



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Science

Bewertung der Übertragbarkeit von Versuchsergebnissen einer Membrantestzelle auf
eine Cross-Flow-Membranfiltrationsanlage in Bezug auf die Stoffsysteme Wasser-
Natriumchlorid sowie Wasser-Magnesiumsulfat

Bachelorarbeit
im Studiengang
Verfahrenstechnik

vorgelegt von
Sören, Albers



Hamburg,
den 17.12.2017

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Falk Beyer (HAW Hamburg)

Gutachter: Dipl.-Ing. Stefan Wittkowski (HAW Hamburg)

Die Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt an der Hochschule für Angewandte
Wissenschaften Hamburg

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während meiner Anfertigung der Bachelorarbeit unterstützt und motiviert haben.

Zuerst gebührt mein Dank Prof. Dr.-Ing. Falk Beyer und M.Sc. Jan Demmer für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Betreuung der Bachelorarbeit im Rahmen des PharmCycle-Projektes.

Zudem möchte ich mich bei den Laboringenieuren Dipl.-Ing. Stefan Wittkowski, Dipl.-Ing. Marc Hannappel und Dipl.-Ing. Robert Güttler sowie bei Herrn T. Wendland bedanken für die Unterstützung, die Hilfsbereitschaft bei Fragen und der Bereitstellung von Labormaterialien.

Auch möchte ich vor allem Herrn M.Sc. Jens Heseding für die Einführung und Unterstützung bei der Durchführung der Festphasenextraktion (SPE), das Transportieren der Proben und die Durchführung der weiteren Verfahrensschritte der LCMS-Analytik in Lüneburg, sowie für die Bereitschaft für ein Interview bzgl. offener Fragen zur LCMS-Analytik zur Verfügung gestanden zu haben, danken.

Des Weiteren möchte ich Patrick Bulukachi danken für seine Einführung in die Arbeitsweise an der Testzelle und der Pilotanlage, sowie für die Bereitstellung seiner Versuchsergebnisse der NF90-Membran bzgl. des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid an der Testzelle.

Ich möchte mich auch bei einem weiteren Kommilitonen, Lukas Cordts, für das Einverständnis und die Bereitstellung seiner Versuchsergebnisse der NF90- und NF270-Membran bzgl. des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat an der Testzelle, bedanken.

Zudem möchte ich mich bei Frau M.Sc. Silke Allers bedanken, für die Bereitschaft für ein Interview bezüglich einiger Fragen zum biotechnologisch hergestellten Peptid Aspidasept® (Pep19-2,5) zur Verfügung gestanden zu haben.

Schlussendlich bedanke ich mich auch noch bei Chris Harden, mit dem ich die eine oder andere Diskussion geführt habe, für seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung in der Maschinenhalle.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Membrantrennverfahren	5
2.2 Nanofiltration	6
2.3 Membranen	7
2.4 Grundbegriffe	8
2.4.1 Leistungsgrößen einer Membran	8
2.4.2 Transmembrandruck	11
2.4.3 Osmotischer Druck	12
2.4.4 Effektiver Filtrationsdruck	14
2.5 Stofftransport	15
2.6 Membranmodule	17
2.7 Betriebsweisen der Membranfiltrationsanlagen	19
2.8 Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung	21
3 Experimentalprogramm	24
3.1 Versuchsanlagen	25
3.1.1 Testzelle	25
3.1.2 Pilotanlage	28
3.1.3 Versuchsaufbau der Festphasenextraktion	31
3.2 Versuchsprogramm	32
3.2.1 Versuchsprogramm der Testzelle	33
3.2.2 Versuchsprogramm der Pilotanlage	34
3.2.3 SMX-Vorversuchsprogramm	35
3.3 Versuchsdurchführung	36
3.3.1 Versuchsdurchführung der Testzelle	37
3.3.2 Versuchsdurchführung der Pilotanlage	38
3.3.3 SMX-Vorversuchsdurchführung	41
4 Ergebnisse	43
4.1 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid	45

4.1.1 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid anhand der NF90-Membran	45
4.1.2 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid anhand der NF270-Membran	50
4.1.3 Permeatflux-Zeit-Verhalten der Testzelle bezüglich des Stoffsystem Wasser- Natriumchlorid.....	54
4.2 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat	58
4.2.1 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat anhand der NF90-Membran	58
4.2.2 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat anhand der NF270-Membran	62
4.3 Analytikergebnisse der SMX-Vorversuche	66
5 Diskussion inklusive Fehlerbetrachtung.....	69
5.1 Einflüsse der Variationsparameter	70
5.1.1 Einfluss der Feedkonzentration	70
5.1.2 Einfluss des Transmembrandrucks	73
5.1.3 Einfluss der Drehzahl	75
5.1.4 Einfluss des Feedvolumenstroms	76
5.2 Permeatflux-Zeit-Verhalten der Testzelle anhand des Stoffsystems Wasser- Natriumchlorid	77
5.3 Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse der Testzelle auf die Pilotanlage	79
5.4 Fehlerdiskussion	81
5.5 Analytik der SMX-Vorversuche.....	86
6 Zusammenfassung und Ausblick	87
Literaturverzeichnis	91
Anhang A: Ermittelte Daten der durchgeführten Versuchsreihen.....	93
Anhang B: Ermittelte Daten zu sonstigen Diagrammen	101
Anhang C: Produktinformationen der DOW FILMTEC™ Membranen	103
Anhang D: SPE-Arbeitsanweisung [26].....	106

Symbolverzeichnis

c / c_m	[g/l]	Massenkonzentration
c_v	[mol/l]	molare Konzentration
\bar{c}	[g/l]	gemittelte Konzentration
m	[g]	Masse
w	[-]	Massenanteil
A	[m ²]	Membranfläche
Permeatflux	[l/(h m ²)]	Permeatflux
J	[l/(h m ²)]	Permeatflux
L	[-]	Füllstandsanzeige des Tanks der Pilotanlage
MWCO	[Da oder g/mol]	Molecular weight cut-off
P	[Pa]	Druck
P_1	[Pa oder bar]	Druck am Eintritt des Membrandruckrohrs
P_2	[Pa oder bar]	Druck am Austritt des Membrandruckrohrs
P_3	[Pa oder bar]	Permeatseitiger Druck
PA	[-]	Pilotanlage
R	[-]	Rückhalt
T	[K]	Temperatur
TZ	[-]	Testzelle
TMP	[Pa oder bar]	Transmembrandruck
V	[l]	Volumen
\dot{V}	[l/h]	Volumenstrom
W	[m ⁻¹]	Widerstand
α	[-]	Dissoziationsgrad
β	[-]	Dissoziationsfaktor
η	[Pa s]	Dynamische Viskosität
π	[Pa oder bar]	osmotischer Druck
\mathcal{R}	[l bar/(mol K)]	Gaskonstante
χ	[mS/cm]	elektrische Leitfähigkeit
ϑ	[-]	stöchiometrischer Koeffizient

Indizes

eff.	Effektiv
ges	gesamtes
i	Komponente i
konv.	konvektiv
m	massenbezogen
tot	Tot.-
v	molarbezogen
A	Analytik-Versuchsreihe A
B	Analytik-Versuchsreihe B
C	Analytik-Versuchsreihe C
D	Analytik-Versuchsreihe D
DS	Deckschicht
F	Feed
\bar{F}	gemittelter Feed
Foul	Fouling
GS	Grenzschichtdicke
K	Konzentrationspolarisation
M	Membran
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
NaCl	Natriumchlorid
P	Permeat
R	Retentat
Rück	Rücktransport
Salz	Salz
Tank	Tank
VE	reines Wasser (VE-Wasser)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht des interdisziplinären PharmCycle (basiert auf [2])	1
Abbildung 2: Filtrationsspektrum [6, p. 5].....	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranen (basiert auf [5, p. 1])	7
Abbildung 4: Osmotische Drücke in Abhängigkeit der Konzentration von Natriumchlorid- und Magnesiumsulfatlösungen.....	13
Abbildung 5: Darstellung der Konzentrationspolarisation und Deckschichtbildung (basiert auf [6, p. 9]).....	16
Abbildung 6: Prinzipieller Aufbau eines Wickelmoduls [5, p. 174] [12]	17
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Dead-End-Filtration (basiert auf [14, p. 97]).....	19
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Cross-Flow-Filtration (basiert auf [14, p. 98]).....	20
Abbildung 9: Versuchsstand der Testzelle (TZ).....	25
Abbildung 10: RI-Fließbild der Testzelle (TZ) [20]	26
Abbildung 11: Versuchsstand der Pilotanlage (PA).....	28
Abbildung 12: RI-Fließbild der Pilotanlage (PA) [20]	29
Abbildung 13: Aufbau der Festphasenextraktion im verfahrenstechnischen Labor der HAW	31
Abbildung 14: Konzentration-Leitfähigkeits-Abhängigkeit bezüglich der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat (zu Tabelle 21).....	44
Abbildung 15: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation der Feedkonzentration anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ und PA (zu Tabelle 12 und Tabelle 14)	46
Abbildung 16: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation des Transmembrandrucks anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ und PA (zu Tabelle 12 und Tabelle 14).....	47
Abbildung 17: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ (zu Tabelle 12).....	48
Abbildung 18: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation des Feedvolumenstroms anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der PA (zu Tabelle 14).....	49
Abbildung 19: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation der Feedkonzentration anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ und PA (zu Tabelle 13 und Tabelle 15)	50
Abbildung 20: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation des Transmembrandrucks anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ und PA (zu Tabelle 13 und Tabelle 15).....	51
Abbildung 21: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ (zu Tabelle 13).....	52
Abbildung 22: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation des Feedvolumenstroms anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der PA (zu Tabelle 15).....	53

Abbildung 23: Permeatflux-Zeit-Verhalten der NF90-Membran an der TZ anhand des Stoffsystem Wasser Natriumchlorid bei Variation des Parameters der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks und der Rührerdrehzahl	55
Abbildung 24: Permeatflux-Zeit-Verhalten der NF270-Membran an der Testzelle anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid bei Variation des Parameters der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks und der Rührerdrehzahl	57
Abbildung 25: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation der Feedkonzentration anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ und PA (zu Tabelle 16 und Tabelle 18)	58
Abbildung 26: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation des Transmembrandrucks anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ und PA (zu Tabelle 16 und Tabelle 18).....	59
Abbildung 27: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ (zu Tabelle 16).....	60
Abbildung 28: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation des Feedvolumenstroms anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der PA (zu Tabelle 18).....	61
Abbildung 29: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation der Feedkonzentration anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ und PA (zu Tabelle 17 und Tabelle 19)	62
Abbildung 30: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation des Transmembrandrucks anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ und PA (zu Tabelle 17 und Tabelle 19).....	63
Abbildung 31: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ (zu Tabelle 17).....	64
Abbildung 32: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation des Feedvolumenstroms anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der PA (zu Tabelle 19).....	65
Abbildung 33: Vergleich des Permeatflux-Zeit-Verhalten der Referenzversuche der NF90-Versuchsreihe anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ.....	81
Abbildung 34: Schwankender Permeatflux bei der Durchführung des 1 g/l-Feedkonzentrationsversuch der NF90- und NF270-Membran anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der PA.....	83
Abbildung 35: Vergleich der Konzentrationsversuche mit frischem und nicht so frischem VE-Wasser der NF270-Membran anhand des Stoffsystem mit Wasser-Natriumchlorid in der PA (zu Tabelle 22)	85
Abbildung 36: Produktinformationen der Nanofiltrationsmembranen von DOW FILMTEC™ [25].....	103
Abbildung 37: Produktinformation der NF270-2540-Membran von DOW FILMTEC™ [25]	104
Abbildung 38: Produktinformation der NF90-2540-Membran von DOW FILMTEC™ [25]	105

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Verfahrensschritte der LCMS-Analytik.....	22
Tabelle 2:	Einige Spezifikationsdaten der eingesetzten Nanofiltrationsmembranen des Unternehmens DOW FILMTEC™ [5, p. 288]	32
Tabelle 3:	Versuchsreihe der Testzelle anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat	33
Tabelle 4:	Versuchsreihe der Pilotanlage anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat	34
Tabelle 5:	Versuchsprogramm der SMX-Vorversuche für die LCMS-Analytik mit SPE und ohne SPE mit definierten SMX-Konzentrationen	35
Tabelle 6:	Berechneter Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient der Totvolumenbestimmung	38
Tabelle 7:	Berechnete Standardabweichung und Variationskoeffizient bei der Konzentrationsansetzung von 2,5 g/l des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid	44
Tabelle 8:	Analytikergebnisse der LCMS-Analytik mit Festphasenextraktion (SPE) bezogen auf die angesetzten SMX-Lösungen mit ≈ 500 und ≈ 4000 ng/l.....	66
Tabelle 9:	Analytikergebnisse der LCMS-Analytik ohne Festphasenextraktion (SPE) bezogen auf die angesetzten SMX-Lösungen mit ≈ 500 und ≈ 4000 $\mu\text{g/l}$	67
Tabelle 10:	Berechnete Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten der Analytikergebnisse zu den LCMS-Versuchsreihen A-D	68
Tabelle 11:	Minimaler und Maximaler Permeatflux, der Mittelwert, die Standardabweichung und der Variationskoeffizient zu den Konzentrationsversuchen bei 1 g/l mit schwankendem Permeatfluxwerten in der PA	83
Tabelle 12:	Betrachtung der Leistung der NF90-Membran an der TZ anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid.....	93
Tabelle 13:	Betrachtung der Leistung der NF270-Membran an der TZ anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid.....	94
Tabelle 14:	Betrachtung der Leistung der NF90-Membran an der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid.....	95
Tabelle 15:	Betrachtung der Leistung der NF270-Membran an der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid.....	96
Tabelle 16:	Betrachtung der Leistung der NF90-Membran an der TZ anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat [24].....	97
Tabelle 17:	Betrachtung der Leistung der NF270-Membran an der TZ anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat [24].....	98
Tabelle 18:	Betrachtung der Leistung der NF90-Membran an der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat.....	99
Tabelle 19:	Betrachtung der Leistung der NF270-Membran an der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat.....	100

Tabelle 20:	Ermittelte Totvolumen bei der Durchführung der Versuchsreihen der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid	101
Tabelle 21:	Messwerte der Dreifachbestimmung für die Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat [24]	101
Tabelle 22:	Ermittelte Leistungsgrößen der Konzentrationsvariationsversuche an der PA bezüglich des Einfluss des VE-Wassers auf die Leistungsgrößen (zu Abbildung 35)	102

1 Einleitung

Im Rahmen des PharmCycle-Projektes der HAW Hamburg der Fakultät Life Sciences, gibt es die Möglichkeit ein interessantes Thema der Membrantechnologie im Sinne der Abwasserbehandlung näher zu beleuchten und sich weiteres Wissen im Studium der Verfahrenstechnik anzueignen. Das PharmCycle-Projekt befasst sich mit der Erforschung von Arzneimitteln in Abwässern, mit dem Ziel, die potenziellen Gefahren von Arzneimitteln auf die Gewässer und vor allem der Trinkwasserversorgung zu reduzieren.

Es handelt sich um ein umweltrelevantes Problem, denn schließlich gelangen jeden Tag Tonnen von Arzneimitteln, die vom Körper des Menschen nur teils oder gar nicht abgebaut werden, in die Kanalisation und bilden einen Mischcocktail aus verschiedensten Arzneimitteln, unter anderem auch Antibiotika, die von aquatischen Lebewesen, unter anderem Amphibien wie Fröschen, absorbiert werden. Die Antibiotika werden von den heutigen konventionellen Kläranlagen nicht aus dem Abwasser entfernt und deshalb sind Forschungsprojekte, wie die des PharmCycle-Projektes, unerlässlich, um in Zukunft einen nachhaltigeren Umgang mit den Arzneimitteln erreichen zu können. Das Nichtabtrennen von Antibiotika aus dem Abwasser kann dazu beitragen, dass es zu einer vermehrten Ausbreitung von Resistenzen in human-pathogenen Mikroorganismen kommt. [1, p. 5]

Das PharmCycle-Projekt knüpft an den Lebenszyklus von Arzneimitteln an und beschreibt diesen anhand eines interdisziplinären PharmCycle, der in Abbildung 1 dargestellt ist und der kurz beschrieben wird.

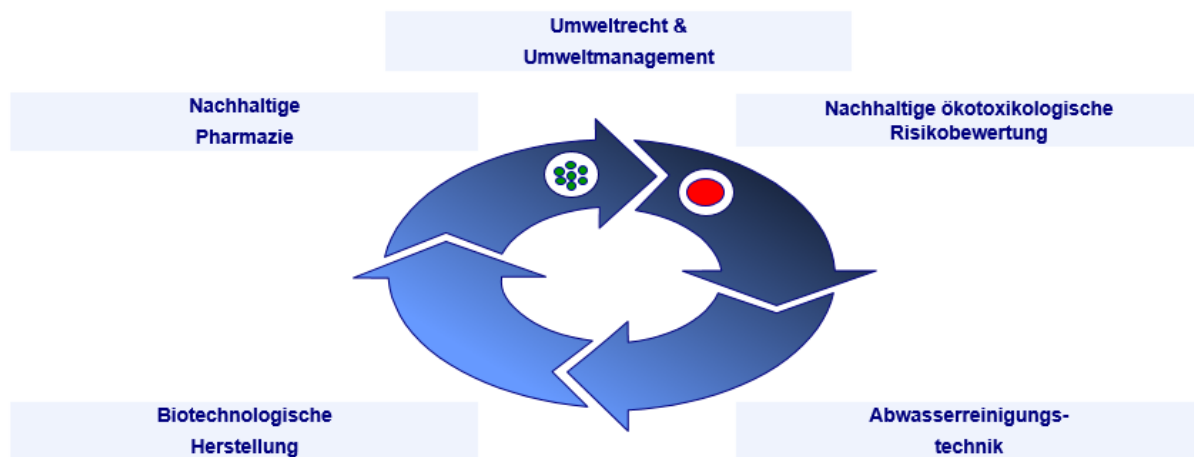


Abbildung 1: Übersicht des interdisziplinären PharmCycle (basiert auf [2])

So startet der PharmCycle mit dem Problem, dass in Abbildung 1 als rote Tablette dargestellt ist, und der nachhaltigen ökotoxikologischen Risikobewertung der Arzneimittel, insbesondere von Antibiotika, um dessen Auswirkungen auf die Umwelt abschätzen zu können.

Im weiteren Teilzyklus des PharmCycle-Projekts der Abwasserreinigungstechnik werden 3 Verfahren zur Abtrennung von Arzneimitteln betrachtet. Es handelt sich bei diesen Verfahren um die biologische Abwasserbehandlung, die Adsorptionstechnologie und die Membranfiltration, deren Eignung, einzeln oder in Kombination zum Entfernen von Arzneimitteln aus dem Abwasser, untersucht werden sollen. Dabei beschäftigt sich die Abwasserreinigung des PharmCycle-Projekts

mit der Abtrennung von konventionellen Antibiotika, wie unter anderem Sulfamethoxazol (SMX), synthetisch hergestellten Antibiotika, die an der Leuphana Universität in Lüneburg hergestellt werden, und biotechnologisch hergestellten Peptiden.

Des Weiteren beschäftigt sich das PharmCycle-Projekt neben der Trennung auch mit der biotechnologischen Herstellung des antibiotischen Peptids als nachhaltiges Arzneimittel, dessen einfache molekulare Struktur einen schnellen Abbau in der Umwelt vermuten lässt.

Über die nachhaltige Pharmazie mit all seinen Aspekten entlang der Wertschöpfungskette von Arzneimitteln, befasst sich das PharmCycle-Projekt auch mit der Entwicklung umweltrechtlicher Instrumente und macht Vorschläge für Ihre Implementierung ins Umweltmanagement. Mit einer nachhaltigen Pharmazie soll unter anderem die Entwicklung neuer Wirkstoffe, die ihren Anwendungszweck gut erfüllen und trotzdem nach dem Eintrag in die Umwelt, leicht und vollständig abbaubar sind, vorangetrieben werden.

Die genannte „Unit Operation“ der Membranfiltration im Teilzyklus der Abwasserreinigung wurde in dieser Bachelorarbeit hinsichtlich der Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhaltes unterschiedlicher Membranen anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid (W.-NaCl.) und Wasser-Magnesiumsulfat (W.-MgSO₄) näher untersucht und diskutiert. Dabei wird beleuchtet, ob und wie gut eine Übertragbarkeit der experimentell ermittelten Ergebnisse der Dead-End-Testzelle (TZ) auf die Crossflow-Membranfiltrationsanlage, die folgend als Pilotanlage (PA) bezeichnet wird, möglich ist. Dazu werden mit den Stoffsystemen Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat jeweils zwei Versuchsreihen mit den Nanofiltrationsmembranen NF90 und NF270 an der TZ sowie an der PA durchgeführt.

Ursprünglich war die Intention der Bachelorarbeit, hinsichtlich des PharmCycle-Projektes, die Trennung des Antibiotikums Sulfamethoxazol (kurz SMX) aus Wasser zu untersuchen. Bei SMX handelt es sich um einen bakteriostatisches Breitbandantibiotika, das zur Abtötung von Bakterien eingesetzt wird und damit sehr wahrscheinlich eine toxische Wirkung auf viele Mikroorganismen besitzt. SMX wurde im Abwasser von deutschen Kläranlagen 1999 mit einer maximalen Konzentration von 2000 ng/l nachgewiesen und wurde im Jahr 2001 mit einer Verbrauchsmenge von 53,6 Tonnen in Deutschland verbraucht. [1, pp. 10, 16] [3] [4]

In SMX-Vorversuchen wurden jeweils 5 Proben mit SMX-Konzentrationen von 500 und 4000 ng/l im VE-Wasser hergestellt und mit Hilfe der Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (kurz LCMS-Analytik) analysiert. Dabei sind starke Abweichungen der Analytikergebnisse zum jeweiligen Mittelwert des SMX-Konzentrationsbereichs, ermittelt worden, wodurch eine Durchführung und Auswertung von Versuchsreihen, mit dem Stoffsystem Wasser-SMX an den Membranfiltrationsanlagen, zum jetzigen Zeitpunkt, nicht sinnvoll ist.

Aufgrund der starken Abweichungen zum Mittelwert und der damit noch nicht ausgereiften LCMS-Analytik, wurde auf eine weitere Untersuchung des Stoffsystems Wasser-SMX an den Membranfiltrationsanlagen verzichtet und stattdessen zusätzlich mit Magnesiumsulfat ein zweiwertiges Salz untersucht.

Zunächst werden im folgenden Kapitel der Theoretischen Grundlagen, die allgemeinen Membrantrennverfahren und speziell die Nanofiltration, die Membranen, die Grundbegriffe, der Stofftransport, die Membranmodule, die unterschiedlichen Betriebsweisen der beiden Membranfiltrationsanlagen und schlussendlich die Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LCMS-Analytik), näher beschrieben.

Anschließend wird das Experimentalprogramm mit den verwendeten Versuchsanlagen, dem Versuchsprogramm und der Versuchsdurchführung für die experimentellen Versuche an den Membranfiltrationsanlagen, sowie den SMX-Vorversuchen, vorgestellt. Die mit dem Experimentalprogramm ermittelten Ergebnisse, bezüglich der Leistungsgrößen der Membranen, werden folgend in Form von Diagrammen dargestellt und anschließend in einem weiteren Kapitel diskutiert. Dies bezieht einen Vergleich der eingesetzten Nanofiltrationsmembranen NF90- und NF270, in der jeweiligen Membranfiltrationsanlage anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat, ein. Diesbezüglich wird auch die Möglichkeit der Übertragbarkeit von Versuchsergebnissen von der Testzelle auf die Pilotanlage und mögliche Fehlerquellen diskutiert.

Auch die Analytikergebnisse der SMX-Vorversuche der LCMS-Analytik werden im Kapitel 4 dargestellt und im fünften Kapitel anhand der Streuungen zum Mittelwert diskutiert.

In Kapitel 6 werden die Erkenntnisse aus der Diskussion in komprimierter Form zusammengefasst und abschließend in einem Ausblick, die für das PharmCycle-Projekt, interessante Fragestellungen und weiterführende Vorgehensweisen vorgestellt.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen beschrieben. Es werden zunächst einleitend die Membrantrennverfahren und spezieller die Nanofiltration erläutert, bevor die Membranen, notwendige Grundbegriffe zur Beschreibung der Membrantrennverfahren, die auftretenden Stofftransportvorgänge, die in der Industrie vorkommenden Module sowie die unterschiedlichen Betriebsweisen der Membranfiltrationsanlagen vorgestellt werden.

In einem weiteren Unterkapitel wird auch die Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LCMS-Analytik), die für die Untersuchung von Proben mit Sulfamethoxazol (SMX) aufgrund der geringen Konzentrationen in ng/l-Bereich notwendig ist, beschrieben.

2.1 Membrantrennverfahren

Allgemein besitzen Membrantrennverfahren mittlerweile in der Wasserversorgung, Chemie-, Umwelt- und Medizintechnik einen bedeutenden Stellenwert. So sind in der Industrie die großen Meerwasserentsalzungsanlagen mit dem Prinzip der Umkehrosmose bei der Trinkwasser- und Betriebswassergewinnung heutzutage unersetzlich. [5, p. 2]

Auch im Lebensmittelsektor ist die Membranfiltration für die Aufkonzentrierung von Eiweißen, also zur Herstellung von Nahrungsergänzungsmitteln, wie sie in der wachsenden Fitness- und Gesundheitsbranche genutzt werden, unverzichtbar. Durch diese beiden Anwendungsgebiete wird deutlich, dass sowohl der geringer konzentrierte Flüssigkeitsanteil bei der Trinkwassergewinnung, als auch der mit Eiweiß aufkonzentrierte Flüssigkeitsanteil, das Produkt und damit das Ziel des Membrantrennverfahrens sein kann.

Vor allem eine stetige Entwicklung von Membranmaterialien, Modulen, Anlagenkonzepten und unterschiedlichen Betriebsweisen sorgten für ein rasches Wachstum der Membrantrennverfahren. So konnte zum Beispiel eine deutlich höhere Temperaturbeständigkeit durch den Einsatz ausgereifter anorganischer Membranen realisiert werden. [6, p. 19]

Hauptbestandteil einer jeden Membranfiltrationsanlage ist eine für die Trennung zuständige Membran oder Modul. Die Membran trennt dabei den als Feedstrom bezeichneten Stoffstrom in einen durch die Membran permeierenden geringer konzentrierten Permeatstrom und einen aufkonzentrierten Retentatstrom.

In Abbildung 2 ist das Filtrationsspektrum der Membrantrennverfahren dargestellt. Die unterschiedlichen Trennverfahren werden nach der Größe ihrer Membranporen von der Partikelfiltration mit den größten Porendurchmessern bis zur Umkehrosmose, deren Membranporen sich im niedermolekularen Bereich befinden, eingeteilt.

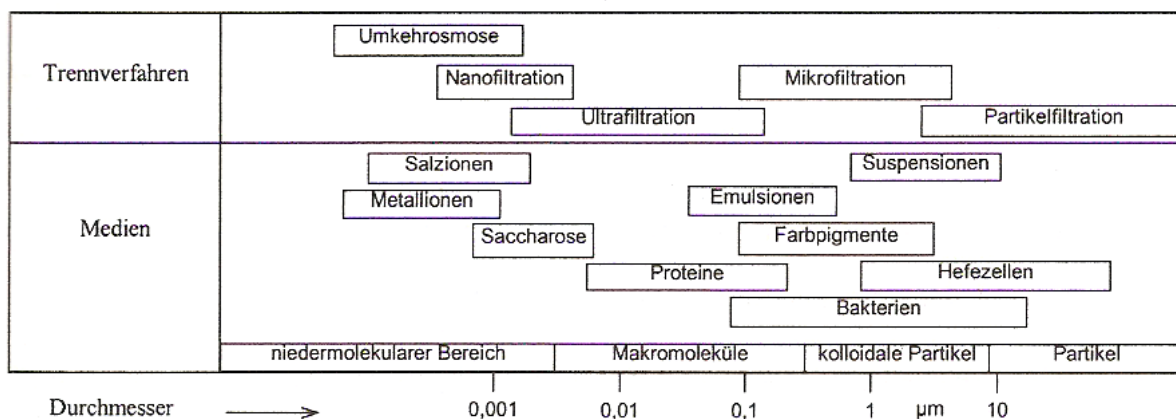


Abbildung 2: Filtrationsspektrum [6, p. 5]

Die Abbildung 2 zeigt auch die vielfältigen Anwendungsgebiete. So reicht der Einsatz von Membrantrennverfahren von der Trennung von niedermolekularen Mischungen wie H_2/N_2 bis hin zur Abtrennung von feinverteilter Feststoffe aus Suspensionen. [5, p. 16]

2.2 Nanofiltration

Die Nanofiltration ist ein druckgetriebenes Membrantrennverfahren innerhalb des Filtrationsspektrums, dessen Membranen Porendurchmesser von < 1 nm besitzen und die vor allem zur Aufbereitung von wässrigen Lösungen, aber auch zur Trennung von Metall-Ionen und Saccharose, genutzt werden.

In Abbildung 2 ist ersichtlich, dass es verknüpfende Übergänge mit der Umkehrosmose und der Ultrafiltration gibt. Die treibende Kraft der Trennung ist wie bei allen Trennverfahren des Filtrationsspektrums der eingesetzte Druck (Transmembrandruck). Je kleiner der Durchmesser der abzutrennenden Komponenten und damit der notwendigen Porengröße der Membran, desto größer muss auch der Transmembrandruck sein. So liegt der Transmembrandruck der Nanofiltration mit 3 -30 bar unterhalb des Transmembrandruckes, der bei der Umkehrosmose für eine Erzielung gleicher Flüsse notwendig ist. Wegen diesen geringeren Transmembrandrucks im Vergleich zur Umkehrosmose wird die Nanofiltration im Englischen auch als „low pressure reverse osmosis“ oder „loose reverse osmosis“ bezeichnet. [5, p. 286]

Weiterhin ist in Abbildung 2 zu erkennen, dass wässrige Lösungen mit Salz-Ionen, wie es bei den Stoffsystemen von Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat der Fall ist, größtenteils im Bereich der Umkehrosmose und Nanofiltration getrennt werden.

Die Permeabilität (Durchlässigkeit) von Salz-Ionen durch Membranen der Nanofiltration hängt entscheidend von der Wertigkeit der Anionen ab. So werden zweiwertige und höherwertige Anionen, wie es bei Magnesiumsulfat der Fall ist, deutlich besser zurückgehalten, als einwertige Anionen der Salze. Dieses Phänomen wird als Ionenselektivität der Nanofiltrationsmembranen deklariert und beruht auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den auf die Membran aufgetragenen negativen Ladungsträgern und den Anionen der Salzlösungen. Dieses Phänomen ermöglicht die Trennung einwertiger von mehrwertiger Ionen einer Salzlösung. [5, p. 286]

2.3 Membranen

Wie schon erwähnt, sind Membranen notwendige Elemente einer jeden Membranfiltrationsanlage. Per Definition sind Membranen flächige, teildurchlässige Gebilde. Sie sind Strukturen, die für mindestens eine Komponente eines sie berührenden Fluides permeable, für andere hingegen undurchlässig sind. [5, p. 1]

Allgemein werden Membranen als „porös“ oder „dicht“ bezeichnet, je nachdem, ob ihre Poren unter dem Mikroskop zu erkennen sind. Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen werden daher eher als poröse Membranen, während die Membranen der Nanofiltration und der Umkehrosmose eher als „dichte“ Membranen klassifiziert werden. [5, p. 2]

Neben der Charakterisierung der Filtrationsmembranen nach ihrer Porengröße in nm oder μm -Bereich werden die Membranen auch anhand des sogenannten MWCO-Wertes charakterisiert. Dieser Wert wird als das Molekulargewicht Cut-Off [g/mol] beschrieben und entspricht dem Molekulargewicht eines Moleküls, das zu 90 % von der Membran zurückgehalten wird. So sind z. B. Nanofiltrationsmembranen theoretisch in der Lage Cut-Off-Werte von 200 g/mol zu erreichen. [7, p. 12] [5, p. 285]

Das Trennverhalten von Membranen ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

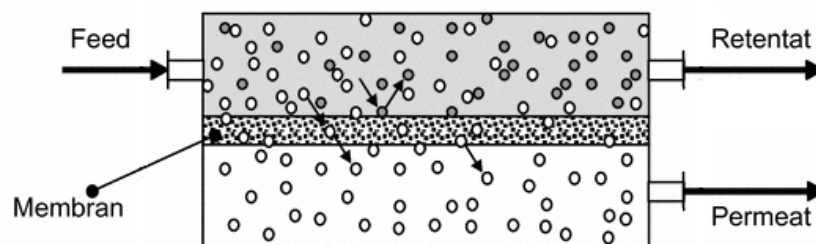


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranen (basiert auf [5, p. 1])

In einer Membranfiltrationsanlage wird der Feedstrom durch die Membran in einen Permeatstrom und in einen Retentatstrom getrennt. Allgemein wird der Permeatstrom durch angelegten Transmembrandruck durch die porige Membran transportiert. Der Permeatstrom wird auch als Filtrat bezeichnet und besitzt bei einer Anwendung, wie der Trennung von Salzen wie Natriumchlorid aus Wasser, je nach eingesetzter Membran und damit verbunden unterschiedlicher Porenweite, eine geringere Konzentration an Natriumchlorid-Ionen, als im Feed ursprünglich angesetzt.

Die Natriumchlorid-Ionen werden im genannten Beispiel von der Membran teilweise zurückgehalten und die Konzentration an Natriumchlorid-Ionen im Retentatstrom erhöht sich. Der Retentatstrom ist also der Flüssigkeitsanteil, der die Membran nicht passiert und zurückgehalten wird. [7, p. 9]

2.4 Grundbegriffe

Für die spätere Auswertung, der in der Einleitung beschriebenen Aufgabenstellung, ist es zwingend erforderlich Grundbegriffe, wie die Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts, den Transmembrandruck (TMP), den durch die Salz-Ionen verursachten osmotischen Druck, sowie den effektiven Filtrationsdruck vorzustellen.

2.4.1 Leistungsgrößen einer Membran

Die Leistung einer Membran ist unter praktischen Gesichtspunkten, durch die scheinbare Rückhaltung, charakterisiert: [6, p. 6]

$$R = 1 - \frac{c_P}{c_F} = 1 - \frac{c_P}{\left(\frac{c_F + c_R}{2}\right)} \quad (1)$$

mit:	R:	Rückhalt
	c_P :	Permeatkonzentration in g/l
	\bar{c}_F :	gemittelte Feedkonzentration in g/l
	c_F :	Feedkonzentration in g/l
	c_R :	Retentatkonzentration in g/l

Es ist eine Mittelwertbetrachtung bei der Berechnung des Rückhalts notwendig, da sich die Konzentration im Feed, mit der über die Länge der Membran bzw. des Moduls filtriert wird, ändert. Am Anfang des Moduls wird mit der Konzentration des ursprünglichen Feeds (Feedkonzentration) und am Ende mit einer Konzentration, die sich der Konzentration des Retentats erheblich angenähert hat, filtriert.

Somit ist eigentlich eine Betrachtung in infinitesimal kleinen Abständen notwendig und somit eine Integrierung der Konzentration des Feeds über die Länge des Moduls von Nöten. Dieser Fehler wird durch eine gemittelte Feedkonzentration aus der Konzentration des ursprünglichen Feeds und des Retentats minimiert.

Des Weiteren kennzeichnet auch der Permeatflux, auch Permeatvolumenstromdichte oder Permeatleistung genannt, die Leistung der Membran: [6, p. 6]

$$J_P = \text{Permeatflux} = \frac{\dot{V}_P}{A} \quad (2)$$

mit:	J_P :	Permeatflux in l/(h m ²)
	\dot{V}_P :	Permeatvolumenstrom in l/h
	A:	Membranfläche in m ²

Bei dem Permeatflux handelt es sich um eine Größe, die das Verhältnis aus Permeatvolumenstrom und der Membranfläche A des Moduls widerspiegelt. Sie ist physikalisch gesehen eine Geschwindigkeit. Allerdings wird die Abgrenzung zur physikalischen Geschwindigkeit durch die übliche Betrachtung der Permeatfluxeinheit von l/(h m²) erwirkt.

Nach Hagen-Poiseuille lässt sich zudem folgende lineare Beziehung zwischen dem Transmembrandruck und dem Reinwasserflux bei konstanter Viskosität ableiten. Der Transmembrandruck berücksichtigt den Druckverlust entlang einer Membran bzw. eines Moduls und ist der gemittelte Filtrationsdruck aus dem Druck am Eintritt in ein Modul und dem Druck am Austritt aus dem Modul. Der Reinwasserflux beschreibt den Permeatflux von Membranversuchen bei Verwendung von vollentsalztem reinem Wasser (VE-Wasser) ohne weiter enthaltene Komponenten. [6, p. 52]

$$J_{P,VE} = \frac{TMP}{\eta \cdot W_M} \quad (3)$$

mit: $J_{P,VE}$: Permeatflux von reinem Wasser (VE-Wasser) in l/(h m²)
 TMP: Transmembrandruck in Pa
 η : Viskosität in Pa s
 W_M : Membranwiderstand in m⁻¹

Der Wasserflux ist in dieser Gleichung proportional zum Transmembrandruck und wird durch die Viskosität sowie dem Membranwiderstand beeinflusst. Wenn eine Membran vollständig eingefahren ist und sich der Permeatflux bei gleichen Einstellparametern, unter anderem der Temperatur, nicht ändert, kann durch Umstellen der Gleichung der Membranwiderstand ermittelt werden.

Mit einem Modell der in Reihe geschalteten Widerständen lässt sich diese Gleichung nach Hagen-Poiseuille durch eine Erweiterung auf Lösungen mit gelösten Komponenten folgendermaßen erweitern: [6, pp. 91, 96] [8] [9]

$$J_P = \frac{TMP}{\eta \cdot (W_M + W_{DS} + W_K + W_{Foul})} = \frac{TMP}{\eta \cdot (W_M + W_{kumuliert})} \quad (4)$$

mit: TMP: Transmembrandruck in Pa
 η : Viskosität in Pa s
 W_M : Widerstand der Membran in m⁻¹
 W_{DS} : Widerstand der Deckschicht in m⁻¹
 W_K : Widerstand der Konzentrationspolarisation in m⁻¹
 W_{Foul} : Widerstand durch Fouling in m⁻¹

Sollten die Versuche eines Stoffsystems bei gleicher Temperatur und damit gleicher Viskosität sowie einem über die Versuche gesehen gleichen Gesamtwiderstand verfügen, so ist in der Theorie von einem linearen Zusammenhang zwischen dem Transmembrandruck und dem Permeatflux auszugehen.

Allgemein ist der Widerstand eine zusammengesetzte Größe aus dem Widerstand der Membran und einem kumulierten Widerstand, der den Widerstand durch Fouling, durch Deckschicht und durch Konzentrationspolarisation beinhaltet. Dieser kumulierte Widerstand berücksichtigt die mit sich bringenden Phänomene der Salzkomponenten im VE-Wasser. Im nachfolgenden Kapitel des Stofftransports werden die einzelnen Phänomene noch explizit erläutert. An dieser Stelle ist

festzuhalten, dass der Stofftransport und somit der Permeatflux entscheidend von diesen Widerständen beeinflusst wird.

Zudem wird der kumulierte Widerstand auch in einen reversiblen und irreversiblen Anteil unterteilt. Bei einem irreversiblen Anteil des Widerstandes kann selbst durch Reinigung der ursprüngliche Reinwasserflux nicht zurückerlangt werden. Durch Umstellen der Gleichung (3) könnte der irreversible Widerstand bei Messung des Reinwasserflux nach gründlicher Reinigung und bei vorhandener Abweichung zum ursprünglichen Reinwasserflux ermittelt werden, sofern der Membranwiderstand bekannt ist [6, p. 96].

Mögliche Abweichungen von der Linearität zwischen Permeatflux und Transmembrandruck lassen sich also an Veränderungen der Widerstände begründen. Allerdings sollten sich bei Messungen mit VE-Wasser ohne weitere Komponenten die Reinwasserflüsse bei eingefahrener Membran nicht unterscheiden. Andernfalls sind veränderte Reinwasserflüsse ein Indiz für nicht eingefahrene, unzureichend gereinigte oder abgenutzte Membranen. Diese unterschiedlichen Reinwasserflüsse sollten im Laufe einer Versuchsreihe möglichst vermieden werden, um eine fehlerminimierte Vergleichbarkeit der Versuche mit angesetzten Lösungen gewährleisten zu können.

2.4.2 Transmembrandruck

Ein wichtiger Grundbegriff bzw. eine wichtige Größe bei den Membrantrennverfahren ist der sogenannte Transmembrandruck oder TMP abgekürzt. Dieser Druck ist eine treibende Kraft jeden Membrantrennverfahrens und ist als mittlerer Druck durch die Membran folgendermaßen definiert [7, p. 10]

$$TMP = \frac{(P_1 + P_2)}{2} - P_3 \quad (5)$$

mit:

- TMP: Transmembrandruck in Pa oder bar
- P₁: Druck am Eintritt des Membrandruckrohrs in Pa oder bar
- P₂: Druck am Austritt des Membrandruckrohrs in Pa oder bar
- P₃: Permeatseitiger Druck in Pa oder bar

In der Pilotanlage der HAW Hamburg werden Wickelmodule verwendet, die eine hohe Packungsdichte und dadurch einen hohen Druckverlust über die Länge der Membran besitzen. Deswegen ist es notwendig, wie in der Formel beschrieben, einen Mittelwert aus dem Druck am Eintritt ins Membrandruckrohr P₁ und am Austritt des Membrandruckrohrs P₂ zu bilden. Dieser mittelwertgebildete Druck wird durch subtrahieren mit dem permeatseitigen Druck zum TMP. Der Transmembrandruck ist der relevante Druck, der bei Versuchen an den Membranfiltrationsanlagen eingestellt wird und anhand dessen Versuchsergebnisse, bezüglich der Leistungsgrößen einer Membran, vergleichbar sind.

2.4.3 Osmotischer Druck

Bei der Betrachtung der Versuche mit den Stoffsystemen Wasser- Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat ist es notwendig das Phänomen der Osmose und den daraus resultierenden osmotischen Druck zu erläutern und zu verstehen. Die Osmose beschreibt allgemein die Diffusion des Lösungsmittels Wasser über eine semipermeable (halbdurchlässige) Membran aus einer Lösung mit geringer Konzentration in eine Lösung mit hoher Konzentration. [10, p. 68]

Anschaulich lässt sich dieses Phänomen durch ein Model eines U-Rohres beschreiben [11]. So wird in der Ausgangssituation eine halbdurchlässige, das heißt für Ionen undurchlässige, Membran in einem U-Rohr platziert. In eine Seite des U-Rohres wird eine Lösung mit niedriger Konzentration an Ionen und in die andere Seite wird eine Lösung mit hoher Konzentration an Ionen angesetzt.

Die Osmose bewirkt einen Konzentrationsausgleich, indem das Lösungsmittel Wasser von der niedrigkonzentrierten Lösung durch die Membran in die höherkonzentrierte Lösung diffundiert. Dieser Effekt kann an dem zunehmenden Volumen der vormals höherkonzentrierten Lösung und über eine Höhendifferenz des Pegels der ehemals höher konzentrierten Lösung und des Pegels der niedrigkonzentrierten Lösung erkannt werden. Die Diffusion des Wassers erzeugt auf der ehemals höher konzentrierten Lösung einen hydrostatischen Druck, den sogenannten osmotischen Druck, der mit Hilfe der Höhendifferenz der beiden Pegel berechnet werden kann. Dieser ist von der Temperatur und der Konzentration an gelösten Stoffen, nicht aber von der Art der gelösten Teilchen, abhängig. [10, pp. 68-69]

In einer Membranfiltrationsanlage kann die osmotische Druckdifferenz wegen des meist geringen osmotischen Drucks auf der Permeatseite aus der Thermodynamik allein durch

$$\pi_i = \beta \cdot R \cdot T \cdot c_{i,v} = \beta \cdot R \cdot T \cdot \frac{c_{i,m}}{M_i} \quad (6)$$

mit:

- π_i osmotischer Druck der Komponente i in bar
- R : Gaskonstante mit 0,08315 in (l bar)/(mol K)
- T : Temperatur in K
- $c_{i,v}$: molare Konzentration in mol/l
- $c_{i,m}$: Massenkonzentration in g/l
- M_i : Molare Masse der Salzkomponente i in g/mol
- β : Dissoziationsfaktor wird berechnet mit:
 $\beta = 1 + \alpha \cdot (\vartheta - 1)$

mit: α : Dissoziationsgrad
 ϑ : stöchiometrischer Koeffizient der Dissoziationsreaktion

berechnet werden. [5, p. 252]

Beispielhaft wird der osmotische Druck einer 2,5 g/l konzentrierten Natriumchloridlösung bei 298 K berechnet. Es wird eine vollständige Dissoziation (Auflösung) des Salzes im Wasser angenommen und der stöchiometrische Koeffizient der Reaktion beträgt 2, da aus einem Mol Natriumchlorid jeweils ein Na⁺-Kation und ein Cl⁻-Anion entsteht.

$$\pi_{NaCl} = 2 \cdot 0,08315 \frac{l \text{ bar}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \frac{2,5 \frac{g}{l}}{58,44 \frac{g}{\text{mol}}} = 2,12 \text{ bar}$$

Anhand der Gleichung (6) kann ein linearer Zusammenhang der Konzentration des Salzes und des osmotischen Drucks erkannt werden. Folgend ist in Abbildung 4 dieser lineare Zusammenhang anhand von Natriumchlorid- sowie Magnesiumsulfatlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt.

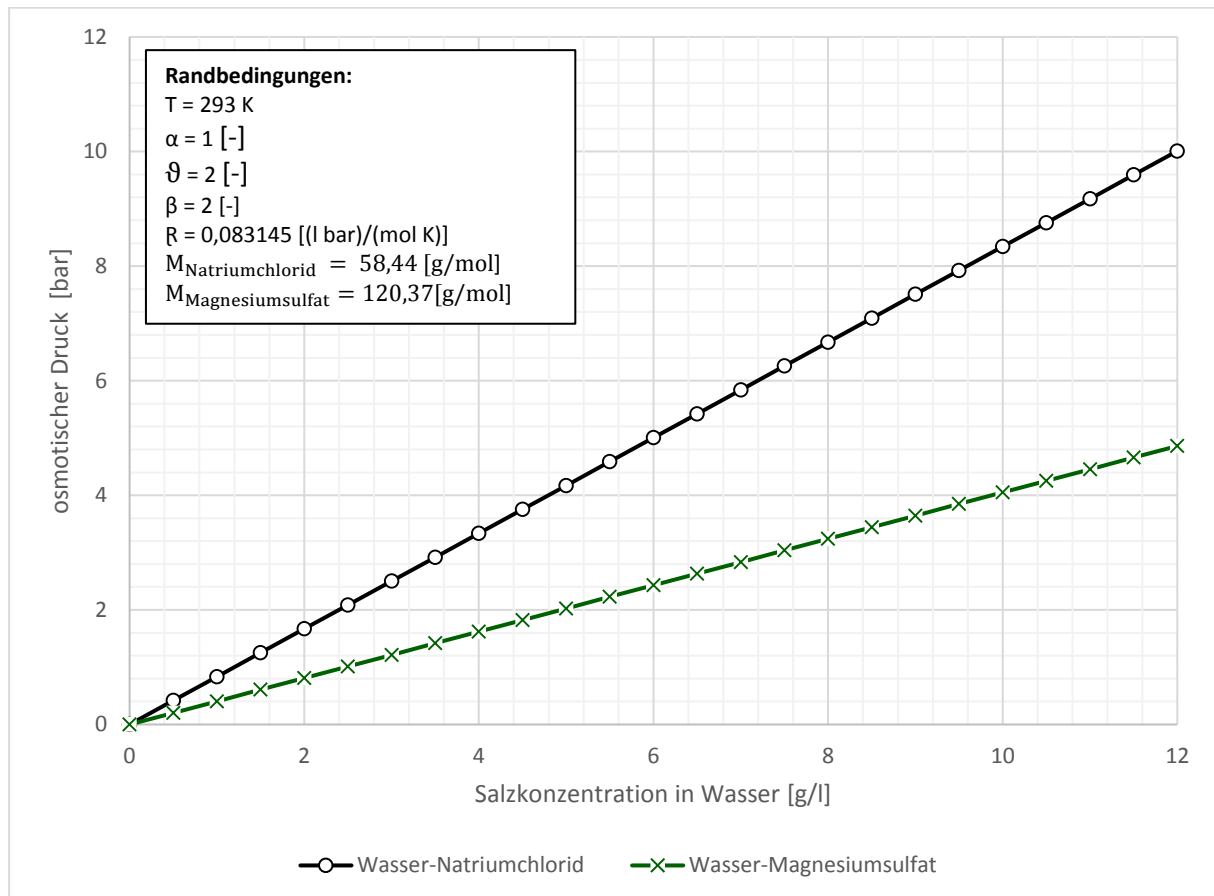


Abbildung 4: Osmotische Drücke in Abhängigkeit der Konzentration von Natriumchlorid- und Magnesiumsulfatlösungen

In den späteren Ergebnissen der Leistungsgrößen ist der erhebliche Einfluss des osmotischen Drucks auf den Permeatflux und den Rückhalt erkennbar. So wird beim Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der Testzelle bei einem Druck von 10 bar aufgrund des osmotischen Drucks maximal eine Aufkonzentrierung von 12 g/l erreicht, sofern der osmotische Druck auf der Permeatseite vernachlässigt wird. Je höher die Salzkonzentration im Permeat ist, desto weniger kann die Gleichung (6) für die Betrachtung der osmotischen Druckdifferenz innerhalb der Membranfiltrationsanlagen verwendet werden.

2.4.4 Effektiver Filtrationsdruck

Wie schon im vorigen Unterkapitel beschrieben, muss bei der Trennung von Salz-Ionen der osmotische Druck als Gegenspieler zum Transmembrandruck in einer Membranfiltrationsanlage berücksichtigt werden. So kann der effektive Filtrationsdruck nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$p_{eff} = TMP - \pi_i \quad (7)$$

mit: p_{eff} : effektiver Filtrationsdruck in Pa oder bar
TMP: Transmembrandruck in Pa oder bar
 π_i : osmotischer Druck der Komponente i in Pa oder bar

Der effektive Filtrationsdruck eines Membrantrennverfahrens ergibt sich somit aus dem Transmembrandruck (TMP) reduziert um den osmotischen Druck des jeweiligen Salzes.

2.5 Stofftransport

Der Stofftransport von Membranen ist allgemein sehr schwierig über ein umfassendes Modell zu beschreiben. Das liegt vor allem an den zahlreichen Wechselwirkungen die in diesem System auftreten können. So hängt der Stofftransport von zahlreichen Einflussgrößen unter anderem dem Transmembrandruck (TMP), der Temperatur, der Konzentration und der Überströmungsgeschwindigkeit ab. Um nur einige weitere zu nennen auch von elektrostatischen und van der Waals Wechselwirkungen sowie von möglicher Adsorption an der Membranoberfläche bzw. in den Poren. [6, p. 7]

Der Stofftransport lässt sich durch den Stofftransport vom Kern der Strömung zur Membran hin und denjenigen durch die Membran beschreiben. Ein Stofftransport durch die Membran wird durch den Membranwiderstand, die transmembrane Druckdifferenz und Viskosität (Zähflüssigkeit) des Feed beeinflusst. So erhöht sich der Stofftransport durch die Membran bei kleinerem Membranwiderstand, höherem Transmembrandruck und niedrigerer Viskosität des Feed. Es wird ersichtlich, dass auch eine Temperaturänderung den Transport durch die Membran verändern kann, denn bei Temperaturerhöhung, senkt sich bei Flüssigkeiten die Viskosität und somit ist ein erhöhter Stofftransport durch die Membran die Folge. [6, pp. 8-10]

Auch der Einfluss der Bedeutung des Themas Foulings bzw. die rechtzeitige Reinigung der Membran wird deutlich. Unter dem Phänomen Fouling verstehen sich die Verblockung von Poren, die Adsorption von organischen Komponenten an der Membranoberfläche oder in den Poren und das biologische Wachstum durch eingeschleppte suspendiert-gelöste Stoffe. Näher wird das Fouling auch in reversibel, also durch die Reinigung wiedererlangbare Leistungsfähigkeit der Membran, und irreversibles Fouling unterschieden. Durch Reinigung kann bei irreversiblen Fouling die ursprüngliche Leistungsfähigkeit der Membran nicht zurückerlangt werden. [6, pp. 8-10]

Des Weiteren beeinflusst die Konzentration einer gelösten Komponente den effektiven Filtrationsdruck, durch das im Kapitel 2.4.3 schon näher beschriebene Phänomen der Osmose.

Zwei weitere Phänomene sind auch sehr entscheidend für den Stofftransport. Zum einen die Konzentrationspolarisation, die die Aufkonzentrierung der Lösung vom Kern der Strömung zur Membran hin beschreibt. Diese Aufkonzentrierung ist Folge des orthogonal zur Membranoberfläche gerichteten Permeatvolumenstroms und die von der Membran zurückgehaltenen Komponenten. Zum anderen gibt es das Phänomen der Deckschichtbildung. Die Deckschicht bildet sich bei Erreichen einer bestimmten Konzentration, die je nach Stoffsystem unterschiedlich ausfallen kann, aus und verändert den Stofftransport nach Abhängigkeit der Dicke und Struktur der Schicht maßgeblich. [6, pp. 8-10]

Die Konzentrationspolarisation und Deckschichtbildung sind in Abbildung 5 exemplarisch aber nicht maßstabsgetreu dargestellt.

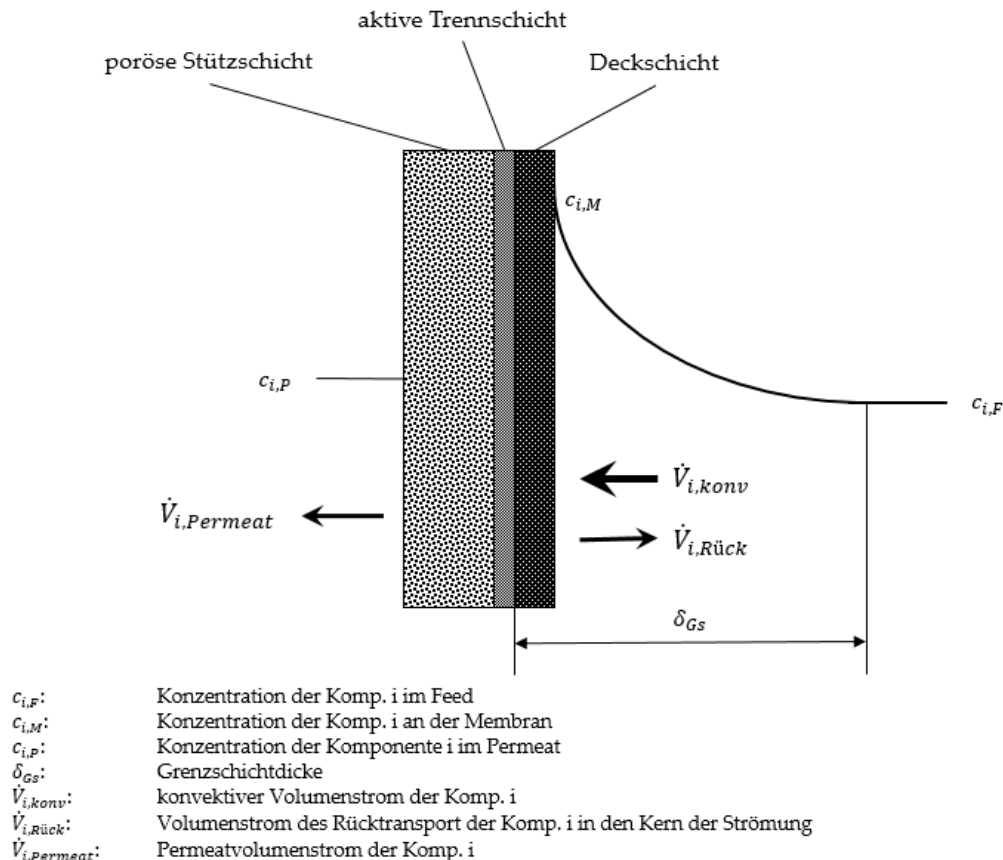


Abbildung 5: Darstellung der Konzentrationspolarisation und Deckschichtbildung (basiert auf [6, p. 9])

Es ist zu sehen, dass es drei Stofftransporte gibt. Einmal den konvektiven und zur Membran hin gerichteten Stofftransport und den Rücktransport in den Kern der Strömung, sowie den durch die Membran permeierenden Stofftransport.

Die Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts werden durch mehrere Widerstände maßgeblich beeinflusst. So können die Widerstände der Konzentrationspolarisation und Deckschichtbildung deutlich den Membranwiderstand übersteigen und damit die Leistungsfähigkeit des Moduls stark verändern. [6, pp. 7-10]

In dichteren Membranen (z.B. bei Umkehrosmosemembranen), wo der Stofftransport überwiegend durch Diffusion stattfindet, kann eine Konzentrationspolarisation oder Deckschichtbildung die Rückhaltung verschlechtern, da durch die Erhöhung der Konzentration in der Nähe der Membran, auch mehr Teilchen durch diese hindurch diffundieren können. [6, p. 14]

Andererseits kann der Rückhalt bei porösen also Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen, wo der Stofftransport stärker durch Konvektion und durch den Siebeffekt bestimmt wird, durch eine Konzentrationspolarisation oder Deckschichtbildung verbessert werden. Hier entsteht eine Art zweiter Membran (Sekundärmembran), deren Struktur und Kompressibilität die Rückhaltung verbessern kann. Diese ganzen Beschreibungen verdeutlichen nochmals die Komplexität und Schwierigkeit der Vorhersage von Leistungen einer Membran, wodurch die Erfassung von experimentellen Daten aus Versuchen für individuelle Stoffsysteme nicht zu ersetzen ist. [6, p. 14]

2.6 Membranmodule

Ein Membranmodul ist eine geschlossene Einheit in der mehrere Membranen angeordnet sind und die als Grundaufgabe die Trennung von einer oder mehreren Komponenten aus einer Flüssigphase besitzt.

Es gibt eine Vielzahl von unterschiedlichen Modultypen die in der Industrie eingesetzt werden. So gibt es Plattenmodule mit parallel angeordneten Membranen, Rohrmodule und Hohlfasermodule, in denen häufig Tausende dünner Hohlfasern parallel durchströmt werden.

Ein weiterer Modultyp sind die sogenannten Wickelmodule, welche im Versuchsprogramm der Pilotanlage eingesetzt werden, in denen die Membranen, durch Abstandshalter getrennt, spiralförmig aufgerollt sind. Da in der Cross-Flow-Membranfiltrationsanlage (Pilotanlage) lediglich die Wickelmodule eingesetzt werden, wird auch nur auf diesen Modultyp näher eingegangen. In Abbildung 6 wird schematisch der Aufbau eines Wickelmoduls dargestellt. [5, p. 2]

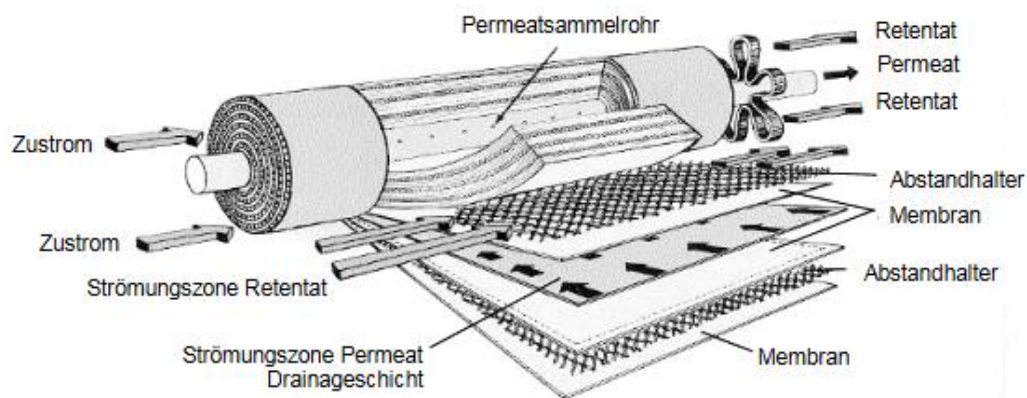


Abbildung 6: Prinzipieller Aufbau eines Wickelmoduls [5, p. 174] [12]

Um ein Permeatsammelrohr werden bei dem Wickelmodul ein oder mehrere Membrantaschen zusammen mit je einem netzähnlichen Abstandshalter gewickelt. Eine Membrantasche besteht aus zwei Membranen zwischen denen ein Abstandshalter zur Permeatabfuhr eingearbeitet ist. Diese Membrantaschen sind an drei Seiten geschlossen und lediglich an einer Seite offen, die an das Permeatsammelrohr angeschlossen ist. [5, pp. 173-175]

Die Feedlösung tritt an der Stirnfläche ein und strömt axial durch das Druckrohr bzw. das Modul, während das Permeat innerhalb des porösen Permeatabstandshalter spiralförmig dem Permeatsammelrohr zufließt. In einer Membranfiltrationsanlage werden bis zu 6 Elemente in Reihe angeordnet, da die Ausbeute eines einzelnen Wickelmoduls relativ gering ist und so die Erzielung einer höheren Ausbeute ermöglicht wird. [5, pp. 173-175]

Wickelmodule werden vor allem in der Umkehrosmose („reverse osmosis“ (RO)) und in der Nanofiltration („low pressure reverse osmosis“ (NF)) eingesetzt. Sie können einfach, kostengünstig hergestellt werden und ermöglichen durch die Feedabstandshalter (Spacer) einen guten Stoffaustausch, indem diese für Turbulenzen in der Strömung sorgen.

Das Wickelmodul hat im Vergleich zu einem Plattenmodul eine deutlich höhere Packungsdichte (bis zu 1000 m²/m³). Mit dieser hohen Packungsdichte und den feedseitigen Abstandshaltern, besitzt das Modul allerdings eine schlechte Modulspülbarkeit und einen hohen Druckverlust. Durch den erhöhten Druckverlust staucht sich die Membran in axialer Richtung und verengt die Feed bzw. Permeatkanäle. [5, p. 175]

Die schlechte Modulspülbarkeit sorgt auch für ein erhöhtes Foulingpotenzials, was dazu führt, dass Wickelmodule nur bei Medien mit geringen Foulingpotenzials bzw. geringen Feststoffgehalten eingesetzt werden. Fouling ist, wie schon beschrieben, die Deckschichtbildung durch eingeschleppte suspendiert-gelöste Stoffe oder durch biologisches Wachstum. Fouling ist ein relevantes Problem in der Membrantechnologie und das Risiko sollte durch sorgfältige Vorbehandlung bzw. gründliche Reinigung in genauen Zyklen minimiert werden. Die sich während des Betriebes bildende Deckschicht ist in ihrer Dicke kaum messbar, sorgt aber für die permeierende Komponenten für einen erheblichen zusätzlichen Widerstand dessen Auswirkungen auf die Leistungsgrößen bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben werden. [5, p. 259]

Nachteil des Wickelmoduls ist somit die schlechte Reinigungsmöglichkeit, der zum Teil lange permeatseitige Strömungsweg was auch zu einem Druckverlust führt und eine notwendige Verklebbarkeit oder Verschweißbarkeit der Membran. [5, pp. 173-175]

Die in den experimentellen Untersuchungen verwendeten NF90 und NF270-Membranen sind in der 2540er Konfiguration ausgewählt. Die Wickelmodule dieser Konfiguration sind für Druckrohre mit einem Innendurchmesser von 2,45 inches (62 mm) und einer Länge von 40 inches (1016 mm) ausgelegt. [siehe dazu auch die Produktinformationen im Anhang C]

Um das oben angesprochene Phänomen des „Foulings“ möglichst zu vermeiden, sollten bereits verwendete Module vor der erneuten Verwendung gereinigt und nach der Verwendung stets feucht gehalten werden. Vor dem Austausch und nach einer längeren Standzeit sollte das eingesetzte Modul mit basischen und säurehaltigen Reinigungsmitteln gereinigt werden. Auch eine Verschmutzung mit stark kontaminierten Abwässern kann eine Reinigung in wiederkehrenden Zyklen zwingend erforderlich machen. [13, pp. 13-14]

2.7 Betriebsweisen der Membranfiltrationsanlagen

Die im Experimentalprogramm verwendete Dead-End-Testzelle und die Cross-Flow-Membranfiltrationsanlage (Pilotanlage) unterscheiden sich in ihrer Betriebsweise. Dies hat, wie später noch näher erläutert wird, einen Einfluss auf die Versuchsergebnisse und die Übertragbarkeit zwischen den Versuchsanlagen.

Bei der Dead-End-Filtration mit der Testzelle (TZ) findet ein statischer Betrieb statt, während bei der Cross-Flow-Filtration der Pilotanlage (PA) eine dynamische Prozessführung stattfindet. Je nach Art des Stoffsystems und der Konzentration der gelösten Komponenten kann die Wahl einer bestimmten Prozessführung die Ergebnisse der Trennaufgabe entscheidend verändern. So werden Dead-End-Filtrationen aufgrund der Aufkonzentrierung nur für niedrig konzentrierte Lösungen genutzt, da durch zu hohe Konzentrationen die osmotischen Drücke einen zu starken Einfluss ausüben würden. [5, p. 315]

Im Dead-End-Betrieb wird die Membran, vergleichbar mit einem Kaffeefilter, von dem Stoffsystem orthogonal durchströmt. Im Dead-End-Betrieb gibt es keine strikte Trennung zwischen Feed und Retentat. Das Retentat bildet sich aus dem mit der Zeit aufkonzentrierten Feed. Es lagert sich, wie in Abbildung 7 ersichtlich, auf der Membran eine Deckschicht ab, die mit der Zeit immer mehr anwächst und den Widerstand für den Permeatflux durch die Membran erhöht. Mit anwachsendem Widerstand nimmt der Permeatflux immer mehr ab, bis der Widerstand letztendlich zu groß wird und der Permeatflux zum Erliegen kommt. Aus diesem Grund muss die Deckschicht nach einer gewissen Zeit durch Spülen entfernt werden. Dies macht deutlich, dass es sich bei dieser Prozessführung um einen diskontinuierlichen Prozess handelt. [5, p. 315]

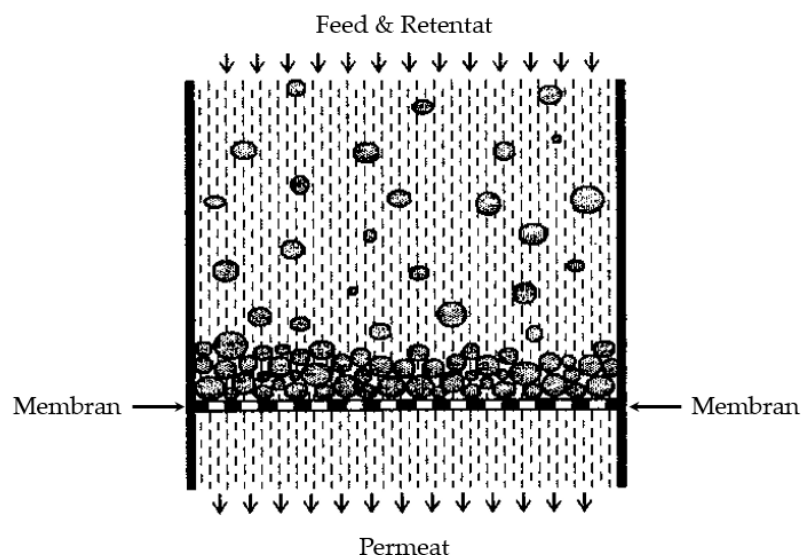


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Dead-End-Filtration (basiert auf [14, p. 97])

Bei Verwendung von Stoffsystemen mit hohen Konzentrationen sind kurze Filtrationszyklen und häufige Spülungen z.B. durch die Permeatrückspülung notwendig, wodurch die Ausbeute des Gesamtprozess sinkt und der Energiebedarf erheblich steigt. Dieser Sachverhalt macht den Prozess bei hochkonzentrierten Lösungen zunehmend unwirtschaftlich. [5, p. 316]

Bei höherkonzentrierten Lösungen ist ein Cross-Flow-Betrieb, wie in Abbildung 8 dargestellt, sinnvoller. Bei der Querstromfiltration findet die Strömung des Feedstrom parallel zur Membran statt und der Permeatstrom fließt quer dazu durch die Membran. Von der Membran zurückgehaltene Komponenten werden größtenteils mit der Strömung weitergetragen. Diese Querströmung verhindert oder vermindert die sich auf der Membran bildende Deckschicht und hält diese Schicht klein. Der Widerstand durch die Deckschicht verändert sich im stationären Betrieb nur unwesentlich, da ein Gleichgewicht zwischen Anlagerung und Mitreißen von Partikeln durch die Strömung stattfindet. [14, p. 98] [5, p. 319]

Mit der Überströmungsgeschwindigkeit werden Scherkräfte an der Oberfläche der Membran erzeugt, wodurch ein Mitreißen der Partikel zurück in die Kernströmung möglich ist. Damit lässt sich durch Verändern der Überströmungsgeschwindigkeit der Widerstand der Deckschicht und somit ein Einfluss auf die Leistungsgrößen der Membran ableiten. [5, p. 319]

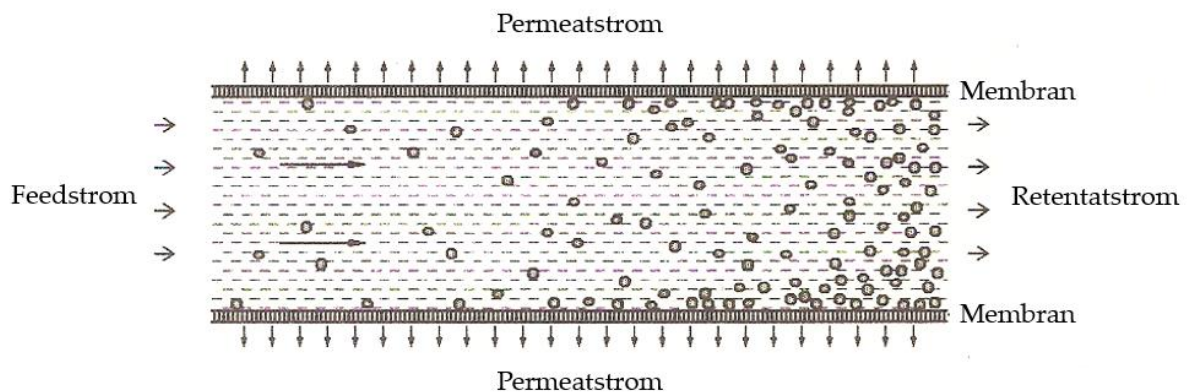


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Cross-Flow-Filtration (basiert auf [14, p. 98])

Im Gegensatz zum Dead-End-Betrieb sind im Cross-Flow-Betrieb die Energiekosten höher, da es durch die hohen Überströmungsgeschwindigkeiten zu einem feedseitigen Druckverlust über die Membran kommt. [5, p. 319]

2.8 Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Wie in der Einleitung beschrieben, beschäftigt sich der Teilzyklus der Abwasserreinigung des PharmCycle-Projekts mit der Untersuchung der Trennbarkeit von Arzneimitteln wie Antibiotika aus Abwasser durch Verfahren wie dem Membrantrennverfahren.



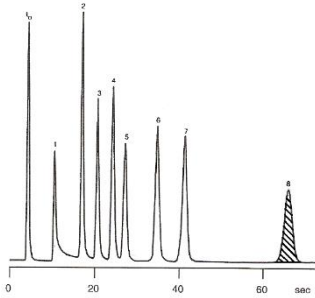
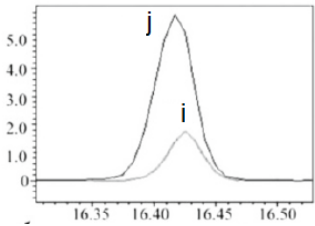
Daher sollte ursprünglich in dieser Bachelorarbeit die Trennung eines Antibiotikums Sulfamethoxazol (SMX) an den Membranfiltrationsanlage unter Verwendung der beiden Nanofiltrationsmembranen NF90 und NF270, sowie bei Variation der unterschiedlichen Einstellparameter wie der Feedkonzentration, dem Transmembrandruck, der Drehzahl bei der Testzelle (TZ) und dem Feedvolumenstrom bei der Pilotanlage (PA), untersucht werden.

Für die Auswertung der Proben der Wasser-SMX-Versuche an den Membranfiltrationsanlagen ist es notwendig, aufgrund der viel geringeren Konzentrationen von 500 bis 4000 ng/l im Vergleich zu Salzlösungen eine Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (kurz LCMS-Analytik) durchzuführen. Zudem kann die Konzentration an SMX im Wasser nicht anhand unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeiten, wie beim Salz möglich, direkt ermittelt werden.

Die LCMS-Analytik wird anhand der einzelnen Verfahrensschritte der LCMS-Analytik in Tabelle 1 auf der nächsten Seite dargestellt und beschrieben.

Die LCMS-Analytik kann in drei Verfahrensschritte unterteilt werden. Im ersten Verfahrensschritt werden die Proben mit einer Festphasenextraktion (SPE) aufbereitet. Bei der Festphasenextraktion wird die zu untersuchende Probe durch ein Adsorptionsmaterial, das sich innerhalb von Kartuschen befindet, aufkonzentriert. Die Proben werden mittels auf die Kartuschen aufgesetzten Schläuchen und geringen Unterdruck durch die Kartuschen gefördert. Dabei adsorbiert der Analyt am Adsorptionsmittel. Anschließend werden unerwünschte Bestandteile ausgewaschen, um danach das Analyt mit einem geeigneten Lösungsmittel zu eluieren. Eine genaue und sorgfältige Durchführung der SPE erleichtert die anschließende Hochleistungsflüssigkeitschromatographie im Verfahrensschritt 2 (HPLC) sowie die Kopplung mit der Massenspektrometrie im Verfahrensschritt 3. [15]

Tabelle 1: Verfahrensschritte der LCMS-Analytik

<i>Verfahrensschritt</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Funktion</i>	<i>Darstellung</i>
0	Probe(n)	Probenvorbereitung	
1	Festphasenextraktion (SPE) Probenaufbereitung	Analyten aufkonzentrieren	
2	Hochleistungsflüssigkeits- chromatographie (HPLC)	Analyten auftrennen	 <p>(basiert auf [16, p. 5] [17])</p>
3	Massenspektrometrie (kurz MS)	Massenbestimmung von Komponenten	 <p>(basiert auf [18, p. 14])</p>

Im zweiten Verfahrensschritt der HPLC werden die Analyten anhand der unterschiedlichen Retentionszeit aufgetrennt. Die zu untersuchende Lösung aus Analyten und dem mobilen Elutionsmittel wird durch eine Trennsäule gefördert. Die Trennsäule besteht aus einem chemisch widerstandsfähigen Material im Säulenmantel und einer stationären Phase. Bestandteile der Proben wechselwirken unterschiedlich stark mit der stationären Phase der Trennsäule. Die Stärke der Wechselwirkungen beeinflusst das Auftreten der Bestandteile am Ende der Trennsäule. Die eluierten Substanzen werden in den Detektor befördert und vom Schreiber als Gaußkurven registriert. [15] [19, p. 70] [16, p. 22]

In Tabelle 1 ist im zweiten Schritt der Darstellung beispielhaft ein Chromatogramm der HPLC-Trennung eines Systems mit mehreren Stoffen dargestellt. Das Chromatogramm liefert qualitative und quantitative Informationen bzgl. der untersuchten Probe. Zu erkennen sind unterschiedliche Peaks (Signale) einzelner Stoffe der zu untersuchenden Probe. Die Peaks geben Auskunft über die Retentionszeit einzelner Komponenten und sind bei gleichen Bedingungen für einen einzelnen Stoff immer gleich groß. „Die Retentionszeit ist die Zeit, welche vom Einspritzen der Probe bis zum Erscheinen des Signalmaximums im Detektor verstreicht.“ [16, p. 22]

Quantitative Aussagen können über die Fläche wie auch die Höhe des Peaks, wie beim ganz rechten Stoff 8 in dem Chromatogramm aus Tabelle 1 durch schräge Linien dargestellt, gemacht werden. Durch Vergleich der Flächen und Höhen der Peaks mit einer Kalibriergerade mit unterschiedlichen aber bekannten Konzentrationen des betreffenden Stoffes, können Rückschlüsse über die Konzentration des Stoffes in der Probe gezogen werden. [16, p. 22]

Im dritten und letzten Schritt wird die Probe über die Massenspektrometrie analysiert. Die Massenspektrometrie erzeugt aus den zu untersuchten Stoffen in geeigneter Weise Ionen und trennt diese nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis, wodurch die Stoffe qualitativ wie quantitativ erfasst werden können. [18, p. 7]

Diese LCMS-Kopplung ermöglicht sehr informative Massenspektren, die sich aus den Einzelpeaks zu jedem Zeitpunkt ergeben und die durch gespeicherte Bibliotheken von Referenzspektren automatisch zugeordnet werden können. [19, p. 137] So ist bei der SMX-Probe als Referenzwert bekannt, welche ungefähre Retentionszeit der Stoff SMX besitzt. Auch nur dieser Bereich der relevanten Retentionszeit wird in der Massenspektrometrie untersucht. Diese Massenspektrometrie ist notwendig, da sich Peaks der einzelnen Stoffe in der Chromatographie nicht immer erkennen lassen. Dies ist der Fall bei der Untersuchung mit Abwasser. Dort findet eine Überlagerung des Abwassers mit dem Peak von SMX statt und der einzelne Peak des Stoffes SMX ist ohne Massenspektroskopie nur schwer zu identifizieren. [15]

3 Experimentalprogramm

Die erzielten Ergebnisse der vorliegenden Bachelorarbeit basieren auf experimentellen Untersuchungen, die, wenn nicht anders angegeben, vom Autor selbst im Rahmen des PharmCycle-Projekts der Hochschule für Angewandte Wissenschaften in Hamburg durchgeführt wurden. Im Folgenden werden deshalb die verwendeten Versuchsanlagen, das jeweilige Versuchsprogramm und die jeweiligen Versuchsdurchführungen beschrieben und vorgestellt.

3.1 Versuchsanlagen

Die experimentellen Versuche der Membranfiltrationsanlagen wurden zuerst an einer Testzelle (TZ), sowie später an einer Pilotanlage (PA) im Technikumsmaßstab, durchgeführt. Diese beiden Anlagen werden folgend vorgestellt. Darüber hinaus wird auch der Aufbau der Festphasenextraktion (SPE), als Verfahrensschritt der LCMS-Analytik, im verfahrenstechnischen Labor der HAW beschrieben.

3.1.1 Testzelle

Der verwendete Versuchsaufbau der batchbetriebenen Dead-End-Testzelle (MemTester des Unternehmens MMS AG Membrane Systems) ist in Abbildung 9 dargestellt und besitzt folgende Spezifikationen [7, p. 5]:

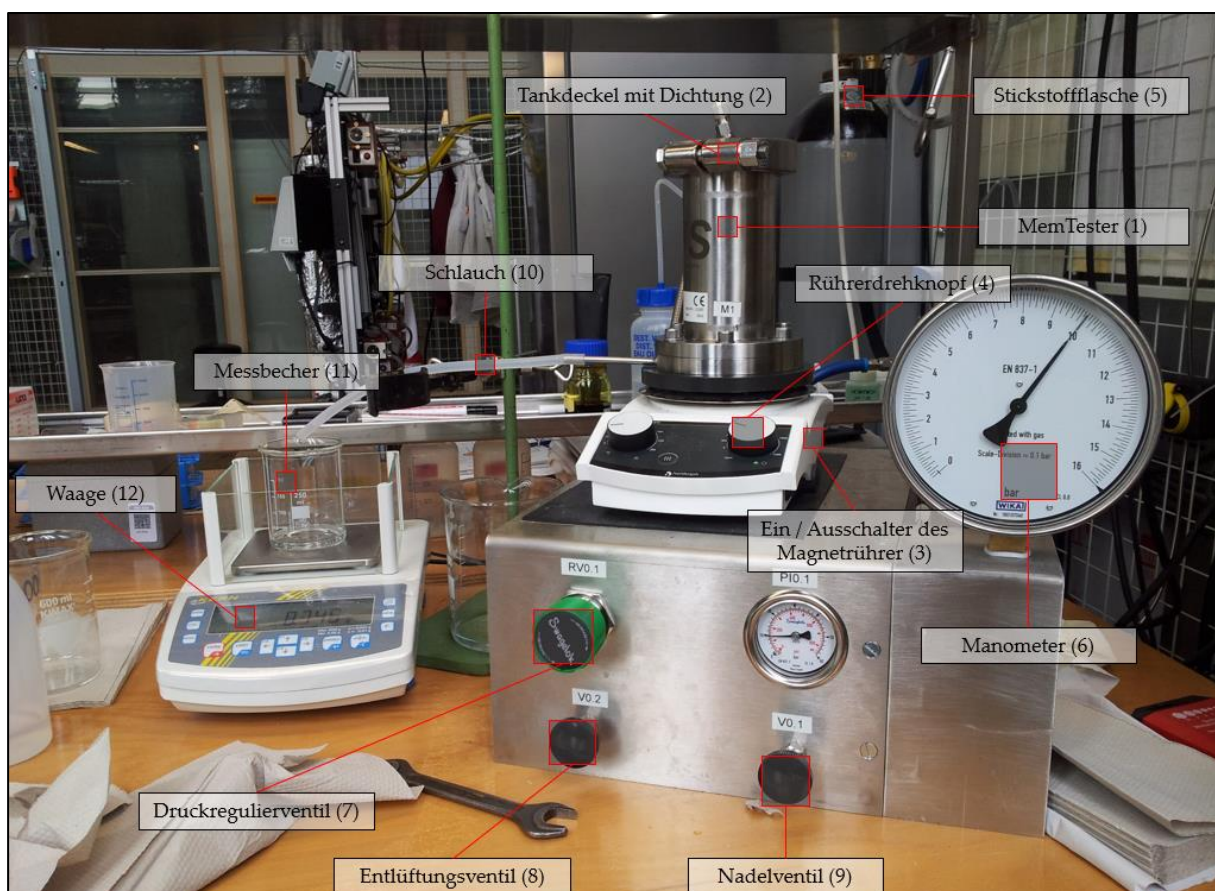


Abbildung 9: Versuchsaufbau der Testzelle (TZ)

- Fassungsvermögen der Testzelle: 500 ml
- Totvolumen der Testzelle: ~ 10 ml
- Maximaler Transmembrandruck bis zu 60 bar für Hochdruckanwendungen
- Betriebstemperatur von 5 – 80 °C (limitiert durch Membran)
- Rührerdrehzahl von 100 bis 700 U/min
- Durchmesser der einzufügenden Flachmembran: ~ 75 mm
- Effektive Membranfläche: ~ 28 cm²

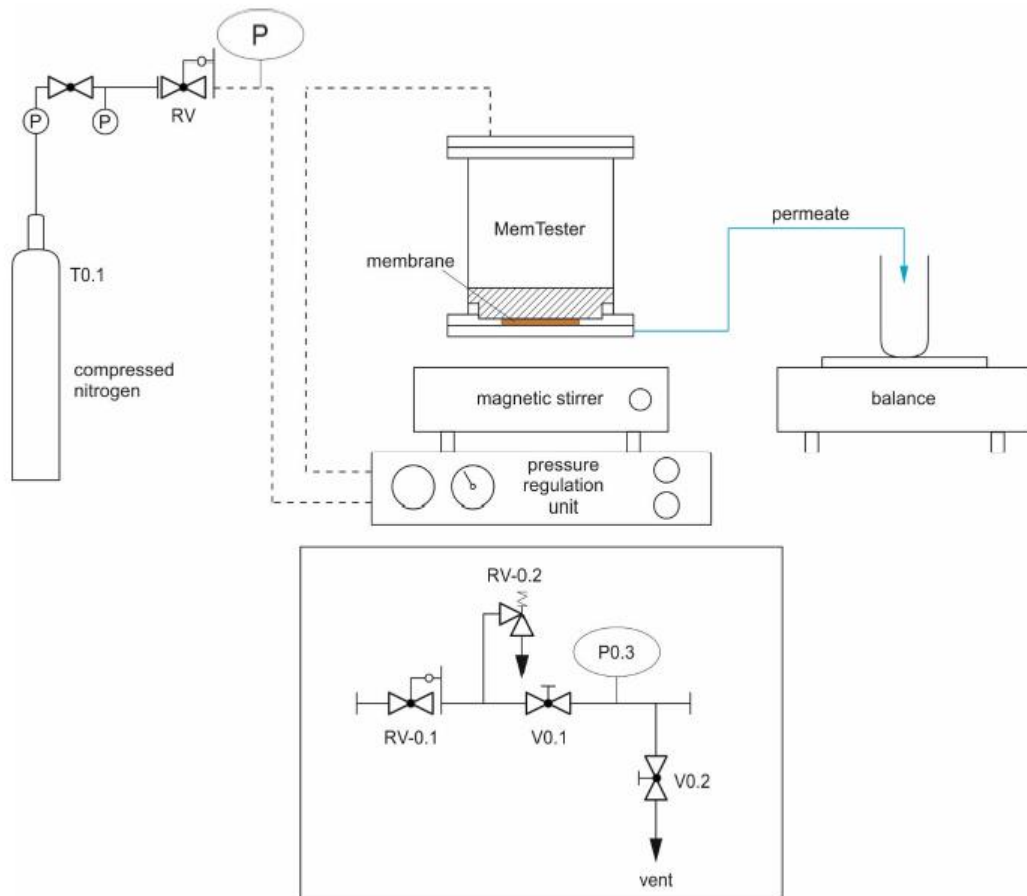


Abbildung 10: RI-Fließbild der Testzelle (TZ) [20]

Kern des Versuchsstands ist, wie im RI-Fließbild der Testzelle (TZ) in Abbildung 10 zu sehen, der MemTester. Der MemTester ist ein System zum Testen von Flachmembranen unter anderem für Hochdruckanwendungen (bis 60 bar) in der Nano- und Ultrafiltration im Batchbetrieb. Dabei wird der Transmembrandruck durch komprimierten Stickstoff erzeugt und ein Magnetrührer sorgt für die Überströmung der Membranoberfläche.

Der Versuchsstand besteht aus der Testzelle dem MemTester (1), der aus einem Zylindertank aus Edelstahl aufgebaut ist und mit einem Tankdeckel (2) mit Stromstörern und einer Dichtung als geschlossenes System abgedichtet ist. Der Tankdeckel wird mit Hilfe einer Klemme und Klemmbolzen mit dem Zylinder luftdicht verschlossen und mit Befestigungsmuttern fest angezogen. Am Boden des Zylinders befindet sich die eingesetzte Membran mit der rauengebearteten Seite nach unten. Die Membran wird durch einen Permeatabstandshalter, Distanzhalter und zwei O-Ringen nach oben und unten abgedichtet. Oberhalb der eingesetzten Flachmembran wird eine Rührereinheit mit Halterung und Magnetrührstab in die Testzelle eingesetzt, um eine Überströmung der Flachmembran zu erzielen. Die Dead-End-Testzelle steht auf einem Magnetrührer, der über den Ein/Ausschalter (3) bedient werden kann.

Über den Rührerdrehknopf (4) kann die entsprechende Drehzahl am Anfang des Versuches eingestellt werden.

Mit der Stickstoffflasche (5) wird die Testzelle mit Stickstoff versorgt, um einen gewünschten Transmembrandruck von bis zu 16 bar zu realisieren. Dieser eingestellte Transmembrandruck kann über das Manometer (6) abgelesen und mit Hilfe des Druckregulierventils (7) eingestellt werden. Der Transmembrandruck kann ggf. auch mit dem Entlüftungsventil (8) schnell entlüftet werden, um so für einen schnelleren Druckabfall zu sorgen. Das weitere Nadelventil (9) sollte im normalen Betrieb nicht gebraucht werden und kann die Zufuhr zum Druckregulierventil RV-0.1 und RV-0.2 verhindern.

Der Schlauch (10) fördert das durch die Membran fließende Permeat in den 250 ml Messbecher (11), der auf der kalibrierten Waage (12) steht und mit Leergewicht tariert wurde. Diese Waage, der Firma KERN & SOHN GmbH, besitzt eine Genauigkeit von 0,001 g.

3.1.2 Pilotanlage

Im Rahmen des PharmCycle-Projekts wurde zudem eine Cross-Flow-Pilotanlage im Technikumsmaßstab in Betrieb genommen, die in Abbildung 11 dargestellt ist und über folgende Spezifikationen verfügt: [21]

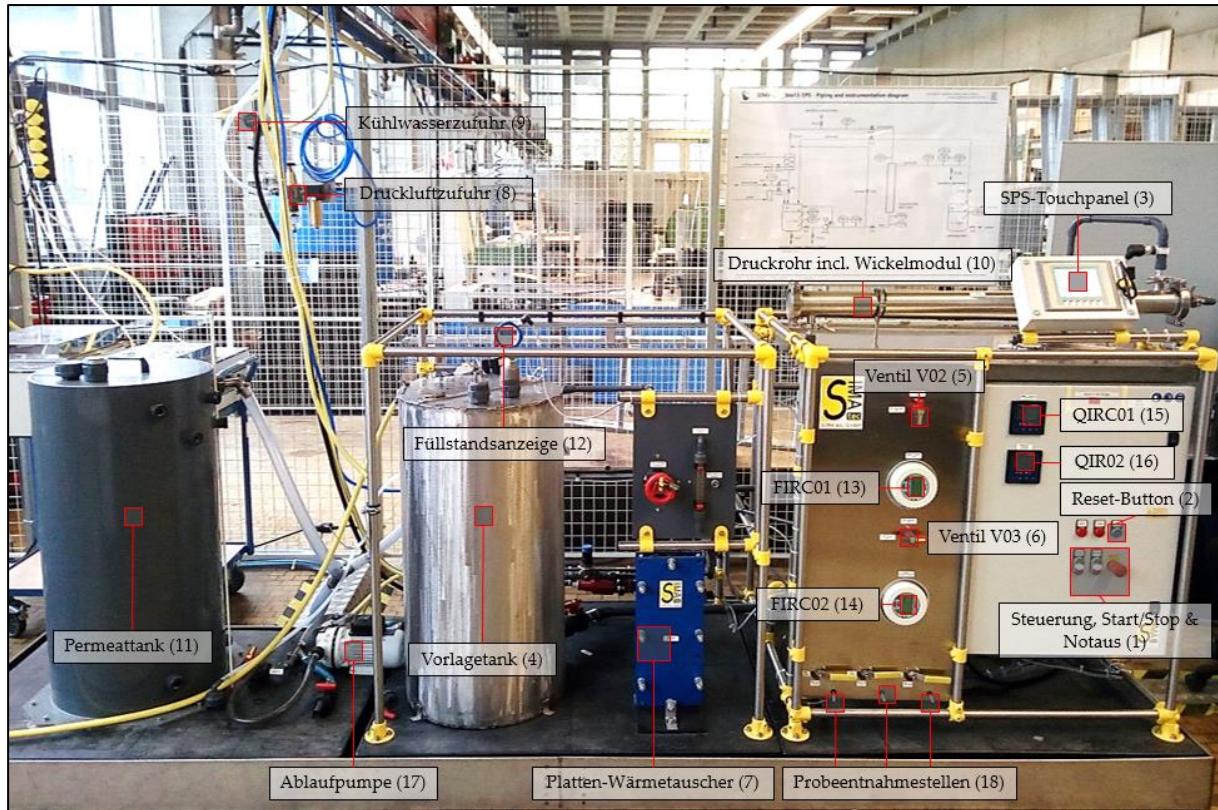


Abbildung 11: Versuchsstand der Pilotanlage (PA)

- Maximaler Feedvolumenstrom: 1400 l/h
- Maximaler Transmembrandruck: 15 bar
- Betriebstemperatur von 5 - 50 °C
- Wassertemperatur zum Heizen darf nicht höher als 60 °C sein und zum Kühlen 4 °C nicht unterschreiten
- Modullänge beträgt 1 m und der Moduldurchmesser beträgt 250 mm
- Maximales Vorlagetankvolumen: 130 l
- Totvolumen in Rohrleitungen und Druckrohr: experimentell ermittelt mit ~ 10,41 l

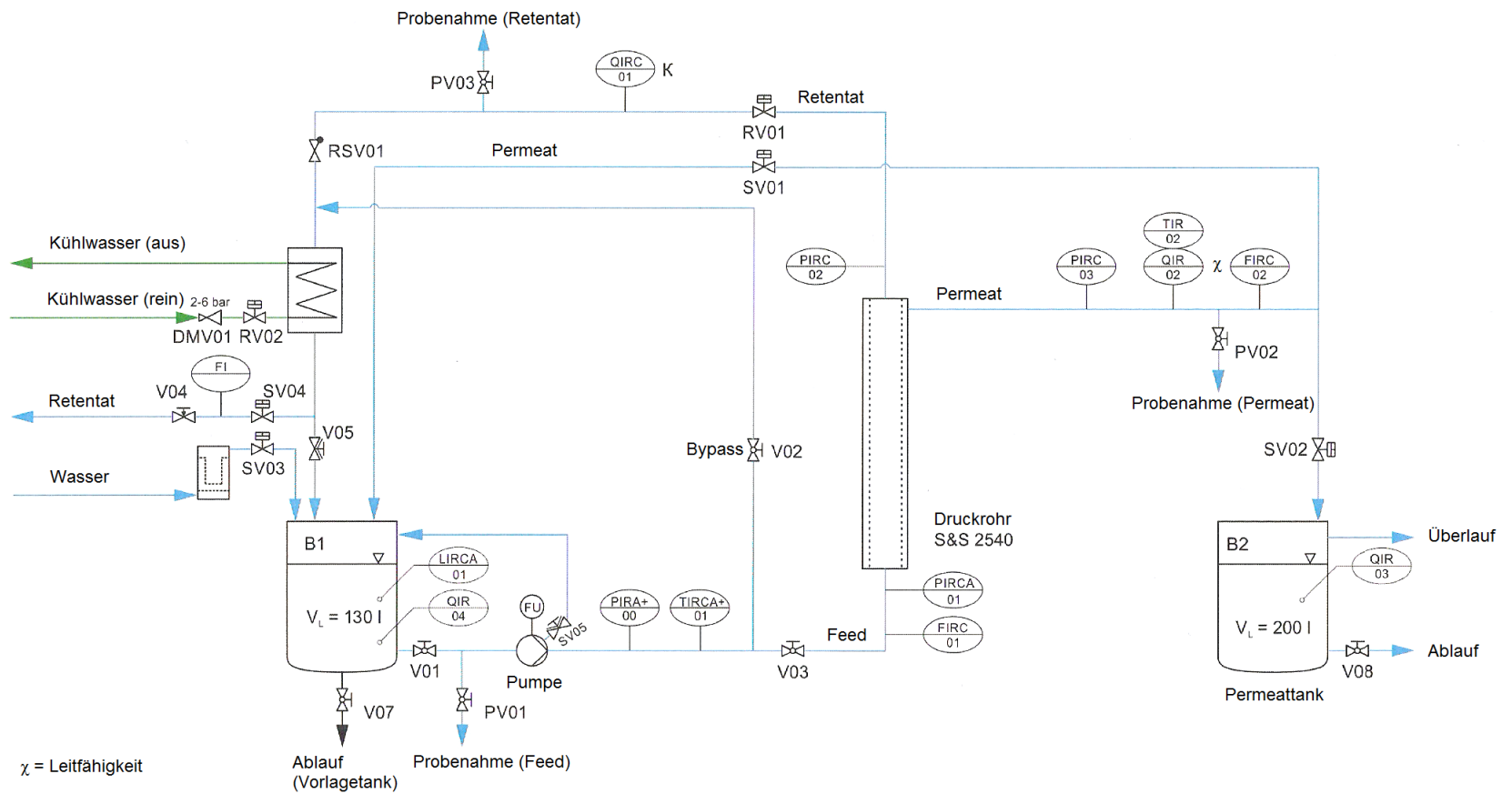


Abbildung 12: RI-Fließbild der Pilotanlage (PA) [20]

Die Pilotanlage kann mit dem Einschalten des Hauptschalters über die Steuerung-, Start-/Stop-, Notaus- (1) sowie Reset-Buttons (2) bedient werden. Am SPS-Touchpanel (3) können Daten der Messstellen abgelesen und Einstellungen, unter anderem bezüglich der Skalierung, vorgenommen werden.

Das VE-Wasser gelangt, wie im RI-Fließbild der Pilotanlage in Abbildung 12 ersichtlich, in einen Vorlagetank B1 (4). Aus diesem Tank kann das Feed entweder durch Umschalten der Ventile V02 (5) und V03 (6) in einen Vorkühlkreislauf (Bypass) mit Plattenwärmetauscher (7) geführt werden. Dabei werden alle Ventile der Pilotanlage über die Druckluftzufuhr (8) gesteuert.

Der Bypass ermöglicht eine Vorkühlung der Vorlage, indem das Feed in einen Plattenwärmetauscher, der mit Kühlwasser (9) als Gegenstrommedium versorgt wird, gefördert wird.

Andernfalls wird das Feed über eine Hochdruckpumpe, die den Druck über die Ventilstellung des Rückschlagventils RV01 aufbaut, in das Druckrohr und in das eingesetzte Wickelmodul (10) geführt. Im Wickelmodul wird der Feedstrom wie schon beschrieben in einen Permeatstrom sowie einen Retentatstrom aufgeteilt. Der Permeatstrom wird unbehandelt in den Vorlagetank B1 zurückgeführt, sofern er nicht für weiterführende Versuche im Permeattank B2 (11) ausgeschleusst werden soll. Dagegen wird der Retentatstrom über den Plattenwärmetauscher gegebenenfalls runtergekühlt. Der Plattenwärmetauscher ermöglicht eine Temperaturregelung, die für voreingestellte Betriebstemperaturen sorgt und einen Vergleich der Versuche untereinander durch konstante Temperaturen zulässt.

Für die Temperaturregelung werden die Temperaturen des Feed (TIRCA+01) und des Permeats (TIR02) ermittelt und die Kühlwasserzufuhr (9) über die Öffnung des Ventils RV02 gesteuert.

Die Hochdruckpumpe wird über das Ventil SV05 mit jedem Start des Versuches entlüftet. Damit ein Leerlaufen der Pumpe verhindert wird, ist zudem im Vorlagetank eine Füllstandsanzeige (12), bzw. Regelung eingebaut. Bei Unterschreiten eines bestimmten Füllstandes ($< 8\%$ der Füllstandsanzeige) wird die Anlage abgeschaltet. Des Weiteren wird die Anlage auch bei zu hohem Druck vor der Membran (PIRA+00 und PIRCA01) sowie bei zu hoher Temperatur des Feed (TIRCA+) abgeschaltet.

Als weitere Regelung wird der Durchfluss über die Messstellen FIRC01 (13) und FIRC02 (14) nach dem am Display eingestellten Vorgabewerten eingestellt. Für die Auswertung nach den Leistungsgrößen ist es notwendig, die elektrischen Leitfähigkeiten des Retentats QIR01 (15) und Permeats QIR02 (16) zu ermitteln. Die elektrische Leitfähigkeitsregelung der Ventile SV01 und SV02 dient der Ausschleussung des Permeat in den Tank B2 bei Erreichen einer bestimmten elektrischen Leitfähigkeit.

Der Vorlagetank kann über ein Ventil V07 und der anschließend im RI-Fließbild nicht dargestellten Pumpe (17) entleert werden. Es können zudem über die Probeentnahmestellen (18) PV01, PV02 und PV03 Proben der Feed-, Permeat- und Retentatströme gezogen werden.

3.1.3 Versuchsaufbau der Festphasenextraktion

Der Aufbau der Festphasenextraktion (SPE) im verfahrenstechnischen Labor der HAW, als Teilverfahren der LCMS-Analytik, ist in Abbildung 13 dargestellt.

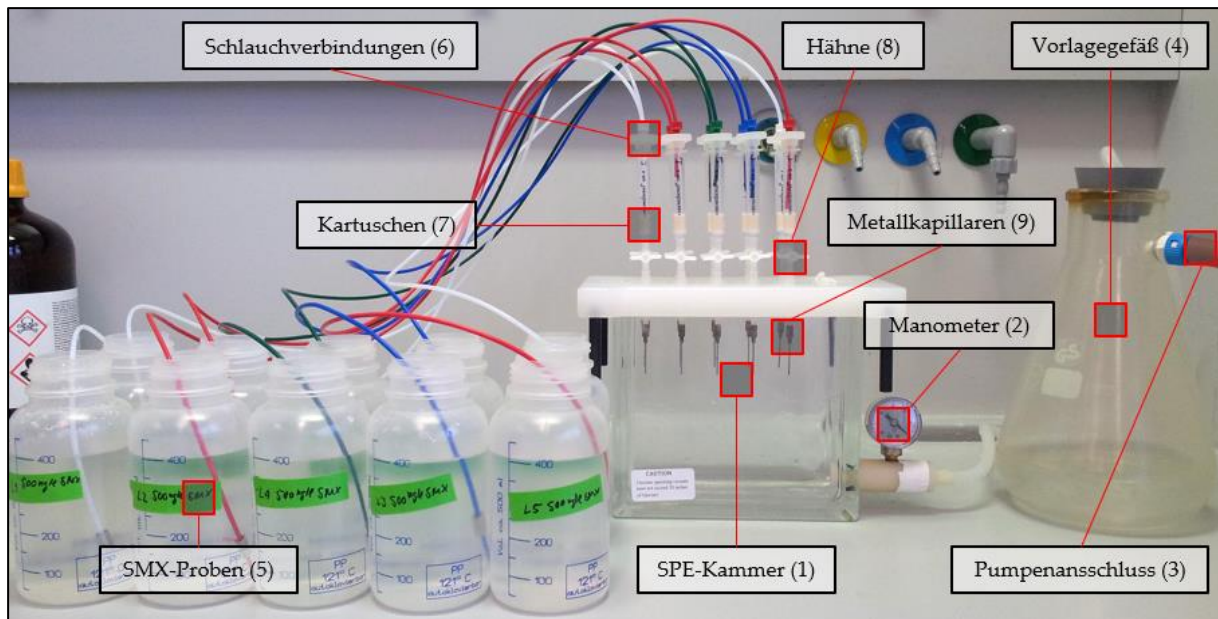


Abbildung 13: Aufbau der Festphasenextraktion im verfahrenstechnischen Labor der HAW

Der Versuchsaufbau besteht aus einer SPE-Kammer (1), die über ein Teflondeckel zur Umgebung abgedichtet ist. Ein Manometer (2) kann den über die eingeschaltete Vakuumpumpe (3) realisierten Unterdruck anzeigen. Das Vorlagegefäß (4) sammelt das durch die Vakuumpumpe eingesaugte Volumen der Proben und muss ggf. während der Versuchsdurchführung entleert werden.

Das Probenvolumen der SMX-Proben (5) gelangt über Schlauchverbindungen (6) in die mit Absorptionsmittel beinhaltenen Kartuschen (7) und von dort über geöffnete Hähne (8) in die SPE-Kammer. Das Aufsetzen der Metallkapillaren (9) ist beim Durchlaufen mit dem Elutionsmittel von Nöten, damit das mit Analyt angereicherte Elutionsmittel auch mit dem totalen Volumen von den SPE-Vials aufgefangen wird und kein Volumen verloren geht.

3.2 Versuchsprogramm

Das Versuchsprogramm umfasst die experimentelle Betrachtung der Leistung der NF90 und NF270-Membran an der Testzelle (TZ) sowie der Pilotanlage (PA) im Technikumsmaßstab anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat.

In Tabelle 2 sind einige Spezifikationsdaten der eingesetzten DOW FILMTEC™-Membranen aufgelistet. Die Leistungsangaben des Rückhalts und des Permeatflux beziehen sich bei der NF90-Membran auf Wasser-Natriumchlorid und bei der NF270-Membran auf Wasser-CaCl₂ als Stoffsystem. Diese Spezifikationsdaten der beiden eingesetzten Membranen können in der Diskussion der Versuchsergebnisse als Orientierung dienen. Des Weiteren sind im Anhang C die jeweiligen Produktinformationen von DOW FILMTEC™ zu den beiden Membranen hinterlegt.

Tabelle 2: Einige Spezifikationsdaten der eingesetzten Nanofiltrationsmembranen des Unternehmens DOW FILMTEC™ [5, p. 288]

<i>Hersteller</i> [-]	<i>Membran</i> [-]	<i>pH</i> [-]	<i>p_{max}</i> [bar]	<i>T_{max}</i> [°C]	<i>Rückhalt</i> [%]	<i>Permeatflux</i> [l/(h m ²)]	<i>Testbedingungen</i> [°C; g/l; bar]
DOW FILMTEC™	NF 90	3-10	41	45	85-95	32	25; 2; 4,8
DOW FILMTEC™	NF 270	3-10	41	45	40-60	63	25; 0,5; 4,8

Folgend werden erst das Versuchsprogramm der Testzelle (TZ) und das Versuchsprogramm der Pilotanlage (PA) sowie anschließend das SMX-Vorversuchsprogramm in Unterkapiteln näher beschrieben.

3.2.1 Versuchsprogramm der Testzelle

In Tabelle 3 ist die Versuchsreihe der Testzelle (TZ) für die NF90-Membran dargestellt. Die Versuchsreihe für die NF270-Membran unterscheidet sich bis auf die ausgetauschte Membran in keiner Weise. Zuerst wird mit der neu eingesetzten Membran ein Referenzversuch mit einer Salzkonzentration von 0 g/l unter den aufgelisteten Parametern durchgeführt. Dieser dient als Vergleichswert für die weiteren Referenzversuche Lfd. Nr. 06, Lfd. Nr. 13 und Lfd. Nr. 19, um mögliche Verschmutzungen bzw. zerstörte Membranen identifizieren zu können und dementsprechende Reinigungsmaßnahmen wie das Spülen mit Base und anschließender Säure durchzuführen oder eine neu ausgeschnittene Membran einzusetzen.

Nach dem ersten Referenzversuch wird bei gleicher Drehzahl von 200 U/min und gleichem Transmembrandruck von 10 bar die Feedkonzentration vom Salz im VE-Wasser variiert von 1 g/l bis 10 g/l. Anschließend wird der Transmembrandruck bei gleichbleibender Drehzahl von 200 U/min und gleichbleibender Feedkonzentration von 2,5 g/l zwischen 16 und 6 bar variiert. Schlussendlich wird noch die Drehzahl bei gleichbleibender Feedkonzentration von 2,5 g/l und gleichbleibendem TMP von 10 bar zwischen 700 und 100 U/min verändert.

Somit gibt es bei der Versuchsreihe 3 Standardparameter und 3 Standardversuche mit einer Feedkonzentration von 2,5 g/l, einem Transmembrandruck von 10 bar und einer Rührerdrehzahl von 200 U/min. Auch der Vergleich dieser 3 Versuche kann sinnvoll sein und auf schlechte Reinigung und Abnutzung der Membran hindeuten.

Tabelle 3: Versuchsreihe der Testzelle anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat

Lfd. Nr.	Versuchsart	Parameter			Anlage / Medium / Membran /
		Konzentration c_F [g/l]	Drehzahl n [U/min]	Druck TMP [bar]	
01	Referenzversuch	0,0	100	10	TZ / Wasser- Salz _i / NF90 /
02	Konzentrationsvariationsversuch	1,0	200	10	
03	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	200	10	
04	Konzentrationsvariationsversuch	5,0	200	10	
05	Konzentrationsvariationsversuch	10,0	200	10	
06	Referenzversuch	0,0	100	10	
07	Druckvariationsversuch	2,5	200	16	
08	Druckvariationsversuch	2,5	200	14	
09	Druckvariationsversuch	2,5	200	12	
10	Druckvariationsversuch	2,5	200	10	
11	Druckvariationsversuch	2,5	200	8	
12	Druckvariationsversuch	2,5	200	6	
13	Referenzversuch	0,0	100	10	
14	Drehzahlvariationsversuch	2,5	700	10	
15	Drehzahlvariationsversuch	2,5	600	10	
16	Drehzahlvariationsversuch	2,5	400	10	
17	Drehzahlvariationsversuch	2,5	200	10	
18	Drehzahlvariationsversuch	2,5	100	10	
19	Referenzversuch	0,0	100	10	

3.2.2 Versuchsprogramm der Pilotanlage

Eine Versuchsreihe der Pilotanlage (PA) unterscheidet sich hinsichtlich der Versuchsanzahl und dem Einstellparameter des Feedvolumenstroms von der Versuchsreihe der Testzelle (TZ). Der Versuchsplan ist in Tabelle 4 dargestellt. Aufgrund der herabgesetzten PVC-Beständigkeit der Rohre der PA beträgt der maximal zulässige Transmembrandruck in der PA 14 bar und die Versuchsreihe enthält einen Druckvariationsversuch weniger. Des Weiteren wird an der Pilotanlage keine Rührerdrehzahl, sondern der feedseitige Volumenstrom bzw. eine Leerrohrgeschwindigkeit, eingestellt und somit handelt es sich um Volumenstromvariationsversuche.

Tabelle 4: Versuchsreihe der Pilotanlage anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat

Lfd. Nr.	Versuchsart	Parameter			Anlage / Medium / Membran /
		Konzentration c_F [g/l]	Volumenstrom \dot{V}_{Feed} [l/h]	Druck TMP [bar]	
01	Referenzversuch	0,0	670	10	PA / Wasser- Salzi / NF270 /
02	Konzentrationsvariationsversuch	1,0	1000	10	
03	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	1000	10	
04	Konzentrationsvariationsversuch	5,0	1000	10	
05	Konzentrationsvariationsversuch	10,0	1000	10	
06	Referenzversuch	0,0	670	10	
07	Druckvariationsversuch	2,5	1000	14	
08	Druckvariationsversuch	2,5	1000	12	
09	Druckvariationsversuch	2,5	1000	10	
10	Druckvariationsversuch	2,5	1000	8	
11	Druckvariationsversuch	2,5	1000	6	
12	Referenzversuch	0,0	670	10	
13	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1400	10	
14	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1200	10	
15	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1000	10	
16	Volumenstromvariationsversuch	2,5	800	10	
17	Volumenstromvariationsversuch	2,5	670	10	
18	Referenzversuch	0,0	670	10	

3.2.3 SMX-Vorversuchsprogramm

Um die Zuverlässigkeit der LCMS-Analytik unter Beweis zu stellen, sollen in einer Versuchsreihen A und B mit jeweils 5 Wasser-SMX-Proben mit angesetzten SMX-Konzentrationen von 500 bzw. 4000 ng/l die gesamte LCMS-Analytik mit notwendiger Festphasenextraktion (SPE) durchgeführt werden.

In weiteren Versuchsreihen C und D sollen, um den Faktor 1000, größere SMX-Konzentrationen von 500 bzw. 4000 µg/l angesetzt werden und auch mit der LCMS-Analytik analysiert werden. Im Gegensatz zu den Versuchsreihen A und B, ist durch die größeren Konzentrationen kein Verfahrensschritt der SPE-Aufkonzentrierung notwendig.

Anhand der Streuung der Messergebnisse zum jeweiligen Mittelwert sollen Erkenntnisse über die Vertrauenswürdigkeit der LCMS-Analytik mit SPE und ohne SPE gewonnen werden. Das somit durchgeführte Versuchsprogramm der SMX-Vorversuche ist in Tabelle 5 dargestellt und umfasst demnach 4x5 Proben.

Tabelle 5: Versuchsprogramm der SMX-Vorversuche für die LCMS-Analytik mit SPE und ohne SPE mit definierten SMX-Konzentrationen

<i>Versuchsreihe</i>	<i>Lfd. Nr.</i>	<i>Versuchsart</i>	<i>Konzentration</i> c_{SMX} [µg/l]	<i>Volumen</i> V_{Probe} [ml]	<i>Analytik</i>
A	01	SMX-Vorversuch mit SPE	≈ 0,5	400	LCMS-Analytik mit SPE
	02	SMX-Vorversuch mit SPE	≈ 0,5	400	
	03	SMX-Vorversuch mit SPE	≈ 0,5	400	
	04	SMX-Vorversuch mit SPE	≈ 0,5	400	
	05	SMX-Vorversuch mit SPE	≈ 0,5	400	
B	06	SMX-Vorversuch mit SPE	≈ 4,0	400	
	07	SMX-Vorversuch mit SPE	≈ 4,0	400	
	08	SMX-Vorversuch mit SPE	≈ 4,0	400	
	09	SMX-Vorversuch mit SPE	≈ 4,0	400	
	10	SMX-Vorversuch mit SPE	≈ 4,0	400	
C	01	SMX-Vorversuch ohne SPE	≈ 500	1	LCMS-Analytik ohne SPE
	02	SMX-Vorversuch ohne SPE	≈ 500	1	
	03	SMX-Vorversuch ohne SPE	≈ 500	1	
	04	SMX-Vorversuch ohne SPE	≈ 500	1	
	05	SMX-Vorversuch ohne SPE	≈ 500	1	
D	06	SMX-Vorversuch ohne SPE	≈ 4000	1	
	07	SMX-Vorversuch ohne SPE	≈ 4000	1	
	08	SMX-Vorversuch ohne SPE	≈ 4000	1	
	09	SMX-Vorversuch ohne SPE	≈ 4000	1	
	10	SMX-Vorversuch ohne SPE	≈ 4000	1	

3.3 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird die Versuchsdurchführung an der jeweiligen Membranfiltrationsanlage also der Testzelle (TZ) oder der Pilotanlage (PA) beschrieben. Des Weiteren wird auch die Durchführung der SMX-Vorversuche vorgestellt.

Einleitend wird noch auf einen Unterschied bei der Ansetzung der notwendigen Feedkonzentration zwischen Natriumchloridlösungen und Magnesiumsulfatlösungen hingewiesen.

Im Gegensatz zum Natriumchlorid ist das Salz Magnesiumsulfat nur als Magnesiumsulfat-Heptahydrat vorrätig. Somit muss das im Salz gebundene Wasser über die Molmassen von Magnesiumsulfat folgendermaßen über den Massenanteil mitberücksichtigt werden:

$$w_{MgSO_4} = \frac{M_{MgSO_4}}{M_{MgSO_4 \cdot 7 H_2O}} = \frac{120,3676 \frac{g}{mol}}{246,474 \frac{g}{mol}} = 0,4884 \quad (8)$$

Damit besitzt 1 g des Magnesiumsulfat-Heptahydrat eine Masse von 0,4884 g des reinen Magnesiumsulfats. Das heißt es muss für eine Feedkonzentration von 1 g/l des reinen Magnesiumsulfats eine um den Faktor 2,048 größere Masse an Magnesiumsulfat-Heptahydrat eingewogen werden. Somit ist z. B. für eine Feedkonzentration von 1 g/l in der 500 ml fassenden Testzelle eine Masse von 1,024 g Magnesiumsulfat-Heptahydrat von Nöten.

Zur Auswertung und Ermittlung der Versuchsergebnisse bzgl. der Leistungsgröße des Rückhalts der Membranen anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat ist es notwendig, die elektrischen Leitfähigkeiten der Lösungen zu messen und daraus die Konzentration zu bestimmen.

Die elektrische Leitfähigkeit von Salz im Wasser hängt von der Konzentration des Salzes im Wasser ab. Je größer die Konzentration an Salz-Ionen ist, desto größer ist auch die elektrische Leitfähigkeit in mS/cm. Für die geringen Konzentrationen in den durchgeführten Versuchen, kann von einer linearen Beziehung zwischen den beiden Größen ausgegangen werden. Bei großen Konzentrationen wird sich die elektrische Leitfähigkeit aber asymptotisch einen Wert annähern, denn irgendwann erreicht die Löslichkeit der Salze im Wasser sein Maximum. Das Wasser ist mit den Salz-Ionen vollständig gesättigt.

Im Zuge der Versuchsreihen an der Testzelle wird jeweils eine Kalibriergerade mittels Dreifachbestimmung bzw. mit mehr als 3 Messungen erstellt, um die Versuchsreihen der Stoffsysteme mit Salzen auswerten zu können. Die elektrischen Leitfähigkeiten werden mit einem Conductometer 3310 ermittelt. Aus den Werten der Dreifachbestimmung wird jeweils der Mittelwert gebildet und in einem Diagramm die Konzentration-Leitfähigkeits-Beziehung dargestellt.

Bei der Durchführung der Versuchsreihen an den beiden Membranfiltrationsanlagen ist auch auf die Verwendung reinen Wassers (VE-Wasser), das aus einer Ionenaustauscher-Kartusche kommt, zu achten. Ein Austauschen der Kartusche ist daher rechtzeitig notwendig. Beispielhaft wird auch der Einfluss von nicht frischem VE-Wasser auf die Versuchsergebnisse und damit die Leistungsgrößen im Kapitel 5.4 der Diskussion näher diskutiert.

3.3.1 Versuchsdurchführung der Testzelle

In der Testzelle (TZ) wird immer ein Feedvolumen von 500 ml des VE-Wassers mit der in der Versuchsreihe vorgegebener Feedkonzentration angesetzt und in die Testzelle eingefüllt. 500 ml des VE Wassers werden in einem 1000 ml fassenden Messzylinder abgefüllt. Auf der Waage wird, für die gewünschte Feedkonzentration, die auf 0,001 g genaue Masse des jeweiligen Salzes, eingewogen.

Anschließend ist darauf zu achten, dass sich die Salz-Ionen im VE-Wasser gänzlich lösen. Dies wird durch einen externen Magnetrührer und ausreichend großer Drehzahl erreicht.

Anhand der nachfolgend stattfindenden elektrischen Leitfähigkeitsmessung kann überprüft werden, ob die gewünschte Feedkonzentration im Feedvolumen eingestellt wurde. Die erstellte Kalibriergerade dient hier als Referenzmaß für die angesetzten Feedkonzentrationen. Nach dem Einfüllen der angesetzten Flüssigkeit in die Testzelle wird der Zylinderdeckel mit Dichtung mit Hilfe eines Maulschlüssels fest auf dem Zylinder montiert, um ein geschlossenes System mit Druckaufbau erreichen zu können.

Nach dem Einschalten des Magnetrührers und dem Einstellen der vorgegebenen Rührerdrehzahl sowie dem Aufdrehen der Stickstoffflasche wird der Versuch mit dem Aufdrehen des Einstellventils (7) und dem Einstellen des Druckes gestartet. Nach dem Einstellen muss auch die Messung am PC durch Drücken der F2-Taste gestartet werden. Die Messung wird über die Software „KERN BalanceConnection“ aufgezeichnet, indem eine leere Excel-Datei geöffnet wird und das Suchwerkzeug über Drag & Drop auf die leere Excel-Datei gezogen wird. Über die Taste F2 wird der Versuch gestartet und durch anschließendes Umschalten auf kontinuierliche Aufnahme, wird alle 30 Sekunden ein Messwert des Permeatgewicht bzw. Permeatvolumen ermittelt. Wobei in den Versuchen mit der Annahme von einer Dichte der Lösung von 1000 kg/m^3 ausgegangen wird. Somit entspricht 1 g der Masse auf der Waage auch 1 ml des Volumens.

Während des Versuchs ist darauf zu achten, dass ein konstanter Transmembrandruck gehalten wird. Dies wird über die Drehknöpfe des Druckregulierventils (7) und des Entlüftungsventils (8) erreicht. Mit dem Erreichen eines Permeatgewichts von ca. 100 g wird der Versuch beendet, indem die Stickstoffzufuhr und das Druckregulierventil (7) geschlossen, der Magnetrührer ausgeschaltet (3) und das Entlüftungsventil (8) geöffnet wird. Zudem wird die Messung am PC mit der Taste F2 beendet und das genaue Permeatgewicht für die Permeatfluxberechnung notiert.

Um die Versuche auszuwerten, ist es notwendig, mit dem Handmessgerät Cond3310 die elektrischen Leitfähigkeiten des Permeat und des Retentat aufzunehmen. Es ist darauf zu achten, immer das gleiche Handmessgerät zu verwenden, da hiermit eine Kalibriergerade erstellt wurde und es sonst zu Abweichungen kommen kann. Es ist zudem wichtig, die Testzelle sowie alle mit der angesetzten Flüssigkeit in Kontakt tretende Behälter, Löffel sowie den Schlauch, ausreichend mit VE-Wasser zu reinigen und somit für gleichbleibende Voraussetzungen für jeden erneuten Versuch zu sorgen.

3.3.2 Versuchsdurchführung der Pilotanlage

Mit dem Umschalten des Hauptschalters der Pilotanlage (PA) wird die Anlage initialisiert, indem der Reset-Knopf betätigt wird. Zudem ist für die Regelung der Ventile auf eine bestehende Druckluftversorgung zu achten.

Vor dem Starten des jeweiligen Versuches werden 30 l VE-Wasser in den Vorlagetank B1 gefüllt, was 23,1 % der Füllstandsanzeige entspricht. Da sich im Rohrleitungssystem, der Pumpe und dem Druckrohr Totvolumen verbirgt, kann die einzusetzende Feedkonzentration nicht auf 30 l berechnet werden. Das Gesamtvolumen der PA besteht aus den 30 l des Tankvolumens und einem variablen Totvolumen in den Rohrleitungen, der Pumpe und dem Druckrohr. In der Durchführung der Versuche mit Wasser-Natriumchlorid wurde, mit Hilfe der bestimmten Kalibriergerade des Handgerätes Cond3310, das Totvolumen näherungsweise über alle Versuche mit $\approx 10,41$ l bestimmt. Das Totvolumen kann über folgende Gleichung für jeden Versuch bestimmt werden:

$$V_{tot} = V_{ges} - V_{Tank} = \frac{m_{i,Salz}}{c_{i,Salz}(\chi)} - \frac{L \cdot 30 \text{ l}}{23,1 \%} \quad (9)$$

mit:	V_{tot} :	Totvolumen in l
	V_{Tank} :	Tankvolumen in l
	$m_{i,Salz}$:	Masse an Salz der Komponente i in g
	$c_{i,Salz}(\chi)$:	Konzentration des Salzes der Komponente i in g/l (mittels Kalibriergerade bestimmt)
	L:	Füllstandsanzeige des Tanks in %

In Tabelle 6 ist der ermittelte Mittelwert, die Standardabweichung und der Variationskoeffizient der Totvolumenbestimmung dargestellt. Die einzelnen Totvolumen jedes einzelnen Versuches sind in Anhang C in Tabelle 20 beigefügt.

Tabelle 6: Berechneter Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient der Totvolumenbestimmung

<i>Versuchsanzahl</i> [-]	<i>Mittelwert</i> [l]	<i>Standardabweichung</i> [l]	<i>Variationskoeffizient</i> [%]
34	10,41	0,885	8,50

Es ist zu erkennen, dass das Totvolumen mit 8,50 % erheblich streut. Dies konnte auch an der Vorlagetankanzeige beobachtet werden. So befindet sich nach Abfahren der Anlage nicht immer der gleiche Restfüllstand im Vorlagetank. Das heißt die Pumpe fördert bei Abfahren unterschiedlich viel Volumen zurück in den Tank. Dies hat zur Folge, dass sich im nächsten Versuch unterschiedlich viel Restleitfähigkeit im Anlagensystem befinden könnte.

Somit muss in den Versuchen des Versuchsprogramms der PA, während des Betriebes der Anlage die dementsprechende Feedkonzentration mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung, durch zusätzliches Einfüllen von Salz, eingestellt werden.

Zum Starten des Versuches werden der Feedvolumenstrom sowie der gewünschte Transmembrandruck am SPS-Touchpanel eingestellt und die Anlage mit Betätigen des Steuerungsknopfs und dem Startknopf gestartet. Zudem wird auch die Messung am PC gestartet. Die Datenermittlung wird über die Software „ServiceLab Version 12.0 der Firma SIMATEC“ aufgezeichnet und visualisiert dargestellt.

Die Hochdruckpumpe wird nach dem Entlüften zuerst den eingestellten Feedvolumenstrom realisieren, bevor sie den Transmembrandruck über die Ventilstellung des Retentatventils RV01 einstellt.

Mit dem Starten der Anlage wird auch der Hahn für die Kühlwasserzufuhr geöffnet und überprüft, ob eine Regelung über die Ventilstellung des RV01 Ventils gewährleistet ist. Um eine Vergleichbarkeit der Versuche zu ermöglichen, sollte auf eine konstante Temperatur von 20,0 °C im Feed geachtet werden, da z. B. die Viskosität temperaturabhängig ist und so eine Vergleichbarkeit gewährleistet wird. Somit findet eine Regelung auf die genannten 20,0 °C statt. Das Handgerät und auch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Pilotanlage kompensieren die ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten auf eine Kompensationstemperatur (Referenztemperatur) von 25 °C.

Ein Versuch wird so lange gefahren bis eine konstante Temperatur von ~ 20 °C erreicht wird und sich ein konstanter Permeatstrom gebildet hat. Darüber hinaus wird ein Versuch mindestens 30 Minuten gefahren und mindestens so lange bis sich der ermittelte Rückhalt der Anlage, die über die Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wird, nicht relevant ändert.

Mit dem Ende der Messung der PC-Software „ServiceLab“ werden zusätzlich an den Probeentnahmestellen Proben des Konzentrats und des Permeats gezogen und mit dem Conductometer3310 die elektrischen Leitfähigkeitswerte ermittelt. Dies dient der Überprüfung des Rückhalts der Pilotanlage und der Ermittlung des Rückhalts nach der in Gleichung (1) beschriebenen Formel über die Mittelung der Feed- und Retentatkonzentration. Abschließend wird auch die elektrische Leitfähigkeit im Feed nochmals mit dem Cond3310 überprüft, dieser Wert sollte sich aber zum eingestellten Wert nur unwesentlich verändert haben.

Weiterhin ist auf einzuhaltende Skalierbereiche der Volumenstrommessungen und der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen zu achten. So sollten die Bereiche bei Wechsel der Membranen von NF90 auf NF270 und vice versa angepasst werden, sodass eine sichere Datenermittlung innerhalb der Messbereiche gewährleistet ist.

Vor dem erneuten Durchführen eines Versuches der Versuchsreihe wird die Anlage zweimal mit jeweils 30 l VE-Wasser durchgespült bis sich die elektrische Leitfähigkeit im Konzentrat unterhalb von 0,5 mS/cm einpendelt und auch die elektrische Leitfähigkeit im Permeat unterhalb von 0,1 mS/cm befindet. So wie nach den Versuchen mit hohen Feedkonzentrationen mit beispielsweise 10 g/l kann ein weiteres Spülen der Anlage notwendig sein. Als Indikator für ein weiteres notwendiges Spülen sind wieder die Leitfähigkeitsmessungen an den Messstellen QIR1 und QIR2 relevant.

Mit Durchführen der Versuchsreihe wurde festgestellt, dass die Pilotanlage mit den Referenzversuchen mit VE-Wasser Probleme mit der Datenermittlung besitzt. So kann keine Überprüfung der Unversehrtheit der Membran anhand der Referenzversuche stattfinden, denn bei sehr kleinen elektrischen Leitfähigkeiten von $\leq 0,01$ mS/cm schwankt der für die Vergleichbarkeit der Referenzversuche entscheidende Permeatflux erheblich, sodass sich kein konstanter Permeatflux einstellt. Dies liegt an der induktiven Messweise. Der Sachverhalt der schwankenden Permeatfluxwerte wird in Kapitel 5.4 der Fehlerbetrachtung näher beleuchtet. Eine Mittelung der Permeatfluxwerte hat sich als bessere Vorgehensweise, als ein Auslitern des Permeatstroms erwiesen. Dies liegt auch daran, dass durch das Auslitern das bestehende Volumen und damit die Feedkonzentration im System verändert wird.

Nach einer längeren Standzeit bzw. vor einem Wechsel der Membran muss die sich in der Membranfiltrationsanlage befindliche Membran gereinigt und konserviert werden.

Für die Reinigung in der Membranfiltrationsanlage sind zwei Reinigungsmittel der Fa. WIGOL vorgesehen. Als saurer Reiniger kommt MICROL SR 020 mit einer Konzentration von 1 % zum Einsatz und als basischer Reiniger kommt MICROL MIX FLÜSSIG MILD mit einer Konzentration von 2 % zum Einsatz. Zuerst wird mit dem basischen Reiniger 30-45 Minuten mit einem Tankvolumen von 30 l ausreichend gereinigt und mit VE-Wasser nachgespült bis die elektrische Leitfähigkeit im Retentat auf etwa 0,6 mS/cm gesunken ist. Anschließend wird mit dem sauren Reiniger auch mit 30 l gereinigt und wieder mit VE-Wasser reichlich nachgespült. [13, pp. 13-14]

Nach dem Ausbau des Wickelmoduls muss für die längere Haltbarkeit das Modul konserviert werden. Dazu wird Bronopol mit einer Konzentration von 0,1 % eingesetzt, indem 0,27 g in 2,7 l VE-Wasser angesetzt und in das Lagerrohr eingefüllt werden. Bronopol wird wegen seiner bakteriostatischen Wirkung, also dem Hemmen des Bakterienwachstums, zur Konservierung eingesetzt [11]. Das mit Base und Säure gereinigte Membranwickelmodul wird ins Lagerrohr eingetaucht und mit einem Deckel mit Teflonband fest verschlossen. [13, pp. 13-14]

3.3.3 SMX-Vorversuchsdurchführung

Nachdem die einzelnen Verfahrensschritte der LCMS bekannt sind, der Versuchsaufbau der SPE und das Versuchsprogramm der SMX-Vorversuche vorgestellt wurden, wird die Durchführung der SMX-Vorversuche, anhand der SPE-Arbeitsanweisung des PharmCycle Projektes im Anhang D, beschrieben. Dabei wurde die SPE bei den Versuchsreihen A und B vom Autor selbst durchgeführt, während die Proben nach Beendigung der SPE zur Leuphana Universität nach Lüneburg transferiert und dort die beiden weiteren Verfahrensschritte der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Massenspektrometrie (MS) durchgeführt wurden.

Es wird zunächst die Versuchsdurchführung der LCMS-Analytik speziell der Festphasenextraktion (SPE) für die Versuchsreihen A und B vorgestellt.

Zuerst wird für die Versuchsreihen A und B eine Stammlösung mit einer bekannten SMX-Konzentration von ≈ 25 mg/l in Methanol mit einem Volumen von 200 ml angesetzt. Aus dieser Stammlösung werden anschließend die 10 Proben mit je 5 Proben mit einer Konzentration von ≈ 500 ng/l und 5 Proben mit einer Konzentration von ≈ 4000 ng/l hergestellt. Dafür müssen die berechneten Volumina aus der Stammlösung in das Probenvolumen von 400 ml VE-Wasser pipettiert werden.

Anschließend müssen die angesetzten Proben, laut der Arbeitsanweisung des PharmCycle-Projekts zur SPE in Anhang D, mit 0,007 mol/l Natrium-Ethylendiamintetraessigsäure (NaEDTA), als Komplexbildner, versetzt und ein pH-Wert von 3 eingestellt werden.

Nun beginnt der Verfahrensschritt der Festphasenextraktion (SPE), um das SMX- als Analyten aufzukonzentrieren. Der Aufbau der Festphasenextraktion im verfahrenstechnischen Labor der HAW wurde bereits in Kapitel 3.1.3 vorgestellt.

Zuerst wird die SPE-Kammer bzw. werden die Kartuschen mit ca. 6 ml Methanol konditioniert. Das Methanol wird über ein vorher eingesetztes Abfallgefäß in der SPE-Kammer entfernt. Nach dem Konditionieren werden die Kartuschen mit ca. 6 ml VE-Wasser nachgespült.

Nun kann die SPE mit dem Vorlegen von VE-Wasser in die Kartuschen, dem Anschließen der Schlauchverbindungen mit den SMX-Probenbehältern und dem Öffnen der Hähne beginnen. Dabei muss als treibende Kraft ein Vakuum über die Pumpe erzeugt werden. Es soll eine Tröpfchengeschwindigkeit von ≈ 7 ml/min über die Einstellung der Hähne eingestellt werden. Die Anfangs- und Endzeiten der einzelnen SMX-Proben werden dafür notiert, um die Tröpfchengeschwindigkeit der Proben über die gesamte Versuchszeit zu ermitteln.

Wenn jedes Probenvolumen (400 ml) durch die Kartuschen durchgeflossen ist, können die Schlauchverbindungen entfernt und die Kartuschen wieder mit ca. 5 ml VE-Wasser gewaschen werden. Vor dem eluieren mit einem Elutionsmittel müssen die Kartuschen 30 Minuten unter eingeschaltetem Vakuum trocknen.

Die SPE-Arbeitsanweisung des PharmCycle Projektes sieht als Elutionsmittel eine 50:50 Lösung aus Methanol (MeOH) und Acetonitril (ACN) vor. Mit dem Anschließen der Metallkapillaren und den Beschriften der SPE-Vials, in die das Elutionsmittel fließt, kann die Elution beginnen. Die SPE-

Vials werden so in die Vakuum-Kammer platziert, dass die Metallkapillaren in die 10 ml Vials hineinreichen. Jede Kartusche wird nun mit 5 ml des Elutionsmittels MeOH/ACN versetzt.

Anschließend werden die Vials mit geringen Überdruck bis zur Trocknung eingedampft. Der Überdruck darf hier nicht zu groß eingestellt werden, weil dann Probenvolumen aus den Vials heraus geblasen werden könnte. Der Prozess des Eindampfens kann ein paar Stunden andauern.

In dieser Zeit ist es sinnvoll die Schlauchverbindungen mit Spülkartuschen und die gesamte SPE-Kammer mit VE-Wasser zu reinigen. Die Teflonverbindungsstücke sollten dagegen mit MeOH gereinigt werden. Dieses gründliche Reinigen ist für einen erneuten SPE-Zyklus zwingend erforderlich, um ein Kontaminieren des folgenden SPE-Zyklus mit dem vorigen zu verhindern.

Nachdem die Proben eingedampft sind, werden die eingeeengten Proben in 250 μ l Acetonitril und 250 μ l Wasser gelöst. Für ein ausreichendes Lösen werden die angelösten Proben mit dem Vortexer gelöst. Die nun gelösten Proben werden unmittelbar danach in beschriftete 1,5 ml Braunglas-Vials überführt und in einem Tiefkühlfach von ≈ -72 °C bis zur Überführung nach Lüneburg aufbewahrt. So finden die weiteren, in Kapitel 2.8, beschriebenen Verfahrensschritte der LCMS-Analytik an der Leuphana Universität in Lüneburg statt.

Bei der Durchführung der Versuchsreihen C und D ist keine Aufkonzentrierung über die Festphasenextraktion (SPE) notwendig, somit werden aus einer angesetzten Stammlösung mit bekannter SMX-Konzentration von ≈ 25 mg/l in VE-Wasser durch weiteres Verdünnen mit VE-Wasser Lösungen mit SMX-Konzentrationen von ≈ 500 μ g/l und ≈ 4000 μ g/l hergestellt. Aus diesen beiden Lösungen wurden jeweils 5x 1 ml in beschriftete 1,5 ml Braunglas-Vials überführt und bis zur Überführung nach Lüneburg im Tiefkühlfach aufbewahrt.

Des Weiteren wurde für die Auswertung der SMX-Proben eine notwendige 12-Punkt-Kalibriergerade mit SMX-Konzentrationen von ≈ 32 mg/l bis zu $\approx 0,0156$ mg/l erstellt. Dafür wurden 12 Verdünnungsstufen aus einer ursprünglichen Stammlösung mit ≈ 32 mg/l erstellt. Dabei werden aus den verschließbaren Vials der vorigen Verdünnungsstufe immer 250 μ l in die derzeitigen Vials der Verdünnungsstufe überführt. In den Vials jeder Verdünnungsstufe befinden sich vorher 250 μ l ACN. Der Inhalt der Vials der Verdünnungsstufen müssen jeweils gut durchmischt werden und anschließend in die beschrifteten 1,5 ml Braunglas-Vials überführt werden. Auch diese Proben werden bis zur Überführung nach Lüneburg im Tiefkühlfach aufbewahrt.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Versuchsergebnisse vorgestellt. Dies betrifft einmal die Versuchsergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen an der Testzelle und der Pilotanlage mit den NF90- und NF270-Membranen, bezüglich der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid sowie Wasser-Magnesiumsulfat. Dabei sind die Kapitel erst nach den Stoffsystemen und anschließend in Unterkapiteln nach den beiden unterschiedlichen NF90- und NF270-Membranen unterteilt.

Bei dem Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid wird zudem das Permeatflux-Zeit-Verhalten der Testzelle mit NF90- und NF270-Membran vorgestellt, um Veränderungen des Permeatflux in Abhängigkeit der Versuchszeit, bei Variation der Einstellparameter, zu zeigen.

Am Anschluss der Versuchsergebnisse an den Membranfiltrationsanlagen werden zudem die Analytikergebnisse der 10 SMX-Proben mit bekannten Konzentrationen von 500 und 4000 ng/l mit der Durchführung der Festphasenextraktion (SPE) als Bestandteil der LCMS-Analytik bezüglich des Stoffsystems Wasser-SMX, sowie der 10 SMX-Proben mit bekannten Konzentrationen von 500 und 4000 µg/g ohne einer notwendigen Durchführung der SPE als Bestandteil der LCMS-Analytik vorgestellt.

Zur Berechnung der Leistungsgröße des Rückhalts der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfats, ist es notwendig eine Kalibriergerade zu erstellen, die die Konzentrations-Leitfähigkeitsabhängigkeit dieser Stoffsysteme möglichst gut widerspiegelt.

In Abbildung 14 werden in einem Diagramm die Ergebnisse der Ermittlung der Kalibriergeraden für die Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat dargestellt. Die ermittelten Daten zum Diagramm sind im Anhang B in Tabelle 21 angefügt.

Aufgetragen sind auf der horizontalen Achse die massenbezogene Konzentration von Salz in g/l und auf der vertikalen Achse die elektrische Leitfähigkeit in mS/cm. Die Messwerte werden durch eine möglichst genaue Trendlinie approximiert. Aus diesem Grund werden statt linearer Trendlinien polynomische Trendlinien für die Auswertung der Versuchsreihen verwendet. Als Funktion für die polynomische Trendlinie ergibt sich für Wasser-Natriumchlorid folgende Gleichung:

$$\chi_{CaCl} = 0,0002 \cdot c_{m,CaCl}^3 - 0,0186 \cdot c_{m,CaCl}^2 + 1,9459 \cdot c_{m,CaCl} + 0,0075 \quad (10)$$

Und für das Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat ergibt sich folgende Gleichung:

$$\chi_{MgSO_4} = -0,0001 \cdot c_{m,MgSO_4}^4 + 0,0047 \cdot c_{m,MgSO_4}^3 - 0,0834 \cdot c_{m,MgSO_4}^2 + 1,3296 \cdot c_{m,MgSO_4} + 0,0075 \quad (11)$$

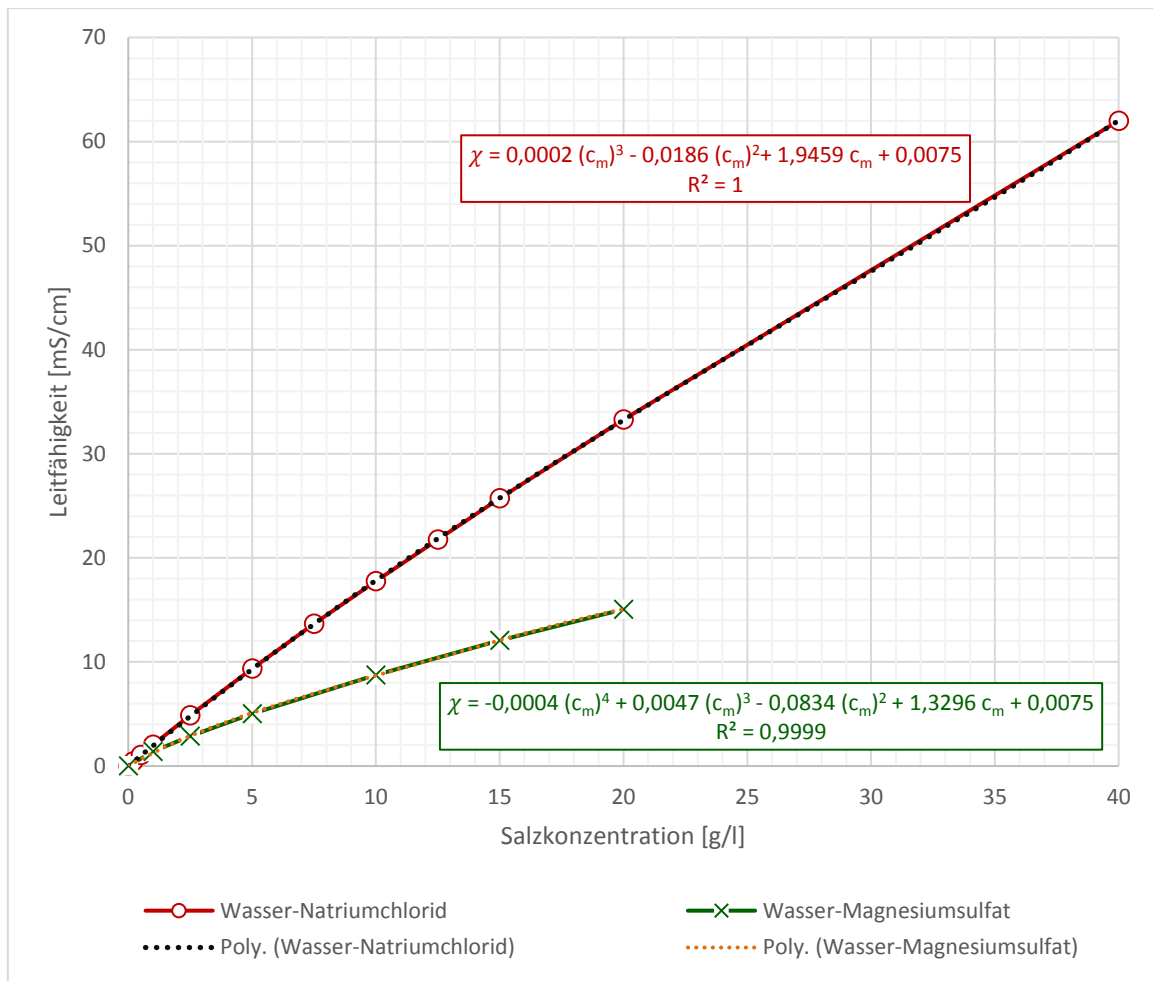


Abbildung 14: Konzentration-Leitfähigkeits-Abhängigkeit bezüglich der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat (zu Tabelle 21)

Des Weiteren werden bei der Dreifachbestimmung für das Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid für eine Konzentration von 2,5 g/l die Standardabweichung und der Variationskoeffizient berechnet, um eine Aussage über die Genauigkeit der Konzentrationsansetzung treffen zu können. Die Feedkonzentration von 2,5 g/l wurde hierbei ausgewählt, da es aus der Versuchsreihe 21 Messwerte gab. Die Ergebnisse der Standardabweichung und des Variationskoeffizienten sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Berechnete Standardabweichung und Variationskoeffizient bei der Konzentrationsansetzung von 2,5 g/l des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid

c_m [g/l]	χ [mS/cm]	Standardabweichung [mS/cm]	Variationskoeffizient [%]
2,50	4,8700	0,02895	0,59

Es ist zu erkennen, dass die Ansetzung des Feeds bei 2,5 g/l mit einer ziemlich geringen Streuung von 0,59 % erfolgte und diese Streuung zu akzeptieren ist. Wichtig ist noch anzumerken, dass die Leitfähigkeitsmessung immer mit demselben Konduktometer Cond3310 durchgeführt wurde, um große Abweichungen zu vermeiden.

4.1 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid

Mithilfe einer Testzelle (TZ) sowie der Pilotanlage (PA) im Technikumsmaßstab werden die NF90- und NF270-Membranen hinsichtlich der Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts am Medium von Wasser-Natriumchlorid untersucht. Dabei werden beeinflussende Versuchsparameter der Feedkonzentration, des Transmembrandruck und der Rührerdrehzahl bei der TZ bzw. dem Feedvolumenstrom bei der PA variiert, um anhand der Ergebnisse eine Aussage zu treffen, unter welchen Einstellparametern ein möglichst hoher Permeatflux bzw. hoher Rückhalt erreicht werden kann. Für beide zu untersuchende Membranen wird jeweils eine Versuchsreihe an der jeweiligen Anlage durchgeführt.

Zudem werden die Ergebnisse des Permeatflux-Zeit-Verhalten der NF90- und NF270-Membranen an der TZ bezüglich des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid dargestellt.

4.1.1 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid anhand der NF90-Membran

Im Folgenden werden die Versuchsergebnisse der Versuchsreihen der Testzelle (TZ) und der Pilotanlage (PA) anhand der NF90-Membran bezüglich des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid dargestellt. Die Versuchsergebnisse sind als Diagramme mit den Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts als vertikale Achsen sowie der zu variierende Parameter der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks oder der Drehzahl bei der TZ bzw. dem Feedvolumenstroms an der PA als waagerechte Achse, dargestellt.

Zunächst ist eine Betrachtung der Leistungsgrößen bei Variation der Feedkonzentration an der TZ und der PA in Abbildung 15 dargestellt. Zu allen Betrachtungen der Leistung sind im Anhang A die dementsprechenden Werte in den Tabellen der 2 durchgeführten Versuchsreihen vorhanden.

Als weitere Anmerkung ist noch wichtig, dass auf eine gleichbleibende Achsenskalierung innerhalb eines Unterkapitels geachtet wurde, um die mögliche Vergleichbarkeit zwischen den Diagrammen zu gewährleisten.

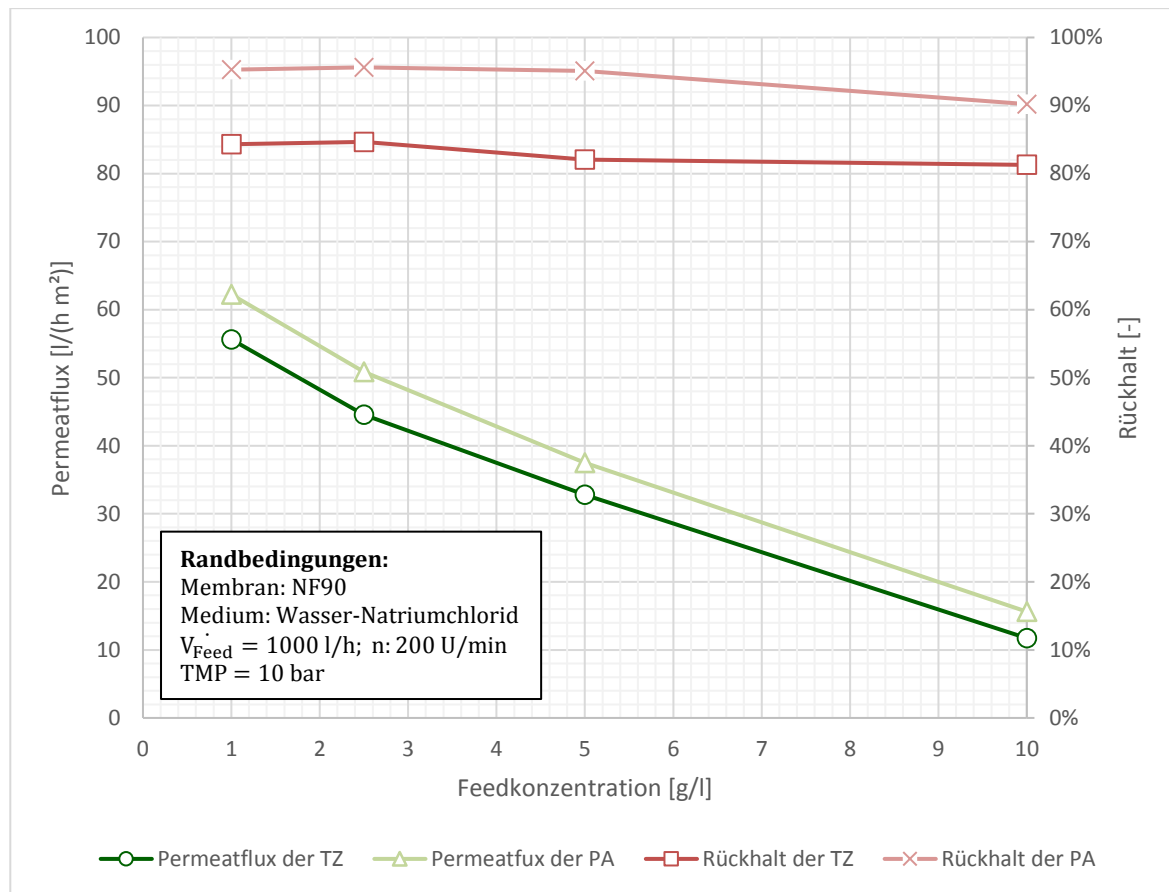


Abbildung 15: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation der Feedkonzentration anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ und PA (zu Tabelle 12 und Tabelle 14)

Es sind die Permeatfluxwerte sowie die Rückhalte der NF90-Membran der TZ sowie der PA in Abhängigkeit der Feedkonzentration von Natriumchlorid im VE-Wasser dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Permeatfluxwerte in beiden Anlagen mit steigender Feedkonzentration sinken. So sinkt der Permeatflux in der PA von 62,23 bei einer Feedkonzentration von 1/g auf 15,62 l/(h m²) bei einer Feedkonzentration von 10 g/l. Dabei sind die Permeatflux-Verläufe beider Anlage sehr ähnlich. Nur ist der Permeatflux der PA bei gleicher Feedkonzentration um bis zu 6,6 l/(h m²) größer als der Permeatflux der TZ und weicht gemittelt über alle Feedkonzentrationen um 18,41 % vom Permeatflux der TZ ab.

Auch die Rückhaltverläufe der beiden Anlagen sind ähnlich. Tendenziell sinkt bei beiden Anlagen der Rückhalt mit Zunahme der Feedkonzentration. So sinkt der Rückhalt der PA von 95,28 % bei einer Feedkonzentration von 10 g/l auf 90,21 % bei einer Feedkonzentration von 1 g/l. Als Ausnahmen sind die beiden 2,5 g/l Versuchsergebnisse zu sehen. Hier ist der Rückhalt in beiden Anlagen jeweils um $\approx 0,3$ % größer als die jeweiligen Rückhalte bei 1 g/l. Allgemein liegt der Rückhalt der Pilotanlage gemittelt über die 4 Feedkonzentrationsversuche um 10,97 % über denen der Testzelle.

Nach der Betrachtung der Leistung bei Variation der Feedkonzentration der NF90-Membran an der TZ und der PA ist in Abbildung 16 die Leistung der NF90-Membran bei Variation des Transmembrandrucks an der TZ und der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid dargestellt.

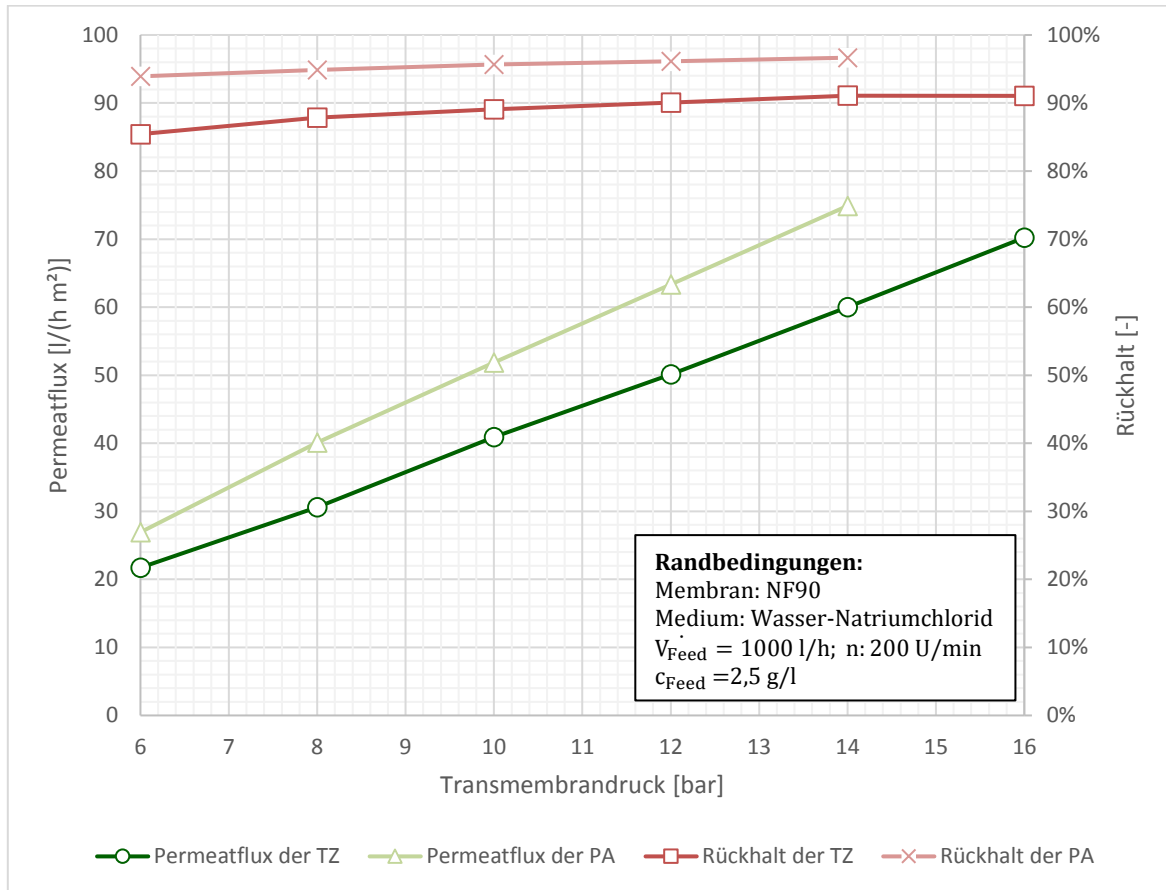


Abbildung 16: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation des Transmembrandrucks anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ und PA (zu Tabelle 12 und Tabelle 14)

Der Permeatflux steigt allgemein mit höherem Transmembrandruck ziemlich linear an. Es gibt Unterschiede zwischen den Steigungen der Permeatflux-Geraden der Testzelle und der Pilotanlage. So ist der Permeatflux der Pilotanlage gemittelt über alle Transmembrandrücke um ca. 21 % größer als der jeweilige Permeatflux der TZ und damit ist auch die Steigung der Geraden der Pilotanlage um ca. 21 % größer.

Auch die Rückhalte der beiden Anlagen haben vergleichbare Verläufe. So scheint sich der Rückhalt mit einem steigenden Transmembrandruck einem Rückhaltwert asymptotisch anzunähern. Der Rückhalt der PA hat gemittelt über alle Transmembrandrücke einen um 6,75 % größeren Rückhalt als der Rückhalt der Testzelle.

Als weitere Betrachtung der Leistung sind in Abbildung 17 die ermittelten Leistungsgrößen der Drehzahlvariationsversuche der TZ dargestellt.

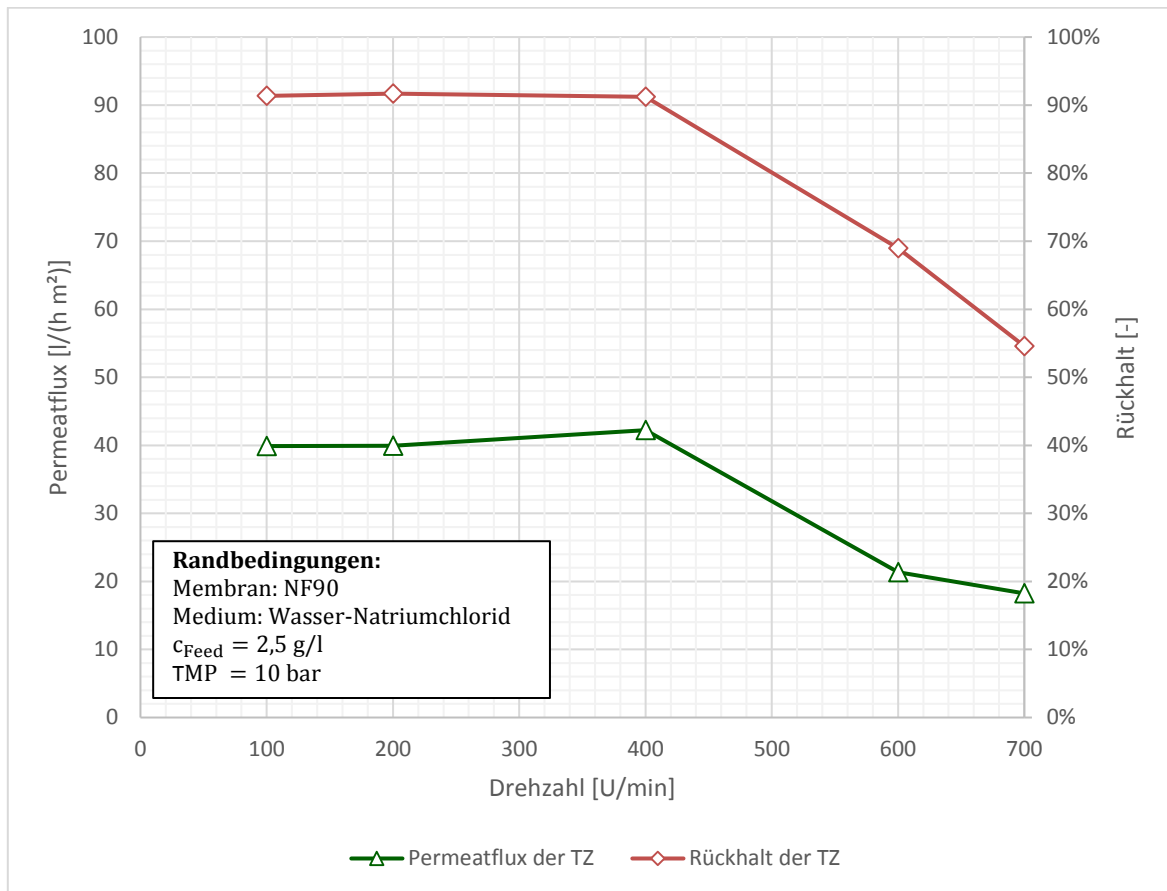


Abbildung 17: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ (zu Tabelle 12)

Zu erkennen ist, dass sich der Permeatflux bei großen Drehzahlen von 600 und 700 U/min erheblich verschlechtert. Im Drehzahlbereich von 100 bis 400 U/min verbessert sich der Permeatflux um 2,32 l/(h m²) auf 42,23 l/(h m²). Somit kann die Aussage getroffen werden, dass eine gewisse Strömung, verursacht durch die Drehzahl, für den Permeatflux förderlich ist, wenn die Strömung allerdings zu stark wird, ein erheblicher Einbruch im Permeatflux beobachtet wird. Somit wurde eine optimale Drehzahl bei den Messungen, bezüglich des Permeatflux, bei 400 U/min dokumentiert.

Neben der Verschlechterung des Permeatflux bei großen Drehzahlen ab 600 U/min verschlechtert sich auch abrupt der Rückhalt erheblich um über 20% im Vergleich zu den Rückhalten bei Drehzahlen von 100, 200 und 400 U/min. Die Rückhalte bei Drehzahlen von 100, 200 und 400 U/min befinden sich dagegen alle bei ca. 91 %, wobei ein Optimum des Rückhalts bei 200 U/min mit 91,69 % ermittelt wurde. Somit verbessert eine gewisse Erhöhung der Drehzahl den Rückhalt, aber wird sie zu groß, fällt auch der Rückhalt stark ab.

In Abbildung 18 wird die Leistung der Pilotanlage bei Verwendung der NF90-Membran an der PA bezüglich des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid dargestellt und betrachtet. Die Abbildung zeigt den geringen Einfluss des Feedvolumenstroms und damit der Überströmungsgeschwindigkeit über die Membran auf die Leistungsgrößen des Permeatflux sowie des Rückhalts.

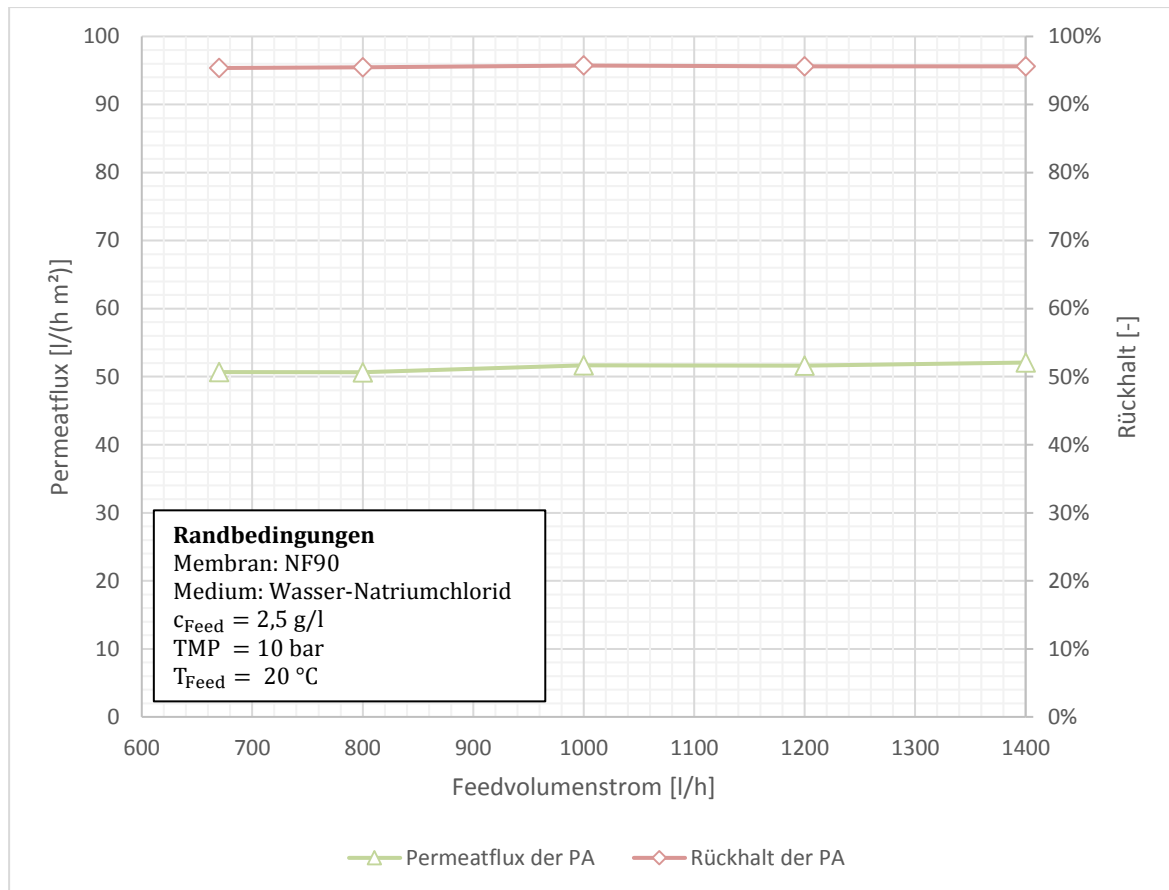


Abbildung 18: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation des Feedvolumenstroms anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der PA (zu Tabelle 14)

Der Permeatflux steigert sich mit Zunahme von 670 l/h auf 1400 l/h nur unwesentlich um 1,39 l/(h m²). Die Einflüsse von Feedkonzentration und Transmembrandruck auf den Permeatflux sind bei der NF90-Membran anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid somit wesentlich größer.

Der Rückhalt verhält sich über die unterschiedlichen Feedvolumenströme relativ konstant. Ein maximaler Rückhalt wird bei 1000 l/h mit 95,72 % erreicht, allerdings weicht der kleinste Rückhalt der Messwerte nur um 0,36 % von dem Rückhalt bei 1000 l/h ab. Somit wurde auch bei unterschiedlichen Feedvolumenströmen, wenn auch im sehr geringen Maße, ein Optimum des Rückhalts, innerhalb des Feedvolumenstromspektrums von 670 bis 1400 l/h, festgestellt.

4.1.2 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid anhand der NF270-Membran

Auch die NF270-Membran wird hinsichtlich der Leistungsparameter des Permeatflux und des Rückhalts an der TZ und der PA charakterisiert und dies in Abhängigkeit der zu variierenden Parameter der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks und der Drehzahl der TZ bzw. des Feedvolumenstroms der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid.

Die Versuchsergebnisse sind wieder als Diagramme mit den Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts als vertikale Achsen, sowie der zu variierende Parameter der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks und der Drehzahl bei der TZ bzw. des Feedvolumenstroms an der PA als waagerechte Achse, dargestellt.

In Abbildung 19 ist der Vergleich der Leistungsgrößen der TZ und der PA bei Verwendung der NF270-Membran bezüglich des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid abgebildet.

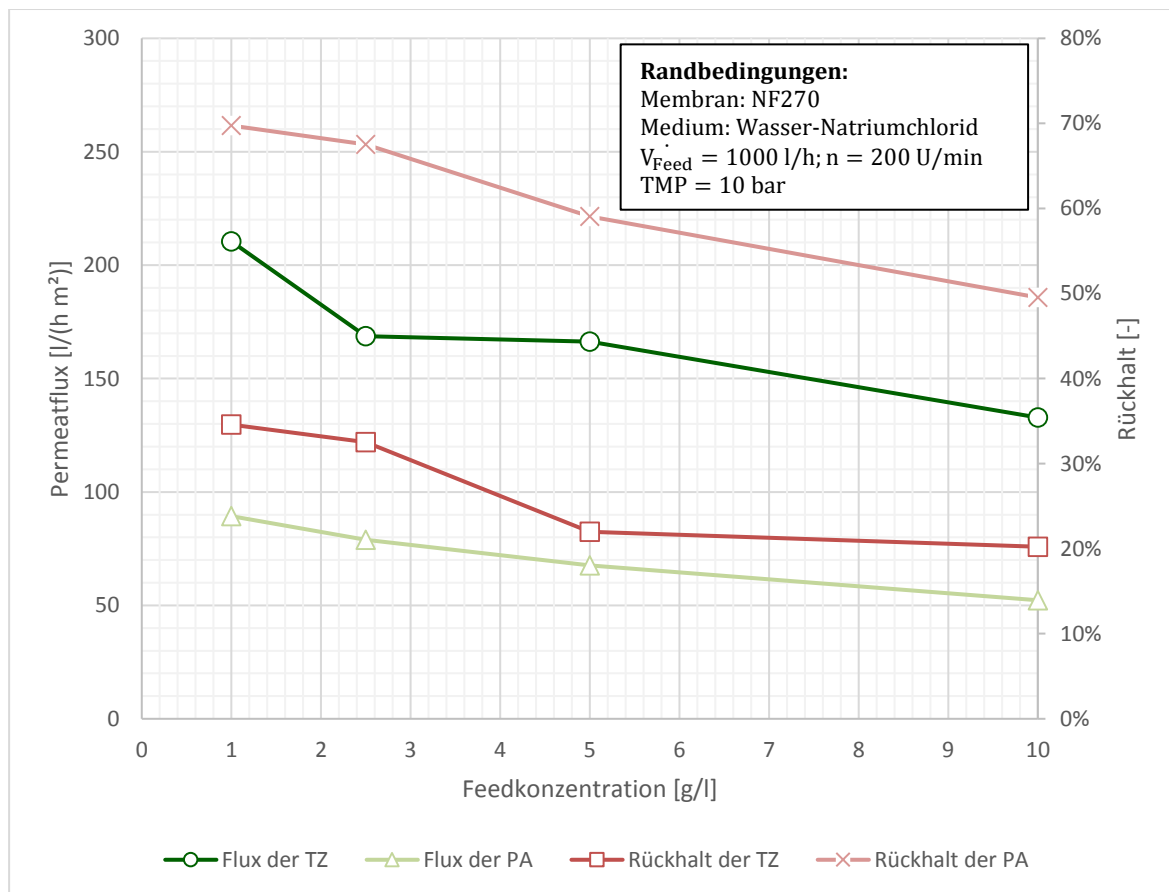


Abbildung 19: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation der Feedkonzentration anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ und PA (zu Tabelle 13 und Tabelle 15)

Bei der Betrachtung der Leistung der NF270-Membran der TZ und der PA bezüglich des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid ist zu erkennen, dass der Permeatflux und der Rückhalt, wie bei der NF90-Membran, mit steigender Feedkonzentration sinken. Die Permeatflux-Verläufe der TZ und PA stellen sich ähnlich dar, allerdings ist der zur jeweiligen Feedkonzentration gehörige Permeatflux in der TZ mehr als doppelt so groß, wie der Permeatflux in der PA. Dieser Sachverhalt war bei der NF90-Membran, mit geringeren Abweichungen, noch umgekehrt.

Auch die Rückhalte unterscheiden sich zwischen der TZ und der PA erheblich. So sind die Rückhalte der einzelnen Feedkonzentrationen der PA im Mittel um 34,12 % größer, als die der TZ. Somit sind bei der NF270-Membran deutliche Unterschiede bei den Versuchsergebnissen der Leistungsgrößen zwischen der TZ und der PA erkennbar.

In Abbildung 20 sind die Versuchsergebnisse der Testzelle und der Pilotanlage der NF270-Membran bei Variation des Transmembrandrucks anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumsulfat dargestellt.

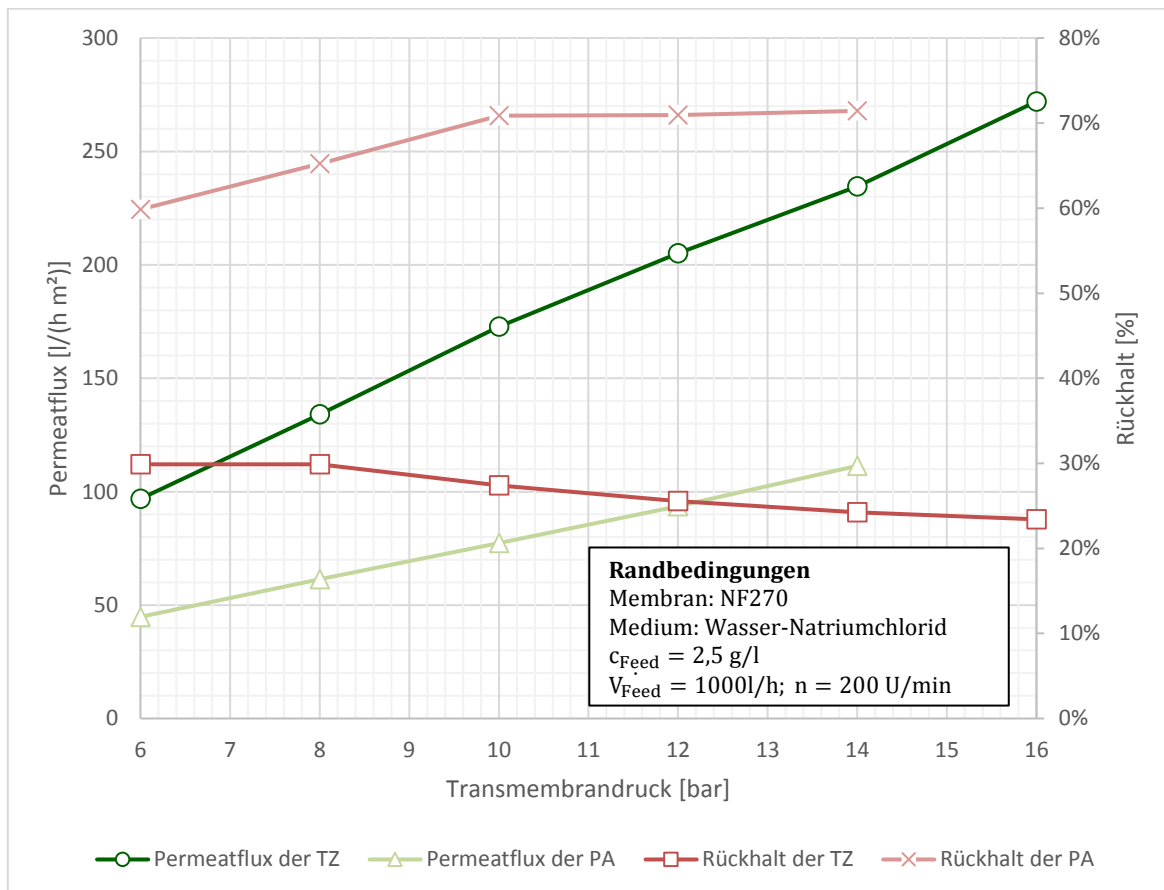


Abbildung 20: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation des Transmembrandrucks anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ und PA (zu Tabelle 13 und Tabelle 15)

In dieser Abbildung sind die gleichen Tendenzen, wie bei der NF90-Membran anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid, zu erkennen. Die Werte des Permeatflux beider Anlagen steigen tendenziell linear mit steigendem Transmembrandruck an. Allerdings ist der Permeatflux der TZ bei dem jeweiligen Transmembrandruck mehr als doppelt so groß wie in der PA. Der Permeatflux der TZ ist allgemein bei der NF270-Membran mit z. B. 234,57 l/(h m²) sehr groß.

Es fällt auf, dass die Steigung der Permeatflux-Gerade in der TZ erheblich größer ist, als die Steigung der Permeatflux-Geraden der PA. Somit steigt der Permeatflux mit Erhöhung des Transmembrandrucks in der TZ stärker als in der PA.

Die Rückhalt-Verläufe unterscheiden sich in der TZ und der PA erheblich. Während sich der Rückhalt in der PA mit Erhöhung des Transmembrandrucks einem Wert asymptotisch annähert,

sinkt der Rückhalt in der TZ mit steigendem Transmembrandruck. Zudem weichen die absoluten Rückhalte der PA gemittelt über die Rückhalte der einzelnen Transmembrandrücke mit 41,58 % von den Rückhalten der TZ ab.

Bei den Ergebnissen der Leistungsgrößen bei Variation der Drehzahl der NF270-Membran anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid, ist in Abbildung 21 ein geringer Einfluss der Drehzahl auf den Permeatflux erkennbar.

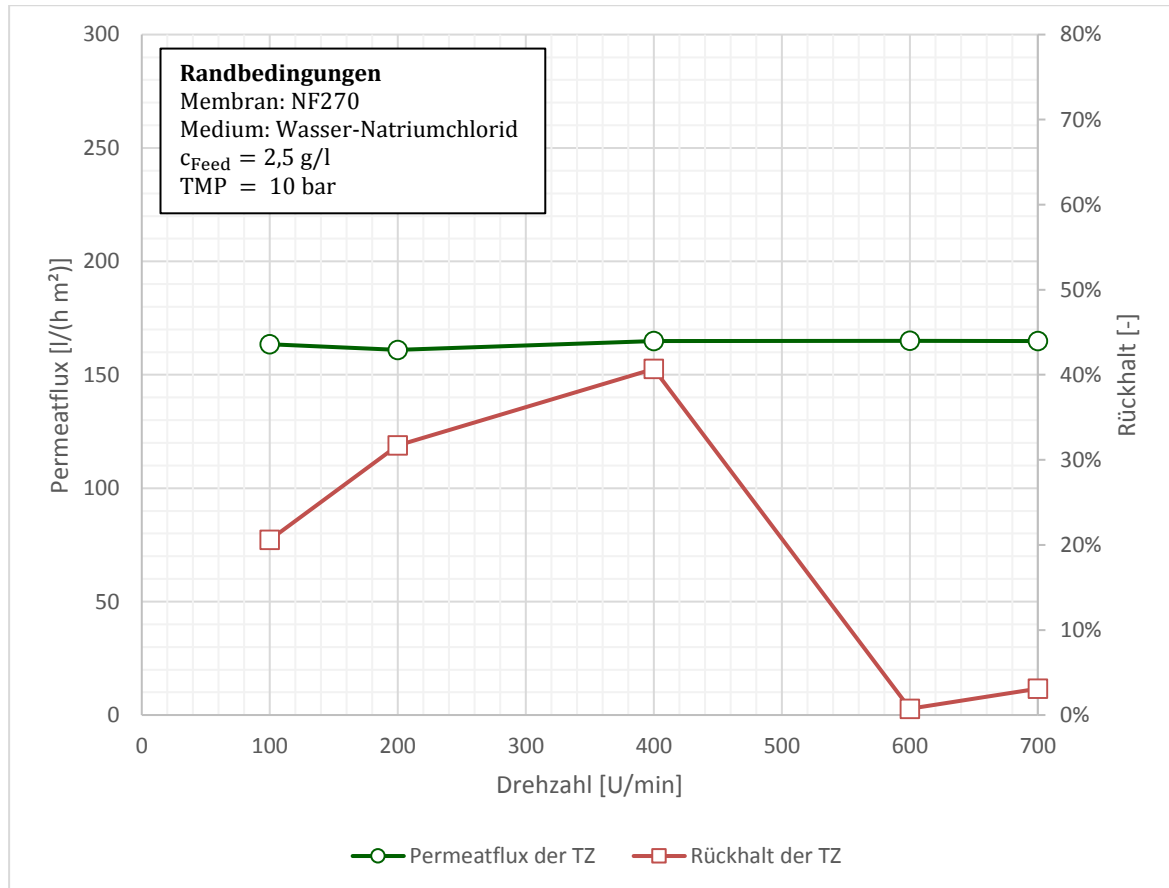


Abbildung 21: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ (zu Tabelle 13)

Der Permeatflux weicht innerhalb der Messungen des Drehzahlspektrums von 100 bis 700 U/min maximal um $3,94 \text{ l/(h m}^2\text{)}$ ab. Dies unterstreicht den scheinbar geringen Einfluss der Drehzahl auf den Permeatflux in der TZ.

Beim Rückhalt gibt es, wie schon bei der Betrachtung der Leistung bei Drehzahlvariation der NF90-Membran an der TZ, ein Drehzahloptimum bei 400 U/min, wo der Rückhalt mit 40,69 % erheblich größer ist, als der Rückhalt bei 200 und 600 U/min. Bei hohen Drehzahlen, von 600 und 700 U/min, findet dagegen scheinbar keine Trennung der Natriumchlorid-Ionen durch die NF270-Membran an der TZ, statt.

Auch der geringe Einfluss des Feedvolumenstroms auf den Permeatflux der PA ist, in der Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation des Feedvolumenstroms anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid, in Abbildung 22 dargestellt.

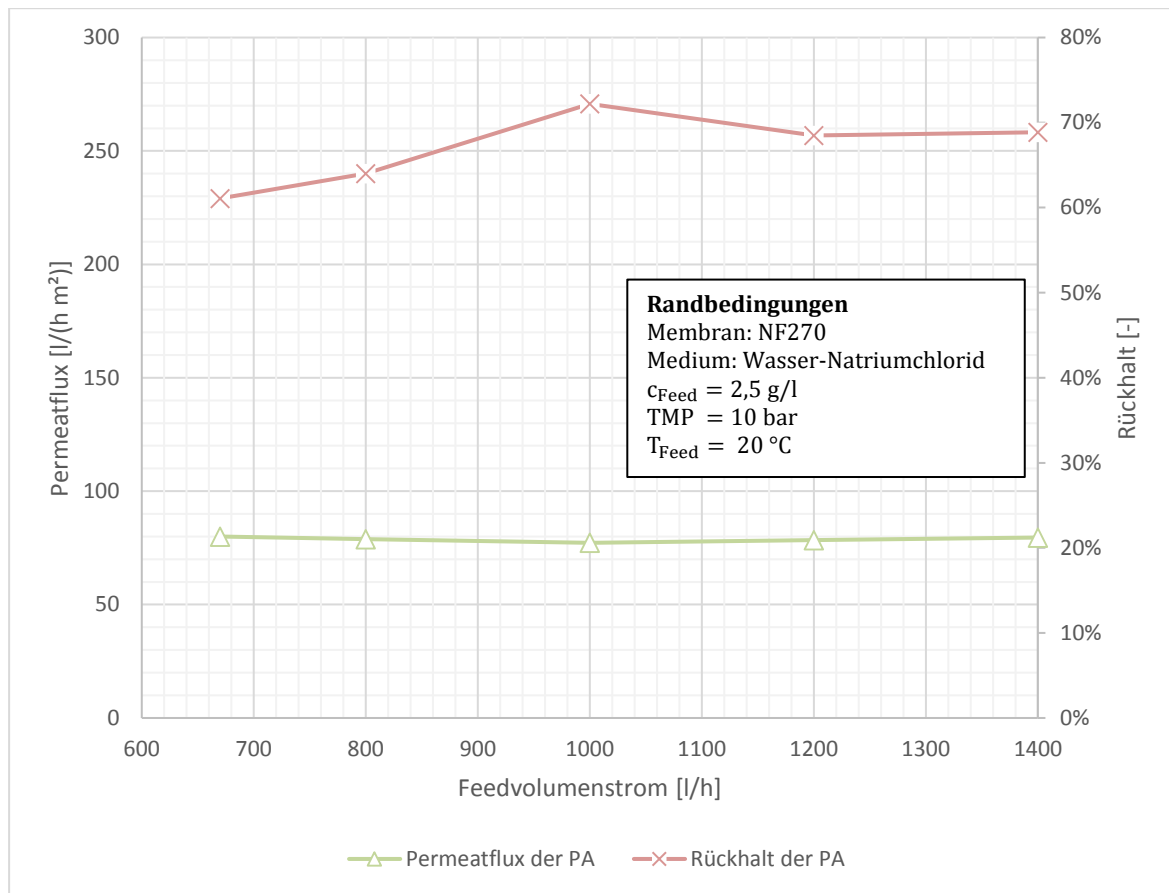


Abbildung 22: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation des Feedvolumenstroms anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der PA (zu Tabelle 15)

Der Permeatflux weicht innerhalb des Feedvolumenstromspektrums von 670 l/h bis 1400 l/h um maximal 2,77 l/(h m²) ab. Der niedrigste Permeatflux von 77,23 l/(h m²), wurde bei einem Feedvolumenstrom von 1000 l/h in der PA ermittelt. Vom Feedvolumenstrom 1000 l/h in Richtung 670 l/h und 1400 l/h nimmt der Permeatflux gering zu.

Der Rückhalt besitzt einen maximalen Wert von 72,20 % innerhalb des Feedvolumenstromspektrums bei einem Feedvolumenstrom von 1000 l/h. Bei kleineren und größeren Feedvolumenstrom als 1000 l/h, innerhalb des Messbereichs, verringert sich der Rückhalt auf bis zu 61,09 % bei einem Feedvolumenstrom von 670 l/h.

4.1.3 Permeatflux-Zeit-Verhalten der Testzelle bezüglich des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid

Interessant für die Betrachtung der Leistung in der Testzelle (TZ) ist auch der zeitliche Verlauf des Permeatflux bei der jeweiligen Variation des Parameters der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks und der Drehzahl. Dieser zeitliche Verlauf ist, anhand von 3 Diagrammen mit den jeweiligen Einstellparametern, für die NF90-Membran an der Testzelle (TZ), anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid, in Abbildung 23, auf der nächsten Seite, dargestellt und wird im späteren Kapitel der Diskussion diskutiert.

Zuerst ist im 1. Diagramm bei Variation der Feedkonzentration in der Abbildung 23 zu erkennen, dass jeder Versuch eine gewisse Zeit benötigt, um den maximalen Permeatflux aufzubauen. Die ersten Permeatfluxwerte in den ersten paar Minuten schwanken erheblich und sind daher kleiner, als die Permeatfluxwerte nach etwa 10 Minuten. Die zweite Beobachtung ist Folgende: Nach dem Einfahren der Membran jeden Versuches und dem Erreichen eines maximalen Permeatflux, verringert sich mit steigender Versuchszeit der Permeatflux über die Zeit.

Als weitere Beobachtung ist im 1. Diagramm der Abbildung 23 eine erhebliche Reduzierung des Permeatflux bei höherer Feedkonzentration zu erkennen. Eine Steigerung der Feedkonzentration von 1 g/l auf 10 g/l verursacht eine Reduzierung des Permeatflux von 55,63 auf 11,72 l/(h m²).

Bei Variation des Transmembrandrucks im zweiten Diagramm der Abbildung 23 ist ersichtlich, dass beim höchsten Transmembrandruck von 16 bar, der Permeatflux und das Permeatfluxniveau am größten ist. Interessant ist aber auch, dass die negative Steigung des Permeatflux nach dem Erreichen eines jeweiligen maximalen Permeatflux, bei einem höheren Transmembrandruck auch größer ist, als bei kleineren Transmembrandrücken. Es ist zudem zu erkennen, dass die Membran in einem Versuch mit höheren Transmembrandrücken schneller eingefahren ist. Dies ist an dem schnelleren Erreichen des maximalen Permeatflux bei höheren Transmembrandrücken, im Vergleich zu dem Erreichen des maximalen Permeatflux bei kleineren Transmembrandrücken, zu erkennen.

Wie schon bei der Betrachtung der Leistung der NF90-Membran an der TZ ist bei der Drehzahlvariation im dritten Diagramm der Abbildung 23 ein Optimum bezüglich des Permeatflux bei 400 U/min zu identifizieren. Bei größeren Drehzahlen von 600 und 700 U/min bricht der Permeatflux ein und auch geringere Strömungen, verursacht durch geringere Drehzahlen, verringert den Permeatflux allerdings in geringem Maße.

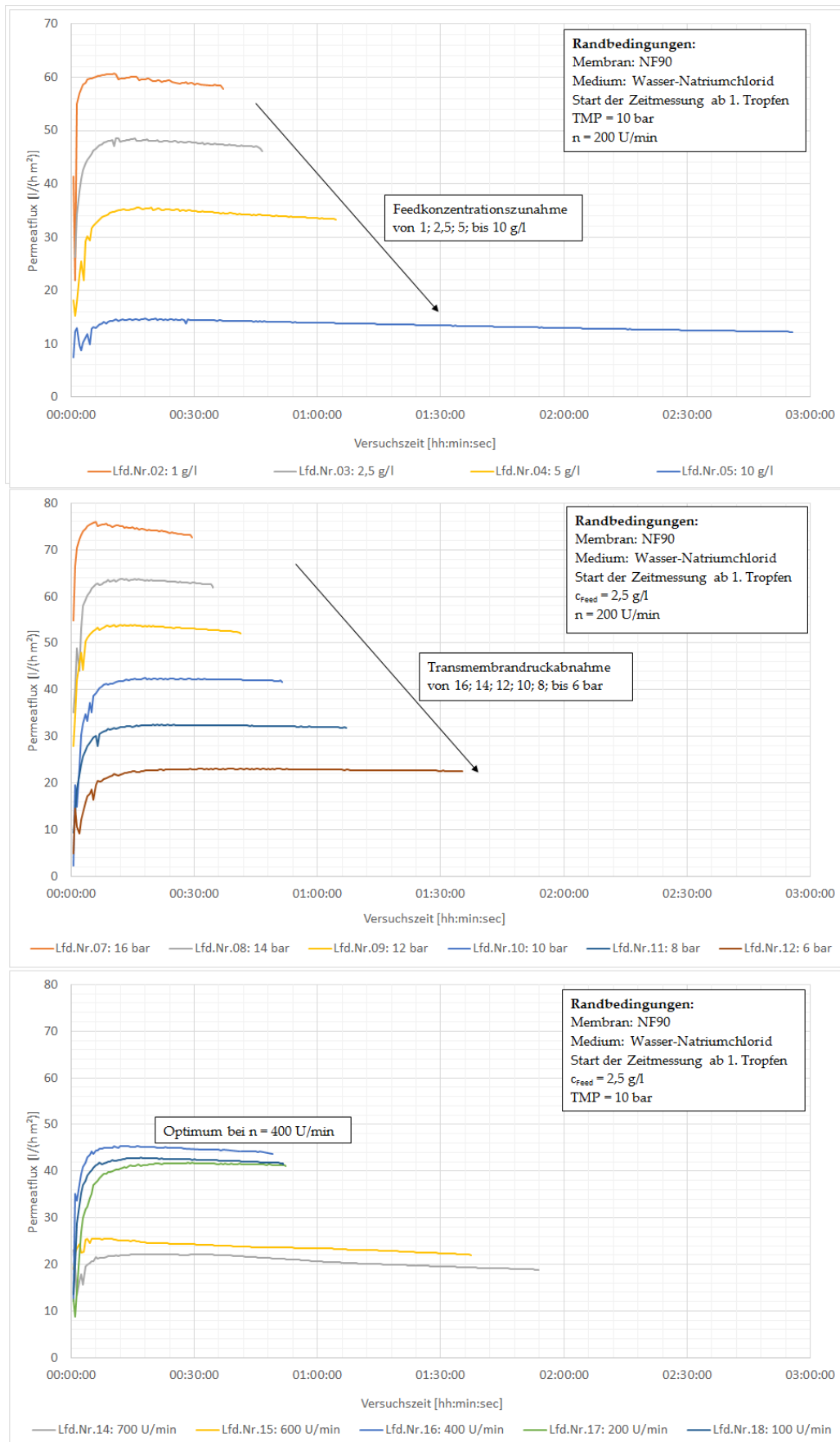


Abbildung 23: Permeatflux-Zeit-Verhalten der NF90-Membran an der TZ anhand des Stoffsystem Wasser Natriumchlorid bei Variation des Parameters der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks und der Rührerdrehzahl

In Abbildung 24, auf der nächsten Seite, ist das Permeatflux-Zeit-Verhalten der NF270-Membran an der TZ bei Variation der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks und der Drehzahl anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid dargestellt. Beim Vergleich des Permeatflux-Zeit-Verhaltens der NF90 und NF270-Membran an der TZ bei Variation der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks und der Drehzahl sind einige Unterschiede zu beobachten.

Allgemein ist der Permeatflux durch die größere Porenstruktur der Membran im Vergleich zur NF90-Membran größer. Dadurch verringern sich, im Vergleich zur NF90-Membran, der Membranwiderstand und damit die Versuchszeiten erheblich.

Es ist auch keine abnehmende Steigung in den Permeatflux-Zeit-Verläufen des ersten Diagramms der Abbildung 24, bei Variation der Feedkonzentration, zu erkennen. Trotzdem gilt es wieder festzuhalten, dass der Permeatflux generell mit steigender Feedkonzentration abnimmt.

Der Effekt der abnehmenden Steigung ist auch im zweiten Diagramm der Abbildung 24, bei Variation des Transmembrandrucks an der NF270-Membran, nicht zu erkennen. Allgemein nimmt, wie schon bei der NF90-Membran beobachtet, der Permeatflux mit erhöhtem Transmembrandruck zu.

Im dritten Diagramm der Abbildung 24 bei Variation der Drehzahl, ist eine starke Abweichung zu den Flux-Zeit-Verhalten der NF90-Membran zu erkennen. Es ist zu sehen, dass im Gegensatz zur NF90-Membran kein Einfluss der Rührerdrehzahl auf den Permeatflux stattfindet. Jede Permeatflux-Zeit-Kurve einer bestimmten Drehzahl unterscheidet sich nur unwesentlich von den Permeatflux-Zeit-Kurven der anderen Drehzahlen.

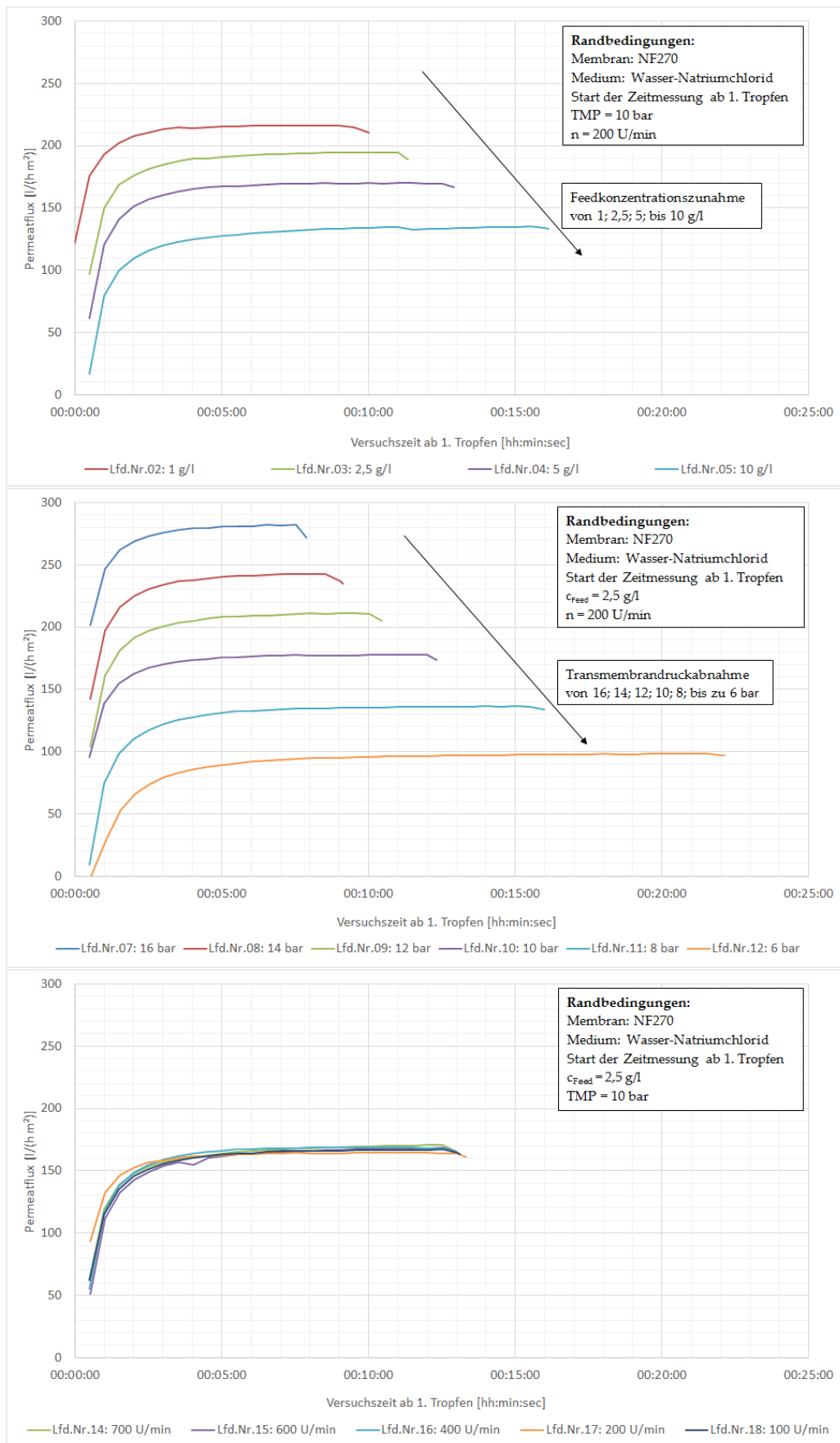


Abbildung 24: Permeatflux-Zeit-Verhalten der NF270-Membran an der Testzelle anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid bei Variation des Parameters der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks und der Rührerdrehzahl

4.2 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat

Es folgen die Ergebnisse der Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts bei Variation des jeweiligen Einstellparameters der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks, der Drehzahl und des Feedvolumenstroms der Testzelle bzw. der Pilotanlage bzgl. des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat.

4.2.1 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat anhand der NF90-Membran

Im Folgenden werden die Versuchsergebnisse der Versuchsreihen der Testzelle (TZ) und der Pilotanlage (PA) anhand der NF90-Membran bezüglich des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfats dargestellt. Die Versuchsergebnisse sind als Diagramme mit den Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts als vertikale Achsen sowie der zu variierende Parameter der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks oder der Drehzahl bei der TZ bzw. dem Feedvolumenstrom an der PA als waagerechte Achse, dargestellt.

Bei der Variation der Feedkonzentration in Abbildung 25 können zwischen den beiden Anlagen tendenziell ähnliche Verläufe der Rückhalte und des Permeatflux bei steigender Konzentration erkannt werden.

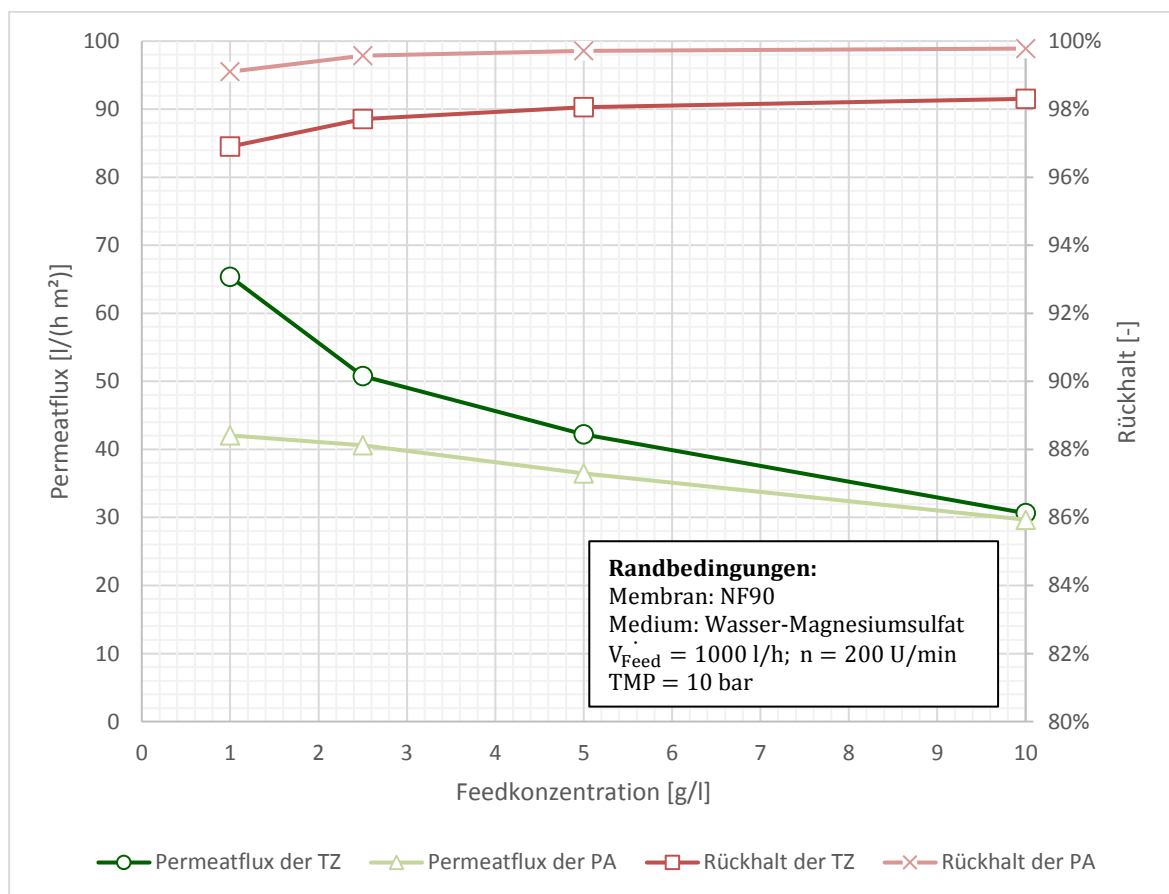


Abbildung 25: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation der Feedkonzentration anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ und PA (zu Tabelle 16 und Tabelle 18)

Allgemein nimmt der Permeatflux in beiden Membranfiltrationsanlagen mit steigender Feedkonzentration ab. Im Vergleich sinkt der Permeatflux in der TZ aber stärker ab als in der PA, soweit, dass die Werte des Permeatflux bei einer Feedkonzentration von 10 g/l fast gleich sind. Vor allem der Permeatflux bei einer Feedkonzentration von 1 g/l ist in der TZ um 23,32 l/(h m²) erheblich größer, als der Permeatflux der PA. Der Permeatflux-Verlauf der PA ist in Abhängigkeit des Feedkonzentrationsbereich von 1 bis 10 g/l linear abfallend.

Die Rückhalte beider Membranfiltrationsanlagen scheinen sich mit steigender Feedkonzentration einem Wert asymptotisch anzunähern. Wobei es Unterschiede zwischen den Rückhalten der TZ und der PA gibt. So sind die Rückhalte in der PA gemittelt über den Feedkonzentrationsbereich um 1,81 % größer, als die Rückhalte der TZ.

In Abbildung 26 wird die Leistung der Membranfiltrationsanlagen der NF90-Membran, bezogen auf den Permeatflux und den Rückhalt bei unterschiedlichen Transmembrandrücken anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat, dargestellt.

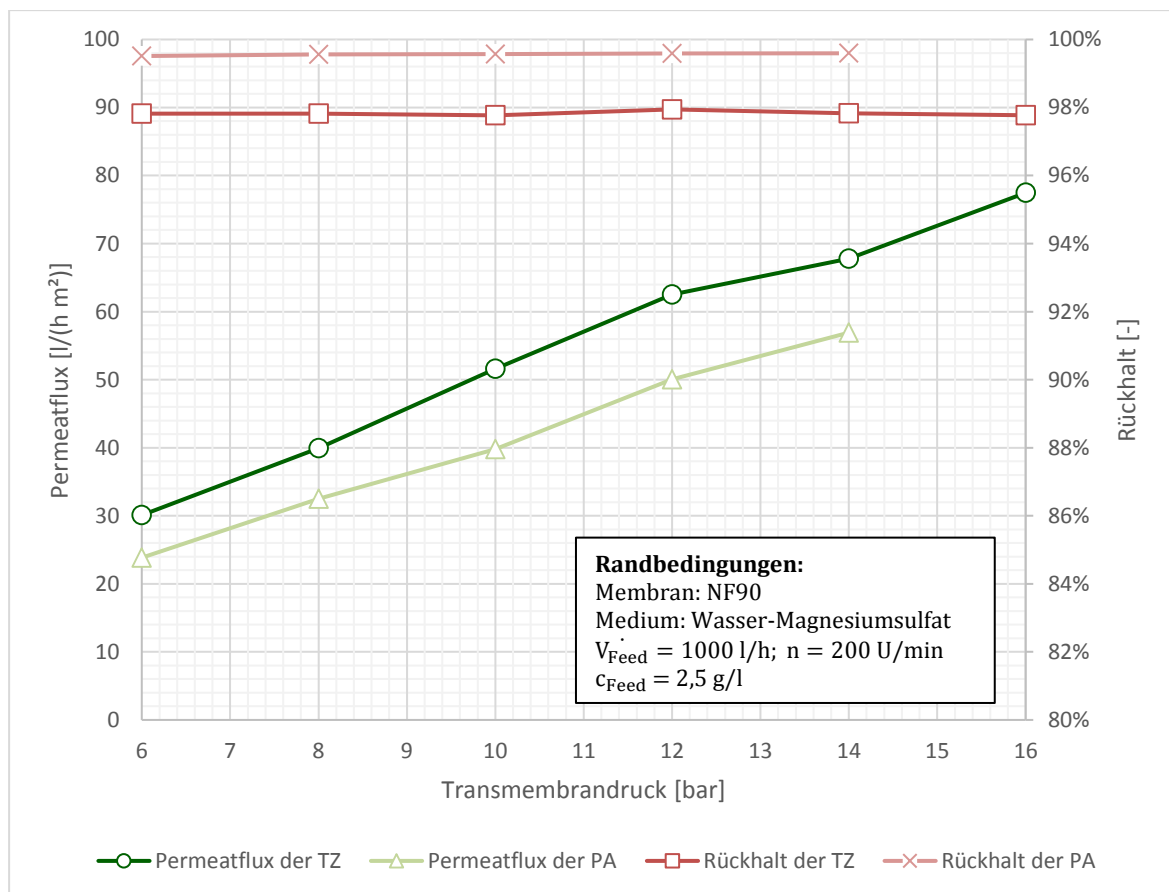


Abbildung 26: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation des Transmembrandrucks anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ und PA (zu Tabelle 16 und Tabelle 18)

Es ist wieder ein linearer Zusammenhang zwischen dem Permeatflux und dem Transmembrandruck erkennbar. Der Permeatflux steigt mit zunehmendem Transmembrandruck in der TZ und PA linear an. Im Gegensatz zum Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid scheint aber die Steigung beider Permeatflux-Geraden ähnlich groß zu sein. Die Permeatfluxwerte sind in der TZ gemittelt über den Transmembrandruckbereich um 9,75 l/(h m²) größer als in der PA.

Die Rückhalte variieren bei Variation des Transmembrandrucks innerhalb der jeweiligen Membranfiltrationsanlage nur gering. Allerdings weichen die Rückhalte der TZ, wie schon bei der Variation der Feedkonzentration im vorigen Diagramm, um 1,73 % zu Gunsten der PA, ab.

Des Weiteren sind die Versuchsergebnisse und damit die Verläufe des Rückhalts und des Permeatflux bei Variation der Drehzahl in der TZ der NF90-Membran in Abbildung 27 dargestellt.

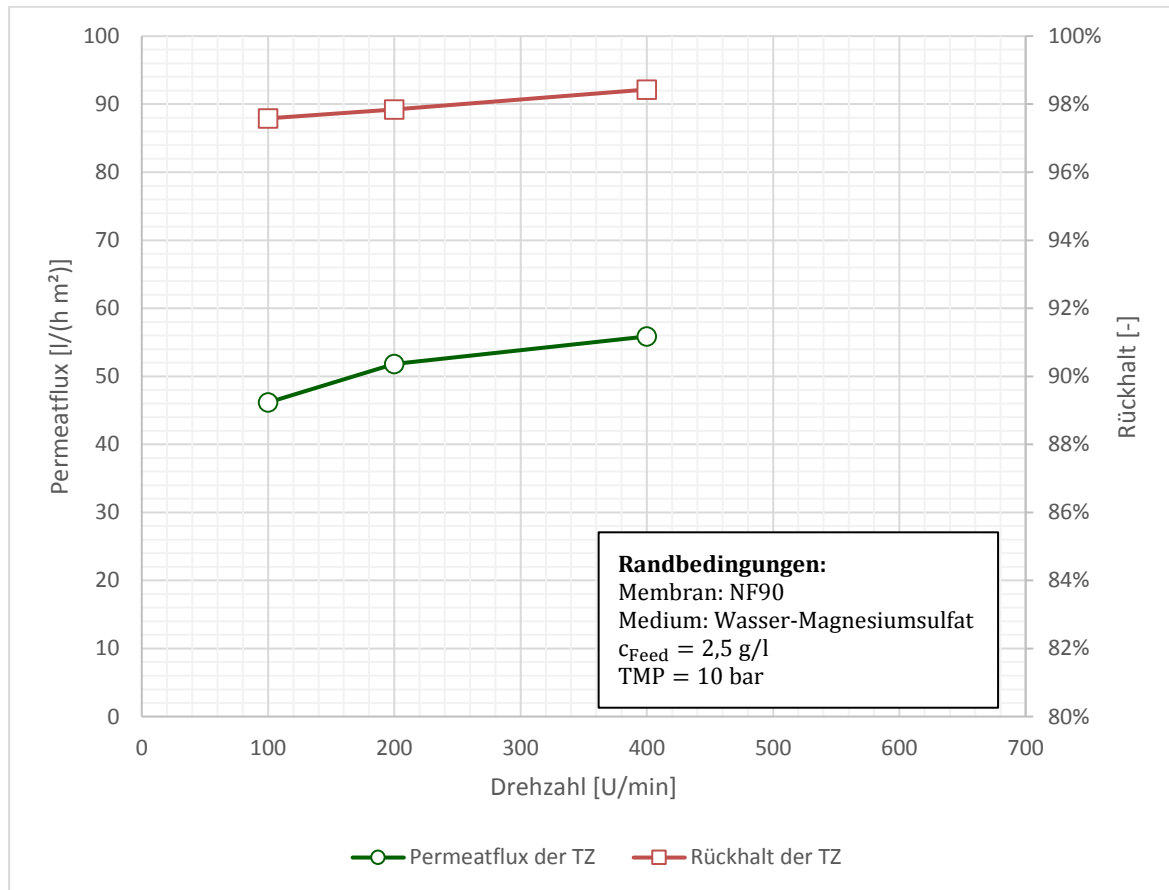


Abbildung 27: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ (zu Tabelle 16)

Im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen der Testzelle bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid, fehlen die Versuchsergebnisse für die Drehzahlen 600 und 700 U/min. Das liegt daran, dass der Autor der Versuchsreihe, Herr Cordts, Beobachtungen bei der Durchführung seiner Versuche bei Variation der Drehzahl gemacht hat, die eine Durchführung der 600 und 700 U/min als wenig sinnvoll erscheinen lassen. Näheres hierzu wird im Kapitel 5 mit dem Einfluss der Drehzahl in der Diskussion erörtert.

Demnach kann in der Abbildung 27 lediglich eine Aussage über das Verhalten der Leistungsgrößen von 100 bis 400 U/min getroffen werden. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Drehzahl und damit turbulenterer Strömung der Permeatflux von 46,16 l/(h m²) bei 100 U/min auf 55,86 l/(h m²) bei 400 U/min steigt und auch der Rückhalt von 97,58 % bei 100 U/min auf 98,43 % bei 400 U/min steigt.

Die Betrachtung der Leistungsgrößen der NF90-Membran der PA bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat ist in Abbildung 28 dargestellt.

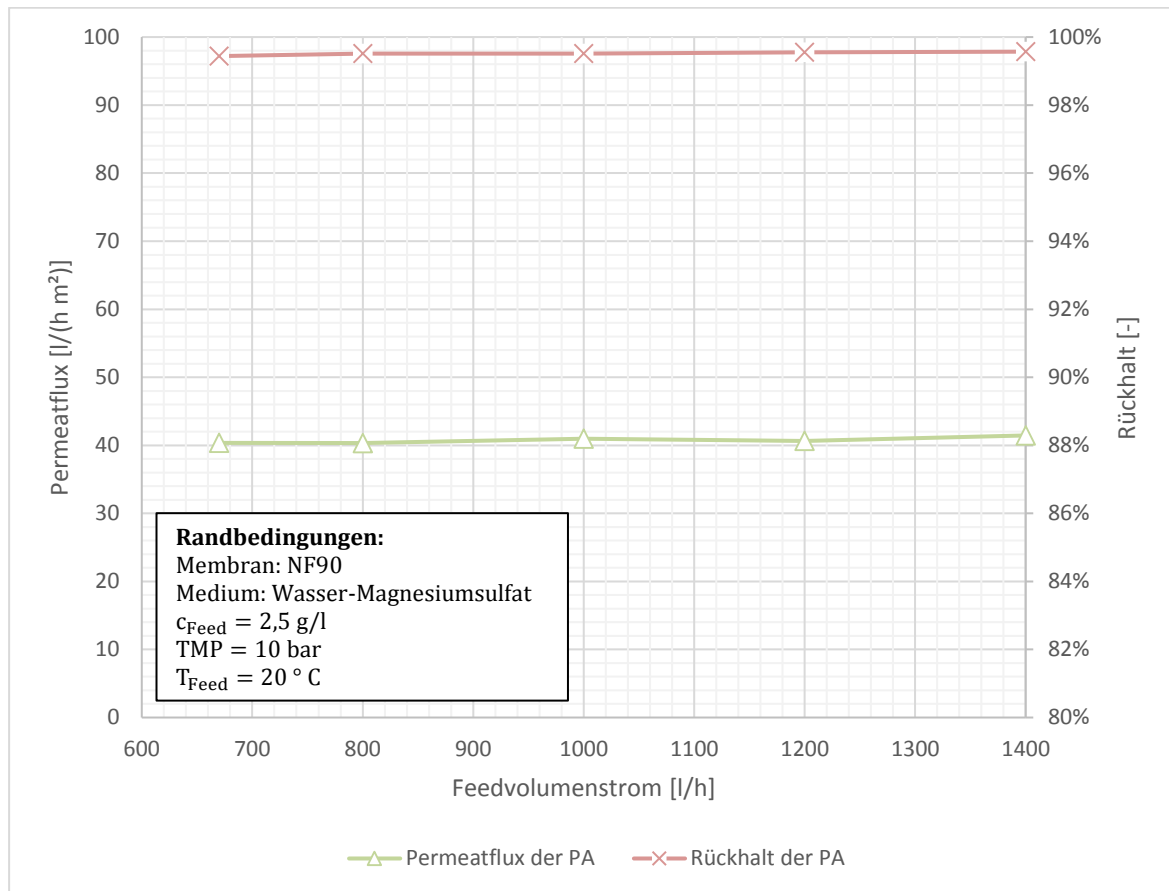


Abbildung 28: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran bei Variation des Feedvolumenstroms anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der PA (zu Tabelle 18)

Auch in diesem Diagramm ist der geringe Einfluss des Feedvolumenstroms bzw. der Überströmungsgeschwindigkeit auf die Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts zu sehen. Tendenziell nimmt der Permeatflux marginal mit größerer Strömung zu. So steigt dieser von 40,35 l/(h m²) bei einem Feedvolumenstrom von 670 l/h auf 41,46 l/(h m²) bei einem Feedvolumenstrom von 1400 l/h. Gleichmaßen nimmt tendenziell auch der Rückhalt lediglich um 0,13 %, von 99,44 % bei einem Feedvolumenstrom von 670 l/h auf 99,57 % bei einem Feedvolumenstrom von 1400 l/h, zu.

4.2.2 Experimentelle Ergebnisse bezüglich des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat anhand der NF270-Membran

Nun folgen abschließend die letzten Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen an den Membranfiltrationsanlagen. Es sind in den Diagrammen wieder die Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts in Abhängigkeit der jeweiligen Variation des Einstellparameters der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks, der Drehzahl an der Testzelle bzw. des Feedvolumenstroms an der PA aufgetragen. Im Gegensatz zum vorigen Kapitel, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Membranfiltrationsanlagen der NF270-Membran bezüglich des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfats dargestellt.

Im ersten Diagramm in Abbildung 29 bei Variation der Feedkonzentration der NF270-Membran der Membranfiltrationsanlagen anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat sind kaum Unterschiede zum Diagramm aus Abbildung 25, bei der NF90-Membran, zu erkennen.

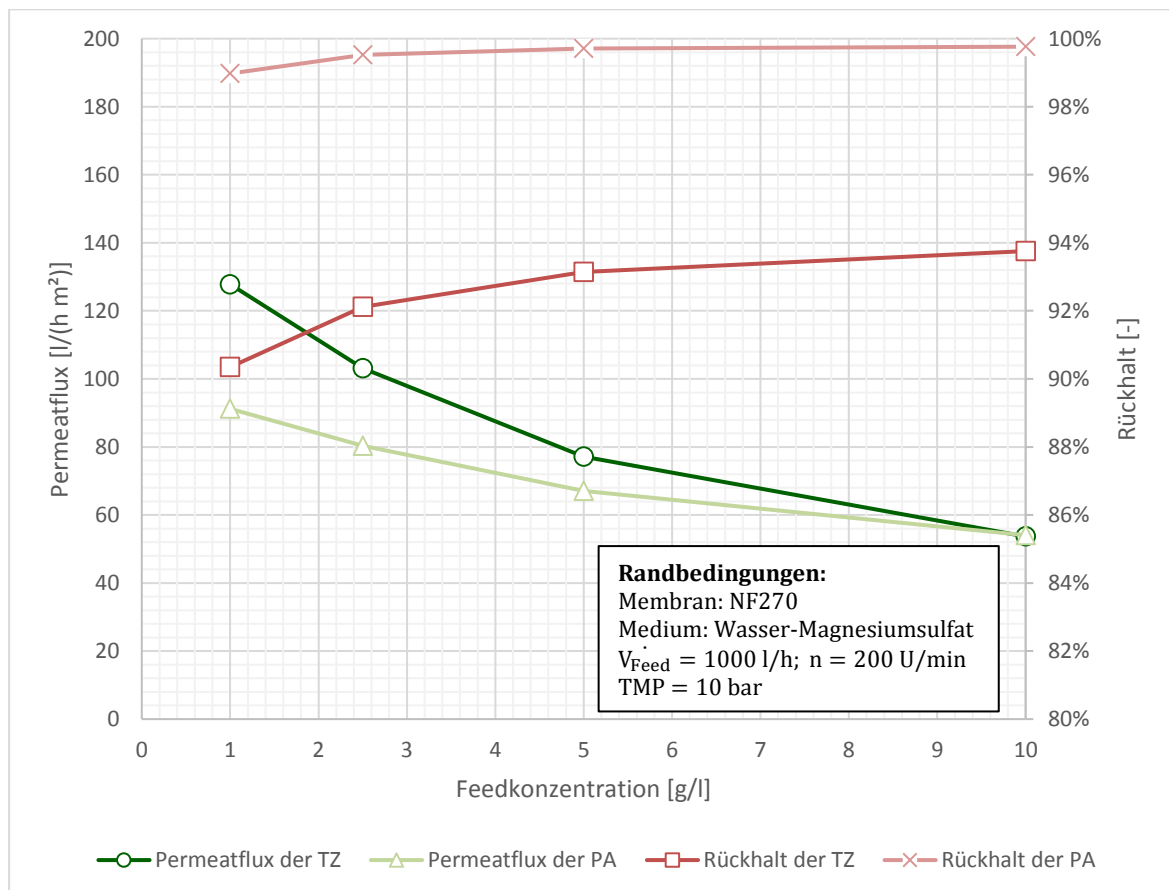


Abbildung 29: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation der Feedkonzentration anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ und PA (zu Tabelle 17 und Tabelle 19)

Die Verläufe des Permeatflux und des Rückhalts zwischen den Anlagen sind wieder ähnlich. Nur ist der Permeatflux einer Anlage bei gleichen Feedkonzentration der NF270-Membran im Vergleich zur anderen NF90-Membran \approx doppelt so groß. Aber wie schon bei der NF90-Membran ist der Permeatflux bei der Feedkonzentration von 10 g/l der TZ und der PA \approx gleich groß und auch der Permeatflux weicht bei einer Feedkonzentration von 1 g/l zwischen der TZ und der PA in der NF270-Membran mit 29,73 l/(h m²) am meisten voneinander ab.

Die Rückhalte nähern sich mit steigender Konzentration einem Wert scheinbar asymptotisch an. Wobei im Gegensatz zur NF90-Membran die Unterschiede zwischen den Rückhalten bei gleicher Feedkonzentration unter den Anlagen größer sind. So weichen die Rückhalte gemittelt über die Feedkonzentrationen um 7,15 % voneinander ab. Bei der NF90-Membran waren die Werte für die Rückhalte der TZ gemittelt über die Feedkonzentrationen nur um 1,81 % größer. Wobei sich überwiegend nur die Rückhalte der NF270-Membran der TZ im Vergleich zur NF90-Membran der TZ verringert haben.

Bei Variation des Transmembrandrucks, der MF270-Membran in den Membranfiltrationsanlagen in Abbildung 30, verhält sich der Verlauf der Leistungsgröße des Permeatflux in beiden Anlagen näherungsweise linear.

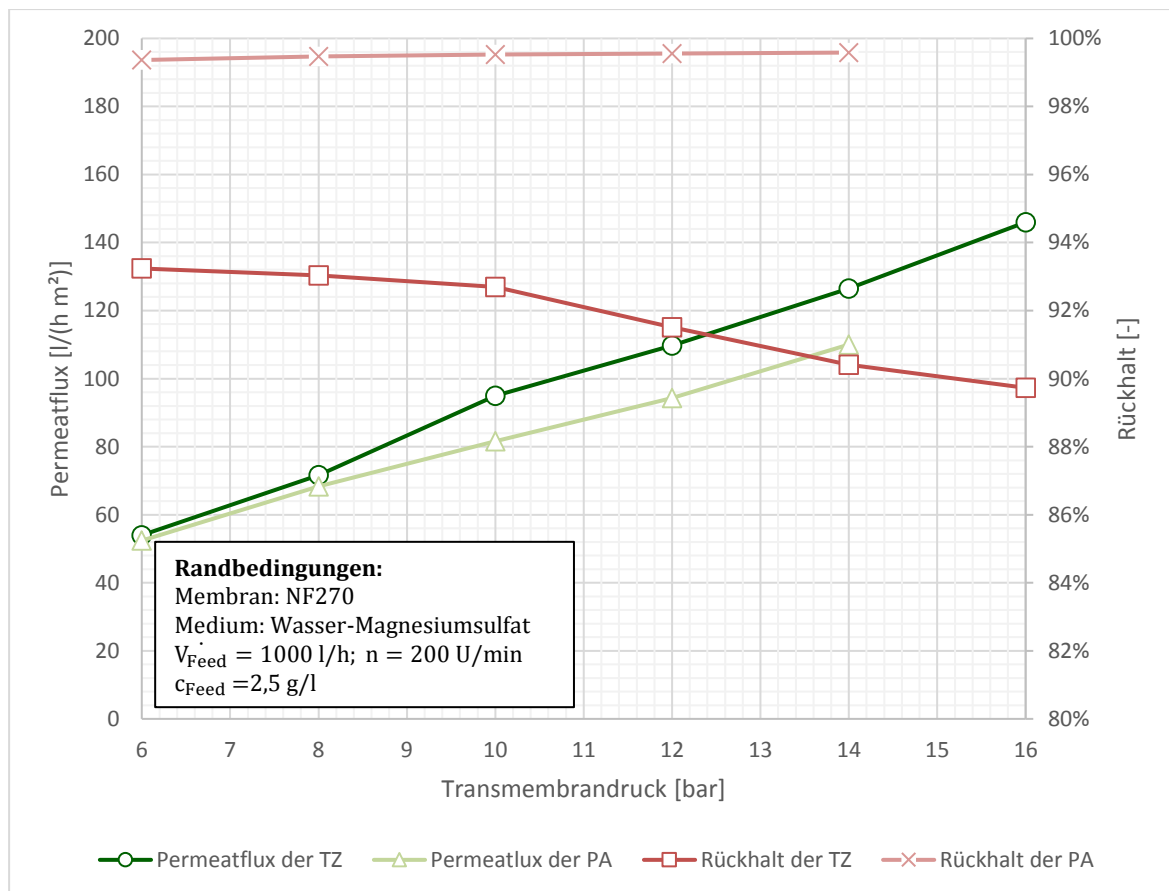


Abbildung 30: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation des Transmembrandrucks anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ und PA (zu Tabelle 17 und Tabelle 19)

Wobei in der TZ ein kleiner Sprung des Permeatflux und damit eine Abweichung der Linearität zwischen den 8 bar und 10 bar Versuchen zu erkennen ist. Dies ist in der PA nicht der Fall. Somit sind die Werte des Permeatflux ab dem 10 bar Versuchen in der TZ um ≈ 15 l/(h m²) größer als in der PA.

Die Rückhalte weichen zwischen den Anlagen, wie schon bei der Leistungsbetrachtung bei Variation der Feedkonzentration in Abbildung 29, gemittelt um 7,32 % ab. Allerdings sind im Rückhalt-Verlauf der TZ bei der NF270-Membran im Vergleich zur NF90-Membran bei Variation des Transmembrandrucks Unterschiede erkennbar. So sinkt in Abbildung 30 mit steigendem

Transmembrandruck der Rückhalt von 93,24 % bei einem Transmembrandruck von 6 bar auf 89,73 % bei einem Transmembrandruck von 16 bar. Bei der NF90-Membran blieb der Rückhalt in Bezug auf das Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat dagegen weitestgehend konstant. Dieser Unterschied zwischen den Verläufen des Rückhalts der TZ und der PA bei Erhöhung des Transmembrandrucks in der NF270-Membran anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat, konnte auch beim anderen Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid an der NF270-Membran beobachtet werden.

In Abbildung 31 werden die Ergebnisse der Leistungsgrößen der NF270-Membran bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ dargestellt.

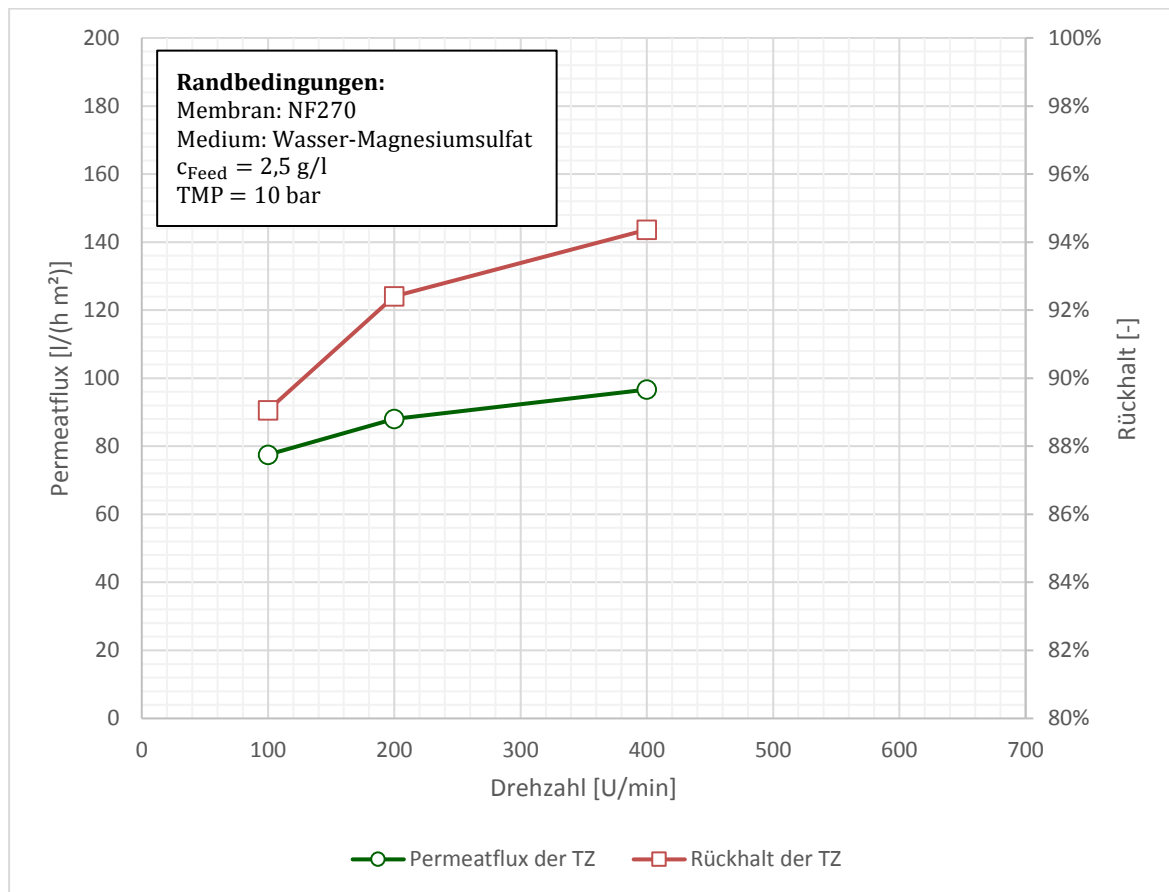


Abbildung 31: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation der Drehzahl anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ (zu Tabelle 17)

Wie schon bei den Versuchsergebnissen der NF90-Membran, anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat, fehlen auch in diesem Diagramm die Versuchsergebnisse für die Drehzahlen von 600 und 700 U/min aufgrund der Beobachtung von Herrn Cordts bei seiner Durchführung der Versuche der Versuchsreihen.

Allgemein ist zu erkennen, dass sich der Permeatflux und auch der Rückhalt mit steigender Drehzahl erhöhen. Im Vergleich zur Abbildung 27 mit den Versuchsergebnissen der NF90-Membran anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat bei Variation der Drehzahl, sind die Werte des Permeatflux gemittelt über die drei Drehzahlen bei der NF270-Membran um 36,12 l/(h m²) größer als bei der NF90-Membran.

Dagegen ist der Rückhalt gemittelt über die drei Drehzahlen in der NF270-Membran um 6,01 % geringer als in der NF90-Membran. Zudem kann in der Abbildung 31 der stärkere Einfluss der Drehzahl auf den Rückhalt in der NF270-Membran im Vergleich zur NF90-Membran bei dem Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat gesehen werden. So steigt der Rückhalt bei der NF270-Membran bei der Drehzahländerung von 100 auf 400 U/min um 5,30 % an. In der NF90-Membran stieg der Rückhalt bei der gleichen Drehzahländerung dagegen um nicht einmal 1% (0,85%) an.

Im letzten Diagramm in Abbildung 32 ist der geringe Einfluss des Feedvolumenstroms auf die Leistungsgrößen der NF270-Membran an der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat zu sehen.

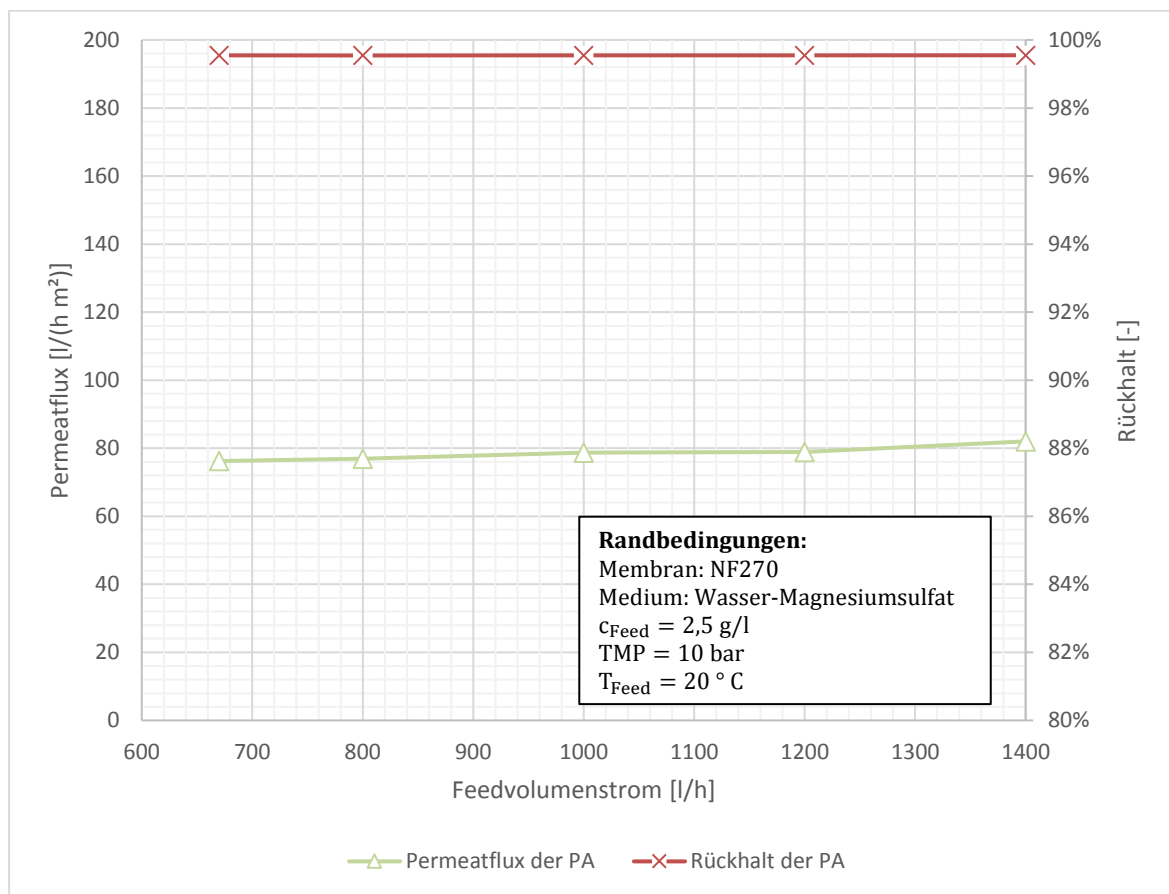


Abbildung 32: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran bei Variation des Feedvolumenstroms anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der PA (zu Tabelle 19)

Der Permeatflux nimmt mit steigendem Feedvolumenstrom nur geringfügig von 76,22 l/(h m²) auf 82,02 l/(h m²), also um 5,80 l/(h m²), zu. Wieder sind die Werte des Permeatflux in der NF270-Membran, wie schon im vorigen Diagramm der TZ, im Vergleich zur NF90-Membran auch in der PA über die Feedvolumenströme im Mittel um 36,73 l/(h m²) größer. Der Rückhalt dagegen bleibt über den gesamten Messbereich des Feedvolumenstroms konstant. Es gibt bei der PA keine Unterschiede in den Leistungsdaten des Rückhalts der NF270-Membran im Vergleich zu den Leistungsdaten des Rückhalts der NF90-Membran aus Abbildung 28.

4.3 Analytikergebnisse der SMX-Vorversuche

Nun werden die Analytikergebnisse der Vorversuche des Stoffsystems Wasser-SMX vorgestellt. Es handelt sich einmal um die Versuchsergebnisse der LCMS-Analytik der Versuchsreihen A und B mit notwendiger Festphasenextraktion (SPE) bei bekannten SMX-Konzentrationen von ≈ 500 bzw. ≈ 4000 ng/l. Dabei wurden die 10 Ausgangslösungen mit einem ursprünglichen Volumen von 400 ml in ein Probenvolumen von 250 μ l mit einem Aufkonzentrierungsfaktor von 1600 überführt. Die Ergebnisse der LCMS-Analytik mit notwendiger SPE sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Analytikergebnisse der LCMS-Analytik mit Festphasenextraktion (SPE) bezogen auf die angesetzten SMX-Lösungen mit ≈ 500 und ≈ 4000 ng/l

	Lfd.Nr [-]	Versuchsart [-]	angesetzte Konzentration [ng/l]	SMX-Konzentration [ng/l]	Abw. [ng/l]	Abw. [%]
A	1	LCMS-Analytik mit SPE	≈ 500	430,97	-31,94	-6,90
	2			456,62	-6,29	-1,36
	3			492,29	29,39	6,35
	4			600,31	137,40	29,68
	5			334,35	-128,56	-27,77
				Mittelwert \bar{c}_A		
B	1	LCMS-Analytik mit SPE	≈ 4000	4240,01	996,10	30,71
	2			2919,15	-324,76	-10,01
	3			3218,98	-24,93	-0,77
	4			2709,72	-534,19	-16,47
	5			3131,70	-112,21	-3,46
	\bar{c}			Mittelwert \bar{c}_B		

In Tabelle 8 sind die jeweiligen Probenkonzentrationen, die Mittelwerte der beiden SMX-Konzentrationen von ≈ 500 und ≈ 4000 ng/l, sowie die absoluten und prozentualen Abweichungen aufgelistet.

Vom Mittelwert variieren die Analytikergebnisse im kleinen Konzentrationsbereich von ≈ 500 ng/l mit maximalen Abweichungen von -27,78 % bis zu +29,68 %. Im höheren Konzentrationsbereich von ≈ 4000 ng/l sind die maximalen Abweichungen mit -16,47 % bis zu +30,71 % nur unwesentlich geringer.

Um Erkenntnisse über die Fehleranfälligkeit der Festphasenextraktion (SPE) als Teilverfahren der LCMS-Analytik zu gewinnen, wurden SMX-Lösungen mit SMX-Konzentrationen, die um den Faktor 1000 größer waren, als die SMX-Konzentrationen der LCMS-Analytik mit notwendiger SPE, untersucht. Damit war es möglich, die LCMS-Analytik ohne eine Aufkonzentrierung mit Festphasenextraktion durchzuführen, da die SMX-Konzentrationen nicht zu gering waren, für die folgende Hochflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit anschließender Massenspektrometrie.

Die LCMS-Analytikergebnisse der Versuchsreihen C und D mit 10 SMX-Proben ohne Festphasenextraktion ist in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Analytikergebnisse der LCMS-Analytik ohne Festphasenextraktion (SPE) bezogen auf die angesetzten SMX-Lösungen mit ≈ 500 und ≈ 4000 $\mu\text{g/l}$

	Lfd.Nr [-]	Versuchsart [-]	angesetzte Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Abw. [$\mu\text{g/l}$]	Abw. [%]
C	1	LCMS-Analytik ohne SPE	≈ 500	449,74	-6,52	-1,43
	2			449,76	-6,50	-1,43
	3			453,39	-2,87	-0,63
	4			465,11	8,85	1,94
	5			463,31	7,05	1,54
	\bar{c}			Mittelwert \bar{c}_C		
D	1	LCMS-Analytik ohne SPE	≈ 4000	3421,93	-117,78	-3,33
	2			3488,00	-51,71	-1,46
	3			3649,93	110,22	3,11
	4			3539,76	0,046	0,00
	5			3598,95	59,236	1,67
	\bar{c}			Mittelwert \bar{c}_D		

Bei diesen LCMS-Analytikergebnissen weichen die SMX-Konzentrationen im niedrigen Konzentrationsbereich um maximal $-1,43$ % bis zu $+1,94$ % vom Mittelwert ab. Im höheren Konzentrationsbereich von ≈ 4000 ng/l weichen die Analytikergebnisse mit maximal $-3,33$ % bis zu $+3,11$ % vom Mittelwert etwas stärker ab.

Nachfolgend sind in Tabelle 9 die berechneten Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten zu den Versuchsreihen A und B der LCMS-Proben mit notwendiger SPE im Konzentrationsbereich von ≈ 500 ng/l und ≈ 4000 ng/l, sowie der Versuchsreihen C und D der LCMS-Proben ohne notwendiger SPE im Konzentrationsbereich von ≈ 500 μ g/l und 4000 μ g/l dargestellt.

Tabelle 10: Berechnete Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten der Analytikergebnisse zu den LCMS-Versuchsreihen A-D

<i>Lfd. Bez.</i>	<i>Versuchsreihe</i>	<i>angesetzte Konzentration</i> [μ g/l]	<i>Mittelwert</i> [μ g/l]	<i>Standardabweichung</i> [μ g/l]	<i>Variationskoeffizient</i> [%]
A	LCMS-Versuchsreihe mit SPE (A)	$\approx 0,500$	0,4629	0,0864	18,67
B	LCMS-Versuchsreihe mit SPE (B)	$\approx 4,000$	3,2439	0,5284	16,29
C	LCMS-Versuchsreihe ohne SPE (C)	≈ 500	456,262	6,6486	1,46
D	LCMS-Versuchsreihe ohne SPE (D)	≈ 4000	3539,71	80,2544	2,27

Anhand der berechneten Variationskoeffizienten ist zu erkennen, dass die SMX-Konzentrationsergebnisse der Versuchsreihen A und B, mit notwendiger Festphasenextraktion, in der LCMS-Analytik mit 16,29 % im höheren Konzentrationsbereich und 18,67 % im niedrigen Konzentrationsbereich, stark streuen. Es kann aber festgestellt werden, dass anhand des Variationskoeffizienten scheinbar Proben mit einer höheren SMX-Konzentration weniger streuen, als Proben mit kleineren SMX-Konzentrationen.

Die SMX-Konzentrationen der LCMS-Versuchsreihen C und D, ohne notwendiger SPE, mit ≈ 1000 -fach größeren SMX-Konzentrationen streuen mit 1,46 % im niedrigen Konzentrationsbereich von ≈ 500 μ g/l und mit 2,27 % im höheren Konzentrationsbereich von ≈ 4000 ng/l, wesentlich weniger. Bei diesen Versuchsreihen C und D streuen die Proben, anhand des Variationskoeffizienten, scheinbar mit höherer SMX-Konzentration nicht weniger, wie bei Proben mit niedrigen SMX-Konzentrationen.

5 Diskussion inklusive Fehlerbetrachtung

In diesem Kapitel lassen sich anhand der dargestellten Diagramme aus Kapitel 4.1 und Kapitel 4.2, der experimentell ermittelten Ergebnisse, die Einflüsse der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks, der Drehzahl bei der Testzelle (TZ) und des Feedvolumenstroms bei der Pilotanlage (PA), auf die Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts der beiden Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid sowie Wasser-Magnesiumsulfat an den Membranfiltrationsanlagen, diskutieren.

Diesbezüglich werden auch die Unterschiede der Versuchsergebnisse zwischen den beiden Stoffsystemen Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat diskutiert. So ist im Gegensatz zum Molekül Natriumchlorid mit der Molmasse von 58,44 g/mol ein Magnesiumsulfat-Molekül mit 120,37 g/mol doppelt so schwer. Aufgrund der unterschiedlichen Molmassen gibt es Unterschiede bezüglich der Leistung des Rückhalts der Nanofiltrationsmembranen zwischen den Stoffsystemen Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat.

Es findet zudem eine Diskussion, bezüglich des Permeatflux-Zeit-Verhaltens der NF90 und NF270-Membran der TZ, bei Variation der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks und der Drehzahl, bezüglich des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid, statt.

Die Bewertung der Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse der Membrantestzelle (TZ) auf die Cross-Flow-Membranfiltrationsanlage (PA) wird in einem eigenen Kapitel ausführlich diskutiert.

Anschließend werden mögliche Fehlerquellen bei der Durchführung und Auswertung der Versuche an den Membranfiltrationsanlagen diskutiert.

Abschließend werden in diesem Kapitel auch die Analytikergebnisse der SMX-Vorversuche und damit auch die Zuverlässigkeit der derzeitigen LCMS-Analytik mit der Festphasenextraktion (SPE), diskutiert.

5.1 Einflüsse der Variationsparameter

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der Feedkonzentration, des Transmembrandrucks, der Drehzahl und des Feedvolumenstroms auf die Leistungsgrößen der Membranen der Membranfiltrationsanlagen anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat diskutiert.

5.1.1 Einfluss der Feedkonzentration

Die Feedkonzentrationseinflüsse auf die Leistungsgrößen wurden in 4 Diagrammen für die NF90- und NF270-Membranen anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat in den Membranfiltrationsanlagen im Kapitel 4 der experimentellen Ergebnisse bereits beschrieben.

Nun folgt die dazugehörige Diskussion zu den Ergebnissen der Leistungsgrößen der Abbildung 15, Abbildung 19, Abbildung 25 und Abbildung 29 bei Variation der Feedkonzentration.

Es ist generell zu erkennen, dass der Permeatflux bei allen 4 Diagrammen mit höherer Feedkonzentration sinkt. Die höhere Feedkonzentration an Ionen sorgt wie in 2.4.3 schon beschrieben für einen erhöhten osmotischen Druck der Ionen untereinander. Dieser osmotische Druck wirkt dem eingestellten Transmembrandruck (10 bar) als Gegenspieler entgegen und senkt den effektiven Filtrationsdruck, der die treibende Kraft für die Membranfiltration ist. Aber auch die Phänomene der Konzentrationspolarisation und der Deckschicht nehmen mit steigender Feedkonzentration zu. Die Ausprägung dieser Phänomene erhöht den kumulierten Widerstand nach der Gleichung (4) von Hagen-Poiseuille und der Permeatflux sinkt.

Der Permeatflux ist, unabhängig von der Anlage, in der NF270-Membran immer deutlich größer als in der NF90-Membran. Dies liegt an der größeren Porenstruktur der NF270-Membran im Verhältnis zur NF90-Membran. Dadurch ist der Membranwiderstand deutlich kleiner und der orthogonal durch die Membran fließende Fluss ist größer.

In Abbildung 19, bei Variation der Feedkonzentration an den Membranfiltrationsanlagen der NF270-Membran anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid, ist der Permeatflux tendenziell um einiges größer als beim Stoffsystem mit Wasser-Magnesiumsulfat mit der NF270-Membran in Abbildung 29. Dies liegt daran, dass durch den insgesamt schlechteren Rückhalt auch die Aufkonzentrierung beim Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid geringer ist und damit die treibende Kraft des Transmembrandrucks weniger durch den osmotischen Druck gesenkt wird. Aber noch wichtiger ist, dass sich durch den schlechteren Rückhalt in Abbildung 19 das Phänomen der Deckschichtbildung in Grenzen hält, da die Ionen von der NF270-Membran nur gering zurückgehalten werden. So wird der Widerstand durch die Deckschicht bei der NF270-Membran beim Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid kleiner sein, als bei der NF270-Membran mit dem Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat. Mit geringerem Widerstand der Deckschicht wird der Permeatflux nach der Gleichung von Hagen-Poiseuille steigen.

Damit wird auch klar, dass sich der Permeatflux und der Rückhalt gegenseitig beeinflussen und zusammen betrachtet werden müssen.

In der Betrachtung der Rückhalte zwischen den beiden Stoffsystemen Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat kann gesehen werden, dass die Rückhalte des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat bei beiden Membranen größer ist, als beim Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid. Dies könnte zum einen an der Ionenselektivität der Nanofiltrationsmembranen liegen, sodass zweiwertige Anionen, aufgrund von Wechselwirkungen zwischen ihnen und den auf die Membran aufgetragenen negativen Ladungsträgern, deutlich besser zurückgehalten werden. [5, p. 286] Zum anderen daran, dass die Molmassen der Magnesiumsulfat-Ionen doppelt so groß sind wie die Molmassen der Natriumchlorid-Ionen und der Rückhalt mit zunehmender Molmasse laut R. Rautenbach & T. Melin zunimmt. [5, p. 306] So werden die Nanofiltrationsmembranen auch nach dem sogenannten Cut-Off charakterisiert. Je größer die Molmassen und damit meist die Partikeldurchmesser der Stoffe sind, desto besser werden sie von einer Membran zurück gehalten.

Dieser Sachverhalt des steigenden Rückhalts bei Magnesiumsulfat-Ionen im Verhältnis zu Natriumchlorid-Ionen kann mit einer Literaturrecherche bestätigt werden. So steigt der Rückhalt der Anionen nach Thomas Melin und Robert Rautenbach in der Reihenfolge Cl^- , SO_4^{2-} und auch der Rückhalt der Kationen steigt in der Reihenfolge Na^+ , Mg^{2+} . So werden mehrwertige Anionen wie Sulfate wegen der negativen Ladung der Membran aus der Membran ausgeschlossen und können nicht in die Membran eindringen oder gar durch sie permeieren. Dies liegt daran, dass mehrwertige Kationen wie Magnesiumsulfat-Kationen in geringem Maße zum Ladungsausgleich in der Membran angereichert werden. [5, pp. 300, 305]

Mit steigender Feedkonzentration sinkt generell der Rückhalt bei den Membranen mit dem Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid. Mit höherer Konzentration gelangen scheinbar auch mehr Natriumchlorid-Ionen ins Permeat und der Rückhalt sinkt. Dies lässt sich auch mit einer Literaturrecherche bestätigen: „Je höher die Ionenkonzentration in der Feedlösung ist, desto höher ist die Konzentration in der Pore der Membran und damit letztlich auch im Permeat, d.h. der Rückhalt der Membran fällt mit zunehmender Konzentration“. [5, p. 299]

Eine zusätzlich mögliche Erklärung für den sinkenden Rückhalt mit steigender Feedkonzentration könnte auch der erhöhte Diffusionstransport aufgrund der erhöhten Deckschicht sein. Wenn also der Stofftransport eher durch Diffusion stattfindet, wird sich der Rückhalt mit Erhöhung der Deckschicht aufgrund der erhöhten Konzentration in der Nähe der Membran auch verschlechtern, weil mehr Natriumchlorid-Ionen durch die Membran hindurch diffundieren könnten. [6, p. 14]

Eine weitere mögliche Erklärung für den sinkenden Rückhalt mit steigender Konzentration ist folgende: Mit steigender Feedkonzentration erhöht sich der osmotische Druck und der effektive Filtrationsdruck sinkt. Durch den gesunkenen Filtrationsdruck findet eine geringere Kompression der Membran statt und damit bleibt die porige Struktur der Stützschrift besser erhalten. Mit einer stärkeren Kompression würde sich dagegen die Membran, ähnlich wie ein Schwamm, stärker verdichten und Komponenten bzw. Ionen besser zurückhalten, was eine bessere scheinbare Rückhaltung zur Folge hätte. Umgekehrt begünstigt in diesem Fall somit eine schwächere Kompression eine schlechtere Rückhaltung. Als Folge dieser Theorie, würde sich allerdings der Membranwiderstand mit unterschiedlichen effektiven Drücken verändern. Das sich der Membranwiderstand durch unterschiedliche effektive Filtrationsdrücke verändert, ist eher unwahrscheinlich, wodurch auch diese Theorie eher unwahrscheinlich ist.

Beim Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat dagegen ist ein Steigen des Rückhalts, wenn auch nur im geringen Maße, mit steigender Feedkonzentration zu erkennen. Mit steigender Feedkonzentration an Magnesiumsulfat-Ionen könnte sich die Dicke der Deckschicht erhöhen. Da die Deckschicht auch als eine Art zweiter Membran (Sekundärmembran) gesehen werden kann, kann diese, wenn der Stofftransport stärker durch Konvektion und durch den Siebeffekt bestimmt wird, die Rückhaltung verbessern. [6, p. 14]

Laut Produktinformationen der Membranen des Herstellers DOW FILMTEC™ (Abbildung 36 im Anhang C) lässt die NF90-Membran 5-15 % und die NF270-Membran die Natriumchlorid-Ionen sehr gut passieren. Zumindest in der PA mit dem Wickelmodul werden diese Angaben bestätigt.

Auch die Produktinformationen der Membranen des Herstellers DOW FILMTEC™ (Abbildung 36 im Anhang C) bezüglich des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat mit einem Salzpassieren von < 3 % und somit einem Rückhalt von 97 % in beiden Membranen, kann in der PA bestätigt werden. In der Testzelle wird der Rückhalt von 97 % allerdings mit $\approx 89 - 93$ % nicht erreicht.

Abweichungen zu diesen Angaben gibt es beim Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ mit der NF90-Membran und beim Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der TZ mit der NF270-Membran. Wichtig ist zu beachten, dass die Angaben des Herstellers unter bestimmten Versuchsbedingungen, z. B. einem Transmembrandruck von 4,8 bar, bestimmt wurden und daher nur ein ungefährender Richtwert für die Versuchsergebnisse sein können. Es ist auch entscheidend mit welcher Membranfiltrationsanlage und Betriebsweise diese Daten ermittelt wurden.

5.1.2 Einfluss des Transmembrandrucks

Die Einflüsse des Transmembrandrucks auf die Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts wurden anhand der Diagramme in Abbildung 16, Abbildung 20, Abbildung 26 und Abbildung 30 im Kapitel der Ergebnisse beschrieben und werden nun diskutiert.

Generell steigt der Permeatflux mit steigendem Transmembrandruck in allen 4 Diagrammen also bei beiden Nanofiltrationsmembranen und beiden Stoffsystemen ziemlich linear an. Je höher der Transmembrandruck ist, desto höher ist die treibende Kraft des effektiven Filtrationsdruck, die den Permeatstrom durch die Membran transportiert. Nach der Gleichung (4) von Hagen-Poiseuille und dem Modell der in Reihe geschalteten Widerstände sollte dies auch der Fall sein, sofern sich die Viskosität, der Membranwiderstand oder der kumulierte Widerstand nicht zwischen den Versuchen einer Versuchsreihe verändern.

Wenn davon ausgegangen wird, dass die Einstellparameter der Versuche, also die Feedkonzentration, die Drehzahl an der TZ oder der Feedvolumenstrom an der PA über die Versuche der jeweiligen Versuchsreihe konstant waren, sollte sich der kumulierte Widerstand und auch der Membranwiderstand zwischen den Versuchen einer Versuchsreihe nicht verändern. Daraus lässt sich dann die lineare Abhängigkeit des Permeatflux von dem Transmembrandrucks ableiten.

Abweichungen von dieser Linearität lassen sich einmal an der Veränderung der Viskosität, durch unterschiedliche Temperaturen bei der Durchführung, begründen. Dieser Einfluss sollte aber bei diesen Salzkonzentrationen im Wasser vernachlässigbar klein sein. Viel wahrscheinlicher sind aber Veränderungen der Widerstände. Sofern die Membran noch nicht richtig eingefahren ist, verändert sich der Membranwiderstand und es kommt zu Abweichungen zwischen den Versuchen der jeweiligen Versuchsreihe. Auch dies sollte nicht der Fall sein, da die Transmembrandruckversuche nach den Konzentrationsvariationsversuchen durchgeführt wurden. Ursächlich für Abweichungen könnte aber auch, zumindest in der TZ, ein nicht konstanter Transmembrandruck über die Versuchszeit sein.

Aber auch eine nicht ausreichende Reinigung könnte den Widerstand des Foulings erhöhen. Zudem sollten sich die Phänomene und damit die Widerstände der Konzentrationspolarisation und Deckschichtbildung aufgrund der gleichen Feedkonzentration innerhalb der Transmembranversuche der jeweiligen Versuchsreihe nicht verändern.

Somit können auch die unterschiedlichen Steigungen der Transmembrandruck-Permeatflux-Geraden anhand unterschiedlich kumulierter Widerstände, z. B. durch unterschiedlich ausgeprägte Deckschichten zwischen der Flachmembran der TZ und dem Wickelmodul der PA, begründen werden. Die Membranwiderstände zwischen den NF90- und NF270-Nanofiltrationsmembranen unterscheiden sich auch. So sind die Transmembrandruck-Permeatflux-Steigungen in den NF270 Membranen aufgrund der größeren Porenstruktur und dem damit geringeren Membranwiderstand größer.

Der Einfluss des Transmembrandrucks auf den Rückhalt kann je nach Membranfiltrationsanlage und Membran unterschiedlich sein. So wird in der PA mit zunehmendem Transmembrandruck auch eine Zunahme des Rückhalts in allen 4 Diagrammen beobachtet. Allgemein scheint sich der

Rückhalt mit einem höheren Transmembrandruck einem Wert asymptotisch anzunähern, weil eine Leistungsgrenze für die dementsprechende Membran vorliegt.

Thomas Melin und Robert Rautenbach begründen diesen Verlauf folgendermaßen. Mit niedrigem TMP wird der konvektive Ionentransport diffusiv verstärkt und somit auch der Salzfluss gegenüber dem konvektiven Wasserfluss verstärkt. Daraus ergibt sich ein erhöhter Salzgehalt im Permeat und der Rückhalt sinkt. Mit einem steigenden TMP und damit zunehmenden Wasserfluss ist der diffusive Ionentransport kleiner gegenüber dem konvektiven Ionentransport und der Wasserfluss nimmt gegenüber dem Salzfluss zu. Damit sinkt die Permeatkonzentration und der Rückhalt steigt. [5, p. 296]

In der TZ kann bei der NF270-Membran ein anderes Verhalten des Rückhalts mit steigendem Transmembrandruck, entgegen der Aussagen von T. Melin und R. Rautenbach, anhand beider Stoffsysteme beobachtet werden. So nimmt in der TZ mit steigendem TMP der Rückhalt bei beiden Stoffsystemen ab. Dieser Sachverhalt ist in der Abbildung 20 und Abbildung 26 zu erkennen.

Ursächlich liegt dieser Unterschied zwischen dem Rückhaltverlauf der PA und TZ an der unterschiedlichen Betriebsweise der Anlagen. So ist neben dem Transmembrandruck auch die Konzentrationsdifferenz zwischen den Membranseiten für den Stofftransport eine treibende Kraft. So ist in der TZ durch die Betriebsweise des Batchbetriebes eine Aufkonzentrierung der Feedlösung zu beobachten. Durch diese Aufkonzentrierung ist die Konzentrationsdifferenz zwischen den Membranseiten in der TZ größer als in der PA und damit sind auch der Stoffaustausch und der Salzfluss durch die Membran größer, wodurch der Rückhalt sinkt.

Eine andere Erklärung könnte folgende sein: Durch die größere Porenstruktur der NF270-Membran sind die Werte des Permeatflux erheblich größer. Auch mit steigendem TMP ist der Permeatflux größer. Durch den erhöhten effektiven Filtrationsdruck können die auf der Membran aufgetragenen negativen Ladungsträger schwieriger in Wechselwirkung mit den Anionen und Kationen des Salzes treten. Das heißt, die Chlorid- und vor allem die zweiwertigen Sulfat-Anionen werden nicht so stark von der NF270-Membran abgewiesen. Zudem werden die Natrium- und Magnesium-Kationen von der NF270-Membran der TZ schwieriger gebunden. Es könnte auch sein, dass auf die NF270-Flachmembran der TZ aufgrund der größeren Porenstruktur allgemein weniger negative Ladungsträger aufgebracht sind. Damit lässt sich dann auch die Abweichung der schlechteren Rückhaltung von ≈ 90 - ≈ 93 % der NF270-Flachmembran der TZ anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat in Abbildung 30 mit den Angaben von 97 % des Herstellers erklären (siehe Abbildung 36 in Anhang C). Vermutlich werden die Herstellerangaben auch nicht mit Testzellen und Flachmembranen ermittelt, sondern mit Cross-Flow-Filtrationsanlagen.

5.1.3 Einfluss der Drehzahl

In diesem Kapitel wird der Drehzahleinfluss der NF90 und NF270-Membranen der TZ auf die Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat diskutiert.

Diskutiert wird anhand der Abbildung 17, Abbildung 21, Abbildung 27 und Abbildung 31 aus dem Kapitel 4 der Ergebnisse.

Beim Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid verschlechtert sich der Permeatflux erheblich mit hohen Drehzahlen von 600 und 700 U/min. Ursache hierfür könnte die starke Querströmung sein. Bei diesem Stoffsystem ist in der NF90-Membran bezüglich des Permeatflux ein Optimum bei einer Drehzahl von 400 U/min beobachtet worden. Somit erwirkt eine gewisse Strömung einen steigenden Permeatflux, wird sie allerdings zu groß, ist auch die Querströmung zu groß. Durch eine hohe Querströmung ist die orthogonal zur Membran gerichtete Strömung geringer und es findet ein geringerer Stofftransport durch die Membran statt. In der NF270-Membran ist bei diesem Stoffsystem dagegen ein geringer Einfluss der Drehzahl erkennbar. Dies liegt an der größeren Porenstruktur der Membran, sodass der Permeatflux generell schon sehr groß ist und eine Veränderung der Drehzahl kaum bis gar keinen Einfluss mehr hat.

Eine andere Erklärung für die starke Verschlechterung des Permeatflux bei hohen Drehzahlen in der TZ, kann auch die Beobachtung von Herrn Cordts sein. Durch Öffnen des Tankdeckels am Ende des Versuches, während der Rührer angeschaltet war, hat Herr Cordts festgestellt, dass sich die Rührereinheit in der TZ bei Drehzahlen von 600 und 700 U/min nicht drehte. Die Rührereinheit dreht bis 750 U/min ohne Tankdeckel, aber sobald der Tankdeckel ab 600 U/min auf die Testzelle montiert wird, zuckt die Rührereinheit nur hin und her. Vermutlich kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den am Tankdeckel befestigten Strömungstörern und der Rührereinheit.

Sehr wahrscheinlich sind die Probleme mit der Rührereinheit bei Drehzahlen größer gleich 600 U/min auch in den Versuchsreihen mit dem Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid an der TZ aufgetreten. Sie wurden allerdings nicht festgestellt, da mit Beenden des Versuches auch die Rührereinheit ausgestellt wurde. Somit war der Rührer beim Öffnen des Tankdeckels nicht mehr an.

Mit Ausnahme der 600 und 700 U/min Versuchen steigt mit Zunahme der Drehzahl auch der Rückhalt beider Stoffsysteme in beiden Membranen. Eine mögliche Begründung könnte die erhöhte Querströmung sein. So werden die Salz-Ionen mit steigender Strömung an die Außenwand der Testzelle geströmt und dort wieder von der Strömung erfasst. Zudem finden auch mit steigender Strömung mehr Wechselwirkungen unter den Ionen selbst statt. Die vermehrten Wechselwirkungen untereinander und die erhöhte Strömung verringern das mögliche Absinken der Salz-Ionen, wodurch mehr Ionen nicht zur Membran und durch diese hindurch gelangen können. Die vermehrte Strömung nimmt die nach unten absinkenden Salz-Ionen immer wieder mit nach oben. Es gibt also auch einen vermehrten Stofftransport zurück in den Kern der Strömung.

5.1.4 Einfluss des Feedvolumenstroms

Folgend wird der Feedvolumenstromeinfluss der NF90 und NF270-Membranen der PA auf die Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat diskutiert.

Diskutiert wird anhand der Abbildung 18, Abbildung 22, Abbildung 28 und der Abbildung 32 aus dem Kapitel 4 der Ergebnisse.

In allen 4 Diagrammen kann der geringe Einfluss des Feedvolumenstroms auf den Permeatflux gesehen werden. Scheinbar verändert der Feedvolumenstrom nur gering die Überströmungsgeschwindigkeit im Wickelmodul (WM) der PA. Tendenziell nimmt der Permeatflux nur marginal mit steigendem Feedvolumenstrom zu.

Bis auf die Versuchsergebnisse der NF270-Membran der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid ist der geringe Einfluss des Feedvolumenstroms auch im Rückhalt erkennbar. Dies bestätigt die Annahme, dass sich die Überströmungsgeschwindigkeit und damit das Überströmungsverhalten im WM nur gering durch den Feedvolumenstrom verändert.

Nur in der NF270-Membran der PA gibt es bzgl. des Rückhalts anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid einen Einfluss. In Abbildung 22 besitzt der Rückhalt bei einem Feedvolumenstrom von 1000 l/h ein Optimum von 72,20 %. Dieser Sachverhalt kann nicht an einer Veränderung der Deckschicht oder Konzentrationspolarisation erläutert werden, da sich der Widerstand dann verändern würde und sich der Permeatflux mit unterschiedlichem Feedvolumenstrom auch verändern müsste. Einzig der Stoffaustausch bzw. der Salzfluss durch die Membran verändert sich scheinbar mit dem Feedvolumenstrom bei der NF270-Membran in der PA. Mit geringer Strömung scheint sich der diffusive Ionentransport und auch der Salzfluss gegenüber dem konvektiven Wasserfluss zu verstärken. Daraus folgt ein erhöhter Salzgehalt im Permeat, wodurch der Rückhalt sinkt. Mit steigender Überströmung im Wickelmodul ist der diffusive Ionentransport und damit der Salzfluss schwächer gegenüber dem Wasserfluss und der Rückhalt steigt. Dies ist bis zu einem Feedvolumenstrom von 1000 l/h zu beobachten. Bei größeren Feedvolumenströmen von 1200 und 1400 l/h steigt dagegen scheinbar der Ionentransport durch die stärkeren Turbulenzen durch die Membran wieder an, wodurch der Rückhalt wieder sinkt.

5.2 Permeatflux-Zeit-Verhalten der Testzelle anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid

Interessant für die Betrachtung der Leistung in der TZ ist auch der zeitliche Verlauf des Permeatflux bei Variation von Feedkonzentration, Transmembrandruck und Drehzahl. Dieser zeitliche Verlauf wurde in Kapitel 4.1.3 für die NF90 und NF270-Membranen an der TZ bei Variation der Einstellparameter anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in Abbildung 23 und Abbildung 24 bereits beschrieben und wird anhand dessen nun diskutiert.

Zuerst war zu erkennen, dass jeder Versuch eine gewisse Zeit benötigt um die Membran einzufahren und das Maximum des Permeatflux zu erreichen. Im Zuge dessen konnte auch beobachtet werden, dass bei Variation des Transmembrandrucks in beiden Membranen mit steigendem Transmembrandruck der jeweilige maximale Permeatflux schneller erreicht wurde.

Dies könnte daran liegen, dass der Transmembrandruck abzüglich des osmotischen Drucks die treibende Kraft der Membranfiltrationsversuche ist. Damit ist dann auch der Volumenstrom durch die Membran größer und um die Membran mit einem gleich großen Volumen einzufahren, benötigt ein geringerer Transmembrandruck-Versuch eben mehr Zeit als ein großer Transmembrandruck-Versuch. Allgemein ist auch das Einfahren der Membran in der NF270-Membran schneller erreicht als in der NF90-Membran. Dies liegt an der größeren Porenstruktur der NF270-Membran und dem geringeren Membranwiderstand, wodurch der Permeatflux generell größer ist und somit die Membran schneller mit mehr Volumen geflutet wird.

In der NF90-Membran wurde in den Ergebnissen auch ein Zick-Zack-Kurs der Messwerte zu Beginn beobachtet. Dies kann zum einen an unregelmäßig kommenden Luftblasen im Schlauch liegen und zum anderen an der Erfassung der Daten mit der Software. Die Software nimmt nur alle 30 Sekunden einen Wert der Masse auf. Dies bedeutet, dass nicht genau gesagt werden kann, wann der 1. Tropfen auf die Waage gefallen ist. Er ist eben nur innerhalb der 30 Sekunden gefallen, dadurch verringert sich der Wert des Permeatflux erheblich zu Beginn der Versuche.

Generell ist in der NF90-Membran beim Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid nach Erreichen des maximalen Permeatflux ein Abfall des Permeatflux mit der Zeit zu erkennen. Dies liegt an der Aufkonzentrierung der Lösung in der Testzelle. So verringert sich das anfängliche Feedvolumen von 500 ml auf schlussendliche 400 ml im Retentat und durch die zurückgehaltenen Natriumchlorid-Ionen steigt die Konzentration im Retentat an. Die Aufkonzentrierung verstärkt den Einfluss des osmotischen Drucks als Gegenspieler zum angesetzten Transmembrandruck, wodurch die treibende Kraft des effektiven Filtrationsdruck und der Permeatflux durch die Membran verringert wird. Bei der NF270-Membran dagegen ist der Effekt der Aufkonzentrierung aufgrund des geringen Rückhalts nur gering. Dadurch kann keine negative Steigung des Permeatflux-Zeit-Verhaltens an der NF270-Membran festgestellt werden.

Bei Variation der Feedkonzentration ist bei beiden Membranen auch eine Abnahme des Permeatflux bei Zunahme der Feedkonzentration zu erkennen. Begründet werden kann dies wieder über den stärkeren Einfluss des osmotischen Drucks. So ist bei einer größeren Feedkonzentration auch der osmotische Druck größer und die treibende Kraft des effektiven

Filtrationsdruck wird dadurch gesenkt. Dies wiederum senkt den Permeatflux durch die Membran.

Bei Variation des Transmembrandrucks ist bei beiden Membranen beim höchsten Transmembrandruck auch die treibende Kraft des effektiven Filtrationsdruck am größten und somit auch der Permeatflux am größten. Interessant ist aber, dass in der NF90-Membran die negative Steigung des Permeatflux nach dem Erreichen eines Maximums bei höheren Transmembrandruck größer ist als bei kleinerem Transmembrandruck. Mutmaßlich steigt mit höherem Transmembrandruck der orthogonal durch die Membran gerichtete Fluss und auch die Konzentrationspolarisation. Das heißt mit erhöhtem Transmembrandruck ist der Einfluss der Konzentrationspolarisation über die Zeit größer als bei kleinen Transmembrandrücken.

Bei Drehzahlvariation sind zwischen den beiden Membranen erhebliche Unterschiede erkennbar. Der Einfluss der Drehzahl ist in der NF270-Membran nur marginal. Dies liegt daran, dass durch die größere Porenstruktur der Membran und dem damit geringeren Membranwiderstand die Werte des Permeatflux generell schon sehr groß sind und eine Veränderung der Strömung durch die Drehzahl nur noch geringe Auswirkungen hat.

Das Diagramm des Permeatflux-Zeit-Verhalten der NF90-Membran bei Drehzahlvariation unterscheidet sich von dem Diagramm des Permeatflux-Zeit-Verhaltens der NF270-Membran erheblich. Dieses Diagramm besitzt ein Optimum bei 400 U/min. Bei größeren Drehzahlen bricht der Permeatflux ein. Wahrscheinlich liegt dies aber daran, dass der Magnetrührer bei den Versuchen mit 600 und 700 U/min nicht richtig funktionierte. Somit kann nur generell gesagt werden, dass eine steigende Strömung, verursacht durch die Drehzahl, auch den Permeatflux durch die NF90-Membran der TZ erhöht.

5.3 Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse der Testzelle auf die Pilotanlage

Nun wird die aus dem Titel bekannte Fragestellung der Bewertung der Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse einer Membrantestzelle auf eine Cross-Flow-Membranfiltrationsanlage in Bezug auf die Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid sowie Wasser-Magnesiumsulfat erörtert.

Die Versuchsergebnisse bezüglich der Leistungsgrößen der Testzelle lassen sich nur bedingt auf die Pilotanlage übertragen. Hierfür gibt es einige Gründe.

Die beiden Membranfiltrationsanlagen unterscheiden sich in ihrer Betriebsweise. So handelt es sich bei der Testzelle um einen Batchbetrieb, mit Veränderungen der Leistungsgrößen, vor allem des Permeatflux, über die Zeit. So findet in der Testzelle eine Aufkonzentrierung mit der Zeit statt und dadurch nimmt der Permeatflux mit der Zeit aufgrund des größeren osmotischen Drucks und dem Absenken des effektiven Filtrationsdruck ab.

Die Pilotanlage dagegen wird als Cross-Flow-Membranfiltrationsanlage in einem stationären Betrieb, durch eine kontinuierliche Rückführung des Permeat- und Retentatvolumenstroms in den Vorlagetank, betrieben. Es gibt einen stationären Betriebspunkt, wo sich der Permeatflux und der Rückhalt nicht mehr ändern.

Auch gibt es Unterschiede bezüglich der angelieferten Membranen der TZ und der PA. So werden die Flachmembranen der TZ im trockenen nicht konditionierten Zustand angeliefert, während die Wickelmodule der PA bereits in einem feuchten / konditionierten Zustand geliefert werden.

Vor allem ist der Stofftransport durch die Membran in den beiden Anlagen unterschiedlich. Während in der TZ der Stofftransport und der Permeatvolumenstrom orthogonal zur Membranoberfläche gerichtet ist, ist der Stofftransport und der Fluss bei der PA durch die Membran nicht orthogonal zur Membranoberfläche gerichtet. Dies liegt an der Querströmung, die parallel zur Membranoberfläche fließt. Deswegen sind bis auf in der NF90-Membran anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid die Permeatfluxwerte in der TZ größer als in der PA. Allerdings wird der Permeatvolumenstrom durch die Membran durch die Aufkonzentrierung in der TZ wieder gesenkt. Dies liegt daran, dass durch die Aufkonzentrierung mehr Salz-Ionen in der Lösung sind und sich damit auch eine größere Deckschicht bilden kann, die wiederum als gestiegener Widerstand der Deckschicht den Permeatflux, nach der Gleichung von Hagen-Poiseuille und dem Modell der kumulierten Widerständen (4), senkt. Auch der Widerstand der Konzentrationspolarisation steigt mit der Aufkonzentrierung in der TZ an.

Zudem unterscheiden sich die Membranfiltrationsanlagen auch in dem Einstellparameter, der für die Strömung in der jeweiligen Anlage verantwortlich ist. So wird die Strömung in der TZ über die Drehzahl realisiert, während in der PA der Feedvolumenstrom variiert wird, um die Strömung zu verändern.

Eine Vergleichbarkeit zwischen der Drehzahl der TZ und dem Feedvolumenstrom bzw. der Überströmungsgeschwindigkeit der Membran in der PA ist nur bedingt möglich. Es kann zwar über die Kontinuitätsgleichung eine Strömungsgeschwindigkeit vor dem Eintritt ins Druckrohr der PA berechnet werden, aber wie sich die relevante Überströmung über das Wickelmodul

verhält, lässt sich nur schwer vorhersagen bzw. berechnen. Somit bleibt offen, wie sich die Strömungen der TZ und der PA zueinander verhalten. Ein Übertragungskriterium um gleiche Strömungen in der PA wie in der TZ zu erreichen, könnte eine gleiche Reynoldszahl sein. Nur lässt sich diese in der PA schwer ermitteln, da das entscheidende Strömungsverhalten und die Überströmungsgeschwindigkeit über das Wickelmodul schwer beschrieben werden kann. Das Strömungsverhalten beeinflusst stark die Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts der Membranfiltrationsanlagen.

Dennoch stimmen meistens die Verläufe der Leistungsgrößen der PA mit der TZ überein, sodass die gleichen Einflüsse, wie z. B. die lineare Abhängigkeit zwischen Permeatflux und Transmembrandruck oder die ähnlichen Tendenzen des Rückhalts bei Veränderung der Feedkonzentration, in beiden Membranfiltrationsanlagen festgestellt werden konnten.

5.4 Fehlerdiskussion

Es werden mögliche Fehlerquellen, die die Ergebnisse aus Kapitel 4 beeinflussen können, beschrieben und diskutiert. So sollte auf ein ausreichendes Einfahren der Flachmembranen an der TZ, sowie der Wickelmodule an der PA geachtet werden. Diese Membranen sollten zum Einfahren mehrere Druckwechsel erleben, da Membranen kompressibel sind. Ein Vergleich der Reinwasserflüsse unter gleichen Versuchsbedingungen wie den Standardbedingungen sollte vor der Durchführung der Versuchsreihe stattfinden. Wenn sich dieser Reinwasserflux nicht mehr erheblich von den vorherigen Einfahrversuchen an der jeweiligen Membranfiltrationsanlage unterscheidet, ist die Membran eingefahren und es kann mit der Versuchsreihe begonnen werden.

Wie schon bereits beschrieben, lässt sich der Reinwasserflux mit Hilfe der Gleichung von Hagen-Poiseuille (3) beschreiben und kann auf eine nötige Reinigung der Membran hindeuten. Der Reinwasserflux wurde in den Referenzversuchen der TZ und PA ermittelt. Der Einfluss einer möglicherweise noch nicht eingefahrenen Membran ist in Abbildung 33 am Vergleich der Referenzversuche des Permeatflux-Zeit-Verhaltens der NF90-Membran anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid an der TZ exemplarisch dargestellt.

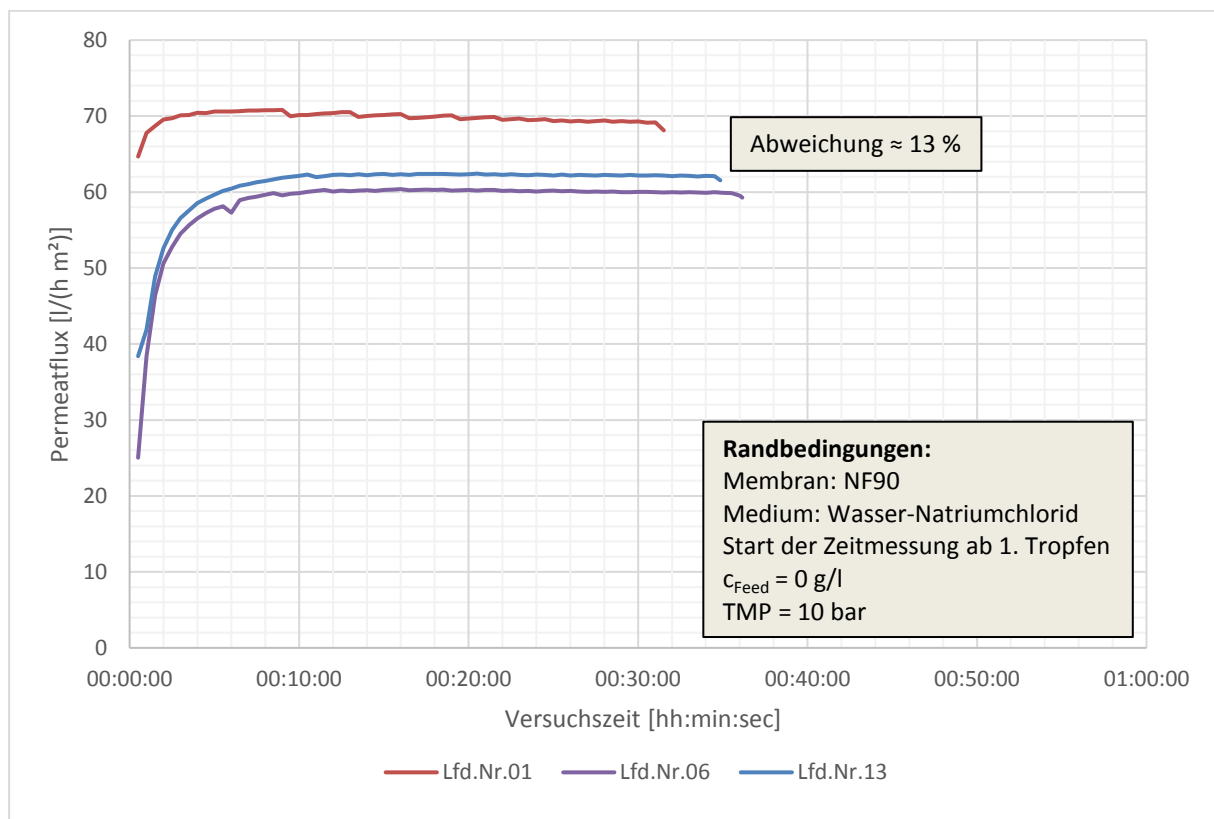


Abbildung 33: Vergleich des Permeatflux-Zeit-Verhalten der Referenzversuche der NF90-Versuchsreihe anhand des Stoffsystem Wasser-Natriumchlorid in der TZ

Es ist zu erkennen, dass der Wasserflux beim 1. Versuch der neu eingesetzten Membran am höchsten ist und schon der 2. Referenzversuch eine deutliche Abweichung von 13 % besitzt.

An diesem Diagramm kann gesehen werden, dass dem Einfahren der Membran besondere Beachtung geschenkt werden muss. In der Versuchsreihe wird der 1. Referenzversuch allerdings als 1. Versuch durchgeführt. Das heißt es gab kein richtiges Einfahren der neu eingesetzten

Flachmembran. Die Membran sollte mit mehrmaligen Referenzversuchen mit mehreren Druckwechseln eingefahren werden. Es ist generell so, dass der Permeatflux mit einer erstmals gefahrenen also nicht eingefahrenen Membran am größten ist. Häufige Druckwechsel im Bereich des gesamten Transmembrandruckspektrums sorgen für eine irreversible Kompaktierung des Membranmaterials. Zudem werden Verunreinigungen und Konservierungsmittel ausgewaschen. Das Einfahren der Membran soll für konstante und reproduzierbare Wasserflüsse sorgen, um so in einer Versuchsreihe auf notwendiges Reinigen hinzuweisen. [6, p. 55]

In der Abbildung ist auch zu erkennen, dass die negative Steigung des Permeatflux, die normalerweise durch die Aufkonzentrierung bei der TZ und dem damit größeren osmotischen Druck sowie den daraus resultierenden kleineren effektiven Filtrationsdruck verursacht wird, nur beim 1. Referenzversuch zu erkennen ist.

Da es sich eigentlich um einen Reinwasserflux ohne Salzkomponenten handelt, stützt dies die These, dass die Membran nicht eingefahren ist und sich der Membranwiderstand während des 1. Referenzversuches noch verändert hat. Bei den anderen Referenzversuchen bleibt der Permeatflux dagegen konstant und es ist keine relevante Absenkung des Permeatflux zu erkennen.

De facto kann auch eine unzureichende Reinigung nach dem Konzentrationsversuch mit der höchsten Konzentration von 10 g/l also dem Versuch vor dem 2. Referenzversuch die Ursache für eine große Abweichung sein. Auf ein gründlicheres Spülen mit VE-Wasser oder Reinigen in regelmäßigen Abständen mit Säure und Lauge ist somit zu achten.

In der späteren Versuchsreihe mit Wasser-Magnesiumsulfat wurden zum Anfang 4 oder mehrere Einfahrversuche unter Referenzbedingungen durchgeführt und auf geringe Abweichungen des Wasserflux bei gleichen Versuchsbedingungen geachtet.

Eine weitere Möglichkeit das Einfahren zu überprüfen könnte folgenden sein: Es könnten mehrere Versuche mit unterschiedlichen Transmembrandrücken, aber ohne Salz-Konzentrationen durchgeführt werden. Eine lineare Beziehung zwischen Transmembrandruck und Permeatflux sollte erkennbar sein. Schließlich verhält sich der Permeatflux nach Hagen-Poiseuille linear zum angelegten Transmembrandruck. Eine Nichtlinearität deutet dagegen auf eine Veränderung des Membranwiderstands hin bzw. der Membranwiderstand bildet sich bei Einfahren erst auf ein konstantes Niveau aus.

Ein weiterer auftretender Fehler, der nun betrachtet wird, ist das auftretende Problem der schwankenden Permeatfluxwerte der PA. Dieser Fehler tritt vor allem bei Referenzversuchen auf, aber auch in Versuchen mit Salzkonzentrationen mit dem Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat. Ursächlich liegt dieser Fehler an auftretenden geringen elektrischen Leitfähigkeiten im Permeat, da der Fluss induktiv gemessen wird und es somit an Salz-Ionen fehlt. Da das Salz Magnesiumsulfat von den NF90- und NF270-Membranen in der PA fast vollständig zurückgehalten wird, tritt im Vergleich zu Natriumchlorid der Fehler auch bei Versuchen mit Feedkonzentrationen mit Magnesiumsulfat auf.

Beispielhaft wird in Abbildung 34 dieses Problem anhand eines Vergleichs der Membranen NF90 und NF270-Membranen bei Feedkonzentrationsversuchen von 1 g/l anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat mit erheblichen Schwankungen dargestellt.

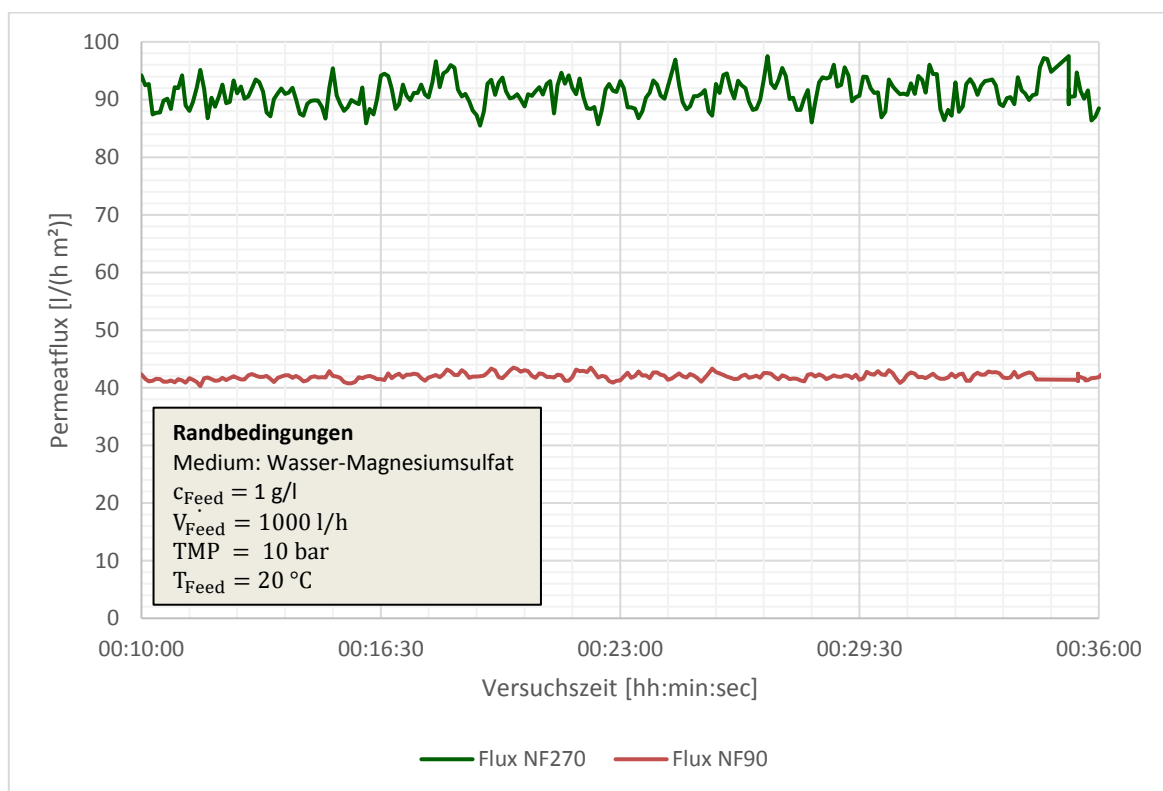


Abbildung 34: Schwankender Permeatflux bei der Durchführung des 1 g/l-Feedkonzentrationsversuch der NF90- und NF270-Membran anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat in der PA

In Tabelle 11 sind die minimalen und maximalen Permeatfluxwerte, die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die Variationskoeffizienten zu den in Abbildung 34 vorgestellten Versuchen dargestellt.

Tabelle 11: Minimaler und Maximaler Permeatflux, der Mittelwert, die Standardabweichung und der Variationskoeffizient zu den Konzentrationsversuchen bei 1 g/l mit schwankendem Permeatfluxwerten in der PA

	$J_{P,MAX}$ [l/(h m ²)]	$J_{P,MIN}$ [l/(h m ²)]	Mittelwert [l/(h m ²)]	Standardabweichung [l/(h m ²)]	Variationskoeffizient [%]
NF270	97,53	85,45	91,21	2,45	2,68
NF90	43,48	40,28	42,04	0,56	1,33

Der Permeatflux schwankt vom maximalen zum minimalen Wert bei der NF270-Membran um 12,08 l/(h m²) und bei der NF90-Membran lediglich um 3,2 l/(h m²).

Anzumerken ist, dass diese Versuche jeweils die Versuche mit der größten Streuung innerhalb ihrer Versuchsreihe waren. Am Diagramm kann auch gesehen werden, dass es Unterschiede bezüglich der Schwankungen zwischen der NF90 und NF270-Membran gibt.

Bei den Feedkonzentrationsversuchen mit 1 g/l streuen die Permeatfluxwerte der NF90-Membran mit 1,33 % weniger als bei den Permeatfluxwerten der NF270-Membran mit 2,68 %. Das Wissen über diese möglichen Streuungen in der PA, vor allem beim Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat, kann in der Betrachtung der Versuchsergebnisse der Versuchsreihen des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfats in der PA, zu fehlerhaften Tendenzen führen.

Auch der mögliche Fehler durch den Einfluss von nicht frischem VE-Wasser auf die Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts wird folgend diskutiert.

So ist in Abbildung 35 anhand eines Vergleichs der Konzentrationsvariationsversuche der PA mit eingesetzter NF270-Membran mit Wasser-Natriumchlorid der Einfluss des VE-Wassers dargestellt. Dabei wurden fehlerhafterweise, aufgrund nicht vorhandener neuer VE-Kartusche, mit einer aufgebrauchten VE-Kartusche Versuche bei Variation der Feedkonzentration durchgeführt. Anhand eines Vergleichs der Leistungsgrößen des Konzentrationsversuchs unter Standardbedingungen mit den Leistungsgrößen des Transmembrandruckversuchs unter Standardbedingungen und den auftretenden Abweichungen dieser Leistungsgrößen, wurde am Anschluss an die gesamte Versuchsreihe, eine erneute Durchführung der Konzentrationsvariationsversuche wiederholt.

Anhand des Diagramms sind Abweichungen im Rückhalt ermittelt worden, obwohl die Bedingungen wie z.B. die eingestellte elektrische Leitfähigkeit im Feed oder die Temperatur von $\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konstant war. So ist der Rückhalt mit nicht frischem VE-Wasser bis zu 13 % kleiner als der Rückhalt mit frischem VE-Wasser. Ursächlich könnten im nicht frischen VE-Wasser andere Salzionen sowie weitere Elemente enthalten sein, die von der Membran nicht zurückgehalten werden und den Rückhalt dadurch senken.

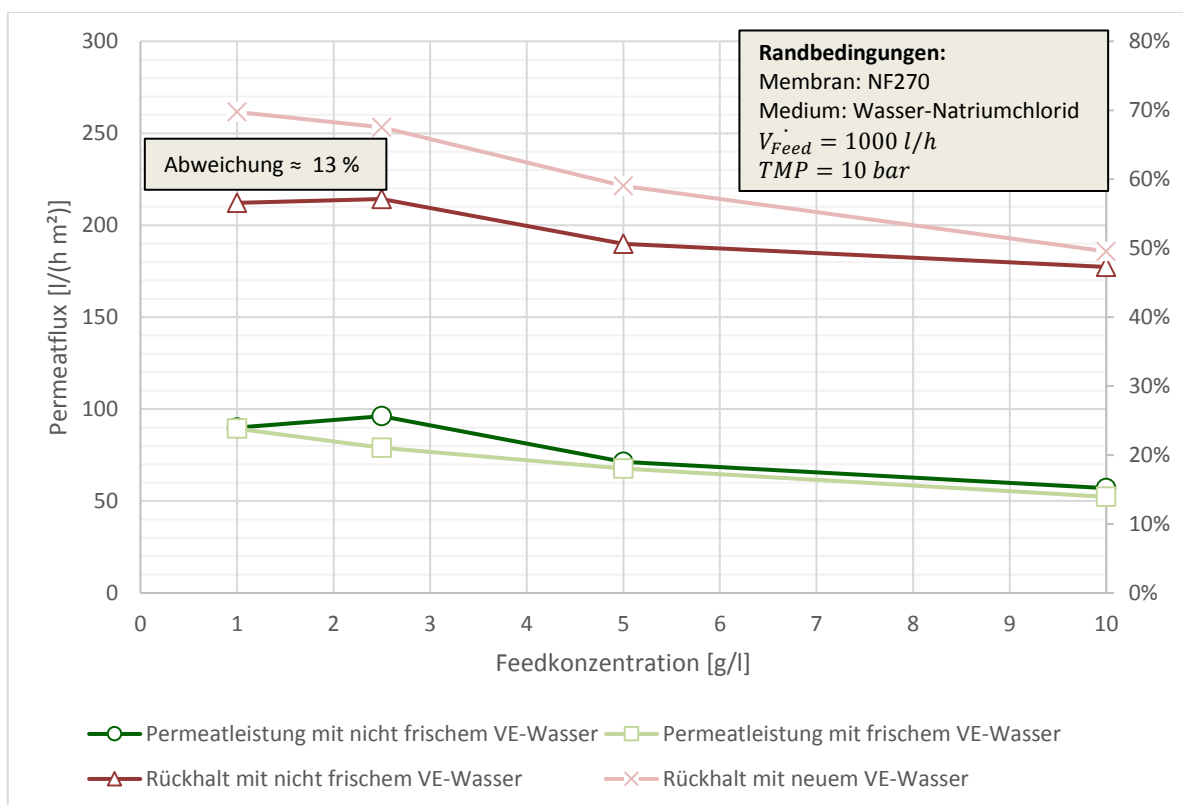


Abbildung 35: Vergleich der Konzentrationsversuche mit frischem und nicht so frischem VE-Wasser der NF270-Membran anhand des Stoffsystem mit Wasser-Natriumchlorid in der PA (zu Tabelle 22)

Schlussendlich ist die Aussage des Diagramms, das in der Durchführung der Versuchsreihen auf die Qualität des VE-Wassers geachtet werden muss und rechtzeitig die VE-Kartuschen ausgetauscht werden, um so für gleichbleibende Versuchsbedingungen zu sorgen.

5.5 Analytik der SMX-Vorversuche

Im Kapitel 4.3 wurden bereits die Analytikergebnisse der SMX-Vorversuche beschrieben. Nun folgt die dazugehörige Diskussion.

Die SMX-Konzentrationen streuen, wie anhand der Variationskoeffizienten ersichtlich, in den Versuchsreihen A und B erheblich stärker, als in den Versuchsreihen C und D. Da sich die Versuchsreihen A – D hinsichtlich der LCMS-Analytik nur an der teils notwendigen Festphasenextraktion (SPE), bei den Versuchsreihen A und B unterscheiden, scheint die Festphasenextraktion, die Hauptfehlerquelle in der gesamten LCMS-Analytik zu sein. Die starken Streuungen können zum einen an dem relativ unerfahrenen Personal, welches die SPE durchführt, liegen. Aber auch die SPE-Arbeitsanweisung, die im Anhang D angefügt ist, sollte auf mögliche Verbesserungen überprüft werden.

Mit diesen starken Streuungen bei sehr kleinen Konzentration von 500 ng/l bis 4000 ng/l, mit denen an der Testzelle und der Pilotanlage SMX-Versuche durchgeführt werden würden, macht es mit der derzeitigen LCMS-Analytik, mit der Festphasenextraktion (SPE) und der Streuung der Versuchsergebnisse wenig Sinn, Versuchsreihen mit Wasser-SMX an der Testzelle bzw. der Pilotanlage durchzuführen. Die Ergebnisse, wie spekulative Rückhalte von über 100 %, hätten eine geringe Aussagekraft über die reale Trennung des Stoffsystems Wasser-SMX an den Membranfiltrationsanlagen.

Deswegen wurde auf eine weiterführende Versuchsdurchführung und Untersuchung des Stoffsystems Wasser-SMX an den Membranfiltrationsanlagen verzichtet.

Um schlussendlich auch Arzneimittel wie das Antibiotikum Sulfamethoxazol durch Membranfiltrationsanlagen trennen zu können und den Erfolg der Trennung nachzuweisen, muss weiterführend das Ziel sein, eine zuverlässigere LCMS-Analytik bzw. vor allem eine bessere Durchführung der Festphasenextraktion (SPE) zu entwickeln.

Nach Rücksprache mit Herrn M. Sc. Jens Heseding könnte bei der SPE-Durchführung ein interner Standard helfen. Dabei handelt es sich um einen Stoff, der eine ähnliche Retentionszeit wie SMX besitzt und der, der vorliegenden Probe mit bekannter Konzentration, hinzugefügt wird. So könnte eine Zugabe von deuteriertem SMX, mit bekannter Konzentration, kurz vor Starten der SPE, dabei helfen, die Verluste bei der SPE besser abschätzen zu können. Das deuterierte SMX (Sulfamethoxazol-D4) zeichnet sich durch eine größere Molmasse, durch Anlagerung von 4 H₂-Molekülen (schwerem Wasserstoff) an das ursprüngliche Sulfamethoxazol, aus. [15]

Im Gegensatz zum ursprünglichen SMX mit 253,28 g/mol besitzt das SMX-D4 demnach mit 257,3 g/mol eine um die Wasserstoffatome gestiegene Molmasse. [22]

Anhand der unterschiedlichen Molmassen können die beiden Stoffe im späteren Verfahrensschritt der LCMS-Analytik der Massenspektrometrie unterschieden werden. Wenn jetzt ein Verlust von ca. 10 % des deuteriertem SMX-D4 durch die gesamte LCMS-Analytik mit SPE-Durchführung dokumentiert wird, kann näherungsweise von einem gleichen Verlust an SMX in der Probe ausgegangen werden. Verluste in der SPE-Durchführung können durch diesen internen Standard vermutlich besser abgeschätzt werden. [15]

6 Zusammenfassung und Ausblick

Abschließend werden die Erkenntnisse der Bachelorarbeit zusammengefasst und in einem Ausblick das weitere Vorgehen sowie weitere interessante Fragestellungen für das PharmCycle-Projekt beschrieben.

Das PharmCycle-Projekt befasst sich mit der Erforschung der Arzneimittelbelastung von Abwässern, mit dem Ziel die potenziellen Gefahren von Arzneimitteln auf die Gewässer und vor allem der Trinkwasserversorgung zu reduzieren. Deswegen ist diese Bachelorarbeit mit der Trennung von Salz-Ionen aus Wasser als Einführung in das Thema der Trennung von Komponenten durch die Membrantechnologie zu sehen. Vor allem durch die einfache Auswertung, über die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeiten im Feed, Retentat und Permeat, dient die Trennung von Salz-Ionen als Einführung in die Thematik der Membrantrennung und gibt Anlagenbedienern die Möglichkeit die Membranfiltrationsanlagen kennen zu lernen, bevor anschließend Wirkstoffe der Arzneimittel getrennt werden. In dieser Bachelorarbeit sollte unter anderem die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse einer Membrantestzelle (TZ) auf die Cross-Flow-Membranfiltrationsanlage (Pilotanlage) untersucht werden.

Generell ist die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse der Leistungsgrößen des Permeatflux und des Rückhalts einer Membrantestzelle auf die Cross-Flow-Membranfiltrationsanlage (Pilotanlage) anhand der Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat nur bedingt möglich.

Dies liegt vor allem an den unterschiedlichen Betriebsweisen der Membranfiltrationsanlagen. So wird die TZ im Batchbetrieb betrieben und die PA in stationären Betrieb betrieben. Dadurch verändern sich in der Membrantestzelle die Leistungsgrößen des Rückhalts und des Permeatflux durch die Aufkonzentrierung mit der Zeit. Dieses Phänomen der Aufkonzentrierung in der TZ konnte an den Permeatflux-Zeit-Verhalten anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid dargestellt und diskutiert werden. Die Aufkonzentrierung verursacht einen erhöhten osmotischen Druck in der TZ mit der Zeit, wodurch die treibende Kraft der Membranfiltration, der effektive Filtrationsdruck, gesenkt wird. Damit verringert der Effekt der Aufkonzentrierung auch den orthogonal zur Membran gerichtete Fluss bzw. den Permeatflux.

Ein Vergleich des Permeatflux-Zeit-Verhaltens, beider in dieser Bachelorarbeit berücksichtigten Stoffsysteme, könnte auch weitere Erkenntnisse bringen. So müssten z. B. die abnehmenden Steigungen der Permeatflux-Zeit-Verläufe anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfats, aufgrund des geringeren Einflusses des osmotischen Drucks bei der Aufkonzentrierung von diesem Salz, kleiner sein, als die abnehmenden Steigungen der Permeatflux-Zeit-Verläufe des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid. Dazu wird auf die Abbildung 4 mit dem Diagramm der osmotischen Drücke der beiden Stoffsysteme in Abhängigkeit der jeweiligen Salzkonzentration verwiesen.

Andererseits unterscheidet sich bei den Betriebsweisen auch die Strömungsführung. So wird die Membran in der TZ bei Batchbetrieb orthogonal zur Membran gerichtet durchströmt, während die Strömung in der PA parallel zur Membran stattfindet. Damit wird der Permeatflux in der TZ durch die Strömungsführung in der TZ verstärkt im Verhältnis zur Strömungsführung der PA.

Zudem ist eine Vergleichbarkeit der Einstellparameter, die für die Überströmung verantwortlich sind, zwischen der Drehzahl der TZ und dem Feedvolumenstrom bzw. der Überströmungsgeschwindigkeit der Membran in der PA schwierig, da die relevante Überströmung über das Wickelmodul schwierig zu berechnen ist. Es könnte hier auch interessant sein, dass Strömungsverhalten der Testzelle incl. der Strömungsstörern am Tankdeckel und der Rührerdrehzahl bei verschiedenen Drehzahlen im Rahmen eines Projektes im Studienfach „Angewandte Numerische Simulation fluiddynamischer Systeme“ näher zu beleuchtet. Wie verhält sich die Strömung oberhalb der Röhreinheit, aber vor allem auch zwischen der Flachmembran und der Röhreinheit. Eine Simulation könnte bessere Erkenntnisse über das tatsächliche Strömungsverhalten in der Testzelle liefern.

Bei den Versuchsergebnissen der Membranfiltrationsanlagen lassen sich lediglich ähnliche Verläufe des Rückhalts und des Permeatflux erkennen. So konnte die lineare Beziehung zwischen dem Transmembrandruck und dem Permeatflux in allen Diagrammen bestätigt werden. Der stärkere Einfluss des osmotischen Drucks, mit Zunahme der angesetzten Feedkonzentration, auf den daraus sinkenden Permeatflux wurde diskutiert und konnte bestätigt werden. Allgemein ist der Permeatflux in der TZ, aufgrund der Strömungsführung, in den meisten Fällen größer, als in der PA. Auch die Phänomene der Deckschichtbildung und Konzentrationspolarisation konnten anhand der Versuchsergebnisse der beiden Nanofiltrationsmembranen an den Membranfiltrationsanlagen beschrieben und diskutiert werden. So sinkt z. B. mit größerer Deckschicht der Permeatflux in der jeweiligen Membranfiltrationsanlage.

Bei der Leistungsgröße des Rückhalts konnte das Phänomen der Ionenselektivität der Membranen anhand der Diagramme gezeigt werden. So waren die Rückhalte beim Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat mit meist über 97 % größer, als beim Stoffsystem Wasser-Natriumsulfat. Die Ionenselektivität der Nanofiltrationsmembranen lässt vor allem die zweiwertigen Sulfat-Anionen nicht in die Membran eindringen oder durch die Membran permeieren, während die Magnesium-Kationen zum Ladungsausgleich, mit negativen auf die Membran aufgebrauchten Ladungsträgern, von der Membran gebunden werden. Dadurch gelangen nur wenige Ionen des zweiwertigen Salzes Magnesiumsulfat in den Permeatstrom und daraus folgt, dass der Rückhalt groß ist.

Gerade bei der Verwendung der NF270-Membran konnten bei beiden Stoffsystemen unterschiedliche Verläufe des Rückhalts an der TZ und der PA beobachtet werden. So strebt der Rückhalt bei steigendem Transmembrandruck in der PA, bei Verwendung von Wickelmodulen, einem Grenzwert entgegen, während der Rückhalt in der TZ mit steigendem TMP sinkt. Der Anstieg des Rückhalts lässt sich durch eine Buchrecherche bestätigen. So ist der konvektive Wasserfluss mit steigendem TMP groß gegenüber den diffusiven Ionentransport und damit sinkt der Salzfluss, was dazu führt, dass die Permeatkonzentration sinkt und der Rückhalt steigt. [5, p. 296]

Der sinkende Rückhalt mit steigendem TMP bei Verwendung der NF270-Flachmembran in der TZ lässt sich nur über Vermutungen erklären. Einerseits kann wieder die Betriebsweise und die daraus resultierende Aufkonzentrierung die Ursache sein. So steigt, durch die Aufkonzentrierung in der TZ, die Konzentrationsdifferenz zwischen den Membranseiten und damit die treibende Kraft für den Stoffaustausch. Als Folge erhöht sich der Salzfluss durch die Membran und der Rückhalt sinkt.

Andererseits ist durch die größere Porenstruktur der NF270-Membran der Membranwiderstand klein und der Permeatfluss ist sehr groß sein. Durch den sehr großen Permeatfluss könnte es sein, dass die auf die Flachmembran aufgetragenen negativen Ladungsträger schwieriger in Wechselwirkung mit den Anionen und Kationen des Salzes treten. Die geringere Wechselwirkung der negativen Ladungsträger hätte zur Folge, dass Anionen weniger von der Membran abgewiesen werden und Kationen weniger gebunden werden, wodurch beide Salz-Ionen größere Chancen haben, durch die Membran mit dem Permeatfluss ins Permeat zu gelangen und der Rückhalt sinkt.

Zum Thema der LCMS-Analytik konnten auch in dieser Bachelorarbeit Erkenntnisse, bezüglich der Streuung und damit der Zuverlässigkeit einzelner Verfahrensschritte der LCMS-Analytik, gewonnen werden. So konnten anhand der Variationskoeffizienten von Probenergebnissen mit einer LCMS-Analytik mit einer notwendigen Festphasenextraktion (SPE) und Proben mit einer LCMS-Analytik ohne SPE festgestellt werden, dass die Streuung bei einer LCMS-Analytik mit SPE um einiges größer ist, als mit einer LCMS-Analytik ohne SPE. Mit Variationskoeffizienten von 18,67 % bei einer Aufkonzentrierung mit der derzeitigen SPE-Durchführung und einem Variationskoeffizienten von 1,46 % ohne einer notwendigen Aufkonzentrierung mit SPE, kann davon ausgegangen werden, dass die Schwachstelle der LCMS-Analytik derzeit die SPE-Aufkonzentrierung nach der derzeitigen Anleitung ist.

Um schlussendlich auch Arzneimittel, wie das Antibiotikum Sulfamethoxazol (SMX), durch Membranfiltrationsanlagen trennen zu können, muss weiterführend das Ziel sein, eine bessere LCMS-Analytik bzw. vor allem eine bessere Durchführung der Festphasenextraktion (SPE), als Schwachstelle der gesamten LCMS-Analytik, zu entwickeln. Wie in der Einleitung beschrieben, macht es mit der derzeitigen SPE und der Streuung der Versuchsergebnisse wenig Sinn, Versuchsreihen mit Wasser-SMX an der TZ bzw. der PA durchzuführen. Die Ergebnisse, wie spekulative Rückhalte von über 100 %, hätten eine geringe Aussagekraft über die reale Trennung von SMX an den Membranfiltrationsanlagen.

Nach Rücksprache mit Herrn M.Sc. Jens Heseding könnte bei der SPE-Durchführung ein interner Standard, wie z. B. deuteriertes SMX-D4, helfen, um Verluste von SMX in der Probe, verursacht durch die SPE-Durchführung, besser abschätzen zu können. Das deuterierte SMX-D4 unterscheidet sich durch Anlagerung von schwerem Wasserstoff an der Molmasse von SMX, wodurch SMX-D4 und SMX in der Massenspektrometrie unterscheidbar sind. Wenn jetzt ein Verlust von ca. 10 % des deuterierten SMX-D4 durch die SPE-Durchführung dokumentiert wird, kann näherungsweise von einem gleichen Verlust an SMX in der Probe ausgegangen werden.

In einem Studienprojekt soll nun die gesamte LCMS-Analytik auf mögliche Fehlerquellen untersucht werden. Dabei sind die Implementierung eines internen Standards und die Bewertung der Fehlereinflussmöglichkeiten Ziele des Studienprojekts.

Bevor die LCMS-Analytik verbessert und die mögliche Einführung eines internen Standards realisiert werden kann, kann im Rahmen des PharmCycle-Projektes, mit pharmazeutischen Peptiden ein biotechnologisch hergestellter Wirkstoff in Arzneimitteln an der TZ untersucht werden.

Peptide sind Moleküle, die aus mehreren Aminosäuren aufgebaut sind. Ein im PharmCycle-Projekt schon verwendetes Peptid ist Aspidasept® (Pep19-2,5), welches aus 20 Aminosäuren besteht und antimikrobielle sowie antiseptische Wirkungen zeigt. Bei der Analytik von Peptiden ist derzeit keine SPE und HPLC Kopplung mit Massenspektrometrie notwendig. Die Analytik umfasst lediglich eine Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), wie sie in Kapitel 2.8 als Verfahrensschritt der LCMS-Analytik, beschrieben wurde. Nach den Erfahrungen einiger PharmCycle-Mitarbeiter streuen die Analytikergebnisse mit 4 - 5 % wesentlich weniger, als bei der LCMS-Analytik mit Streuungen von 16 – 19 % bei Sulfamethoxazol. [23]

Mit dieser geringeren Streuung der Versuchsergebnisse könnte die Durchführung von Versuchen an der TZ bezüglich des Peptids Aspidasept® (Pep19-2,5) sinnvoll sein, um erste Erkenntnisse, über die Eignung einer Membranfiltrationsanlage bezüglich der Trennung von Arzneimitteln bzw. Antibiotika, zu erlangen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Clara, O. Gans, F. Humer, S. Weiß und I. Zieritz, Report-0258: Antibiotika im Grundwasser: Sondermessprogramm im Rahmen der Gewässerzustandsüberwachungsverordnung, Wien: Umweltbundesamt GmbH, 2010.
- [2] PharmCycle, Plakat mit einer Übersicht des PharmCycle-Projekts, Hamburg / Lüneburg: PharmCycle, 2016.
- [3] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer und K. Kratz, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment: Science of the Total Environment vol. 225, no. 1-2, Seiten 109-118, Amsterdam, Niederlande: Elsevier B.V., 1999.
- [4] I. Hanke, H. Singer, C. McArdell, D. Traber, M. Brennwald, T. Herold, R. Mural, R. Oechslin und R. Kipfer, Arzneimittel und Pestizide im Grundwasser. Gas, Wasser, Abwasser (GWA), 3, Seiten 187-196, Dübendorf, Schweiz: Environmental Chemistry UCHEM, 2007.
- [5] T. Melin und R. Rautenbach, Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung 3. Auflage, Heidelberg: Springer, 2007.
- [6] Dr. Ing. Falk Beyer, Datenbankunterstützte, wissensbasierte apparate- und verfahrenstechnische Auslegung von Anlagen zur Ultrafiltration, Düsseldorf: VDI Verlag GmbH, 1999.
- [7] MMS AG Membrane Systems, Betriebsanleitung - MemTester, Urdorf, Schweiz: MMS AG Membrane Systems, 2016.
- [8] P. Prádànos, J. Abajo, J. de la Campa und A. Hernández, A comparative analysis of flux limit models for ultrafiltration membranes: Journal of Membrane Science Volume 108, Seiten 129-142, Amsterdam, Niederlande: Elsevier B.V., 1995.
- [9] M. Dal-Cin, F. McLellan, C. Striez, C. Tam, T. Tweddle und A. Kumar, Membrane performance with a pulp mill effluent: Relative contributions of fouling mechanisms: Journal of Membrane Science Volume 120, Seiten 279-288, Amsterdam, Niederland: Elsevier B.V., 1996.
- [10] R. Benedix, Bauchemie für das Bachelor-Studium, Wiesbaden: Springer, 2014.
- [11] J. Demmer, Interviewee, *Meeting zu Versuchsergebnissen der Testzelle mit der NF90-Membran bezüglich des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid*. [Interview]. 5. 9. 2017.
- [12] KOCH International, Firmenprospekt, Massachusetts (USA): KOCH International.

- [13] J. Demmer, M. Bröhan und S. Dellien, Standardarbeitsanweisung: Benutzung der Membranfiltrationsanlage, Hamburg-Bergedorf, Deutschland: HAW-Hamburg, 2016.
- [14] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik 2*, Berlin, Deutschland: Springer-Verlag, 1994.
- [15] J. Heseding, Interviewee, *Vom Autor geführtes Interview zu offenen Fragen bezüglich der Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LCMS)*. [Interview]. 17. 11. 2017.
- [16] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2004.
- [17] T. Welsch, G. Mayr und N. Lammers, *InCom-Sonderband Chromatography*, Düsseldorf: InCom, 1997.
- [18] J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, Heidelberg: Springer, 2012.
- [19] G. J. Eppert, *Flüssigchromatographie*, Braunschweig/Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1997.
- [20] PharmCycle-Projekt, *RI-Fließbilder der Testzelle und der Pilotanlage*, Hamburg: PharmCycle, 2017.
- [21] SIMA-tec GmbH, *Dokumentation und Benutzungsanweisung: "Membrantestanlage PSta15-SPS"*, Schwalmatal, Deutschland: SIMA-tec GmbH, 2016.
- [22] Alsachim a Shimadzu Group Company, „Stoffinformationen zu SMX und SMX-D4,“ 2017. [Online]. Available: <https://www.alsachim.com/product-C3834-glo.bal-Sulfamethoxazole-D4.html>. [Zugriff am 25. 11. 2017].
- [23] S. Allers, Interviewee, *Vom Autor geführtes Interview zu offenen Fragen bezüglich des Arzneimittelwirkstoffs der Peptide beziehungsweise Aspidasept® (Pep19-2,5)*. [Interview]. 27. 11. 2017.
- [24] L. Cordts, *Experimentelle Versuchsergebnisse der Testzelle der NF90- und NF270-Membran bezüglich des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat*, Hamburg: HAW Hamburg, 2017.
- [25] DOW FILMTEC™ Membranes, „Produktinformationen zu den NF90- und NF270-Nanofiltrationsmembranen von DOW FILMTEC™,“ The Dow Chemical Company, 2017.
- [26] Jens Heseding erarbeitet in Kooperation mit der Leuphana Universität Lüneburg, *Abwasseranalytik: SPE-Arbeitsanweisung*, Hamburg: PharmCycle-Projekt, 2017.

Anhang A: Ermittelte Daten der durchgeführten Versuchsreihen

Wasser-Natriumchlorid

Tabelle 12: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran an der TZ anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid

<i>Autor</i>	<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Versuchsart</i>	<i>c</i> [g/l]	<i>n</i> [U/min]	<i>p</i> [bar]	<i>Zeit</i> [h]	<i>Permeatflux</i> [l/(h m ²)]	<i>c_{Feed}</i> [g/l]	<i>c_{Permeat}</i> [g/l]	<i>c_{Retenat}</i> [g/l]	<i>Rückhalt</i> [%]
Albers	1	Referenzversuch	0	100	10	00:33:01	64,8958	-	-	-	-
	2	Konzentrationsvariationsversuch	1	200	10	00:38:31	55,6279	1,0357	0,1799	1,2584	84,31
	3	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	200	10	00:48:05	44,5597	2,5103	0,4258	3,0395	84,66
	4	Konzentrationsvariationsversuch	5	200	10	01:05:25	32,7751	5,0114	0,9928	6,0602	82,07
	5	Konzentrationsvariationsversuch	10	200	10	03:02:48	11,7243	9,9927	2,0673	12,0910	81,28
	6	Referenzversuch	0	100	10	00:37:09	57,6853	-	-	-	-
	7	Druckvariationsversuch	2,5	200	16	00:30:31	70,2242	2,5371	0,2521	3,1048	91,06
	8	Druckvariationsversuch	2,5	200	14	00:35:43	59,9918	2,5479	0,2541	3,1484	91,08
	9	Druckvariationsversuch	2,5	200	12	00:42:45	50,1198	2,5425	0,2814	3,1157	90,05
	10	Druckvariationsversuch	2,5	200	10	00:52:22	40,9170	2,5479	0,3092	3,1211	89,09
	11	Druckvariationsversuch	2,5	200	8	01:10:01	30,6111	2,5586	0,3462	3,1320	87,83
	12	Druckvariationsversuch	2,5	200	6	01:38:41	21,7219	2,5425	0,4110	3,0994	85,43
	13	Referenzversuch	0	100	10	00:35:51	59,8123	-	-	-	-
	14	Drehzahlvariationsversuch	2,5	700	10	01:57:28	18,2428	2,5747	1,1961	2,6932	54,59
	15	Drehzahlvariationsversuch	2,5	600	10	01:40:28	21,3412	2,5479	0,8615	3,0015	68,95
	16	Drehzahlvariationsversuch	2,5	400	10	00:50:41	42,2324	2,5318	0,2475	3,1103	91,23
	17	Drehzahlvariationsversuch	2,5	200	10	00:53:40	39,9434	2,5640	0,2379	3,1593	91,69
	18	Drehzahlvariationsversuch	2,5	100	10	00:53:42	39,9094	2,5210	0,2435	3,1157	91,36
	19	Referenzversuch	0	100	10	00:34:32	62,0711	-	-	-	-

Tabelle 13: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran an der TZ anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid

<i>Autor</i>	<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Versuchsart</i>	<i>c</i> [g/l]	<i>n</i> [U/min]	<i>p</i> [bar]	<i>Zeit</i> [h]	<i>Permeatflux</i> [l/(h m ²)]	<i>C_{Feed}</i> [g/l]	<i>C_{Permeat}</i> [g/l]	<i>C_{Retentat}</i> [g/l]	<i>Rückhalt</i> [%]
Albers	1	Referenzversuch	0	100	10	00:09:50	217,9373	-	-	-	-
	2	Konzentrationsvariationsversuch	1	200	10	00:10:11	210,4552	1,0408	0,7046	1,1132	34,58
	3	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	200	10	00:12:43	168,7235	2,5264	1,7659	2,7093	32,54
	4	Konzentrationsvariationsversuch	5	200	10	00:12:54	166,2674	5,0398	4,0177	5,2616	22,00
	5	Konzentrationsvariationsversuch	10	200	10	00:16:08	132,8377	9,9680	8,0997	10,3393	20,23
	6	Referenzversuch	0	100	10	00:09:29	226,0733	-	-	-	-
	7	Druckvariationsversuch	2,5	200	16	00:07:53	272,0332	2,5210	1,9719	2,6285	23,42
	8	Druckvariationsversuch	2,5	200	14	00:09:08	234,5748	2,5371	1,9613	2,6393	24,22
	9	Druckvariationsversuch	2,5	200	12	00:10:27	205,0376	2,5318	1,9348	2,6662	25,55
	10	Druckvariationsversuch	2,5	200	10	00:12:24	172,7972	2,5264	1,8873	2,6716	27,38
	11	Druckvariationsversuch	2,5	200	8	00:15:59	134,1111	2,5264	1,8186	2,6608	29,88
	12	Druckvariationsversuch	2,5	200	6	00:22:08	96,8681	2,5103	1,8186	2,6770	29,88
	13	Referenzversuch	0	100	10	00:09:52	217,4247	-	-	-	-
	14	Drehzahlvariationsversuch	2,5	700	10	00:13:00	164,9390	2,5318	2,4406	2,5049	3,09
	15	Drehzahlvariationsversuch	2,5	600	10	00:13:00	164,9670	2,5318	2,5049	2,5157	0,74
	16	Drehzahlvariationsversuch	2,5	400	10	00:13:00	164,9374	2,5103	1,5558	2,7363	40,69
	17	Drehzahlvariationsversuch	2,5	200	10	00:13:19	161,0007	2,5210	1,7765	2,6824	31,72
	18	Drehzahlvariationsversuch	2,5	100	10	00:13:07	163,4507	2,5264	2,0461	2,6285	20,62
	19	Referenzversuch	0	100	10	00:10:04	213,0667	-	-	-	-

Tabelle 14: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran an der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid

<i>Autor</i>	<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Versuchsart</i>	<i>c</i> [g/l]	\dot{V}_{Feed} [l/h]	<i>p</i> [bar]	<i>Permeatflux</i> [l/(h m ²)]	<i>c_{Feed}</i> [g/l]	<i>c_{Permeat}</i> [g/l]	<i>c_{Retentat}</i> [g/l]	<i>Rückhalt</i> [%]
Albers	1	Referenzversuch	0	670	10	66,63	-	-	-	-
	2	Konzentrationsvariationsversuch	1	1000	10	62,23	1,036	0,053	1,217	95,28
	3	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	1000	10	50,85	2,553	0,120	2,915	95,61
	4	Konzentrationsvariationsversuch	5	1000	10	37,50	5,000	0,257	5,467	95,10
	5	Konzentrationsvariationsversuch	10	1000	10	15,62	9,999	0,993	10,277	90,21
	6	Referenzversuch	0	670	10	68,33	-	-	-	-
	7	Druckvariationsversuch	2,5	1000	14	74,88	2,537	0,094	3,088	96,66
	8	Druckvariationsversuch	2,5	1000	12	63,35	2,532	0,106	2,974	96,14
	9	Druckvariationsversuch	2,5	1000	10	51,85	2,532	0,117	2,861	95,66
	10	Druckvariationsversuch	2,5	1000	8	40,12	2,521	0,136	2,779	94,88
	11	Druckvariationsversuch	2,5	1000	6	26,92	2,532	0,158	2,677	93,92
	12	Referenzversuch	0	670	10	68,51	-	-	-	-
	13	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1400	10	52,08	2,548	0,118	2,801	95,59
	14	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1200	10	51,62	2,543	0,117	2,828	95,62
	15	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1000	10	51,65	2,543	0,116	2,882	95,72
	16	Volumenstromvariationsversuch	2,5	800	10	50,65	2,543	0,126	2,996	95,45
	17	Volumenstromvariationsversuch	2,5	670	10	50,69	2,526	0,130	3,083	95,36
	18	Referenzversuch	0	670	10	70,70	-	-	-	-

Tabelle 15: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran an der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid

<i>Autor</i>	<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Versuchsart</i>	<i>c</i> [g/l]	\dot{V}_{Feed} [l/h]	<i>p</i> [bar]	<i>Permeatflux</i> [l/(h m ²)]	<i>c_{Feed}</i> [g/l]	<i>c_{Permeat}</i> [g/l]	<i>c_{Retentat}</i> [g/l]	<i>Rückhalt</i> [%]
Albers	1	Referenzversuch	0	670	10	95,62	-	-	-	-
	2	Konzentrationsvariationsversuch	1	1000	10	89,35	1,036	0,350	1,279	69,74
	3	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	1000	10	78,88	2,569	0,902	2,985	67,52
	4	Konzentrationsvariationsversuch	5	1000	10	67,65	5,006	2,179	5,634	59,04
	5	Konzentrationsvariationsversuch	10	1000	10	52,27	10,011	5,210	10,638	49,53
	6	Referenzversuch	0	670	10	95,99	-	-	-	-
	7	Druckvariationsversuch	2,5	1000	14	111,38	2,543	0,830	3,268	71,43
	8	Druckvariationsversuch	2,5	1000	12	93,62	2,521	0,815	3,088	70,95
	9	Druckvariationsversuch	2,5	1000	10	77,31	2,526	0,800	2,964	70,86
	10	Druckvariationsversuch	2,5	1000	8	61,42	2,532	0,933	2,834	65,24
	11	Druckvariationsversuch	2,5	1000	6	44,81	2,537	1,056	2,726	59,86
	12	Referenzversuch	0	670	10	96,08	-	-	-	-
	13	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1400	10	79,50	2,537	0,835	2,823	68,85
	14	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1200	10	78,46	2,532	0,857	2,909	68,48
	15	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1000	10	77,23	2,532	0,772	3,023	72,20
	16	Volumenstromvariationsversuch	2,5	800	10	78,88	2,521	1,012	3,105	64,03
	17	Volumenstromvariationsversuch	2,5	670	10	80,00	2,543	1,098	3,099	61,09
	18	Referenzversuch	0	670	10	96,04	-	-	-	-

Wasser-Magnesiumsulfat

Tabelle 16: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran an der TZ anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat [24]

<i>Autor</i>	<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Versuchsart</i>	<i>c</i> [g/l]	<i>n</i> [U/min]	<i>p</i> [bar]	<i>Zeit</i> [h]	<i>Permeatflux</i> [l/(h m ²)]	<i>c_{Feed}</i> [g/l]	<i>c_{Permeat}</i> [g/l]	<i>c_{Retentat}</i> [g/l]	<i>Rückhalt</i> [%]
Cordts	1	Referenzversuch	0	100	10	00:26:46	80,11	-	-	-	-
	2	Konzentrationsvariationsversuch	1	200	10	00:32:48	65,37	1,128	0,039	1,381	96,90
	3	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	200	10	00:42:14	50,77	2,517	0,065	3,128	97,70
	4	Konzentrationsvariationsversuch	5	200	10	00:50:47	42,21	4,930	0,108	6,196	98,05
	5	Konzentrationsvariationsversuch	10	200	10	01:10:00	30,62	9,847	0,189	12,435	98,30
	6	Referenzversuch	0	100	10	00:32:43	65,52	-	-	-	-
	7	Druckvariationsversuch	2,5	200	16	00:27:41	77,46	2,507	0,063	3,128	97,78
	8	Druckvariationsversuch	2,5	200	14	00:31:38	67,79	2,507	0,061	3,128	97,83
	9	Druckvariationsversuch	2,5	200	12	00:34:18	62,51	2,517	0,058	3,128	97,94
	10	Druckvariationsversuch	2,5	200	10	00:41:33	51,59	2,517	0,063	3,138	97,77
	11	Druckvariationsversuch	2,5	200	8	00:53:40	39,93	2,517	0,062	3,138	97,82
	12	Druckvariationsversuch	2,5	200	6	01:11:16	30,09	2,517	0,062	3,128	97,82
	13	Referenzversuch	0	100	10	00:30:13	70,91	-	-	-	-
	14	Drehzahlvariationsversuch	2,5	700	10	-	-	-	-	-	-
	15	Drehzahlvariationsversuch	2,5	600	10	-	-	-	-	-	-
	16	Drehzahlvariationsversuch	2,5	400	10	00:38:23	55,86	2,517	0,044	3,128	98,43
	17	Drehzahlvariationsversuch	2,5	200	10	00:41:24	51,82	2,517	0,061	3,149	97,84
	18	Drehzahlvariationsversuch	2,5	100	10	00:46:27	46,16	2,517	0,068	3,138	97,58
	19	Referenzversuch	0	100	10	00:32:57	65,09	-	-	-	-

Tabelle 17: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran an der TZ anhand des Stoffsystem Wasser-Magnesiumsulfat [24]

<i>Autor</i>	<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Versuchsart</i>	<i>c</i> [g/l]	<i>n</i> [U/min]	<i>p</i> [bar]	<i>Zeit</i> [h]	<i>Permeatflux</i> [l/(h m ²)]	<i>C_{Feed}</i> [g/l]	<i>C_{Permeat}</i> [g/l]	<i>C_{Retentat}</i> [g/l]	<i>Rückhalt</i> [%]
Cordts	1	Referenzversuch	0	100	10	00:11:52	180,95	-	-	-	-
	2	Konzentrationsvariationsversuch	1	200	10	00:16:47	127,81	1,086	0,116	1,322	90,35
	3	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	200	10	00:20:48	103,12	2,507	0,221	3,106	92,12
	4	Konzentrationsvariationsversuch	5	200	10	00:27:49	77,13	4,918	0,379	6,119	93,14
	5	Konzentrationsvariationsversuch	10	200	10	00:39:57	53,68	9,862	0,693	12,327	93,76
	6	Referenzversuch	0	100	10	00:12:09	176,59	-	-	-	-
	7	Druckvariationsversuch	2,5	200	16	00:14:42	145,99	2,517	0,288	3,095	89,73
	8	Druckvariationsversuch	2,5	200	14	00:16:58	126,48	2,517	0,269	3,095	90,41
	9	Druckvariationsversuch	2,5	200	12	00:19:33	109,73	2,517	0,238	3,095	91,51
	10	Druckvariationsversuch	2,5	200	10	00:22:36	94,92	2,517	0,205	3,106	92,69
	11	Druckvariationsversuch	2,5	200	8	00:29:58	71,60	2,528	0,197	3,117	93,04
	12	Druckvariationsversuch	2,5	200	6	00:39:45	53,98	2,517	0,191	3,117	93,24
	13	Referenzversuch	0	100	10	00:12:57	165,89	-	-	-	-
	14	Drehzahlvariationsversuch	2,5	700	10	-	-	-	-	-	-
	15	Drehzahlvariationsversuch	2,5	600	10	-	-	-	-	-	-
	16	Drehzahlvariationsversuch	2,5	400	10	00:22:11	96,65	2,517	0,159	3,138	94,36
	17	Drehzahlvariationsversuch	2,5	200	10	00:24:22	88,03	2,517	0,214	3,106	92,40
	18	Drehzahlvariationsversuch	2,5	100	10	00:27:40	77,53	2,517	0,306	3,084	89,06
	19	Referenzversuch	0	100	10	00:12:56	166,09	-	-	-	-

Tabelle 18: Betrachtung der Leistung der NF90-Membran an der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat

<i>Autor</i>	<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Versuchsart</i>	<i>c</i> [g/l]	\dot{V}_{Feed} [l/h]	<i>p</i> [bar]	<i>Permeatflux</i> [l/(h m ²)]	<i>c_{Feed}</i> [g/l]	<i>c_{Permeat}</i> [g/l]	<i>c_{Retentat}</i> [g/l]	<i>Rückhalt</i> [%]
Albers	1	Referenzversuch	0	670	10	44,40	-	-	-	-
	2	Konzentrationsvariationsversuch	1	1000	10	42,05	1,037	0,0100	1,184	99,10
	3	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	1000	10	40,59	2,425	0,0112	2,786	99,57
	4	Konzentrationsvariationsversuch	5	1000	10	36,45	4,922	0,0149	5,592	99,72
	5	Konzentrationsvariationsversuch	10	1000	10	29,67	10,201	0,0237	11,331	99,78
	6	Referenzversuch	0	670	10	43,87	-	-	-	-
	7	Druckvariationsversuch	2,5	1000	14	56,92	2,391	0,0108	2,916	99,59
	8	Druckvariationsversuch	2,5	1000	12	50,04	2,393	0,0108	2,835	99,59
	9	Druckvariationsversuch	2,5	1000	10	39,82	2,389	0,0111	2,737	99,57
	10	Druckvariationsversuch	2,5	1000	8	32,52	2,510	0,0118	2,796	99,56
	11	Druckvariationsversuch	2,5	1000	6	23,84	2,408	0,0122	2,603	99,51
	12	Referenzversuch	0	670	10	44,45	-	-	-	-
	13	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1400	10	41,46	2,430	0,0110	2,682	99,57
	14	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1200	10	40,66	2,396	0,0113	2,685	99,55
	15	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1000	10	40,95	2,455	0,0128	2,822	99,51
	16	Volumenstromvariationsversuch	2,5	800	10	40,34	2,367	0,0126	2,821	99,51
	17	Volumenstromvariationsversuch	2,5	670	10	40,35	2,386	0,0149	2,939	99,44
	18	Referenzversuch	0	670	10	45,09	-	-	-	-

Tabelle 19: Betrachtung der Leistung der NF270-Membran an der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Magnesiumsulfat

<i>Autor</i>	<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Versuchsart</i>	<i>c</i> [g/l]	\dot{V}_{Feed} [l/h]	<i>p</i> [bar]	<i>Permeatflux</i> [l/(h m ²)]	<i>c_{Feed}</i> [g/l]	<i>c_{Permeat}</i> [g/l]	<i>c_{Retentat}</i> [g/l]	<i>Rückhalt</i> [%]
Albers	1	Referenzversuch	0	670	10	100,07				
	2	Konzentrationsvariationsversuch	1	1000	10	91,21	0,954	0,0115	1,297-	98,98
	3	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	1000	10	80,36	2,391	0,0133	3,199	99,52
	4	Konzentrationsvariationsversuch	5	1000	10	67,05	4,981	0,0162	6,367	99,71
	5	Konzentrationsvariationsversuch	10	1000	10	54,05	10,252	0,0268	12,439	99,76
	6	Referenzversuch	0	670	10	98,08	-	-	-	-
	7	Druckvariationsversuch	2,5	1000	14	110,03	2,430	0,0126	3,655	99,56
	8	Druckvariationsversuch	2,5	1000	12	94,32	2,457	0,0133	3,501	99,55
	9	Druckvariationsversuch	2,5	1000	10	81,62	2,415	0,0133	3,250	99,53
	10	Druckvariationsversuch	2,5	1000	8	68,36	2,428	0,0145	3,086	99,47
	11	Druckvariationsversuch	2,5	1000	6	52,40	2,473	0,0172	2,961	99,37
	12	Referenzversuch	0	670	10	97,01	-	-	-	-
	13	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1400	10	82,02	2,501	0,0125	3,062	99,55
	14	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1200	10	78,87	2,448	0,0125	3,082	99,55
	15	Volumenstromvariationsversuch	2,5	1000	10	78,67	2,425	0,0128	3,237	99,55
	16	Volumenstromvariationsversuch	2,5	800	10	76,95	2,425	0,0135	3,473	99,54
	17	Volumenstromvariationsversuch	2,5	670	10	76,22	2,492	0,0143	3,839	99,55
	18	Referenzversuch	0	670	10	92,74	-	-	-	-

Anhang B: Ermittelte Daten zu sonstigen Diagrammen

Tabelle 20: Ermittelte Totvolumen bei der Durchführung der Versuchsreihen der PA anhand des Stoffsystems Wasser-Natriumchlorid

<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Totvolumen [l]</i>	<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Totvolumen [l]</i>
1	11,481	18	11,892
2	10,056	19	10,939
3	9,772	20	10,573
4	10,534	21	10,662
5	8,647	22	10,753
6	10,783	23	10,507
7	10,097	24	10,443
8	9,999	25	10,248
9	8,008	26	10,334
10	11,012	27	10,355
11	11,085	28	11,166
12	9,775	29	10,722
13	10,744	30	9,448
14	9,835	31	9,874
15	10,692	32	11,432
16	11,644	33	10,658
17	8,143	34	11,642

Tabelle 21: Messwerte der Dreifachbestimmung für die Stoffsysteme Wasser-Natriumchlorid und Wasser-Magnesiumsulfat [24]

c_m [g/l]	χ_{NaCl} [mS/cm]	χ_{MgSO_4} [mS/cm]
0	0,0075	0,0075
0,2	0,43	-
0,5	1,054	-
1,00	2,0267	1,3810
2,50	4,8700	2,8675
5,00	9,3500	5,0333
7,50	13,6533	-
10,00	17,7650	8,7333
12,50	21,7667	-
15,00	25,7333	12,0533
20,00	33,3000	15,0533
40,00	62,0000	-

Tabelle 22: Ermittelte Leistungsgrößen der Konzentrationsvariationsversuche an der PA bezüglich des Einfluss des VE-Wassers auf die Leistungsgrößen (zu Abbildung 35)

<i>Autor</i>	<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Versuchsart</i>	<i>c</i> [g/l]	\dot{V}_{Feed} [l/h]	<i>p</i> [bar]	<i>Permeatflux</i> [l/(h m ²)]	<i>c_{Feed}</i> [g/l]	<i>c_{Permeat}</i> [g/l]	<i>c_{Retentat}</i> [g/l]	<i>Rückhalt</i> [-]
Nicht frisches VE- Wasser	2	Konzentrationsvariationsversuch	1	1000	10	89,90	1,036	0,533	1,420	0,566
	3	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	1000	10	96,13	2,559	1,212	3,094	0,571
	4	Konzentrationsvariationsversuch	5	1000	10	71,23	4,994	2,596	5,525	0,506
	5	Konzentrationsvariationsversuch	10	1000	10	57,00	10,036	5,376	10,358	0,473
Frisches VE-Wasser	2	Konzentrationsvariationsversuch	1	1000	10	89,32	1,036	0,350	1,279	0,697
	3	Konzentrationsvariationsversuch	2,5	1000	10	78,88	2,569	0,902	2,985	0,675
	4	Konzentrationsvariationsversuch	5	1000	10	67,65	5,006	2,179	5,634	0,590
	5	Konzentrationsvariationsversuch	10	1000	10	52,27	10,011	5,210	10,638	0,495

Anhang C: Produktinformationen der DOW FILMTEC™ Membranen

Product Information



FILMTEC™ Membranes

Nanofiltration Elements Available for Pilot Testing

For pilot testing, the following nanofiltration elements are available.

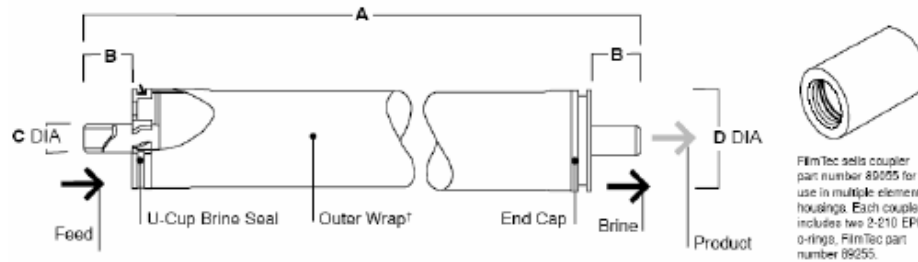
Product	Application
NF200	Medium to high salt passage, medium calcium passage (50-65%), high atrazine rejection (95%) and high TOC rejection.
NF270	High salt passage, medium calcium passage (40-60%) and high TOC removal.
NF90	High salt removal (90%), high iron removal, pesticide, herbicide removal and TOC removal.

Product Specifications

Product	Nominal Active Surface Area (ft ² (m ²))	GMID	Product Water (gpd)	Flow Rate (L/h)	Solute Passage (%)	Atrazine Passage (%)
NF200-2540	28 (2.6)	89592	CaCl ₂	86.7	50-65	< 7
			MgSO ₄	72.5	< 3	
NF200-4040	82 (7.6)	89198	CaCl ₂	252.3	50-65	< 7
			MgSO ₄	212.9	< 3	
NF270-2540	28 (2.6)	149986	CaCl ₂	157.7	40-60	
			MgSO ₄	134	< 3	
NF270-4040	82 (7.6)	149987	CaCl ₂	461.3	40-60	
			MgSO ₄	394.3	< 3	
NF90-2540	28 (2.6)	149982	NaCl	82.8	5-15	
			MgSO ₄	94.6	< 3	
NF90-4040	82 (7.6)	149983	NaCl	220.8	5-15	
			MgSO ₄	291.7	< 3	

- Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions:
 500 ppm CaCl₂, 70 psi (0.5 MPa), 77°F (25°C) and 15% recovery.
 2,000 ppm MgSO₄, 70 psi (0.5 MPa), 77°F (25°C) and recovery as indicated below.
 2,000 ppm NaCl, 70 psi (0.5 MPa), 77°F (25°C) and recovery as indicated below
- Flow rates for individual elements may vary +/- 25%.

Figure 1



Product	Single Element Recovery	Dimensions – Inches (mm)			
		A	B	C	D
2540 Configuration ⁵	15%	40 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.401 (61)
4040 Configuration ⁶	15%	40 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.913 (99.4)

- Consult the most recent Design Guidelines for multiple element applications and recommended element recovery rates for various feed sources. 1 inch = 25.4 mm
- Element to fit 2.45-inch (62 mm) I.D. pressure vessel.
- Element to fit 4.00-inch (102 mm) I.D. pressure vessel.
- Tape outer wrap for 2540 configuration and fiberglass outer wrap for 4040 configuration.

Abbildung 36: Produktinformationen der Nanofiltrationsmembranen von DOW FILMTEC™ [25]

Product Information

**FILMTEC™ Membranes**

FILMTEC NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems

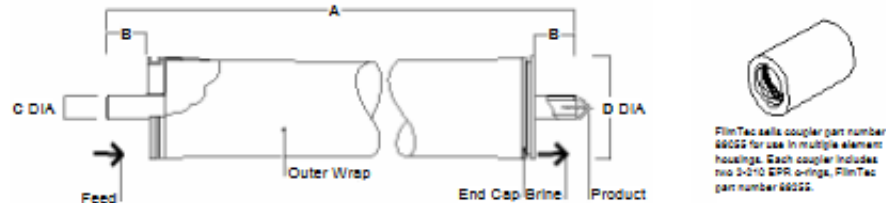
Features

The FILMTEC™ NF270 membrane elements are ideal for removing a high percentage of TOC and THM precursors with medium to high salt passage and medium hardness passage. The FILMTEC NF270 membrane is an ideal choice for surface water and ground water where good organic removal is desired with partial softening.

Product Specifications

Product	Part Number	Active Area ft ² (m ²)	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF270-2540	149986	28 (2.6)	70 (4.8)	850 (3.2)	>97.0
NF270-4040	149987	82 (7.6)	70 (4.8)	2,500 (9.5)	>97.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO₄, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.
2. Permeate flows for individual NF270-2540 elements may vary by -20% / +30%. NF270-4040 individual elements may vary -15% / +50%.
3. Developmental products available for sale.

Figure 1

Product	Dimensions – Inches (mm)			
	A	B	C	D
NF270-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.4 (61)
NF270-4040	40.0 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.9 (99)

1. Refer to FilmTec Design Guidelines for multiple-element systems.
 2. NF270-2540 has a tape outer wrap. NF270-4040 has a fiberglass outer wrap.
- 1 inch = 25.4 mm

Operating Limits

- Membrane Type: Polyamide Thin-Film Composite
 - Maximum Operating Temperature: 113°F (45°C)
 - Maximum Operating Pressure: 600 psi (41 bar)
 - Maximum Feed Flow Rate - 4040 elements: 16 gpm (3.6 m³/hr)
 - - 2540 elements: 6 gpm (1.4 m³/hr)
 - Maximum Pressure Drop - tape wrapped: 13 psig (0.9 bar)
 - - fibreglassed: 15 psig (1.0 bar)
 - pH Range, Continuous Operation^a: 2 - 11
 - pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.)^b: 1 - 12
 - Maximum Feed Silt Density Index: SDI 5
 - Free Chlorine Tolerance^c: < 0.1 ppm
- ^a Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 96°F (35°C).
^b Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010 for NF90.
^c Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, FilmTec recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.

Product Information

**DOW FILMTEC™ Membranes**

DOW FILMTEC NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems

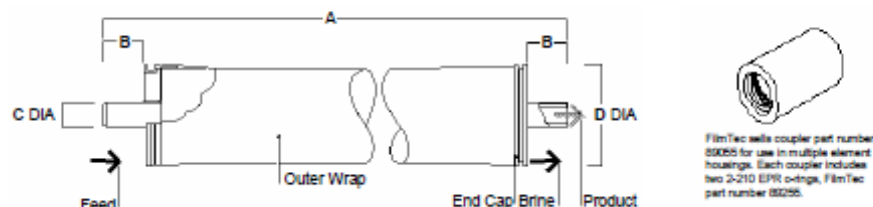
Features

The DOW FILMTEC™ NF90 membrane elements provide high productivity performance while removing a high percentage of salts, nitrate, iron and organic compounds such as pesticides, herbicides and THM precursors. The low net driving pressure of the NF90 membrane allows the removal of these compounds at low operating pressures.

Product Specifications

Product	Part Number	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF90-2540	149982	70 (4.8)	680 (2.6)	>97.0
NF90-4040	149983	70 (4.8)	2,000 (7.6)	>97.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO₄, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.
2. Permeate flows for individual NF90-2540 elements may vary by -20% / +30%. NF90-4040 individual elements may vary -15% / +50%.
3. Developmental products available for sale.

Figure 1**Dimensions – Inches (mm)**

Product	A	B	C	D
NF90-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.4 (61)
NF90-4040	40.0 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.9 (99)

1. Refer to DOW FILMTEC Design Guidelines for multiple-element systems.
 2. NF90-2540 has a tape outer wrap. NF90-4040 has a fiberglass outer wrap.
- 1 inch = 25.4 mm

Operating Limits

• Membrane Type	Polyamide Thin-Film Composite
• Maximum Operating Temperature	113°F (45°C)
• Maximum Operating Pressure	600 psi (41 bar)
• Maximum Feed Flow Rate - 4040 elements	16 gpm (3.6 m ³ /hr)
- 2540 elements	6 gpm (1.4 m ³ /hr)
• Maximum Pressure Drop - tape wrapped	13 psig (0.9 bar)
- fibreglassed	15 psig (1.0 bar)
• pH Range, Continuous Operation ^a	2 – 11
• pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.) ^b	1 – 12
• Maximum Feed Silt Density Index	SDI 5
• Free Chlorine Tolerance ^c	<0.1 ppm

^a Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).

^b Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010 for NF90.

^c Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, DOW FILMTEC recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.

Anhang D: SPE-Arbeitsanweisung [26]

 Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg <i>Hamburg University of Applied Sciences</i>	Abwasseranalytik	Seite 1 von 4
PharmCycle	SPE-Arbeitsanweisung	28.03.2017

Abwasseranalytik - SPE-Arbeitsanweisung -

28.03.2017 Jens Heseding

Erarbeitet in Kooperation mit der Leuphana Universität Lüneburg.

Inhalt

Einleitung	2
Material und Methoden	2
Analyten	2
Chemikalien	2
Methode	2
Arbeitsanweisung	3

 Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg <small>Hamburg University of Applied Sciences</small>	Abwasseranalytik	Seite 2 von 4
PharmCycle	SPE-Arbeitsanweisung	28.03.2017

Einleitung

Im Rahmen des Projektes „PharmCycle“ wird die Abwasserbehandlung zur Reduzierung des Arzneimittel Eintrages in Oberflächengewässer und das Trinkwasser optimiert. Dafür ist es zwingend notwendig Versuche durch analytisch gesicherte Messergebnisse zu beschreiben.

Diese Arbeitsanweisung beschreibt die Vorgehensweise zur Probenvorbereitung der Zulauf- und Abflussproben zur Analyse auf die Antibiotika Sulfamethoxazol (SMX) und Trimethoprim (TMP).

Material und Methoden

Analyten

SMX, TMP

Chemikalien

Natrium-Ethylendiamintetraessigsäure (NaEDTA), Acetonitril (ACN), Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH)

Methode

SPE mit anschließender LCMS.

 Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg Hamburg University of Applied Sciences	Abwasseranalytik	Seite 3 von 4
PharmCycle	SPE-Arbeitsanweisung	28.03.2017

Arbeitsanweisung

Nr.	Beschreibung
1	Probenvorbereitung Filtration von 500 ml Probe über einen Faltenfilter (z.B. Typ 113P Cellulose). Filtrat auffangen. Nachspülen mit 5 bis 10 ml Reinstwasser (z.B. „Millipore Wasser“). Probenzugabe von 0,007 mol/l NaEDTA pH-Wert-Einstellung von 3,0
2	Konditionierung der SPE Abfallgefäß in die SPE-Kammer stellen. Konditionierung der Kartuschen mit ca. 6 ml MeOH. (2 x MeOH bis zum „X“ vorlegen.) Jede Kartusche kann nur einmalig verwendet werden.
3	Waschschritt Vakuumsystem belüften. Abfallgefäß aus der SPE-Kammer entnehmen. Waschen der Kartusche mit ca. 6 ml Reinstwasser. (2 x Wasser bis zum „X“ vorlegen.)
4	Starten der SPE Reinstwasser in den Kartuschen vorlegen. Schlauchverbindungen (Proben und SPE) anschließen. Startvolumen der Proben markieren. Kartuschen beschriften. Vakuum einstellen. Einstellung der Tröpfchengeschwindigkeit. (→ Anreicherungsgeschwindigkeit soll bei ca. 7 ml / Min. liegen.) Ggf. Vakuum im Laufe der SPE nachregulieren. Startzeitpunkt notieren.
5	Beenden der SPE / Waschschritt Endzeitpunkt notieren. Schlauchverbindungen entfernen. Waschen der Kartusche mit ca. 5 ml Reinstwasser. Ca. 30 Min trocknen. Ggf. Kartusche markieren.
6	Elution Herstellung des Elutionsmittel Methanol (MeOH) / Acetonitril (ACN) (50:50) Vakuumsystem belüften. 10 ml SPE-Vial beschriften. SPE-Vial in SPE-Kammer stellen. Metallkapillare anschließen. Elution mit 5,0 ml MeOH / Acetonitril (50:50). Bis zur Trocknung laufen lassen.

 Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg Hamburg University of Applied Sciences	Abwasseranalytik	Seite 4 von 4
PharmCycle	SPE-Arbeitsanweisung	28.03.2017

7	Reinigung des Systems Schlauchverbindungen in Wasser stellen. Anschluss der Schlauchverbindungen mit der Spülkartusche. Vakuum aufdrehen (Schritt für jeden Schlauchverbindung wiederholen).
8	Reinigung der SPE-Kammer Alle Teflon Verbindungsstücke in MeOH legen. 2-3 Min im Ultraschallbad säubern. Nachreinigung mit MeOH. Gründlich mit Wasser nachspülen. Alle Metallteile in MeOH legen. 15 Min. Ultraschall. Schmutzreste werden mechanisch mit EtOH entfernt. Weiteres Mal mit MeOH spülen. Gründlich mit Wasser nachspülen.
9	Eindampfen Proben mit geringen Überdruck bis zur Trocknung einengen.
10	Aufnahme der eingeeengten Proben Aufnahme in 250 µL ACN und 250 µL gereinigtes Wasser.
11	Vortexen / „Wobblern“ Die angelösten Proben mit dem Vortexer vorsichtig lösen. (Bei leichter Rücklösung innerhalb von ca. 5 – 10 sec. möglich.)
12	Überführen in LCMS Vials Überführung der Proben in 1,5 ml braunglas-Vials.
13	Lagerung der Proben bis zur Analyse

