

Lignosulfonat Gewinnung aus Ablauge der Magnesit-Zellstofffabrik durch Filtration

Daniela Grosinger, BSc

Graz, Oktober 2019



Daniela Grosinger, BSc

Lignosulfonat Gewinnung aus Ablauge der
Magnefit-Zellstofffabrik durch Filtration

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Oktober 2019

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

In Kooperation mit

Sappi Gratkorn

sappi

Inspired by life



Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all den Menschen bedanken, die mich beim Verfassen dieser Masterarbeit und während meines gesamten Studiums unterstützt haben.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei meinem Betreuer Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger, der mir diese Masterarbeit ermöglicht hat und mich jederzeit unterstützt hat. Einen besseren Betreuer hätte ich nicht finden können.

Mein besonderer Dank gilt dem ganzen Sappi Gratkorn Team, allen voran Dipl.-Ing. Dr.techn. Hedda Weber, Dr.techn. Kai Mahler, Jörg Steinkleiber, Jaqueline Harg und Sonja Hye-Hyeburg, welche mir immer unterstützend zur Seite gestanden sind.

Bei meinen Studienkollegen, welche zu guten Freunden wurden, möchte ich mich herzlich bedanken. Sie haben mich von Beginn an durch das Studium begleitet und ohne sie wäre die Studienzeit nur halb so schön gewesen.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern Theresia und Martin, die es mir ermöglicht haben ein Studium zu absolvieren. Danke, dass ihr immer an mich geglaubt habt und mir meinen großen Traum vom Auslandssemester erfüllt habt. Ich möchte mich auch bei meinen beiden Brüdern Florian und Sebastian für die Unterstützung während des Studiums bedanken, ohne sie hätte ich wahrscheinlich nicht den Mut gehabt ein technisches Studium zu wählen. Meinem Partner Stefan danke ich dafür, dass er mich stets durch aufbauende Worte unterstützt und motiviert hat.

Wenn man etwas nicht weiß, so kann man fragen.

Wenn man etwas nicht kann, so kann man es lernen.

~ Lü Buwei (ca. 300 v.Chr. - ca. 235 v.Chr.)

Kurzfassung

Durch Ultrafiltration von Dünnlauge der Papier- und Zellstofffabrik sollen die darin vorkommenden höhermolekularen Lignosulfonate angereichert werden.

In dieser Arbeit wird ein mehrstufiger Filtrationsprozess beschrieben, welcher aus einer Ultrafiltrationsstufe und drei Diafiltrationen besteht. Für die Durchführung der Versuche wird eine Ultrafiltrationsanlage im Pilotmaßstab in Betrieb genommen. Zur Filtration werden \varnothing 5 nm Mehrkanalmembrane, \varnothing 10 nm Hohlfasermembrane und \varnothing 30 nm Hohlfasermembrane getestet. Die Versuchsbedingungen werden auf eine Temperatur von 70 °C, einen Transmembrandruck (TMP) zwischen 1,85 bzw. 1,90 bar und einen Volumenkonzentrationsfaktor (VCF) von 4 festgelegt. Der Filtrationsprozess von 2000 L bzw. 4000 L Dünnlauge wird hinsichtlich der Produkteigenschaften, der Retention und der Permeatleistung bewertet. Während der Ultrafiltration von 2000 L Dünnlauge kann so ein Flux von $0,119 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ erreicht werden.

Es wird gezeigt, dass der Filtrationsprozess nicht nur für die Dünnlauge aus dem Magnefit-Prozess des Werks Sappi Gratkorn (Österreich), sondern auch für die Dünnlauge aus dem saurem Sulfit-Verfahren des Werks Sappi Stockstadt (Deutschland) anwendbar ist. Bei der Filtration von Dünnlauge aus dem Werk Sappi Gratkorn kann eine maximale gewichtsmittlere Molmasse von $M_w = 56.183 \text{ Da}$ im Retentat erreicht werden. Die maximale gewichtsmittlere Molmasse der Filtration von Dünnlauge des Werks Sappi Stockstadt beträgt hingegen $M_w = 20.992 \text{ Da}$.

Abstract

Ultrafiltration of spent sulfite liquor (SSL) from the pulp and paper mill Sappi Gratkorn is used to accumulate high molecular weight lignosulfonates, which are present in the SSL.

In this thesis a multistage filtration process, which consists of one ultrafiltration stage and three diafiltration stages is described. Before starting experiments, the ultrafiltration pilot plant must be taken into operation. For the filtration process \varnothing 5 nm multichannel membranes, \varnothing 10 nm hollow fibre membranes and \varnothing 30 nm hollow fibre membranes are used. Test conditions are set at a temperature of 70 °C, a transmembrane pressure (TMP) between 1,85 and 1,90 bar and a volume concentration factor (VCF) of 4. The filtration process of 2000 L and 4000 L SSL is evaluated regarding permeate flux, retention and product quality. During ultrafiltration of 2000 L SSL a flux of 0,119 m³/(m² h) can be achieved.

The filtration process is not only applicable for SSL from the magnesite process used at Sappi Gratkorn (Austria), but also for SSL from the acid sulfite process used at Sappi Stockstadt (Germany). However, product quality differs concerning dry substance and molecular weight of the retentate. During the filtration of SSL from Sappi Gratkorn a maximum $M_w = 56.183$ Da can be obtained. Whereas the maximum molecular weight of the Sappi Stockstadt SSL reaches $M_w = 20.992$ Da.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Werkstoff - Holz	1
1.1.1	Zellulose.....	2
1.1.2	Hemizellulose.....	3
1.1.3	Lignin	3
1.2	Holzaufschlussverfahren.....	5
1.2.1	Magnesium-Bisulfit Verfahren	6
1.2.2	Lignosulfonate.....	8
1.3	Motivation und Ziele.....	10
2	Grundlagen	12
2.1	Membrantechnik	12
2.1.1	Membranaufbau	13
2.1.2	Membranmodule und Schaltungen	15
2.1.3	Betriebsarten.....	16
2.1.4	Stofftransport in Membranen.....	17
2.1.5	Ultrafiltration	20
2.1.6	Diafiltration	25
2.2	Isolation von Lignosulfonaten durch Ultrafiltration	26
3	Analytische Methoden	29
3.1	Dichtebestimmung	29
3.2	Trockengehalt.....	30
3.3	Aschegehalt.....	31
3.4	Bestimmung der Molekülmassenverteilung mit GPC.....	32
3.5	Bestimmung von Zuckern mit High Pressure Liquid Chromatographie.....	33

4	Inbetriebnahme der Ultrafiltrationsanlage.....	35
4.1	Dünnlauge Sappi Gratkorn	35
4.2	Dünnlauge Sappi Stockstadt.....	37
4.3	Pilotanlage Olivia 2.0	38
4.4	Membrane.....	41
4.5	Experimentelle Arbeit.....	45
4.5.1	Ultrafiltration	46
4.5.2	Diafiltration	47
4.5.3	Probennahme.....	47
4.5.4	Reinigung.....	50
5	Ergebnisse und Diskussion	52
5.1	Standardversuche.....	52
5.1.1	Versuchsergebnisse.....	52
5.1.2	Trockengehalt	56
5.1.3	Aschegehalt	57
5.1.4	Dichte	57
5.1.5	Bilanzen	59
5.1.6	Kennzahlen	61
5.1.7	Molekülmassenverteilung.....	62
5.2	Langzeitversuch.....	64
5.2.1	Versuchsergebnisse.....	64
5.2.2	Trockengehalt	66
5.2.3	Aschegehalt	66
5.2.4	Dichte	67
5.2.5	Bilanzen	68
5.2.6	Kennzahlen	69

5.2.7	Molekülmassenverteilung.....	70
5.2.8	HPLC Ergebnisse.....	72
5.3	Standardversuch mit Dünnlauge des Werks Sappi Stockstadt.....	75
5.3.1	Versuchsergebnisse.....	75
5.3.2	Trockengehalt	77
5.3.3	Aschegehalt	78
5.3.4	Dichte	78
5.3.5	Bilanzen	80
5.3.6	Kennzahlen	81
5.3.7	Molekülmassenverteilung.....	82
5.4	Vergleichsversuch mit 10 nm Hohlfasermembranen	84
5.4.1	Versuchsergebnisse.....	84
5.4.2	Trockengehalt	85
5.4.3	Aschegehalt	86
5.4.4	Dichte.....	87
5.4.5	Bilanzen	87
5.4.6	Kennzahlen	88
5.4.7	Molekülmassenverteilung.....	89
5.5	Vergleichsversuch mit 30 nm Hohlfasermembranen	91
5.5.1	Versuchsergebnisse.....	91
5.5.2	Trockengehalt	92
5.5.3	Aschegehalt	93
5.5.4	Dichte.....	94
5.5.5	Bilanzen	94
5.5.6	Kennzahlen	95
5.5.7	Molekülmassenverteilung.....	96

5.6	Membranvergleich	98
5.7	Ultrafiltration mit periodischer Rückspülung.....	102
5.8	Reinigung.....	105
6	Zusammenfassung.....	106
7	Anhang.....	108

Symbole und Abkürzungen

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	m ²	Filterfläche
c	g/L	Konzentration
CFV	m/s	Überströmgeschwindigkeit
CSB	g/L	Chemische Sauerstoff Bedarf
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
DIA	-	Diafiltration
FESEM	-	Field Emission Scanning Electron Microscopy
GPC	-	Gelpermeations Chromatographie
HPLC	-	High Performance Liquid Chromatographie
J	mol/(m ² s)	Teilchenstromdichte
LALS	-	Low Angle Light Scattering Detector
m	kg	Masse
M	g/mol	Molare Masse
MWCO	Da	Molecular Weight Cut Off
N	mol	Stoffdichte
PDI	-	Polydisersitätsindex
R _{abs}	%	Absolute Retention
RALS	-	Right Angle Light Scattering Detector
R _{rel}	%	Relative Retention
SEM	-	Scanning Electron Microscopy
SSL	-	Spent Sulfit Liqour
T	°C	Temperatur
TMP	bar	Transmembrandruck
UF	-	Ultrafiltration
V	m ³	Volumen
VR	%	Volumen Reduktion
ε	-	Extinktionskoeffizient

η	Pa s	Viskosität
ρ	kg/m ³	Dichte
R_d	kg/(m ³ s)	Deckschichtwiderstand
R_m	kg/(m ² s)	Membranwiderstand
wt%	%	Gewichtsprozent
% _{TS}	%	Prozent bezogen auf die Trockensubstanz

1 Einleitung

Diese Masterarbeit wurde in Kooperation mit der Firma *Sappi Austria Produktions-GmbH & Co KG* und dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz erstellt. In Kapitel 1 wird eine Einleitung zum Werkstoff Holz und den Zellstoffaufschluss in einer Papier- und Zellstofffabrik gegeben, außerdem werden Motivation und Ziele der Arbeit definiert.

1.1 Werkstoff - Holz

Holz ist ein Verbundwerkstoff aus den drei Hauptbestandteilen Zellulose, Hemizellulose und Lignin, weitere Bestandteile sind Extraktstoffe (Kohlenhydrate und Harze) und Mineralstoffe (Asche). Die Anteile an Zellulose, Hemizellulose und Lignin sind von der Holzart abhängig, in Tabelle 1 ist die Zusammensetzung verschiedener Holzarten gegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Fichte, Buche und Birke [1]

Holzart	Zellulose [wt%]	Hemizellulose [wt%]	Lignin [wt%]	Extraktstoffe [wt%]	Asche [wt%]
Fichte	41,5	20,7	28,3	2,3	0,77
Buche	37,5	22,2	22,5	1,78	1,17
Birke	38,5	27,8	19,6	1,8	0,39

Holzzellen, welche sich aus mehreren Zellwänden zusammensetzen und aus einer Mischung von Zellulose, Hemizellulose und Lignin bestehen, sind miteinander durch die Mittellamelle (ML) verbunden. Die Mittellamelle hat mit ca. 28 – 35 wt% den größten Ligningehalt der Holzzelle, weitere Bestandteile sind Zellulose und Polysaccharide (Pektin). Die Primärwand (P) bildet die Außenschicht der Zelle und besteht aus Zellulose-Fibrillen. Die Sekundärwand setzt sich aus den drei Schichten S1, S2 und S3 zusammen, die mittlere S2-Schicht bildet den größten Teil der Zellwand in Weich- und Hartholz [2], [3]. Innerhalb der S3-Schicht ist das Lumen, der Hohlraum der Zelle, in dem sich entweder Luft (Kernholzfäsern) befindet oder der Wasser- und Nährstofftransport stattfindet (Splintholzfäsern) [1].

In Abbildung 1 (a) ist die Holzzellwand, bestehend aus den einzelnen Schichten, schematisch dargestellt, die Ausrichtung der Fasern ist durch Pfeile angedeutet. In Abbildung 1 (b) wird die Vernetzung von Zellulose, Hemizellulose und Lignin in Holzzellen veranschaulicht, es kommen sowohl Wasserstoffbindungen als auch kovalente Bindungen vor.

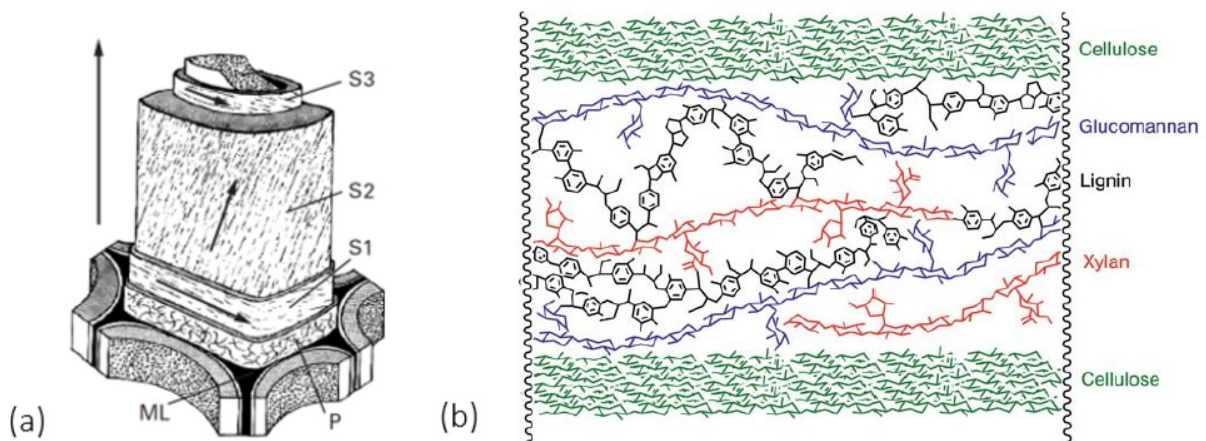


Abbildung 1: (a) Schematische Darstellung einer Holzzellwand [2], (b) Vernetzung von Zellulose, Hemizellulose und Lignin in Holz [4]

1.1.1 Zellulose

Zellulose ist das häufigste organische Polymer und stellt 50 wt% des organisch gebundenen Kohlenstoffs der Erde dar. Zellulose besteht aus linearen, unverzweigten, langen Ketten von β -D-Glucopyranose-Einheiten, welche β -(1,4)-glycosidisch verbunden sind. Aufgrund des regelmäßigen Aufbaus formt Zellulose eine kristalline Struktur. Der Polymerisationsgrad gibt Auskunft über die Anzahl der sich wiederholenden Zellulosebausteine und liegt je nach Pflanzenart zwischen 7.000 und 15.000, während des chemischen Zellstoffaufschlusses wird der Polymerisationsgrad auf 300 - 2.000 verringert [3]. Der Polymerisationsgrad kann über eine Viskositätsmessung bestimmt werden, da der Polymerisationsgrad mit steigender Viskosität zunimmt. [1]

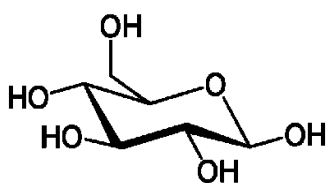


Abbildung 2: β -D-Glucopyranose

1.1.2 Hemizellulose

Hemizellulose hat in Verbindung mit Zellulose und Lignin die Aufgabe die Zellwand zu stärken. Im Gegensatz zur Zellulose bildet die Hemizellulose eine amorphe Struktur und besteht aus mehreren Monomereinheiten, den Hexosen (Glucose, Galactose und Mannose), Pentosen (Arabinose und Xylose), Deoxyhexosen und Hexuronsäuren [2]. Die Zusammensetzung der Hemizellulose variiert je nach Holzart. Fichtenholz besteht etwa größtenteils aus Glucose und Mannose. Wohingegen sich Buchenholz weitgehend aus Glucose und Xylose zusammensetzt. Hemizellulose ist ein verzweigtes Polysaccharid und hat einen niedrigen Polymerisierungsgrad von 50 - 200 Monomereinheiten. Die beiden wichtigsten Arten der Hemizellulose sind Xylan und Glucomannan. [3]

1.1.3 Lignin

Lignin sorgt als Stützmaterial für die Festigkeit von Pflanzen. Im Zellverbund dient es als Kittmaterial, das für den Zusammenhalt der Einzelfasern sorgt und die Verholzung der Zelle bewirkt (Lignifizierung). Lignin besitzt nur wenige polare Gruppen und ist daher im Vergleich zu anderen Kohlenhydraten, hydrophob, weshalb Lignin biologisch und chemisch schwer abbaubar ist. Die Anwesenheit von Sauerstoff oder Tageslicht bewirkt eine starke Verfärbung des Lignins, weshalb es bei der Papier- und Zellstoffherstellung entfernt werden muss. [1]

Lignin ist nach Zellulose der häufigste natürliche organische Polymer und wird durch die Polymerisation von *p*-Coumaryl-, Coniferyl- und Sinapyl-Alkohol gebildet (Abbildung 3). Die radikalische Polymerisation durch Rekombination von Phenoxy-Radikalen ist der Grund für die Struktur des Lignins. [5]

In der Lignin Struktur kommen sowohl Ether Bindungen als auch Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen vor. Zur häufigsten Bindungsart im polymeren Lignin zählt die sogenannte β -O-4 Bindung, sie ist eine C-O-C Verbindung und wird beim chemischen Zellstoffaufschluss gebrochen. Die molare Masse von Lignin ist in situ unbekannt und die molare Masse von isolierten Lignin hängt stark von der Art der Isolation ab. [3]

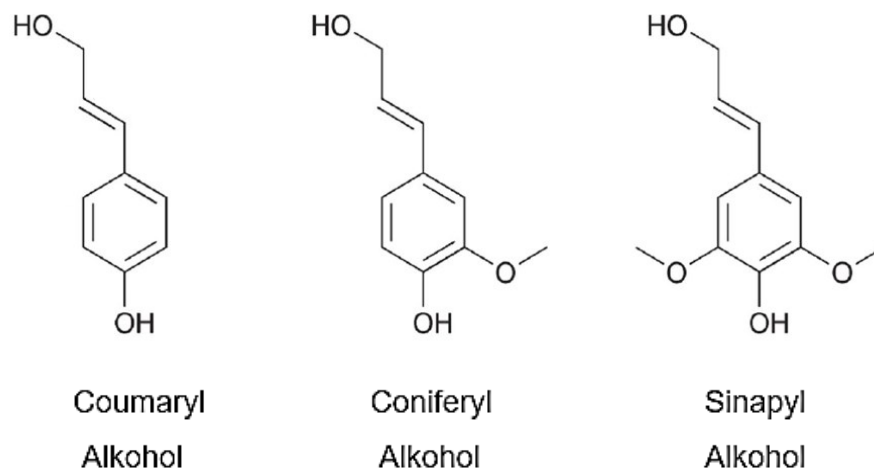


Abbildung 3: Basisbausteine des Lignins: *p*-Coumaryl, Coniferyl- und Sinapyl-Alkohol, nach [5]

1.2 Holzaufschlussverfahren

Die Fasergewinnung für die Papier- und Zellstoffherstellung erfolgt mechanisch oder chemisch. Durch mechanische Aufschlussverfahren wird Holzstoff zur Herstellung von holzhaltigem Papier gewonnen. Für die Herstellung von holzfreiem Papier wird Zellstoff benötigt, welcher durch chemischen Aufschluss erzeugt wird. Für die Gewinnung von Zellstoff werden Hackschnitzel großtechnisch in Säuren oder Laugen gekocht, um die Fasern herauszulösen und das Lignin zu entfernen. Die beiden Hauptarten des chemischen Aufschlusses sind das Sulfat-Verfahren und das Sulfit-Verfahren.

Bei dem Sulfat- oder Kraftverfahren erfolgt der Aufschluss von Hackschnitzeln in alkalischer Lösung. Natriumhydroxid (NaOH) und Natriumsulfid (Na_2S) werden als Chemikalien für die Kochflüssigkeit verwendet, welche einen pH-Wert > 13 hat. Die ein- bis zweistündige Kochung findet unter Druck bei Prozesstemperaturen von $170 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ statt. Der erzeugte Zellstoff zeichnet sich durch seine hohe Festigkeit aus und wird deshalb Kraftzellstoff genannt. [1]

Das Sulfit-Verfahren kann im Sauren, Neutralen und Alkalischen stattfinden. Verwendete Chemikalien sind Schwefeldioxid (SO_2) und eine Base (Calcium, Magnesium, Natrium oder Ammonium). Das Sulfit-Verfahren hat im Vergleich zum Sulfat-Verfahren niedrigere Prozesstemperaturen und eine längere Kochdauer [1]. In Tabelle 2 sind Charakteristika des sauren Sulfit-Zellstoffes und des Magnesit-Zellstoffes dargestellt. Die drei wichtigsten Reaktionen während des Sulfit-Verfahrens sind Sulfonierungs-, Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Polysaccharide werden hydrolysiert und es kommt zu einer Reduktion des Polymerisationsgrades der Zellulose. Diese Reaktion tritt bei niedrigeren pH-Werten vermehrt auf und ist der Grund für die geringere Festigkeit von Sulfitzellstoff-Fasern im Vergleich zu Kraftzellstoff-Fasern. [3]

Die Zellstoffqualität wird durch die Prozessführung, Maschinen und Rohmaterialien bestimmt. Der Restligningehalt ist ein Maßstab für die Qualität des Zellstoffes und wird durch die Kappa-Zahl beschrieben. Je höher die Kappa-Zahl, desto größer ist der Anteil an Restlignin und somit die Zellstoffhärte. Der Chemikalienaufwand für die darauffolgende Zellstoffbleiche wird durch die Kappa-Zahl bestimmt. [1]

Tabelle 2: Vergleich von ungebleichtem Magnefit-Zellstoff und saurem Sulfit-Zellstoff (Fichte) [1]

	Sulfitzellstoff	
	Sauer	Bisulfit (Magnefit)
Chemikalien	H_2SO_3 $\text{X}(\text{HSO}_3)_2$ $\text{X} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{NH}_4$	$\text{X}(\text{HSO}_3)_2$ $\text{X} = \text{Mg}, \text{Na}, \text{NH}_4$
Kochdauer	4 bis 10 h	2 bis 4 h
Prozesstemperatur	130 - 140 °C	140 - 160 °C
pH-Wert	1 - 2	3 - 5
Ligningehalt	3,1 %	3,0 %
Ausbeute	45 - 50 %	50 - 55 %

1.2.1 Magnesium-Bisulfit Verfahren

Im Werk Sappi Gratkorn werden im Jahr rund 990.000 Tonnen holzfreies, gestrichenes Feinpapier und 250.000 Tonnen Zellstoff mit dem Magnesium-Bisulfit Verfahren (Magnefit-Verfahren) produziert.

Beim Magnefit-Verfahren ist das Schwefeldioxid an Magnesium gebunden, die Kochsäure enthält geringe Mengen an freien Schwefeldioxid, weshalb mit höheren Temperaturen als beim sauren Sulfit-Verfahren gearbeitet werden kann. Der Einsatz von Magnesium als Base bietet den Vorteil, dass Sulfite auch bei geringerem Säuregrad wasserlöslich sind. Beim Prozess wird Magnesium in Form von MgO eingesetzt und dieses in einen Chemikalienkreislauf rezykliert. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zum klassischen sauren Verfahren ist der MgO-Gehalt. Beim Magnefit-Verfahren beträgt der MgO-Gehalt etwa 2,4 %, beim sauren Sulfit-Verfahren ca. 1,2 %. [1]

Der Prozessablauf der Zellstofferzeugung ist in Abbildung 4 dargestellt. Während der Kochung wird der Großteil an Lignin entfernt, aber auch Hemizellulose und Zellulose werden abgebaut.

Die Menge an Kochflüssigkeit hängt von der Füllichte und dem Feuchtigkeitsgehalt der Hackschnitzel ab. Durch das Einführen hydrophiler schwefelhaltiger Gruppen wird das Lignin sulfoniert, es bilden sich Lignosulfonate, ein wasserlösliches Derivat des Lignins.

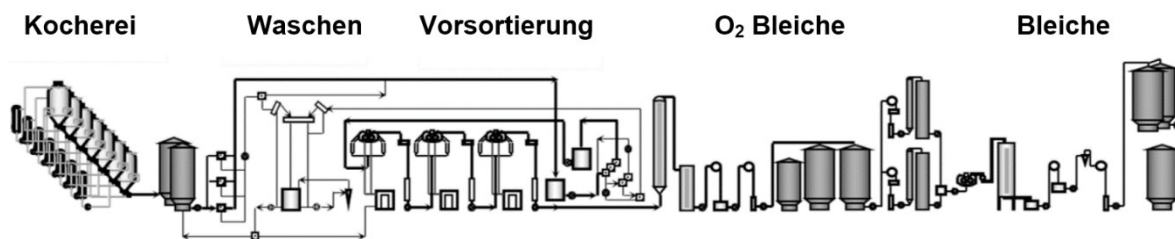


Abbildung 4: Zellstoffherstellung im Werk Sappi Gratkorn [1]

Vor der Bleiche wird der Zellstoff gewaschen, um die Dünnlauge vom Zellstoff zu trennen, und vorsortiert, um verschiedene Arten an Schmutzstoffen, wie ungekochte oder nur teilweise gekochte Holzfasern zu entfernen.

Die Zellstoffbleiche hat die Aufgabe das Restlignin aus dem Zellstoff zu entfernen und die Weiße zu erhöhen. Wasserstoffperoxid, Natronlauge und Sauerstoff sind häufig verwendete Bleichchemikalien. Allgemein erhöht der Einsatz von NaOH den Grad der Delignifizierung, vermindert die Festigkeit und erhöht die CSB-Fracht im Bleichereiabwasser. Im Werk Sappi Gratkorn ist EOP-MC (Extraction Oxygen Peroxide – Middle Consistent) die erste Bleichstufe, für die Extraktion wird NaOH verwendet um das Restlignin im Zellstoff zu entfernen. Um eine optimale Zellstoffbleiche zu erreichen folgen zwei weitere Bleichstufen. [1]

1.2.2 Lignosulfonate

Lignosulfonate sind sulfonierte Derivate des Lignins, welche als Nebenprodukte bei der Kochung im Sulfit-Verfahren gebildet werden. Abhängig vom Aufschluss bilden sich bei der Kochung unterschiedliche Lignin-Typen. In Tabelle 3 sind Eigenschaften des Kraft-Lignins (Sulfat-Verfahren) und der Lignosulfonate (Sulfit-Verfahren) gegenübergestellt. Kraft-Lignin und Lignosulfonate unterscheiden sich hinsichtlich des Molekulargewichts, des Polydispersitätsindex (PDI) und des Schwefel- und Aschegehalts. Der PDI ist definiert als Verhältnis von gewichtsmittlerer und zahlenmittlerer Molmassen (Gleichung 1-1). Je größer der PDI, desto breiter ist die Verteilung der Molmassen.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (1-1)$$

Tabelle 3: Eigenschaften von Lignin bei unterschiedlichen Zellstoffaufschlüssen [6], [7]

	Sulfat-Verfahren	Sulfit-Verfahren
Lignin-Typ	Kraft-Lignin	Lignosulfonate
Molekulargewicht	2.000 - 3.000 g/mol	1.000 - 50.000 g/mol
PDI	2 - 3	6 - 8
Schwefelgehalt	1 - 2,5 %	4 - 8 %
Aschegehalt	1 - 6 %	bis zu 25 %
Löslichkeit	organische Lösungsmittel	wasserlöslich

Lignosulfonate sind polyelektrolyte Polymere, die sowohl hydrophobe Gruppen (aromatische und aliphatische Gruppen) als auch hydrophile Gruppen (Sulfongruppen und Carboxylgruppen) enthalten (Abbildung 5). Sie sind wasserlöslich und aufgrund der Dissoziation von Sulfongruppen in wässrigen Lösungen negativ geladen. Außerdem bilden sie ein polydisperses System mit Molekulargewichten von 1.000 bis 50.000 g/mol. Sie wirken dispersiv, stabilisierend und bindend, weshalb sie als Bindemittel in Beton oder als Tenside verwendet werden. [7], [8]

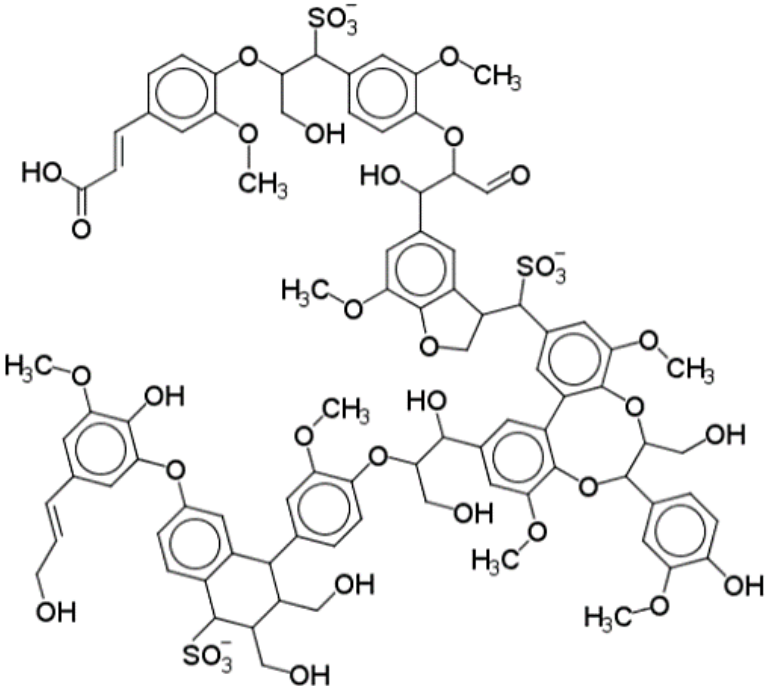


Abbildung 5: Modellstruktur von Weichholz Lignosulfonat [3], [9]

1.3 Motivation und Ziele

In der integrierten Papierfabrik von Sappi Gratkorn werden jährlich 250.000 Tonnen Zellstoff produziert, um daraus hochwertiges gestrichenes Papier herzustellen. Bei der Zellstoffgewinnung entsteht ein wässriger Abfallstrom von etwa 2.500.000 Tonnen Dünnlauge (Sulfitablauge) pro Jahr. Die Dünnlauge des Sulfit-Prozesses besteht größtenteils aus Lignosulfonaten, Zuckern, Magnesiumoxid (MgO) und Schwefeldioxid (SO₂) und kann durch Eindampfung konzentriert werden. Die konzentrierte Dünnlauge wird zurzeit als Brennstoff für die interne Energiebereitstellung der Papier- und Zellstofffabrik eingesetzt, da der Heizwert von Lignin mit 26.255 kJ/kg relativ hoch ist und zur Schonung fossiler Energieträger beiträgt [10].

Ziel dieser Masterarbeit ist die Inbetriebnahme einer Ultrafiltrationsanlage am Standort Sappi Gratkorn. Für die Ultrafiltration wird Dünnlauge des Werks Sappi Gratkorn (Österreich) und des Werks Sappi Stockstadt (Deutschland) als Feedstrom verwendet. Es sollen zwei verschiedene Membrantypen (Mehrkanal- und Hohlfasermembrane) an der Ultrafiltrationsanlage getestet werden. Einen weiteren Teil der Arbeit bildet die Bewertung von Reinigungsmethoden zwischen den Ultrafiltrationszyklen.

Bei der Ultrafiltration der Dünnlauge steht die Isolierung und Anreicherung der höhermolekularen Lignosulfonate im Retentatstrom im Vordergrund. Die reinen Lignosulfonate können zur Herstellung hochwertiger Produkte, wie etwa für Vanillin in der Lebensmittelindustrie oder als Anti-Dust Coatings oder Düngemittel Coatings verwendet werden. [3]

Die Masterarbeit wurde im Zuge des Bio-Based Industries Projekts „SUSFERT“ der Europäischen Union erstellt. In der Landwirtschaft gibt es einen Verlust an Nährstoffen aus Düngemittel, da diese nicht zum richtigen Zeitpunkt die benötigten Mengen an Düngemittel freisetzen. Ziel dieses Projekts ist daher die Entwicklung nachhaltiger und multifunktionaler Dünger, um eine optimale Phosphat- und Eisenversorgung von Pflanzen sicherzustellen und die Wasser- und Boden verschmutzung zu verringern. In Abbildung 6 ist der Ansatz eines bioökonomischen Kreislaufes im SUSFERT Projekt dargestellt. Als erneuerbare Phosphatquelle dient Struvit, welches aus Abwässern von Kläranlagen gewonnen werden kann.

Um Staubbildung und das Verklumpen von Düngemitteln zu vermeiden werden Coatings benötigt, welche zurzeit aus fossilen Rohstoffen bestehen und meist nicht biologisch abbaubar sind. Als Ausgangsstoff für das biologisch abbaubare Coating des SUSFERT-Düngemittels dienen die durch Ultrafiltration isolierten Lignosulfonate der Papier- und Zellstoffindustrie. Die Lignosulfonate werden in einem weiteren Schritt enzymatisch polymerisiert um als Coating für eine gezielte Nährstoffversorgung und -freisetzung zu sorgen. Durch die Aufbereitung der Dünnlauge der Papier- und Zellstoffindustrie soll die Bioökonomie gestärkt werden. [11]

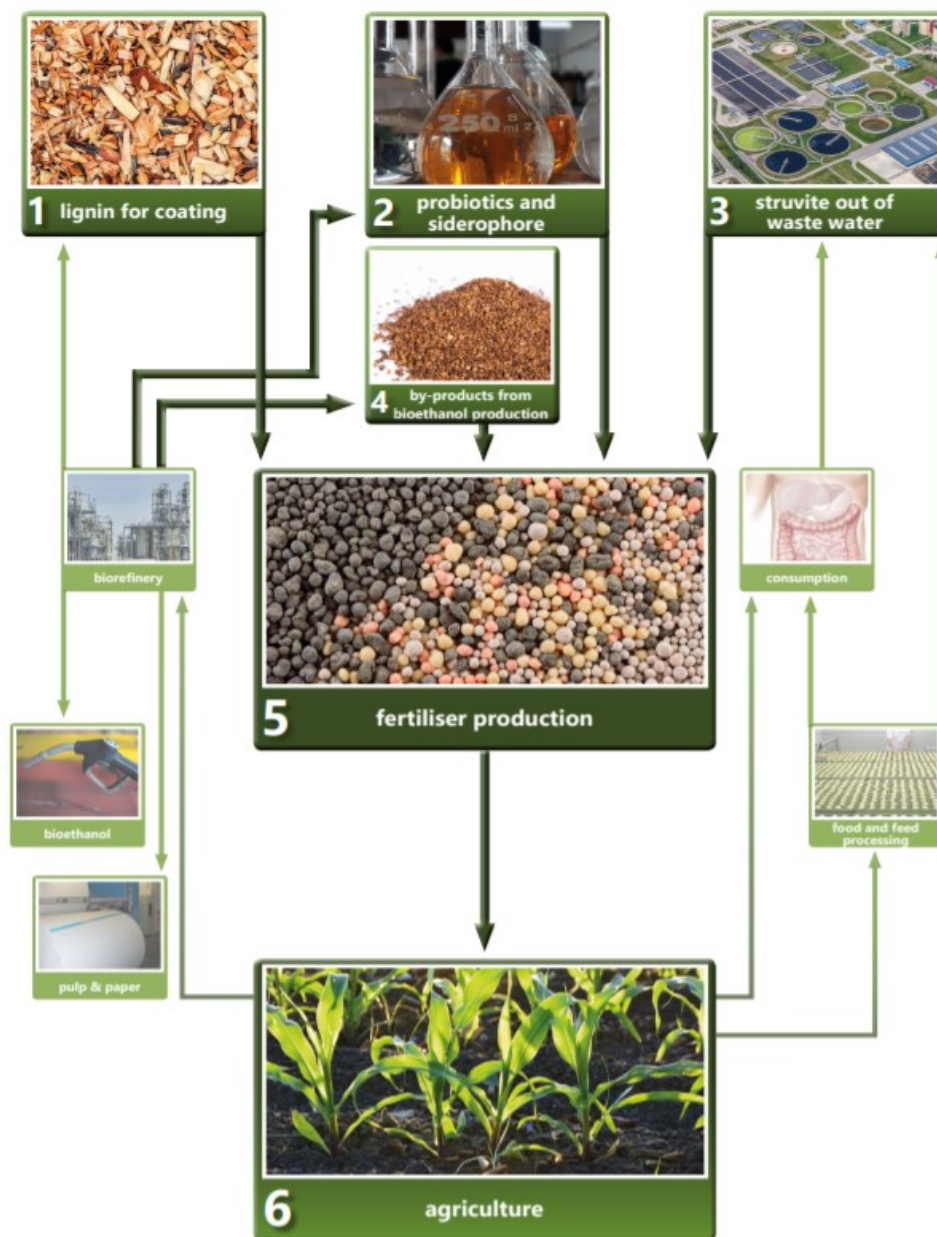


Abbildung 6: Ansatz des bioökonomischen Kreislaufs des SUSFERT-Projekts [11]

2 Grundlagen

In Kapitel 2 werden Grundlagen der Membrantechnik und speziell die Ultrafiltration von Lignosulfonaten erläutert.

2.1 Membrantechnik

Die Membrantechnik, ein physikalisches Trennverfahren, spaltet ein zu trennendes Stoffgemisch (Feed) mit Hilfe einer permeablen Membran in einen Permeat- und einen Retentatstrom. Das Permeat oder Filtrat durchdringt die Membran, das Retentat oder Konzentrat wird durch die Membran zurückgehalten. Membranverfahren haben den Vorteil die beteiligten Stoffe chemisch nicht zu verändern, weiters ist keine Phasenänderung notwendig, womit das Trennverfahren einen geringeren Energieaufwand aufweist als thermische Trennverfahren. Membranverfahren werden in der Abwasserreinigung zur Entfernung von Viren und Bakterien, in Molkereien zur Abtrennung von Proteinen sowie in der Pharmaindustrie eingesetzt. [12]

Für die Stofftrennung ist die Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite die treibende Kraft, dieser Druck wird als Transmembrandruck (TMP) bezeichnet. Der Transmembrandruck liegt je nach Membranverfahren zwischen 0,1 und 70 bar, in Spezialfällen beträgt der TMP 120 bar. Die in Tabelle 4 genannten Membranverfahren unterscheiden sich hinsichtlich des Transmembrandrucks und der Porenweite. [12]

Tabelle 4: Membranverfahren mit Transmembrandruck und Anwendungsfeldern [12]

Membran	TMP	Porenweite	Anwendung
Mikrofiltration	0,1 - 3 bar	0,1 - 5 μm	Abtrennung von Feststoffen aus Suspensionen
Ultrafiltration	0,5 - 10 bar	0,005 - 0,1 μm	Abtrennung makromolekularer bzw. kolloidal gelöster Stoffe, Entkeimung
Nanofiltration	2 - 40 bar	1 nm - 10 nm	Abtrennung von gelösten organischen Molekülen und anorganischen Ionen

2.1.1 Membranaufbau

Membrane können hinsichtlich Herkunft, Werkstoff und Morphologie klassifiziert werden (Abbildung 7). Da für diese Arbeit nur feste synthetische Membrane von Bedeutung sind, wird auf eine Beschreibung von biologischen und flüssigen synthetischen Membranen verzichtet.

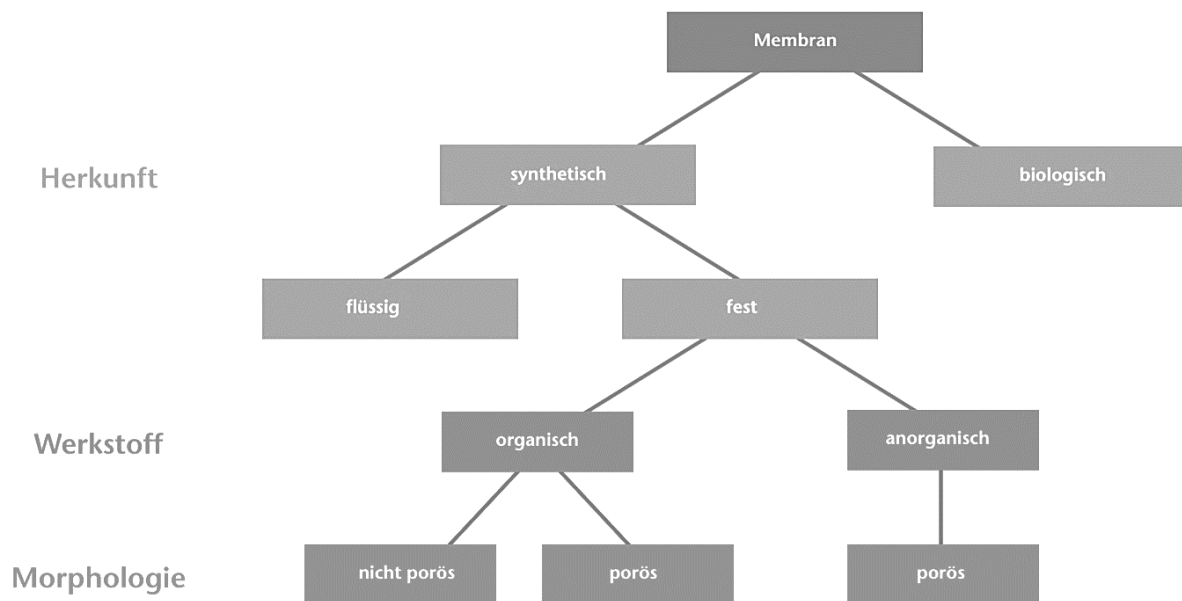


Abbildung 7: Klassifizierung von Membranen [12], [13]

Bei festen synthetischen Membranen unterscheidet man zwischen organischen und anorganischen Membranen. Organische Membrane, etwa Polymer- oder Zellulosemembrane haben, im Vergleich zu anorganischen Membranen, den Vorteil eines geringeren Anschaffungspreises, sowie eines geringeren Gewichts und einer niedrigeren Tendenz zum Membranfouling.

Anorganische Membrane bestehen aus Keramik, Aluminium oder Edelstahl und zeichnen sich durch lange Standzeiten und eine erhöhte thermische, chemische und mechanische Stabilität aus. Ein großer Nachteil anorganischer Membrane ist der hohe Anschaffungspreis. [12], [14]

Hinsichtlich ihrer Morphologie unterscheidet man zwischen porösen und nicht porösen Membranen. Bei anorganischen Membranen handelt es sich stets um poröse Membrane. Die Struktur der Membrane kann symmetrisch oder asymmetrisch sein. Symmetrische Membrane sind über den Membranquerschnitt homogen aufgebaut, wohingegen asymmetrische Membrane unterschiedliche Porengrößen über den Membranquerschnitt aufweisen und aus zwei oder mehreren Schichten aufgebaut sind. In Abbildung 8 ist der Querschnitt einer asymmetrischen TiO_2 Membran auf einer Al_2O_3 Trägerschicht im Vergleich zu einer symmetrischen Keramikmembran dargestellt.

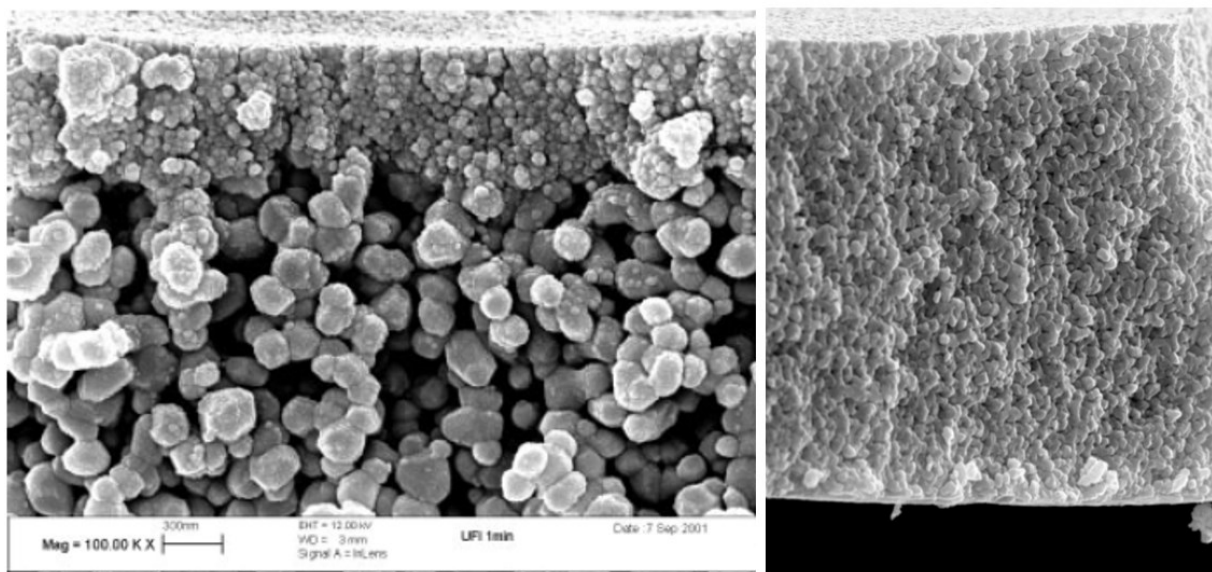


Abbildung 8: (Links) FESEM Aufnahme einer asymmetrischen TiO_2 UF-Membran auf einer Aluminium Trägerschicht [15], (Rechts) SEM Aufnahme einer symmetrischen Keramikmembran [16]

2.1.2 Membranmodule und Schaltungen

Man unterscheidet zwischen flachen und rohrförmigen Membranformen, welche zu Modulen zusammengeschlossen werden, um die Trennfläche pro Volumeneinheit zu maximieren. Zu den rohrförmigen Modulformen zählen Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermodule, flache Membranformen sind etwa Wickel- und Plattenmodule.

Um eine optimale Trennleistung zu garantieren, werden Module in Reihenschaltung oder Parallelschaltung eingesetzt. Die Reihenschaltung wird verwendet um eine höhere Konzentration des Retentats zu erreichen, hierfür wird das Retentat in darauffolgende Membranmodule geleitet (Abbildung 9 oben). Die Parallelschaltung wird eingesetzt um die Kapazität einer Membranstufe zu erhöhen, hierfür wird der Feedstrom auf die parallel geschalteten Module aufgeteilt (Abbildung 9 unten).

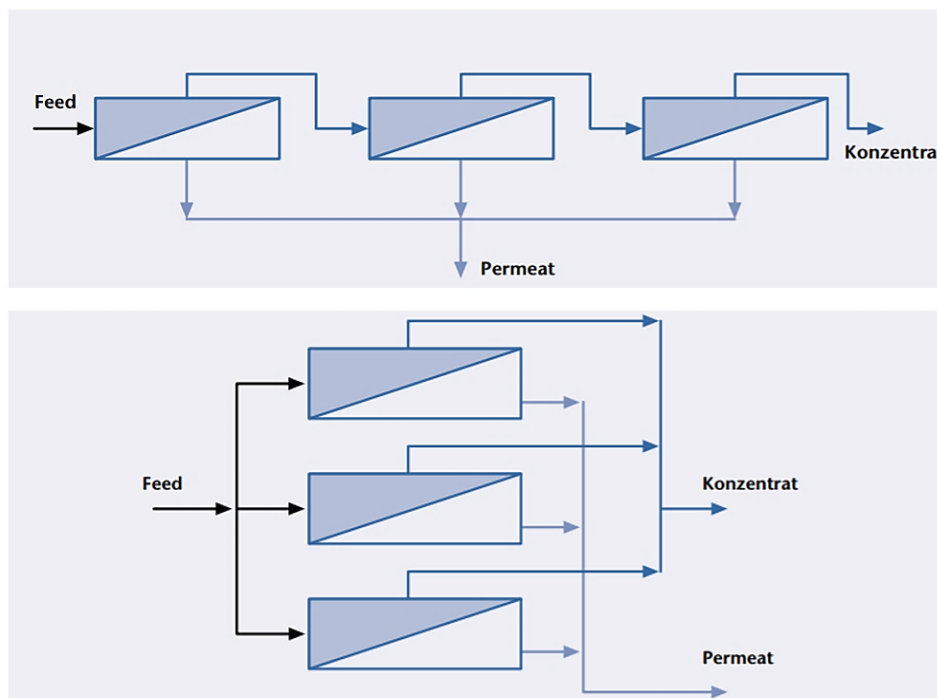


Abbildung 9: Reihenschaltung von Membranmodulen (oben), Parallelschaltung von Membranmodulen (unten) [12]

Die Membranmodule können außerdem in einer Tannenbaum- oder einer Feed-and-Bleed-Struktur angeordnet werden. Bei der Feed-and-Bleed-Struktur wird das gewonnene Retentat durch Rezirkulation mit dem Feed vermischt. Diese Struktur findet Einsatz, wenn der für das Modul notwendige Volumenstrom zu gering ist. [12]

2.1.3 Betriebsarten

In der Membrantechnik unterscheidet man zwischen zwei Betriebsarten:

- Dead-End Filtration
- Cross-Flow Filtration

Bei der Dead-End Filtration wird die Membran vom Feedstrom normal angeströmt. Die zurückgehaltenen Teilchen lagern sich auf der Membran ab, es bildet sich eine Deckschicht, welche einen ansteigenden Strömungswiderstand darstellt. Die Dead-End Filtration wird daher für Suspensionen mit geringem Feststoffanteil angewendet. In Abbildung 10 (oben) ist der Permeatfluss und der Aufbau einer Deckschicht dargestellt. Da der Permeatfluss mit der Zeit stark abnimmt, muss das Membranmodul gespült bzw. gereinigt werden. Der Transmembrandruck errechnet sich für die Dead-End Filtration durch die Druckdifferenz von Feed und Permeat (Gleichung 2-1). [17]

$$TMP = P_{feed} - P_{permeat} \quad (2-1)$$

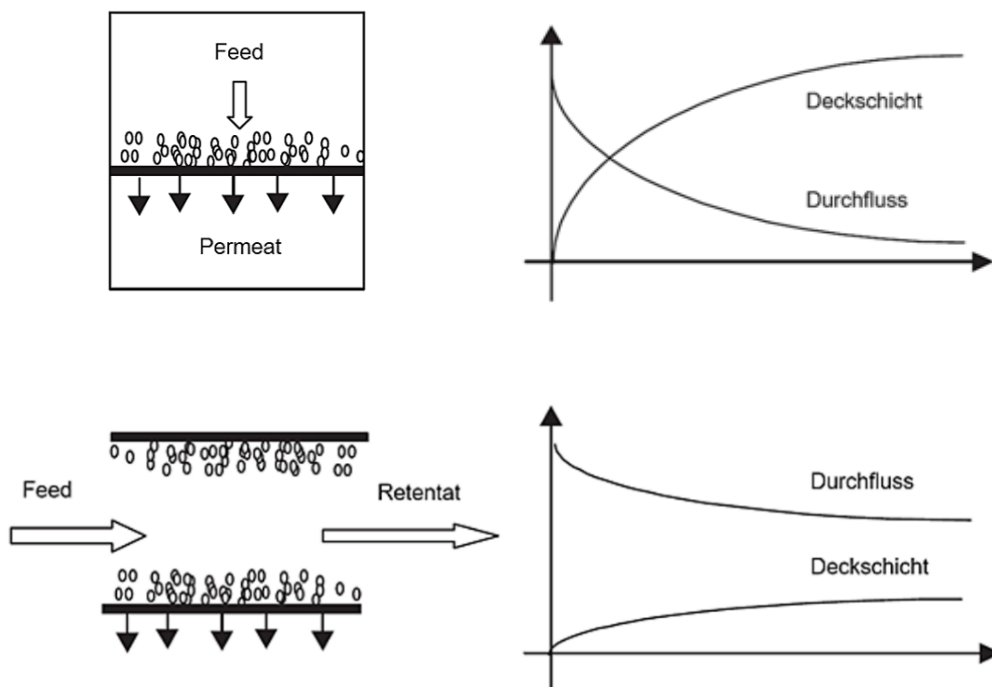


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Dead-End Filtration (oben) und einer Cross-Flow-Filtration [18]

In der Cross-Flow Filtration (Abbildung 10 unten) wird der Feedstrom tangential zur Membran geführt, wodurch es nur langsam zu einer Deckschichtbildung kommt. Durch die Überströmung werden Scherkräfte an der Membranoberfläche erzeugt, welche abgelagerte Teilchen wieder mitreißen. Die Cross-Flow Filtration kann daher auch für erhöhte Feststoffkonzentrationen verwendet werden. Bei dem Cross-Flow Betrieb ist ein größerer Energiebedarf als bei der Dead-End Filtration notwendig. [19] Der Transmembrandruck errechnet sich für die Cross-Flow Filtration als die Differenz vom gemittelten Druck des Feedstroms und des Permeatdrucks (Gleichung 2-2) [17].

$$TMP = \frac{P_{feed} + P_{retentat}}{2} - P_{permeat} \quad (2-2)$$

2.1.4 Stofftransport in Membranen

Prinzipiell gibt es vier Arten von Transportmechanismen in Membranen (Abbildung 11)

- (a) Transport durch Poren
- (b) Diffusion durch Poren
- (c) Eingeschränkte Diffusion durch Poren
- (d) Lösungs-Diffusion durch dichte Membrane

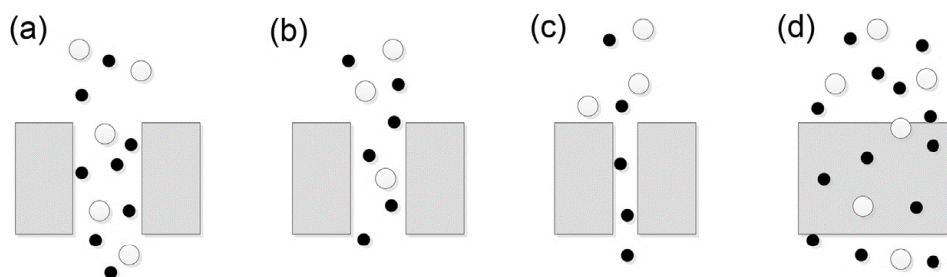


Abbildung 11: Stofftransport in Membranen [20], [21]

Die Transportmechanismen (a), (b) und (c) entsprechen dem Modell der Porenmembran, in welchem der Stofftransport nur in den Poren stattfindet. Die Trennung basiert auf einem Siebeffekt für Teilchen $> 0,1 \mu\text{m}$. [22]

Für kleinere Teilchen lässt sich der Stofftransport mit dem Fick'schen Gesetz beschreiben (Gleichung 2-3), wonach die Teilchenstromdichte J proportional zum Konzentrationsgradienten ist. Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient D , welcher ein negatives Vorzeichen besitzt. Grund für das negative Vorzeichen ist, dass die Richtung des Teilchenstromvektors von der großen zur kleinen Konzentration zeigt, aber die Richtung des Konzentrationsgradienten von der kleinen zur großen Konzentration zeigt. Damit die Richtungen gleich werden, muss ein negatives Vorzeichen eingeführt werden. Weiters sind für das Modell der Porenmembran Größen wie der Verteilungskoeffizient und die Membrandicke entscheidend. [22]

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2-3)$$

Liegt neben einem Konzentrationsunterschied eine Druckdifferenz an der Membran an, so kann das Hagen-Poiseuille-Gesetz (Gleichung 2-4) zusätzlich als Näherung für den Stofftransport verwendet werden. [22] Der Fluss durch ein Netzwerk von Poren kann außerdem durch die Darcy Gleichung beschrieben werden (Gleichung 2-5):

$$\dot{V} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot TMP}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (2-4)$$

$$\dot{V} = \frac{TMP \cdot A}{\eta \cdot (R_m + R_d)} \quad (2-5)$$

Der Deckschichtwiderstand R_d lässt sich für monodisperse sphärische Partikel und laminaren Fluss durch die Karman-Kozeny Gleichung beschreiben. Für ein polydisperses System mit unterschiedlichen Partikelformen wird der Deckschichtwiderstand über einen spezifischen Widerstand angegeben, er ist eine Funktion von Porosität und Partikelform.

Die Darcy Gleichung ist in dieser Form ungültig wenn

- eine weite Partikelgrößenverteilung vorliegt, hier würde der spezifische Widerstand ansteigen und nicht mehr konstant sein
- die Deckschicht kompressibel ist, dadurch würde der spezifische Widerstand eine Funktion des angewandten Druckgradienten werden

Bei dichten Membranen erfolgt die Trennung durch unterschiedliche Löslichkeit und Diffusivität [20]. Die genannten Transportmechanismen können in realen Membranen gleichzeitig auftreten. In Abbildung 12 ist eine idealisierte Darstellung einer dichten und einer porösen Membran zu sehen, bei dichten Membranen kommt es innerhalb der Membran zur Abnahme der Stoffkonzentration, bei porösen Membranen kennzeichnet sich der Konzentrationsverlauf durch einen scharfen Knick. [12]

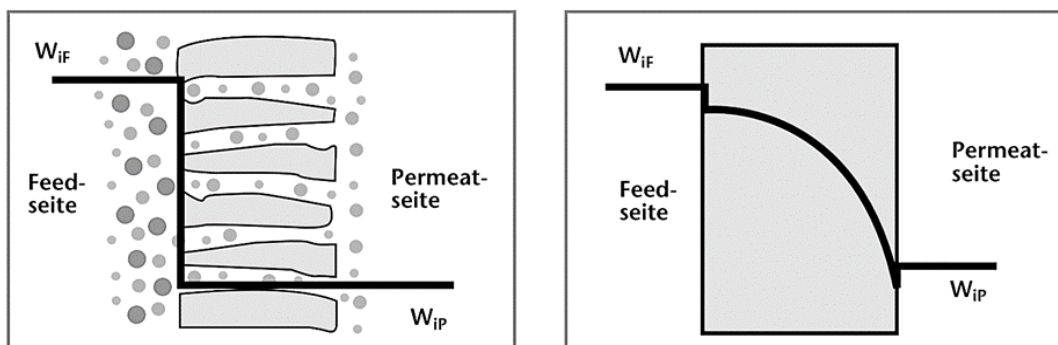


Abbildung 12: Darstellung des Konzentrationsverlaufs einer porösen Membran (links) und einer dichten Membran (rechts) [12], [19]

Im Falle der Ultrafiltration erfolgt die Stofftrennung, wie bereits erwähnt, durch einen Siebeffekt. Der Stofftransport erfolgt durch erzwungene Konvektion und nicht durch Diffusion. Dies geschieht mit Hilfe einer Pumpe, welche das Medium mechanisch beeinflusst, wobei Druckunterschiede entstehen. Natürliche Konvektion tritt meist mit erzwungener Konvektion auf, ist aber in technischen Anwendungen im Vergleich zur erzwungenen Konvektion vernachlässigbar klein.

Bei der Diafiltration, welche im Kapitel 2.1.6 genauer behandelt wird, kommt der Stofftransport sowohl durch Diffusion, also auch durch Konvektion zustande. [22]

2.1.5 Ultrafiltration

Bei Ultrafiltration handelt es sich um ein Trennverfahren von Teilchen im Größenbereich von 2 bis 100 nm [23]. Membrane in der Ultrafiltration halten Moleküle mit einer molaren Masse über 300 g/mol zurück [24]. In der Ultrafiltration wird häufig die Einheit Dalton verwendet:

$$1 \text{ Da} = 1 \text{ g/mol} = 1 \text{ kg/kmol}$$

Die Ausschlussgrenze, auch Cut-Off, wird bei der Ultrafiltration durch das sogenannte MWCO (Molecular Weight Cut-Off) angegeben. Das MWCO entspricht dem molekularem Gewicht eines Moleküls, das zu 90 % von der Membran zurückgehalten wird. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Angabe eines MWCO irreführend sein kann, da sich die Definition ausschließlich auf kugelförmige Moleküle bezieht. [25]

Der MWCO wird bestimmt in dem man das Rückhaltevermögen der Membran für Komponenten mit verschiedenen Molekulargewichten testet. Die relative und absolute Retention ist gegeben durch die Gleichungen (2-6) und (2-7). Abbildung 13 zeigt eine ideale und eine reale Cut-Off Kurve. Es gilt, je steiler die Cut-Off Kurve desto besser erfolgt die gewünschte Trennung. [25]

$$R_{rel} = 1 - \frac{c_{perm}}{c_{feed}} \quad (2-6)$$

$$R_{abs} = 1 - \frac{c_{perm}}{c_{ret}} \quad (2-7)$$

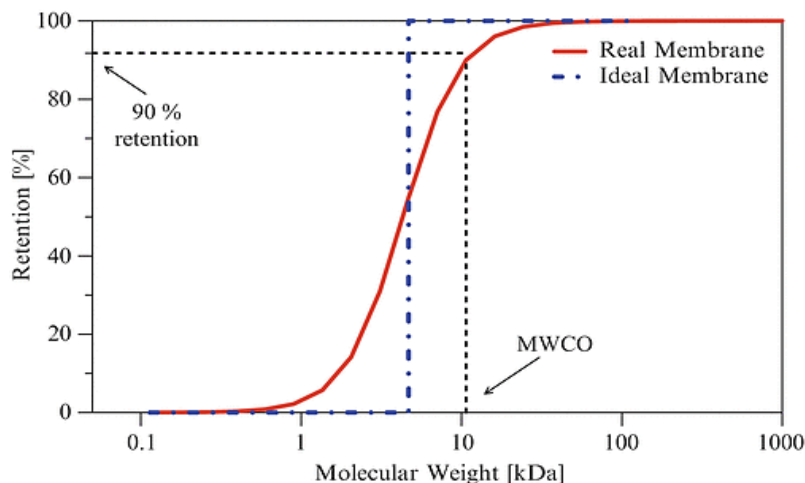


Abbildung 13: Vergleich des MWCO einer realen und einer idealen Membran [25]

Einflussgrößen in der Ultrafiltration sind die Temperatur, der Volumenkonzentrationsfaktor (VCF), die Volumenreduktion (VR), die Überströmgeschwindigkeit (CFV) und der Transmembrandruck (TMP).

Generell wird eine erhöhte Temperatur bevorzugt, da die Viskosität sinkt und der Permeatdurchfluss steigt. Bei der Temperaturwahl müssen allerdings zulässige Temperaturen der Membrane und die Siedepunkte der einzelnen Komponenten berücksichtigt werden. Für die Überströmgeschwindigkeit der Membrane gilt, je höher die Überströmgeschwindigkeit, desto größer der Permeatdurchfluss. In Abbildung 14 ist der Permeatdurchfluss in Abhängigkeit von der Konzentration im Feedstrom für verschiedene Überströmgeschwindigkeiten dargestellt. Die Überströmgeschwindigkeit CFV lässt sich als Quotient des Feedstroms und der Anströmfläche der Kanäle (Gleichung 2-8) oder über das Hagen-Poiseuille Gesetz berechnen.

$$CFV = \frac{\text{Feed} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]}{\text{Anströmfläche der Kanäle} \left[\text{m}^2 \right]} \quad (2-8)$$

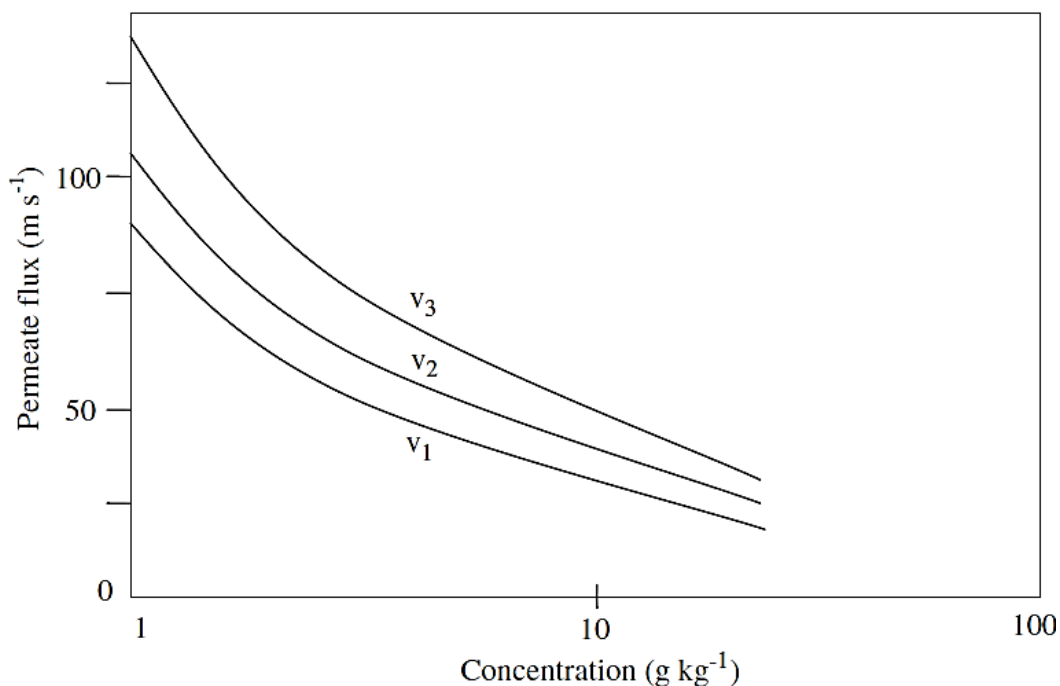


Abbildung 14: Permeatfluss als Funktion der Konzentration im Feed für verschiedene Überströmgeschwindigkeiten ($v_1 < v_2 < v_3$) [24]

Die Volumenreduktion beschreibt die Permeat-Ausbeute und ist durch Gleichung (2-9) gegeben. Der VCF hängt mit der VR über die Beziehung (2-11) zusammen.

$$VR = \frac{\text{Permeat} \left[\frac{L}{h} \right]}{\text{Feed} \left[\frac{L}{h} \right]} = \frac{\text{Feed} \left[\frac{L}{h} \right] - \text{Retentat} \left[\frac{L}{h} \right]}{\text{Feed} \left[\frac{L}{h} \right]} \quad (2-9)$$

$$VCF = \frac{\text{Feed} \left[\frac{L}{h} \right]}{\text{Retentat} \left[\frac{L}{h} \right]} = \frac{\text{Permeat} \left[\frac{L}{h} \right] + \text{Retentat} \left[\frac{L}{h} \right]}{\text{Retentat} \left[\frac{L}{h} \right]} \quad (2-10)$$

$$VR = 1 - \frac{\text{Retentat} \left[\frac{L}{h} \right]}{\text{Feed} \left[\frac{L}{h} \right]} = 1 - \frac{1}{VCF} \quad (2-11)$$

Die Ultrafiltration verwendet asymmetrische poröse Membrane und ist ein druckgetriebener Prozess. Der Transmembrandruck liegt in der Regel zwischen 0,5 und 10 bar (siehe Tabelle 4). In Abbildung 15 (links) ist der Permeatdurchfluss einer Membran in Abhängigkeit vom TMP für verschiedene Konzentrationen dargestellt.

Der Permeatdurchfluss steigt zu Beginn mit zunehmenden TMP, ab einem gewissen Punkt führt ein steigender TMP jedoch nicht mehr zu höherem Permeatdurchfluss, deshalb wird der optimale TMP im Knick des Verlaufs gewählt. [24]

Grund für das Abflachen der Kurve kann Adsorption, Porenverblockung oder eine Deck- oder Gelschichtbildung sein. Bei einem Feedstrom mit gelösten Stoffen kann es zu einer Konzentrationspolarisation kommen, die Konzentration der gelösten Stoffe steigt zur Membran hin an. Abbildung 15 (rechts) zeigt eine Membran mit Gelschicht und Konzentrationspolarisation. [26]

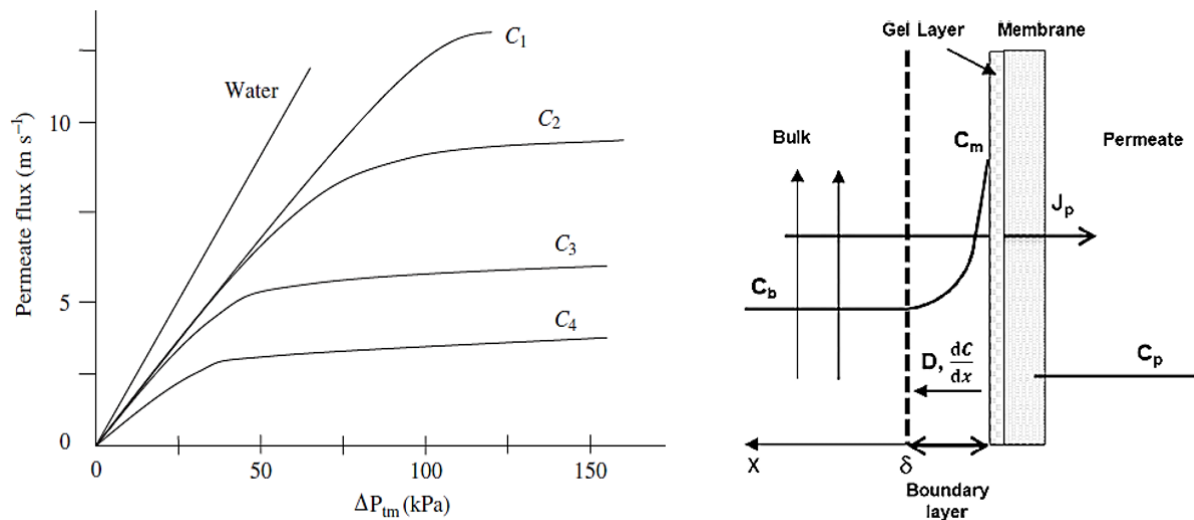


Abbildung 15: (Links) Permeatdurchfluss in Abhängigkeit des TMPs für verschiedene Konzentrationen ($C_1 < C_2 < C_3 < C_4$) und Wasser [24], (Rechts) Schematische Darstellung einer Membran mit Gelschicht und Konzentrationspolarisation. C_b Bulkkonzentration, C_m Konzentration an Membranoberfläche, C_p Permeatkonzentration, J_p Permeatfluss [26]

2.1.5.1 Reinigung

Die Abnahme des Permeatstroms durch z.B. Ablagerungen macht eine regelmäßige Reinigung der Membrane zwingend notwendig, um lange Standzeiten zu gewährleisten. Der Reinigungsaufwand ist entscheidend für die Wirtschaftlichkeit einer Ultrafiltrationsanlage, da ein erhöhter Personalaufwand für die Reinigung nötig ist und es zu Kosten für Reiniger und einem Stillstand der Anlage kommt.

Es gibt mehrere Möglichkeiten die Membrane von Verunreinigungen zu befreien, etwa die Reinigung mit chemischen Reinigungsmitteln oder mechanische Reinigung durch Rückspülen. In Abbildung 16 ist der Permeatfluss mit regelmäßigen Reinigungszyklen dargestellt. Abhängig von der Membran und dem Grad der Verunreinigung ist es möglich, dass der ursprüngliche Permeatdurchfluss nicht zur Gänze wiederhergestellt werden kann. Neben den Reinigungsstrategien ist es entscheidend die optimalen Betriebsparameter zu finden um häufiges Reinigen zu vermeiden.

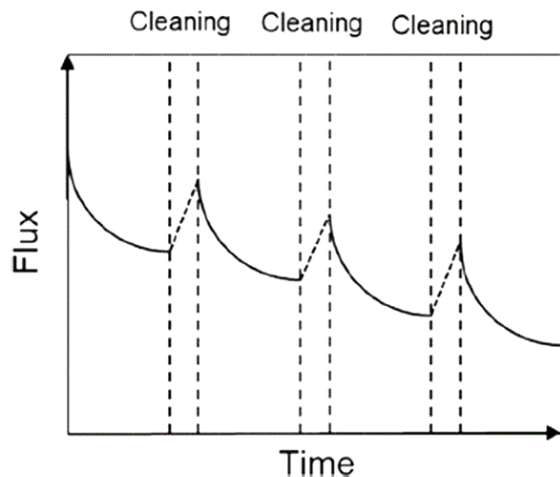


Abbildung 16: Permeatfluss über die Zeit mit regelmäßigen Reinigungszyklen [27]

Im Falle der **chemischen Reinigung** wird die Anlage entleert und vor der chemischen Reinigung gespült, um grobe Verunreinigungen von der Membranoberfläche zu entfernen. Gespült werden kann mit Wasser oder mit Permeat, wenn dieses nicht die Wertschubstanz darstellt. Der Vorteil durch das Spülen mit Permeat ist, dass der Wasserverbrauch niedrig gehalten werden kann und dass das Permeat einen ähnlichen pH-Wert aufweist wie der Feedstrom, wodurch die Membrane geschont werden.

Die chemische Reinigung selbst sollte bei niedrigen TMP von ca. 0,5 bis 1 bar und hohen Überströmgeschwindigkeiten von ca. 3 m/s durchgeführt werden. Eine hohe Überströmgeschwindigkeit an der Membran steigert den Stofftransport und hilft die Verunreinigungen in der Reinigungsflüssigkeit gut zu verteilen. Empfohlene Temperaturen liegen zwischen 50 und 85 °C, da hohe Temperaturen nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Löslichkeit und die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe in Wasser erhöhen. Außerdem sollte während der Reinigung nicht filtriert werden [28]. Nach der Reinigung werden Reste des Reinigers mit einer Klarwasserspülung aus der Anlage entfernt. [19]

Es gibt sowohl alkalische als auch saure Reiniger. Alkalische Reiniger zur Reinigung von organischen und biologischen Stoffen verwendet, der erhöhte pH-Wert lockert die komprimierte Gelschicht auf, wodurch sich diese leichter entfernen lässt. Viele Reinigungsmittel enthalten Komplexbildner, wie etwa Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), da diese Ionen (z.B. Calcium) gut entfernen. Saure Reiniger werden hingegen verwendet um die Membrane von anorganischen Substanzen zu befreien. [19]

Zu den **mechanischen Reinigungsverfahren** zählt das Rückspülen, es ist eine in situ Methode, bei der der TMP in kurzen, periodischen Abständen umgekehrt wird. In Abbildung 17 ist eine verunreinigte Membran dargestellt, wird der TMP umgekehrt lösen sich die Verunreinigungen von der Membran und können in weiterer Folge abtransportiert werden.

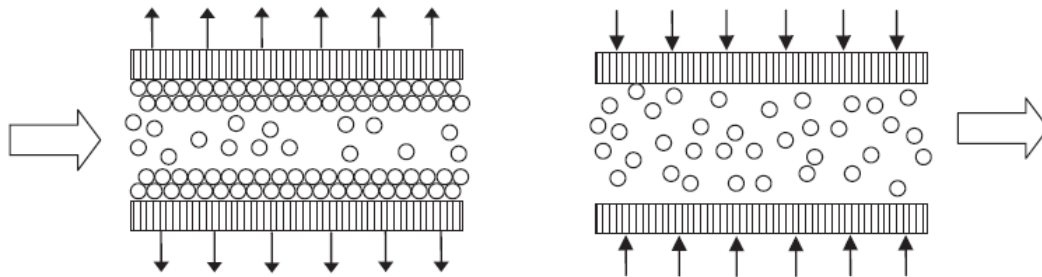


Abbildung 17: Schematische Darstellung der mechanischen Rückspülung: (Links) Ablagerungen entstehen während der UF; (Rechts) Mechanische Reinigung [24]

2.1.6 Diafiltration

Die Diafiltration ist, wie die Ultrafiltration, ein Membranverfahren. Im Unterschied zur Ultrafiltration wird bei der Diafiltration dem zu trennenden Gemisch kontinuierlich oder diskontinuierlich ein Lösungsmittel, etwa Wasser zugegeben. Bei der kontinuierlichen Diafiltration wird das Feed-Volumen konstant gehalten, indem die Verdünnung durch das Lösungsmittel den austretenden Permeatfluss ausgleicht. Bei der diskontinuierlichen Diafiltration gibt es mehrere Möglichkeiten diese durchzuführen. [29] Eine Möglichkeit stellt die **Volumen-Reduktions-Methode** dar. Hierbei wird das Feed-Volumen durch eine UF-Stufe reduziert, indem das Permeat entfernt wird. Das zurückgebliebene Retentat wird mit dem Lösungsmittel auf das ursprüngliche Volumen verdünnt und anschließend filtriert.

Eine zweite Möglichkeit ist die **Verdünnungsmethode**. Hier wird das Feed-Volumen vergrößert, indem schon im ersten Schritt Lösungsmittel hinzugefügt wird. Es wird anschließend so lange filtriert bis das Anfangsvolumen erreicht ist. Die Verdünnungsmethode ist im Vergleich zur Volumen-Reduktions-Methode unwirtschaftlich, da es zu einem größeren Wasserverbrauch kommt. [17]

Ein allgemeiner Vorteil der Diafiltration ist etwa der geringere Reinigungsaufwand, da das Lösungsmittel die Poren von Verunreinigungen befreit und dadurch den Permeatdurchfluss erhöht. [30]

2.2 Isolation von Lignosulfonaten durch Ultrafiltration

Ziel der Ultrafiltration von Dünnlauge ist die Trennung der Lignosulfonate von Oligomeren, dimeren und monomeren Kohlenhydraten, kleinen Ligninbruchstücken, Salzen und anderen Verunreinigungen wie Furfural und Essigsäure. Durch die unterschiedlichen Molekulargewichte von Lignosulfonaten (1.000 - 50.000 g/mol) und den monomeren Zuckern (150 - 180 g/mol) ist die Trennung durch Ultrafiltration möglich [31]. In Abbildung 18 ist eine Verteilung des Molekulargewichts von reinem Lignosulfonat und von kommerziellen Lignosulfonat dargestellt, die Anwesenheit von monomeren Zuckern verschiebt die Verteilung des Molekulargewichts in Richtung kleinere Moleküle.

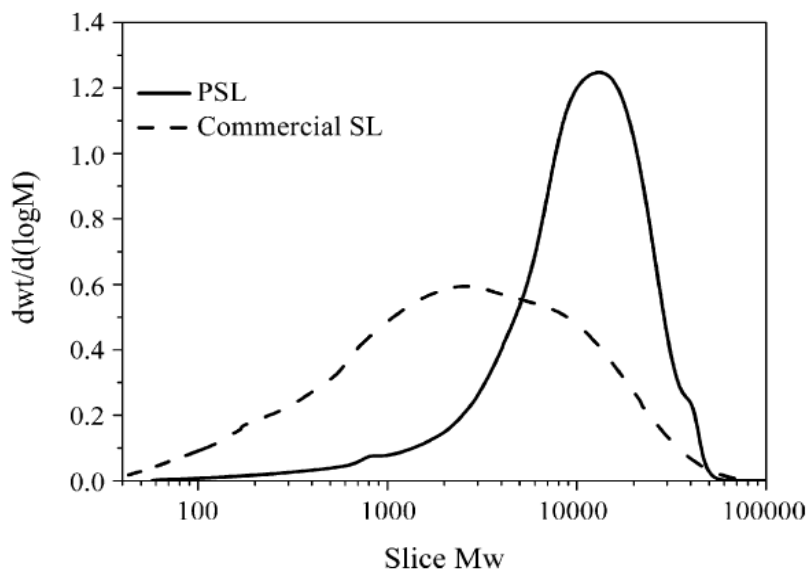


Abbildung 18: Verteilung des Molekulargewichts von reinem Lignosulfonat (PLS) und kommerziellem Lignosulfonat [7]

Das Hauptproblem der Ultrafiltration von polydispersen Mischungen ist die Veränderung der Membranoberfläche durch Adsorption und Gelschichtbildung. Adsorption ist zwar bei der Filtration von Proteinen ein großes Problem, spielt bei Lignosulfonaten jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Gelschichtbildung sorgt allerdings für eine starke Abnahme des Permeatdurchflusses. Eine Gelschicht entsteht, wenn feste Partikel an der Membranoberfläche durch hohen Druck und lange Filtrationszyklen (Tage bis Wochen) komprimiert werden. Erhöht man den TMP so wird die Gelschicht weiter komprimiert. [32]

Tsapiuk et al. fanden, dass eine niedrige Lignosulfonatkonzentration und ein niedriger Druck zu einer engeren Molekülgrößenverteilung führten. Außerdem kam man zu dem Ergebnis, dass bei einer hohen Lignosulfonatkonzentration und einem hohen Druck die Membraneigenschaften eine untergeordnete Rolle spielen, da sich eine selbstfiltrierende Gelschicht bildet. Abbildung 19 zeigt die Auswirkung einer Gelschichtbildung auf die Cut-Off Kurve einer Membran, Kurve 1 ist die der ursprünglichen Membran und Kurve 2 die mit einer Gelschicht überzogenen Membran. Die Cut-Off Kurve verschiebt sich durch die Gelschichtbildung nach links in Richtung niedrigerem Molekulargewicht. Es ist deutlich, dass die Ultrafiltration nicht mehr membrankontrolliert sondern gelschichtkontrolliert stattfindet, das bedeutet, dass die Gelschicht quasi „selbst filtriert“. [32]

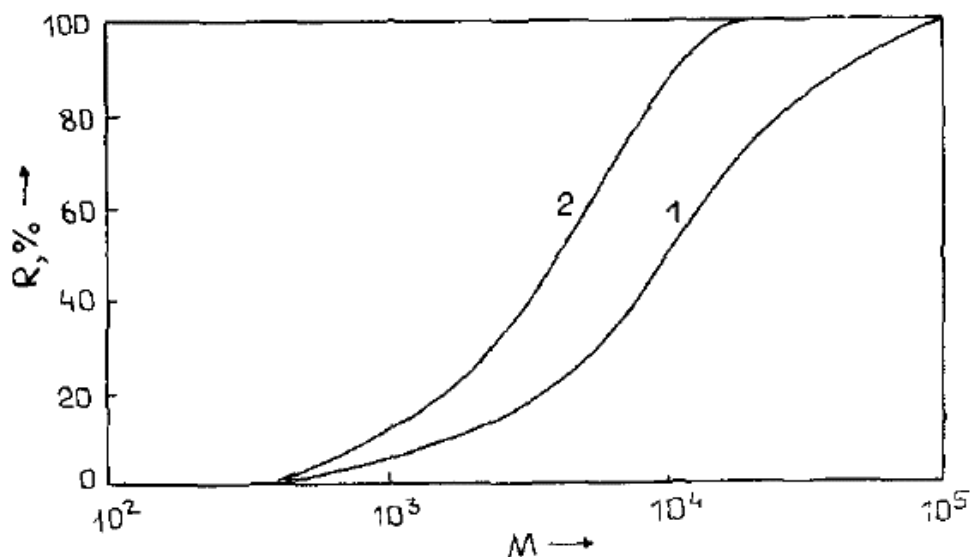


Abbildung 19: MWCO-Kurven (1) Membran ohne Gelschicht, (2) Membran mit Gelschicht [30]

Im Laufe der Ultrafiltration von Lignosulfonaten steigt der PDI im Permeat und sinkt im Retentat, das Molekulargewicht und auch die Größe der Partikel wird im Retentat einheitlicher. [32]

Es ist von großer Bedeutung, die optimalen Betriebsparameter für die Ultrafiltration in Abstimmung auf das zu filtrierende Medium zu finden. In Abbildung 20 ist der Einfluss des Membran Cut-Offs, des TMPs und der Feed Konzentration auf die Lignin-Ausbeute durch Retention dargestellt. Eine hohe Lignin-Ausbeute kann durch einen geringen Membran Cut-Off und eine hohe Lignin Konzentration im Feed erreicht werden. Des Weiteren kann durch einen hohen TMP und einen größeren Cut-Off der Permeatdurchfluss erhöht werden. [33]

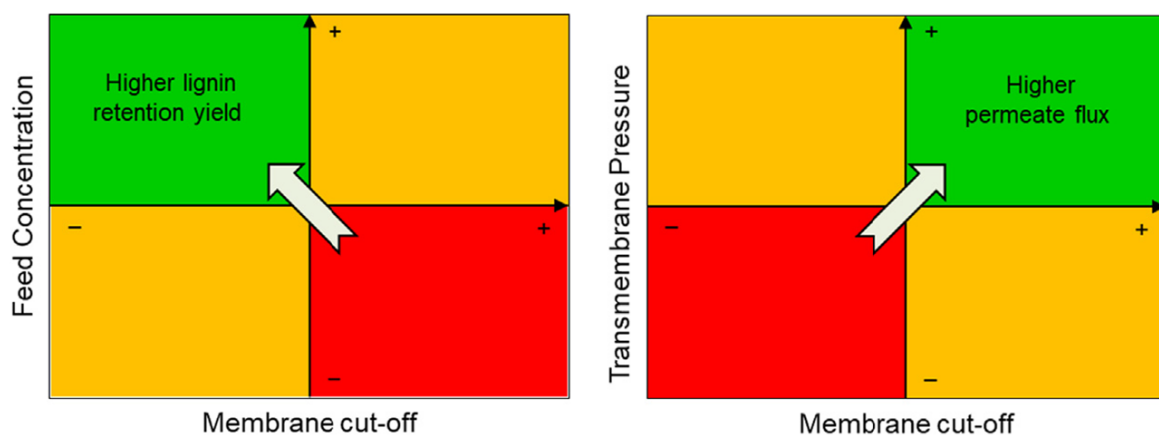


Abbildung 20: Einflussfaktoren auf die Lignin-Ausbeute: Membran Cut-Off, TMP und Feed Konzentration [33]

Eine höhere Konzentration der Lignosulfonate lässt sich weiters durch einen Kaskaden-Ansatz erzielen. So empfehlen Fernandez-Rodriguez et al. ein Kaskaden-system dreier Membrane mit unterschiedlichen Cut-Offs (15 kDa, 5 kDa, 1 kDa). Sie erreichten mit diesem Ultrafiltrationssystem einen erhöhten Permeatfluss und eine verbesserte Anreicherung der Lignosulfonate. [31]

Bhattacharya et al. untersuchten eine Kombination von Ultrafiltration und einer darauffolgenden Diafiltration um Lignosulfonate anzureichern. Der Permeatdurchfluss erhöht sich, während der Retentatdurchfluss abnimmt. Das System reinigt sich durch die Diafiltration und die Viskosität wird durch die Verdünnung mit Wasser gesenkt. Jedoch kann eine Bildung der Gelschicht nicht vermieden werden. [30]

3 Analytische Methoden

In Kapitel 3 werden die im Zuge dieser Arbeit angewendeten analytischen Methoden beschrieben und die praktische Vorgehensweise dokumentiert. Die Analysen wurden in der Research & Development Abteilung der Firma Sappi Gratkorn durchgeführt.

3.1 Dichtebestimmung

Die Dichtemessungen der Dünnsaugen-Proben wurden mit einem 5 mL Gay-Lussac Pyknometer der Firma *Paul Marienfeld* durchgeführt. Ein Pyknometer ist ein Messgerät zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Festkörpern. In Abbildung 21 ist ein Pyknometer dargestellt, er besteht aus einem birnenförmigen Glaskolben aus Borosilikatglas und einem Schliffstopfen, welcher eine Kapillare beinhaltet. Das Füllvolumen eines Pyknometers ist genau justiert ($\pm 0,001$ mL) und das tatsächliche Volumen ist auf dem Glaskörper eingraviert, die Bauteile des Pyknometers dürfen nicht untereinander vertauscht werden. [34]

Für die Dichtemessung wird zuerst die Masse des leeren Pyknometers (gereinigt und getrocknet) bestimmt. Dann wird das Pyknometer befüllt, bis die Flüssigkeit oben an der Kapillare nach außen dringt. Das Pyknometer muss außen vollkommen trocken sein und es dürfen sich keine Blasen im Gefäß bzw. in der Kapillare befinden, da dies das Messergebnis verfälschen würde. Es wird die Masse des mit der Probe befüllten Pyknometers bestimmt.



Abbildung 21: Gay-Lussac Pyknometer der Firma Paul Marienfeld [34]

Die Dichte ist von der Temperatur abhängig und muss während den Messungen konstant sein. Die Dichtebestimmung findet bei einer Temperatur von 24 °C statt. Die Bestimmung der Dichte wird doppelt durchgeführt.

Die Dichte der Probe lässt sich aus dem bekannten Füllvolumen und der Masse nach Gleichung 3-1 berechnen.

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad (3 - 1)$$

3.2 Trockengehalt

Der Trockengehalt der Proben ist eine wichtige Größe um die Effizienz der Ultrafiltration zu beurteilen und um den Rückhalt der Feststoffe durch die Membran zu charakterisieren. Zur Ermittlung des Trockengehalts werden die Proben in 250 mL Aluschalen überführt und getrocknet. Es wird das Gewicht der leeren und der befüllten Aluschalen bestimmt. Für die Trockengehaltsmessung von Feed und Retentat werden circa 70 g Flüssigkeit benötigt. Für die Bestimmung des Trockengehalts des Permeats ist eine größere Probenmasse notwendig, da der Trockengehalt niedriger ist - es werden circa 100 g Flüssigkeit eingewogen. Die befüllten Aluschalen werden im Trockenschrank (Heraeus, Typ TUC) bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet bis die Proben massenkonstant sind (bei Dünnlauge circa 3 Tage). In Abbildung 22 sind die festen Bestandteile einer Retentatprobe (links) und einer Permeatprobe (rechts) nach der Trocknung dargestellt.



Abbildung 22: Feststoffanteil einer Retentatprobe (links) und einer Permeatprobe (rechts) nach der Trocknung

In Abbildung 23 ist die Abhängigkeit der Dichte vom Trockengehalt der Dünnlauge zu sehen. Über die Gleichung in Abbildung 23 kann man aus der bestimmten Dichte den Trockengehalt berechnen.

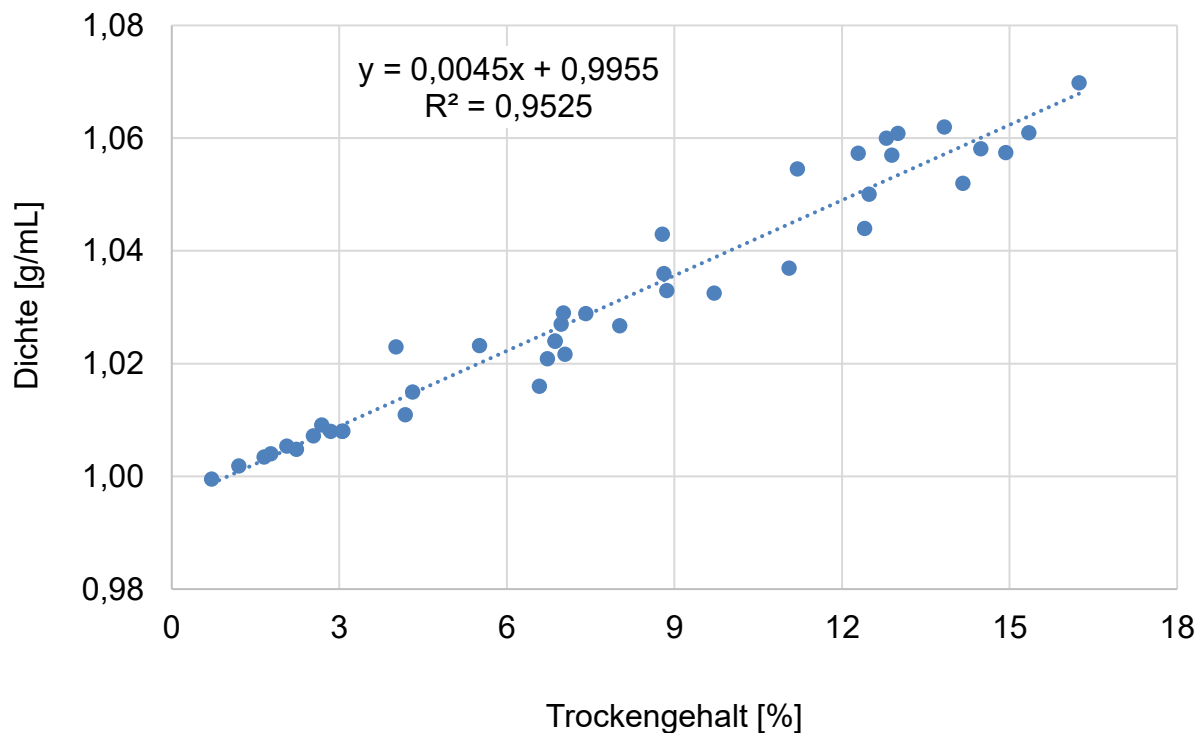


Abbildung 23: Zusammenhang zwischen Dichte und Trockengehalt der Dünnlauge

3.3 Aschegehalt

Der Aschegehalt ist ein Maß für den Mineralstoffgehalt der Proben. Aschegehalt und Mineralstoffgehalt unterscheiden sich jedoch voneinander, da während der Veraschung auch mineralische Bestandteile reagieren. Die häufigsten Bestandteile von Asche sind Karbonate und Oxide verschiedener Metalle (z.B. MgO oder CaO).

Zur Bestimmung des Aschegehalts werden die durch die Trocknung gewonnenen Feststoffe in Porzellantiegel überführt und bei einer Temperatur von 800 °C in einem Ofen der Firma *Heraeus* für mindestens 24 Stunden verascht und danach abgewogen.

3.4 Bestimmung der Molekülmassenverteilung mit GPC

Die Molekülmassenverteilung wird mit Gelpermeations-Chromatographie (GPC) ermittelt. Die Verteilung ist entscheidend um beurteilen zu können, ob die Lignosulfonate von den restlichen Bestandteilen der Dünnlauge durch die Ultrafiltration getrennt werden.

Chromatographie ist eine Methode um Stoffe aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinitäten zu einer stationären (fest oder flüssig) und einer mobilen Phase (flüssig oder gasförmig) zu trennen. Die Gelpermeations-Chromatographie ist eine Flüssigchromatographie, die mobile Phase ist eine Flüssigkeit, welche ein poröses Gel passiert. Die Moleküle werden hinsichtlich ihres hydrodynamischen Volumens getrennt, weshalb man ein GPC auch als Molekularsieb verstehen kann. Die Gelpermeations-Chromatographie wird üblicherweise bei großen Molekülen oder makromolekularen Komplexen angewendet, welche durch das poröse Gel ausgeschlossen werden. Das GPC ermöglicht weiters eine Bestimmung des Zahlenmittels der Molmasse M_n und des Massenmittels der Molmasse M_w , aus welchen sich der Polydispersitätsindex PDI bestimmen lässt. M_n und M_w sind Mittelwerte um die Proben statistisch zu beschreiben, die beiden Mittelwerte sind durch die Gleichungen 3-2 und 3-3 definiert.

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3-2)$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (3-3)$$

Für die Analyse der Proben wird das Gerät *Malvern GPCMax* der Firma *Malvern Panalytik* mit der Software *Omnisec* (Version 5.12.467) verwendet. Der eingesetzte Detektor ist ein *TDA 302 Triple Detector Array* und besteht aus einem Brechungsindexdetektor und zwei Lichtstredetektoren, einen Right Angle Light Scattering (RALS) Detektor mit einem Messwinkel von 90° und einen Low Angle Light Scattering (LALS) Detektor mit einem Messwinkel von 7° . In dieser Arbeit werden die Signale des RALS Detektors für die Bestimmung der Molmassen verwendet.

Für die Probenvorbereitung werden 5 mg/mL Lignosulfonate in einen Maßkolben gegeben und mit einem Laufmittel ($\text{NaNO}_3 + \text{NaN}_3$) verdünnt. Die vorbereiteten Proben werden anschließend mit einem Nylon Spritzenfilter (Porengröße 0,20 μm) filtriert, in 2 mL Vials abgefüllt, verschlossen und in den Autosampler gegeben. Tabelle 5 sind weitere Daten das GPC betreffend zu entnehmen.

Tabelle 5: GPC Daten

Temperatur in Detektorkammer	35 °C
Flussrate	0,1 mL/Minute
Injektionsvolumen	50 μL
Pumpendruck	0,8 MPa
Säule	PL aquagel-OH Mixed-H 8 μm 300 x 7.5 mm
Vorsäule	PL aquagel-OH Guard 8 μm 50 x 7.5 mm

3.5 Bestimmung von Zuckern mit High Pressure Liquid Chromatographie (HPLC)

Die HPLC ist wie das GPC ein Flüssigchromatographie-Verfahren. Es ermöglicht die Trennung der einzelnen Komponenten eines Stoffgemisches, die Identifikation der Komponenten über Standards sowie die Bestimmung der genauen Konzentrationen dieser Komponenten. Die HPLC macht, im Gegensatz zur Gaschromatographie, eine Analyse von nicht flüchtigen Substanzen möglich.

Die Kernstücke eines HPLCs sind die Trennsäule und der Detektor. Das verwendete HPLC ist von der Firma *Agilent Technologies* (Typ 1260 Infinity II) und besitzt neben der Trennsäule eine Vorsäule, welche die Trennsäule vor Verunreinigungen schützt. Genaue Informationen zur Trennsäule bzw. Vorsäule sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 6: HPLC Daten

Säule	BIO-RAD, Aminex HPX-87H, 300 x 7.8 mm
Vorsäule	Micro-Guard Cation H+ Refill Cartridges

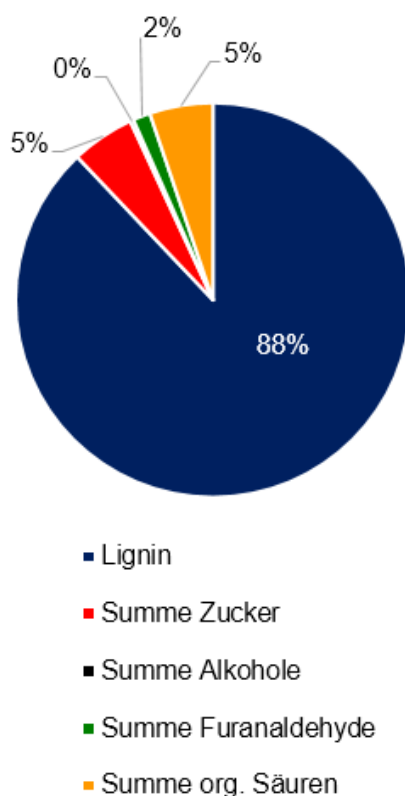
Für die Probenvorbereitung werden die Proben 1:10 verdünnt, über einen Spritzenfilter (Porengröße 0,20 μm) filtriert und anschließend in 2 mL Vials gegeben. Als Laufmittel dient 0,005 M Schwefelsäure.

4 Inbetriebnahme der Ultrafiltrationsanlage

Im Kapitel 4 werden Eigenschaften der Dünnlauge, der Ultrafiltrationsanlage und der verwendeten Membrantypen beschrieben. Des Weiteren wird die Inbetriebnahme der Ultrafiltrationsanlage mit den unterschiedlichen Membranen dokumentiert.

4.1 Dünnlauge Sappi Gratkorn

Die Dünnlauge des Werks Sappi Gratkorn ist eine braun gefärbte, wasserlösliche Ablauge der Zellstoffproduktion. Im Werk Sappi Gratkorn werden für die Zellstoffherstellung rund 90 % Fichtenholz und 10 % Buchenholz verwendet. In Abbildung 24 ist die Zusammensetzung der Dünnlauge gegeben. Den Großteil der wasserfreien Dünnlauge bilden Lignosulfonate mit rund 88 wt%. Weitere 5 wt% der Dünnlauge sind Zucker, wobei hauptsächlich Mannose und Glucose vorhanden sind. Organische Säuren, allen voran Essigsäure, kommen ebenfalls mit ca. 5 wt% vor. Der Feststoffgehalt liegt bei ca. 10 – 15 % und der CSB zwischen 100 – 200 g/L. Bei einer Temperatur von 20 °C liegt der pH-Wert zwischen 3 – 7. Beim Erhitzen der Dünnlauge ist die Bildung giftiger Gase (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefeldioxid) möglich.



	Komponente	[mg/kg]
	Lignin	107.000
Zucker	Cellobiose	400
	Glucose	1.000
	Xylose	650
	Galactose	300
	Arabinose	100
	Mannose	4.000
	Alkohole	Methanol
Ethanol		60
Glycerin		20
Furanaldehyde	Furan-2-Carbaldehyd	670
	Hydroxymethylfurfural	630
Organische Säuren	Ameisensäure	30
	Essigsäure	4.800
	Propionsäure	20
	Buttersäure	20

Abbildung 24: Dünnlauge Sappi Gratkorn (CAS-Nr. 8061-54-9 Magnesium Lignosulfonat)

Zucker

Die Zucker Cellobiose und Glucose sind Bestandteile der Dünnlauge und stammen aus der Zellulose der Hackschnitzel. Xylose, Galactose, Arabinose und Mannose sind hingegen Bestandteile der Hemizellulose.

Alkohole

Glycerin, ein Abbauprodukt von Zuckern, kommt in geringen Mengen in der Dünnlauge vor. Methanol ist in Form von Methylethern in den Sinapyl- und Coniferylalkohol-Einheiten des Lignins vorhanden. Diese Methylether spalten sich in Verbindung mit Wasser zu Methanol.

Furanaldehyde

Furan-2-Carbaldehyd, auch Furfural genannt, ist ein heterocyclischer Aldehyd (Abbildung 25) mit der Summenformel $C_5H_4O_2$.

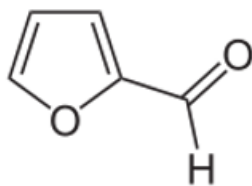


Abbildung 25: Furan-2-Carbaldehyd (CAS-Nr. 98-01-1)

Furfural ist eine flüchtige, hellbraune Flüssigkeit mit karamellartigen Geruch. In der Papier- und Zellstoffindustrie entsteht Furfural beim Erhitzen der Hackschnitzel in saurem Medium. Es kommt zu einer Dehydrierung von Pentosen, wie Xylose (Gleichung 4-1).



Hydroxymethylfurfural ist eine Furanaldehyd-Verbindung (Abbildung 26) mit der Summenformel $C_6H_6O_3$. HMF ist ein weißer bis hellgelber Feststoff der ebenfalls durch die Dehydrierung von Hexosen entsteht.

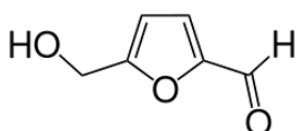


Abbildung 26: Hydroxymethylfurfural (CAS-Nr: 67-47-0)

Organische Säuren

Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure sind Rest- bzw. Bruchstücke aus dem Kochprozess der Zellstoffherstellung. Die Essigsäure resultiert aus dem Abbau von Hemizellulose.

4.2 Dünnlauge Sappi Stockstadt

Die Dünnlauge des Werks Sappi Stockstadt ist ebenfalls eine braun gefärbte, wasserlösliche Ablauge der Zellstoffproduktion. Das Werk Sappi Stockstadt verwendet für die Zellstoffherstellung jedoch 100 % Buchenholz und produziert nach dem sauren Sulfit-Verfahren. Durch die Verwendung von Buchenholz, finden sich in der Dünnlauge vor allem die Zucker Glucose und Xylose (siehe Kapitel 1.1.2). Die Dünnlauge besitzt aufgrund der Kochung einen niedrigen pH-Wert von 1 - 2 und enthält überfreies SO₂. Unterschiede zwischen Magnefit-Verfahren und saurem Sulfit-Verfahren werden bereits in Tabelle 2 gezeigt. Wesentliche Merkmale der Dünnlauge des Werks Sappi Gratkorn und des Werks Sappi Stockstadt sind in Tabelle 7 gegenübergestellt.

Tabelle 7: Dünnlauge Gratkorn und Dünnlauge Stockstadt im Vergleich

	Dünnlauge Gratkorn	Dünnlauge Stockstadt
Holz	90 % Fichtenholz 10 % Buchenholz	100 % Buchenholz
Trockengehalt	ca. 13 %	ca. 15 %
Aschegehalt	ca. 12 % _{TS}	ca. 12 % _{TS}
Dichte	ca. 1,06 g/mL	1,07 g/mL
pH-Wert	3-7	1-2

4.3 Pilotanlage Olivia 2.0

Die Pilotanlage Olivia 2.0 (Abbildung 27, Baujahr 2007) der Firma *OSMO membrane systems GmbH* ist für die Ultrafiltration von Abwasser konzipiert. Technische Daten der Anlage sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Technische Daten der Pilotanlage Olivia

Anlage (L x B x H)	2.250 x 970 x 2.000 mm
Anschlussleistung Schaltschrank	25 kW
Spannung	AC 400/230 V
Nennstrom	max. 50 A
Druck (pneumatisch)	4-6 bar
Betriebsdruck	max. 10 bar
Arbeitstemperatur	max. 90 °C

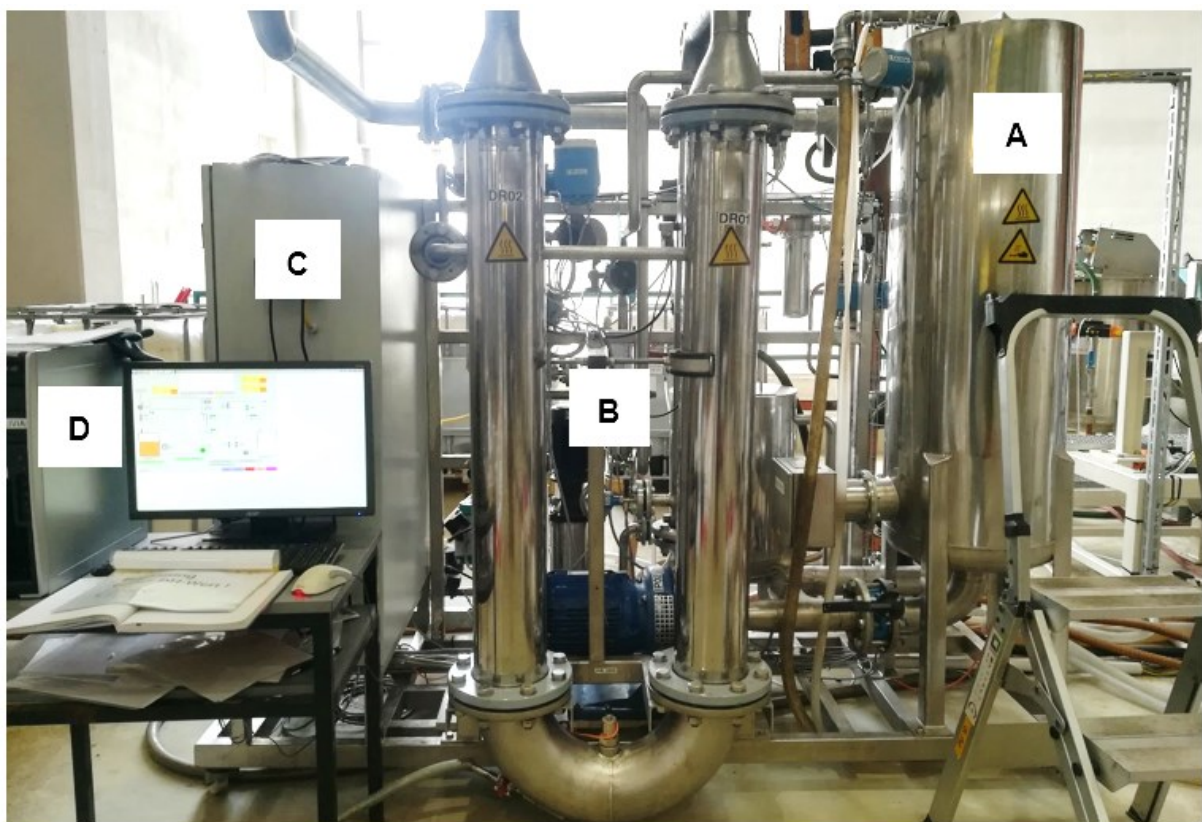


Abbildung 27: Pilotanlage Olivia mit Mehrkanalmembrane; A = Vorlagebehälter, B= Membrane, C = Schaltschrank, D = Computer

Die Pilotanlage verfügt über eine Steuerung Typ *Siemens S7* und wird durch das Visualisierungsprogramm *VisAM* (Abbildung 28) am Computer dargestellt. Die Anlage besitzt drei Kreislumpen: eine Feedpumpe P01, eine Umwälzpumpe P02 und eine Rückspülpumpe P03. Die Feedpumpe P01 der Firma *Grundfos* (Typ CRN1-4) hat eine maximale Fördermenge von 2 m³/h, die Umwälzpumpe P02 der Firma *Hilge* (Typ EURO-HYGIA-BLOC-II/60B) eine maximale Fördermenge von 25 m³/h. Da es sich bei dieser Ultrafiltrationsanlage um eine Pilotanlage handelt wird nur eine Umwälzpumpe für den Druckaufbau und für die Kreislaufführung benötigt. Bei Großanlagen ist es jedoch üblich zwei Pumpen zu installieren - eine für den Druckaufbau und eine für die Kreislaufführung. Weiters verfügt die Anlage über einen drucklosen Vorlagebehälter B01 aus Edelstahl, welcher ein Gesamtvolumen von 200 L fasst und einen Permeat- und Retentat-Rücklauf besitzt. Der Füllstand im Vorlagebehälter wird in Prozent angegeben, eine Korrelation zwischen den Prozentwerten und dem Volumen ist im Anhang gegeben. Beheizt wird das Filtrationsmedium im Vorlagebehälter über eine Heizspirale E01 (400 V; 9,0 kW; Firma *Heatsystems*).

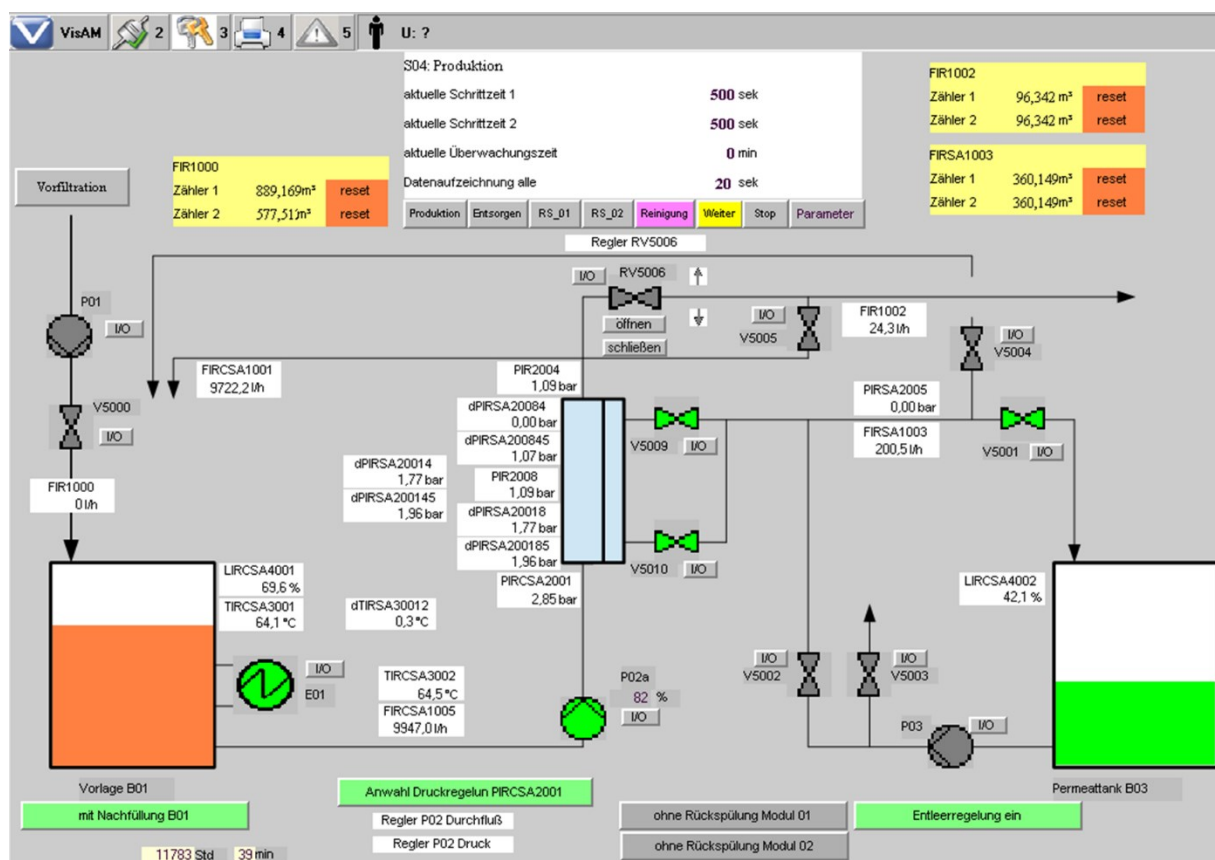


Abbildung 28: Bedienoberfläche der Pilotanlage Olivia 2.0 der Firma OSMO im Visualisierungsprogramm VisAM

Die Anlage verfügt über einen 50 L Permeattank für mechanische Rückspülungen. Die Durchflussmessungen von Feed, Permeat und Retentat erfolgen durch magnetisch induktive Durchflussmesser in doppelter Ausführung. Zur Probenahme von Feed, Permeat und Retentat während des Betriebs verfügt die Anlage über drei Handarmaturen.

Die Ultrafiltrationsanlage kann im Produktionsmodus und im Handbetrieb bedient werden. Im **Produktionsmodus** wird die Anlage durch einen vorgegebenen Druck, welcher an der Stelle PIRCSA2001 (Abbildung 28) eingestellt wird, geregelt. Ein manuelles Gegendruckventil ermöglicht ein zusätzliches Erhöhen des Betriebsdrucks. Alternativ bietet die Anlage die Möglichkeit einer Durchflussregelung an. Im Produktionsmodus müssen einige Parameter für die Ultrafiltration vorgegeben werden, die Wichtigsten sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Standardeinstellungen im Produktionsmodus der Pilotanlage Olivia 2.0

Eingabefenster	Parameter		Einheit
PIRCSA2001	Druck	2,8	[bar]
LIRCSA4001	Befüllung EIN	60	[%]
	Befüllung AUS	85	[%]
	Freigabe Heizung	40	[%]
Parameter/ Produktion	Daten	120	[s]
	Aufzeichnung		
	Ausbeute	75	[%]

Anhand der vorgegebenen Ausbeute (entspricht Volumenreduktion) wird über das Regelventil RV5006 die entsprechende Menge an Retentat automatisch ausgeschleust. Der Permeatstrom führt in den Permeattank B03, welcher über eine automatische Entleerregelung verfügt. Während des Produktionsmodus sind die Durchflusszähler von Feed, Permeat und Retentat aktiv. Weitere Einstellungen für den Produktionsmodus betreffen die automatische Nachfüllung des Feeds in den Vorlagebehälter, die Rückspülung der Module sowie die Aktivierung der Entleerregelung des Permeattanks.

Im **Handbetrieb** wird der Druck manuell eingestellt, hierbei muss die Pumpenleistung in Prozent vorgegeben werden. Sämtliche Parameter-Einstellungen des Produktionsmodus sowie die Durchflusszähler von Feed, Permeat und Retentat sind deaktiviert. Die Alarmeinstellungen und die Heizung sind auch im Handbetrieb aktiv.

4.4 Membrane

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei verschiedene Membrane getestet. Die Eigenschaften der einzelnen Membrane sind Tabelle 10 zu entnehmen. Alle drei Membrantypen sind Kermikmembrane nach dem Inside-Out Prinzip, bei dem der Feedstrom innerhalb der Kanäle fließt und das Permeat durch die Kanalwand hindurch austritt.

Tabelle 10: Membrane im Überblick

Bauart	Hersteller	Material	Porengröße	Design	Filterfläche	Beständigkeit
Mehrkanal Membrane	atech GmbH	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ TiO ₂	Ø 5 nm	37-Kanal	0,442 m ²	max. 90 °C 0 – 14 pH
Hohlfaser Membrane	Mann + Hummel	Al ₂ O ₃	Ø 10 nm	100 Fasern	0,370 m ²	max. 90 °C 2 – 12 pH
Hohlfaser Membrane	Mann + Hummel	Al ₂ O ₃	Ø 30 nm	100 Fasern	0,370 m ²	max. 90 °C 2 – 12 pH

Die 5 nm Membrane der Firma *atech GmbH* sind **mehrkanalige Composit-Membrane** mit einer extrudierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Stützschiicht, auf welcher sich die tatsächliche Membranschicht aus Titanoxid befindet. Die Kanäle der Membrane haben einen Innendurchmesser von 3,8 mm und eine Länge von 1000 mm. In der Anlage sind zwei Membranmodule in Serienschaltung und zwei Membranmodule in Parallelschaltung eingesetzt, dies ergibt eine Gesamtfilterfläche von 1,768 m². Die Anströmfläche der Kanäle beträgt insgesamt 8,392 cm². Die in Serie geschalteten Membranmodule sind über ein U-Rohr verbunden. Die Membranelemente sind in Edelstahlmodule zusammengefasst.

In Abbildung 29 ist die Wasserwertkurve der 5 nm Membrane der Firma *atech* dargestellt. Der Permeatdurchfluss steigt mit zunehmender Temperatur und erreicht bei einer Temperatur von $T = 70\text{ °C}$ einen Permeatdurchfluss von 1732 L/h . Die Wasserwertkurve dient als Basis für die Beurteilung des Reinigungserfolgs.

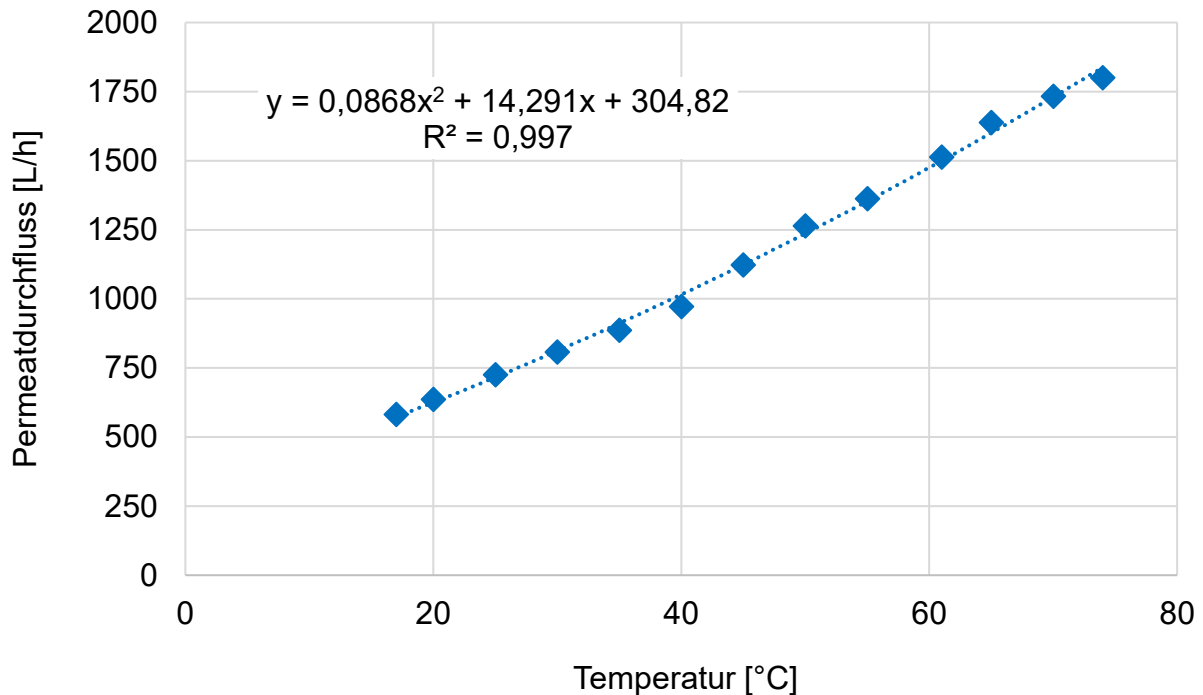


Abbildung 29: Wasserwertkurve der 5 nm Membrane (Firma *atech*); Füllstand = 70 %, TMP = 1,85 bar, Gesamtfilterfläche = $1,768\text{ m}^2$

Die Membrane der Firma *Mann + Hummel* sind **Hohlfasermembrane**, welche den Vorteil einer hohen spezifischen Oberfläche besitzen (Abbildung 30 rechts oben). Die Membrane sind in ein Gehäuse aus rostfreiem Stahl (SS316L) eingebaut, haben eine Länge von 650 mm und einen Kanalinnendurchmesser von 2,0 mm. Im Vergleich zu den Mehrkanalmembranen der Firma *atech* haben die Hohlfasermembrane, wegen ihrer geringeren Länge, eine kleinere Filterfläche von $0,37\text{ m}^2$. Bei den Hohlfasermembranen befinden sich 100 Fasern in einem Potting, welches aus Epoxyharz (EPOXONIC EX3537) besteht. Dieses Potting verhindert eine Leckage zwischen der Retantatseite und der Permeatseite. Aufgrund dieses Pottings besitzen diese Hohlfasermembrane einen eingeschränkten pH-Bereich. Verwendet werden zwei parallel geschaltene Membranmodule welche mit hitze- und chemikalienbeständigen Schläuchen an die Pilotanlage angeschlossen sind. Es ergibt sich eine Gesamtfilterfläche von $0,74\text{ m}^2$ und eine Anströmfläche von $6,283\text{ cm}^2$.

Die Querschnittsfläche von $6,283 \text{ cm}^2$ ist geringer, als jene der 5 nm Mehrkanalmembrane ($8,392 \text{ cm}^2$), eine höhere Überströmgeschwindigkeit ist zu erwarten.

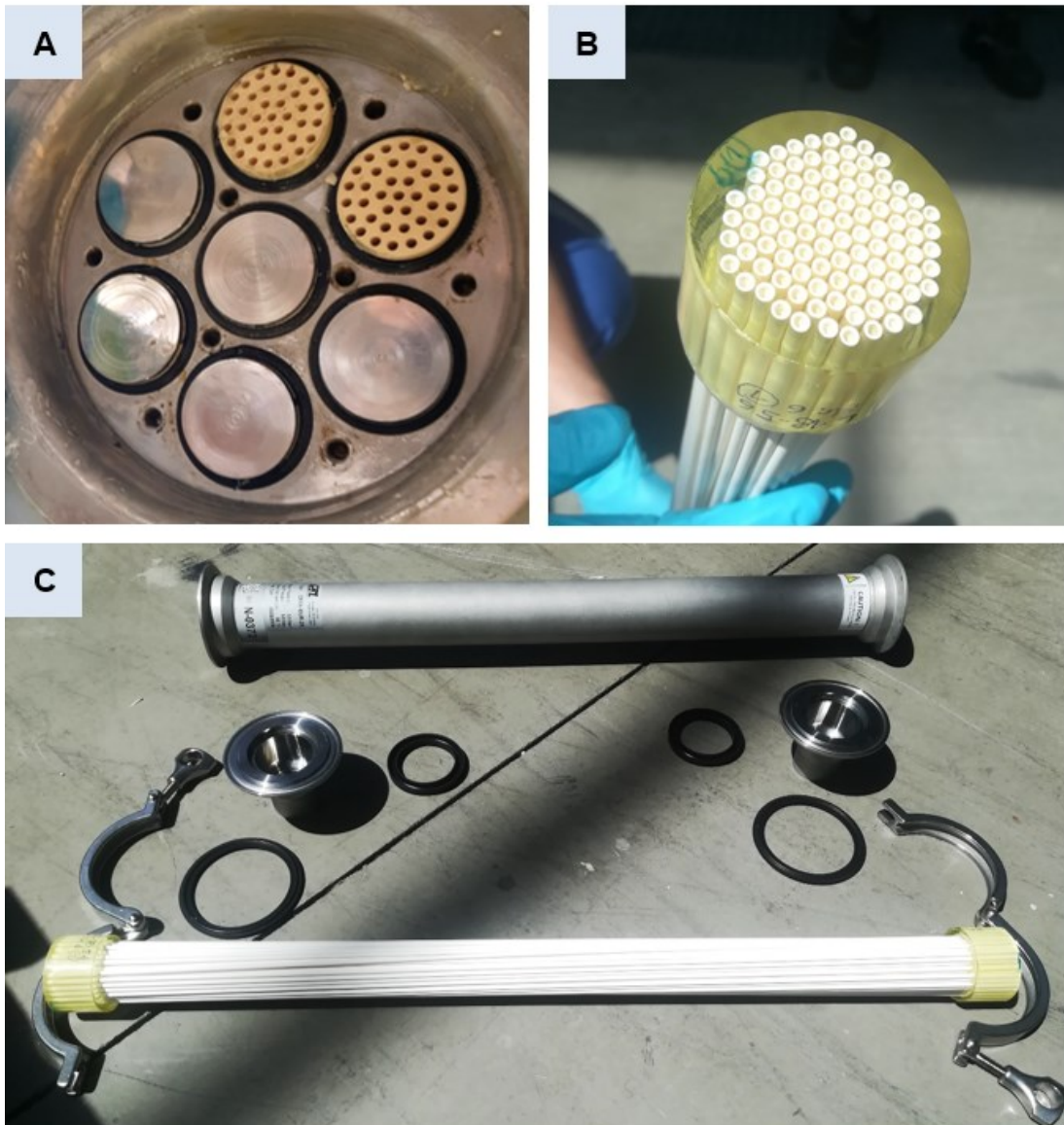


Abbildung 30: Mehrkanalmembrane der Firma *atech GmbH* (A), Hohlfasermembrane der Firma *Mann + Hummel* (B und C)

Abbildung 31 zeigt die Wasserwertkurve der 30 nm Membrane bzw. der 10 nm Membran der Firma *Mann + Hummel*. Die Wasserwertkurve wurde mit entkarboniertem Wasser bei einem Vorlagebehälter-Füllstand von 70% und einem TMP von $1,85 \text{ bar}$ erstellt. Der Permeatdurchfluss steigt mit zunehmender Temperatur, erreicht bei einer Temperatur von $T = 70 \text{ °C}$ einen Permeatdurchfluss von 590 L/h .

Der geringere Permeatdurchfluss, verglichen mit den Mehrkanalmembranen, ergibt sich aus der kleineren Gesamtfilterfläche dieser Membrananordnung. Der Permeatdurchfluss der 10 nm Membrane ist bei Temperaturen über 25 °C größer als bei den 30 nm Membranen.

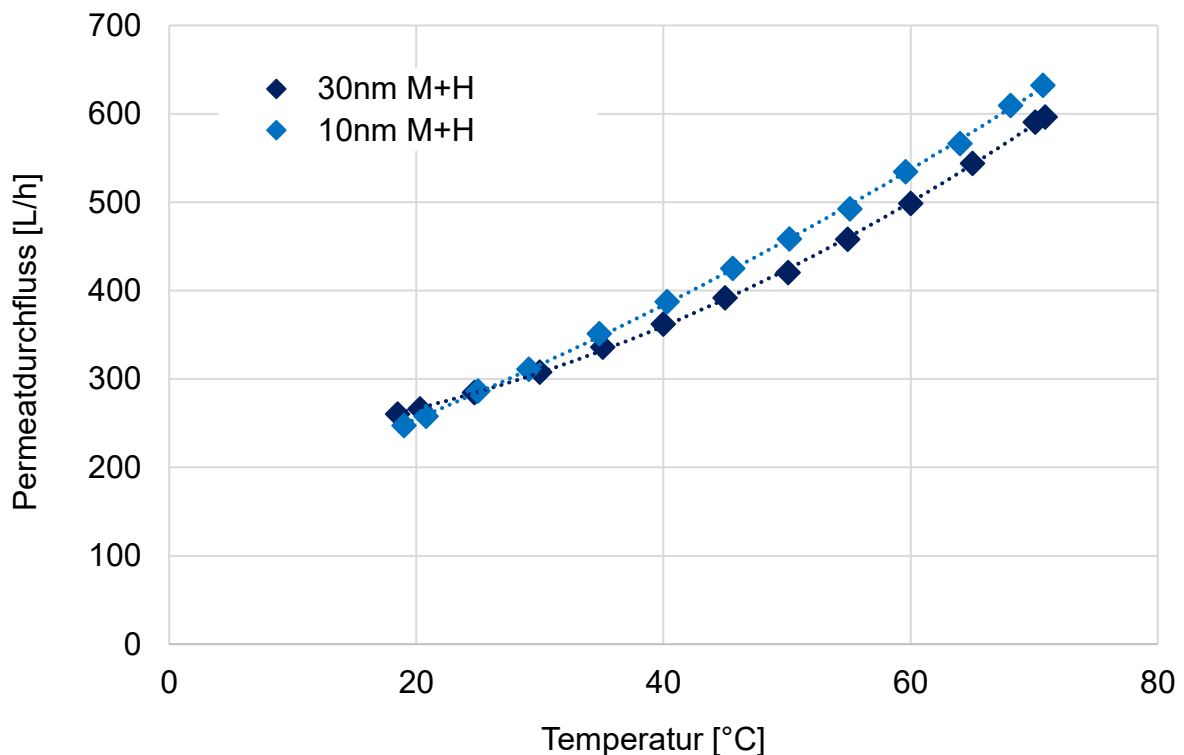


Abbildung 31: Wasserwertkurve der 10 nm bzw. 30 nm Membran (Firma *Mann + Hummel*); Füllstand = 70 %, TMP = 1,85 bar, Gesamtfilterfläche = 0,74 m²

Beim Betrieb aller Keramikmembrane muss darauf geachtet werden, dass es zu keinem abrupten Temperaturwechsel an den Membranen kommt, da diese sonst einen Thermoschock erfahren und die Gefahr einer Rissbildung besteht. Die Temperaturdifferenz zwischen Membran und Medium im Vorlagebehälter sollte deshalb keinesfalls größer als 10 °C sein. Ebenso darf sich die Temperatur beim Aufheizen bzw. Kühlen nicht mehr als 10 °C pro Minute ändern.

4.5 Experimentelle Arbeit

Im Unterkapitel 4.5 wird eine Übersicht der durchgeführten Versuche gegeben. Außerdem wird die praktische Durchführung der Ultrafiltration, der Diafiltration, sowie die Vorgehensweise der Probeentnahme und der Reinigung erläutert. Prinzipiell erfolgt die Durchführung anhand der Volumen-Reduktions-Methode, welche im Kapitel 2.1.6 beschrieben wurde.

In Tabelle 11 ist eine Versuchsmatrix dargestellt. Insgesamt werden sieben Versuche in dieser Arbeit diskutiert und gegenübergestellt. Ausgangspunkt für die Diskussion stellen die unter gleichen Bedingungen durchgeführten Standardversuche FILT_1 und FILT_2 dar. Dieser Standardversuch wurde doppelt durchgeführt, um eine Reproduzierbarkeit des Filtrationsprozesses zu gewährleisten.

Tabelle 11: Versuchsübersicht

Versuch	Membrane	Feed	Beschreibung
FILT_1 FILT_2	5 nm Membrane atech GmbH	2000 L Dünnlauge Sappi Gratkorn	Standardversuch
FILT_3	5 nm Membrane atech GmbH	4000 L Dünnlauge Sappi Gratkorn	Langzeitversuch
FILT_4	5 nm Membrane atech GmbH	2000 L Dünnlauge Sappi Stockstadt	100 % Buchenholz bei Zellstoffkochung
FILT_5	10 nm Membrane Mann + Hummel	2000 L Dünnlauge Sappi Gratkorn	Membrantyp
FILT_6	30 nm Membrane Mann + Hummel	2000 L Dünnlauge Sappi Gratkorn	Membrantyp
FILT_7	5 nm Membrane atech GmbH	1000 L Dünnlauge Sappi Gratkorn	inkl. periodischer Rückspülung

Für alle acht Versuche gelten die Standardparameter:

- Filtrationstemperatur $T = 70\text{ °C}$
- Transmembrandruck $TMP = 1,85$ bzw. $1,9\text{ bar}$
- Überströmgeschwindigkeit $CFV = 3$ bzw. $4,5\text{ m/s}$
- Volumenkonzentrationsfaktor $VCF = 4$

4.5.1 Ultrafiltration

Zu Beginn eines jeden Versuchs muss die Pilotanlage ausreichend gereinigt werden um Reste der vorherigen Versuche von der Membranoberfläche zu entfernen. Die Dünnlauge wird in Industrial Bulk Containern (IBC) mit einem Fassungsvermögen von 1000 L zur Ultrafiltrationsanlage geliefert und muss vor dem Versuch durchmischt werden. Die Dünnlauge wird mit einem Schlauch an die Pilotanlage angeschlossen und über die Feedpumpe in den Vorlagebehälter befördert.



Abbildung 32: Dünnlauge in Industrial Bulk Containern

Die Ultrafiltration wird im Produktionsmodus der Anlage durchgeführt, die in Tabelle 9 genannten Einstellungen müssen kontrolliert und die Durchflusszähler der Anlage resettet werden. Der Vorlagebehälter wird auf einen Füllstand von 85 % mit Dünnlauge befüllt und mit Hilfe der Umwälzpumpe mit einem TMP von 1,85 bar über die Membrane gefördert.

Die Temperatur wird über die Heizspirale im Vorlagebehälter auf 70 °C eingestellt. Die Ultrafiltration findet bei einer Permeatausbeute von 75 % statt, was einen VCF von 4 entspricht. Der Retentatstrom wird über ein automatisches Regelventil anhand des vorgegebenen VCFs ausgeschleust und in einen Retentat-IBC gesammelt. Das restliche Retentat wird in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Der Permeatstrom wird vom Permeattank aus über einen Schlauch in das Kanalsystem geführt. Durch die austretenden Flüssigkeitsströme sinkt der Füllstand im Vorlagebehälter.

Erreicht das Füllstandslevel 60 %, aktiviert sich die Feedpumpe und fördert Dünnlauge aus dem Dünnlauge-IBC in den Vorlagebehälter bis dieser wieder einen Füllstand von 85 % aufweist. Der gesamte Filtrationsprozess wird mit Nachfüllung und ohne Rückspülung durchgeführt. Die Filtration ist beendet sobald das Füllstandslevel des Vorlagebehälters 40 % erreicht hat. Die Heizung und die Pumpe schalten sich automatisch aus. Der Rest im Vorlagebehälter wird manuell über ein retentatseitiges Bypass-Ventil in den Retentat-IBC gefördert.

4.5.2 Diafiltration

Es wird insgesamt dreimal diafiltriert, einmal im Verdünnungsmaßstab 1:1 und zweimal im Verdünnungsmaßstab 1:4. Hierfür wird das im IBC gesammelte Retentat mit entkarboniertem Frischwasser 1:1 bzw. 1:4 verdünnt, durchmischt und anschließend über die Feedpumpe in den Vorlagebehälter gefördert. Die weitere Vorgehensweise ist gleich wie bei der Ultrafiltration.

4.5.3 Probennahme

Die Probenahme erfolgt mit einem 500 mL Pendelbecher. Zuerst muss eine Probe der frischen Dünnlauge, welche als Feed für die Ultrafiltration dient, entnommen werden. Am Ende der Ultrafiltrationsstufe wird eine Permeatprobe direkt aus dem Permeatschlauch, welcher in das Kanalsystem führt, entnommen. Die Retentatprobe wird am Ende der Ultrafiltration aus dem Retentat-IBC genommen. Von jeder weiteren Diafiltration wird eine Feed-, Permeat- und Retentatprobe gezogen um jede Filtrationsstufe bilanzieren zu können.



Abbildung 33: Feed-, Permeat- und Retentatprobe (von links nach rechts) der Ultrafiltrationsstufe

Die Durchführung der Probennahme und der Bilanzierung der Trockenmassen- und Aschebilanzen gestaltet sich durch die Veränderung des Trockengehalts im Kreislaufstrom als schwierig. Die Zunahme des Trockengehalts im System ergibt sich durch drei Faktoren: (1) Das Ausschleusen des Permeats, (2) das Rückführen des Retentats und (3) das Wiederauffüllen des Vorlagebehälters mit Dünnlauge. Das Wiederauffüllen mit Dünnlauge bewirkt zu Beginn eine Steigerung des Trockengehalts, ab dem Zeitpunkt an dem der Trockengehalt im System den Trockengehalt des Feeds übersteigt, bewirkt das Wiederauffüllen jedoch eine Senkung des Trockengehalts im Kreislaufstrom. In den Abbildungen 34 und 35 ist der Permeat- bzw. Retentatdurchfluss und der zugehörige Trockengehalt dargestellt. Das Permeat hat, durch die Vorlage von Wasser, am Beginn der Ultrafiltration einen sehr geringen Trockengehalt - zum Zeitpunkt $t = 0,67$ h liegt bei dieser bei 6,88 % und steigt mit der Zeit auf 10,82 %. Der Trockengehalt des Retentats steigt von 10,53 % auf 18,46 %. Anhand der zeitlichen Veränderung des Trockengehalts dieser Abbildungen ist ersichtlich, dass der Trockengehalt der Retentatproben zwar für die gesammelte Retentatmenge, nicht aber für die Trockenmassenbilanz repräsentativ ist. Durch die Veränderung des Trockengehalts im Kreislaufstrom ergeben sich in den Trockenmassen- und Aschebilanzen Ungenauigkeiten von bis zu 43,45 bzw. 39,99 %.

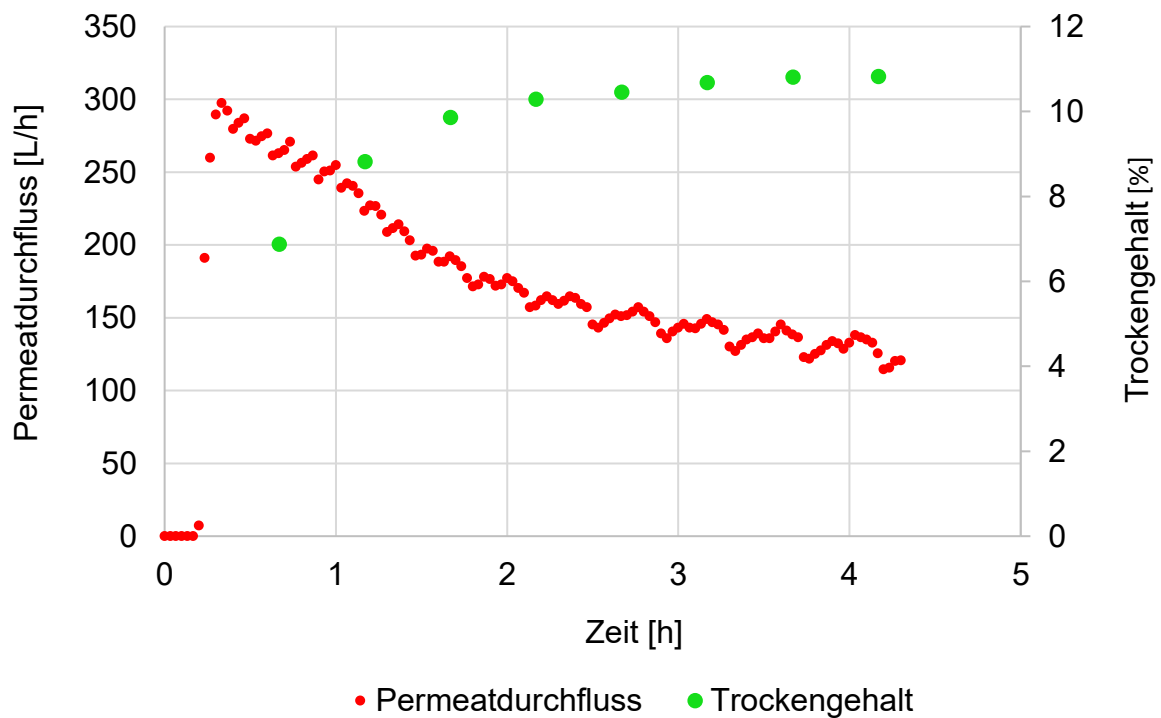


Abbildung 34: Zeitliche Veränderung des Trockengehalts im Permeat und des Permeatdurchflusses während der Ultrafiltration von 1000 L Dünnlauge

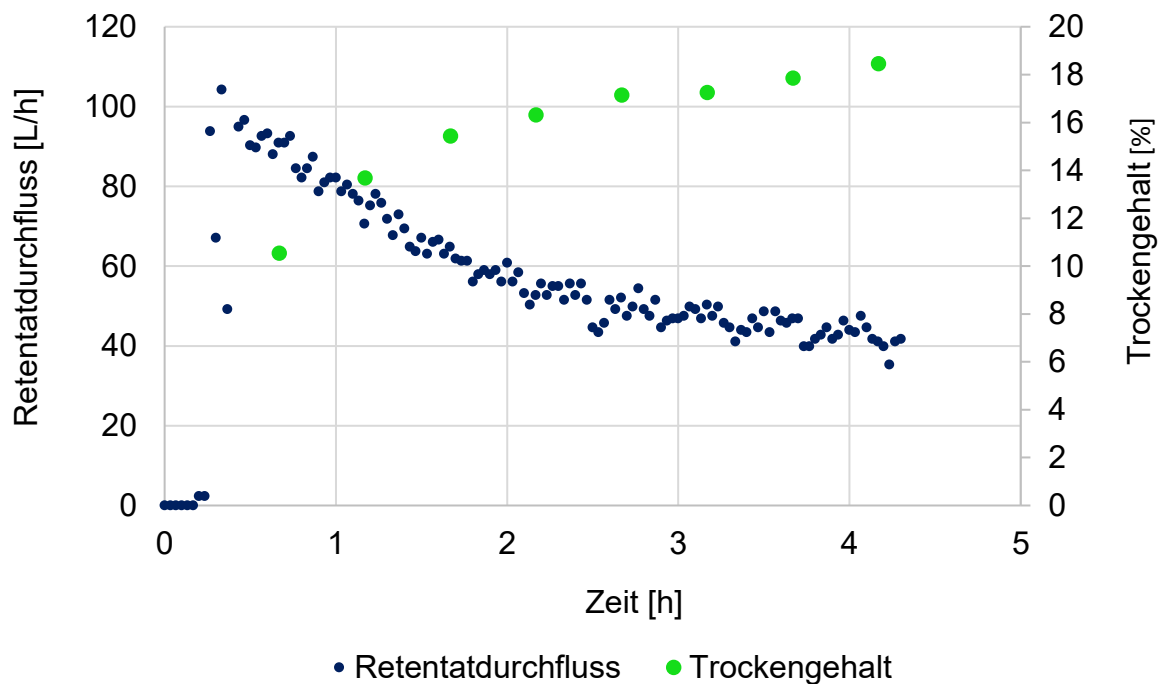


Abbildung 35: Zeitliche Veränderung des Trockengehalts im Retentat und des Retentatdurchflusses während der Ultrafiltration von 1000 L Dünnlauge

4.5.4 Reinigung

Die Notwendigkeit der regelmäßigen Reinigung ist im Kapitel 2.1.5.1 beschrieben.

Die Anlage wird in einem ersten Schritt auf 15 °C abgekühlt und über ein Ventil direkt am Vorlagebehälter komplett entleert. Danach kann die Anlage mit Frischwasser befüllt und gespült werden, um grobe Reste in den Rohren und an der Membranoberfläche zu entfernen. Das Kühlen der Anlage ist notwendig um einen Thermochock der Membrane durch das vergleichsweise kalte Frischwasser zu verhindern.

Die Anlage wird dreimal für je 5 Minuten im Handbetrieb bei einer Pumpenleistung von 80 % und einem Füllstand von 70 % gespült. Danach wird die Anlage entleert und mit Frischwasser auf 70 % Füllstand befüllt. Das Reinigungsmittel wird direkt in den Vorlagebehälter gegeben. Die gesamte Reinigungslösung wird im Handbetrieb bei einer Temperatur von 70 °C und Pumpenleistung von 80 % für ca. 2 Stunden in der Anlage zirkuliert. Während der Reinigung wird filtriert um die Poren der Membrane zu säubern. Nach Ende der Reinigung wird die Anlage auf 15 °C abgekühlt und entleert. Die Anlage wird dreimal mit Wasser gespült, bis keine Schaumbildung mehr vorhanden ist. Um den Reinigungserfolg zu überprüfen wird ein Test mit entkarboniertem Frischwasser durchgeführt. Hierbei wird das Wasser bei einem Füllstand von 70 % und einer Pumpenleistung von 80 % im Handbetrieb zirkuliert. Werden 90 % des ursprünglichen Permeatdurchflusses, welcher den entsprechenden Wasserwertkurven zu entnehmen ist, erreicht, so gilt die Anlage als gereinigt.

Die verwendeten Reinigungsmittel und die Anwendungskonzentration sind Tabelle 12 zu entnehmen. Sämtliche Reinigungsmittel sind flüssig und stammen von der Firma *Ecolab*. Der alkalische Reiniger Ultrasil 115 enthält neben Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid den Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA). EDTA ist in Reinigern enthalten um die Kationen Ca^{2+} und Mg^{2+} zu binden, allerdings ist es in der Abwasserreinigung nicht biologisch abbaubar und soll nicht zusätzlich in das Abwasser eingeleitet werden. Als Alternative werden die Reinigungsmittel Ultrasil 78 und Ultrasil 117 hintereinander verwendet. Der saure Reiniger Ultrasil 78 wird zuerst eingesetzt um anorganische Bestandteile zu entfernen, er beinhaltet Salpetersäure und Zitronensäure. Bevor mit dem alkalischen Reiniger Ultrasil 117 nachgereinigt werden kann, um organische Reste zu entfernen, muss ausreichend gespült werden.

Tabelle 12: Reinigungsmittel (pH-Bereich, Komponenten und Konzentration)

Reiniger	pH-Bereich	Komponenten	Konzentration
Ultrasil 115	alkalisch	KOH (10 - 20 %) NaOH (10 - 20 %) EDTA (5 - 10 %)	ca. 10 mL/L
Ultrasil 117	alkalisch	KOH (25 - 30 %)	ca. 2,5 mL/L
Ultrasil 78	sauer	HNO ₃ (20 - 25 %) Zitronensäure (3 - 5 %)	ca. 2,5 mL/L

Die Reiniger Ultrasil 78 und Ultrasil 117 werden in geringeren Konzentrationen als Ultrasil 115 eingesetzt, da diese erst für die Reinigung der Hohlfasermembrane verwendet werden. Diese Membrane weisen aufgrund des empfindlichen Pottings einen beschränkten pH-Bereich (siehe Tabelle 10) auf, welcher einzuhalten ist.

5 Ergebnisse und Diskussion

In Kapitel 5 werden die in Tabelle 10 aufgelisteten Versuche beschrieben, deren Ergebnisse diskutiert und interpretiert. Es werden Gesamtmassen- und Trockenmassenbilanzen erstellt, Kennzahlen für die Ultrafiltration ermittelt, Produkteigenschaften festgehalten und Molekülgrößenverteilungen der einzelnen Filtrationsstufen untereinander verglichen.

5.1 Standardversuche

Für die Standardversuche (FILT_1 und 2) wurden 2000 L Dünnlauge des Werks Sappi Gratkorn mit 5 nm Mehrkanalmembranen der Firma *atech* bei einer Temperatur von 70 °C und einem TMP von 1,85 bar filtriert. Zu Beginn wurde der Vorlagebehälter mit ca. 55 L entkarbonierten Wasser befüllt. Die Versuche setzten sich aus einer Ultrafiltrationsstufe und drei Diafiltrationsstufen zusammen (Verdünnungsmaßstab 1:1, 1:4 und 1:4). Der Versuch wurde im Produktionsmodus der Pilotanlage durchgeführt.

5.1.1 Versuchsergebnisse

Anhand des Permeatdurchflusses wird der Filtrationsvorgang innerhalb einer Filtrationsstufe beschrieben. Abbildung 36 zeigt den Permeatdurchfluss während der Ultrafiltration über die Filtrationszeit.

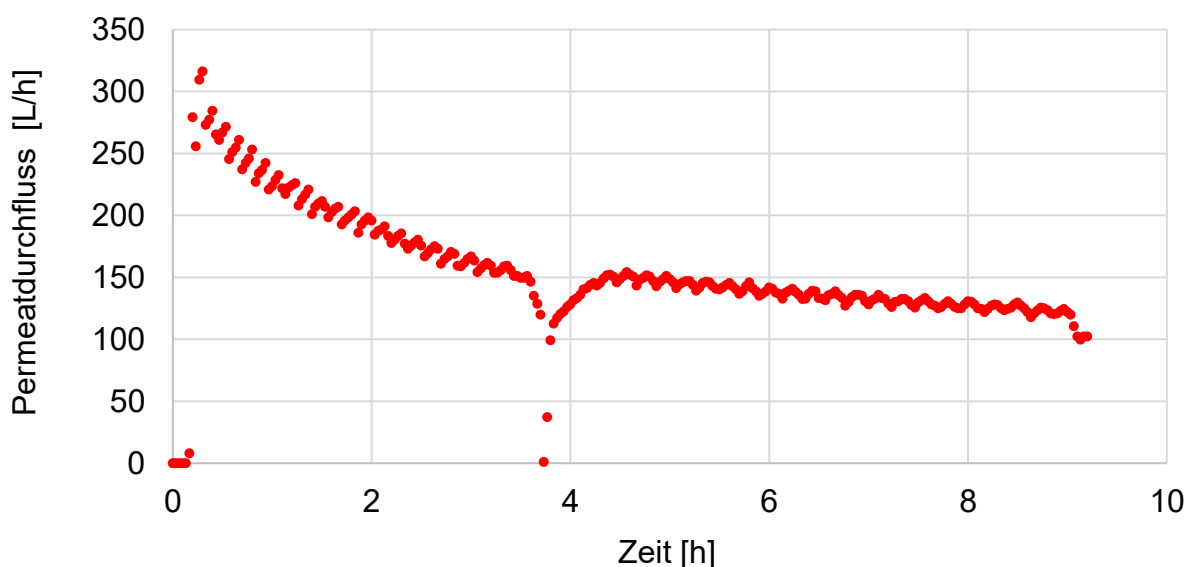


Abbildung 36: Permeatdurchfluss bei der Ultrafiltration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\text{TMP} = 1,85 \text{ bar}$ mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_2)

An der Stelle $t = 3,8$ h ist eine Abnahme des Permeatdurchflusses erkennbar, diese ergibt sich durch das manuelle Umschließen des Feed-Schlauches von einem IBC auf den nächsten IBC (siehe Abbildung 32). Der zu Beginn relativ hohe Permeatdurchfluss von 316 L/h sinkt während der Ultrafiltrationsstufe auf ca. 119 L/h ab, dies entspricht einer Durchflussabnahme von etwa 38 %. Während der Ultrafiltrationsstufe werden die Membrane am stärksten verunreinigt. Abbildung 37 zeigt den dazu gehörigen Retentatdurchfluss während der Ultrafiltration, welcher sich über den vorgegebenen VCF = 4 ergibt. Folglich sinkt der Retentatdurchfluss um denselben Faktor wie der Permeatdurchfluss. Die Schwankungen im Retentat- bzw. Permeatdurchfluss ergeben sich durch das Wiederauffüllen des Vorlagebehälters mit Dünnlauge - es ändert sich der Trockengehalt im Kreislaufstrom und mit ihm der Durchfluss.

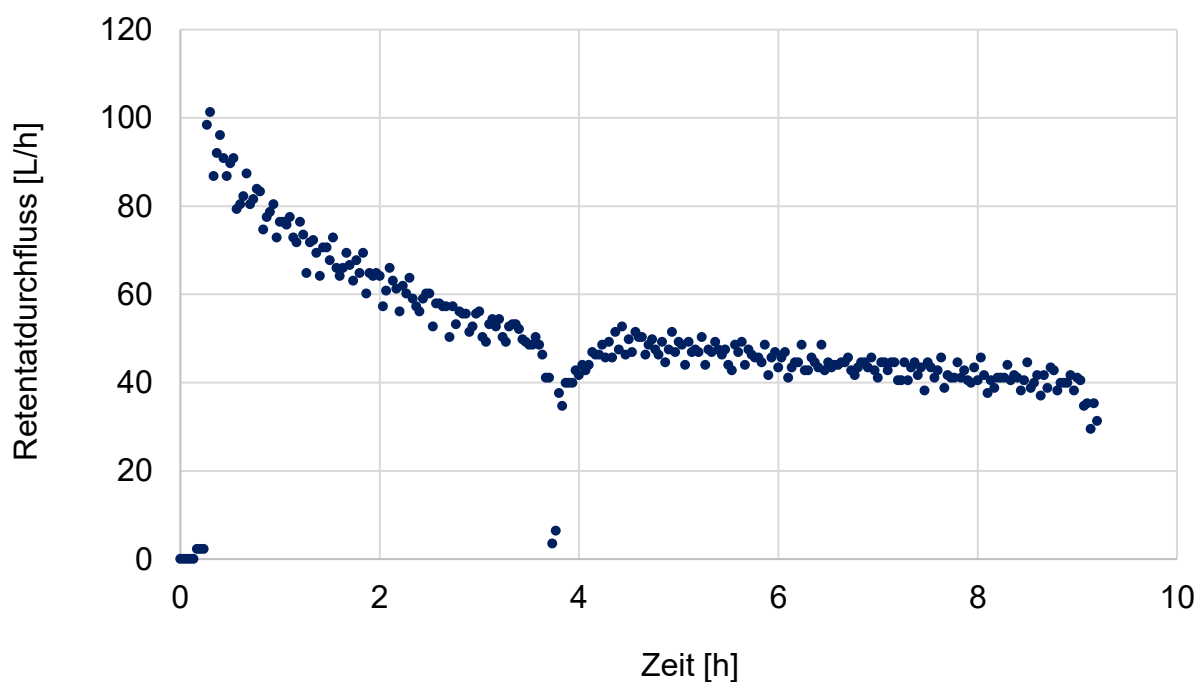


Abbildung 37: Retentatdurchfluss bei der Ultrafiltration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei $T = 70$ °C und $TMP = 1,85$ bar mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_2)

In Abbildung 38 ist der Transmembrandruck TMP und die Überströmgeschwindigkeit CFV über die Ultrafiltrationszeit dargestellt. Da die Pilotanlage über den Druck geregelt wird, wird der TMP über die gesamte Versuchszeit konstant gehalten. Die Überströmgeschwindigkeit CFV sinkt in Folge der Verunreinigungen an der Membranoberfläche leicht ab, bis sich ein stationärer Zustand einstellt. Die gemittelte CFV beträgt 3,15 m/s.

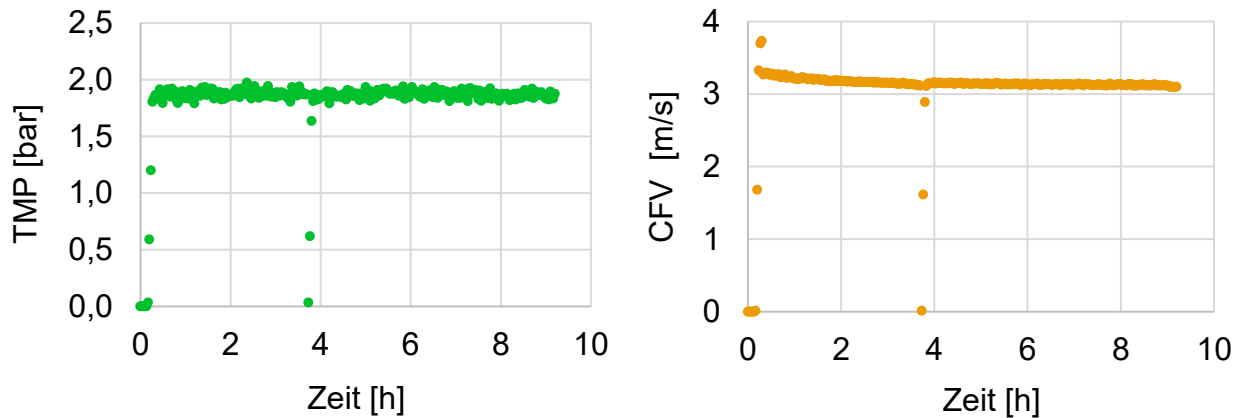


Abbildung 38: TMP und CFV bei der Ultrafiltration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei $T = 70\text{ °C}$ mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_2)

In Abbildung 39 ist der Permeatdurchfluss der Diafiltrationsstufen zu sehen. Dieser steigt bei jeder Diafiltration bis zur Stelle $t = 1,2\text{ h}$ langsam an, da in dieser Zeit das Filtrationsmedium auf $T = 70\text{ °C}$ erhitzt wird - der Durchfluss steigt mit zunehmender Temperatur. Durch das Verdünnen des Retentats mit Wasser sinkt einerseits der Trockengehalt im Feed und andererseits wird die Membran durch das hinzugefügte Wasser gereinigt. Dies hat zur Folge, dass der Permeatdurchfluss nach der ersten Diafiltrationsstufe, im Vergleich zur Ultrafiltrationsstufe (119 L/h), wieder auf 140 L/h ansteigt.

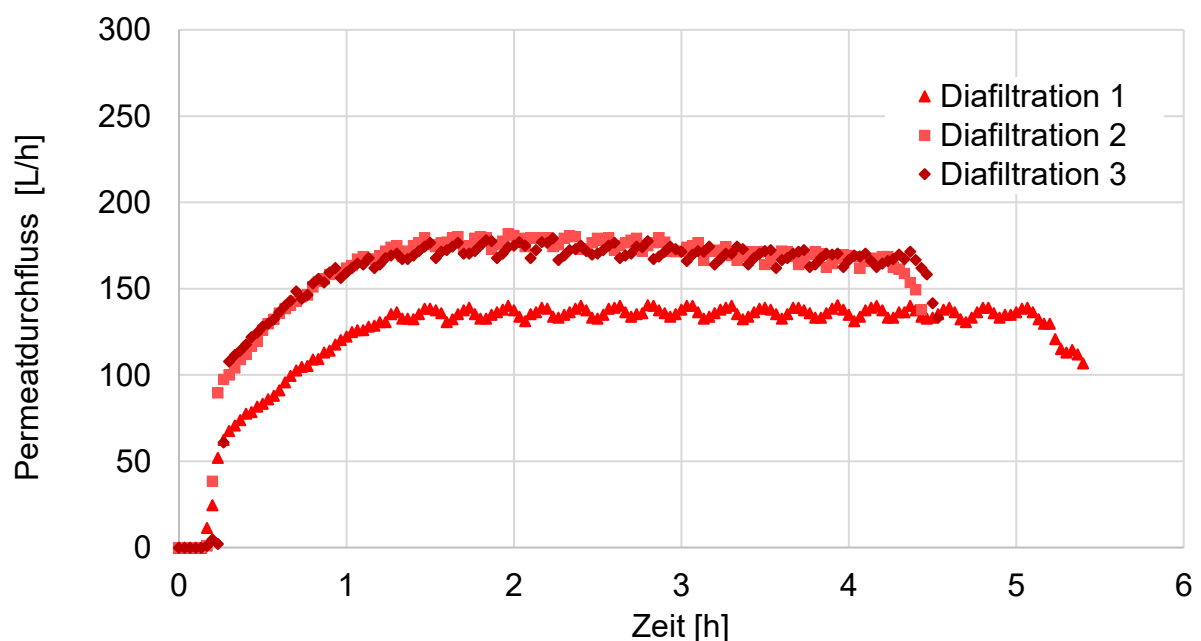


Abbildung 39: Permeatdurchfluss bei Diafiltration 1-3 von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei $T = 70\text{ °C}$ mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_2)

Im Laufe der Diafiltrationsstufen bleibt der Permeatdurchfluss konstant. Die weiteren Diafiltrationsstufen 2 und 3 sind hinsichtlich ihrer Durchflüsse nahezu ident. Durch erneutes Verdünnen des Retentats sinkt der Trockengehalt im Feed und es steigt der Durchfluss in der letzten Diafiltrationsstufe auf 177 L/h. Dies entspricht in etwa 56 % des ursprünglichen Durchflusses. Durch den steigenden Durchfluss verkürzt sich die Filtrationszeit während der Diafiltrationen von 5,4 h auf 4,5 h.

In Abbildung 40 ist der Permeatdurchfluss der Versuche FILT_1 und FILT_2 über die gesamte Filtrationszeit dargestellt. Die Ultrafiltrationsstufe der beiden Versuche ist ident und auch die Diafiltrationsstufen zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei Versuch FILT_1 stellt sich erst ab der zweiten Diafiltrationsstufe ein stationärer Zustand ein. Eine Reproduzierbarkeit der Versuche ist durch das ähnliche Durchflussverhalten jedoch gegeben. Die gesamte Filtrationszeit beträgt für die Standardversuche ca. 25 h.

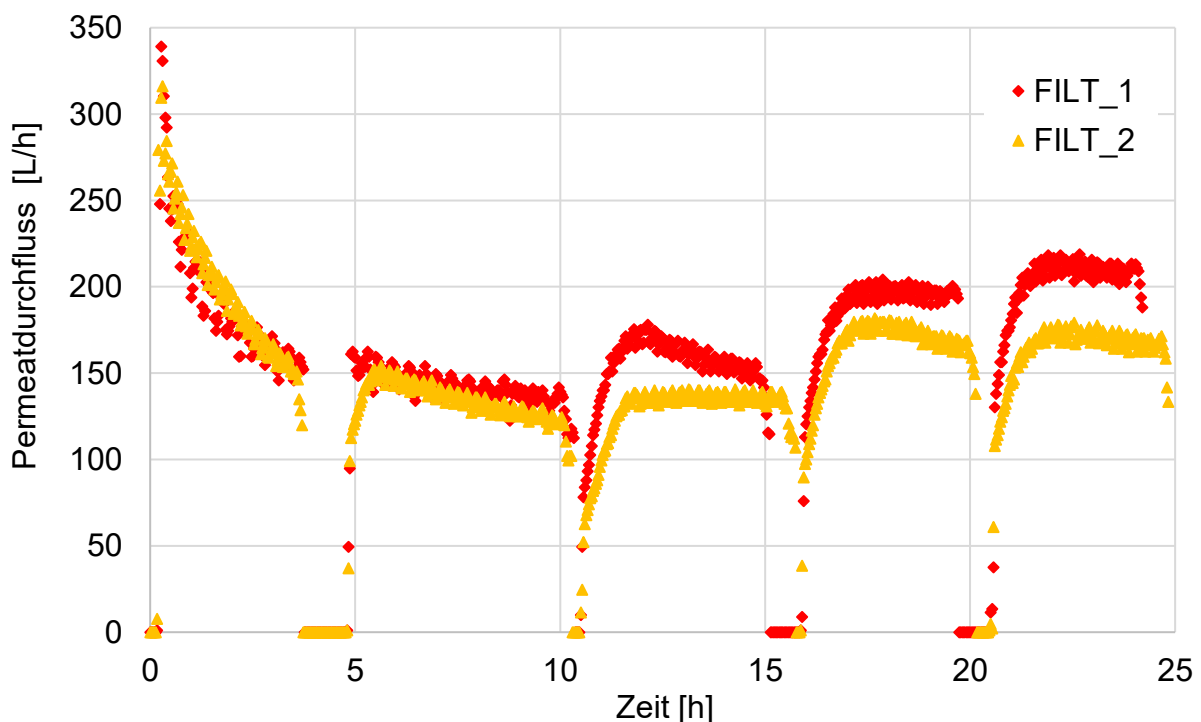


Abbildung 40: Permeatdurchfluss der Standardversuche FILT_1 und FILT_2 von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 5 nm Mehrkanalmembrane

5.1.2 Trockengehalt

Da für Versuch FILT_1 und FILT_2 ähnliche Eigenschaften der Permeat- und Retentatproben erzielt wurden, sind in dieser Arbeit nur die Ergebnisse des Versuchs FILT_2 dargestellt. Abbildung 41 zeigt die Veränderung des Trockengehalts in den einzelnen Filtrationsstufen des Versuchs FILT_2. Der Trockengehalt des Feeds beträgt 13,82 %. In der Ultrafiltrationsstufe sinkt der Trockengehalt der Permeatprobe auf 12,29 %, der Trockengehalt der Retentatprobe steigt auf 16,24 %. Der hohe Trockengehalt ist Mitgrund für die starke Abnahme des Permeatdurchflusses welcher in Kapitel 5.1.1 beschrieben wurde. Der Trockengehalt, sowohl im Permeat als auch im Retentat, sinkt in den Diafiltrationsstufen aufgrund der Verdünnung mit Wasser. So erreicht das Retentat der Diafiltration 3 einen Trockengehalt von 7,04 % und das Permeat einen Trockengehalt von 1,65 %. Der Trockengehalt im Permeat ist sehr gering, es wird hauptsächlich Wasser abgetrennt.

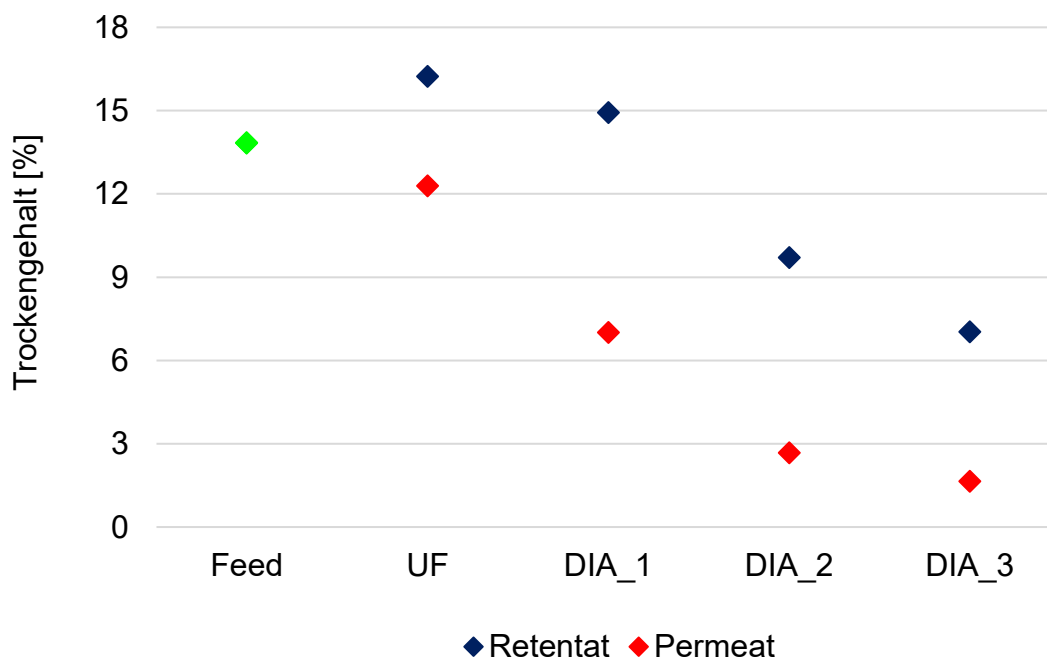


Abbildung 41: Veränderung des Trockengehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_2)

5.1.3 Aschegehalt

Der Aschegehalt der Dünnlauge liegt bei 12,32 %_{TS} bezogen auf die Trockensubstanz und kann durch den gesamten Filtrationsprozess auf 5,39 %_{TS} im Retentat bzw. 8,06 %_{TS} im Permeat gesenkt werden (Abbildung 42). Der Aschegehalt ist im Permeat höher als im Retentat - die Abtrennung der Asche aus dem Wertstoff, dem Retentat, ist erfolgreich.

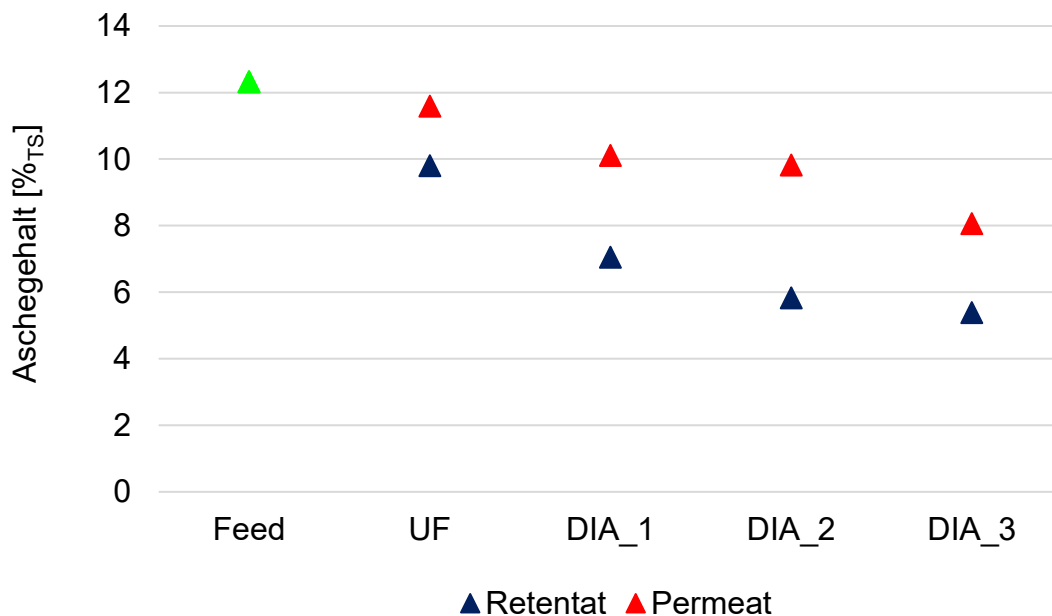


Abbildung 42: Veränderung des Aschegehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_2)

5.1.4 Dichte

Die Dichte steht im direkten Zusammenhang mit dem Trockengehalt der Proben. Dementsprechend ähnlich ist die Veränderung der Dichte in den Filtrationsstufen. Die Dichteänderung des Versuchs FILT_2 ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Der Feedstrom weist eine Dichte von 1,062 g/mL auf. Die Retentatprobe der Ultrafiltration erreicht bereits eine höhere Dichte von 1,069 g/mL. In den darauffolgenden Diafiltrationsstufen sinkt die Dichte der Retentat- und der Permeatproben auf 1,022 g/mL bzw. 1,003 g/mL. Grund hierfür ist die für die Diafiltration nötige Verdünnung mit Wasser. Die Dichte der Retentatproben ist bei alle Filtrationsstufen höher als die der Permeatproben.

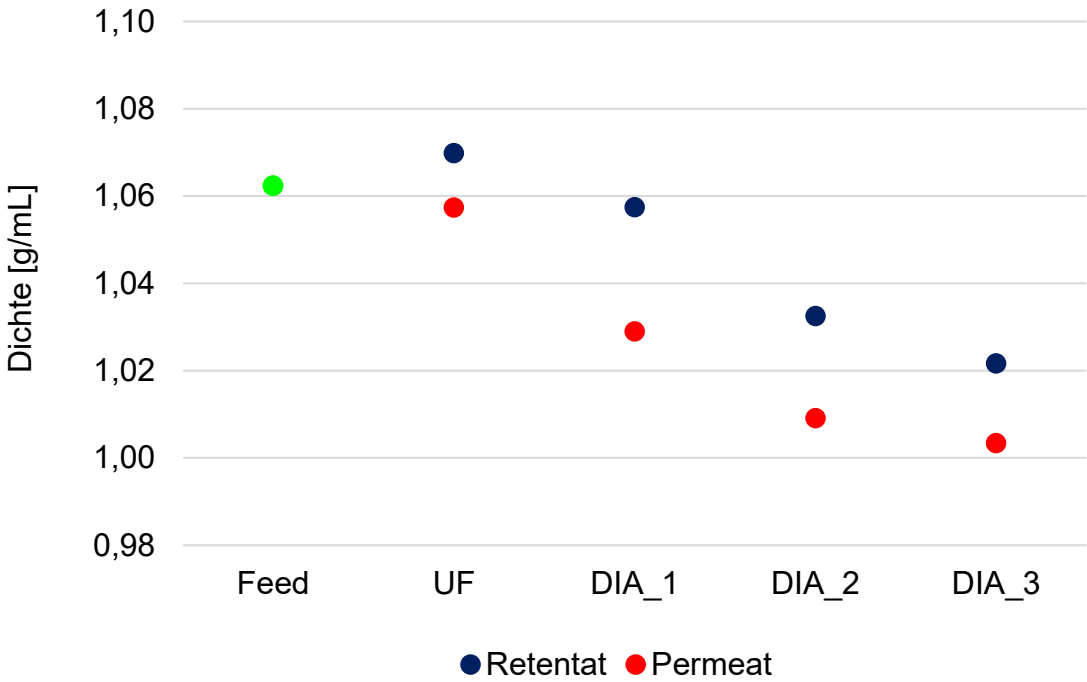


Abbildung 43: Veränderung der Dichte im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_2)

5.1.5 Bilanzen

Für die Standardversuche sind Gesamtmassenbilanzen, Trockenmassenbilanzen sowie Aschebilanzen erstellt worden. In Gleichung 5-1 ist die Gesamtmassenbilanz angegeben:

$$m_{EIN} = m_{AUS}$$

$$m_F = m_P + m_{Ret} \quad (5-1)$$

Abbildung 44 zeigt eine vereinfachte Darstellung des Versuchsaufbaus, mit dem Eingangsstrom \dot{m}_F und dem Trockengehalt c_F , welcher in den beheizten Vorlagebehälter führt. Aus diesem führt ein Mischstrom \dot{m}_m welcher sich aus dem Eingangsstrom \dot{m}_F und dem Rücklaufstrom $\dot{m}_{Rück}$ zusammensetzt. Der Mischstrom gelangt in die Membranmodule, dort wird dieser in die beiden Teilströme Permeatstrom \dot{m}_P und Retentatstrom \dot{m}_{Ret} gespalten. Der Retentatstrom wird je nach gewähltem VCF in die Ströme $\dot{m}_{Rück}$ und \dot{m}_{Ret} geteilt.

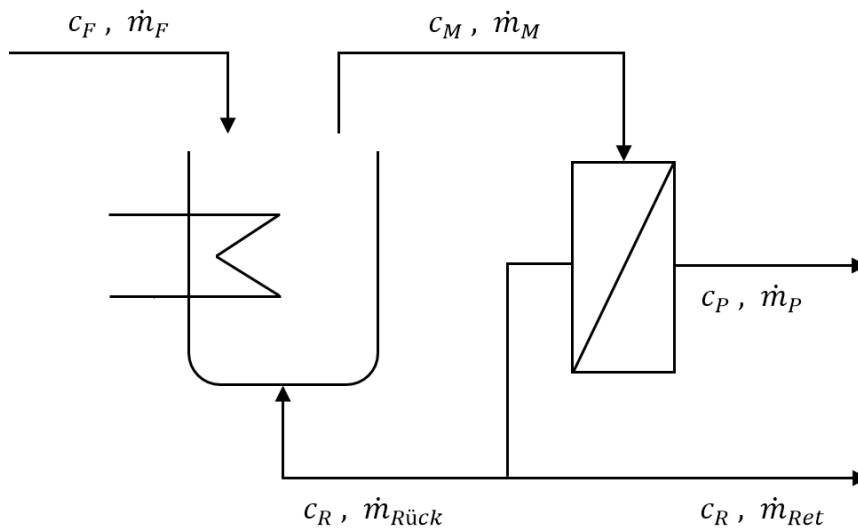


Abbildung 44: Schematische Versuchsdarstellung für die Gesamtbilanz

Tabelle 13: Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen (Versuch FILT_2)

	Ultrafiltration				Diafiltration 2		
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]		Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]
Feed	2006,12	260,80	31,92	Feed	821,07	33,34	2,25
Permeat	1479,82	156,56	22,39	Permeat	605,21	12,83	0,69
Retentat	550,48	86,26	8,58	Retentat	283,21	29,77	1,50
Bilanz-differenz	-24,17	17,97	0,95	Bilanz-differenz	-67,34	-9,26	0,06
	-1,21%	6,89%	2,98%		-8,20%	-27,78%	2,54%
	Diafiltration 1				Diafiltration 3		
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]		Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]
Feed	854,12	63,20	5,85	Feed	838,42	24,82	1,31
Permeat	569,01	30,61	3,23	Permeat	596,39	6,44	k.A.
Retentat	271,11	41,02	2,88	Retentat	277,30	23,32	1,07
Bilanz-differenz	14,00	-8,43	-0,26	Bilanz-differenz	-35,28	-4,95	k.A.
	1,64%	-13,33%	-4,49%		-4,21%	-19,93%	k.A.

In Tabelle 13 sind Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen für den Versuch FILT_2 dargestellt. Die Gesamtmassenbilanzen aller Filtrationsstufen zeigen eine geringe Bilanzdifferenz von maximal 8,20 %. Diese Fehler ergeben sich vor allem durch die nicht berücksichtigte Flüssigkeitsmenge in den Rohren der Pilotanlage.

Die Trockenmassenbilanzen zeigen größere Bilanzungenauigkeiten von bis zu 27,78 %. Die Ungenauigkeiten sind auf die Trockengehälter zurückzuführen, denn der Zeitpunkt der Probenahme spielt eine entscheidende Rolle. Die Proben werden am Ende der Filtrationsstufe entnommen, da sich der Trockengehalt jedoch mit der Zeit verändert, ist die Probe nicht gänzlich repräsentativ. Die Änderung des Trockengehalts im Kreislaufstrom wurde in Kapitel 4.5.3 genauer beschrieben.

Die Aschebilanz zeigt abermals, dass der Großteil der Asche durch die Filtration entfernt werden kann, die Bilanzungenauigkeiten sind mit maximal 4,49 % gering. Für Diafiltration 3 konnte keine Aschebilanz erstellt werden, da für die Veraschung zu wenig Probe vorhanden war.

5.1.6 Kennzahlen

Um die Filtration zu charakterisieren werden folgende Kennzahlen bestimmt: Flux, Permeabilität, VCF, VR, relative Retention und absolute Retention.

Der **Flux** ist eine Kennzahl zur Beschreibung der Permeatleistung einer Membran. Er ergibt sich aus dem Permeatvolumen, der Filtrationszeit und der Filterfläche. Der Flux hat die Einheit $[\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})]$. Die **Permeabilität** ergibt sich aus dem Flux und dem TMP, sie trägt die Einheit $[\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})]$. **VCF** und **VR** sind definitionsgemäß miteinander verknüpft und an der Anlage vorzugeben. Um die Regelgenauigkeit der Pilotanlage zu überprüfen, wird der reale VCF und die reale VR über die tatsächlichen Ströme berechnet. VR1 wird direkt aus den Permeat und Feed Mengen berechnet (Gleichung 2-9), VR2 ergibt sich aus den VCF (Gleichung 2-11). Durch Bilanzungenauigkeiten sind die Ergebnisse nicht ident.

Tabelle 14: Kennzahlen zur Beschreibung der Filtration (Versuch FILT_2)

	Flux $[\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})]$	Permeabilität $[\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})]$	VCF [-]	VR1 [%]	VR2 [%]	Rel. Retention [%]	Abs. Retention [%]
UF	0,119	0,064	3,61	73,13	72,32	18,62	32,48
DIA 1	0,090	0,048	3,24	67,09	69,18	27,30	64,44
DIA 2	0,108	0,058	2,97	74,13	66,33	47,78	79,83
DIA 3	0,108	0,058	3,08	71,63	67,54	63,51	87,16

Tabelle 14 zeigt eine Übersicht der Kennzahlen für jede Filtrationsstufe. Der Flux ist in der Ultrafiltrationsstufe mit $0,119 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ am größten - die Membrane sind zu Beginn der Ultrafiltration gereinigt und es werden anfangs hohe Permeatdurchflüsse erreicht. Den niedrigsten Flux erzielt die Diafiltrationsstufe 1, denn zu Beginn der Diafiltration 1 sind die Membrane maximal verschmutzt und die Permeatdurchflüsse sind gering. In den Diafiltrationsstufen 2 und 3 wird wieder ein erhöhter Flux von $0,108 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ erreicht, da die Membrane durch die Diafiltration gereinigt und der Trockengehalt gesenkt wurde. Da sich der TMP über die einzelnen Filtrationsstufen kaum ändert sind dieselben Trends für die Permeabilität erkennbar. Der vorgegebene Volumenkonzentrationsfaktor liegt bei $\text{VCF} = 4$, dieser wird allerdings in keiner der Filtrationsstufen erreicht. Der VCF der Ultrafiltrationsstufe ist mit 3,61 am höchsten und bei den Diafiltrationsstufen 2 und 3 am niedrigsten. Relative und absolute Retention steigen mit jeder Filtrationsstufe bis auf ein Maximum von 63,51 % bzw. 87,16 %.

5.1.7 Molekülmassenverteilung

Die Analyse mit Gelpermeations-Chromatographie liefert Aussagen über Molekülmassen und deren Verteilung. Abbildung 45 zeigt die Molekülmassenverteilung des Versuchs FILT_2. Auf der Ordinate ist die RALS Detektor Spannung in [mV] und auf der Abszisse das Retentionsvolumen in [mL] aufgetragen. Verglichen werden die Molekülmassenverteilungen der Feed- und der Retentatproben. Der Feed weist eine breite Verteilung auf. Dies deutet auf eine große Verteilung der Molekülmassen und somit auf eine hohe Abweichung vom Mittelwert hin. Die Verteilung des Retentats der Ultrafiltration ist nach links verschoben - die Moleküle sind demnach größer. In den Diafiltrationsstufen verschieben sich die Peaks der Verteilungskurven noch etwas weiter nach links - die Moleküle dieser Proben sind noch größer. Die Signalintensität steigt ebenfalls mit den Filtrationsstufen, dies ist ein Nachweis für größere Moleküle. Das Messergebnis des RALS Detektors der UF-Retentatprobe war fehlerhaft und konnte aufgrund der Alterung der Probe nicht neu vermessen werden.

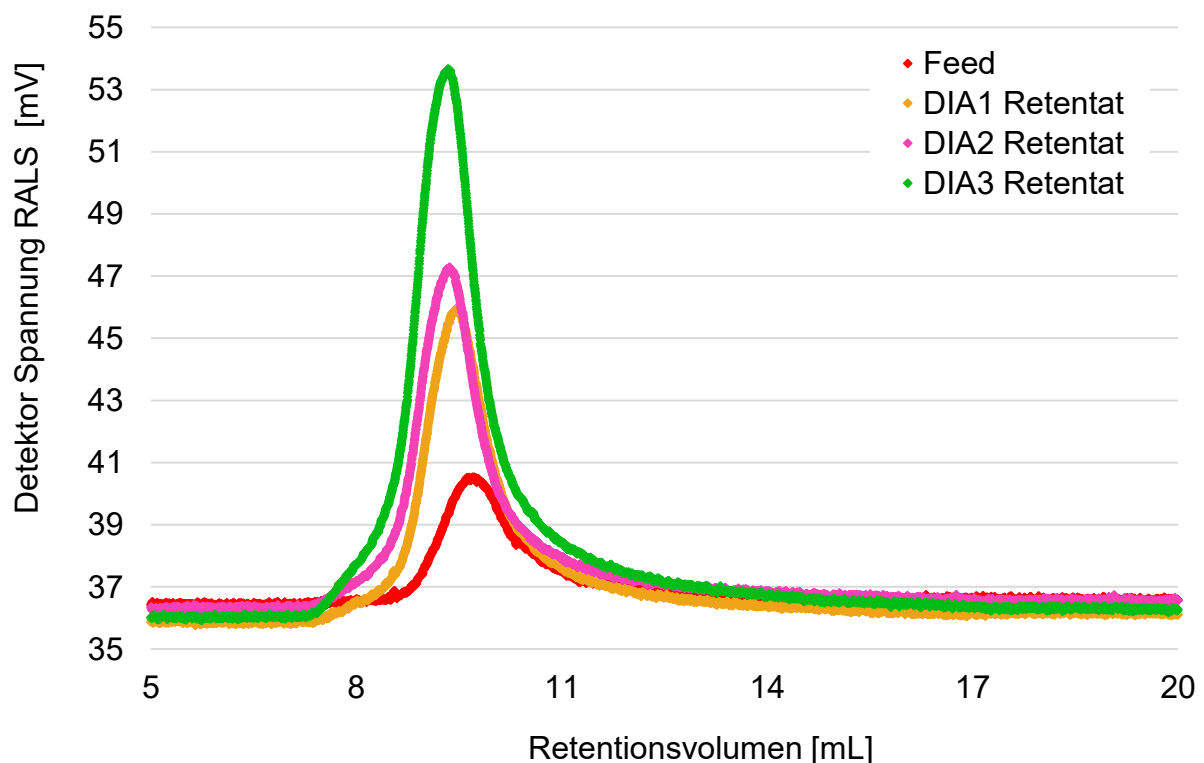


Abbildung 45: Molekülmassenverteilung der Feed- und Retentatproben des Versuchs FILT_2 erstellt durch Gelpermeations-Chromatographie

Um die Molekülmassen der Proben statistisch zu beschreiben, werden zahlenmittlere Molmassen und gewichtsmittlere Molmassen sowie der PDI bestimmt. Die zahlenmittlere Molmasse gibt an, welche Molmasse ein zufällig ausgewähltes Molekül durchschnittlich besitzt. Die gewichtsmittlere Molmasse hingegen gibt die durchschnittliche Molmasse einer zufällig ausgewählten Monomereinheit an. Abbildung 46 zeigt die Molmassen und den PDI.

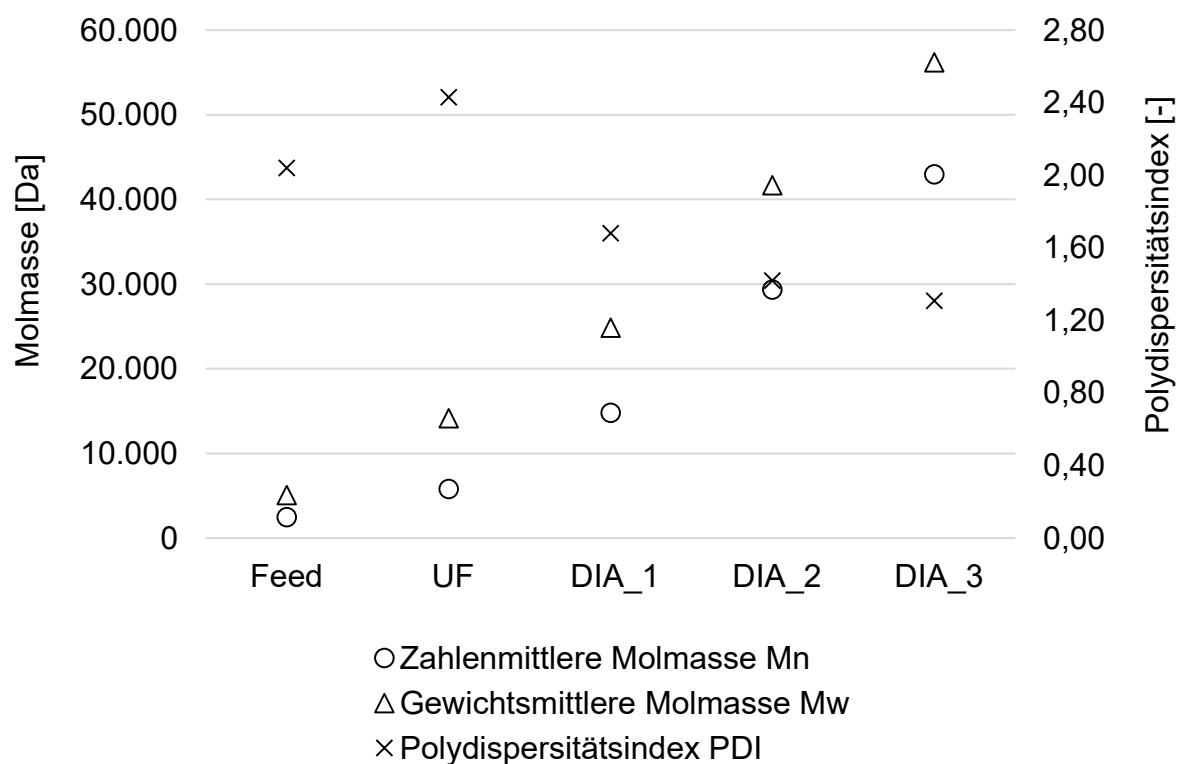


Abbildung 46: Statistische Mittelwerte der Molmasse und Polydispersitätsindex des Standardversuchs (FILT_2)

Mit jeder Filtrationsstufe wächst die Molmasse und erreicht in der letzten Diafiltrationsstufe eine zahlenmittlere Molmasse von $M_n = 42.955$ Da bzw. eine gewichtsmittlere Molmasse von $M_w = 56.183$ Da. Die zahlenmittlere Molmasse M_n ist definitionsgemäß immer kleiner als die gewichtsmittlere Molmasse M_w . Der PDI des Retentats steigt in der Ultrafiltrationsstufe, sinkt jedoch bis zur Diafiltration 3 von 2,04 auf 1,31 - die Moleküle besitzen eine höhere Einheitlichkeit.

5.2 Langzeitversuch

Für den Langzeitversuch FILT_3 wurden 4000 L Dünnlauge des Werks Sappi Gratkorn mit 5 nm Mehrkanalmembranen der Firma *atech* bei einer Temperatur von 70 °C und einem TMP von 1,85 bar filtriert. Zu Beginn wurde der Vorlagebehälter mit ca. 55 L entkarbonierten Wasser befüllt. Die Versuche setzten sich aus einer Ultrafiltrationsstufe und vier Diafiltrationsstufen zusammen (Verdünnungsmaßstab 1:1, 1:4, 1:4 und 1:4). Der Versuch wurde im Produktionsmodus der Pilotanlage durchgeführt.

5.2.1 Versuchsergebnisse

Abbildung 47 zeigt den Permeatdurchfluss während der Ultrafiltration über die Filtrationszeit. Der Permeatdurchfluss sinkt während der Ultrafiltration auf 33 %. Aufgrund der starken Durchflussverringerung musste die gesamte Anlage nach der Ultrafiltration gereinigt werden, um eine Verstopfung der Membrane zu verhindern. Das Absinken des Permeatdurchflusses an den Stellen $t = 5$, $t = 12$ und $t = 22$ h kennzeichnet das Umstecken des Feed-Schlauches von einem IBC auf den Nächsten.

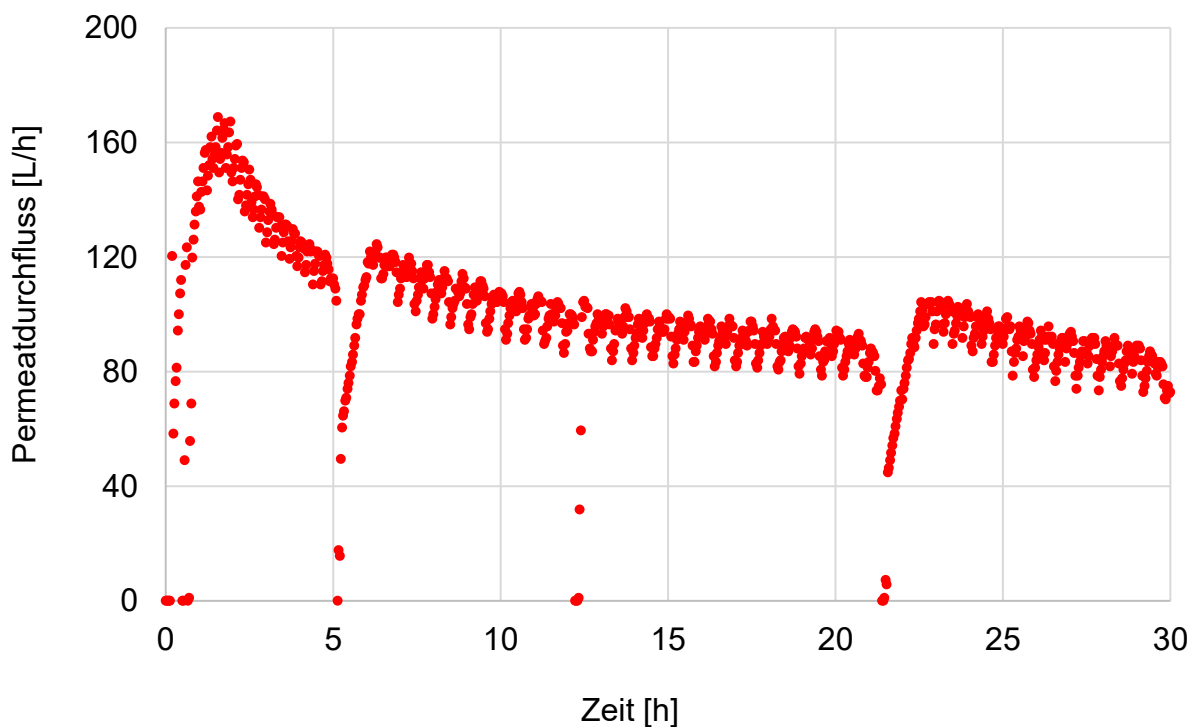


Abbildung 47: Permeatdurchfluss bei der Ultrafiltration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei $T = 70$ °C und $TMP = 1,85$ bar mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_3)

Abbildung 48 zeigt den Permeatdurchfluss während des gesamten Langzeitversuches. Nach der Ultrafiltration von 4000 L Dünnlauge wurde die Anlage in drei Reinigungsschritten gereinigt. In der ersten Diafiltrationsstufe sinkt der Permeatdurchfluss erneut von 175 L/h auf 60 L/h, dies entspricht einer Abnahme auf 34 % des ursprünglichen Durchflusses. Die Anlage musste in zwei Reinigungsschritten gereinigt werden. In der Diafiltrationsstufe 2 sinkt der Permeatdurchfluss, zusätzlich trat an dieser Stelle ein Regelproblem auf - es wurde zu wenig Retentat aus dem System ausgeschleust. In den Diafiltrationsstufen 3 und 4 stellte sich ein stationärer Zustand ein.

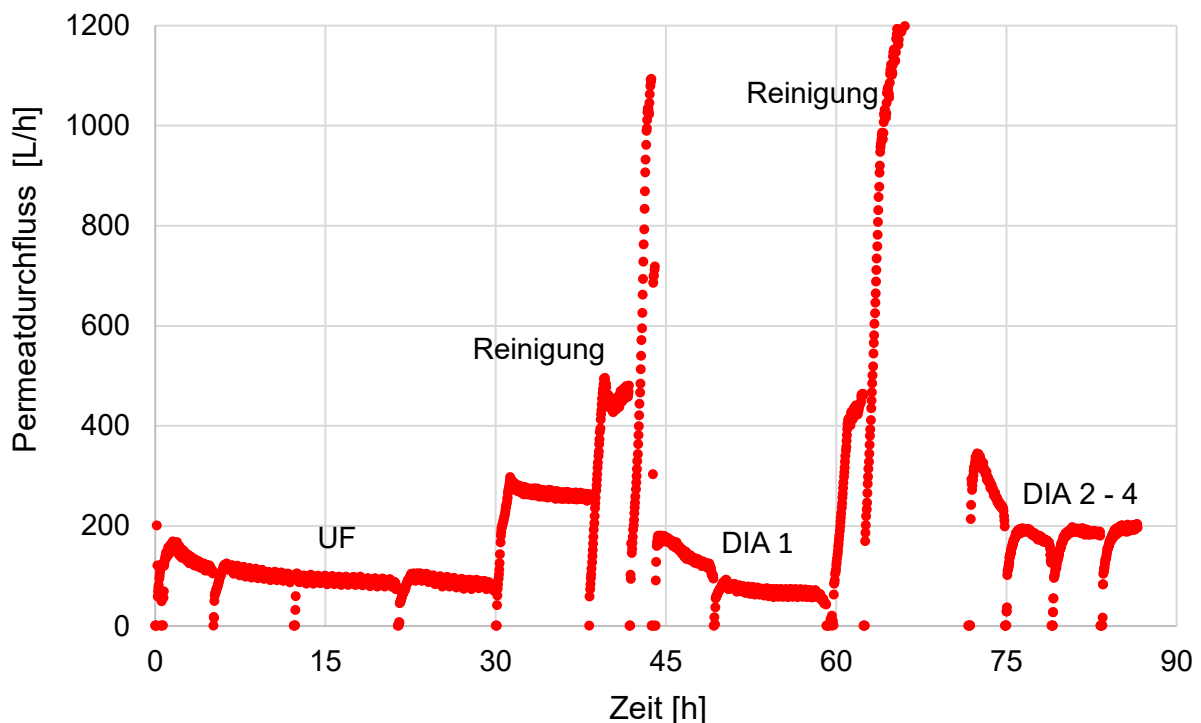


Abbildung 48: Permeatdurchfluss bei der Filtration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei $T = 70\text{ °C}$ und $TMP = 1,85\text{ bar}$ mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_3)

Der Langzeitversuch FILT_3 mit der Feedmenge von 4000 L Dünnlauge führte zu einem Mehraufwand, verglichen mit den Standardversuchen FILT_1 und FILT_2. Die Versuchszeit stieg für die doppelte Menge an Feed um das 3,4-fache an, Grund hierfür ist vor allem die längere Filtrationszeit während der Ultrafiltration, herbeigeführt durch den niedrigen Permeatdurchflusses. Ein weiterer Grund für die lange Versuchszeit sind die notwendigen Reinigungen zwischen den Filtrationsstufen.

5.2.2 Trockengehalt

Abbildung 49 zeigt die Veränderung des Trockengehalts in den einzelnen Filtrationsstufen. Der Trockengehalt der Proben ist bis zur dritten Diafiltrationsstufe mit den Standardversuchen vergleichbar. Durch die zusätzliche Diafiltrationsstufe 4 sinkt der Trockengehalt sowohl im Retentat als auch im Permeat noch weiter auf 6,72 % bzw. 0,71 %.

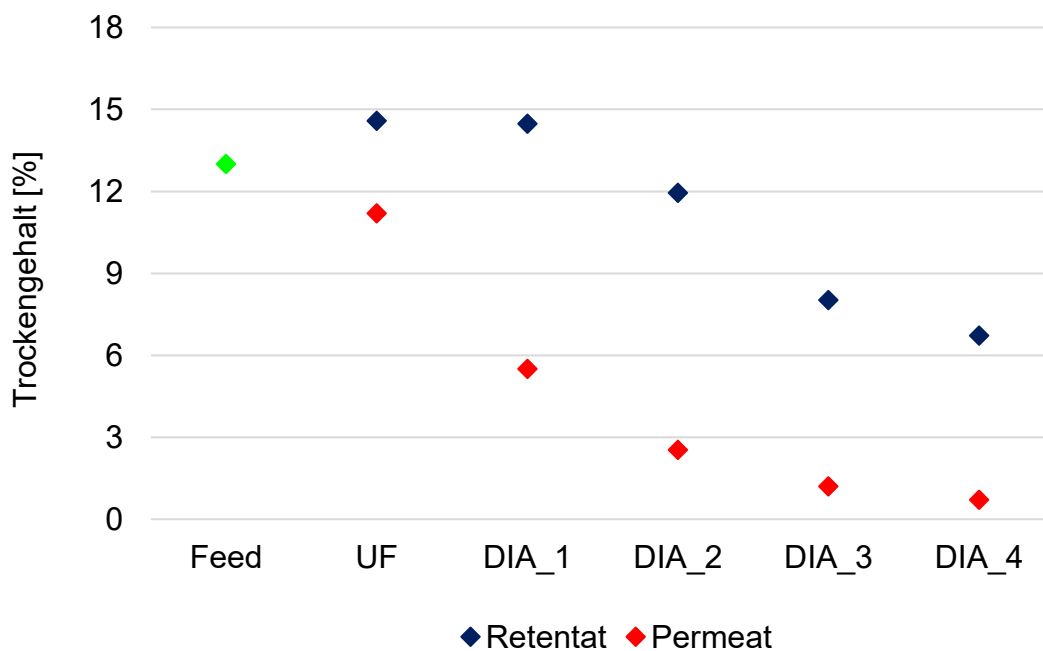


Abbildung 49: Veränderung des Trockengehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_3)

5.2.3 Aschegehalt

Abbildung 50 zeigt die Abnahme des Aschegehalts im Laufe des Filtrationsprozesses. Für die Permeatproben der Diafiltration 3 und 4 konnte aufgrund der zu geringen Trockenmasse kein Aschegehalt ermittelt werden. Die Abnahme des Aschegehalts im Retentat bis zur Diafiltration 3 ist deutlich sichtbar. Diafiltration 4 weist praktisch keine weitere Abnahme des Aschegehalts im Retentat auf.

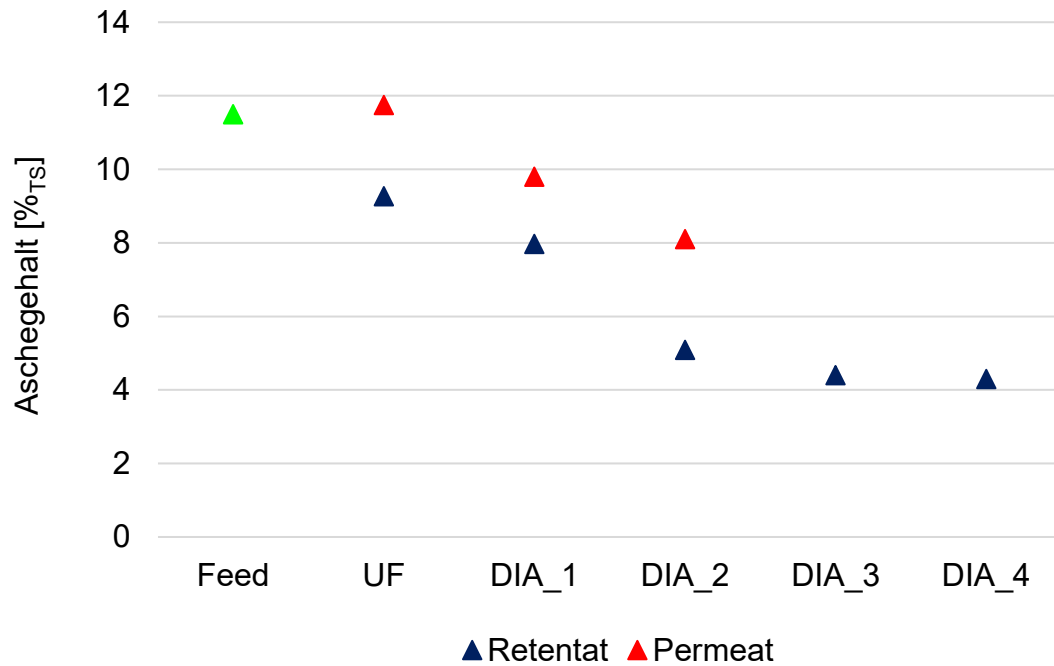


Abbildung 50: Veränderung des Aschegehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_3)

5.2.4 Dichte

Die Veränderung der Dichte der Retentat und Permeatproben ist in Abbildung 51 zu sehen.

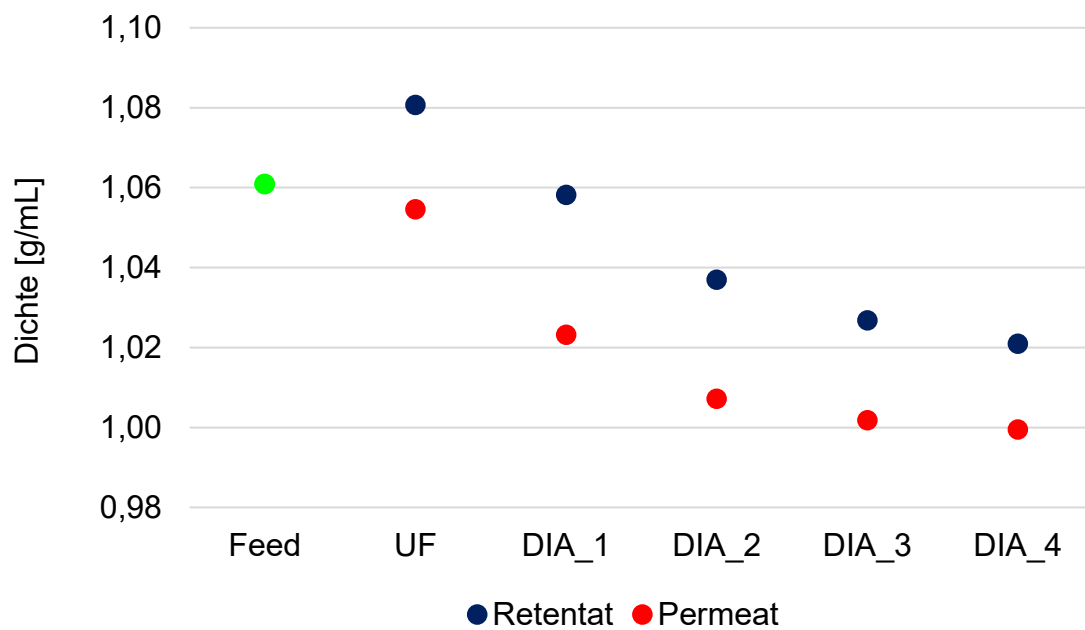


Abbildung 51: Veränderung der Dichte im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_3)

5.2.5 Bilanzen

In Tabelle 15 sind Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen für den Langzeitversuch FILT_3 dargestellt. Die Gesamtmassenbilanzen aller Filtrationsstufen zeigen eine geringe Bilanzdifferenz von maximal 6,02 %. Die Trockenmassenbilanzen zeigen aufgrund des Zeitpunkts der Probenahme größere Bilanzungenauigkeiten von bis zu 24,67 %.

Die Aschebilanz zeigt für Diafiltration 1 eine hohe Bilanzungenauigkeit von 24,63 %.

Tabelle 15: Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen (Versuch FILT_3)

	Ultrafiltration				Diafiltration 3		
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]		Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]
Feed	3960,31	514,84	59,13	Feed	927,62	28,39	1,46
Permeat	3059,31	342,64	40,26	Permeat	673,24	8,08	k.A
Retentat	1129,03	164,61	15,26	Retentat	310,18	24,88	1,09
Bilanz-differenz	-228,02	7,59	3,61	Bilanz-differenz	-55,80	-4,57	0,36
	-5,76%	1,47%	6,10%		-6,02%	-16,10%	k.A
	Diafiltration 1				Diafiltration 4		
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]		Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]
Feed	1923,51	142,53	11,57	Feed	754,40	16,82	0,77
Permeat	1440,71	79,38	7,78	Permeat	533,74	3,79	k.A
Retentat	575,95	83,37	6,64	Retentat	255,94	17,20	0,74
Bilanz-differenz	-93,15	-20,22	-2,85	Bilanz-differenz	-35,28	-4,17	0,03
	-4,84%	-14,19%	-24,63%		-4,68%	-24,76%	k.A
	Diafiltration 2						
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]	
Feed	1745,74	72,88	4,84				
Permeat	1521,89	38,58	3,12				
Retentat	312,75	34,56	1,76				
Bilanz-differenz	-88,90	-0,25	-0,04				
	-5,09%	-0,35%	-0,92%				

5.2.6 Kennzahlen

Tabelle 16 zeigt eine Übersicht der Kennzahlen für jede Filtrationsstufe. Der Flux ist in der Ultrafiltrationsstufe und der Diafiltrationsstufe 1 mit $0,070 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ am geringsten - die Membrane werden durch die größere Menge an Dünnlauge stärker verschmutzt als im Standardversuch. Der Flux steigt in der Diafiltration 2 auf $0,139 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$, da die Membrane gereinigt wurden und der Trockengehalt durch Verdünnen des Feeds gesenkt wurde.

Da sich der TMP über die einzelnen Filtrationsstufen kaum ändert sind dieselben Trends für die Permeabilität erkennbar.

Tabelle 16: Kennzahlen zur Beschreibung der Filtration des Langzeitversuchs (FILT_3)

	Flux [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$]	Permeabilität [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$]	VCF [-]	VR1 [%]	VR2 [%]	Rel. Retention [%]	Abs. Retention [%]
UF	0,070	0,039	3,57	77,71	72,01	13,85	23,18
DIA 1	0,070	0,039	3,43	75,31	70,89	25,64	61,93
DIA 2	0,139	0,077	5,73	87,50	82,53	39,28	77,06
DIA 3	0,125	0,068	3,05	73,03	67,17	60,78	85,04
DIA 4	0,136	0,074	2,99	71,12	66,61	68,16	89,43

Ein Volumenkonzentrationsfaktor von $VCF = 4$ kann in keiner Filtrationsstufe erreicht werden. Der VCF der Diafiltrationsstufe 2 ist mit $VCF = 5,73$ am höchsten, da während dieser Prozessstufe ein Regelproblem auftrat und zu wenig Retentat aus dem System ausgeschleust wurde.

Die unterschiedlichen Ergebnisse für relative und absolute Retention ergeben sich definitionsgemäß. Die relative Retention bezieht sich auf den Feed, die absolute Retention auf das Retentat. Relative und absolute Retention steigen bis zur Diafiltration 3 auf 60,78 % bzw. 85,04 %. Die relative bzw. absolute Retention ist, im Vergleich zum Standardversuch mit 63,51 % bzw. 87,16 %, geringer. Erst durch Diafiltration 4 kann eine höhere Retention erreicht werden.

5.2.7 Molekülmassenverteilung

Abbildung 52 zeigt die Molekülmassenverteilung des Langzeitversuchs FILT_3. Verglichen werden die Molekülmassenverteilungen der Feed- und der Retentatproben. Die breite Verteilung des Feeds deutet auf eine weite Verteilung der Molekülmassen hin. Der Peak der Verteilung des UF-Retentats ist nach links verschoben, größere Moleküle wurden durch die Ultrafiltration angereichert. In den Diafiltrationsstufen steigt vor allem die Intensität der Detektor Spannung, dies ist ein Anzeichen für größer werdende Molekülmassen.

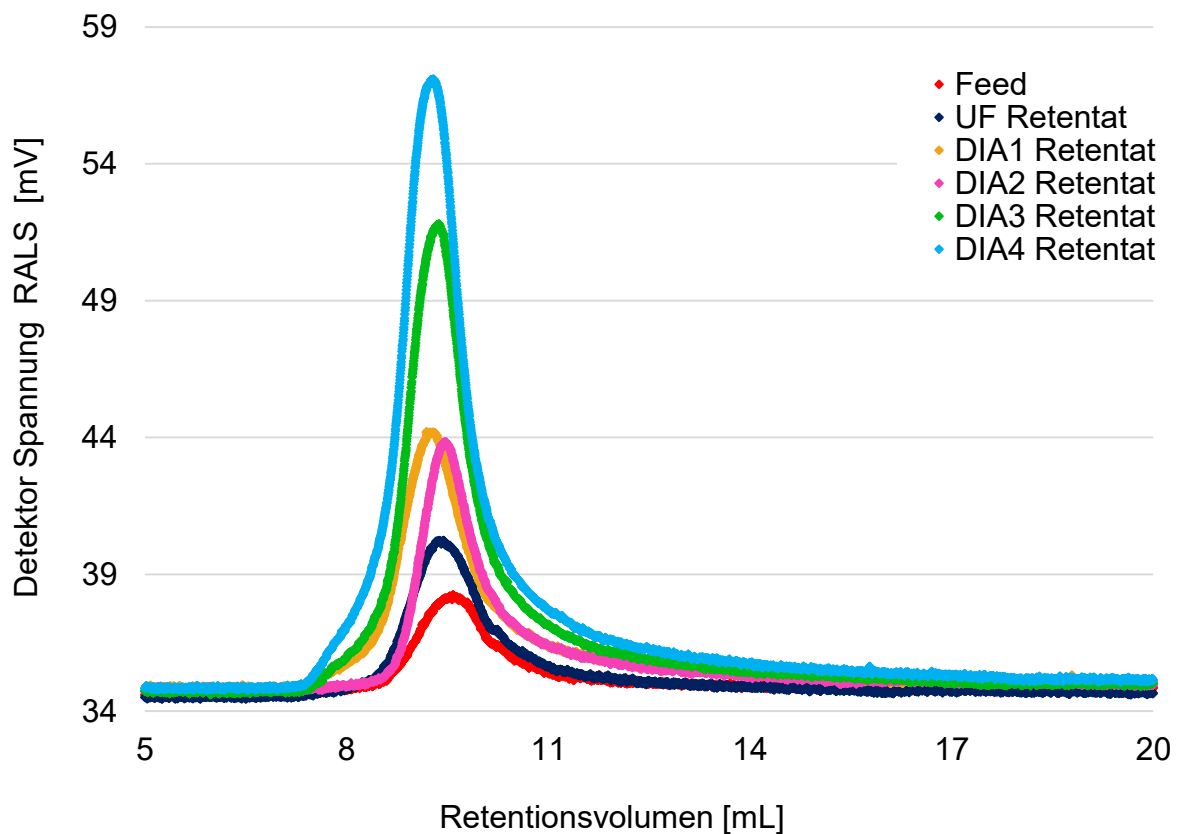


Abbildung 52: Molekülmassenverteilung der Feed und Retentatproben des Versuchs FILT_3 erstellt durch Gelpermeations-Chromatographie

Abbildung 53 zeigt die gemittelten Molmassen und den PDI. Die Molmasse im Retentat steigt durch das Auswaschen der kleineren Moleküle in jeder Filtrationsstufe bis auf ein Maximum von $M_n = 62.499$ Da und $M_w = 77.652$ Da.

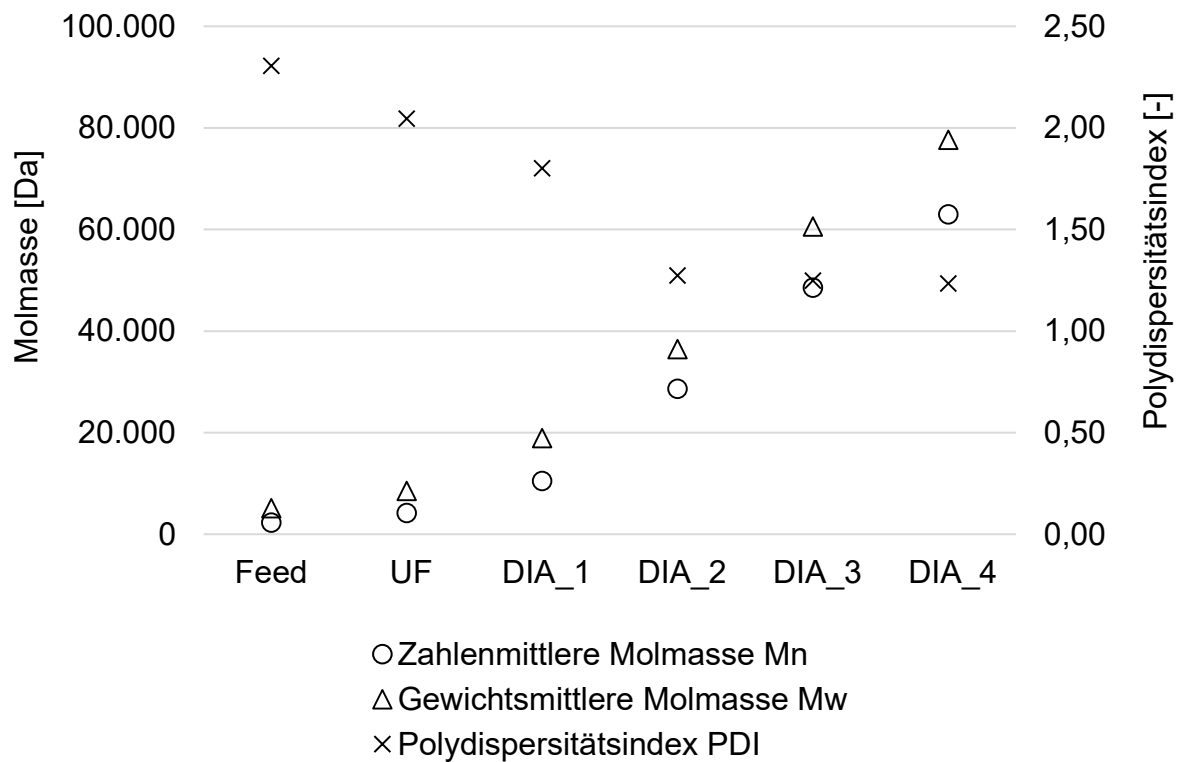


Abbildung 53: Statistische Mittelwerte der Molmasse und Polydispersitätsindex der Feed bzw. Retentatproben des Langzeitversuchs (FILT_3)

Die mittleren Molmassen des Langzeitversuchs in der dritten Diafiltrationsstufe betragen $M_n = 48.557$ Da und $M_w = 60.605$ Da. Die mittleren Molmassen des Standardversuchs FILT_2 sind in einer ähnlichen Größenordnung von $M_n = 42.955$ Da und $M_w = 56.183$ Da in der dritten Diafiltrationsstufe.

Der PDI sinkt durch den Filtrationsprozess von 2,31 auf 1,23. Der kleiner werdende Polydispersitätsindex deutet auf eine enger werdende Molekülmassenverteilung und somit auf eine höhere Einheitlichkeit der Moleküle hin.

5.2.8 HPLC Ergebnisse

Ziel der Filtration ist die Abtrennung niedermolekularer Moleküle wie Glucose, Xylose, Galactose, Mannose und Essigsäure von den hochmolekularen Lignosulfonaten. Mit HPLC-Analyse wurde die Konzentration der Zucker und der Essigsäure im Feed- und in den Retentatproben vierfach bestimmt. Abbildung 54 zeigt die Glucose-Konzentration in den Stufen des Filtrationsprozesses. Die Dünnlauge weist eine gemessene Glucose-Konzentration von ca. 1600 mg/kg Flüssigkeit auf. In der Ultrafiltration und den Diafiltrationen 1-3 sinkt die Konzentration im Retentat, bis Glucose in der Diafiltration 4 nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Glucose wird vollständig vom Retentat getrennt. Berücksichtigt man die Verdünnung in den Diafiltrationen so ergibt sich die berechnete Glucose-Konzentration. Berechnete und gemessene Glucose-Konzentration sind nahezu ident. Die Abnahme der Konzentration in den Diafiltrationsstufen ergibt sich demnach aus der Verdünnung mit Wasser.

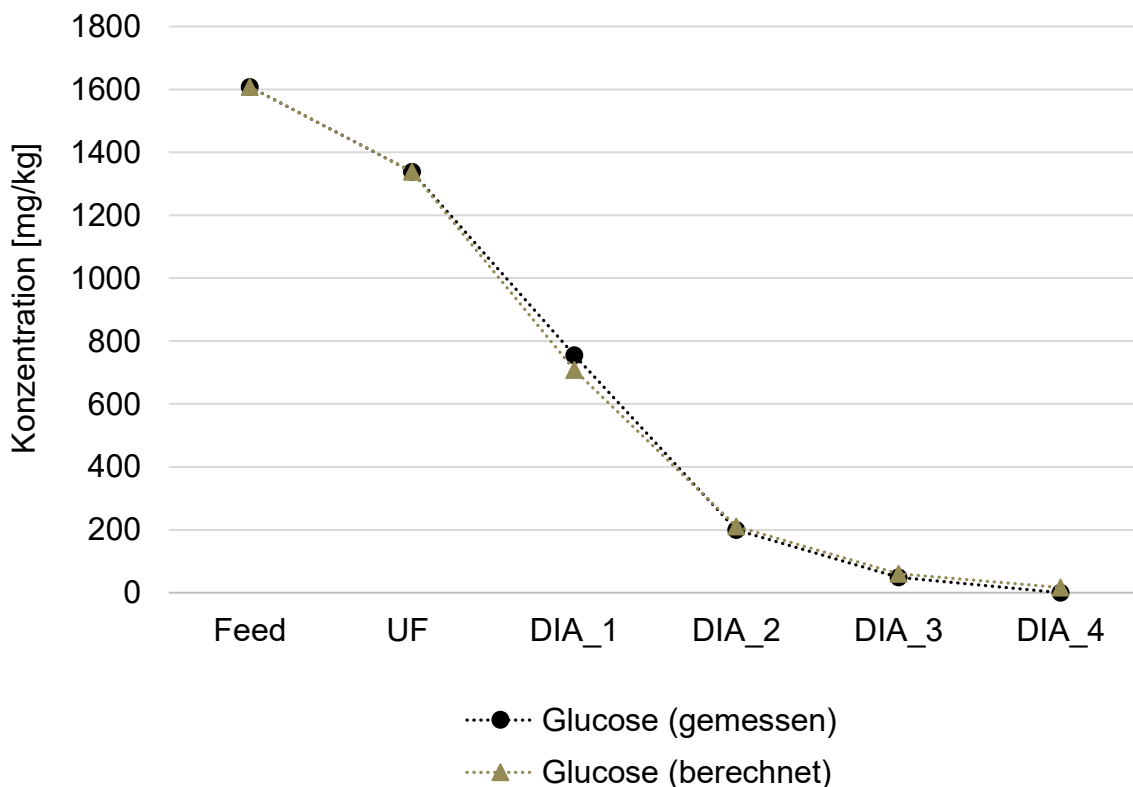


Abbildung 54: Gemessene und berechnete Glucose-Konzentration des Feeds und des Retentats in den Stufen des Filtrationsprozessen

In Abbildung 55 ist die gemessene bzw. berechnete Konzentration der Zucker Xylose, Galactose und Mannose dargestellt. Die gemessene Konzentration sinkt von ca. 6800 mg/kg auf 100 mg/kg Flüssigkeit. Die berechnete Konzentration ergibt sich auch hier durch die Berücksichtigung der Verdünnung mit Wasser. Berechnete und gemessene Konzentrationen sind quasi ident. Die starke Abnahme der Zucker-Konzentration in den Stufen DIA_1 und DIA_2 ergibt sich demnach durch die Verdünnung.

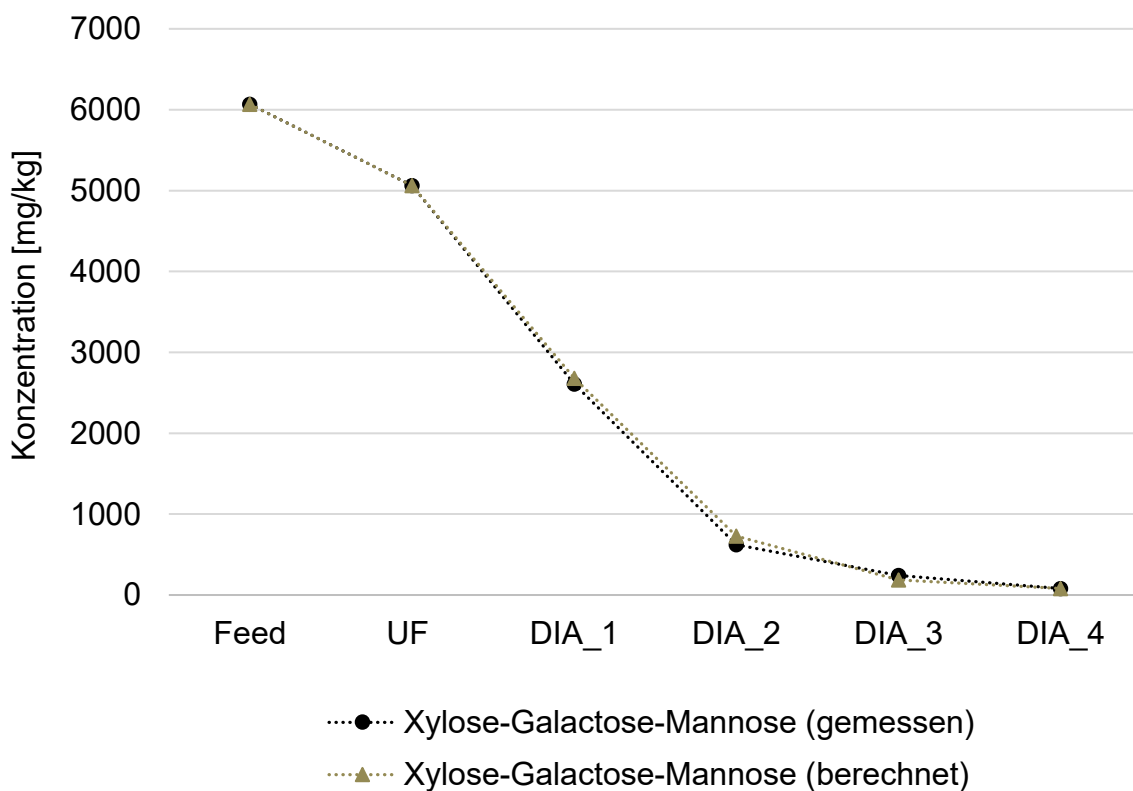


Abbildung 55: Gemessene und berechnete Xylose-Galactose-Mannose-Konzentration des Feeds und des Retentats in den Stufen des Filtrationsprozessen

Abbildung 56 zeigt die Abnahme der Essigsäure-Konzentration im Feed und im Retentat. Ähnlich wie bei den Zuckern sinkt die Konzentration in Diafiltration 1 und 2 aufgrund der Verdünnung mit Wasser am stärksten. Die gemessene Essigsäure-Konzentration beträgt im Feed 4200 mg/kg Flüssigkeit und ist in Diafiltration 4 nicht mehr nachweisbar.

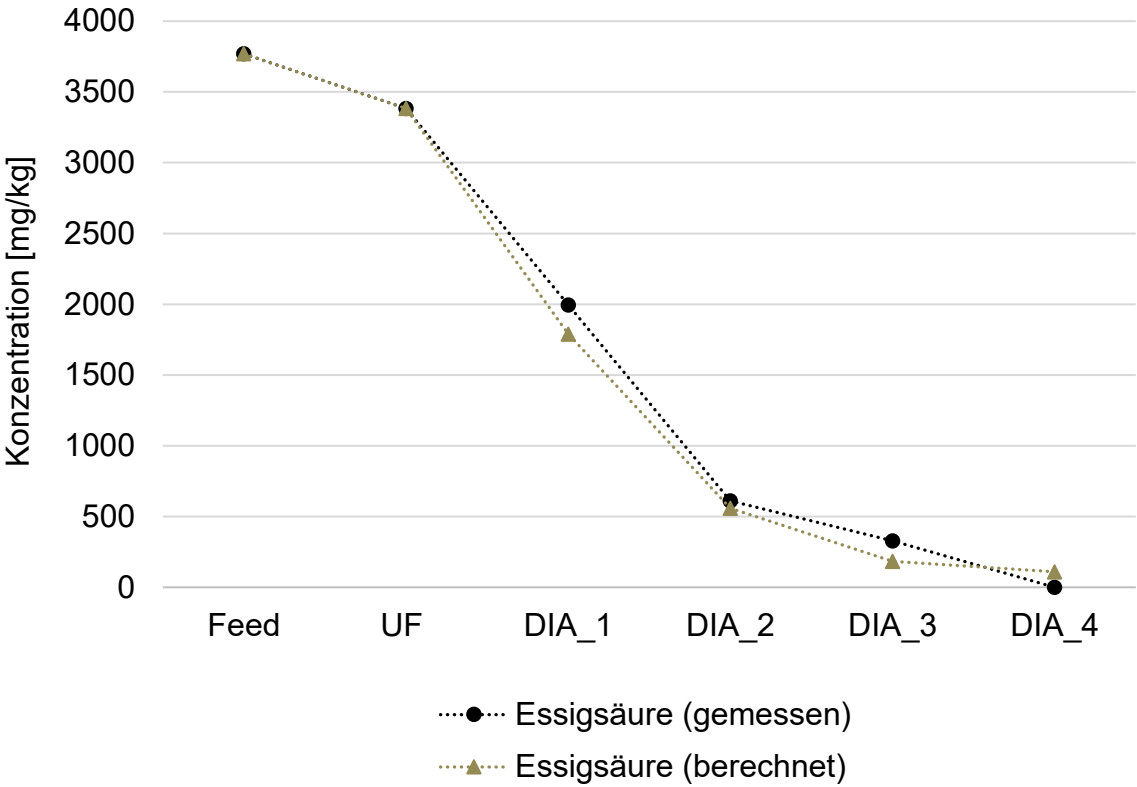


Abbildung 56: Gemessene und berechnete Essigsäure-Konzentration des Feeds und des Retentats in den Stufen des Filtrationsprozessen

5.3 Standardversuch mit Dünnlauge des Werks Sappi Stockstadt

Für Versuch FILT_4 wurden 2000 L Dünnlauge des Werks Sappi Stockstadt mit 5 nm Mehrkanalmembranen der Firma *atech* bei einer Temperatur von 70 °C und einem TMP von 1,85 bar filtriert. Zu Beginn wurde der Vorlagebehälter mit ca. 55 L entkarbonierten Wasser befüllt. Die Versuche setzten sich aus einer Ultrafiltrationsstufe und drei Diafiltrationsstufen zusammen (Verdünnungsmaßstab 1:1, 1:4 und 1:4). Der Versuch wurde im Produktionsmodus der Pilotanlage durchgeführt.

5.3.1 Versuchsergebnisse

Abbildung 57 zeigt den Permeatdurchfluss des gesamten Versuches über die Filtrationszeit. Zu Beginn der Filtration ($t = 1,5$ h) erkennt man einen Sprung in der Permeatkurve, auch die CFV steigt an dieser Stelle von 2,5 m/s auf 3,3 m/s sprunghaft an. Grund hierfür könnte das plötzliche Öffnen von zuvor verblockten Membrankanälen sein. Der Permeatdurchfluss sinkt während der Ultrafiltration auf 35 %.

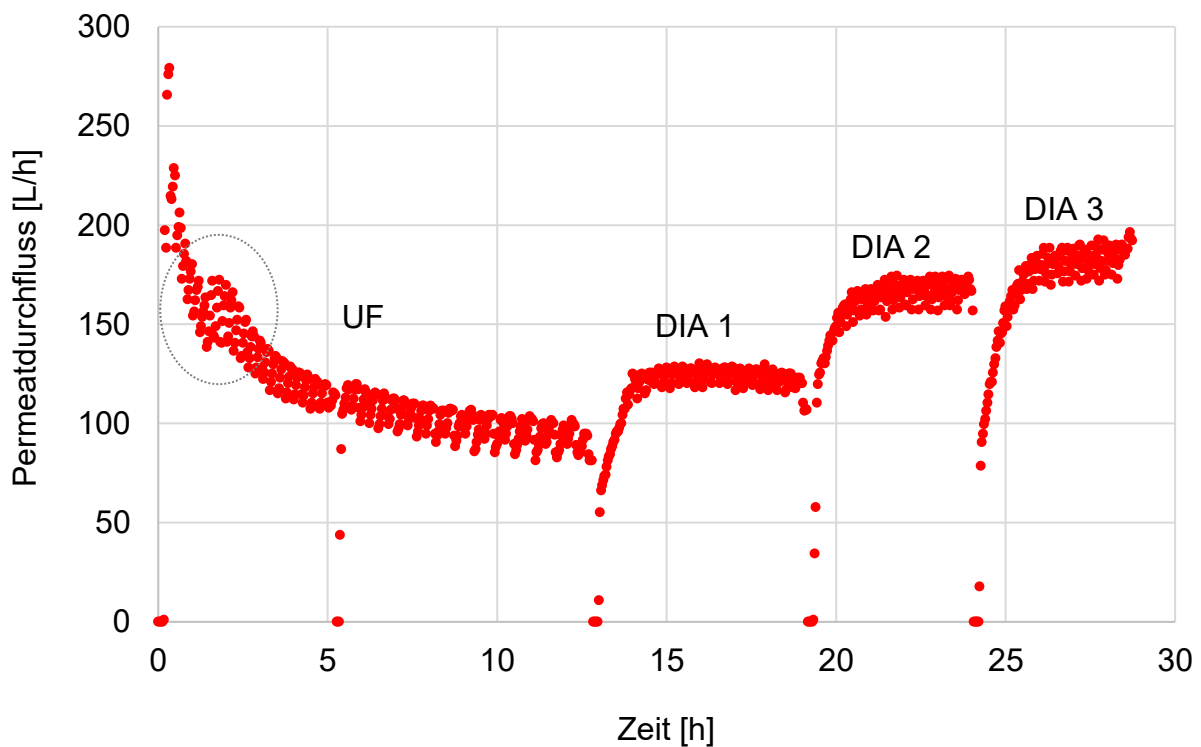


Abbildung 57: Permeatdurchfluss bei der Filtration von Dünnlauge (Sappi Stockstadt) bei $T = 70$ °C und $TMP = 1,85$ bar mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_4)

Durch die Diafiltrationsstufen kann der Durchfluss schrittweise auf 60 % des ursprünglichen Permeatdurchflusses erhöht werden. Es stellt sich in jeder Diafiltrationsstufe ein stationärer Zustand ein.

Abbildung 58 zeigt einen Vergleich mit dem Standardversuch FILT_2. Die Permeatdurchflüsse zu Beginn der Versuche sind ähnlich hoch bei ca. 285 L/h. Der Durchfluss des Versuchs FILT_4 sinkt anfangs stärker, vermutlich wegen Verstopfungen der Membrankanäle. Auffällig ist die längere Filtrationszeit während der Ultrafiltration des Versuchs FILT_4, sowie die starke Schwankung des Permeatdurchflusses. Beides ist auf die Förderleistung der Feedpumpe zurückzuführen, denn diese betrug während des Versuchs FILT_4 nur die Hälfte der üblichen Förderleistung. Somit dauerte das Wiederbefüllen des Vorlagebehälters länger. Diese Tatsache hatte folglich Einfluss auf den momentanen Trockengehalt des Kreislaufstroms.

Prinzipiell ist die Filtration der beiden Versuche mit den unterschiedlichen Einsatzmedien gut vergleichbar.

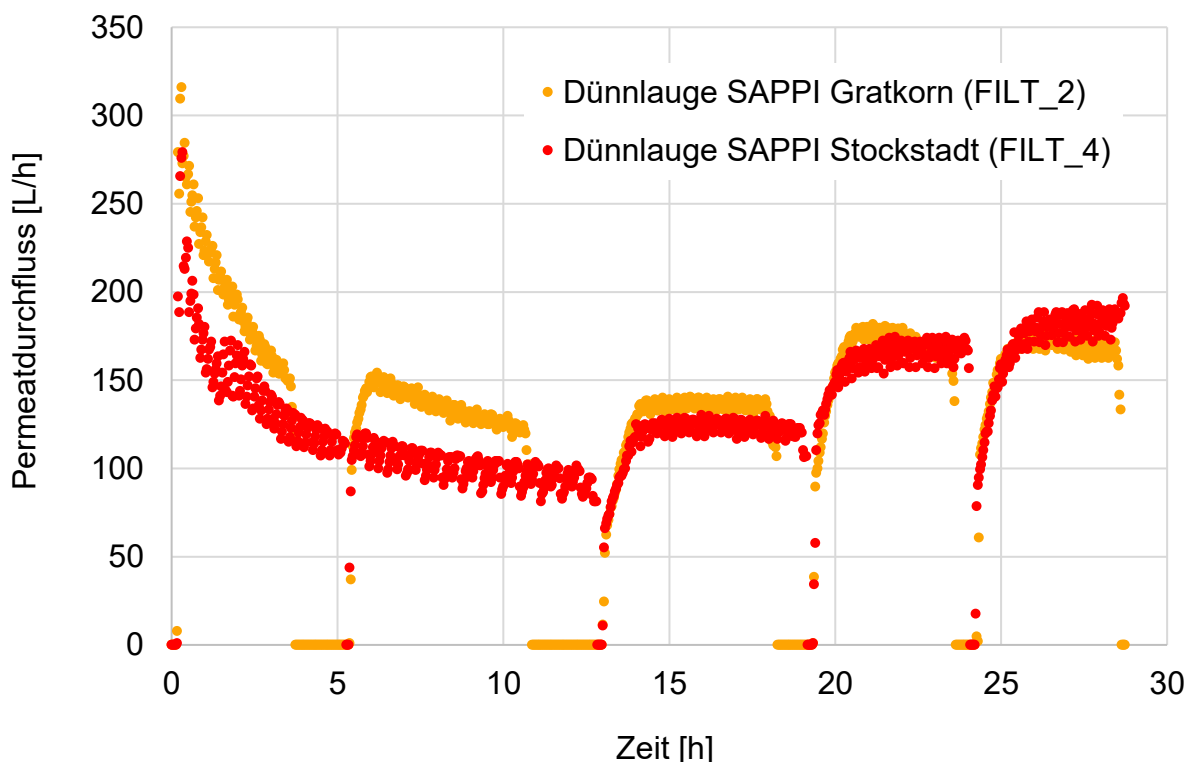


Abbildung 58: Vergleich des Permeatdurchflusses der Versuche FILT_2 und FILT_4 mit den unterschiedlichen Eingangsströmen: Dünnlauge SAPPI Gratkorn und Dünnlauge SAPPI Stockstadt

5.3.2 Trockengehalt

Abbildung 59 zeigt die Veränderung des Trockengehalts in den einzelnen Filtrationsstufen. Der Trockengehalt der Dünnlauge ist mit 14,6 % höher als jener des Standardversuchs mit 13 %. Es steigt der Trockengehalt in der Ultrafiltrationsstufe leicht an und sinkt in den Diafiltrationsstufen aufgrund der Verdünnung. Der Trockengehalt der Retentatprobe nach der dritten Diafiltration beträgt 5,9 %. Zum Vergleich hat der Trockengehalt des Retentats des Standardversuchs 8,41 % nach der dritten Diafiltrationsstufe.

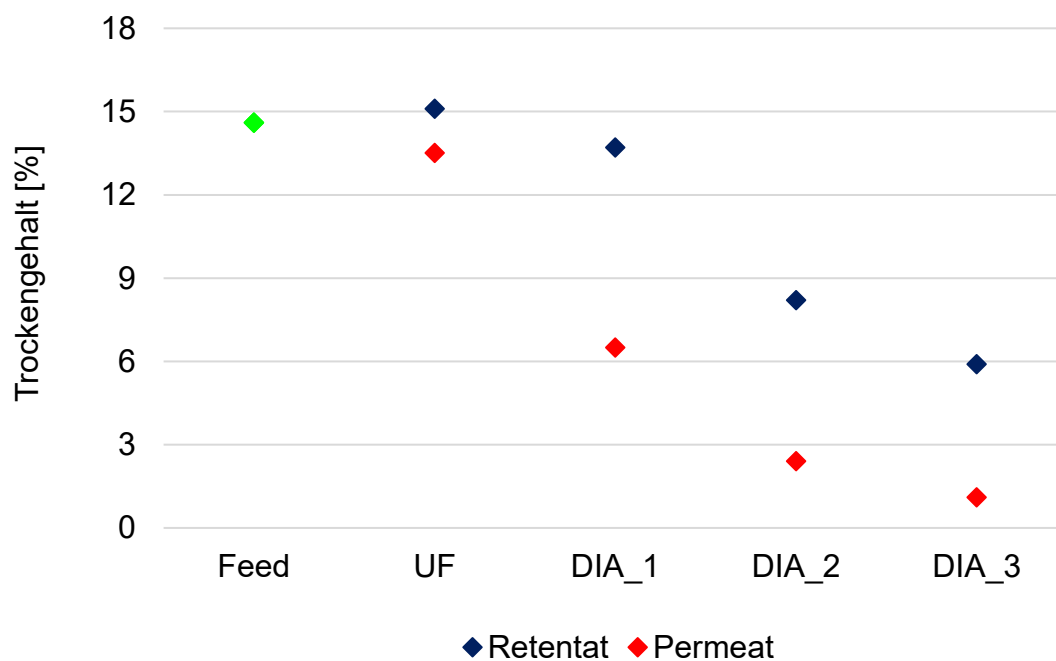


Abbildung 59: Veränderung des Trockengehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_4)

5.3.3 Aschegehalt

Abbildung 60 zeigt die Abnahme des Aschegehalts im Laufe des Filtrationsprozesses. Der Aschegehalt der Probe nimmt kontinuierlich mit jeder Filtrationsstufe ab. Wobei die Differenz zwischen dem Aschegehalt des Retentats und des Permeats bei den Diafiltrationen 2 und 3 am größten sind. Der Aschegehalt des Retentats am Ende des Filtrationsprozesses liegt bei 4,24 %_{TS}. Der Aschegehalt im Permeat ist ab Diafiltration 1 mit ca. 8,80 %_{TS} annähernd konstant.

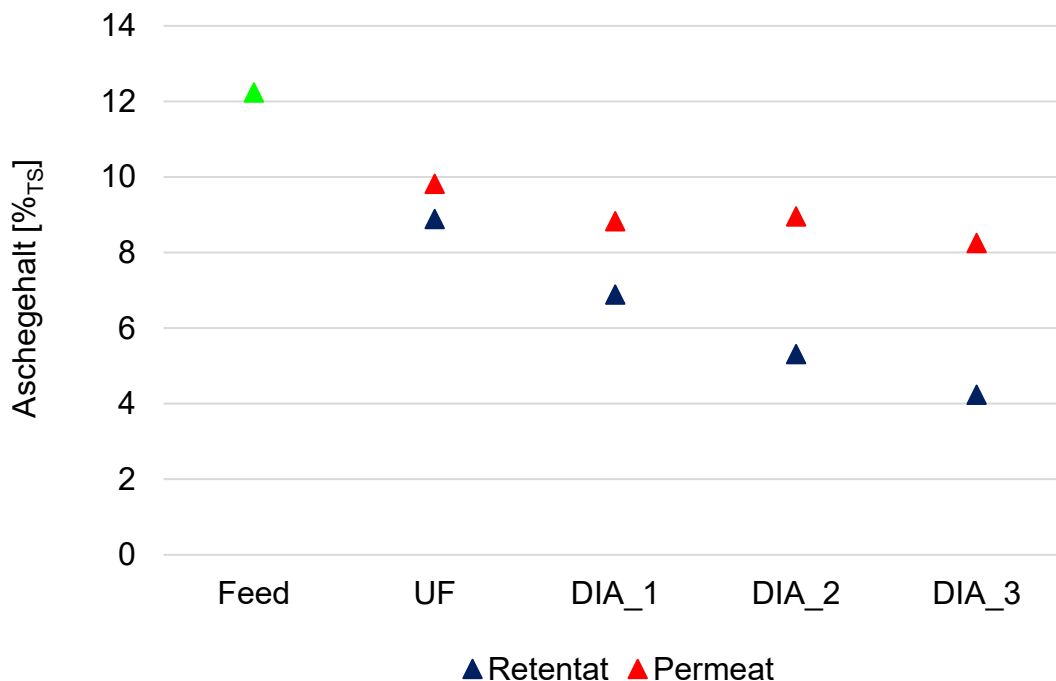


Abbildung 60: Veränderung des Aschegehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_4)

5.3.4 Dichte

Die Veränderung der Dichte des Retentats bzw. Permeats ist in Abbildung 61 dargestellt. Die Dichte des Retentats und des Permeats der Ultrafiltration unterscheiden sich kaum voneinander, obwohl die Trockengehälter von Retentat und Permeat mit 15,1 % und 13,5 % verschieden sind. Die Dichte sinkt wie erwartet mit jeder weiteren Diafiltration.

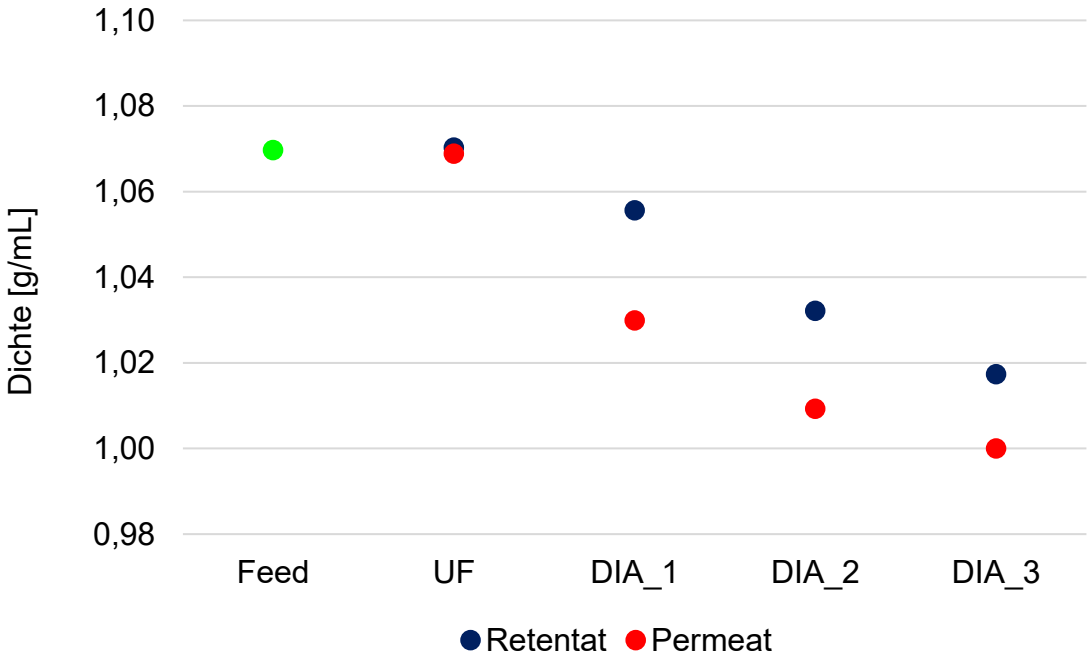


Abbildung 61: Veränderung der Dichte im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_4)

5.3.5 Bilanzen

In Tabelle 17 sind Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen für den Versuch FILT_4 dargestellt. Die Gesamtmassenbilanzen aller Filtrationsstufen zeigen eine geringe Bilanzdifferenz von maximal 8,58 %. Die Trockenmassenbilanzen zeigen durch den Zeitpunkt der Probenahme größere Bilanzungenauigkeiten von bis zu 28,08 %.

Die Aschebilanzen der Diafiltration zeigen ebenfalls hohe Bilanzungenauigkeiten von bis zu 22,58 % da sich der Aschegehalt auf die Trockenmasse bezieht.

Tabelle 17: Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen (Versuch FILT_4)

	Ultrafiltration			Diafiltration 2			
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]	
Feed	2067,61	302,70	37,02	Feed	973,78	34,08	2,47
Permeat	1559,53	210,38	20,66	Permeat	743,85	17,85	1,60
Retentat	595,30	90,01	8,00	Retentat	296,14	24,25	1,29
Bilanz-differenz	-87,22	2,31	8,36	Bilanz-differenz	-66,21	-8,02	-0,42
	-4,22%	0,76%	22,58%		-6,80%	-23,54%	-16,79%
	Diafiltration 1			Diafiltration 3			
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]	
Feed	1011,39	80,61	6,40	Feed	967,71	19,93	1,16
Permeat	765,33	49,59	4,38	Permeat	750,04	8,10	0,67
Retentat	332,86	45,64	3,14	Retentat	295,95	17,43	0,74
Bilanz-differenz	-86,80	-14,62	-1,12	Bilanz-differenz	-78,29	-5,60	-0,25
	-8,58%	-18,14%	-17,55%		-8,09%	-28,08%	-21,37%

5.3.6 Kennzahlen

Tabelle 18 zeigt eine Übersicht der Kennzahlen für jede Filtrationsstufe. Der Flux ist in der Ultrafiltrationsstufe und der Diafiltrationsstufe 1 mit $0,087 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ am geringsten. Der niedrige Flux der Ultrafiltration ist auf die längere Filtrationszeit zurückzuführen. Der Flux steigt in den darauffolgenden Diafiltrationen 2 und 3 auf bis zu $0,122 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$, da der Trockengehalt durch Verdünnen des Feeds gesenkt wurde. Der TMP ändert sich über die einzelnen Filtrationsstufen kaum, daher sind dieselben Trends für die Permeabilität erkennbar.

Tabelle 18: Kennzahlen zur Beschreibung der Filtration des Langzeitversuchs (FILT_4)

	Flux [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$]	Permeabilität [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$]	VCF [-]	VR1 [%]	VR2 [%]	Rel. Retention [%]	Abs. Retention [%]
UF	0,087	0,046	3,48	75,48	71,22	7,86	10,78
DIA 1	0,087	0,046	3,04	75,73	67,11	18,70	52,74
DIA 2	0,116	0,062	3,36	76,45	70,24	31,43	70,70
DIA 3	0,122	0,065	3,32	77,72	69,85	47,57	81,66

Der vorgegebene Volumenkonzentrationsfaktor von $\text{VCF} = 4$, wird auch hier in keiner Filtrationsstufe erreicht. Der VCF der Diafiltrationsstufe 1 ist mit $\text{VCF} = 3,04$ am geringsten.

Relative und absolute Retention steigen im Laufe des Filtrationsprozesses auf $47,57 \%$ bzw. $81,66 \%$. Die relative bzw. absolute Retention ist, im Vergleich zum Standardversuch mit $63,51 \%$ bzw. $87,16 \%$, geringer. Die geringe relative Retention von $47,57 \%$ ergibt sich aus dem niedrigen Trockengehalt der Feed Proben.

5.3.7 Molekülmassenverteilung

Abbildung 62 zeigt die Molekülmassenverteilung des Versuchs FILT_4. Verglichen werden die Molekülmassenverteilungen der Feed und der Retentatproben. Die Dünnlauge des Werks Sappi Stockstadt weist ebenfalls eine breite Molekülmassenverteilung auf und deutet auf eine unregelmäßige Verteilung hin. In den einzelnen Filtrationsstufen verschieben sich die Verteilungen nach links und die Signalintensität steigt an. Dies sind Anzeichen für größer werdende Molekülmassen.

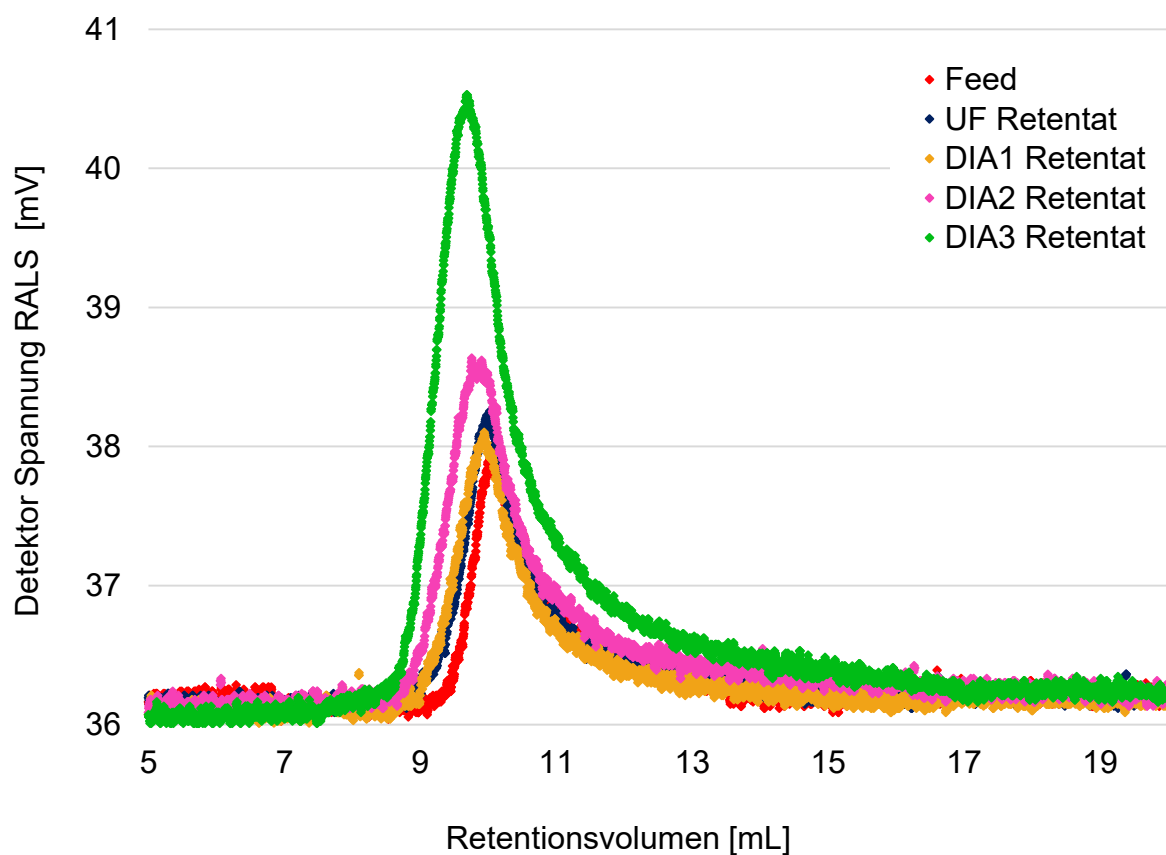


Abbildung 62: Molekülmassenverteilung der Feed- und Retentatproben des Versuchs FILT_4 erstellt durch Gelpermeations-Chromatographie

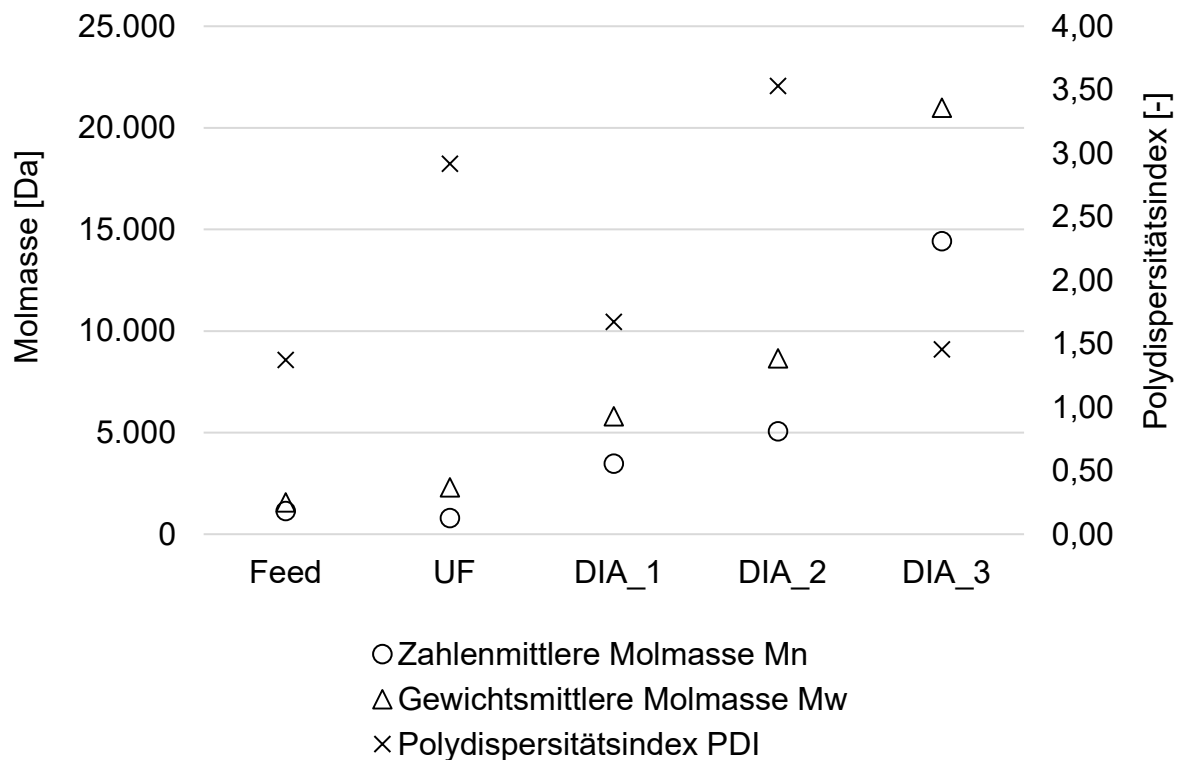


Abbildung 63: Statistische Mittelwerte der Molmasse und Polydispersitätsindex des Versuchs FILT_4

Abbildung 63 zeigt die gemittelten Molmassen und den PDI. Die Molmasse steigt von $M_n = 1.146$ Da bzw. $M_w = 1.571$ Da bis auf ein Maximum von $M_n = 14.423$ Da bzw. $M_w = 20.992$ Da. Zum Vergleich betragen die maximalen mittleren Molmassen des Standardversuchs FILT_2 $M_n = 42.955$ Da und $M_w = 56.183$ Da. Die geringeren Molmassen sind auf die Zellstoffkochung bei einem pH-Wert von 1 bis 2 zurückzuführen. Die Art der Kochung baut das Lignin stärker ab und führt als Folge zu kleineren Lignosulfonaten.

Der PDI schwankt besonders stark und erlaubt wegen hoher Standardabweichungen von bis zu $\sigma = 1,07$ keine Aussagen über die Einheitlichkeit der Moleküle.

Es kann festgehalten werden, dass der Standardfiltrationsprozess für unterschiedliche Dünnsaugen gut vergleichbar ist. Die Eigenschaften des Produkts unterscheidet sich jedoch aufgrund der unterschiedlichen Zellstoffkochung hinsichtlich des Trockengehalts und der gemittelten Molmassen.

5.4 Vergleichsversuch mit 10 nm Hohlfasermembranen

Für den Versuch FILT_5 wurden 2000 L Dünnlauge des Werks Sappi Gratkorn mit 10 nm Hohlfasermembranen der Firma *Mann + Hummel* bei einer Temperatur von 70 °C und einen TMP von 1,9 bar filtriert. Zu Beginn wurde der Vorlagebehälter mit ca. 55 L entkarbonierten Wasser befüllt. Die Versuche setzten sich aus einer Ultrafiltrationsstufe und drei Diafiltrationsstufen zusammen (Verdünnungsmaßstab 1:1, 1:4 und 1:4). Der Versuch wurde im Produktionsmodus der Pilotanlage durchgeführt.

5.4.1 Versuchsergebnisse

Abbildung 64 zeigt den Permeatdurchfluss während des gesamten Filtrationsprozesses. Der Permeatdurchfluss sinkt während der Ultrafiltration auf 19,8 %. Es findet eine starke Verunreinigung der Membranoberfläche statt. Da die Membrane vom Hersteller jedoch eigens für die Filtration von Dünnlauge entwickelt wurden, wird keine Reinigung vorgenommen.

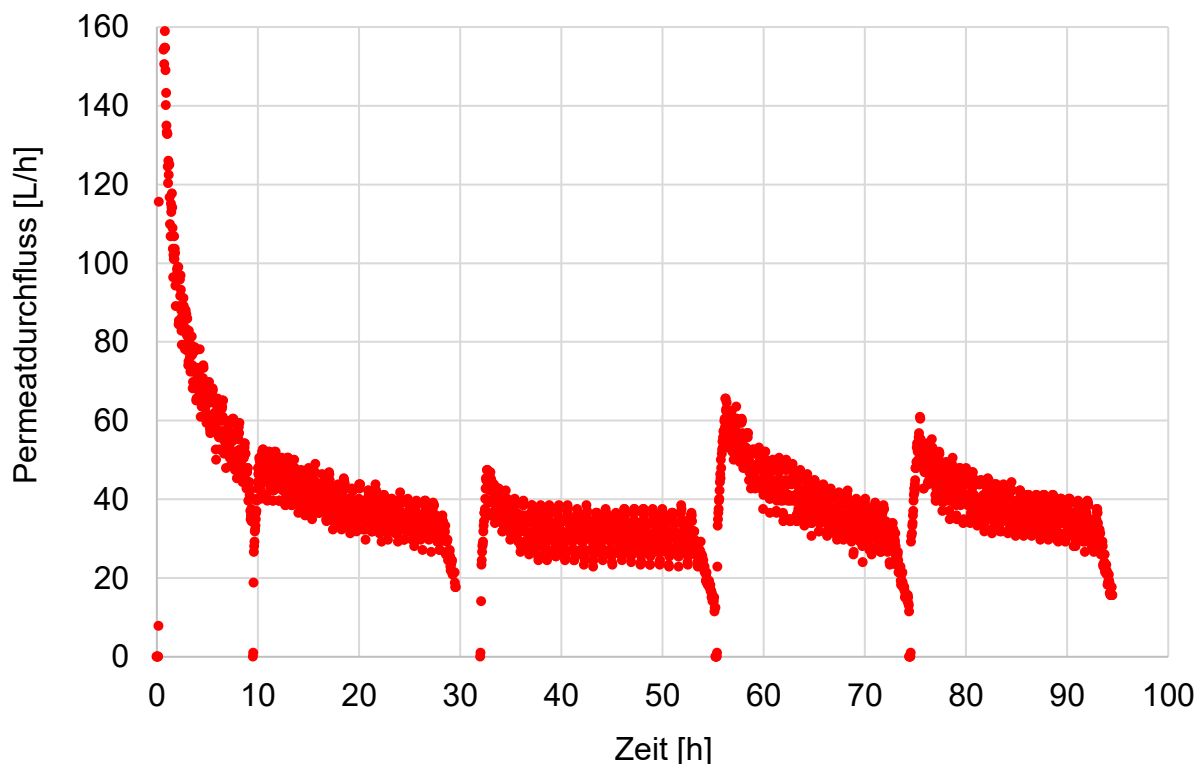


Abbildung 64: Permeatdurchfluss während der Filtration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) mit den 10 nm Hohlfasermembranen bei $T = 70\text{ °C}$ und $\text{TMP} = 1,9\text{ bar}$ (FILT_5)

In den darauffolgenden Diafiltrationen steigt der Durchfluss kurzfristig an, sinkt danach aber wieder ab - es stellt sich kein stationärer Zustand ein. Weiters ergeben sich durch den sehr geringen Permeatdurchfluss lange Filtrationszeiten. Die Gesamtdauer des Versuchs FILT_5 liegt bei etwa 95 Stunden. Aufgrund der geringeren Querschnittsfläche der Membrane ergibt sich eine höhere Überströmgeschwindigkeit (ca. 4,5 m/s) als beim Standardversuch mit den 5 nm Mehrkanalmembranen (3,15 m/s). Der Transmembrandruck ist, durch die unterschiedliche Membrangeometrie mit 1,90 bar ebenfalls größer als zuvor (1,85 bar).

5.4.2 Trockengehalt

Abbildung 65 zeigt die Veränderung des Trockengehalts in den einzelnen Filtrationsstufen. Der Trockengehalt im Retentat steigt bis zur Diafiltration 1 auf 19,72 % an und sinkt in den Diafiltrationen 2 und 3 auf 14,77 %. Im Standardversuch wird ein maximaler Trockengehalt von 15,56 % erreicht und das Retentat der letzten Diafiltration besitzt lediglich einen Trockengehalt von 8,41 %. Der höhere Trockengehalt ist ein Anzeichen dafür, dass größere Moleküle zurückgehalten wurden. Der Trockengehalt im Permeat ist niedriger und vergleichbar mit den Standardversuchen.

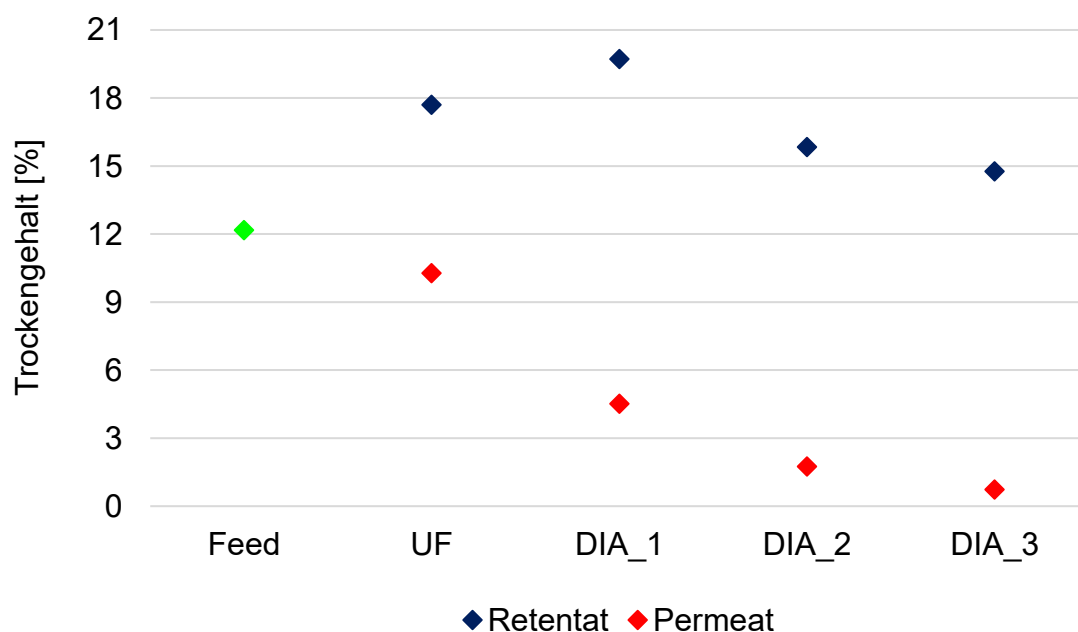


Abbildung 65: Veränderung des Trockengehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_5)

5.4.3 Aschegehalt

Abbildung 66 zeigt die Abnahme des Aschegehalts im Laufe des Filtrationsprozesses. Der Aschegehalt sinkt in jeder der Filtrationsstufen sowohl im Retentat als auch im Permeat. Die Ergebnisse sind mit denen der Standardversuche gut vergleichbar, da der Aschegehalt des Retentats der Diafiltration 3 in beiden Fällen bei ca. 4,60 %_{TS} liegt.

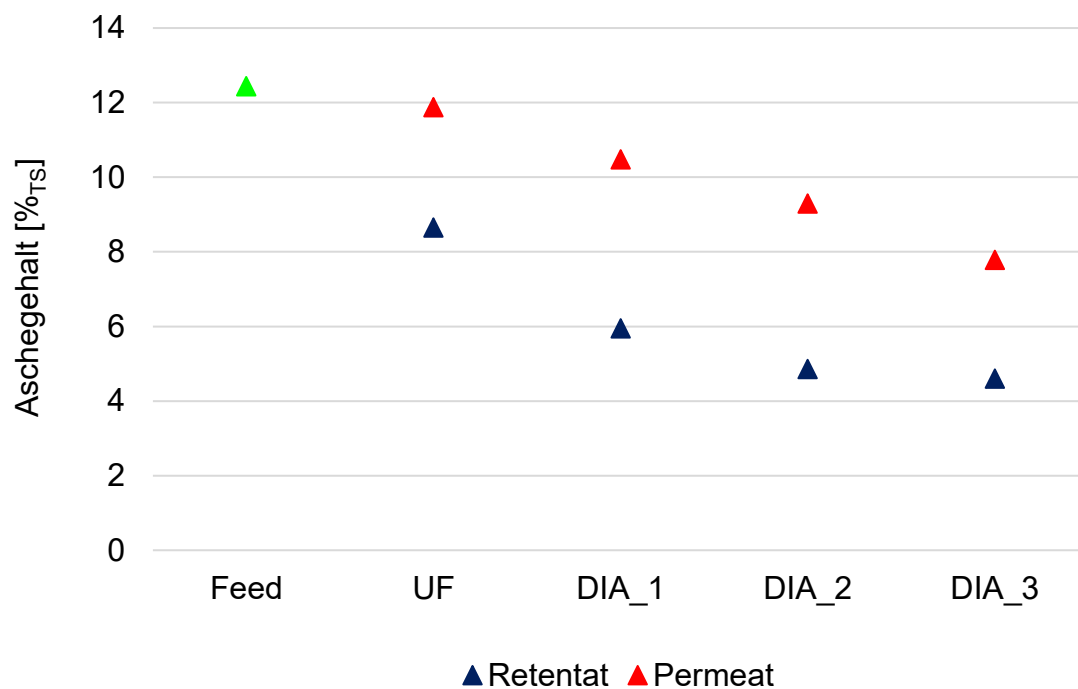


Abbildung 66: Veränderung des Aschegehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_5)

5.4.4 Dichte

Die Veränderung der Dichte der Retentat- und Permeatproben ist in Abbildung 67 zu sehen. Die Dichte des Retentats steigt bis zur Diafiltration 1 auf 1,079 g/mL an und sinkt durch die Verdünnung mit Wasser auf 1,058 g/mL.

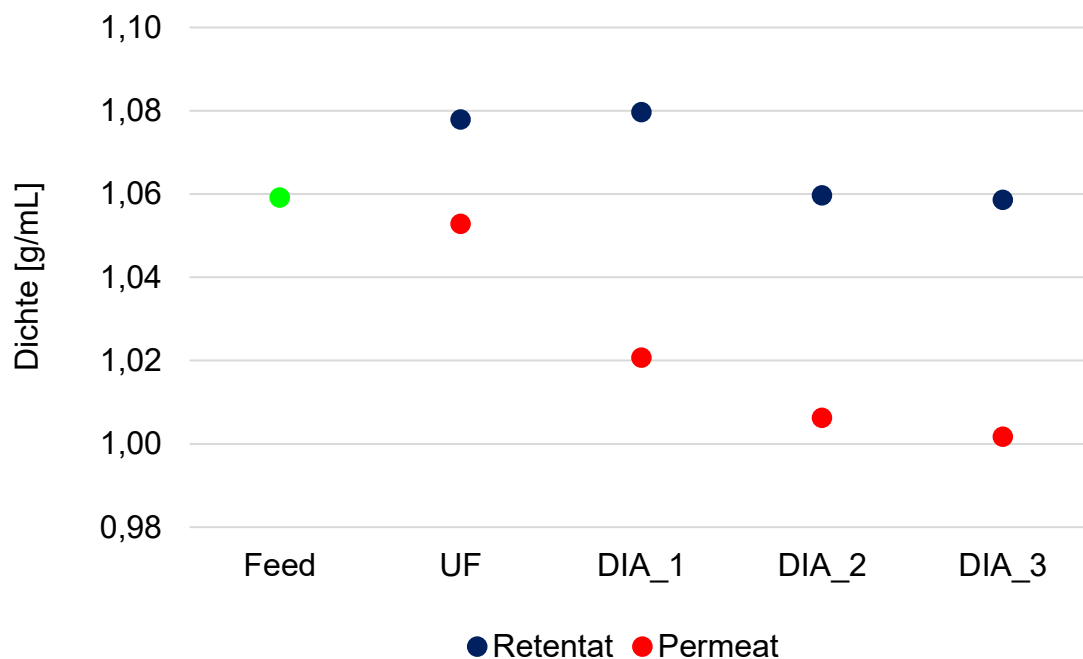


Abbildung 67: Veränderung der Dichte im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_5)

5.4.5 Bilanzen

In Tabelle 19 sind Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen für Versuch FILT_5 dargestellt. Die Gesamtmassenbilanzen aller Filtrationsstufen zeigen eine geringe Bilanzdifferenz von maximal 6,06 %. Die Trockenmassenbilanzen zeigen aufgrund des Zeitpunkts der Probenahme und des hohen Trockengehalts der Retentatprobe Bilanzungenauigkeiten von bis zu 43,45 %.

Die Bilanzungenauigkeiten des Aschegehalts hängen mit den Fehlern der Trockenmasse zusammen, da sich der Aschegehalt auf die Trockenmasse bezieht. Es ergeben sich Ungenauigkeiten für die Aschebilanz von bis zu 39,99 %.

Tabelle 19: Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen (Versuch FILT_3)

	Ultrafiltration				Diafiltration 2		
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]		Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]
Feed	2050,74	249,37	31,02	Feed	1030,82	51,85	3,17
Permeat	1565,66	160,95	19,12	Permeat	752,71	13,25	1,23
Retentat	605,67	107,26	9,29	Retentat	336,88	53,40	2,60
Bilanz-differenz	-120,60	-18,85	2,61	Bilanz-differenz	-58,77	-14,79	-0,65
	-5,88%	-7,56%	8,42%		-5,70%	-28,53%	-20,60%
	Diafiltration 1				Diafiltration 3		
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]		Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]
Feed	1006,74	71,98	6,32	Feed	1027,69	38,74	1,96
Permeat	735,92	33,34	3,49	Permeat	751,28	5,56	0,43
Retentat	330,28	65,13	3,88	Retentat	338,65	50,02	2,31
Bilanz-differenz	-59,47	-26,49	-1,05	Bilanz-differenz	-62,23	-16,83	-0,78
	-5,91%	-36,80%	-16,60%		-6,06%	-43,45%	-39,99%

5.4.6 Kennzahlen

Tabelle 20 zeigt eine Übersicht der Kennzahlen für jede Filtrationsstufe. Der Flux ist in der Ultrafiltrationsstufe mit $0,088 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ am höchsten, da der größte Durchfluss erreicht wird und die Filtrationszeit gering ist. Der Flux sinkt in Diafiltration 1 auf $0,057 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ und steigt in den darauffolgenden Diafiltrationen leicht an.

Tabelle 20: Kennzahlen zur Beschreibung der Filtration des Versuchs FILT_5

	Flux [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$]	Permeabilität [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$]	VCF [-]	VR1 [%]	VR2 [%]	Rel. Retention [%]	Abs. Retention [%]
UF	0,088	0,046	3,45	76,80	70,98	15,46	41,95
DIA 1	0,057	0,030	3,20	73,74	68,71	36,64	77,03
DIA 2	0,071	0,037	3,18	73,96	68,57	65,01	88,90
DIA 3	0,068	0,036	3,17	73,88	68,49	80,37	94,99

Der Volumenkonzentrationsfaktor sinkt in den Filtrationsstufen von 3,45 auf 3,17 und erreicht somit nicht den an der Anlage eingestellten Wert von $\text{VCF} = 4$.

Die vorgegebene Volumen Reduktion von 75 % wird beinahe erreicht, so ergeben sich für VR1 Werte zwischen 73,74 % und 76,80 %. Relative und absolute Retention steigen bis zu einem Maximum von 80,37 % bzw. 94,99 %.

5.4.7 Molekülmassenverteilung

Abbildung 68 zeigt die Molekülmassenverteilung des Filtrationsprozesses mit 10 nm Hohlfasermembranen. Verglichen werden die Molekülmassenverteilungen der Feed- und der Retentatproben. Durch die Ultrafiltration und die drei Diafiltrationen steigt die Molekülmasse stetig an. Dies erkennt man daran, dass die Signalintensität bis zur Diafiltration 2 wächst. Außerdem steigt die Signalintensität mit jeder Filtrationsstufe bei einem geringeren Retentionsvolumen an, ein Zeichen dafür, dass größere Moleküle in der Probe vorhanden sind.

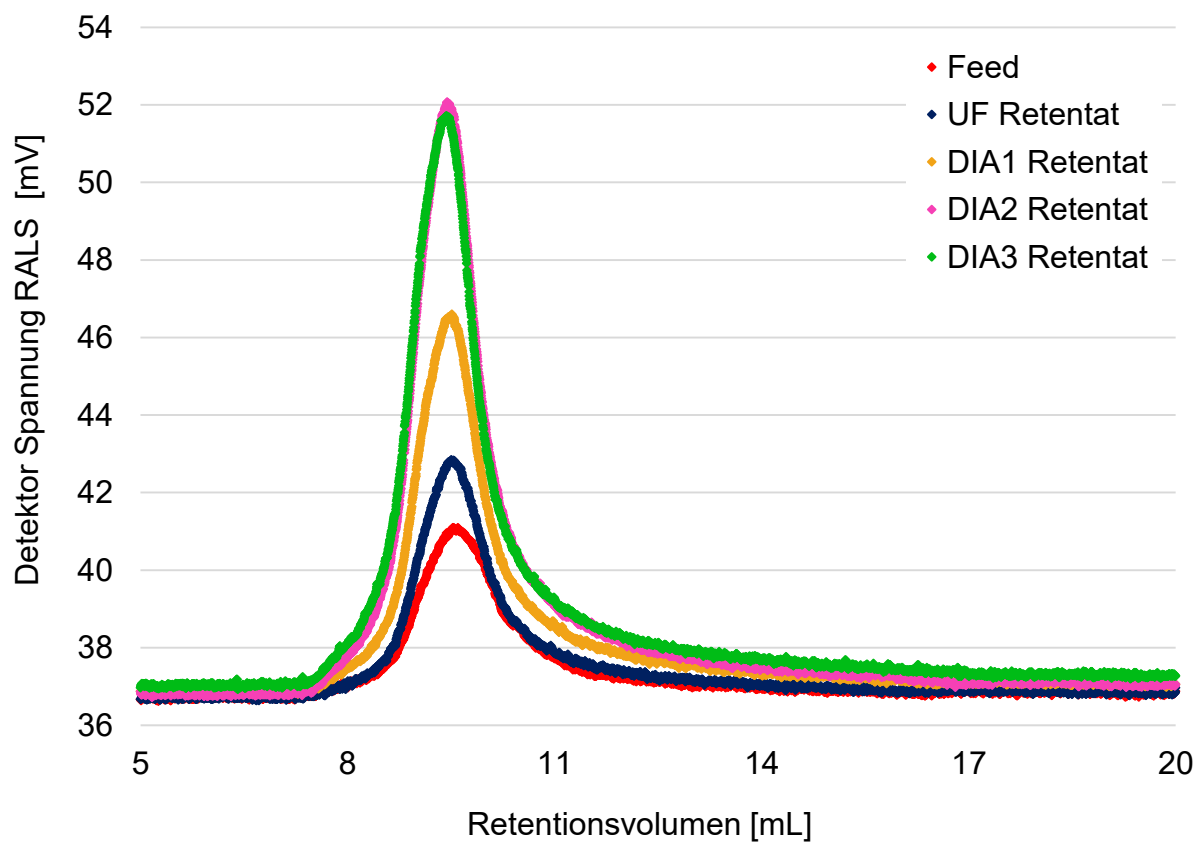


Abbildung 68: Molekülmassenverteilung der Feed- und Retentatproben des Versuchs FILT_5 erstellt durch Gelpermeations-Chromatographie

Abbildung 69 zeigt die gemittelten Molmassen und den PDI in den Stufen der Filtration. Die Molmasse steigt durch das Auswaschen der kleineren Moleküle bis auf ein Maximum von $M_n = 33.519$ Da und $M_w = 41.964$ Da. Der PDI sinkt durch den Filtrationsprozess von 2,60 auf 1,25. Der kleiner werdende Polydispersitätsindex deutet auf eine engere Molekülmassenverteilung und somit auf eine größere Einheitlichkeit der Moleküle hin.

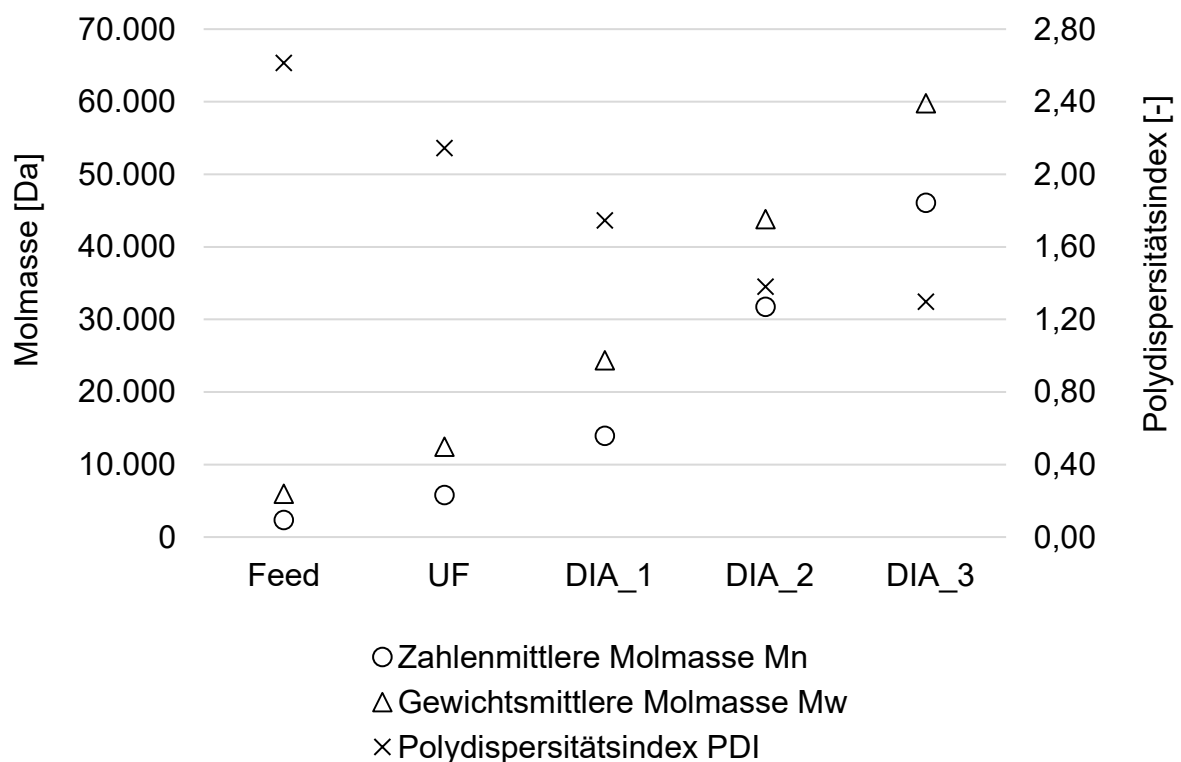


Abbildung 69: Statistische Mittelwerte der Molmasse und Polydispersitätsindex der Feed bzw. Retentatproben des Langzeitversuchs (FILT_5)

Zusammenfassend kennzeichnet sich die Filtration mit den 10 nm Hohlfasermembranen durch einen geringen Flux von maximal $0,088 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ und eine hohe relative Retention von 80,37 %. Der Trockengehalt der Retentatproben ist mit 14,77 % in der dritten Diafiltration besonders hoch. Durch die Filtration werden große Moleküle angereichert und eine maximale gewichtsmittlere Molmasse von $M_w = 41.964$ Da erreicht.

5.5 Vergleichsversuch mit 30 nm Hohlfasermembranen

Für Versuch FILT_6 wurden 2000 L Dünnlauge des Werks Sappi Gratkorn mit 30 nm Hohlfasermembranen der Firma *Mann + Hummel* bei einer Temperatur von 70 °C und einen TMP von 1,9 bar filtriert. Zu Beginn wurde der Vorlagebehälter mit ca. 55 L entkarbonierten Wasser befüllt. Die Versuche setzten sich aus einer Ultrafiltrationsstufe und drei Diafiltrationsstufen zusammen (Verdünnungsmaßstab 1:1, 1:4 und 1:4). Der Versuch wurde im Produktionsmodus der Pilotanlage durchgeführt.

5.5.1 Versuchsergebnisse

Abbildung 70 zeigt den Permeatdurchfluss während des gesamten Filtrationsprozesses. Der Permeatdurchfluss sinkt während der Ultrafiltration auf 25,7 % des ursprünglichen Durchflusses. Es findet eine starke Verunreinigung der Membranoberfläche statt. Da die Membrane vom Hersteller eigens für die Filtration von Dünnlauge entwickelt wurde, wird keine Reinigung vorgenommen.

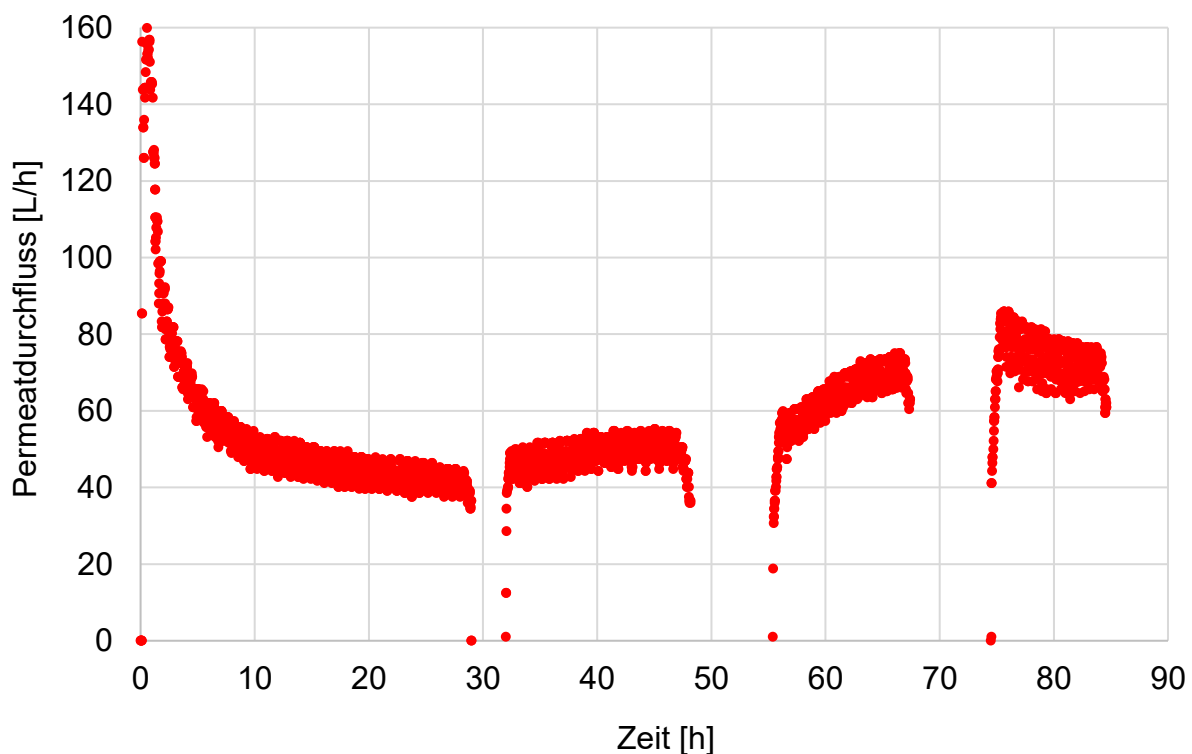


Abbildung 70: Permeatdurchfluss bei der Filtration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) mit den 30 nm Hohlfasermembranen bei $T = 70\text{ °C}$ und $\text{TMP} = 1,9\text{ bar}$ (FILT_6)

In den darauffolgenden Diafiltrationen 1 und 2 steigt der Durchfluss über die ganze Filtration an. In Diafiltration 3 erreicht der Permeatdurchfluss einen Wert von ca. 84,4 L/h, sinkt danach wieder auf ca. 68,8 L/h. Es ergeben sich wie beim zuvor beschriebenen Versuch FILT_5 lange Filtrationszeiten durch den geringen Permeatdurchfluss.

5.5.2 Trockengehalt

In Abbildung 71 ist die Veränderung des Trockengehalts in den einzelnen Filtrationsstufen dargestellt. Der Trockengehalt im Retentat steigt in der Ultrafiltration auf 17,79 % an und sinkt in den Diafiltrationen 1 bis 3 auf 8,97 %. Im Standardversuch wird ein maximaler Trockengehalt von 15,56 % erreicht und das Retentat der letzten Diafiltration besitzt einen ähnlichen Trockengehalt von 8,41 %. Auch der Trockengehalt im Permeat ist vergleichbar mit den Standardversuchen.

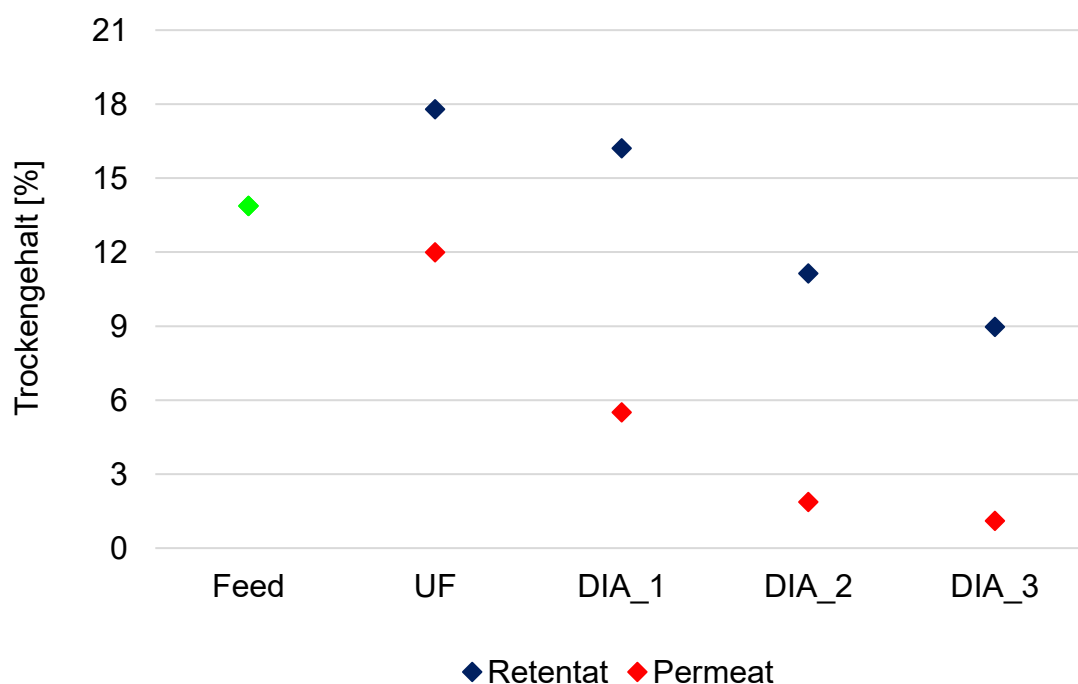


Abbildung 71: Veränderung des Trockengehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_6)

5.5.3 Aschegehalt

Abbildung 72 veranschaulicht die Abnahme des Aschegehalts im Laufe des Filtrationsprozesses. Der Aschegehalt sinkt in jeder der Filtrationsstufen sowohl im Retentat als auch im Permeat. Der Aschegehalt am Ende des Filtrationsprozesses beträgt 4,83 %_{TS}.

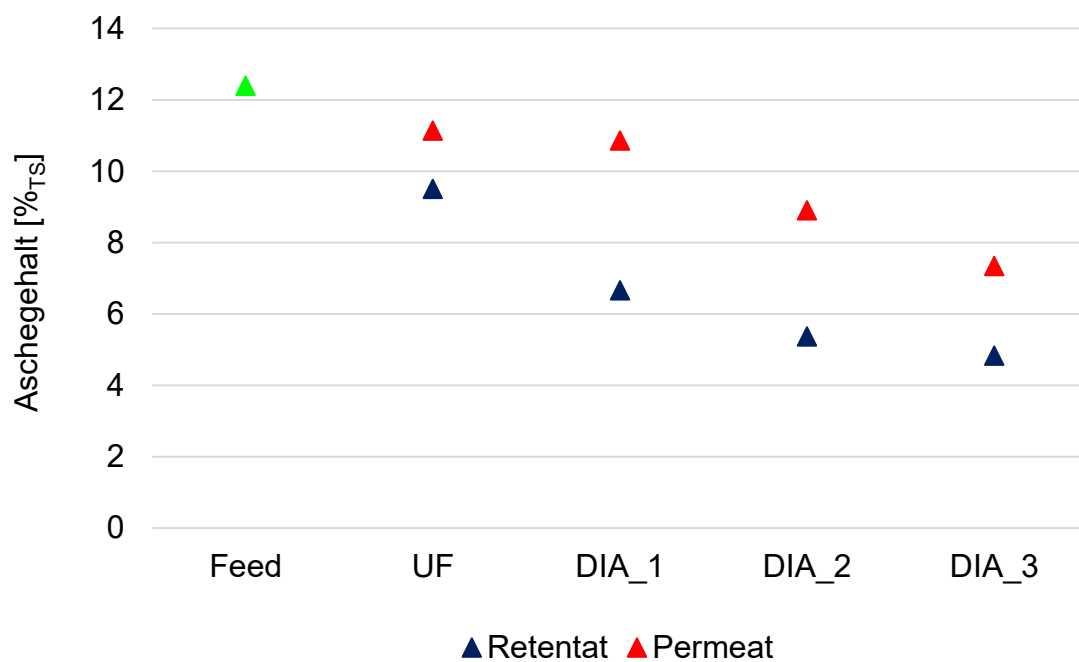


Abbildung 72: Veränderung des Aschegehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_6)

5.5.4 Dichte

Die Veränderung der Dichte der Retentat- und Permeatproben ist in Abbildung 73 zu sehen. Die Dichte des Retentats steigt in der Ultrafiltration auf 1,076 g/mL an und sinkt durch die Verdünnung mit Wasser in der Diafiltration 3 auf 1,029 g/mL.

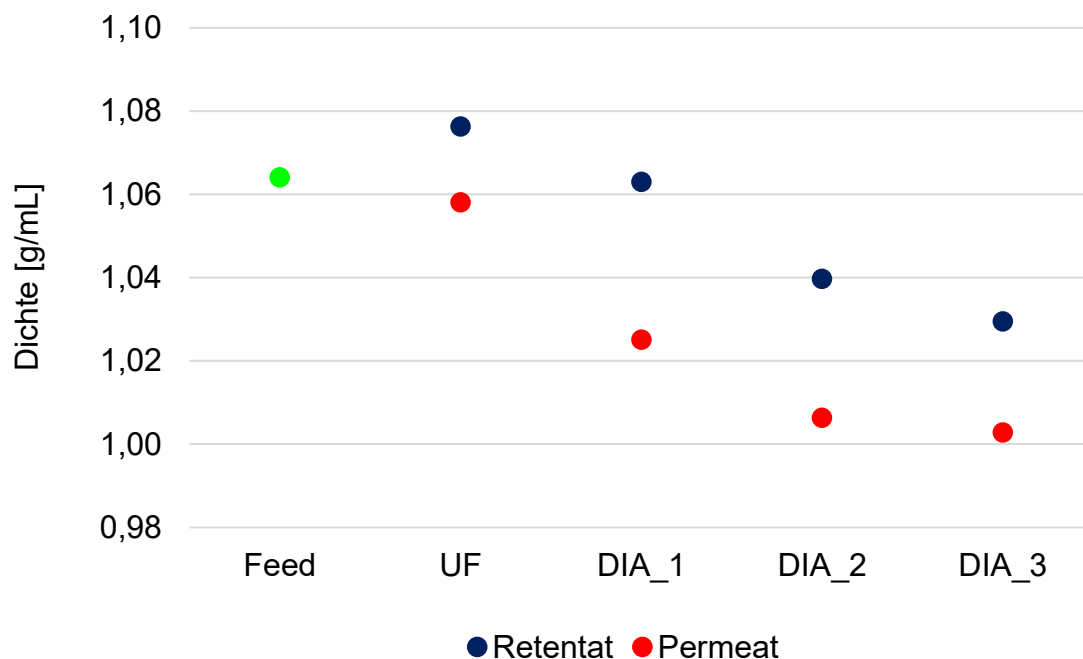


Abbildung 73: Veränderung der Dichte im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_6)

5.5.5 Bilanzen

In Tabelle 21 sind Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen für Versuch FILT_6 dargestellt. Die Gesamtmassenbilanzen aller Filtrationsstufen zeigen eine geringe Bilanzdifferenz von maximal 5,91 %. Die Trockenmassenbilanzen zeigen Bilanzungenauigkeiten von bis zu 38,57 %.

Die Bilanzungenauigkeiten des Aschegehalts betragen bis zu 27,42 %.

Tabelle 21: Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen (Versuch FILT_6)

	Ultrafiltration				Diafiltration 2		
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]		Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]
Feed	2116,88	293,61	36,38	Feed	978,26	31,11	2,21
Permeat	1621,01	194,36	21,65	Permeat	756,74	14,15	1,26
Retentat	620,92	110,46	10,49	Retentat	259,93	28,96	1,55
Bilanz-differenz	-125,05	-11,21	4,23	Bilanz-differenz	-38,40	-12,00	-0,61
	-5,91%	-3,82%	11,64%		-3,93%	-38,57%	27,42%
	Diafiltration 1				Diafiltration 3		
	Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]		Gesamtmasse [kg]	Trockenmasse [kg]	Asche [kg]
Feed	994,63	73,01	6,99	Feed	969,79	28,90	1,63
Permeat	782,15	43,02	4,67	Permeat	737,06	8,11	0,60
Retentat	267,88	43,42	2,89	Retentat	250,17	22,44	1,08
Bilanz-differenz	-55,40	-13,44	-0,57	Bilanz-differenz	-17,43	-1,65	-0,05
	-5,57%	-18,40%	-8,15%		-1,80%	-5,70%	-3,01%

5.5.6 Kennzahlen

Tabelle 22 gibt eine Übersicht der Kennzahlen für jede Filtrationsstufe. Der Flux erreicht in der Ultrafiltrationsstufe $0,095 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ und sinkt in Diafiltration 1 auf $0,080 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$. In den darauffolgenden Diafiltrationen steigt der Flux auf einen maximalen Wert von $0,127 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$. Da sich der TMP über die einzelnen Filtrationsstufen kaum ändert sind dieselben Trends für die Permeabilität erkennbar.

Tabelle 22: Kennzahlen zur Beschreibung der Filtration des Versuchs FILT_6

	Flux [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$]	Permeabilität [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$]	VCF [-]	VR1 [%]	VR2 [%]	Rel. Retention [%]	Abs. Retention [%]
UF	0,095	0,050	3,45	77,03	70,99	13,55	32,60
DIA 1	0,080	0,042	3,83	79,07	73,89	25,07	66,07
DIA 2	0,107	0,056	3,87	77,69	74,17	41,19	83,21
DIA 3	0,127	0,066	3,95	76,56	74,69	63,09	87,74

Die Volumen Reduktion von 75 % wurde leicht überschritten, so ergeben sich für VR1 Werte zwischen 76,56 % und 79,07 %.

Relative und absolute Retention steigen in jeder Filtrationsstufe auf 63,09 % bzw. 87,74 %. Ein Vergleich mit dem Standardversuch FILT_2 wird in Kapitel 5.6 gegeben.

5.5.7 Molekülmassenverteilung

Abbildung 74 zeigt die Molekülmassenverteilung des Filtrationsprozesses mit den 30 nm Hohlfasermembranen. Verglichen werden die Molekülmassenverteilungen der Feed- und der Retentatproben. Durch die Ultrafiltration und die drei Diafiltrationen steigt die Molekülmasse stetig an. Dies erkennt man daran, dass die Signalintensität mit jeder weiteren Filtrationsstufe steigt und sich die Verteilungen nach links verschieben.

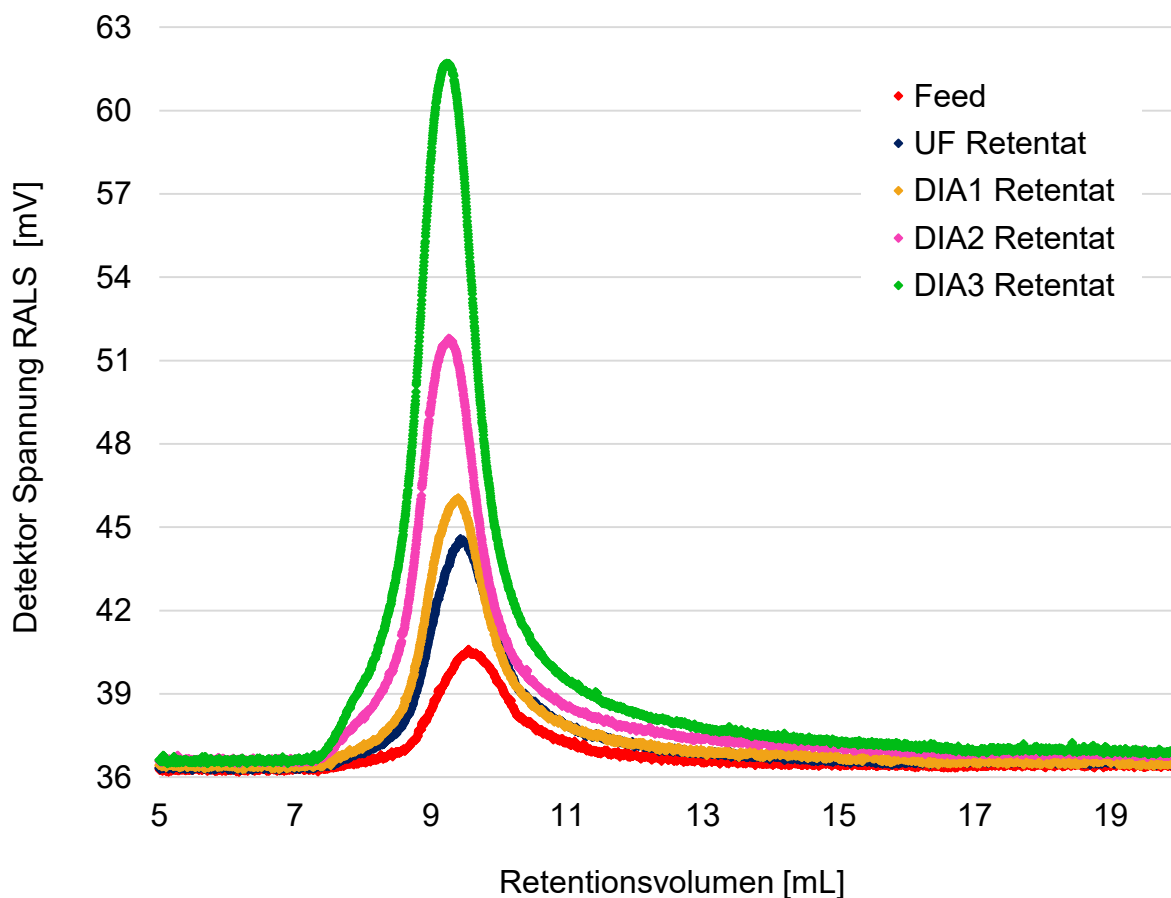


Abbildung 74: Molekülmassenverteilung der Feed- und Retentatproben des Versuchs FILT_6 erstellt durch Gelpermeations-Chromatographie

Abbildung 75 zeigt die gemittelten Molmassen und den PDI in den Stufen der Filtration. Die Molmasse steigt durch das Abtrennen der kleineren Moleküle in den Filtrationsstufen, bis auf ein Maximum von $M_n = 33.519$ Da und $M_w = 41.964$ Da. Der PDI sinkt durch den Filtrationsprozess von 2,60 auf 1,25. Der kleiner werdende Polydispersitätsindex deutet auf eine enger werdende Molekülmassenverteilung und somit auf eine größere Einheitlichkeit der Moleküle hin.

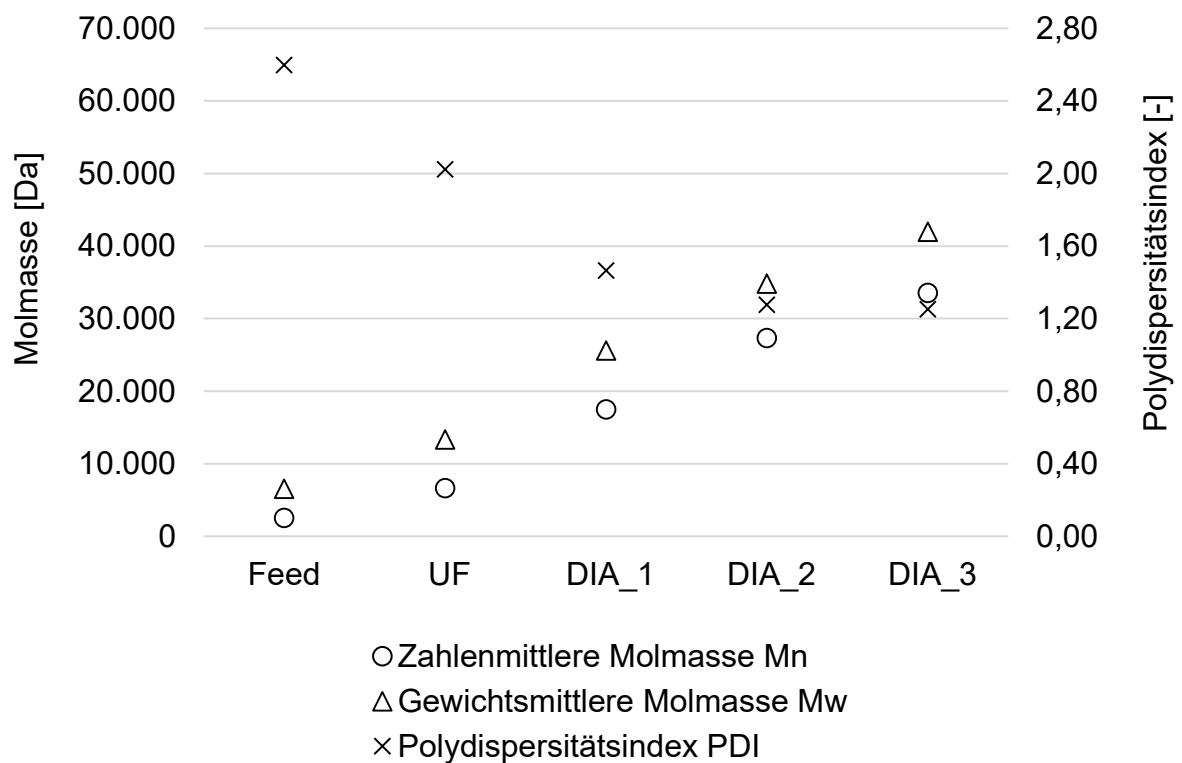


Abbildung 75: Statistische Mittelwerte der Molmasse und Polydispersitätsindex der Feed bzw. Retentatproben des Langzeitversuchs (FILT_6)

5.6 Membranvergleich

In diesem Kapitel werden Mehrkanal- und Hohlfasermembrane, sowie die unterschiedliche Porengröße der Hohlfasermembrane (\varnothing 10 nm und \varnothing 30 nm) untereinander verglichen. Durch die geringere Querschnittsfläche der Hohlfasermembrane ergibt sich eine höhere Überströmgeschwindigkeit von bis zu 4,56 m/s als beim Standardversuch mit den 5 nm Mehrkanalmembranen (3,15 m/s). Der Transmembrandruck der Hohlfasermembrane ist wegen der unterschiedlichen Membrangeometrie mit 1,90 bar ebenfalls größer als zuvor (1,85 bar). Aufgrund der kleineren Filterfläche ($0,74 \text{ m}^2$) der Hohlfasermembrane ist der Permeatdurchfluss niedriger als jener mit den Mehrkanalmembranen ($1,768 \text{ m}^2$). Den Flux anstelle des Permeatdurchflusses als Vergleichsgröße heranzuziehen scheint naheliegend, da dieser die unterschiedliche Filterfläche berücksichtigt. Da sich die Bauarten jedoch auch hinsichtlich des maximal erreichten Transmembrandrucks unterscheiden wird die Permeabilität als Vergleichsgröße verwendet. Die Permeabilität berücksichtigt neben der Filterfläche auch den Transmembrandruck.

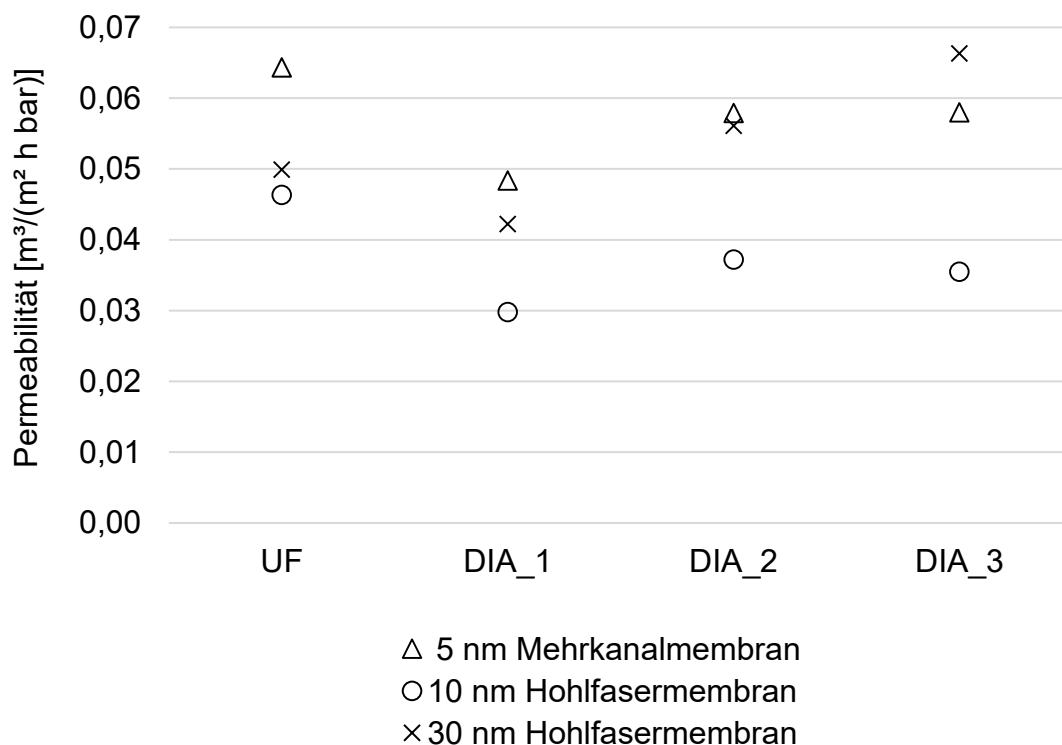


Abbildung 76: Vergleich der Mehrkanal- und Hohlfasermembrane anhand der Permeabilität in den einzelnen Filtrationsstufen

In Abbildung 76 ist die Permeabilität der verschiedenen Membrane in den Filtrationsstufen dargestellt. Mehrkanal und Hohlfasermembrane unterscheiden sich in der Ultrafiltration von Dünnlauge, die 5 nm Mehrkanalmembrane erreichen mit $0,064 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ eine höhere mittlere Permeabilität als die beiden Hohlfasermembrane. Die Permeabilität der 30 nm Hohlfasermembrane steigt mit jeder Diafiltrationsstufe und erreicht in der dritten Diafiltration den höchsten Wert von $0,066 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$. Hinsichtlich der Permeabilität liefert die 10 nm Hohlfasermembran das schlechteste Ergebnis, mit einer maximalen Permeabilität von $0,049 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ in der Ultrafiltrationsstufe.

In Abbildung 77 ist die relative Retention der Mehrkanalmembrane ($\varnothing 5 \text{ nm}$) bzw. Hohlfasermembrane ($\varnothing 10 \text{ nm}$ und $\varnothing 30 \text{ nm}$) dargestellt. In der Ultrafiltration wird von den Membranen eine ähnlich hohe Retention zwischen 13,55 und 18,61 % erreicht. Die 30 nm Hohlfasermembrane und die 5 nm Mehrkanalmembrane besitzen einen vergleichbaren Aufwärtstrend. Sie erreichen eine relative Retention von ca. 63 %. Die 10 nm Hohlfasermembran setzt sich von den beiden anderen Membranen deutlich ab und erreicht eine relative Retention von bis zu 80,37 %.

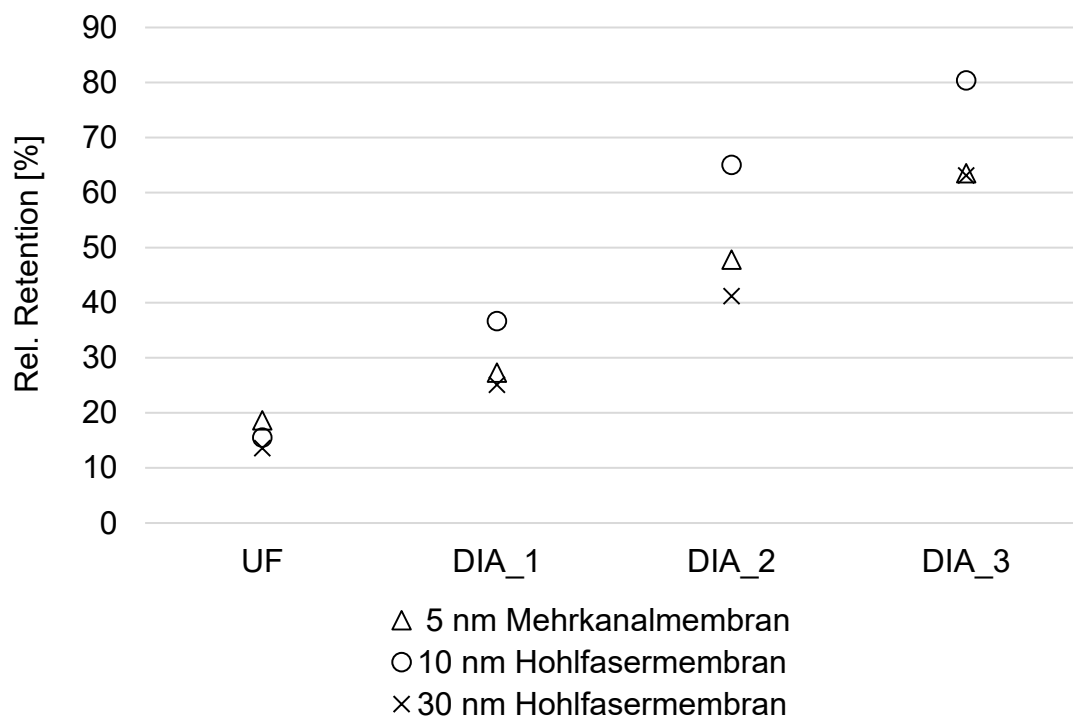


Abbildung 77: Vergleich der Mehrkanal- und Hohlfasermembrane anhand der relativen Retention in den Filtrationsstufen UF, DIA_1, DIA_2 und DIA_3

In Abbildung 78 sind die gewichtsmittleren Molmassen der Retentatproben, welche mit den drei verschiedenen Membranen in den Filtrationsstufen UF, DIA_1, DIA_2 und DIA_3 erreicht wurden, dargestellt. Die Molmassen sind bis zur Diafiltration 1 sehr ähnlich und steigen mit den Stufen des Filtrationsprozesses. Mit den 30 nm Hohlfasermembranen können aufgrund des großen Porendurchmessers die größten Moleküle zurückgehalten werden. Die 5 nm Mehrkanalmembrane erzielen ähnliche Ergebnisse wie die 30 nm Hohlfasermembrane, trotz der geringeren Porengröße. Die kleinsten Moleküle werden durch die 10 nm Hohlfasermembrane angereichert.

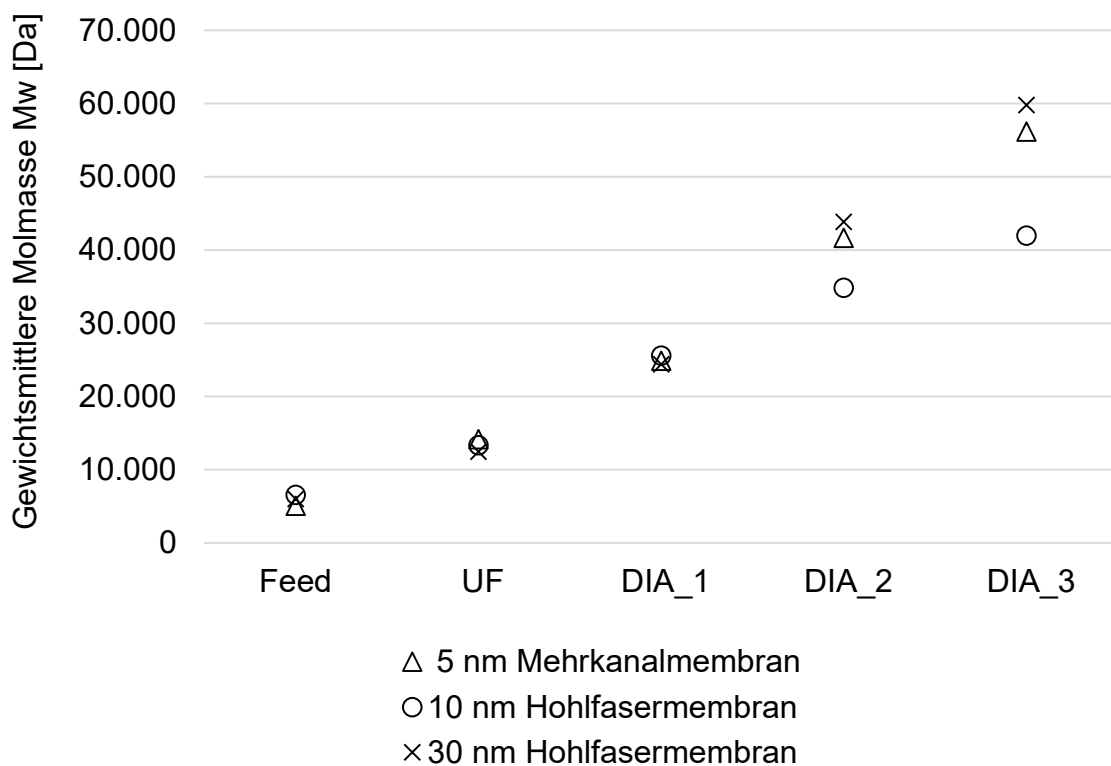


Abbildung 78: Vergleich der Mehrkanal- und Hohlfasermembrane anhand der gewichtsmittleren Molmasse in den einzelnen Filtrationsstufen

Zuletzt wird der Trockengehalt der Retentatproben der verschiedenen Membrane verglichen. In Abbildung 79 ist ersichtlich, dass der Trockengehalt bereits im Feed variiert, da die Kochung der Hackschnitzel nicht zu 100 % reproduzierbar ist. Es zeigen sich ähnliche Ergebnisse für die 5 nm Mehrkanalmembrane und die 30 nm Hohlfasermembrane. Wie bereits erwähnt, werden durch die Filtration mit den 10 nm Hohlfasermembrane höhere Trockengehälte von bis zu 19,72 % erzielt.

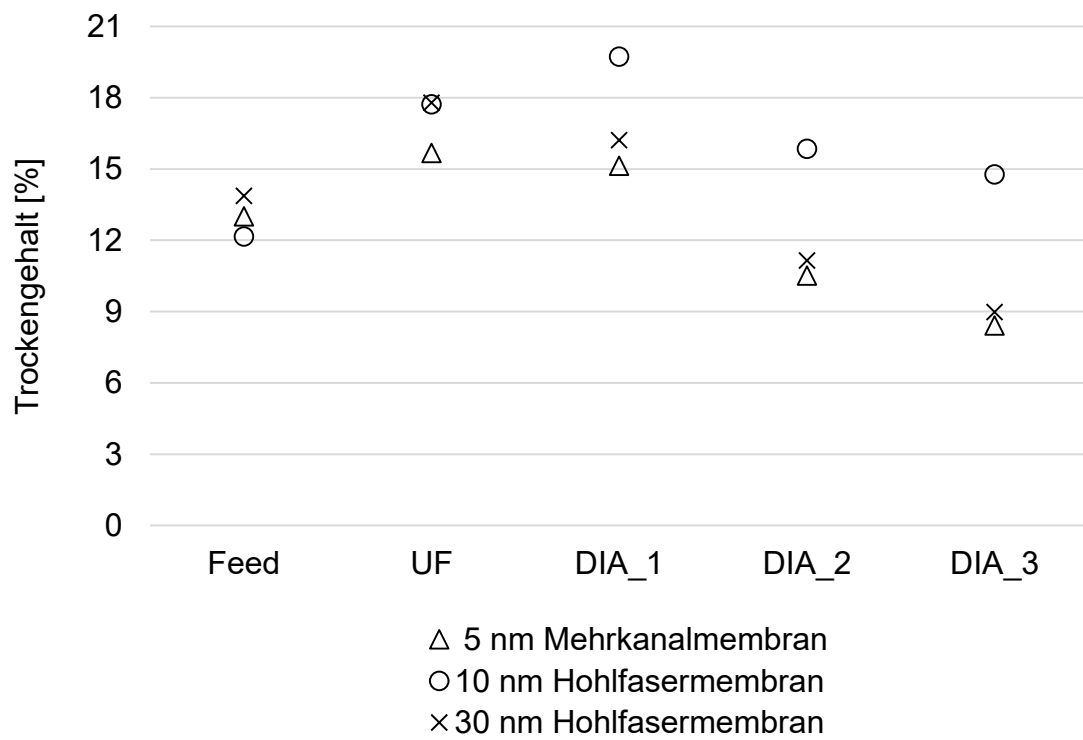


Abbildung 79: Vergleich der Mehrkanal- und Hohlfasermembrane anhand des Trockengehalts in den einzelnen Filtrationsstufen

5.7 Ultrafiltration mit periodischer Rückspülung

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von periodischen Rückspülungen während der Ultrafiltration von Dünnlauge beschrieben. Es wurden 1000 L Dünnlauge des Werks Sappi Gratkorn bei einer Temperatur von 70 °C und einen TMP von 1,85 bar mit 5 nm Mehrkanalmembranen filtriert. Das anfallende Permeat wurde im Permeattank gesammelt und die Entleerregelung für den Permeattank wurde aktiviert. Für die Rückspülung wurde in einem Intervall von 600 Sekunden für eine Dauer von 20 Sekunden mit Permeat rückgespült. Die Membrane können nicht zeitgleich gespült werden, daher erfolgt die Rückspülung sequentiell.

In Abbildung 80 ist der Permeatdurchfluss dargestellt. In regelmäßigen Abständen ist eine Abnahme des Permeatdurchflusses erkennbar. Diese Abnahme kennzeichnet die Rückspülung. Aufgrund der Datenaufzeichnung, welche alle 120 Sekunden stattfindet sind nicht alle Rückspülungen dokumentiert. Der Permeatdurchfluss sinkt im Laufe der Ultrafiltration auf ca. 54 % seines ursprünglichen Durchflusses. Abbildung 81 zeigt den dazugehörigen Retentatdurchfluss. Durch die Permeat Rück-spülungen wird der Trockengehalt im System gesenkt, da Permeat mit niedrigeren Trockengehalt wieder in den Vorlagebehälter gelangt. Die Regelung des Retentat-durchflusses wird dadurch beeinflusst und weist deutliche Schwankungen auf.

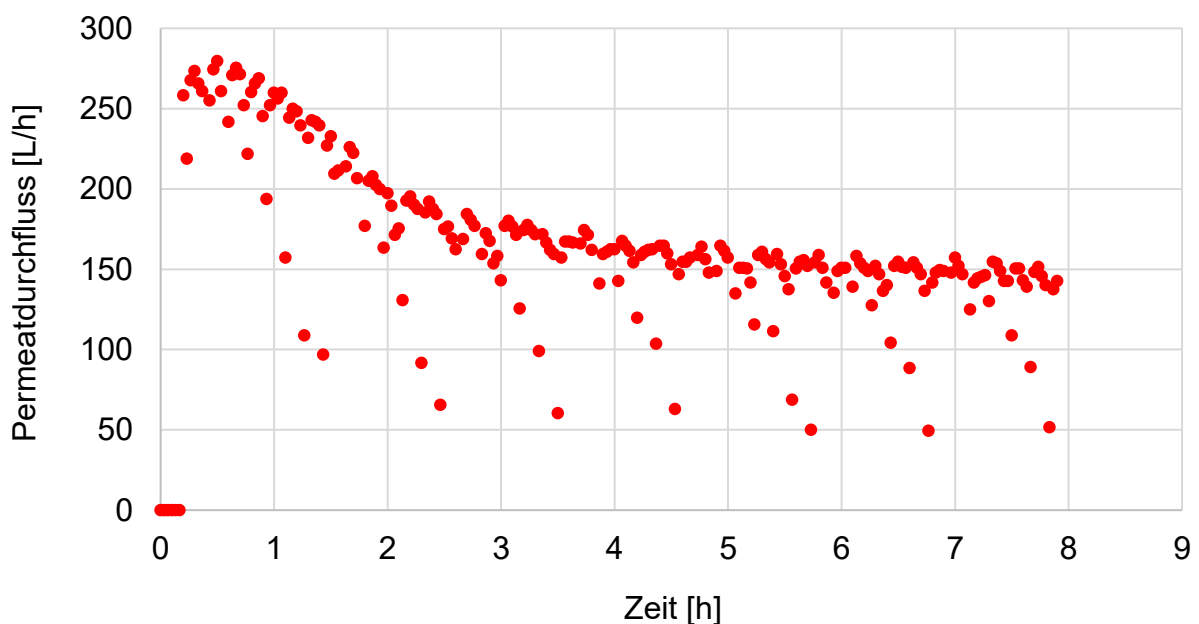


Abbildung 80: Permeatdurchfluss der Ultrafiltration von Dünnlauge mit periodischer Rückspülung

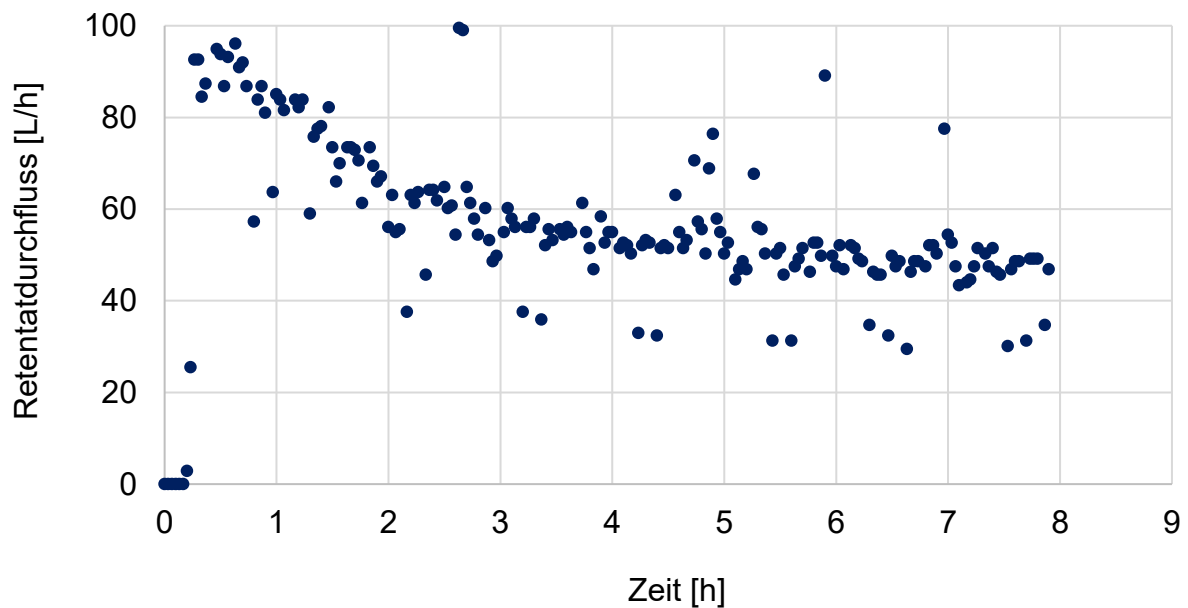


Abbildung 81: Retentatdurchfluss der Ultrafiltration von Dünnlauge mit periodischer Rückspülung

Der Transmembrandruck TMP ist in Abbildung 82 zu sehen. Durch die Rückspülungen wird der TMP von 1,85 bar auf etwa 3,30 bar Gegendruck umgekehrt. Die Rückspülungen werden mit einer eigenen Pumpe durchgeführt. Um Beschädigungen der Membrane zu verhindern ist der Maximaldruck der Membrane bei Rückspülungen zu berücksichtigen.

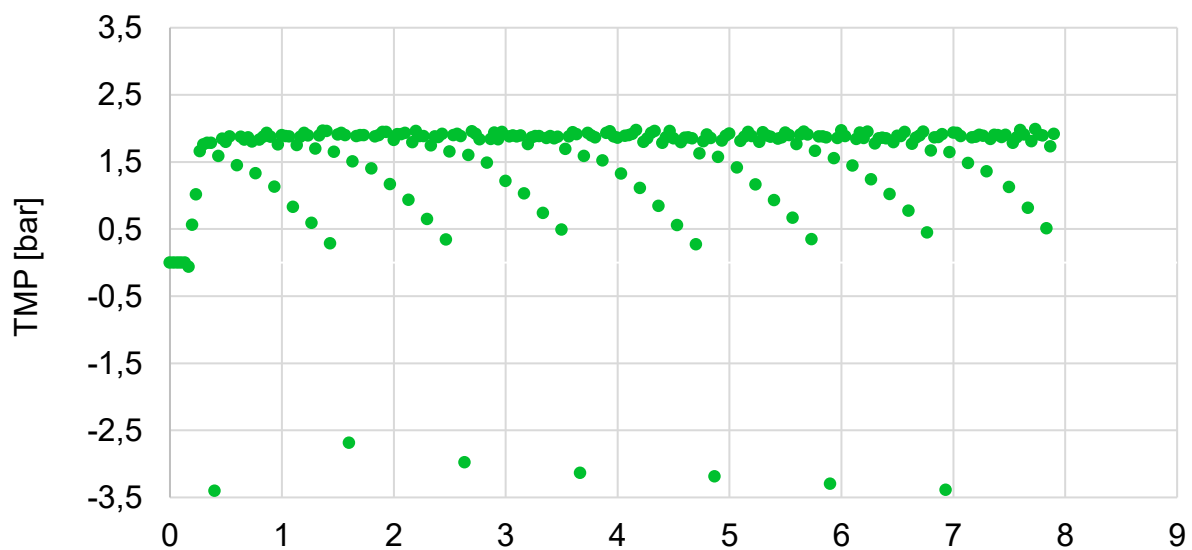


Abbildung 82: Umkehr des TMP bei periodischen Rückspülungen (Intervall von 600 Sekunden, Dauer 20 Sekunden, Rückspülmedium Permeat)

Abbildung 83 zeigt einen Vergleich zwischen der Ultrafiltration von 1000 L Dünnlauge mit bzw. ohne periodischen Rückspülungen. Mit Rückspülen sinkt der Permeatdurchfluss auf 54 %, ohne Rückspülen auf 44 % der ursprünglichen Permeatleistung.

Die Reinigung der Membrane durch Rückspülen ist erfolgreich. Allerdings beträgt die

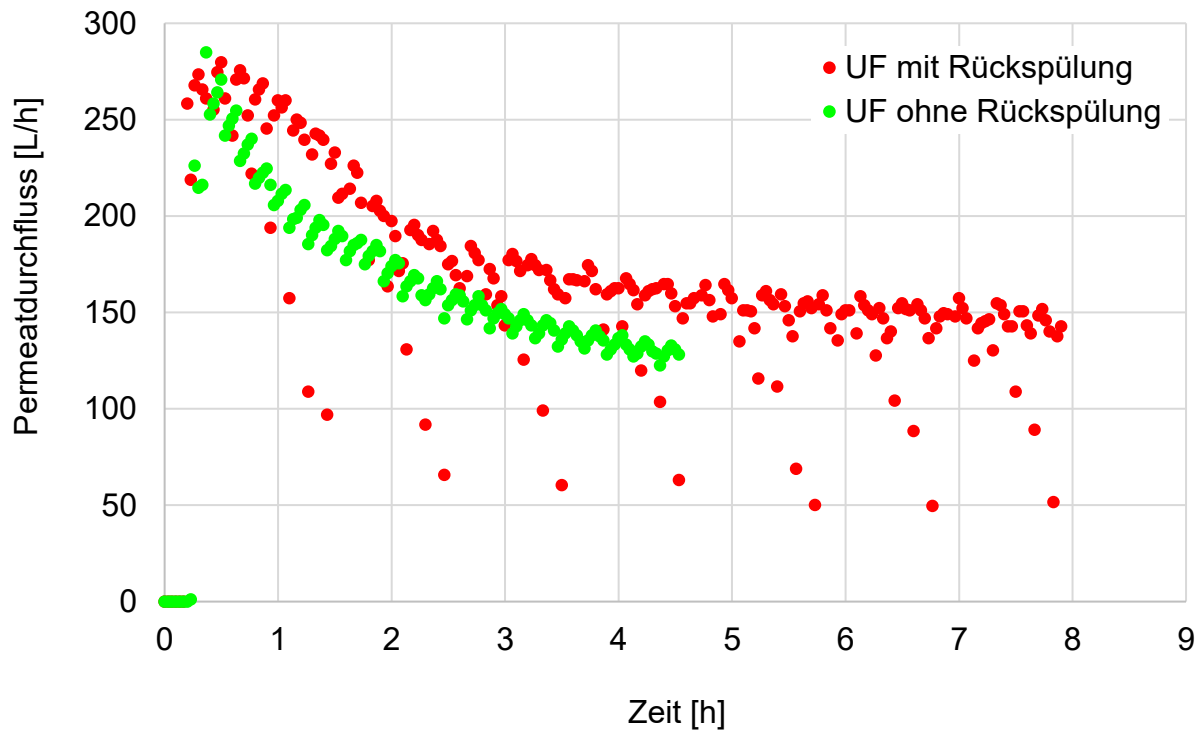


Abbildung 83: Einfluss von periodischen Rückspülungen auf den Permeatdurchfluss bei der Ultrafiltration von Dünnlauge

Dauer der Ultrafiltration mit Rückspülen das 1,75-fache der Ultrafiltration ohne Rückspülen. Die längere Filtrationszeit ergibt sich durch das Wiedereinbringen des Permeats in das System. Diesen Effekt könnte man mit einem größeren Rückspülintervall entgegenwirken, zeitgleich würde man jedoch den Reinigungseffekt des Rückspülens verringern. Aufgrund des geringen Reinigungseffekts und der erhöhten Filtrationszeit ist eine mechanische Reinigung durch Rückspülen für die Filtration von Dünnlauge wirtschaftlich nicht sinnvoll.

5.8 Reinigung

Publikation [28] empfiehlt während der chemischen Reinigung nicht zu filtrieren, die Permeat Ventile sollen demnach geschlossen bleiben oder nur kurzzeitig geöffnet werden (siehe Kapitel 2.1.5.1). Um dies zu überprüfen wurden zweimal 1000 L Dünnlauge ultrafiltriert um die Membrane zu verunreinigen. Danach wurde die Pilotanlage mit dem Reiniger Ultrasil 115 für 2 Stunden gereinigt, einmal mit offenen und einmal mit geschlossenen Permeat Ventilen. Nach der Reinigung wurde ein Test mit entkarboniertem Wasser durchgeführt um den Permeatdurchfluss nach der Reinigung zu überprüfen (Abbildung 84).

Der Permeatdurchfluss nach dem Reinigen mit geöffneten Permeat Ventilen ist sichtlich größer (> 500 L/h) als jener mit geschlossenen Permeat Ventilen (ca. 100 L/h). Die Empfehlung bei geschlossenen Permeat Ventilen zu reinigen, kann für die Ultrafiltration von Dünnlauge nicht bestätigt werden.

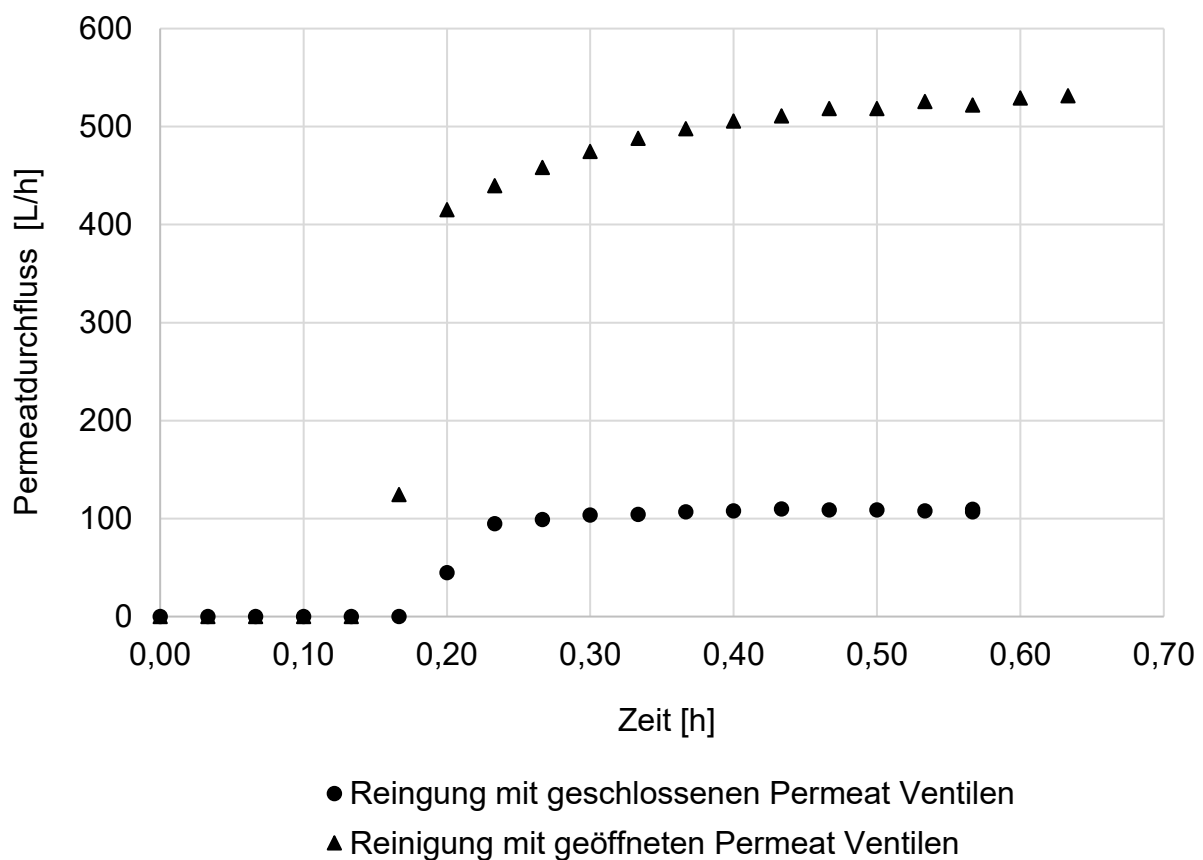


Abbildung 84: Chemische Reinigung mit dem basischen Reiniger Ultrasil 115 mit geschlossenen bzw. geöffneten Permeat Ventilen

6 Zusammenfassung

Die Ultrafiltration bzw. Diafiltration von Dünnlauge aus dem Magnefit-Prozess des Werks Sappi Gratkorn konnte mit der Pilotanlage Olivia 2.0 erfolgreich durchgeführt werden. Die wichtigsten Ergebnisse des Standardversuchs sind in Tabelle 23 dargestellt. So konnte während der Ultrafiltration ein durchschnittlicher Flux von $0,119 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ erreicht werden und die relative Retention in den einzelnen Filtrationsstufen von 18,62 % auf bis zu 63,51 % erhöht werden. Weiters wurde durch die Filtration die gewichtsmittlere Molmasse im Retentat um das 11-fache erhöht.

Tabelle 23: Wichtige Ergebnisse der Standardversuchs FILT_2

	Flux [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$]	Rel. Retention [%]	Mw [Da]	Trockengehalt [%]	Aschegehalt [% _{TS}]
Feed			5077	13,00	12,24
UF	0,119	18,62	14158	15,67	9,95
DIA 1	0,090	27,30	24849	15,13	7,02
DIA 2	0,108	47,78	41672	10,51	5,04
DIA 3	0,108	63,51	56183	8,41	4,60

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass der Filtrationsprozess nicht nur für Dünnlauge des Werks Sappi Gratkorn, sondern auch für die Dünnlauge des Werks Sappi Stockstadt, welche durch das saure Sulfit-Verfahren entsteht, durchführbar ist. Die Produkteigenschaften (Trockengehalt und Molmasse im Retentat) der beiden Einsatzmedien sind jedoch aufgrund der anderen Zellstoffkochung unterschiedlich.

Aus den Ergebnissen des Langzeitversuchs, bei dem die doppelte Menge an Dünnlauge verwendet wurde geht hervor, dass die Filtration durch Verunreinigungen an der Membranoberfläche stark beeinflusst wird. Der Permeatdurchfluss sinkt durch die erhöhte Belastung der Membrane auf 33 % der ursprünglichen Permeatleistung. Reinigungen während des Filtrationsprozesses sind notwendig, um den Filtrationsprozess fortführen zu können.

Um die Filtrationsleistung der $\varnothing 5 \text{ nm}$ Mehrkanalmembrane beurteilen zu können wurde ein Vergleich mit Hohlfasermembranen ($\varnothing 10 \text{ nm}$ und $\varnothing 30 \text{ nm}$) durchgeführt.

Die höchste durchschnittliche Molmasse im Retentat konnte mit den Ø 30 nm Hohlfasermembranen erreicht werden. Die Ø 10 nm Hohlfasermembrane erzielen die höchste relative Retention von über 80 %, haben dabei aber die geringste Permeabilität ($0,049 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ in der UF).

Da die Reinigung der Membrane eine entscheidende Rolle spielt wurde der Einfluss periodischer Rückspülungen untersucht. Es ist hervorgegangen, dass Rückspülungen einen positiven Reinigungseffekt erzielen. Dieser Reinigungseffekt ist jedoch mit einer Verlängerung der Filtrationszeit verbunden. Ein Prozess mit periodischer Rückspülung kann daher für die Ultrafiltration von Dünnlauge nicht empfohlen werden.

7 Anhang

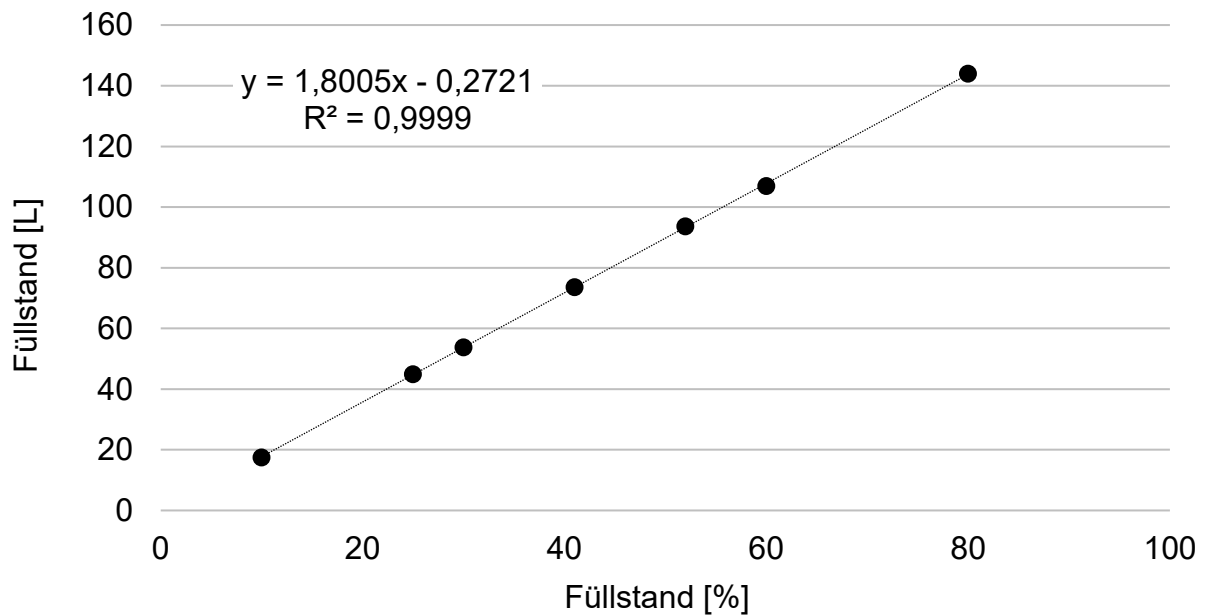


Abbildung 85: Füllstand im Vorlagebehälter in [%] und [L]

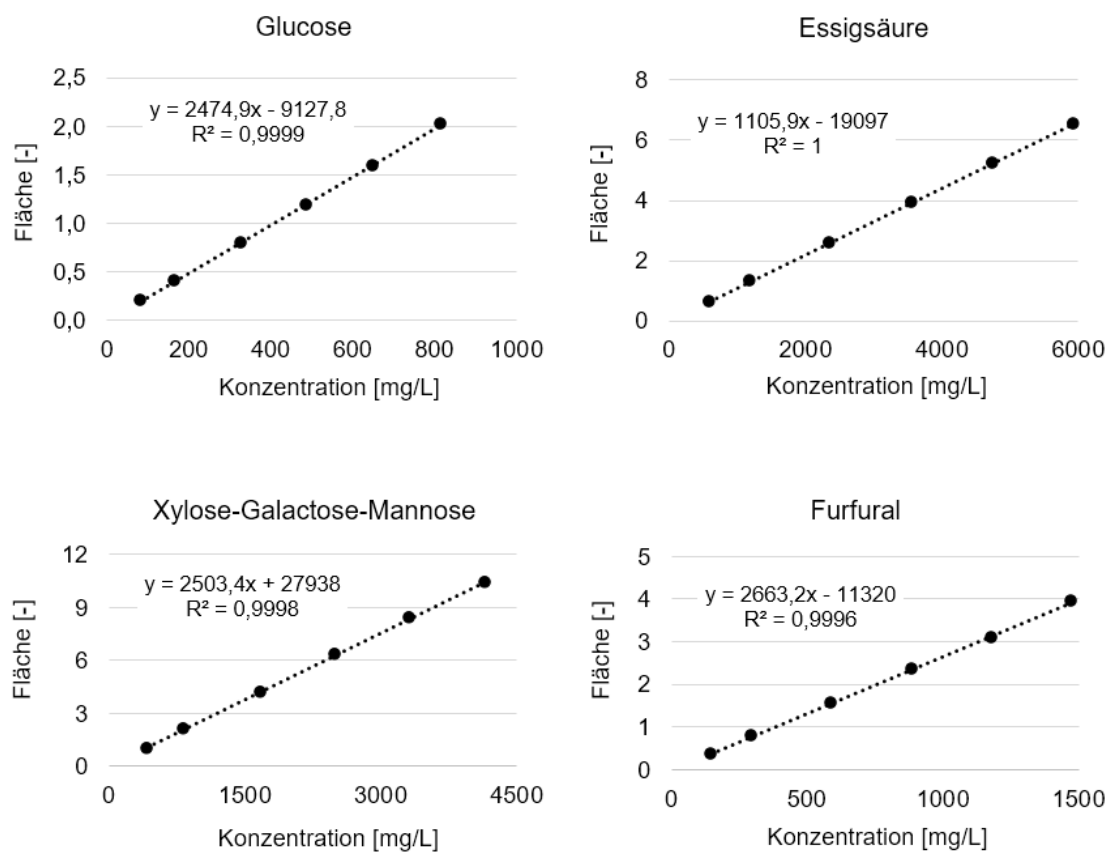


Abbildung 86: Kalibrationsgerade zur Bestimmung von Glucose, Essigsäure, Xylose-Galactose-Mannose und Furfural (HPLC)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: (a) Schematische Darstellung einer Holzzellwand [2], (b) Vernetzung von Zellulose, Hemizellulose und Lignin in Holz [4].....	2
Abbildung 2: β -D-Glucopyranose.....	2
Abbildung 3: Basisbausteine des Lignins: <i>p</i> -Coumaryl, Coniferyl- und Sinapyl-Alkohol, nach [5].....	4
Abbildung 4: Zellstoffherstellung im Werk Sappi Gratkorn [1].....	7
Abbildung 5: Modellstruktur von Weichholz Lignosulfonat [3], [9] (Adler)	9
Abbildung 6: Ansatz des bioökonomischen Kreislaufs des SUSFERT-Projekts [11]	11
Abbildung 7: Klassifizierung von Membranen [12], [13] (Rautenbach)	13
Abbildung 8: (Links) FESEM Aufnahme einer asymmetrischen TiO ₂ UF-Membran auf einer Aluminium Trägerschicht [15], (Rechts) SEM Aufnahme einer symmetrischen Keramikmembran [16]	14
Abbildung 9: Reihenschaltung von Membranmodulen (oben), Parallelschaltung von Membranmodulen (unten) [12]	15
Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Dead-End Filtration (oben) und einer Cross-Flow-Filtration [18] (Ceramic M.).....	16
Abbildung 11: Stofftransport in Membranen [20], [21]	17
Abbildung 12: Darstellung des Konzentrationsverlaufs einer porösen Membran (links) und einer dichten Membran (rechts) [12], [19]	19
Abbildung 13: Vergleich des MWCO einer realen und einer idealen Membran [25].	20
Abbildung 14: Permeatfluss als Funktion der Konzentration im Feed für verschiedene Überströmgeschwindigkeiten ($v_1 < v_2 < v_3$) [24].....	21
Abbildung 15: (Links) Permeatdurchfluss in Abhängigkeit des TMPs für verschiedene Konzentrationen ($C_1 < C_2 < C_3 < C_4$) und Wasser [24], (Rechts) Schematische Darstellung einer Membran mit Gelschicht und Konzentrationspolarisation. C_b	

Bulkkonzentration, C_m Konzentration an Membranoberfläche, C_p	
Permeatkonzentration, J_p Permeatfluss [26]	23
Abbildung 16: Permeatfluss über die Zeit mit regelmäßigen Reinigungszyklen [27]	24
Abbildung 17: Schematische Darstellung der mechanischen Rückspülung: (Links) Ablagerungen entstehen während der UF; (Rechts) Mechanische Reinigung [24] ..	25
Abbildung 18: Verteilung des Molekulargewichts von reinem Lignosulfonat (PLS) und kommerziellem Lignosulfonat [7]	26
Abbildung 19: MWCO-Kurven (1) Membran ohne Gelschicht, (2) Membran mit Gelschicht [30]	27
Abbildung 20: Einflussfaktoren auf die Lignin-Ausbeute: Membran Cut-Off, TMP und Feed Konzentration [33]	28
Abbildung 21: Gay-Lussac Pyknometer der Firma Paul Marienfeld [34]	29
Abbildung 22: Feststoffanteil einer Retentatprobe (links) und einer Permeatprobe (rechts) nach der Trocknung	30
Abbildung 23: Zusammenhang zwischen Dichte und Trockengehalt der Dünnlauge	31
Abbildung 24: Dünnlauge Sappi Gratkorn (CAS-Nr. 8061-54-9 Magnesium Lignosulfonat)	35
Abbildung 25: Furan-2-Carbaldehyd (CAS-Nr. 98-01-1)	36
Abbildung 26: Hydroxymethylfurfural (CAS-Nr: 67-47-0)	36
Abbildung 27: Pilotanlage Olivia mit Mehrkanalmembrane; A = Vorlagebehälter, B= Membrane, C = Schaltschrank, D = Computer	38
Abbildung 28: Bedienoberfläche der Pilotanlage Olivia 2.0 der Firma OSMO im Visualisierungsprogramm VisAM	39
Abbildung 29: Wasserwertkurve der 5 nm Membrane (Firma <i>atech</i>); Füllstand = 70 %, TMP = 1,85 bar, Gesamtfilterfläche = 1,768 m ²	42
Abbildung 30: Mehrkanalmembrane der Firma <i>atech GmbH</i> (A), Hohlfasermembrane der Firma <i>Mann + Hummel</i> (B und C)	43

Abbildung 31: Wasserwertkurve der 10 nm bzw. 30 nm Membran (Firma <i>Mann + Hummel</i>); Füllstand = 70 %, TMP = 1,85 bar, Gesamtfilterfläche = 0,74 m ²	44
Abbildung 32: Dünnlauge in Industrial Bulk Containern.....	46
Abbildung 33: Feed-, Permeat- und Retentatprobe (von links nach rechts) der Ultrafiltrationsstufe	48
Abbildung 34: Zeitliche Veränderung des Trockengehalts im Permeat und des Permeatdurchflusses während der Ultrafiltration von 1000 L Dünnlauge	49
Abbildung 35: Zeitliche Veränderung des Trockengehalts im Retentat und des Retentatdurchflusses während der Ultrafiltration von 1000 L Dünnlauge	49
Abbildung 36: Permeatdurchfluss bei der Ultrafiltration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei T = 70 °C und TMP = 1,85 bar mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_2)	52
Abbildung 37: Retentatdurchfluss bei der Ultrafiltration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei T = 70 °C und TMP = 1,85 bar mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_2)	53
Abbildung 38: TMP und CFV bei der Ultrafiltration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei T = 70 °C mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_2)	54
Abbildung 39: Permeatdurchfluss bei Diafiltration 1-3 von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei T = 70 °C mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_2)	54
Abbildung 40: Permeatdurchfluss der Standardversuche FILT_1 und FILT_2 von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei T = 70 °C mit 5 nm Mehrkanalmembrane	55
Abbildung 41: Veränderung des Trockengehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_2)	56
Abbildung 42: Veränderung des Aschegehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_2)	57
Abbildung 43: Veränderung der Dichte im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_2)	58
Abbildung 44: Schematische Versuchsdarstellung für die Gesamtbilanz	59

Abbildung 45: Molekülmassenverteilung der Feed- und Retentatproben des Versuchs FILT_2 erstellt durch Gelpermeations-Chromatographie.....	62
Abbildung 46: Statistische Mittelwerte der Molmasse und Polydispersitätsindex des Standardversuchs (FILT_2).....	63
Abbildung 47: Permeatdurchfluss bei der Ultrafiltration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei $T = 70\text{ °C}$ und $TMP = 1,85\text{ bar}$ mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_3)	64
Abbildung 48: Permeatdurchfluss bei der Filtration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) bei $T = 70\text{ °C}$ und $TMP = 1,85\text{ bar}$ mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_3).....	65
Abbildung 49: Veränderung des Trockengehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_3)	66
Abbildung 50: Veränderung des Aschegehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_3)	67
Abbildung 51: Veränderung der Dichte im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_3)	67
Abbildung 52: Molekülmassenverteilung der Feed und Retentatproben des Versuchs FILT_3 erstellt durch Gelpermeations-Chromatographie.....	70
Abbildung 53: Statistische Mittelwerte der Molmasse und Polydispersitätsindex der Feed bzw. Retentatproben des Langzeitversuchs (FILT_3)	71
Abbildung 54: Gemessene und berechnete Glucose-Konzentration des Feeds und des Retentats in den Stufen des Filtrationsprozessen.....	72
Abbildung 55: Gemessene und berechnete Xylose-Galactose-Mannose-Konzentration des Feeds und des Retentats in den Stufen des Filtrationsprozessen	73
Abbildung 56: Gemessene und berechnete Essigsäure-Konzentration des Feeds und des Retentats in den Stufen des Filtrationsprozessen.....	74
Abbildung 57: Permeatdurchfluss bei der Filtration von Dünnlauge (Sappi Stockstadt) bei $T = 70\text{ °C}$ und $TMP = 1,85\text{ bar}$ mit 5 nm Mehrkanalmembrane (FILT_4).....	75

Abbildung 58: Vergleich des Permeatdurchflusses der Versuche FILT_2 und FILT_4 mit den unterschiedlichen Eingangsströmen: Dünnlauge SAPPI Gratkorn und Dünnlauge SAPPI Stockstadt.....	76
Abbildung 59: Veränderung des Trockengehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_4).....	77
Abbildung 60: Veränderung des Aschegehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_4).....	78
Abbildung 61: Veränderung der Dichte im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_4).....	79
Abbildung 62: Molekülmassenverteilung der Feed- und Retentatproben des Versuchs FILT_4 erstellt durch Gelpermeations-Chromatographie.....	82
Abbildung 63: Statistische Mittelwerte der Molmasse und Polydispersitätsindex des Versuchs FILT_4.....	83
Abbildung 64: Permeatdurchfluss während der Filtration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) mit den 10 nm Hohlfasermembranen bei T = 70 °C und TMP = 1,9 bar (FILT_5).....	84
Abbildung 65: Veränderung des Trockengehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_5).....	85
Abbildung 66: Veränderung des Aschegehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_5).....	86
Abbildung 67: Veränderung der Dichte im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_5).....	87
Abbildung 68: Molekülmassenverteilung der Feed- und Retentatproben des Versuchs FILT_5 erstellt durch Gelpermeations-Chromatographie.....	89
Abbildung 69: Statistische Mittelwerte der Molmasse und Polydispersitätsindex der Feed bzw. Retentatproben des Langzeitversuchs (FILT_5).....	90
Abbildung 70: Permeatdurchfluss bei der Filtration von Dünnlauge (Sappi Gratkorn) mit den 30 nm Hohlfasermembranen bei T = 70 °C und TMP = 1,9 bar (FILT_6)....	91

Abbildung 71: Veränderung des Trockengehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_6)	92
Abbildung 72: Veränderung des Aschegehalts im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_6)	93
Abbildung 73: Veränderung der Dichte im Retentat bzw. Permeat in den einzelnen Filtrationsstufen (Versuch FILT_6)	94
Abbildung 74: Molekülmassenverteilung der Feed- und Retentatproben des Versuchs FILT_6 erstellt durch Gelpermeations-Chromatographie.....	96
Abbildung 75: Statistische Mittelwerte der Molmasse und Polydispersitätsindex der Feed bzw. Retentatproben des Langzeitversuchs (FILT_6)	97
Abbildung 76: Vergleich der Mehrkanal- und Hohlfasermembrane anhand der Permeabilität in den einzelnen Filtrationsstufen	98
Abbildung 77: Vergleich der Mehrkanal- und Hohlfasermembrane anhand der relativen Retention in den Filtrationsstufen UF, DIA_1, DIA_2 und DIA_3	99
Abbildung 78: Vergleich der Mehrkanal- und Hohlfasermembrane anhand der gewichtsmittleren Molmasse in den einzelnen Filtrationsstufen	100
Abbildung 79: Vergleich der Mehrkanal- und Hohlfasermembrane anhand des Trockengehalts in den einzelnen Filtrationsstufen.....	101
Abbildung 80: Permeatdurchfluss der Ultrafiltration von Dünnlauge mit periodischer Rückspülung.....	102
Abbildung 82: Umkehr des TMP bei periodischen Rückspülungen (Intervall von 600 Sekunden, Dauer 20 Sekunden, Rückspülmedium Permeat)	103
Abbildung 81: Retentatdurchfluss der Ultrafiltration von Dünnlauge mit periodischer Rückspülung.....	103
Abbildung 83: Einfluss von periodischen Rückspülungen auf den Permeatdurchfluss bei der Ultrafiltration von Dünnlauge	104
Abbildung 84: Chemische Reinigung mit dem basischen Reiniger Ultrasil 115 mit geschlossenen bzw. geöffneten Permeat Ventilen	105

Abbildung 85: Füllstand im Vorlagebehälter in [%] und [L]	108
Abbildung 86: Kalibrationsgerade zur Bestimmung von Glucose, Essigsäure, Xylose- Galactose-Mannose und Furfural (HPLC)	108

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung von Fichte, Buche und Birke [1].....	1
Tabelle 2: Vergleich von ungebleichtem Magnefit-Zellstoff und saurem Sulfit-Zellstoff (Fichte) [1]	6
Tabelle 3: Eigenschaften von Lignin bei unterschiedlichen Zellstoffaufschlüssen [6], [7]	8
Tabelle 4: Membranverfahren mit Transmembrandruck und Anwendungsfeldern [12]	12
Tabelle 5: GPC Daten	33
Tabelle 6: HPLC Daten.....	33
Tabelle 7: Dünnlauge Gratkorn und Dünnlauge Stockstadt im Vergleich	37
Tabelle 8: Technische Daten der Pilotanlage Olivia	38
Tabelle 9: Standardeinstellungen im Produktionsmodus der Pilotanlage Olivia 2.0 .	40
Tabelle 10: Membrane im Überblick.....	41
Tabelle 11: Versuchsübersicht	45
Tabelle 12: Reinigungsmittel (pH-Bereich, Komponenten und Konzentration).....	51
Tabelle 13: Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen (Versuch FILT_2)	60
Tabelle 14: Kennzahlen zur Beschreibung der Filtration (Versuch FILT_2)	61
Tabelle 15: Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen (Versuch FILT_3)	68
Tabelle 16: Kennzahlen zur Beschreibung der Filtration des Langzeitversuchs (FILT_3).....	69
Tabelle 17: Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen (Versuch FILT_4)	80

Tabelle 18: Kennzahlen zur Beschreibung der Filtration des Langzeitversuchs (FILT_4).....	81
Tabelle 19: Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen (Versuch FILT_3)	88
Tabelle 20: Kennzahlen zur Beschreibung der Filtration des Versuchs FILT_5	88
Tabelle 21: Gesamtmassen-, Trockenmassen- und Aschebilanzen (Versuch FILT_6)	95
Tabelle 22: Kennzahlen zur Beschreibung der Filtration des Versuchs FILT_6	95
Tabelle 23: Wichtige Ergebnisse der Standardversuchs FILT_2	106

Literatur

- [1] Schulungsunterlagen Zellstofferzeugung - Sappi Gratkorn, *Grundschulung Zellstofferzeugung*.
- [2] *Wood chemistry and wood biotechnology*, Pulp and paper chemistry and technology, Vol. 1 (Eds: M. Ek), de Gruyter, Berlin **2009**.
- [3] U. Schmitt, G. Koch, R. Lehnen, *Wood: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2013**.
- [4] M. Ragnar, G. Henriksson, M. Lindström, M. Wimby, J. Blechschmidt, S. Heinemann, *Pulp: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2014**.
- [5] B. Saake, R. Lehnen, *Lignin. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2007**.
- [6] J. White, J. Holladay, J. Bozell, D. Johnson, *Top Value-Added Chemicals from Biomass: Volume II-Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin 2007*, *Biomass Fuels*, 2.
- [7] A. G. Vishtal, A. Kraslawski, *BioResources* **2011**, 6 (3), 3547 – 3568.
DOI: 10.15376/biores.6.3.3547-3568.
- [8] M. Yan, D. Yang, Y. Deng, P. Chen, H. Zhou, X. Qiu, *Influence of pH on the behavior of lignosulfonate macromolecules in aqueous solution 2010*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 371 (1-3), 50 – 58.
- [9] E. Adler, *Wood Sci. Technol.* **1977**, 11 (3), 169 – 218.
DOI: 10.1007/BF00365615.
- [10] D. Humpert, M. Ebrahimi, P. Czermak, *Membranes* **2016**, 6 (3).
DOI: 10.3390/membranes6030042.
- [11] *SUSFERT – DEVELOPING MULTIFUNCTIONAL FERTILISERS FOR PHOSPHORUS AND IRON SUPPLY*,
<https://www.susfert.eu/%20und%20https://www.susfert.eu/wp-content/uploads/2018/05/SUSFERT-1-pager-GERMAN.pdf> **09.07.19**.
- [12] *Membrantechnik für die Abwasserreinigung*, 2nd ed., Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen, Vol. 1 (Eds: J. Pinnekamp, H. Friedrich), FiW-Verl., Aachen **2006**.

- [13] R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Chemische Technik / Verfahrenstechnik, Springer, Berlin, Heidelberg **1997**.
- [14] M. Ebrahimi, N. Busse, S. Kerker, O. Schmitz, M. Hilpert, P. Czermak, *Membranes* **2015**, 6 (1). DOI: 10.3390/membranes6010007.
- [15] S. Benfer, P. Árki, G. Tomandl, *Ceramic Membranes for Filtration Applications— Preparation and Characterization* **2004**, *Adv. Eng. Mater.*, 6 (7), 495 – 500.
- [16] A. A. Vasiliev, A. S. Lipilin, A. M. Mozalev, A. S. Lagutin, A. V. Pisliakov, N. P. Zaretskiy, N. N. Samotaev, A. V. Sokolov, in *Gas sensors based on MEMS structures made of ceramic ZrO₂/Y₂O₃ material*, SPIE Proceedings (Eds: U. Schmid, J. L. Sánchez-Rojas, M. Leester-Schaedel), SPIE **2011**.
- [17] G. Foley, *Membrane filtration: A problem solving approach with MATLAB*, Cambridge Univ. Press, Cambridge **2013**.
- [18] K. Li, *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK **2007**.
- [19] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3rd ed., VDI-Buch, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2007**.
- [20] *Advances in membrane technologies for water treatment: Materials, processes and applications*, Woodhead publishing series in energy, Vol. 75 (Eds: A. B. Basile, A. Cassano, N. K. Rastogi), Elsevier/WP Woodhead Publ, Amsterdam **2015**.
- [21] J. D. Seader, E. J. Henley, J. Wiley, *Chemical Engineering Research and Design* **1998**, 78 (5). DOI: 10.1016/S0263-8762(00)71959-9.
- [22] E. Walitza, N. Stroh, H. Brunner, *Synthetische Membranen: Stofftransport, Herstellung, Verwendung* **2002**, *CLB Chemie in Labor und Biotechnik*, Heft 6/2002, 208 – 216.
- [23] W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu, *Pure and Applied Chemistry* **1996**, 68 (7), 1479 – 1489. DOI: 10.1351/pac199668071479.
- [24] C. Charcosset, in *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceuticals* (Eds: C. Charcosset), Elsevier Science. Burlington **2012**.

- [25] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, *An introduction to membrane science and technology*, Institute on Membrane Technology, Rende **2006**.
- [26] J. Fernández-Rodríguez, X. Erdocia, F. Hernández-Ramos, M. G. Alriols, J. Labidi, in *Separation of functional molecules in food by membrane technology* (Eds: C. Galanakis), Academic Press, London **2019**.
- [27] *Separation of functional molecules in food by membrane technology* (Eds: C. Galanakis), Academic Press, London **2019**.
- [28] R. Krack, in *Membrane technology in water and wastewater treatment: [papers presented at the International Conference on Membrane Technology in Water and Wastewater Treatment held at Lancaster University from the 27th - 29th March 2000]*, Special publications / Royal Society of Chemistry, Vol. 249 (Eds: P. Hillis), Royal Society of Chemistry, Cambridge **2000**.
- [29] E. Drioli, L. Giorno, *Encyclopedia of membranes* **2016**.
- [30] P. K. Bhattacharya, R. K. Todi, M. Tiwari, C. Bhattacharjee, S. Bhattacharjee, S. Datta, *Studies on ultrafiltration of spent sulfite liquor using various membranes for the recovery of lignosulphonates* **2005**, *Desalination*, 174 (3), 287 – 297.
- [31] J. Fernández-Rodríguez, A. García, A. Coz, J. Labidi, *Separation and Purification Technology* **2015**, 152, 172 – 179. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.017.
- [32] E. A. Tsapiuk, M. T. Bryk, M. I. Medvedev, V. M. Kochkodan, *Journal of Membrane Science* **1989**, 47 (1-2), 107 – 130. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80863-7.
- [33] A. Toledano, A. García, I. Mondragon, J. Labidi, *Separation and Purification Technology* **2010**, 71 (1), 38 – 43. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.10.024.
- [34] Paul Marienfeld GmbH & Co. KG, *Pyknometer nach Gay-Lussac*, Germany, [https:// www.marienfeld-superior.com/pyknometer-nach-gay-lussac.html](https://www.marienfeld-superior.com/pyknometer-nach-gay-lussac.html) (21.08.2019).

