

Gregor Klarič

**Selektion von Nanofiltrationsmembranen unter
Berücksichtigung der Membranstruktur
und des Ionenzustandes des Mediums**

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung der akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Verfahrenstechnik
erreicht an der

Technischen Universität Graz

In Zusammenarbeit mit der Fa. Biochemie, Kundl

Betreuer:
Univ.-Prof. Dr. Matthäus Siebenhofer
Dr. Harald Michor

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz

2012

Inhaltsverzeichnis

AUFGABENSTELLUNG	5
1 THEORIE DER MEMBRANPROZESSE	6
1.1 EINLEITUNG.....	6
1.2 GESCHICHTE.....	6
1.3 GRUNDBEGRIFFE	10
1.3.1 <i>Feed</i>	10
1.3.2 <i>Permeat</i>	10
1.3.3 <i>Retentat</i>	10
1.3.4 <i>Selektivität</i>	10
1.3.5 <i>Rückhaltvermögen</i>	10
1.3.6 <i>Fluss</i>	11
1.4 MEMBRANVERFAHREN	11
1.4.1 <i>Ultrafiltration</i>	11
1.4.2 <i>Umkehrosmose</i>	12
1.4.3 <i>Nanofiltration</i>	12
1.5 MEMBRANTYPEN.....	13
1.5.1 <i>Organische Polymermembranen</i>	13
1.5.2 <i>Keramische Membranen</i>	14
1.6 MEMBRANPHÄNOMENE	14
1.6.1 <i>Konzentrationspolarisation</i>	15
1.6.2 <i>Dielektrische Exklusion</i>	15
1.6.3 <i>Donnan Exklusion</i>	16
2 EXPERIMENTELLER TEIL	18
2.1 VERSUCHSAUFBAU	18
2.2 MEMBRANEN.....	19
2.2.1 <i>Milipore</i>	19
2.2.2 <i>Alfa Laval</i>	19
2.3 VERSUCHSREIHEN	20
2.3.1 <i>Versuche mit Salzen</i>	20

2.3.2	<i>Versuche mit Clavulansäure</i>	22
3	AUSWERTUNG DER VERSUCHE	23
3.1	EINFLUSS DES DRUCKES AUF PERMEATFLUSS	23
3.1.1	<i>Membran Nanomax</i>	23
3.1.2	<i>Membran NFT-50</i>	27
3.2	EINFLUSSGRÖßEN AUF DIE RETENTION	30
3.2.1	<i>Druck</i>	30
3.2.2	<i>Konzentration</i>	32
3.2.3	<i>pH</i>	34
3.2.4	<i>Art des Elektrolyten</i>	36
3.3	VERSUCHE MIT REINER CLAVULANSÄURE	36
3.3.1	<i>Konzentration</i>	37
3.3.2	<i>Druck</i>	39
3.3.3	<i>Einfluss von NaCl auf Retention von Clavulansäure</i>	43
3.3.4	<i>Einfluss von NaCl auf den Fluss</i>	44
3.3.5	<i>Einfluss von CSK auf Retention von NaCl</i>	46
4	MODELLIERUNG	48
4.1	MODELLBESCHREIBUNG	48
4.2	STOFFDATEN	53
4.2.1	<i>Porenradius</i>	53
4.2.2	<i>Porosität</i>	53
4.2.3	<i>Dicke der Filtrationsschicht</i>	54
4.2.4	<i>Ladungsdichte</i>	54
4.2.5	<i>Diffusionskoeffizienten</i>	54
4.3	MODELLBERECHNUNG MIT MATHCAD	54
4.3.1	<i>Vergleich mit Messergebnissen</i>	55
4.4	MODELLBERECHNUNG MIT EXCEL	55
5	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	57
	QUELLENVERZEICHNIS	58
	ABBILDUNGSVERZEICHNISS	62
	VERWENDETE ZEICHEN	63

ANHANG	64
MESSDATEN MEMBRAN NANOMAX.....	64
MESSDATEN MEMBRAN NFT-50	67

Aufgabenstellung

Ein Teil des Tätigkeitsfeldes der Fa. Biochemie Kundl ist die Herstellung von Antibiotika durch Fermentation von Nährstofflösungen Mikroorganismen. Dabei werden Bakterien oder Pilze in einer Nährstofflösung in großen belüfteten Bioreaktoren gezüchtet. Diese Mikroorganismen, im Falle der Antibiotikaherstellung sind es Pilze, produzieren neben einer Vielzahl anderer Stoffe auch das gewünschte Antibiotikum. Da nur das Antibiotikum im Endprodukt vorhanden sein soll muss es von den anderen Komponenten getrennt und gereinigt werden. In der Prozesskette zur Aufbereitung der Fermentationsbrühe werden unter anderem Nanofiltrationsanlagen verwendet. In diesen wird die wässrige Fermentationsbrühe mit einer relativ niedrigen Konzentration an Wertstoffen aufkonzentriert, damit im nachfolgenden Schritt die Extraktion der Antibiotika unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten durchführbar ist.

Auf dem Markt ist eine Vielzahl unterschiedlicher Nanofiltrationsmembranen erhältlich, die je nach Einsatzgebiet verwendet werden. Die nachfolgende Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung solcher Membranen und auch mit der Frage, ob eine Auswahl nach rein theoretischen Gesichtspunkten möglich und sinnvoll ist.

1 Theorie der Membranprozesse

1.1 Einleitung

Eine Membran ist eine flächige Struktur, die für die Zielstoffe selektiv durchlässig ist, und für andere nicht. Im weitesten Sinne arbeitet jede Membran wie ein Sieb. Wie bei der Siebung erfolgt die Trennung dadurch, dass mindestens eine Komponente des zu trennenden Gemisches die Membran nahezu ungehindert passieren kann, während andere Komponenten mehr oder weniger stark zurückgehalten werden. Charakteristisch für die Membrantrennverfahren ist, dass die Trennung rein physikalisch erfolgt, das heißt, die zu trennenden Komponenten werden durch den Trennprozess selbst chemisch nicht verändert.

Jede Trennung von Komponenten erfordert Energie. Je nach Prozesstyp wird diese Energie auf vielfältige Arten bereitgestellt. Dazu einige Beispiele, erläutert an verschiedenen Membrantrennprozessen:

- Reverse Osmose und Nanofiltration: die Lösung wird unter Druck durch ein Membranmodul gepresst, hierbei passiert das Lösungsmittel die Membran, die größeren Moleküle werden zurückgehalten.
- Elektrodialyse: ein elektrisches Feld wirkt auf eine Salzlösung, die sich zwischen mehreren geladenen Membranen befindet, die Salzionen sammeln sich entsprechend ihrer Ladung vermehrt zwischen bestimmten Membranen.
- Membrandestillation: der Salzlösung wird Energie in Form von Wärme zugeführt, das Wasser verdampft und der Wasserdampf kann die Membran passieren, flüssiges Wasser hingegen nicht.

1.2 Geschichte

Synthetische Membranen sind eine relativ neue Entwicklung und die technische Anwendung von Membranverfahren in großem Maßstab begann erst vor 40 Jahren. Eine der ersten bekannten Arbeiten über Membranphänomene und die Entdeckung der Osmose stammt aus der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, als 1752 der Franzose J. A. Nollet entdeckt hatte, dass eine Schweinsblase vorzugsweise den Durchgang von Wasser erlaubt, wenn sie auf einer Seite mit einem Wasser-Ethanol-Gemisch und auf der anderen Seite mit reinem Wasser in Kontakt gebracht wird. Nollet war wahrscheinlich der erste, der die

Beziehung zwischen einer halbdurchlässigen Membran und dem osmotischen Druck erkannte. Weitere systematische Untersuchungen zum Stofftransport in halbdurchlässigen Membranen wurden 1866 von T. Graham durchgeführt. Er untersuchte die Diffusion von Gasen durch verschiedene Medien und entdeckte, dass Gummi unterschiedliche Permeabilitäten für unterschiedliche Gase aufweist.

Die meisten frühen Studien über Membranpermeation wurden mit natürlichen Materialien wie Tierblasen oder Gummi durchgeführt. Die ersten künstlichen halbdurchlässigen Membranen wurden durch Fällung von Kupfer-Eisencyankali auf einer dünnen Schicht aus porösem Porzellan hergestellt und wurden von W. Pfeffer 1877 in seiner grundlegenden Untersuchungen über Osmose verwendet.

Auf den Untersuchungen von A. Fick (1855), der die Diffusion in Flüssigkeiten als Funktion des Konzentrationsgradienten interpretierte, und J.H.van t'Hoff 1887, der eine thermodynamische Analogie zwischen dem osmotischen Druck in verdünnten Lösungen und dem Idealen Gasgesetz gab, basiert die theoretische Behandlung und die Interpretation der osmotischen Erscheinungen und Stofftransport durch Membranen.

Die klassischen Publikationen in denen F.G. Donnan 1911 die Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale in Gegenwart von Elektrolyten beschreibt, beendet die frühe Geschichte der Membranwissenschaft. Die meisten der grundlegenden Phänomene sind zufriedenstellend beschrieben und theoretisch interpretiert.

Zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts trat die Membrantechnologie in eine neue Phase. H. Bechhold entwickelte ein Verfahren zur Herstellung der ersten grossflächigen synthetischen Membranen durch Imprägnieren eines Filterpapiers mit einer Lösung von Nitrocellulose in Essigsäure. Diese Membranen konnten reproduzierbar und mit unterschiedlichen Permeabilitäten hergestellt werden, indem man das Verhältnis von Essigsäure und Nitrocellulose variierte. Nitrocellulosemembranen wurden auch die ersten kommerziellen Membranen, die im Jahr 1937 mit unterschiedlichen Porengrößen erhältlich waren. Diese Membranen wurden in mikrobiologischen Laboratorien in analytischen Anwendungen eingesetzt. Die Entwicklung des ersten erfolgreich funktionierenden Hämodialysators durch Kolff und Berk im Jahre 1944 war der Schlüssel für die grosse Verbreitung von Membranen im biomedizinischen Bereich.

In den frühen Tagen der Membranwissenschaft und -technik waren Membranen vor allem ein Thema von wissenschaftlichem und mit nur wenigen praktischen Anwendungen. Dies änderte sich drastisch von 1950 an, als der praktische Einsatz von Membranen in technisch relevanten Anwendungen der Schwerpunkt des Interesses wurde und sich eine membranbasierte Industrie schnell zu entwickeln begann. Fortschritte in der Polymerchemie ergaben eine große Anzahl von synthetischen Polymeren, die letztendlich zur Herstellung von neuen Membranen mit spezifischen Transporteigenschaften sowie guten mechanischen und thermischen Stabilität zur Verfügung standen. Die Transporteigenschaften der Membranen wurden einerseits durch eine umfassende Theorie der Thermodynamik irreversibler Prozesse beschrieben, andererseits wurden zur Beschreibung der Membranverfahren verschiedene Membrantransportmodelle postuliert, wie das Porenströmungs- und das Lösungs-Diffusions-Modell.

Ein Meilenstein in der Membranwissenschaft und -technik war die Entwicklung einer Umkehrosmosemembran aus Celluloseacetat durch Loeb und Sourirajan im Jahre 1962. Diese hatte ein hohes Salzurückhaltevermögen und hohen Fluss bei moderatem hydrostatischem Druck. Dies war ein großer Schritt zur Anwendung von Umkehrosmose-Membranen als effektives Werkzeug für die Produktion von Trinkwasser aus dem Meerwasser.

Die von Loeb und Sourirajan entwickelte Membran hatte eine asymmetrische Struktur mit einer dichten Schicht an der Oberfläche. Diese bestimmte die Selektivität und den Fluss der Membran. Diese Schicht wurde von einer hochporösen Unterschicht getragen, die der Membran die mechanische Festigkeit gab. Die Herstellung von asymmetrischen Celluloseacetat-Membranen basiert auf einem Phasenumkehrverfahren. Bei diesem geht eine homogene Polymerlösung in eine Zweiphasensystem über, einmal in eine feste polymerreiche Phase, die die feste Polymerstruktur erzeugt und ein polymerarme Phase, die für die Bildung der mit Flüssigkeit gefüllten Poren der Membran verantwortlich ist. Bald wurden andere synthetische Polymere, wie Polyamid, Polyacrylnitril, Polysulfon, Polyethylen und so weiter als Ausgangsstoffe für die Herstellung von synthetischen Membranen verwendet. Diese Polymere zeigten häufig bessere chemische und thermische Stabilität als Celluloseacetat. Allerdings blieb Celluloseacetat das vorherrschende Material zur Herstellung von Umkehrosmosemembranen. Dies änderte sich erst mit der Entwicklung der Verbundmembranen, die durch Grenzflächenpolymerisation hergestellt

wurden. Diese Membranen zeigten signifikant höhere Flüsse, höheren Rückhalt und bessere chemische und mechanische Stabilität als die Celluloseacetatmembranen.

Die ersten Membranen, die in der Entsalzung durch Umkehrosmose und anderen Membrananwendungen verwendet wurden, wurden als flache Platten hergestellt und in einem spiralförmig gewickelten Modul installiert. Ein anderer Ansatz zur Membrangeometrie war die Entwicklung von selbsttragenden Hohlfasermembranen, die einen Außendurchmesser von etwa 100 μm und einer Wandstärke von nur 6-10 μm hatten. Asymmetrische Hohlfasermembranen werden hauptsächlich in Meerwasserentsalzung und bei der Gaspermeation verwendet. Später wurden Kapillar- und röhrenförmige Membranen entwickelt. Kapillarmembranen, die einen Außendurchmesser von 300-1000 μm haben, werden hauptsächlich in der Hämodialyse eingesetzt. Rohrmembranen mit einem Außendurchmesser von 1-2 cm werden in der Ultrafiltration von Lösungen mit einem hohen Feststoffgehalt verwendet.

Bald nach der Entwicklung von effizienten Membranen wurden geeignete Membrangehäuse, Module genannt, geschaffen. Die Kriterien für die Gestaltung solcher Module sind hohe Packungsdichte, Betriebssicherheit, einfacher Membran- oder Modultausch und niedrige Kosten. Heute werden Membranen hauptsächlich in drei verschiedenen Bauweisen hergestellt: als flache Platten, als Hohlfasern beziehungsweise Kapillaren, und als röhrenförmige Vorrichtungen.

Flachmembranen sind in sogenannten Platten- und Rahmen- oder Spiralwickelmodulen installiert und werden in verschiedenen Anwendungen wie zum Beispiel Umkehrosmose und Ultrafiltration, Entsalzung von Lösungen oder Pervaporation und Gastrennung verwendet.

Hohlfasermembranmodule bestehen aus Bündeln von Fasern in einem entsprechenden Gehäuse und werden hauptsächlich in der Gastrennung verwendet.

Kapillarmembranmodule werden ähnlich wie Hohlfasermodule gebaut und werden vor allem in medizinischen Anwendungen, wie zum Beispiel künstlichen Nieren verwendet.

[Strathman, 2011]

1.3 Grundbegriffe

1.3.1 Feed

Der Feed ist die der Membran zugeführte zu trennende Lösung.

1.3.2 Permeat

Das Permeat (von lateinisch *permeare* – durchdringen, durchlaufen, durchwandern) ist der Teil der zu trennenden Lösung, der durch die Membran hindurchgeht.

1.3.3 Retentat

Retentat (von lateinisch *retentare* - zurückhalten, festhalten), auch Konzentrat genannt, ist der Teil der zu trennenden Lösung, der von der Membran zurückgehalten wird. Wie der Name schon impliziert, enthält es die Schlüsselkomponente des Feed in konzentrierter Form.

1.3.4 Selektivität

Die Selektivität einer Membran ist die Fähigkeit zwischen den Komponenten einer Mischung zu unterscheiden. Die Selektivität S_{ij} ist über die Zusammensetzung des Produktes und der Ausgangsmischung definiert. [Rautenbach, 1996]

$$S_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{y_i/(1-y_i)}{x_i/(1-x_i)}$$

Für verdünnte wässrige Lösungen, bei denen das Lösungsmittel mengenmäßig dominiert, verwendet man als Maß für die Selektivität das Rückhaltevermögen R .

1.3.5 Rückhaltvermögen

Im Allgemeinen wird bei Membranprozessen eine bestimmte Schlüsselkomponente mehr oder weniger gut zurückgehalten, wohingegen das Lösungsmittel und andere Komponenten frei durch die Membran fließen können. Deswegen ist es sinnvoll, nur die Leistung der Membrane bezüglich dieser einen Schlüsselkomponente zu betrachten, das Rückhaltevermögens R .

$$R_i = \frac{c_{iF} - c_{iP}}{c_{iF}} = 1 - \frac{c_{iP}}{c_{iF}}$$

c_{iF} ist die Konzentration der Schlüsselkomponente im Zulauf (Feed) und c_{iP} die Konzentration der Schlüsselkomponente im Produktablauf (Permeat). Zur Definition der Konzentration kann jedes Konzentrationsmaß herangezogen werden, sinnvollerweise nimmt man den Massenanteil oder den Molanteil der betrachteten Schlüsselkomponente in der Lösung.

Der Wert des Rückhaltevermögens kann zwischen 1 (kompletter Rückhalt der Schlüsselkomponente c_i) und 0 (sowohl das Lösungsmittel als auch die Schlüsselkomponente können die Membran frei passieren) liegen. [Mulder, 1996.]

1.3.6 Fluss

Der Fluss (Flow) ist die Leistungsfähigkeit einer Membran, das heißt der zu erzielende Permatfluss unter bestimmten Bedingungen. Anders ausgedrückt ist der Fluss das Volumen an Permeat, das pro Membranfläche und Zeit durch die Membran fließt. Der Fluss hängt vor allem ab von der Art der Membran, dem Ionenzustand des Mediums, der Viskosität des Lösungsmittels und dem auf die Membran aufgebrauchten Druck. [Rautenbach, 1996].

1.4 Membranverfahren

1.4.1 Ultrafiltration

Ultrafiltration ist wie die Umkehrosmose und die Nanofiltration ein druckgetriebenes Membrantrennverfahren zur Aufbereitung wässriger Lösungen. Der Trennbereich, das heißt die Größe der abzutrennenden Partikel beziehungsweise Moleküle, liegt zwischen Umkehrosmose und Nanofiltration auf der einen Seite, und der Filtration auf der anderen Seite. Der angewendete Druck liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 10 bar transmembraner Druckdifferenz. [Melin, 2004]

1.4.2 Umkehrosmose

Obwohl das Prinzip schon seit über 200 Jahren bekannt ist wird die Umkehrosmose (engl.: reverse osmosis) kommerziell erst seit Mitte der 1950er Jahre genutzt. [Glater, 1998]

Ihr Anwendungsgebiet ist hauptsächlich die Meer- und Brackwasserentsalzung. Jedoch findet seit Entwicklung von Membranen mit sehr gutem Salzurückhaltevermögen, hoher Selektivität und Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln die Umkehrosmose auch zunehmend Einsatz bei der Aufbereitung von organisch und anorganisch belasteten Abwässern. [Rautenbach, 1996]

In den meisten Anwendungen ist Wasser die bevorzugt permeierende Komponente. Zur Berechnung des Wasser- und Salzflusses kann des Lösungs-Diffusionsgesetzes verwendet werden. Bei der Umkehrosmose ist die Triebkraft für den Transport einer Komponente vorrangig die Nettodruckdifferenz $\Delta p - \Delta \pi$. Die Aufkonzentrierung auf der Hochdruckseite endet somit spätestens dann, wenn aufgrund des gleichzeitig ansteigenden osmotischen Druckes auf der Hochdruckseite die Nettodruckdifferenz Null wird.

Konstruktiv liegt bei den meisten Modulen die Grenze bei $\Delta p = 80$ bar. [Rautenbach, 1996]

1.4.3 Nanofiltration

Nanofiltration ist wie die Umkehrosmose und die Ultrafiltration ein druckgetriebenes Membranverfahren zum Aufbereiten wässriger Lösungen.

Der Begriff Nanofiltration rührt daher, dass die Nanofiltration erst bei Molekülen mit einem Molekulargewicht oberhalb von 300 kg/kmol größere Rückhaltevermögen erzielt. Dieses Molekulargewicht entspricht einer Porengröße von etwa einem Nanometer. [Combe, 1997]

Die Nanofiltration wird seit etwa 1990 industriell eingesetzt. Sie findet zunehmend Anwendung auf verschiedenen Gebieten:

- Enthärtung und Reinigung von Prozess- und Trinkwasser
- Aufkonzentrierung von verdünnten wässrigen Lösungen
- Entfärbung von Abwässern der Textil- und Zellstoffindustrie
- Weinentalcoholisierung und Aufkonzentrierung (Entwässerung) . [Rautenbach, 1996].
- Entfärbung von Zuckermelasse
- die Entfernung von Metallionen aus Abwässern in der metallverarbeitenden Industrie

- Entfernung von Sulfaten aus Meerwasser.[Garba, 1999].

In den Prozessen der Pharmaindustrie sind organische Moleküle oft mit mineralischen Salzen in der Lösung vermischt. In solchen Fällen hat Nanofiltration die Fähigkeit simultan den gewünschten Wertstoff aufzukonzentrieren und die nicht gewünschten Stoffe zu entfernen, was zweifellos einen Vorteil gegenüber anderen Verfahren darstellt [Combe, 1997, S. 148].

1.5 Membrantypen

Allgemein kann eine Membran als „selektive Barriere zwischen zwei Phasen unterschiedlicher Konzentration aufgefasst werden“. [Rautenbach, 1996]

Eine erste Unterteilung erfolgt in biologische und synthetische Membranen. Biologische Membranen finden sich in allen Lebewesen, zum Beispiel als Zellwand einer jeden Zelle. Die synthetischen Membranen, wie sie für technische Zwecke eingesetzt werden, können aus organischen oder anorganischen Materialien hergestellt werden.

1.5.1 Organische Polymermembranen

In der Nanofiltration wurden bisher fast ausschließlich organische Polymermembranen, die auch im Rahmen dieser Diplomarbeit untersucht wurden, eingesetzt.

Diese Membranen haben entweder eine symmetrische oder asymmetrische Struktur, die in der Literatur auch häufig als isotrope oder anisotrope Strukturen bezeichnet werden.

In einer symmetrischen Membran ist die Struktur und die Transporteigenschaften gleichbleibend über den gesamten Querschnitt der Membran und der Fluss ist direkt proportional zu der Dicke der Membran. Symmetrische Membranen werden heute vor allem in der Dialyse, Elektrodialyse, und in gewissem Maße auch in Mikrofiltration verwendet. Die Dicke der symmetrischen Membranen liegt typischerweise zwischen 30 und 500 μm .

Asymmetrische Membran besteht aus einer 0,1 bis 5 μm dünnen „Haut“ auf einer hochporösen 100-300 μm dicken Unterschicht. Die Haut ist die eigentliche selektive Barriere der asymmetrischen Membran. Die Trenncharakteristik dieser Membran ist durch die Art des Materials beziehungsweise die Größe der Poren in der trennaktiven Schicht bestimmt. Die poröse Tragschicht dient lediglich als Stütze für die meist dünne und

zerbrechliche Haut und hat wenig Einfluss auf das Trenncharakteristik oder den Fluss der Membran. Asymmetrische Membranen werden vor allem in druckgetriebenen Membranverfahren wie Umkehrosmose, Ultrafiltration und Nanofiltration teilweise in der Mikrofiltration verwendet. Bei diesen Verfahren können die besonderen Eigenschaften von asymmetrischen Membranen, das heißt hoher Fluss und gute mechanische Stabilität am besten genutzt werden.

Zwei Techniken werden verwendet, um asymmetrische Membranen herzustellen: Die erste basiert auf einem Phasenumkehrverfahren welches zu einer einheitlichen Struktur aus der dünnen Oberschicht und der tragenden Unterschicht führt, wobei beide aus dem gleichen Material und in nur einem Prozess gemacht werden. Bei der zweiten Technik wird in einem zweistufigen Verfahren auf eine poröse Tragschicht die dünne Filterschicht aufgebracht, dabei ist die Filterschicht meist aus einem anderen Material als die porösen Substruktur [Strathman, 2011].

1.5.2 Keramische Membranen

Erst in den letzten Jahren gibt es vermehrt technische Neuentwicklungen auf dem Sektor der keramischen Nanofiltrationsmembranen, die an die Eigenschaften der organischen Polymermembranen anschließen und sie teilweise sogar übertreffen. [Weber, 2003] Diese Membranen bestehen aus ZrO_2 , TiO_2 oder Al_2O_3 und haben ihr Potential über die klassischen Anwendungen hinaus auch für Anwendungen mit organischen Lösungsmitteln, da organische Membranen unter diesen Bedingungen keine ausreichende strukturelle Stabilität aufweisen. Dazu sind die keramischen NF-Membranen sowohl thermisch, mechanisch als auch bezüglich des anwendbaren pH Bereiches stabiler als die organischen NF-Membranen. [Benfer, 2001]

1.6 Membranphänomene

Die Nanofiltrationsmembranen können geladen sein, und stoßen dann Ionen, die die gleiche Ladung wie die Membran haben, ab. Somit basiert das Trennverhalten solcher Membranen nicht nur auf dem Siebeffekt sondern auch auf der Abstoßung und Anziehung von geladenen Teilchen. Üblicherweise sind die Membranen negativ geladen und können somit negativ geladene Ionen besser zurückhalten. Der Rückhalt von elektrisch neutralen Molekülen ist dagegen schwach. Somit können Ionen die zwar viel kleiner sind als Membranporen zurückgehalten werden, wohingegen Moleküle, die zwar etwa dem

Durchmesser der Poren entsprechen aber nicht geladen sind, durchgelassen werden
[Lebrun, 1999]

Enthält die Membran schwach basische oder saure Gruppen, verändert sich die Ladung der Membran mit dem pH-Wert des Lösungsmittels. [Lebrun, 1999]

1.6.1 Konzentrationspolarisation

Die Komponenten eines zu trennenden Gemisches werden entsprechen dem Permeatfluss konvektiv und diffusiv aus dem Kern der Strömung an die Membranfläche transportiert. Die Zusammensetzung dieses Stoffstromes, der durch die laminare Grenzschicht Richtung Membran durch die erzwungene gerichtete Konvektion fließt, entspricht dabei der Zusammensetzung des Feeds und nicht der des Permeates. Durch die Selektivität der Membran wird zumindest eine Komponente stärker zurückgehalten. Sie muss in stationären Betriebszustand wieder in den Kern der Strömung zurücktransportiert werden. Dieser Rücktransport kann durch die laminare Grenzschicht nur diffusiv erfolgen. Für einen diffusiven Transport ist jedoch ein Konzentrationsgefälle notwendig, und somit kommt es an der Membran zu einer Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Komponente. Dies wird als Konzentrationspolarisation bezeichnet.

Aufgrund dieser höheren Konzentration sinkt die Permeabilität der Membrane gegenüber dem Theoretisch erwarteten Wert, da die Konzentrationserhöhung zu einer Zunahme des osmotischen Drucks in der Lösung an der Grenzfläche führt und damit das treibende Druckgefälle vermindert.

Die Konzentrationspolarisation verschlechtert das Trennergebnis auf zwei Arten: Dadurch, dass die Konzentration der permeierenden Komponente an der Feedseite verringert wird, verringert sich die Qualität des Permeates. Dadurch, dass die Konzentration der zurückgehaltenen Komponente an der Feedseite vergrößert wird, verringert sich der Gesamtfluss. [Melin, 2004]

1.6.2 Dielektrische Exklusion

Dieser Effekt ist typisch für geladene Nanofiltrationsmembranen. Dielektrische Exklusion wird durch die Wechselwirkung von Ionen mit den gebundenen elektrischen Ladungen an der Grenzfläche zwischen der Membran und dem Lösungsmittel hervorgerufen.

Eine negativ geladene Porenwand, die ihrerseits aus den festen Anionen in der Porenwand und den beweglichen Kationen an der Porenwand gebildet wird, führt zu einer elektrischen

Doppelschicht in der Pore. Dadurch können mehr Anionen in die Pore eindringen und der Rückhalt der Membran sinkt. Dieser Effekt ist konzentrationsabhängig. [Yaroshchuk, 2000].

Die Stärke dieser Wechselwirkungen ist proportional zum Quadrat der Ionenladung. Somit kann die Selektivität gegenüber geladenen Teilchen von NF-Membranen, deren Mechanismus die dielektrische Exklusion ist, sogar höher als die der geladenen Membranen sein. Dementsprechend wären sie zu Wasserenthärtung geeignet. Jedoch ist die dielektrische Exklusion nur stark genug, wenn die Porengröße kleiner als für eine signifikante Donnan Exklusion erforderlich ist. Somit müssten die Membranen, bei denen die dielektrische Exklusion dominiert, unter einer höheren transmembranen Druckdifferenz eingesetzt werden.

Ionen in Poren wechselwirken nicht nur mit den von ihnen induzierten Polarisationsladungen, sondern auch mit den Ladungen, die durch andere Ionen induziert werden. Diese Ionen haben eine entgegengesetzte Ladung, wodurch die Intensität der dielektrischen Exklusion reduziert wird. Dieses Phänomen, genannt "Screening", gewinnt mit zunehmender Elektrolytkonzentration an Kraft. Das Screening kann auch durch die Gegenionen verursacht werden, die die fixe Ladung der Membranen kompensieren. Daher bewirkt eine feste elektrische Ladung eine Verschlechterung der dielektrischen Exklusion, gleichzeitig macht die dielektrische Exklusion von Ionen die Donnan Exklusion stärker. Somit gibt es eine nicht-triviale Wechselwirkung zwischen diesen beiden Exklusionsmechanismen, die besonders im Falle von Elektrolytmischungen mit Ionen verschiedener Ladungen interessant sein kann.

[Yaroshchuk, 1998]

1.6.3 Donnan Exklusion

Wenn eine Kationen- und Anionen enthaltende Lösung in Kontakt mit einer Membran, die eine Oberflächenladung besitzt, kommt, tritt eine Ionenverschiebung auf. Wenn zum Beispiel eine Membran eine negative Oberflächenladung hat, werden Kationen von der Membranoberfläche angezogen, daher ist die Konzentration der Kationen in der Membran kleiner als in der Feedlösung. Umgekehrt werden Anionen aus der Membranoberfläche abgestoßen, was eine höhere Konzentration im Feed relativ zu der Membran bewirkt. Dies erzeugt ein elektrisches Potential, das als Donnan Potential oder Donnan Exklusion bekannt ist. Das bedeutet:

Ionen in der Lösung mit der gleichen Ladung wie die Membranoberfläche werden am Durchgang durch die Membran gehindert und zurückgehalten.

Mehrwertige Ionen werden aufgrund höherer Ladung stärker zurückgehalten als einwertige Ionen.

Stark hydratisierte Ionen werden besser zurückgehalten als wenig hydratisierte Ionen.

Die Donnan Exklusion ist am größten bei mittlerem bis niedrigem Salzgehalt (1000 mg/l - 3000 mg/l). Für Konzentrationen <300 mg/l ist die Donnan Exklusion vernachlässigbar und oberhalb 3000 mg/l beginnt sie nachzulassen. Erhöhte Ionenstärke der Lösung bewirkt eine sehr hohe Kationenkonzentration in der Membran, was wiederum die Membranladung abschirmt und damit die Donnan Exklusion schwächt. [Denyer, 2006]

2 Experimenteller Teil

2.1 Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden praktische Versuche mit 2 unterschiedlichen Membranen an einer von der Fa. Biochemie Kundl zur Verfügung gestellten Versuchsanlage durchgeführt.

Die Versuchsanlage bestand entsprechend Abbildung 1 aus einem Vorlagengefäß für die zu trennende Salzlösung, einer Hochdruckkolbenpumpe, dem jeweiligen Membranmodul, einem Drosselventil und zwei Abläufen, einem für das Retentat und einem für das Permeat. Aus dem Modul trat das Retentat durch einen Plattenwärmetauscher, wo es auf die erforderliche Arbeitstemperatur abgekühlt wurde. Dies war notwendig, weil die Salzlösung gleichzeitig als Kühlmittel für die Hochdruckkolbenpumpe fungierte und sich dadurch mit der Zeit erwärmte.

Der Wärmetauscher wurde mittels eines Kryostaten gekühlt, je nach Versuch auf eine Temperatur zwischen 5°C und 10°C. Über das Verstellen des Drosselventils konnte die auf die Membran wirkende Druckdifferenz eingestellt werden.

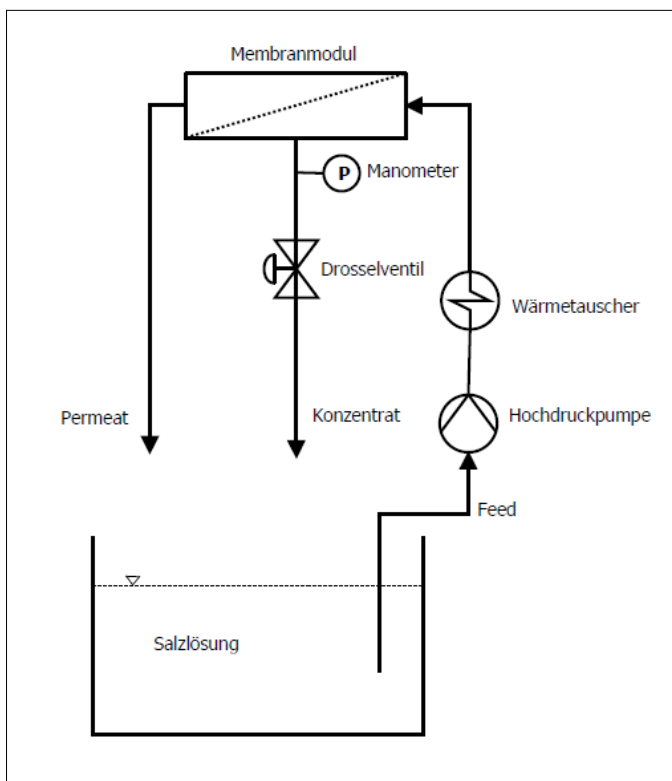


Abbildung 1: Skizze des Versuchsaufbaues

Der Durchfluss an der Retentat- und an der Permeatseite wurde durch manuelles Auslitern mittels Messzylinder bestimmt. Es wurden 2 verschieden große Messzylinder verwendet, mit 200 ml und 1000 ml Inhalt. In Abhängigkeit vom Durchfluss wurde jeweils der Zylinder mit dem möglichst kleinen Volumen verwendet, um den relativen Messfehler, der sich durch das Ablesen der Flüssigkeitshöhe im Messzylinder ergibt, zu minimieren. Zur Ermittlung der Konzentration der Salze im Feedstrom, Retentat und im Permeat wurde die Leitfähigkeit mit einem Leitfähigkeitsgerät gemessen. Der pH-Wert wurde mittels eines pH-Messgeräts ermittelt.

Bei den Versuchen in denen Clavulansäure und Salze gleichzeitig in der Lösung vorgekommen sind, wurde die Konzentration der Clavulansäure im Permeat und Retentat mittels HPLC Analyse bestimmt.

2.2 Membranen

Die Versuche wurden mit 2 verschiedenen Membranmodulen durchgeführt, zum einem mit Milipore Nanomax 50 und zum anderen mit Alpha Laval NFT-50. Die beiden Module unterscheiden sich sowohl in der aktiven Filterfläche als auch in der Art des Aufbaus der Membran.

2.2.1 Milipore

Modul: Helicon – RO4

Membran: Nanomax 50

Membrantyp: Polyamid/Polysulfon Dünnsfilm

Empfohlene Durchflussmenge(recommended crossflow rate): 4 l/min

Druckbereich (feed pressure range): 5-28(42)bar

2.2.2 Alfa Laval

Modul: NFT-50

Membran: NFT-50

Membrantyp: Polypiperazi-Amid Dünnsfilm-Komposit auf microporöser Polysulphon- und Polyesterunterlage.

Empfohlene Durchflussmenge(recommended crossflow rate): 8 l/min

Druckbereich (feed pressure range): max. 42 bar

2.3 Versuchsreihen

2.3.1 Versuche mit Salzen

Um die Charakteristik der Membranen zu erfassen, wurden Versuche mit Lösungen von 3 verschiedenen Salzen in Wasser durchgeführt

- Natriumchlorid (NaCl)
- Magnesiumsulfat (MgSO₄)
- Magnesiumchlorid (MgCl₂).

Der Reinheitsgrad der Salze war „technisch rein“. Die Salze wurden von der Fa. Biochemie Kundl zur Verfügung gestellt. Das verwendete Wasser war durch eine Umkehrosioseanlage von den gelösten Salzen, die sich normalerweise im Leitungswasser befinden, gereinigt worden, damit die Konzentrationsmessung und die Eigenschaften der Salzlösungen nicht verfälscht werden. Der pH-Wert der Lösung wurde mittels konzentrierter Salzsäure (HCl) beziehungsweise konzentrierter Natronlauge (NaOH) eingestellt.

Das Gleichgewicht an der Membran, das heißt keine Veränderung der Konzentrationen der Salze im Retentat und Permeat stellte sich nach etwa 10 Minuten ein. Diese Zeit wurde zuerst durch Vorversuche vor den eigentlichen Versuchsreihen ermittelt, indem nach einer Verstellung des Druckes am Modul die Konzentrationen der Salze in Retentat und Permeat kontinuierlich gemessen wurden bis keine Veränderung mehr zu beobachten war.

Nach diesen 10 Minuten wurden innerhalb von etwa 5 min der Permeatfluss, Retentatfluss und die Leitfähigkeit, als auch der pH in Retentat und Permeat bestimmt. Besser wäre es gewesen, alle Messungen zeitgleich durchzuführen, jedoch war dies durch den einfachen Versuchsaufbau (keine kontinuierliche Messstrecke) nicht möglich. Die Zeit zwischen der ersten und der letzten Messung eines jeweiligen Datenpunktes war notwendig, um das Ermitteln der Durchflussmenge durch Auslitern, schriftliches Festhalten der Mengen und die Messung der Konzentrationen und des pH nacheinander durchzuführen.

Bei späteren Versuchsreihen wurde noch zu jeder Messung eine Probe für die chemische Analyse durch eine Hochdruckchromatographie entnommen. Nach der abgeschlossenen Messung wurde der Druck durch das Verstellen des Drosselventils erhöht und eingestellt und nach ca. 10 Minuten wieder mit der nächsten Messung begonnen.

Ein Problem der verwendeten Versuchsanlage stellte die leichte Leckage der

Hochdruckpumpe dar. Durch diese verminderte sich zum Ende eines jeden Versuchsdurchlaufes die Menge der Feedlösung.

Die Menge des Salzes wurde entsprechend der Masse des Wassers in dem Vorlagegefäß eingewogen. Da die Masse des Wassers mittel Abwiegen auf einer Werkstattwaage, die nur auf 100g genau ist, erfolgte, wurde die tatsächliche Konzentration des Salzes mittels Leitfähigkeitsmessung bestimmt. Der pH-Wert wurde nach der Zugabe des Salzes durch NaOH oder HCl eingestellt. Die Temperatur wurde mittels Kryostat auf 5°C bis 10°C gehalten. Dies war notwendig, nach dem die Hochdruckpumpe durch die Salzlösung selbst gekühlt wurde und sich somit die im Vorlagegefäß befindliche Lösung erwärmen würde. Der Temperaturbereich zwischen 5°C und 10°C wurde gewählt, weil in der Produktion von Clavulansäure die Nanofiltration in diesem Temperaturbereich stattfindet.

Folgende Versuchsreihen wurden bei definierter Salzkonzentration (c), transmembraner Druckdifferenz (TMP), pH-Wert (pH) und Temperatur (T) durchgeführt:

2.3.1.1 Einfluss des Transmembrandrucks (TMP) auf Retention

c = 1 g/l NaCl beziehungsweise 1 g/l MgSO₄ beziehungsweise 1 g/l MgCl₂

TMP: 5 / 10 / 20 / 30 / 40 bar

pH = 7,0

T = 10°C

2.3.1.2 Einfluss der Konzentration auf Retention und Fluss

c = 0,1 / 0,5 / 1 / 5 / 10 g/l NaCl

TMP = 30 bar

pH = 7,0

T = 10°C

2.3.1.3 Einfluss des pH auf Retention und Fluss

c = 1 g/l NaCl beziehungsweise 1 g/l MgSO₄

TMP = 30 bar

pH = 4 / 6 / 8 / 10

$T = 10^{\circ}\text{C}$

2.3.2 Versuche mit Clavulansäure

2.3.2.1 Einfluss des Transmembrandrucks (TMP) auf Retention und Fluss

$c = 1 \text{ g/l}$ Clavulansäure

$\text{pH} = 5,5$

$\text{TMP} = 5 / 10 / 20 / 30 / 40 \text{ bar}$

$T = 5^{\circ}\text{C}$

2.3.2.2 Abhängigkeit von Fluss und Retention von der Salzkonzentration

$c(\text{NaCl}) = 1 / 5 / 10 \text{ g/l}$

$c(\text{CS}) = 1 / 5 / 10 \text{ g/l}$

$\text{TMP} = 30 \text{ bar}$

$\text{pH} = 5,5$

$T = 5^{\circ}\text{C}$

3 Auswertung der Versuche

Bei der Auswertung wird angenommen, dass der Kation und Anion eines Salzes gleich gut durch die Membran durchgelassen werden. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall, je nach Membran und pH Wert der Lösung unterscheiden sich die Rückhalte um bis zu 15% [Szoke, 2002]. Mit der Leitfähigkeitsmessung kann man nur die Gesamtkonzentration bestimmen.

3.1 Einfluss des Druckes auf Permeatfluss

3.1.1 Membran Nanomax

3.1.1.1 Natriumchlorid

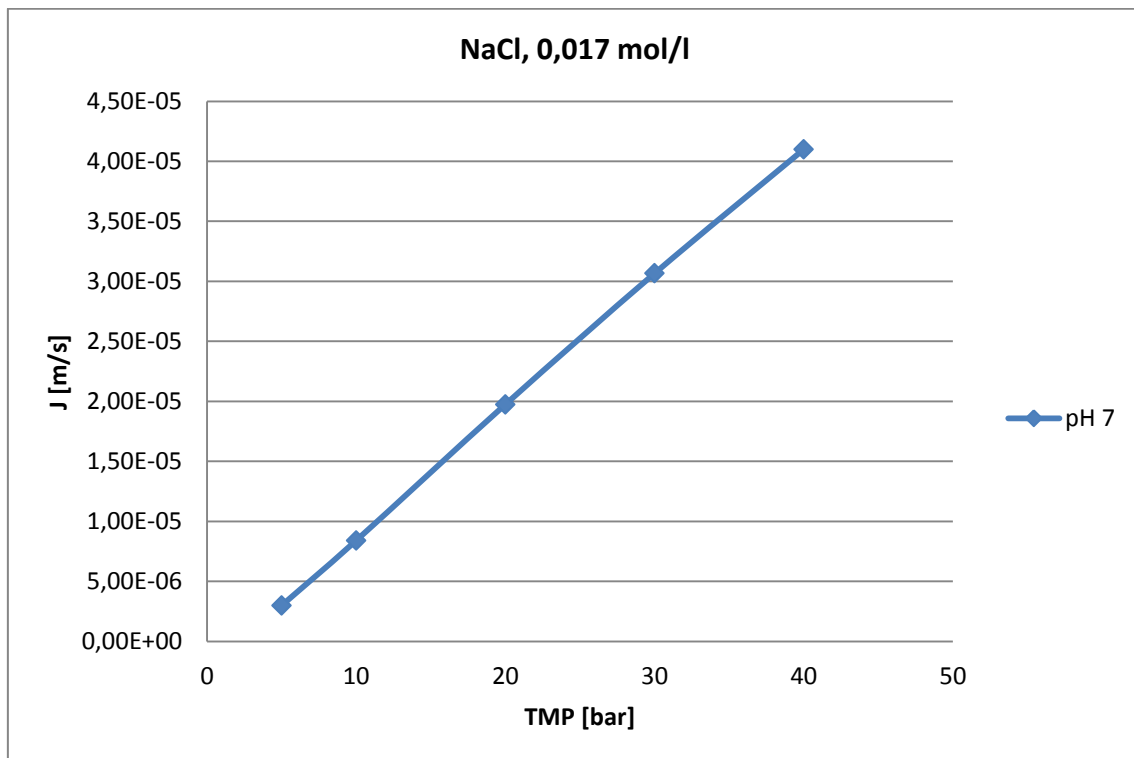


Abbildung 2: Nanomax;NaCl; Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz, $c=1 \text{ g/l}$

Die Abhängigkeit des Permeatflusses von der aufgebrachten Druckdifferenz ergibt bei NaCl und einer Konzentration von 0,017 mol/l nahezu eine Gerade. Das lässt darauf schließen, dass auch bei hohen Drücken kaum oder keine Konzentrationspolarisation auftritt.

3.1.1.2 Magnesiumsulphat

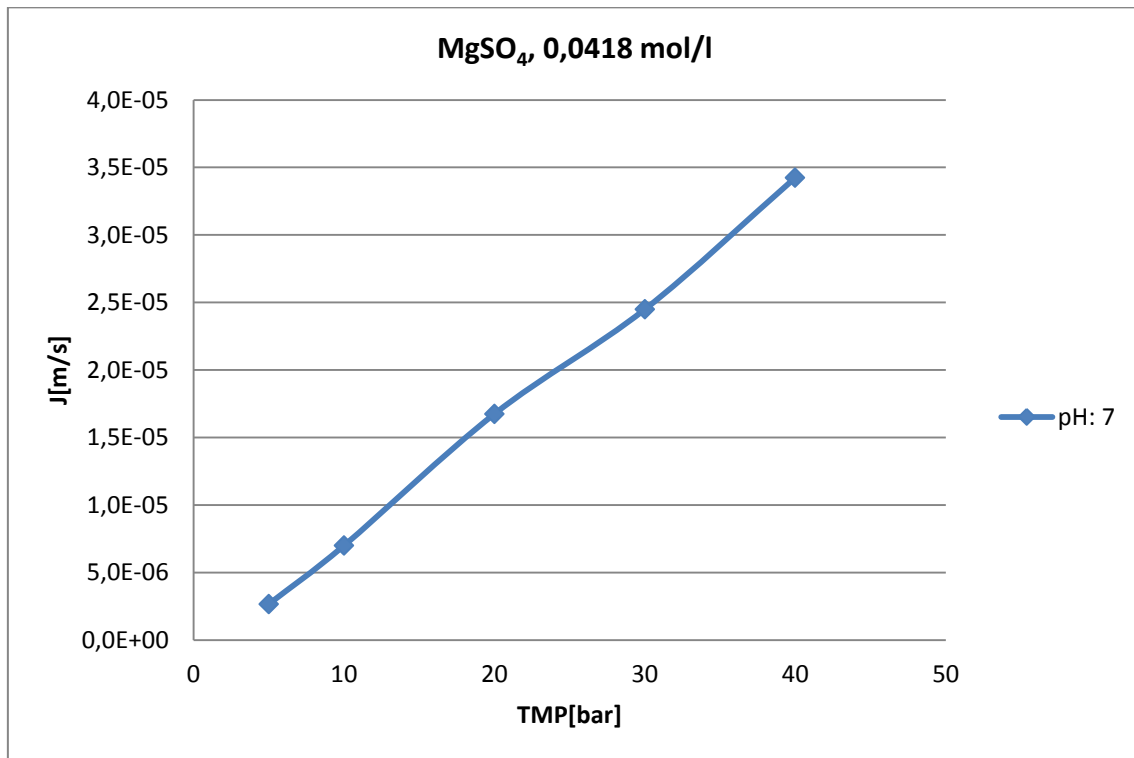


Abbildung 3: Nanomax; MgSO_4 ; Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz, $c=1\text{g/l}$

Die Abhängigkeit des Permeatflusses von der aufgetragenen Druckdifferenz ergibt auch bei MgSO_4 und einer Konzentration von 1 g/l nahezu eine Gerade. Das lässt darauf schließen, dass auch bei hohen Drücken kaum oder keine Konzentrationspolarisation auftritt.

3.1.1.3 Magnesiumchlorid

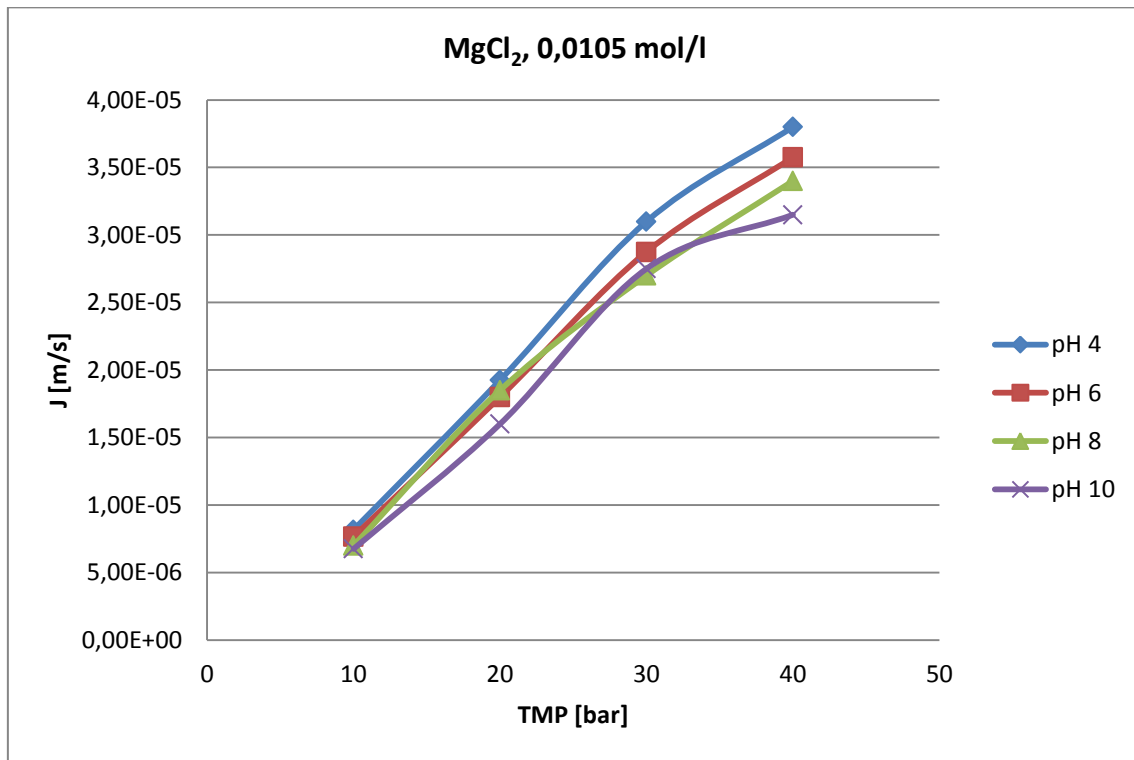


Abbildung 4: Nanomax;MgCl₂; Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz, c=1g/l

Bei MgCl₂ und einer Konzentration von 1 g/l steigt der Permeatfluss im unteren Druckbereich bis etwa 25 bar linear an, um dann im höheren Bereich etwas weniger stark zu steigen. Das lässt darauf schließen, dass bei hohen Drücken eine Konzentrationspolarisation auftritt und somit der Fluss geringer wird. Es ist auch eine Abhängigkeit vom pH Wert zu beobachten, und zwar steigt der Fluss mit sinkendem pH Wert.

3.1.1.4 Vergleich NaCl, MgSO₄ und MgCl₂

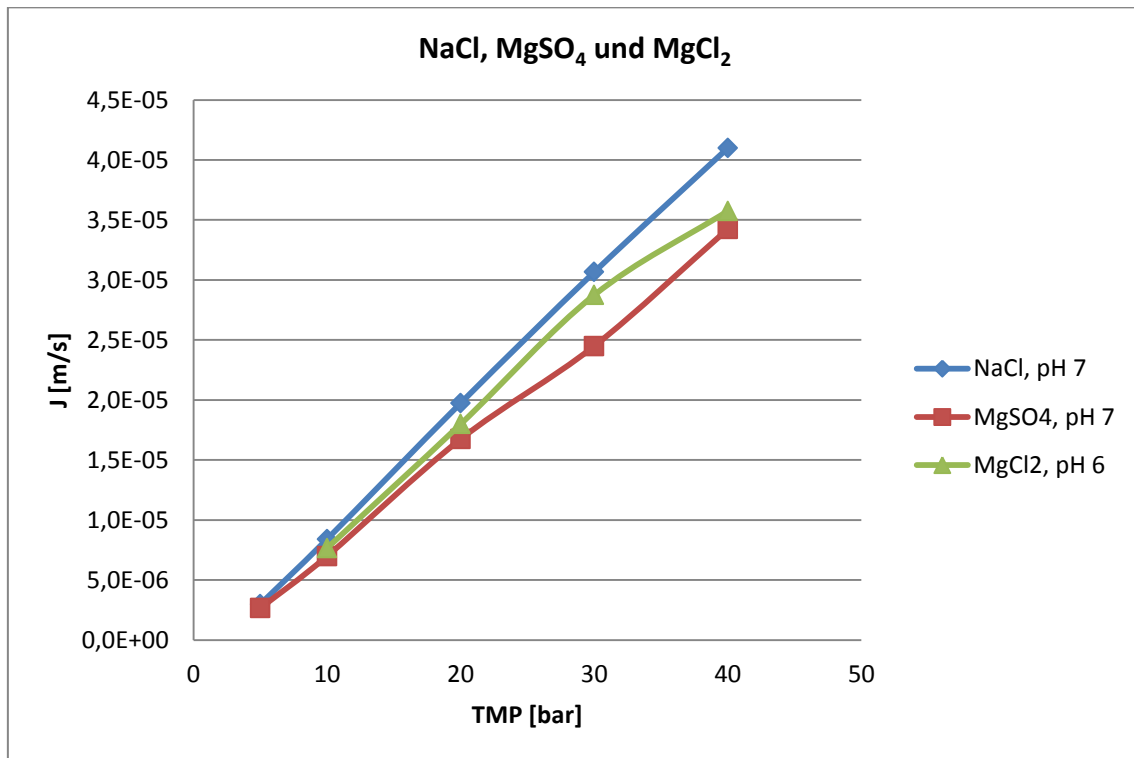


Abbildung 5: Nanomax; NaCl, MgSO₄ und MgCl₂; Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz, 1g/l

In allen oben betrachteten Fällen ergibt die Auftragung der transmembranen Flusses gegen die transmembrane Druckdifferenz im unteren Druckbereich mit guter Näherung eine Gerade. Das lässt darauf schließen, dass in diesem Bereich keine oder eine nur sehr geringe Konzentrationspolarisation auftritt. Bei höheren Drucken ist bei MgCl₂ und in geringerem Masse bei MgSO₄ ein Abfall der Kurve zu bemerken, was auf die Ausbildung einer Polarisierungsschicht schließen lässt. Der Fluss ist bei allen drei Salzen bei dieser geringen Salzkonzentration (~1 g/l) in derselben Größenordnung, wobei die Reihenfolge NaCl, MgSO₄ und MgCl₂ auch in der Literatur bestätigt wird. [Mulder, 1996]

3.1.2 Membran NFT-50

3.1.2.1 Natriumchlorid

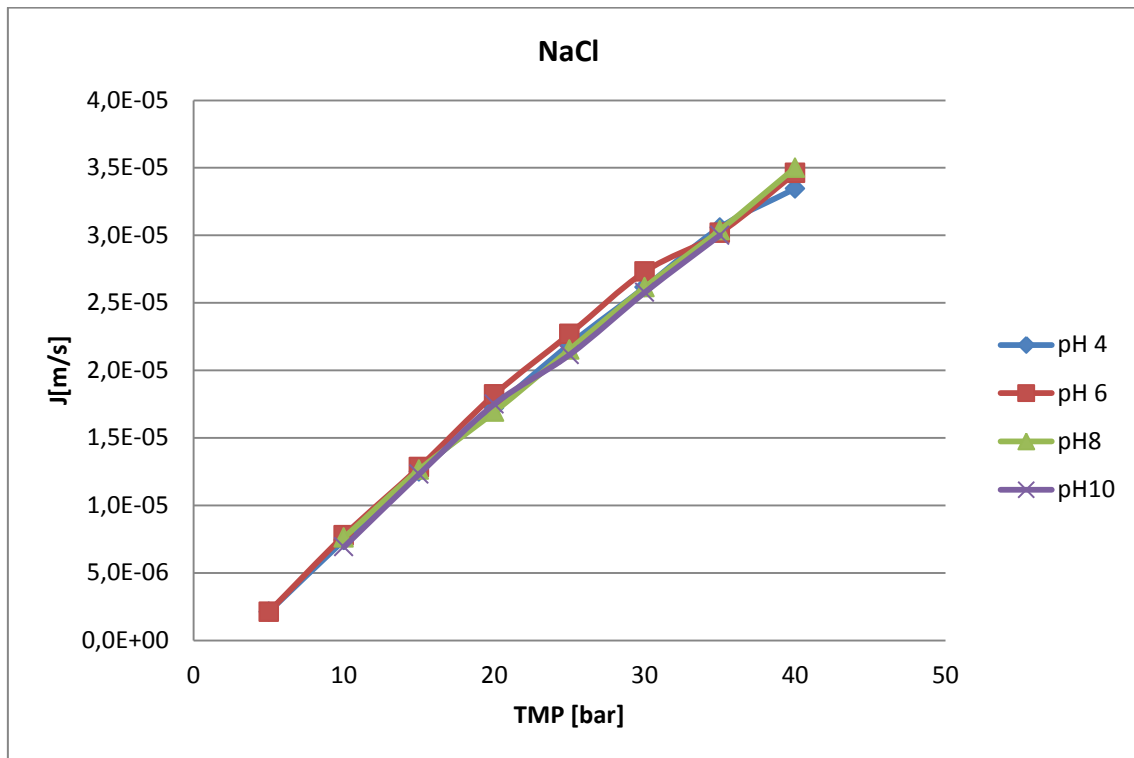


Abbildung 6: NFT-50;NaCl;Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz

Die Abhängigkeit des Permeatflusses von der aufgetragenen Druckdifferenz ergibt bei NaCl und einer Konzentration von 0,017 mol/l im unteren Druckbereich mit guter Näherung eine Gerade. Das lässt darauf schließen, dass in diesem Bereich keine oder eine nur sehr geringe Konzentrationspolarisation auftritt. Bei höheren Drücken ein leichter Abfall der Kurve zu bemerken, was auf die Ausbildung einer Polarisationschicht schließen lässt. Die Abhängigkeit vom pH Wert ist bei dieser Konzentration so gut wie nicht gegeben. Der Fluss ist verglichen mit der Nanomax Membran um etwa 15% geringer.

3.1.2.2 Magnesiumsulphat

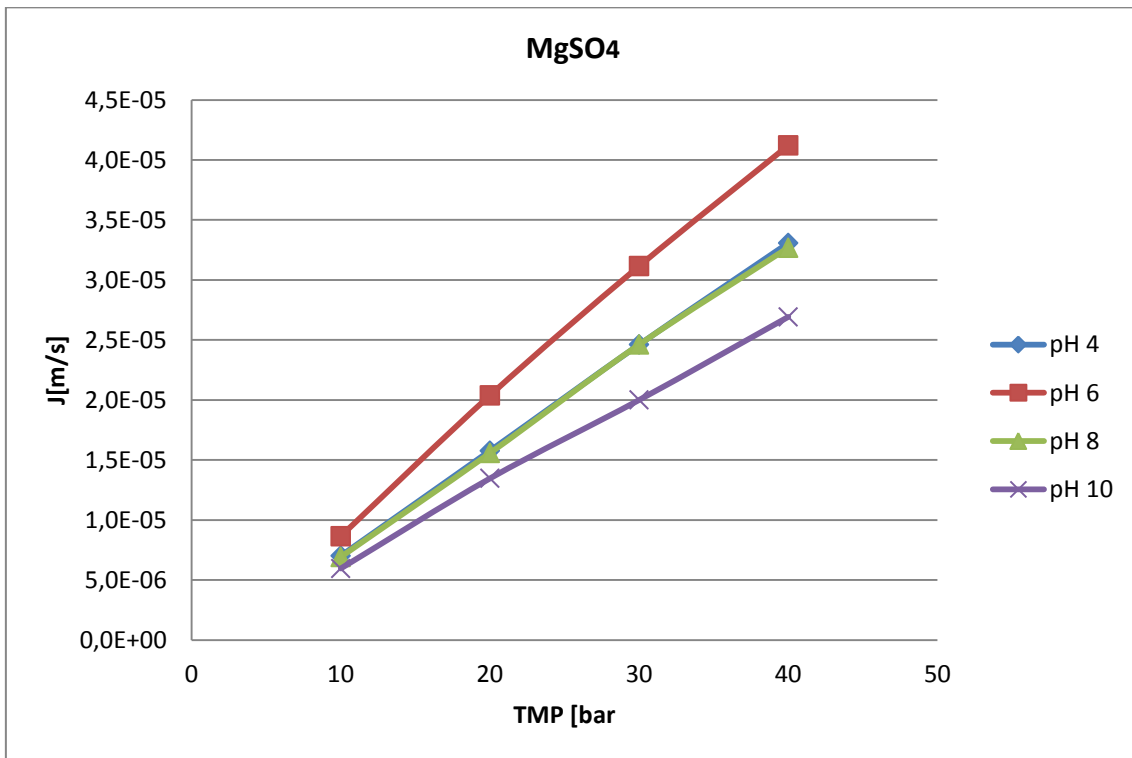


Abbildung 7: NFT-50;MgSO₄;Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz, c=1g/l

Bei MgSO₄ und einer Konzentration von 1 g/l steigt der Permeatfluss im unteren Druckbereich bis etwa 25 bar linear an, um dann im höheren Bereich etwas weniger stark zu steigen. Das lässt darauf schließen, dass bei hohen Drücken eine geringe Konzentrationspolarisation auftritt und somit der Fluss geringer wird. Es ist auch hier eine Abhängigkeit vom pH Wert zu beobachten, wobei beim pH Wert von 6 der größte Fluss erzielt wird, gefolgt von praktisch gleichen Flüssen bei pH Wert 4 und 8, und mit dem kleinsten Fluss bei pH Wert 10.

3.1.2.3 Magnesiumchlorid

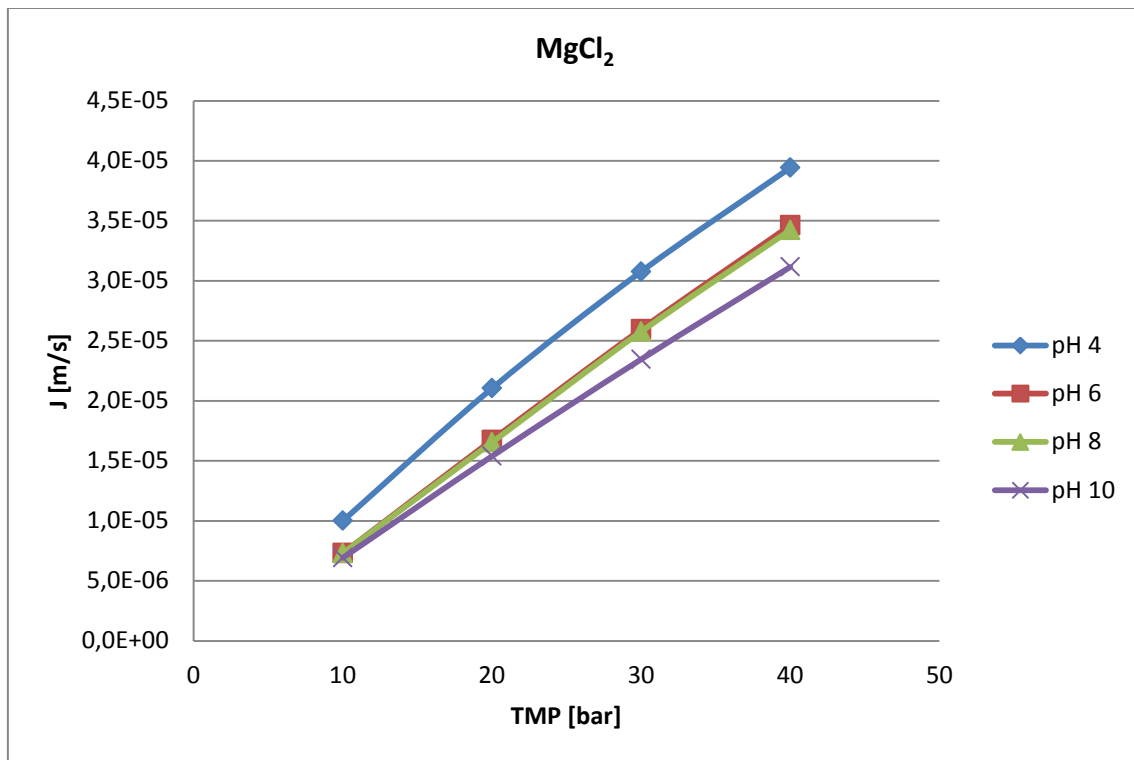


Abbildung 8: NFT-50; MgCl_2 ; Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz

Bei MgCl_2 und einer Konzentration von 1 g/l steigt der Permeatfluss im unteren Druckbereich bis etwa 25 bar linear an, um dann im höheren Bereich etwas weniger stark zu steigen. Das lässt darauf schließen, dass bei hohen Drücken eine geringe Konzentrationspolarisation auftritt und somit der Fluss geringer wird. Es ist auch hier eine Abhängigkeit vom pH Wert zu beobachten, wobei beim pH kleinsten pH Wert der größte Fluss erzielt wird, und beim pH Wert 6 und 8 praktisch gleiche Flüsse erzielt werden.

3.2 Einflussgrößen auf die Retention

3.2.1 Druck

3.2.1.1 Membran Nanomax

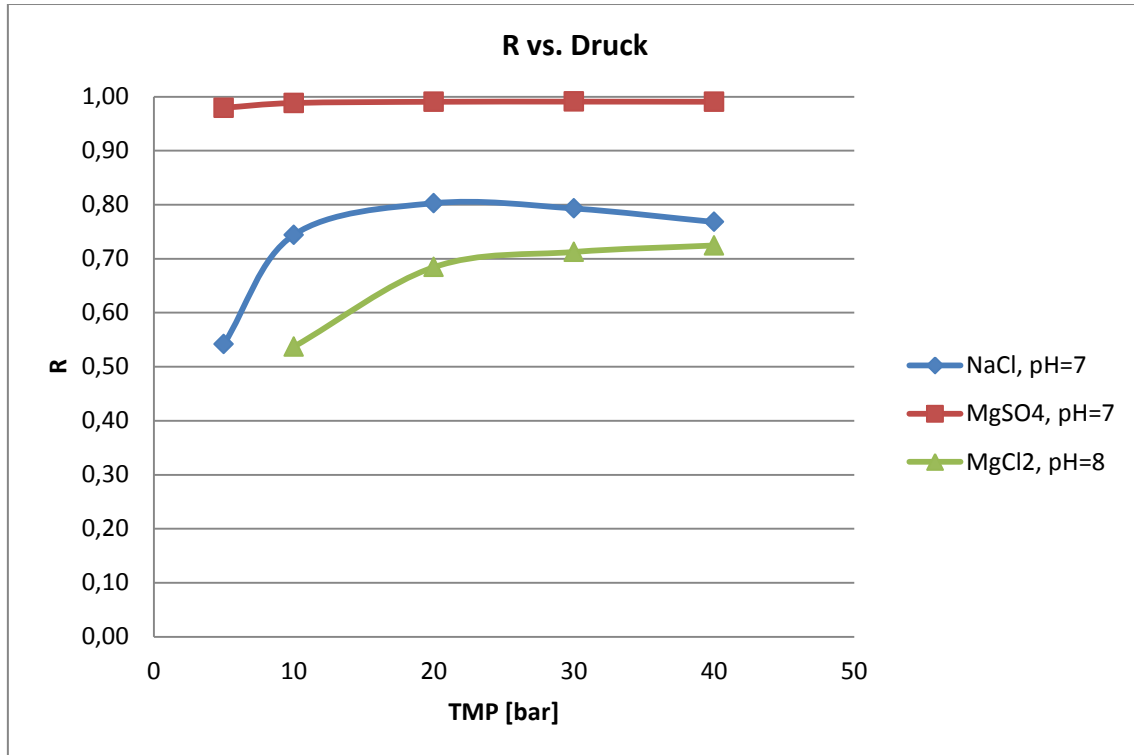


Abbildung 9: Nanomax; NaCl, MgSO₄ und MgCl₂; Abhängigkeit der Retention von transmembraner Druckdifferenz

Der Rückhalt ist für MgSO₄ fast für den gesamten Bereich nahezu 100%. Für NaCl steigt der Rückhalt zuerst mit steigendem Druck, um danach wieder abzufallen. Für MgCl₂ steigt der Rückhalt über den gesamten betrachteten Druckbereich.

Der Hersteller der Membran gibt für NaCl bei einer Konzentration von 1 g/l, pH Wert von 7 und 7 bar Druckdifferenz einen Rückhalt von <65% [Milipore, 1998], was sehr gut mit den Messdaten übereinstimmt.

Der Hersteller gibt auch an, dass der Rückhalt mit steigendem Fluss, Druck, und/oder Konzentration der gelösten Ionen abnimmt. Dies stimmt mit den Versuchen ab einem Druck von etwa 20 bar überein, allerdings nicht für den Bereich bis 20 bar, wo der Rückhalt mit steigendem Druck ja zunimmt.

Der Hersteller gibt für MgSO_4 , eine Konzentration von 2 g/l, pH Wert von 7 und 7 bar Druckdifferenz einen Rückhalt von >96% [Milipore, 1998]. Das stimmt mit den Versuchsergebnissen gut überein, wobei beim Versuch die Salzlösung eine Konzentration von 1 g/l MgSO_4 hatte.

3.2.1.2 Membran NFT-50

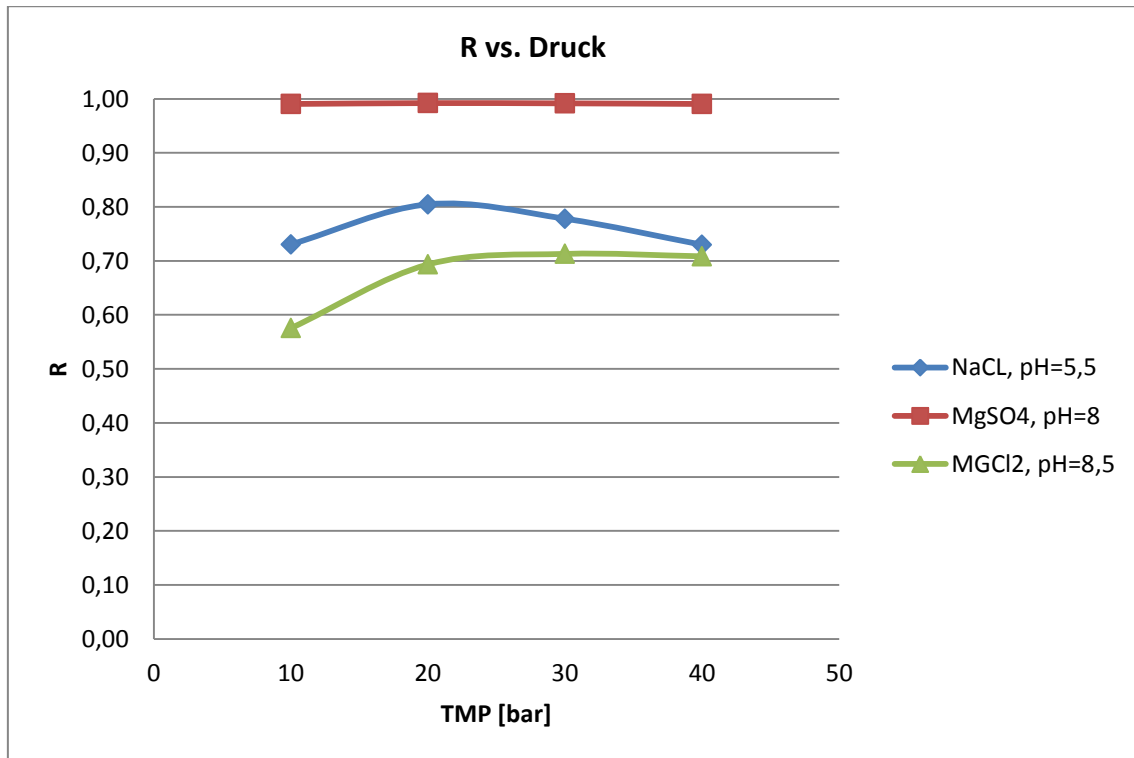


Abbildung 10: NFT-50; NaCl, MgSO_4 und MgCl_2 ; Abhängigkeit der Retention von transmembraner Druckdifferenz

Die Membran NFT-50 zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie die Membran Nanomax. Der Rückhalt ist für MgSO_4 fast für den gesamten Bereich nahezu 100%, sogar noch etwas besser als von Nanomax. Für NaCl steigt der Rückhalt zuerst mit steigendem Druck, um danach wieder abzufallen, wobei der Rückhalt bei hohem Druck um etwa 5% schlechter ist als bei der Nanomax Membran. Für MgCl_2 steigt der Rückhalt am Anfang, um dann im höheren Druckbereich etwa konstant bei 70% zu bleiben.

Der Hersteller der Membran gibt für MgSO_4 bei einer Konzentration von 2000 ppm, 9 bar und 25°C, einen Rückhalt $\geq 99\%$ [Nilsson, 2005]. Es ist nicht ganz klar, wie die 2000 ppm zu verstehen sind. Falls sie also molare ppm zu verstehen sind, dann war die Konzentration des Salzes im Versuch um eine Größenordnung geringer

$$\frac{1 \text{ g } MgSO_4}{\frac{120,37 \text{ g/mol}}{\frac{1000 \text{ g } H_2O}{18 \text{ g/mol}}}} * 10^6 = 149,5 \text{ ppm}$$

Der Rückhalt war bei dieser Konzentration gleich gut wie die Angaben vom Hersteller für eine höhere Konzentration.

3.2.2 Konzentration

3.2.2.1 Membran Nanomax

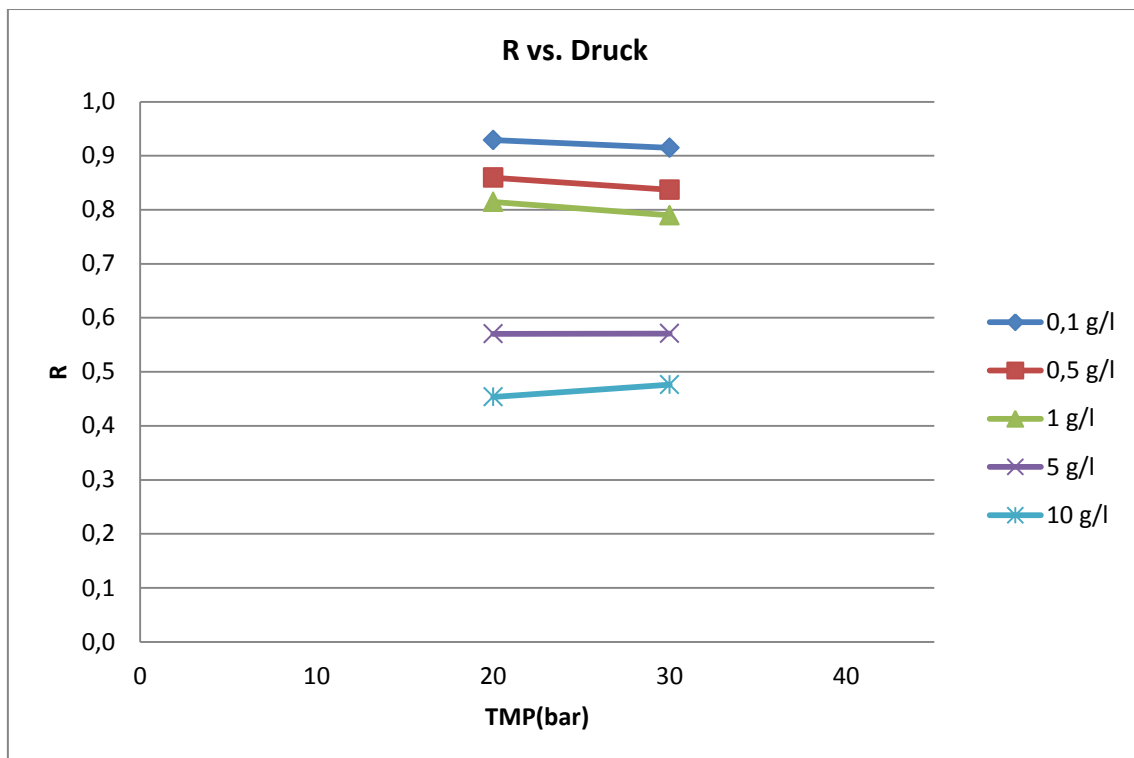


Abbildung 11: Nanomax; NaCl; Abhängigkeit der Retention von transmembraner Druckdifferenz bei unterschiedlichen Konzentrationen

Der Rückhalt ist umso besser, umso geringer die NaCl Konzentration im Feed ist.

Das Verhalten stimmt mit den Angaben des Herstellers überein, wonach der Rückhalt mit steigender Konzentration der gelösten Ionen abnimmt [Milipore, 1998].

Diese Messreihe wurde nur bei 20 und 30 bar durchgeführt, deshalb sieht man keinen Verlauf des Rückhalts über den gesamten Druckbereich.

3.2.2.2 Membran NFT-50

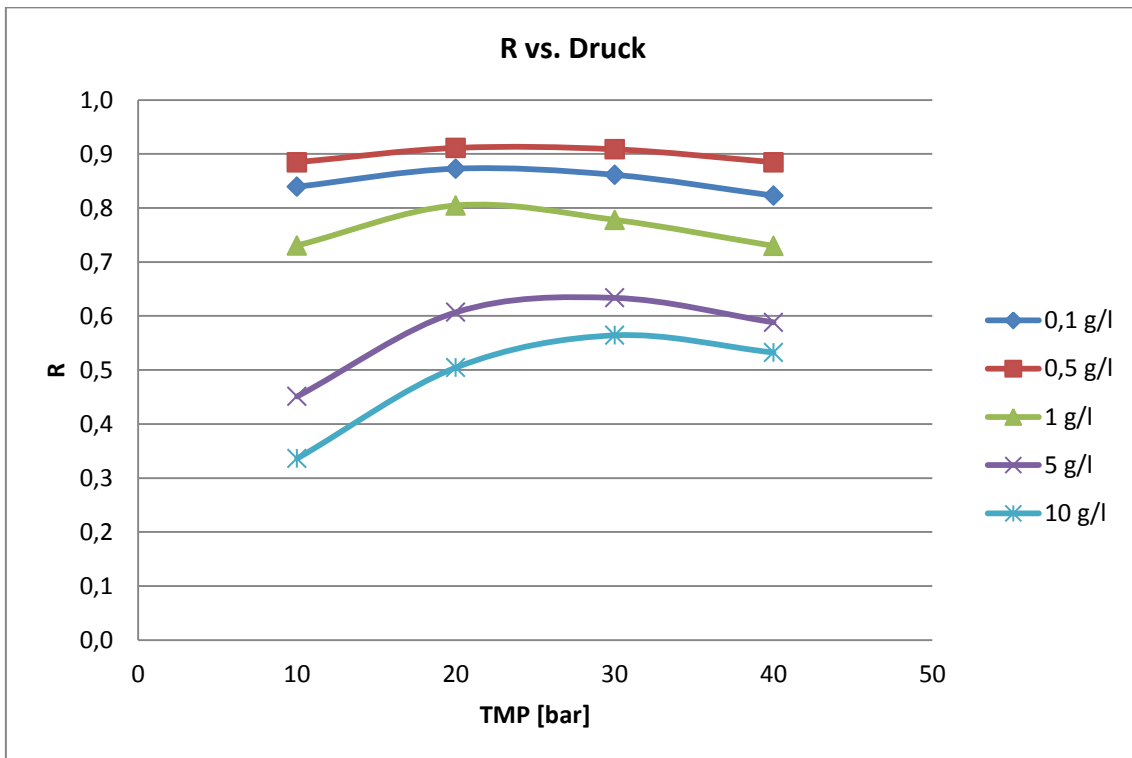


Abbildung 12: NFT-50;NaCl;Abhängigkeit der Retention von transmembraner Druckdifferenz bei unterschiedlichen Konzentrationen

Bei der NFT-50 Membran ist ein sehr ähnliches Verhalten zu beobachten. Der Rückhalt ist umso besser, umso geringer die NaCl Konzentration im Feed ist. Da diese Messreihe über einen größeren Messbereich durchgeführt wurde, sieht man, wie der Rückhalt zuerst ansteigt, um dann im höheren Druckbereich abzufallen. Interessant und unerwartet ist, dass der Rückhalt bei einer Konzentration von 0,5g/l besser als bei 0.1 g/l ist.

3.2.3 pH

3.2.3.1 Membran Nanomax

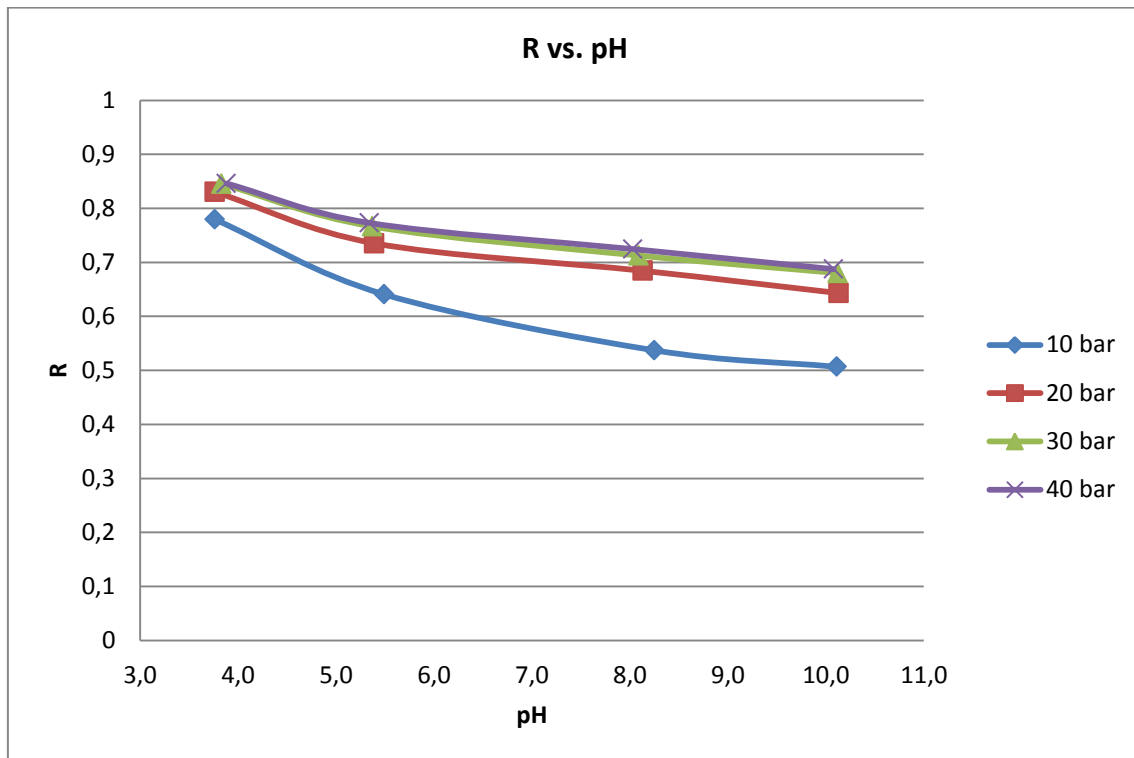
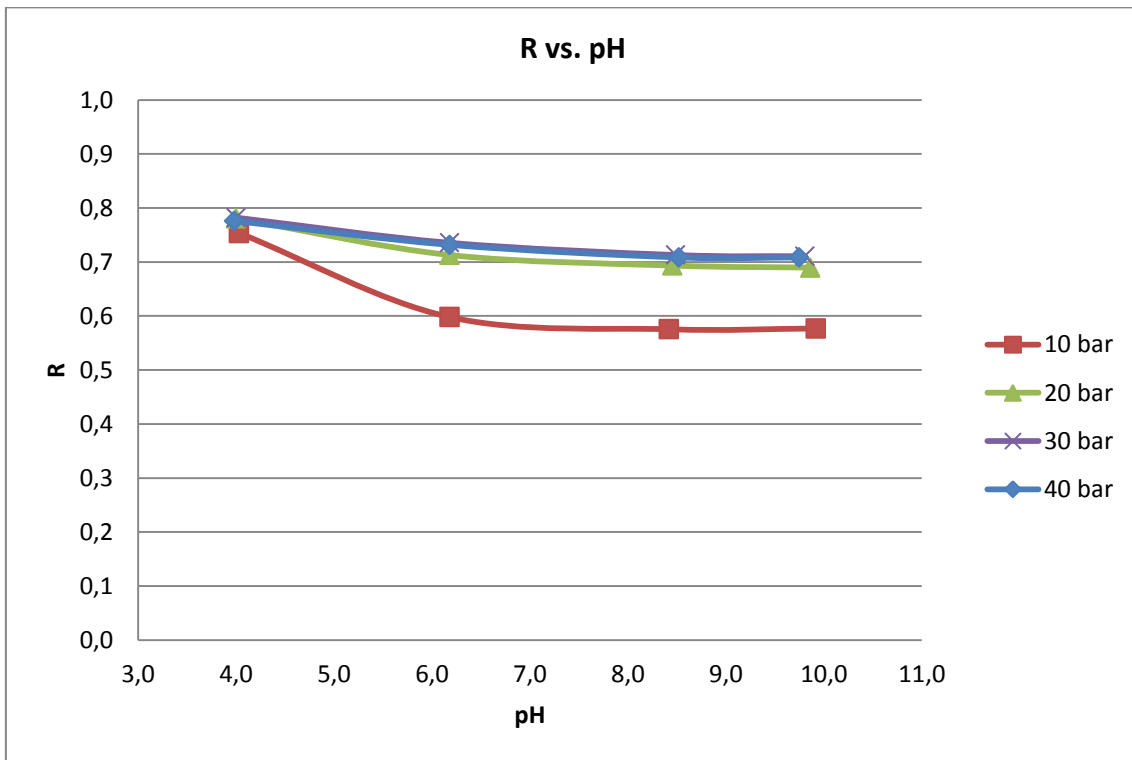


Abbildung 13: Nanomax; $MgCl_2$; Abhängigkeit der Retention vom pH Wert bei konstantem Druck

Der Rückhalt nimmt für $MgCl_2$ und eine Konzentration von 1 g/l mit steigendem pH ab, und er ist umso kleiner, umso kleiner die transmembrane Druckdifferenz ist.

3.2.3.2 Membran NFT-50

Abbildung 14: NFT-50; MgCl₂; Abhängigkeit der Retention vom pH Wert bei konstantem Druck

Der Rückhalt nimmt für MgCl₂ bis etwa pH Wert 8 mit steigendem pH ab. Danach bleibt er unabhängig von der pH Wert Erhöhung in etwa konstant.

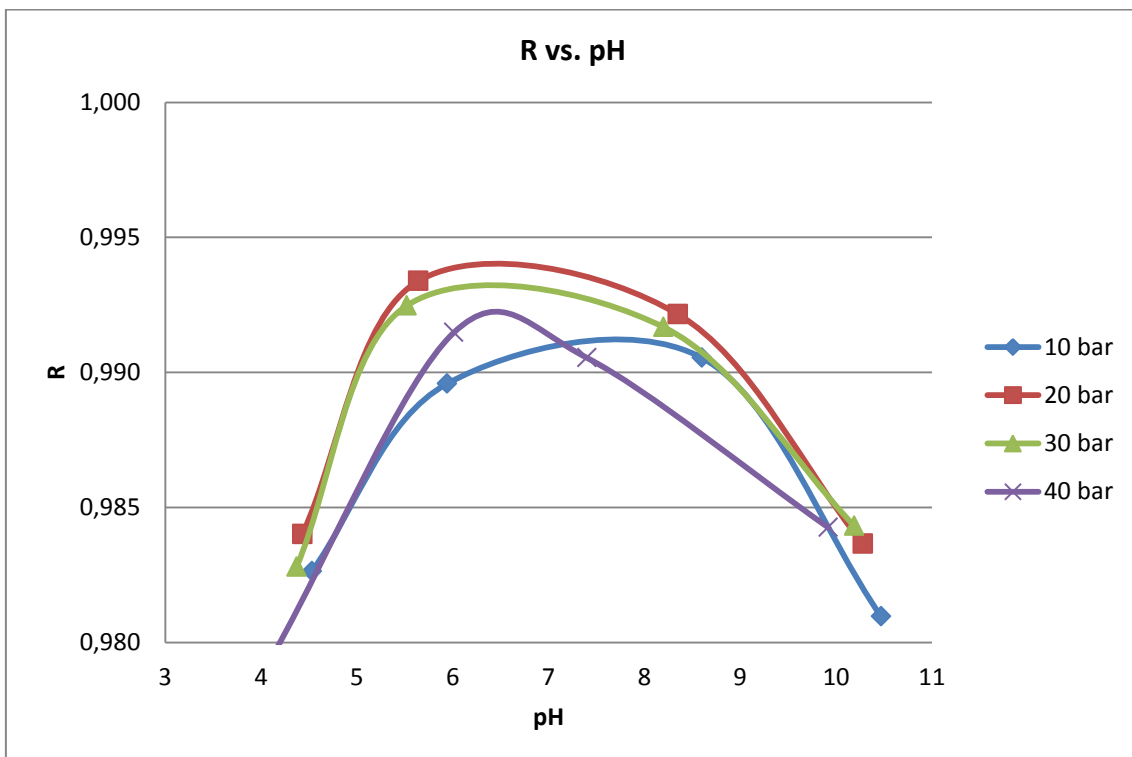
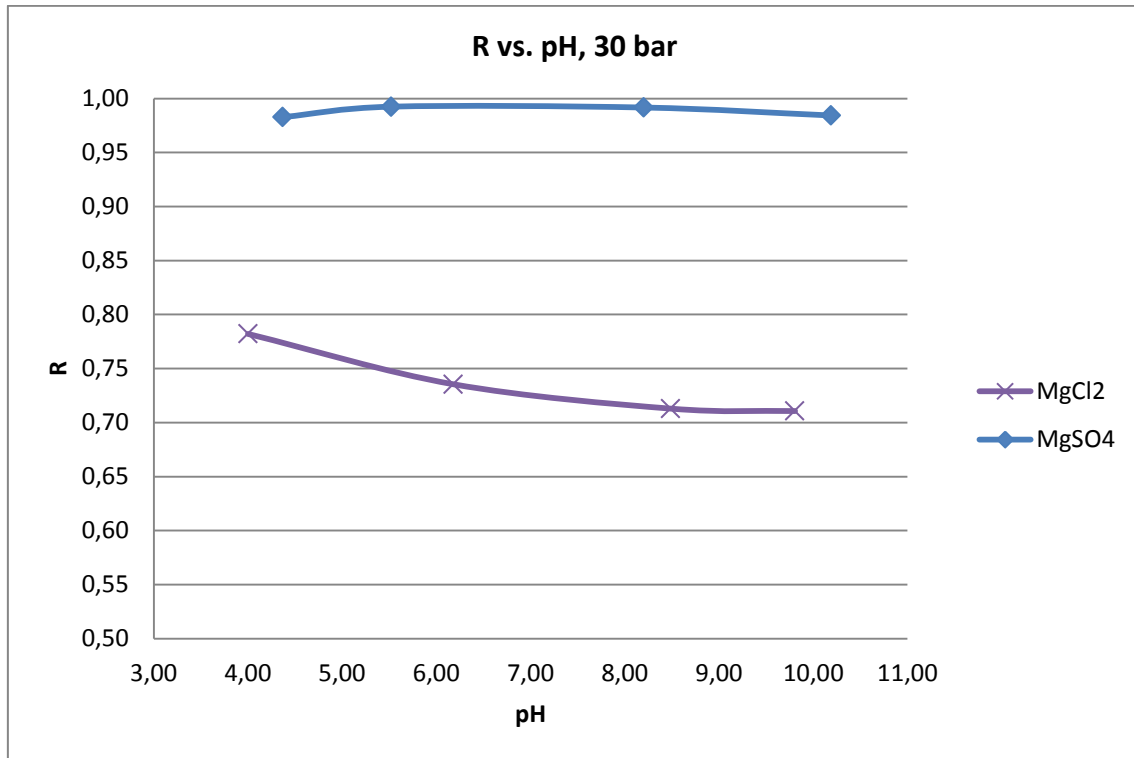


Abbildung 15: NFT-50; MgSO₄; Abhängigkeit der Retention vom pH Wert bei konstantem Druck

Der Rückhalt für MgSO₄ ist für den ganzen betrachteten pH Wert über 98%. Das Maximum des Rückhalts wird um den pH Wert von 7 erzielt.

3.2.4 Art des Elektrolyten

**Abbildung 16: NFT-50; MgSO₄, MgCl₂; Abhängigkeit der Retention vom pH Wert bei konstantem Druck**

Wie schon die vorhergehenden Abbildungen zeigen, ist der Rückhalt für Mg SO₄ viel höher als der Rückhalt für MgCl₂. Der Rückhalt nimmt für MgCl₂ bis etwa pH Wert 8 mit steigendem pH ab. Danach bleibt er unabhängig von der pH Wert Erhöhung in etwa konstant.

3.3 Versuche mit reiner Clavulansäure

Die Clavulansäure, Summenformel C₈H₉NO₅, Molmasse 199,16 g/mol, ist ein vom Actobacterium *Streptomyces clavuligerus* produzierter Wirkstoff, der in den Stoffwechsel von Bakterien eingreift, jedoch ohne selbst direkt bakterienschädigend zu wirken. Dadurch wird das antibakterielle Wirkungsspektrum von Antibiotika wie Amoxicillin und Cephalosporin gegenüber Keimen erweitert. Somit wird Clavulansäure immer in

Kombination mit Antibiotika in der Therapie von Infektionen eingesetzt. [PharmaWiki, 2012].

3.3.1 Konzentration

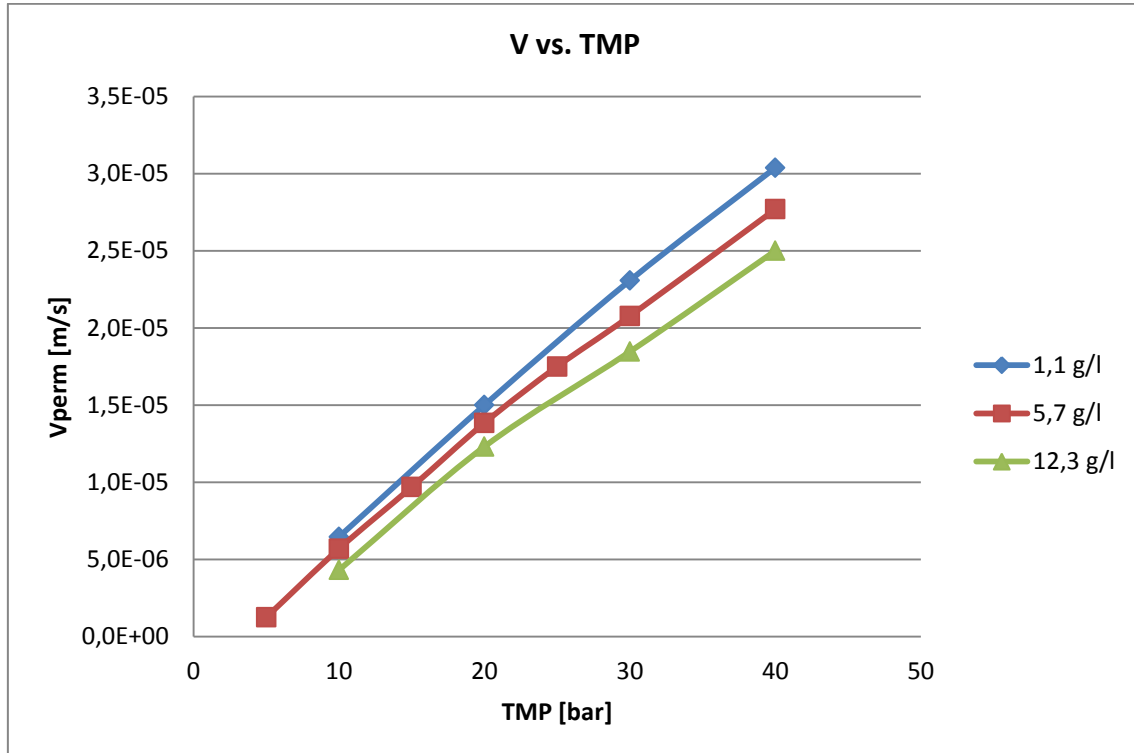


Abbildung 17: NFT-50;CSK; Abhängigkeit Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz bei unterschiedlichen Konzentrationen

Die Abhängigkeit des Permeatflusses von der aufgetragenen Druckdifferenz ergibt bei CSK und einer Konzentration von 1,1 g/l nahezu eine Gerade. Das lässt darauf schließen, dass bei dieser Konzentration auch bei hohen Drücken kaum oder keine Konzentrationspolarisation auftritt. Bei höheren Konzentrationen fallen die Kurven bei hohen Drücken leicht ab, was auf ein Vorhandensein einer Konzentrationspolarisation hindeutet.

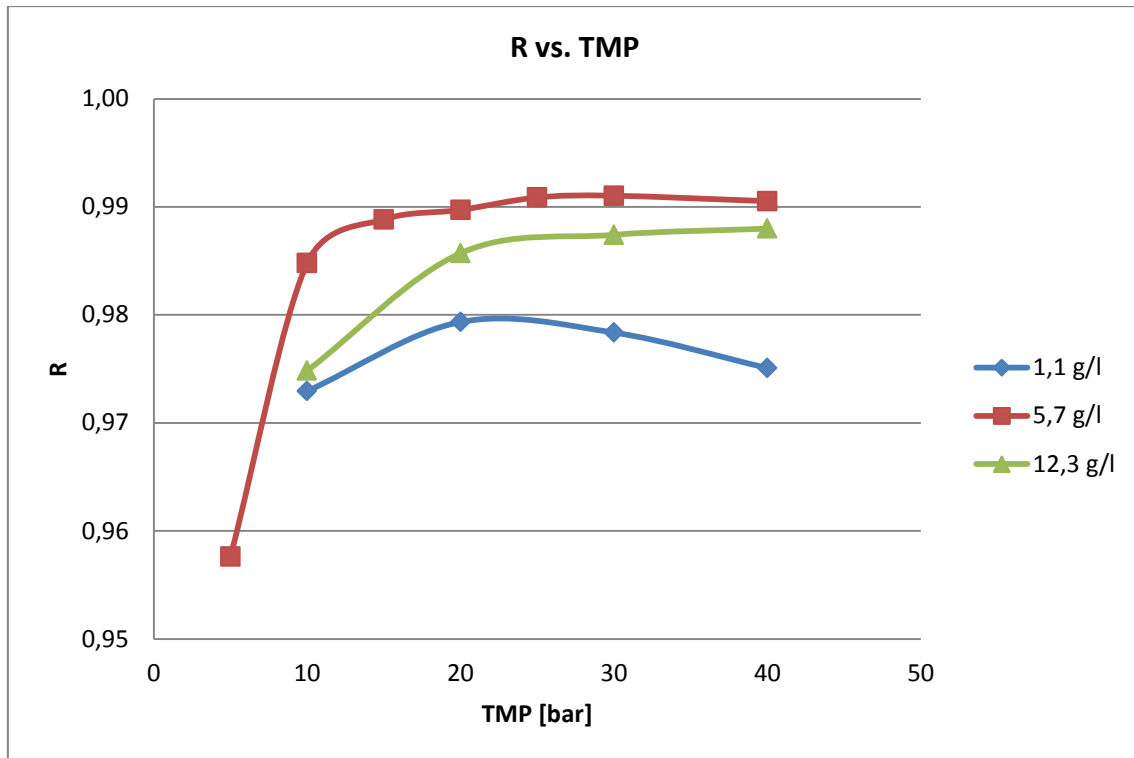


Abbildung 18: NFT-50;CSK;Abhängigkeit der Retention von transmembraner Druckdifferenz bei unterschiedlichen Konzentrationen

Der Rückhalt ist umso besser, umso geringer die Clavulansäure-Konzentration im Feed ist. Interessant und unerwartet ist, dass der Rückhalt bei einer Konzentration von 5,7 g/l besser als bei 12,3 g/l ist, wenn auch der Unterschied sehr gering ist.

3.3.2 Druck

3.3.2.1 Membran Nanomax

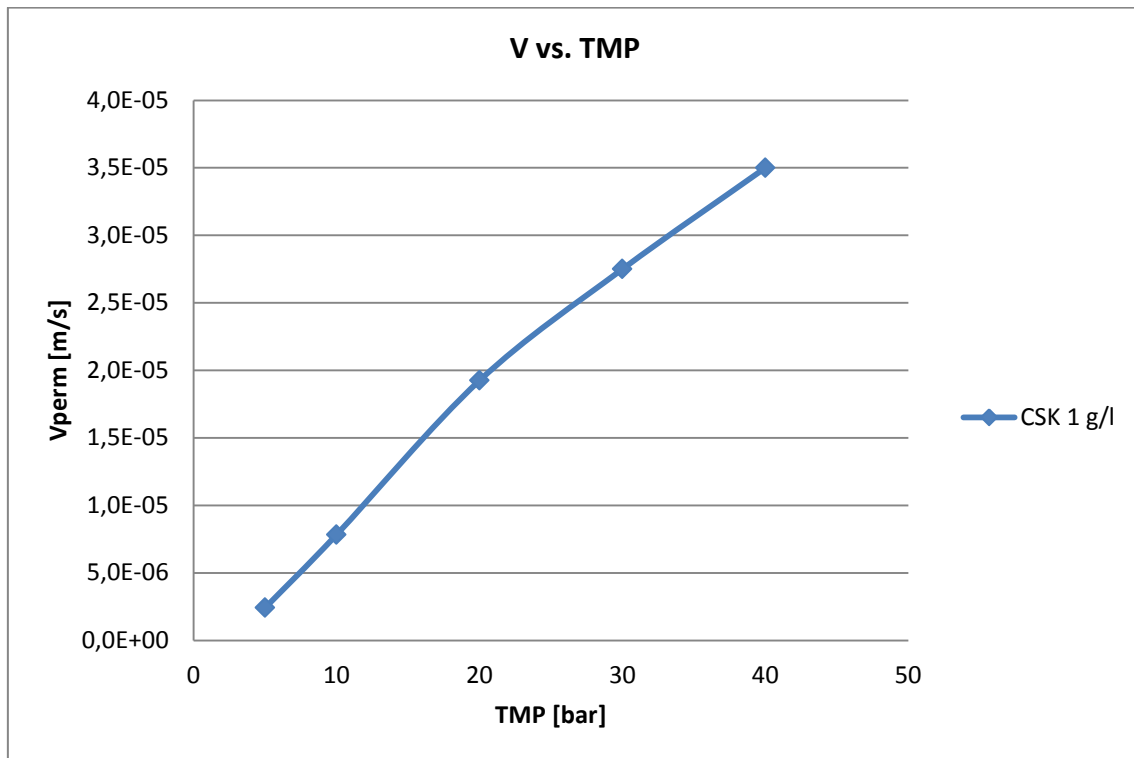


Abbildung 19: Nanomax; Clavulansäure; Abhängigkeit des Flusses von der transmembranen Druckdifferenz

Die Abhängigkeit des Permeatflusses von der aufbrachten Druckdifferenz ergibt bei CSK und einer Konzentration von 1 g/l eine bei höheren Drücken abfallende Kurve, was auf ein Vorhandensein einer Konzentrationspolarisation hindeutet.

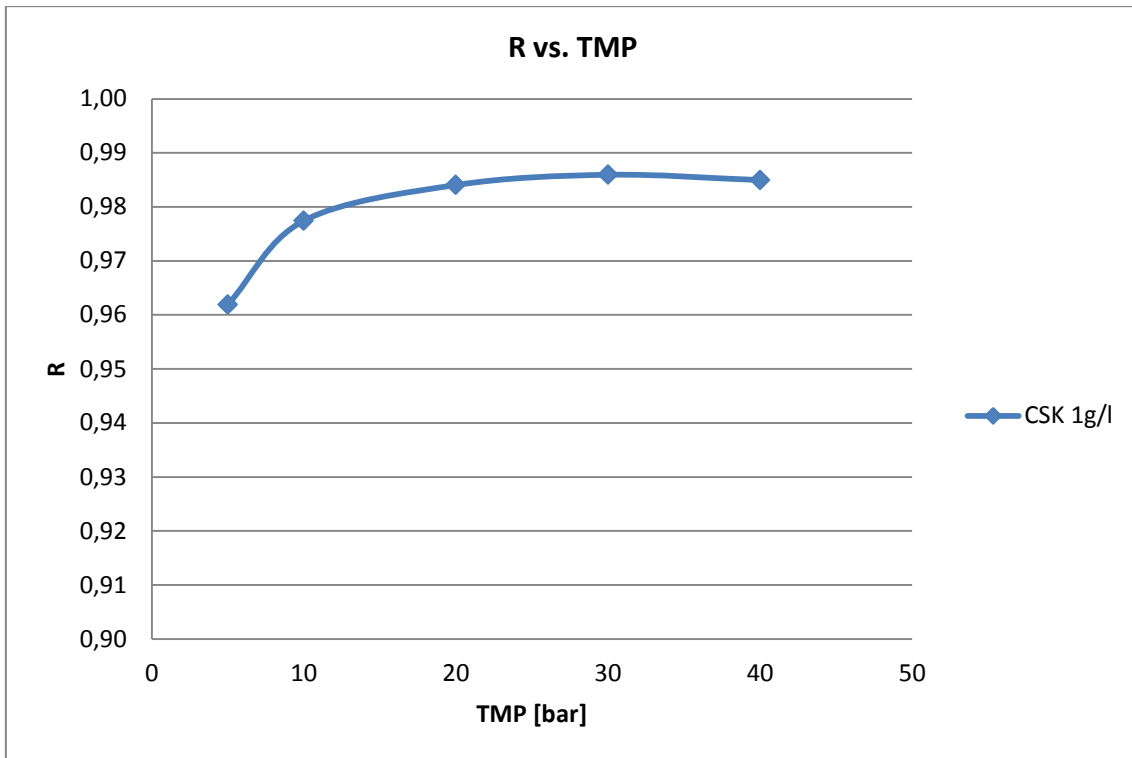


Abbildung 20: Nanomax; Clavulansäure; Abhängigkeit der Retention von der transmembranen Druckdifferenz

Der Rückhalt steigt geringfügig mit steigender transmembraner Druckdifferenz, um sich dann ab 20 bar auf einem relativ hohen Niveau (~98,5%) zu stabilisieren.

3.3.2.2 Membran NFT-50

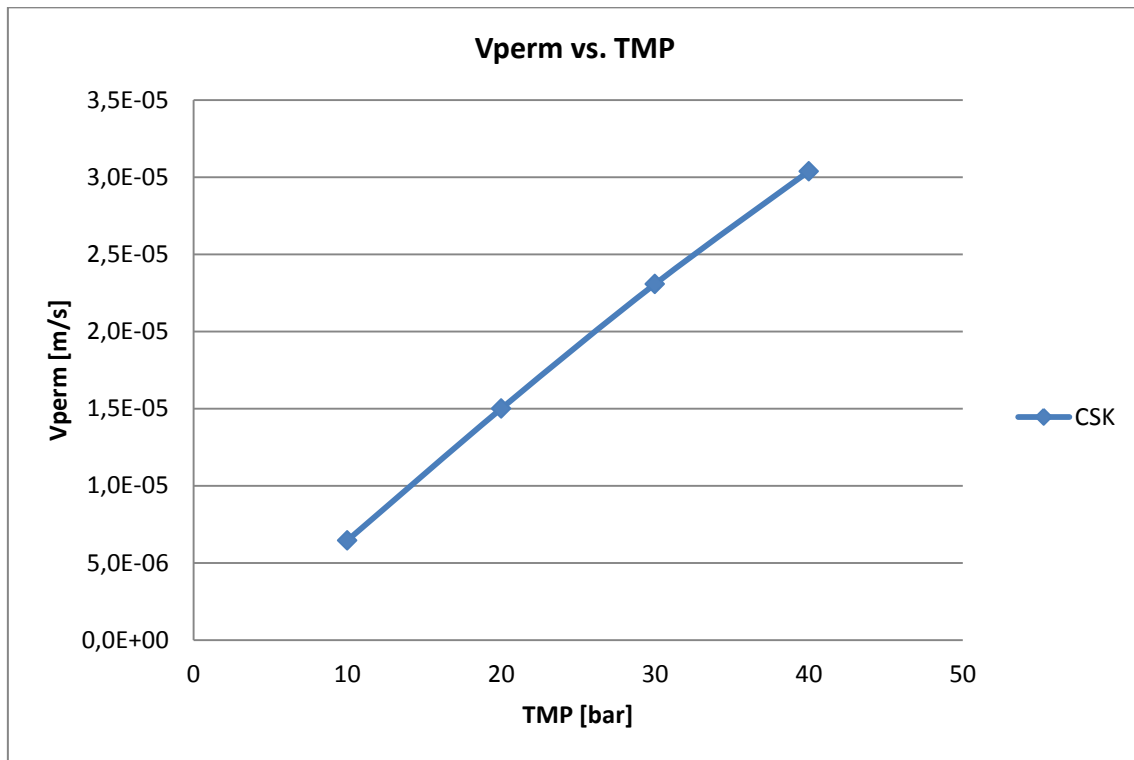


Abbildung 21: NFT-50; Clavulansäure; Abhängigkeit des Flusses von der transmembranen Druckdifferenz

Die Abhängigkeit des Permeatflusses von der aufgetragenen Druckdifferenz ergibt bei CSK und einer Konzentration von 1 g/l eine bei höheren Drücken leicht abfallende Kurve, was auf ein Vorhandensein einer geringen Konzentrationspolarisation hindeutet.

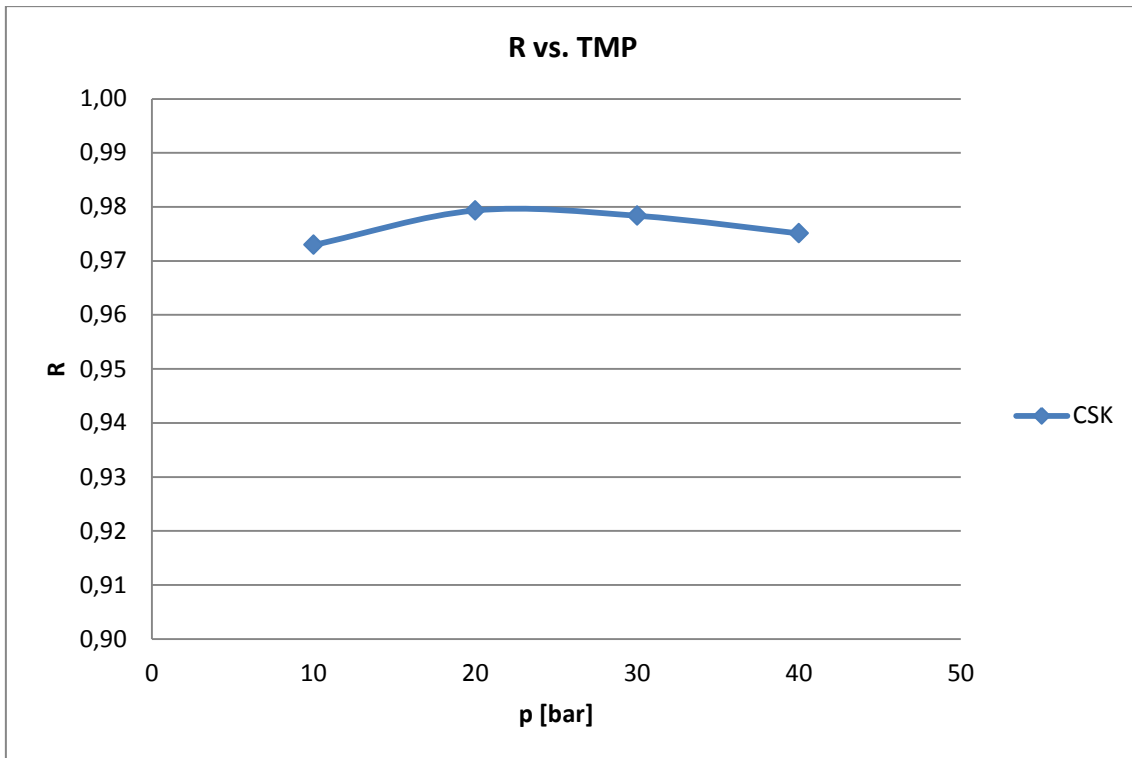


Abbildung 22: NFT-50; Clavulansäure; Abhängigkeit der Retention von der transmembranen Druckdifferenz

Der Rückhalt steigt geringfügig mit steigender transmembraner Druckdifferenz, um dann vom Maximum bei 20 bar (~98%) wieder geringfügig abzufallen.

3.3.3 Einfluss von NaCl auf Retention von Clavulansäure

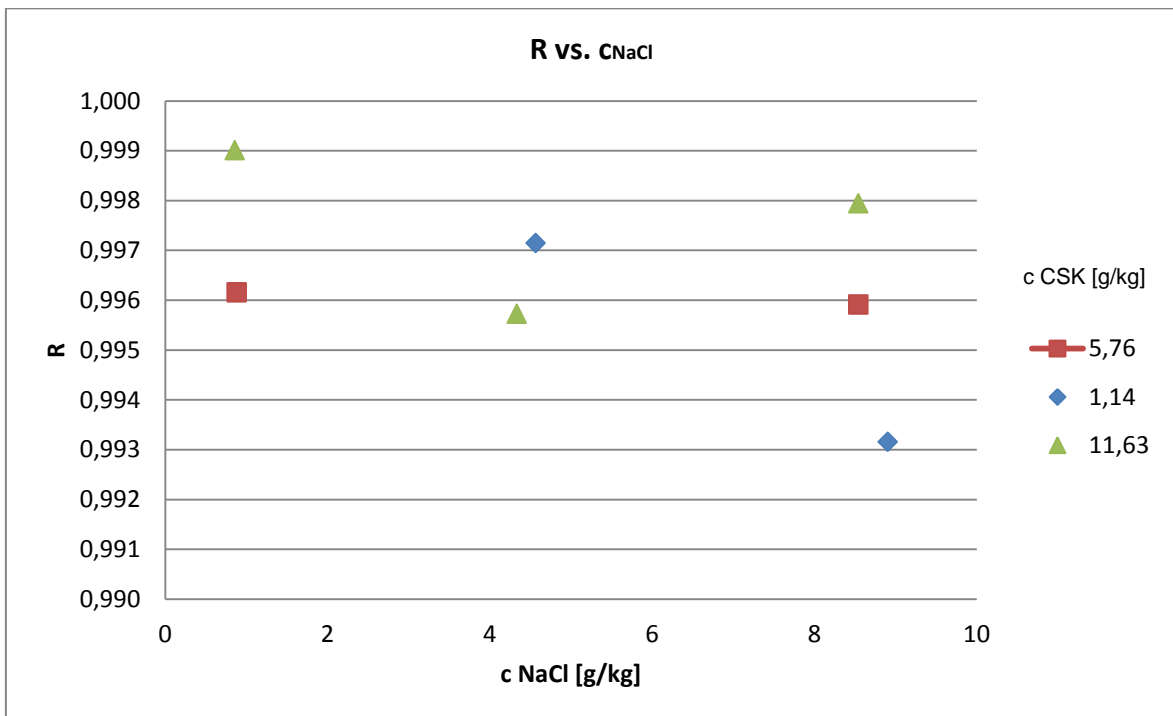


Abbildung 23: Nanomax; Clavulansäure; NaCl; Einfluss von NaCl auf Retention von CSK bei 30 bar

Das Vorhandensein von NaCl in der Lösung hat praktisch keinen Einfluss auf den Rückhalt von Clavulansäure, er ist immer um oder über 99.5%.

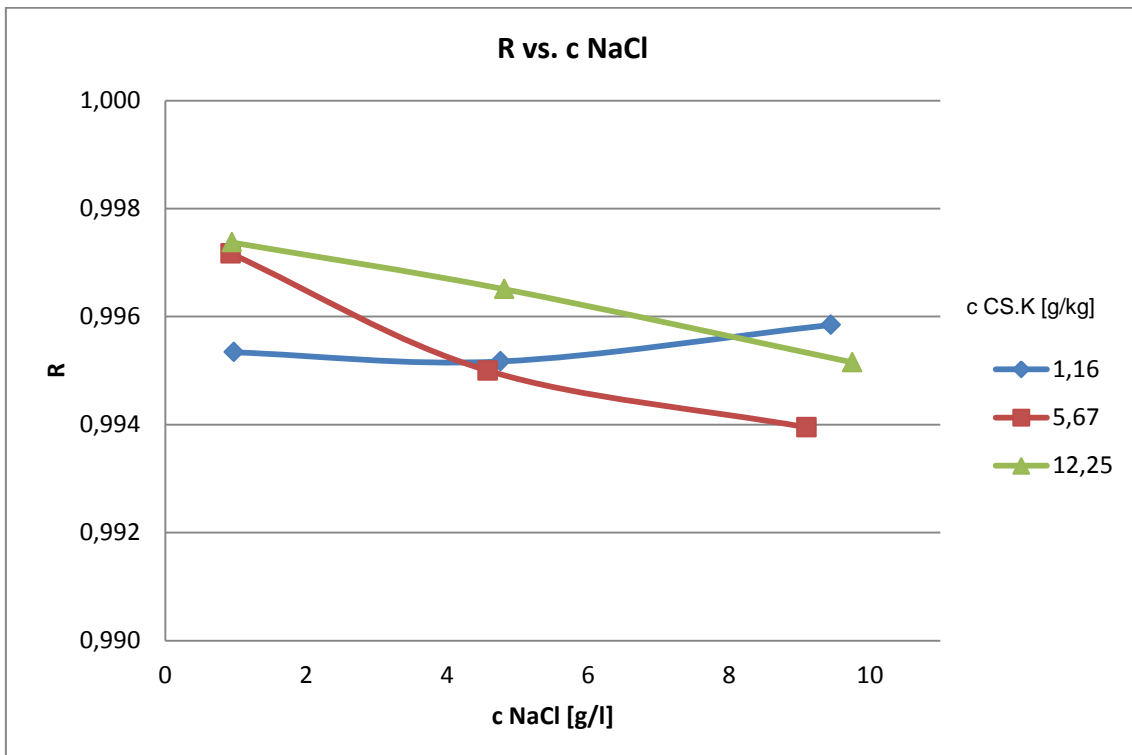
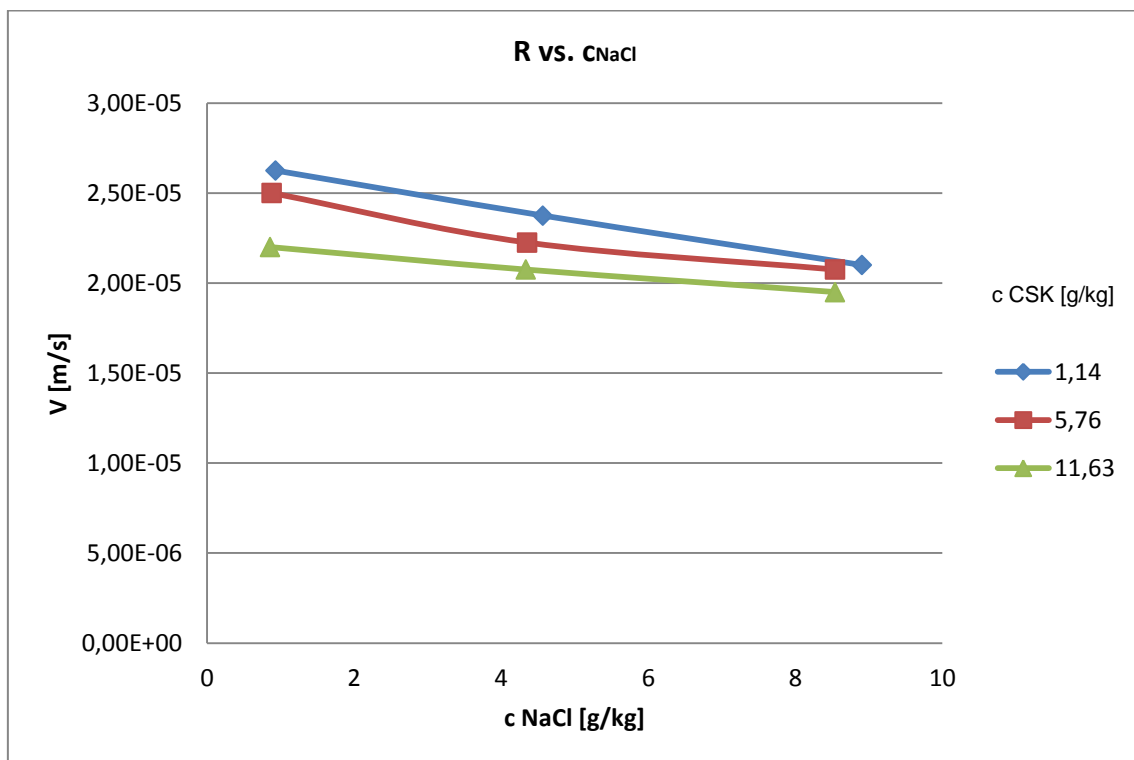


Abbildung 24: NFT-50; Clavulansäure; NaCl; Einfluss von NaCl auf Retention von CSK bei 30 bar

Das Vorhandensein von NaCl in der Lösung hat bei der NFT-50 einen sehr kleinen Einfluss auf den Rückhalt von Clavulansäure. Bei höheren CSK Konzentrationen nimmt der Rückhalt mit steigender NaCl ganz leicht ab.

3.3.4 Einfluss von NaCl auf den Fluss

3.3.4.1 Membran Nanomax

**Abbildung 25: Nanomax; Clavulansäure; NaCl; Abhängigkeit des Flusses von der Konzentration von Clavulansäure und NaCl bei 30 bar**

Das Vorhandensein von NaCl in der Lösung verschlechtert den Fluss, und zwar umso mehr, je kleiner die Konzentration der Clavulansäure ist.

3.3.4.2 Membran NFT-50

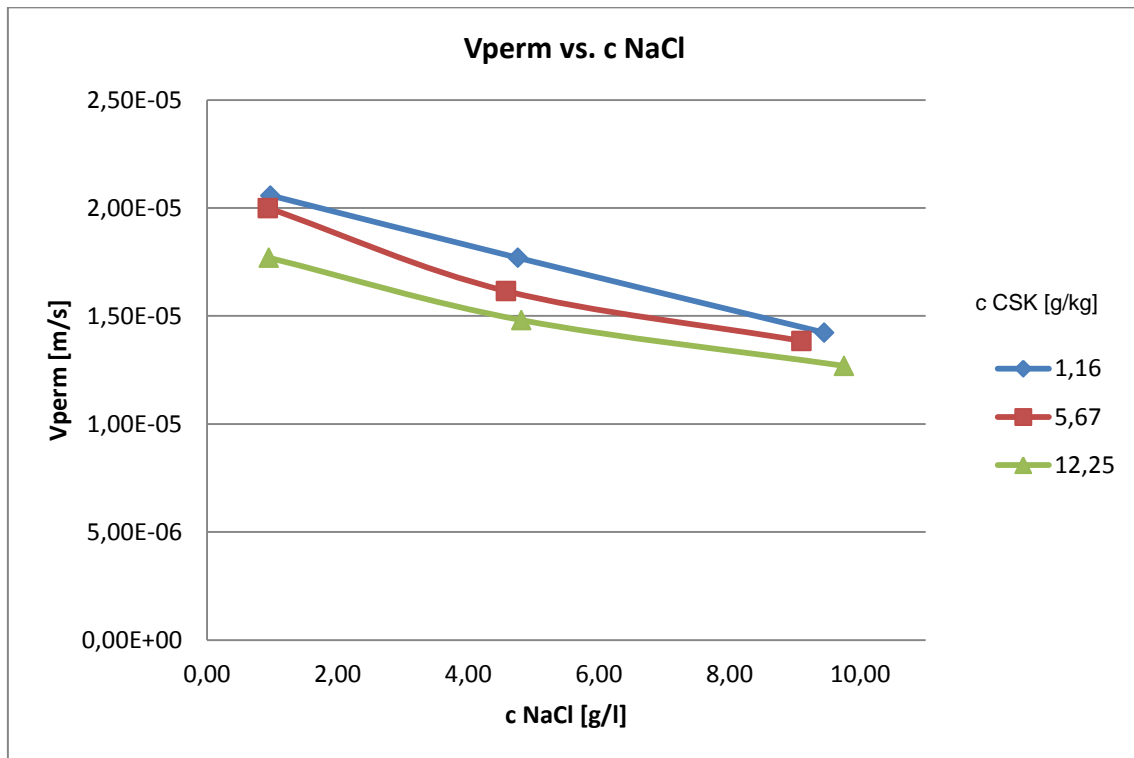


Abbildung 26: NFT-50; Clavulansäure; NaCl; Abhängigkeit des Flusses von der Konzentration von Clavulansäure und NaCl bei 30 bar

Auch bei der NFT-50 verschlechtert das Vorhandensein von NaCl in der Lösung den Fluss, und zwar umso mehr, je kleiner die Konzentration der Clavulansäure ist. Der Fluss ist verglichen mit der Nanomax Membran um etwa 20 % geringer.

3.3.5 Einfluss von CSK auf Retention von NaCl

3.3.5.1 Membran Nanomax

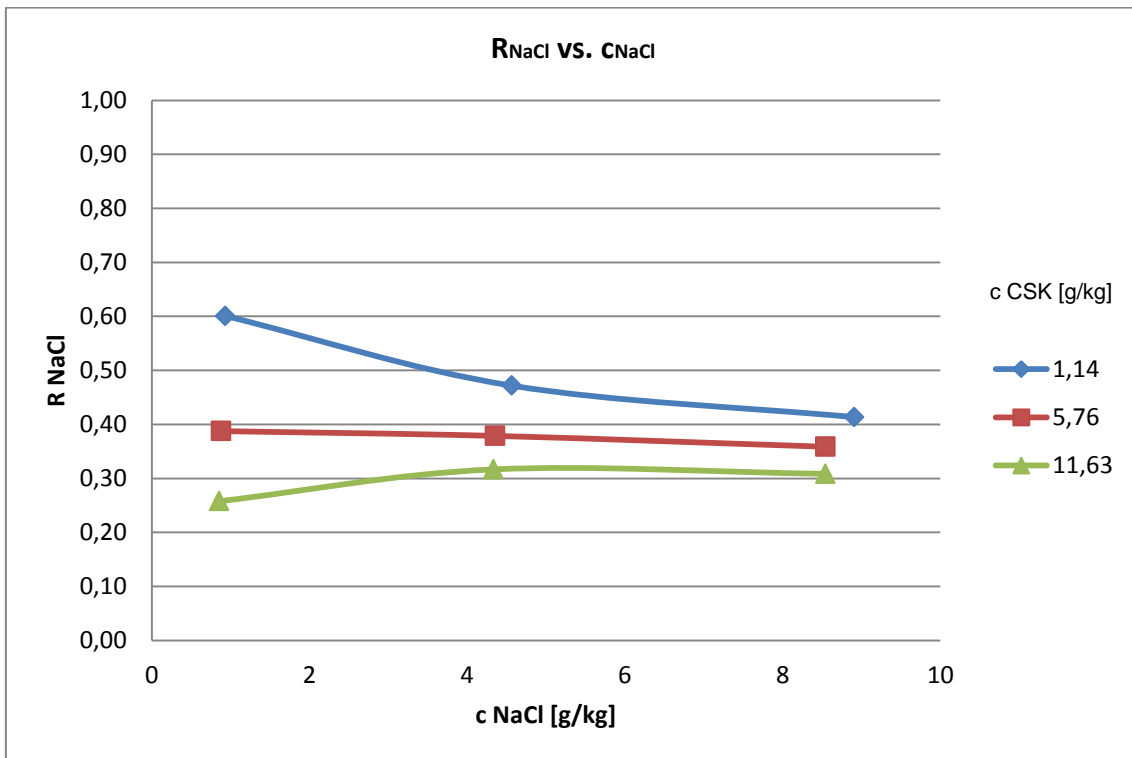


Abbildung 27: Nanomax; Clavulansäure; NaCl; Abhängigkeit der Retention von der Konzentration von Clavulansäure und NaCl bei 30 bar

Das Vorhandensein von Clavulansäure in der Lösung verschlechtert den Rückhalt von NaCl, und zwar umso mehr, je höher die Konzentration der Clavulansäure ist.

3.3.5.2 Membran NFT-50

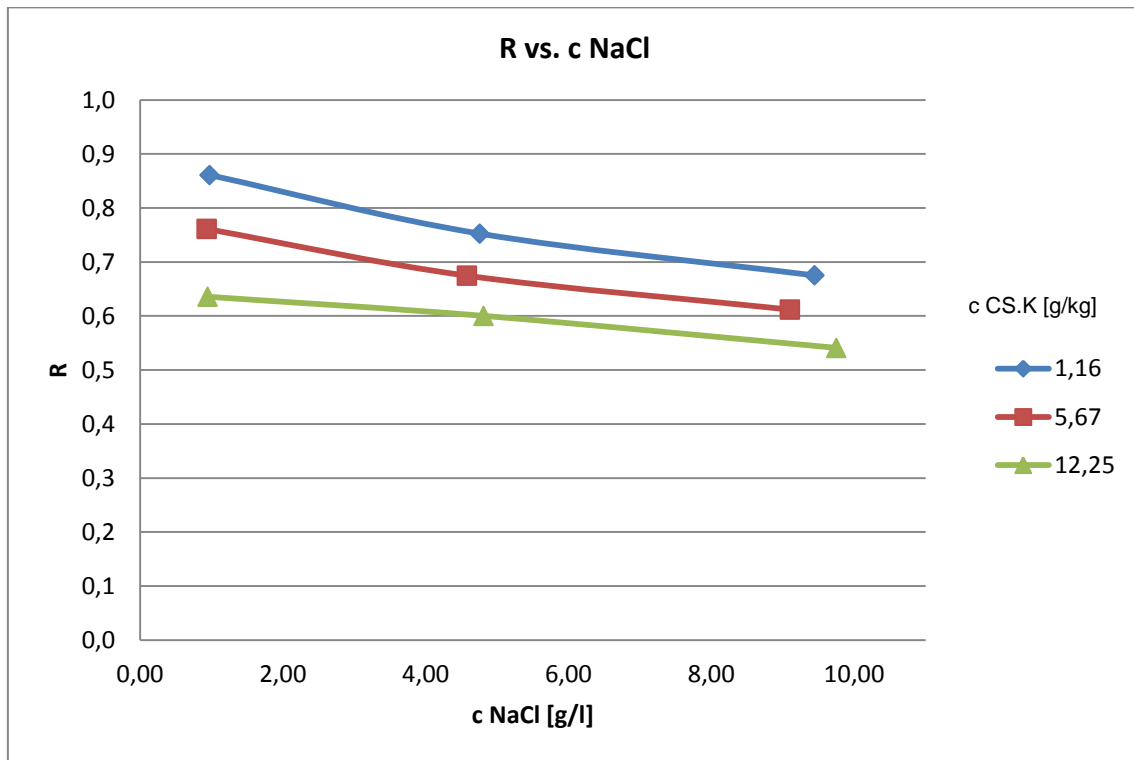


Abbildung 28: NFT-50; Clavulansäure; NaCl; Abhängigkeit der Retention von der Konzentration von Clavulansäure und NaCl bei 30 bar

Auch bei der NFT-50 verschlechtert das Vorhandensein von Clavulansäure in der Lösung den Rückhalt von NaCl, und zwar umso stärker, je höher die Konzentration der Clavulansäure ist.

4 Modellierung

Mit den gewonnenen Messdaten soll überprüft werden, ob ein bestimmtes, für keramische Membranen entwickeltes, Retentionsmodell auch für organische Membranen anwendbar ist. Das Modell wurde in [Combe, 1997] veröffentlicht. Der Ansatz der Autoren war es, aufgrund von Messungen von 4 physikalischen Eigenschaften einer keramischen Membran auf ihre Retention gegenüber ungeladenen und geladenen Molekülen zu schließen. Die 4 gemessenen physikalischen Eigenschaften sind:

- Verteilung der Porenradien
- Porosität der Membran
- Dicke der Filtrationsschicht der Membran
- Ladung der Membran

Durch Filtrationsexperimente wurde die Retention von Salzen und Zuckern bei unterschiedlichen Drücken und Konzentrationen gemessen. Ebenso wurden die Molekülgröße und die Ladung der gelösten Stoffe ermittelt.

All diese Daten wurden dann genutzt, um die Retention der Membran gegenüber Lösungen von anderen Molekülen zu modellieren.

4.1 Modellbeschreibung

Für ein reines Lösungsmittel ist der Fluss J direkt proportional zur Druckdifferenz ΔP , entsprechend dem Gesetz vom Darcy:

$$J = L_p \Delta P$$

Dabei ist L_p die hydraulische Permeabilität der Membran.

Wenn man das reine Lösungsmittel mit einer Salzlösung ersetzt, sinkt der Fluss durch die Membran aufgrund der Konzentrationspolarisation. Der Fluss wird dann zu:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \right) \quad (4.1)$$

D ist der Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffes in der hydrodynamischen Grenzfläche. Es wird angenommen, dass dieser dem Diffusionskoeffizienten bei der unendlichen Verdünnung, D_∞ , entspricht.

δ ist die Dicke der hydrodynamischen Grenzfläche.

C_0 ist die Konzentration der Ausgangslösung

C_p ist die Konzentration des Permeats

C_m ist die Konzentration des gelösten Stoffes an der Membran

Durch die Ausbildung der Konzentrationspolarisation ergeben sich zwei Rückhalte.

Der beobachtete Rückhalt:

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (4.2)$$

Und der intrinsische(innere) Rückhalt, der die Konzentration des gelösten Stoffes direkt an der Membran enthält, welche einer direkten Messung jedoch nicht zugänglich ist.:

$$R_m = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (4.3)$$

Wenn man die Gleichungen (4.2) und (4.3) umformt und in (4.1) einfügt, bekommt man

$$R_{obs} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1 - R_m}{R_m}\right) \exp(Pe_{cl})} \quad (4.4)$$

Debei ist

$$Pe_{cl} = \frac{J\delta}{D_\infty} \quad (4.5)$$

Die Peclet Nummer gibt das Verhältnis zwischen der Konvektion und der Diffusion in der Grenzschicht wieder. Wenn $Pe_{cl} \gg 1$ wird die Konzentrationspolarisation verstärkt und der Rückhalt gemindert. Wenn $Pe_{cl} \ll 1$ ist die Konzentrationszunahme an der Membran gering und die Konzentrationspolarisation wird vernachlässigbar klein.

Der Fluss durch die Membran setzt sich aus dem diffusiven und den konvektiven Teil zusammen:

$$J_s = -\phi K_d D_\infty \frac{dC_s}{dx} + \phi K_c V C_s \quad (4.6)$$

Die Koeffizienten K_d und K_c repräsentieren den diffusiven und den konvektiven Widerstand.

K_d berücksichtigt die nicht ideale, von dem einem Zylinder abweichende Form der Poren.

K_c berücksichtigt die Wirkung der Reibungskräfte zwischen der Porenwand und der Teilchenoberfläche, und somit die Verringerung der Teilchengeschwindigkeit aufgrund der Reibung.

Diese Koeffizienten werden auch „Hinderungsfaktoren“ (hindrance factors) genannt. Für die Berechnung der Faktoren selbst gibt es unterschiedliche Ansätze von mehreren Autoren. [Silva, 2009]

In dem Modell von Combe wird die Berechnung der Faktoren laut Bungay und Brenner[Bungay, 1973] verwendet. Die Berechnung nimmt für den Transport des gelösten Stoffes durch die Membran an, dass sich die Moleküle wie kugelförmige Teilchen in einer zylindrischen Kapillare konstanten Durchmessers verhalten. Ebenso sollte der Radius des Teilchens nicht viel kleiner als der Radius der Kapillare sein.

Die Faktoren berechnen sich zu:

$$K_d = \frac{6\pi}{K_t} \tag{4.7}$$

und

$$K_c = (1 + 2\lambda - \lambda^2) \frac{K_s}{2K_t} \tag{4.8}$$

wobei

$$K_t = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_i)^{-\frac{5}{2}} \left(1 + \sum_{n=1}^2 a_n (1 - \lambda_i)^n \right) + \sum_{n=0}^4 a_{n+3} \lambda_i^n \tag{4.9}$$

$$K_s = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_i)^{-\frac{5}{2}} \left(1 + \sum_{n=1}^2 b_n (1 - \lambda_i)^n \right) + \sum_{n=0}^4 b_{n+3} \lambda_i^n \tag{4.10}$$

Die Konstanten a und b sind:

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
-1,2167	1,5336	-22,5083	-5,6117	-0,3363	-1,216	1,647
b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
0,1167	-0,0442	4,018	-3,9788	-1,9215	4,392	5,006

Es wird angenommen, dass die Membran mit der Porosität ϵ gleich große Poren mit dem Radius r_p besitzt. Die Flussdichte J ist deshalb proportional zur Flussgeschwindigkeit

$$J = V\epsilon.$$

Der Fluss des gelösten Stoffes durch die Membran J_s kann deshalb in der Form geschrieben werden:

$$J_s = \phi \frac{K_c J}{\varepsilon} \frac{C_s(L) - C_s(0) \exp(Pe_{pore})}{1 - \exp(Pe_{pore})} \quad (4.11)$$

Dabei ist

$$Pe_{pore} = \frac{K_c J L}{K_d D_{\infty} \varepsilon}$$

Pe_{pore} repräsentiert das Verhältnis des konvektiven zum difussiven Transport durch die Pore.

ϕ ist der Verteilungskoeffizient. Im Falle von neutralen Lösungen ist er

$$\phi = \phi_F = \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2 = (1 - \lambda)^2 \quad (4.12)$$

Er hängt in diesem Fall nur ab vom Verhältnis der Radien der Poren und des gelösten Stoffes.

Kombiniert man die obigen Gleichungen, erhält man den intrinsischen Rückhalt:

$$R_m = \frac{1 - \exp(Pe_{pore}) - K_c \phi_F (1 - \exp(Pe_{pore}))}{1 - \exp(Pe_{pore}) - K_c \phi_F} \quad (4.13)$$

Für geladene Lösungsmittel wirkt eine zusätzliche Kraft zwischen dem Lösungsmittel und der geladenen Membran.

$$\phi = 2 \int_0^{1-\lambda} e^{\frac{-E}{k_B T}} d\beta \quad (4.14)$$

Mit $\lambda = \frac{r_s}{r_p}$ und $\beta = \frac{r}{r_p}$

Für ein Salz mit der Formel $A_{\nu_A}^{z_A} B_{\nu_B}^{z_B}$ wobei A und B Ionen sind und für eine Membran mit der Ladung M kann man aufgrund der Gleichheit der chemischen Potentiale der beiden Phasen auf den beiden Seiten der Membran schreiben:

$$\left(\frac{C_{A,p}}{C_A}\right)^{\frac{1}{z_A}} = \left(\frac{C_{B,p}}{C_B}\right)^{\frac{1}{z_B}} = \left(\frac{M + z_A C_{A,p}}{c}\right)^{\frac{1}{z_B}} \quad (4.15)$$

Diese Gleichung beschreibt das Donnan-Gleichgewicht.

Wenn man diese Gleichung oben einsetzt, ergeben sich die Verteilungskoeffizienten für den Poreneingang und den Porenausgang zu:

$$\phi_{input} = \frac{C_{s,p}(0)}{\phi_F C_m} = \left(\frac{M + z_A C_{s,p}(0)}{z_A \phi_F C_m}\right)^{\frac{z_A}{z_B}} \quad (4.16)$$

und

$$\phi_{output} = \frac{C_{s,p}(L)}{\phi_F C_p} = \left(\frac{M + z_A C_{s,p}(L)}{z_A \phi_F C_p}\right)^{\frac{z_A}{z_B}} \quad (4.17)$$

Die Dicke der Polarisierungsschicht berechnet sich zu:

$$\delta(x) = 1.473 \left(\frac{R_h D_\infty L_c}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Die mittlere Dicke der Polarisierungsschicht berechnet sich zu:

$$\bar{\delta}(x) = \frac{3}{4} 1.473 \left(\frac{R_h D_\infty L_c}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.18)$$

Aus Gleichungen (4.1), (4.11), (4.16), (4.17) und (4.18) kann man die Konzentrationen an der Membran und im Permeat als Funktion von Fluss berechnen.

4.2 Stoffdaten

Combe hat 4 Eigenschaften der Membran, die für die Modellierung notwendig sind, experimentell ermittelt

- Porenradius
- Porosität der Membran
- Dicke der Filtrationsschicht der Membran
- Ladung der Membran

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden diese und andere Eigenschaften aus der Literatur bzw. aus persönlicher Kommunikation genommen.

4.2.1 Porenradius

Es wird vereinfacht angenommen, dass die alle Poren den gleichen Radius besitzen. Tatsächlich hat eine Membran unterschiedlich große Poren, was auf den Rückhalt eine Auswirkung hat. Teilchen, die grösser sind als der mittlere Durchmesser sind wurden nämlich bei der obigen Annahme der gleichen Radien zurückgehalten, in Wirklichkeit aber, nachdem einige Poren einen größeren Durchmesser haben, werden einige diese großer Teilchen durchgelassen.

Von [Teixeira, 2005] wird für die NFT-50 Membran ein mittlerer Porenradius von 0,43 nm angegeben.

Für die Nanomax Membran wird der Porenradius zwischen ungefähr 0,5 und 0,47 nm angegeben. Für die Modellierung wird 0,48 nm angenommen.

4.2.2 Porosität

Es wurde in der Literatur keine Angabe für die Porosität der NFT-50 Membran gefunden. Für die Porosität der Desal-5 NF-Membran hat [Jakob, 2001] 0,022 gefunden. Hilal gibt für die Porosität von 3 anderen Nanofiltrationsmembranen, NF90, NF270 und N30F Werte von 0,17, 0,16 und 0,12 an [Hilal, 2005].

Für die Modellierung wird eine Porosität von 0,1 angenommen.

4.2.3 Dicke der Filtrationsschicht

Die Dicke der Filtrationsschicht der Membran NF45 beträgt laut [Ariza, 2000] 0,23+/- 0,6 μm .

Für die Modellierung wird 0.23 μm angenommen.

4.2.4 Ladungsdichte

Die Ladungsdichte wurde von [Peeters,1999] für die NF45 Membran mit 0,020 mol/l bestimmt. Die Ladungsdichte variiert mit dem pH Wert [Combe, 1997]. Für die Modellierung wird dieser Wert genommen.

4.2.5 Diffusionskoeffizienten

Aus den Daten für die einzelnen Ionen kann der Diffusionskoeffizient für ein Salz berechnet werden:

$$D_{gesamt} = \frac{z_1 + z_2}{\frac{z_2}{D_1} + \frac{z_1}{D_2}}$$

z und D sind Ladung und Diffusionskoeffizient für Kation und Anion (Index 1 bzw. 2)

Relevante Diffusionskoeffizienten:

Na⁺ 1,33*10⁻⁹ m²/s

Cl⁻ 2,03*10⁻⁹ m²/s

Mg²⁺ 0,71 *10⁻⁹ m²/s

SO₄²⁻ 1,06 *10⁻⁹ m²/s

4.3 Modellberechnung mit Mathcad

Die im Kapitel 4.1 Modellbeschreibung erläuterten Formeln wurden im Mathematikprogramm Mathcad 14.0 eingegeben. Aus den Gleichungen (4.1), (4.11), (4.16), (4.17) und (4.18) kann man die Konzentrationen an und in der Membran und im Permeat als Funktion von Fluss berechnen.

4.3.1 Vergleich mit Messergebnissen

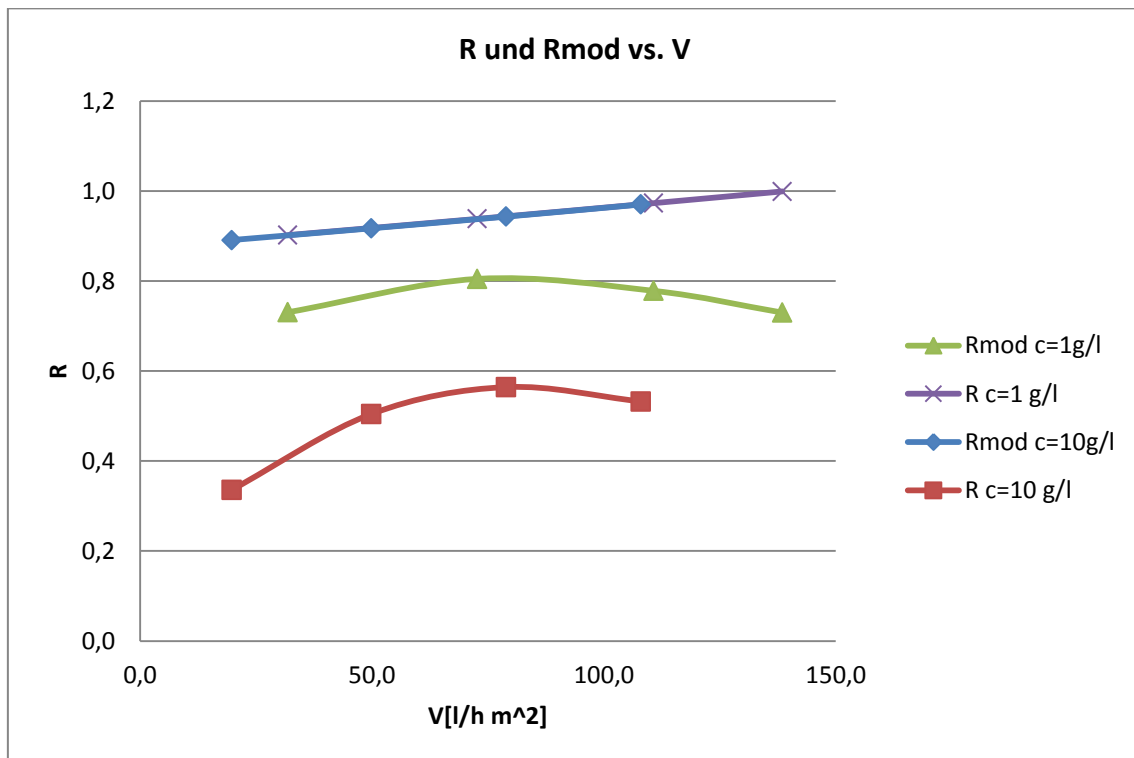


Abbildung 29: Nanomax; NaCl; Vergleich von Messdaten mit der Modellberechnung mit Mathcad

Der Modellierte Rückhalt steigt mit den gewählten Stoffdaten linear in Abhängigkeit von Membranfluss. Der gemessene Rückhalt allerdings erreicht ein Maximum, und sinkt nachher wieder ab. Auch hängt der Rückhalt beim dem Ergebnis vom Modell nicht von der Konzentration ab, bei den gemessenen Daten ist allerdings diese Abhängigkeit sehr stark.

4.4 Modellberechnung mit Excel

Die Vermutung ist, dass die Berechnung mit Mathcad keine richtigen Ergebnisse liefert, deshalb wurde die Berechnung auch in Excel ausgeführt.

Vereinfachen wurde angenommen, dass keine Konzentrationspolarisation Auftritt und somit der betrachtete Rückhalt R_m gleich dem intrinsischen Rückhalt R_{int} ist.

4.4.1 Vergleich mit Messergebnissen

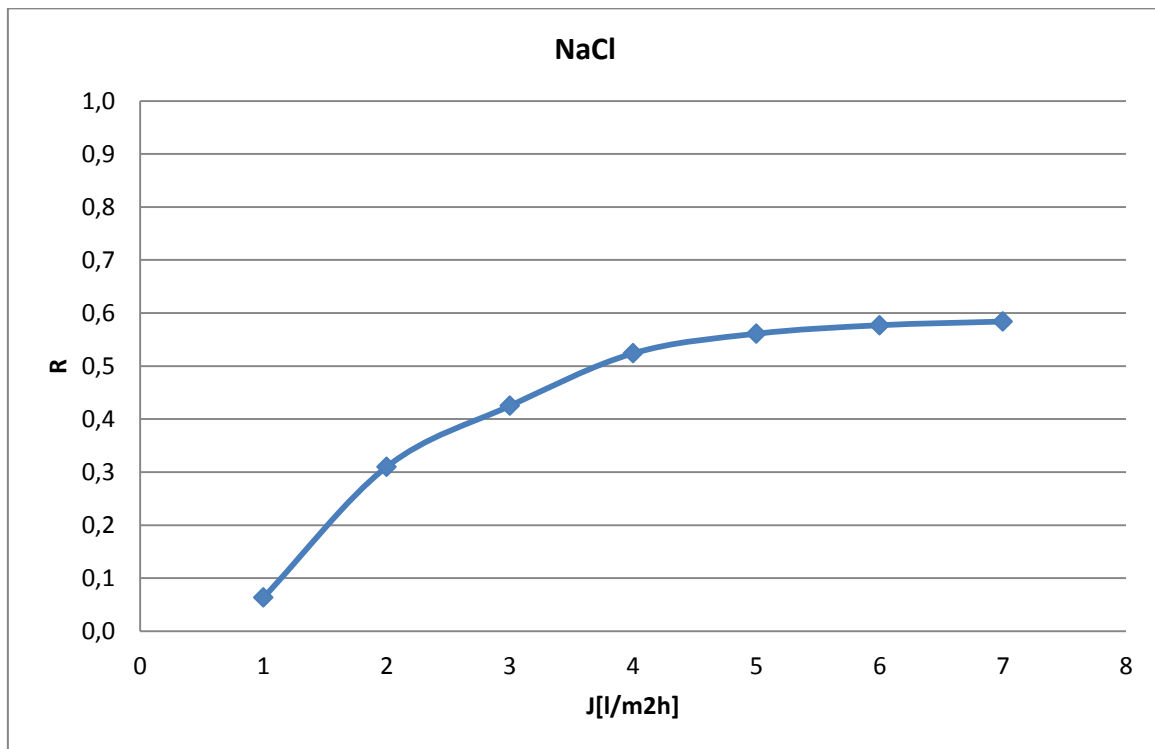


Abbildung 30: Nanomax;NaCl; Vergleich von Messdaten mit der Modellberechnung mit Excel

In diesem Fall sieht der Verlauf von R schon plausibler aus. Aufgrund der Annahme, dass keine Konzentrationspolarisation auftritt ist auch erklärbar, warum der Rückhalt mit steigendem Fluss einem Grenzwert zustrebt und nicht absinkt, so wie bei dem gemessenen Verlauf der Rückhalts. Allerdings konnte man diesen Verlauf des Rückhalts nur erhalten, wenn man den Fluss als sehr gering angenommen hat, der tatsächliche Membranfluss war um etwa Faktor 20 höher. Möglicherweise sind die in der Publikation von Combe enthalten Formeln nicht vollständig, oder die zu verwendeten Einheit falsch.

5 Diskussion der Ergebnisse

Die Messungen des Permeatflusses und des Rückhalts an den 2 Membranen mit unterschiedlichen Salzen lieferten mit der Bereitgestellten Nanofiltrationsanlage plausible Messergebnisse, die sich gut mit den Angaben aus der Literatur decken.

Beim Versuch, die Messergebnisse mittels Modell von Combe zu beschreiben, hat sich gezeigt, dass für eine erfolgreiche Modellierung die genauere Kenntnis mehrerer Parameter nötig wäre. Porenradius, Porosität, Dicke der Filtrationsschicht der Membran und Membranladung wirken sich alle stark auf das Ergebnis der Modellierung aus. Bis auf den Porenradius wurden alle anderen Größen approximiert, was möglicherweise einen großen Einfluss auf das Berechnungsergebnis hat.

Um die Porosität der Membran besser annähern zu können, hätte man Vorversuche mit RO Wasser machen müssen, ohne Zugabe von Salzen. Das hätte es möglich gemacht, die (idealisierte) Porosität direkt auszurechnen.

Ebenso wären Versuche mit verschiedenen Zuckerarten notwendig, um den Porenradius und die Membrandicke und das Verhalten der Membran gegenüber ungeladenen Teilchen durch Messungen zu charakterisieren. [Straatsma, 2001]

Eine der wichtigsten Membrancharakteristika scheint die Membranladung zu sein. Sie verändert sich je nachdem, welche Salze und in welchen Mengen sie in der Lösung sind, dazu kommt, dass die Membranladung auch noch vom pH abhängt. Dadurch kann man nicht durch Messungen an einer bestimmten Salzlösung direkt auf den genauen Membranladungsverlauf für eine andere Lösung schließen. [Straatsma, 2001]

Bei der Modellierung wird auch meistens die Veränderung der Membraneigenschaften durch Fouling ignoriert. Fouling ist ein unvermeidliches Phänomen der im full scale Langzeitbetrieb auftritt. Organisches Material und kolloidale Teilchen legen sich an und in der Membran ab. Die Bildung einer Fouling-Schicht kann die Beschaffenheit der Membran dramatisch verändern, was möglicherweise zu erheblichen Veränderungen im Trennverhalten der Membran führt. [Nghiem, 2009]

Deshalb müssen nach wie vor für die technische Auslegung einer NF-Anlage - ähnlich wie bei Umkehrosmose und Ultrafiltration - Versuche mit der Realsubstanz im technischen Modul durchgeführt werden [Melin, 2007].

Quellenverzeichnis

Mulder, Marcel: *Basic Principles of Membrane Technology*. Second edition.

Dordrecht/Boston/London: KLUVER ACADEMIC PUBLISHERS, 1996. ISBN 0-7923-4247-X

Rautenbach, Robert: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul und Anlagenauslegung*.

Berlin/Heidelberg/NewYork: Springer, 1996. ISBN 3-540-61573-3

Melin Thomas, Rautenbach Robert: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul und*

Anlagenauslegung. 2.Aufl. Berlin/Heidelberg/NewYork: Springer, 2004. ISBN 3-540-00071-2

Weber R, Chmiel H, Mavrov V.: *Characteristics and application of ceramic nanofiltration membranes* Ann N Y Acad Sci. 2003 Mar; 984:178-93.

Benfer, S.; Popp, U.; Richter, H.; Siewert, C.; Tomandl, G.: *Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes*

Separation and purification technology 22-23(2001).- S. 231-237

Yzhen Xu, Remi E. Lebrun: Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type

Journal of Membrane Science 158(1999) – S. 93-104

C. Combe, C. Guizard, P. Aimar, V. Sanchez: Experimental determination of four characteristics used to predict the retention of a ceramic nanofiltration membrane

Journal of Membrane Science 129(1997) – S. 147-160

Andriy E. Yaroshchuk: *Rejection mechanisms of NF membranes*

Membrane Technology 1000(1998) – S. 9-12

Glater, J.: The early history of reverse osmosis membrane development

Desalination 117(1998) – S 297–309.

Y. Garba, S. Taha, N. Gondrexon, G. Dorange: Ion transport modelling through nanofiltration membranes

Journal of Membrane Science 160 (1999) 187-200

Strathman, Heinrich: *Introduction to membrane science and technology*. Weinheim:

Wiley-VCH, 2011. ISBN 978-3-527-32451-4

P. Denyer, L. Shu, V. Jegatheesan: Evidence of changes in membrane pore characteristics due to filtration of dye bath liquors

Desalination 204(2007) – S. 296-306

P.M. Bungay and H. Brenner: The motion of a closely fitting sphere in a fluid-filled tube

Int. J. Multiph. Flow, 1 (1973) 25–56.

V. Silva, P. Prádanos, L. Palacio, A. Hernández: Alternative pore hindrance factors: What one should be used for nanofiltration modelization?

Desalination 246 (2009) –S. 233–240

M. J. Ariza, A. Canas and J. Benavente: Electrical and surface chemical characterizations of the active layer of composite polyamide polysulphone nanofiltration commercial membranes.pdf

Surf. Interface Anal. 30(2000), S. 425–429

Nihel Ben Amara, Hafedh Saidania, John Palmeri, André Deratani: Effect of temperature on the rejection of neutral and charged solutes by Desal 5 DK nanofiltration membrane

Desalination 247 (2009) S. 295–304

Ian Rasmussen, persönliche Kommunikation über Harald Michor, 2004

Harald Michor, persönliche Kommunikation, 2004

Jakobs et al.,:

CIT 73(2001), S. 1625-29

T. Chaabane, S. Tahab, M. Taleb Ahmed, R. Maachi, G. Dorangeb: Retention modelling of the bivalent cations in crossflow nanofiltration investigation in the porous models
Desalination 204 (2007) S. 359-367

N. Hilal , H. Al-Zoubi, A. W. Mohammad , N. A. Darwish: Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity
Desalination 134 (2005) S. 315-326

J.M.M. Peeters, M.H.V. Mulder, H. Strathmann: Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes
Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects 150 (1999) S. 247–259

Margarida Ribau Teixeira, Maria Joao Rosa, Marianne Nyström: The role of membrane charge on nanofiltration performance
Journal of Membrane Science 265 (2005) S. 160–166

Millipore Corporation: *HeliconTM-RO Cartridges with NanomaxTM Membrane*
Product Data Sheet (1998)

Mattias Nilsson, Gun Trägårdh, Karin Östergren: The influence of different kinds of pre-treatment on the performance of a polyamide nanofiltration membrane
Desalination 195 (2006) S. 160–168

PharmaWiki,

<http://www.pharmawiki.ch/wiki/index.php?wiki=Clavulansaeure>(15.10.2012)

Szoke, Patzay, Weiser: Characteristics of thin-film nanofiltration membranes at various pH-values
Desalination 151 (2002) S. 123-129

Straatsma, Bargemana, van der Horst, Wesselingh: *Can nanofiltration be fully predicted by a model?*

Journal of Membrane Science 198 (2002) S. 273–284

Long D. Nghiem, Simon Hawkes: *Effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants*

Desalination 236 (2009) S. 273–281

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Skizze des Versuchsaufbaues	18
Abbildung 2: Nanomax;NaCl; Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz, $c=1$ g/l	23
Abbildung 3: Nanomax;MgSO ₄ ; Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz, $c=1$ g/l	24
Abbildung 4: Nanomax;MgCl ₂ ; Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz, $c=1$ g/l	25
Abbildung 5: Nanomax; NaCl, MgSO ₄ und MgCl ₂ ;Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz, 1g/l.....	26
Abbildung 6: NFT-50;NaCl;Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz.....	27
Abbildung 7: NFT-50;MgSO ₄ ;Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz, $c=1$ g/l	28
Abbildung 8: NFT-50;MgCl ₂ ;Abhängigkeit des Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz.....	29
Abbildung 9: Nanomax; NaCl, MgSO ₄ und MgCl ₂ ; Abhängigkeit der Retention von transmembraner Druckdifferenz ...	30
Abbildung 10: NFT-50; NaCl, MgSO ₄ und MgCl ₂ ; Abhängigkeit der Retention von transmembraner Druckdifferenz	31
Abbildung 11: Nanomax; NaCl; Abhängigkeit der Retention von transmembraner Druckdifferenz bei unterschiedlichen Konzentrationen.....	32
Abbildung 12: NFT-50;NaCl;Abhängigkeit der Retention von transmembraner Druckdifferenz bei unterschiedlichen Konzentrationen.....	33
Abbildung 13: Nanomax; MgCl ₂ ;Abhängigkeit der Retention vom pH Wert bei konstantem Druck.....	34
Abbildung 14: NFT-50; MgCl ₂ ;Abhängigkeit der Retention vom pH Wert bei konstantem Druck	35
Abbildung 15: NFT-50; MgSO ₄ ;Abhängigkeit der Retention vom pH Wert bei konstantem Druck	36
Abbildung 16: NFT-50; MgSO ₄ , MgCl ₂ ; Abhängigkeit der Retention vom pH Wert bei konstantem Druck.....	36
Abbildung 17: NFT-50;CSK; Abhängigkeit Permeatflusses von transmembraner Druckdifferenz bei unterschiedlichen Konzentrationen.....	37
Abbildung 18: NFT-50;CSK;Abhängigkeit der Retention von transmembraner Druckdifferenz bei unterschiedlichen Konzentrationen.....	38
Abbildung 19: Nanomax; Clavulansäure; Abhängigkeit des Flusses von der transmembranen Druckdifferenz.....	39
Abbildung 20: Nanomax; Clavulansäure; Abhängigkeit der Retention von der transmembranen Druckdifferenz	40
Abbildung 21: NFT-50; Clavulansäure; Abhängigkeit des Flusses von der transmembranen Druckdifferenz	41
Abbildung 22: NFT-50; Clavulansäure; Abhängigkeit der Retention von der transmembranen Druckdifferenz.....	42
Abbildung 23: Nanomax; Clavulansäure;NaCl; Einfluss von NaCl auf Retention von CSK bei 30 bar	43
Abbildung 24: NFT-50; Clavulansäure;NaCl; Einfluss von NaCl auf Retention von CSK bei 30 bar.....	44
Abbildung 25: Nanomax; Clavulansäure;NaCl; Abhängigkeit des Flusses von der Konzentration von Clavulansäure und NaCl bei 30 bar	44
Abbildung 26: NFT-50; Clavulansäure;NaCl; Abhängigkeit des Flusses von der Konzentration von Clavulansäure und NaCl bei 30 bar	45
Abbildung 27: Nanomax; Clavulansäure;NaCl; Abhängigkeit der Retention von der Konzentration von Clavulansäure und NaCl bei 30 bar	46
Abbildung 28: NFT-50; Clavulansäure; NaCl; Abhängigkeit der Retention von der Konzentration von Clavulansäure und NaCl bei 30 bar	47
Abbildung 29: Nanomax;NaCl; Vergleich von Messdaten mit der Modellberechnung mit Mathcad	55
Abbildung 30: Nanomax;NaCl; Vergleich von Messdaten mit der Modellberechnung mit Excel.....	56

Verwendete Zeichen

C_m	Konzentration des gelösten Stoffes an der Membran [mol/l]
C_0	Konzentration des gelösten Stoffes in der Ausgangslösung [mol/l]
C_p	Konzentration des gelösten Stoffes im Permeat [mol/l]
$C_{s,p}$	Konzentration des gelösten Stoffes in der Pore [mol/l]
D	Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffes [m^2/s]
D_∞	Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung [m^2/s]
J	Flussdichte [m/s]
J_s	Fluss des gelösten Stoffes durch die Membran [mol m/s]
k_B	Boltzmann Konstante [J/K]
K_c	Hinderungsfaktor für Konvektion [-]
K_d	Hinderungsfaktor für Diffusio [-]
L_p	hydraulische Permeabilität der Membran [$m^2 s/kg$]
L	Dicke der Membran [m]
ΔP	Druckgradient [Pa]
r_s	Radius des gelösten Stoffes
R_{obs}	Beobachteter Rückhalt [-]
R_m	Intrinsicher Rückhalt [-]
T	Temperatur [K]
z_A	Ladung des Kations [C]
z_B	Ladung des Anions [C]
δ	Dicke der hydrodynamischen Grenzschicht [m]
ϕ	Verteilungskoeffizient [-]

Anhang

Messdaten Membran Nanomax**Natriumchlorid**

Wasser im system		1,7	kg			T_{ref}	T_c	C				
	Behälter	1,04	kg			11,5	0,255	0,961				
	Wasser	23,91	kg									
	NaCl	23,67	g									
p	pH_{perm}	pH_{ret}	pH_{feed}	L_{perm}	T_{perm}	L_{ret}	T_{rret}	L_{feed}	T_{feed}	V_{perm}	t	
[bar]	-	-	-	[μS]	[$^{\circ}C$]	[μS]	[$^{\circ}C$]	[μS]	[$^{\circ}C$]	[ml]	[s]	
3,8			5,45					18,13				
3,8			5,5					1342				
5			7,00	620	11,39	1359	9,48	1353	9,3	72	60	
10			6,94	346	10,02	1383	9,37	1353	9,27	101	30	
20			6,98	266,8	10,09	1391	9,57	1353	9,4	158	20	
30			7,01	279	10,72	1427	9,85	1348	9,6	184	15	
40			7,00	312	10,73	1436	10,49	1345	10,4	164	10	

Wasserrückhalt im system		1,7	kg				T_{ref}	T_c	C				
Masse gefäss		1,04	kg				11,5	0,255	0,961				
Masse Lösung+Gefäss		22,8	kg										
Salz Einwaage		NaCl	21,9	g									
Masse nach versuch:		21,8											
	Uhrzeit	p	pH_{perm}	pH_{ret}	pH_{feed}	L_{perm}	T_{perm}	L_{ret}	T_{rret}	L_{feed}	T_{feed}	V_{perm}	t
		[bar]	-	-	-	[μS]	[$^{\circ}C$]	[μS]	[$^{\circ}C$]	[μS]	[$^{\circ}C$]	[ml]	[s]
ohne Salz	14:18	3,7			8,74					4,8	10,89		
mit Salz	14:30	3,7			6,4					1280	10,34		
	14:39	5	5,95	5,84	6,34	736	12,75	1288	10,7	1283	10,86	74	60
	14:51	10	5,89	5,68	5,76	438	11,07	1294	10,68	1281	10,8	215	60
	15:01	20	5,81	5,29	5,55	337	13,36	1331	12,92	1278	13,36	182	20
	15:12	30	5,66	5,36	5,46	332	12,73	1351	10,69	1281	10,8	130	10
	15:20	40	5,65	5,37	5,46	350	11,33	1375	10,72	1280	10,6	162	10

Masse Lösung+Gefäss		23,92					T_{ref}	T_c	C			
Salz Einwaage		NaCl					11,5	0,0255	0,961			

	NaCl	Uhrzeit	p	pH _{perm}	pH _{ret}	pH _{feed}	L _{perm}	T _{perm}	L _{ret}	T _{ret}	L _{feed}	T _{feed}	V _{perm}	t	V _{perm}	V _{ret}	t
	in Lösung		[bar]	-	-	-	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[ml]	[s]	l/h	[ml]	[s]
10 T NaOH		11:50	5			5,4	4										
		12:00	5			6,92					14,13	9,13					
1 T NaOH		12:15	5			6,99					14,71	8,86					
	2,285	2,285	12:30														
	2,285	12:34	20			7,06	14,41	9,78	157,4	9,28	150,9	9,18	161	20	28,98		
	2,285	14:20	30			7,02	16,52	10,48	162,3	9,62	150,9	9,18	232	20	41,76		
	9,153	11,438	14:32	20		7,01	101,6	10,03	720	9,42	698	9,4	152	20	27,36	890	5
	11,438	14:42	30			7,04	116,4	10	739	9,49	694	9,47	180	15	43,2		
	11,447	22,885	14:52	20	6,08	7,00	7,03	260,3	9,84	1427	9,29	1386	9,26	142	20	25,56	
	22,885	14:59	30	6,11		7,02	293,7	9,86	1457	9,45	1382	9,38	218	20	39,24		
	99,545	122,43	15:10	20	6,29	6,93	6,95	3120	11,68	7340	12,41	7255	10,42	138	20	24,84	
	122,43	15:25	30	6,30		6,94	3110	13,21	7510	10,75	7240	12,01	214	20	38,52		
	114,404	236,834	15:55	20	6,37	6,85	6,95	7460	10,16	1472	10,2	13645	9,37	118	20	21,24	
	236,834	16:10	30			6,97	7570	10,31	1476	9,52	14450	9,5	172	20	30,96		

Masse Lösung+Gefäß		23,6					T _{ref}	T _c	C								
Salz Einwaage	NaCl	24,7					11,5	0,0255	0,961								
	Uhrzeit	p	pH _{perm}	pH _{ret}	pH _{feed}	L _{perm}	T _{perm}	L _{ret}	T _{ret}	L _{feed}	T _{feed}	V _{perm}	t	V _{perm}	V _{ret}	t	V _{ret}
		[bar]	-	-	-	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[ml]	[s]	l/h	[ml]	[s]	l/h
	09:58				5,3	4				3,82	15,19						
14 T 37% Hcl		30			4,00					37,3	10,15						
	10:18	30			4,03	610	9,77	1443	9,27	1387	9,27						
14 T 32 % NaOH	10:30	30			6,43	318	9,64	1436	9,26	1372	9,09	161	20	28,98			
5 T 32 % NaOH	10:51	30			8,15	250,5	9,6	1450	9,2	1382	8,84	152	20	27,36	890	5	640,8
10 T 32 % NaOH	11:11	30			10,08	190,3	9,38	1484	9,19	1400	9,05	180	15	43,2			

Magnesiumsulphat

Wasserrückhalt im System		1,7kg					T _{ref}	T _c	C								
Masse gefäß		1,04kg					11,5	0,255									
Masse Lösung+Gefäß		22,48kg															
Salz Einwaage	MgSO4*7 H2O	45,357g															
Davon MgSO4		22,12536585g															
	Uhrzeit	p	pH _{perm}	pH _{ret}	pH _{feed}	L _{perm}	T _{perm}	L _{ret}	T _{ret}	L _{feed}	T _{feed}	V _{perm}	t	V _{perm}	V _{ret}	t	V _{ret}
		[bar]	-	-	-	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[ml]	[s]	l/h	[ml]	[s]	l/h
ohne Salz	13:10	3,8				5,54				4,6	18,84						662,4

mit Salz	13:15	3,8			5,57					917	11,01							
	13:20	5														920	5	
	13:30	5			7,15													
	13:32	5			7,07													
	13:38	5			7,00	19,11	10,68	939	8,69	932	8,8	64	60	9,6	2,67E-06			
	13:50	10			6,99	10,87	9,63	949	8,95			112	40	25,2	7,00E-06			
	13:55	20			7	8,74	9,47	974	8,96			134	20	60,3	1,68E-05			
	14:01	30			7,01	8,47	9,61	974	8,3			196	20	88,2	2,45E-05			
	14:10	40			7,01	8,72	9,98	996	9,97	935	10,19	137	10	123,3	3,43E-05			
	14:21	5			10	40,01	11,5	961	8,82	956	9,22	70	75	8,4	2,33E-06			
	14:32	10			9,97	34,4	9,74	966	8,76			50	20	22,5	6,25E-06			
	14:43	20			9,96	25,54	9,92	984	9,07	956	8,99	96	15	57,6	1,60E-05			
	14:49	30			9,95	21,92	9,67	998	9,26			128	10	115,2	3,20E-05			
	14:55	40			9,95	20,2	10,02	1010	9,45			133	10	119,7	3,33E-05			

Magnesiumchlorid

+	1g/l	Nanomax	1			T_{ref}	T_c	C										
						11	0,00255	0,961										
p	pH _{perm}	pH _{ret}	pH _{feed}	L_{perm}	T_{perm}	L_{ret}	T_{ret}	L_{feed}	T_{feed}	V_{perm}	t	V_{ret}	t	R	V_{perm}			
	[bar]	-	-	[µS]	[°C]	[µS]	[°C]	[µS]	[°C]	[ml]	[s]	[ml]	[s]		[l/h m ²]			
								1664	8,85									
	10	3,76	4,14	368	10,05					98	30	910	5	0,780	29,4			
	20	3,76		283	9,42					154	20			0,831	69,3			
	30	3,83		258	9,5					124	10			0,846	111,6			
	40	3,88		257	9,76					152	10			0,846	136,8			
	10	5,49	5,85	600	9,94					92	30			0,641	27,6			
	20	5,39		442	9,35					144	20			0,735	64,8			
	30	5,37		390	9,42					115	10			0,766	103,5			
	40	5,34	5,75	379	9,66			1657	8,83	143	10			0,773	128,7			
	10	8,25	8,3	773	9,96					56	20			0,537	25,2			
	20	8,13		527	9,33					74	10			0,684	66,6			
	30	8,09		480	9,4					108	10			0,713	97,2			
	40	8,03	7,9	460	9,66			1670	8,92	136	10			0,725	122,4			
	10	10,11	10,1	824	10,2					54	20			0,507	24,3			
	20	10,13		596	9,45					64	10			0,643	57,6			
	30	10,12		534	9,43					110	10			0,680	99,0			
	40	10,08	10,05	522	9,68			1682	8,92	126	10			0,687	113,4			

Clavulansäure+NaCl

CS.K: 1,14g/kg

HPLC HPLC

HPLC HPLC

HPLC HPLC

aus HPLC

Uhrzeit	p	pH _{perm}	pH _{ret}	pH _{feed}	L _{perm}	T _{perm}	CS.K	CS.K	L _{ret}	T _{ret}	CS.K	CS.K	L _{feed}	NaCl	T _{feed}	CS.K	CS.K	V _{perm}	t	V _{ret}	t	V _{perm}	R NaCl	R CS.K	
	[bar]	-	-	-	[µS]	[°C]	[µS]	[mg/l]	[µS]	[°C]	[µS]	[mg/l]	[µS]	[g/l]	[°C]	[µS]	[mg/l]	[ml]	[s]	[ml]	[s]				
10:12	5			5,43									2,74		7,49										
10:16	10			5,64									319		5,91										
10:22	30			5,61									1595		6,8										
10:38	30	5,36	5,50	5,48	519	7,02	8,78	9,3	1647	6,00			1597	0,934	5,91			210	20	850	5	94,5	0,60		
11:05	30	5,34	5,50	5,47	3310	7,39	7,19	3,5	6730	5,93	372,29	1355	6570	4,567	6,67	338,14	1227	190	20				85,5	0,47	0,9971
11:17	30	5,34	5,50	5,49	7160	6,72	8,75	9,2	12760	5,92	269,03	969	12510	8,908	5,82	369,63	1345	168	20				75,6	0,41	0,9932

CS.K 5,76g/kg

13:00	5			4,99									4,3		5,52										
13:05	30			5,76									1489		5,42			206	20				92,7		
13:12	30	5,22	5,53	5,45	28,45	6,58			1582	5,77			1489		5,42			206	20				92,7		
	30	5,41	5,43	5,45	751	6,45	13,00	24,7	2772	5,66	1871,68	7350	2694	0,8805	5,59	1653,1	6425	200	20				90	0,39	0,9962
13:38	30	5,38	5,37	5,36	3710	6,33	6,23		7650	5,58			7450	4,3555	5,49	1442,1	5550	178	20				80,1	0,38	
13:50	30	5,32	5,35	5,31	7510	6,33	11,03	17,5	13550	5,62	1418,44	5453	13180	8,5423	5,45	1129,6	4285	166	20				74,7	0,36	0,9959

CS.K 11,63g/kg

10:45	5												5,26		4,86										
11:05	30	5,38	5,79	5,74	25,5	6,54			2952	5,44			2807		5,22			180	20	860	5	81			
11:14	30	5,60	5,59	5,54	879	6,37	8,32	7,6	4080	5,71	2930,9	12150	3980	0,857	5,33	1946,2	7670	176	20				79,2	0,26	0,9990
11:30	30	5,50	5,51	5,50	4070	6,6	15,93	35,4	8950	5,47	2107,3	8370	8740	4,335	5,3	2089,0	8290	166	20				74,7	0,32	0,9957
11:45	30	5,44	5,47	5,45	8100	6,22	13,52	26,6	14830	5,45	1916,0	7540	14500	8,544	5,3	3095,2	12950	156	20				70,2	0,31	0,9979

Messdaten Membran NFT-50

Natriumchlorid

Membran

M. Fläche 2,6 m²

Salz NaCl

pH feed 5,5

T feed 10°C

V feed 700 l/h

p	L _{perm}	L _{feed}	V _{perm}	t
[bar]	[µS]	[µS]	[ml]	[s]
10	22,1	137,6	240,0	9
20	17,5	137,6	565,0	10
30	19,08	137,6	840,0	10
40	24,38	137,6	670,0	6
10	148	672	480,0	20
20	114	672	530,0	10
30	117,3	672	800,0	10

40	148	672	760,0	7
10	346	1284	184,0	8
20	250,8	1284	525,0	10
30	285	1284	800,0	10
40	347	1284	1000	10
10	3640	6630	168	10
20	2607	6630	430	10
30	2430	6630	660	10
40	2730	6630	880	10
10	8120	12230	214	15
20	6060	12230	360	10
30	5330	12230	570	10
40	5720	12230	780	10

p	pH _{perm}	pH _{ret}	pH _{feed}	L _{perm}	T _{perm}	L _{ret}	T _{ret}	L _{feed}	T _{feed}	V _{perm}	t
[bar]	-	-	-	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[ml]	[s]
5			4	736	9,79	1426	9,4	1415	9,42	110	20
10				352	9,78	1515	9,55			193	10
15				267	10,01	1620	10			650	20
20				232,7	9,92	1706	9,42			895	20
25				214	9,42	1904	9,07			570	10
30				214	9,72	1980	8,6			680	10
35				229,5	9,35	2236	8,5			795	10
40				261,1	9,7	2157	8,61			870	10
			5,7					1420			
5										110	20
10										202	10
15										500	15
20										710	15
25										590	10
30										710	10
35										785	10
40										900	10

Magnesiumsulphat

MgSO4	1g/l					T _{ref}	T _c	C					
						11	0,00255	0,961					
p	pH _{perm}	pH _{ret}	pH _{feed}	L _{perm}	T _{perm}	L _{ret}	T _{ret}	L _{feed}	T _{feed}	V _{perm}	t	V _{ret}	t
[bar]	-	-	-	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[ml]	[s]	[ml]	[s]
			6,01					3	9,6				
10	5,94			17,4	10,16			884	9,41	365	20	990	6

20	5,64			11,05	9,92							820	20		
30	5,52			12,57	10,12							640	10		
40	5,47			14,24	10,88							860	10		
10	4,53		4,14	29	10,9				904	10,72		450	20		
20	4,43			26,71	11							1060	20		
30	4,37			28,73	11,2							810	10		
40	4,31			34	11,47							750	7		
10	8,6		8,1	15,8	11,2				840	11,35		360	20		
20	8,35			13,11	11,4							810	20		
30	8,2			13,9	11,8							640	10		
40	8,12		7,4	15,8	11,8				852	11		850	10		
10	10,47		9,97	31,8	9,59							310	20		
20	10,28			27,3	9,32							350	10		
30	10,19			26,2	9,28							520	10		
40	10,13		9,92	26,3	9,54				857	9		700	10		

Magnesiumchlorid

	Uhrzeit	p	pH _{perm}	pH _{ret}	pH _{feed}	L _{perm}	T _{perm}	L _{ret}	T _{ret}	L _{feed}	T _{feed}	V _{perm}	t
		[bar]	-	-	-	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[μS]	[°C]	[ml]	[s]
ohne Salz					5,30					4,6			
mit Salz		10	3,64	4,28	4,03	328	9,02	1432	9,05	1342	8,88	130	5
		20	3,8		4,00	292	9,12					1094	20
		30	3,82			290	9,14					800	10
		40			3,98	298	9,6			1268	9,09	820	8
		10	9,37		6,18	535	7,83			1328	10,1	190	10
		20	9,67			382	8,66					435	10
		30	7,7			352	9,4					675	10
		40	6,95			357	10,26			1330	11,11	900	10
		10	8,54		8,42	565	10,1			1336	9,47	380	20
		20	9,68			408	10,29					860	20
		30	9,17			382	10,33					670	10
		40	8,9		8,52	388	10,64			1347	10,22	890	10
		10	10,1		9,92	563	10,17			1350	9,71	360	20
		20	9,92			413	10,27					400	10
		30	9,87			385	10,34					610	10
		40	9,77		9,75	388	10,75			1344	10,19	810	10

Clavulansäure

Membran	NFT-50
M. Fläche	2,6 m ²
Konzentration CS:	ca. 5 g/l
pH feed	5,5

T feed	5°C								
V feed	700 l/h								
	p	Lperm	Lfeed	cCS.K	V.perm	t	V.perm		R
	[bar]	[μS]	[μS]	[g/kg]	[ml]	[s]	[l/h m ²]		
1,1	10	8,25	305	1,1	168	10	23,3	6,5E-06	0,973
	20	6,3	305	1,1	390	10	54,0	1,5E-05	0,979
	30	6,6	305	1,1	600	10	83,1	2,3E-05	0,978
	40	7,6	305	1,1	790	10	109,4	3,0E-05	0,975
5,7	5	62,2	1448	5,6	65	20	4,5	1,3E-06	0,958
	10	22,3	1455	5,6	148	10	20,5	5,7E-06	0,985
	15	16,4	1456	5,6	252	10	34,9	9,7E-06	0,989
	20	15,09	1459	5,7	360	10	49,8	1,4E-05	0,990
	25	13,4	1462	5,7	455	10	63,0	1,8E-05	0,991
	30	13,16	1465	5,7	540	10	74,8	2,1E-05	0,991
12,3	40	13,9	1468	5,7	720	10	99,7	2,8E-05	0,991
	10	74	2940	12,3	112	10	15,5	4,3E-06	0,975
	20	42	2940	12,3	320	10	44,3	1,2E-05	0,986
	30	37	2940	12,3	480	10	66,5	1,8E-05	0,987
	40	35,3	2940	12,3	650	10	90,0	2,5E-05	0,988

Clavulansäure + Natriumchlorid

	p	Lperm	Lret	Lfeed	V.perm	t	V.perm		CS.K			R_CS	R_NaCl
							[l/h m ²]	[m/s]	c_perm	c_ret	c_feed		
	[bar]	[μS]	[μS]	[μS]	[ml]	[s]			[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		
CS.K	5			4,42									
1,16	5			328					aus L _{feed}		1180		
0,97	30	193	2115	1660	535	10	74,1	2,06E-05	5,5	2185,6	1093,8	0,9953	0,8609
4,76	30	1620	8220	6840	460	10	63,7	1,77E-05	5,7	2265	1899	0,9952	0,7524
9,45	30	4210	1549	13260	370	10	51,2	1,42E-05	4,9	1908	1710	0,9958	0,6750
CS.K	5			12,2									
5,67	30	19		1474	550	10	76,2		aus L _{feed}		5719		
0,93	30	315	3550	2748	520	10	72,0	2,00E-05	16,2	11570	8315	0,9972	0,7611
4,58	30	2053	9400	7740	420	10	58,2	1,62E-05	28,6	10685	9165	0,9950	0,6746
9,10	30	4850	16080	13930	360	10	49,8	1,38E-05	34,6	10650	8810	0,9939	0,6119
CS.K													
12,25	5			2932					aus L _{feed}		12252		
0,95	30	488		4230	460	10	63,7	1,77E-05	32,2	22110	16370	0,9974	0,6356
4,81	30	2652	10980	9520	385	10	53,3	1,48E-05	42,8	20630	17370	0,9965	0,6002
9,75	30	6150	17740	16280	330	10	45,7	1,27E-05	59,4	18030	17060	0,9952	0,5409

NaCl						
p	Lperm	Lfeed	V.perm	t	V.perm	R
[bar]	[μS]	[μS]	[ml]	[s]	[l/h m ²]	
30	19,08	137,6	840,0	10	116,3	0,861

30	117,3	672	800,0	10	110,8	0,909
30	285	1284	800,0	10	110,8	0,778
30	2430	6630	660	10	91,4	0,633
30	5330	12230	570	10	78,9	0,564

Kalibrierung NaCl

			c NaCl [g/l]	L [μ S]	Tmess [°C]		Tc	0,0255
Einwaage NaCl	0,228	g	1,904125605	2611	23,91		Tref	11,5°C
NaCl + RO H2O	119,74	g	0	5			C	0,961
			0,032581198	mol/l				
		1g/kg _{ges} =>	1368,607193					
		1mol/l _{ges} =>	79984,78208					
		Na	22,989768	g/mol				
		Cl	35,4527	g/mol				
		NaCl	58,442468	g/mol				

Kalibrierung MgSO4

Einwaage MgSO4[g]						Tc	0,0255	Molmasse	120,37
	Salz+H2O	g MgSO4/kg	L [μ S]	Tmess [°C]		Tref	11,5°C		
1	97,035	5,027102366	3590	21,47		C	0,961		
0,516	97,666	2,577225617	2121	21,64					
0,115	98,445	0,569836568	623	21,61					
0,049	98,249	0,243284298	329	21,98					
0,0116	102,667	0,055115437	96,5	22,5					
		0,001	4						

Kalibrierung Clavulansäure

m_CS.K	m_H2O	c	L	T
[g]	[g]	[g/kg]	[μ S]	[°C]
0	0	0	3,55	21,4
0,0158	85,803	0,18414275	59,8	20,94
0,112	92,863	1,20607777	332	20,68
0,986	102,701	9,60068549	2384	20,74