahlreiche Krümmungen und Verengungen auftreten, auch Blindporen (ohne Ausgang) sind möglich. Die Form ist nicht immer zylindrisch und die Länge kann die der trennaktiven Schicht überschreiten. Auch trichterförmige Öffnungen an der Oberfläche sind möglich, die sich im Verlauf stark verengen können. Die Porosität und Porenform der Stützstruktur können ebenfalls den Trenneffekt und den Filtrationsverlauf beeinflussen, wenn die Struktur zu eng ist.

Da die Porenstruktur der Keramikmembranen maßgeblich vom Herstellungsprozess bestimmt wird (Füllstoffe, Bindemittel, Brenntemperatur), können sich die beiden untersuchten Membranen hier deutlich unterscheiden. Wenn die Al-Membran mehr verwinkelte, lange Poren oder Schlitzporen besitzt, ist die Wahrscheinlichkeit der Porenverblockung durch wenige Tenside höher, als bei geraden, zylindrischen Poren. REM-Aufnahmen von Membranquerschnitten können hier gegebenenfalls Aufschluss bringen.

Vergleich beider Tenside:

Wie die Ergebnisse der Zetapotenzial- und Kontaktwinkeluntersuchungen bereits gezeigt haben, unterscheiden sich die Auswirkungen der beiden verwendeten Tenside auf den

Membranoberflächen der Ti- und der Al-Membran nicht grundlegend voneinander. Auch ist die Länge der Kohlenwasserstoffketten beider Tenside mit C=18 annähernd gleich, obwohl das anionische Tensid einen Benzolring enthält. Der Aufbau und die Größe der Kopfgruppe machen den entscheidenden Unterschied (vgl. Abb. 66), da die Polyethergruppe keine Ladung besitzt und bei einem Ethoxylierungsgrad von 10 und maximaler Ausstreckung etwa 10 Mal länger ist als die Sulfonsäuregruppe (nach ChemSketch®-Berechnung). Jedoch sollten beide ausgewählten Tenside aufgrund ihrer Größe die Membranporen passieren können, wenn jegliche Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können.

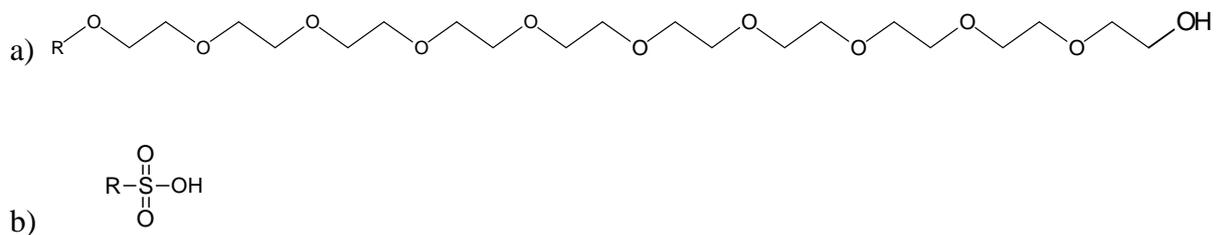


Abb. 66 Strukturformeln der beiden Tensid-Kopfgruppen im Test; a) Polyether-Kopfgruppe des nichtionischen Tensids mit EO=10; b) Sulfonsäure-Kopfgruppe des anionischen Tensids

Offensichtlich trägt die sterisch sehr große Kopfgruppe des nichtionischen Tensids stark zur Verblockung der Membranporen bei, wobei die Poren der Al-Membran stärker betroffen sind als die Ti-Poren. Wie die Nachspül-Versuche mit MQ gezeigt haben, lässt sich das nichtionische Tensid schneller von der Membranoberfläche der Ti-Membran spülen, als das anionische. Das kann auf die geringere elektrostatische Anziehung der ungeladenen Kopfgruppe bzw. die schwächeren H-Brückenbindungen zurückgeführt werden. Für die Al-Membran ergibt sich trotz gleicher elektrostatischer Verhältnisse ein entgegen gesetztes Bild, da das anionische Tensid sehr gut und schnell durch MQ entfernt werden kann, während das nichtionische Tensid auf der Membran bzw. in den Poren verbleibt und den Fluss dauerhaft niedrig hält. Hier überwiegen die sterischen Effekte durch Porenform und Größe der nichtionischen Kopfgruppe.

Zusammenfassung:

Es war zu erwarten, dass sich die beiden untersuchten Keramikmembranen, Aluminiumoxid und Titanoxid, aufgrund ihres Materials und der detektierten Porengrößen in ihren Reaktionen mit den Tensidlösungen nicht wesentlich unterscheiden. Die Unterschiede beider Membranen lassen sich einschränken auf:

- den Aufbau, Flach- oder Monokanalmembran, und demzufolge

- die Poren- und Supportstruktur und
- die Anzahl der Ankergruppen auf der Oberfläche.

Trotz vergleichbarer Oberflächen-Charakterisierungsergebnisse wurden jedoch zum Teil sehr unterschiedliche Trenn- und Filtrationsleistungen beobachtet, die nur mit unterschiedlichem Adsorptionsverhalten und/oder unterschiedlicher Porenstruktur zu erklären sind.

Daraus folgt, dass sich vermeintlich ähnliche Membranen (Oberflächeneigenschaften) in ihrem Filtrationsverhalten unterscheiden können und demzufolge vollständig charakterisiert werden müssen, um eine geeignete Auswahl für das entsprechende Trennproblem treffen zu können. Nur die Kombination der Charakterisierungsmethoden macht eine sinnvolle Auswertung und Zuordnung möglich. Keine der hier angewandten Methoden ist für sich allein ausreichend, die Tensidadsorption zu beschreiben und Schlüsse auf das Filtrationsverhalten zu ziehen. Letztendlich hat sich gezeigt, dass alle Methoden konzentrationsabhängig sind, da sich das Verhalten der Tenside an kritischen Punkten wie der HMC und CMC erheblich ändert.

Durch die Summe der Charakterisierungsergebnisse konnte auf der Ti-Membran für beide Tenside ein 2-stufiger Adsorptionsmechanismus mit anfänglicher Kopfadsorption und nachfolgender Clusterbildung nachgewiesen werden. Abgesehen von der Tensidadsorption bei geringen Konzentrationen zu Beginn der Filtration zeigt die Ti-Membran als einzige im Test für das anionische Tensid einen konzentrationsabhängigen Trenneffekt. Hier ist das Größenverhältnis von Poren und Tensidmizellen so, dass unterhalb der CMC kein und oberhalb ein deutlicher Rückhalt registriert wurde. Die Al-Membran verhält sich gegenüber dem anionischen Tensid, was die Charakterisierungsergebnisse angeht sehr ähnlich. Die Adsorption ist etwas ausgeprägter, wie den Zetapotenzial- und Kontaktwinkelkurven entnommen und auf die größere Anzahl der Oberflächenhydroxylgruppen zurückgeführt werden kann. Der Rückhalt bei der Filtration ist jedoch deutlich geringer und weniger konzentrationsabhängig, da ein höherer Anteil großer Poren vorhanden ist. Dem nichtionischen Tensid gegenüber reagiert die Al-Membran jedoch mit wesentlich geringerer Adsorption bei hohen Konzentrationen, die wahrscheinlich auf nur eine Adsorptionsstufe ohne Clusterbildung zurückzuführen ist. Eine unterschiedliche Porenstruktur der Al-Membran führt bereits bei der Filtration sehr geringen Konzentrationen zum Blockieren der Membranporen, so dass die Art und Form der Clusterbildung nicht mehr zum Tragen kommt.

5.2.2 Tensidadsorptionsmechanismen und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der polymeren Membranen

Die Charakterisierungsergebnisse der beiden untersuchten Polymermembranen unterscheiden sich im Gegensatz zu den Keramikmembranen deutlich voneinander. Für die neuen, ungebrauchten Membranmaterialien ergaben sich folgende Filtrations- und Oberflächeneigenschaften (Tab. 8):

Tab. 8 Übersicht der Charakterisierungsergebnisse für die unbenutzten Polymermembranen

	CA	PA
mittlere Porengröße [nm]	686	518
Reinwasserpermeabilität [l/m ² hbar]	12000	9000
funktion. Oberflächengruppen	-OH; COO ⁻ ; Ether	=C=O; =NH
Zetapotenzial [mV]	-12	+19
Kontaktwinkel [°]	40	88

Die CA-Membran ist demnach eine ausgesprochen hydrophile, polymere Mikrofiltrationsmembran mit einem deutlich negativen Zetapotenzial und einer hohen Reinwasserpermeabilität. Dem gegenüber ist die PA-Membran hydrophob und besitzt ein positives Zetapotenzial und eine vergleichbare Reinwasserpermeabilität. Die beiden Oberflächeneigenschaften, Zetapotenzial und Hydrophilie sind bei beiden Membranen jeweils gegenläufig. Die hydrophile CA-Membran hat eine negative Potenzialdifferenz, so dass die negativen hydrophilen Tensidköpfe möglicherweise abgestoßen werden. Dagegen hat die hydrophobe PA-Membran ein positives Zetapotenzial, wodurch sowohl die geladene Kopfgruppe als auch die hydrophobe Schwanzgruppe angezogen werden kann.

Die nachfolgenden Charakterisierungsergebnisse sollen Aufschluss bringen, ob eine der beiden Oberflächeneigenschaften Adsorption bestimmend ist und wie sich das auf die Filtrationseigenschaften auswirkt. Ein Vergleich mit dem Adsorptionsmodell nach Gu et al [Rupprecht, 1991] und dessen Folgen für die Oberflächeneigenschaften findet ebenfalls statt. Auch in diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des anionischen Tensids mit denen des nichtionischen Tensids verglichen.

anionisches Tensid

Bei der **Adsorption** des anionischen Tensids auf den beiden Polymermembranen zeigen sich keine so ausgeprägten Adsorptionsphasen wie bei den Keramikmembranen. In Abb. 28 ist eine erste, recht flache Phase A und eine deutliche Phase B mit konstanter Beladung bei steigender Tensidkonzentration zu erkennen. Im Anschluss nimmt die Beladung über einen breiten Konzentrationsbereich nur langsam zu und erreicht auch nur bei der PA-Membran das zweite Plateau (Phase D). Die CA-Membran hat ihre Maximalbeladung nicht erreicht. Dieser Kurvenverlauf lässt nicht viele Schlüsse bezüglich des Adsorptionsmechanismus und des Filtrationsverhaltens der beiden Membranen zu. Phase A und B der Adsorption unterscheiden sich bei hydrophiler Kopf- und hydrophober Schwanzadsorption nicht grundlegend voneinander [Paria, 2004]. Phase C und D, die Monomerorientierung und Clusterbildung bewirken bei der Beladung jedoch deutliche Unterschiede. Findet nämlich die Monoschichtbildung über Kopfadsorption statt, können sich bei steigender Konzentration Cluster bilden, die einen hohen und steilen Anstieg der Beladung bewirken. Bei einer hydrophoben Schwanzadsorption ist eine Oberflächenclusterbildung und damit so ein steiler Beladungsanstieg nicht möglich (vgl. Kapitel 2.1.3). Ein, wie bei diesen beiden Membranen gefundener langsamer aber langer Anstieg der Beladungskurve nach Beendigung der Monoschichtbildung ist für keinen der beiden möglichen Adsorptionsmechanismen typisch. An dieser Stelle müssen die weiteren Charakterisierungsergebnisse Aufschluss bringen.

Dem Kurvenverlauf ist für beide Polymermembranen eine HMC von ca. 60ppm und für die PA-Membran eine CMC von ca. 900ppm für das verwendete Tensid zu entnehmen. Das entspricht nicht den Ergebnissen der Keramikmembranen. Beide Konzentrationen, HMC und CMC sind jedoch tensidspezifisch und nicht substratspezifisch [Myers, 2005]. Der Grund für die Verschiebung der HMC und CMC in dieser Versuchsreihe liegt wahrscheinlich in der Durchführung selbst. Die Keramikmembranen waren bei diesem Adsorptionsversuch im Vorfeld nicht ausreichend mit Wasser gespült und könnten noch Salze bzw. Verunreinigungen von der Herstellung enthalten, die zur Absenkung von HMC und CMC führen [Paria, 2004; Rupprecht, 1991].

Der konzentrationsabhängige Verlauf des **Zetapotenzials** zeigt für beide Membranen ein unterschiedliches Verhalten, auch wenn die Beladungskurve mit einbezogen wird (vgl. Abb. 67).

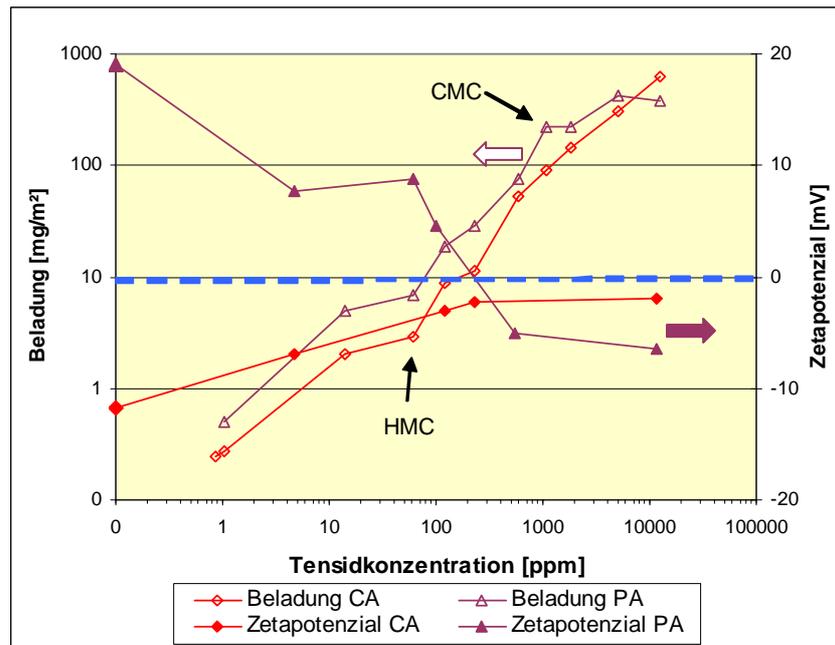


Abb. 67 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Zetapotenzialverlauf der Polymermembran

Das deutlich positive Zetapotenzial der PA-Membran wirkt stark anziehend auf die negativ geladenen Tensidkopfgruppen und erfährt im Laufe der Konzentrationssteigerung eine Vorzeichenumkehr durch die Adsorption des anionischen Tensids. Auch hier wird - wie bei den untersuchten Keramikmembranen - der Punkt der Ladungsneutralisation durch Adsorption überschritten. Im Unterschied zu den Keramikmembranen findet die Vorzeichenumkehr erst bei wesentlich höheren Tensidkonzentrationen statt. An diesem Kurvenverlauf ist besonders bemerkenswert, dass der Konzentrationsbereich des ersten Plateaus in der Beladungskurve mit dem Plateau bei der Zetapotenzialbestimmung sehr gut übereinstimmt. D.h. bei unveränderter Beladung ändert sich auch das Zetapotenzial nicht. Steigt danach die Beladung weiter an, nimmt auch das Zetapotenzial weiter ab, bis die Maximalbeladung erreicht ist. Damit reagiert die PA-Membran anders als die untersuchten Keramikmembranen, bei denen sich das Zetapotenzial nach vollständiger Monoschichtbelegung bereits nicht mehr verändert hat. Von einer Verschiebung der Scherebene durch die adsorbierten Moleküle ist auch hier auszugehen. Ob jedoch eine Schwanz- oder Kopfadsorption vorliegt, ist anhand der bisherigen Ergebnisse nicht eindeutig zu sagen, da beide Mechanismen möglich sind und zu einem negativen Zetapotenzial führen. Offensichtlich gibt es zwischen keramischen und polymeren Materialien nicht nur Unterschiede im Verlauf der Beladungskurve, sondern auch in der Änderung der Oberflächeneigenschaften, was auf einen unterschiedlichen Adsorptionsmechanismus hinweist.

Für die bereits ein negatives Zetapotenzial aufweisende CA-Membran ist bei der Adsorption anionischer Tenside nicht mit einer Vorzeichenumkehr zu rechnen. Bei der Anlagerung zusätzlicher negativer Ladungen ist eine weitere Verstärkung der Potenzialdifferenz zu erwarten. Tatsächlich wird in diesem Versuch die Tendenz zu deutlich kleineren Potenzialdifferenzen sichtbar, wobei kein direkter Zusammenhang zwischen Beladungskurve und Zetapotenzialänderung zu erkennen ist.

Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die adsorbierte Tensidschicht die wahren Ladungsverhältnisse an der Oberfläche abgeschirmt werden. Durch die Kohlenwasserstoffkette des Tensids kann ein Teil der Membranoberfläche abgedeckt werden, was zu kleineren Potenzialdifferenzen führt. Da das Zetapotenzial unter anderem auch vom Abstand der Scherebene zur Oberfläche abhängig ist, ist prinzipiell eine Verringerung der gemessenen Potenzialdifferenz durch Tensidadsorption möglich [Sartor, 2006]. Ob aber die Tensidmonomere über Kopf oder Schwanz adsorbiert werden, wird aus dem Kurvenverlauf nicht ersichtlich. Bei beiden Membranen kann an dieser Stelle noch nicht eindeutig auf einen der Adsorptionsmechanismen – hydrophil oder hydrophob – geschlossen werden.

Die Bestimmung des **Kontaktwinkels** nach der Adsorption des anionischen Tensids gibt weitere Hinweise auf den vorliegenden Adsorptionsmechanismus. Während die PA-Membran bei diesem Versuch kaum eine Reaktion auf die fortschreitende Adsorption zeigt, verändert die CA-Membran ihre Oberflächeneigenschaften hinsichtlich der Hydrophilie ganz erheblich. Da die PA-Membran nachweislich das anionische Tensid adsorbiert, kann die in Abb. 38 gezeigte, geringe Reaktion des Kontaktwinkels nur folgendes bedeuten: Eine reine Kopf-Adsorption aufgrund der elektrostatischen Anziehung der Kopfgruppe auf der Oberfläche würde anfangs zur Hydrophobisierung führen, um dann anschließend nach der Clusterbildung hydrophil zu erscheinen. Eine reine Schwanzadsorption aufgrund der hydrophoben Eigenschaften würde hingegen sehr schnell zur Hydrophilisierung der Oberfläche führen. Da beide Auswirkungen nicht deutlich ausgeprägt sind, könnte hier eine **Mischform der beiden Adsorptionsmechanismen** vorliegen. Die Tensidmonomere werden möglicherweise sowohl über Kopf als auch über den Kohlenwasserstoffschwanz adsorbiert, da beide Anziehungskräfte auf der PA-Membran vorhanden sind und keine deutlich bevorzugt wird. Das führt nach Paria et al [Paria, 2004] zur flachen Ausrichtung der Monomere auf der Oberfläche. Somit wären die über Kopf adsorbierten Monomere in der Lage Cluster zu bilden und die Adsorptionsphase C verläuft steiler als bei reiner Schwanzadsorption. Der Anteil der über den Schwanz adsorbierten Moleküle lässt die Beladungskurve in Phase C jedoch deutlich

flacher ausfallen als bei reiner, hydrophiler Kopfadsorption. Da sich der Kontaktwinkel nur im Rahmen von ca. 10° während der gesamten Versuchsreihe ändert, müssen beide Mechanismen anteilig vorhanden sein. Der zu Anfang leicht steigende und am Ende wieder geringfügig fallende Kontaktwinkel kann darauf hinweisen, dass die Kopfadsorption minimal bevorzugt wird. Die Ergebnisse der Flussentwicklung werden hier mehr Aufschluss bringen.

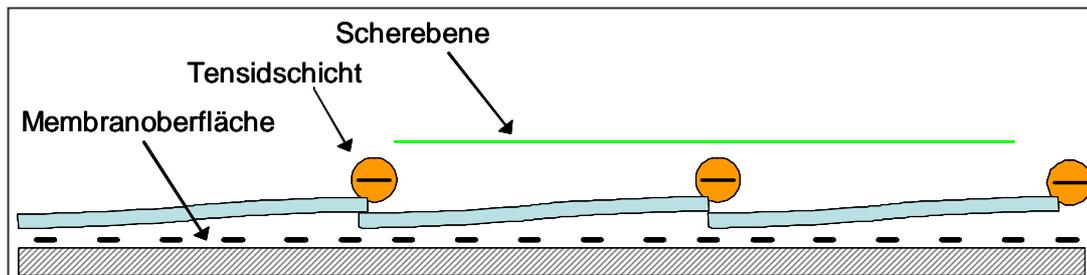


Abb. 68 Ansatz zur schematischen Darstellung der Tensidbelegung der CA-Membran

Die Änderung des Kontaktwinkels der CA-Membran ist hingegen am Anfang der Adsorption sehr deutlich. Bei einer Verschiebung des Kontaktwinkels von 40° auf 99° muss von einer deutlichen Hydrophobisierung gesprochen werden, die im Laufe der Versuchsreihe nur ansatzweise wieder rückläufig war. Auch hierfür kommen zwei Erklärungen in Frage. Zum einen kann es zu einer solchen Hydrophobisierung kommen, wenn die Tenside kopfüber und eng adsorbieren und ihre Kohlenwasserstoffketten in Richtung Lösung orientieren. Dies würde jedoch voraussetzen, dass die negativen Kopfgruppen entgegen der elektrostatischen Abstoßung nach dem Prinzip des Ionenaustauschs an der Membranoberfläche adsorbieren. Zusätzlich müsste bei steigender Tensidkonzentration eine Doppelschicht- oder Clusterbildung einsetzen, welche die Oberfläche wieder hydrophiler macht. Letztere Reaktion kann dem Kurvenverlauf des Kontaktwinkels und der Beladung nicht klar entnommen werden. Zum anderen ist es auch denkbar, dass sich die Tensidmonomere mit ihren langen hydrophoben Schwänzen auf der Oberfläche flach legen und die Köpfe aufgrund der Abstoßung nur leicht aufragen. Das würde dazu führen, dass die hydrophile Oberfläche abgeschirmt wird. Dabei fallen die verhältnismäßig kleinen hydrophilen Tensidköpfe bei dem Größenverhältnis nur geringfügig ins Gewicht (vgl. Abb. 68). Zudem wäre das ein Erklärungsansatz für das sinkende Zetapotenzial bei steigender Adsorption negativer Ladungen.

Somit gibt die Kontaktwinkelmessung in diesem Fall keinen eindeutigen Aufschluss über den Adsorptionsmechanismus des anionischen Tensids auf den Polymermembranen.

Zusammen mit den Ergebnissen der konzentrationsabhängigen **Membranpermeabilität** lässt sich für beide Membranen ein Adsorptionsmechanismus entwickeln.

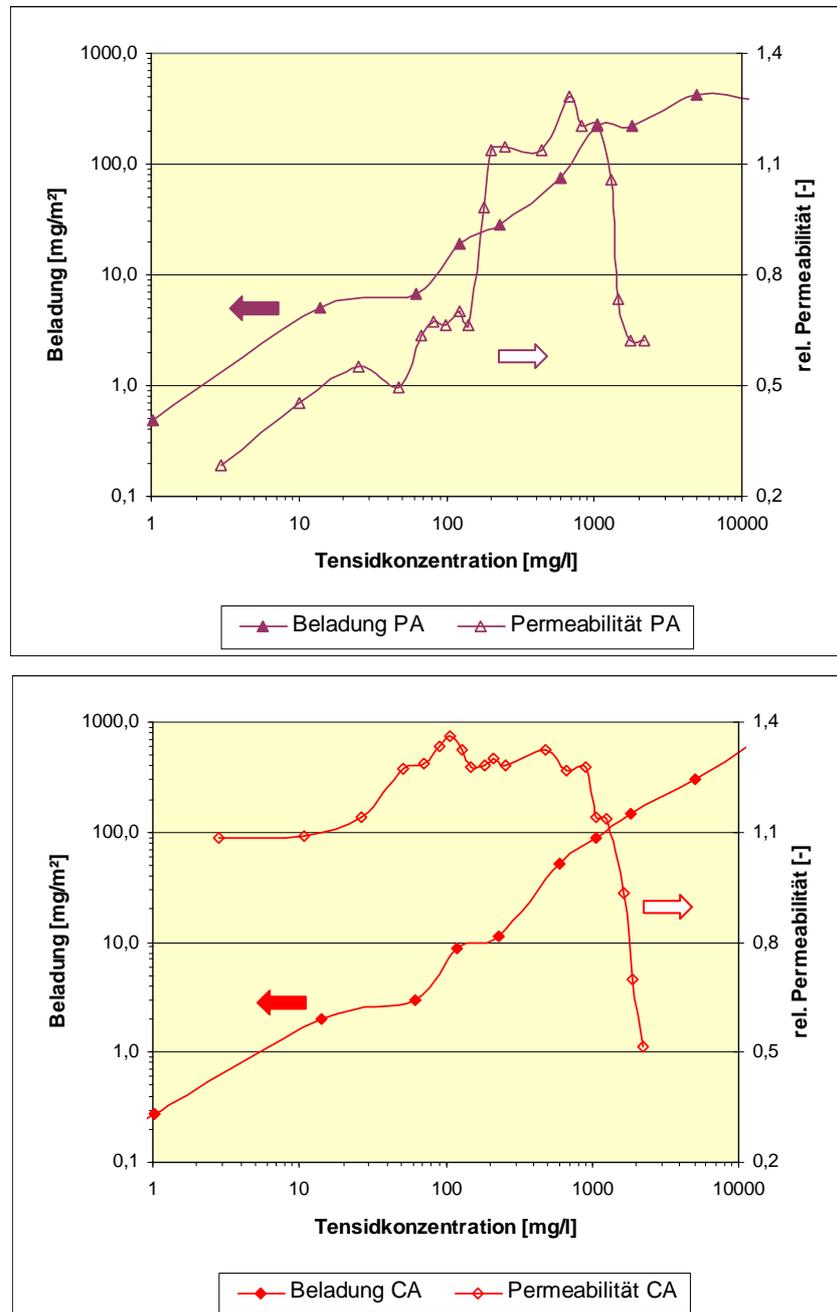


Abb. 69 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Filtrationseigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Permeabilitätsverlauf der Polymermembran; oben: PA-Membran; unten: CA-Membran

Für die **PA-Membran** ergibt die Beladungskurve eine Mischung aus hydrophiler Kopf- und hydrophober Schwanzadsorption aufgrund des flachen aber langen zweiten Anstiegs (Phase C). Das Zetapotenzial zeigt eine langsame und zur Beladungskurve konform laufende Vorzeichenumkehr, was nicht mit der reinen Kopfadsorption der Keramikmembranen

übereinstimmt. Der Kontaktwinkel ändert sich kaum bei steigender Beladung, wobei die Oberfläche zu Anfang etwas hydrophober und am Ende wieder leicht hydrophiler wird. Das weist auf einen Anteil hydrophil adsorbierter Tenside hin, die oberhalb der HMC Cluster bilden. Diese Tendenz ist beim Permeabilitätsverlauf ganz deutlich ausgeprägt (vgl. Abb. 69 oben). Zu Beginn der Tensidfiltration geht die Permeabilität auf unter 30% des Reinwasserwertes zurück, um dann zunächst langsam und ab Erreichen der Clusterbildungsphase schnell wieder auf den Reinwasserwert und sogar darüber hinaus zu steigen. Obwohl die Änderung des Kontaktwinkels so gering ausfällt, muss dieser Effekt auf die Oberflächenänderung durch die zumindest anteilig vorhandene Kopfadsorption des anionischen Tensids zurückgeführt werden. Die Oberfläche wird wieder hydrophiler, was der wässrigen Lösung einen geringeren Widerstand entgegensetzt. Das Überschreiten des Reinwasserwertes ist denkbar, wenn das Glätten von Unebenheiten der Membranporen durch die adsorbierten Schichten angenommen wird, was zur Verringerung der Turbulenz bei der Durchströmung der Poren führt.

Es liegt nahe, dass zu Beginn bei geringen Tensidkonzentrationen die Kopfadsorption überwiegt, was das Ansteigen des Kontaktwinkels erklärt. In Phase B und C finden möglicherweise beide Adsorptionsmechanismen statt, weshalb der Anstieg der Beladungskurve flacher ausfällt und sich der Kontaktwinkel kaum ändert. Das weitere Absinken des Zetapotenzials über die Monoschichtphase hinaus zeigt, dass in Phase C weiterhin Monomere adsorbieren, was es bei reiner Kopfadsorption nicht gibt. Am Ende der Phase C, bei Erreichen der Maximalbeladung und der CMC bricht die Permeabilität schlagartig wieder auf 60% des Anfangswertes zusammen. Das kann nicht mit der Hydrophilisierung der Oberfläche durch die Cluster, sondern mit der Größe der Cluster und der gleichzeitig auftretenden Mizellen in der Lösung erklärt werden. Bei einer durchschnittlichen Aggregationszahl von $n=50$, die für diese Adsorption berechnet wurde, können kleine und mittlere Mikrofiltrationsporen verstopfen. Bei dieser Membran handelt es sich offenbar um eine schlagartige Verblockung und kein langsames Zusetzen der Poren. Die Mizellen gelangen in die inzwischen engeren Poren und bleiben dort stecken. Das ist auch ein Zeichen für eine enge Porengrößenverteilung. Die Filtration wird danach über die wenigen großen Poren entsprechend langsamer fortgesetzt. Somit ist die Adsorption des anionischen Tensids auf der PA-Membran eine Mischung aus Kopf- und Schwanzadsorption, wobei eine leichte zeitliche und konzentrationsabhängige Verschiebung beider Mechanismen erkennbar ist.

Die **CA-Membran** verhält sich eindeutig anders. Während die Beladungskurve noch weniger auf eine Kopfadsorption hinweist und die messbare Potenzialdifferenz an der Scherebene trotz Adsorption von negativen Ladungen kleiner wird, ändert sich der Kontaktwinkel bei der geringsten Tensidkonzentration von 40° auf fast 100° . Diese deutliche Hydrophobisierung würde eine Kopfadsorption der Tenside anzeigen, wenn mit Beginn der Clusterbildung (Phase C) wieder eine Hydrophilisierung einsetzen würde. Die Permeabilität hingegen steigt im selben Konzentrationsbereich der Hydrophobisierung auf 110 bis 130% des Reinwasserwertes an, was damit zunächst nicht vereinbar ist (vgl. Abb. 69, unten).

Hier ist zwischen den beiden Charakterisierungsmethoden zu unterscheiden. Die Kontaktwinkelmessung ist eine statische Bestimmung des Benetzungswinkels von Wasser auf der Tensid belegten, getrockneten Membranoberfläche, während die Permeabilitätsbestimmung eine kontinuierliche Messung der bei einem angelegten Druck permeierenden Menge an Tensidlösung ist. Auch wenn eine trockene, hydrophobe Oberfläche einen Wassertropfen abstößt, so dass dieser eine möglichst kleine Kontaktfläche zur Oberfläche aufbaut, so ist eine sehr gute Permeabilität einer Tensidlösung bei angelegtem Filtrationsdruck nicht ausgeschlossen. Voraussetzung ist, dass die Membranporen möglichst groß sind, so dass die Tensidlösung weder sterisch noch durch hydrophobe Wechselwirkungen signifikant am Permeieren gehindert wird. Wird angenommen, dass die Tensidmonomere eher flach auf der Oberfläche und in den Poren liegen, wie in Abb. 68 und Abb. 70 gezeigt, ist die Porenverengung durch die adsorbierte Schicht minimal. Die entstehende Oberfläche ist in beiden Fälle überwiegend hydrophob, wird jedoch aufgrund der Porengröße die Permeabilität kaum stören. Bei der rechts dargestellten, flachen Adsorption über die Schwanzgruppe sind die geladenen Kopfgruppen von der Oberfläche abgeschirmt und behalten untereinander einen möglichst großen Abstand. Eine Clusterbildung der Monomere ist in beiden Fällen beschränkt möglich, so dass die Beladung oberhalb der HMC weiter, aber langsam steigen kann. Eine Mischform aus beiden Adsorptionsmechanismen kann für die CA-Membran anhand der vorliegenden Ergebnisse jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Da hydrophile bzw. hydrophobe Wechselwirkungen bei der Permeabilitätsentwicklung aufgrund des Größenverhältnisses Pore-Tensid in diesem Fall ausgeschlossen werden müssen, kommt auch hier die Glättung der Porenoberfläche durch die adsorbierte Tensidschicht und die damit verbundene Verringerung der Turbulenz als Erklärung für die Permeabilitätssteigerung in Frage.

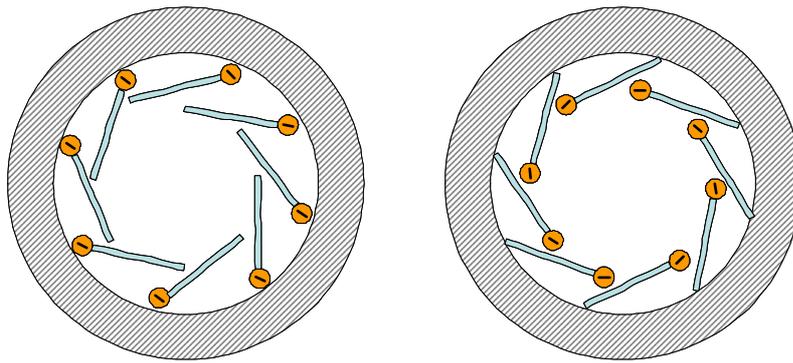


Abb. 70 schematische Darstellung der Adsorptionsschicht in der Membranpore; links: Kopfadsorption; rechts: Schwanzadsorption

In der Beladungskurve der CA-Membran ist das Erreichen der Maximalbeladung und der CMC nicht deutlich zu erkennen. Die Permeabilitätsentwicklung zeigt diesen Punkt hingegen, ähnlich wie die PA-Membran, klar an (vgl. Abb. 69, unten). Bei ca. 1000ppm Tensidkonzentration bricht die Permeabilität schlagartig auf 50% des Reinwasserwertes zusammen. Das bedeutet, dass die Poren durch Oberflächencluster in dem Maße verengt sind, dass die Tensidmizellen der Lösung nicht mehr permeieren können und einen erheblichen Anteil der Poren verblocken. Der steile Abfall der Permeabilität zeigt eine enge Porenverteilung in der Membran an, da zahlreiche Poren gleichzeitig betroffen sind.

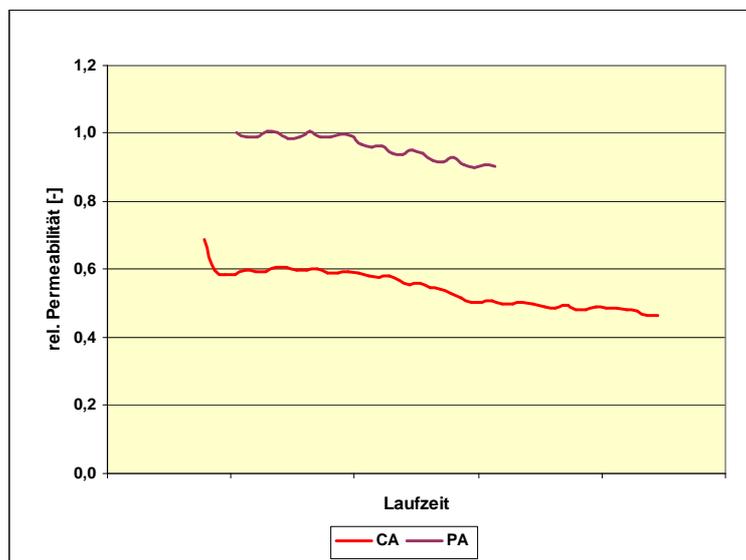


Abb. 71 Verlauf der relativen Reinwasserpermeabilität während des Spülens nach der Filtration des anionischen Tensids für beide Polymermembranen

Wird die Permeabilitätsentwicklung beider Membranen beim Spülen mit MQ nach der Tensidfiltration betrachtet (vgl. Abb. 71), kommt deutlich zum Ausdruck, dass die PA-

Membran sofort die Reinwasserpermeabilität wieder erreicht. Das bedeutet, dass der starke Permeabilitätsrückgang bei der Filtration des Tensids vollständig reversibel ist. Demgegenüber kann die Reinwasserpermeabilität der CA-Membran nur auf ca. 50% des Ausgangswertes stabilisiert werden. Auch das weist auf einen unterschiedlichen Adsorptionsmechanismus der beiden Membranen hin.

Die Bestimmung der **Tensidrückhalte** hat für beide Membranen keine Konzentrationsabhängigkeit gezeigt (vgl. Abb. 47). Die knapp 10% Rückhalt beim ersten Beprobungspunkt beider Membranen kann der anfänglichen Adsorption des Tensids auf der Oberfläche zugeordnet werden. Mit der Sättigung der Membranoberfläche geht der scheinbare Rückhalt sofort auf $< 5\%$ zurück, was im Rahmen der Messunsicherheit keinem Rückhalt gleichzusetzen ist. Auch im Bereich des starken Permeabilitätseinbruches oberhalb von 800ppm ist kein Rückhalt für das Tensid oder dessen Mizellen zu verzeichnen.

Die Auswertung der allgemeinen Membrancharakterisierung, im speziellen die prozentualen Anteile der einzelnen detektierten Porendurchmesser am Gesamtfilterfluss (vgl. Abb. 72) zeigt eine für Polymermembranen typische, sehr enge Verteilung der verschiedenen Porendurchmesser. Für die CA-Membran ergab sich ein mittlerer Porendurchmesser von 690nm und für die PA-Membran 520nm. Der sehr plötzliche und steile Flussabfall beider Membranen oberhalb von 800ppm Feedkonzentration unterstreicht diese enge Porenverteilung. Die dabei unverändert bleibende Trennleistung zeigt jedoch, dass der Flussabfall nicht mit dem alleinigen Größenausschluss von Tensidmizellen oberhalb der CMC erklärt werden kann. Offensichtlich gelangen die Mizellen trotz adsorbierter Tensidschicht in die Poren und blockieren diese im Inneren vollständig. Der Fluss setzt sich dann nur noch durch die größten Poren fort, die jedoch nicht zur Trennleistung der Membran beitragen.

Bei genauer Betrachtung der Permeabilitätskurven ist zu erkennen, dass der Einbruch der PA-Membran mit den etwas kleineren Poren früher einsetzt, als bei der CA-Membran. Aufgrund der sehr ähnlichen Porenverteilung ist der Unterschied jedoch sehr klein. Aus diesem kleinen Unterschied ist weiterhin zu schließen, dass die Verblockung der Poren weniger von der Art der adsorbierten Tensidschicht abhängt, sondern maßgeblich von der Mizellbildungskonzentration CMC des Tensids bestimmt wird. Der Unterschied in der Permeabilität müsste sonst größer sein, da die kleineren PA-Poren nach den bisherigen Ergebnissen mit Clustern versehen sind und die größeren CA-Poren nicht oder weniger.

Durch die MQ-Spülung können die blockierenden Mizellen teilweise wieder entfernt werden. Bei der PA-Membran werden womöglich auch ein paar der gebildeten Oberflächencluster, ähnlich wie bei den Keramikmembranen entfernt, was die Permeabilität noch mehr verbessert. Die Schwanz adsorbierten Monomere auf der CA-Membran lassen sich dagegen weniger gut oder zumindest langsamer entfernen.

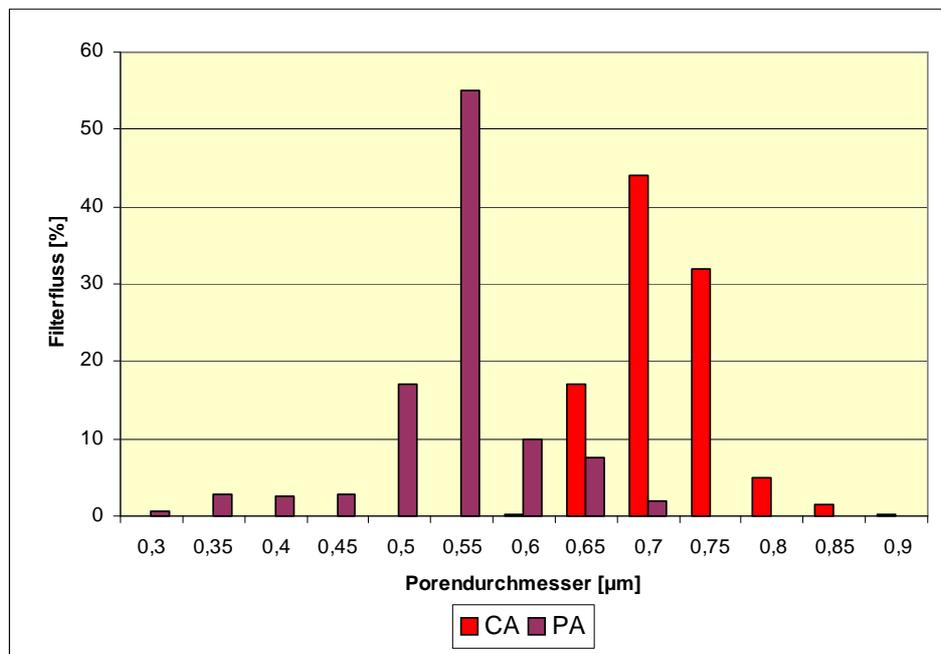


Abb. 72 prozentualer Filterfluss in Abhängigkeit des Porendurchmessers; bestimmt aus den Daten der Bubble Point Untersuchungen von CA und PA

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die CA für eine Polymermembran verhältnismäßig hydrophil ist, der hydrophobe Anteil der Oberfläche jedoch schon größer ist als der der Keramikmembranen. Dieser hydrophobe Charakter wird vermutlich durch das Zetapotenzial von -12mV den anionischen Tensiden gegenüber durch die elektrostatische Abstoßung noch verstärkt. Somit gibt es für die hydrophilen Kopfgruppen auf dieser Oberfläche nur wenige Ankerpunkte und die markanten Adsorptionsstufen der hydrophilen Adsorption sind im Diagramm nicht eindeutig ausgeprägt. Wie am Kontaktwinkel zu sehen ist, wird die Oberfläche durch die Adsorption trotzdem stark hydrophob und die Permeabilität wird entgegen der Erwartungen verbessert. Das lässt den Schluss zu, dass die Monomere über den hydrophoben Schwanz adsorbieren, sich dabei aber eher flach zur Oberfläche orientieren, was die Permeabilität nicht einschränkt und sogar in gewissen Maße Clusterbildung zulässt. Aus diesem Grund entspricht die Beladungskurve einer Mischung aus hydrophiler und hydrophober Adsorption. Durch das flache Ausrichten der Monomere wird jedoch die

hydrophile Oberfläche durch hydrophobe KW-Ketten abgeschirmt, was in der Änderung des Kontaktwinkels zum Ausdruck kommt.

Die PA ist hingegen eine relativ hydrophobe Membran mit einem Kontaktwinkel von 88° . An dieser Stelle wäre der Adsorptionsmechanismus eindeutig hydrophob, wenn nicht wiederum das Zetapotenzial von diesmal $+19\text{mV}$ eine eindeutige Orientierung verhindern würde. Die starke elektrostatische Anziehung zur negativ geladenen Kopfgruppe, sowie die starke Tendenz zur H-Brückenbindung sorgen auch hier für Mischeffekte beim Adsorptionsmechanismus. Der Kontaktwinkel zeigt daher kaum eine Reaktion auf die Adsorption der Monomere, obwohl die Permeabilität doch erheblich durch die Orientierung der Monomere beeinflusst wird.

Die Flussleistung ist bei beiden Membranen von der CMC des anionischen Tensids abhängig und der Rückhalt ist aufgrund der großen Bubble-Point-Poren in dem untersuchten Konzentrationsbereich vernachlässigbar. Bei beiden Polymermembranen kommt es somit vermutlich zur Überlagerung von hydrophilen und hydrophoben Effekten, so dass die Zuordnung von markanten Ereignissen zu Diagrammpunkten aller Charakterisierungsdaten schwierig ist. Diese Mischeffekte machen außerdem eine Voraussage der Filtrationseigenschaften für diese Membranen sehr schwierig.

nichtionisches Tensid

Für die beiden Polymermembranen ergeben sich bei der Adsorption des nichtionischen Tensids **Beladungskurven**, die denen der Keramikmembranen sehr ähnlich sind (vgl. Abb. 73).

Bei der Gegenüberstellung aller vier Materialien sind nur geringe Unterschiede im prinzipiellen Verlauf der Beladungskurve zu erkennen. Der Bereich der ersten Adsorptionsphase unterscheidet sich in Steilheit und Länge der Beladungskurven. Während die Keramikmembranen steile, kurze Anstiege zeigen, sind die der Polymermembranen flacher und dafür länger. Das deutet darauf hin, dass die Anziehungskräfte auf den Polymermembranen geringer sind, aber letztendlich mehr Andockstellen zur Verfügung stehen als auf den Keramikmembranen. Die Kurvenanstiege in Phase III+IV der Adsorption unterscheiden sich ganz besonders voneinander, wohingegen der Beginn von Phase IV bzw. V oberhalb der CMC für alle vier Membranen gleich ist. Am Ende des hier untersuchten Konzentrationsbereiches ist das Beladungsmaximum für die Ti-Membran aufgrund des

steilsten Anstiegs nach der HMC deutlich am höchsten, gefolgt von der PA- und der CA-Membran. Die Al-Membran zeigt die niedrigste Maximalbeladung.

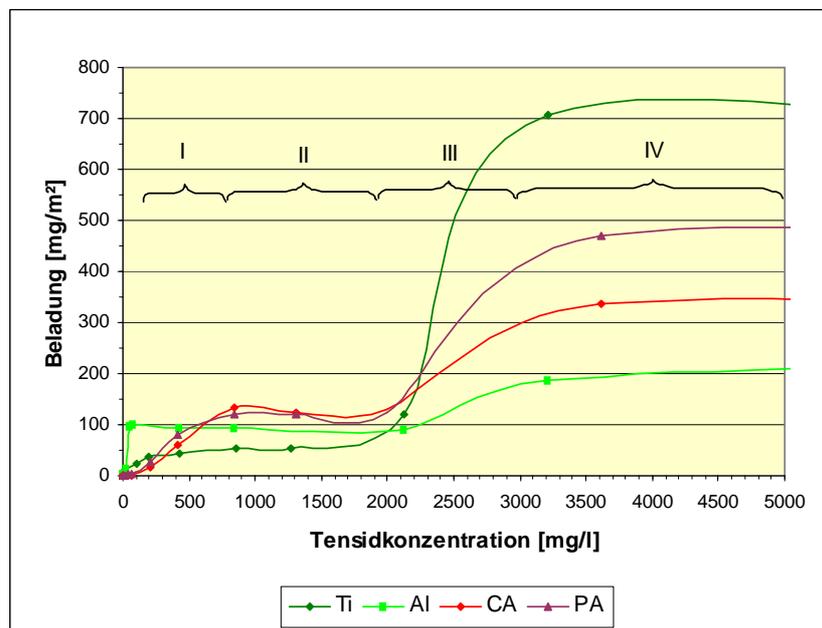


Abb. 73 vergleichende Darstellung der Beladungskurven aller untersuchter Membranen mit dem nichtionischen Tensid

Laut Literatur [Paria, 2004] unterscheiden sich die Beladungskurven für hydrophile und hydrophobe Materialien nur in der Höhe des Anstiegs der Hemimizell-Bildungsphase (Phase III und IV). Da nichtionische Tenside auf hydrophilen Materialien über Kopf adsorbieren (vgl. Kapitel 5.2.1), sind sie bei hohen Konzentrationen in der Lage Mizellen oder Cluster zu bilden und so die Beladung erheblich zu steigern. Bei der Schwanzadsorption ist eine vollständige Mizellbildung aufgrund der Abstoßung der Kopfgruppen untereinander nicht möglich. Hier kommt der vergleichsweise kurze Anstieg in Phase III+IV nur durch die räumliche Ausrichtung der adsorbierten Moleküle und den damit frei gewordenen Adsorptionsplätzen zustande.

Aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 5.2.1 kann gefolgert werden, dass die Keramikmembranen nach dem hydrophilen Schema adsorbieren, da der Grundcharakter hydrophil ist und die positive Oberflächenladung bei dem vorherrschenden pH-Wert die Kopfadsorption der verwendeten Tenside noch zusätzlich unterstützt. Bei den getesteten Polymermembranen sind die Verhältnisse nicht so eindeutig, wie bereits die Untersuchungen mit dem anionischen Tensid gezeigt haben. Die CA-Membran hat ebenfalls zahlreiche funktionelle Oberflächengruppen, die sie hydrophil erscheinen lassen, was auch bei den Kontaktwinkeluntersuchungen bestätigt werden konnte. Trotzdem ist der hydrophobe

Charakter durch das Kohlenwasserstoffgerüst wesentlich stärker ausgeprägt, als bei den untersuchten Keramiken. Hinzu kommt, dass das Zetapotenzial der CA-Membran über den gesamten pH-Bereich deutlich negativ ist, so dass die hydrophilen Stellen leicht abstoßend auf die nichtionischen Kopfgruppen wirken können. Diese Abstoßung ist aber, aufgrund der Größe und der nicht ausgeprägten Ladung der Polyethergruppen deutlich geringer einzuschätzen als auf die anionischen Kopfgruppen. Auf die hydrophobe PA-Membran trifft die analoge Überlagerung der elektrostatischen und hydrophilen Wechselwirkungen zu. Im Vergleich zum anionischen Tensid wird hier die Anziehung der hydrophilen Kopfgruppe aufgrund der fehlenden Ladung geringer sein. Welcher Anteil der Eigenschaften - hydrophil oder lipophil - hier jedoch überwiegt, kann anhand der Beladungskurven nicht eindeutig gezeigt werden, da sie sich direkt zwischen den beiden Keramiken befinden.

Beide Polymermembranen zeigen bei der Adsorption des nichtionischen Tensids deutliche Unterschiede im **Verlauf des Zetapotenzials** im Vergleich zum anionischen Tensid. Zum einen stellt sich die Konstanz des Zetapotenzials beider Membranen erst bei etwa 1000ppm Tensidkonzentration ein, wohingegen dieser Punkt beim anionischen Tensid bereits bei 200ppm für die CA und 500ppm für die PA erreicht wurde. Zum anderen kommt es bei der PA-Membran im Rahmen der untersuchten Konzentrationen nicht mehr zur Vorzeichenumkehr des Zetapotenzials (vgl. Abb. 74).

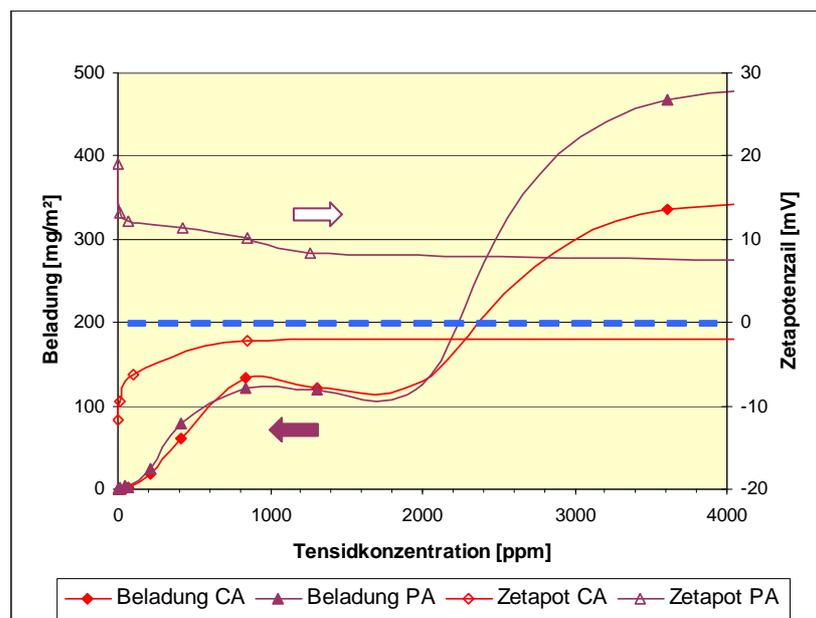


Abb. 74 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Zetapotenzial beider Polymermembranen

Offensichtlich ist dieses Verhalten auf die Kopfgruppe des nichtionischen Tensids zurückzuführen. Aufgrund der sterisch größeren und ungeladenen Kopfgruppe sind die Anteile der hydrophilen Adsorption durch elektrostatische Wechselwirkung auf der PA-Membran hier kleiner. Das heißt im Einzelnen: Die schnelle und starke Adsorption des anionischen Tensids auf der PA-Membran aufgrund der elektrostatischen Anziehung und der damit verbundene Vorzeichenwechsel findet mit dem nichtionischen Tensid nicht mehr statt. Kopfadsorption ist nun auf H-Brückenbindungen zwischen Amid- und Ethergruppen beschränkt. Der Anteil der hydrophoben Schwanzadsorption muss nun größer sein, wobei das am Zetapotenzialverlauf nicht erkennbar ist.

Anders ist das für die CA-Membran. Während bei dem anionischen Tensid die negative Kopfladung noch zur Abstoßung gegenüber der Oberfläche geführt hat und somit überwiegend über die hydrophobe Kohlenwasserstoffkette adsorbiert wurde, könnten hier die ungeladenen Kopfgruppen auf der relativ hydrophilen Oberfläche, ebenfalls über H-Brückenbindungen adsorbiert werden. Insgesamt ist zu sehen, dass die großen Änderungen im Zetapotenzial für beide Polymermembranen nur während der ersten Adsorptionsphase stattfinden. Danach können kaum noch Veränderungen festgestellt werden.

Durch die Analyse der **Kontaktwinkel** in Abhängigkeit der Tensidkonzentration in Kombination mit der Beladungskurve lassen sich weitere Schlussfolgerungen zum Adsorptionsmechanismus ziehen (vgl. Abb. 75).

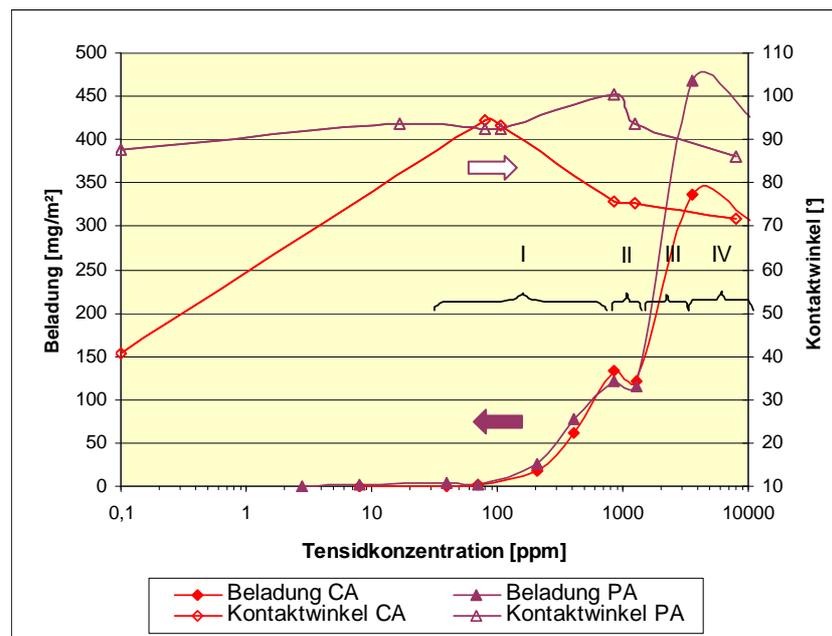


Abb. 75 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Kontaktwinkel beider Polymermembranen

Während sich der Kontaktwinkel der PA-Membran über den gesamten untersuchten Bereich nur geringfügig ändert, zeigt die CA-Membran wiederum deutliche Veränderungen. Beiden Membranen ist gemeinsam, dass sich im Verlauf von Phase II eine leichte Hydrophilisierung der Oberflächen einstellt, die sich in Phase III und IV der Adsorption fortsetzt. Für die PA-Membran gilt für den Kurvenverlauf mit dem nichtionischen Tensid dasselbe wie mit dem anionischen Tensid – es ist keine deutliche Tendenz zu einem der beiden Adsorptionsmechanismen zu erkennen. Beide Tenside scheinen sich auf dieser Membran ähnlich zu verhalten und sowohl hydrophil als auch hydrophob zu adsorbieren. Beim hier gezeigten nichtionischen Tensid ist ebenfalls eine leichte Bevorzugung der Kopfadsorption mit Clusterbildung, verbunden mit einer entsprechenden Steigerung der Beladung und einer leichten Hydrophilisierung gegen Ende der Versuchsreihe zu erkennen. Signifikant ist der Unterschied aber nicht und kann nur noch durch die Filtrationsergebnisse genauer bestimmt werden.

Die CA-Membran verhält sich bei diesem Versuch wiederum anders. Während zu Anfang auch eine Hydrophobisierung stattfindet, kommt es bei höheren Konzentrationen deutlich zur Hydrophilisierung. Der Kontaktwinkel nimmt bei Einsetzen verstärkter Adsorption von 94° auf 75° ab. Anhand der Beladungskurve kann es sich hierbei noch nicht um eine Clusterbildung mit Hydrophilisierung handeln, sondern lediglich um ein Orientieren der Monomere (Übergang von Phase I zu II der Adsorption). Das lässt auf eine Orientierung der Kopfgruppen in Richtung Tensidlösung und damit eine anfänglich flache Adsorption der Moleküle mit stark hydrophobisierendem Effekt schließen. In Phase III+IV zeigt die Beladungskurve einen etwas größeren Anstieg als die der Al-Membran, bei der nur ein Zusammenrücken der Monomere unterstellt wird. Die errechnete Aggregationszahl von $n = 2,6$ ist auch nur geringfügig größer und ist für ausgeprägte Oberflächencluster zu gering. Bei weiter steigender Tensidkonzentration nimmt der Kontaktwinkel langsam weiter ab, was den Ansatz der flachen Schwanzadsorption mit sich langsam orientierenden Molekülen untermauert.

Somit kann festgehalten werden, dass die Kontaktwinkelbestimmungen in Kombination mit den entsprechenden Beladungskurven weiteren Aufschluss zum jeweiligen Adsorptionsmechanismus geben, eine alleinige Analyse jedoch nicht viel Aussagekraft hat.

Der konzentrationsabhängige Verlauf der **Permeabilität** für das nichtionische Tensid ist für beide Polymermembranen sehr markant und gegenläufig zu den Ergebnissen für das anionische Tensid (vgl. Abb. 76).

Während die PA-Membran im ersten Versuch mit dem anionischen Tensid mit einer Hydrophobisierung und einem starken Flussabfall reagiert, fällt die Permeabilität im zweiten Versuch mit dem nichtionischen Tensid erst nur langsam ab, um dann zwischen 150 und 200ppm bei beginnender starker Adsorption auf 20% zurückzugehen.

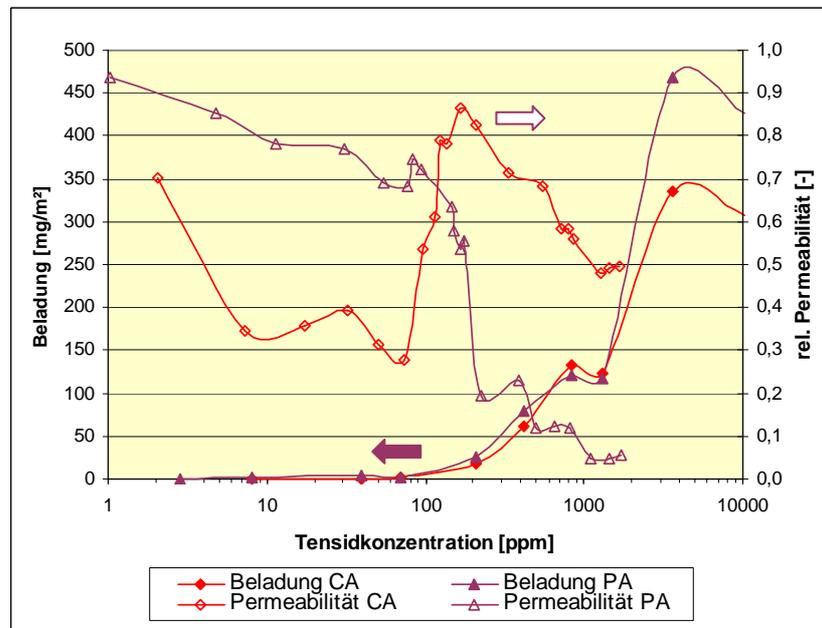


Abb. 76 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Filtrationseigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Permeabilität beider Polymermembranen

Die Kontaktwinkel- und Zetapotenzialuntersuchungen haben jedoch keinen signifikanten Unterschied gezeigt. Eine Erklärung ist die fehlende, negative Ladung der Kopfgruppe des nichtionischen Tensids. Ohne die starke elektrostatische Anziehung der Kopfgruppe wird sich das Tensidmonomer anfangs weniger eindeutig zwischen Lösung und Oberfläche, sondern eher flach ausrichten. Hinzu kommt, dass die messbare Adsorption des nichtionischen Tensids erst oberhalb von 100ppm Tensidkonzentration richtig einsetzt. Das hat zur Folge, dass sich die Oberflächeneigenschaften hinsichtlich der Hydrophilie und der Porenradius bis dahin durch die geringe Adsorptionsschicht nicht signifikant ändern und die Permeabilität nur langsam zurückgeht. Steigt die Konzentration der Tensidlösung weiter an, müssen die Monomere langsam zusammen rücken und sich räumlich orientieren, um mehr Monomeren Platz zu machen. Die Beladungskurve der PA-Membran steigt erst ab ca. 150ppm steil an, was ein solches Zusammenrücken indiziert. Da der Kontaktwinkel in diesem Konzentrationsbereich von 90° auf 100° leicht ansteigt und die Permeabilität gleichzeitig auf nur noch 20% des Anfangswertes stark abnimmt, kann geschlussfolgert werden, dass sich zahlreiche Monomere mit ihrem hydrophoben Schwanz nun doch in Richtung Lösung

orientieren und der Tensidkopf auf der Membranoberfläche bleibt. Die tendenzielle Hydrophilisierung der PA-Oberfläche und die Clusterbildung oberhalb von 1000ppm, wie sie in der Beladungskurve und der Kontaktwinkelkurve zu sehen sind, sind im Permeabilitätsverlauf nicht mehr zu erkennen, da der Versuch bereits bei 1700ppm wegen zu geringem Fluss abgebrochen wurde.

Die wesentlich hydrophilere CA-Membran verhält sich bei dem Versuch mit dem nichtionischen Tensid ähnlich, wie die PA-Membran mit dem anionischen Tensid. Zuerst treten ein Permeabilitätsrückgang und eine Hydrophobisierung ein, die bei etwa 100ppm plötzlich umschlagen. Während die CA-Membran fast wieder die Anfangspermeabilität erreicht, geht der Kontaktwinkel von 94° auf 75° zurück. Das heißt, dass die extrem geringen Mengen, die zu Anfang des Versuches adsorbiert werden, sehr große Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften der CA-Membran haben. Die Tensidschwänze hydrophobisieren die Oberfläche bis ca. 100ppm Tensidkonzentration bzw. $2,5\text{mg/m}^2$ Beladung. Diese eindeutigen Auswirkungen bei so geringen Beladungen sind nur denkbar, wenn die Monomere flach auf der Membranoberfläche liegen und deren Hydrophilie abschirmen. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei der Adsorption des anionischen Tensids auf der CA-Membran zu Anfang der Versuchsserie unterstellt. Allerdings führte das zum Flussanstieg aufgrund der geringen Porenblockierung und der leicht abstehenden, kleinen Kopfgruppen (vgl. Abb. 70). Im Versuch mit dem nichtionischen Tensid sind die Kopfgruppen um Faktor 10 größer und werden zwar weniger, aber immer noch vom negativen Zetapotenzial abgestoßen, so dass sich diese beinahe senkrecht zur Oberfläche orientieren und so maximal den Porenradius verkleinern. Bei weiter steigenden Konzentrationen fällt der Kontaktwinkel deutlich wieder ab und die Permeabilität erreicht 85% des Anfangswertes. Damit sind die Fluss hemmende, hydrophobe Oberfläche und die Blockierung der Poren durch die abstehenden, großen Kopfgruppen offensichtlich gleichzeitig aufgehoben. Das ist nur mit dem Zusammenrücken der adsorbierten Monomere, wie in Abb. 77 gezeigt, möglich. Rücken nämlich die Monomere so zusammen, dass die Schwanzgruppen die Membranoberfläche abdecken, werden die großen Kopfgruppen nicht mehr von der entgegen gesetzten Ladung der Oberfläche abgestoßen und können sich so ebenfalls flacher zur Oberfläche orientieren. Das führt weiterhin zur Abschirmung der Oberfläche und damit zu einer sinkenden Potenzialdifferenz und zu einem sinkenden Kontaktwinkel. Der anschließende, wiederholte Abfall der Permeabilität bis 1000ppm ist nicht mit der Kontaktwinkelentwicklung zu erklären und muss

somit durch die beginnende Verblockung kleiner Poren erklärt werden. Der Rückhalt bleibt dabei weiterhin vernachlässigbar klein.

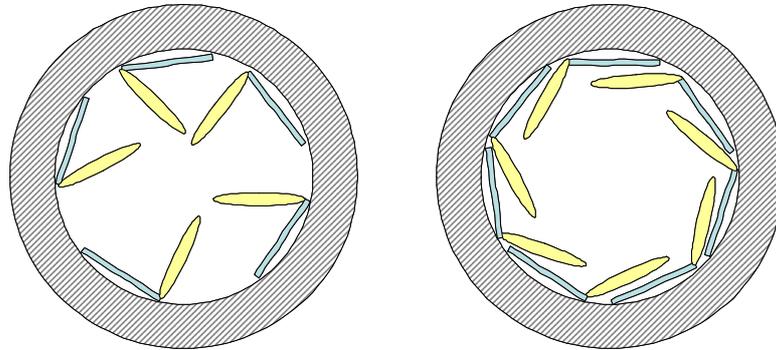


Abb. 77 schematische Darstellung der konzentrationsabhängigen Adsorptionsschicht des nichtionischen Tensids in der CA-Membranpore; links: zu Beginn der Adsorption bei geringer Konzentration; rechts: bei hoher Konzentration

Der **Tensidrückhalt** der beiden Mikrofiltrationsmembranen ist in Abb. 78 ebenfalls in Abhängigkeit der eingesetzten Tensidkonzentration dargestellt. Ähnlich wie bei der Filtration des anionischen Tensids sind die beiden untersuchten Polymermembranen nicht in der Lage, das nichtionische Tensid in nennenswerten Größenordnungen durch Größenausschluss abzutrennen. Die Effekte sind insgesamt in ihren Ausmaßen sehr gering, können aber einen Hinweis auf das Adsorptionsverhalten liefern. Hervorzuheben ist der direkte Zusammenhang der relativen Permeabilität und des Rückhalts im Bereich von 100ppm Tensidkonzentration. Die Permeabilität der PA-Membran bricht in diesem Bereich erheblich zusammen und gleichzeitig steigt der prozentuale Tensidrückhalt von 0% auf fast 10%. Bei der CA-Membran hingegen, die in diesem Konzentrationsbereich ihre Permeabilität wieder deutlich steigern kann, geht der Tensidrückhalt von 10% auf 0% zurück. Kurzzeitig wird sogar Tensid von der Oberfläche abgetragen, so dass der Rückhalt formal negativ berechnet wurde. Hier zeigt sich, dass bei hohen Fließgeschwindigkeiten weniger Tensidmonomere adsorbiert oder zurückgehalten werden wie bei sehr niedrigen Flüssen. Die Trennleistung kann demnach zumindest im kleinen Umfang von Filtrationsbedingungen wie der Filtrationsgeschwindigkeit bzw. dem Betriebsdruck beeinflusst werden. Im Einzelnen können die Kurvenverläufe wie folgt beschrieben werden:

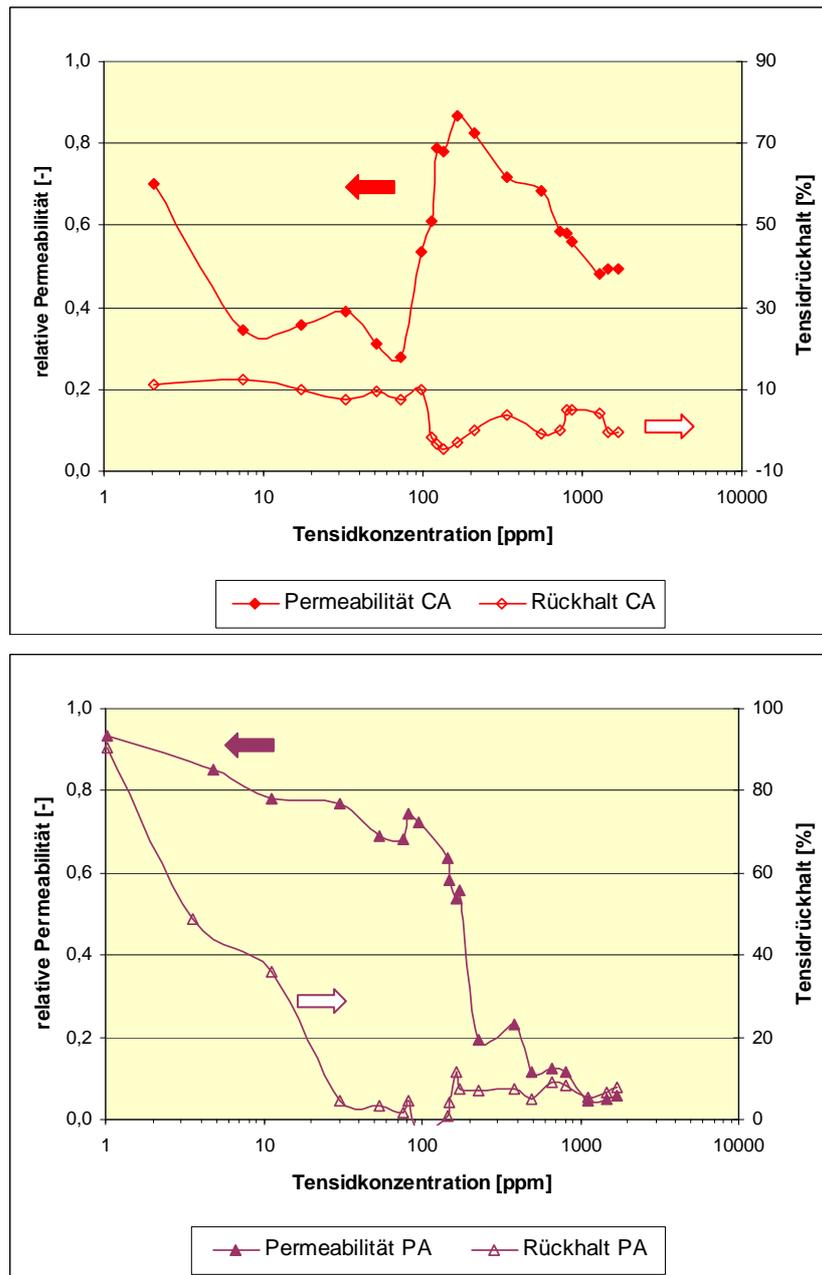


Abb. 78 graphische Darstellung des Zusammenhangs von relativer Permeabilität und Tensidrückhalt; getrennt für beide Polymermembranen; oben: CA-Membran; unten: PA-Membran

Die Rückhalte der CA-Membran sind bis ca. 100ppm Feedkonzentration konstant bei 10%. Die Beladungskurve in Kapitel 5.1.1 hat gezeigt, dass die Adsorption zu Anfang auf dieser Membran langsam verläuft. Somit kann es sich bei diesem geringen, berechneten Rückhalt hauptsächlich um den Adsorptionsanteil und weniger um eigentlichen Rückhalt handeln. Im Allgemeinen ist zu beachten, dass bei dead-end Filtrationen, wie sie hier durchgeführt wurden, nicht zwischen Adsorption, Rückhalt und deren Mischung unterschieden werden kann, da es kein Retentat gibt, dessen Zusammensetzung eine eindeutige Zuordnung ermöglicht. In diesem Konzentrationsbereich ist die relative Permeabilität mit rund 0,4 gering,

da die Oberfläche durch die flach liegenden Tensidmoleküle stark hydrophobisiert ist und die großen Tensidköpfe unkoordiniert von der Oberfläche weg ragen. Mit Ansteigen der Permeabilität oberhalb von 100ppm durch Ausrichtung der Tensidkopfgruppen parallel zur hydrophileren Oberfläche nimmt der Rückhalt auf deutlich unter 10% ab. Hier ist die Adsorption durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit und die der Lösung zugewandenen, hydrophilen Köpfe erschwert. Beim erneuten Rückgang der Permeabilität auf 50% steigt der Rückhalt nicht wieder auf den Anfangswert an. Die Oberfläche ist mit Monomeren gesättigt und lässt alles weitere Tensid permeieren.

Die hydrophobe PA-Membran adsorbiert zu Anfang deutlich mehr Tensid als die CA-Membran. Daher ist die Abtrennung des Tensids bei den niedrigen Feedkonzentrationen auch entsprechend höher. An dieser Stelle muss ebenfalls davon ausgegangen werden, dass die Abtrennung durch Oberflächenadsorption zustande kommt, die allerdings keine so drastische Änderung des Kontaktwinkels nach sich zieht und deshalb auch die Permeabilität nicht in so starkem Maße beeinflusst. Mit zunehmender Feedkonzentration und zunehmender Sättigung der Oberfläche geht auch der Rückhalt auf nahezu null zurück. Die geringfügige Verstärkung der hydrophoben Oberflächeneigenschaften durch die Orientierung der adsorbierten Tensidmonomere, die zu einem starken Flusseinbruch oberhalb von 150ppm führt, macht bei der Trennleistung nur eine kleine Steigerung auf knapp 8% Rückhalt aus. Somit haben die Kontaktwinkeländerungen bei den Polymermembranen einen recht großen Einfluss auf die Flussleistung der Membranen, aber die Trennleistung wird nur minimal verändert.

Zusammenfassung:

Die beiden ausgewählten Polymermembranen unterscheiden sich nicht in Geometrie und auch nicht wesentlich in der Herstellung, aber ganz eindeutig in ihren Oberflächeneigenschaften. Die CA-Membran ist ausgesprochen hydrophil und weist eine negative Potenzialdifferenz auf, während bei der PA-Membran die hydrophoben Eigenschaften überwiegen und das Zetapotenzial positiv ist. Diese Eigenschaftskombinationen haben zur Folge, dass beide vorgestellten Adsorptionsmechanismen der Tenside – Kopfadsorption und Schwanzadsorption - auf der CA-Membran eher gehemmt und auf der PA-Membran unterstützt werden. Um noch zusätzlich zu den Oberflächeneigenschaften den Einfluss der Tensid-Kopfgruppe untersuchen zu können, wurden auch hier sowohl ein anionisches als auch ein nichtionisches Tensid eingesetzt. Die PA-Membran hat auf beide Tenside sehr ähnlich reagiert. Alle Charakterisierungsmethoden geben keine eindeutigen Hinweise auf einen der beiden Adsorptionsmechanismen. Daraus wurde geschlossen, dass in beiden Fällen

eine Mischform der Adsorption vorliegt, wobei die Filtrationsergebnisse darauf hinweisen, dass mit dem anionischen Tensid die Kopfadsorption leicht überwiegt, während sich die Monomere des nichtionischen Tensids anfangs eher flach legen und sich erst bei höheren Konzentrationen zur selben Orientierung ausrichten. Das hat erhebliche Konsequenzen auf die Flussleistung der Membran.

Im Vergleich dazu adsorbiert die hydrophile CA-Membran das anionische Tensid hauptsächlich über dessen Schwanzgruppen, wobei sich die Monomere sehr flach auf die Oberfläche legen und Permeabilität und Rückhalt kaum beeinträchtigen. Die Beladungskurve entspricht ebenfalls einer Mischform aus Kopf- und Schwanzadsorption, da durch die flache Orientierung in gewissem Maße eine Clusterbildung möglich ist. Das nichtionische Tensid ohne geladene, aber dennoch in Lösung polarisierte Kopfgruppe verhält sich prinzipiell genau wie das anionische auf der CA-Membran. Nur hier ist die Größe der Kopfgruppe ausschlaggebend für die Störungen der Permeabilität bei geringen Konzentrationen. Steigt die Tensidkonzentration und damit die einheitliche Orientierung der Monomere auf der Membran weiter an, wird die Blockierung der Poren und die Hydrophobisierung wieder geringer.

Am Beispiel der ausgewählten Polymermembranen wird der komplexe Zusammenhang zwischen den verschiedenen Oberflächen- und Filtrationseigenschaften besonders deutlich. Keine der Charakterisierungsmethoden ist allein im Stande die Wechselwirkungen zwischen Membranoberfläche und Tensid zu beschreiben und Hinweise zum Filtrationsverhalten zu geben. Nur die Kombination macht eine Aufklärung möglich.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen zum Zusammenhang zwischen Oberflächeneigenschaften von Membranmaterialien und den Adsorptionsmechanismen von Tensiden und den daraus folgenden Änderungen der Filtrationseigenschaften wird die gezielte Auswahl von Membranen für ein spezifisches Trennproblem sowie die Oberflächenkonditionierung bzw. –reinigung ohne aufwendige Testserien möglich. So sollte z.B. für die quantitative Permeation von anionischen Tensiden ein Membranmaterial mit negativer Oberflächenladung und möglichst wenigen Ankergruppen ausgewählt werden, da die elektrostatische Abstoßung und der Mangel an Andockstellen die Adsorption des Tensids auf der Oberfläche maximal behindern wird. Das Tensid kann auf diese Weise ungehindert permeieren und das Membranfouling mit seinen nachteiligen Folgen für den gesamten Filtrationsprozess wird verringert. Ebenso kann die Materialoberfläche gezielt modifiziert werden, indem z.B. über den pH-Wert das Zetapotenzial variiert oder durch Tensidadsorption eine hydrophobe Oberfläche hydrophilisiert wird.

6. Einsatz der Charakterisierungsmethoden zur Materialauswahl für spezifische Trennprobleme

Eine sehr weit verbreitete Anwendung der Ultrafiltration (UF) ist die Aufarbeitung von Prozess- und Abwasser in der metallverarbeitenden Industrie. Hier werden:

- Spülwässer zur Wiederverwendung aufbereitet (Recycling von Betriebswasser),
- Prozessbäder wie z.B. Entfettungsbäder zur Standzeitverlängerung regelmäßig von Ölen befreit oder
- Abwässer vor der Einleitung gereinigt.

Bei jeder Anwendung kommt es auf die Optimierung der Filtrationsbedingungen, auch hinsichtlich der Membranauswahl und der Reinigungszyklen, an. Im Rahmen des BMBF-Projektes *Entwicklung von Online-Messsystemen zur vollautomatischen Bestimmung von Schwermetallen in Prozess- und Abwässern der metallverarbeitenden Industrie* sollte als Teilaufgabe eine weitere Anwendung von Membrantrennverfahren in diesem Industriezweig geprüft und etabliert werden. Ziel des Teilprojektes war es, eine vollautomatische Probenvorbereitungseinheit zu entwickeln, die in der Lage ist Abwasserproben für die Schwermetallanalytik so aufzuarbeiten, dass sie zeitnah und störungsfrei mit der Fließinjektionsanalyse (FIA) und der Strippingvoltammetrie (SV) analysiert werden können. Membrantrennverfahren bieten sich für derartige Anwendungen besonders an, da sie schnell und selektiv trennen ohne dabei die Inhaltsstoffe chemisch zu verändern oder thermisch zu belasten. Das Trennproblem bestand somit darin, alle Störstoffe für die Schwermetallanalytik zu entfernen, ohne den Schwermetallgehalt der Abwasserproben zu beeinflussen. In dem Zusammenhang mussten typische Störstoffe in diesen Abwässern identifiziert, geeignete Membranmaterialien ausgewählt und getestet, sowie ein vollautomatisches Membranmodul mit integrierter Membrankonditionierung und –reinigung entwickelt werden [Projektbericht 2007]. An dieser Stelle helfen die Erkenntnisse aus den Modelluntersuchungen in Kapitel 5. Mit den Charakterisierungsmethoden können die Oberflächen- und Filtrationseigenschaften der Membranen genau bestimmt werden und die Kenntnis über die Einflussfaktoren ermöglicht eine gezielte Modifizierung dieser Eigenschaften.

Als Störstoffe in mehrfacher Hinsicht stellten sich die im Abwasser enthaltenen grenzflächenaktiven Substanzen heraus, die aus den Prozess- und Entfettungsbädern sowie

der Abwasserbehandlung stammten. Sie störten nicht nur die oben genannten Analysemethoden für Schwermetalle, sondern auch in erheblichem Maße die Membranfiltration selbst. Zum einen behinderten sie den Filtrationsschritt durch Fouling, was zur Veränderung der Trenn- und Flussleistung des Verfahrens führte. Zum anderen sind sie, auch aufgrund ihrer geringen Konzentration, mit Ultrafiltrationsmembranen durch Größenausschluss nur schwer bzw. unzureichend aus dem Abwasser abzutrennen. Auf Nanofiltrationsmembranen kann in dieser Anwendung jedoch nicht zurückgegriffen werden, da diese wegen ihrer Porengröße und Ladung Schwermetallionen abtrennen können [Weber, 2001]. Der Lösungsansatz bestand demzufolge darin, einerseits die Membran so auszuwählen und zu konditionieren, dass die Fouling-Neigung und insbesondere die Tensidadsorption verringert wird und die Reinigung zwischen den Filtrationsschritten schneller und effektiver wird. Andererseits soll ein Weg gefunden werden, die oberflächenaktiven Substanzen in einem, der Membranfiltration vorgeschalteten Schritt durch schnelle und selektive Adsorption abzutrennen. Diese beiden Ziele, Vermeidung jeglicher Adsorption auf der Membran und Förderung der selektiven Tensidadsorption im Vorbehandlungsschritt erfordern weitreichende Kenntnisse über die Wechselwirkungen von Tensiden mit Feststoffoberflächen und deren gezielte Beeinflussung. Im folgenden Kapitel werden beide Aufgabengebiete nacheinander beschrieben, wobei die Erkenntnisse der Modelluntersuchungen aus den Kapiteln 4 und 5 zugrunde gelegt und auf Übertragbarkeit bzw. Anwendbarkeit auf reale Stoffgemische überprüft werden.

6.1 Chemische Analyse von realen Abwässern

Um einen Überblick über die durchschnittliche Zusammensetzung von Prozess- und Abwässern der metallverarbeitenden Industrie zu erhalten, sind zahlreiche Proben verschiedener Betriebe und Firmen analysiert worden. Dabei kamen alle in Kapitel 3.3 beschriebenen Verfahren zur Anwendung. Es galt festzustellen, welche Schwermetalle in welchen Konzentrationen vorliegen (AAS), welche Tensidklassen enthalten sind (Tensidnachweis) und wie hoch die Belastung an organischer Matrix, erfasst mit den Summenparametern KW-Index und TOC ist. Der CSB-Gehalt wurde zur Übersicht mitbestimmt.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zusammensetzung der Proben aus den verschiedenen Betrieben so stark variiert, dass eine einheitliche Behandlung aller Wässer mit

einem einzigen Membranmodul nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurde eine Abwasserprobe ausgewählt, für die eine vollständige Optimierung des Probenvorbereitungsmoduls stattfand. Die mittlere Zusammensetzung dieser Probe ist in Tab. 9 dargestellt. Da die Zusammensetzung maßgeblich von den betriebsinternen Prozessen abhängt, gab es auch hier Schwankungen in der Zusammensetzung, die allerdings in handhabbaren Größenordnungen lagen.

Tab. 9 durchschnittliche Zusammensetzung der endgültig verwendeten Abwasserprobe

Ni [ppm]	Zn [ppm]	Mn [ppm]	Fe [ppm]	Cd [ppm]	Pb [ppm]	Cu [ppm]
0 - 20	0,5 - 25	0 - 0,7	0,1 - 4,5	0 - 0,01	0 - 0,02	0 - 0,05

CSB [ppm]	anion.T. [ppm]	nichtion.T. [ppm]	KW [ppm]	TOC [ppm]	TN [ppm]	Trübung [EBC]
200 - 2300	4 - 17	12 - 80	15 - 90	60 - 2400	40 - 4000	1 - 35

Während der zahlreichen Filtrationsversuche der Optimierungsphase wurde die Qualität der Stofftrennung hauptsächlich durch die Parameter Schwermetallwiederfindung im Permeat und Tensidabtrennung bestimmt. Dazu wurde jeweils die Permeatkonzentration zur Feedkonzentration ins Verhältnis gesetzt und so die Wiederfindung und der Rückhalt bestimmt.

Des Weiteren wurde die Permeabilität bei allen Filtrationsschritten bestimmt und auf die Reinwasserpermeabilität normiert, um Änderungen der Flussleistung feststellen zu können. An dieser Stelle spielten sowohl die Permeabilität während der Probenfiltration als auch während und nach der Reinigung eine Rolle und werden deshalb getrennt betrachtet.

6.2 Minimierung der Wechselwirkungen (Konditionierung)

6.2.1 Auswahl von Membranen

Für das Trennproblem Störstoffe – Schwermetalle kommt prinzipiell die feine Ultrafiltration in Frage, da sie in der Lage ist, Schwermetalle permeieren zu lassen, während große organische Verbindungen und Trübstoffe zurückgehalten werden (vgl. Abb. 11). Mikrofiltrationsmembranen einerseits sind von der Porengröße her zu grob, Nanofiltrationsmembranen andererseits sind zwar sehr feinporig für mehr Störstoffrückhalt,

aber die Schwermetalle können sowohl durch Größenausschluss als auch durch elektrostatische Wechselwirkungen abgetrennt werden [Weber, 2001].

Bei der Materialauswahl müssen zwei Eigenschaften besonders berücksichtigt werden:

- die Adsorption von Schwermetallen auf der Membran und
- das Zetapotenzial des Materials.

Wie die Ergebnisse in Kapitel 5 gezeigt haben, ist die Adsorption von Tensiden auf Polymermembranen deutlich größer als auf den untersuchten Keramikmembranen. Die **Adsorption von Schwermetallen** auf den Membranmaterialien muss hier ebenfalls betrachtet werden. Dazu wurde eine Modelllösung aus Schwermetallen mit einem pH-Wert von 2 zusammengestellt und für 10 Minuten mit den Membranen in Kontakt gebracht. Analysiert wurde die Zusammensetzung der Lösung vor und nach dem Kontakt, um die Wiederfindung der Schwermetalle bestimmen zu können. Der Versuch wurde in zwei Variationen durchgeführt. Zuerst war der Kontakt statisch, d.h. der Versuch fand im Becherglas unter Rühren statt – Probe a. Danach wurde frische Modelllösung für ca. 10 Minuten durch eine jeweils neue Membran filtriert – Probe b. Hierbei wurde die Permeatzusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengestellt.

Tab. 10 Ergebnisse der Adsorptionsversuche für verschiedene Membranen mit Schwermetall-Modelllösung; dargestellt in % Wiederfindung

		Ni	Cu	Zn	Mn	Cd	Pb	Cr
Feed		0,505 ppm	0,114 ppm	0,11 ppm	0,947 ppm	8,44 ppb	84,02 ppb	27,3 ppb
Wiederfindung [%]		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
7-Al	a	100	109	112	105	75	103	96
	b	104	101	104	99	102	99	87
20-Al	a	101	120	112	111	73	109	99
	b	106	101	103	102	82	98	103
5-Ti	a	108	122	110	106	73	81	137
	b	103	100	105	99	58	104	139
PA	a	126	114	107	109	84	100	113
	b	93	91	84	91	92	95	85
CA	a	108	88	79	89	80	83	111
	b	56	86	56	61	57	87	57
	a	statisch						
	b	filtriert						

Die Analyseergebnisse zeigen eine insgesamt recht gute Wiederfindung für die meisten Metallionen im Rahmen von +/- 15%. Die Bestimmung von Cd verursacht bei allen Proben Probleme, wobei die extrem geringe Konzentration von ca. 10ppb auch schwer reproduzierbar ist. Es wird deutlich, dass sich die Zusammensetzung der a- und b-Probe für die Keramikmembranen nicht wesentlich unterscheidet und dass die Adsorption im Rahmen des

Analysenfehlers vernachlässigt werden kann. Einzig die Ti-Membran scheint zur Desorption von Cr zu neigen. Der Mehrbefund an Cu aus den statischen Versuchen relativiert sich während der Filtrationsversuche. Bei den Polymermembranen zeigen sich hingegen deutliche Unterschiede. Während die PA-Membran im statischen Versuch die Metallkonzentrationen kaum beeinflusst, ist im Filtrationsversuch ein Defizit für alle bestimmten Ionen von 10 bis 15% zu erkennen. Demgegenüber sind die Wiederfindungsraten bei Kontakt mit der CA-Membran schon beim statischen Versuche nur noch bei ca. 80% und bei der Filtration werden bis zu 50% abgetrennt. Das bedeutet, dass die Polymermembranen bei der Filtration der Modelllösung deren Zusammensetzung deutlich verändern, was für die geplante Anwendung unzulässig ist.

Da die Adsorption von Ionen auf Oberflächen maßgeblich von der Oberflächenladung bzw. dem **Zetapotenzial des Materials** bestimmt wird, ist von allen in Frage kommenden Membranen das Zetapotenzial über einen pH-Bereich von 2,5 bis 11 aufgenommen worden. Hintergrund ist die pH-Abhängigkeit des Zetapotenzials vieler Materialien. So kann in einigen Fällen nicht nur die Höhe der Potenzialdifferenz sondern auch das Vorzeichen durch pH-Wert Verschiebung verändert werden. Um Adsorption durch elektrostatische und elektrokinetische Wechselwirkungen zu verhindern, sollte die Oberfläche zu den entsprechenden Ionen gleich geladen sein, was eine Abstoßung zur Folge hat. Um Wechselwirkungen jeglicher Art mit den Ionen zu minimieren, ist ein Zetapotenzial von 0mV (iep) optimal, weil hier weder Abstoßung noch Anziehung stattfinden. Die Ergebnisse der Zetapotenzialbestimmung über den pH-Bereich sind in Abb. 79 für alle untersuchten Membranmaterialien dargestellt.

Wie deutlich zu erkennen ist, haben die beiden Polymermembranen im Test keinen isoelektrischen Punkt im untersuchten pH-Bereich. Während die PA-Membran ein positives Vorzeichen aufweist, ist die CA-Membran negativ. Insgesamt ist das Zetapotenzial beider Membranen über einen weiten Messbereich sehr konstant. Die Resultate der Schwermetall-Adsorptionsversuche lassen sich mit diesen Zetapotenzial-Ergebnissen gut interpretieren. Die PA-Membran mit dem positiven Zetapotenzial-Vorzeichen hat bei der Schwermetallmodelllösung für deutlich weniger Verluste gesorgt, als die negative CA-Membran.

Die drei Keramikmembranen im Test sind im Zetapotenzial-Verlauf kaum voneinander zu unterscheiden. Im pH-Bereich von 3 bis 7 weisen sie ein leicht positives Zetapotenzial auf,

während es bei pH-Werten von 8 bis 11 leicht negativ ist. Der isoelektrische Punkt ist für die 7-Al und die 5-Ti bei pH 7, für die 20-Al bei 7,5. Da es sich bei den drei Membranen um gebrannte Metalloxide handelt, sind die geringen Unterschiede nicht überraschend. Die Metall-Adsorptionsversuche wurden mit leicht angesäuerter Modelllösung durchgeführt, weshalb die Metallionen auch nicht auf den, unter diesen Versuchsbedingungen positiven Keramikmembranen adsorbierten.

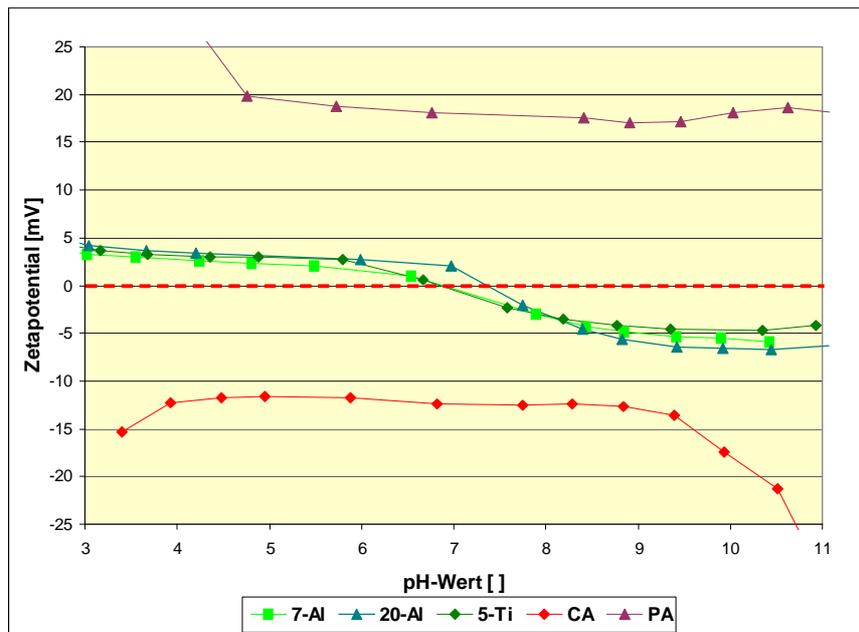


Abb. 79 Ergebnisse der Zetapotenzialbestimmung über den gesamten pH-Bereich

Aus diesen Voruntersuchungen, in Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Kapitel 5 wurde geschlossen, dass die Keramikmembranen für das Trennproblem Schwermetall-Störstoffe besser geeignet sind als die untersuchten Polymermembranen, da deren Adsorptionsneigung geringer und das Zetapotenzial einstellbar ist. Zwar sind die Permeabilitäten der untersuchten Keramikmembranen wesentlich kleiner, aber die selektive Trennung ohne Beeinträchtigung der Schwermetalle in den zu reinigenden Wässern ist für diese Anwendung entscheidend.

Alle weiteren Untersuchungen wurden primär mit der 7-Al Membran durchgeführt, da sie in der Summe die günstigsten Eigenschaften gezeigt hat. Für Kontroll- und Vergleichsmessungen wurden die anderen Membranen jedoch vereinzelt mit untersucht.

6.2.2 Experimente

Alle an dieser Stelle durchgeführten Experimente dienen der Optimierung der Filtrationsbedingungen für das Trennproblem Schwermetall-Störstoffe. Dabei galt es immer

in erster Linie darauf zu achten, dass der Schwermetallgehalt der zu filtrierenden Lösungen nicht verändert wird. Dazu sollte die Membranoberfläche so vorbehandelt bzw. konditioniert werden, dass weder die Schwermetalle noch die Tenside adsorbieren. Des Weiteren musste die später vollautomatische Reinigung zwischen den einzelnen Filtrationsproben so gestaltet werden, dass keine Verschleppungen von Rückständen oder Reinigungsmedien zur nächsten Probe auftreten können. Die Untersuchungen wurden in zwei Phasen unterteilt:

- Zu Beginn sollte der Einfluss von verschiedenen Konditionierungs- und Reinigungsverfahren auf die Membranpermeabilität und die Tensidadsorption von Modelltensiden untersucht werden, um
- im Anschluss das Verhalten bei realen Abwasserproben zu testen und optimal einstellen zu können.

Bei jedem Experiment wurde zunächst die Reinwasserpermeabilität der Membran mit MQ bestimmt. Dazu wurde die Membran so lange mit MQ betrieben, bis sich ein konstanter Fluss eingestellt hat. Anschließend wurde entweder verdünnte Salzsäure (pH 3) oder MQ zur Konditionierung der Membranoberfläche für ca. 10 Minuten filtriert. Die Wahl der pH-Werte lässt sich mit dem Verlauf der Zetapotenzialkurven der Materialien erklären. Da die Höhe der Potenzialdifferenzen insgesamt bei den ausgewählten Membranen sehr klein ist, sollten mit dem gewählten pH-Wert 3 die grundlegenden Reaktionen verdeutlicht werden. In der näheren Umgebung des isoelektrischen Punktes (MQ) sind die elektrokinetischen Effekte so gering, dass weder Tenside noch Schwermetalle adsorbiert werden sollten. Eine Konditionierung mit Lauge war nicht sinnvoll, da hier das Zetapotenzial der 7-Al negativ wird und somit die Gefahr der Schwermetall-Adsorption besteht. Während der nachfolgenden Tensidfiltration wurde sowohl der Fluss als auch die Permeatkonzentration des Tensids bestimmt. Es kamen die gleichen Modelltenside wie in Kapitel 5 zum Einsatz. Beide Tensidlösungen wurden in Konzentrationen von 10ppm eingesetzt, da dies den durchschnittlichen Tensidkonzentrationen in den untersuchten Prozess- und Abwässern entsprach und die CMC beider Modelltenside deutlich unterschreitet.

Die anschließende Reinigung fand ebenfalls mit verdünnter Salzsäure und/oder Natronlauge und MQ statt, wobei auch hier wieder die Permeabilität bestimmt wurde, welche zur Auswertung auf die Anfangspermeabilität normiert wurde. Zur Reinigung wurden verschiedene Reinigungsmittel-Kombinationen verwendet, die entgegen der Filtrationsrichtung (Rückspülung) und teilweise auch quer zur Membranoberfläche geführt wurden.

Im zweiten Versuchsteil wurde die Tensid-Modelllösung durch die angesäuerte Abwasserprobe ersetzt, welche vor und nach der Filtration auf Tensid- und Schwermetallgehalt analysiert wurde.

6.3 Maximierung der Wechselwirkungen (vorgeschaltete Adsorption)

6.3.1 Auswahl von Materialien

Im zweiten Teil der Aufgabenstellung soll ein Weg gefunden werden, die oberflächenaktiven Substanzen in einem, der Membranfiltration vorgeschalteten Schritt durch schnelle und selektive Adsorption abzutrennen. Hierdurch soll die Membran weitestgehend vor den störenden Tensiden geschützt werden, damit Foulingeffekte vermieden werden.

Wie in den Kapiteln 4 und 5 gezeigt, adsorbieren die untersuchten Tenside auf den Polymermaterialien mehr als auf den Keramiken. Diese Adsorption ist jedoch nicht ausreichend, um die Tenside quantitativ und selektiv aus der Lösung zu entfernen. Dafür stehen verschiedene andere polymere Materialien im Handel zur Verfügung, die als Granulat oder Pulver zur mehr oder weniger selektiven Abtrennung von Organik aus Lösungen im Allgemeinen dienen – so genannte **Adsorberharze**. Die meisten Adsorbermaterialien für die Entfernung von Organik basieren auf Kunstharz und können durch die Wahl der Rohstoffe, der Brückenbildner und der Vernetzung für ganz bestimmte Zwecke zugeschnitten werden [Erwe, 2005]. Diese Polymerisations- und Polykondensationsharze zeichnen sich durch eine große chemische und mechanische Stabilität sowie hohe Kapazität und Arbeitsgeschwindigkeit aus [Erwe, 2005]. An der Oberfläche können, je nach Porengröße und Millieubedingungen, die verschiedensten organischen Verbindungen adsorbiert und beim Reinigen auch desorbiert werden. Das wichtigste Ausgangsmaterial für die chemisch und thermisch stabileren Polymerisationsharze ist das Styrol, welches mit sich selbst und mit Divinylbenzol (DVB) als Brückenbildner polymerisiert wird (vgl. Abb. 80).

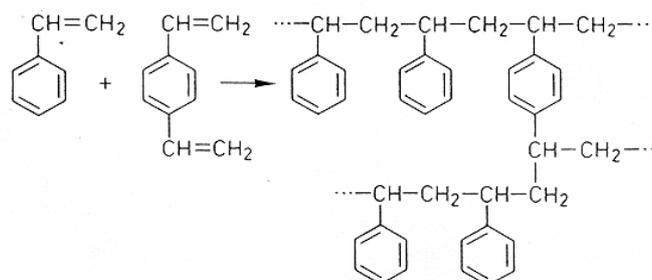


Abb. 80 vereinfachte Darstellung der Polymerisation von Styrol und DVB [Erwe, 2005]

Die makroporen (makroretikularen) Harze zeichnen sich gegenüber den Gelharzen zusätzlich durch eine großporige Struktur mit großen inneren Oberflächen sowie eine überaus gleichmäßige äußere Form aus. Die größere Porosität macht das Eindringen von großen organischen Molekülen möglich, die auf diese Weise besser adsorbiert werden können.

Für die in dieser Arbeit betrachtete Anwendung, die Trennung von organischen Störstoffen von der schwermetallhaltigen Lösung, ist es besonders wichtig, dass das Adsorberharz möglichst keine funktionellen Gruppen aufweist. Saure Kationenaustauschergruppen würden die Schwermetalle adsorbieren und somit deren Konzentration verändern. Dem gegenüber besteht bei basischen Anionenaustauschern die Gefahr, dass es zu einer Konkurrenzreaktion bei der Adsorption zwischen anionischen Tensiden und den Anionen der gelösten Salze kommt, so dass die Tenside möglicherweise nicht quantitativ oder nur abhängig von der Salzkonzentration entfernt werden. Bei rein polymeren, nichtionogenen Adsorberharzen findet die Adsorption der Organik ausschließlich über die hydrophoben Wechselwirkungen von Harz und Kohlenwasserstoffkette (z.B. Tensidschwanz) statt. Auf diese Weise werden auch andere organische Verbindungen mit aus der Lösung adsorbiert, die die weiteren Filtrations- oder Analysenschritte behindern könnten. Somit wurden für die Untersuchungen drei nichtionische Adsorbermaterialien ausgewählt, zwei davon auf Polystyrolbasis und eines auf Kohlenstoffbasis, sowie ein schwach basischer Adsorber mit Polystyrolmatrix und tertiären Amingruppen als Anionenaustauscher (vgl. Tab. 11).

Tab. 11 verwendete Adsorbermaterialien für die Tensidentfernung

Bezeichnung	interne Bezeichnung	Lieferant	Matrix	mittl. Porendurchmesser
AMERLITE XAD4	XAD4	ROHM+HAAS	pStyDVB	10nm
LEWATIT VP OC 1064 MD PH	LEW1064	LANXESS	pStyDVB	5-10nm
LEWATIT MP 62	MP62	LANXESS	pSty-tert. Amin	makroporös
LEWATIT AF5	AF5	LANXESS	Kohlenstoff-Basis	8nm

(pStyDVB: Polystyrol mit Divinylbenzol verlinkt; pSty-tert. Amin: Polystyrolbasis mit schwach basischen, tertiären Amingruppen als Anionenaustauscher)

6.3.2 Experimente

Alle Experimente zum Adsorptionsverhalten der in Tab. 11 ausgewählten Materialien wurden mit den Abwasserproben des ausgewählten Partnerbetriebes durchgeführt. Eine Modellierung mit Schwermetall- und Tensidlösungen erschien hier aufgrund der äußerst komplexen Zusammenhänge der Adsorptionsvorgänge nicht sinnvoll. Für alle Versuche wurde die unbehandelte Abwasserprobe hinsichtlich Schwermetallgehalt mittels AAS und Tensidgehalt mittels photometrischer Messung analysiert. Im Vergleich dazu wurden die mit den Adsorbentien behandelten Proben analog analysiert, um die Schwermetallwiederfindung und den Tensidrückhalt bestimmen zu können (vgl. Kapitel 6.2.2). In den Versuchsserien wurden sowohl die **Kontaktzeit** von Adsorbent und Abwasser, als auch die **Menge an Adsorbent** pro Abwasservolumen variiert, um die jeweils optimalen Adsorptionsbedingungen ermitteln zu können. Die Versuche fanden in Bechergläsern statt, wobei die Mischung während der gesamten Zeit gerührt wurde. Die bereits im Vorfeld leicht angesäuerte Abwasserprobe wurde in 10 bis 100ml Einheiten verwendet. Die Adsorbentien sind vor Versuchsbeginn in größeren Mengen nach Herstellervorschrift von Produktionsrückständen gereinigt und in MQ feucht, kühl und dunkel aufbewahrt worden. Zum Versuch wurde dann die entsprechende Menge feuchten Materials ohne überstehendes MQ eingewogen. Zur Berechnung der Beladung wurde im Anschluss über den durchschnittlichen Wassergehalt (Herstellerangabe) auf das tatsächliche Gewicht zurückgerechnet. Diese Vorgehensweise war notwendig, da zum einen die sehr kleinen benötigten Mengen einzeln nicht homogen zu reinigen sind und weil zum anderen die trockenen Materialien aufgrund von elektrostatischer Aufladung nur schwer handhabbar sind. Erst nach Auswahl des am besten geeigneten Adsorbentien wurden auch Versuche in Adsorbentensäulen durchgeführt.

Die Konditionierungs- und Reinigungsuntersuchungen mit Spülzyklen aus MQ und verdünnter Natronlauge, sowie die Adsorptionstests mit Modelltensiden zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen fanden ebenfalls nur mit dem final ausgewählten Adsorbent statt. Die Kontaktzeit wurde über die Fließgeschwindigkeit durch die Adsorbentensäule geregelt und die benötigten Spülmengen wurden auf das Bettvolumen (BV) des Adsorbent bezogen. Um die Konditionierung des Adsorbent, ähnlich wie bei den Membranmaterialien in Kapitel 6.2 gezielt steuern zu können, wurde auch an dieser Stelle das Zetapotenzial der Materialien über einen pH-Bereich von 2 bis 11 aufgenommen. Besonderer Wert wurde auf die Zwischenspülungen und die Reinigung der Adsorbent gelegt, da auch bei mehrmaliger Verwendung des Adsorbent keine Proben- oder Laugereste in der Säule verbleiben oder durch die nächste Probe desorbiert werden dürfen.

7. Ergebnisse und Diskussion der Anwendungsbeispiele

7.1 Minimierung der Wechselwirkungen durch gezielte Konditionierung

Mittels der Konditionierung der Membranoberfläche sollen die Selektivität der Trennung und die Filtrationsleistung, d.h. Permeabilität und Reinigungserfolg optimiert werden. Wie die Ergebnisse in Kapitel 5 gezeigt haben, kann insbesondere über das Zetapotenzial die Adsorption von Tensiden beeinflusst werden. Je nach Adsorptionsmechanismus und adsorbierter Menge wirkt sich dies deutlich auf die Permeabilität und die Verblockung der Membranporen aus. Das Zetapotenzial zahlreicher Materialien, besonders das von Metalloxiden, ist pH-abhängig und kann bei entsprechender pH-Verschiebung das Vorzeichen wechseln. Das ist die Grundlage der hier angestrebten Oberflächen-Konditionierung.

In Anbetracht der Charakterisierungsergebnisse und des hier vorliegenden Trennproblems *Schwermetall – organische Störstoffe* wurde für diese Untersuchungen die keramische Scheibenmembran 7-AI ausgewählt. Diese Membran gehört zu den hydrophilen, feinen Ultrafiltrationsmembranen und hat im pH-Bereich von 2 bis 6 ein leicht positives Zetapotenzial, weshalb die später zu analysierenden Schwermetallionen ungehindert permeieren können. Größere organische Substanzen können hingegen durch Größenausschluss zurückgehalten werden. Die untersuchten Tenside werden durch das niedrige Zetapotenzial nur in vernachlässigbaren Mengen adsorbiert und durch die Porengrößenverteilung der Membran geringfügigen zurückgehalten.

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss von verschiedenen Vorbehandlungen und Reinigungszyklen auf die Permeabilität der Membran und den Rückhalt von Tensiden verdeutlicht werden. Zu Beginn werden wieder Tensid-Modelllösungen verwendet, um die Auswirkungen auf die beiden Tensidklassen getrennt betrachten zu können. Im Anschluss wird die originale Abwasserprobe des Partnerbetriebes untersucht. Zur Konditionierung wird die Membran einmal nur mit MQ und im Vergleich dazu mit verdünnter Salzsäure (pH 3) betrieben. Die Säure soll das leicht positive Zetapotenzial der Membranoberfläche verstärken, um den Tensidrückhalt durch Adsorption zu steigern und eine mögliche Schwermetalladsorption weiter zu verringern.

Bei der Filtration der Tensidlösung wurde in keinem Versuch innerhalb von 10 bis 15 Minuten ein stabiler Fluss erreicht. Die Filtrationsdauer wurde dennoch nicht verlängert, da (im Rahmen des Projektes) nur geringe Probenmengen und somit der Kurzzeitkontakt des

Tensids mit der Membran von besonderem Interesse war. Konstante Flüsse und die Einstellung eines Gleichgewichts sind hingegen für Langzeitfiltrationen von Proben mit konstanter Zusammensetzung, wie z.B. bei der Aufbereitung von Produktströmen von Bedeutung. Ausschlaggebend für die Bewertung der Filtrationskurven waren der Kurvenverlauf innerhalb der vorgegebenen Zeit und der Endpunkt.

Die Ergebnisse werden zur besseren Übersicht wieder getrennt nach anionischem und nichtionischem Tensid dargestellt und ausgewertet. Da sich die folgenden Messserien stark in der Filtrationszeit der einzelnen Lösungen unterscheiden, wurde zum besseren Vergleich der Diagramme auf eine Zeitskala verzichtet.

7.1.1 anionisches Tensid

In Abb. 81 ist der Einfluss der **neutralen bzw. der sauren Konditionierung** auf den Filtrationsfluss des anionischen Tensids in einer Lösung von 10ppm durch die 7-AI Membran dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Tensidflüsse in beiden Versuchen kaum unterscheiden. Zwar ist der Tensidfluss nach MQ-Konditionierung anfangs noch deutlich höher, sinkt aber während der Filtration auf dasselbe Niveau von 85% Reinwasserfluss, wie nach Säure-Konditionierung. Der Säurefluss selbst lag stets nur bei 90% des Reinwasserflusses, wodurch der Anfangsfluss der Tensidlösung etwas herabgesetzt wird.

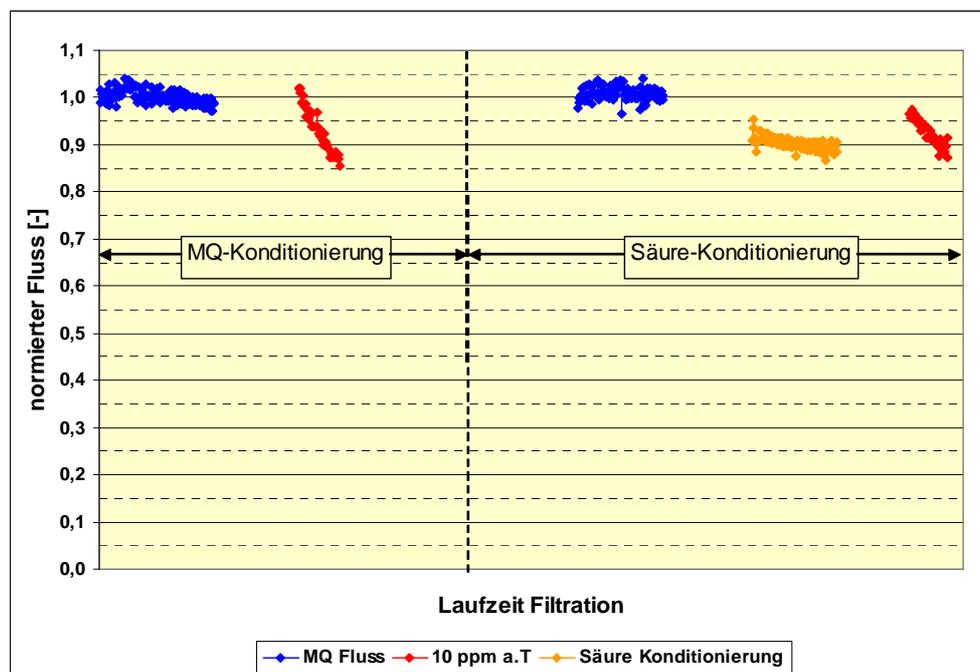


Abb. 81 Auswirkung von neutraler und saurer Membrankonditionierung auf den Fluss von anionischem Tensid durch die 7-AI Membran

Die Bestimmung der Tensidkonzentration im Permeat zeigt für beide Konditionierungsarten keinen nennenswerten Unterschied. Nach der MQ-Spülung wird ein Rückhalt von 12,9% erreicht, wohingegen nach der Säure-Spülung 14,2% zurückgehalten werden (vgl. Tab. 13). Somit hat die Vorspülung der Membran mit Säure keinen deutlichen Effekt auf das Filtrationsverhalten der Tensidlösung. Da die Zetapotenzialveränderung zwischen pH 3 und pH 6 mit ca. 3mV auch nur sehr klein ist, ist dieses Ergebnis plausibel.

Die **Reinigung durch Rückspülung** wurde zuerst nur mit einem Zyklus von Säure oder Lauge durchgeführt. In Abb. 82 sind die Ergebnisse, getrennt nach Säure- und Lauge-rückspülung dargestellt. Auch hier wurden jeweils zwei Versuche durchgeführt; einmal mit MQ-Konditionierung und zum Vergleich mit Säure-Konditionierung. Bei der **Säure-Spülung** links in Abb. 82 ist zu erkennen, dass der Reinwasserfluss in beiden Fällen nicht wieder erreicht wurde. Jedoch werden in Kombination mit der MQ-Konditionierung etwa 95% des Reinwasserflusses erzielt, wohingegen nach der Säure-Konditionierung nur 87% möglich werden. Insgesamt ist der Flussrückgang während der Säure-Konditionierung noch etwas stärker als im ersten Versuch (vgl. Abb. 81). Daher unterscheiden sich auch die Kurvenverläufe der Tensidflüsse. Der Rückgang des Tensidflusses in Versuch 1 ist insgesamt wieder etwas größer, endet allerdings oberhalb von 85%, während bei Versuch 2 der Fluss von Beginn an kleiner ist. Die Tensidrückhalte sind trotz der unterschiedlichen Konditionierung in Versuch 1 und 2 nur minimal verschieden (vgl. Tab. 12).

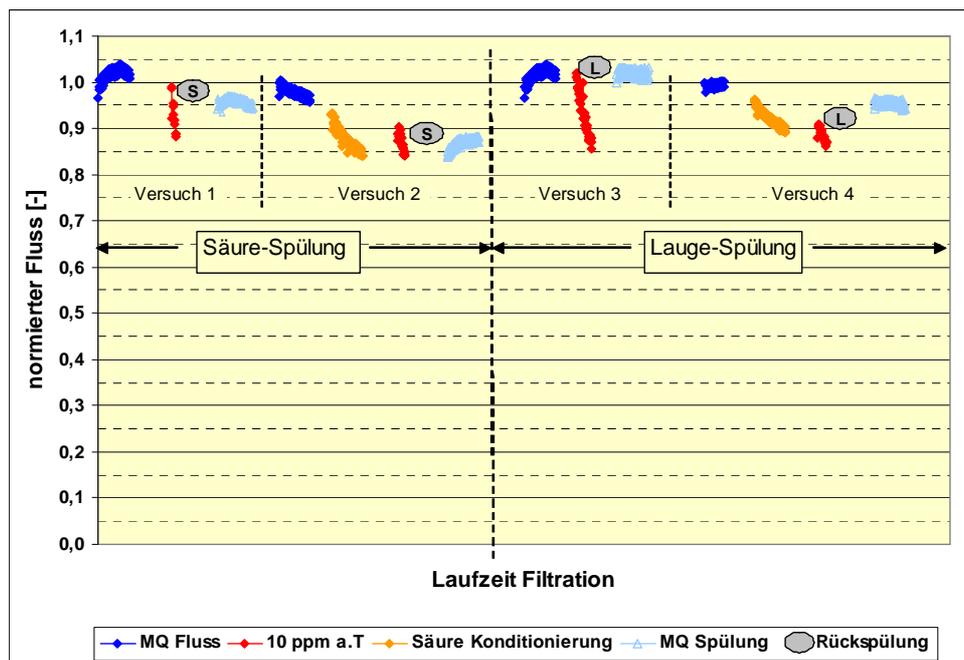


Abb. 82 Reinigungserfolg von Salzsäure und Natronlauge hinsichtlich MQ-Fluss-Regenerierung nach Filtration des anionischen Tensids; mit Einbeziehung der beiden Konditionierungsverfahren

Die **Lauge-Spülung** ist dem gegenüber offensichtlich effektiver, da der MQ-Endfluss in Versuch 3 100% und in Versuch 4 trotz Säure-Konditionierung 95% erreicht. Die Tensid-Filtrationskurven zeigen erneut das typische Bild: mit MQ-Konditionierung größere Flussdifferenz zwischen Beginn und Ende, aber mit Säure-Konditionierung vergleichbarer Endwert. Auch die Rückhaltergebnisse in Tab. 12 zeigen solch ein Bild.

Daraus lässt sich schließen, dass zum einen die Konditionierung einen, wenn auch geringen, Einfluss auf das Filtrationsverhalten des Tensids hat, da der Anfangswert nach der MQ-Konditionierung immer erkennbar höher liegt, als nach Säure. Zum anderen ist der MQ-Endfluss nach neutraler Konditionierung (Versuch 1 und 3), unabhängig von der Reinigungslösung, in beiden Versuchen größer als nach saurer Konditionierung. Das deutet darauf hin, dass das anionische Tensid nach Säure-Konditionierung nicht wesentlich mehr, aber fester adsorbiert. Des Weiteren zeigt Abb. 82, dass die Rückspülung mit Lauge zu höheren MQ-Endflüssen führt.

Tab. 12 Rückhalt für das anionische Tensid während der Reinigungsversuche

Versuch	Rückhalt in %	Versuch	Rückhalt in %
1	12,9	5	12,5
2	15,3	6	11,9
3	11,5	7	12,1
4	13,5	8	14,6

Im zweiten Teil der Reinigungsuntersuchung wurden Salzsäure und Natronlauge kombiniert angewendet: Im ersten Versuch zunächst Lauge und anschließend Säure (L/S) und im nächsten Versuch erst Säure, dann Lauge (S/L). Die Ergebnisse der normierten Flüsse sind in Abb. 83 zu sehen.

Das Filtrationsverhalten der Tensidlösung nach den beiden Konditionierungsvarianten wird in diesen Versuchen ein weiteres Mal bestätigt. Die Tensidrückhalte sind ebenfalls vergleichbar (vgl. Tab. 12). Die kombinierte Reinigung mit Salzsäure und Natronlauge zeigt für alle durchgeführten Varianten die besten Ergebnisse für den MQ-Endfluss. Es werden in allen Versuchen mindestens 95% des Reinwasserflusses erreicht. Die Tendenz aus den Versuchen 1 bis 4 setzt sich hier fort, indem die Versuche 7 und 8, bei denen die Lauge zuletzt eingesetzt wird, die Reinwasserwerte wieder erreichen.

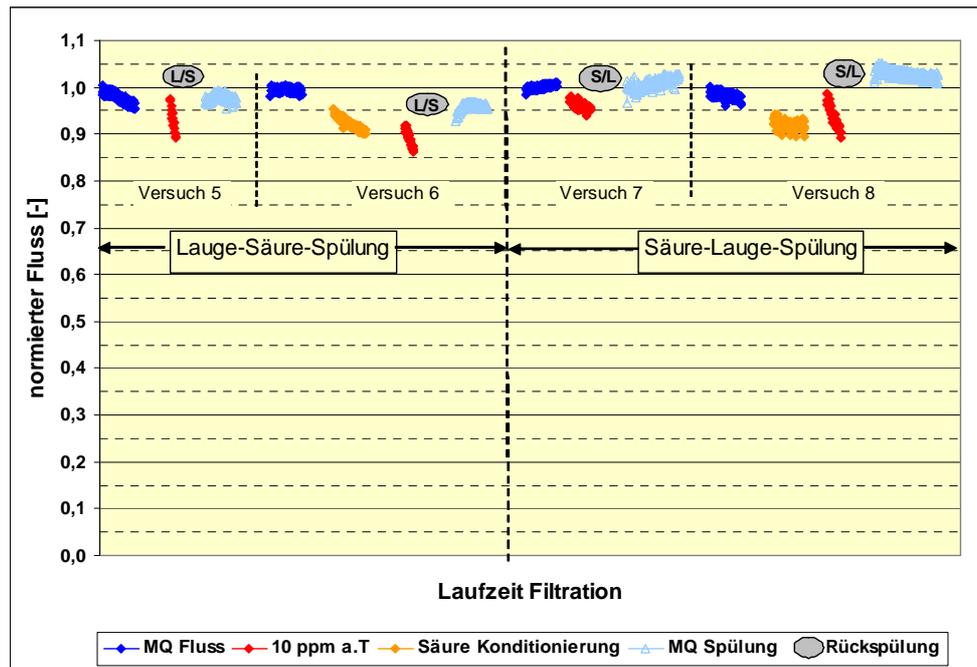


Abb. 83 Reinigungserfolg bei kombinierter saurer und basischer Rückspülung hinsichtlich MQ-Fluss-Regenerierung nach Filtration des anionischen Tensids; mit Einbeziehung der beiden Konditionierungsverfahren

Da die Reinigungswirkung von Versuch 3 und 7 nahezu identisch ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Säure-Rückspülung vor der Lauge-Rückspülung kaum einen Effekt hat. Ähnliches zeigt sich auch bei Versuch 4 und 8, sowie beim Vergleich von Versuch 3 und 5 bzw. 4 und 6.

Für den Betrieb der Membran mit dem anionischen Tensid ergibt sich somit:

- eine optimale Kombination aus MQ-Konditionierung und Lauge-Rückspülung;
- wobei die Konditionierung den Fluss und den Rückhalt des Tensids nicht beeinflussen kann, aber
- der MQ-Endfluss nach der Reinigung wieder dem Reinwasserwert entspricht.

7.1.2 nichtionisches Tensid

In Abb. 84 sind die Ergebnisse der **neutralen und der sauren Konditionierung** für den Fluss des nichtionischen Tensids durch die 7-AI dargestellt.

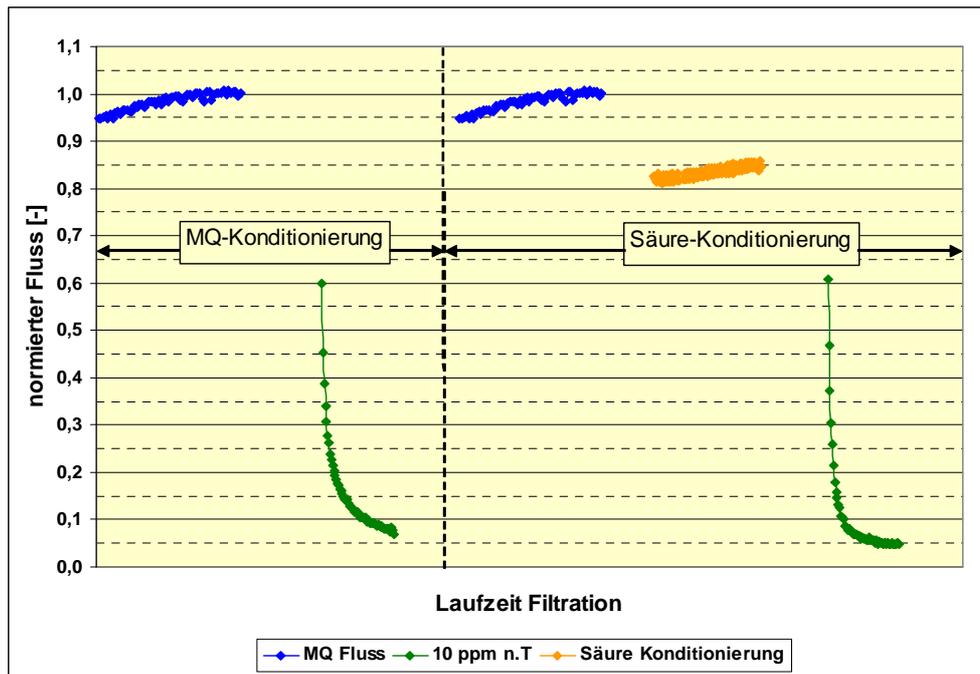


Abb. 84 Auswirkung von neutraler und saurer Membrankonditionierung auf den Fluss von nichtionischem Tensid und anschließender MQ-Filtration

Der Kurvenverlauf der Tensidlösung ist für beide Konditionierungsmethoden nahezu identisch. Sofort mit Einsetzen der Filtration bricht der Fluss auf unter 10% des Reinwasserflusses ein und stabilisiert sich erst bei ca. 5%. Nach der sauren Konditionierung, rechts in Abb. 84, ist der Flusseinbruch noch etwas steiler, stabilisiert sich aber auch etwas schneller. Die Säure-Filtration selbst verläuft, genau wie bei den vorhergehenden Versuchen, zwischen 80 und 85% des Reinwasserflusses. Der Tensidrückhalt unterscheidet sich in diesem Versuch erheblich von dem für das anionische Tensid. Während das anionische Tensid nur zu ca. 15% durch die 7-AI zurückgehalten werden konnte, werden hier Rückhalte von 98,5% nach der MQ-Konditionierung und 96,7% nach der Säure-Konditionierung erreicht (vgl. Tab. 13).

Tab. 13 Übersicht des ermittelten Tensidrückhalts für die einzelnen Konditionierungsschritte

Konditionierung	Rückhalt in %	
	anionisches Tensid	nichtionisches Tensid
MQ (neutral)	12,9 %	98,5 %
Säure	14,2 %	96,7 %

Die Konditionierung mit MQ oder Salzsäure hat demnach keinen messbaren Einfluss auf das Filtrationsverhalten der nichtionischen Tensidlösung.

Die in Abb. 85 dargestellten Flussverläufe der Versuche 1-4 des nichtionischen Tensids zeigen die Auswirkungen der Säure- bzw. der Lauge-Rückspülung auf den MQ-Endfluss.

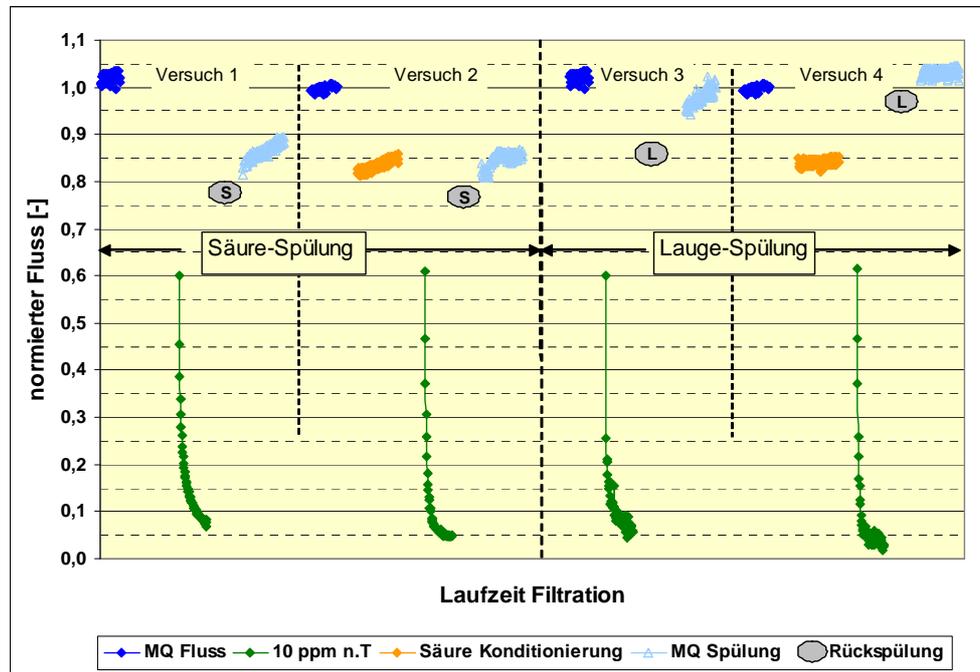


Abb. 85 Reinigungserfolg von Salzsäure und Natronlauge hinsichtlich MQ-Fluss-Regenerierung nach Filtration des nichtionischen Tensids; mit Einbeziehung der beiden Konditionierungsverfahren

Unabhängig von der Konditionierung geht bei allen vier Versuchen der Tensidfluss deutlich zurück. Es können jedoch durch Rückspülung der Membran wieder MQ-Flüsse von über 80% erreicht werden. In Versuch 1, nach MQ-Konditionierung und Säure-Rückspülung, erreicht der MQ-Fluss knapp 90%, während bei Versuch 2, nach Säure-Konditionierung und – Rückspülung, nur etwa 85% erzielt werden. Die Lauge-Rückspülung erweist sich auch im Fall der nichtionisches Tensids hinsichtlich des MQ-Flusses effektiver. Der Reinwasserfluss wird nach beiden Konditionierungsmethoden wiederhergestellt. Die in Tab. 14 aufgeführten Ergebnisse der Tensidrückhalt-Bestimmung zeigen für alle vier Versuche keine signifikanten Unterschiede.

Tab. 14 Rückhalt für das nichtionische Tensid während der Reinigungsversuche

Versuch	Rückhalt in %	Versuch	Rückhalt in %
1	98,7	5	98,0
2	96,0	6	95,3
3	98,7	7	98,7
4	97,3	8	96,6

Die hier angewandten Konditionierungsmethoden haben demnach keinen Einfluss auf den Rückhalt des nichtionischen Tensids. Dies entspricht dem Ergebnis für das anionische Tensid.

Die Ergebnisse für die kombinierte Rückspülung mit Säure und Lauge in unterschiedlicher Reihenfolge sind in Abb. 86 zu sehen.

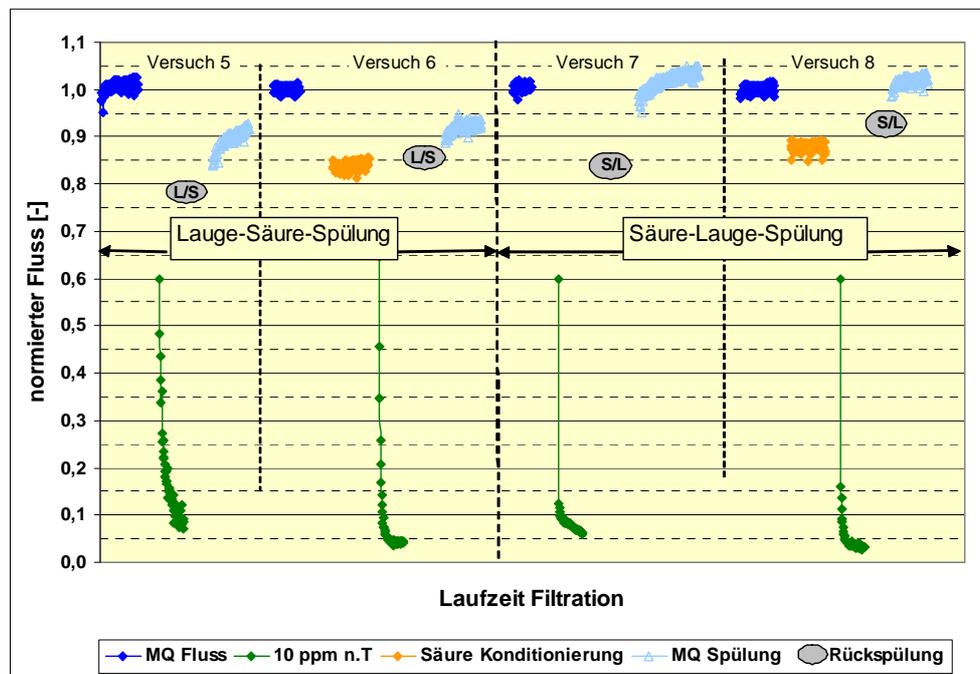


Abb. 86 Reinigungserfolg bei kombinierter saurer und basischer Rückspülung hinsichtlich MQ-Fluss-Regenerierung nach Filtration des nichtionischen Tensids; mit Einbeziehung der beiden Konditionierungsverfahren

Vergleichbar zu den Ergebnissen des anionischen Tensids zeigt sich auch hier, dass die Reihenfolge Lauge-Säure, dargestellt mit den Versuchen 5 und 6, zu weniger hohen MQ-Endflüssen führt als die Kombination Säure-Lauge in den Versuchen 7 und 8. Die Rückhaltergebnisse für das nichtionische Tensid aus den Versuchen 1-4 können durch die Ergebnisse der Versuche 5-8 bestätigt werden.

Daraus kann geschlossen, dass:

- die beiden Konditionierungsmethoden keinen Einfluss auf den Rückhalt des nichtionischen Tensids haben;
- der Flussrückgang bei der Filtration des nichtionischen Tensids weniger auf Adsorption, als auf Rückhalt und Deckschichtbildung zurückzuführen ist, da andernfalls keine so schnelle und effektive Reinigung möglich wäre;

- die Säure-Konditionierung eine ähnliche, aber weniger ausgeprägte Wirkung auf die Filtration des nichtionischen Tensids hat, weil sich die MQ-Endflüsse von Versuch 1 und 2 bzw. 3 und 4 nicht wesentlich voneinander unterscheiden und
- auch für das nichtionische Tensid die Lauge-Rückspülung einen besseren MQ-Endfluss ermöglicht als die Säure-Rückspülung.

Aus diesen Untersuchungen lässt sich ableiten, dass bei Verwendung der 7-AI Membran zur Filtration von tensidhaltigen Lösungen eine Kombination aus MQ-Konditionierung und Lauge-Rückspülung optimal ist. Damit sind sowohl die Tensidflüsse während der Filtration als auch die MQ-Flüsse nach Reinigung am höchsten, was einen Langzeitbetrieb der Membran ermöglicht. Die Untersuchungen mit den Tensid-Modelllösungen haben weiterhin gezeigt, dass die Konditionierung mit MQ oder verdünnter Salzsäure keinen signifikanten Einfluss auf den Rückhalt der beiden Tenside hat. Begründet werden kann dies mit der geringen Änderung des Zetapotenzials der 7-AI Membran in dem untersuchten pH-Bereich.

7.1.3. Kontrolle des Konditionierungsergebnisses an einer realen Abwasserprobe

Die Untersuchungen in Kapitel 7.1.1 und 7.1.2 haben ergeben, dass für die 7-AI Membran bei der Filtration von tensidhaltigen Lösungen eine MQ-Konditionierung und zur Reinigung eine Natronlaugeespülung am effizientesten für das Filtrationsverhalten sind. Um die Übertragbarkeit dieses Ergebnisses auf die ausgewählte Abwasserprobe zu überprüfen, wurde diese einmal nach der MQ-Konditionierung der Membran und einmal nach der Säure-Konditionierung filtriert. Nach der Lauge-Spülung wurde in beiden Fällen erneut MQ filtriert. Dabei wurde der Fluss aller Filtrationsmedien aufgezeichnet und die Konzentrationsänderung der Tenside und einiger Schwermetalle bestimmt. In Abb. 87 sind die auf den Reinwasserfluss normierten Flüsse nach der MQ-Konditionierung dargestellt, in Abb. 88 entsprechend für die Versuchsreihe mit der Säure-Konditionierung.

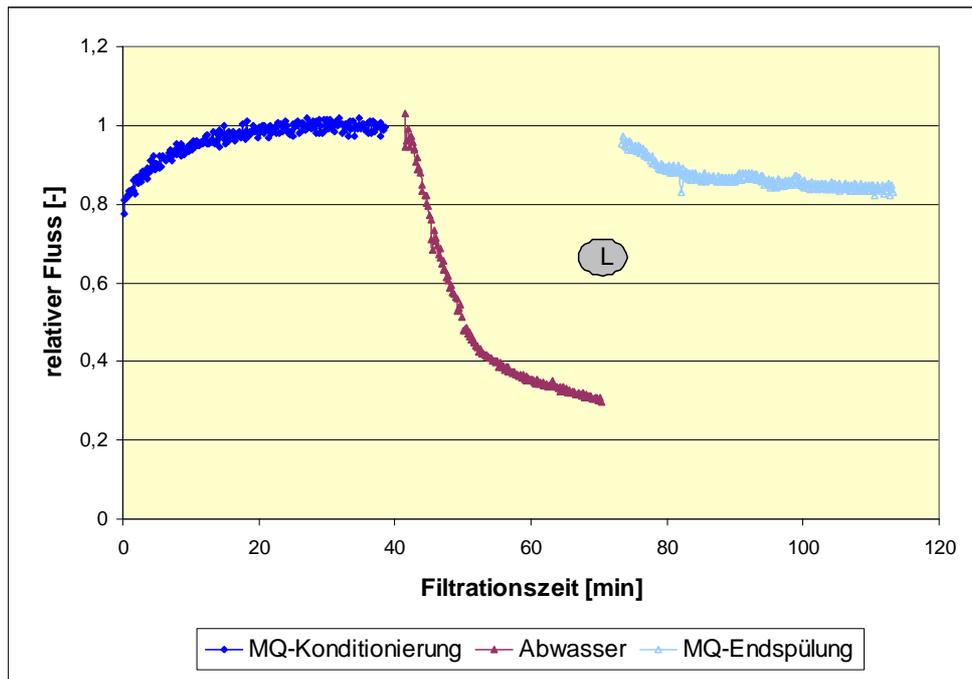


Abb. 87 Filtrationsverlauf mit Abwasserprobe nach MQ-Konditionierung der 7-AI (L-Laugerückspülung)

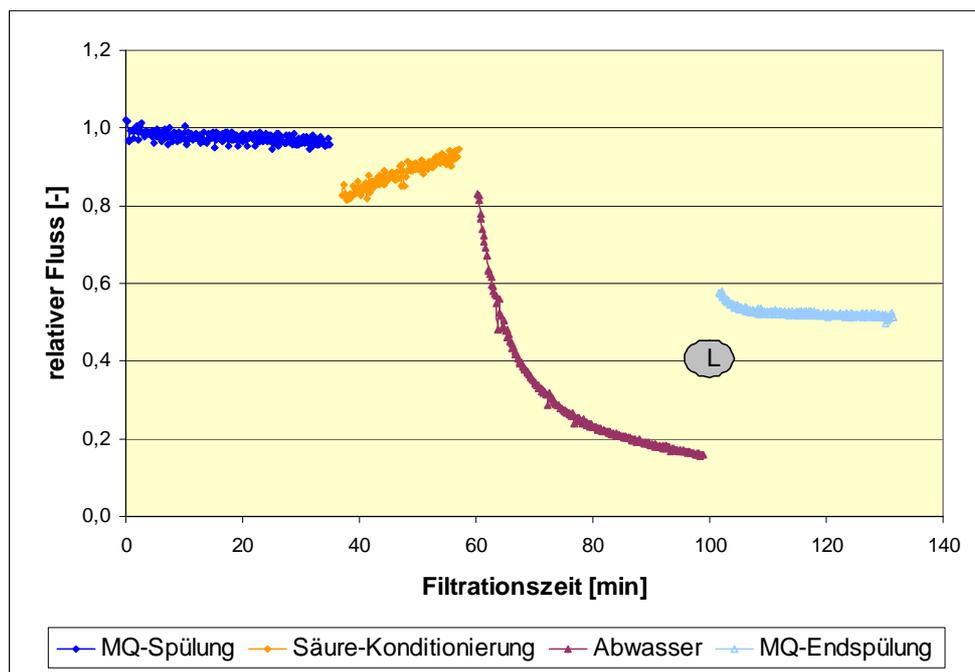


Abb. 88 Filtrationsverlauf mit Abwasserprobe nach Säure-Konditionierung der 7-AI (L-Laugerückspülung)

Beiden Abbildungen ist zu entnehmen, dass sich das Filtrationsverhalten der Membran bei diesem Abwasser weitgehend unabhängig von der Konditionierung verhält. Der Fluss geht nach der MQ-Konditionierung sehr schnell auf 30% und nach der Säure-Konditionierung auf etwas unter 20% des Reinwasserflusses zurück. Der Säure-Fluss selbst fällt, wie bei den Modelluntersuchungen auch, etwas geringer als der Reinwasserfluss aus, weshalb der

Abwasserfluss bereits bei einem kleineren Fluss beginnt. Der Kurvenverlauf der Abwasserfiltration gleicht dem der nichtionischen Tenside in Kapitel 7.1.2 in besonderem Maße. Die Analytik des Abwassers ergibt anionische und nichtionische Tenside im gleichen Konzentrationsbereich (vgl. Tab. 15). Der Effekt der Lauge-Spülung auf den MQ-Fluss am Ende des Versuches verdeutlicht den einzigen Unterschied der beiden Versuchsreihen. Im ersten Versuch mit MQ-Konditionierung werden ca. 90% des Reinwasserflusses, im zweiten Versuch trotz Lauge-Spülung nur etwa 50% erreicht. Diese drastische Differenz konnte bei den Modelluntersuchungen nicht festgestellt werden und ist folglich weniger auf die einzelnen enthaltenen Tenside zurückzuführen. Auch war bei den Modelluntersuchungen nicht relevant, wie sich Tensidmischungen bei der Filtration verhalten. An dieser Stelle ist zudem zu berücksichtigen, dass Abwässer eine ganze Reihe verschiedener anderer Chemikalien enthalten, die aufgrund ihrer Vielzahl nicht alle auf ihre Wechselwirkungen mit der Membran untersucht werden können.

Für das ausgewählte Abwasser bestätigt sich, trotz einiger unbekannter Einflüsse von Abwasserinhaltsstoffen, das Ergebnis der Modelluntersuchungen hinsichtlich der Konditionierungs- und Reinigungsmethode für eine optimale Membranregenerierung.

Neben der Optimierung des Membranflusses ist die **Selektivität der Abtrennung** bei dieser Anwendung von besonderem Interesse. Dazu wurden die beiden Abwasserproben 1 und 2 vor und nach der Filtration auf einige wichtige Inhaltsstoffe analysiert. Um den organischen Anteil des Abwassers zu beschreiben, sind die Summenparameter

- nichtionische Tenside
- anionische Tenside
- TOC und
- CSB

bestimmt worden, während für die im Projekt im Vordergrund stehenden Schwermetalle

- Nickel
- Zink und
- Mangan

analysiert wurden. Die Analysenergebnisse von Feed- und Permeatproben sowie die daraus errechneten Rückhalte für die einzelnen Parameter sind in Tab. 15 und Tab. 16, getrennt nach Organik und Anorganik aufgeführt.

Tab. 15 Analytikergebnisse der Feed- und Permeatproben beider Versuche für die Organikabtrennung

Probe	n.T.	Rückhalt	a.T.	Rückhalt	TOC	Rückhalt	CSB	Rückhalt
	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]
Feed 1	12,85		8,39		60		231	
Permeat nach MQ	11,77	8,4	7,03	16,2	55	8,3	205	11,3
Feed 2	11,87		8,67		62		253	
Permeat nach Säure	10,89	8,3	6,54	24,6	58	6,5	216	14,6

Tab. 16 Analytikergebnisse der Feed- und Permeatproben beider Versuche für die Schwermetallabtrennung

Probe	Ni	Rückhalt	Zn	Rückhalt	Mn	Rückhalt
	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]
Feed 1	0,51		0,59		0,18	
Permeat nach MQ	0,50	2,0	0,55	6,8	0,17	5,6
Feed 2	0,50		0,98		0,21	
Permeat nach Säure	0,48	4,0	1,01	-3,1	0,19	9,5

Aus den Analytikergebnissen wird klar, dass die Zusammensetzung beider Abwasserproben im unbehandelten Zustand nahezu identisch ist. Das trifft nicht für alle Abwässer dieses Betriebes zu, ist jedoch sehr wichtig für den direkten Vergleich beider Versuchsserien.

Im Einzelnen wird deutlich, dass die im Abwasser enthaltenen **nichtionischen Tenside** zu weniger als 10% in beiden Versuchen abgetrennt werden. Damit wird zum einen das Ergebnis der Modelluntersuchungen bestätigt, dass die Konditionierung bei dieser Anwendung keinen Einfluss auf die Abtrennung hat. Zum anderen lässt sich daraus schließen, dass es sich bei dem gewählten Modelltensid nicht, oder nicht ausschließlich um die im Abwasser enthaltenen, nichtionischen Tenside handelt, da die 7-AI Membran das Modelltensid zu über 95% abtrennen kann. Es müssen also deutlich kürzere hydrophile und/oder hydrophobe Gruppen vorhanden sein, die die Tenside sterisch kleiner und damit membrangängig machen. Die **anionischen Tenside**, die im gleichen Konzentrationsbereich wie die nichtionischen vorliegen, werden nach MQ-Konditionierung zu 16% und nach Säure-Konditionierung sogar zu 26% abgetrennt. Dies ist hinsichtlich der Größenordnung der Abtrennung vergleichbar zu den entsprechenden Modellversuchen. Hier zeigt sich jedoch ein Einfluss der Konditionierungsmethode. Durch die Säure-Konditionierung und die damit verbundene Verschiebung des Zetapotenzials der Membranoberfläche zu positiveren Werten ist eine größere Adsorption des entgegengesetzt geladenen Tensids möglich und führt somit zu einem verbesserten Rückhalt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Zusammensetzung der Abwasserprobe und die Wechselwirkungen der Bestandteile untereinander die Ursache für den größeren Einfluss des Zetapotenzials bei dieser Versuchsreihe sind. Hier sind

insbesondere die verschiedenen Salze und deren Konzentrationen ausschlaggebend, welche die Tensideigenschaften beeinflussen [Rupprecht, 1981; Paria, 2003; Paria, 2004; Myers, 2005].

Die berechneten Rückhalte für die **Summenparameter TOC und CSB** sind für beide Versuchsreihen jeweils vergleichbar. Da die Abwasserproben neben den Tensiden noch andere organische Verbindungen wie z.B. Fette, Alkohole u.ä. enthalten, ist der Effekt des anionischen Tensids hier nicht mehr erkennbar. Die Membrankonditionierung hat an dieser Stelle keinen messbaren Einfluss.

Die Analytikergebnisse zeigen, dass trotz des auffälligen Flussrückgangs auf unter 30% des Anfangswertes, die Tenside und auch andere organische Bestandteile nur unzureichend zurückgehalten werden. Als Gründe für den Flussrückgang können demnach Gelschichtbildung und Porenverblockung ausgeschlossen werden, da diese Effekte einen maßgeblichen Einfluss auf den Rückhalt der Membran haben. Ähnlich wie bei den Modelluntersuchungen in Kapitel 5 muss auch hier die Oberflächenhydrophobisierung zur Erklärung herangezogen werden. Der Vergleich von Kontaktwinkelmessungen an einer neuen und einer mit Abwasser genutzten 7-Al Membran bestätigt dies (vgl. Abb. 89).

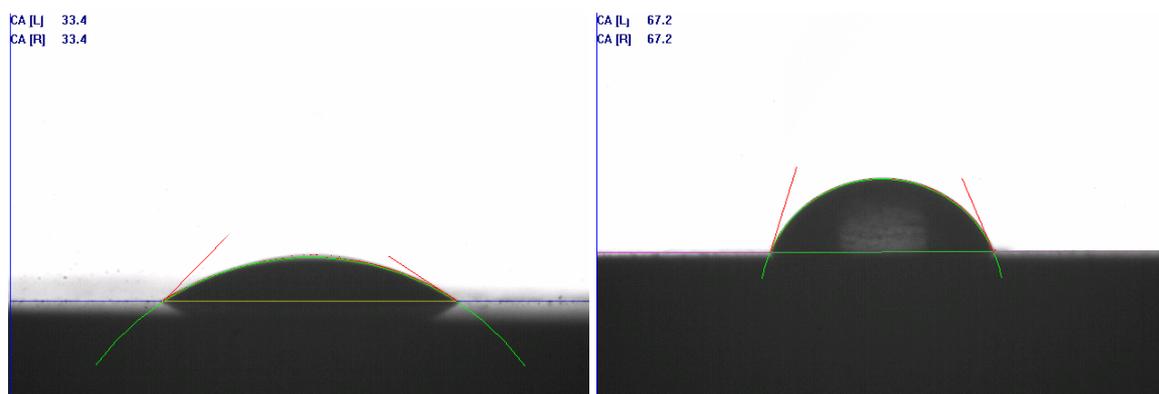


Abb. 89 Kontaktwinkel der 7-Al im Vergleich; links: neue Membran; rechts: nach Filtration von Abwasser

Während sich der 3µl große Wassertropfen auf der neuen Membran ausbreitet und dabei einen Kontaktwinkel von 33,4° bildet, ist die Kontaktfläche auf der gebrauchten Membran deutlich kleiner und es ergibt sich ein Kontaktwinkel von 67,2°. Die Membranoberfläche ist durch den Kontakt mit dem Abwasser wesentlich hydrophober geworden, wodurch der Fluss durch die Membran minimiert wurde. Der Rückhalt für die organischen Abwasserbestandteile wird davon jedoch nicht beeinflusst.

Die in Tab. 16 gezeigten Rückhalte für die ausgewählten **Schwermetalle** verdeutlichen, dass die 7-Al Membran weder Nickel, noch Zink oder Mangan in signifikanten Größenordnungen zurückhält. Selbst geringste Gehalte können mit der AAS sicher nachgewiesen werden. Die beiden Konditionierungsmethoden haben auch hier keinen Einfluss.

Insgesamt ist festzustellen, dass die ausgewählte 7-Al Membran selektiv organische Abwasserbestandteile abtrennt ohne dabei den Schwermetallgehalt zu beeinflussen. Die Trennleistung für die Organik, insbesondere für die Tenside ist jedoch mit 25% und kleiner viel zu gering, um von einer effektiven Abtrennung von Störstoffen zu sprechen.

Im Vergleich dazu wurde die Abwasserprobe durch eine **PA-Membran** filtriert. Dabei blieb der Filtrationsfluss über den gesamten Zeitraum sehr stabil, wie in Abb. 90 zu sehen ist. Dies entspricht den Ergebnissen der Modelluntersuchungen der Polymermembran für geringe Tensidkonzentrationen (vgl. Kapitel 5).

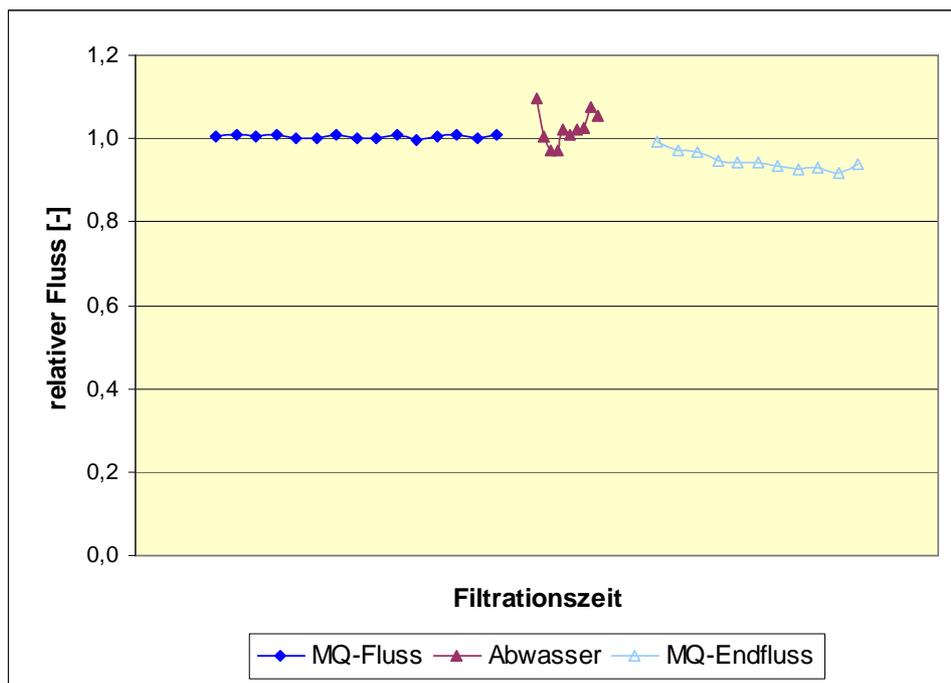


Abb. 90 Filtrationsverlauf der Abwasserprobe durch die PA-Membran

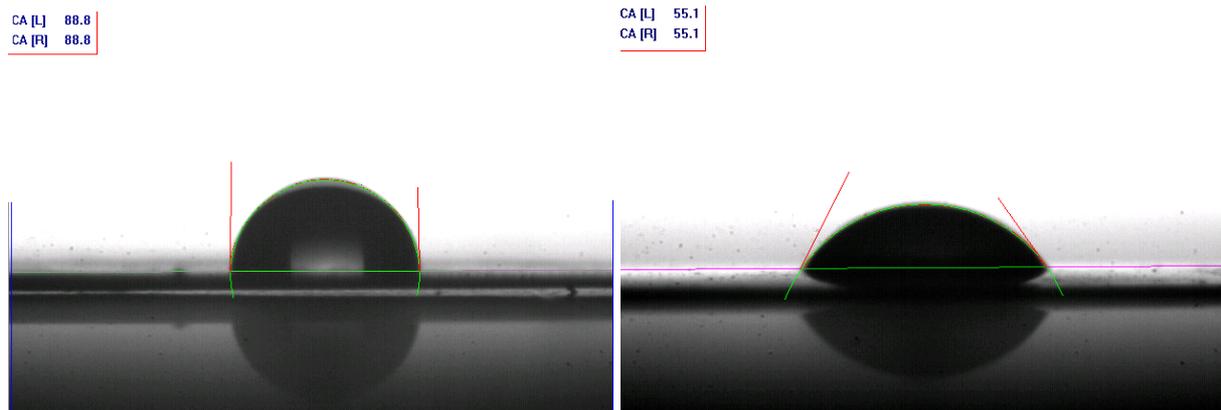
Die Ergebnisse der vergleichenden Analytik der Feed- und Permeatzusammensetzung sind in Tab. 17 dargestellt. Der Rückhalt der PA-Membran für die nichtionischen wie auch die anionischen Tenside ist mit 40% bzw. 30% deutlich größer als der Rückhalt durch die 7-Al. Die Gehalte der Summenparameter CSB und KW können ebenfalls mit der PA-Membran sehr gut reduziert werden.

Tab. 17 vergleichende Analysenergebnisse der Feed- und Permeatzusammensetzung der Abwasserprobe bei Filtration durch die PA-Membran

Feed Permeat	nichtion T	Rückhalt	anion T	Rückhalt	CSB	Rückhalt	KW	Rückhalt
	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]
	12,8		5,0		164,0		34,1	
	7,6	40,8	3,5	29,6	54,5	66,8	5,3	84,5

Feed Permeat	Ni	Rückhalt	Zn	Rückhalt	Mn	Rückhalt
	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]
	0,52		0,76		0,24	
	0,38	26,9	0,49	35,5	0,19	20,8

Die Kontaktwinkelanalyse der neuen und der gebrauchten PA-Membran zeigt, dass der stabile Probenfluss trotz gutem Organikrückhalt durch die Hydrophilisierung der Membranoberfläche zustande kommt (vgl. Abb. 91). Durch den Kontakt mit der Abwasserprobe ändert sich der Kontaktwinkel der Oberfläche mit Wasser von 89° auf 55°.

**Abb. 91** Kontaktwinkel der PA-Membran im Vergleich; links: neue Membran; rechts: nach Filtration von Abwasser

Da die PA-Membran aber auch 20 bis 35% der analysierten Metallionen zurückhält, ist die Trennung nicht mehr selektiv (vgl. Tab. 17). Diese Membranfiltration soll die Probenvorbereitung für die automatische Schwermetallanalytik darstellen, wodurch eine solche Veränderung der Schwermetallzusammensetzung unzulässig ist. Die Ergebnisse stehen insgesamt jedoch in sehr guter Übereinstimmung mit den Modelluntersuchungen in Kapitel 5 und den Voruntersuchungen in Kapitel 6.2.

7.2 Maximierung der Wechselwirkungen durch gezielte Materialauswahl und Konditionierung

Ziel dieser Untersuchungen ist es, die Wechselwirkungen zwischen Tensiden und porösen Oberflächen zu maximieren, um die Adsorption zu verbessern. Dieser Schritt soll in Form einer Adsorbersäule der Membranfiltration vorgeschaltet werden, damit Foulingphänomene durch Tenside an der Membran verhindert werden. Für die Anwendung im Projekt ist dabei zu beachten, dass die Schwermetalle der Abwasserprobe in keinem Falle zusammen mit den Tensiden adsorbiert werden. Aus diesem Grund ist die Vorauswahl der Adsorbermaterialien auf polymere, nichtionogene Adsorberharze gefallen.

Im folgenden Kapitel sollen zunächst:

- die tatsächlichen Trenneigenschaften der ausgewählten Adsorber verglichen werden,
- um im Anschluss die Eigenschaften des leistungsfähigsten Adsorbers im Test hinsichtlich der Tensidadsorption genauer darzustellen.
- Zum Abschluss wird die Leistungsfähigkeit des Kombi-Systems Tensidadsorber – Keramikmembran für die Abwasservorbehandlung zur Schwermetallanalytik nachgewiesen.

7.2.1 Vergleich der Trenneigenschaften der ausgewählten Adsorber

Die in Tab. 11 zusammengestellten Adsorbermaterialien wurden zuerst, ähnlich wie die Membranmaterialien, auf die pH-Abhängigkeit ihres **Zetapotenzials** untersucht, um Konditionierungsmöglichkeiten der Oberflächeneigenschaften aufzuzeigen. Die Ergebnisse sind in Abb. 92 graphisch dargestellt.

Der einzige, schwach basische Anionenaustauscher **MP62** im Test zeigt über den untersuchten pH-Bereich ein stabiles, leicht positives Zetapotenzial von 2mV. Das Ansteigen der Potentialdifferenz bei pH-Werten größer 9 ist auf erste Auflösungserscheinungen des Materials zurückzuführen. Dieser Adsorber ist demnach nicht über das Zetapotenzial konditionierbar.

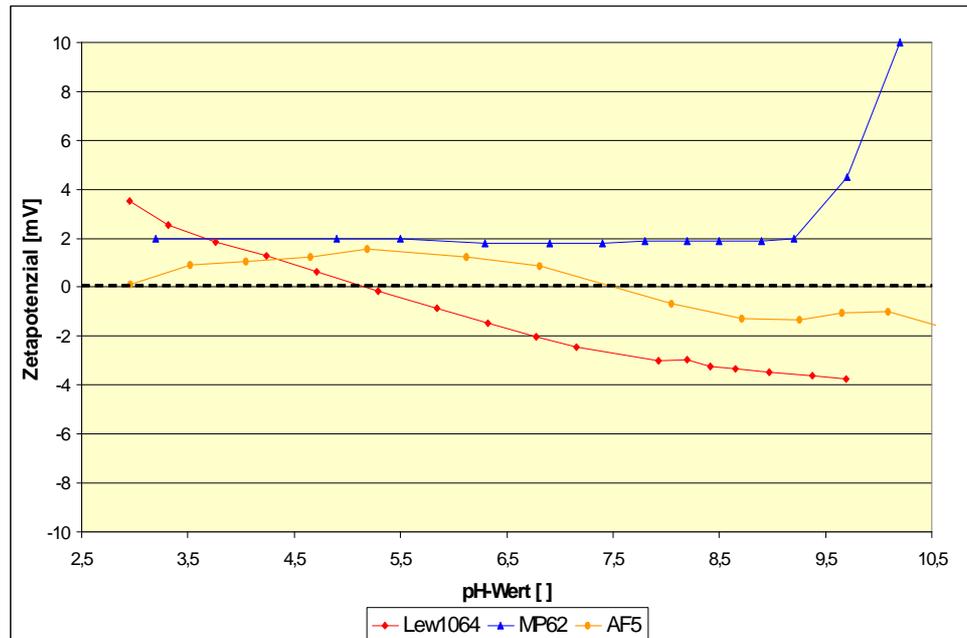


Abb. 92 pH-Abhängigkeit des Zetapotenzials der Adsorbentmaterialien Lew1064, MP62 und AF5

Im Gegensatz dazu verhält sich das Zetapotenzial des nichtionogenen Adsorbent **Lew1064** besonders pH-abhängig. Im sauren Bereich erreicht es bei pH 3 eine Potenzialdifferenz von +4mV. Bei pH 5 liegt bereits der isoelektrische Punkt und bei weiter steigenden pH-Werten sinkt das Zetapotenzial stetig bis auf -4mV. Somit lässt sich bei diesem Material das Zetapotenzial mit dem pH-Wert nicht nur ändern, sondern auch im Vorzeichen umkehren. Diese Eigenschaft ist für hier vorgesehene Konditionierungsuntersuchungen sehr wichtig. Für die Anwendung im Projekt bedeutet dieses Ergebnis, dass der Adsorbent nur bei pH-Werten < 5 mit der Probe in Kontakt kommen darf, da sonst die Gefahr der Schwermetalladsorption besteht. Die chemische Zusammensetzung und die mikroporöse Struktur des **XAD4** Granulats sollte der des Lew1064 weitestgehend entsprechen. Es war jedoch nicht möglich das Zetapotenzial dieses Adsorbent aufzunehmen, da die Einzelmessungen durch sehr hohe Asymmetriepotenziale gestört wurden. Hohe Asymmetriepotenziale ergeben sich durch Abweichungen der Messergebnisse der beiden im System vorhandenen Messelektroden und weisen auf Störungen z.B. durch Materialeigenschaften oder die ungleichmäßige Durchströmung der Messzelle hin. Die daraus folgenden Streuungen der Einzelergebnisse machen sowohl eine sinnvolle Mittelwertbildung als auch ein gesichertes Endergebnis unmöglich. Aus diesem Grund fehlt der Adsorbent in Abb. 92 und die Eigenschaften können nur anhand des Lew1064 abgeschätzt werden. Der auf Kohlenstoff basierende Adsorbent **AF5** zeigt in dieser Untersuchung ebenfalls ein leicht pH-Wert abhängiges Zetapotenzial, wobei auch hier hohe Asymmetriepotenziale einen störenden Einfluss hatten. Abb. 92 ist zu

entnehmen, dass das Zetapotenzial im sauren Bereich bis hin zu pH 7,5 leicht positiv ist und bei weiter steigendem pH-Wert negativ wird. Alle Messwerte bewegen sich dabei im Rahmen von +2mV bis -2mV, so dass auch hier eine Konditionierung der Oberfläche hinsichtlich elektrokinetischer Eigenschaften möglich ist.

Die Zetapotenzialuntersuchungen haben insgesamt ergeben, dass alle ausgewählten Adsorber aufgrund ihrer elektrokinetischen Eigenschaften geeignet sind, im pH-Bereich < 5 die Tenside und andere Organik durch Adsorption aus dem Abwasser abzutrennen, ohne die Schwermetallkonzentration zu beeinflussen.

Im nächsten Schritt soll die tatsächliche **Trennleistung** der Adsorber bestimmt werden. Für diese Untersuchung stand ein gemischtes, unbehandeltes Abwasser des Partnerbetriebes zur Verfügung, welches mit konzentrierter Salzsäure zur Konservierung auf pH 3 eingestellt war. Je 200ml dieser Probe wurden zum abgewogenen Adsorber dosiert und für je 5 und 10 Minuten gerührt. Da sich alle verwendeten Adsorber innerhalb weniger Sekunden ohne Rühren absetzten, konnte eine Probe des Überstandes für die Analytik mit einer Spritze abgezogen werden. Außer der Kontaktzeit wurde auch die Adsorbermenge pro Abwasserprobe systematisch zwischen 10, 15 und 20g variiert. Die angesäuerte Abwasserprobe sowie die mit Adsorber behandelten Proben wurden auf anionischen und nichtionischen Tensidgehalt, TOC, Nickel, Zink und Mangan analysiert, um die Konzentrationsveränderungen durch die entsprechende Behandlung bestimmen zu können. Mit Hilfe der Analysenergebnisse wurde der Rückhalt der sechs genannten Komponenten errechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 18 zusammengefasst.

Organikrückhalt

Die anionischen Tenside werden vom XAD4 zu maximal 20% adsorbiert, während die anderen Adsorber 70 bis 80% aus der Lösung entfernen können. Die nichtionischen Tenside werden nur vom Lew1064 und AF5 zu 80% und mehr reduziert. Der TOC Gehalt der Proben ändert sich hingegen bei allen Versuchen nur minimal. Einzig das AF5 erreicht Rückhalte bis maximal 30%. Aus diesen Werten ergibt sich, dass die beiden Adsorber Lew1064 und AF5 die organischen Bestandteile der Abwasserprobe am besten entfernen können und mit ihrer Trennleistung weit über den Ergebnissen der 7-AI Membran liegen.

Tab. 18 Analytikergenergebnisse und berechneter Rückhalt für die Abwasserinhaltsstoffe nach Adsorberbehandlung

	Probe	anion. T Rückhalt		niction T Rückhalt		TOC Rückhalt		Ni Rückhalt		Zn Rückhalt		Mn Rückhalt	
		(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppb)	(%)
XAD 4	15g 5min	7,9	16%	54,1	19%	1960	-3%	4,9	55%	11,9	5%	219	-3%
	15g 10min	7,6	19%	52,9	21%	1890	1%	6,0	47%	11,9	5%	192	10%
	20g 5min	7,6	19%	56,3	16%	1890	1%	4,9	55%	11,5	8%	230	-8%
	20g 10min	7,2	23%	51,2	24%	1880	2%	7,0	38%	14,2	-14%	239	-12%
	10g 5min	8,4	11%	57,6	14%	1900	1%	7,8	31%	12,1	3%	255	-20%
	10g 10min	8,5	10%	56,9	15%	1970	-3%	11,1	2%	12,0	4%	223	-5%
LEW 1064	10g 5min	4,2	66%	6,6	87%	1710	14%	13,2	3%	14,4	1%	250	-13%
	10g 10min	2,5	80%	2,5	95%	1730	13%	13,5	1%	14,2	2%	247	-11%
	15g 5min	3,3	73%	5,8	89%	1660	16%	13,5	1%	14,2	2%	244	-10%
	15g 10min	3,4	72%	0,4	99%	1750	12%	13,5	1%	14,7	-1%	235	-6%
	20g 5min	3,5	71%	2,4	95%	1770	11%	13,9	-2%	14,3	1%	235	-6%
	20g 10min	3,9	68%	0,1	100%	1730	13%	12,9	5%	14,4	1%	235	-6%
AF5	10g 5min	4,8	61%	23,2	56%	1500	24%	16,4	-21%	14,7	-1%	275	-24%
	10g 10min	2,8	77%	9,6	82%	1520	23%	42,6	-213%	14,7	-1%	268	-21%
	15g 5min	3,1	75%	11,5	78%	1450	27%	31,2	-129%	14,3	1%	276	-24%
	15g 10min	2,9	76%	3,1	94%	1500	24%	59,3	-336%	14,2	2%	285	-28%
	20g 5min	3,5	71%	9,4	82%	1440	27%	64	-371%	14,9	-3%	325	-46%
	20g 10min	2,8	77%	3,0	94%	1390	30%	74,9	-451%	14,5	0%	285	-28%
MP62	10g 5min	3,5	71%	32,8	37%	1860	6%	10,5	23%	13,6	6%	315	-42%
	10g 10min	3,5	71%	30,5	42%	1880	5%	3,3	76%	13,9	4%	308	-39%
	15g 5min	2,8	77%	30,9	41%	1820	8%	5,5	60%	13,1	10%	310	-40%
	15g 10min	2,8	77%	27,3	48%	1850	7%	7	49%	13,1	10%	305	-37%
	20g 5min	2,4	80%	29,7	43%	1750	12%	5,3	61%	12,8	12%	300	-35%
	20g 10min	2,8	77%	26,3	50%	1790	10%	3,5	74%	13,0	10%	305	-37%

Metallrückhalt

Die Änderungen der Schwermetallkonzentrationen sollten in diesen Versuchen so gering wie möglich sein. Dies ist besonders gut beim Lew1064 zu sehen, wo sich die Konzentrationen der drei untersuchten Analyten selbst für das im ppb-Bereich vorhandene Mangan nur im Rahmen von < 10% ändern. Das XAD4 adsorbiert Nickel bis zu 50% aus der Lösung, weshalb es für diese Anwendung ungeeignet ist. Der Adsorber AF5 hat offensichtlich keinen Einfluss auf die Zinkkonzentration, desorbiert jedoch in erheblichen Mengen Nickel und Mangan. Die vom Hersteller empfohlene Reinigung und Aktivierung des Materials reichte auch im wiederholten Fall nicht aus, um diese hohen Desorptionsraten abzubauen. Somit ist dieser Adsorber ebenfalls trotz guter Organikrückhalte für die vorgesehene Anwendung ungeeignet. Der Anionenaustauscher MP62 adsorbiert Nickel bis zu 70% und desorbiert Mangan bis zu 40% der Feedkonzentration. Da auch die Organikrückhalte nicht hoch genug waren, ist eine weitere Optimierung für das MP62 nicht sinnvoll.

7.2.2 Optimierung des Lew1064 für die Abwasservorbehandlung

Das **Lew1064** ist der Adsorber mit dem geringsten Einfluss auf die Schwermetalle und mit guten Rückhaltergebnissen für die Tenside und wird deshalb weiteren Optimierungsuntersuchungen unterzogen.

Diese **Optimierung** umfasst:

- die Kontaktzeit des Adsorbers mit dem Abwasser,
- das Mengenverhältnis Abwasser/Adsorber sowie
- die Reinigung und Regenerierung des Adsorbers.

Die **Kontaktzeit** zwischen Adsorber und Abwasser im Becherglas wurde zwischen 1 und 10 Minuten variiert. Das **Mengenverhältnis** beider wurde eingestellt, indem verschiedene Mengen zwischen 0,5 und 20g Adsorber zu 200ml Abwasser zudosiert wurden. Analysiert wurde die Konzentration von nichtionischen und anionischen Tensiden vor und nach der Behandlung. Der daraus errechnete Rückhalt entspricht der Trennleistung des Adsorbers. Die Schwermetallkonzentrationen wurden nur stichprobenartig analysiert, da hier nach den Ergebnissen der Voruntersuchung keine Änderungen zu erwarten waren. Die Analysen der Stichproben haben dies auch bestätigt, so dass von Konzentrationsänderungen < 10% bei diesem Verfahren ausgegangen werden kann. Die Optimierungsergebnisse sind in Abb. 93 und Abb. 94, getrennt nach anionischen und nichtionischen Tensiden graphisch dargestellt.

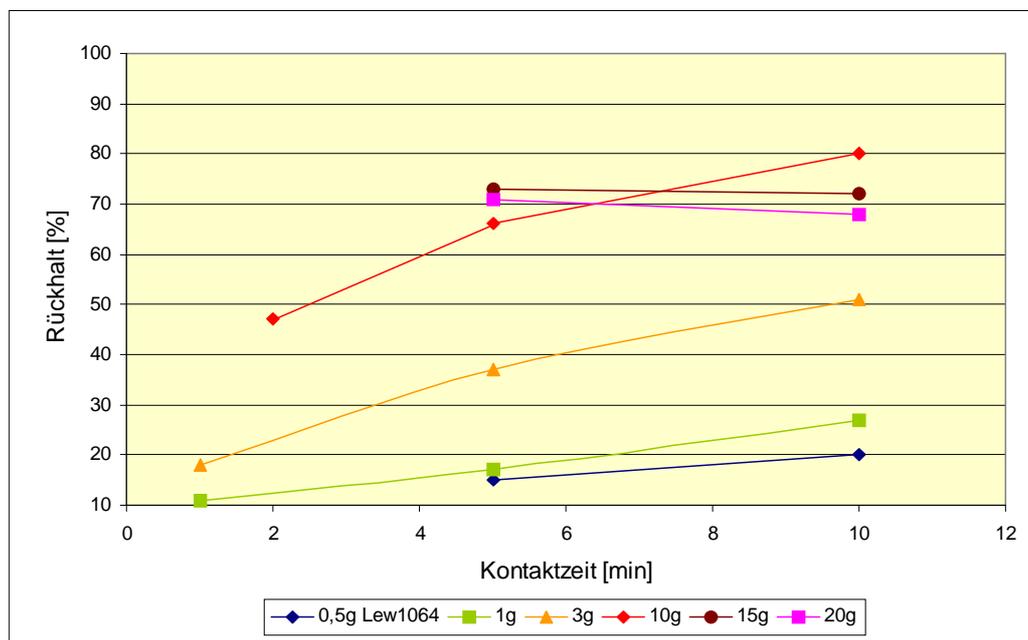


Abb. 93 Abhängigkeit des Tensidrückhalts von Kontaktzeit und Adsorbermenge für die anionischen Tenside

Aus Abb. 93 ist zu entnehmen, dass der Tensidrückhalt mit steigender Kontaktzeit und steigender Adsorbermenge deutlich zunimmt, bis ein kritischer Punkt erreicht ist. Dieser kritische Punkt liegt für die anionischen Tenside in dieser Abwasserprobe bei 15g Lew1064 und 5 Minuten Kontaktzeit. Die 73% Rückhalt können selbst bei längerer Kontaktzeit oder

mehr Adsorber nicht gesteigert werden. Nur die Kombination aus 10g Adsorber und 10 Minuten Kontakt ist mit 80% Rückhalt etwas leistungsfähiger. Da mit Verlängerung der Kontaktzeit und Erhöhung der Adsorbermenge auch das Risiko der Schwermetalladsorption steigt, wurden die erreichten 80% Abtrennung als Optimum akzeptiert.

Für die nichtionischen Tenside können mit diesem Adsorber noch bessere Abtrennungen erreicht werden. Wie in Abb. 94 zu sehen, steigt auch hier der Rückhalt mit der Kontaktzeit und der Adsorbermenge bis zu einem kritischen Punkt. Bei 10 Minuten Kontaktzeit können mit 15g Adsorber 99% der nichtionischen Tenside entfernt werden. Eine Steigerung der Adsorbermenge auf 20g erzielt keinen signifikant besseren Effekt. Bereits mit 10g Adsorber und 10 Minuten Kontaktzeit können 95% dieser Tensidklasse adsorbiert werden. Die letztgenannten Versuchsbedingungen sind auch für die Entfernung der anionischen Tenside aus diesem Abwasser optimal, so dass mit dieser Kombination nahezu 90% des Gesamttensidgehaltes entfernt werden können.

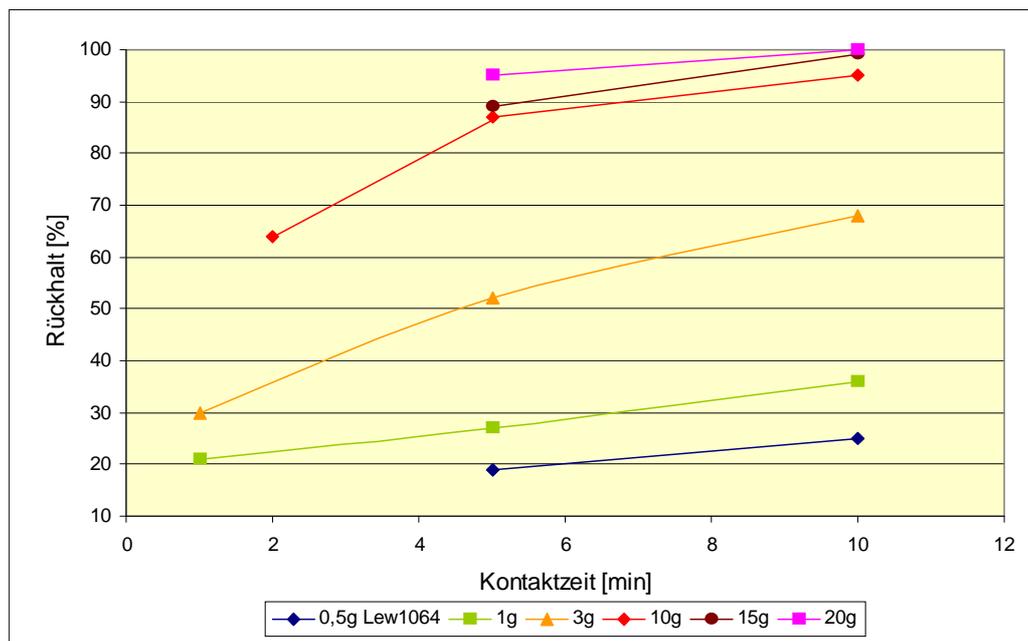


Abb. 94 Abhängigkeit des Tensidrückhalts von Kontaktzeit und Adsorbermenge für die nichtionischen Tenside

Zu einer einwandfreien Funktion des Adsorbers gehört außer der guten Adsorption von Tensiden auch deren einfache und schnelle Desorption. Dadurch wird die **Reinigung und Regenerierung** der Adsorberoberfläche garantiert, so dass das Material in einer vollautomatischen Anlage mehrfach genutzt werden kann.

Gemäß den Hinweisen des Herstellers und nach zahlreichen eigenen Versuchsreihen hat sich für die Regeneration des beladenen Adsorbers verdünnte Natronlauge als effizient erwiesen. Um deren Einfluss bei wiederholten Regenerationsschritten zu überprüfen, wurde eine Serie von Beladungs- und Regenerationszyklen durchgeführt, bei der nach der 1., 10. und 20. Beladung die Tensidkonzentration der Modelllösung und bei der jeweils darauf folgenden Regeneration die Tensidkonzentration und der pH-Wert der letzten 20ml des Spülwassers analysiert wurden. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 19 zusammengefasst.

Tab. 19 Versuchsbedingungen für Langzeit-Regenerationstest des Lew1064

	Konzentration	Menge	Kontaktzeit
Adsorber		10g	
Tensidlösung	10ppm n.T.	je 100ml (12BV)	10min
verd. NaOH	ca. 10^{-4} mol/l	je 50ml (6BV)	10min
MQ		je 100ml (12BV)	3min

(BV: Adsorber-Bettvolumen)

Die Analytikergebnisse der Proben nach dem 1., 10. und 20. Zyklus sind in Tab. 20 gegenübergestellt.

Tab. 20 Analytikergebnisse des Langzeit-Regenerationstests für Lew1064

	nichtion. T. [ppm]	Rückhalt [%]	pH
Tensidlösung	8,9		
Permeat 1	4,8	46,1	
MQ nach Reg. 1	< 0,2		6,7
Permeat 10	4,7	47,2	
MQ nach Reg. 10	< 0,2		6,6
Permeat 20	4,7	47,2	
MQ nach Reg. 20	< 0,2		6,7

Der frisch konditionierte Adsorber ist bei diesem Versuch mit der Tensid-Modelllösung in der Lage, 46% des nichtionischen Modelltensids aus der Lösung abzutrennen. Nach der Regenerierung mit verdünnter Natronlauge und MQ konnten in den letzten 20ml des Spülwassers nur noch weniger als 0,2ppm Tensid nachgewiesen werden, was die Nachweisgrenze der Analysenmethode unterschreitet. Der pH-Wert dieses Spülwassers zeigte, dass die Natronlauge vollständig ausgespült wurde. Somit sind die Mengen bzw. Bettvolumina an Natronlauge und MQ ausreichend, um die Adsorbersäule zu reinigen.

Nach dem 10. Zyklus von Tensidadsorption und Reinigung konnten wiederum 47% des nichtionischen Tensids aus der Modelllösung abgetrennt werden. Die Leistung des Adsorbers ist demnach konstant geblieben. Auch die Qualität des Spülwassers nach der 10. Reinigung ist mit der des 1. in jeder Hinsicht vergleichbar. Die Analyseergebnisse des 20. Zyklus bestätigen die konstante Leistungsfähigkeit von Adsorber und Reinigungsverfahren. Der Langzeitbetrieb einer derartigen Adsorbersäule mit automatisierter Reinigung ist somit möglich. Für den realen Betrieb vor Ort muss individuell geprüft werden, wie viele Zyklen möglich sind und wann der Adsorber ausgewechselt werden muss. Besonders zu beachten sind hier die wechselnde Zusammensetzung und der Trübstoff- bzw. Feststoffgehalt der Abwasserproben. Wenn sich zu viele Schmutzpartikel im Adsorberbett festsetzen, verringern sie die Leistungsfähigkeit des Adsorbers durch Oberflächenbelegung und/oder Porenverstopfung. Durch eine langsame und gründliche Regenerierung des Adsorbers mit Natronlauge und anderen Reinigungsmitteln wie z.B. Methanol außerhalb des Adsorberbettes lassen sich auch grobe Verunreinigungen wieder entfernen, so dass das Adsorbermaterial danach wieder eingesetzt werden kann.

7.2.3 Kombinierte Anwendung von Tensidadsorber und Keramikmembran

Die Anwendung beider Abwasser-Behandlungsmethoden in Kombination soll es ermöglichen, das Abwasser vollautomatisch für die Schwermetallanalytik vorzubereiten. Dabei soll der Adsorber im ersten Schritt hauptsächlich die Tenside durch Adsorption entfernen, welche den Membranfiltrationsprozess und die anschließende Schwermetallanalytik stören. Die Membran wird so vor Fouling durch Tensidadsorption geschützt, wodurch der Filtrationsprozess schneller durchgeführt werden kann und die nachfolgende Membranreinigung effektiver wird. Im zweiten Schritt entfernt die Membran durch Größenausschluss weitere, großmolekulare organische Bestandteile und Trübstoffe aus dem Abwasser, welche die photometrische Schwermetallbestimmung stören.

In Abb. 95 ist der Erfolg der kombinierten Behandlung anhand der Flussentwicklung von Abwasser und MQ dargestellt. Nachdem der Adsorber Lew1064 ca. 90% der Tenside aus dem Abwasser entfernt hat, stabilisiert sich der Abwasserfluss durch die Membran bereits oberhalb von 80% des Reinwasserflusses. Ohne diese Vorbehandlung ist der Abwasserfluss auf 30% zurückgegangen. Durch die Reinigung der Membran mit verdünnter Natronlauge kann im Anschluss der Reinwasserfluss wieder erreicht werden, so dass die Membran für die nächste Abwasserprobe bereit ist.

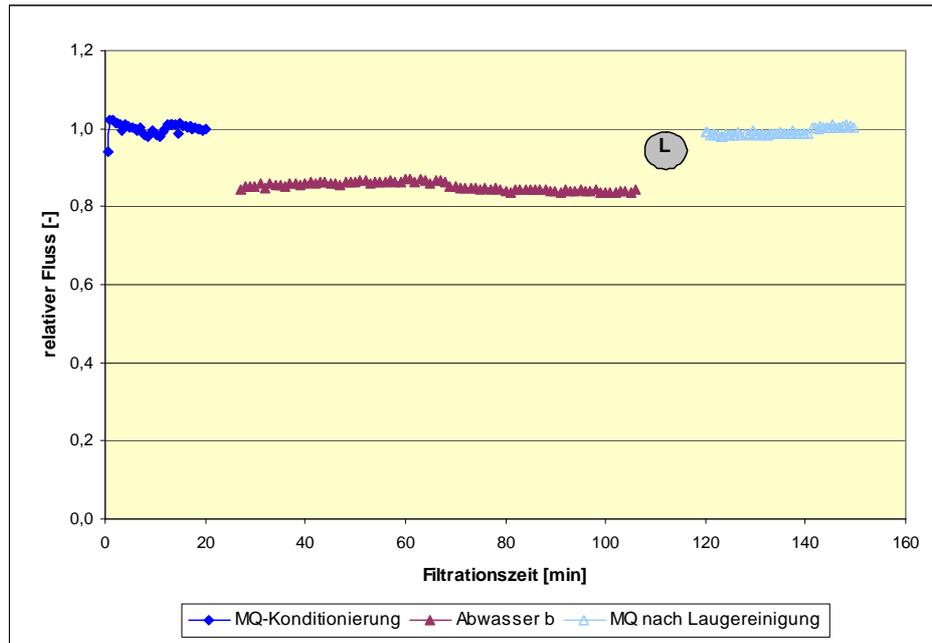


Abb. 95 relative Flussentwicklung der Abwasserprobe durch die 7-AI Membran nach der Behandlung mit dem Adsorber; inkl. Lauge-Rückspülung und MQ-Endfluss

Die Vorbehandlung mit dem Adsorber ermöglicht einen wesentlich besseren Filtrationsverlauf und entfernt noch zusätzlich die Analytik störende Tenside. In Abb. 96 ist der Reinigungserfolg der einzelnen Behandlungsstufen unter rein optischen Kriterien zu sehen. Während das Adsorberbett bereits den Niederschlag und die Trübstoffe erheblich entfernt, ist das Permeat der Membran vollkommen klar und von reinem Wasser nicht mehr zu unterscheiden. Damit trägt die Membran deutlich zur Reinigung der Abwasserprobe bei, auch wenn sie nicht in der Lage ist, die störenden Tenside in ausreichendem Maße zurückzuhalten.

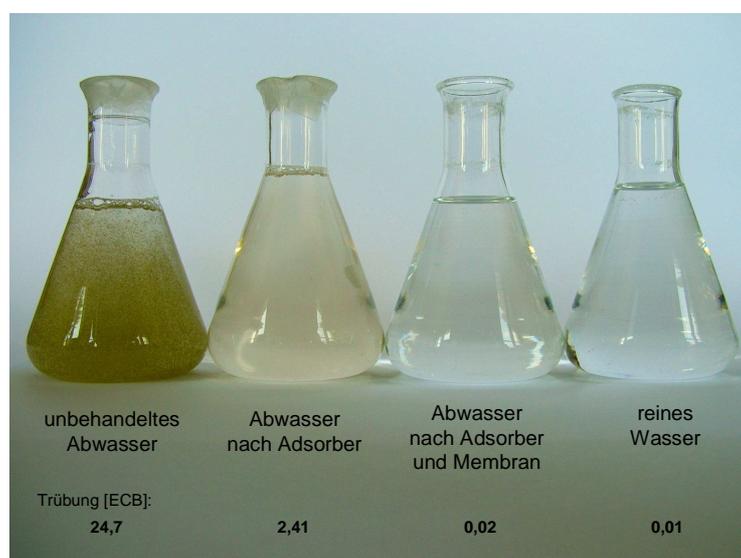


Abb. 96 Proben der einzelnen Behandlungsstufen im Vergleich

Im nächsten Schritt galt es, diese beiden kombinierten Prozesse in eine Anlage zu integrieren und alle Behandlungsprozesse, sowie die Reinigung von Adsorber und Membran vollautomatisch ablaufen zu lassen. Die Ergebnisse der oben beschriebenen Filtrationstests und Konditionierungs- bzw. Reinigungsuntersuchungen bildeten die Grundlage für die Entwicklung des Anlagenaufbaus mit den benötigten Spülmedien, Vorlagebehältern, Ventilen und Pumpen. Alle verwendeten Ventile und Sensoren sind computergesteuert und die Programmierung erfolgt über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS). Dies ermöglicht eine schnelle und unkomplizierte Anpassung der einzelnen Schrittfolgen und Zeit- bzw. Volumenvorgaben an veränderliche Versuchsbedingungen. Das Fließschema in Abb. 97 zeigt die einzelnen Komponenten und deren Verknüpfung in der Anlage.

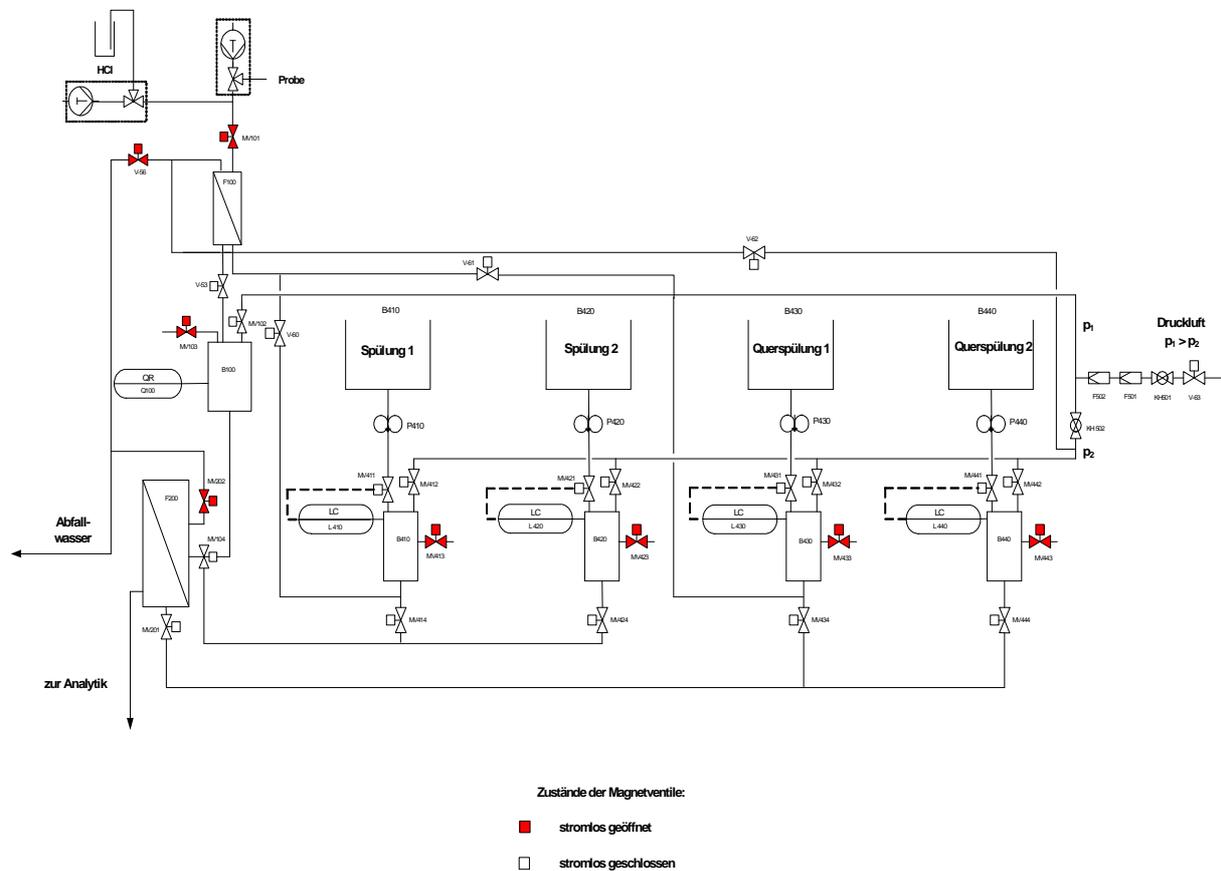


Abb. 97 Fließbild der Probenvorbereitungsanlage inklusive automatisierter Konditionierung und Reinigung von Adsorber und Membran

Der Aufbau der Probenvorbereitungsanlage mit variablem Membranmodul, Präzisionspumpe, verschiedenen Sensoren und Reinigungseinheit ist in Abb. 98 zu sehen. Die jeweils 10L fassenden Vorlagebehälter für die Spüllösungen gewährleisten einen automatischen Betrieb der Anlage über längere Zeit. Mit Hilfe der Druckbehälter, die an eine Druckluftversorgung angeschlossen und mit einem Füllstandssensor ausgestattet sind, werden die Lösungen zur

Membran bzw. zum Adsorber transportiert. Die Anschlüsse dafür sind so angelegt, dass das Spülen in Filtrationsrichtung als auch entgegengesetzt möglich ist. Das Membranmodul für Scheibenmembranen kann zusätzlich quer zur Membranoberfläche überströmt werden, um eventuell vorhandene Deckschichten zu entfernen. Die gemessenen Temperaturen und pH-Werte können aufgezeichnet und an Auswerteeinheiten übermittelt werden.

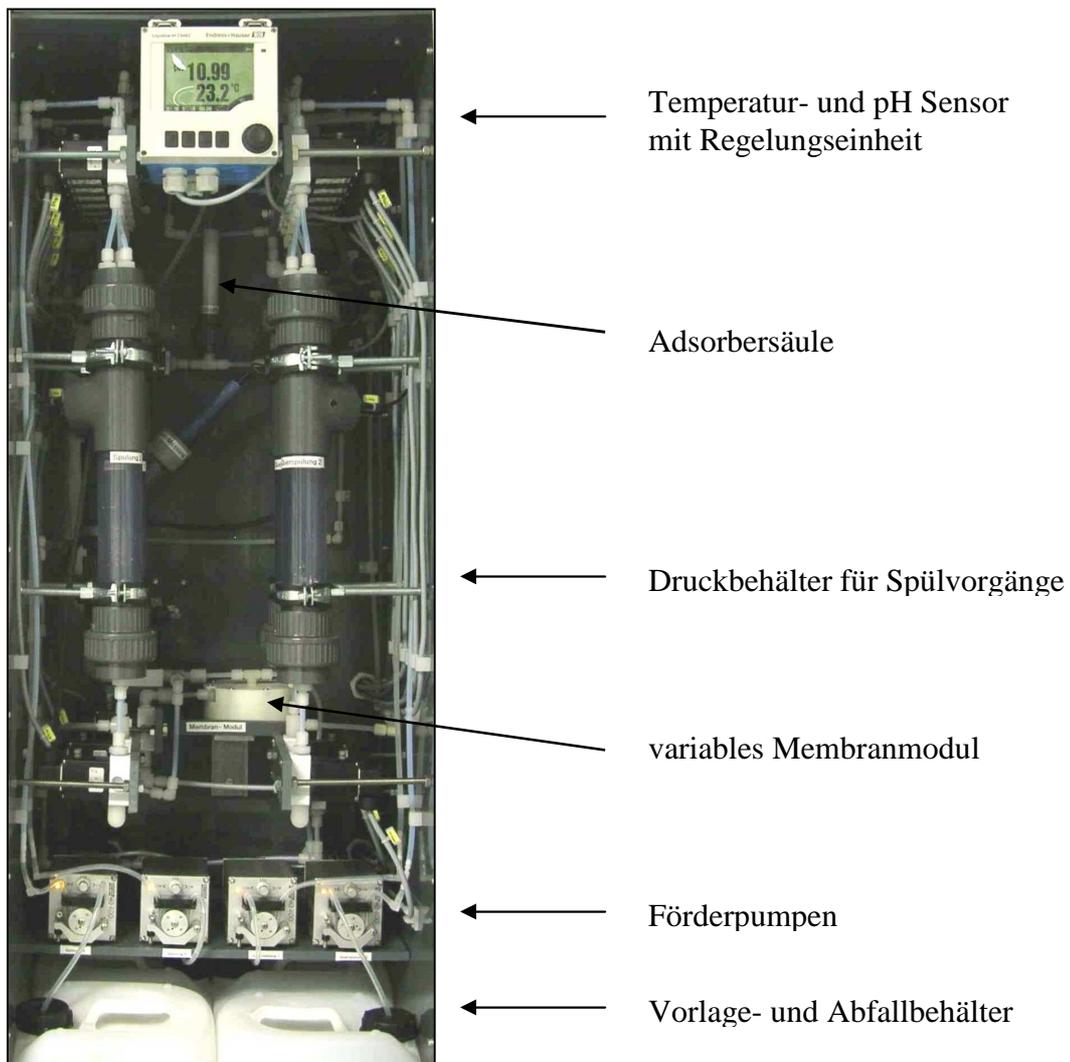


Abb. 98 Vorderansicht der Probenvorbereitungsanlage

Diese Anlage zur Probenvorbereitung ist in einem Langzeitversuch über mehrere Wochen beim Projektpartner getestet worden. Dabei wurden verschiedene Abwässer nacheinander vollautomatisch aufbereitet und Adsorber und Membran gereinigt und regeneriert. Jede Probe ist vor und nach der kompletten Behandlung auf organische Inhaltsstoffe und ausgewählte Schwermetalle analysiert und die Flussentwicklung aufgezeichnet worden. Ein Ausschnitt der Ergebnisse ist in Abb. 99 dargestellt.

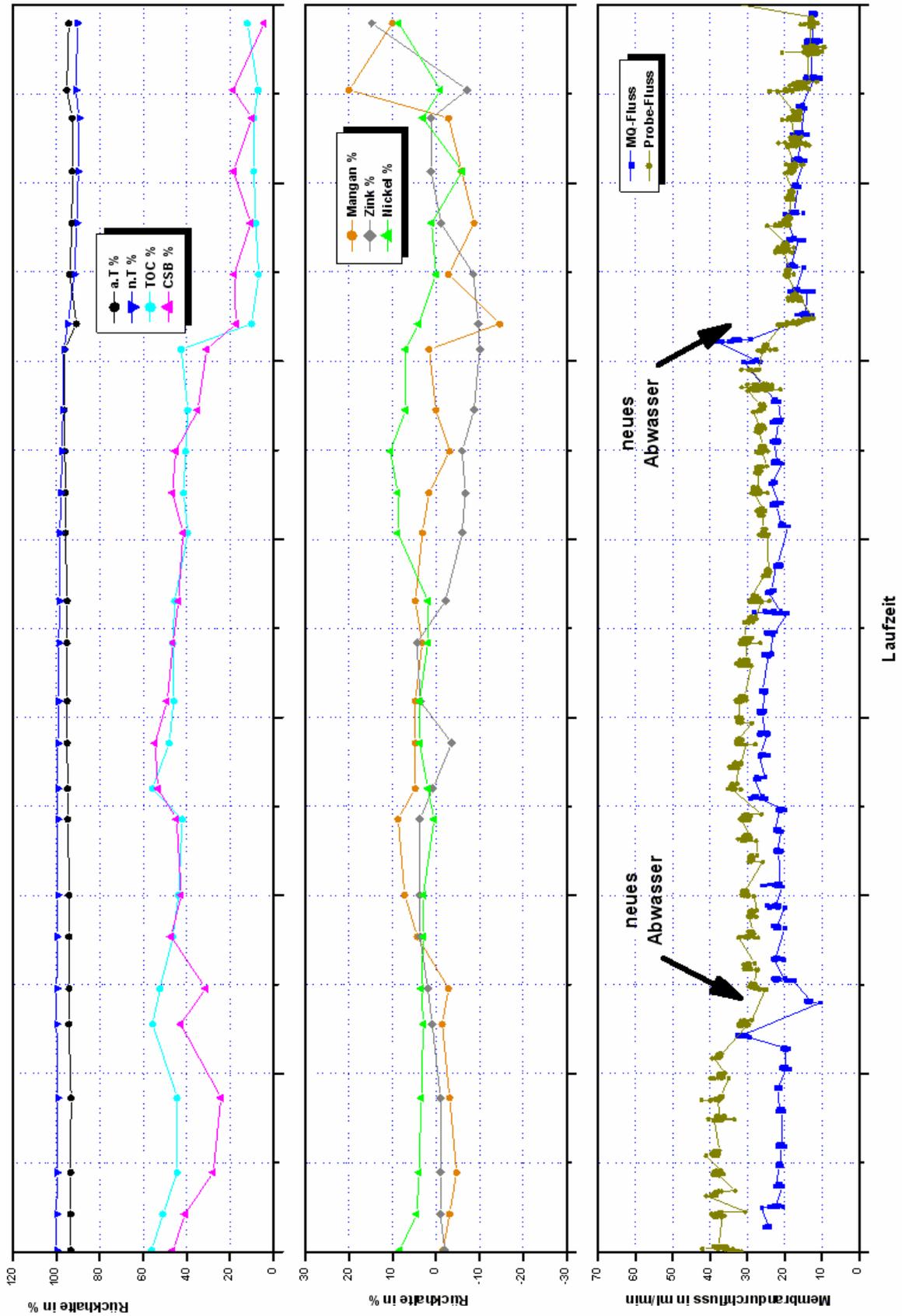


Abb. 99 Auszug aus den Ergebnissen des Langzeitversuches im Vor-Ort-Betrieb; oben: Organikrückhalt; mitte: Metallrückhalt; unten: Flussverlauf von MQ und Probe im Vergleich

Der Rückhalt für die anionischen und nichtionischen Tenside ist über den gesamten dargestellten Zeitraum konstant über 95%. Auch bei wechselnden Zusammensetzungen der Abwasserprobe sind keine signifikanten Veränderungen in der Trennleistung feststellbar. Für die Summenparameter TOC und CSB bewegt sich der Rückhalt im Bereich von 20 bis 60%, wobei im letzten Drittel des Langzeittests deutlich schlechtere Ergebnisse erreicht wurden. Dies kann nur mit der veränderten Zusammensetzung der Abwasserprobe erklärt werden, die gegen Ende der Versuchsreihe auch Prozesswasser eines Nickelbades enthielt. In diesem Prozesswasser kommen vermehrt kurzkettige Alkohole und Essigsäure vor, die weder durch Adsorber noch Membran abgetrennt werden können.

Der mittlere Abschnitt von Abb. 99 zeigt den Rückhalt für Nickel, Zink und Mangan. Während des Langzeitbetriebes wurde die Konzentration dieser drei Ionen im Abwasser durch die Anlage nie um mehr als 10% verändert. Werden die Unsicherheiten und Fehlerquellen von Probenahme und Analysenverfahren mit einbezogen, sind dies sehr gute Ergebnisse für die Metallwiederfindung.

Die Flussentwicklung von Abwasser und MQ nach der Reinigung ist im unteren Drittel dargestellt. Abwasserfluss und dazugehöriger MQ-Fluss sind in dieser Abbildung nicht nacheinander sondern zeitgleich aufgetragen, um eine kompakte Darstellung zu ermöglichen. Zu Anfang liegt der Abwasserfluss deutlich niedriger als der MQ-Fluss. Nach dem Wechsel der Membran werden jedoch wieder die 80% des MQ-Flusses durch das Abwasser erreicht. Im letzten Drittel der Versuchsreihe war die Abwasserzusammensetzung verändert und die Membran musste ein weiteres Mal ersetzt werden, wodurch sich die Flüsse insgesamt verringerten und sich der Unterschied zwischen Abwasser und MQ weiter verkleinerte.

Zusammenfassend kann aus Abb. 99 entnommen werden, dass die Kombination aus vorgeschaltetem Adsorber und Ultrafiltrationsmembran, wie sie in der vorgestellten Anlage realisiert ist, auch für Langzeitanwendungen zur vollautomatischen Probenvorbereitung geeignet ist.

Zusätzlich zur durchgeführten Standardanalytik der Abwasserproben vor und nach der Behandlung ist ein weiterer Test zum Nachweis der Funktionstüchtigkeit der Aufbereitungsanlage durchgeführt worden. Es sollte gezeigt werden, dass die aufbereiteten Abwasserproben mittels anodischer Inversvoltammetrie (VA) störungsfrei analysiert werden können. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Abwasserproben des Projektpartners vor und nach der Probenvorbereitung mit einer Standardmethode der Inversvoltammetrie zur Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer (V083_Zn, Cd, Pb, Cu in wastewater; mit

797 VA Computrace von Metrohm) analysiert. Mit dieser Methode ist es möglich die Elemente innerhalb eines Potenzialdurchlaufes zu detektieren. Als optimaler Messmodus hat sich die Square-Wave Methode heraus kristallisiert. Die zu analysierende Probe wird dazu im Verhältnis 1:1 mit Acetatpuffer (pH 4,6) gemischt und mit 0,3 ml KCl (3 mol/l) versetzt. Die Analysenpotenziale liegen unter diesen Bedingungen bei:

Zn:	- 0,98 V	Pb:	- 0,38 V
Cd:	- 0,58 V	Cu:	- 0,12 V

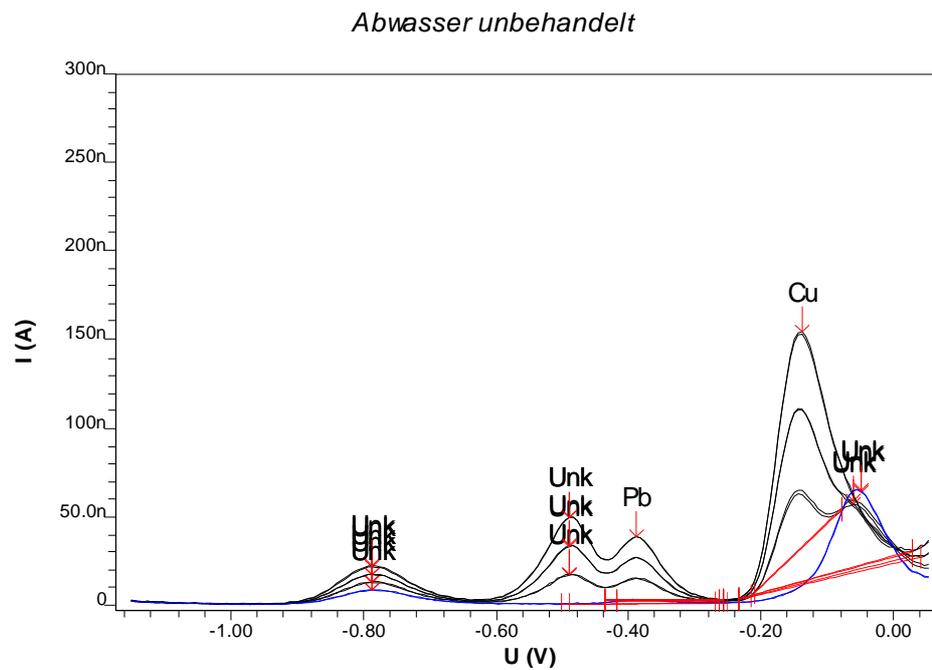
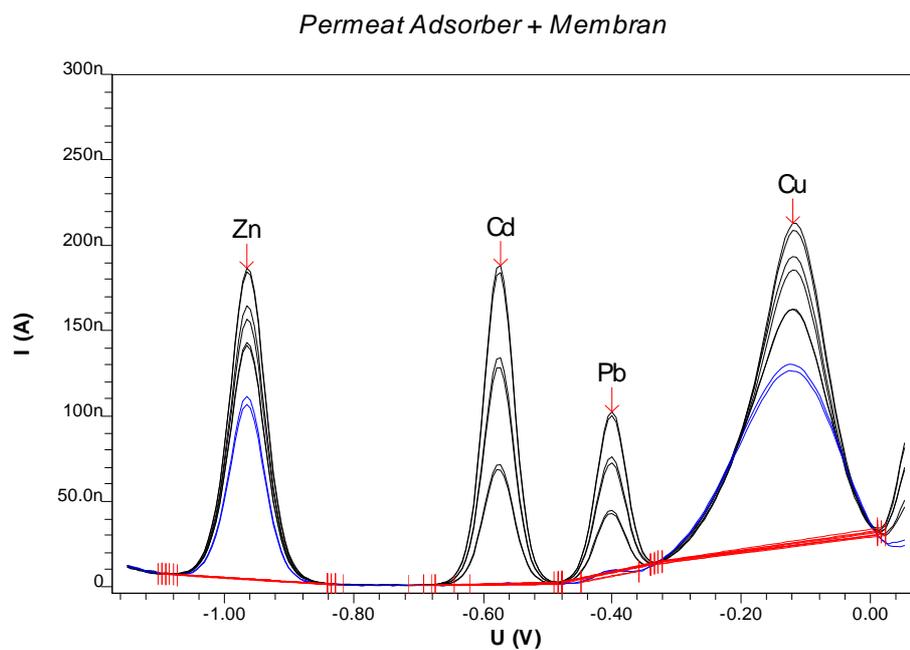
Wie aus Abb. 100 zu erkennen, lieferte eine automatische Auswertung des Polarogramms der unbehandelten Abwasserprobe keine aussagekräftigen Ergebnisse. Die Peaks sind auf der Potenzialskala verschoben und teilweise deformiert. Eine automatische Identifizierung und Auswertung der Standardadditionen ist nicht möglich. Die mit Adsorber und Membran behandelte Abwasserprobe lässt eine ungestörte voltammetrische Bestimmung zu, wie in Abb. 101 zu sehen ist.

Die Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, dass im Falle des verwendeten Abwassers die Behandlung mit der Adsorbersäule für eine störungsfreie voltammetrische Analyse ausreichend ist. Daraus ist zu folgern, dass die voltammetrischen Bestimmungen dieser Abwasserproben ausschließlich durch die Tenside gestört werden und andere Trüb- und Störstoffe in diesem Fall auf die Messung einen kaum messbaren Einfluss haben. Eine Membranfiltration wäre deshalb hier nicht zwingend notwendig. Da das Projektziel jedoch nicht ausschließlich die Voltammetrie beinhaltete, sondern in gleichem Maße die photometrische Fließinjektionsanalyse (FIA) berücksichtigt werden musste, die insbesondere durch Trübstoffe gestört wird, war auf eine Membranfiltration nicht zu verzichten, da der Adsorber speziell nur die Tenside adsorbiert, Trüb- und andere Störstoffe jedoch nicht entfernt werden.

Zum direkten Vergleich wurden die Gehalte der aufgezählten Kationen in den Proben mittels AAS bestimmt, weil diese Analysenmethode wesentlich unempfindlicher gegenüber Matrixstörungen ist. Die Ergebnisse der AAS zeigen, dass die Probenbehandlung die Analytgehalte nicht verändert und dass die Voltammetrie nach der Behandlung störungsfrei funktioniert.

Tab. 21 Analyseergebnisse der Abwasserprobe von AAS und VA im Vergleich; mit und ohne Probenvorbereitung mittels Adsorber und Membran

	AAS VA		AAS VA		AAS VA		AAS VA	
	Zn [ppm]		Cu [ppm]		Pb [ppb]		Cd [ppb]	
unbehandelt	0,82	n.b.	0,33	0,05	38,5	19,2	2,2	n.b.
behandelt	0,82	0,81	0,31	0,26	39,6	40,7	2,2	2,5
n.b.: nicht bestimmbar								

**Abb. 100** Polarogramm einer unbehandelten Realprobe**Abb. 101** Polarogramm einer mit Adsorber und Membran behandelten Realprobe

8. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zielte auf die Untersuchung und Bewertung von Charakterisierungsmethoden des Membranfouling durch Tenside ab. Die Charakterisierung beruht bei allen angewendeten Methoden auf der Änderung von Oberflächen- oder Filtrationseigenschaften der Membranen nach dem Kontakt mit tensidhaltigen Lösungen. Die dadurch ermöglichte Aufklärung des jeweils vorliegenden Adsorptionsmechanismus ist Grundlage für die Bewertung der Wechselwirkungen zwischen Membran und Tensid und erlaubt auf diese Weise eine gezielte Membranauswahl bzw. -konditionierung sowie eine schnelle Verfahrensentwicklung für ein gegebenes Trennproblem.

Für die Untersuchungen wurden Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen aus vier weit verbreiteten Membranmaterialien ausgewählt:

- Aluminiumoxid und Titanoxid als Vertreter der keramischen Membranen und
- Celluloseacetat und Polyamid als Vertreter der polymeren Membranen.

Zur Aufklärung der grundlegenden Wechselwirkungen zwischen Tensiden und Membranen wurden zwei technische Tenside verwendet. Bei dieser Auswahl waren die beiden wichtigsten Tensidklassen, anionische und nichtionische Tenside, vertreten, um die Ergebnisse auf ein möglichst breites Anwendungsfeld übertragen zu können. Als häufigste Vertreter der anionischen Tenside wurden die linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) ausgewählt und für die nichtionischen Tenside die Alkylethoxylate (AEO). Für die Übertragung der Modellergebnisse auf einen realen Anwendungsfall stand ein tensidhaltiges Abwasser eines Galvanikbetriebes zur Verfügung, welches durch Membranfiltration von Tensiden gereinigt werden sollte. Bei der Bewertung der Charakterisierungsmethoden wurde zusätzlich zum Einfluss des Membranmaterials und der Tensidklasse auch die Tensidkonzentration untersucht. Dazu wurden alle Versuchsreihen mit verschiedenen Konzentrationen durchgeführt.

Nach Auswertung aller Versuchsergebnisse können zu den Fragestellungen bezüglich:

- Anwendbarkeit der ausgewählten Methoden zur Charakterisierung von Membran – Tensid Wechselwirkungen,
- Adsorptionsmechanismen von Tensiden auf Membranen und deren Auswirkung auf den Filtrationsprozess, sowie
- unterschiedlicher Reaktionen von keramischen und polymeren Materialien mit Tensiden

die nachstehend zusammengefassten Schlussfolgerungen gezogen werden.

Die **Membrancharakterisierung** setzte sich zum einen aus den Standardmethoden Permeabilität und Rückhalt zur Beschreibung der Filtrationseigenschaften und zum anderen aus den Methoden Zetapotenzial und Kontaktwinkel zur Beschreibung der Oberflächeneigenschaften zusammen.

Mit Ausnahme der Rückhaltergebnisse konnte mit diesen Methoden grundsätzlich eine Änderung der Membraneigenschaften durch die Tensidadsorption gemessen werden, wobei die Adsorption selbst durch die jeweiligen Adsorptionsisothermen nachgewiesen wurde. Die gemessenen Änderungen der einzelnen Eigenschaften durch die Tenside waren in Größe und Richtung nicht in allen Fällen aufschlussreich für die Aufklärung des Adsorptionsmechanismus und die sich daraus ergebenden Folgen für die Filtrationseigenschaften. So kam es zum Beispiel beim Kontakt des anionischen Tensids mit der CA-Membran zu einer deutlichen Hydrophobisierung der Oberfläche, gemessen durch die Kontaktwinkeländerung von 40° auf ca. 100° . Die Permeabilität der Membran nahm jedoch im selben Konzentrationsbereich um ca. 30% zu statt sich wie zunächst erwartet zu verringern. Ebenso kam es bei einzelnen Versuchen vor, dass der Fluss der Membran während des Versuches um mehr als 50% zurück ging, der Rückhalt für das Tensid aber nicht anstieg. Nur die Kombination aller Charakterisierungsergebnisse und der Adsorptionsisotherme hat eine sinnvolle Interpretation und Schlussfolgerungen für den Adsorptionsmechanismus ermöglicht.

Nach Gu et al bestimmen die Oberflächeneigenschaften der Grenzfläche den Adsorptionsmechanismus des einzelnen Tensids. Dabei spielen Oberflächenladung und Hydrophilie eine ausschlaggebende Rolle. Die systematischen Untersuchungen mit hydrophilen und hydrophoben, sowie unterschiedlich geladenen Membranoberflächen sollten

Aufschluss darüber bringen, welche der beiden Oberflächeneigenschaften für die Tensidadsorption maßgeblich ist.

Das Zetapotenzial und damit indirekt die Oberflächenladung hat anhand der Untersuchungsergebnisse den entscheidenden Einfluss auf die Orientierung der Tensidmonomere, denn auch die ausgeprägt hydrophobe PA-Membran ist in der Lage, das ionische Tensid über Kopf zu adsorbieren. Das weist darauf hin, dass die elektrostatische Anziehung zwischen Oberflächenladung und Tensidkopfgruppe größer ist, als die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Tensidschwanzgruppe. Zusätzlich wird das ionische Tensid auf der hydrophilen CA-Membran nicht, wie erwartet über Kopf adsorbiert, da sich die gleichen Ladungen von Tensid und Oberfläche abstoßen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Membran mit der jeweils größeren Potenzialdifferenz auch mehr des entgegengesetzt geladenen Tensids adsorbiert. Das Zetapotenzial spiegelt so die Anzahl der reaktiven Zentren auf der Oberfläche wieder, die für die ersten beiden Adsorptionsphasen insbesondere der ionischen Tenside wichtig sind. Dass sich die Anzahl der Ankergruppen auf der Oberfläche auf die Ausrichtung der Tensidmonomere auswirkt, konnte am Beispiel der beiden Keramikmembranen gezeigt werden.

Die Kontaktwinkelanalyse gibt in den meisten Fällen wertvolle Hinweise auf die resultierenden Störungen bei der Filtration. Jedoch sind die Einflüsse von Porosität, Rauheit und Restfeuchte der Oberfläche auf den gemessenen Kontaktwinkel besonders zu beachten, da der Einfluss des Adsorptionsmechanismus in Form der Orientierung der Tensidmonomere schnell überdeckt werden kann. Insbesondere beim Vergleich verschiedener Materialien müssen diese Einflüsse berücksichtigt werden, sonst sind die Kontaktwinkelergebnisse nur begrenzt aussagekräftig. Für die Beurteilung der Veränderung eines Materials unter verschiedenen Bedingungen ist die Kontaktwinkelanalyse eine schnelle und technisch einfache Methode.

Anhand der Filtrationsleistung der beiden, einander insgesamt sehr ähnlichen Keramikmembranen Ti und Al hat sich gezeigt, dass außer Zetapotenzial und Kontaktwinkel ein zusätzlicher Faktor bei der Adsorption von Tensiden auf Membranen und deren Auswirkungen auf den Filtrationsprozess eine wichtige Rolle spielt. Die Form der Membranporen, d.h. Länge, Windungen und Verengungen, beeinflusst das Eindringen und die Ausrichtung der Tensidmonomere deutlich, vor allem wenn die Größenverhältnisse von Tensid und Membranpore vergleichbar sind. So kann die Ti-Membran bei hohen

Konzentrationen Rückhalte bis 50% erreichen, wohingegen die Al-Membran keinen Rückhalt aufzeigt, obwohl bei beiden der Fluss um >80% zurückgeht.

Die Form der Membranporen innerhalb der trennaktiven Schicht lässt sich mit keiner, der in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden bestimmen. Für derartige Untersuchungen stehen bildgebende Verfahren wie die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur Verfügung, mit Hilfe derer Membranquerschnitte im Nanometerbereich aufgenommen und ausgewertet werden können [Mohr dieck, 2007].

Die von Gu et al entwickelten **Adsorptionsmodelle** für ionische und nichtionische Tenside konnten mit all ihren Auswirkungen auf die Oberflächen- und Filtrationseigenschaften in guter Übereinstimmung bei den durchgeführten Versuchen gezeigt werden. So ist bei allen Charakterisierungen, ausgenommen dem Rückhalt, eine Abhängigkeit von der Tensidkonzentration zu erkennen. Bei geringen Tensidkonzentrationen unterhalb der jeweiligen HMC bestimmen die Tensidmonomere die Eigenschaftsänderungen. Kommt es bei Kopfadsorption der Monomere oberhalb der HMC zur Bildung von Oberflächenaggregaten, ändern sich die Eigenschaften erneut. Sind die Monomere jedoch über hydrophobe Wechselwirkungen der Schwanzgruppe adsorbiert, ist keine Aggregation in dem Maße möglich und es kommt nicht zur erneuten Änderung. Liegt die Tensidkonzentration oberhalb der CMC des Tensids, enthält die Lösung nicht nur Monomere sondern auch wesentlich größere Mizellen, die die Trenneigenschaften der Membran aufgrund des Größenausschlusses beeinflussen. An dieser Stelle werden aber weniger die Oberflächeneigenschaften, als vielmehr die Filtrationseigenschaften variiert.

Die Untersuchungen haben auch gezeigt, dass das Ausmaß der Effekte nicht nur material- sondern auch porengrößenabhängig ist. Besonders deutlich wurde dies beim Vergleich der 7-Al und der Al-2 Membran mit dem nichtionischen Tensid. Während die Permeabilität der feinporigeren UF-Membran 7-Al bei der Filtration vollständig zum Erliegen kommt, reagiert die MF-Membran Al-2 nur im Rahmen von 10% auf den steigenden Tensidgehalt. Demzufolge ist das Größenverhältnis zwischen Tensidmonomer und Porengröße ebenfalls für die Auswirkungen auf die Membranfiltration von großer Bedeutung.

Ein flächendeckendes Beladen der keramischen Membranoberflächen konnte in keinem untersuchten Fall beobachtet werden, da die Maximalbeladungen im Verhältnis zur Tensidmonomergröße immer viel zu gering waren. Dennoch zeigten Zetapotenzial und Kontaktwinkel konzentrationsabhängige Änderungen, die in einigen Fällen auf Aggregatbildung zurückzuführen sind. Das bestätigt die Theorie von räumlich isolierten

Tensidclustern, wie sie in Kapitel 2.1.3 in Anlehnung an das Modell von Gu beschrieben wurde. Die großen Schwankungen der Einzelmessungen vor allem bei der Kontaktwinkelbestimmung auf den Keramikmembranen untermauern die Annahme einer ungleichmäßigen Beladung noch zusätzlich. Die Tensidadsorption auf den Polymermembranen ist hingegen so ausgeprägt, dass sich aufgrund der Vielzahl der Ankergruppen und der Größe der Cluster ($n=50$ für PA mit anionischem Tensid) flächendeckende Schichten bilden können. Eine geordnete Doppelschichtbildung, die eine paarweise Anordnung der Monomere voraussetzt, ist bei so großen Aggregationszahlen ebenfalls auszuschließen.

Des Weiteren zeigte sich, dass Tenside in geringen Konzentrationen weit unterhalb ihrer CMC größere und meist auch kompliziertere Auswirkungen auf den Filtrationsprozess haben als hochkonzentrierte Lösungen, bei denen hauptsächlich die Mizellgröße zu berücksichtigen ist.

Im direkten **Materialvergleich** von keramischen und polymeren Membranen ergaben die Untersuchungen, dass die beiden Keramiken im Test deutlich weniger Tensid adsorbierten als die Polymere. Die Maximalbeladungen mit beiden Tensiden sind bis auf eine Ausnahme geringer als die der Polymermembranen und die Änderungen der Oberflächeneigenschaften fielen dadurch kleiner aus. Dass hydrophobe, polymere Materialien Tenside sehr gut adsorbieren können, ist in Wissenschaft und Technik bekannt und wird mit polymeren Adsorberharzen erfolgreich in der Stofftrennung angewandt. Die Untersuchungsergebnisse in Kapitel 7.2 haben jedoch gezeigt, dass mit Hilfe der Oberflächencharakterisierung, im Speziellen der Zetapotenzialuntersuchungen, dieses Adsorptionspotenzial und die Selektivität durch gezielte Konditionierung noch gesteigert werden können.

Die Anwendung der Erkenntnisse der systematischen Untersuchungen zu Charakterisierungsmöglichkeiten und Einflussfaktoren von Membranfouling durch Tenside auf die Entwicklung einer Probenvorbereitungseinheit zur Schwermetallanalytik hat gezeigt, dass eine Optimierung der Membranauswahl für ein Trennproblem und eine gezielte Modifizierung von Oberflächeneigenschaften möglich und sinnvoll sind. So hat die zur Standardcharakterisierung zusätzliche Bestimmung der Oberflächeneigenschaften einen besseren Vergleich der Membranleistungen gestattet und Erklärungen für zunächst unerwartete Leistungsunterschiede geliefert. Die herausgestellten Einflussfaktoren auf die Tensidadsorption, insbesondere Zetapotenzial und Hydrophilie der Oberfläche, und deren

gezielte Modifizierung unterstützten die Adsorber- und Membranauswahl. Des Weiteren konnten über die pH-Wert Einstellung die Selektivität des Adsorbers und die Trenneigenschaften der Membran beeinflusst werden. Dabei wurde die Tensidadsorption des Adsorbers verbessert und die der Membran minimiert. Am Beispiel der voltammetrischen Schwermetallbestimmung in einem Abwasser wurde verdeutlicht, dass die Probenvorbereitung mit dem optimierten System aus Adsorber und Membran erfolgreich war. Aufgrund der Vielzahl der Einflussfaktoren auf die Tensidadsorption, wie z.B. pH-Wert des Abwassers, Salzgehalt, Tensidklasse und -konzentration, muss eine solche Membranauswahl und -modifizierung für jedes Abwasser und spezifisches Trennproblem neu durchgeführt werden. Die entwickelte Anlage ist daher so ausgelegt, dass verschiedene Adsorber und Membranen getestet und Konditionierungs- bzw. Reinigungszyklen sowohl hinsichtlich Chemikalieneinsatz als auch bezüglich Anzahl und Dauer angepasst werden können.

In der vorliegenden Arbeit standen die Untersuchung und Aufklärung der grundlegenden Wechselwirkungen zwischen Tensid und Membran, sowie deren Charakterisierungsmöglichkeiten im Vordergrund. Nachfolgende wissenschaftliche Untersuchungen sollten sich mit folgenden Aspekten näher befassen, um die Anwendungsbereich der hier hervorgebrachten Erkenntnisse zu erweitern.

Die hier durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass neben der Oberflächenladung und der Hydrophilie der Membranoberfläche die Porenform einen bedeutenden Einfluss auf die Filtrationseigenschaften hat. Dieser Faktor sollte mit Hilfe von bildgebenden Verfahren zur Charakterisierung genauer bestimmt werden. Hier besteht die Möglichkeit in Zusammenarbeit mit Membranherstellern gezielt Veränderungen vorzunehmen, die die Einsatzmöglichkeiten von Membranen erweitern. Speziell Keramikmembranen, die aufgrund ihrer chemischen und Oberflächeneigenschaften wenige Wechselwirkungen mit Tensiden zeigen, könnten auf diese Weise effektiver eingesetzt werden.

Zusätzlich zur Porenform trägt das Größenverhältnis von Tensidmonomer und Porengröße zum Ausmaß des Tensideinflusses auf die Filtrationseigenschaften bei. Durch systematische Untersuchungen mit reinen Tensidhomologen könnte ein kritisches Größenverhältnis gefunden werden, welches die Grenze zwischen vernachlässigbaren und signifikanten Auswirkungen auf den Filtrationsprozess markiert. Vorteil einer solchen Beurteilungsgröße wäre vor allem bei gezielten Oberflächenmodifizierungsversuchen mit Tensiden zu finden, da nicht nur die optimale Tensidklasse, sondern auch die optimale Molekülgröße für jede Anwendung neu bestimmt werden muss. Des Weiteren unterstützt dieses Größenverhältnis

die Membranauswahl für spezifische Trennprobleme. So kann schon im Vorfeld von Filtrationsversuchen der Porengrößenbereich der benötigten Membran festgelegt werden, wenn z.B. bei der Aufbereitung von Entfettungsbädern die enthaltenen Tenside ungehindert und ohne Störungen zu verursachen die Membran passieren und Partikel zurückgehalten werden sollen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die grundsätzlichen Zusammenhänge zwischen Tensidadsorptionsmechanismus und Änderung der Membraneigenschaften untersucht. Dabei wurden sortenreine Einzeltensidlösungen verwendet. In realen Feedströmen sind aber meist Tensidgemische enthalten, die sich gegenüber der Membran durchaus anders verhalten können als die einzelnen Komponenten. Des Weiteren ist bekannt, dass Zusatzstoffe wie z.B. Salze die Tensideigenschaften verändern [Myers, 2005; Paria, 2004]. Solche Stoffgemische mit ihrem komplexen Verhalten waren nicht Gegenstand dieser Arbeit, sollten jedoch in Zukunft untersucht werden, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale Anwendungsfälle wie z.B. die Probenvorbereitungsanlage verbessern zu können.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen können in Zukunft nicht nur die Membranauswahl für gegebene Trennprobleme erleichtern und verkürzen, sondern bieten zudem die Möglichkeit, Membranoberflächen gezielt mit Tensiden zu modifizieren. Dies wurde bereits für verschiedenste Anwendungen, wie z.B. die Ölabscheidung aus wässrigen Lösungen mit hydrophobisierten Keramikmembranen [Mohrdeck, 2009] getestet und kann mit den vorgestellten Charakterisierungsmethoden erleichtert werden.

Literaturverzeichnis

Blank, R.; Muth, K.-H.; Proske-Gerhards, S.; Staude, E.: *Electrokinetic investigations of charged porous membranes*, Colloids and Surfaces, **140**, 1998, S. 3-11

Dabiri, A.R.: *Untersuchungen zur Adsorption von nichtionischen Tensiden in mesoporösen Adsorptionsmitteln im Hinblick auf ihre Abtrennung aus Spülabwässern*, Dissertation Technische Universität Berlin, 2002

Erwe, T.: *Vorlesungsskript Technische Chemie II: Ionenaustauscher*, Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Prozesstechnik, 2005

Geitner, C.: *Untersuchungen zum Filtrationsverhalten unterschiedlicher Tensidkomponenten bei der Aufarbeitung von Öl-Wasser-Emulsionen durch Ultrafiltration und Mikrofiltration*, Dissertation Universität des Saarlandes, 1996

Goers, B.: *Spülwassermanagement und Tensidrückgewinnung in Mehrproduktanlagen mit Membranverfahren*, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3, Nr. 671, VDI Verlag Düsseldorf, 2001

Hilbrath, R.: *Charakterisierung und Einsatz hydrothermal produzierter keramischer Membranfilter*, Dissertation Universität des Saarlandes, 1998

Hummel, O.: *Analyse der Tenside: chemische, physikalisch-chemische und physikalische Methoden*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag München, Wien 1996

Hunter, R.J.: *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, New York, 2. Auflage, 2001

Jacobasch, H.-J.; Simon, F.; Werner, C., et al: *Elektrokinetische Messmethoden: Grundlagen und Anwendungen*, Technisches Messen **63**, 12/1996-A, S. 439-445

Knauf, K.: *Physikochemische Charakterisierung homologer kationischer Tenside und deren Wechselwirkung mit Modellmembranen bestehend aus DMPC und DMPG*, Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007

Krüss: *Benutzerhandbuch DSA3: Bedienung und Benutzung*, V1.0.1.3-04 Firmeninformation KRÜSS GmbH, Hamburg, 2004-2006

Melin, T.; Rautenbach, R.: *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004

Mohr dieck, M.: *Ein Beitrag zur Entwicklung und Erprobung hydrophober Membransysteme für die Prozesstechnik*, Dissertation des Saarlandes, Veröffentlichung voraussichtlich 2009; mündliche Mitteilung

Mohr dieck, M.; Schroller, S.; Kaschek, M.; Verplancke, S.: *Charakterisierung keramischer Mikrofiltrations-, Ultrafiltrations- und Nanofiltrationsmembranen für die Prozesstechnik*, upt-Schriftenreihe Band 9, Saarbrücken 2007

Mulder, M.: *Basic-Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1996

Myers, D.: *Surfactant Science and Technology*, 3. Auflage, Wiley-Interscience, Weinheim 2005

Paria, S.; Khilar, K. C.: *A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface*; *Advances in Colloid and interface Science* Vol **110**, 2004, Iss 3, S. 75-95

Paria, S.; Manohar, C.; Khilar, K. C.: *Experimental Studies on Adsorption of Surfactants onto cellulosic Surface and its Relevance to Detergency*, *Journal of the Institution of Engineers* Vol. 43, No. 2, Singapore 2003

Projekt-Abschlussbericht zum BMBF-Teilprojekt: *Entwicklung von Online-Messsystemen zur vollautomatischen Bestimmung von Schwermetallen in Prozess- und Abwässern der metallverarbeitenden Industrie*, Saarbrücken 2007

Rautenbach, R.; Albrecht, R.: *Membranverfahren. Ultrafiltration und Umkehrosmose*, 1. Auflage, Otto Salle Verlag, Frankfurt 1981

Rupprecht H.; Gu, T.: *Structure of adsorption layers of ionic surfactants at the solid/liquid interface*; *Colloid Polym Sci* **269**, 1991, S. 506-522

Sartor, M.: *Untersuchungen zum Einfluss elektrokinetischer Repulsionseffekte auf die Tiefenfiltration mit partikulärem Schüttbett*, Dissertation Universität des Saarlandes, upt-Schriftenreihe Band 8, Saarbrücken 2006

Sartor, M.; Kaschek, M.; Mavrov, V.; Chmiel, H.: *Untersuchungen zum Einfluss elektrokinetischer Wechselwirkungen auf die Adsorptionsmechanismen bei der Tiefenfiltration*, Chemie Ingenieur Technik 2008, **80**, No.6

Schlichter, B.: *Entwicklung und Untersuchung eines neuartigen Wasseraufbereitungsverfahrens bestehend aus Wasserozonung und Mikro-/Ultrafiltration*, Dissertation Universität des Saarlandes, 2003

Schramm, L.L.: *Emulsionen, Foams and Suspensions*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2005

Somasundaran, P.; Fu, E.; Qun Xu: *Coadsorption of Anionic and Nonionic Surfactant Mixtures at the Alumina-Water Interface*, Langmuir 8, 1992, S. 1065-1069

Stache, H.; u.a.: *Tensid-Taschenbuch*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1981

Stern, O.: *Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht*, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie **30**, 1924, S. 508-516

Wängnerud, P.: *Adsorption of ionic amphiphiles as bilayers on charged surfaces*; Langmuir **10**, 1994, S. 3268-3278

Weber, R.: *Charakterisierung, Stofftransport und Einsatz keramischer Nanofiltrationsmembranen*, Dissertation Universität des Saarlandes, 2001

Wendler, B.: *Nanofiltration von Tensidlösungen – Modellierung und experimentelle Analyse*, Dissertation Technische Universität Berlin, 2003

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Schematischer Aufbau eines Tensidmoleküls; hydrophile Kopfgruppe und hydrophobe Schwanzgruppe	13
Abb. 2 Schematische Darstellung von Tensidmizellen mit einer Auswahl an möglichen Geometrien; a) Kugelmizelle, b) Scheibenzelle, c) Stabmizelle [abgewandelt nach Myers, 2005]	16
Abb. 3 Schematischer Verlauf der Adsorptionsisotherme eines ionischen Tensids und die dazugehörigen, konzentrationsabhängigen Strukturen der Adsorptionsschicht (abgewandelt nach Rupprecht, 1991).....	22
Abb. 4 Modelle der Tensidaggregate auf der Festkörperoberfläche für ionische Tenside; I) Halbmizelle nach Somasundaran; II) Admizelle nach Harwell; III) Tensidcluster mit Gegenionen nach Gu	24
Abb. 5 Schichtbildungsmodelle für nichtionische Tenside und die dazugehörigen Adsorptionsisothermen-Verläufe, unterteilt nach Oberflächeneigenschaften	27
Abb. 6 Schematische Darstellung der Adsorptionsisothermen von nichtionischem Tensid auf A) hydrophoben, B) hydrophil/hydrophoben und C) hydrophilen Oberflächen [abgewandelt nach Paria, 2004]	27
Abb. 7 Schematische Darstellung der Dissoziation der funktionellen Gruppen.....	29
Abb. 8 Darstellung des Potenzialverlaufes in der elektrischen Doppelschicht.....	35
Abb. 9 Schematischer Aufbau der Partikelmesszelle für die Messung des Strömungspotenzials	37
Abb. 10 Kontaktwinkel benetzender und nichtbenetzender Flüssigkeiten; 1) Gasphase; 2) Flüssigphase; 3) Feststoffphase [abgewandelt nach Mohrdieck, 2007]	38
Abb. 11 Übersicht über die Trennbereiche druckgetriebener Membranverfahren [mod. nach Melin, 2004].....	40
Abb. 12 Betriebsweisen druckgetriebener Membranverfahren [mod. nach Schlichter, 2003]	41
Abb. 13 Schematische Darstellung des Aufbaus symmetrischer und asymmetrischer Membranen	44
Abb. 14 Übersicht über die verschiedenen Formen des Membranfoulings [nach Schlichter, 2003]	46
Abb. 15 Einteilung der Foulingmechanismen an mikroporösen Membranen in Abhängigkeit der Porengröße (d_{pore}) [nach Schlichter, 2003]	48
Abb. 16 Schematische Darstellung des Bubble Point Prinzips [Mohrdieck, 2007].....	50

Abb. 17 Graphische Darstellung von Trocken- und Nasskurve zur Bestimmung der mittleren Porengröße [Mohrdeck, 2007].....	51
Abb. 18 Schematische Darstellung des Teststandes für die Membranfiltration	58
Abb. 19 Membranmodul 1 für Monokanalmembranen mit Innenbeschichtung (rechts: schematische Darstellung)	58
Abb. 20 Membranmodul 2 für Flachmembranen mit 90mm Durchmesser (rechts: schematischer Aufbau).....	59
Abb. 21 Strukturformel des anionischen Tensids (Natriumdodecylbenzolsulfonat; C12) [Geitner, 1996].....	61
Abb. 22 Strukturformel des nichtionischen Tensids (Stearylalkoholethoxylat; C18; EO 10; n=EO=Ethoxylierungsgrad) [nach Geitner, 1996].....	62
Abb. 23 Reinwasserpermeabilität einer 5-Ti und 7-Al Keramikmembran	67
Abb. 24 Reinwasserpermeabilität einer CA- und PA-Polymermembran	67
Abb. 25 Ergebnis der Bubble Point- und Porenverteilungsanalyse der 60-Al Keramikmembran; oben: Flussrate als Funktion des Druckes; unten: daraus berechnete Porenverteilung.....	70
Abb. 26 Ergebnis der MWCO-Bestimmung der 20-Al-Keramikmembran	71
Abb. 27 Adsorption des anionischen Tensids auf den Keramikmembranen Al und Ti.....	76
Abb. 28 Adsorption des anionischen Tensids auf den Polymermembranen CA und PA	77
Abb. 29 Adsorption des nichtionischen Tensids auf den Keramikmembranen Ti und Al (mit Markierung der Adsorptionsphasen).....	78
Abb. 30 Adsorption des nichtionischen Tensids auf den Polymermembranen CA und PA....	79
Abb. 31 konzentrationsabhängiger Einfluss des anionischen Tensids auf das Zetapotenzial der Keramikmembranen Ti und Al	80
Abb. 32 konzentrationsabhängiger Einfluss des anionischen Tensids auf das Zetapotenzial der Polymermembranen CA und PA	81
Abb. 33 konzentrationsabhängiger Einfluss des nichtionischen Tensids auf das Zetapotenzial der Keramikmembranen Ti und Al.....	82
Abb. 34 konzentrationsabhängiger Einfluss des nichtionischen Tensids auf das Zetapotenzial der Polymermembranen CA und PA	83
Abb. 35 Halbte Ti-Membran für die Kontaktwinkelmessungen der trennaktiven Innenbeschichtung	84
Abb. 36 Tensideinfluss auf den Kontaktwinkel für das anionische Tensid auf den Keramikmembranen Ti und Al	85

Abb. 37 Kontaktwinkeländerung der Keramikmembranen Ti und Al in Abhängigkeit der Oberflächenbeladung	86
Abb. 38 Tensideinfluss auf den Kontaktwinkel für das anionische Tensid auf den Polymermembranen CA und PA	87
Abb. 39 Tensideinfluss auf den Kontaktwinkel für das nichtionische Tensid auf den Keramikmembranen Ti und Al	88
Abb. 40 Tensideinfluss auf den Kontaktwinkel für das nichtionische Tensid auf den Polymermembranen CA und PA	89
Abb. 41 graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Änderungen des Kontaktwinkels und der Tropfen-Eindringgeschwindigkeit am Beispiel der Al-Membran mit anionischem Tensid.....	90
Abb. 42 graphische Darstellung der relativen Flussentwicklung bei steigendem Zusatz des anionischen Tensids für die Keramikmembranen Al und Ti	92
Abb. 43 graphische Darstellung der relativen Flussentwicklung bei steigendem Zusatz des anionischen Tensids für die Polymermembranen CA und PA	93
Abb. 44 graphische Darstellung der relativen Flussentwicklung bei steigendem Zusatz des nichtionischen Tensids für die Keramikmembranen Al und Ti, mit einer zusätzlichen Al-Membran.....	94
Abb. 45 graphische Darstellung der relativen Flussentwicklung bei steigendem Zusatz des nichtionischen Tensids für die Polymermembranen CA und PA	95
Abb. 46 graphische Darstellung des prozentualen Rückhalts für das anionische Tensid der keramischen Membranen Al und Ti in Abhängigkeit der Feedkonzentration.....	96
Abb. 47 graphische Darstellung des prozentualen Rückhalts für das anionische Tensid der Polymermembranen CA und PA in Abhängigkeit der Feedkonzentration.....	97
Abb. 48 graphische Darstellung des prozentualen Rückhalts für das nichtionische Tensid der keramischen Membranen Al und Ti in Abhängigkeit der Feedkonzentration.....	98
Abb. 49 graphische Darstellung des prozentualen Rückhalts für das nichtionische Tensid der Polymermembranen CA und PA in Abhängigkeit der Feedkonzentration.....	99
Abb. 50 Beladungskurve der beiden Keramikmembranen mit dem anionischen Tensid	104
Abb. 51 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Zetapotenzialverlauf der Al-Membran (Pfeil markiert iep);.....	105
Abb. 52 links: Darstellung von Doppelschicht und Scherebene an der Grenzfläche fest-flüssig nach Stern; rechts verschobene Scherebene durch Tensidadsorption [abgewandelt nach Sartor, 2006]	106

Abb. 53 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Kontaktwinkelverlauf der Al-Membran.....	107
Abb. 54 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Filtrationseigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Permeabilitätsverlauf beider Keramikmembran.....	108
Abb. 55 Reinwasser-Permeabilität nach Tensidaufstockung (anion. Tensid) für die Keramikmembranen Ti und Al	109
Abb. 56 graphische Darstellung des Zusammenhangs der Filtrationseigenschaften am Beispiel von relativer Permeabilität und Tensidrückhalt der Al-Membran	110
Abb. 57 prozentualer Anteil der verschiedenen Porengrößen am Gesamtfilterfluss; bestimmt aus den Daten der Bubble Point Untersuchung der Al und der Ti Membran	112
Abb. 58 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Adsorptionsvorgänge des nichtionischen Tensids an den beiden Keramikmembranen in Phase II und III.....	114
Abb. 59 Gegenüberstellung der konzentrationsabhängigen Änderung der Zetapotenziale beider Keramikmembranen für beide Tensidklassen.....	115
Abb. 60 Schematische Darstellung einer Polyethergruppe mit freien Elektronenpaaren; als Beispiel EO 5	116
Abb. 61 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Kontaktwinkelverlauf beider Keramikmembran.....	117
Abb. 62 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Filtrationseigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Permeabilitätsverlauf beider Keramikmembran.....	119
Abb. 63 Reinwasser-Permeabilität nach der Tensidfiltration (nichtionisch) für die beiden keramischen Membranen Ti und Al	119
Abb. 64 graphische Darstellung des Zusammenhangs der Filtrationseigenschaften am Beispiel von Permeabilität und Tensidrückhalt beider Keramikmembranen	120
Abb. 65 Schematische Darstellung der Membranporen und deren Form bei asymmetrischen Membranen	122
Abb. 66 Strukturformeln der beiden Tensid-Kopfgruppen im Test; a) Polyether-Kopfgruppe des nichtionischen Tensids mit EO=10; b) Sulfonsäure-Kopfgruppe des anionischen Tensids	123
Abb. 67 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Zetapotenzialverlauf der Polymermembran	127
Abb. 68 Ansatz zur schematischen Darstellung der Tensidbelegung der CA-Membran.....	129

- Abb. 69 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Filtrationseigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Permeabilitätsverlauf der Polymermembran; oben: PA-Membran; unten: CA-Membran 130
- Abb. 70 schematische Darstellung der Adsorptionsschicht in der Membranpore; links: Kopfadsorption; rechts: Schwanzadsorption 133
- Abb. 71 Verlauf der relativen Reinwasserpermeabilität während des Spülens nach der Filtration des anionischen Tensids für beide Polymermembranen 133
- Abb. 72 prozentualer Filterfluss in Abhängigkeit des Porendurchmessers; bestimmt aus den Daten der Bubble Point Untersuchungen von CA und PA 135
- Abb. 73 vergleichende Darstellung der Beladungskurven aller untersuchter Membranen mit dem nichtionischen Tensid 137
- Abb. 74 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Zetapotenzial beider Polymermembranen 138
- Abb. 75 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Oberflächeneigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Kontaktwinkel beider Polymermembranen 139
- Abb. 76 graphische Darstellung des Zusammenhangs von Adsorption und Filtrationseigenschaften am Beispiel von Beladungskurve und Permeabilität beider Polymermembranen 141
- Abb. 77 schematische Darstellung der konzentrationsabhängigen Adsorptionsschicht des nichtionischen Tensids in der CA-Membranpore; links: zu Beginn der Adsorption bei geringer Konzentration; rechts: bei hoher Konzentration..... 143
- Abb. 78 graphische Darstellung des Zusammenhangs von relativer Permeabilität und Tensidrückhalt; getrennt für beide Polymermembranen; oben: CA-Membran; unten: PA-Membran..... 144
- Abb. 79 Ergebnisse der Zetapotenzialbestimmung über den gesamten pH-Bereich 152
- Abb. 80 vereinfachte Darstellung der Polymerisation von Styrol und DVB [Erwe, 2005]... 154
- Abb. 81 Auswirkung von neutraler und saurer Membrankonditionierung auf den Fluss von anionischem Tensid durch die 7-AI Membran..... 158
- Abb. 82 Reinigungserfolg von Salzsäure und Natronlauge hinsichtlich MQ-Fluss-Regenerierung nach Filtration des anionischen Tensids; mit Einbeziehung der beiden Konditionierungsverfahren 159
- Abb. 83 Reinigungserfolg bei kombinierter saurer und basischer Rückspülung hinsichtlich MQ-Fluss-Regenerierung nach Filtration des anionischen Tensids; mit Einbeziehung der beiden Konditionierungsverfahren..... 161
- Abb. 84 Auswirkung von neutraler und saurer Membrankonditionierung auf den Fluss von nichtionischem Tensid und anschließender MQ-Filtration..... 162

Abb. 85 Reinigungserfolg von Salzsäure und Natronlauge hinsichtlich MQ-Fluss-Regenerierung nach Filtration des nichtionischen Tensids; mit Einbeziehung der beiden Konditionierungsverfahren.....	163
Abb. 86 Reinigungserfolg bei kombinierter saurer und basischer Rückspülung hinsichtlich MQ-Fluss-Regenerierung nach Filtration des nichtionischen Tensids; mit Einbeziehung der beiden Konditionierungsverfahren.....	164
Abb. 87 Filtrationsverlauf mit Abwasserprobe nach MQ-Konditionierung der 7-AI (L-Laugerückspülung)	166
Abb. 88 Filtrationsverlauf mit Abwasserprobe nach Säure-Konditionierung der 7-AI (L-Laugerückspülung)	166
Abb. 89 Kontaktwinkel der 7-AI im Vergleich; links: neue Membran; rechts: nach Filtration von Abwasser	169
Abb. 90 Filtrationsverlauf der Abwasserprobe durch die PA-Membran	170
Abb. 91 Kontaktwinkel der PA-Membran im Vergleich; links: neue Membran; rechts: nach Filtration von Abwasser	171
Abb. 92 pH-Abhängigkeit des Zetapotenzials der Adsorbermaterialien Lew1064, MP62 und AF5	173
Abb. 93 Abhängigkeit des Tensidrückhalts von Kontaktzeit und Adsorbermenge für die anionischen Tenside	176
Abb. 94 Abhängigkeit des Tensidrückhalts von Kontaktzeit und Adsorbermenge für die nichtionischen Tenside.....	177
Abb. 95 relative Flussentwicklung der Abwasserprobe durch die 7-AI Membran nach der Behandlung mit dem Adsorber; inkl. Lauge-Rückspülung und MQ-Endfluss.....	180
Abb. 96 Proben der einzelnen Behandlungsstufen im Vergleich.....	180
Abb. 97 Fließbild der Probenvorbereitungsanlage inklusive automatisierter Konditionierung und Reinigung von Adsorber und Membran	181
Abb. 98 Vorderansicht der Probenvorbereitungsanlage	182
Abb. 99 Auszug aus den Ergebnissen des Langzeitversuches im Vor-Ort-Betrieb; oben: Organikrückhalt; mitte: Metallrückhalt; unten: Flussverlauf von MQ und Probe im Vergleich.....	183
Abb. 100 Polarogramm einer unbehandelten Realprobe	186
Abb. 101 Polarogramm einer mit Adsorber und Membran behandelten Realprobe.....	186

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Chemische Klassifizierung von Tensiden anhand der Kopfgruppen [nach Myers, 2005]	13
Tab. 2 Übersicht über typische Anwendungsgebiete der Mikro- und Ultrafiltration [Schlichter, 2003]	43
Tab. 3 Übersicht der Vorauswahl an verschiedenen keramischen und polymeren Membranen	60
Tab. 4 Kenndaten der eingesetzten Tenside.....	62
Tab. 5 Mittelwerte der einheitlich bestimmten Reinwasserpermeabilitäten aller verwendeten Membranen mit Angabe des jeweils angelegten Betriebsdruckes.....	68
Tab. 6 Zusammenstellung der Ergebnisse der Porengrößenanalyse aller untersuchten Membranen	73
Tab. 7 Übersicht der Charakterisierungsergebnisse für die unbenutzten Keramikmembranen	102
Tab. 8 Übersicht der Charakterisierungsergebnisse für die unbenutzten Polymermembranen	125
Tab. 9 durchschnittliche Zusammensetzung der endgültig verwendeten Abwasserprobe.....	149
Tab. 10 Ergebnisse der Adsorptionsversuche für verschiedene Membranen mit Schwermetall-Modelllösung; dargestellt in % Wiederfindung	150
Tab. 11 verwendete Adsorbentmaterialien für die Tensidentfernung.....	155
Tab. 12 Rückhalt für das anionische Tensid während der Reinigungsversuche	160
Tab. 13 Übersicht des ermittelten Tensidrückhalts für die einzelnen Konditionierungsschritte	162
Tab. 14 Rückhalt für das nichtionische Tensid während der Reinigungsversuche.....	163
Tab. 15 Analytikergebnisse der Feed- und Permeatproben beider Versuche für die Organikabtrennung	168
Tab. 16 Analytikergebnisse der Feed- und Permeatproben beider Versuche für die Schwermetallabtrennung.....	168
Tab. 17 vergleichende Analysenergebnisse der Feed- und Permeatzusammensetzung der Abwasserprobe bei Filtration durch die PA-Membran	171
Tab. 18 Analytikergebnisse und berechneter Rückhalt für die Abwasserinhaltsstoffe nach Adsorberbehandlung	175
Tab. 19 Versuchsbedingungen für Langzeit-Regenerationstest des Lew1064	178

Tab. 20 Analytikergebnisse des Langzeit-Regenerationstests für Lew1064	178
Tab. 21 Analysenergebnisse der Abwasserprobe von AAS und VA im Vergleich; mit und ohne Probenvorbereitung mittels Adsorber und Membran.....	186

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
CA	Celluloseacetat
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
FAEO	Fettalkoholethoxylat
HLB	hydrophil-hydrophobes Gleichgewicht
HMC	kritische Hemimizellbildungskonzentration
i.e.p.	isoelektrischer Punkt
KW	Kohlenwasserstoff
LAS	lineares Alkylbenzolsulfonat
MF	Mikrofiltration
MQ	MilliQ-Wasser
MWCO	Molecular Weight Cut Off (Trenngrenze)
NF	Nanofiltration
p.z.c.	ladungsfreier Punkt
PA	Polyamid
PEG	Polyethylenglykol
PES	Polyethersulfon
TOC	organisch gebundener Gesamtkohlenstoff
UF	Ultrafiltration
VA	Voltammetrie
Δp	Druckdifferenz
φ	Kontaktwinkel
Γ_{1st}	Beladung am ersten Plateau
Γ_{2nd}	Beladung am zweiten Plateau
ϵ_0	Dielektrizitätszahl im Vakuum
ϵ_r	Dielektrizitätszahl von Wasser
ϵ_p	Porosität
γ	Oberflächenspannung
Λ_C	Äquivalentleitfähigkeit

η_L	Viskosität der Flüssigkeit
ζ	Zetapotenzial
A	Membranfläche
A_K	Querschnittsfläche der Kapillare
$c_{i,F}$	Konzentration der Komponente i im Feed
$c_{i,P}$	Konzentration der Komponente i im Permeat
d	Porendurchmesser
J_V	Permeatfluss
L	Länge der Kapillare
l	Porenlänge
L_P	Membranpermeabilität
M	Molmasse
n	Aggregationszahl
N_A	Avogadrozahl
p_F	Feeddruck
p_P	Permeatdruck
p_R	Retentatdruck
r	Porenradius
R_{el}	elektrischer Widerstand
R_i	Rückhalt für die Komponente i
t	Zeit; Filtrationsdauer
U_S	Strömungspotenzial
V	Volumen