

**Polyelektrolyt-Multischichtmembranen
für Pervaporation, Dialyse,
Nanofiltration und Reversosmose**

Inaugural – Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Ali Toutianoush

aus Teheran

Köln 2003

Berichterstatter: Prof. Dr. B. Tieke
Prof. Dr.-Ing. B. Koglin

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2003

Etwas zu wissen ist nicht genug, man muß es auch anwenden.

Etwas zu wollen ist nicht genug, man muß es auch tun.

J . W. von Goethe

In Liebe meinen Kindern Nilufar & Arwin gewidmet.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. Tieke in der Zeit von Februar 1999 bis Dezember 2002 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Mein Dank gilt allen, die auf vielfältige Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. B. Tieke danke ich sehr herzlich für das interessante und aktuelle Thema, für die im großem Maße im Rahmen der wissenschaftlichen Untersuchungen gewährte Freiheit und für die ständige Diskussionsbereitschaft und Betreuung während meiner Promotion.

Dem Leiter der feinmechanischen Werkstatt des Instituts, Herrn H. Metzner, und seinen Mitarbeitern danke ich für den Bau der Reversosmoseanlage und für die stets schnelle Hilfe bei der Lösung technischer Probleme.

Herrn Dr. A. Hübner, Sulzer Chemtech GmbH, Neunkirchen, danke ich für die Überlassung der Trägermembran.

Mein Dank gilt weiterhin BASF, Ludwigshafen für die Übersendung des Poly(vinylamin).

Herrn Dr. G. Hörpel und Herrn Dr. C. Hying, Creavis GmbH, Marl, danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen eines Teilprojektes.

Der DFG danke ich für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen der Projekte Ti 219/3-3 und /3-4.

Frau B. Feist bin ich sehr dankbar für die Anfertigung einiger Abbildungen und für die Mitteilung vieler hilfreicher Tips.

Den ehemaligen und jetzigen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonders, Herrn Dr. L. Krasemann, Herrn Dr. D. Pawlowski, Herrn Dr. Th. Beyerlein, Herrn Dr. W. Jin, Herrn Dipl.-Chem. M. Pyrasch, Frau Dipl.-Ing. J. Schnepf bin ich für viele, nicht nur fachspezifische Diskussionen, und gemeinsam überwundene Höhe- und Tiefpunkte sehr verbunden. Herrn Dipl.-Chem. W. Groß möchte ich für die Hilfe bei Problemen mit dem Computer danken.

Auch außerhalb meiner wissenschaftlichen Arbeit habe ich vielerlei Unterstützung erhalten:

Frau Dr. J Wölk danke ich für viele schöne und interessante Gespräche. Herrn Dr. G. Hoyer und Frau Dipl.-Chem. B. Grau danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit. Danken möchte ich auch allen meinen Freunden Herrn Dipl.-Chem. Dj. Amirbeygi, Herrn Dipl.-Chem. J. Mehrabani, Herrn Dipl.-Chem. A. Panahandeh, Herrn M. Parsakhou und die Familie Pauli, die in gewisser Weise auch dazu beigetragen haben, daß diese Arbeit gelingen konnte.

Ein besonders großer Dank an meine Eltern Akbar Toutianoush und Mansureh Fazlollah und meine Freunde Heidi und Peter von Wedemeyer, die mich immer in jeder Hinsicht unterstützt haben.

Meinen Kindern Nilufar und Arwin danke ich herzlich für ihre Unterstützung und vor allem für ihre Geduld.

Sollte ich dabei jemanden vergessen, so möge man es mir nachsehen.

Abstract

A good membrane is characterized by a high flux and a good separation capability. Either property can be combined by the preparation of so-called composite membranes consisting of a very thin dense separation layer and a thick, highly porous supporting membrane. In this work the membranes were prepared by the layer-by-layer technique, i.e. by alternating sequential adsorption of cationic and anionic polyelectrolytes on a porous PAN/PET membrane. Highly charged polyelectrolytes were used such as Poly(ethylenimine) and poly(vinylamine) as cationic polyelectrolytes, and poly(vinyl sulfonate), poly(vinylsulfate) and poly(acrylate) as anionic polyelectrolytes.

The sequential adsorption of the oppositely charged polyelectrolytes results in the formation of a dense, nanoporous network structure of the corresponding polyelectrolyte complex. Studying alcohol/water separation under pervaporation conditions, it is demonstrated that the membranes are highly permeable for water molecules, and only little permeable for alcohol molecules. The less hydrophilic the compound, the lower the permeability across the membrane. It is found that tert-butanol/water mixtures are more efficiently separated than propanol/water or ethanol/water mixtures. For feed compositions with more than 3 wt.% water, the water concentration in the permeate is always 99.9 wt.% or higher.

Due to the alternating sequence of cationic and anionic layers, the polyelectrolyte multilayer membranes exhibit a multi-bipolar character. As a consequence, permeating ions in aqueous solution receive a strong Donnan rejection at equally charged layers, the rejection being strongest for the ions of highest charge density. As a consequence, high selectivities in the transport of Na^+ and Mg^{2+} , or Cl^- and SO_4^{2-} ions are observed, for example. Pressure-driven transport of ions, i.e. under nanofiltration- or reverse osmosis conditions was also studied. At low pressure of 5 bar the membranes exhibit a rejection of 85 % for sodium chloride and about 90 % for sodium sulfate. With increasing pressure the ion rejection increases until at 40 bar 93.5 and 98.5 % are reached for the two salts, respectively. Magnesium chloride and sulfate are completely rejected independent from the applied pressure. Thus the membranes are well suited for water softening and desalination applications.

Abstract

Eine gute Membran zeichnet sich durch eine hohe Flußrate und gute Trenneigenschaften aus. Diese Eigenschaften können bei der Herstellung sog. Kompositmembranen, die aus einer sehr dünnen, dichten Trennschicht und einer dicken, porösen Trägermembran aufgebaut sind, kombiniert werden. In dieser Arbeit wurden die Membranen mit Hilfe der Schicht-für-Schicht-Absorptionstechnik hergestellt, d.h. durch alternierende sequentielle Adsorption von kationischen und anionischen Polyelektrolyten an einer porösen PAN/PET-Membran. Es wurden hochgeladene Polyelektrolyte wie Poly(ethylenimin) und Poly(vinylamin) als kationische und Poly(vinylsulfonat), Poly(vinylsulfat) und Poly(acrylat) als anionische Polyelektrolyte verwendet.

Die sequentielle Adsorption der entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyte führt zur Bildung einer dichten nanoporösen Netzwerkstruktur des Polyelektrolyt-Komplexes. Durch die Untersuchung der Alkohol/Wasser-Trennung unter Pervaporationsbedingungen konnte gezeigt werden, dass die Membranen in hohem Masse durchlässig für Wasser und kaum durchlässig für Alkohole sind. Je weniger hydrophil die Verbindung ist, desto geringer ist auch die Permeation durch die Membran. Es wurde gezeigt, daß t-Butanol/Wasser-Gemische effizienter getrennt werden als Propanol/Wasser- oder Ethanol/Wasser-Gemische. Feed-Lösungen mit einem Wassergehalt von mehr als 3 % ergeben immer ein Permeat mit einem Wassergehalt von mindestens 99.9 %.

Aufgrund der alternierenden Abfolge von kationischen und anionischen Schichten weist die Polyelektrolyt-Multischicht-Membran einen multi-bipolaren Charakter auf. Als Folge hiervon erfahren die durchdringenden Ionen in wäßriger Lösung eine starke Donnan-Abstoßung bei gleichartig geladenen Schichten, wobei diejenigen Ionen mit der größten Ladungsdichte auch die größte Abstoßung erfahren. Hieraus resultiert die große Selektivität, die man beispielsweise beim Transport von Na^+ und Mg^{2+} oder Cl^- und SO_4^{2-} beobachtet. Der druckgetriebene Transport von Ionen unter Bedingungen, die der Nanofiltration oder der Reversosmose entsprechen, wurde ebenfalls untersucht. Bei einem geringen Druck von 5 bar weisen die Membranen einen Rückhalt von 85% für NaCl und etwa 90 % für Natriumsulfat auf. Mit zunehmenden Druck steigt auch der Rückhalt bis 40 bar auf Werte von 93,5 bzw. 98.5 % für die beiden Salze. Magnesiumsulfat und -chlorid werden unabhängig vom angewendetem Druck vollständig zurückgehalten. Daher sind diese Membranen besonders geeignet für Anwendungen im Bereich der Wasserenthärtung und Wasserentsalzung.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretischer Teil	7
2.1 <i>Membranen</i>	7
2.1.1 Klassifizierung von Membranen.....	7
2.1.2 Membranprozesse	9
2.1.2.1 Porenmodell	11
2.1.2.2 Lösungs-Diffusions-Modell	12
2.1.2.3 Reversosmose.....	17
2.1.2.4 Anwendungsbeispiele der Reversosmose	20
2.1.2.5 Nanofiltration	20
2.1.2.6 Anwendungsbeispiele der Nanofiltration	23
2.1.2.7 Pervaporation	23
2.1.2.8 Anwendungsbeispiele der Pervaporation	28
2.1.2.9 Dialyse.....	30
2.1.3 Transportwiderstände	31
2.1.3.1 Konzentrationspolarisation	31
2.1.3.2 Fouling.....	33
2.1.4 Betriebsarten	34
2.2 <i>Nanostrukturierte ultradünne Filme</i>	34
2.3 <i>Problemstellung</i>	40
3 Ergebnisse und Diskussion	43
3.1 <i>Ultradünne selbstorganisierte Trennmembranen aus Polyelektrolyten</i>	43
3.2 <i>Trennung von Alkohol/Wasser-Gemischen durch Pervaporation</i>	45
3.2.1 Pervaporationsanlage.....	46
3.2.2 Einfluß der Molekülstruktur der adsorbierten kationischen Polyelektrolyte	47
3.2.2.1 Einfluß der thermischen Behandlung der Polyelektrolytmembranen.....	49
3.2.2.2 Einfluß des Salzgehalts der Polyelektrolytlösungen	50
3.2.2.3 Einfluß des pH-Wertes der Polyelektrolytlösungen	53
3.2.2.4 Einfluß der Zahl der adsorbierten Polyelektrolytschichten	55
3.2.2.5 Pervaporationstemperatur	58
3.2.2.6 Langzeitstabilität der PVA/PVS-Trennmembranen	60
3.2.2.7 Verschiedene Alkohol/Wasser-Gemische in der Feedlösung	63

3.2.3	Einfluß der Molekülstruktur der anionischen Polyelektrolyte	68
3.2.3.1	Trennmembran aus PVA/PVСу.....	70
3.2.3.2	Einfluß des Molekulargewichts der Polyelektrolyte	74
3.3	<i>Ionenpermeation</i>	77
3.3.1	Ionenpermeationsapparatur.....	78
3.3.2	Einfluß der Ladungsdichte der Kationen auf die Permeationsraten	80
3.3.3	Einfluß der Dicke der Trennschicht auf die Permeationsraten	81
3.3.4	Einfluß des Salzgehalts der Polyelektrolytlösung auf die Permeationsraten	83
3.3.5	Einfluß der Elektrolytkonzentration in der Feedlösung	85
3.3.6	Einfluß der Oberflächenladung der Trennmembran auf die Permeationsrate	86
3.3.7	Einbau von permeierenden Ionen in die Trennmembran	88
3.3.7.1	Einbau durch Komplexbildung.....	88
3.3.7.2	Einbau durch Ionentausch.....	91
3.4	<i>Nanofiltration und Reversosmose</i>	97
3.4.1	Nanofiltrations- und Reversosmoseanlage.....	97
3.4.2	Einfluß des Rührens der Feedlösung auf Wasserfluß und Salzzrückhalt	99
3.4.3	Einfluß der Temperatur auf Wasserfluß und Salzzrückhalt	102
3.4.4	Ionentransport unter Nanofiltration- und Reversosmose-Bedingungen.....	103
3.5	<i>Schlußfolgerung und Ausblick</i>	108
4	Experimenteller Teil	109
4.1	<i>Materialien</i>	109
4.1.1	Trägermembran.....	109
4.1.2	Verwendete Chemikalien.....	109
4.2	<i>Methoden</i>	111
4.2.1	Herstellung der Polyelektrolyt-Trennmembranen	111
4.2.2	pH-Messungen	112
4.2.3	UV/VIS-Spektroskopie	112
4.2.4	Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)	113
4.2.5	Gaschromatographie (GC)	114
4.2.6	Refraktometrie	114
4.2.7	Pervaporation	114
4.2.8	Ionenpermeation.....	116
4.2.9	Nanofiltration und Reversosmose.....	116
5	Zusammenfassung	119
6	Literatur	121

Abkürzungsverzeichnis

α	Trennfaktor
β	Anreicherungsfaktor
δ	Laminare Grenzschicht
ε	Porosität
γ	Aktivitätskoeffizient
φ	Elektrisches Potential
Λ	Leitfähigkeit
μ	Chemisches Potential
π	Osmotischer Druck
ρ	Ladungsdichte
a	Aktivität
A	Fläche
B	Beweglichkeit
c	Konzentration
d	Durchmesser
diff	Diffusiv
D	Diffusionskoeffizient
D	Dipolmoment
e	Elementarladung
E	Aktivierungsenergie
F	Faraday-Konstante
F	Feed
fl	Flüssig
g	Gas
g	Gramm
G_m	Molare freie Gibbs'sche Enthalpie
GC	Gaschromatographie
ges	Gesamt
Gew.%	Gewichtsprozent
h	Stunde
H	Henry-Koeffizient

H	Enthalpie
H_2O_{Feed}	Wassergehalt im Feed
H_2O_{Permeat}	Wassergehalt im Permeat
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie
i, j	Komponenten
J	Fluß
konv	Konvektiv
l	Liter
LDM	Lösungs-Diffusions-Modell (-Membran)
m	Masse
m	Meter
M, Mem	Membran
n	Teilchenzahl
NF	Nanofiltration
p	Druck
p^0	Standarddruck
P	Permeabilität
P	Permeat
PE	Polyelektrolyt
Por	Pore
ppm	parts per million
P_R	Permeationsrate
PV	Pervaporation
r	Radius
R	Gaskonstante
R	Rückhaltevermögen
RO	Reversosmose
S	Selektivität
S	Salz
S	Siemens
t	Zeit
T	Temperatur
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar
V	Volumen

V_m	Molvolumen
w	Massenbruch
W	Wasser
W	Arbeit
x	Molenbruch
x	Ortskoordinate
z	Wertigkeit
EtOH	Ethanol
MeOH	Methanol
MTBE	Methyl-tert-butylether
1-PrOH	1-Propanol
2-PrOH	2-Propanol
CHI	Chitosan
DEX	Dextransulfat Natriumsalz
PAA	Poly(acrylsäure)
PAH	Poly(allylaminhydrochlorid)
PAN	Poly(acrylnitril)
PC	Poly(carbonat)
PDADMAC	Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PEI	Poly(ethylenimin)
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PMP	Poly(4-methyl-1-penten)
PS	Poly(styrol)
PSS	Poly(styrolsulfonat-Natriumsalz)
PVA	Poly(vinylamin)
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PVS	Poly(vinylsulfat-Kaliumsalz)
PVSu	Poly(vinylsulfonat-Natriumsalz)

1 Einleitung

Membranverfahren gehören zu den Trennprozessen, die sehr intensiv im Bereich der Physikalischen Chemie, der Polymerchemie, der Biologie, Medizin und Physiologie untersucht und verwendet werden [1]. Die Membrantrenntechnik stellt für viele Einsatzbereiche eine energie- und umweltfreundliche Ergänzung zu konventionellen Trennverfahren dar. Dabei besitzen Membrantrennverfahren zumindest theoretisch das Potential, alle Komponenten einer Lösung zu trennen.

Die Vielfalt der Anwendungsgebiete für Membranverfahren erfordert Membranen unterschiedlichster Eigenschaften und Leistungen. Eine genaue Kenntnis des Trennverhaltens der Membran ist die Voraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz eines Membrantrennverfahrens. Das Trennverhalten wird durch Selektivität und Permeatfluß unter bestimmten Betriebsbedingungen beschrieben. Ein limitierender Faktor beim Einsatz von Membranen ist neben dem Fluß die unzureichende Selektivität des Verfahrens für das betreffende Trennproblem. Effiziente Membranen zeichnen sich durch einen hohen Fluß und eine gute Trennwirkung aus. Der Fluß durch die Membran ist umgekehrt proportional zur Dicke der Trennschicht, während die Trennleistung in der Regel von den Materialeigenschaften der Trennmembran abhängt. Membranen mit wirtschaftlichen Permeabilitäten sollten deshalb möglichst dünn sein, vorzugsweise sollten sie Dicken von nicht mehr als 100 bis 300 nm haben. Geringe Dicke und hoher Fluß lassen sich vorteilhaft in synthetischen Kompositmembranen kombinieren [2], die aus einer möglichst dünnen, dichten Trennschicht und einer porösen Stützmatrix bestehen.

Die Herstellung und Nutzung ultradünner Filme, die eine Dicke im Nanometerbereich besitzen, ist seit Jahren ein wichtiges Forschungsziel [3]. Das technologische Interesse an ultradünnen Schichten beruht auf den praktischen Anwendungsmöglichkeiten in den Bereichen Mikroelektronik, Optoelektronik, Informationsspeicherung, Sensorik sowie auch Membranen und Stofftrennung [4]. In der Membranforschung ist die Herstellung ultradünner Trennmembranen wegen der erhofften hohen Effizienz von großem Interesse.

Membranen mit einer ultradünnen Trennschicht wurden bereits vor längerer Zeit mit Hilfe der Langmuir-Blodgett (LB)-Technik aus amphiphilen Polymeren auf einer porösen

Trägermembran hergestellt. Die Membranen wurden auf ihre Fähigkeit zur Gastrennung untersucht, zeigten aber keine ausreichende Selektivität und Permeabilität [5].

Die Physisorptionstechnik bietet eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von asymmetrischen, porenfreien Membranen. Die Technik beruht auf der elektrostatischen Schicht-für-Schicht-Adsorption von kationischen und anionischen Komponenten auf vorbehandelten Trägern und hat sich seit ihrer erstmaligen Beschreibung durch G. Decher et al. als geeignete Methode zur Erzeugung von ultradünnen Filmen mit nanometergenau kontrollierter Dicke bewährt [6-10]. Die einfache und elegante Methode wurde seit Mitte der 90er Jahre auch zur Herstellung eines neuen Typs von Kompositmembranen mit besonders selektiven, dünnen und dichten Trennschichten angewendet.

Die Transporteigenschaften der Membranen wurden im Rahmen dieser Arbeit, aber auch von anderen Forschungsgruppen sehr intensiv anhand von Messungen der Permeabilität von Gasen, Flüssigkeiten sowie ionischen und nichtionischen Molekülen in wässrigen Lösungen, zum Teil unter technischen Bedingungen wie Pervaporation, Dialyse und Nanofiltration untersucht [11,17-27]. Der Aufbau der funktionellen Membranen erfolgt durch sequentielle Adsorption von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten unter Bildung eines Polyelektrolyt-Komplexes (PE-Komplex) auf einer porösen Unterlagemembran, wie in Abb. 1 schematisch gezeigt ist [11].

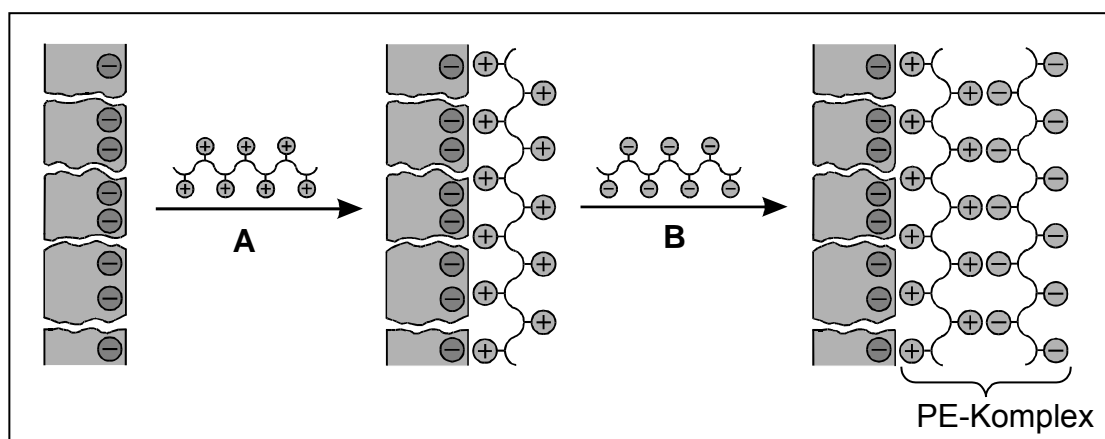


Abb. 1.1: Schema der Schicht-für-Schicht-Adsorption von Polyelektrolyten auf aktivierter, poröser Trägermembran.

Die in der Abb. 1 dargestellten Polyelektrolytschichten sind in Wirklichkeit weniger geordnet, da viele Parameter wie Art der Polyelektrolyte, Konzentration, pH-Wert,

Elektrolyte, Temperatur usw. beim Herstellungsprozess die Ordnung der adsorbierten Schichten beeinflussen.

In der Literatur ist der Einsatz von Polyelektrolytschichten als selektive Schichten in Membranen häufiger beschrieben worden. Die Schichten wurden durch Ausfällen von Polyelektrolytkomplexen hergestellt und zur Ultrafiltration [12], zur Trennung von Ionen mittels Reversosmose [13,14] sowie zur Pervaporation eingesetzt [15,16].

Im Jahr 1996 beschrieben McCarthy et al. erstmals die Herstellung neuer Kompositmembranen mit selbstorganisierten Trennschichten aus Polyelektrolyten [17]. Sie adsorbierten bis zu 100 Schichten aus Poly(allylaminhydrochlorid) (PAH) und Poly(styrolsulfonat) (PSS) alternierend auf einer porenfreien Membran aus Poly(4-methyl-1-penten) (PMP), deren Oberfläche vorher mit Chromschwefelsäure hydrophilisiert wurde. Gaspermeationsmessungen an den beschichteten Membranen zeigten höhere O_2/N_2 -, H_2/N_2 - und H_2/O_2 -Selektivitäten als bei der unbeschichteten PMP-Membran. Stroeve et al. befaßten sich mit der Beschichtung von porenfreien Dimethylsilikon-Membranen sowie porösen Poly(propylen)-Membranen (Celgard 2400) mit PAH und PSS [18]. Die beschichteten Silikonmembranen zeigten leicht erhöhte Trennfaktoren für CO_2/N_2 bei hohen Temperaturen, beschichtete Cellgard-Membranen zeigten aber keine Änderung der Trennwirkung im Vergleich zur reinen Trägermembran.

Van Ackern und Tieke gelang 1997 mittels elektrostatischer Selbstorganisation die Adsorption von stabilen Multischichten aus PAH/PSS sowie PAH und anionischen Bolaamphiphilen auf porösen Trägermembranen wie Celgard 2400, Polycarbonat (Isopore) und einem Poly(ethylenterephthalat)-Vlies (PET), das mit Poly(acrylnitril) (PAN) beschichtet war [19,20]. Sie haben durch Gaspermeationsmessungen von Ar, N_2 , O_2 und CO_2 festgestellt, daß die Wahl der Trägermembran einen entscheidenden Einfluß auf die Selektivitäten der Trennschichten hat. Allerdings gelang es nicht, ausreichende Selektivitäten zu erzielen. Sie haben ebenfalls die ersten Pervaporationsmessungen an den mit PAH/PSS beschichteten PAN/PET-Membranen mit Ethanol/Wasser-Gemischen durchgeführt. Es wurde eine Wasseranreicherung von 3,4 % im Feed auf 58,2 % im Permeat erreicht, der Permeatfluß lag bei $825 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Krasemann und Tieke konnten durch gezielte Optimierung der Herstellungs- und Betriebsbedingungen hydrophile Trennschichten mit exzellenten Trenneigenschaften erhalten. Die Trennmembranen wurden in erster Linie zur Entwässerung von Ethanol unter Pervaporationsbedingungen eingesetzt [11,21-23]. Die Autoren haben die Ein

flüsse zahlreicher Parameter wie z. B. der Polyelektrolytstruktur (Ladungsdichte, Art der ionischen Gruppen), der Zahl der adsorbierten Polyelektrolytschichten, der thermischen Nachbehandlung der Kompositmembranen, der Pervaporationstemperatur sowie von pH-Wert und Salzgehalt der Polyelektrolytlösungen auf Membranstruktur und Trenneigenschaften untersucht. Insbesondere durch die Verwendung von Polyelektrolyten mit hoher Ladungsdichte wie Poly(ethylenimin) (PEI) und Poly(vinylsulfat) (PVS) wurden stabile Trennmembranen mit einer hohen Selektivität für Wasser erhalten. Bei 20 % Wasser im Feed und einer Pervaporationstemperatur von ca. 60°C wurden 99,6 % Wasser im Permeat gefunden, was einem Trennfaktor von 1000 entspricht. Der Fluß betrug in diesem Fall $600 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Den Zusammenhang zwischen Ladungsdichte, Fluß und Wassergehalt im Permeat beschreibt Abb. 1.2.

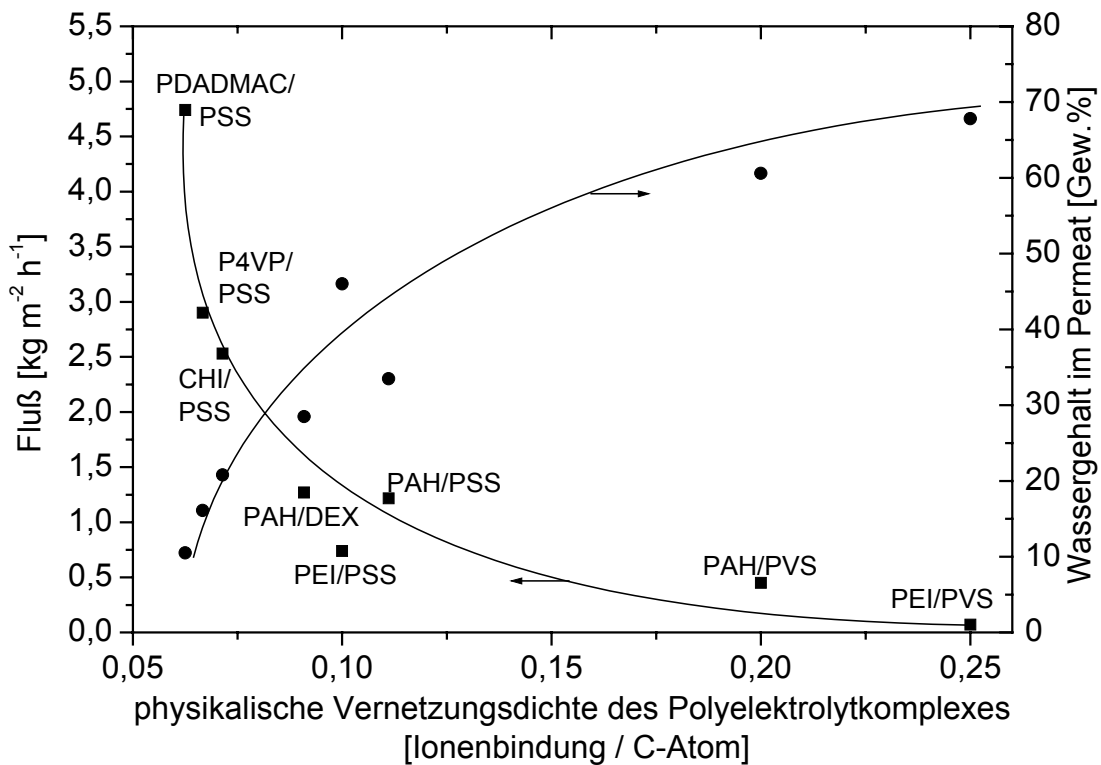


Abb. 1.2: Abhängigkeit von Fluß und Wassergehalt im Permeat von der physikalischen Vernetzungsdichte im Polyelektrolytkomplex. Proben: 60 Schichtpaare Polykation/Polyanion; Pervaporation bei 6,2% Wasser im Feed, Temperatur 58,5; (aus [22]).

Meier-Haack et al. berichteten wenig später über die Beschichtung von modifizierten Poly(amid)-Membranen mit PEI und Poly(acrylsäure) (PAA) [24]. Sie fanden ebenfalls in Abhängigkeit von der Schichtzahl eine deutlich verbesserte Trennleistung für Alkohol/

Wasser-Gemische bei allerdings sinkendem Permeatfluß. Für das System Ethanol/Wasser im Volumenverhältnis 9:1 wurde ein Trennfaktor von 1400 bei einem Permeatfluß von nur $20 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ berichtet.

Krasemann und Tieke beschrieben als erste eine selektive Ionenpermeation durch die selbstorganisierten Polyelektrolytmembranen [11,25]. Hierzu wurden die gleichen Kompositmembranen wie bei der Pervaporation eingesetzt. Erste Erkenntnisse über die Transportmechanismen wurden bei der Bestimmung der Permeationsraten (P_R) verschiedener Salze wie NaCl, MgCl_2 und Na_2SO_4 gewonnen. Die Trennschichten zeigten aufgrund ihres multi-bipolaren Charakters einen starken Rückhalt zweiwertiger Ionen, während einwertige die Membran passieren konnten. Beste Trennfaktoren $\alpha(\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+})$ von 112 und $\alpha(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$ von 45 wurden mit PAH/PSS-Membranen erreicht, die aus elektrolythaltiger Lösung hergestellt worden waren.

Möhwald et al. haben das Prinzip der elektrostatischen Selbstorganisation von Polyelektrolytmolekülen auf geladene Partikel übertragen. Durch das Auflösen der Partikelkerne nach der Adsorption von mehreren Polyelektrolytschichten gelang die Konstruktion von Polyelektrolyt-Hohlkapseln mit einem Durchmesser zwischen 100 nm und $10 \mu\text{m}$ [26,27]. Die Kapselwände sind selektiv permeabel für kleine, wasserlösliche Moleküle und Ionen. Die Schichtdicke und Permeabilität der Polyelektrolytkapseln lassen sich steuern.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Herstellung und Charakterisierung neuer Kompositmembranen mit ultradünnen Trennschichten aus selbstorganisierten Polyelektrolyten, die eine hohe Ladungsdichte besitzen und zur Bildung von Polyelektrolytkomplexen mit hoher Netzwerkdicke führen. Um optimale Trennerfolge zu erzielen, sollen die Einflüsse der Herstellungsparameter wie zum Beispiel Wahl der Polyelektrolyte, pH-Wert und Salzkonzentration der Polyelektrolytlösungen sowie Anzahl der Schichtpaare auf die Trenneigenschaften untersucht werden.

Die Transporteigenschaften sollen anhand von Messungen der Permeabilität von Flüssigkeiten unter Pervaporationsbedingungen sowie ionischen Substanzen in wäßriger Lösung unter Dialysebedingungen und erstmals auch Nanofiltration- und Reversosmose-Bedingungen untersucht werden. Die so gewonnenen Kenntnisse über das Permeabilitätsverhalten der Polyelektrolytschichten sollten es dann ermöglichen, in Bezug auf Fluß und Trennleistung optimierte Membranen für jeden Trennprozeß herzustellen.

2 Theoretischer Teil

2.1 Membranen

2.1.1 Klassifizierung von Membranen

Eine Membran ist eine homogene oder heterogene, feste oder flüssige Zwischenphase, die zwei homogene flüssige oder gasförmige Phasen unterschiedlicher Konzentration voneinander trennt [28]. Permeiert eine Substanz leichter als andere durch diese Zwischenphase, kann eine Membran als selektive Barriere zwischen zwei Phasen angesehen werden. Es erfolgt dann eine selektive Stofftrennung und das gewünschte Produkt kann je nach Selektivität der Membran und Trennaufgabe als Retentat oder Permeat anfallen (Abb. 2.1).

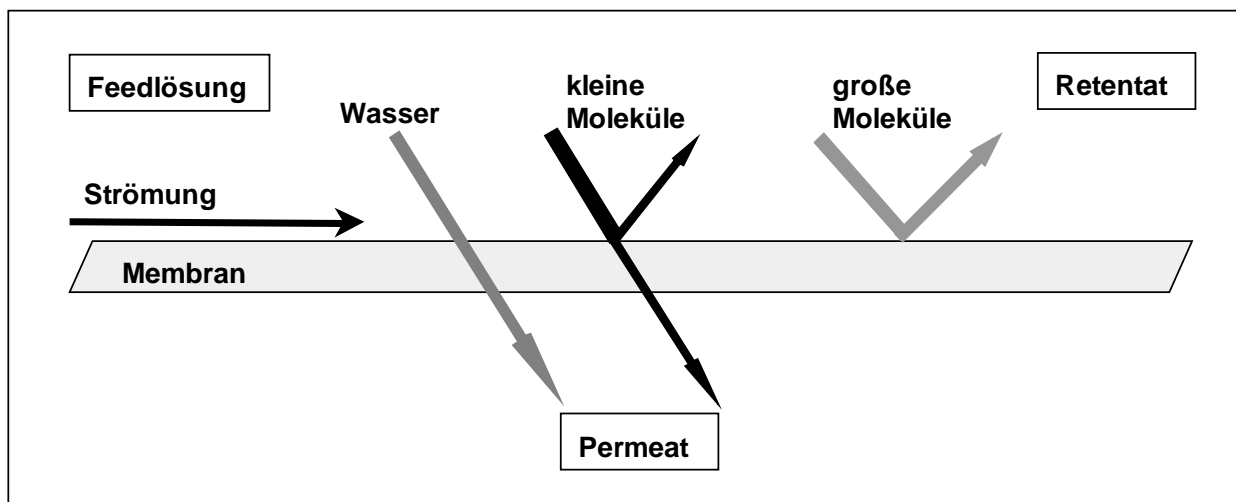


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Trennverhaltens einer Membran.

Hinsichtlich der Struktur, der Funktionalität und der Stofftransportmechanismen unterscheiden sich die Membranen sehr stark voneinander und daraus folgend auch ihre Verwendung. Membranen können nach verschiedensten Kriterien eingeteilt werden. Abb. 2.2 zeigt eine Klassifizierung bezüglich Herkunft, Materialien, Morphologie und Herstellung [2,29,30].

Der Einsatz von synthetischen, festen Membranen, die aus organischen und anorganischen Materialien hergestellt wurden, gewinnt immer mehr an Bedeutung und

Anwendung, wobei in der Membrantechnik die organischen Polymermembranen wesentlich mehr eingesetzt werden.

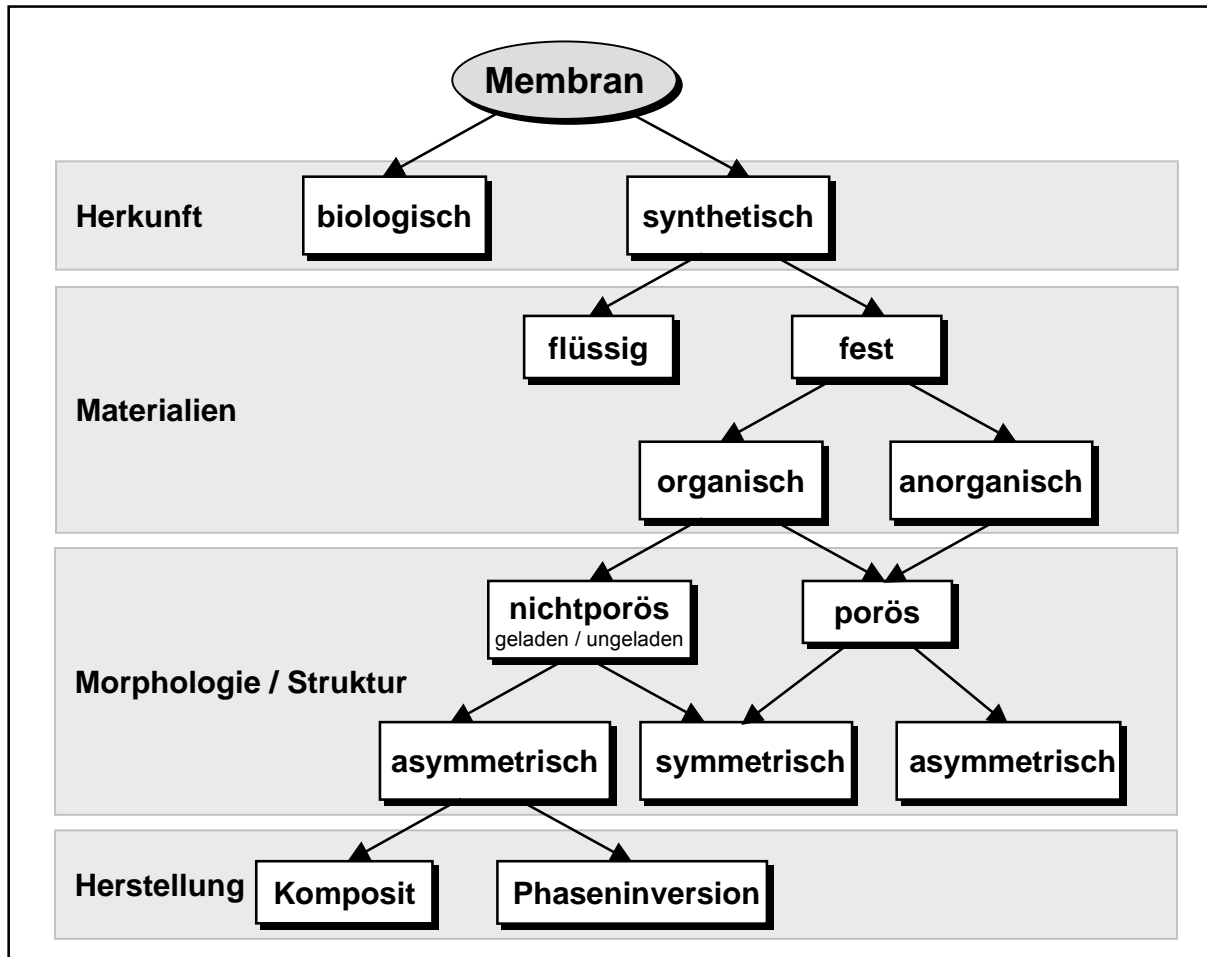


Abb. 2.2: Klassifizierung von Membranen (modifiziert nach [29]).

Aufgrund ihrer Struktur und Morphologie lassen sich poröse und porenfreie Membranen unterscheiden. Beide Typen können symmetrisch oder asymmetrisch aufgebaut sein und müssen für jeden bestimmten Trennprozeß optimiert werden. Porengröße und Dicke sind die wichtigsten Membraneigenschaften. Da der Fluß einer Komponente durch die Membran umgekehrt proportional zu ihrer Dicke ist, muß die Dicke möglichst gering sein. Asymmetrische Membranen erfüllen diese Forderung. Sie bestehen aus einer festen, hochporösen Stützschiicht und einer darauf liegenden dünnen Trennschiicht. Die Stützschiicht dient nur als Träger der aktiven Schicht, die das Trennverhalten der Membran bestimmt [31,32].

Asymmetrische Membranen können nach zwei Verfahren hergestellt werden. Beim Phaseninversionsverfahren werden die Membranen durch Fällung einer homogenen Polymerlösung hergestellt [33,34], wobei die aktive Schicht und die Stützschiicht aus demselben Material bestehen. Beim zweiten Verfahren wird eine poröse Trägermembran nachträglich mit einer dünnen, porenfreien Trennmembran beschichtet. Es entsteht eine sogenannte Kompositmembran, die aus zwei bis drei verschiedenen Polymeren bestehen kann. Ihr Vorteil ist, daß man durch unterschiedliche Auswahl von Materialien die Eigenschaften der selektiven Trennschicht und der porösen Stützschiicht besser steuern und optimieren kann.

Die technische Anordnung der Membranen zu einer Einheit wird als Modul bezeichnet. Das Ziel eines Moduls ist es, optimale hydrodynamische Randbedingungen für spezielle Anwendungsfälle und je nach Trennaufgabe zu schaffen.

Wegen der Fülle der Verfahren und Komponenten zur Herstellung von Phaseninversionsmembranen und Kompositmembranen und deren Modulkonstruktionen wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [1,29-34].

2.1.2 Membrantrennprozesse

Im Vergleich zu herkömmlichen Trennverfahren wie Destillation und Adsorption stellt die Stofftrennung an Membranen das Trennverfahren mit den größten Fortschritten der letzten Jahre dar. Membranverfahren stellen eine kostengünstige, produktschonende, energetisch und sicherheitstechnisch attraktive Alternative und eine sinnvolle Ergänzung zu klassischen Trennverfahren dar.

Unterschiedliche Membrantrennverfahren haben sich inzwischen in vielen Bereichen der chemischen Industrie, der Umwelt-, Lebensmittel-, Energie- und Medizintechnik etabliert [35]. Membrantrennverfahren sind rein physikalisch arbeitende Verfahren zur Stofftrennung, d.h. die zu trennenden Komponenten werden weder thermisch noch chemisch oder biologisch verändert. Wichtige Eigenschaften für jeden Membranprozeß sind:

- die Selektivität der Membran, d.h. die Fähigkeit, zwischen den Komponenten einer Mischung zu unterscheiden, z.B. zwischen Alkohol und Wasser oder Salzionen und Wasser.

- der unter bestimmten Betriebsbedingungen zu erzielende Fluß durch die Membran, und schließlich
- die Effizienz der Membran, die sich aus dem Produkt von Selektivität und Fluß ergibt.

Die Selektivität einer Membran ist für ein Membrantrennverfahren von noch größerer Bedeutung als der Permeatfluß, da ein geringer Fluß oft durch eine Vergrößerung der Membranfläche ausgeglichen werden kann. Abb. 2.3 zeigt schematisch das Prinzip der Trennung für den in dieser Arbeit eingesetzten und gebräuchlichen Drei-End-Modul.

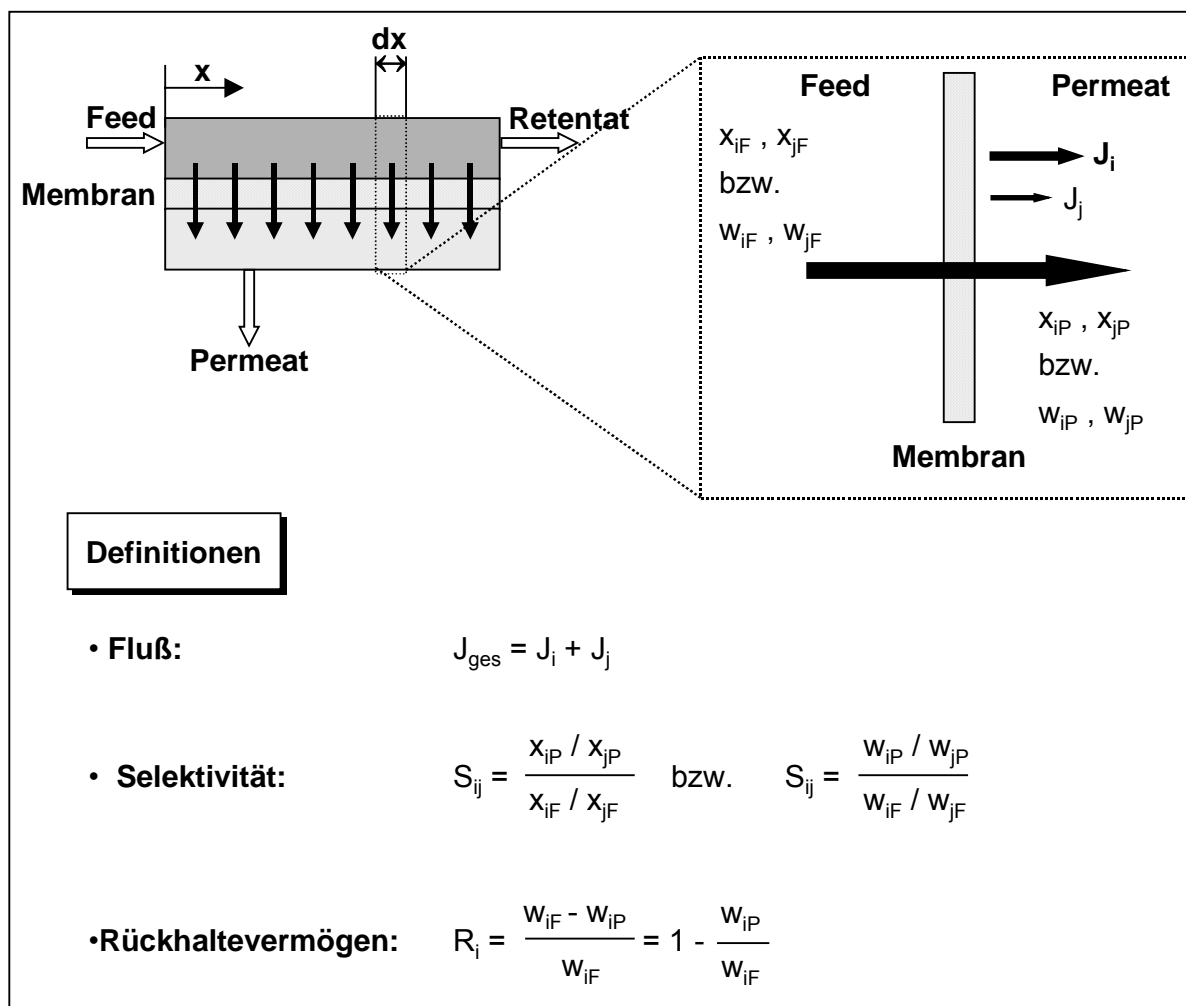


Abb. 2.3: Zentrale Größen zur Membrancharakterisierung (modifiziert nach [29]).

Die Feedlösung F enthält die Komponenten i und j mit den Molenbrüchen x_{iF} und x_{jF} bzw. den Massenbrüchen w_{iF} und w_{jF} . In der Meßzelle wird der Feedstrom in zwei Teil

ströme, das Retentat und das Permeat, aufgetrennt. Das Permeat hat die Zusammensetzung x_{iP} und x_{jP} (bzw. w_{iP} und w_{jP}). Der Massenfluß J_i bzw. J_j ist der auf die Fläche bezogene Stoffstrom der Komponenten i bzw. j mit der Dimension Masse * Fläche⁻¹ * Zeit⁻¹. Die Selektivität S_{ij} ist durch die Zusammensetzung des Produktes und der Ausgangsmischung definiert. Ein anderes Maß ist neben der Selektivität das Rückhaltevermögen R_i für die Komponente i .

Fluß und Selektivität als zentrale Größen zur Membrancharakterisierung werden durch den Stofftransport in der Membran bestimmt. Aufgrund eines Druck- und Konzentrationsgradienten kommt es zu einem Transport von Stoffen durch die Membran. Die Untersuchung dieser Stofftransportvorgänge ist ein Schwerpunkt vieler Arbeiten [36]. Die Beschreibung des Stofftransportes in Membranen erfolgt grundsätzlich durch zwei unterschiedliche Mechanismen:

- Größenselektiver Transport durch die Poren oder
- selektive Permeation aufgrund von unterschiedlicher Diffusion und Löslichkeit der Stoffe in der Membran.

Idealisierend spricht man somit von Porenmembranen oder Lösungs-Diffusions-Membranen. In realen Membranen können beide grundsätzlichen Transportmechanismen nebeneinander vorkommen. Die zwei idealen Modellvorstellungen, das Porenmodell und das Lösungs-Diffusions-Modell, werden hier kurz vorgestellt.

2.1.2.1 Porenmodell

Das Porenmodell geht davon aus, daß die Membran ein System parallel geschalteter Kapillaren ist [30]. Ihre Länge entspricht der Membrandicke d_{Mem} . Der Volumenstrom in der Kapillaren kann in Analogie zum Hagen-Poiseuilleschen Gesetz beschrieben werden. Im einfachsten Fall ist der Transport durch die Poren ein konvektiver Transport, wobei die treibende Kraft eine Druck- oder Konzentrationsdifferenz zu beiden Seiten der Membran ist.

Die Selektivität einer Porenmembran hängt vom Porendurchmesser d_{Por} der Membran und der Größe der abzutrennenden Komponenten ab. Sind beide von gleicher Größenordnung, werden aufgrund der Porengrößenverteilung die Substanzen teils zurückgehalten und teils durch die Poren transportiert (Abb. 2.4).

Durch den Membranparameter Porosität

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Por}}}{V_{\text{Ges}}} \quad (2.1)$$

wird die Membranstruktur charakterisiert. V_{Por} ist dabei das Porenvolumen, V_{Ges} ist das Gesamtvolumen der Membran.

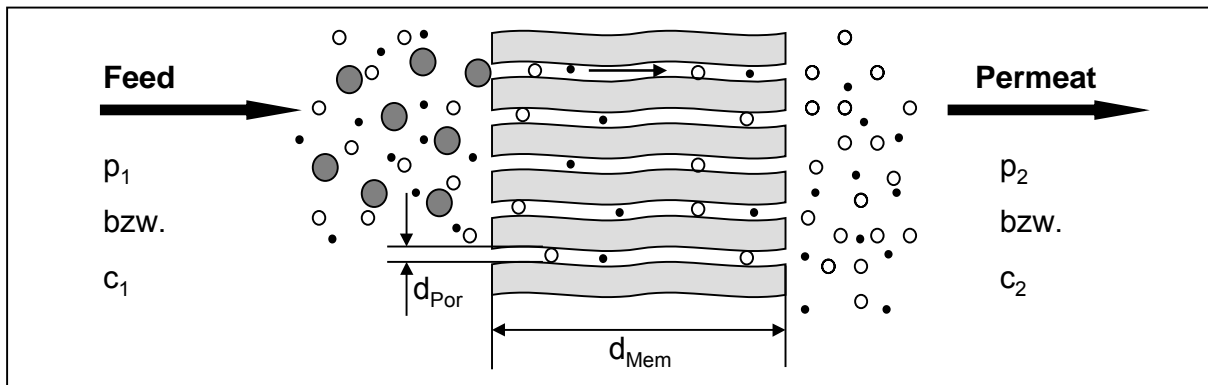


Abb. 2.4: Modell einer Porenmembran.

Für die Berechnung und Anwendung des Porenmodells sind folgende Annahmen erforderlich:

- Die Konzentration der Teilchen variiert nur in axialer, nicht in radialer Richtung.
- Die Lösung ist stark verdünnt, d.h. der Molenbruch des Lösemittels liegt nahe 1.
- Die gelösten Teilchen bewegen sich unabhängig voneinander.

In der Praxis werden poröse Membranen für die Ultrafiltration, Mikrofiltration und Dialyse eingesetzt.

2.1.2.2 Lösungs-Diffusions-Modell

In der Membrantechnik wird zur Beschreibung des Stofftransportes am häufigsten das Lösungs-Diffusions-Modell (LDM) verwendet. Basis dieser Modellvorstellung sind homogene, porenfreie bzw. dichte Lösungs-Diffusions-Membranen, bei denen ein rein diffusiver Transport stattfindet. Als thermodynamisch treibende Kraft wirkt der Gradient des chemischen Potentials μ_i der einzelnen Komponenten zu beiden Seiten der Membran. Der Verlauf von chemischen Potential, Druck und Aktivität innerhalb der Membran ist schematisch in Abb. 2.5 dargestellt.

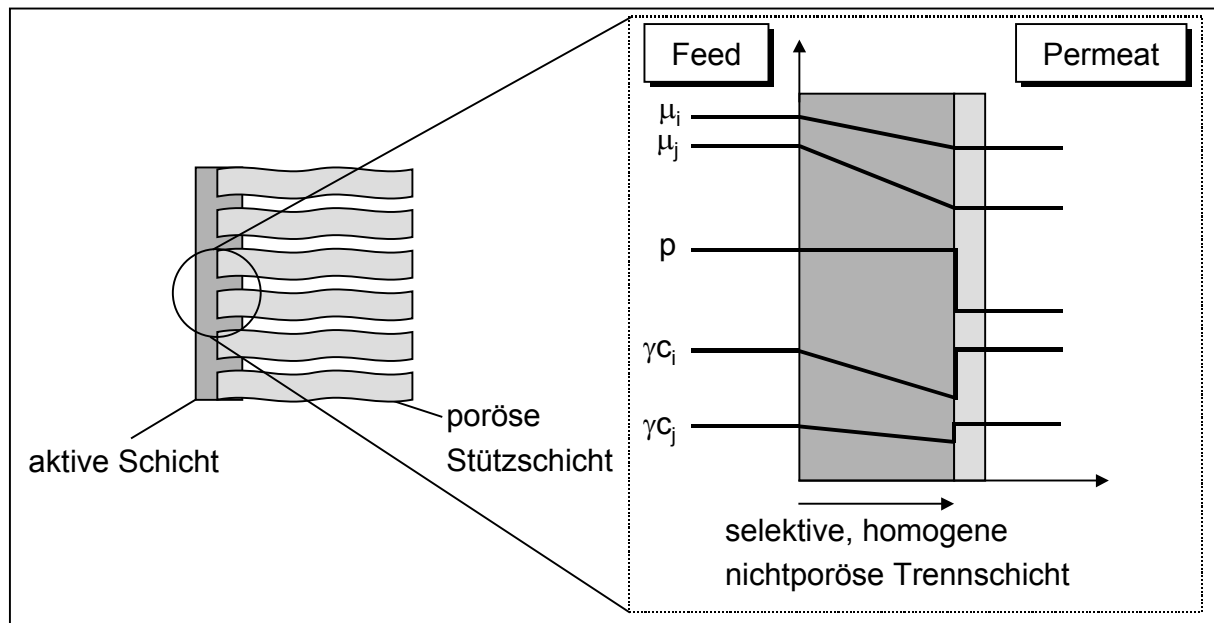


Abb. 2.5: Modell einer Lösungs-Diffusions-Membran; Chemisches Potential (μ), Druck (p) und Aktivität (γc) der Komponenten i und j an der Trennschicht.

Das LDM betrachtet die Membran wie eine reale Flüssigkeit, in der sich die Komponenten lösen und entlang der treibenden Kraft diffundieren. Die Selektivität von Membranen wird durch die Unterschiede in der Löslichkeit sowie in der Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Komponente eines Gemisches bestimmt. Im Idealfall lässt sich die Selektivität durch den Quotienten der Produkte aus Henry-Koeffizient (H) und Diffusionskoeffizient (D) definieren [37]:

$$S \approx D_i H_i / D_j H_j. \quad (2.2)$$

Zur Beschreibung des Lösungs-Diffusions-Modells werden folgende Annahmen getroffen:

- die Membran wird als kontinuierlich angesehen,
- der Stofftransport ist diffusionskontrolliert,
- an den Phasengrenzen herrscht ein chemisches Gleichgewicht bezüglich der einzelnen Komponenten und
- die Kopplung zwischen den Partialflüssen der Permeanden kann vernachlässigt werden.

Der Stofftransport infolge des Lösungs-Diffusions-Mechanismus kann in fünf Teilschritte eingeteilt werden [38,39]:

1. auf der Feedseite findet eine selektive Sorption der permeierenden Komponenten an die Membran statt,
2. die Komponenten lösen sich in der Membran,
3. selektive Diffusion der Komponenten durch die Membran entlang eines Konzentrationsgefälles (dieser Schritt ist für den Gesamtprozeß geschwindigkeitsbestimmend),
4. Austreten aus der Membran,
5. auf der Permeatseite findet eine nicht-selektive Desorption von der Membran statt.

Die Selektivität von Lösungs-Diffusions-Membranen erfolgt demnach aufgrund von Unterschieden in der Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit der Komponenten in der Membran. Aus dem Produkt von Diffusionskoeffizient (D_i) und Löslichkeit (S_i) einer Feedkomponente i in der Polymermatrix ergibt sich die Permeabilität (P_i) nach Gl. 2.3:

$$P_i = D_i \cdot S_i. \quad (2.3)$$

Besonders selektive Membranen sollten erhalten werden, wenn D_i und S_i der Komponenten sehr unterschiedlich sind. Das Permeationsverhalten wird demnach durch die Gesamtheit aller physikochemischen Wechselwirkungen zwischen Membran, Lösungsmittel und der gelösten Komponente bestimmt. Bei den Wechselwirkungen handelt es sich um van der Waals-Kräfte sowie Wasserstoffbrückenbindungen [40,41].

Für den Fluß J_i der Komponente i im eindimensionalen Fall gilt die allgemeine Transportgleichung nach dem LDM:

$$\text{Fluß} = \text{Konzentration} \cdot \text{Beweglichkeit} \cdot \text{Triebkraft},$$

$$J_i = c_i B_i \frac{d\mu_i}{dx}. \quad (2.4)$$

Die Konzentration bezieht sich hier auf die Menge des von der Membran aufgenommenen Permeanden und ist abhängig von den Membraneigenschaften sowie den thermodynamischen Randbedingungen. Der Faktor Beweglichkeit ist ein Maß für die Bewegungsfreiheit eines permeierenden Moleküls innerhalb der Membran. Es ist in erster Linie abhängig von den Eigenschaften der Membran. Die Triebkraft ist eine Funktion der thermodynamischen Größen T , p und c in den beiden äußeren Phasen und folglich eine reine Prozeßvariable [28].

Für ein ideales Stoffsystem mit einem Aktivitätskoeffizienten von 1 kann auch das erste Fick'sche Diffusionsgesetz in seiner einfachen mathematischen Form:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.5)$$

zur Beschreibung des Stofftransportes in der Membran eingesetzt werden, wobei c_i die Konzentration der permeierenden Komponente i in der Membran, D_i der Diffusionskoeffizient und x eine zurückgelegte Strecke ($0 < x < d$; d = Dicke der Membran) innerhalb der Membran sind. Im Falle von nicht idealen Lösungen sind die Diffusionskoeffizienten von der Volumenkonzentration c abhängig [42]. Hier wird unter Annahme der Nernst-Einstein-Gleichung, die einen linearen Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit und dem thermodynamischen Diffusionskoeffizienten liefert ($D_i = RTb_i$), eine erweiterte Diffusionsgleichung eingeführt,

$$J_i = -c_i \frac{D_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx}, \quad (2.6)$$

die sowohl die Beweglichkeit als auch das chemische Potential berücksichtigt. Diese Gleichung kann als Ausgangsgleichung für das LDM betrachtet werden und ist in dieser Form für die Reversosmose, Pervaporation und Gaspermeation gültig.

Tabelle 2.1 faßt die wichtigsten industriellen Membranprozesse zusammen. Die einzelnen Membrantrennprozesse unterscheiden sich im wesentlichen in der Potentialdifferenz und in den Zustandsformen zwischen den beiden Seiten der Membran. Darüber hinaus zeigt die Tabelle, daß ein Membranprozess und seine Anwendung mit den Eigenschaften der eingesetzten Membran eng verbunden ist. Die porösen Membranen werden hauptsächlich in den Verfahren Ultra-, Mikrofiltration und Dialyse verwendet. In den Verfahren Reversosmose, Pervaporation und Gaspermeation werden elektrisch neutrale, dichte Membranen, in der Nanofiltration und Elektrodialyse geladene, dichte Membranen eingesetzt.

Reversosmose (RO), Nanofiltration (NF) und Pervaporation (PV) zählen zu den meistgenutzten Membranprozessen zur Aufbereitung von wäßrigen Lösungen. Bei der Reversosmose und Nanofiltration sind sowohl das Einsatzgemisch als auch das Permeat flüssig. Bei der Pervaporation dagegen ist das Einsatzgemisch flüssig und das Permeat dampfförmig. Ihnen gemeinsam ist der Einsatz von hochselektiven, synthetischen Lösungs-Diffusions-Membranen, sodaß die theoretische Grundlage dieser Trennverfahren im Prinzip gemeinsam betrachtet werden kann. Im Folgenden werden diese drei wichtigen Membranprozesse, die auch im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind, detailliert behandelt.

Tabelle 2.1: Die gängigen Membranprozesse und ihre Anwendungsbereiche [29].

Membranprozeß	Phasen	Triebkraft	Membrantyp	Anwendung
Reversosmose	fl/fl	Druckdifferenz bis 100 bar	asymmetrische Lösungs-Diffusions- Membran (LDM)	Aufbereitung wäßriger oder organischer Systeme
Nanofiltration	fl/fl	Druckdifferenz 5 bis 30 bar	asymmetrische Lösungs-Diffusions- Membran (LDM) mit eingebauten ionogenen Gruppen	Fraktionierung von gelösten Stoffen in wäßriger Lösung
Ultrafiltration	fl/fl	Druckdifferenz 1 bis 10 bar	asymmetrische Porenmembran	Konzentrieren, Fraktionieren und Reinigen makro- molekularer, wäßriger Lösungen
Mikrofiltration	fl/fl	Druckdifferenz 0,5 bis 5 bar	symmetrische Porenmembran	Abtrennen und Aufkonzentrieren von Suspensionen, kolloidalen Lösungen und Mikroorganismen
Dialyse	fl/fl	Konzentrations- gradient	symmetrische Porenmembran	Abtrennen von Stoffen niederer Molmasse aus makromolekularen Lösungen und Suspensionen
Elektrodialyse	fl/fl	Elektrisches Feld orthogonal zur Membran	symmetrische Lösungs-Diffusions- Membran (LDM) mit eingebauten ionogenen Gruppen	Abtrennen von Ionen aus wäßrigen Lösungen
Pervaporation	fl/g	Absenken des permeatseitigen Partialdrucks	asymmetrische Lösungs-Diffusions- Membran (LDM)	Abtrennung von Spurenstoffen aus wäßriger oder organischer Lösung
Gaspermeation	g/g	Überdruck Feed bis 80 bar oder partiell Vakuum permeatseitig	asymmetrische Lösungs-Diffusions- Membran (LDM)	Trennung z. B. von Wasserstoff/Stickstoff, Kohlendioxid/Methan, Sauerstoff/Stickstoff

2.1.2.3 Reversosmose

Das Phänomen der Osmose tritt immer dann auf, wenn zwei Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen über eine semipermeable Membran miteinander in Kontakt stehen [43]. Wie in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt, befindet sich auf der rechten Seite der Membran reines Lösemittel und auf der linken Seite eine Lösung. Durch die Membran können im Idealfall nur die kleinen Lösemittelmoleküle passieren, wobei Salze und Feststoffe zurückgehalten werden. Die Lösemittelmoleküle auf der rechten Seite versuchen nun die Lösung links zu verdünnen, wobei sich der Partialdruck des Lösemittels innerhalb der Lösung reduziert. Ein Volumenstrom zur konzentrierten Lösung ist die Folge (Abb. 2.6a). Nach einer gewissen Zeit hat sich links ein osmotischer Druck π aufgebaut, bei dem genau so viele Lösemittelmoleküle von der rechten zur linken Seite wandern, wie auch umgekehrt. Dieser Zustand wird als osmotisches Gleichgewicht bezeichnet (Abb. 2.6b). Die Richtung des Volumenflusses kann umgekehrt werden, wenn auf die Lösung ein hydrostatischer Druck wirkt, der deutlich höher ist als die dem osmotischen Gleichgewicht entsprechende Druckdifferenz beiderseits der Membran (Abb. 2.6c). Dies führt zu einer Aufkonzentrierung der Lösung. Dieser Vorgang wird als Reversosmose (RO) bezeichnet.

Die Triebkraft für die permeierende Komponente i einer Mischung ist ausschließlich die Differenz $\Delta\mu_i$ des chemischen Potentials dieser Komponente zu beiden Seiten der Membran, wenn dabei Kopplungsvorgänge zwischen den Komponenten ausgeschlossen werden können.

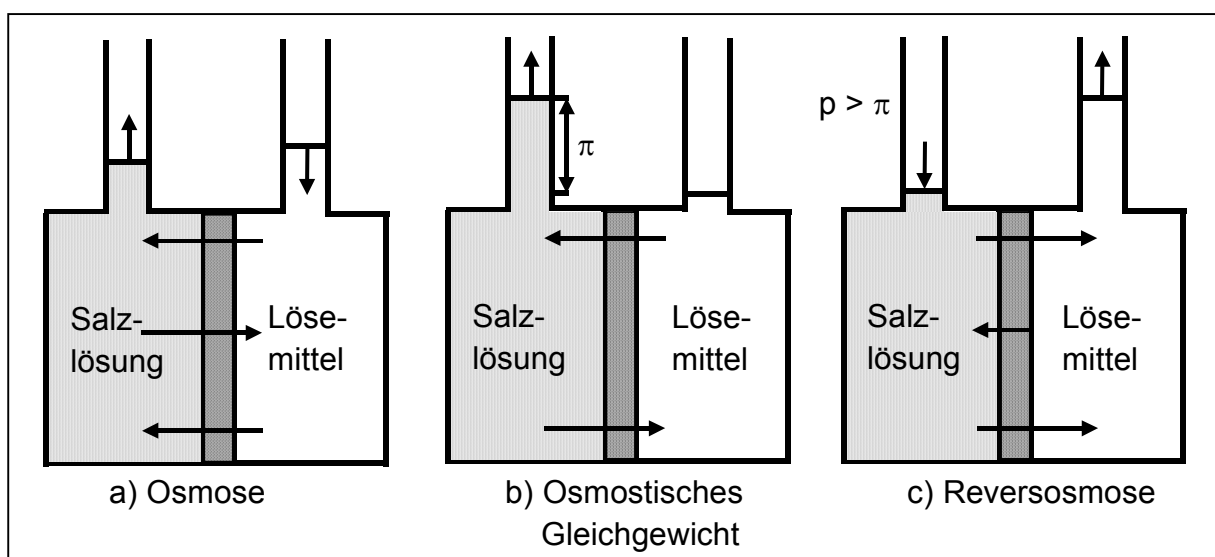


Abb. 2.6: Das Prinzip von Osmose und Reversosmose.

Das chemische Potential μ ist definiert als die infinitesimale Änderung der molaren freien (Gibbs'schen) Enthalpie G_m bei einer infinitesimalen Änderung der Konzentration dieser Komponente für einen isobar-isothermen Prozeß:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_i} \right)_{p, T, x_j \neq x_i} \quad (2.7)$$

Damit entspricht es der Mindestarbeit eines Systems, um eine Konzentrationsänderung vom Zustand 1 nach Zustand 2 zu bewirken:

$$W_{1,2} = \int_1^2 \mu_i(T, p, x_i) dx_i. \quad (2.8)$$

Mit den chemischen Potentialen von Komponenten i auf der Feedseite

$$\mu_{iF}(T, p, x_{iF}) = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln a_{iF}(T, p^0, x_{iF}) + V_{mi}(p_F - p^0) \quad (2.9)$$

und auf der Permeatseite

$$\mu_{iP}(T, p, x_{iP}) = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln a_{iP}(T, p^0, x_{iP}) + V_{mi}(p_P - p^0) \quad (2.10)$$

folgt mit der Definitionsgleichung für den osmotischen Druck

$$\pi_i = -\frac{RT}{V_{mi}} \ln a_i \quad (2.11)$$

für den Transport der Komponente i bei der Reversosmose nach einigen Vereinfachungen (kein Temperaturgradient, Aktivitätskoeffizient = 1):

$$\Delta \mu_{i(RO)} = \mu_{iF} - \mu_{iP} = V_{mi} [p_F - p_P - (\pi_{iF} - \pi_{iP})] = V_{mi} (\Delta p - \Delta \pi). \quad (2.12)$$

In den Gleichungen sind:

- μ_i^0 chemisches Standardpotential der reinen Komponente i bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur,
- p^0 Standarddruck;
- p Druck, unter dem die Lösung steht,
- T absolute Temperatur,
- V_{mi} partielles Molvolumen der Komponente i ,
- a_i Aktivität der Komponente i ($a_i = \gamma_i c_i$); mit γ_i Aktivitätskoeffizient (in verdünnter Lösung gilt $\gamma_i = 1$) und c_i molare Konzentration der Komponente i .

Die Gleichung 2.12 läßt erkennen, daß die Richtung des Volumenflusses davon abhängt, ob $\Delta p > \Delta \pi_i$ ist oder umgekehrt. Während bei der Osmose z. B. Wasser über eine permeable Membran in Richtung der konzentrierten Lösung, beispielsweise einer Kochsalzlösung fließt, läßt sich bei $\Delta p > \Delta \pi_i$ reines Wasser aus einer Salzlösung abpressen [29,44].

Der osmotische Druck für das in dieser Arbeit verwendete System läßt sich rechnerisch nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$\pi = c_i RT \quad (2.13)$$

für ideale Mischungen und hohe Verdünnungen bestimmen.

Befindet sich das System in der Nähe des osmotischen Gleichgewichts, kann von linearen Beziehungen zwischen den Flüssen der jeweiligen Komponenten und den auf sie wirkenden Kräften ausgegangen werden. Mit den Gleichungen 2.6 und 2.12 ergeben sich die folgenden Gleichungen für den Wasserfluß J_W und Salzfluß J_S in einer idealen Salzlösung:

$$J_W = A \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W) \quad (2.14)$$

$$J_S = B \cdot (c_{S,F} - c_{S,P}) \quad (2.15)$$

wobei $c_{S,F}$ und $c_{S,P}$ die molare Konzentration des Salzes in der Feed- bzw. in der Permeatlösung sind.

Die Parameter A (Permeabilitätskoeffizient des Wassers) und B (Permeabilitätskoeffizient des Salzes) sind Membrankonstanten und müssen experimentell bestimmt werden [31]. Die Gleichung 2.14 zeigt, daß der Wasserfluß J_W durch Druckdiffusion erfolgt und proportional zur transmembranen Druckdifferenz ist. Im Falle des Salztransports wird der Einfluß des Filtrationsdruckes auf den Salzfluß J_S vernachlässigt. Der Salzfluß erfolgt durch Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten (Gl. 2.15).

Der gesamte Fluß J_{ges} durch die Membran setzt sich aus dem Fluß des gelösten Stoffes J_S und dem Wasserfluß J_W zusammen. Bei stark zurückhaltenden, dichten Membranen kann der Salzfluß gegenüber dem Wasserfluß vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich:

$$J_{ges} = J_S + J_W \approx J_W \quad (2.16)$$

2.1.2.4 Anwendungsbeispiele der Reversosmose

Als druckgetriebenes Membranverfahren erlaubt die Reversosmose eine selektive Trennung flüssiger Gemische im molekularen Bereich. Die Reversosmose ist wie die meisten Membranverfahren eine relativ neue Technologie, die sich in den letzten Jahren zu einer leistungsfähigen Technik entwickelt hat. Eine bekannte Anwendung ist die Meer- und Brackwasserentsalzung zur Gewinnung von Trinkwasser [45-50]. Typische Salzurückhaltevermögen der eingesetzten Membranen liegen zwischen 90 und 99%. Der Rückhalt für mehrwertige Ionen (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+}) ist 1.5 bis 2-fach höher als für einwertige Ionen wie Na^+ und Cl^- [2].

Ein weites Einsatzgebiet der Reversosmose liegt in der Abwasserbehandlung [51]. Dadurch wird z. B. in vielen Deponien das Sickerwasser aufbereitet [52] und es zeigt sich, daß eine Aufkonzentrierung von Industrieabwässern möglich ist [53-56]. Auf diese Weise können wertvolle Rohstoffe aus Abwässern [57] oder Prozeßwasser [58] zurückgewonnen werden.

Ein anderes Einsatzgebiet der Reversosmose ist die Produktion von Feinchemikalien mit Hilfe der Biotechnologie. So ist die Abtrennung und Herstellung von Ethanol [59,60], Butanol [61], Glycerin [62], Essigsäure [63] und Aromastoffen [64] möglich.

Die Entfernung von Wasser aus organischen Lösemitteln entwickelt sich ebenso zu einem bedeutsamen Anwendungsbereich von Membranen [65]. Durch Weiterentwicklung von Verfahren kamen in den letzten Jahren neue Anwendungen hinzu. Ein wichtiger Schwerpunkt liegt im Bereich der lebensmittelverarbeitenden Industrie [66].

In der Technik ist heute bei der Reversosmose in den meisten Fällen Wasser die bevorzugt permeierende Komponente. Durch die Verwendung von leistungsfähigen Kompositmembranen wird die Reversosmose auch zunehmend zur Aufarbeitung organisch/wäßriger oder rein organischer Systeme eingesetzt [67].

2.1.2.5 Nanofiltration

Die Nanofiltration (NF) ist wie die Reversosmose ein druckgetriebenes Membranverfahren zur Aufarbeitung wäßriger Lösungen. Die obere Trenngrenze des Verfahrens liegt bei einem Molekulargewicht zwischen etwa 200 bis 500 g/mol. Der Begriff Nanofiltration rührt daher, daß einem Molgewicht von 200 g/mol eine Molekülgröße von etwa 10 Angström oder einem Nanometer entspricht [29]. Mit Hilfe der Nanofiltration

lassen sich daher typischerweise Teilchen im Nanometerbereich (1 bis 5 nm) zurückhalten.

Im Vergleich zur Reversosmose sind mit der Nanofiltration höhere Transmembranflüsse bei gleichzeitig geringeren Drücken (5 bis 30 bar) zu erreichen. Wegen dieser Eigenschaft wird die Nanofiltration auch Niederdruckreversosmose genannt. Vorteil dieses Verfahrens ist einerseits der geringere Energiebedarf zur Bereitstellung des Druckes und andererseits wird die Membran bei niedrigeren Drücken nicht sehr stark komprimiert, was zu einer Erhöhung des Wasserflusses führt.

Für die Nanofiltration werden, wie bei der Reversosmose, Lösungs-Diffusions-Membranen verwendet. Nanofiltrationsmembranen unterscheiden sich von Reversosmosemembranen unter anderem durch den ladungsabhängigen Rückhalt ionischer Verbindungen. Mehrwertige Ionen werden von NF-Membranen weitgehend zurückgehalten. Einwertige Ionen hingegen können diese Membranen in hohem Maße passieren. Hervorgerufen wird diese Ionenselektivität durch den Einbau geladener funktioneller Gruppen in das Membranpolymere. Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen hindern die eingebauten Ladungen die mehrwertige Ionen an der Permeation, obwohl ihre Größe einen Durchgang zulassen würde. Typische Ladungsträger sind z. B. $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$ oder $-\text{NR}_3^+$ -Gruppen.

Der Stofftransport für wäßrige Lösungen von elektrisch neutralen, organischen Komponenten kann durch das bei der Reversosmose verwendete Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben werden. Im Fall der Aufarbeitung ionogener Lösungen kann dieses Modell die oben beschriebenen Effekte nicht modellieren. Der Ionentransport in NF-Membranen wird anhand eines Modells, das auf einer erweiterten Nernst-Planck-Gleichung basiert, theoretisch behandelt [68].

Der Wasserfluß ist bei der Nanofiltration, wie bei der Reversosmose, proportional zur Nettodruckdifferenz über der Membran. Für die Beschreibung der Flüsse der gelösten Teilchensorten durch die NF-Membran in x-Richtung geht in die Nernst-Planck Gleichung neben einem konvektiven und diffusiven Term auch ein elektromigrativer Term ein [29,69]:

$$J_i = c_i^M \cdot J_v - D_i^M \left(\frac{dc_i^M}{dx} \right) - c_i^M D_i^M \frac{z_i F}{RT} \cdot \frac{d\varphi^M}{dx} \quad (2.17)$$

J_v ist dabei der Volumenfluß; c_i ist die Konzentration der gelösten Teilchensorte i ; D_i^M hat die Bedeutung eines effektiven Diffusionskoeffizienten der Teilchensorte i in der Membran M ; z_i ist die Wertigkeit der Teilchensorte i unter Berücksichtigung des Vorzeichens; F ist die Faraday-Konstante; φ^M ist das elektrische Potential in der Membranphase; x ist die Ortskoordinate, die senkrecht zur Phasengrenze Membran/Außenphase verläuft. Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung 2.17 beschreibt einen Teilchentransport durch Konvektion, der durch eine Strömung des Elektrolyten in Richtung der x -Achse hervorgerufen wird. Der zweite Term beschreibt einen Fluß, der durch ein Konzentrationsgefälle in der Membranphase erzeugt wird. Der dritte Term berücksichtigt den Transport gelöster Teilchensorten in einem elektrischen Feld im Innern der Membran. Für die gesamte Membranphase ist die Elektroneutralitätsbedingung

$$\sum_i z_i n_i = 0 \quad (2.18)$$

erfüllt und die einzelnen Ionenflüsse sind über diese Bedingung gekoppelt.

Im Vergleich zum LDM werden bei der Gleichung 2.17 auch Kopplungen zwischen den Flüssen gelöster Teilchensorten in verdünnten Lösungen vernachlässigt. Nicht vernachlässigt werden dagegen Kopplungseffekte zwischen gelösten Teilchensorten und dem Lösemittel, gelösten Teilchensorten und der Membranmatrix und zwischen dem Lösemittel und der Membranmatrix.

Die erweiterte Nernst-Planck-Gleichung ist im Prinzip eine brauchbare Grundlage für die Modellierung des Stofftransportes bei der Nanofiltration von Salzlösungen [70]. Eine allgemeine Lösung der Gleichung ist bisher jedoch nicht gelungen. Im Fall einer einfachen binären Mischung gibt es zum Beispiel sieben Modellparameter, die in unabhängigen Experimenten bestimmt werden müssen. Bei einigen dieser Parameter, wie zum Beispiel der Festionenkonzentration in der Membran, besteht keine Möglichkeit, quantitative Werte zu erhalten. Viele Effekte, wie unterschiedliches Rückhaltevermögen von ein- und zweiwertigen Ionen oder Druck- und Konzentrationsabhängigkeit des Rückhalts, lassen sich mit Hilfe dieser Gleichung qualitativ modellieren.

Werden Kompositmembranen, deren aktive Schicht aus Polyelektrolyten besteht, zur Abtrennung von Ionen aus wäßrigen Lösungen verwendet, spricht man von Ionenaustauschermembranen. Die ablaufenden Transportvorgänge und Tendenzen im

Trennverhalten können nach der Theorie der fixierten Ladungen, die von Teorell [71] und Meyer und Sievers [72] für biologische Membranen erstellt wurde, beschrieben werden. Diese Theorie basiert im wesentlichen auf der Nernst-Planck-Gleichung unter der Annahme, daß nur Prozesse innerhalb der Membran die Flüsse zwischen den Lösungen auf beiden Seiten bestimmen. Es wird ein thermodynamisches Gleichgewicht an allen Grenzflächen zwischen Lösungen und Membran vorausgesetzt [73].

2.1.2.6 Anwendungsbeispiele der Nanofiltration

Die Nanofiltration wird in vielen Gebieten der Verfahrenstechnik eingesetzt, um Lösungen zu entsalzen oder zu konzentrieren. Das Hauptanwendungsgebiet der NF liegt im Bereich Wasser- und Abwasserreinigung. Es werden hauptsächlich anionische, kationische oder anionisch-kationische Kompositmembranen verwendet. Aus den Membraneigenschaften ergeben sich folgende, typische Anwendungsbereiche der Nanofiltration:

- Trennung von ein- bzw. mehrwertigen Ionen in wäßrigen Lösungen [41,74-81].
- Rückhalt mehrwertiger Ionen bei Permeation der einwertigen Ionen unter Verwendung des Donnaneffekts [82,83], zum Beispiel zur Enthärtung von Prozeß- oder Trinkwasser [84,85].
- Trennung von Schwermetallionen wie Cd^{2+} , Ni^{2+} oder Cu^{2+} [86-88].
- Rückhalt organischer Verbindungen bei Permeation einwertiger Salze, z. B. zur Reinigung von Trinkwasser [89], Rückhalt von Farbstoffen und Entfärbung von Abwässern der Textilindustrie [90-93].
- Trennung von nieder- und höhermolekularen organischen Verbindungen in organischen Lösungen [35,41,94].

2.1.2.7 Pervaporation

Das thermische Trennverfahren der Pervaporation (PV) wird durch das selektive Permeieren eines Stoffes einer flüssigen Lösung durch eine Membran und Verdampfen (Evaporation) auf der abgewandten Seite erzielt. Das Wort Pervaporation stellt also eine Kombination aus Permeation und Evaporation dar [95]. Die für die Verdampfung nötige Wärme muß dem System von außen zugeführt werden, indem die flüssige

Phase erwärmt wird. Der Betrag der zugeführten Energie entspricht der Verdampfungsenthalpie des Permeats.

Die Pervaporation wird zur Trennung organisch-wässriger oder rein organischer Systeme eingesetzt, die mittels konventioneller Trennprozesse wie Extraktion oder Destillation nur aufwendig zu trennen sind, wie etwa bei azeotropen oder binären Mischungen mit eng beieinander liegenden Siedepunkten. Als Beispiel kann hier die Aufspaltung von azeotropen Gemischen wie z.B. Ethanol/Wasser oder Pyridin/Wasser genannt werden [96].

Das Lösungs-Diffusions-Modell (LDM), das erstmals von Binning et. al. [38] auf die Pervaporation durch homogene Polymere angepaßt wurde, eignet sich zur theoretischen Beschreibung der Pervaporation [97]. Die Triebkraft für den Transport durch die Membran ist ein Gradient des chemischen Potentials $d\mu_i/dx$, der durch eine Aktivitätsdifferenz der permeierenden Komponente i zu beiden Seiten der Membran aufgeprägt wird (s. Abb. 2.5). Unter der Annahme von isothermen Verhältnissen über der Membran gilt auch hier die Gleichung 2.10 zur Beschreibung des chemischen Potentials von Komponenten i in Flüssigkeiten. Daraus folgt für den Differentialquotienten des chemischen Potentials in x -Richtung nach Lee [98] die Gleichung:

$$\frac{d\mu_i}{dx} = R \cdot T \cdot \frac{d \ln a_i}{dx} + V_{mi} \cdot \frac{dp}{dx} \quad (2.19)$$

Die Druckabhängigkeit des molaren Volumens V_{mi} kann für die meisten Anwendungen der Pervaporation vernachlässigt werden [37]. Auf der Feedseite herrscht nur ein mäßiger Druck von ungefähr 1 bar. Auf der Permeatseite wird ein Unterdruck angelegt. Daher kann Gleichung 2.19 umgeschrieben werden zu:

$$\frac{d\mu_i}{dx} = R \cdot T \cdot \frac{d \ln a_i^M}{dx}, \quad (2.20)$$

wobei a_i^M die Aktivität einer Substanz i innerhalb der Membran ist. Bei der Pervaporation kann der Stofftransport einer Komponente i durch eine Lösungs-Diffusions-Membran durch den partialen, transmembranen Stoffmengenfluß J_i dieser Komponente über das erste Fick'sche Gesetz (Gl. 2.5) und die erweiterte Diffusionsgleichung (Gl. 2.6) beschrieben werden. Mit Gleichung 2.20 wird aus der erweiterten Diffusionsgleichung:

$$J_i = -c_i \cdot D_i \cdot \frac{d}{dx} (\ln a_i^M). \quad (2.21)$$

Dies gilt für den Fluß J_i einer Komponente i unter Berücksichtigung einer linearen Abhängigkeit der Aktivität innerhalb der Membran in Richtung x des Flusses:

$$J_i = \frac{-c_i \cdot D_i}{a_i^M} \cdot \frac{\Delta a_i^M}{\Delta x}. \quad (2.22)$$

Der Term Δa_i^M beschreibt die transmembrane Aktivitätsdifferenz ($a_{iP} - a_{iF}$) einer Komponente i . Unter der vereinfachenden Annahme, daß keine Aktivitätsdifferenz zwischen Membran und Außenphase existiert [42] sowie der Substitution des Parameters Δx durch die Membrandicke d ergibt sich aus Gleichung 2.22 für den Fluß folgender Zusammenhang:

$$J_i = \frac{c_i \cdot D_i}{a_i^M} \cdot \frac{1}{d} \cdot (a_{iF} - a_{iP}). \quad (2.23)$$

Zur Berechnung des Aktivitätsprofils in der Membran gibt es verschiedene Modelle wie z.B. das Netzwerkmodell für binäre Gemische von Flory und Huggins, mit dem die Aktivität einer Komponente in einer Lösung aus den Mischungsenthalpien und -entropien bestimmt werden kann [31,99]. Rautenbach et al. haben ein halbempirisches Modell zur Darstellung des Pervaporationsvorgangs vorgeschlagen [29].

Da die experimentelle Bestimmung der Aktivität einer Komponente i und der Verhältnisse innerhalb der Membran jedoch sehr aufwendig sind, können einfache Gleichungen zur Beschreibung des Stofftransportes entwickelt werden, indem die Ausdrücke c_i , D_i und a_i^M (Gl. 2.23) zu einem Ausdruck P_i für die Permeabilität (Gl. 2.3) zusammengefaßt werden (Gl. 2.24):

$$P_i = \frac{c_i \cdot D_i}{a_i^M}. \quad (2.24)$$

Damit folgt für den Fluß J_i einer Komponente i :

$$J_i = \frac{P_i}{d} (a_{iF} - a_{iP}). \quad (2.25)$$

Die Gleichung 2.26 gibt einen Zusammenhang zwischen der Aktivität a_{iP} , dem Sättigungsdampfdruck p_{iP}^0 und dem Partialdruck p_{iP} der Komponente i im Permeat wieder:

$$a_{iP} = \frac{p_{iP}}{p_{iP}^0} \quad (2.26)$$

Der Einfluß des Partialdruckes im Permeat, p_{iP} auf den Fluß einer Komponente i wird durch Einsetzen von Gleichung 2.26 in Gleichung 2.25 verdeutlicht:

$$J_i = \frac{P_i}{d} \left(a_{iF} - \frac{p_{iP}}{p_{iP}^0} \right). \quad (2.27)$$

Danach hat eine Erhöhung des Permeatdruckes p_{iP} eine Erhöhung der permeatseitigen Aktivität und eine Verringerung der Aktivitätsdifferenz zur Folge.

Die wichtigsten Eigenschaften zur Charakterisierung einer Membran für die Pervaporation sind der Transmembranfluß J und die Trennleistung. J stellt den gesamten Massenstrom dar, der durch die Membran permeiert. Üblicherweise wird dieser Strom zusätzlich auf die Membranfläche bezogen. Die Trennleistung einer Membran wird durch zwei Größen beschrieben. Diese werden als Trennfaktor α_{ij} und Anreicherungsfaktor β_i bezeichnet. Der Trennfaktor α_{ij} für ein binäres System ist die am meisten verwendete Größe und beschreibt das Verhältnis der Permeat- und Feedkonzentration (Gl. 2.28):

$$\alpha_{ij} = \frac{c_{iP} / c_{jP}}{c_{iF} / c_{jF}} \quad (2.28)$$

mit den Konzentrationen c der Komponenten i und j im Permeat (c_{iP} , c_{jP}) und in der Feedlösung (c_{iF} , c_{jF}). Der Anreicherungsfaktor β_i ist definiert als Verhältnis der Permeat- und Feedkonzentration einer Komponente i und gibt Auskunft darüber, wie gut einzelne Komponenten im Permeat angereichert werden können:

$$\beta_i = \frac{c_{iP}}{c_{iF}}. \quad (2.29)$$

Die Größe des Trennfaktors hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zum einen wird sie von den Eigenschaften des verwendeten Membranmaterials und der Dicke der Trennschicht bestimmt [100], zum anderen von der physikalisch-chemischen Natur der abzutrennenden Komponente. Hier nimmt der Trennfaktor mit abnehmendem Dipolmoment, mit steigender Anzahl der konjugierten Doppelbindungen und abnehmender Verzweigung zu [101].

Auch die Betriebsparameter Pervaporationstemperatur und permeatseitiger Druck können den Stofftransport durch die Membran beeinflussen [102]. Die Abhängigkeit zwischen Temperatur T und Permeabilität P einer Komponente i wird durch die Arrhenius-Gleichung

$$P_i = P_{i,0} \cdot \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right] \quad (2.30)$$

beschrieben.

Nach Feng und Huang ist die Aktivierungsenergie E_i die Summe aus der Aktivierungsenergie der Diffusion $E_{i,\text{Diffusion}}$ und der Enthalpie der exothermen Sorption $\Delta H_{i,\text{Sorptions}}$ [103].

$$E_i = E_{i,\text{Diffusion}} + \Delta H_{i,\text{Sorptions}} \quad (2.31)$$

Das Verhältnis von $E_{i,\text{Diffusion}}$ zu $\Delta H_{i,\text{Sorptions}}$ in der Gleichung 2.31 führt dann zu einer Änderung der Selektivität bei einer Temperaturerhöhung. In vielen Studien wurde bei Erhöhung der Pervaporationstemperatur ein Anstieg des Gesamtflusses und eine Verringerung der Selektivität beobachtet [104,105].

Der Einfluß des Gesamtdruckes p_P im Permeat auf den Fluß und die Selektivität einer Komponente i wird durch die Gleichungen 2.25-27 verdeutlicht. Danach fällt der Partialfluß J_i mit steigendem Permeatdruck und somit wird ein Rückgang der Gesamtflußdichte

$$J = \sum_i J_i \quad (2.32)$$

bewirkt [106-108]. Im Bereich sehr geringer Drücke auf der Permeatseite ist die Selektivität druckunabhängig. Die Änderung der Selektivität mit der Permeatdruck-erhöhung ist abhängig vom Sättigungsdruck p_i^0 der reinen Komponente i . Hat die Komponente i einen höheren Dampfdruck als die Komponente j , steigt die Selektivität der Komponente i bei zunehmendem Druck auf der Permeatseite. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl Fluß als auch Selektivität mit steigendem Permeatdruck sinken.

Bei der Pervaporation hat die Feedkonzentration einen signifikanten Einfluß auf Selektivität und Fluß. Die obere und untere Konzentrationsgrenze der Pervaporation sind theoretisch durch die mechanische und chemische Stabilität der Membran

gegenüber den Gemischkomponenten bestimmt. In einer Studie von Lipnizki et al. wurde angegeben, daß die wirtschaftlich sinnvolle Untergrenze der Abreicherung bei 10 ppm und die obere Konzentrationsgrenze in der Regel zwischen 5 und 10 % liegen [109]. Die Pervaporation wird daher bevorzugt zur Abreicherung von niedrig konzentrierten Komponenten aus verdünnten Lösungen eingesetzt.

2.1.2.8 Anwendungsmöglichkeiten der Pervaporation

Die Pervaporation kann vielseitig bei der Aufbereitung wäßriger und organischer Lösungen eingesetzt werden. Pervaporationsmembranen können aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinitäten gegenüber verschiedenen Gemischkomponenten in drei Bereiche eingeteilt werden:

1. Hydrophile Membranen, die selektiv Wasser aus Gemischen mit organischen Substanzen abtrennen,
2. Organophile (Hydrophobe) Membranen, die selektiv für die Abtrennung von organischen Komponenten aus Wasser sind,
3. Ziel-organophile Membranen zur Abtrennung von organischen Komponenten aus organischen Gemischen.

Das Ziel der Trennung kann sowohl das abgereicherte Retentat (z. B. bei der Ethanolabsolutierung) als auch das aufkonzentrierte Permeat (z. B. bei der Gewinnung von Aromastoffen) sein.

Hydrophile Membranen werden zur Absolutierung organischer Lösemittel und zur Trennung von Azeotropen verwendet, die in der Regel auf den Zusatz von Schleppmitteln oder die Destillation bei reduziertem Druck angewiesen sind. Im Bereich hydrophober Membranen ist die Anwendbarkeit meistens auf wenige Stoffsysteme beschränkt, so daß für neue Trennprobleme in der Regel auch neue Membranen entwickelt werden müssen. Dies gilt besonders für rein organische Lösungen. Das Anwendungspotential der organophilen Pervaporation liegt in einer Kombination mit anderen Verfahren als Hybridprozeß.

Zur Stofftrennung mittels Pervaporation wurde eine Vielzahl verschiedener Kompositmembranen verwendet, deren Fluß und Trennverhalten in weiten Bereichen modifiziert werden können. Ein Beispiel stellen die stark hydrophilen Kompositmembranen mit

Polyelektrolyttrennschicht dar, die besonders für die Dehydratisierung von organischen Lösungsmitteln geeignet sind [110].

Tabelle 2.2 zeigt einen allgemeinen Überblick über Kompositmembranen für die Pervaporation sowie ausgewählte Literaturzitate. Weitere Literatur zu Herstellung und Trenneigenschaften findet sich in [2,102].

Tabelle 2.2: Überblick über verschiedene Kompositmembranen für die Pervaporation.

Trennmembran	Mischung	Literatur
Cellulosesulfat / PDADMAC	H ₂ O* / EtOH; H ₂ O* / Aceton H ₂ O* / 1-PrOH; H ₂ O* / 2-PrOH	[16]
Cellulosesulfat / PEI	H ₂ O* / EtOH	[16]
Chitosan	H ₂ O* / 2-PrOH, H ₂ O* / Ethylenglykol	[111-113]
Chitosan / PAA	H ₂ O* / EtOH	[114,115]
PAA / PEI oder PAA/PAH	H ₂ O* / EtOH	[116]
PAA/ PC	H ₂ O* / EtOH	[117]
Chitosan / Hydroxyethylcellulose	H ₂ O* / EtOH	[118]
Natriumalginat Kaliumalginat	H ₂ O* / EtOH; H ₂ O* / 1-PrOH; H ₂ O* / 2-PrOH; H ₂ O* / Aceton; H ₂ O* / Dioxan	[119]
Chitosan / Natriumalginat	H ₂ O* / EtOH; H ₂ O* / 2-PrOH;	[120]
PSS	MeOH* / MTBE	[121]
Chitosan / H ₂ SO ₄	MeOH* / MTBE	[122]
Natriumalginat / Chitosan	MeOH* / MTBE	[123]
PS / PAA	Benzol* / Cyclohexan	[124]
PDMS	H ₂ O / MeOH*; H ₂ O / EtOH*; H ₂ O / 1-PrOH*; H ₂ O / 2-PrOH*; H ₂ O / Aceton*; H ₂ O / Dioxan*	[125]

(* Abgetrennte Komponente)

2.1.2.9 Dialyse

Die Dialyse ist ein sehr schonendes Membranverfahren zur Abtrennung von niedermolekularen Ionen und Neutralteilchen aus einer Lösung. Der Transport von gelösten Substanzen durch die Membran erfolgt entlang eines transmembranen Konzentrationsgradienten, der als treibende Kraft dient [31]. Im Unterschied zur Reversosmose und Nanofiltration wird der osmotische Druck nicht durch einen Gegendruck kompensiert. Das bedeutet, daß die Dialyse von Osmose überlagert wird. Infolge der Osmose wird die Konzentration auf der Feedseite erniedrigt und auf der Permeatseite erhöht. Dies bewirkt eine Verringerung des Konzentrationsgradienten und somit der Triebkraft der Dialyse. Die Dialyse durch eine Löslichkeitsmembran läßt sich durch das Lösungs-Diffusions-Modell beschreiben. Danach ist der Fluß J_i einer Komponente i nach dem allgemeinen Fick'schen Gesetz (Gl. 2.5) im wesentlichen abhängig von der Permeabilität P_i und dem Konzentrationsgradienten $\Delta c_i/\Delta x$ ($\Delta c_i = c_{iF} - c_{iP}$) über die Membran der Dicke d :

$$J_i = P_i \frac{\Delta c_i}{d}. \quad (2.33)$$

Im Labor ist die Dialyse das Standardverfahren zur Entfernung niedermolekularer Komponenten, vor allem von Ionen aus einem Substanzgemisch. Neben vielen Anwendungen im chemischen Bereich, wie zum Beispiel der Rückgewinnung von Alkalimetallen und der Entsalzung von Lebensmitteln [126], ist der wichtigste Einsatzbereich die Hämodialyse in der Medizin.

Die Wirksamkeit und Selektivität der Dialyse kann durch Verwendung von selektiven Ionenaustauschermembranen unter Zuhilfenahme des Donnan-Effekts, wie bei der Nanofiltration für die gelösten Ionen, erhöht werden. Durch Zugabe einer Ionenart, welche die Membran nicht passieren kann, wird das Konzentrationsgefälle vergrößert und somit der Rückhalt der übrigen permeierenden Ionen verkleinert. Dieser Prozeß wird als Donnandialyse bezeichnet. Bei der Wasserenthärtung oder Entsalzung von Lösungen, in denen die Permeation einwertiger Ionen erwünscht ist, ist dieser Effekt von Vorteil [29]. Zur Erklärung dieses Effektes wird ein Dialyse-Experiment mit einer NaCl-Lösung betrachtet. Die Membran ist durchlässig für einwertige Chlorid- und Natriumionen aber undurchlässig für zweiwertige Ionen. Durch Diffusion stellt sich deshalb nach einiger Zeit eine Gleichverteilung der Ionen auf beiden Seiten (I und II) der Membran ein. Danach wird zu einer Seite (I) der Membran stufenweise Na_2SO_4

zugegeben. Durch Zugabe von Natriumsulfat steigt die Konzentration der Natriumionen an. Dies führt zu einem Konzentrationsgefälle für Na^+ . Dadurch werden die Natriumionen entlang des Gefälles permeieren. Da aber weiterhin auf beiden Seiten die Bedingung der elektrischen Neutralität erfüllt sein muß, folgen Chloridionen in entsprechender Menge. Die müssen nun aber entgegen ihrem Konzentrationsgefälle die Seiten wechseln. Die Diffusion von Na^+ und Cl^- nach außen stoppt erst, wenn $[\text{Na}^+]_{\text{II}} / [\text{Na}^+]_{\text{I}} = [\text{Cl}^-]_{\text{I}} / [\text{Cl}^-]_{\text{II}}$. Das sich einstellende Gleichgewicht nennt man das Donnan-Gleichgewicht.

Weitere Beispiele für die Anwendung der Donnandialyse sind die Abtrennung von Fluoridionen aus Trinkwasser [127], von Silber- und Zinkionen [128] oder Aminosäuren [129] aus wäßrigen Lösungen.

2.1.3 Transportwiderstände

Neben den Betriebsparametern wie Druck oder Temperatur, die lediglich den Stofftransport in der aktiven Membran beeinflussen, gibt es verschiedene Effekte, die Membranen in ihrer Leistung und Selektivität beeinträchtigen. Hierzu gehören die Konzentrationspolarisation und das Fouling, die in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

2.1.3.1 Konzentrationspolarisation

Als Konzentrationspolarisation bezeichnet man den Anstieg der Konzentration mindestens einer der zu trennenden Komponenten in einer Grenzschicht direkt an der Membranoberfläche. Beim Trennvorgang werden zunächst alle Komponenten einer zu trennenden Mischung konvektiv und diffusiv aus dem Kern der Strömung an die Membranoberfläche transportiert. Bedingt durch die Selektivität der Membran steigt jedoch die Konzentration der stärker zurückgehaltenen Komponente i an der Membranoberfläche (Konzentrationsüberhöhung). Sie muß im stationären Betriebszustand in den Kern der Strömung zurück transportiert werden. Dieser Rücktransport kann nur diffusiv erfolgen, da die feedseitige Strömung in unmittelbarer Nähe der Membran laminar ist [29]. Gleichzeitig entsteht ein entsprechender Konzentrationsabfall der bevorzugt permeierenden Komponenten. Voraussetzung für einen diffusiven Transport ist jedoch

dieser negative Konzentrationsgradient. Die Grenzschicht, sowie die Transportvorgänge sind schematisch in Abb. 2.7 dargestellt.

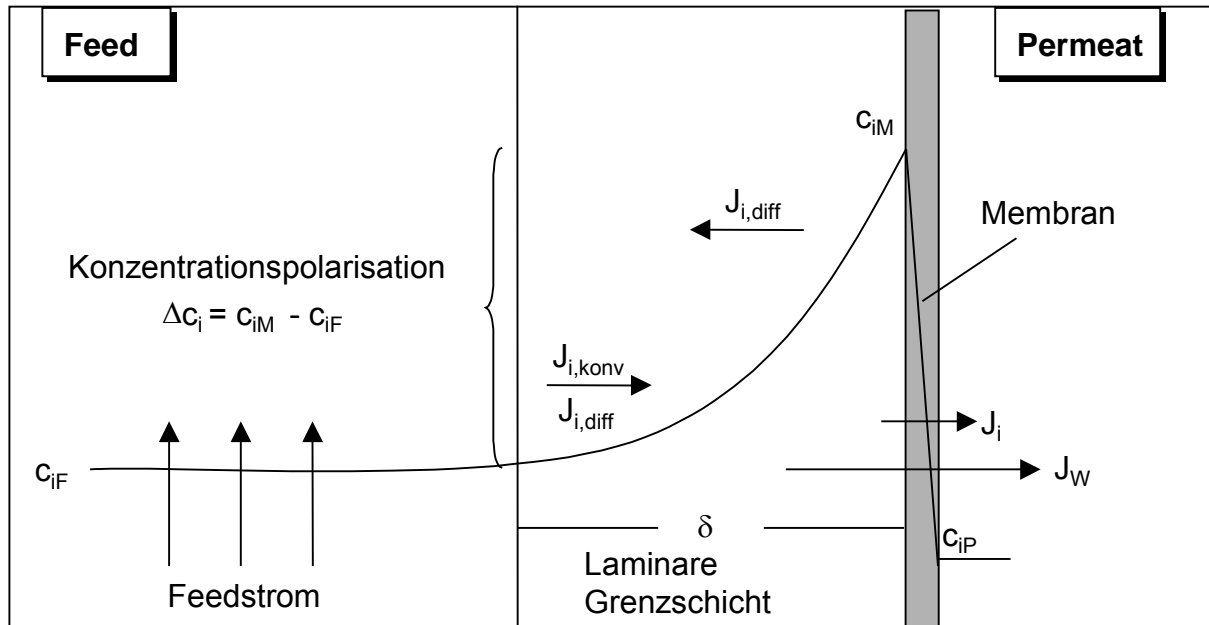


Abb. 2.7: Konzentrationspolarisation und Transportvorgänge an der Membran.

In der praktischen Anwendung wirkt sich die Konzentrationspolarisation nachteilig aus, da sie zu einem Anstieg des osmotischen Druckes in der Grenzschicht führt und dadurch das treibende Druckgefälle für die Stofftrennung vermindert. Bei konstantem Arbeitsdruck und steigender Grenzschichtdicke δ sinkt der Permeatfluß, wobei gleichzeitig die Stoffkonzentration im Permeat ansteigt, da der Fluß der gelösten Komponente i durch die Membran direkt proportional der Konzentrationsdifferenz ($c_{iM} - c_{iP}$) ist [30]. Die Beschreibung dieses Phänomens kann mittels einer Filmtheorie erfolgen [29,130]. Die relevante Konzentration an den Membranoberfläche für den transmembranen Stofftransport kann durch diese Theorie unter Berücksichtigung des stationären Zustandes und der Fick'sche Diffusions-Gleichung berechnet werden.

Die Dicke der Grenzschicht und damit die Konzentration an der Oberfläche kann durch eine verstärkte Vermischung auf der Feedseite der Membran minimiert werden.

2.1.3.2 Fouling

Die Bildung einer zusätzlichen Deckschicht aus abgelagerten Stoffen an der Membranoberfläche wird als Fouling bezeichnet. Sie wirkt wie eine zweite Membran, eine Sekundärmembran. Durch diese Sekundärmembran wird die Trenncharakteristik der ursprünglichen Membran verändert. Durch Fouling vermindert sich das Rückhaltevermögen und die Durchflussrate. Diese Schicht ist physikalisch von der Deckschicht durch Konzentrationspolarisation zu unterscheiden. Eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit kann in diesem Fall die Anlagerung nur vermindern bzw. verzögern, aber nicht verhindern.

Das Fouling kann z. B. verursacht werden durch [30]

- Ausfällung auf der Membran bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes (Scaling),
- Ablagerung feindisperser oder kolloidaler Inhaltstoffe,
- chemische Reaktion von Inhaltstoffen an der Membrangrenze,
- chemische Reaktion von Inhaltstoffen mit dem Membranmaterial und
- Adsorption von Komponenten auf der Membranoberfläche.

Das Fouling-Problem limitiert die Anwendung von Membranen und stellt einen der Schwerpunkte der aktuellen Forschung an Membranverfahren wie Reversosmose und Ultrafiltration dar [2,131,132]. Es gibt verschiedene Maßnahmen zur Verminderung des Foulings, die allgemein auf einer geeigneten chemischen oder physikalischen Vorbehandlung der Feedlösung oder einer Modifizierung der Membranoberfläche und einem geeigneten Modulaufbau beruhen.

Gezielt kann das Fouling zur Bildung einer Sekundärmembran ausgenutzt werden, die zusätzlich die Trenneigenschaften und die Selektivität der eigentlichen Membran gegenüber bestimmten Komponenten erhöht [133].

Ein weiterer Effekt, der bei ionenselektiven Membranen beobachtet wird, ist die elektrische Doppelschicht. Sie kommt durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Festionen in der Membran und geladenen Komponenten in der Feedlösung zustande. Diese bewirkt, daß die Festionen in der Membran durch die beweglichen Ionen abgeschirmt werden, wodurch der Einfluß der Festionen auf die permeierenden Ionen abnimmt. Resultierend können mehr Ionen in die Membran eindringen und der Rückhalt der Membran wird niedriger.

2.1.4 Betriebsarten

Bei der technischen Umsetzung der Stofftrennung an Membranen wird zwischen statischen (**Dead-End**) und dynamischen (**Crossflow**) Verfahren unterschieden [29]. Die Vorgehensweise beim statischen Betrieb entspricht der bei herkömmlichen Filtrationsverfahren angewendeten Technik. Die Flüssigkeit wird senkrecht auf die Membranfläche geführt, wobei sich alle zurückgehaltenen Substanzen auf der Membran ablagern und somit einen zeitlich anwachsenden Filterkuchen bilden. Der Filterkuchen senkt die Membranleistung und kann zu Blockierungen führen. Diese Betriebsweise ist hauptsächlich für schwach belastete Abwässer oder Trinkwasser geeignet. Der Vorteil ist der geringe Energieaufwand.

Im Gegensatz zur statischen Filtration wird bei der dynamischen Filtration oder auch Querstromfiltration das Medium tangential mit hoher Fließgeschwindigkeit unter Druck an der Membranoberfläche vorbeigeführt, wobei ein definierter Teil des Gemisches die Membran passieren kann, während die restlichen Komponenten zurückgehalten werden und das Retentat bilden. Das Retentat wird zur weiteren Aufkonzentrierung mehrfach im Kreislauf über die Membran geführt. Dabei erzeugen turbulente Strömungsverhältnisse Scher- und Auftriebskräfte an der Oberfläche der Membran, wodurch abgelagerte Partikel aus der Deckschicht in die Kernströmung zurückgeführt werden.

2.2 Nanostrukturierte ultradünne Filme

Durch einen Schicht-für-Schicht Aufbau von molekularen Schichten lassen sich organisierte Filme definierter Dicke im Nanometerbereich herstellen [3]. Die verschiedenen Schichten eines Multischichtsystems können aus unterschiedlichen Molekülen bestehen, die durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Zu den intermolekularen Kräften zählen van der Waals-Kräfte, die Wasserstoffbrückenbindung, die Charge-Transfer (CT) Wechselwirkung, die koordinative Bindung, die elektrostatische Anziehung und schließlich auch die kovalente Verknüpfung.

Die große Anzahl an Molekülen mit unterschiedlichen Funktionen und Strukturen, die zum Aufbau von einzelnen Schichten verwendet werden können, schafft die Voraussetzung für die gezielte Herstellung maßgeschneiderter Systeme mit spezifischen physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften und begründet das wissenschaftliche und technologische Interesse an ultradünnen organisierten Filmen.

Die Filme sind aufgrund ihrer Verwendung in den Bereichen Sensorik, Biosensorik, integrierte Optik, Elektrooptik, Elektronik sowie für die Stofftrennung von aktuellem Interesse. Zum Aufbau von ultradünnen Filmen wurden in den letzten Jahren verschiedene Verfahren beschrieben. Nicht alle sind zur Herstellung von ultradünnen organisierten Multischichten geeignet. Durch Spincoating, Abscheidung aus der Gasphase (CVD), Elektropolymerisation und Tauchlackierung ist zwar die Herstellung von ultradünnen Filmen möglich, aber diese Filme sind nicht aus definierten molekularen Schichten aufgebaut und es besteht kaum eine Möglichkeit, Dicke und molekularen Aufbau in molekularen Dimensionen zu beeinflussen.

Für die Herstellung organisierter Filme werden derzeit hauptsächlich drei Verfahren verwendet: Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik), Chemisorption und Physisorption. Die LB-Technik erlaubt den Aufbau organisierter Mono- und Multischichten aus Seifenmolekülen und amphiphilen Polymeren [3,134,135]. Bei der Chemisorption und Physisorption erfolgt der Multischichtaufbau spontan aus den Komponenten zu einem genau definierten supramolekularen Aggregat [136]. Die verschiedenen Selbstorganisations-Techniken unterscheiden sich durch die Art der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens. Die Wechselwirkung kann sowohl zu kovalenter Verknüpfung (Chemisorption) [137], als auch nicht kovalenter Assoziation der Komponenten (Physisorption) [6,7,138] führen. Alle diese Techniken haben ihre Vor- und Nachteile [139].

Das grundlegende Konzept zur Herstellung von selbstorganisierten, ultradünnen Filmen durch Physisorption wurde bereits von R. K. Iler im Jahr 1966 beschrieben. Iler gelang es, durch alternierende elektrostatische Adsorption von Böhmit und kolloidalem Silikat Multischichten aufzubauen [140]. Im Jahr 1991 wurde dann diese Methode von G. Decher et al. aufgegriffen und die Herstellung von Multischichten aus Bolaamphiphilen und Polyelektrolyten systematisch untersucht [6,7,138]. Durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Komponenten und durch effektive Ladungsinversion der Substratoberfläche nach den einzelnen Adsorptionsschritten wird der Aufbau von Multischichten ermöglicht. Dieses Verfahren wird dementsprechend als elektrostatische Selbstorganisation bezeichnet. In Abb. 2.8 ist der Multischichtaufbau am Beispiel zweier entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte schematisch dargestellt [10]. Die Dicke der Filme kann durch beliebige Wiederholung der Schritte A und B kontrolliert werden. Die genaue Vorgehensweise bei

der Reinigung und Vorbehandlung der Träger und beim Übertragen der Schichten ist im Kapitel 4.2.1 ausführlich beschrieben.

Im Vergleich zur LB-Technik und zur Chemisorption hat die Physisorption einige entscheidende Vorteile. Die Durchführung dieser Technik ist sehr einfach, erfordert keinen großen apparativen Aufwand und ist unabhängig von der Größe und Form des Substrats. Da keine gerichteten kovalenten Bindungen geknüpft werden, können viele organische und anorganische, auch sterisch anspruchsvolle Komponenten eingesetzt werden. Diese Vorteile haben bewirkt, daß bereits viele Forschungsgruppen die Physisorptionstechnik zum Aufbau von Multischichten aus Bolaamphiphilen, Polyelektrolyten, Nanopartikeln, Biomolekülen, Farbstoffmolekülen und anorganischen Komponenten genutzt haben. Die Ergebnisse sind in Übersichtsartikeln [141,142] und Büchern [143,144] zusammengefaßt.

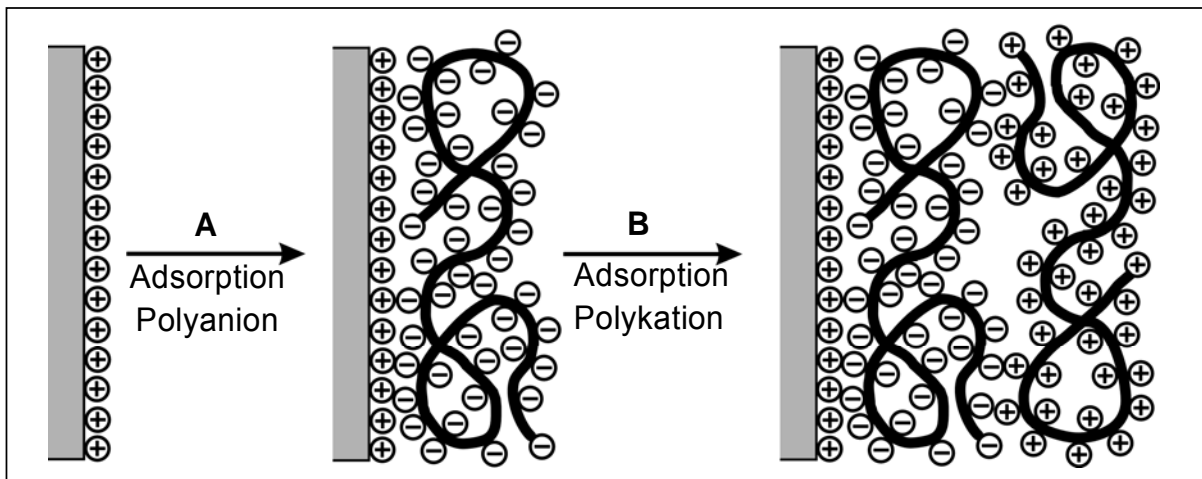
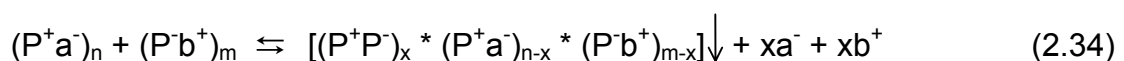


Abb. 2.8: Multischichtaufbau durch sequentielle Adsorption von Polyelektrolyten [aus 10].

Die Verwendung von Polyelektrolyten bringt den Vorteil, daß sich hohe Ladungskonzentrationen auf der Oberfläche erzeugen lassen. Diese Ladungen stehen für die Adsorption der nächsten Schicht zur Verfügung, mögliche Fehlstellen werden hierbei durch die Adsorption der nächsten Schicht überbrückt. Bei der Adsorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte entstehen Polyelektrolyt-Komplexe. Diese Komplexe sind in der Regel auch durch Zugabe der Lösung eines Polykations $(P^+a^-)_n$ zu der Lösung eines Polyanions $(P^-b^+)_m$ als Niederschlag nach



erhältlich [145]. Die Stabilität der Polyelektrolyt-Komplexe ist in erster Linie von der Art der verwendeten Polyelektrolyte abhängig. Starke Polyelektrolyte, deren Dissoziationsgrad bzw. Ladungsdichte weitgehend unabhängig vom pH-Wert der Lösung ist, bilden vollkommen unlösliche Komplexe mit 1:1-Stöchiometrie. Mit abnehmender Ladungsdichte, schwächeren ionischen Gruppen und sterischer Hinderung werden Abweichungen beobachtet [146]. Bei schwachen Polyelektrolyten wird die Ladungsdichte vom pH-Wert der Lösung abhängig, sodaß die Komplexbildung durch Variation des pH-Wertes kontrolliert werden kann. Starke Polyelektrolyte sind beispielweise Polyelektrolyte mit quaternären Ammonium-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen wie zum Beispiel PDADMAC, PVS oder PVSu. Schwache Polyelektrolyte sind Polyamine und Polycarbonsäuren wie zum Beispiel PVA und PAA.

Laschewsky et al. schlagen drei Mechanismen zur Bildung von Polyelektrolyt-Multischichten vor [147]. In der ersten Stufe wird der Polyelektrolyt an der Oberfläche, durch elektrostatische Wechselwirkung adsorbiert. In der zweiten Stufe erfolgt die Diffusion der adsorbierten Polyelektrolytketten in den vorher adsorbierten Film. Die Diffusion führt in der dritten Stufe zur Komplexbildung zwischen Polyanion und Polykation unter Ladungsumkehrung der Oberfläche. Die elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzten Ladungen wird zur Adsorption genutzt, aber die eigentliche Triebkraft dieses Prozesses besteht in einer Zunahme der gesamten Entropie des Systems. Ursache hierfür sind die bei der Komplexbildung freigesetzten und in die Lösung gehenden Gegenionen. Der Entropiegewinn bei der Komplexbildung ist größer als der Entropieverlust bei der Adsorption der Polymerkette, die unter Umwandlung eine mehr geknäulten in eine gestreckte Konformation ablaufen kann. Die Entropiezunahme der Gesamtreaktion verursacht daher, trotz eventueller sterischer Hinderung, die spontane Bildung des Polyelektrolyt-Komplexes an der Grenzfläche.

Dicke und Morphologie der Multischichten können durch die Ladungsdichte der verwendeten Polyelektrolyte und die Ionenstärke der Polyelektrolytlösungen beeinflusst werden. Die Ionenstärke läßt sich über den Salzgehalt, den pH-Wert und die Konzentration der Lösung variieren.

Die Dicke der Schichten nimmt mit steigender Salzkonzentration der PE-Lösungen zu. Mit zunehmendem Salzgehalt werden die repulsiven intra- und intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Ketten effektiver abgeschirmt. Durch die Anwesenheit von niedermolekularen Ionen erfolgt ein Übergang

von einer expandierten Kettenkonformation bei niedriger Ionenstärke zu einer komprimierten Knäuelstruktur bei höherer Ionenstärke. Bei PAH/PSS-Multschichten bewirkt der Salzzusatz eine Zunahme der Schichtdicke von ca. 0,5 auf 3 nm [148]. Dieser Effekt wurde von zahlreichen Forschungsgruppen, die sich mit der Herstellung und Charakterisierung von Polyelektrolytmultschichten beschäftigen, mehrfach für verschiedene Polyelektrolyte untersucht und bestätigt [149-153].

Rubner et al. konnten zeigen, daß die Schichtdicke von adsorbierten Multschichten aus schwachen Polyelektrolyten PAA und PAH sehr stark vom pH-Wert der Adsorptionslösung abhängt [154-157]. Eine Veränderung zwischen 0,1 und 10 nm pro Schicht wurde bei unterschiedlichen pH-Werten beobachtet. Bei neutralem pH-Wert sind beide Polyelektrolyte hoch ionisiert und bilden einen Polyelektrolyt-Komplex aus flach adsorbierten Polyelektrolytketten, die Dicke der Schicht erreicht ein Minimum. Bei anderen pH-Werten verringert sich die Ladungsdichte der kationischen bzw. anionischen Polyelektrolyte. Dies führt zur Knäuelung der Polymerketten und einer vom 1:1-Verhältnis abweichenden Stöchiometrie der Komplexbildung. Dies hat eine größere Dicke der Schichtpaare zur Folge. In Abb. 2.9 sind die Strukturen der bei unterschiedlichen pH-Werten hergestellten Schichten aus PAA schematisch dargestellt.

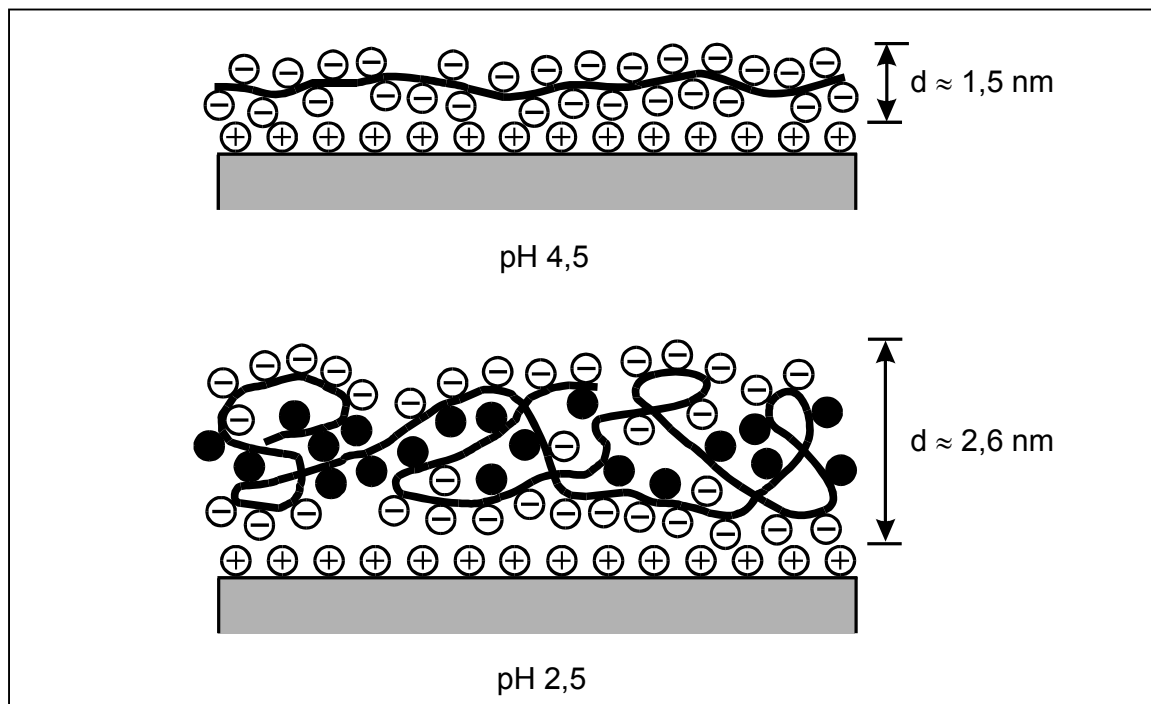


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Struktur der PAA-Schicht bei unterschiedlichen pH-Werten; d = Schichtdicke.

Der Einfluß der Konzentration der Polyelektrolytlösungen auf die Adsorption und Oberflächenstruktur der Multischichten wurde am Beispiel von PAH und PSS von F. Saremi studiert [158]. Sie fand, daß die Menge an pro Tauchzyklen adsorbierten Polyelektrolyten sich durch die Polyelektrolytkonzentration in der Lösung beeinflussen läßt. Bei höherer Konzentration werden mehr Polyelektrolytketten adsorbiert. Daraus resultieren flächendeckendere und homogenere Beschichtungen.

Die Filmdicke wird außerdem durch äußere Faktoren wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflusst [9,144,159]. Mit steigender Temperatur schrumpfen die Filme unter Verlust von Wasser, das in den Multischichten gebunden war. Umgekehrt quellen die Filme mit steigender Luftfeuchtigkeit wieder auf. Das Quellen der Polyelektrolyt-Komplexe ist von der Ladungsdichte der Polyelektrolyte, der Wertigkeit und der Natur der Gegenionen, dem pH-Wert und der Ionenstärke, sowie der Zusammensetzung des Quellungsmediums abhängig. Beide Prozesse sind reversibel und reproduzierbar.

Durch Einbau molekularer Funktionseinheiten, deren physikalische Eigenschaften durch die Einwirkung von Photonen, Ionen oder Elektronen verändert werden können, lassen sich funktionelle selbstorganisierte Multischichten herstellen. Das erste Beispiel hierfür stellen photopolymerisierbare Multischichten dar [160-162]. Elektrisch leitfähige Multischichten [163-166], sowie Multischichten, die Elektro- und Photolumineszenz aufweisen [167], oder in denen Elektronen übertragen werden [168,169], reversible photoisomerisierbare Multischichten aus Azobenzolderivaten [170,171], azentrische Multischichten mit nichtlinearen optischen Eigenschaften [172,173] sowie asymmetrische Membranen [11,17-25] sind weitere Beispiele für funktionelle selbstorganisierte Multischichten.

Zur Untersuchung von dünnen Filmen sind aufgrund der geringen Substanzmengen spezielle Charakterisierungsmethoden notwendig. Wichtige analytische Methoden zur Detektion des Multischichtaufbaus sind die UV/Vis- und IR-Spektroskopie, Röntgen- und Neutronenreflektometrie, Ellipsometrie und Rasterkraftmikroskopie (AFM). Diese Messungen liefern Informationen über Adsorbatmengen, Dicken, Rauigkeiten und Struktur der Filme. Eine Übersicht über die analytischen Methoden findet sich in der Literatur [3,142,143].

2.3 Problemstellung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, zeigen die ultradünnen Trennmembranen aus selbstorganisierten Polyelektrolyten sehr interessante Anwendungsaspekte bei der Trennung von Ethanol/Wasser-Gemischen unter Pervaporation-Bedingungen sowie bei der Ionenpermeation unter Dialysebedingungen. Die Effizienz von Membrantrennverfahren mit dichten und porenfreien Polyelektrolytmembranen hängt in erster Linie von der Ladungsdichte der Polyelektrolytkomplexe und von den elektrostatischen Wechselwirkungen der permeierenden Komponenten mit spezifischen Struktureinheiten der Polyelektrolytkomplex-Membranen ab.

Das Hauptziel dieser Arbeit bestand darin, die begonnenen Arbeiten zur Charakterisierung des Stofftransports durch elektrostatisch adsorbierten Multischichtmembranen fortzusetzen. Es sollten neue Membranen mit noch besserem Trennverhalten bei der Pervaporation und Ionendialyse getestet und entwickelt werden, neue Einsatzgebiete wie zum Beispiel die Nanofiltration und Reversosmose erschlossen werden. Die Arbeit besteht daher aus drei Teilabschnitten.

Im ersten Teil wird versucht, die Transporteigenschaften der Polyelektrolyt-Multischichtmembranen hoher Ladungsdichte bei der **Pervaporation** von Alkohol/Wasser-Gemischen zu optimieren. Hierzu werden die zentralen Größen Fluß J und Selektivität α (Trennfaktor) als Funktion zahlreicher präparativer und operativer Parameter studiert. Folgende Parameter sind zu variieren:

- Struktur und Art der ionischen Gruppen der Polyelektrolyte,
- Dicke der Trennmembran bzw. Zahl der adsorbierten Polyelektrolytschichten,
- Salzgehalt der Polyelektrolytlösungen bei der Adsorption,
- pH-Wert der Polyelektrolytlösungen bei der Adsorption,
- Pervaporationstemperatur,
- Zusammensetzung der Alkohol/Wasser-Mischung und Hydrophilie des verwendeten Alkohols.

Im zweiten Teilabschnitt werden systematische Untersuchungen der **Ionendialyse** durchgeführt. Dabei werden die gleichen Kompositmembranen wie bei der Pervaporation eingesetzt und folgende Parameter systematisch variiert:

- Anzahl der adsorbierten Polyelektrolytschichten,

- Salzgehalt der Polyelektrolytlösungen,
- Art und Konzentration der verwendeten Elektrolyte.

Über die Bestimmung der Permeationsraten P_R der verwendeten Elektrolyte soll der Stofftransportmechanismus ermittelt werden.

In dritten Teil werden die ersten systematischen Versuche zur Ionentrennung unter **Nanofiltration-** und **Reversosmosesbedingungen** durchgeführt. Die Eignung der selbstorganisierten Trennmembranen für NF und RO sollen für Salze in wässriger Lösung anhand der Bestimmung von Volumenfluß J und Rückhaltevermögen R getestet werden. Hierzu sollen die beide Größen als Funktion der präparativen und operativen Parameter ermittelt werden:

- Struktur der verwendeten Polyelektrolyte,
- Art und Konzentration der verwendeten Elektrolyte,
- Betriebstemperatur und angelegter Druck.

Mit den Untersuchungen des Stofftransportes durch die Polyelektrolytmembranen können wichtige Erkenntnisse über die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Trennkomponenten und der Membranmatrix gewonnen werden. Diese Erkenntnisse sind wiederum hilfreich zur Herstellung von Membranen, die auf die jeweiligen Membrantrennprozesse im Hinblick auf optimale Trennleistungen maßgeschneidert sind.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ultradünne selbstorganisierte Trennmembranen aus Polyelektrolyten

Erste Voraussetzung für die effiziente Nutzung eines Membrantrennverfahrens ist die Existenz einer geeigneten Membran. Die Stofftrennung kommt dadurch zustande, daß die Membran dem Durchtritt der verschiedenen Komponenten unterschiedlichen Widerstand entgegengesetzt oder auf die Komponenten unterschiedliche Triebkräfte wirken. Ein wichtiges Forschungsziel ist die Herstellung neuer, leistungsfähiger Membranen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden in der Arbeitsgruppe in den letzten Jahren neue Kompositmembranen mit selbstorganisierter Trennschicht entwickelt [11,19-23,25].

Die Kompositmembranen bestehen aus einer ultradünnen, dichten Trennschicht und einer porösen Trägermembran. Als Trägermembran wurde in dieser Arbeit ausschließlich eine kommerzielle (PAN/PET)-Membran mit Porengrößen von 20-200 nm verwendet. Diese Membran besteht aus einem mechanisch stabilen Poly(ethylen-terephthalat)-Vlies (PET), das mit Poly(acrylnitril) (PAN) beschichtet und im O₂-Plasma hydrophilisiert wurde. Die Trägermembran wurde von der Sulzer Chemtech GmbH in O₂-plasmabehandelte Form zur Verfügung gestellt. Die Beschichtung der negativ geladenen Trägermembran erfolgte analog der von G. Decher beschriebenen Methode der Schicht-für-Schicht-Adsorption kationischer und anionischer Polyelektrolyte [10]. Wie in Abb. 1.1 schematisch gezeigt, wird der Träger mit einer durch die Plasma-behandlung negativen Oberflächenladung zunächst in die Lösung des kationischen Polyelektrolyten getaucht, so daß dieser auf der Oberfläche des Trägers adsorbiert wird (Schritt A). Dabei findet eine Ladungsumkehr an der Oberfläche statt. Nach zweifachem Waschen in reinem Wasser wird der Träger in die Lösung des anionischen Polyelektrolyten eingetaucht (Schritt B). Es findet erneut eine Adsorption auf dem Träger statt, wobei sich wiederum die Oberflächenladung umkehrt.

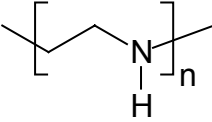
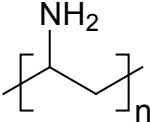
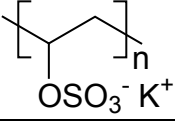
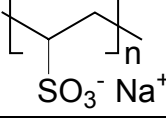
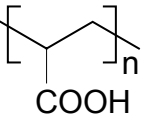
Bei jedem der folgenden Tauchschritte kommt es zur Abscheidung einer nahezu monomolekularen Lage des jeweiligen Polyelektrolyten auf der entgegengesetzt geladenen Oberfläche. Die Bindung zwischen den Polyelektrolyten ist ausschließlich auf ionische Kräfte zurückzuführen. Durch die regelmäßige Adsorption der Polyelektrolyte entsteht die Trennmembran als ein dreidimensionales, physikalisches Netzwerk des Polyelektrolytkomplexsalzes. Wichtigste Einflussgröße auf dieses

Netzwerk ist die Ladungsdichte der Polyelektrolyte. Mit Polyelektrolyten hoher Ladungsdichte in vollständig dissoziierter Form wird die Bildung eines engmaschigen Polyelektrolytkomplexes bewirkt. Die physikalische Vernetzungsdichte ρ_c beschreibt das Verhältnis der Anzahl der Ionenpaare zu der Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Wiederholungseinheit des Polyelektrolytkomplexes:

$$\rho_c = \left(\frac{\text{Zahl der Ionenpaare pro Wiederholungseinheit}}{\text{Zahl der C-Atome pro Wiederholungseinheit}} \right).$$

L. Krasemann konnte zeigen, daß ρ_c einen entscheidenden Einfluß auf die Pervaporationseffizienz hat [22,23]. Die höchsten Selektivitäten bei der Ethanol-Wasser-Pervaporation wurden von ihm mit einer Trennmembran aus PEI/PVS erzielt, die den hohen ρ_c -Wert von 0,25 aufweist. Ein Ziel dieser Arbeit war es, weitere Polyelektrolytkomplexe mit hoher Vernetzungsdichte von 0,25 wie z. B. PVA/PVS, PVA/PVSu und PVA/PAA zur Herstellung der Kompositmembranen zu verwenden und zu überprüfen, ob sie ähnlich gute oder gar bessere Trennergebnisse zeigen. Die Polyelektrolytstrukturen sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Die experimentellen Details zur Herstellung der Polyelektrolyt-Multischichten sind im Abschnitt 4.2.1 beschrieben.

Tabelle 3.1: Die Molekülstrukturen der eingesetzten Polyelektrolyte zur Herstellung der Membrantrennschichten.

Polyelektrolyt	Strukturformel
Poly(ethylenimin) PEI	
Poly(vinylamin) PVA	
Poly(vinylsulfat-Kaliumsalz) PVS	
Poly(vinylsulfonat-Natriumsalz) PVSu	
Poly(acrylsäure) PAA	

3.2 Trennung von Alkohol/Wasser-Gemischen durch Pervaporation

Die Etablierung der Pervaporation in der Industrie ist vor allem der Entwicklung dichter und leistungsfähiger Lösungs-Diffusions-Membranen mit hohen Selektivitäten und transmembranen Flußraten zuzuschreiben. Für den technischen Gebrauch sind vor allem hydrophile Kompositmembranen relevant. Das wesentliche Kennzeichen der hydrophilen Pervaporation von Alkohol/Wasser-Gemischen ist der selektive Transport von Wasser von der Feedseite zur Permeatseite einer porenfreien Membran [125]. Die Trennwirkung beruht auf einer bevorzugten Wechselwirkung des Wassers mit der Trennmembran, welches selektiv sorbiert wird, durch die Membran diffundiert und auf der Permeatseite in den Gasraum desorbiert wird. Daher befindet sich die Membran auf der Feedseite in einem gequollenen Zustand, während sie auf der Permeatseite nahezu trocken ist. Dieser asymmetrische Quellungszustand beeinflusst die Permeabilität verschiedener gelöster Komponenten. Der große Vorteil von Polyelektrolyten ist, daß sie im allgemeinen in Wasser sehr viel stärker quellen als in Alkohol. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 3.1. schematisch dargestellt.

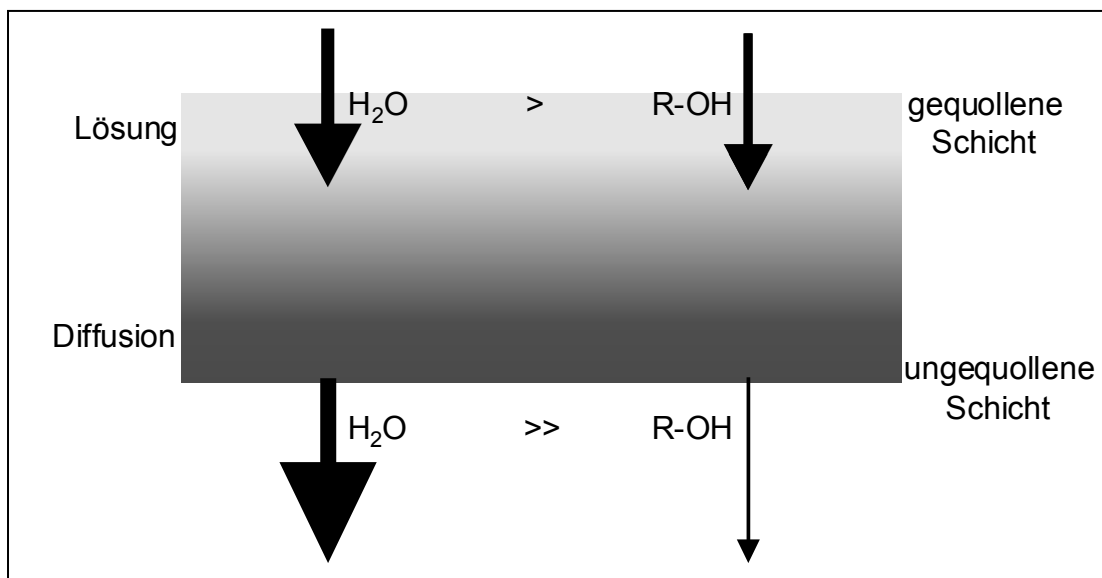


Abb. 3.1: Prinzip der Alkohol/Wasser-Pervaporation durch hydrophile Trennmembran.

In den folgenden Versuchsreihe werden die Faktoren, die für die Trennleistung der Polyelektrolyttrennschichten bei der Pervaporation von Alkohol/Wasser-Mischungen von Bedeutung sind, systematisch untersucht.

3.2.1 Pervaporationsanlage

Wie erwähnt, ist der Pervaporationsprozess mit einem Phasenübergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand verbunden. Der Gradient des chemischen Potentials zwischen der Feed- und der Permeatseite, der als treibende Kraft dient, kann auf verschiedenem Wege realisiert werden. Die Vakuum-, Spülgas- und Thermo-Pervaporation sind drei Verfahrensmöglichkeiten zur Erzeugung der Triebkraft. Bei der Vakuum- und Spülgas-Pervaporation wird der Partialdruck der Komponenten an der Permeatseite durch Anlegen eines Unterdrucks oder durch Spülung mit einem Inertgas herabgesetzt [102]. Die Triebkraft bei der Thermo-Pervaporation wird im wesentlichen durch einen Temperaturgradienten erzeugt [174]. Die notwendige Verdampfungsenthalpie wird dem System durch Erhitzen der Feedseite oder der Membran [175] zugeführt.

Die Permeationsexperimente in der vorliegenden Arbeit wurde an der in Abb. 3.2 skizzierten Pervaporationsanlage durchgeführt, die schon L. Krasemann für seine Dissertation genutzt hat [23]. Die Anlage besteht aus einem temperierbaren Vorratsbehälter, einer Schlauchpumpe, zwei Meßzellen sowie Kühlfallen mit nachgeschalteter Vakuumpumpe.

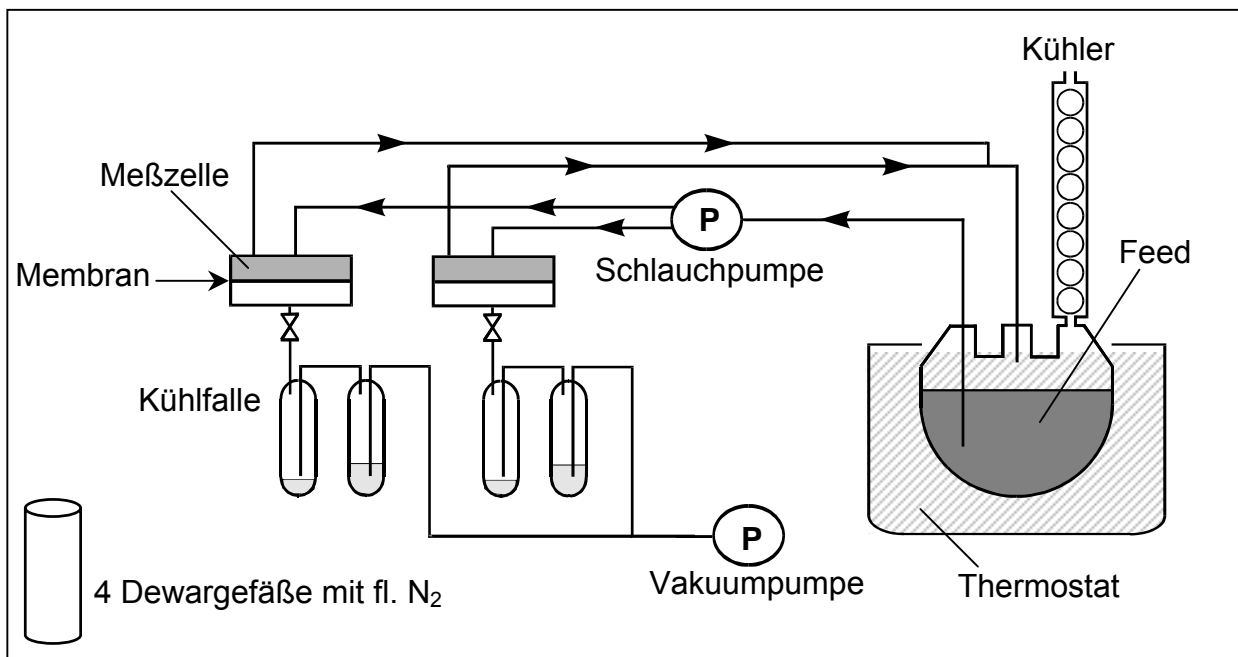


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Pervaporationsanlage.

Diese Apparatur ermöglicht eine vorteilhafte Kombination von Vakuum- und Thermo-Pervaporation durch gleichzeitige Verwendung einer Vakuumpumpe und einem Thermostaten. Aus dem Vorlagenbehälter wird die temperierte Feedlösung durch eine Schlauchpumpe in die Mitte der Meßzelle eingeleitet und strömt dann radial über die Membranoberfläche. Die Temperatur der Feedlösung auf der Membran wird mittels eines Temperaturfühlers an der Meßzelle ermittelt. Die Membran wird vor der Messung mindestens 2 Stunden konditioniert. Dabei erreichen die Betriebsbedingungen wie Temperatur, Druck und Strömung konstante Werte und die Membran befindet sich in einem Gleichgewicht. Auf der Permeatseite ist jede Meßzelle über zwei Kühlfallen an die Vakuumpumpe angeschlossen. In der zweiten Kühlfalle wird zuerst ein Vorlauf des Permeats für 30 bis 60 Minuten aufgefangen. Zur Durchführung der eigentlichen Messung wird das Permeat in der ersten gewogenen Kühlfalle kondensiert. Nach einer festgesetzten Meßzeit zwischen 60 und 180 Minuten, je nach Flußrate, wird die Kühlfalle nach Erwärmung auf Raumtemperatur ausgewogen.

Als Feedlösung werden verschiedene Alkohol/Wasser-Mischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen eingesetzt. Der Gesamtmassenfluß J wird aus dem Verhältnis der Masse des aufgetauten Permeats m zur eingesetzten Membranfläche A und zur Versuchsdauer t bestimmt:

$$J = m/At. \quad (3.1)$$

Die Zusammensetzung der Mischung auf der Feed- und Permeatseite wird aus Brechungsindex-Messungen oder einer gaschromatographischen Analyse (GC) ermittelt. Die Errechnung des Trennfaktors α erfolgt über die Zusammensetzung der Komponenten in Permeat (P) und Feed (F) (s. auch Gl. 2.28)

$$\alpha = \frac{[H_2O]_P / [Alkohol]_P}{[H_2O]_F / [Alkohol]_F}. \quad (3.2)$$

3.2.2 Einfluß der Molekülstruktur der adsorbierten kationischen Polyelektrolyte

In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluß der kationischen Polyelektrolytstruktur auf die Trennleistung von Kompositmembranen untersucht. Als Polykationen wurden PEI und PVA und als Polyanion PVS verwendet. Der Aufbau der selbstorganisierten Trennmembranen erfolgte durch Adsorption von 60 Schichtpaaren PEI/PVS bzw. PVA/PVS. Für die gebildeten Polyelektrolytkomplexe läßt sich eine physikalische

Vernetzungsdichte ρ_c von 0,25 berechnen. Der pH-Wert der salzfreien Polyelektrolytlösungen wurde auf 1,7 eingestellt. Dadurch wird ein Vergleich der verschiedenen Trennmembranen möglich. Die verwendeten schwachen Polykationen weisen als Ladungsträger ein Stickstoffatom auf, das bei diesem pH-Wert fast vollständig in der protonierten Form vorliegt. Die Sulfatgruppe von PVS ist pH-unabhängig und liegt ebenfalls in vollständig ionisierter Form vor.

An diesen Trennmembranen wurden die Pervaporationsversuche mit Ethanol/Wasser-Gemischen durchgeführt. Der Wassergehalt im Feed lag bei 6,2 Gew.% und die Pervaporationstemperatur bei $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$. In der Tabelle 3.2 sind der Fluß durch die Membranen, der Wassergehalt im Permeat und der Trennfaktor α aufgeführt.

Tabelle 3.2: Ethanol/Wasser-Pervaporation an PEI/PVS- und PVA/PVS-Trennmembranen (60 Schichtpaare). Feed: Ethanol/Wasser; 6,2 Gew.% Wasser; $T = 58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Trennmembran	Fluß [$\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$]	$\text{H}_2\text{O}_{\text{Permeat}}$ [Gew.%]	Trennfaktor α
PEI/PVS	72	67,1	30,9
PVA/PVS	431	70,0	35,3

Die Ergebnisse aus der Tabelle 3.2 zeigen, daß ein ausgeprägter Unterschied für beide untersuchten Trennmembranen auftritt, obwohl sie die gleiche hohe physikalische Vernetzungsdichte besitzen. Eine deutlich höhere Flußrate bei gleichzeitig größerem Trennfaktor wird für die PVA/PVS-Membran gefunden. Die unterschiedliche Effizienz der beiden Trennmembranen resultiert aus den Strukturen der kationischen Polyelektrolyte, die sich im Hinblick auf die Position und Alkylierung der einzelnen Stickstoffatome in der Polymerketten deutlich unterscheiden. Das verwendete Polykation PEI besitzt hauptsächlich eine sekundäre Ammoniumgruppe in der Hauptkette. Aufgrund der Verzweigung hat PEI zusätzlich tertiäre und primäre Ammoniumgruppen als Substituenten. Das Polykation PVA ist linear gebaut und die primäre Ammoniumgruppe befindet sich ausschließlich in der Seitenkette (Tabelle 3.1). Dadurch ist die PVA/PVS-Multischicht hydrophiler und hat eine geringere Dicke als die PEI/PVS-Multischicht, was zu einer besseren Trennleistung und einem höheren Fluß führt.

3.2.2.1 Einfluß der thermischen Behandlung der Polyelektrolytmembranen

Die Messungen der Ethanol/Wasser-Pervaporation an verschiedenen Polyelektrolytmembranen von L. Krasemann ergaben, daß durch eine thermische Nachbehandlung das Trennvermögen zum Teil erheblich verbessert werden kann [11,21,22]. Um zu untersuchen, wie die Transporteigenschaften von Membranen durch das Tempern beeinflusst werden, wurden die im Kapitel 3.2.2 hergestellten Kompositmembranen eine Stunde bei 90°C im Umluftofen getempert und für die Ethanol-Wasser-Pervaporation bei 6,2 Gew.% Wasser im Feed getestet. Die charakteristischen Größen der beiden Trennmembranen sind in der Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.3: Ethanol/Wasser-Pervaporation an PEI/PVS- und PVA/PVS-Trennmembranen (60 Schichtpaare) nach einstündigem Tempern bei 90°C; Feed: Ethanol/Wasser; 6,2 Gew.% Wasser; Pervaporationstemperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Trennmembran	Fluß [$\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$]	$\text{H}_2\text{O}_{\text{Permeat}}$ [Gew.%]	Trennfaktor α
PEI/PVS	47	96,2	383
PVA/PVS	250	77,0	50,6

Aus dem Vergleich der charakteristischen Daten der Tabellen 3.3 und 3.2 wird deutlich, daß die thermische Nachbehandlung der beiden Kompositmembranen eine Abnahme der Flußrate, verbunden mit einer Verbesserung der Trennleistung bewirkt. Das Ausmaß der Änderung ist jedoch bei Trennmembranen mit PEI viel größer. Nach dem Tempern der PEI/PVS-Membran bei 90°C steigt der Wassergehalt im Permeat von 67,1 Gew.% für die ungetemperte Membran auf 96,2 Gew.%. Dadurch wird die höchste Selektivität von 383 erhalten. Die Flußrate dagegen sinkt nach dem Tempern um 65%. Analog nimmt die Flußrate der PVA/PVS-Membran um etwa 58% ab. Der Wassergehalt von 77,0 Gew.% im Permeat zeigt aber eine geringere Anreicherung des Wassers von 10% mit einem Trennfaktor von 50,6.

Dieser thermische Effekt kann entweder durch den Verlust des im Polyelektrolyt-komplex gebundenen Wassers ausgelöst werden oder durch strukturelle Umwandlungsprozesse. Die Untersuchungen von Decher et al. [9,144] weisen darauf hin, daß die Schichtdicke bei Temperaturerhöhung durch das reversible Entweichen von Wasser aus den Polyelektrolytmultischichten abnimmt. Der Wasserverlust bei höheren

Temperaturen bewirkt zusätzlich eine irreversible Umordnung des gebildeten Polyelektrolytkomplexes in der Trennschicht, was zu einer dichteren Packung führt. Dies läßt darauf schließen, daß die Verbesserung der Trennleistung sowie die Erniedrigung des Flusses nach dem Tempern primär durch eine strukturelle Änderung in der Polyelektrolyttrennschicht verursacht werden.

Die Umstrukturierung der Schichten hängt stark von der Polymerstruktur ab. Dies kann im Hinblick auf das wegen seiner Seitengruppen voluminösere PEI so gedeutet werden, daß eine thermische Nachbehandlung der PEI/PVS-Trennschicht zu einer stärkeren Verdichtung führt. Die höhere Dichte senkt den Fluß und führt zu einer erheblichen Verbesserung der Trenneigenschaften. Die PVA/PVS-Trennschicht ist aufgrund der regelmäßigen PVA-Struktur schon nach der Herstellung dichter gepackt und beim Tempern kann sich diese Packung nicht mehr viel ändern.

Die Untersuchungen der Ethanol/Wasser-Pervaporation von L. Krasemann [23] vor und nach einstündigem Tempern bei 90°C zeigten einen ähnlichen Effekt bei Verwendung von PAH. ATR-IR und Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen von PAH/PSS-Trennmembranen deuteten auf eine homogenere, dichtere Packung nach dem Tempern hin.

3.2.2.2 Einfluß des Salzgehalts der Polyelektrolytlösungen

Die thermischen Untersuchungen der PVA/PVS-Trennmembranen ergaben eine auf der Molekülstruktur der beiden Polyelektrolyte beruhende, beschränkte Beweglichkeit der Polymerketten. PVA und PVS bilden ein dichtes und engmaschiges Netzwerk von flach adsorbierten Polyelektrolytketten. Aus der Literatur ist bekannt (s. Kapitel 2.2), daß Polyelektrolyte aus salzhaltiger Lösung in wesentlich dickeren Schichten adsorbiert werden als aus salzfreien Lösungen. Das Adsorptionsverhalten der Polyelektrolyte wird erheblich von den repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen der geladenen Gruppen geprägt. Mit steigender Salzkonzentration der Polyelektrolytlösung wird die repulsive Wechselwirkung der geladenen adsorbierten Ketten zunehmend abgeschirmt und die adsorbierte Menge nimmt, entsprechend der Theorie von Böhmer, mit der Wurzel der Salzkonzentration zu [176]. Bei der Adsorption der Polyelektrolyte aus salzfreien Lösungen nimmt die Kette eine weitgehend flache Konformation ein. Dadurch wird die Anzahl an potentiellen Adsorptionsplätzen geringer. Dagegen bestehen die aus salzhaltigen Lösungen adsorbierten Filme aus stärker geknäuelten Schichten. Innerhalb

eines Polymerknäuels ist die elektrostatische Abstoßung benachbarter Kettensegmente geringer, was zum Schrumpfen und zur Adsorption des Knäuels ohne Entfaltung an der Grenzfläche führt (s. Abb. 3.3). Laschewsky et al. konnten zeigen, daß die Variation der NaCl-Konzentration in den Adsorptionslösungen zwischen 0 und 0,5 mol l⁻¹ eine Zunahme der Schichtdicke um eine Größenordnung bewirkt [177]. Weitere Salzzugabe hat nur einen geringfügigen Einfluß auf die Dicke der adsorbierten Schichten.

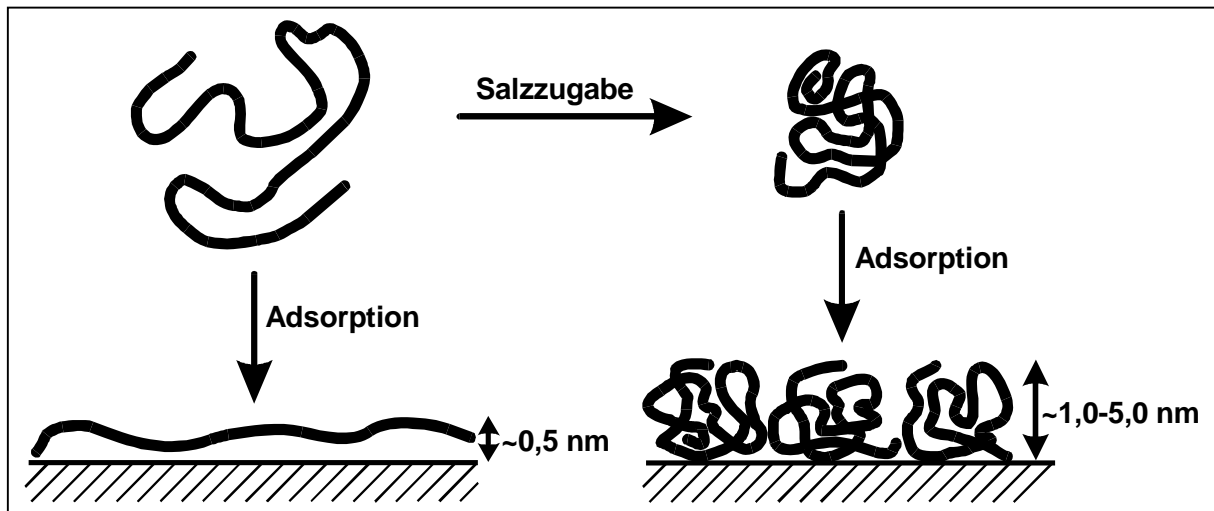


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Struktur der adsorbierten Polyelektrolytschicht aus salzfreier (links) oder salzhaltiger (rechts) Polyelektrolytlösung.

Um zu untersuchen, inwieweit die Zugabe von Salzen zu den Polyelektrolytlösungen das Trennverhalten der Membranen beeinflusst, wurden zunächst Membranen mit 60 Schichtpaaren PVA/PVS aus salzfreien und Natriumchlorid-haltigen Polyelektrolytlösungen bei einem pH-Wert von 1,7 hergestellt. Um das Trennverhalten der beiden Membranen PVA/PVS und PVA_{NaCl}/PVS_{NaCl} vergleichen zu können, wurden die Membranen für die Ethanol/Wasser-Pervaporation in Abhängigkeit vom Wassergehalt in der Feedlösung getestet. Die NaCl-Konzentration der Polyelektrolytlösungen betrug in dieser Arbeit stets 1 mol l⁻¹, um eine maximale Dicke der adsorbierten Polyelektrolytschicht zu gewährleisten [177]. Alle anderen Herstellungs- und Betriebsparameter wurden konstant gehalten. Abbildung 3.4 zeigt für die auf diesem Wege hergestellten PVA/PVS-Membranen die Abhängigkeit von Fluß und Wassergehalt im Permeat vom Wassergehalt in der Feedlösung.

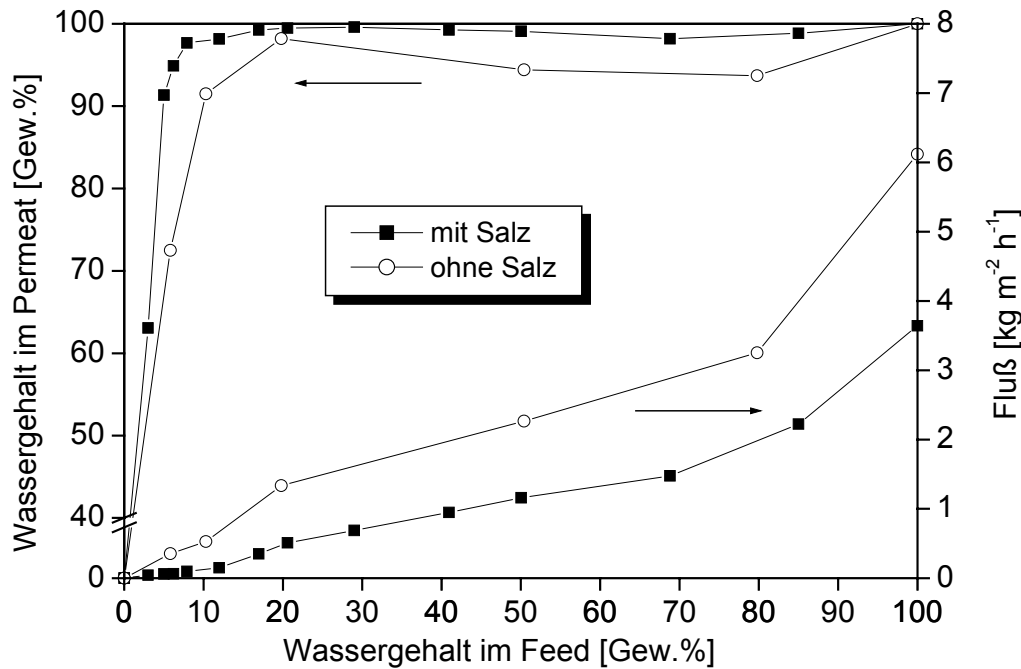


Abb. 3.4: Einfluß der Gegenwart von NaCl in den Polyelektrolytlösungen bei der Membranherstellung auf die Trenneigenschaften der Membran. Auftragung von Fluß und Wassergehalt im Permeat gegen den Wassergehalt in der Ethanol/Wasser-Feedlösung; Pervaporations-temperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Aus Abb. 3.4 wird ersichtlich, daß die Herstellung der Trennmembranen aus NaCl-haltiger Lösung einen positiven Einfluß auf die Selektivität hat. Ferner zeigt sich, daß der Wassergehalt im Permeat für die $\text{PVA}_{\text{NaCl}}/\text{PVS}_{\text{NaCl}}$ -Trennmembran wesentlich höher liegt als für die ohne Salz hergestellte PVA/PVS -Trennmembran. Dies kann durch eine größere Wechselwirkung der zu trennenden Komponenten mit der Membran begründet werden. Studien von Schlenoff et al. haben einen starken Einfluß von Salzen in den Polyelektrolytlösungen auf die Schichtstruktur gezeigt [178,179]. Dieser Einfluß ist primär auf die äußere Ladungskompensation der Polyelektrolyte durch die Gegenionen des Salzes zurückzuführen. Die Gegenwart von Salzen in den Lösungen bewirkt daher eine Zunahme der Schichtdicke und Quellbarkeit der adsorbierten Polyelektrolytmultischichten. Das Aufquellen der Schichten hängt sehr stark von der Art und der Hydrophilie des verwendeten Salzes und der Polyelektrolyte ab [180]. Durch die Quellung wird bevorzugt Wasser in der $\text{PVA}_{\text{NaCl}}/\text{PVS}_{\text{NaCl}}$ -Trennmembran sorbiert und transportiert. Der Fluß durch diese Membran nimmt bis zu einem Wassergehalt von ca. 10 Gew.% im Feed langsamer zu, während gleichzeitig der Wassergehalt im Permeat

sehr schnell ansteigt. Eine Wasseranreicherung von 6,2 auf 95 Gew.% wurde hier erreicht. Dieser Wert liegt für die PVA/PVA-Membran nur bei 73 Gew.%.

Die Flußrate steigt bei beiden Membranen mit einem höheren Wassergehalt im Feed an. Allerdings bewirkt die größere Dicke der PVA_{NaCl}/PVS_{NaCl} -Membran, daß der Gesamtfluß um mehr als die Hälfte niedriger ist als bei der salzfreien Membran. Es wurde weiterhin beobachtet, daß ab einer Wasserkonzentration von 20 bis 30 % im Feed der Wassergehalt im Permeat, besonders für die PVA/PVS-Trennmembran, wieder sinkt. In diesem Bereich kommt es zu einer sehr starken Quellung der Trennmembran, die zu einer geringeren Selektivität führt.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß durch Natriumchloridzugabe zu den Polyelektrolytlösungen die Dicke der Trennschicht zunimmt, was den Fluß vermindert und die Trennwirkung erhöht.

3.2.2.3 Einfluß des pH-Wertes der Polyelektrolytlösungen

Der Dissoziationsgrad der ionischen Gruppen der Polyelektrolyte und damit ihre Ladungsdichte kann über den pH-Wert der Polyelektrolytlösungen gesteuert werden. Aus den Arbeiten von Rubner et al. ist bekannt, daß die Struktur und Dicke der adsorbierten Polyelektrolytmultischichten vom pH-Wert der Polyelektrolytlösungen abhängig ist [154-157]. Ein optimaler pH-Wert bei der Membranherstellung fördert eine hohe Netzwerkdicke und beeinflusst damit die Ladungsdichte ρ_c der Polyelektrolytkomplexe und die Trenneigenschaften der Membranen (s. Abb. 2.9).

Der Einfluß des pH-Wertes der Polyelektrolytlösungen auf Fluß und Trennleistung wurde an Trennmembranen aus 60 Doppelschichten PVA/PVS untersucht. Die pH-Werte der einzelnen salzfreien Polyelektrolytlösungen betragen 1,7 bzw. 6,8. Nach Arbeiten von Möhwald et al. können H^+ - sowie OH^- -Ionen die adsorbierten Schichten schnell durchdringen [181]. Daher wird die Oberfläche der Membran sofort auf den pH-Wert der Lösung reagieren und den entsprechenden Dissoziationsgrad annehmen. An den bei pH 1,7 bzw. 6,8 hergestellten Membranen wurde die Trennung von Ethanol/Wasser-Gemischen untersucht. In Abbildung 3.5 sind Fluß und Wassergehalt im Permeat als Funktion der Wasserkonzentration in der Feedlösung im Vergleich aufgetragen. Zunächst einmal ist hervorzuheben, daß unabhängig vom pH-Wert der Lösungen stets ein Multischichtaufbau stattfindet.

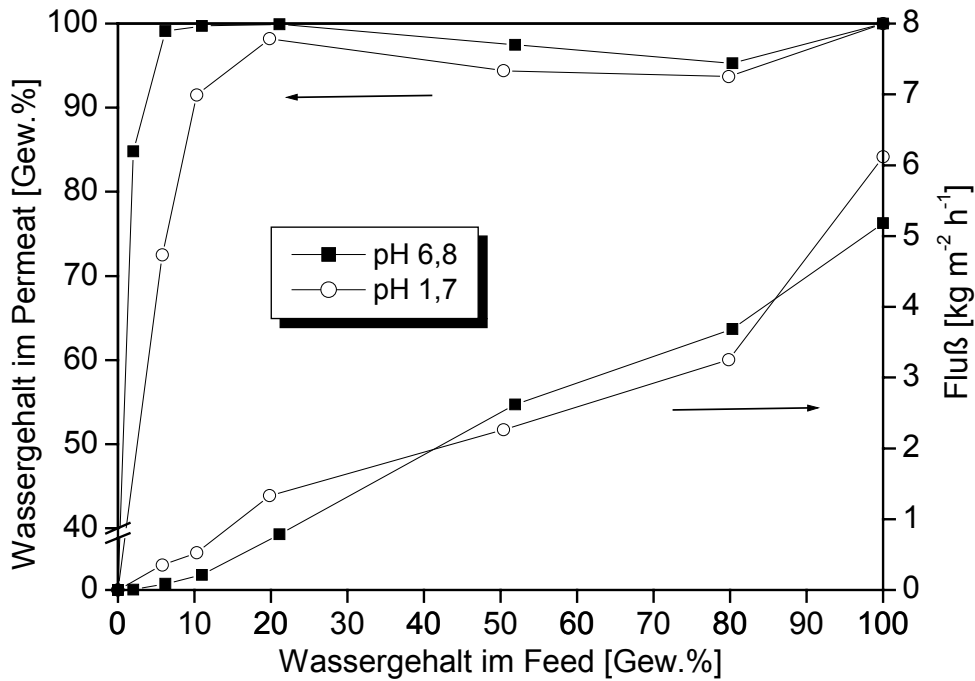


Abb. 3.5: Einfluß des pH-Werts der Polyelektrolytlösungen bei der Membranherstellung auf die Trenneigenschaften der Membran. Auftragung von Fluß und Wassergehalt im Permeat gegen den Wassergehalt in der Ethanol/Wasser-Feedlösung; Pervaporationstemperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Die Flußrate durch die Membranen steigt mit zunehmendem Wassergehalt im Feed an. Die Flußsteigerung ist für die $\text{PVA}_{(1,7)}/\text{PVS}_{(1,7)}$ -Trennmembran, insbesondere bis zu einem Wassergehalt von 40 % im Feed, größer als für die $\text{PVA}_{(6,8)}/\text{PVS}_{(6,8)}$ -Trennmembran. Für die $\text{PVA}_{(6,8)}/\text{PVS}_{(6,8)}$ -Trennmembran verläuft der Anstieg der Flußraten nahezu linear, was auf eine hohe Stabilität durch geringe Quellung der Membran hindeutet.

Es ist zu erkennen, daß die Trennleistung der $\text{PVA}_{(6,8)}/\text{PVS}_{(6,8)}$ -Trennmembran im gesamten Messbereich deutlich höher ist als die der $\text{PVA}_{(1,7)}/\text{PVS}_{(1,7)}$ -Membran. Für die Membran, die bei einem pH von 6,8 hergestellt wurde, steigt der Wassergehalt im Permeat sehr schnell und erreicht bei 2 Gew.% Wasser im Feed einen Wert von 85 Gew.%. Mit weiter zunehmendem Wassergehalt bis ca. 20 Gew.% im Feed wird im Permeat immer mehr Wasser angereichert. Eine noch weitere Zunahme der Wasserkonzentration im Feed bis zu 80 Gew.% bewirkt eine Absenkung des Wassergehalts im Permeat bei beiden Membranen. Durch die stärkere Quellung der Trennmembranen in diesem Bereich wird mehr Ethanol aufgenommen und als Folge sinkt die Selektivität der Membranen wieder ab. Das Trennverhalten der Membranen ist reversibel, d. h. nach einer Pervaporation von reinem Wasser werden für eine anschließende

Ethanol/Wasser-Pervaporation stets wieder die in Abb. 3.5 aufgetragenen Wassergehalte im Permeat gefunden. Eine Verschlechterung der Trennleistung wird nicht beobachtet.

Eine Feedlösung mit 6,2 Gew.% Wasser wird durch die PVA_(1,7)/PVS_(1,7)-Membran auf 73 Gew.%, durch die PVA_(6,8)/PVS_(6,8)-Membran auf 99 Gew.% angereichert. Dies entspricht Trennfaktoren von ca. 41 bzw. 1500. Die höchste Selektivität und der höchste Wassergehalt im Permeat wird für beide Membranen bei ca. 20 Gew.% Wassergehalt im Feed erhalten. Im Falle der PVA_(6,8)/PVS_(6,8)-Membran liegt der maximale Wassergehalt im Permeat bei 99,9 Gew.% ($\alpha = 3736$) und für die PVA_(1,7)/PVS_(1,7)-Membran bei 98,2 Gew.% ($\alpha = 221$).

Die funktionellen Gruppen der Polyelektrolyte liegen bei einem pH-Wert von 6,8 weitgehend dissoziiert vor. Der hohe Dissoziationsgrad bedingt eine hohe Ladungsdichte, so daß beide Polyelektrolyte in einer gestreckten Konformation adsorbiert werden. Dadurch kommt es bei der Membranherstellung zu einer annähernd vollständigen Neutralisation der entgegengesetzt geladenen ionischen Gruppen. Es entstehen besonders dünne, engmaschige Membranen mit guter Trennleistung und hohem Fluß. Eine geringere Ladungsdichte der Polyelektrolyte verursacht eine vermehrte Schlaufenbildung mit wesentlich weniger ionischen Bindungsstellen. Durch die Vergrößerung der Maschenweite nimmt der Gesamtfluß zu und die Trennwirkung ab.

3.2.2.4 Einfluß der Zahl der adsorbierten Polyelektrolytschichten

Der Einfluß der Dicke d der Trennschicht auf den Fluß einer Komponente i wird durch die Beziehung (Gl. 2.25)

$$J_i = \frac{P_i}{d} (a_{iF} - a_{iP})$$

beschrieben. Danach verhält sich der Fluß umgekehrt proportional zur Dicke der Trennschicht, die wiederum direkt proportional zur Zahl der adsorbierten Schichten ist. Der Fluß der Komponente i durch die Trennmembran läßt sich durch die Zahl der Tauchzyklen n bei der Membranherstellung einstellen.

In Abbildungen 3.6 und 3.7 sind Wassergehalt im Permeat und Fluß durch die Membran in Abhängigkeit von der Zahl der Tauchzyklen n für ungetemperte und eine

Stunde bei 90 °C getemperte PVA/PVS-Trennmembranen dargestellt. Die Membranen wurden aus NaCl-haltigen Polyelektrolytlösungen hergestellt. Die Ethanol/Wasser-Pervaporation wurde gleichzeitig an beiden Membranen mit der gleichen Anzahl der adsorbierten Schichtpaare durchgeführt. Der Wassergehalt im Feed und die Pervaporationstemperatur wurden für alle Messungen konstant gehalten.

Bei beiden Membranen nimmt der Wassergehalt im Permeat mit der Anzahl n der adsorbierten Schichten zu (Abb. 3.6) und gleichzeitig der Gesamtfluß durch die Membranen ab (Abb. 3.7). Diese Effekte können zum einen auf das Überschichten der Poren der Trägermembran mit dem dichten Polyelektrolytkomplex, zum anderen auf die zunehmenden Dicke der Trennschicht mit der Zahl der Tauchzyklen zurückgeführt werden.

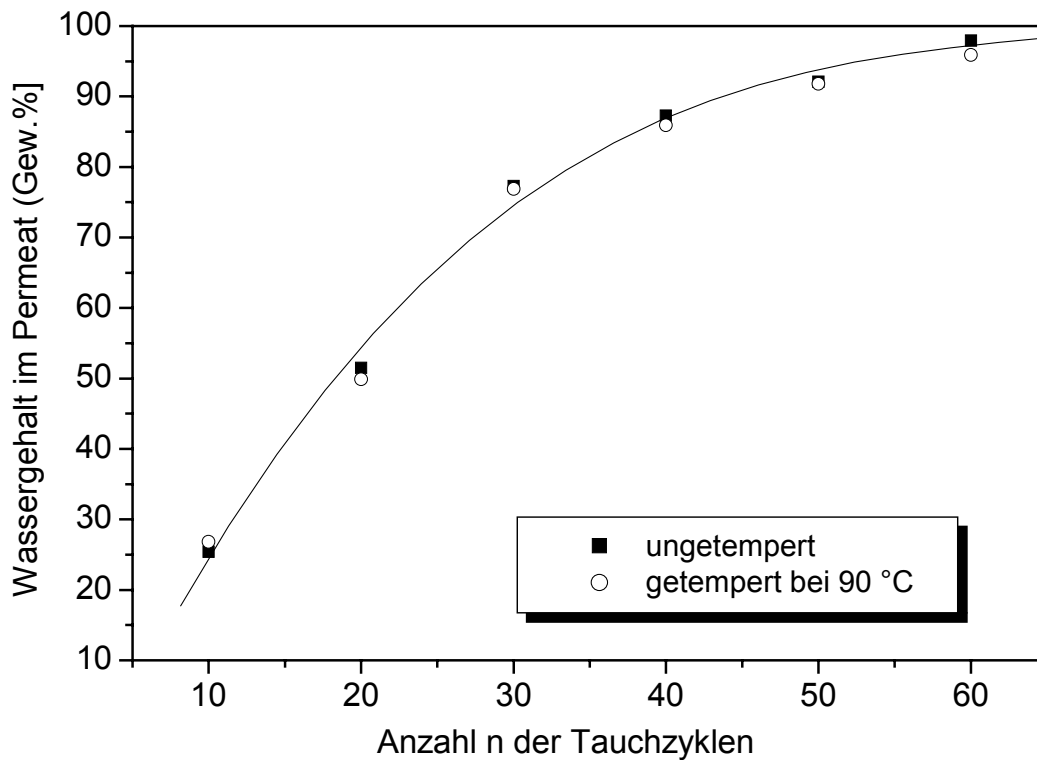


Abb. 3.6: Abhängigkeit des Wassergehalts im Permeat von der Anzahl n der Tauchzyklen für PVA/PVS. Feed: Ethanol/Wasser; Wassergehalt im Feed: 6,2 Gew.%; Pervaporationstemperatur $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Es wird weiterhin ersichtlich, daß durch die thermische Nachbehandlung der Membranen keine signifikante Erhöhung des Wassergehalts im Permeat resultiert, aber die Flußrate durch die Membran nimmt sehr stark ab. Die Unterschiede zwischen

getemperten und ungetemperten Proben werden allerdings mit wachsender Schichtzahl n immer kleiner. Dies deutet darauf hin, daß eine strukturelle Änderung der Polyelektrolytschichten bevorzugt auf der Oberfläche stattfindet. Die Ergebnisse zeigen, daß das Tempern von Kompositmembranen aus NaCl-haltiger Polyelektrolytlösung eine Verschlechterung der Trenneigenschaften bewirkt.

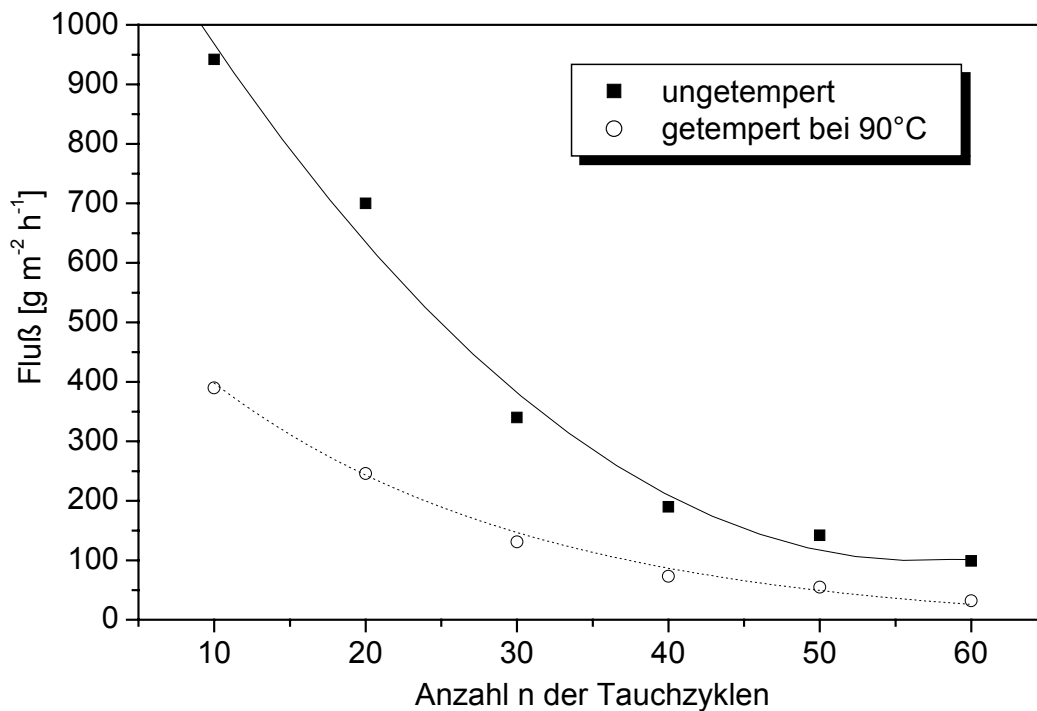


Abb. 3.7: Abhängigkeit der Flußrate von der Anzahl n der Tauchzyklen PVA/PVS. Feed: Ethanol/Wasser; Wassergehalt in Feed: 6,2 Gew.%; Temperatur $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Anhand der Ionenpermeationsmessungen in Kapitel 3.3.4 wird gezeigt, daß eine porenfreie Kompositmembran bereits durch Adsorption von drei Schichtpaaren $\text{PVA}_{(\text{NaCl})}/\text{PVS}_{(\text{NaCl})}$ auf der Trägermembran erhalten wird. Wenn also von der Anzahl der adsorbierten Polyelektrolyt-Schichtpaare die ersten drei abgezogen werden, sollte eine umgekehrte Proportionalität zwischen Flußrate und n erhalten werden. Abb. 3.8 zeigt diesen Zusammenhang. Die Auftragung der jeweiligen Flußraten als Funktion der korrigierten, reziproken Anzahl der Tauchzyklen ergibt in beiden Fällen einen linearen Verlauf, was wiederum auf eine gleichmäßige Adsorption der Polyelektrolytschichten schließen läßt.

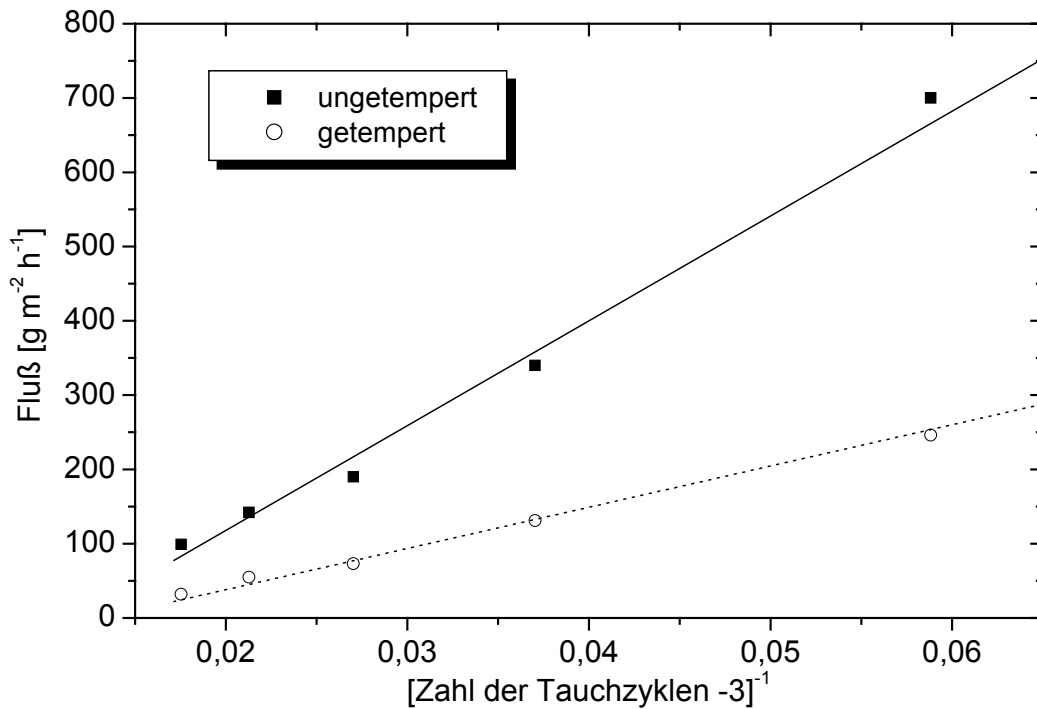


Abb.: 3.8 Auftragung der Flußrate von getemperten und ungetemperten PVA/PVS-Membranen in Abhängigkeit der korrigierten, reziproken Zahl der Tauchzyklen.

3.2.2.5 Pervaporationstemperatur

Die Triebkraft für die permeierende Komponente einer Mischung unter Pervaporationsbedingungen ist ausschließlich die Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu_i$ dieser Komponente zu beiden Seiten der Membran. Gemäß Gleichung 2.20 vergrößert sich diese Differenz mit steigender Pervaporationstemperatur. Dadurch nimmt in der Regel der Partialfluß aller Komponenten zu. Es wird ein Anstieg des Gesamtflusses bei Verringerung der Selektivität beobachtet. Rautenbach et al. haben in einer Studie den Einfluß verschiedener Feedtemperaturen auf die Sorption untersucht [182]. Eine Temperaturerhöhung im Feed verbessert demnach die Sorption, da aufgrund der größeren Triebkraft die Sorption in die Membran generell zunimmt und somit auch die Konkurrenz um freie Sorptionsplätze.

In Abb. 3.9 ist beispielhaft die Abhängigkeit des Flusses und des Wassergehalts im Permeat als Funktion der Pervaporationstemperatur für die 1-Propanol/Wasser-Pervaporation dargestellt. Eine Kompositmembran mit 60 Schichtpaaren PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl) wurde für die Messungen verwendet. Die Pervaporationstemperatur, gemessen an der Meßzelle, wurde zwischen 24 und 60 °C variiert. Die Wasserkonzentration in der Feedlösung betrug 10,1 Gew.%.

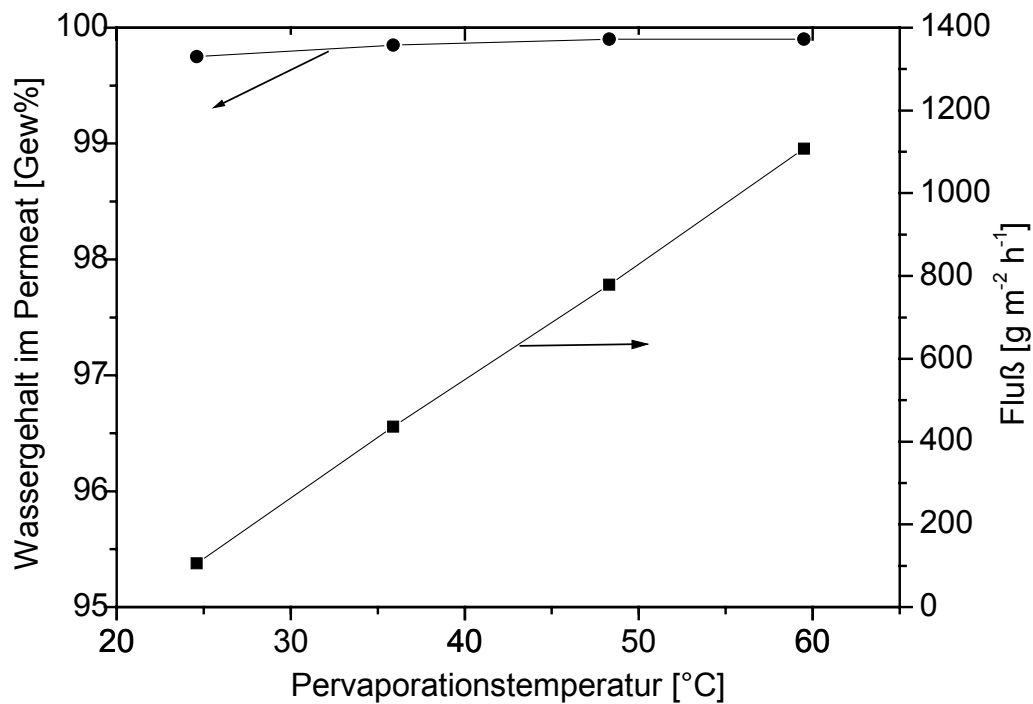


Abb. 3.9: Einfluß der Pervaporationstemperatur auf Fluß und Wassergehalt im Permeat. Trennmembran: 60 Doppelschichten PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl); Feed: 1-PrOH/H₂O; 10,1 Gew.% Wasser.

Es ist zu erkennen, daß der Gesamtfluß mit der Pervaporationstemperatur sehr stark zunimmt, während der Wassergehalt im Permeat fast unverändert bleibt. Es ergibt sich in diesem Beispiel bei einer Temperaturerhöhung von 24 auf 60 °C ein Anstieg des Gesamtflusses von 106 auf 1107 g m⁻² h⁻¹. Dies entspricht einer Leistungssteigerung der Permeatflüsse um den Faktor 2,5 bis 3 pro Temperaturzunahme um 10 °C. Aus technischen Gründen wurden in dieser Arbeit die Pervaporationsmessungen bei einer Temperatur bis maximal 60 °C durchgeführt. In einer Zusammenarbeit mit der Firma CREAVIS (Gesellschaft für Technologie und Innovation mbH) wurden weitere Messungen der Ethanol/Wasser-Pervaporation an Polyelektrolyttrennmembranen bei höheren Temperaturen bis 110 °C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Studie ergänzen und bestätigen die hier erhaltenen Ergebnisse [183]. Bei einer Temperatur von 80 °C reichert eine PVA/PVS-Trennmembran das Wasser von 5 auf 88 % Gew.% an, der Permeatfluß liegt bei ca. 2 kg m⁻² h⁻¹. Bei einer Temperatur von 110 °C reichert die gleiche Membran das Wasser auf 92 % an und der Fluß beträgt ca. 4 kg m⁻² h⁻¹. Diese Ergebnisse beweisen, daß die Polyelektrolyt-Multischichtmembranen eine große thermische Stabilität besitzen, die ihren Einsatz in der Pervaporation und Dampfpermeation ermöglicht.

Ähnliche temperaturbedingte Selektivitätssteigerungen erzielte L. Krasemann bei der Ethanol/Wasser-Pervaporation an PAH/PSS- und PEI/PVS-Trennmembranen [21,22] sowie Liang und Ruckenstein an Polydimethylsiloxan/Polystyrol-Netzwerken [184]. Im ersteren Fall wurde eine Zunahme der Selektivität für Wasser, im zweiten für Ethanol beobachtet. Die intermolekularen Wechselwirkungen verschiedener Mischungskomponenten im Feed mit der Membran und untereinander beeinflussen den transmembranen Stofftransport. Eine Temperaturerhöhung der Alkohol/Wasser-Mischung bewirkt eine Abnahme der Wasserstoffbrückenbildung zwischen den beiden Komponenten. Dadurch werden die Membranen selektiv durch die bevorzugt permeierende Komponente gequollen. Die hydrophilen PVA/PVS-Trennschichten quellen überwiegend durch Aufnahme von Wasser. Folglich wird Alkohol in dieser Membran weniger sorbiert. Der Partialfluß von Alkohol nimmt ab und die Selektivität zu.

3.2.2.6 Langzeitstabilität der PVA/PVS-Trennmembranen

Die industrielle Anwendung von Pervaporation und Dampfpermeation ist durch die gegenwärtig eingesetzten Polymerkompositmembranen limitiert. Ursache ist neben der begrenzten Temperaturbeständigkeit der Polymere auch ihre kurze Lebensdauer. Die Trenneigenschaften der Membranen verschlechtern sich bei längeren Betriebszeiten aufgrund der chemischen und physikalischen Veränderungen. Um die Langzeitstabilität der Trennmembranen zu untersuchen, wurden kontinuierlich über mehrere Monate an einer PVA/PVS-Trennmembran Pervaporationsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Zusammensetzungen der Alkohol/Wasser-Mischungen durchgeführt. Die Trennmembran wurde aus NaCl-haltigen Polyelektrolytlösungen bei einem pH-Wert von 1,7 hergestellt. Die Zahl der Tauchzyklen betrug 60. In Abb. 3.10 sind der Fluß und der Wassergehalt im Permeat in Abhängigkeit vom Wassergehalt im Feed für die frisch hergestellte Membran und die gleiche Membran nach 18 Monaten aufgetragen.

Ein Vergleich der beiden Messungen zeigt, daß der Wassergehalt im Permeat fast unverändert bleibt, während der Gesamtfluß durch die Membran um einen Faktor 2 zunimmt. Daraus kann man auf eine gute Langzeitstabilität der Membran, verbunden mit einer ungewöhnlichen Verbesserung der Membranleistung schließen. In Abb. 3.11 sind die fortlaufenden Änderungen von Fluß und Wassergehalt im Permeat für eine Feedlösung mit 6,2 Gew.% Wasser aufgetragen. Zunächst nimmt die Trennleistung und der Fluß durch die Membran kontinuierlich mit jeder Pervaporationsmessung zu. Nach

10 Messungen innerhalb von drei Monaten werden die maximale Werte erreicht und verbleiben dann auf einem konstanten Niveau. Bei einem Wassergehalt von 6,2 Gew.% verbesserte sich der Wassergehalt im Permeat insgesamt von 94,9 auf 97,9 Gew.% und der Fluß von 63 auf 99 $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Ab ca. 7 Gew.% Wasser im Feed steigt der Fluß wesentlich schneller und linear mit steigender Wasserkonzentration und erreicht das Maximum von 5,02 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bei reinem Wasser als Feedlösung.

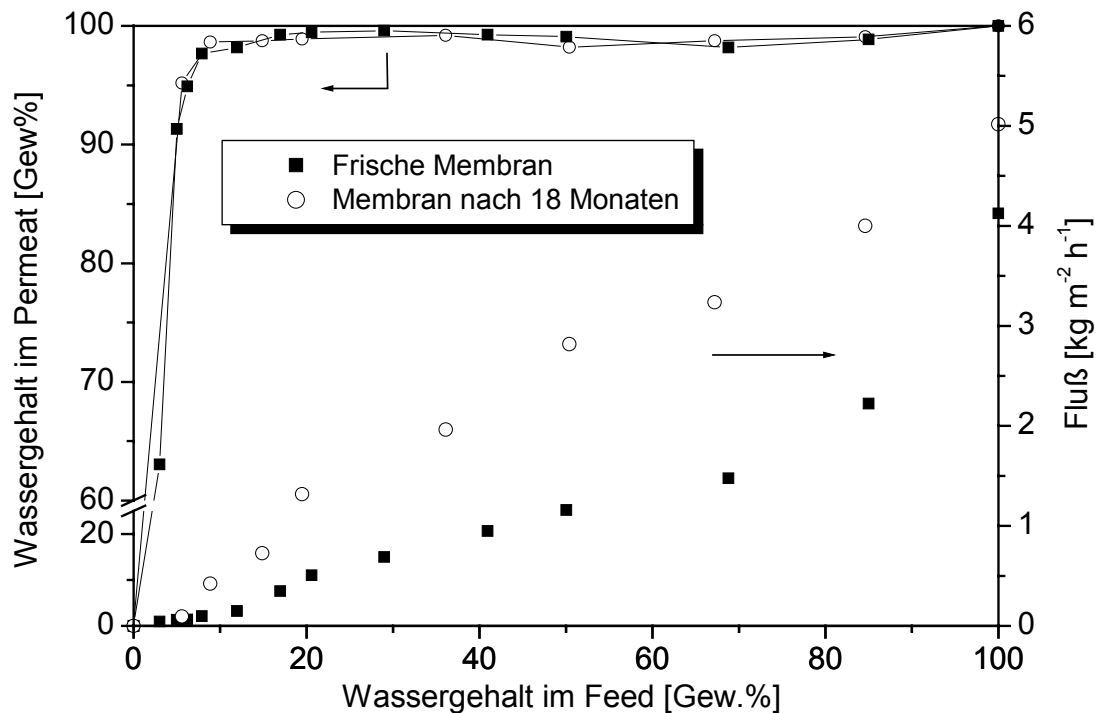


Abb. 3.10: Abhängigkeit von Fluß und Wassergehalt im Permeat vom Wassergehalt im Feed für eine frisch hergestellte PVA/PVS-Trennmembran und für die gleiche Membran nach 18 Monaten Gebrauch. Feedlösung: EtOH/H₂O; Pervaporationstemperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Die Steigerung der Flußrate läßt sich durch eine Änderung der Struktur der Trennmembran erklären. Der Transport von Komponenten durch die Membran ist von der Membranstruktur sowie von der Wasserstruktur in der Membran abhängig [1]. In dichten und porenfreien Polymermembranen ist nur gebundenes Wasser vorhanden. Durch die hydrophile Wechselwirkung des Wassers mit den Polyelektrolytschichten werden die Festionen sowie die Gegenionen in der Membran hydratisiert. Dieses Hydratwasser begünstigt die Permeabilität des Wassers. Die kontinuierliche Pervaporation durch die Membran bei höheren Temperaturen bewirkt eine strukturelle Änderung der gesamten

Trennschicht. Im Gegensatz zur thermischen Nachbehandlung (s. Kap. 3.2.2.1) werden die gebundenen Wassermoleküle nicht aus der Membranphase verdrängt.

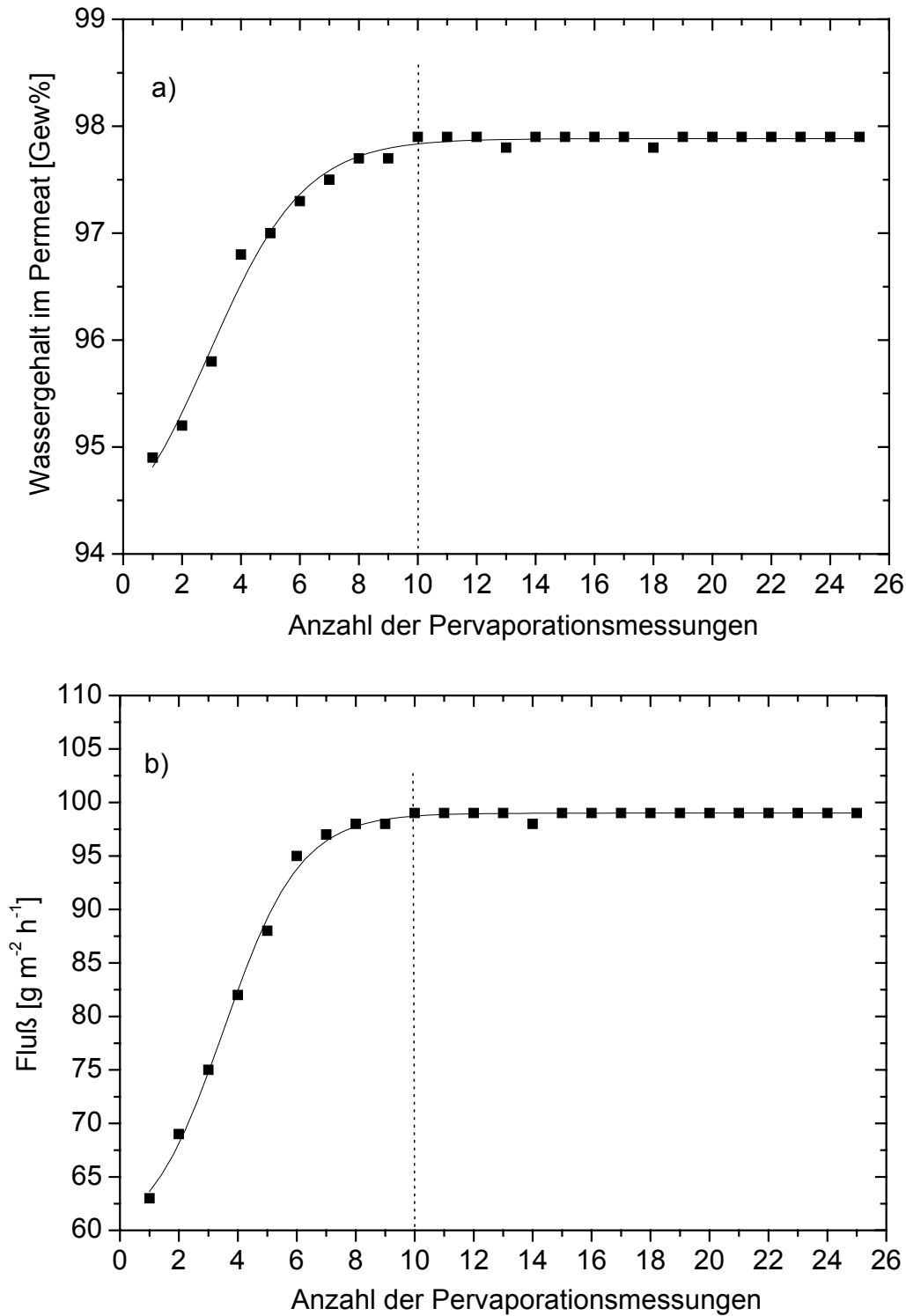


Abb. 3.11: Änderung des Wassergehalts im Permeat (a) und des Flusses (b) mit der Anzahl der Pervaporationsmessungen innerhalb von 18 Monaten. Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl); Pervaporation bei 6,2 Gew.% Wasser im Feed; Temperatur: 58,5 ± 0,5°C.

3.2.2.7 Verschiedene Alkohol/Wasser-Gemische in der Feedlösung

In der Mehrzahl der Permeationsexperimente dieser Arbeit wurden Ethanol/Wasser-Mischungen als Feedlösung eingesetzt. Nachdem die Ethanol/Wasser-Pervaporation ausführlich charakterisiert wurde, sollte unter Verwendung von Polyelektrolyten mit hoher Ladungsdichte auch die Trennung anderer Alkohol/Wasser-Gemische untersucht werden. In dieser Versuchreihe wurden systematisch Pervaporationsexperimente an einer PVA/PVS-Trennmembran mit 1-Propanol, 2-Propanol und t-Butanol durchgeführt. Diese Alkohole sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, was auf die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. In den Mischungen besteht eine bevorzugte Anziehung zwischen Wasser- und Alkoholmolekülen. Der Dampfdruck zeigt eine negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz und weist bei der azeotropen Zusammensetzung ein Minimum auf. Die Sorption durch die Membran steht damit in Konkurrenz zur Anziehung durch die zweite Mischungskomponente.

Eine Auswahl physikalische Eigenschaften der Alkohole ist in Tabelle 3.4 aufgelistet. Alle Experimente zur Pervaporation wurden an einer PVA/PVS-Membran mit 60 Doppelschichten durchgeführt, die aus NaCl-haltigen Polyelektrolytlösungen hergestellt wurde. Dadurch wird ein Vergleich zwischen den Systemen möglich. Die weiteren Versuchsbedingungen wurden in allen Experimenten weitgehend konstant gehalten. Die Pervaporationstemperatur betrug $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Tabelle 3.4: Charakteristische Daten der verwendeten Alkohole; aus [185,186].

Alkohol	Molgewicht [g/mol]	Siedepunkt [°C]	Dipolmoment [D]	Azeotrop [Gew.% Alkohol]; (°C)
Ethanol	46,1	78,3	1,69	96; (78,2)
1-Propanol	60,1	97,2	1,55	71,7; (87,7)
2-Propanol	60,1	82,3	1,56	88,0; (80,1)
t-Butanol	74,1	82,4	1,70	88,2; (79,9)

Bei den Pervaporationsexperimenten wurden mehrere Messungen einer Alkohol/Wasser-Mischung unter gleichen Bedingungen vorgenommen. Die ermittelten Flußraten und Zusammensetzungen des Permeats wurden als Funktion der Zusammensetzung

der Feedlösung bestimmt. In Abbildungen 3.12 und 3.13 sind die die entsprechenden Meßwerte aufgetragen.

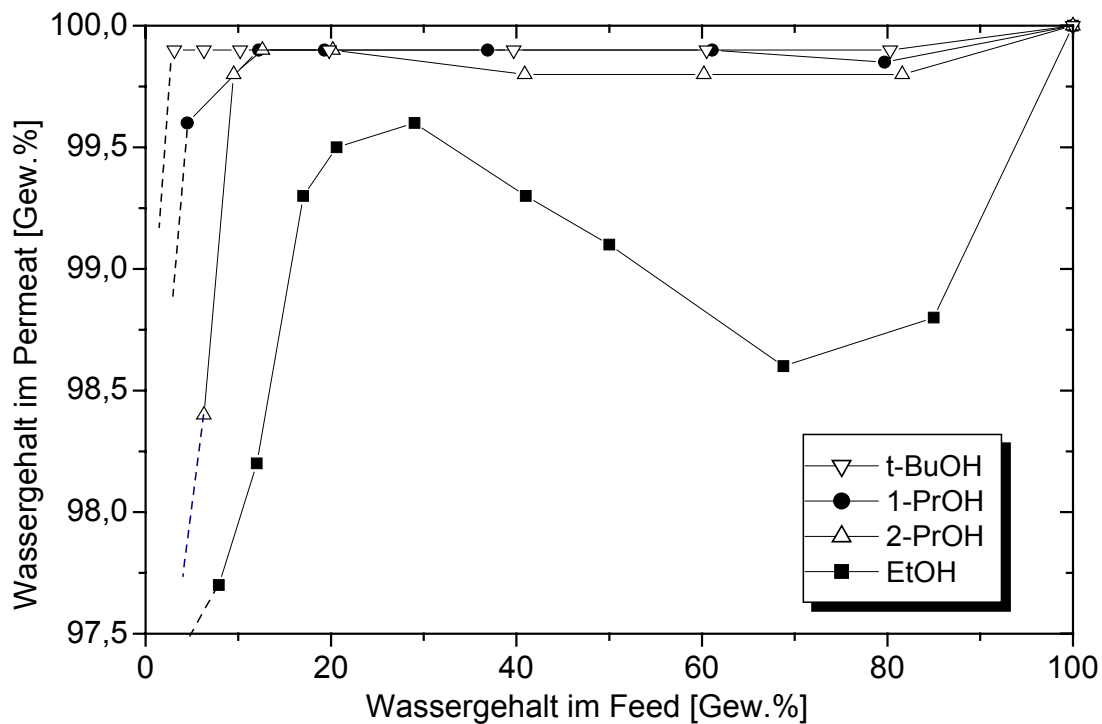


Abb. 3.12: Einfluß des Wassergehalts in der Feedlösung verschiedener Alkohol/Wasser-Mischungen auf den Wassergehalt im Permeat. Membran: 60 Schichtpaare PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl); Pervaporationstemperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Für alle Alkohol/Wasser-Gemische wird ein ähnliches Verhalten gefunden. Mit steigender Konzentration des Wassers im Feed nimmt der Wassergehalt im Permeat zu (Abb. 3.12); der Gesamtfluß nimmt ebenfalls zu (Abb. 3.13). Die Zunahme von Trennleistung und Gesamtfluß erfolgt in der Reihenfolge Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und t-Butanol. Allerdings ist die Trennung bei der ethanolischen Lösung deutlich geringer als bei den drei anderen Gemischen.

In Abbildung 3.14 sind die erhaltenen Trennfaktoren für die verschiedenen Mischungen zu erkennen. Es wird deutlich, daß die Trennfaktoren der Gemische mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols steigen. Die höchsten Trennfaktoren werden bei 3-20 Gew.% Wassergehalt der Feedlösung gefunden. Sie sind im Falle t-Butanol/Wasser viel höher als bei den anderen Mischungen. Eine t-Butanol/Wasser-Feedlösung mit 3 Gew.% Wasser zeigt beispielweise eine Wassereinreicherung auf 99,9 Gew.%,

was einem Trennfaktor von $3,23 \times 10^4$ entspricht. Eine 1-Propanol/Wasser-Mischung mit 3 Gew.% zeigt dagegen einen Trennfaktor von 3512.

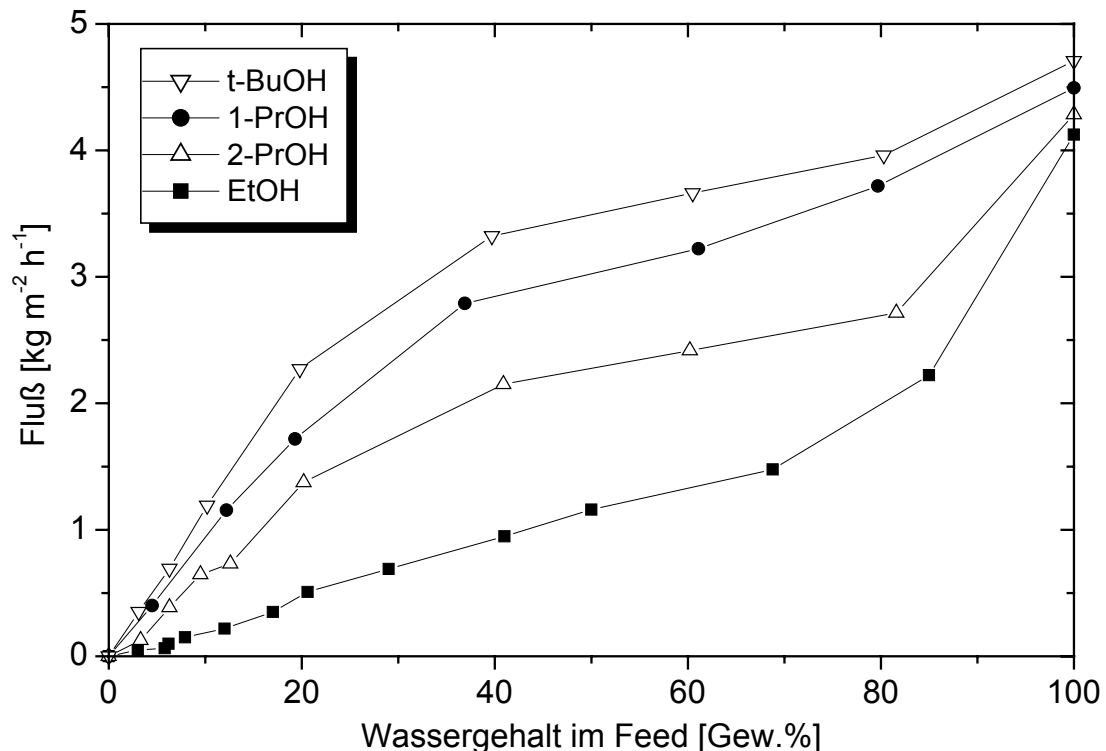


Abb. 3.13: Abhängigkeit des Flusses vom Wassergehalt in der Feedlösung verschiedener Alkohol/Wasser-Mischungen. Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl); Temperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Diese Versuchsreihe macht deutlich, daß die Permeation von Wasser durch hydrophile Polyelektrolyttrennmembranen in starkem Maße von der Art des Alkohols und von seinem Anteil in der Feedlösung abhängt. Die Ursache für die Unterschiede sind Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie eine gegenseitige sterische Hinderung der Moleküle. Die intermolekularen Wechselwirkungen bzw. Kräfte sind bei der Stofftrennung mittels Pervaporation sehr komplex, da die gelösten Komponenten nicht nur untereinander, sondern auch mit der Membran wechselwirken. Dadurch wird die Permeation der einzelnen Substanzen durch die Gesamtheit aller Kräfte zwischen Membran, Lösungsmittel und gelösten Komponenten beeinflusst.

Das Permeationsverhalten der Alkohol-Wasser-Mischungen wird zum einen durch die Wasserstoffbrückenbindungen untereinander und mit Wasser, zum anderen durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Wasser und Alkohol bestimmt, die in der

Reihenfolge Ethanol, Propanol und t-Butanol abnehmen. Die besonders starke Wechselwirkung zwischen den Wasser- und Ethanolmolekülen verringert die Sorption und die Diffusion von Wasser in der Polyelektrolytmembran, was zu einem geringeren Wasserfluß durch die Membran führt. Dagegen sind die molekularen Bindungen zwischen Wasser/Propanol oder Wasser/t-Butanol schwächer, die Wassermoleküle lösen sich besser in der Membran. In der Folge quillt die Membran stärker, der Wasserfluß wird begünstigt und der Trennfaktor wird größer.

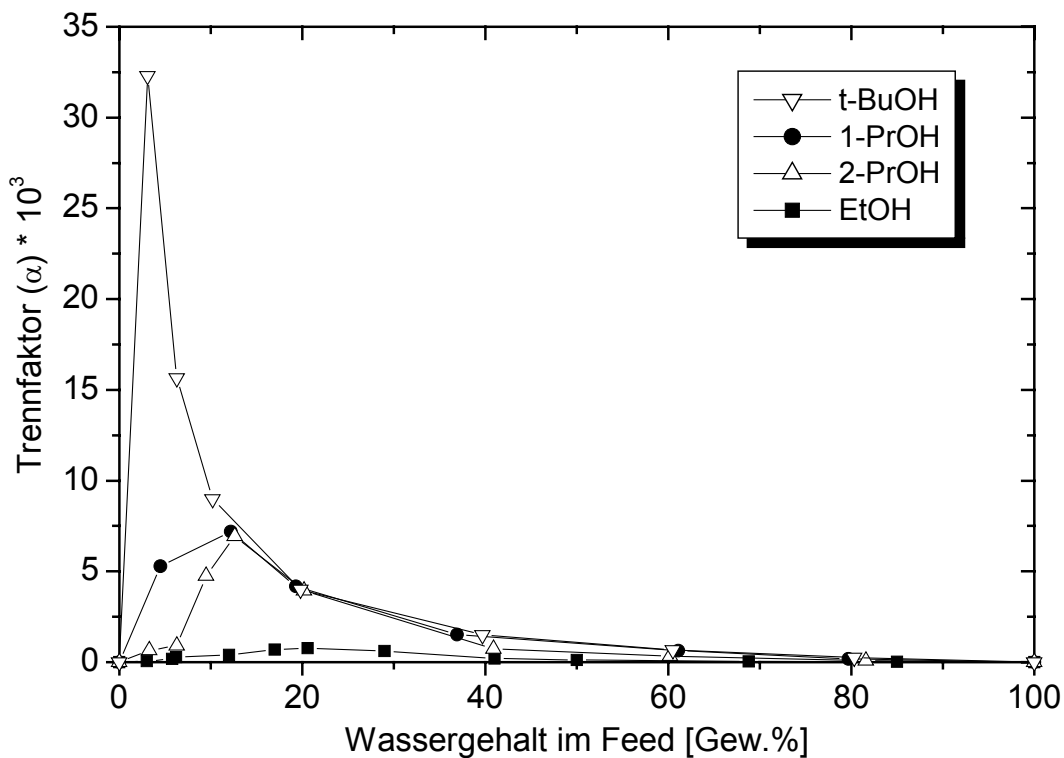


Abb. 3.14: Einfluß des Wassergehalts in der Feedlösung verschiedener Alkohol/Wasser-Mischungen auf den Trennfaktor. Membran: 60 Schichtpaare PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl); Temperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch Arbeiten von Meier-Haack et al. [187], in denen die Trennung von Alkohol/Wasser-Mischungen bei einer Pervaporations-temperatur von 50°C untersucht wurde. In dieser Studie wurde eine Trennmembran aus 6 Schichtpaaren PEI/PAA eingesetzt, die auf einer modifizierten, nicht-porösen Polyamid-6-Trägermembran adsorbiert war.

Kennt man den Fluß J und den Separationsfaktor α einer Membran, so läßt sich der durch den Effizienzfaktor als Produkt $\alpha \cdot J$ beschreiben. In Abbildung 3.15 ist die

Abhängigkeit des Effizienzfaktors vom Wassergehalt in verschiedenen Alkohol/Wasser-Feedgemischen für die aus 60 Doppelschichten bestehende $PVA_{(NaCl)}/PVS_{(NaCl)}$ -Trennmembran dargestellt.

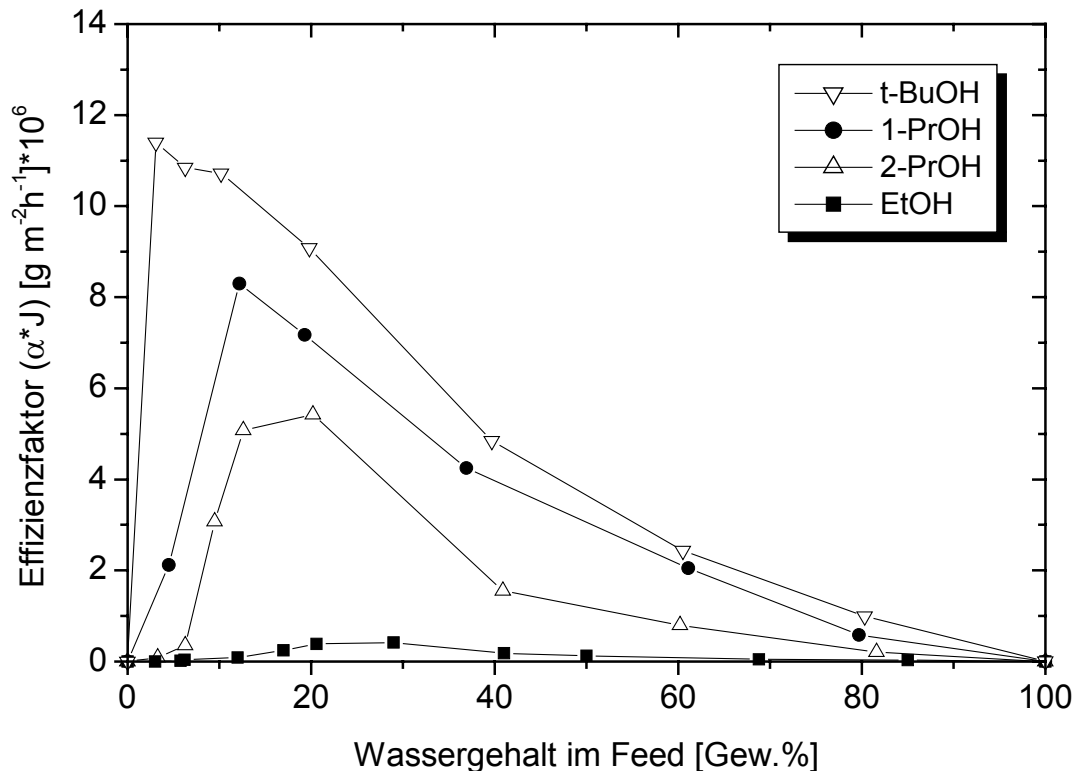


Abb. 3.15: Einfluß des Wassergehalts in der Feedlösung verschiedener Alkohol/Wasser-Mischungen auf den Effizienzfaktor. Trennmembran: 60 Schichtpaare $PVA_{(NaCl)}/PVS_{(NaCl)}$; Pervaporationstemperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Die Auftragung in Abb. 3.15 zeigt deutlich, daß mit Abnahme der Hydrophilie der Alkohole die Effizienz der Membran zunimmt. Die höchsten Werte werden für Mischungen mit einer Wasserkonzentration unter 20 Gew.% gefunden. Die aktive Polyelektrolytschicht zeigt in alkoholischen Lösungen eine von der Zusammensetzung und Konzentration der Feedlösung abhängige Quellung, die wiederum Trennleistung und Fluß durch die Membran bestimmt. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die PVA/PVS-Kompositmembranen sich durch eine hohe Selektivität bei der Abtrennung von Wasser aus Alkohol/Wasser-Mischungen, auch in der Nähe des azeotropen Punkts auszeichnen.

3.2.3 Einfluß der Molekülstruktur der anionischen Polyelektrolyte

In Abschnitt 3.2.2 dieser Arbeit wurde ausführlich der Einfluß von kationischen Polyelektrolyten auf die Permeation der adsorbierten Trennschichten untersucht. Die besten Ergebnisse konnten mit Trennschichten aus PVA/PVS erhalten werden, die aus salzfreien Polyelektrolytlösungen bei einem pH-Wert von 6,8 hergestellt wurden. In diesem Kapitel soll untersucht werden, welchen Einfluß eine Variation der anionischen Gruppen der Polyelektrolyte auf den transmembranen Stofftransport hat. Die anionischen Polyelektrolyte PVS, PVSu und PAA wurden zur Herstellung der Trennmembranen verwendet, der kationische Polyelektrolyt war immer PVA. Alle verwendeten Polyanionen weisen aufgrund ihrer ähnlichen Molekülstruktur die gleiche hohe Ladungsdichte auf. Die physikalische Vernetzungsdichte ρ_c aller mit PVA gebildeten Polyelektrolytkomplexe beträgt 0,25 (vgl. Kap. 3.1).

Um den Einfluß verschiedener anionischer Gruppen auf die Trenneigenschaften vergleichen zu können, wurde nur das Polyanion variiert; alle anderen Herstellungs- und Betriebsparameter wurden konstant gehalten. Auf der Trägermembran PAN/PET wurden jeweils 60 Schichtpaare PVA/PVS, PVA/PVSu und PVA/PAA aus salzfreien Polyelektrolytlösungen adsorbiert. Das verwendete Polyanion PAA(I) hatte ein Molekulargewicht von 5000. Der pH-Wert der Lösungen wurde auf 6,8 eingestellt, um eine vollständige Ionisierung der polaren Gruppen der Polyelektrolyte zu gewährleisten. Es wurden Pervaporationsversuche mit Ethanol/Wasser-Gemischen durchgeführt und mehrere Meßreihen aufgenommen. Abbildung 3.16 zeigt die Trennleistung und die Flußraten der unterschiedlichen Polyelektrolyttrennmembranen in Abhängigkeit des Wassergehalts im Feed.

Es ist erkennbar, daß der Einfluß der Wasserkonzentration im Feed bei allen Trennmembranen unterhalb und oberhalb von 20 Gew.% verschieden ist und daher das Trennverhalten in zwei unterschiedliche Bereiche aufgeteilt werden kann. Bis zu einem Wassergehalt von ca. 20 Gew.% im Feed steigt der Wassergehalt im Permeat sehr stark an und erreicht ein Maximum von 99,9 Gew.% (s. Tab. 3.5). Der Fluß durch die Membran nimmt dagegen nur langsam zu. Die drei Polyelektrolyte unterscheiden sich in der Acidität der polaren Gruppen, die sich in einer unterschiedlichen Affinität zu Wassermolekülen äußert. Die Acidität der anionischen Gruppen nimmt in der Reihenfolge PAA < PVS < PVSu zu [188], was zu einer Erhöhung der Hydrophilie der Trennmembranen führt. Die stark polaren Sulfat- und Sulfonatgruppen bewirken eine

größere elektrostatische Anziehung zu den Ammoniumgruppen des PVA und gleichzeitig eine stärkere dipolare Wechselwirkung mit den Wassermolekülen. Als Folge davon werden mehr Wassermoleküle in der Trennmembran gebunden und eine stärkere Quellung der Membran findet statt. Damit steigt die Beweglichkeit der Wassermoleküle und als Folge auch die selektive Sorption und Diffusion von Wasser an.

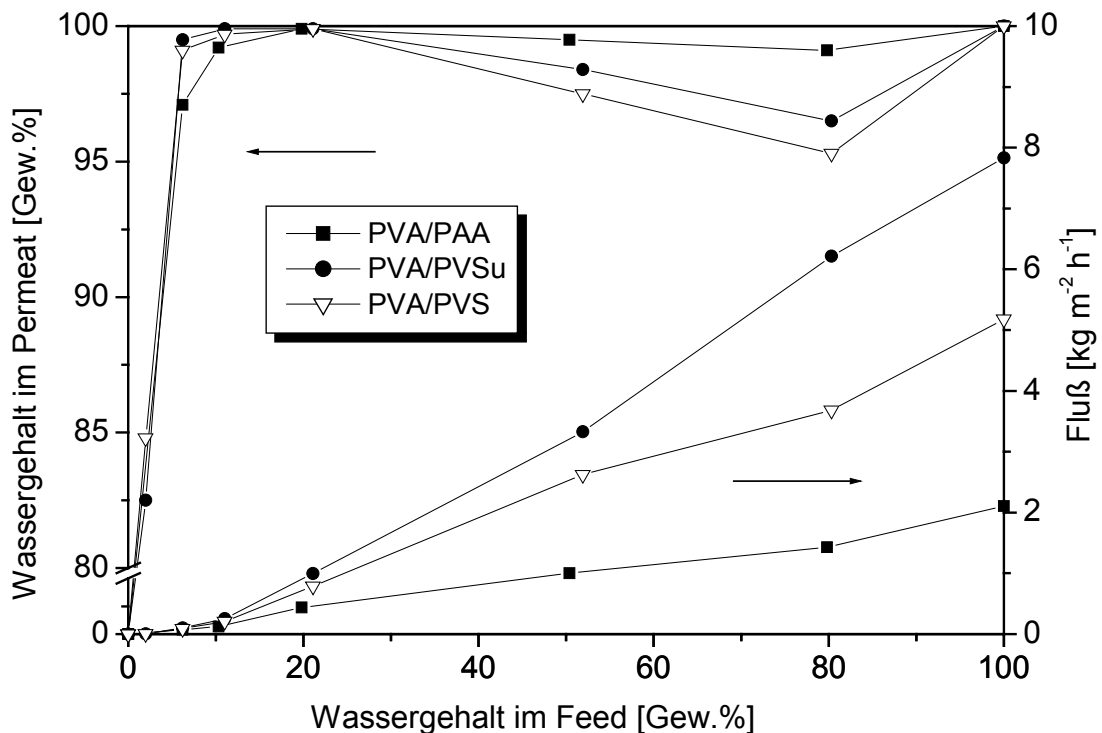


Abb. 3.16: Abhängigkeit von Fluß und Wassergehalt im Permeat vom Wassergehalt in der Ethanol/Wasser-Feedlösung. Trennmembranen: 60 Schichtpaare PVA/PVS, PVA/PVSu und PVA/PAA. Feed: Ethanol/Wasser; Pervaporationstemperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Gemische mit einem Wassergehalt über 20 Gew. % führen aus demselben Grund zu einer starken Quellung der Membran. Der Gesamtfluß steigt stärker an, während der Wassergehalt im Permeat abnimmt. Der Quellungsgrad ist bei Membranen mit PAA, in denen die weniger hydrophilen Carboxylatgruppe vorhanden sind, kleiner. Wegen ihrer geringeren Hydrophilie zeigt die PVA/PAA-Membran einen Gesamtfluß, der stets um mehr als die Hälfte niedriger ist als jener der PVA/PVSu-Membran, während ihre Selektivität besser ist.

Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, sind die entsprechenden Daten der Membraneigenschaften in der nachfolgenden Tabelle 3.5 gegenübergestellt.

Tabelle 3.5: Vergleich des Wassergehalts im Permeat sowie der Flüsse der PVA/PVSu-, PVA/PVS- und PVA/PAA-Trennmembranen (60 Schichtpaare). Feed: Ethanol/Wasser.

Trennschicht	H₂O_{Feed} [Gew.%]	Fluß [g m⁻² h⁻¹]	H₂O_{Permeat} [Gew.%]
PVA/PVSu	6,2	104	99,5
	21,1	994	99,9
	80,3	6214	96,5
PVA/PVS	6,2	88	99,1
	21,1	786	99,9
	80,3	3685	95,3
PVA/PAA	6,2	75	97,1
	19,8	440	99,9
	79,8	1431	99,1

3.2.3.1 Trennmembran aus PVA/PVSu

Aus Abb. 3.16 ist erkennbar, daß die spezifische Struktur der Polyanionen bei gleicher Ladungsdichte in der Membran die Trenneigenschaften deutlich beeinflusst. Bei kleinem Wassergehalt im Feed von weniger als 20 Gew.% läßt sich für die PVA/PVSu-Trennmembran ein signifikant höherer Trennfaktor und Gesamtfluß feststellen als für die beiden anderen Membranen. Beispielsweise zeigt die PVA/PVSu-Membran bei 6,2 Gew.% Wassergehalt im Feed einen Trennfaktor von 3010 und einen Fluß von 104 g m⁻² h⁻¹, während bei der PVA/PVS-Membran der Trennfaktor bei 1666 und der Fluß bei 88 g m⁻² h⁻¹ liegt. Dies ist auf die Struktur der anionischen Gruppen zurückzuführen. Die ionische Gruppe des PVS ist über eine Sauerstoffbrücke mit der Polymerkette gebunden, während die ionische Gruppe des PVSu über das weniger elektronegative Schwefelatom mit der CH-Gruppe der Hauptkette gebunden und daher

flexibler ist. Die höhere Flexibilität der Seitenkette des PVSu führt zu einer stärkeren elektrostatischen Bindung in der Trennmembran bei gleichzeitiger Abnahme der Schichtdicke. Dadurch erfolgt ein starker Anstieg der Selektivität. Gleichzeitig erhöht sich der Gesamtfluß.

Eine aus 60 Doppelschichten bestehende PVA/PVSu-Trennmembran, die aus salzfreien Lösungen hergestellt wurde, zeigt eine Wasseranreicherung von 6,2 Gew.% im Feed auf 74,8 Gew.% im Permeat ($\alpha = 45$) mit einem Gesamtfluß von $483 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Selektivität ändert sich nach dem Tempern bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht, während der Fluß auf $400 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ absinkt.

Wie schon in den Kapiteln 3.2.2.3 und 3.2.2.2 beschrieben, kann die Selektivität von Trennschichten durch eine Änderung des pH-Wertes oder eine Salzzugabe zur Polyelektrolytlösung wesentlich verbessert werden. Diese herstellungsbedingten Einflüsse wurden auch für die PVA/PVSu-Schichten untersucht. Zu diesem Zweck wurden zwei Membranen mit jeweils 60 Schichtpaaren aus salzhaltigen Polyelektrolytlösungen bei einem pH-Wert von 1,7 und aus salzfreien bei pH 6,8 hergestellt. Die Ergebnisse der Ethanol/Wasser-Pervaporation mit 6,2 Gew.% Wasser in der Feedlösung sind in der Tabelle 3.6 zusammengestellt.

Tabelle 3.6: Einfluß von pH-Wert und NaCl-Gehalt der Polyelektrolytlösungen auf Fluß und Selektivität der PVA/PVSu-Trennschichten. Trennmembranen: 60 Schichtpaare PVA/PVSu, Feed: Ethanol/Wasser; 6,2 Gew.% Wasser; Temperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Trennschicht	Gesamtfluß [$\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]	$\text{H}_2\text{O}_{\text{Permeat}}$ [Gew. %]	Trennfaktor α
PVA/PVSu pH = 1,7; mit NaCl	226	95,8	345
PVA/PVSu pH = 6,8; ohne NaCl	104	99,5	3010

Beim Übergang von pH 1,7 (mit Salz) auf pH 6,8 (ohne Salz) zeigt sich, wie schon bei der PVA/PVS-Membran, ein Anstieg des Wassergehaltes im Permeat. Ebenso kommt es zu einem Anstieg des Trennfaktors bei gleichzeitiger Abnahme des Gesamtflusses. Allerdings ist die Änderung des Gesamtflusses bei beiden Membranen nicht identisch. Die Zugabe von NaCl zu den Polyelektrolytlösungen bei einem pH-Wert von

1,7 führt zu einer höheren Flußrate. Die Schichtdicke der Trennmembran wird zwar durch die Salzzugabe bei der Membranherstellung durch die stark geknäuelten adsorbierten Polyelektrolyte erhöht, aber die höhere hydrophile Festionenkonzentration führt zu einer stärkeren, selektiven Quellung der Schichten. Damit steigen die Beweglichkeit der Polymerketten und auch die von Wasser in der Membran an.

Die ersten Untersuchungen der Ethanol/Wasser-Pervaporation zeigen, daß die PVA/PVSu-Trennmembranen sich durch gute Selektivität und hohen Fluß auszeichnen. In weiteren Untersuchungen wurden andere Alkohol/Wasser-Gemische mit unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Dabei kamen Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und t-Butanol als Alkoholkomponente zum Einsatz. Der Einfluß der verschiedenen Alkohol/Wasser-Gemische auf die Selektivität und den Fluß ist in den Abbildungen 3.17 und 3.18 zu erkennen. Um einen direkten Vergleich der beiden Trennschichten aus PVA/PVS und PVA/PVSu zu ermöglichen, wurde eine Membran aus 60 Schichtpaaren PVS/PVSu untersucht, die aus NaCl-haltigen Polyelektrolytlösungen bei einem pH-Wert von 1,7 hergestellt worden war.

Die schon an den PVA/PVS-Trennmembranen beobachteten Unterschiede für die einzelnen Alkohol/Wasser-Gemische (s. Kap. 3.2.2.7) wurden auch bei den PVA/PVSu-Trennschichten gefunden. Das Ausmaß der Beeinflussung ist allerdings in diesem Fall größer. Aus Abb 3.17 wird deutlich, daß bei niedriger Wasserkonzentration im Feed von weniger als 10 Gew.% die Selektivität erheblich von der Art des Alkohols beeinflusst wird. Die höchsten Trennfaktoren α wurden bei 5-20 Gew.% Wassergehalt der Feedlösung erzielt. Mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome des Alkohols erhöht sich die Effizienz der Trennung. Der Fluß und der Wassergehalt im Permeat nehmen in der Reihenfolge Ethanol > Propanol > t-Butanol zu. Es resultiert eine signifikante Erhöhung des Trennfaktors über den ganzen Konzentrationsbereich. Weiterhin läßt sich eine Steigerung des Gesamtflusses mit zunehmender Wasserkonzentration der Feedlösung innerhalb der einzelnen Alkohol/Wasser-Mischungen feststellen. Die Flußraten durch die PVA/PVSu-Trennmembran sind für alle Mischungen wesentlich größer als durch die PVA/PVS-Trennmembran. Somit kann geschlossen werden, daß die Membranen aus PVSu insgesamt bessere Effizienzfaktoren (α_J) aufweisen.

Eine Erklärung hierfür könnte der stärker saure Charakter der Alkansulfonsäure im Vergleich zu den Alkylsulfaten sein. Dieser resultiert einerseits aus der stärkeren Dissoziation, andererseits zeigen die Alkylsulfate eine geringere Neigung zur

Aggregation [188]. Dadurch nimmt die Hydrophilie der Trennmembranen zu, was die Abtrennung von Wasser begünstigt.

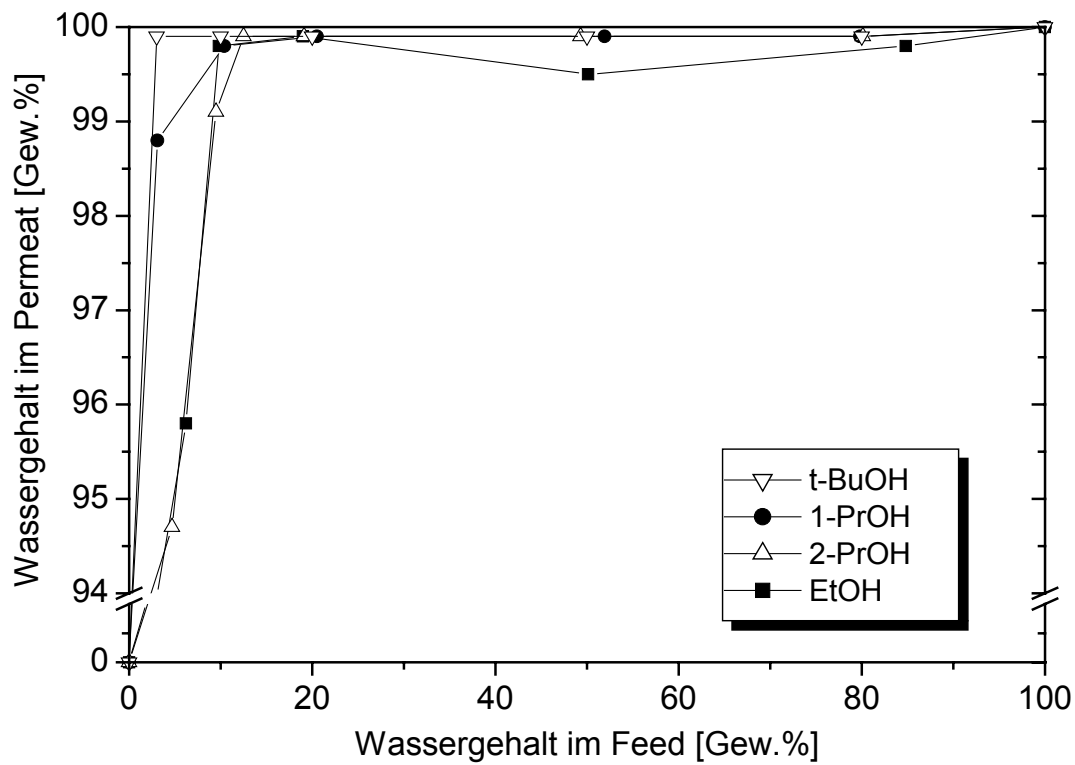


Abb. 3.17: Einfluß des Wassergehalts der Feedlösung verschiedener Alkohol/Wasser-Mischungen auf den Wassergehalt im Permeat. Trennmembran: 60 Doppelschichten PVA/PVSu; Pervaporationstemperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Vergleicht man die Flußraten von reinem Wasser in Abb. 3.18, so zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Dies rührt daher, daß für die einzelnen Messungen stets die gleiche Membran verwendet wurde und sukzessive der Wassergehalt der Feedlösungen erhöht wurde. Diese Unterschiede sind irreversibel und werden durch Wechselwirkungen der Feedkomponenten mit dem Trennmaterial verursacht (vgl. Kap. 3.2.2.6). Die Löslichkeit von polaren Komponenten kann durch einen Parameter beschrieben werden, der sich als Summe von drei Wechselwirkungskräften zusammensetzt [125,189]. Diese sind der Anteil der Dispersionskräfte, der polaren Wechselwirkung und der Wasserstoffbrückenbindungen. Die Aufnahme von Wasser bei der Quellung und der Transport bei der Pervaporation erfolgen in den ionischen Bereichen. Erst bei sehr starker Quellung ist innerhalb der ionischen Bereiche die Sorption von Alkoholmolekülen möglich. Sie können aber nicht durch die Membran

diffundieren. Dadurch kommt es zu größeren Abständen der Polymerketten in der Membranmatrix, welche eine bessere Beweglichkeit der Wassermoleküle ermöglichen. Die Membranen aus PVA/PVSu weisen auch eine sehr gute Langzeitstabilität auf.

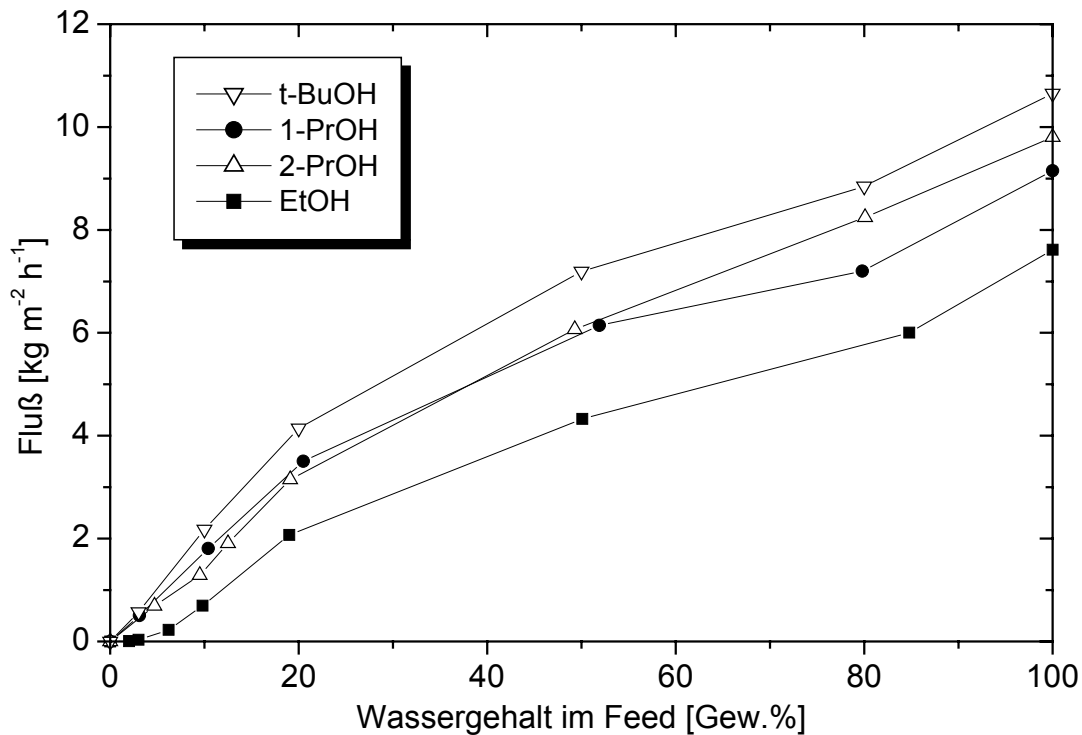


Abb. 3.18: Einfluß des Wassergehalts der Feedlösung verschiedener Alkohol/Wasser-Mischungen auf die Flußrate. Trennmembran: 60 Doppelschichten PVA/PVSu; Pervaporations-temperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

3.2.3.2 Einfluß des Molekulargewichts der Polyelektrolyte

Um den Einfluß des Molekulargewichts der Polyelektrolyte auf die Trenneigenschaften zu untersuchen, wurden zwei PVA/PAA-Trennmembranen mit niedermolekularem PAA(l) ($\text{MG} = 5,000 \text{ g mol}^{-1}$) und hochmolekularem PAA(h) ($\text{MG} = 250,000 \text{ g mol}^{-1}$) hergestellt. Es wurden jeweils 60 Doppelschichten PVA/PAA aus salzfreien Polyelektrolytlösungen bei einem pH-Wert von 6,8 adsorbiert. Die Kompositmembranen wurden in der Ethanol/Wasser-Pervaporation bei einer Temperatur von $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ getestet. In Abbildung 3.19 sind Fluß und Trennleistung durch die beiden Membranen als Funktion des Wassergehalts im Feed dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß für beide Trennmembranen der Wassergehalt im Permeat sehr schnell ansteigt. Im gesamten gemessenen Konzentrationsbereich ist keine große

Differenz in der Trennleistung zu beobachten. Die Selektivität der PVA/PAA(h)-Membran liegt maximal bis 1,5% höher als bei der PVA/PAA(l)-Membran. Bei ca. 9 Gew.% Wasser im Feed wurde die höchste Selektivität von 99,9% für PVA/PAA(h) und bei ca. 20 Gew.% Wasser für PVA/PAA(l) gefunden. Auffällig ist die starke Zunahme des Gesamtflusses im Falle der PVA/PAA(h)-Trennmembranen, die um einen Faktor vier größer ist als bei der PVA/PAA(l)-Membran. Der Anstieg des Flusses mit Zunahme des Wassergehalts im Feed ist für beide Membranen ab ca. 10 Gew.% nahezu linear, was auf eine sehr gleichmäßige Quellung der Polyelektrolytschichten hindeutet.

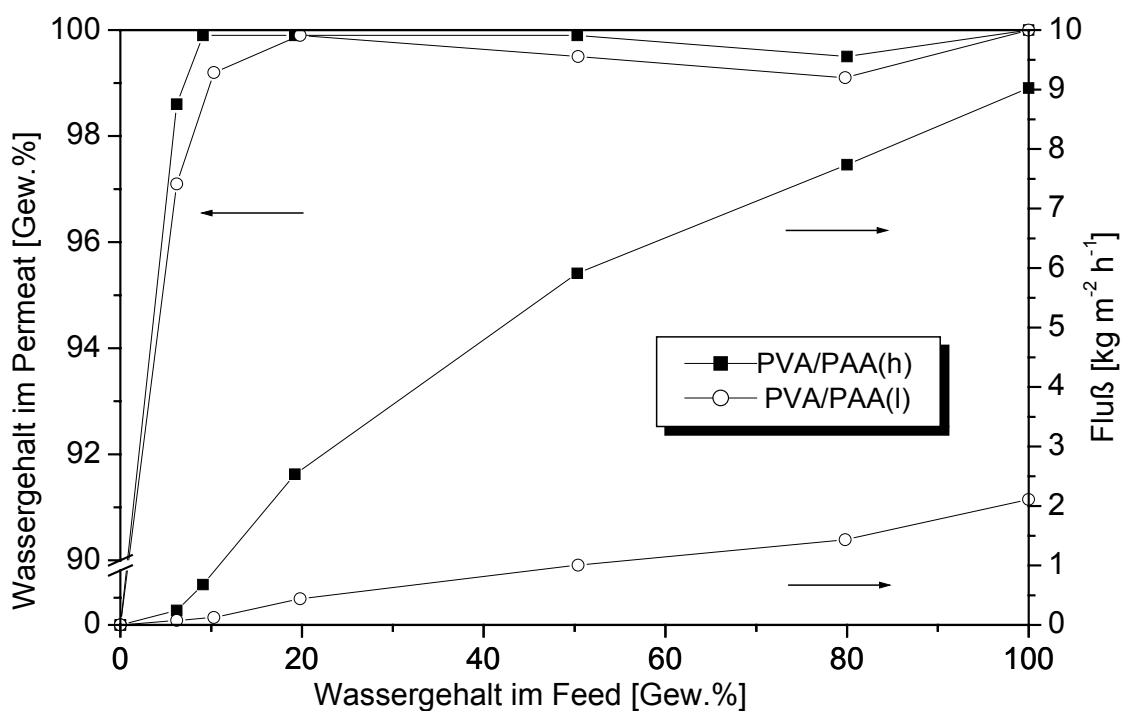


Abb. 3.19: Einfluß des Wassergehalts in der Ethanol/Wasser-Feedlösung auf Fluß und Wassergehalt im Permeat. Trennmembranen: 60 Schichtpaare PVA/PAA(l) und PVA/PAA(h); Pervaporationstemperatur: $58,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Schlenoff et al. haben berichtet, daß nur die Verwendung von hochmolekularen Polyelektrolyten zu einem kontinuierlichen und regelmäßigen Schichtaufbau führt [179,190]. Eine genaue Abgrenzung zwischen hoch- und niedermolekularem Polyelektrolyt wurde allerdings nicht getroffen. Die Autoren zeigten, daß die Dicke von Multischichten aus PSS und P4VP (Poly(4-vinylpyridin)) in der Reihe PSS(l)/P4VP(l) < PSS(l)/P4VP(h) < PSS(h)/P4VP(l) < PSS(h)/P4VP(h) zunimmt. Diese Erkenntnis wurde mit der Desorption von quasi löslichen Polyelektrolytkomplexen von der Oberfläche

begründet, die bei der Verwendung niedermolekularer Polyelektrolyte neben unlöslichen Komplexen gebildet werden. Allerdings erfolgte der Schichtaufbau aus salzhaltigen Polyelektrolytlösungen.

Die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse sind nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Schlenoff. Danach sollte erwartet werden, daß die Membran aus PAA(h) kleinere Flußraten als die PAA(l)-Membran zeigt. Der hier beobachtete Effekt einer Abnahme des Gesamtflusses bei Verwendung kürzerer PAA-Ketten kann daher eher einer Verkleinerung bzw. Schließung von Poren in der Trägermembran durch die kürzeren Ketten des Polyanions PAA(l) zugeschrieben werden.

3.3 Ionenpermeation

Der Einsatz von Polyelektrolytmembranen zur Trennung von Ionen wurde schon von Urairi und Tsuru beschrieben [13,14]. Diese Membranen wurden durch sukzessives Gießen eines kationischen und anionischen Polyelektrolyten aus Lösung hergestellt, wobei es an der Grenzfläche beider Polyelektrolyte zur Komplexbildung kam. Wegen des Überschusses von kationischen bzw. anionischen Gruppen auf beiden Seiten wurden die Membranen als bipolare Membranen bezeichnet. Diese bipolaren Membranen waren in der Lage, selektiv mehrwertige Ionen zurückzuhalten.

Die mehrfache alternierende Adsorption von kationischen und anionischen Polyelektrolytschichten führt zur Bildung einer multi-bipolaren Membran, in der sich positiv und negativ geladene Schichten mehrfach abwechseln. Erste Ionenpermeationsmessungen an den selbstorganisierten, multi-bipolaren Polyelektrolytmembranen von Krasemann und Tieke zeigten einen starken Rückhalt zweiwertiger Ionen [11,25]. Mit Trennmembranen aus PSS/PAH wurden Trennfaktoren bis zu 112 für die $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ - und 45 für die $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Trennung gefunden. Die Selektivität des Anionentransports wurde von Bruening et al. bestätigt [191]. Für die PAH/PSS-Trennmembranen wurde eine Selektivität von 7 für $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ - und 310 für $\text{Cl}^-/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Trennung festgestellt. Das Funktionsprinzip multi-bipolarer Membranen zeigt Abb. 3.20.

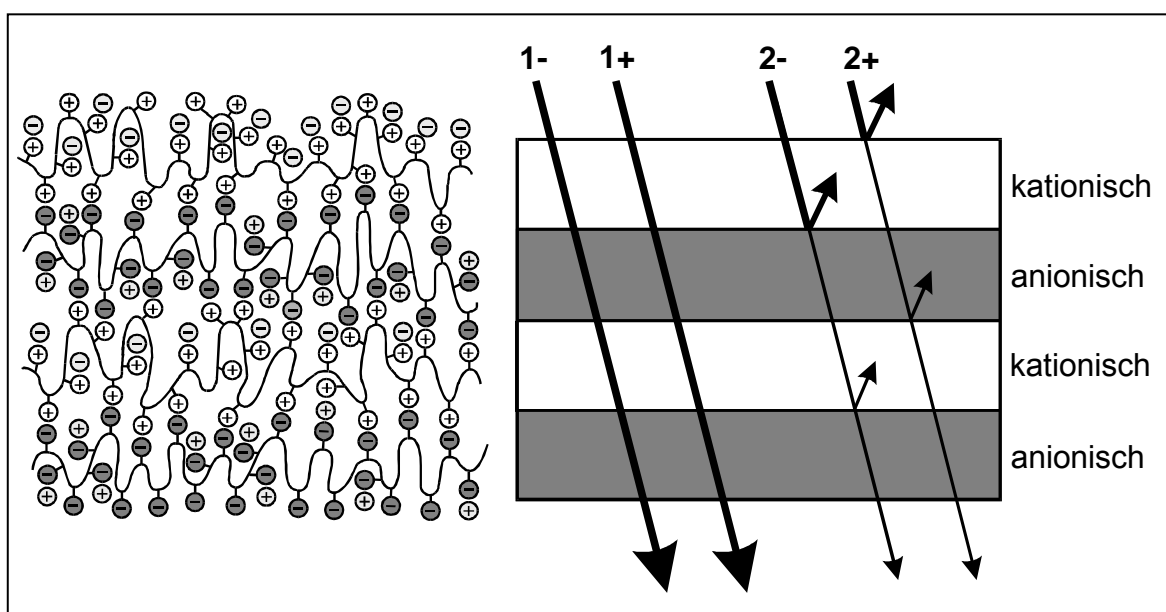


Abb. 3.20: Modell des Rückhalts zweiwertiger Ionen an einer multi-bipolaren Membran.

Der Trenneffekt wird durch Ladungen in der Membran ermöglicht, die als Barrieren für permeierende Ionen wirken, wobei das Rückhaltevermögen mit der Ladungszahl der permeierenden Ionen zunimmt. Positive Ionen werden an den kationischen Schichten abgestoßen, negative Ionen an den anionischen Schichten. Ionen mit höherer Ladungszahl erfahren eine stärkere Donnan-Abstoßung als solche mit niedrigerer Ladungszahl.

Bei Verwendung von PVA und PVS, die Polyelektrolyte mit hohen Ladungsdichte werden besonders engmaschigen Trennschichten erhalten, die aufgrund der vorhandenen positiven und negativen Ladungen stark bipolaren Charakter aufweisen. Als Folge davon sollten die PVA/PVS-Membranen stark mit den permeierenden Ionen wechselwirken und eine hohe Selektivität im Ionentransport bewirken.

Parallel zu den Pervaporationsmessungen wurden daher systematische Untersuchungen der Ionenpermeation an PVA/PVS-Membranen durchgeführt, um weitere Aussagen über die Trenneigenschaften und die Mechanismen des Stofftransports zu erhalten. Es wurde die Permeation einer Anzahl von Elektrolytsalzen untersucht. Sowohl die Konzentration der Elektrolytlösung als auch die Dicke und die Herstellungsbedingung der Trennmembran wurden geändert und ihre Einflüsse auf Permeationsrate P_R untersucht. Die Messung der Permeationsrate der Ionen durch die Polyelektrolyttrennschichten erfolgte in wässriger Lösung nach dem Prinzip der Diffusionsdialyse, bei der das treibende Potential zur Stofftrennung allein die Konzentrationsdifferenz zu beiden Seiten der Membran ist.

3.3.1 Ionenpermeationsapparatur

Die Ionenpermeabilitätsmessungen erfolgten mit Hilfe einer von L. Krasemann im Eigenbau hergestellten Apparatur [23], in der zwei Kammern durch eine Membran voneinander getrennt sind. In den Kammern befinden sich zu Beginn der Messungen reines Wasser (Permeatseite) bzw. die Elektrolytlösung (Feedseite). Um eine Konzentrationspolarisation an der Membranoberfläche zu vermeiden, werden die Lösungen mittels eines Magnetrührers gleichmäßig gerührt. Die Ionenpermeabilitätsmessungen wurden bei einer Temperatur von 21 ± 1 °C durchgeführt. Die Apparatur zur Ionenpermeationsexperimente ist schematisch in Abb. 3.21 dargestellt.

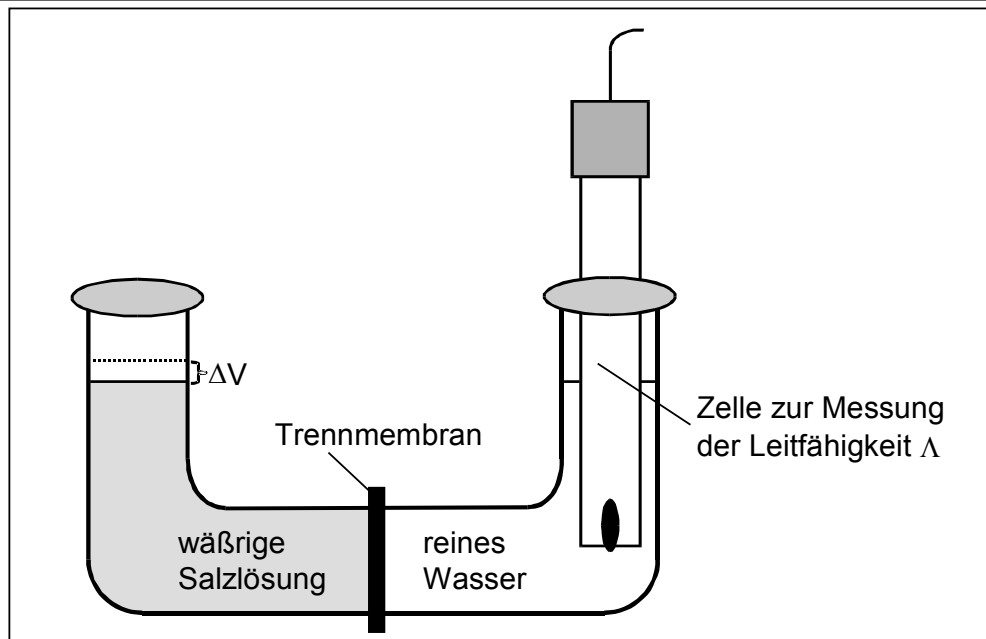


Abb. 3.21: Schematische Darstellung der Apparatur zur Ionenpermeationsmessung [23].

Aufgrund des vorhandenen Konzentrationsgradienten erfolgt eine Ionendiffusion über die Trennmembran von der höher konzentrierten Feedseite zur niedriger konzentrierten Permeatseite. Die Menge an permeierten Ionen wird konduktometrisch mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmeßzelle auf der Permeatseite detektiert. Die Leitfähigkeitsänderung $\Delta\Lambda/\Delta t$ wird aus der Auftragung der Leitfähigkeit gegen die Zeit ermittelt. Danach kann die relative Permeationsrate P_R , die als ein Maß für die Ionenpermeabilität durch die Membran dient, wie folgt berechnet werden:

$$P_R = \frac{(\Delta\Lambda / \Delta t)(V_0 - \Delta V)}{\Lambda_m A c_0} \quad (3.3)$$

mit dem Anfangsvolumen $V_0 = 60$ ml beider Kammern, der Volumenänderung durch Osmose ΔV , der molaren Leitfähigkeit Λ_m , der Membranfläche $A = 4,52 \text{ cm}^2$ und der Salzkonzentration $c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ am Anfang. Der Einfluß der Volumenänderung ΔV durch osmotischer Druck auf die Permeationsrate kann vernachlässigt werden, da die Änderung der Permeationsrate in den jeweiligen Vergleichsmessungen unterhalb von 2% lagen. Der Trennfaktor α_{ij} ist definiert als Verhältnis der Permeationsraten P_R der Komponenten i und j:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_R(i)}{P_R(j)} \quad (3.4)$$

3.3.2 Einfluß der Ladungsdichte der Kationen auf die Permeationsraten

Aus der Doktorarbeit von L. Krasemann [23] war bereits bekannt, daß Salze mit zweiwertigen Metallkationen wie z. B. MgCl_2 eine deutlich niedrigere Permeationsrate P_R aufweisen als solche mit einwertigen Kationen, wie z. B. NaCl . Um den Einfluß der Ladung der Ionen auf die P_R -Werte näher zu untersuchen, wurde die Permeation einer Reihe von Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie von Kupfer, Zink und Lanthan an einer PVA/PVS-Trennmembran untersucht. Durch die ausschließliche Verwendung von Chloriden können die unterschiedlichen Permeationsraten den elektrostatischen Eigenschaften der Kationen zugeordnet werden. In Abb. 3.22 sind die P_R -Werte verschiedener Metallkationen gegen die Ladungsdichte ρ' der Kationen

$$\rho'_i = \frac{z_i^+}{r_i^2} \quad (3.5)$$

aufgetragen, wobei die eigentliche Ladungsdichte der Kationsorte i durch:

$$\rho_i = \frac{e}{4\pi} \cdot \rho'_i \quad (3.6)$$

gegeben ist. r ist der Radius des unsolvatisierten Ions.

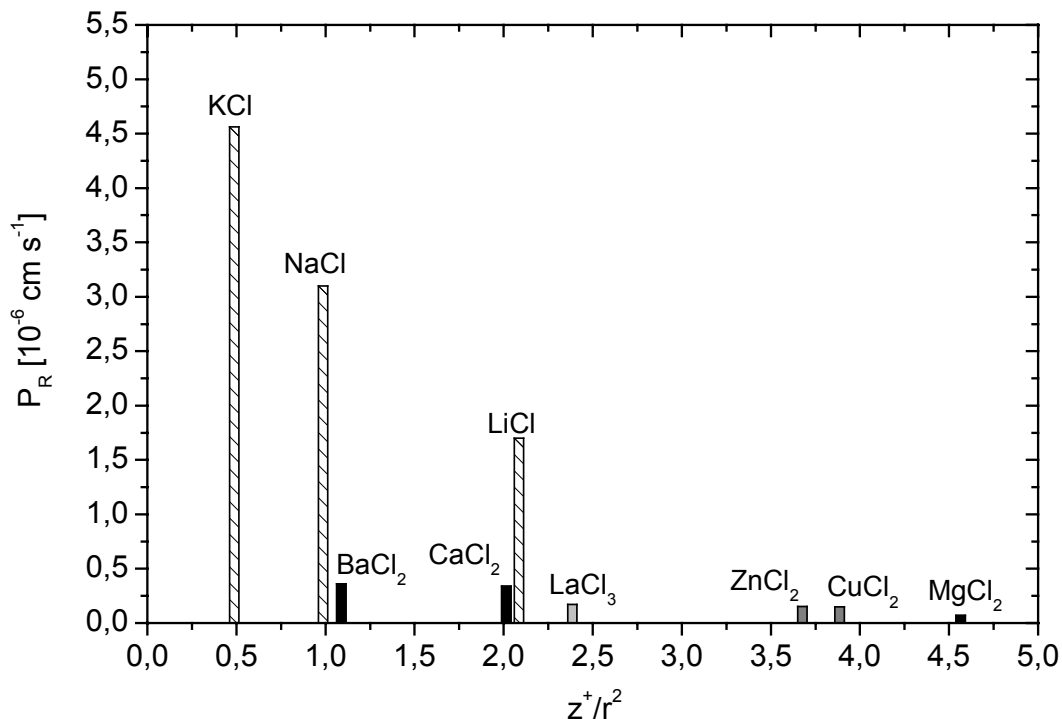


Abb. 3.22: Abhängigkeit der Permeationsrate P_R von der Ladungsdichte ($\sim z^+/r^2$) der Kationen verschiedener Metallchloride. Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA/PVS, hergestellt aus NaCl-haltiger Polyelektrolytlösung; $c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Die Ergebnisse dieser Meßreihe machen deutlich, daß die Permeation von Ionen durch die Polyelektrolytmembranen in starkem Maße von der Ladungsdichte der Ionen abhängt. Dieser Effekt wird deutlich erkennbar in der Reihe der Alkali- und Erdalkalimetallsalze. Die Permeationsrate sinkt in der Reihenfolge $K^+ > Na^+ > Li^+$ und $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, d.h. in Richtung zunehmender Ladungsdichte. Es ist anzunehmen, daß die Ionen in der Membran nicht hydratisiert vorliegen. Der Aufbau einer neuen Hydrathülle in der Membran ist energetisch ungünstig, da die vorhandenen Wassermoleküle stärker mit den hydrophilen Polyelektrolyten wechselwirken. Ein Vergleich der Permeationsraten aller Salze zeigt, daß die Einflüsse auf P_R generell von der Ladungsdichte der verwendeten Kationen ausgehen. Allerdings zeigt die PVA/PVS-Trennmembran für bestimmte mehrwertige Ionen wie z.B. Ba^{2+} , Cu^{2+} und La^{3+} einen ungewöhnlich starken Rückhalt. Die Permeationsrate dieser Ionen liegt weit unterhalb der Werte, die man aufgrund ihrer Ladungsdichte erwarten würde. Für dieses Verhalten ist eine zusätzlich starke Wechselwirkung der Ionen mit der Polyelektrolytmembran verantwortlich, die später im Abschnitt 3.3.7 näher diskutiert wird.

3.3.3 Einfluß der Dicke der Trennschicht auf die Permeationsraten

Um den Einfluß der Membrandicke auf die Permeationsraten von Elektrolytsalzen zu untersuchen, wurden mehrere PVA/PVS-Trennmembranen unterschiedlicher Schichtzahl aus salzfreien Polyelektrolytlösungen bei einem pH-Wert von 1,7 hergestellt. Als Referenzmessung wurde die Ionenpermeabilität einer unbeschichteten Trägermembran untersucht.

Abb. 3.23 zeigt die logarithmische Auftragung der Permeationsraten von NaCl und $MgCl_2$ gegen die Anzahl der adsorbierten Schichtpaare. Es wird deutlich, daß mit zunehmender Membrandicke die Permeationsrate von NaCl und $MgCl_2$ abnimmt. Das Ausmaß der Beeinflussung ist aber nicht identisch. Bei mehr als 10 Schichtpaaren sinkt die Permeationsrate von NaCl langsamer ab als die von $MgCl_2$. Die Ursache liegt in der stärkeren Donnan-Abstoßung der Mg^{2+} -Ionen gegenüber Na^+ , welche mit der Zahl der Polyelektrolytschichten noch zunimmt. Da die Mg^{2+} -Ionen eine höhere Ladungsdichte als die Na^+ -Ionen besitzen, werden diese stärker von den Ammoniumgruppen des PVA in der Trennschicht abgestoßen und der Transport verlangsamt.

Aus den Permeationsraten von NaCl und MgCl₂ ergeben sich die Trennfaktoren α (NaCl/ MgCl₂), die in der nachfolgenden Tabelle 3.7 zusammengestellt sind. Es ist zu erkennen, daß der Trennfaktor mit zunehmender Schichtdicke ebenfalls zunimmt. Es resultiert eine Erhöhung des Trennfaktors von durchschnittlich 1,5 für eine unbeschichtete Membran auf 9,1 für eine PVA/PVA-Trennschicht aus 60 Schichtpaaren, weil mit zunehmender Dicke auch die elektrostatische Abstoßung innerhalb der Schichten zunimmt.

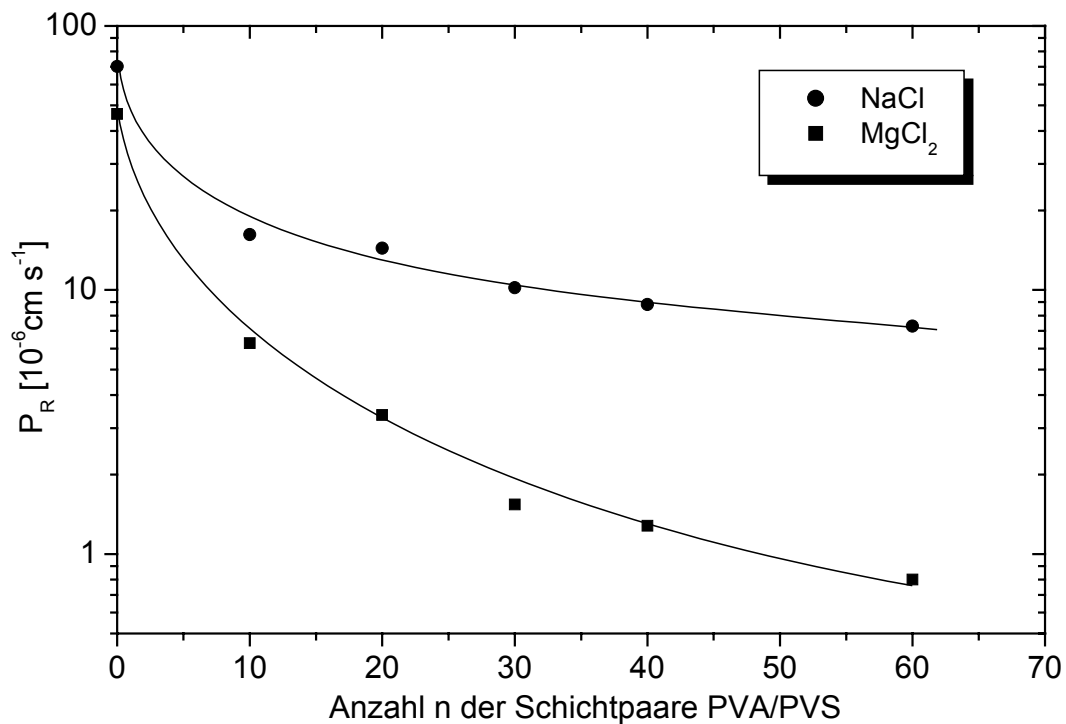


Abb. 3.23: Abhängigkeit der Permeationsrate P_R für NaCl und MgCl₂ von der Anzahl n der Schichtpaare PVA/PVS aus salzfreier Polyelektrolytlösung. $c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Tabelle 3.7: Abhängigkeit des Trennfaktors α für (NaCl/MgCl₂) von der Zahl adsorbierten PVA/PVS-Schichten aus salzfreier Polyelektrolytlösung.

Zahl der Schichtpaare	0	10	20	30	40	60
$\alpha(\text{NaCl/MgCl}_2)$	1,5	2,6	4,3	6,6	6,9	9,1

3.3.4 Einfluß des Salzgehalts der Polyelektrolytlösung auf die Permeationsraten

Wie im Kapitel 3.2.2.2 beschrieben wurde, führt die Zugabe von NaCl zur Polyelektrolytlösung bei der Membranherstellung zu einer wesentlich grösseren Dicke der adsorbierten Schichten. Die Pervaporationsmessungen an PVA/PVS-Trennmembranen, die aus NaCl-haltiger Lösung hergestellt wurden, zeigten eine Verbesserung der Selektivität.

Es stellte sich die Frage, inwieweit der Salzgehalt der Polyelektrolytlösungen auch eine Auswirkung auf die Permeabilität der Ionen durch die Membran hat. Zur Klärung dieser Frage wurden die PVA/PVS-Trennschichten aus NaCl-haltiger Lösung bei einem pH-Wert von 1,7 hergestellt und bezüglich der Permeationsraten von Natrium-, Magnesium- und Lanthanchlorid untersucht. In Abb. 3.24 sind die erhaltenen Permeationsraten in Abhängigkeit von der Zahl der PVA/PVS-Schichtpaare dargestellt.

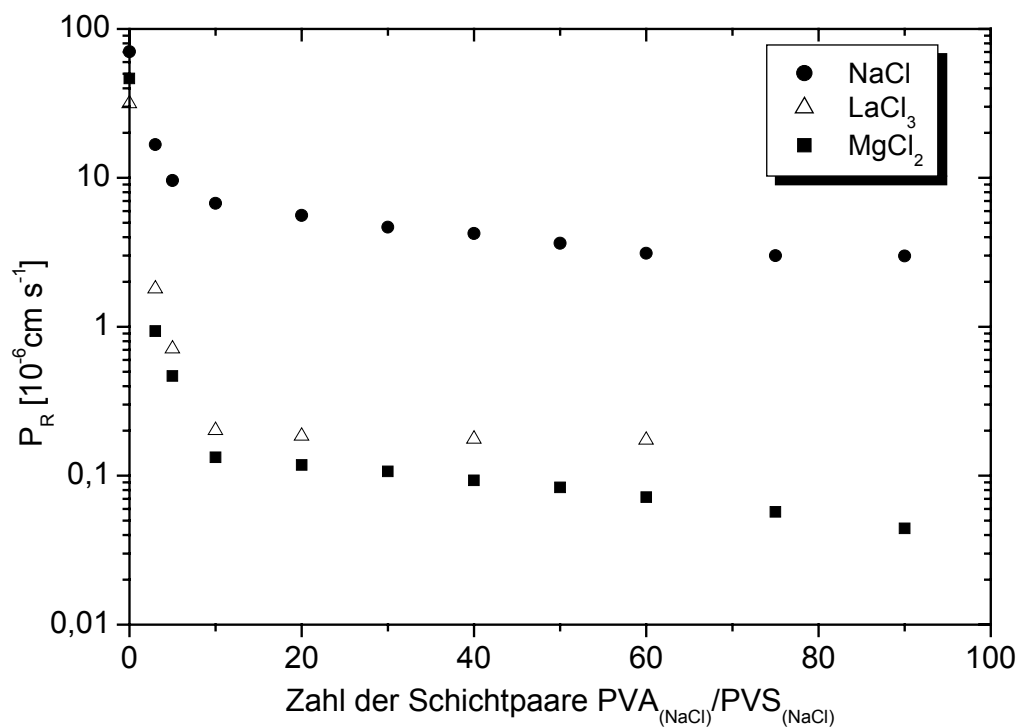


Abb. 3.24: Abhängigkeit der Permeationsraten P_R für NaCl, MgCl₂ und LaCl₃ von der Zahl der Schichtpaare PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl). $c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Erkennbar ist, daß der Einfluß bei allen Salzen tendenziell gleich ist. Die Permeationsraten P_R der einzelnen Salze sinken mit zunehmender Zahl der adsorbierten Schichtpaare ab. Bis zu 10 Schichtpaaren sinkt die Permeationsrate rasch ab und bei weiterer Erhöhung der Schichtzahl nur noch wenig. Um einen besseren

Vergleich zu ermöglichen, sind die entsprechenden Trennfaktoren α für NaCl/MgCl₂ in der Tabelle 3.8 zusammengestellt. Vergleicht man sie mit den Trennfaktoren in Tab. 3.7, so fällt auf, daß die PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl)-Membranen nicht nur generell viel höhere α -Werten zeigen, sondern auch schon bei kleiner Anzahl von Schichtpaaren eine viel bessere Trennung ergeben. Bei 10 Schichtpaaren PVA/PVS beträgt die MgCl₂-Permeationsrate $4,6 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ und der Trennfaktor $\alpha(\text{NaCl/MgCl}_2)$ ist 2,6, während sich für die entsprechende PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl)-Membran Werte von $1,3 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ bzw. 50,8 ergeben.

Tabelle 3.8: Einfluß der Zahl der adsorbierten PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl)-Schichten auf den Trennfaktor α für (NaCl/MgCl₂).

Zahl der Schichtpaare	3	10	30	60	75	90
$\alpha(\text{NaCl/MgCl}_2)$	17,9	50,8	43,6	43,6	52,5	67,6

Durch den Zusatz von NaCl zur Polyelektrolytlösung werden die Dimensionen des Polymerknäuels erheblich verkleinert, sodaß bei der Adsorption an der Grenzfläche kaum eine Entfaltung eintritt (s. Abb. 3.3). Dies hat zur Folge, daß die Durchdringung der entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyte benachbarter Schichten deutlich abnimmt, die Fähigkeit zur Polyelektrolytkomplexbildung muß ebenfalls abnehmen und der Anteil freier ionischer Gruppen erhöht sich. Bei einem pH-Wert von 1,7 sind die ionischen Gruppen der beiden Polyelektrolyte vollständig dissoziiert, die vorhandenen positiv geladenen Ammoniumgruppen können verstärkt die kationen höherer Ladungsdichte abstoßen. Da die Elektroneutralität bestehen bleiben muß, verhält sich die Permeationsrate der Chloridionen entsprechend der für die Metallkationen. Dies bedeutet, daß die Permeabilität der Chloridsalze hauptsächlich durch die Ladungsdichte des Kations bestimmt wird, d. h. die P_R -Werte steigen in der Reihenfolge MgCl₂ < LaCl₃ < NaCl. Hieraus ergibt sich der höhere Trennfaktoren für Na⁺/Mg²⁺ bei den PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl)-Membranen.

3.3.5 Einfluß der Elektrolytkonzentration in der Feedlösung

Ein wichtiger Parameter, der die Ionenpermeabilität mitbestimmt, ist die Salzkonzentration der Feedlösung. Der Einfluß der Salzkonzentration auf die Permeationsraten und auf die resultierenden Trennfaktoren wurde an einer PVA/PVS-Membran mit NaCl und MgCl_2 untersucht. Die aus 60 Schichtpaaren bestehende Membran wurde aus salzhaltiger Polyelektrolytlösung bei einem pH-Wert von 1,7 hergestellt. In Abb 3.25 sind die P_R -Werte bei der Salze gegen ihre Konzentration in der Feedlösung aufgetragen. Die Konzentration wurde im Bereich von 1×10^{-3} bis 2 mol l^{-1} variiert.

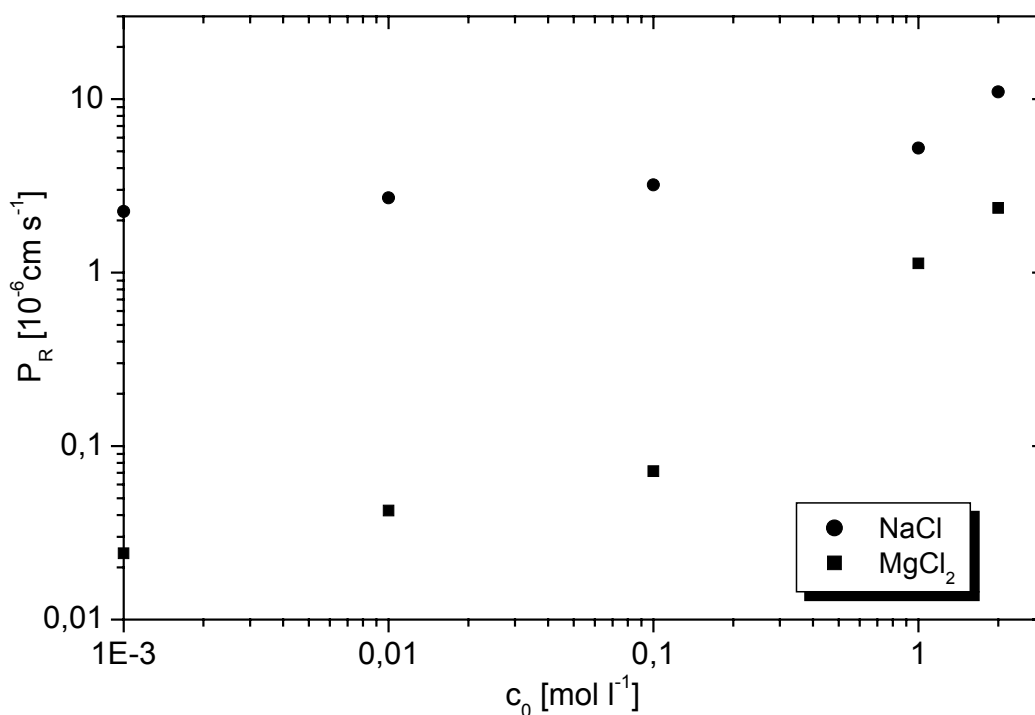


Abb. 3.25: Einfluß der Salzkonzentration der Feedlösung auf die Permeationsraten von NaCl und MgCl_2 . Trennmembran: 60 Schichtpaare $\text{PVA}_{(\text{NaCl})}/\text{PVS}_{(\text{NaCl})}$.

Es ist ersichtlich, daß die Zusammensetzung der Feedlösung einen ganz entscheidenden Einfluß auf die Permeabilität der Ionen hat. Die Konzentrationsabhängigkeit der Permeationsraten von beiden Salzen kann in zwei Bereiche aufgeteilt werden. Bis zu einer Salzkonzentration von ca. $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ nimmt die Permeationsrate langsam zu. Wird die Salzkonzentration im Feed weiter erhöht, steigen die Permeationsraten stärker an. Es ist weiterhin zu erkennen, daß im Falle des MgCl_2 ein stärkerer Einfluß der Konzentration auf die Permeationsrate besteht als bei NaCl. Aus

Tab. 3.9 ist ferner ersichtlich, daß mit zunehmender Konzentration der Feedlösung eine Abnahme des Trennfaktors α für NaCl/MgCl₂ auftritt.

Gegenwart hoher Konzentration an M⁺ und X⁻ in der Membran verschiebt das Bildungsgleichgewicht



der Trennmembran zum Teil nach links. Daraus resultiert eine Vergrößerung der Maschenweite der Polyelektrolytmultischicht mit einer deutlich reduzierten Anzahl von ionischen Bindungsstellen, durch die ein konvektiver Ionentransport erfolgen kann. Dadurch wird der Überschuß an positiv und negativ geladenen freien ionischen Gruppen in der Membran, welcher als Barriere für die permeierenden Ionen fungiert, ebenfalls stärker durch die Gegenladungen der transportierenden Ionen abgeschirmt. Je höher die Konzentration der beweglichen Ionen in der Feedlösung ist, desto stärker ist die Ladungsabschirmung und desto geringer wird die Selektivität.

Tabelle 3.9: Abhängigkeit des Trennfaktors α für NaCl/MgCl₂ von der Salzkonzentration der Feedlösung.

Konzentration c_0 [mol l ⁻¹]	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	2
$\alpha(\text{NaCl/MgCl}_2)$	93	64	45	5	5

Das konzentrationsabhängige Verhalten ist zu einem großen Teil reversibel, d. h. bei einer Wiederabnahme der Feedkonzentration werden die polymergebundenen Ionenpaare P⁺ P⁻ rückgebildet, die Maschenweite nimmt ab und die Selektivität des Ionentransports nimmt wieder zu.

3.3.6 Einfluß der Oberflächenladung der Trennmembran auf die Permeationsrate

Eine wichtige Untersuchung ist die Klärung des Einflusses der Oberflächenladung der Polyelektrolyttrennmembran auf die Permeationsrate verschiedener Elektrolyte. Die Versuche wurden an PVA/PVS-Membranen durchgeführt. Die Zahl der Doppelschichten wurde dabei von 59 bis 61 in der Weise variiert, daß die Oberflächenladung alternierend

positiv bzw. negativ war. Alle Membranen wurden aus NaCl-haltigen Polyelektrolytlösungen bei einem pH-Wert von 1,7 hergestellt.

In Abb. 3.26 sind die Permeationsraten für NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄ und MgSO₄ in Abhängigkeit von der Oberflächenladung der Polyelektrolyttrennmembran aufgetragen.

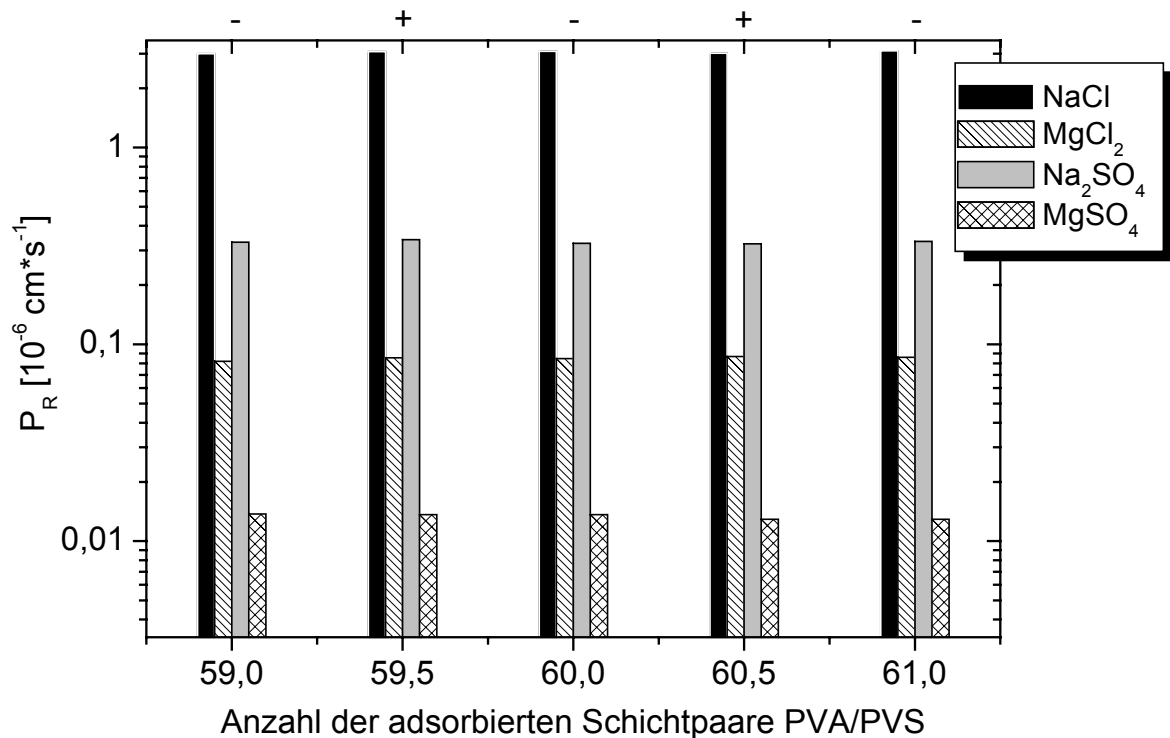


Abb. 3.26: Einfluß der Oberflächenladung der Trennmembran auf die Permeationsraten P_R von NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄ und MgSO₄. Trennmembranen; PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl); $C_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Folgende Ergebnisse sind erkennbar:

- Die Oberflächenladung der Trennmembran hat keinen signifikanten Einfluß auf die Permeationsraten der Elektrolyte. Dies bedeutet, daß der Ionenrückhalt durch die Wechselwirkungen der permeierenden Ionen mit den Ladungen in der gesamten Membran verursacht wird.
- Die Permeationsraten der vier verschiedenen Elektrolytsalze sind deutlich verschieden. Die Elektrolytsalze mit Mg²⁺-Ionen werden stärker zurückgehalten als die mit Na⁺-Ionen. Das gleiche gilt für die Salze mit SO₄²⁻-Ionen im Vergleich zu jenen mit Cl⁻-Ionen. Wie schon diskutiert, werden die zweiwertigen Ionen auf Grund ihrer höheren Ladungsdichte stärker elektrostatisch in der Membran zurückgehalten als die einwertigen. Man erkennt hier sehr gut, daß die Permeationsrate für Elektrolyte in der Reihenfolge P_R (1,1-Elektrolyt) \gg P_R (2,1-Elektrolyt) \geq P_R (1,2-Elektrolyt) $>$ P_R (2,2-

Elektrolyt) abnimmt. Für Trennmembranen mit 60 Schichtpaaren PVA/PVS wird daher ein beachtlicher Trennfaktor α (NaCl/MgSO₄) von ca. 230 gefunden.

3.3.7 Einbau von permeierenden Ionen in die Trennmembran

Um nähere Informationen über das Verhalten der mehrwertigen Ionen Cu²⁺, La³⁺, Ba²⁺ und [Fe(CN)₆]⁴⁻ innerhalb der Membran zu gewinnen, wurde in vier Meßreihen jeweils eine PVA/PVS-Membran mehrfach abwechselnd Lösungen von NaCl und CuCl₂; NaCl und LaCl₃; NaCl und BaCl₂ bzw. KCl und K₄[Fe(CN)₆] ausgesetzt. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um zu untersuchen, inwieweit die mehrwertigen Ionen in die Membran eingebaut werden und damit die Permeation der einwertigen Na⁺- bzw. K⁺-Ionen beeinflussen. Alle Permeationsexperimente wurden mit PVA/PVS-Membranen, die aus einer salzhaltigen Lösung bei einem pH von 1,7 hergestellt wurden, durchgeführt. Die Konzentration der Elektrolytlösungen betrug 0,1 mol l⁻¹.

3.3.7.1 Einbau durch Komplexbildung

Zuerst sei der Einfluß der permeierenden Cu²⁺-Ionen auf die Membranstruktur und auf die Permeabilität von NaCl beschrieben. Im ersten Schritt wurde die Permeationsrate von NaCl bestimmt. Anschließend wurde dieselbe Membran - nach mehrfachen Waschen mit reinem Wasser - für die Permeation einer CuCl₂-Lösung verwendet. Diese Schritte wurden solange wiederholt, bis ein Gleichgewicht eintrat, in dem die Permeationsraten der beiden Salze konstante Werte zeigten. In Abb. 3.27 sind die ersten sechs Messungen der Permeationsraten in Form von Leitfähigkeit-Zeit-Diagrammen aufgetragen.

Aus dem Verlauf der Kurven ist ersichtlich, daß innerhalb der Meßzeit die Leitfähigkeit linear mit der Zeit ansteigt. Da die Leitfähigkeit ferner der Ionenkonzentration proportional ist, läßt sich aus der Leitfähigkeit-Zeit-Auftragung bei Kenntnis der molaren Leitfähigkeit Λ_m direkt die durch die Membran diffundierte Stoffmenge berechnen. Aus der Abnahme der Geradensteigung mit jeder Permeationsmessung wird eine fortwährende Reduktion der Permeabilität von NaCl und CuCl₂ erkennbar. In allen Permeationsexperimenten ist der Salzfluß von NaCl durch die Membran höher als von CuCl₂.

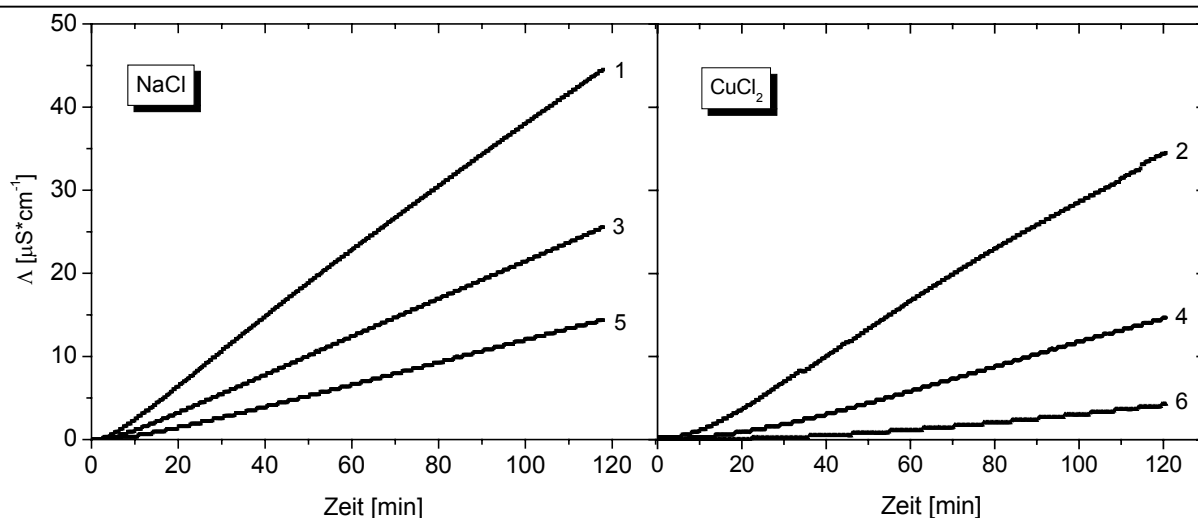


Abb. 3.27: Auftragung der Leitfähigkeit Δ gegen die Zeit t für die alternierende Permeation von NaCl- und CuCl₂-Lösungen. Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl); $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$.

In Abb. 3.28 sind die P_R -Werte von NaCl und CuCl₂ für die einzelnen, aufeinanderfolgenden Permeationsmessungen graphisch dargestellt. Man erkennt, daß die Permeationsraten für beide Salze unterschiedlich stark fallen. Es zeigt sich weiterhin, daß die Permeation von CuCl₂ durch die Membran einen Rückgang der Permeationsrate für NaCl bis zu 60 % bewirkt.

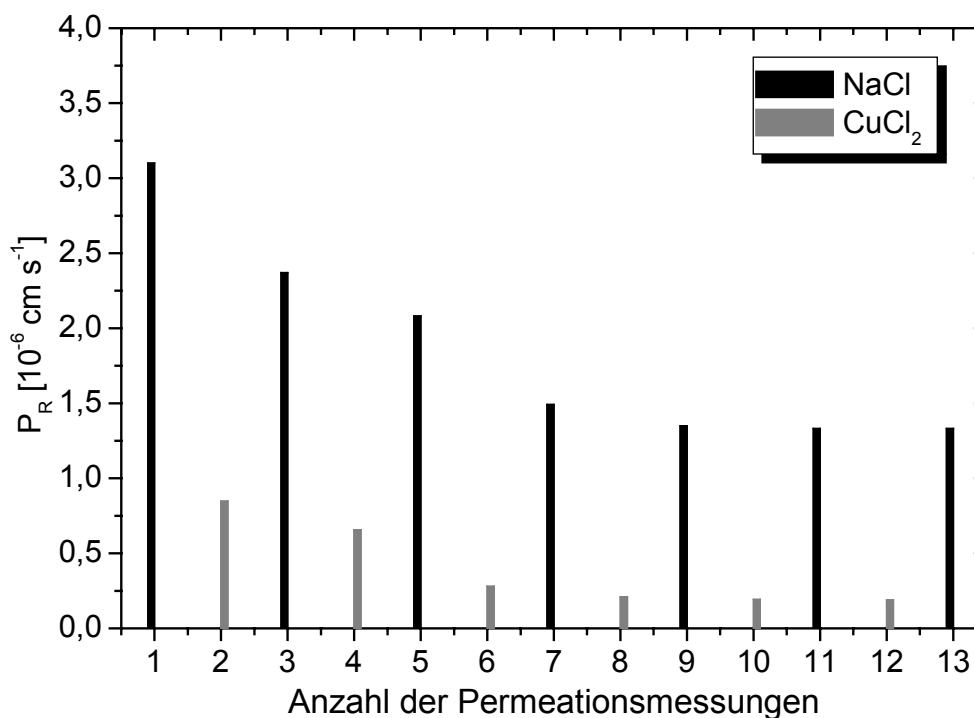
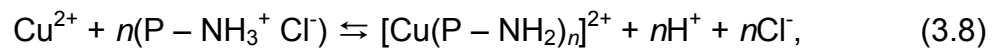


Abb.3.28: Auftragung der Permeationsraten P_R der NaCl- und CuCl₂-Lösungen gegen die Anzahl der alternierenden Permeationsmessungen. $c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$; Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl).

Die unterschiedliche Abnahme der P_R -Werte von CuCl_2 und NaCl hat ferner zur Folge, daß sich der Trennfaktor ändert. Nach der 1. und 2. Permeation war α ($\text{NaCl}/\text{CuCl}_2$) = 3,7, und nach der 5. und 6. Permeation war er 7.

Nach der Permeation der CuCl_2 -Lösung war die Membran blau gefärbt. Die Färbung konnte durch Waschen mit Wasser nicht entfernt werden. Dieser Befund deutet auf einen Einbau der Cu^{2+} -Ionen in die Membran hin. Dies geschieht sehr wahrscheinlich über eine Komplexierung mit den Amingruppen des Polyelektrolyten PVA ($\text{P} - \text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$) nach der Gleichgewichtsreaktion



Wobei $n \geq 4$ ist.

Um die Komplexierung zu überprüfen, wurden UV-Vis-Spektren der Membran und der CuCl_2 -Lösung aufgenommen. Abb. 3.29 zeigt ein Absorptionsspektrum der verwendeten CuCl_2 -Lösung und zusätzlich das Reflexionsspektrum der PVA/PVS-Kompositmembran nach den alternierenden Permeationsversuchen mit CuCl_2 und NaCl .

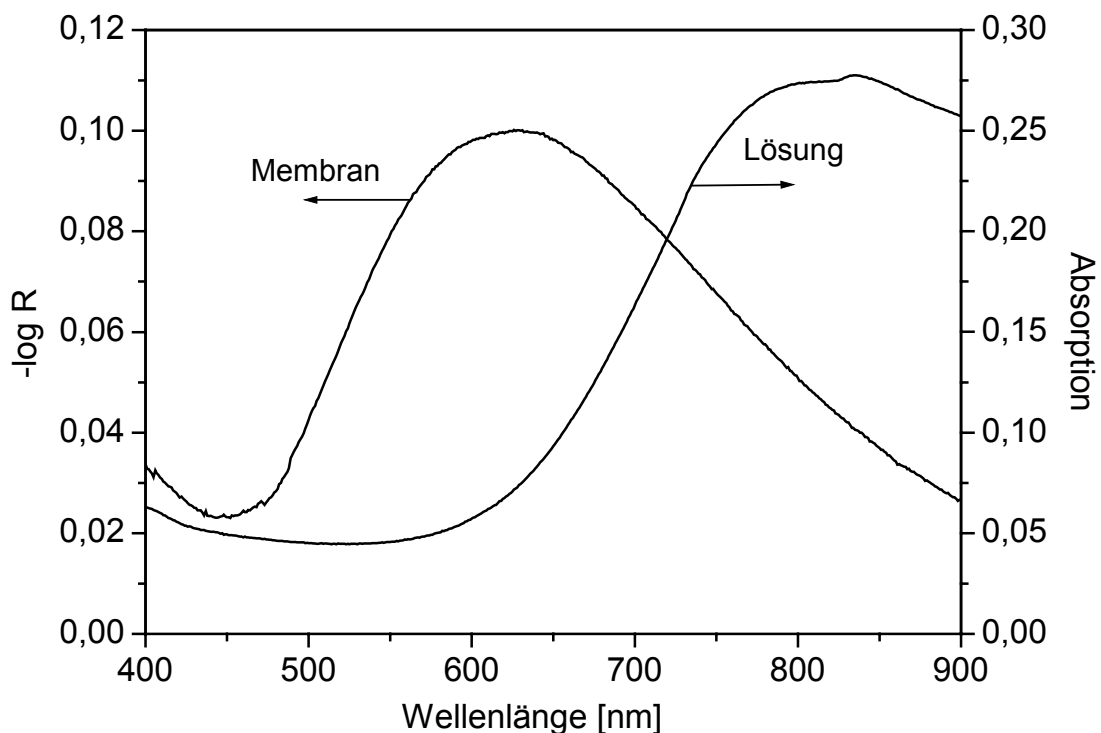


Abb. 3.29: Absorptionsspektrum einer wäßrigen CuCl_2 -Lösung und Reflexionsspektrum der PVA/PVS-Membran (60 Schichtpaare) nach der Permeation der CuCl_2 -Lösung.

Das Cu^{2+} -Ion besitzt in wäßriger Lösung ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 800 nm und erscheint leicht blau gefärbt. Für das in der Membran adsorbierte Cu^{2+} -Ion wird ein Maximum bei einer Wellenlänge von 625 nm gefunden. Dieses Maximum ist im Vergleich zur Lösung hypsochrom verschoben, was auf die Komplexierung der Cu^{2+} -Ionen durch die Amingruppen des PVA unter Ausbildung einer tiefblauen Farbe hindeutet. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Laschewsky et al. [192], die eine Komplexierung von Cu^{2+} -Ionen in einer PEI/PVS-Multischicht spektroskopisch nachgewiesen haben.

Die Komplexierung von Cu^{2+} -Ionen kann nicht nur mit NH_2 -Gruppen einer einzelnen Polymerkette, sondern auch mit NH_2 -Gruppen von verschiedenen Ketten erfolgen. Das Cu^{2+} -Ion wirkt bei dieser intra- und intermolekularen Komplexbildung quasi als Vernetzungsmittel. Die Komplexbildung vergrößert die Netzwerkdichte der Membran, sodaß diese nun eine stärkere Barriere für Ionen darstellt. Die Zunahme des Trennfaktors α ($\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$) von 3,7 nach der ersten Messung auf 7 nach der sechsten Messung weist ebenfalls in diese Richtung.

3.3.7.2 Einbau durch Ionentausch

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die alternierende Permeation von KCl und Kaliumhexacyanoferrat(II) durch eine PVA/PVS-Membran untersucht. Zu diesem Zweck wurden analoge Versuche wie in Kap. 3.3.7.1 durchgeführt. In Abb. 3.30 sind die aus den Leitfähigkeitsmessungen berechneten Permeationsraten von KCl und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ für die aufeinanderfolgenden Permeationsmessungen dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die Permeation der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen eine Abnahme der Permeationsrate von KCl bewirkt. Für KCl wird eine Abnahme der Permeationsrate bis zu 75% gefunden. Weiterhin fällt auf, daß die Permeationsrate der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen extrem niedrig ist. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Trennverhalten der Membran. Die negativ geladenen Sulfonatgruppen des PVS fungieren als Barriere für die vierfach negativ geladenen Ionen, die eine sehr hohe Ladungsdichte besitzen.

Nach der Permeation der wäßrigen $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung war die Trennmembran irreversibel gelb gefärbt. Ihr Reflektionsspektrum ist in Abb. 3.31 gezeigt. Zum Vergleich ist auch das Absorptionsspektrum der wäßrigen $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung ebenfalls in Abb. 3.31 dargestellt.

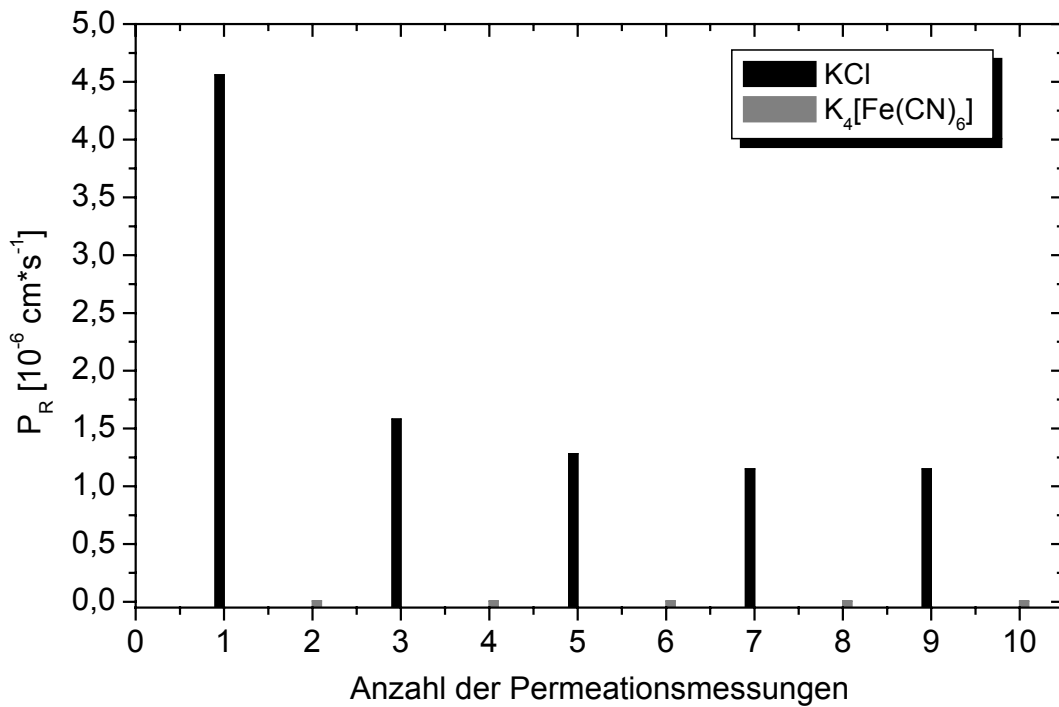
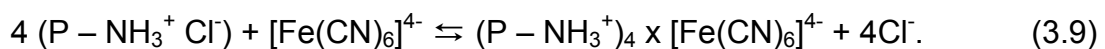


Abb.3.30: Auftragung der Permeationsrate P_R der KCl- und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösungen gegen die Anzahl der alternierenden Permeationsmessungen der beiden Salze. Trennmembran: 60 Schichtpaare $\text{PVA}_{(\text{NaCl})}/\text{PVS}_{(\text{NaCl})}$; $c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Die gelbe wässrige Lösung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 420 nm. Nach der Adsorption der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen in der Trennschicht wird ein Maximum bei einer Wellenlänge von 444 nm gefunden. Das Maximum in der Membrantrennschicht ist also im Vergleich zur Lösung um 24 nm bathochrom verschoben. Das Auftreten des verschobenen Maximums deutet darauf hin, daß die $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen durch eine starke elektrostatische Anziehung von den entgegengesetzt geladenen Ammoniumgruppen des PVA in die Membran eingebaut werden. Es erfolgt ein Ionenaustausch Cl^- gegen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



Der nachträgliche Einbau von hochgeladenen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen in die Trennmembran bewirkt eine Erhöhung der Netzwerkdicke und die Permeationsraten der Ionen nehmen ab.

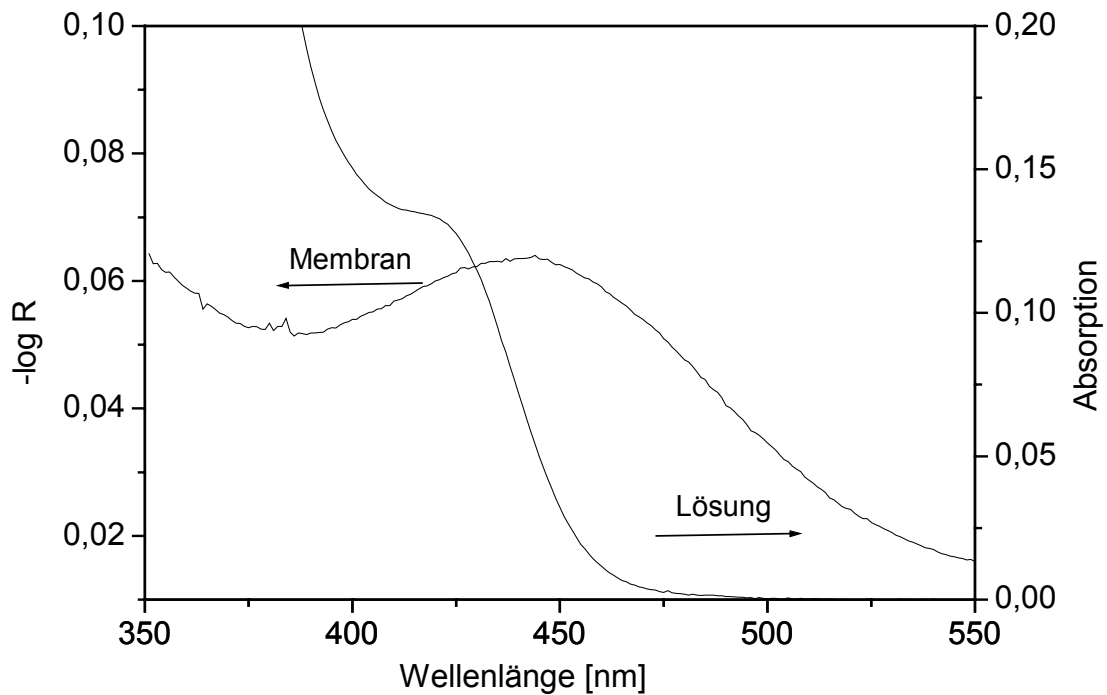
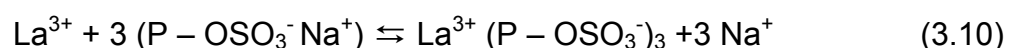


Abb. 3.31: Absorptionsspektrum der $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung und Reflexionsspektrum der PVA/PVS-Membran (60 Schichtpaare) nach der Permeation der $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung.

Bei Zugabe einer verdünnten wäßrigen PVS-Lösung zu einer wäßrigen $BaCl_2$ - oder $LaCl_3$ -Lösung wird ein Niederschlag des jeweiligen Metallsalzes von PVS erhalten. Es ist daher denkbar, daß permeierende Ba^{2+} - oder La^{3+} -Ionen ebenfalls in der PVA/PVS-Membran immobilisiert werden. In zwei weiteren Versuchsreihen wurden der Einfluß von Ba^{2+} - und La^{3+} -Ionen auf die Permeation von NaCl durch eine PVA/PVS-Membran untersucht. In Abb 3.32 sind die NaCl- und $LaCl_3$ -Permeationsraten aus den alternierenden Messungen graphisch dargestellt.

Es ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie zuvor bei den $KCl/K_4[Fe(CN)_6]$ -Messungen. Das Ausmaß des Einflusses ist aber kleiner. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Permeationsraten von NaCl bzw. $LaCl_3$ vergleichsweise wenig sinken. Die Änderung liegt bei beiden Salzen bei einer Abnahme von etwa 20 %. Die Selektivität der Membran wird nicht beeinflusst. Der Trennfaktor α ($NaCl/LaCl_3$) zeigt einen konstanten Wert von 16. Die Ursache für die Abnahme der P_R -Werte liegt in der Anlagerung von La^{3+} -Ionen an freie Sulfatgruppen des PVS in der Multischicht. Es findet ein Ionenaustausch Na^+ gegen La^{3+} gemäß die Gleichung 3.10 statt.



Die Aufnahme der dreiwertigen Lanthanionen vernetzt die Membran, wodurch die P_R -Werte kleiner werden. Dieser Effekt ist aber nicht so stark wie im Fall der vierwertigen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen, was auf ein höheres Löslichkeitsprodukt des entstehenden Salzes zurückgeführt werden kann.

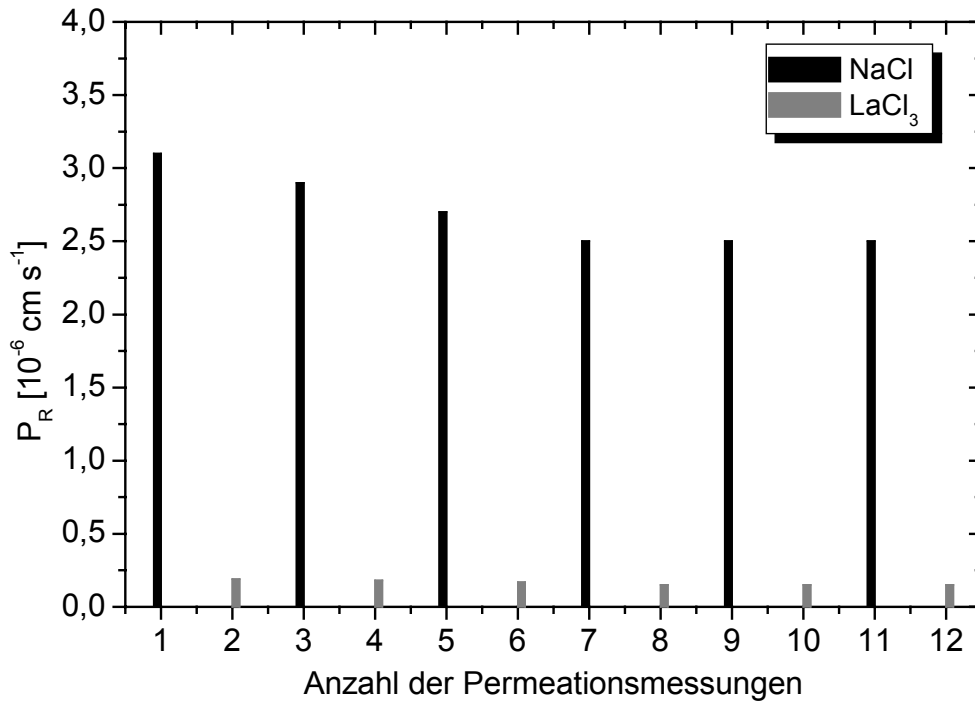


Abb. 3.32: Abhängigkeit der Permeationsraten von wässrigen NaCl- und LaCl₃-Lösungen von der Anzahl der alternierenden Permeationsmessungen. Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl); $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$.

In der vierten Meßreihe wurde die alternierende Permeation von NaCl- und BaCl₂-Lösungen untersucht. Dazu wurde eine frisch hergestellte PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl)-Membran verwendet. Die Leitfähigkeit-Zeit-Diagramme von NaCl und BaCl₂ sind in Abb. 3.33 dargestellt. Die Kurven in den Diagrammen zeigen einen Verlauf, der deutlich verschieden ist von jenem der bisher untersuchten Salze. Bei allen Versuchen mit BaCl₂ steigt die Leitfähigkeit des Permeats nach einer Zeitspanne von einigen Minuten an und später erniedrigt sich die Steigung wieder. Nach ungefähr 90 Minuten ist die Steigung $\Delta\lambda/\Delta t$ nahezu konstant. Die zweite NaCl-Permeation (Kurve Nr. 3) läuft im Vergleich zur ersten Permeation (Kurve Nr. 1) bei einer um 30 % größeren Steigung $\Delta\lambda/\Delta t$ ab. Bei der dritten NaCl-Permeation (Kurve Nr. 5) ist die Steigung wieder geringer, d. h. die Permeationsrate ist wieder niedriger.

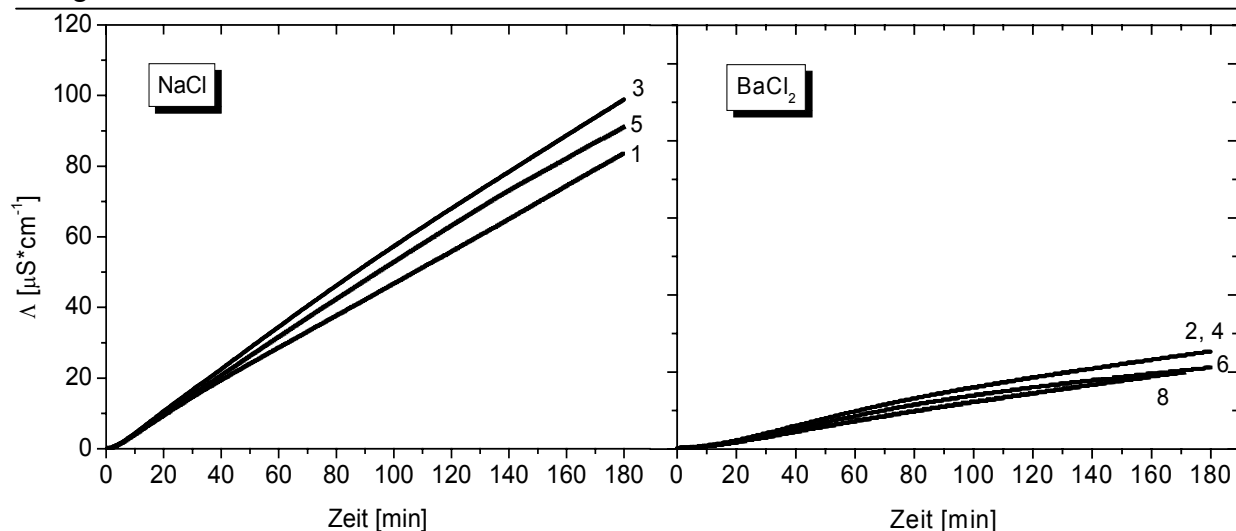


Abb. 3.33: Auftragung der Leitfähigkeit Δ gegen die Zeit für die alternierende Permeation von NaCl- und BaCl₂-Lösungen. Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl); $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$.

In Abb. 3.34 sind die Permeationsraten P_R von NaCl und BaCl₂ gegen die laufende Nummer der Permeationsmessung aufgetragen. Es fällt auf, daß die Permeationsrate von BaCl₂ leicht abnimmt und nach der dritten Messung nahezu konstant bleibt, die von NaCl aber insgesamt zunimmt. Dadurch erhöht sich die Selektivität α (NaCl/BaCl₂) von anfangs 8,6 auf 17,5.

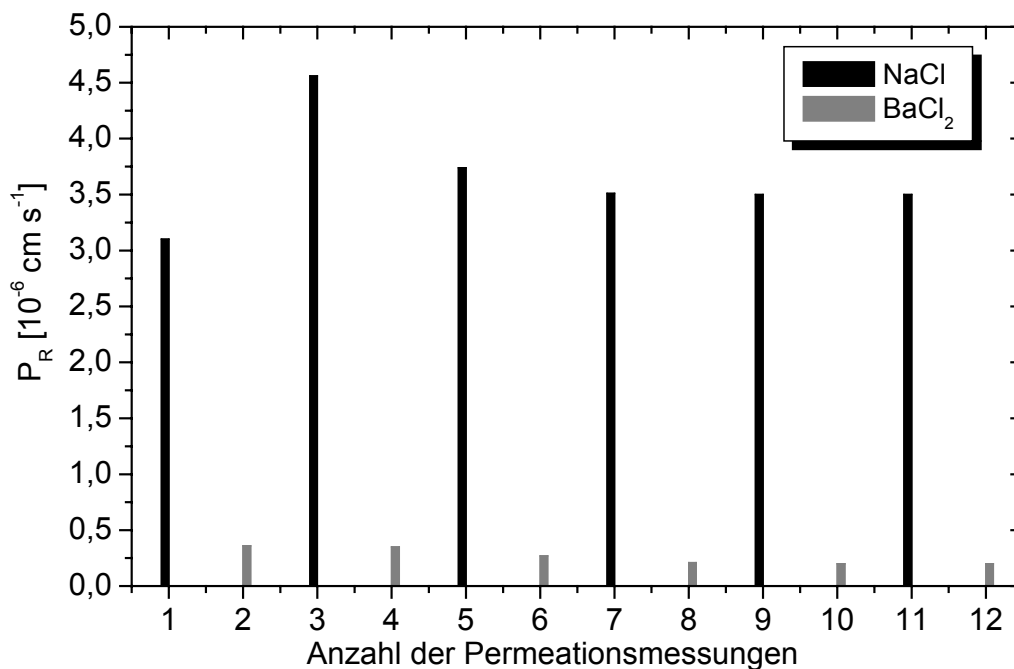
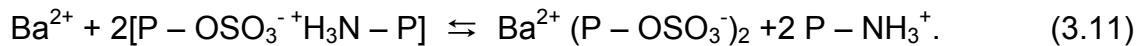


Abb.3.34: Auftragung der Permeationsraten P_R der NaCl- und BaCl₂-Lösungen gegen Anzahl der alternierenden Permeationsmessungen. $c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$; Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA_(NaCl)/PVS_(NaCl).

Das ungewöhnliche Verhalten der Membran kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Aufgrund der bekannten starken Affinität von Barium- zu Sulfationen werden die Sulfatgruppen der polymergebundenen Ionenpaare durch die Ba^{2+} -Ionen rasch abgeschirmt. Dadurch kann ein Teil des PVA/PVS-Komplexes entsprechend Gleichung 3.11 dissoziieren:



Es kommt zur Bildung von freien Polyvinylammoniumionen und zu einer zahlenmäßigen Abnahme der ionischen Bindungsstellen innerhalb der Polyelektrolytmultischicht (s. Kap. 3.3.5). Dies führt zu einem Anstieg der Permeationsrate von NaCl. Weiterhin wird durch die starken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Barium und den freien Sulfationen des PVS das schwerlösliche Bariumsalz gebildet. Im Prinzip kommt es nun zum Ionentausch wie bei der Zugabe von La^{3+} . Die Natriumionen der freien Sulfatgruppen von PVS werden gegen Ba^{2+} nach



ausgetauscht.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Permeation der Ba^{2+} -Ionen durch eine PVA/PVS-Trennmembran zu einer weitmaschigeren Trennschicht führt. Durch die freien Polyvinylammoniumionen und die gebundenen Ionenpaare werden die Ba^{2+} -Ionen im Vergleich zu den Na^+ -Ionen stärker zurückgehalten. Dies erklärt den hier beobachteten Anstieg des Trennfaktors α für $\text{Na}^+ / \text{Ba}^{2+}$.

3.4 Nanofiltration und Reversosmose

Die Ergebnisse in den beiden vorherigen Kapiteln haben gezeigt, daß die hydrophilen Polyelektrolyttrennmembranen (a) bevorzugt für Wasser durchlässig sind und die Trennung von Alkohol/Wasser-Gemischen erlauben, sowie (b) aufgrund ihres bipolaren Charakters zwei- und mehrwertige Ionen zurückhalten. Dies sind grundlegende Voraussetzungen für eine Verwendbarkeit der Membranen in technischen Trennprozessen wie Nanofiltration (NF) und Reversosmose (RO), die eine Enthärtung bzw. Entsalzung von salzhaltigem Wasser ermöglichen.

Es war nun von Interesse, die Polyelektrolytmultischicht-Membranen erstmals auf ihre Eignung für die Nanofiltration und Reversosmose zu untersuchen. Zur systematischen Untersuchung des Trennverhaltens von Polyelektrolyt-Trennmembranen unter Nanofiltration- und Reversosmose-Bedingungen wurden verschiedene wäßrige Salzlösungen verwendet. Wichtige Meßgrößen sind der Rückhalt R der abzutrennenden Salze und der Permeatfluß J ; wichtige variable Parameter sind der aufzubringende Betriebsdruck p , die Temperatur T , die Salzkonzentration c in der Feedlösung und die Rührgeschwindigkeit.

3.4.1 Nanofiltrations- und Reversosmoseanlage

Die NF- und RO-Experimente wurden an einer von der Werkstatt des Instituts gebauten Anlage durchgeführt, die schematisch in Abb. 3.35 dargestellt ist. Die Anlage arbeitet im statischen (Dead-End) Betrieb (s. Kap. 2.1.4). Sie besteht aus einem Rührer und einem temperierbaren Vorratsbehälter aus Edelstahl, der mit Wasser bzw. Salzlösung gefüllt wird. Die Membran befindet sich am unteren Ende des Behälters. Unter einem Druck von maximal 40 bar, der mittels einer N_2 -Gasflasche erzeugt wird, permeiert die Lösung durch die Membran und wird in einem Auffanggefäß gesammelt. Die Temperatur der Feedlösung wird mit Hilfe eines Temperatursensors (T-Sensor) an der Meßzelle ermittelt.

Die Membran wird zunächst drei Stunden mit reinem Wasser bei einem Druck von 5 bar konditioniert, um eventuell aus dem Herstellungsprozeß vorhandenes Salz aus der Membran zu entfernen. Danach wird der Wasserfluß J_W bei unterschiedlichem Druck bestimmt. Im nächsten Schritt wird das reine Wasser durch eine Elektrolytlösung

bekannter Konzentration ersetzt. Zur Erreichen eines Gleichgewichtszustands permeiert die Feedlösung vor der eigentlichen Messung während einer Vorlaufzeit von 2 Stunden bei einem Druck von 5 bar durch die Membran. Anschließend werden die eigentlichen Messungen bei verschiedenen Drücken über 2 bis 3 Stunden, je nach Flußrate, durchgeführt. Die Permeatflußbestimmung wird pro Versuchsdurchlauf dreimal vorgenommen und die Ergebnisse gemittelt. Zum Schluß wird die Membran mit reinem Wasser regeneriert und nochmals der Wasserfluß J'_w bestimmt. Nach jeder Druckänderung wird jedesmal noch ein Vorlauf des Permeats für eine Stunde aufgefangen. Weitere Angaben zu den einzelnen Schritten finden sich im experimentellen Teil (Kapitel 4.2.9).

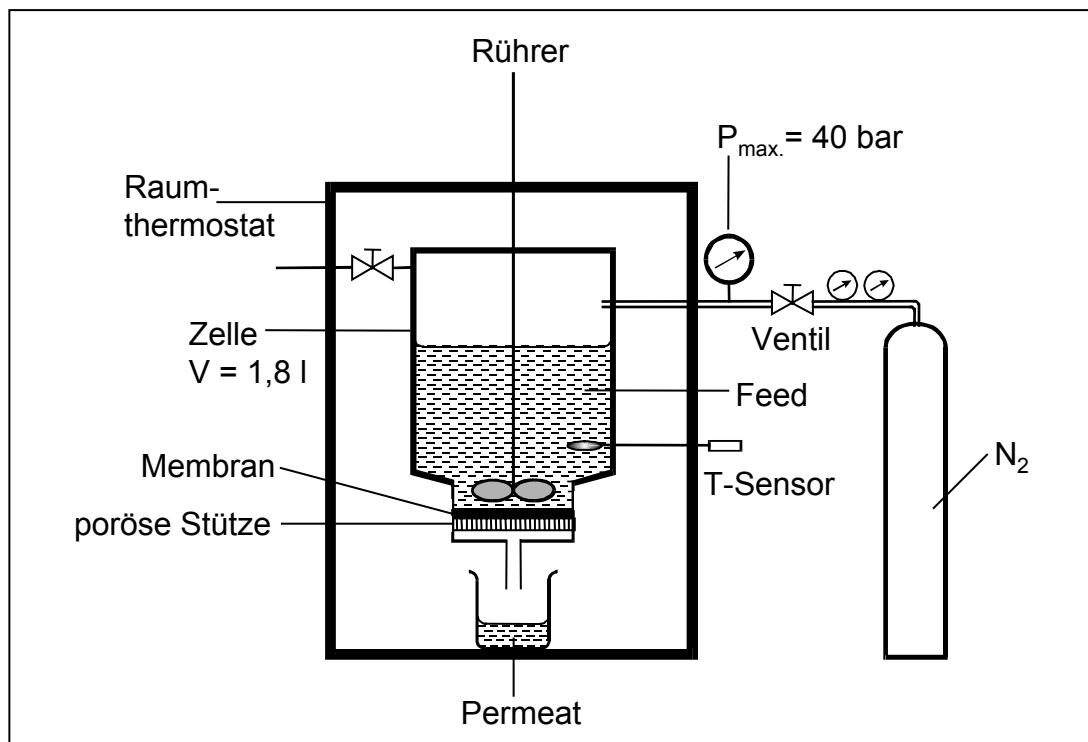


Abb. 3.35: Schematische Darstellung der Nanofiltrations- und Reversosmoseapparatur.

Für jede Meßreihe wird eine Trennmembran mit 60 Schichtpaaren PVA/PVS verwendet. Die Membranen wurden aus NaCl-haltigen Polyelektrolytlösungen bei einem pH-Wert von 1,7 hergestellt. Die Dichtigkeit der Membranen wurde anhand von Ionenpermeationsmessungen mit einer 0,1 M NaCl-Lösung überprüft.

Der Permeationsfluß J wird aus dem Verhältnis des Volumens V des aufgefangenen Permeats zur eingesetzten Membranfläche A und zur Versuchsdauer t nach

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad [\text{l m}^{-2} \text{ h}^{-1}] \quad (3.13)$$

bestimmt. Der Salzurückhalt ist neben dem Wasserfluß die wichtigste Kenngröße für den Trennprozeß. Der Rückhalt R eines Salzes (bzw. eines Ions) i wird mit Hilfe der analytisch ermittelten Salzkonzentrationen c_F und c_P auf der Feed- und Permeatseite nach der Gleichung

$$R_i = \left(1 - \frac{c_{iP}}{c_{iF}}\right) \times 100 \% \quad (3.14)$$

berechnet. Zur quantitativen Analyse der Konzentrationen c_F und c_P der Salzlösung wurde die Hochleistungs-Flüssigchromatographie verwendet. Für jedes Salz wurde sowohl die Konzentration der Kationen als auch der Anionen in den Lösungen bestimmt.

3.4.2 Einfluß des Rührens der Feedlösung auf Wasserfluß und Salzurückhalt

Zunächst wurde der Ionentransport von NaCl- und MgCl₂-Lösungen mit Konzentrationen von jeweils 1 bzw. 10 mM ohne Rühren der Feedlösung untersucht. In Abb. 3.36 sind der Fluß und der Rückhalt von Salzlösungen unterschiedlicher Konzentrationen gegen die hydrostatische Druckdifferenz Δp aufgetragen. Δp stellt die Differenz zwischen dem angelegten Druck p und dem osmotischen Druck π der Feedlösung dar:

$$\Delta p = p - \pi \quad [\text{bar}]. \quad (3.15)$$

Vor und nach der Messung der Salzlösung wurde der Fluß von reinem Wasser J_W bzw. J'_W bestimmt. Man erkennt in Abb. 3.36, daß J_W bzw. J'_W linear mit dem Druck zunehmen. Es zeigt sich, daß der Wasserfluß J'_W um 10 % unter dem Anfangsfluß J_W liegt. Auch für die Salzlösungen nimmt der Wasserfluß linear mit dem Druck zu. Die Steigung ist allerdings etwas geringer als bei reinem Wasser und sie fällt bei der höheren Salzkonzentration stärker ab.

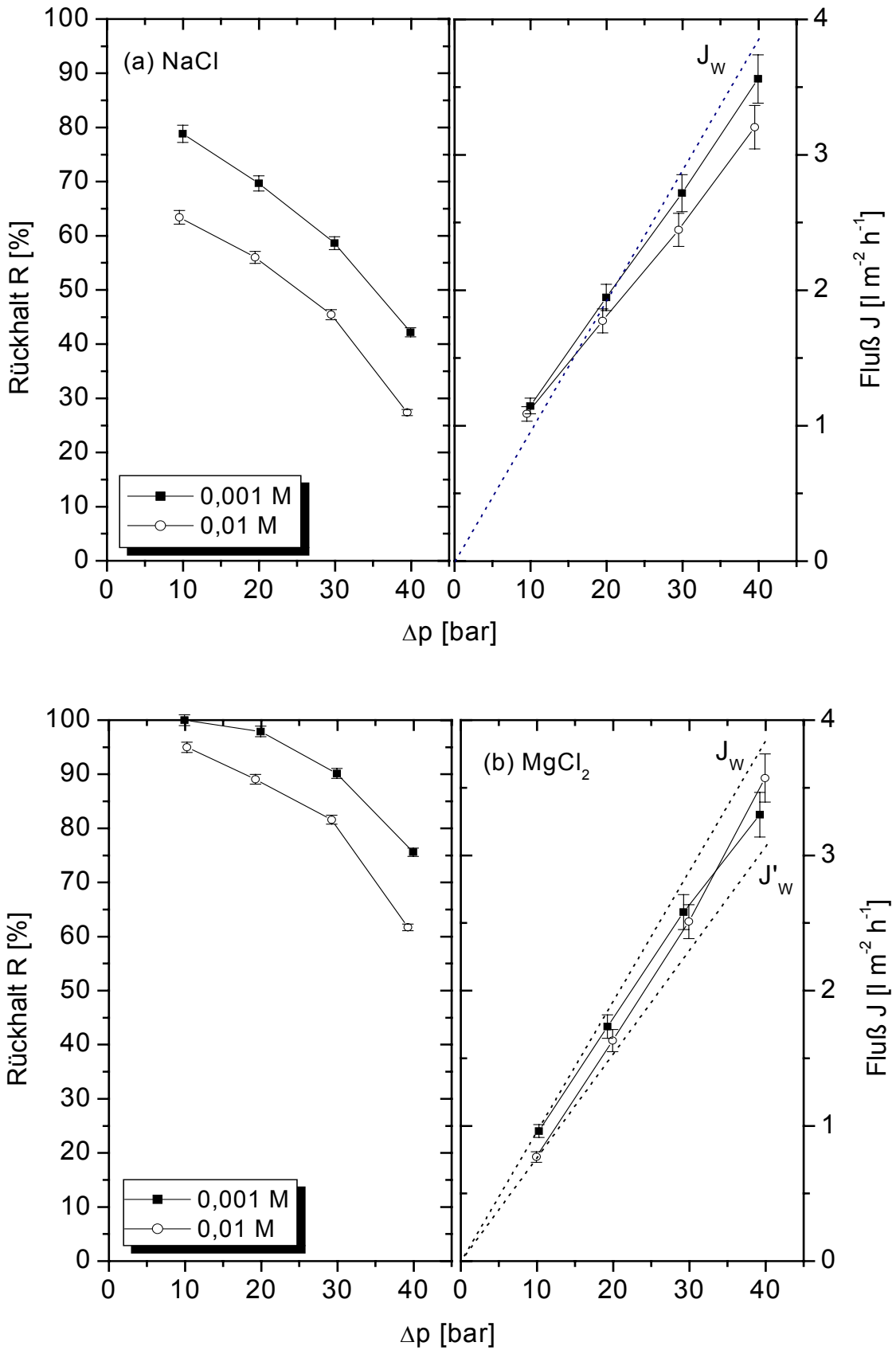


Abb. 3.36: Auftragung von Salzurückhalt R und Wasserfluß J einer 1 bzw. 10 mM NaCl-Lösung (a) und MgCl₂-Lösung (b) als Funktion der Druckdifferenz Δp . J_w und J'_w kennzeichnen den reinen Wasserfluß vor und nach der Messung der Salzlösungen.

Es ist weiterhin ersichtlich, daß der Rückhalt sowohl bei der NaCl- als auch der MgCl₂-Lösung mit zunehmendem Druck und steigender Salzkonzentration in der Feedlösung kontinuierlich ansteigt. Im Falle der 1mM NaCl-Lösung fällt der Rückhalt von ca. 80 % bei einem Druck von 10 bar auf 40 % bei 40 bar. Eine Zunahme der Konzentration der NaCl-Lösung von 1 mM auf 10 mM bewirkt bei einem Druck von 10 bar eine Abnahme des Salzurückhalts von 80 auf 64 %. Für den Rückhalt der Mg²⁺-Ionen wurde ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet. Es ist aber auch zu erkennen, daß MgCl₂ im gesamten Druck- und Konzentrationsbereich einen stärkeren Rückhalt erfährt als NaCl.

Den mit steigendem p und c sinkenden Rückhalt kann man durch eine Konzentrationspolarisation auf der feedseitigen Membranoberfläche erklären. Bedingt durch den Wasserfluß durch die Membran werden die Ionen auf der Membranoberfläche zurückgehalten und bilden eine Deckschicht. Je höher der Druck bzw. die Ionenkonzentration in der Feedlösung ist, desto größer ist die Ionenanreicherung an der Oberfläche. Die höhere Konzentration auf der Membranoberfläche führt zu einer Erhöhung der Ionenkonzentration in der Membran. Die eindringenden Ionen bewirken eine Abschirmung der polymergebundenen, entgegengesetzten Ladungen, so daß es zu einer Abnahme des Rückhalts kommt. Der Abschirmeffekt nimmt zu, wenn die Konzentration der permeierenden Salzlösung ansteigt oder der Druck zunimmt. Mehrwertige Kationen werden im Vergleich zu einwertigen Kationen in geringerem Maße zum Ladungsausgleich in der Membran angereichert. Als Folge davon ist der Rückhalt von NF-Membranen für mehrwertige Kationen höher als für einwertige [29].

Die Experimente haben gezeigt, daß das Nichtrühren der Feedlösung im Dead-End-Betrieb sehr stark den Wasserfluß und den Rückhalt der Ionen beeinflusst und insbesondere bei hohen Drücken und Feedkonzentrationen den Rückhalt R negativ beeinträchtigt. Es wurde daher die Feedlösung in allen weiteren NF- und RO-Experimenten gerührt, die Rührgeschwindigkeit lag konstant bei 700 U/min. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch Arbeiten von Afonso und Pinho [78,79]. Hier wurde gezeigt, daß die Strömungsgeschwindigkeit ein wichtiger Parameter für die RO- und NF-Untersuchungen im dynamischen (Crossflow) Betrieb ist.

3.4.3 Einfluß der Temperatur auf Wasserfluß und Salzurückhalt

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Trennprozesse wurde die Temperatur in einem Bereich von ca. 24 bis 60 °C variiert. Als Feedlösung wurde eine 1 mM NaCl-Lösung eingesetzt. Die angelegte Druckdifferenz Δp wurde dabei konstant auf 30 bar gehalten. Die Ergebnisse für Permeatfluß und Salzurückhalt sind in Abb. 3.37 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß der Wasserfluß mit steigender Temperatur zunimmt, während der Salzurückhalt abnimmt. Offensichtlich bewirkt eine höhere Temperatur eine bessere Durchlässigkeit der Membran sowohl für Wasser als auch für die gelösten Salzkomponenten.

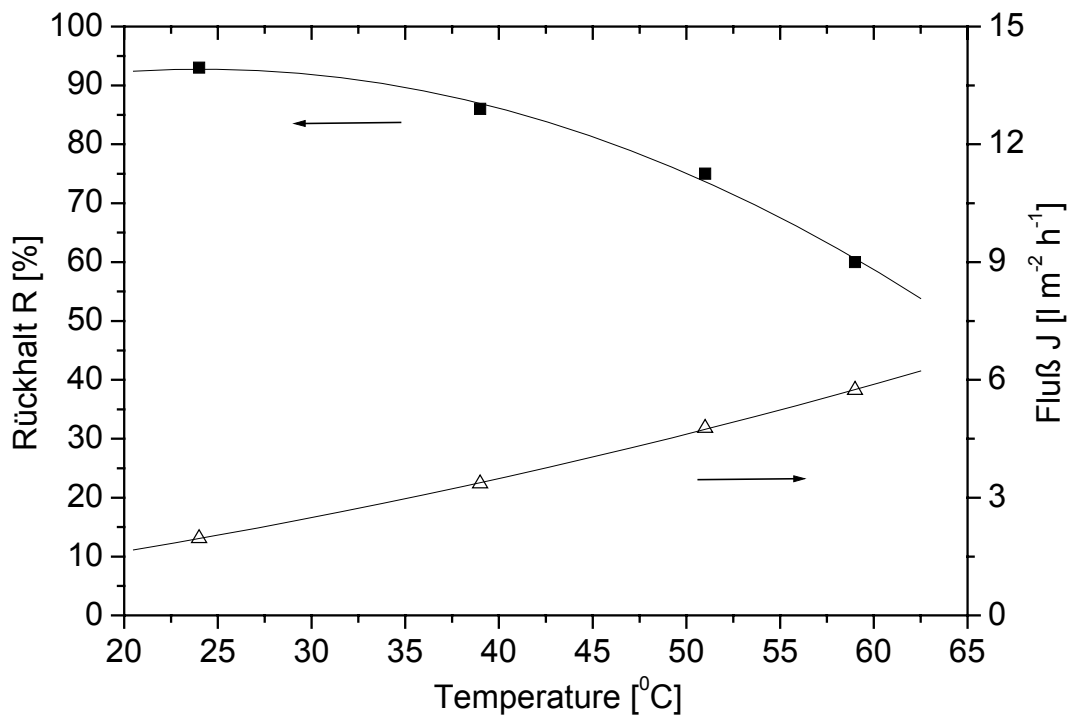


Abb. 3.37: Abhängigkeit des Wasserflusses J und des Salzurückhalts R von der Temperatur. Feedlösung: 1 mM NaCl-Lösung; $\Delta p = 30$ bar; Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA/PVS; Rührgeschwindigkeit: 700 U/min.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Permeatkonzentration und der Gesamtfluß bei Verwendung von Polymermembranen unter NF- und RO-Bedingungen temperaturabhängig sind [193]. Die Flüsse von Wasser und Salz können unabhängig voneinander betrachtet werden, da es unter Annahme des Lösungs-Diffusions-Modells keine Kopplung zwischen Wasser und Salz geben sollte. Ein Anstieg des Wasserflusses mit

der Temperatur wird durch eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbildung zwischen den Wassermolekülen verursacht. Dadurch wird mehr Wasser in der Membran sorbiert und kann durch die Membran diffundieren. Im Falle des Salztransportes erfolgt der Salzfluß durch Diffusion entlang eines Gradienten des chemischen Potentials. Das chemische Potential nimmt bei steigender Temperatur zu. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung des Salzflusses.

3.4.4 Ionentransport unter Nanofiltration- und Reversosmose-Bedingungen

In dieser Versuchsreihe soll der Transport der Elektrolytsalze NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄ und MgSO₄ durch PVA/PVS-Trennmembranen unter NF- und RO-Bedingungen untersucht werden. Die wäßrigen Lösungen der Salze wurden in Konzentrationen von 1 und 10 mM eingesetzt. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur (24 ± 1 °C) und unter Rühren der Feedlösung mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 700 U/min durchgeführt. Für jedes Salz wurde eine neue Kompositmembran mit 60 Schichtpaaren PVA/PVS als Trennschicht verwendet. Die Membranen wurden aus NaCl-haltigen Polyelektrolytlösungen mit einem pH-Wert von 1,7 hergestellt. Der angelegte Druck wurde zwischen 5 und 40 bar variiert. In Abb. 3.38 sind der Fluß J und der Rückhalt R von zwei NaCl-Lösungen mit den Konzentrationen 1 und 10 mM gegen die Druckdifferenz Δp aufgetragen. Die Druckabhängigkeit des Flusses J_W von reinem Wasser ist ebenfalls aufgeführt.

Wie erwartet, steigt der Fluß J_W des reinen Wassers linear mit dem Druck an. Aus der Steigung kann der Permeabilitätskoeffizient des Wassers (die hydraulische Permeabilität), der unabhängig vom Druck und den gelösten Stoffen ist, ermittelt werden (s. Gl. 2.14). Die hydraulische Permeabilität beträgt $113,7 \pm 5,7$ ml m⁻² h⁻¹ bar⁻¹. Der entsprechende Wert für eine unbeschichtete PAN/PET-Trägermembran liegt bei 237 ± 20 l m⁻² h⁻¹ bar⁻¹. Dies bedeutet, daß die Permeabilität des Wassers durch eine Trennmembran mit 60 Schichtpaaren PVA/PVS um einen Faktor von ca. 2×10^3 gegenüber der unbeschichteten Membran reduziert wird. Es ist weiterhin zu erkennen, daß der Fluß J beider NaCl-Lösungen ebenfalls linear mit dem Druck ansteigt, wobei die Steigung gleich groß ist wie bei reinem Wasser. Der Fluß der Lösung mit hoher Salzkonzentration weicht nur um 5 % vom Wasserfluß J_W ab. Eine Erklärung hierfür ist die irreversible Sorption und Ablagerung der Ionen auf der Membranoberfläche, was zur Abnahme des Flusses führt. Der Originalwert J_W konnte nach Wasserpermeation von

mehreren Stunden quasi wieder erreicht werden. Das Rühren der Feedlösung vermindert die in Abschnitt 3.4.2 beschriebene Konzentrationspolarisation an der Membranoberfläche.

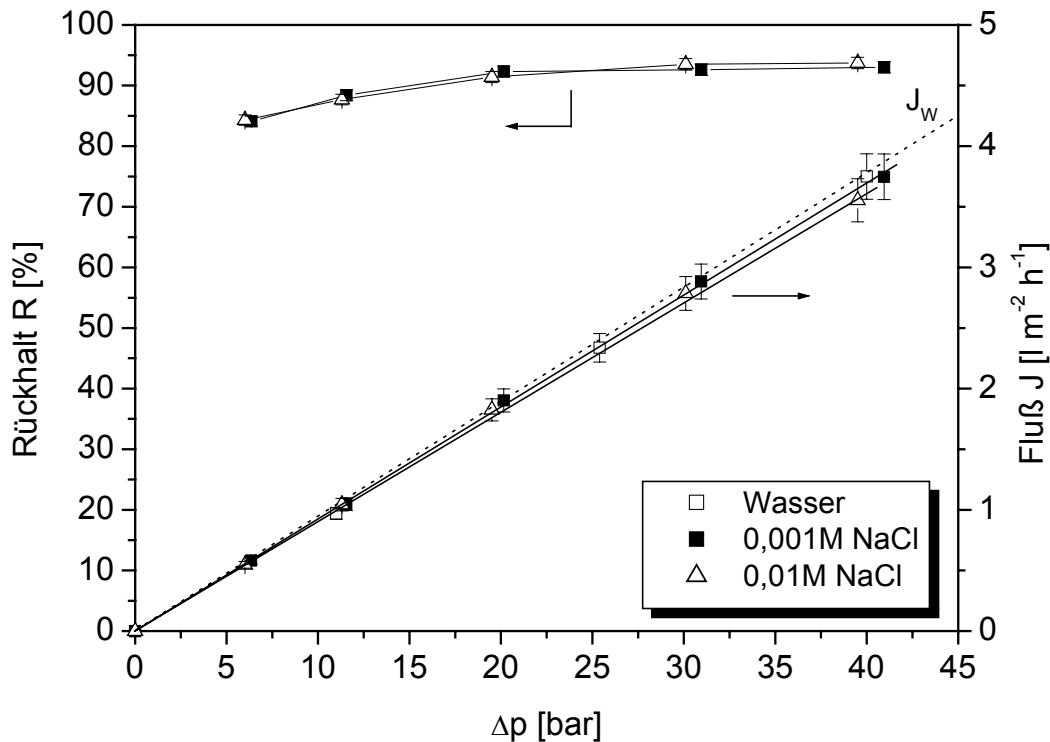


Abb. 3.38: Auftragung des Salzurückhalts R und des Wasserflusses J einer 1 bzw. 10 mM NaCl-Lösung gegen die Druckdifferenz Δp . Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA/PVS; Rührgeschwindigkeit: 700 U/min.

Der Salzurückhalt bleibt von der Erhöhung der Feedkonzentration im Bereich der Meßgenauigkeit von $\pm 1\%$ unbeeinflusst. Bei den verwendeten Drücken von 5 bis 20 bar nimmt der Rückhalt der Na^+ -Ionen von 84 auf 92 % zu, während bei einem Druck von 40 bar ein Wert von 93,5 % erreicht wird. Bei Reversosmosemembranen ist nach dem Lösungs-Diffusions-Modell der Rückhalt für eine vorgegebenen Druckdifferenz von der Feedkonzentration unabhängig. Mit zunehmendem Druck steigt nach diesem Modell der Rückhalt asymptotisch bis auf 100 % an [29]. Dieser Effekt ist durch eine Entkopplung von Wasser- und Salzfluß zu erklären. Mit zunehmender Druckdifferenz nimmt der Wasserfluß gegenüber dem Salzfluß zu, d.h. die Permeatkonzentration sinkt und der Rückhalt steigt.

Analoge Versuche wie bei NaCl wurden mit MgCl_2 durchgeführt. In Abb. 3.39 sind der Permeationsfluß und der Rückhalt von 1 und 10 mM MgCl_2 -Lösungen gegen die Druckdifferenz Δp aufgetragen. Da hier eine neue Membran verwendet wurde, sind der Fluß J_w und der daraus resultierende Permeabilitätskoeffizient des reinen Wassers von der ersten Membran verschieden. Wie im Fall der NaCl-Lösung steigt der Fluß linear mit dem zunehmenden Druck an. Allerdings ist zu erkennen, daß der Anstieg des Permeatflusses stärker mit der Salzkonzentration variiert. Auffällig ist hier ein fast vollständiger Rückhalt der Mg^{2+} -Ionen ($> 99\%$) über den ganzen Druckbereich für die beiden unterschiedlichen Konzentrationen. Durch das Vorhandensein der positiv geladenen Ammoniumgruppen des PVA in der Trennmembran werden die zweifach positiv geladenen Mg^{2+} -Ionen in höherem Maße zurückgehalten. Es kommt zu einer Zunahme der Konzentrationspolarisation an der feedseitigen Membranoberfläche, wodurch sich der Permeatfluss reduziert. Durch Rühren der Feedlösung kann dieser Effekt zwar vermindert, aber nicht ganz verhindert werden.

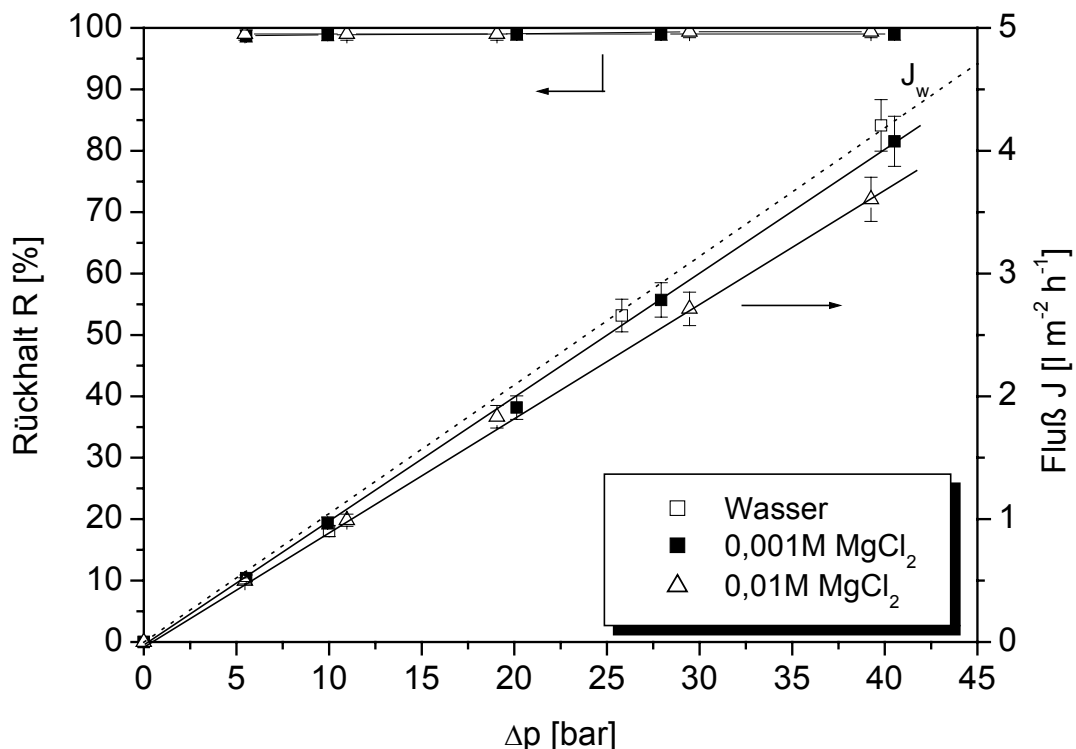


Abb. 3.39: Auftragung des Salzurückhalts R und des Wasserflusses J einer 1 bzw. 10 mM MgCl_2 -Lösung gegen die Druckdifferenz Δp . Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA/PVS; Rührgeschwindigkeit: 700 U/min.

Im Abb. 3.40 ist das Permeationsverhalten einer wäßrigen Na_2SO_4 -Lösung dargestellt. Sowohl der Permeatfluss als auch der Salzurückhalt steigen mit Zunahme der angelegten Druckdifferenz an. Die Veränderung der Salzkonzentration der Feedlösung hat keinen Einfluß auf den Permeatfluss. Beim Vergleich des Permeationsverhaltens der NaCl - und Na_2SO_4 -Lösungen wird deutlich, daß im Falle des Na_2SO_4 die permeierenden Na^+ -Ionen durch die Membran wesentlich stärker zurückgehalten werden als beim NaCl . Dies liegt an der Anwesenheit der gleichzeitig permeierenden zweifach negativ geladenen Sulfationen, welche von den polymergebundenen Sulfationen aufgrund der Donnan-Abstoßung stärker als die Chloridionen zurückgehalten werden.

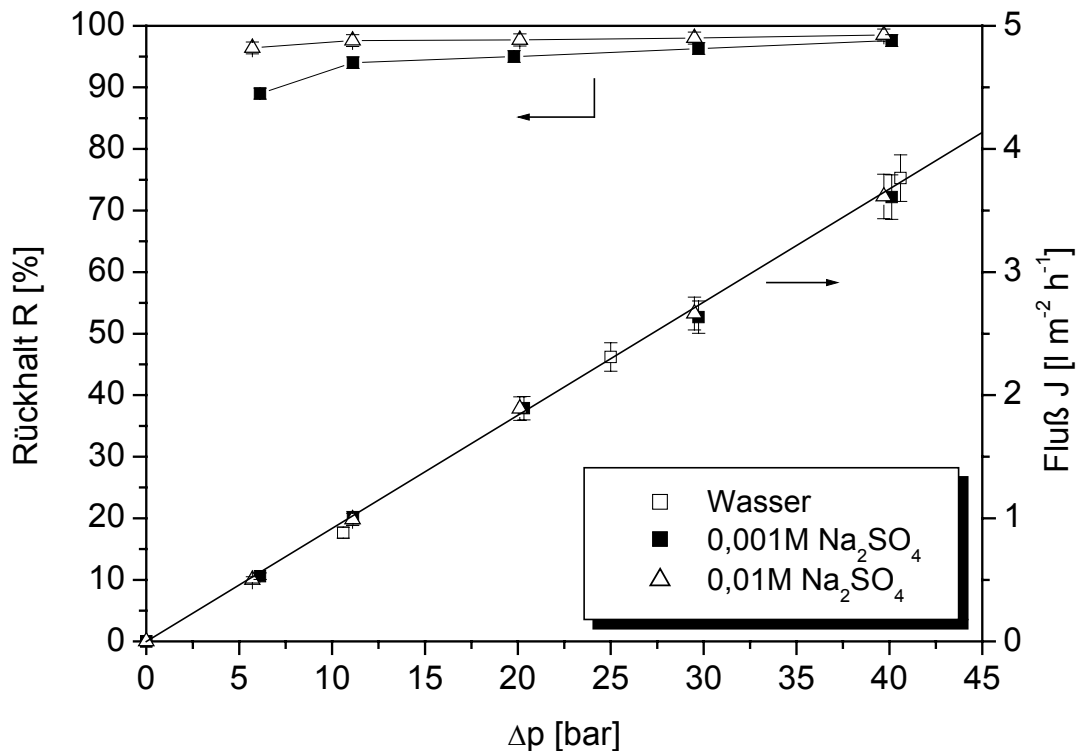


Abb. 3.40: Auftragung des Salzurückhalts R und des Wasserflusses J einer 1 bzw. 10 mM Na_2SO_4 -Lösung gegen die Druckdifferenz Δp . Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA/PVS; Rührgeschwindigkeit: 700 U/min.

Das Permeationsverhalten der Na_2SO_4 -Lösung unterscheidet sich von den anderen Elektrolytlösungen durch die Abhängigkeit des Rückhalts von der Salzkonzentration der Feedlösung. Der Rückhalt der Ionen steigt mit zunehmender Feedkonzentration. Für

eine 1 mM Feedlösung wird beispielweise bei einem Druck von 5 bar ein Rückhalt der Na^+ -Ionen von ca. 89 % gefunden, der sich bei 40 bar auf 97,5 % erhöht. Eine 10 mM Feedlösung zeigt dagegen einen Rückhalt von 96,4 % bei 5 bar und 98,5 % bei 40 bar. Bedingt durch die starke Affinität der permeierenden Sulfationen zu den Ammoniumgruppen des PVA werden diese in der Membranmatrix verstärkt adsorbiert. Dadurch erhöht sich die Ladungsdichte innerhalb der Trennmembran und die Permeationsrate der Ionen nimmt ab. Die Sorption von verschiedenen zwei- und mehrwertigen Ionen durch eine Polyelektrolytmembran wurde bereits in Kapitel 3.3.7 beschrieben.

In weiteren analogen Versuchen wurde das Permeationsverhalten des MgSO_4 untersucht. In Abb. 3.41 ist die Abhängigkeit von Fluß und Rückhalt von der hydrostatischen Druckdifferenz Δp dargestellt.

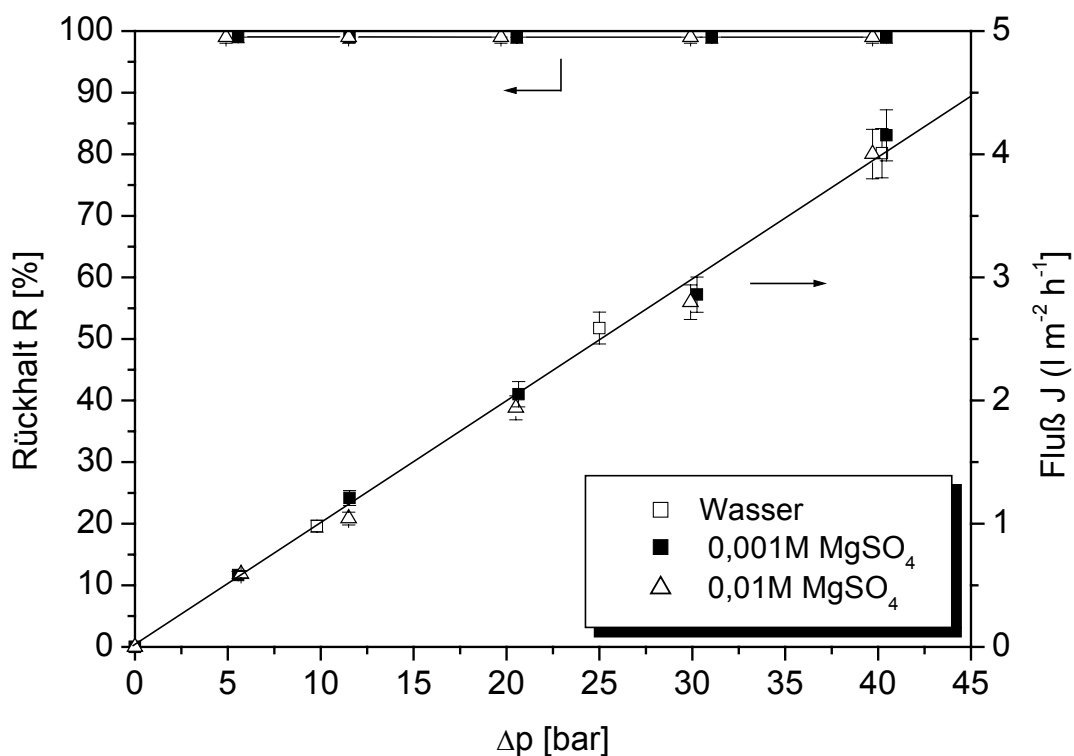


Abb. 3.41: Auftragung des Salzurückhalts R und des Wasserflusses J einer 1 bzw. 10 mM MgSO_4 -Lösung gegen die Druckdifferenz Δp . Trennmembran: 60 Schichtpaare PVA/PVS; Rührgeschwindigkeit: 700 U/min.

Für das Magnesiumsulfat ergibt sich ein ähnliches Permeationsverhalten wie beim Magnesiumchlorid. Der Fluss steigt mit zunehmendem Druck an. Die Magnesium- und

Sulfationen werden unabhängig vom angewendeten Druck nahezu vollständig zurückgehalten ($R > 99 \%$). Dieser Effekt läßt sich wiederum auf den multi-bipolaren Charakter der Polyelektrolytmembranen zurückführen, der eine stärkere Donnan-Abstoßung der zweifach geladenen Ionen bewirkt. Die Änderung der Feedkonzentration hat allerdings keinen Einfluß auf den Ionenrückhalt und den Fluß.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß der Rückhalt R in der Reihenfolge $R(1,1\text{-Elektrolyt}) < R(1,2\text{-Elektrolyt}) < R(2,1\text{-Elektrolyt}) \leq R(2,2\text{-Elektrolyt})$ ansteigt. Dies liegt an der Wechselwirkung der permeierenden Ionen mit den gebundenen ionischen Gruppen in der Membran, die für die zweiwertigen Ionen stärker ist als für die einwertigen. Natriumsulfat wird weniger stark zurückgehalten als Magnesiumchlorid, da das Magnesiumion eine höhere Affinität zu den Sulfatgruppen des PVS besitzt als das Sulfation zu den Ammoniumionen des PVA.

3.5 Schlußfolgerungen und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich die ultradünnen Polyelektrolyt-Multischichtmembranen zur Trennung von Alkohol/Wasser-Mischungen unter Pervaporationsbedingungen sowie zur Ionentrennung unter Dialyse-, NF- und RO-Bedingungen eignen. Die Trennmembranen haben somit das Potential für viele industrielle Anwendungen. Die Trennleistung der Kompositmembranen konnte für die jeweiligen Trennprozesse durch die geeignete Wahl der Polyelektrolyte in der Trennschicht und durch die Variation der Herstellungs- und Betriebsparameter wesentlich verbessert werden. Im Falle der Reversosmose ist der Rückhalt durch die Membran vergleichbar mit dem von kommerziellen Membranen [2]. Der Fluß ist aber wegen der verwendeten PAN/PET-Trägermembran um den Faktor 10 geringer. Eine Verbesserung der Trennleistung kann durch die Variation der Schichtdicke und des pH-Wertes der Feedlösung oder durch Verwendung einer durchlässigeren Trägermembran erreicht werden. In nachfolgenden Arbeiten können die Permeation von ein- und mehrwertigen Ionen einer Mischlösung, zum Beispiel von künstlichem Meerwasser unter der Berücksichtigung des Donnan-Effektes untersucht werden. Die pH-Abhängigkeit der Ionenpermeation können dazu verwendet werden, schaltbare Trennmembranen herzustellen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Materialien

4.1.1 Trägermembran

Für die Herstellung der Kompositmembranen wurde eine kommerzielle poröse PAN/PET-Trägermembran mit Porengrößen zwischen 20 und 200 nm verwendet. Diese Membran besteht aus ein 100 μm dicken Poly(ethylenerephthalat)-Vlies, das mit einer 80 μm dicken, porösen Schicht aus Poly(acrylnitril) beschichtet ist. Die Membran ist aufgrund der Nitrilgruppen schwach hydrophil.

Die Trägermembran wurde im Sauerstoffplasma vorbehandelt, um die Hydrophilie und die Anzahl der Ladungsträger auf der Membranoberfläche zu erhöhen und somit möglichst optimale Voraussetzungen für die Adsorption der Polyelektrolyte zu gewährleisten. Die Sauerstoffplasmabehandlung erfolgte für 1 min bei Niederdruck-Glimmentladung in einem Hochfrequenzgenerator der Fa. Softal electronic, Hamburg, mit folgenden Einstellungen:

Primärleistung	P	40 W
Spannung	U	1030 V
Strom	I	164 mA
Gasfluß	J	20 ml/min
Gasdruck	p	0,4 mbar
Temperatur	T	30 °C

Die plasmabehandelte PAN/PET-Membran wurde freundlicherweise von Dr. A. Hübner, Sulzer Chemtech, Neunkirchen, zur Verfügung gestellt.

4.1.2 Verwendete Chemikalien

Alle im experimentellen Teil verwendeten Chemikalien wurden von den in Tabelle 4.1 aufgeführten Firmen käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das PVA wurde freundlicherweise von der BASF zur Verfügung gestellt.

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien:

a) Polyelektrolyte			
Polyelektrolyt	Abkürzung	Hersteller	Molekulargewicht [g mol⁻¹]
Poly(ethylenimin), verzweigt	PEI	Polyscience	70,000
Poly(vinylamin)	PVA	BASF	100,000
Poly(vinylsulfat-Kaliumsalz)	PVS	Acros	350,000
Poly(vinylsulfonat-Natriumsalz)	PVSu	ABCR	7,000
Poly(acrylsäure)	PAA	Acros	5,000
Poly(acrylsäure)	PAA	Aldrich	250,000
b) Weitere Chemikalien			
Substanz	Hersteller	Spezifikation	
Ethanol	Hochschullieferung	> 98 %	
1-Propanol	Fluka	> 99,5 %	
2-Propanol	Fluka	> 99,5 %	
t-Butanol	Acros	≈ 99,5 %	
Natriumchlorid	Fluka	≥ 99,5 %	
Kaliumchlorid	Acros	≥ 99 %	
Lithiumchlorid	Fluka	> 99 %	
Natriumsulfat Decahydrat	Fluka	≥ 99 %	
Magnesiumchlorid Hexahydrat	Fluka	> 99,5 %	
Magnesiumsulfat Heptahydrat	Acros	> 99,5 %	
Calciumchlorid	Merck	> 99,5 %	
Lanthanchlorid Hydrat	Fluka	≥ 99 %	
Zinkchlorid	Fluka	> 98 %	
Kupferchlorid Dihydrat	Fluka	≥ 99 %	
Bariumchlorid Dihydrat	Fluka	≥ 99 %	
Lithiumhydroxid Monohydrat	Fluka	≥ 99 %	
Kaliumhexacyanoferrat(II) Trihydrat	Fluka	≥ 99,5 %	
Salzsäure	Merck	1 mol l ⁻¹	
Natriumhydroxid	Fluka	≥ 98 %	
Methansulfonsäure	Fluka	≈ 99 %	
4-Hydroxybenzoesäure	Fluka	≈ 99 %	

Für die Herstellung sämtlicher Lösungen und für die Spülvorgänge wurde Milli-Q_{Plus}-Wasser mit einem spezifischen Widerstand von $R > 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ verwendet, das aus herkömmlichem VE-Wasser mit Hilfe eines Reinstwassersystems (Millipore GmbH) erhalten wurde.

4.2 Methoden

4.2.1 Herstellung der Polyelektrolyt-Trennmembranen

Die Herstellung der ultradünnen Polyelektrolyt-Trennmembranen erfolgte durch elektrostatische Selbstorganisation von kationischen und anionischen Polyelektrolyten auf PAN/PET-Trägermembranen unter Verwendung einer automatisierten Tauchapparatur [20], welche in der Lage ist, eine gleichmäßige Trennschicht aufzubauen. Dieser gleichmäßige Aufbau der Multischichten erlaubt eine kontrollierte Einstellung der Dicke der Trennmembran über die Anzahl der adsorbierten Polyelektrolytschichten.

Die Apparatur ist mit drei Schrittmotoren in x-, y- und z-Richtung ausgestattet. Am Schrittmotor in z-Richtung ist eine Halterung aus Teflon befestigt, in der etwa $12 \times 12 \text{ cm}^2$ große Stücke der selbsttragenden Trägermembran eingespannt werden. Zwei Teflonstege werden parallel zueinander unter ein Edelstahlblech geschraubt. Die Trägermembran wird zwischen die Stege gelegt und über Stellschrauben befestigt. Der Schrittmotor in x-Richtung bewegt eine Wanne, welche die Gefäße mit allen benötigten Lösungen trägt. Die Motoren fahren die jeweiligen Gefäße in der am Rechner vorgegebenen Reihenfolge an und tauchen die Membran ein.

Vor dem eigentlichen Multischichtaufbau mit ausgewählten Polyelektrolyten wird die Trägermembran zunächst durch mehrmaliges Tauchen in Milli-Q_{Plus}-Wasser gereinigt. Da die Trägermembran aufgrund ihrer Vorbehandlung im Sauerstoffplasma eine negativ geladene Oberfläche besitzt, wird sie zuerst in die Lösung eines kationischen Polyelektrolyten für 30 min getaucht. Nach der Adsorption der ersten Schicht wird die Membran zweimal in Milli-Q_{Plus}-Wasser durch jeweils 5 min Tauchen gewaschen. Anschließend wird sie in die Lösung eines anionischen Polyelektrolyten für 30 min getaucht und dann wieder zweimal für je 5 min gewaschen. Diese beiden Arbeitsschritte werden bis zu 89 mal wiederholt, wobei Tauchzeit und Anzahl der Tauchzyklen beliebig programmierbar sind. Bei jedem Tauchzyklus wird ein Polyelektrolytschichtpaar adsorbiert.

Die verwendeten Polyelektrolytlösungen und das Waschwasser werden nach jeweils 15 Tauchzyklen gewechselt, um eine Konzentrationsabnahme der Polyelektrolytlösungen und eine übermäßige Verunreinigung des Waschwassers zu vermeiden. Die Polyelektrolytlösungen werden mit einer Konzentration von $0,01 \text{ monomol l}^{-1}$ eingesetzt. Die Einheit „monomol“ bezieht sich auf das Molekulargewicht der Wiederholungseinheiten des Polyelektrolyten.

4.2.2 pH-Messungen

Die pH-Messungen der Polyelektrolytlösungen wurden mit einem pH-Meter der Firma Schott durchgeführt. Es wurde eine Standard-Glaselektrode, die mit Pufferlösungen von pH 4,0 und pH 7,0 geeicht war, verwendet. Der pH-Wert der Polyelektrolytlösungen wurde durch Zugabe von Salzsäure bzw Natriumhydroxid-Lösung eingestellt. Die Genauigkeit der eingestellten pH-Werte betrug $\pm 0,05$.

4.2.3 UV/VIS-Spektroskopie

Die Absorptions- und Reflexionsspektren im Bereich des sichtbaren Lichtes wurden mit einem UV/VIS-Spektrometer des Typs Lambda 14 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Lösungen wurden in Quarzglasküvetten mit 1 cm Dicke in verschiedenen Konzentrationen bei Raumtemperatur vermessen. Aufgrund der Lichtundurchlässigkeit der Trägermembran konnten keine direkten Absorptionsmessungen durchgeführt werden. Die Aufnahme von Spektren erfolgte daher durch Messung der diffusen Reflexion. Bei diesem Verfahren wurde eine Integrationskugel mit eingebauten Detektordioden verwendet, die an das UV/VIS-Spektrometer angeschlossen war. Die Probe wurde hinter dem Detektor auf einem Weißstandard (Teflonweißstandard der Firma Perkin-Elmer) eingespannt. Durch ein Spiegelsystem gelenkt, durchquert der UV-Strahl den Integrator und trifft auf die Probe. Nicht adsorbiertes Licht wird diffus reflektiert und in der Integrationskugel detektiert.

4.2.4 Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)

Die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (**H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography) beruht auf der Trennung von Stoffen aufgrund unterschiedlich starker Wechselwirkungen, den die Analysenmoleküle mit einer stationären und einer mobilen Phase eingehen. Die flüssige, mobile Phase, welche als Träger für die Probe dient, wird hierbei unter hohem Druck durch die Säule mit der stationären Phase gepumpt.

Die quantitative Analyse der Feed- und Permeatlösungen aus den NF- und RO-Messungen erfolgte mit einem HPLC-Gerät der Firma Knauer GmbH, Berlin. Die Anlage besteht aus einer Pumpe K-501, einem Peltier-Säulenthmostaten mit Steuerung, einem manuellen Wellchrom 6-Port/3-Kanal-Ventil A1357, einer Interface-Box mit integrierter Eurochrom 2000 Software zur Datenaufnahme, einem Leitfähigkeitsdetektor 505 (Fa. Alltech), einer 100 mm x 4,6 mm Kationensäule mit Vorsäule sowie einer 150 mm x 4,6 mm Anionensäule mit Vorsäule (Fa. Alltech).

Die qualitative Erkennung der Substanzen ergibt sich aus der Retentionszeit, d.h. der Verweilzeit der Substanzen in der Säule. Diese ist bei konstanten Analysenbedingungen für jede einzelne Substanz gleichbleibend. Die Verarbeitung der elektrischen Impulse des Detektors durch einen Datenprozessor liefert das Chromatogramm, das sich zusammensetzt aus der Basislinie und einer entsprechenden Anzahl von Peaks. Die Fläche der Peaks, die je nach Intensität und Dauer des elektrischen Signals variiert, dient der quantitativen Bestimmung [194]. Die Konzentration der Ionen in den Proben werden aus dem Verhältnis der Peakfläche der Probe zur Peakfläche der Standardlösung (Fa. Alltech) bestimmt.

Mit Hilfe einer Präzisionsspritze wurden 20 μl der Probe in die mobile Phase injiziert, die mit ca. 150 bar Hochdruck durch die Säule mit der stationären Phase befördert wird. Die Proben wurden je nach den Erfordernissen der HPLC-Analytik mit Wasser verdünnt. Als Laufmittel wurde eine wässrige Methansulfonsäure (3 mM) für die Analyse der Kationen und wässrige 4-Hydroxybenzoesäure (4 mM, pH = 7,8 mit LiOH) für die Anionen verwendet. Das Laufmittel wurde vorher mit Helium entgast. Die Experimente wurden mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml min^{-1} bei einer konstanten Temperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

4.2.5 Gaschromatographie (GC)

Bei der Gaschromatographie erfolgt der Transport der Komponenten ausschließlich in der mobilen Gasphase. Die GC eignet sich zur Vermessung von Substanzen, die im gewählten Temperaturbereich einen ausreichend hohen Dampfdruck haben. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Feed- und Permeatlösung bei den Pervaporationsmessungen wurde ein Gaschromatograph HP5220 der Firma Hewlett Packard, ausgestattet mit zwei Porapak Q Säulen, verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Temperatur der Probenaufnahmekammer und des Detektors wurde auf 250 °C eingestellt. Als Trägergas fungierte Stickstoff, der mit dem Druck auf die Säule gegeben wurde. Die Wasserkonzentration der Probe wurde aus dem Verhältnis der Peakflächen für Ethanol und Wasser nach dem Vergleich mit einer Kalibrierungsgeraden bestimmt.

4.2.6 Refraktometrie

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Alkohol/Wasser-Mischungen erfolgte auch durch Messung des Brechungsindex n . Bei den Messungen wurde ein Abbe-Refraktometer der Firma Carl Zeiss, ausgestattet mit einem Thermostat vom Typ K2-D der Firma Lauda, verwendet. Die Genauigkeit der Brechungsindexmessung betrug $\pm 0,0001$. Um diese Genauigkeit zu erreichen, wurde die Temperatur während der Messung mit Hilfe des Thermostaten auf $\pm 0,2$ °C konstant gehalten. Der Brechungsindex von Alkohol/Wasser-Mischungen ist nicht linear von der Konzentration der Komponenten (in Volumenprozent) abhängig, da bei Ihrer Mischung eine Volumenänderung auftritt. Für genaue Konzentrationsbestimmungen wurde daher für jede Mischung eine Eichkurve aufgestellt.

4.2.7 Pervaporation

Die Pervaporationsmessungen wurden an der in Abb. 3.2 skizzierten Anlage durchgeführt. Ein Querschnitt durch die Meßzelle zur Aufnahme der Membran ist in Abb. 4. 1 dargestellt [23]. Die Membran liegt auf einer porösen Metallsinterplatte und wird mit einem Viton-O-Ring durch eine Klemmvorrichtung gegen den oberen und unteren Zellenteil abgedichtet. Die Membranfläche beträgt 36,8 cm². Die temperierte Feed

lösung wird mit einer Schlauchpumpe in der Mitte der Meßzelle eingeleitet, strömt über die Membranoberfläche und fließt über einen am Rand umlaufenden Kanal ab. Bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von ca. 250 ml min^{-1} wird eine hohe Strömungsgeschwindigkeit über der Membran erreicht, so daß eine Konzentrationspolarisation verhindert wird. Die zu trennende Mischung wird in einem 2,5 l Vorratsbehälter erhitzt. Auf der Permeatseite wird mittels einer Membranpumpe ein Unterdruck ($p < 20 \text{ mbar}$) erzeugt. Das Permeat verdampft an der Membranunterseite und wird in mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfallen aufgefangen.

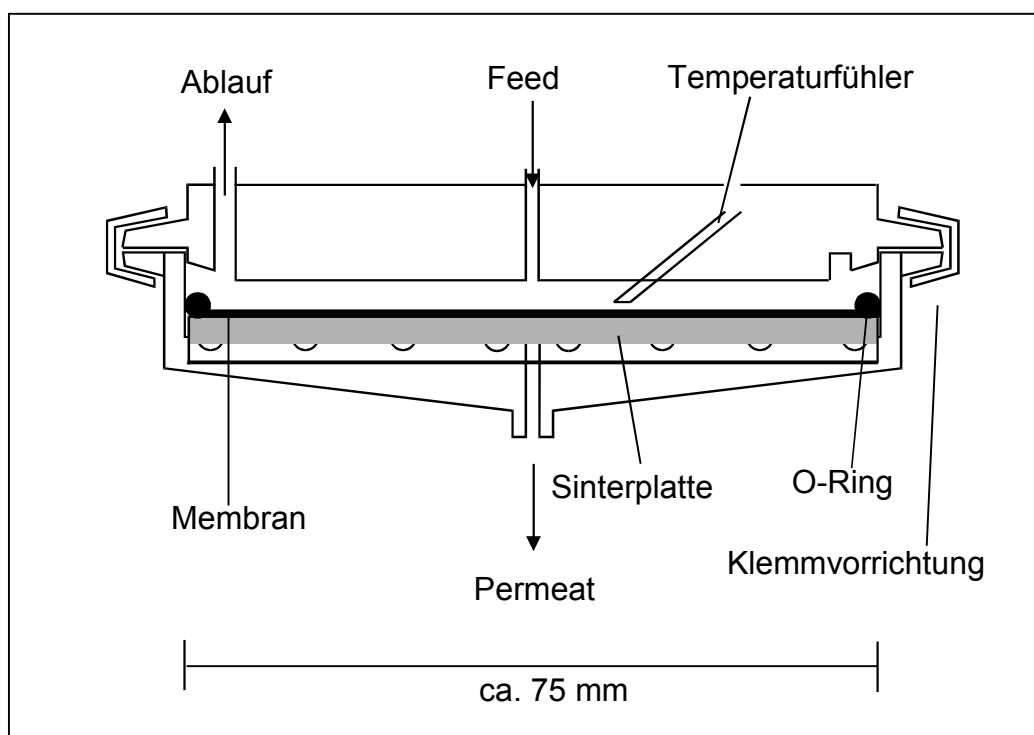


Abb. 4.1: Querschnitt durch die Pervaporationsmeßzelle [aus 23].

Vor der Messung wird die Permeatseite durch Anlegen des Vakuums ohne Kühlung der Kühlfallen ca. 2-3 h konditioniert, bis eine konstante Temperatur erreicht ist. Die Temperatur der Meßzelle wird über elektrische Widerstandsthermometer gemessen. Die Messung wird beendet, wenn ausreichend Permeat zur Verfügung steht. Anschließend wird das Permeat nach Erwärmung auf Raumtemperatur ausgewogen und mittels Gaschromatographie bzw. Messung des Brechungsindex analysiert.

4.2.8 Ionenpermeation

Die Messung der Geschwindigkeit der Permeation von Ionen in wässriger Lösung durch die Kompositmembran wurde an der in Abb. 3.21 dargestellten Apparatur durchgeführt. Die verwendete Meßzelle besteht aus zwei Kammern, die durch eine Kompositmembran getrennt sind. Die Membranfläche beträgt $4,52 \text{ cm}^2$ und die Kammern haben ein Volumen von jeweils 60 ml. Die Feedseite (links) wird mit Salzlösung und die Permeatseite (rechts) mit reinem Wasser ($R > 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) gefüllt. Die Detektion der Menge an permeierten Ionen erfolgt über Leitfähigkeitsmessungen auf der Permeatseite mit einem Laborkonduktometer 703 der Firma Knick, Berlin, ausgestattet mit einer Standard-Zweipunktzelle. Aus der Auftragung der Leitfähigkeit gegen die Zeit wird die Steigung $\Delta\Lambda/\Delta t$ ausgewertet und in die entsprechende molare Konzentration ($\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$) umgerechnet. Hieraus wird die Permeationsrate P_R (cm s^{-1}) berechnet (s. Kapitel 3.3.1).

4.2.9 Nanofiltration und Reversosmose

Die Messungen des Ionentransports durch die Kompositmembranen unter Nanofiltrations- und Reversosmose-Bedingungen wurden mit einer in der Werkstatt des Instituts unter Leitung von Herrn Metzner gebauten Anlage durchgeführt. Diese Anlage ist schematisch in Abb. 3.35 dargestellt. Die Anlage besteht aus einem Vorratsbehälter aus Edelstahl mit einem Volumen von ca. 1,8 l und einem Magnetrührer. Die Membran liegt auf einer Sinterplatte in der Zelle und wird mittels eines Viton-O-Rings durch die Schrauben gegen den oberen und unteren Zellenteil dicht abgeschlossen. Die Membranfläche beträgt $36,8 \text{ cm}^2$. Eine Membranprobe wird in die Meßzelle eingespannt und die Zelle zuerst mit 1,75 l Wasser gefüllt. Der gewünschte Druck zwischen 5 und max. 40 bar wird mit N_2 -Gas eingestellt.

Zur Durchführung der Messungen wurde die frisch hergestellte Membran zuerst 3 h mit reinem Wasser bei einem Druck von 5 bar konditioniert. Als zweiter Schritt wurde bei den Drücken von 10, 25 und 40 bar der Wasserfluß J_W bestimmt. Dazu wurde das permeierte Wasser in einem Becherglas über eine Zeitperiode von 2-3 h gesammelt. Im dritten Schritt wurde das reine Wasser durch eine Elektrolytlösung mit einer Konzentration von $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ersetzt. Vor der eigentlichen Messung wurde zur Erreichung eines Gleichgewichts die Salzlösung über eine Vorlaufzeit von ca. 2 h bei

einem Druck von 5 bar permeiert. Anschließend wurden bei verschiedenen Drücken über 2-3 h jeweils drei Proben entnommen. Nach jeder Druckänderung wurde jeweils für 1 h ein Vorlauf permeiert. Im vierten Schritt wurde die Membran für ca. 2 h mit reinem Wasser bei einem Druck von 5 bar gewaschen, um möglichst den Originalwert J_w wieder zu erreichen. Die gleichen Versuche wurden dann mit Salzlösungen der Konzentration $1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ durchgeführt. Zum Schluß wurde die Membran mit reinem Wasser für 2 h regeneriert und nochmals der Wasserfluß J'_w bestimmt. Nach der Messung wurde das Volumen der permeierenden Lösung gemessen und der Fluß berechnet (s. Kapitel 3.4.1). Die quantitative Zusammensetzung der Feed- und Permeatlösungen wurde chromatographisch mittels HPLC bestimmt.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ultradünne Trennmembranen auf porösen, hydrophilisierten Trägermembranen durch alternierende Schicht-für-Schicht-Adsorption kationischer und anionischer Polyelektrolyte mit hoher Ladungsdichte hergestellt und in Bezug auf ihre Eignung für die Alkohol/Wasser-Trennung unter Pervaporationsbedingungen, für die Ionentrennung unter Dialysebedingungen sowie die Entsalzung wäßriger Lösungen unter Nanofiltration- und Reversosmose-Bedingungen untersucht.

Bei den Versuchen zur Pervaporation von Alkohol/Wasser-Mischungen wurden die Einflüsse der Parameter Polyelektrolytstruktur (Ladungsdichte, Art der ionischen Gruppen, Molekulargewicht), pH-Wert und Salzgehalt der zur Membranherstellung verwendeten Polyelektrolytlösungen, Art des verwendeten Alkohols, Zusammensetzung der Feedlösung, thermische Nachbehandlung der Trennmembran, Zahl der adsorbierten Polyelektrolytschichten und die Pervaporationstemperatur auf die Trenneigenschaften untersucht. Es zeigte sich, daß insbesondere Trennmembranen mit Polyelektrolyten hoher Ladungsdichte hohe Selektivitäten bei der Alkohol/Wasser-Trennung ergeben, weil mit diesen Polyelektrolyten engmaschige, hydrophile Netzwerkstrukturen in der Membran erzeugt werden können. Alle Faktoren, die eine hohe Netzwerkdicke fördern, bewirken auch einen hohen Trennfaktor, während der Fluß vergleichsweise niedriger ist.

Die Pervaporation von Alkohol-Wasser-Mischungen mit Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und t-Butanol an PVA/PVS-, PVA/PVSu- und PVA/PAA-Trennmembranen ergab, daß der Transport von Wasser und die Selektivität der Trennung in starken Maße von der Art des Alkohols und von der Zusammensetzung der Feedlösung abhängig sind. Mit zunehmender Kohlenstoffzahl des Alkohols wird die Trenneffizienz besser, Fluß und Trennfaktor nehmen zu. Nach Optimierung aller Parameter liegen die Trennfaktoren für die t-Butanol-Wasser-Trennung bei 32,000 und für die Ethanol/Wasser-Trennung bei 2,000.

Mit steigender Zahl der adsorbierten Schichtpaare nimmt die Selektivität zu und der Fluß gleichzeitig ab. Durch die Erhöhung der Pervaporationstemperatur kann ein gleichzeitiger Anstieg von Fluß und Selektivität erreicht werden. Messungen an

PVA/PVS-Trennmembranen ergaben eine gute Langzeitstabilität. Nach 18 Monaten war die Ethanol/Wasser-Trennung unverändert, der Flußrate sich verdoppelt.

Bei den Versuchen zur Permeation von wäßrigen Elektrolytsalzen unter Dialysebedingungen konnte nachgewiesen werden, daß die Permeationsraten P_R umgekehrt proportional zur Ladungsdichte der nicht hydratisierten Ionen sind. Die Permeationsrate für Elektrolyte nimmt in der Reihenfolge P_R (1,1-Elektrolyt) \gg P_R (1,2-Elektrolyt) \geq P_R (2,1-Elektrolyt) $>$ P_R (2,2-Elektrolyt) ab. Grund für die gute Trennung ist, daß die mehrwertigen Ionen aufgrund ihrer höheren Ladungsdichte und des multi-bipolaren Charakters der Polyelektrolytmembranen stärker zurückgehalten werden. Alle Faktoren, die den bipolaren Charakter verstärken, erhöhen auch die Trennwirkung. Hierzu gehören die Verwendung von Polyelektrolyten hoher Ladungsdichte, die Herstellung der Membranen aus salzhaltiger Polyelektrolytlösung bzw. aus Lösungen mit pH-Werten, die eine maximale Konzentration an ionischen Gruppen liefern, und eine große Anzahl an adsorbierten Schichtpaare.

Ferner wurde gezeigt, daß bestimmte mehrwertige Ionen wie z. B. Cu^{2+} , La^{3+} , Ba^{2+} und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ bei der Permeation aufgrund starker Wechselwirkungen mit der Polyelektrolytmembran permanent in die Membran eingebaut werden. Hierbei wird die Netzwerkdicke der Membran verändert, sodaß sich auch die Ionenpermeationsraten und die Ionenselektivität verändern.

Die Messungen des Salztransportes unter NF- und RO-Bedingungen ergaben, daß die Polyelektrolytmembranen in der Lage sind, Salze mit zweiwertigen Ionen wie MgCl_2 und MgSO_4 vollständig zurückzuhalten. 1,1-Elektrolyte wie NaCl wurden bis zu 93 % zurückgehalten. Rückhalt und Wasserfluß nehmen mit steigender transmembraner Druckdifferenz zu. Mit zunehmender Feedkonzentration wird keine signifikante Änderung des Rückhalts bei einem vorgegebenen Druck festgestellt. Ein Rühren der Feedlösung ist extrem wichtig, um Konzentrationspolarisation und Abnahme des Rückhaltes zu vermeiden. Der Rückhalt durch die Polyelektrolytmembran ist vergleichbar mit dem von kommerziell eingesetzten Membranen. Ein Einsatz der Membranen bei der Wasserenthärtung bzw. -entsalzung erscheint daher möglich.

6 Literatur

- [1] W. Pusch, A. Walch; *Angew. Chem.* **94** (1982) 670.
- [2] K. Scott, „*Handbook of Industrial Membranes*“ 2nd Edition, Elsevier Adv. Technol., Oxford, **1998**.
- [3] A. Ulman, „*An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*“, Academic Press, Boston, **1991**.
- [4] J. H. Fendler, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1616.
- [5] B. Tieke, *Adv. Mater.* **11** (1991) 532.
- [6] G. Decher, J. D. Hong, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95** (1991) 1430.
- [7] G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210/211** (1992) 831.
- [8] Y. Lvov, G. Decher, H. Sukhorukov, *Macromolecules* **26** (1993) 5396.
- [9] Y. Lvov, G. Decher, H. Möhwald, *Langmuir* **9** (1993) 481.
- [10] G. Decher, *Science* **277** (1997) 1232.
- [11] L. Krasemann, B. Tieke, *Mater. Sci. Eng. C* **8-9** (1999) 513.
- [12] A. S. Michels, R. G. Miekka, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 1765.
- [13] M. Urairi, T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, *J. Membr. Sci.* **70** (1992) 153.
- [14] T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, *J. Membr. Sci.* **108** (1995) 269.
- [15] H. H. Schwarz, K. Richau, D. Paul, *Polym. Bull.* **25** (1991) 95.
- [16] K. Richau, H. H. Schwarz, R. Apostel, D. Paul, *J. Membr. Sci.* **113** (1996) 31.
- [17] J. M. Leväsalmi, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **30** (1997) 1752.

- [18] P. Stroeve, V. Vasquez, M. A. N. Coelho, J. F. Rabolt, *Thin Solid Films* **284/285** (1996) 708.
- [19] F. van Ackern, L. Krasemann, B. Tieke, *Thin Solid Films* **329** (1998) 762.
- [20] F. van Ackern, Dissertation, Universität zu Köln, **1997**.
- [21] L. Krasemann, B. Tieke, *J. Membr. Sci.* **150** (1998) 23.
- [22] L. Krasemann, B. Tieke, *Chem. Eng. Technol.* **23** (2000) 211.
- [23] L. Krasemann, Dissertation, Universität zu Köln, **1999**.
- [24] J. Meier-Haack, T. Rieser, W. Lenk, D. Lehmann, S. Berwald, S. Schwarz, *Chem. Ing. Tech.* **71** (1999) 839.
- [25] L. Krasemann, B. Tieke, *Langmuir* **16** (2000) 287.
- [26] E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, H. Möhwald, *Angew. Chem.* **110** (1998) 2324.
- [27] E. Donath, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **47** (1999) 400.
- [28] H. Strathmann, *Trends in Biotechnology* **3** (1985) 112.
- [29] R. Rautenbach, „*Membranverfahren; Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*“, Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [30] E. Staude, „*Membranen und Membranprozesse*“, VCH, Weinheim, **1992**.
- [31] M. Mulder, „*Basic Principles of Membrane Technology*“, Kluwer, Dordrecht, **1991**.
- [32] G. Menges, „*Werkstoffkunde Kunststoffe*“, 3. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, **1990**.
- [33] R. Kesting, „*Synthetic Polymer Membranes*“, Wiley, New York, **1985**.
- [34] H. Strathmann, „*Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen*“, Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1979**.
- [35] M. Schmidt, S. Mirza, R. Schubert, H. Rödicker, S. Kattaneck, J. Malisz, *Chem. Ing. Tech.* **71**, (1999) 199.

- [36] N. A. Peppas, D. L. Meadows, J. Membr. Sci. **16** (1983) 361.
- [37] R. Rautenbach, W. Dahm, C. Herion, Chem. Ing. Tech. **61** (1989) 535.
- [38] R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, F. C. Martin, Ind. Eng. Chem. **53** (1961), 45.
- [39] W. Mick, P. Schreier, J. Agriculture Food Chem. **32** (1984) 924.
- [40] A. Alsaygh, P. A. Jenning, S. H. Bader, J. Environmental Sci. Health **A28/8** (1993) 1669.
- [41] K. Lang, G. Chowdhury, T. Matsuura, S. Sourirajan, J. Colloid Interf. Sci. **166** (1994) 239.
- [42] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, „*Transport Phenomena*“, John Wiley & Sons, **1960**.
- [43] P. W. Atkins, „*Physikalische Chemie*“, VCH, Weinheim, **1990**.
- [44] R. Rautenbach, R. Mellis, Desalination **101** (1995)105.
- [45] B. Ericsson, B. Hallmanns, Desalination **98** (1994) 3.
- [46] S. Ebrahim, M. Abdel-Jawad, S. Bou-Hamad, M. Safar Desalination **135**, (2001) 141.
- [47] K. W. Boeddeker, W. Hilgendorff, J. Kaschenekat, Desalination **18** (1976) 307.
- [48] W. W. Boesch, Desalination **38** (1981) 485.
- [49] J. Truesdal, M. Mickley, R. Hamilton, Desalination **102** (1995) 93.
- [50] J. K. Kimes, Desalination **102** (1995) 87.
- [51] K. H. Rosenwinkel, J. Wagner. J. Nagy, Chem. Ing. Tech. **72** (2000) 433.
- [52] R. Rautenbach, T. Linn, Abfallwirtschaftsjournal **7** (1995) 28.
- [53] R. Rautenbach, R. Albrecht, „*Membrantrennverfahren Ultrafiltration und Umkehrosmose*“, Salle und Sauerländer Verlag, Frankfurt, **1981**.
- [54] A. Mersmann, S. Kutzer, H. Kajszyka, H. Wintrich, Chem. Ing. Tech. **67** (1995) 41.
- [55] P. Kunz, „*Behandlung von Abwasser*“, Reihe Umweltschutz Entsorgungstechnik von K. Sattler (Hrsg), Vogel Buchverlag, Würzburg, **1993**.
- [56] P. S. Cartwright, Water Sci. Technol. **25** (1992) 373.

- [57] S. C. Bidinger, Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie und Verfahrenstechnik **43** (1992) 222.
- [58] Y. Matsubara, Bioscience, Biotechnology and Biochemistry **60/3** (1996) 421.
- [59] G. Zacchi, A. Axelsson, Biotechnology and Bioengineering **34** (1988) 223.
- [60] S. Y. Huang, W. C. Ko, Membrane **9** (1984) 113.
- [61] A. Garcia, E. Ianotti, J. Fischer, Biotechnology and Bioengineering **23** (1986) 785.
- [62] P. V. Kishore, M. B. Sabne, N. G. Karanth, J. Microbal. Biotechnol. **2** (1987) 22.
- [63] D. Rehmann, M. Heyde, W. Holley, Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie und Verfahrenstechnik **43** (1992) 24.
- [64] L. Kane, R. J. Braddock, C. A. Sims, R. F. Matthews, J. Food Sci. **60** (1995) 190.
- [65] R. Knauf, R. Rautenbach, „Umkehrosiose nichtwäßriger Lösungen“, Chem. Ing. Tech. **9** (1995) 1099.
- [66] G. Laufenberg, Fortschrittsberichte der VDI, Reihe 3, Nr. 490, Düsseldorf, **1997**.
- [67] K. Kosutic, L. Kastelan-Kunst, B. Kunst, J. Membr. Sci. **168** (2000) 101.
- [68] R. Schlögl, „Stofftransport durch Membranen“, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1969**.
- [69] D. Woermann, Chem. Ing. Tech. **50** (1978) 290.
- [70] Y. Garba, S. Taha, N. Gondrexon, G. Dorange, J. Membr. Sci. **160** (1999) 187.
- [71] T. Teorell, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **33** (1935) 282.
- [72] K. H. Meyer, J-F. Sievers, Helv. Chim. Acta **19** (1936) 649.
- [73] W. Xiao-Lin, T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, J. Membr. Sci. **103** (1995) 117.
- [74] P. Schrig, F. Widmar, Desalination **89** (1992) 89.
- [75] J. Benavente, G. Jonsson, J. Membr. Sci. **80** (1993) 275.
- [76] Y. Xu, R. E. Lebrun, J. Membr. Sci. **158** (1999) 93.
- [77] M. Ernst, A. Bismarck, J. Springer, M. Jekel, J. Membr. Sci. **165** (2000) 251.
- [78] M. D. Afonso, M. N. de Pinho, Ind. Eng. Chem. Res. **37** (1998) 4118.
- [79] M. D. Afonso, M. N. de Pinho, J. Membr. Sci. **179** (2000) 137.

- [80] X. L. Wang, C. Zhang, P. Ouyang, J. Membr. Sci. **204** (2002) 271.
- [81] A. E. Yaroshchuk, J. Membr. Sci. **198** (2002) 285.
- [82] J. Straatsma, G. Bargeman, H. C. van der Horst, J. A. Wesselingh, J. Membr. Sci. **198** (2002) 273.
- [83] T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao, S. Kimura, Desalination **81** (1991) 219.
- [84] J. Cadotte et.al., Desalination **70** (1988) 77.
- [85] A. M. Mika, R. F. Childs, J. M. Dickson, Desalination **121** (1999) 149.
- [86] K. Mehiguene, Y. Garba, S. Taha, N. Gondrexon, G. Dorange, Sep. Purif. Technol. **15** (1999) 181.
- [87] M. Nyström, J. Tanninen, M. Mänttari, Membr. Technol. **117** (2000) 5.
- [88] Y. Garba, S. Taha, N. Gondrexon, J. Cabon, G. Dorange, J. Membr. Sci. **168** (2000) 135.
- [89] B. M. Watson, C. D. Hornburg, Desalination **72** (1989) 11.
- [90] X. Xianting, H. G. Spencer, Desalination **114** (1997) 129.
- [91] R. Jiratananon, A. Sungpet, P. Luangsowan, Desalination **130** (2000) 177.
- [92] R. Levenstein, D. Hasson, R. Semiat, J. Membr. Sci. **116** (1996) 77.
- [93] I. Koyuncu, D. Topacik, J. Membr. Sci. **195** (2002) 247.
- [94] D. R. Machado, D. Hasson, R. Semiat, J. Membr. Sci. **163** (1999) 93.
- [95] P. A. Kober, J. Am. Chem. Soc. **39** (1917) 944.
- [96] B.-K. Oh, Y. M. Lee, J. Membr. Sci. **113** (1996) 183.
- [97] M. H. Mulder, in R. Y. M. Huang (Hrsg.), „*Pervaporation Membrane Separation Processes*“, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [98] C. H. Lee, J. Membr. Sci. **19** (1975) 83.
- [99] P. J. Flory, „*Principles of Polymer Chemistry*“, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
- [100] G. H. Koops, J. A. M. Nolten, M. H. Mulder, C. A. Smolders, J. Appl. Polym. Sci. **53** (1994) 1639.
- [101] C. Vandecasteele, C. Dotremont, Sep. Technol. **11** (1994) 537.

- [102] J. Neel, in R. Y. M. Huang (Hrsg.), „*Pervaporation Membrane Separation Processes*“, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [103] X. Feng, R. Y. M. Huang, J. Membr. Sci. **118** (1996) 127.
- [104] B. Adnadjevic, J. Jovanovic, S. Gajinov, J. Membr. Sci. **136** (1997) 173.
- [105] U. Hartmann, Chem. Ing. Tech. **11** (1998) 44.
- [106] K. W. Böddeker, G. Bengston, H. Pingel, J. Membr. Sci. **54** (1990) 1.
- [107] S. Deng, S. Sourirajan, T. Matsuura, Sep. Sci. Technol. **29** (1994) 1209.
- [108] W. Ji, S. K. Sikdar, S. T. Hwang, J. Membr. Sci. **93** (1994) 1.
- [109] F. Lipnizki, R. W. Field, P. K. Ten, J. Membr. Sci. **153** (1999) 183.
- [110] Y. Maeda, M. Kai, in R. Y. M. Huang (Hrsg.), „*Pervaporation Membrane Separation Processes*“, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [111] R. Y. M. Huang, R. Pal, G. Y. Moon, J. Membr. Sci. **160** (1999) 17.
- [112] X. Feng, R. Y. M. Huang, J. Membr. Sci. **116** (1996) 67.
- [113] S. Y. Nam, Y. M. Lee, J. Membr. Sci. **153** (1999) 155.
- [114] J.-J. Shieh, R. Y. M. Huang, J. Membr. Sci. **127** (1997) 185.
- [115] S. Y. Nam, Y. M. Lee, J. Membr. Sci. **135** (1997) 161.
- [116] H. Karakane, M. Tsuyumoto, Y. Maeda, Z. Honda, J. Appl. Polym. Sci. **42** (1991) 3229.
- [117] K.-R. Lee, M.-Y. Teng, H.-H. Lee, J.-Y. Lai, J. Membr. Sci. **164** (2000) 13.
- [118] R. Jiraratananon, A. Chanachai, R. Y. M. Huang, D. Uttapap, J. Membr. Sci. **195** (2002) 143.
- [119] X. P. Wang, N. Li, W. Z. Wang, J. Membr. Sci. **193** (2001) 85.
- [120] G. Y. Moon, R. Pal, R. Y. M. Huang, J. Membr. Sci. **156** (1999) 17.
- [121] W. J. Chen, C. R. Martin, J. Membr. Sci. **104** (1995) 101.
- [122] S. Y. Nam, Y. M. Lee, J. Membr. Sci. **157** (1999) 63.
- [123] S. G. Kim, G. T. Lim, J. Jegal, K. H. Lee, J. Membr. Sci. **174** (2000) 1.
- [124] F. Sun, E. Ruckenstein, J. Membr. Sci. **99** (1995) 273.
- [125] S. Hausmanns, Fortschrittsberichte der VDI, Reihe 3, Nr. 622, Düsseldorf, **1999**.

- [126] S. T. Hwang, K. Kammermeyer, „*Membranes in Separation*“, Wiley, New York, **1975**.
- [127] M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, C. Gavach, Sep. Purif. Technol. **18** (2000) 1.
- [128] A. T. Cherif, C. Gavach, J. Molenat, A. Elmidaoui, Talanta **46** (1998) 1605.
- [129] K. Sato, J. Membr. Sci. **196** (2002) 211.
- [130] R. Byron, W. E. Stewart, E. M. Lightfoot, „*Transport phenomena*“, New York, John Wiley & Sons, **1960**.
- [131] S. Nicolas, B. Balannec, F. Beline, B. Bariou, J. Membr. Sci. **164** (2000) 141.
- [132] S. F. E. Boerlage, M. D. Kennedy, I. Bremere, G. J. Witkamp, J. P. van der Hoek, J. C. Schippers, J. Membr. Sci. **197** (2002) 251.
- [133] H. D. Obermeyer, U. Kulozik, H. G. Kessler, Desalination **90** (1983) 161.
- [134] G. G. Roberts, „*Langmuir Blodgett Films*“, Plenum Press, New York, **1990**.
- [135] R. H. Tredgold, „*Order in Thin Organic Films*“, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **1994**.
- [136] J. M. Lehn, „*Supramolecular Chemistry*“, VCH, **1995**.
- [137] L. Netzer, J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 674.
- [138] G. Decher, J. D. Hong, Makromol. Chem., Macromol. Symp. **46** (1991) 321.
- [139] A. Laschewsky, Eur. Chem. Chron. **2** (1997) 13.
- [140] R. K. Iler, J. Colloid. Interf. Sci. **21** (1966) 569.
- [141] P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras, Macromol. Rapid Commun. **21** (2000) 319.
- [142] P. T. Hammond, Curr. Opin. Colloid Interf. Sci. **4** (2000) 430.
- [143] O. N. Oliveira et al., in „*Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications*“, von S. K. Tripathy, J. Kumar und H. S. Nalwa (Hrsg.), Bd. 1; „*Polyelectrolyte- Based Multilayers, Self-Assemblies and Nanostructures*“, ASP, USA, **2002**.
- [144] G. Decher, in „*Multilayer Thin Films*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [145] V. Kabanov, in „*Multilayer Thin Films*“, von G. Decher, J. B. Schlenoff (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

- [146] H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, C. Seidel, D. Stscherbina, „*Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application*“, Hanser Verlag, München, **1994**.
- [147] X. Arys, A. Laschewsky, A. M. Jonas, *Macromolecules* **34** (2001), 3318.
- [148] G. Decher, J. Schmitt, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **89** (1992) 160.
- [149] M. Lösche, J. Schmitt, G. Decher, W. G. Bouwman, K. Kjaer, *Macromolecules* **31** (1998) 8893.
- [150] W. Knoll, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **1** (1996) 137.
- [151] S. T. Dubas, J. B. Schlenoff, *Macromolecules* **32** (1999) 8153.
- [152] J. J. Harris, M. L. Bruening, *Langmuir* **16** (2000) 2006.
- [153] A. Frey, B. Schöler, T. Cassagneau, F. Caruso, *Langmuir* **17** (2001) 3779.
- [154] D. Yoo, S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* **31** (1998) 4309.
- [155] S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* **33** (2000) 4213.
- [156] S. Y. Park, C. J. Barrett, M. F. Rubner, A. M. Mayes, *Macromolecules* **34** (2001) 3384.
- [157] M. F. Rubner, in „*Multilayer Thin Films*“, von G. Decher, J. B. Schlenoff (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [158] F. Saremi, Dissertation, Universität zu Köln, **1998**.
- [159] T. Sasaki, Y. Ebina, T. Tanaka, M. Marada, M. Watanabe, G. Decher, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4661.
- [160] G. Mao, Y. Tsao, M. Tirell, H. T. Davis, V. Hessel, H. Ringsdorf, *Langmuir* **9** (1993) 3461.
- [161] F. Saremi, B. Tieke, *Adv. Mater.* **7** (1995) 378.
- [162] F. Saremi, E. Maassen, B. Tieke, G. Jordan, W. Rammensee, *Langmuir* **11** (1995) 1068.
- [163] M. Ferreira, J. H. Cheung, M. F. Rubner, *Thin Solid Films* **244** (1994) 806.
- [164] J. H. Cheung, A. F. Fau, M. F. Rubner, *Thin Solid Films* **244** (1994) 985.
- [165] M. Pyrasch, D. Amirbeyki, B. Tieke, *Adv. Mater.* **13**, (2001) 1188.
- [166] M. Pyrasch, D. Amirbeyki, B. Tieke, *Colloids Surf. A* **198-200** (2002) 425.

- [167] H. Hong, D. Davidov, Y. Avny, H. Chayet, Z. Farragi, R. Neumann, *Adv. Mater.* **7** (1995) 846.
- [168] S. W. Keller, B. A. Johnson, E. S. Bigham, E. H. Yonemoto, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 12879.
- [169] D. Laurent, J. B. Schlenoff, *Langmuir* **13** (1997) 1552.
- [170] A. Toutianoush, B. Tieke, *Macromol. Rapid Commun.* **19** (1998) 591.
- [171] A. Toutianoush, F. Saremi, B. Tieke, *Mater. Sci. Eng. C* **8/9** (1999) 353.
- [172] K. M. Lenahan, Y. X. Wang, Y. J. Liu, R. O. Claus, J. R. Heflin, D. Marciu, C. Figura, *Adv. Mater.* **10** (1998) 853.
- [173] J. R. Heflin, C. Figura, D. Marciu, Y. Liu, R. O. Claus, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 495.
- [174] P. Aptel, J. Challard, J. Cuny, *J. Membr. Sci.* **1** (1976) 271.
- [175] K. W. Bøddeker, G. Bengtson, H. Pingel, *Desalination* **90** (1993) 249.
- [176] M. R. Böhmer, O. A. Evers, J. M. H. M. Scheutjens, *Macromolecules* **23** (1990) 2288.
- [177] X. Arys, A. M. Jonas, B. Laguitton, A. Laschewsky, R. Legras, E. Wischerhoff, *Thin Solid Films* **327-329** (1998) 734.
- [178] J. B. Schlenoff, H. Ly, M. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 7626.
- [179] J. B. Schlenoff, S. T. Dubas, *Macromolecules* **34** (2001) 592.
- [180] S. T. Dubas, J. B. Schlenoff, *Langmuir* **17** (2001) 7725.
- [181] R. von Klitzing, H. Möhwald, *Langmuir* **11** (1995) 3554.
- [182] R. Rautenbach, R. Albrecht, *J. Membr. Sci.* **25** (1985) 1.
- [183] G. Hörpel, C. Hying, Creavis GmbH, persönliche Mitteilung.
- [184] L. Liang, E. Ruckenstein, *J. Membr. Sci.* **114** (1996) 227.
- [185] D. R. Lide, „*Handbook of Chemistry and Physics*“, CRC Press, 78. Auflage, Boca Raton, New York, **1997-1998**.
- [186] J. A. Riddick, W. B. Bunger, „*Techniques of Chemistry Vol. II; Organic Solvents*“, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **1970**.

-
- [187] J. Meier-Haack, W. Lenk, D. Lehmann, K. Lunkwitz, J. Membr. Sci. **184** (2001) 233.
- [188] H. Bueren, H. Großmann in „*Grenzflächenaktive Substanzen*“, Verlag Chemie, „Chemische Taschenbücher“ Nr. 14, Weinheim, **1971**.
- [189] C. Hansen, J. Paint Technol. **39** (1967) 104.
- [190] Z. Sui, D. Salloum, J. B. Schlenoff, Langmuir **19** (2003) 2491.
- [191] J. J. Harris, J. L. Stair, M. L. Bruening, Chem. Mater. **12** (2000) 1941.
- [192] A. Laschewsky, B. Mayer, E. Wischerhoff, X. Arys, A. Jonas, Ber. Bunsenges. Phy. Chem. **100** (1996) 1033.
- [193] N. M. Al-Bastaki, H. I. Al-Qahtani, Desalination **99** (1994) 159.
- [194] J. Weiß, „Ionenchromatographie“ 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

Ich versichere, daß die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werden.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. B. Tieke betreut worden.

Köln, den 28.05.2003

Teilpublikationen:

[1] L. Krasemann, A. Toutianoush, B. Tieke

„Self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes with highly improved pervaporation separation of ethanol/water mixtures“, J. Membr. Sci., **181** (2001) 221.

[2] B. Tieke, F. van Ackern, L. Krasemann, A. Toutianoush

„Ultrathin self assembled polyelectrolyte multilayer membranes“, Europ. Physical J. **E 5** (2001) 29.

[3] B. Tieke, L. Krasemann, A. Toutianoush

„Tailor-made membranes for alcohol/water pervaporation and ion separation prepared upon layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes“, Macromol. Symp. **163** (2001) 97.

[4] A. Toutianoush, B. Tieke

„Ultrathin self-assembled polyvinylamine/polyvinylsulfate membranes for separation of ions“, in *"Novel Methods to Study Interfacial Layers"* von D.Möbius, R. Miller (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, **2001**.

[5] A. Toutianoush, L. Krasemann, B. Tieke

„Polyelectrolyte multilayer membranes for pervaporation separation of alcohol/water mixtures“, Colloids Surf. A **198-200** (2002) 881.

[6] A. Toutianoush, B. Tieke

„Selective transport and incorporation of highly charged metal and metal complex ions in self-assembled polyelectrolyte multilayers membranes“, Mater. Sci. Eng. C **22** (2002) 135.

[7] A. Toutianoush, B. Tieke

„Pervaporation separation of alcohol/water mixtures using self-assembled polyelectrolyte multilayers membranes of high charge density“, Mater. Sci. Eng. C **22** (2002) 459.

[8] W. Jin, A. Toutianoush, B. Tieke

„Use of polyelectrolyte layer-by-layer assemblies as nanofiltration and reverse osmosis membranes“, Langmuir **19** (2003) 2550.

[9] B. Tieke, M. Pyrasch, A. Toutianoush

„Functional layer-by-layer assemblies with photo- and electrochemical response and selective transport of small molecules and ions“, in *"Multilayer Thin Films, Sequential Assembly of Nanocomposite Materials"*, von G. Decher, J. B. Schlenoff (Hrsg.); Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Ali Toutianoush
Geburtstag: 09. November 1963
Geburtsort: Teheran-Iran
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: geschieden; 2 Kinder: Nilufar (21.01.1993), Arwin (15.03.1994)
Eltern: Akbar Toutianoush,
Mansureh Fazlollah

Schulbildung

1969-1974 Grundschole in Teheran-Iran
1974-1981 Gymnasium in Teheran-Iran , allg. Hochschulreife

Studium

SS 1988 Deutschkurs an der Universität zu Köln
WS 1988 Staatliches Studienkolleg an der Universität zu Köln
Abschluß: Feststellungsprüfung des Schwerpunktkurses
technische und mathem.-naturwissenschaftliche Studien
WS 1989-90 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität zu Köln
Juli 1997 mündliche Diplom-Hauptprüfung
Aug. 1997 Beginn der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie
der Universität zu Köln unter Betreuung von Prof. Dr. B. Tieke
Thema: „Neue funktionelle ultradünne Multischichten durch
elektrostatische Selbstorganisation“
25.05 1998 Abschluß des Studiums als Diplom-Chemiker
15.02.1999 Beginn der Promotion am Institut für Physikalische Chemie der
Universität zu Köln unter Betreuung von Prof. Dr. B. Tieke
Thema: „Polyelektrolyt-Multischichtmembranen für
Pervaporation, Dialyse, Nanofiltration und Reversosmose“
seit 15.02.1999 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische
Chemie der Universität zu Köln