

Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS)

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

Wasserreinigung durch Pervaporation und photochemischen Schadstoffabbau

K. Schaber, Ch. Baus
Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik

A.M. Braun, I. Gassiot
Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Engler-Bunte-Institut
Universität Karlsruhe (TH)

Förderkennzeichen: PW 96.177

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln
des Landes Baden-Württemberg gefördert.

November 2000

Wasserreinigung durch Pervaporation und photochemischen Schadstoffabbau

K. Schaber, Ch. Baus

Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik

A.M. Braun, I. Gassiot

Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Engler-Bunte-Institut

Universität Karlsruhe (TH)

Zusammenfassung

Gegenstand des Vorhabens war die Entwicklung und Erprobung eines neuartigen Verfahrens zur Reinigung von Wasser, das durch flüchtige organische Komponenten kontaminiert ist. Das Verfahren verbindet die Prozessschritte Pervaporation und photochemischen Schadstoffabbau in der Gasphase. Die teilweise schwerflüchtigen organischen Komponenten werden zunächst durch Pervaporation angereichert, d.h. mehrfach selektiv durch Polymermembranen verdampft. Anschließend wird das gasförmige Permeat in einem Vakuum-UV-Photoreaktor bestrahlt. Dabei werden die organischen Schadstoffe mineralisiert. Der wesentliche Vorteil der Verfahrenskombination besteht darin, dass das Permeat aus der Pervaporationsstufe in einem Zustand anfällt, der einen optimalen und äußerst energie günstigen photochemischen Schadstoffabbau ermöglicht. Die Versuche im Labor- und Pilotmassstab haben gezeigt, dass einerseits durch Pervaporation eine Schadstoffanreicherung bis auf wenige ppm wirtschaftlich möglich ist und dass andererseits durch Photooxidation in der Gasphase organische Schadstoffe praktisch vollständig mineralisiert werden können. Auf der Basis der Versuchsdaten wird ein Entwurf für eine großtechnische Anlage vorgestellt. Eine Simulationsrechnung ergab Betriebskosten für die Reinigung eines Abwasserstroms von 1000 kg/h abhängig vom Grad der Verschmutzung bzw. der gewünschten Endreinheit zwischen 10,- und 35,- DM.

Purification of Water by Pervaporation and Photooxidative Degradation

K. Schaber, Ch. Baus, A.M. Braun, I. Gassiot

Summary

The project comprised the development and the test of a new process for the treatment of waste water which is contaminated by mainly low volatile organic pollutants. The process is a combination of pervaporation and vacuum-UV gas-phase photooxidation. At first the organic components are separated and concentrated in a multistage membrane pervaporation process. Afterwards the gaseous permeate is irradiated in a photooxidation reactor, where the organic components are degraded. The state of the gaseous permeate after pervaporation allows an optimum and energy efficient photooxidative degradation. This is the main advantage of the new process.

The experiments were carried out in laboratory scale and in a pilot plant. The results show that water can be purified by pervaporation to very low residual pollutant concentration, and that VUV gas-phase photooxidation is a very efficient tool for the mineralisation of organic compounds. On the basis of the experimental results an industrial scale process is designed. Simulation of the hybrid process shows that a contaminated wastewater stream of 1000 kg/h can be purified at the cost of 10,- to 35,- DM (approximately 5 to 17 US\$) depending on concentration and desired grade of purification.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	2
2.1 <i>Pervaporation</i>	2
2.1.1 Membranarten	2
2.1.2 Modulbauarten	5
2.1.3 Einsatzmöglichkeiten der Pervaporation	9
2.2 <i>Photochemischer Schadstoffabbau</i>	14
2.2.1 Einleitung	14
2.2.2 VUV-photochemisch initiierte Oxidation	16
2.2.3 VUV Strahlungsquellen	17
2.2.4 Primäre thermische Reaktionen bei VUV-photochemisch initiierten Abbauprozessen in der Gasphase	17
2.2.5 Beschränkungen der VUV-Prozesse	24
3 Verfahrensbeschreibung und Auslegungsgrundlagen	25
4 Experimentelle Untersuchungen	32
4.1 <i>Modellsubstanzen und Analysenmethoden</i>	32
4.2 <i>Pervaporation</i>	36
4.2.1 Versuche im Labormaßstab	36
4.2.2 Versuche an der Pilotanlage	48
4.3 <i>Photochemischer Schadstoffabbau</i>	73
4.3.1 Versuche im Labormaßstab	73
4.3.2 Kombination von Pervaporation und VUV-induziertem oxidativem Abbau in der Gasphase	77

5	Modellierung des Verfahrens	84
5.1	<i>Beschreibung und Validierung des Simulationsprogrammes</i>	84
5.2	<i>Simulation einer großtechnischen Versuchsanlage</i>	92
5.2.1	Entfernung von THF aus dem Abwasserstrom	92
5.2.2	Entfernung von Chlorbenzol aus dem Abwasserstrom	98
6	Schlussfolgerungen	103
	Literaturverzeichnis	106
	Anhang	114

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben:

f	Messgröße (bei Fehlerrechnung)
IS	interner Standard bei der gaschromatographischen Analyse
M	Masse
\dot{M}	Massenstrom
p	Druck [mbar]
RF	Response-Factor bei der gaschromatographischen Analyse
t	Zeit [min]
T	Temperatur [K]
TMF	Transmembranfluss [kg/hm^2]
x	Molenbruch in der flüss. Phase
y	Molenbruch in der Gasphase

Griechische Buchstaben:

α	Trennfaktor
β	Anreicherungsfaktor
ξ	Massenbruch

Indices:

0	Größe zum Anfangszeitpunkt
F	feedseitig
i	Komponente (zumeist Schadstoff)
k	Laufsymbol für Summierung (Fehlerrechnung)
n	dito
P	permeatseitig
W	Wasser

1 Einleitung

In der Industrie fallen häufig Abwässer an, die mit organischen, zum Teil auch chlororganischen Lösungsmitteln verunreinigt sind. Diese Abwässer müssen laut Gesetzesvorschrift gereinigt werden (TA-Luft, BimSchV), bevor sie in die Umgebung abgegeben werden können.

Eine effiziente und umweltverträgliche Durchführung dieser Reinigung oder der Sanierung von verunreinigten Grundwässern stellt erhöhte Ansprüche an das jeweils gewählte Verfahren. Es müssen die gesetzlich geforderten Grenzwerte sicher unterschritten werden und gleichzeitig soll ein kostengünstiger Betrieb möglich sein.

Bei herkömmlichen Verfahren werden im allgemeinen die Schadstoffe vom Wasser getrennt und in einem separaten Verfahrensschritt aufgearbeitet. Es werden jedoch Verfahren gesucht, die dabei keine Sekundärprobleme wie Luftverunreinigungen oder die Erzeugung neuer gefährlicher Schadstoffe zur Folge haben. Neue Entwicklungen im Bereich der Membrantechnik und beim VUV-induziertem photochemischen Schadstoffabbau eröffnen durch die Kombination beider Prozessschritte realistische Perspektiven, diese Anforderungen an Wasserreinigungsverfahren zu erfüllen.

Insbesondere bei Vorhandensein schwerflüchtiger Verunreinigungen wie aromatische Kohlenwasserstoffe bietet die Pervaporation als Abtrenneinheit Vorteile, da im Gegensatz zum Dampfstrippen, wo der leichterflüchtige Stoff (das Wasser) in die Gasphase übergeht, hier der schwerflüchtigere Schadstoff selektiv entfernt wird. Vor allem im Bereich kleiner Konzentrationen muss also wesentlich weniger Energie aufgewendet werden, um den Abwasserstrom zu reinigen.

Ziel des Projektes war die Entwicklung einer neuartigen Verfahrenskombination im Pilotmaßstab zur Reinigung von Wasser oder Abwasser, das organische Komponenten wie z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe in Konzentrationsbereichen kleiner 1 g/l enthält.

Das Vorhaben ist ein Gemeinschaftsprojekt des Lehrstuhls für Umweltmesstechnik des Engler-Bunte-Instituts und des Instituts für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Universität Karlsruhe.

2 Stand des Wissens

2.1 Pervaporation

2.1.1 Membranarten

Membranen sind Trennmedien, die einen selektiven Transport zwischen zwei Phasen vermitteln. Dabei unterscheidet man zwei Mechanismen: die Trennung durch Siebeffekte oder durch Lösungs-Diffusions-Vorgänge der Schadstoffe in der Membran. An die Membranen werden neben chemischer und thermischer Stabilität je nach Anwendungsfall auch der Anspruch einer hohen Trennleistung bei niedrigen Kosten und hoher Lebensdauer gestellt. /1/

Zur Zeit Stand der Technik sind Membrantrennverfahren wie die Mikrofiltration, Ultrafiltration, Umkehrosmose und Dialyse, so z.B. bei der Meerwasserentsalzung oder beim Einsatz in der künstlichen Niere /2/. Eine hohe Zuwachsrate wird hingegen für Trennverfahren, die sich noch im Pilotmaßstab befinden wie die Pervaporation oder die Gastrennung, prognostiziert (/2/, /3/).

Unter den Trennverfahren nimmt die Pervaporation –die selektive Verdampfung („Evaporation“) von Molekülen aus einer Flüssigkeit durch („per“) eine Membran /4/ - eine Sonderstellung ein, da hier ein Phasenübergang von flüssiger in die gasförmige Phase auftritt. Sie gehört zur Klasse der Lösungs-Diffusions-Membranverfahren.

Man unterteilt die für die Pervaporation zur Verfügung stehenden Membranen in zwei Klassen, unterschieden nach der Art der abzutrennenden Stoffe.

- **Hydrophile Membranen** haben eine große Affinität für Wasser, d.h. Wasser permeiert bevorzugt durch die Membran. Sie bestehen aus einem glasartigen, polaren Polymer, dessen steife Struktur für große organische Moleküle undurchlässig ist, jedoch die kleinen Wassermoleküle passieren lässt. (/5/, /6/)

- Dagegen trennen **organophile Membranen** bevorzugt die organische Komponente ab. Es handelt sich dabei um unpolare, gummielastische Polymere – sogenannte Elastomere –, deren Polymerketten eine hohe Beweglichkeit besitzen und daher die großen organischen Moleküle aufnehmen können. Dies verursacht eine Quellung der Membran und den bevorzugten Transport der organischen Moleküle. (/5/, /6/)

Abbildung 1 zeigt die Unterteilung der Pervaporationsverfahren und einige der verwendeten Membranmaterialien.

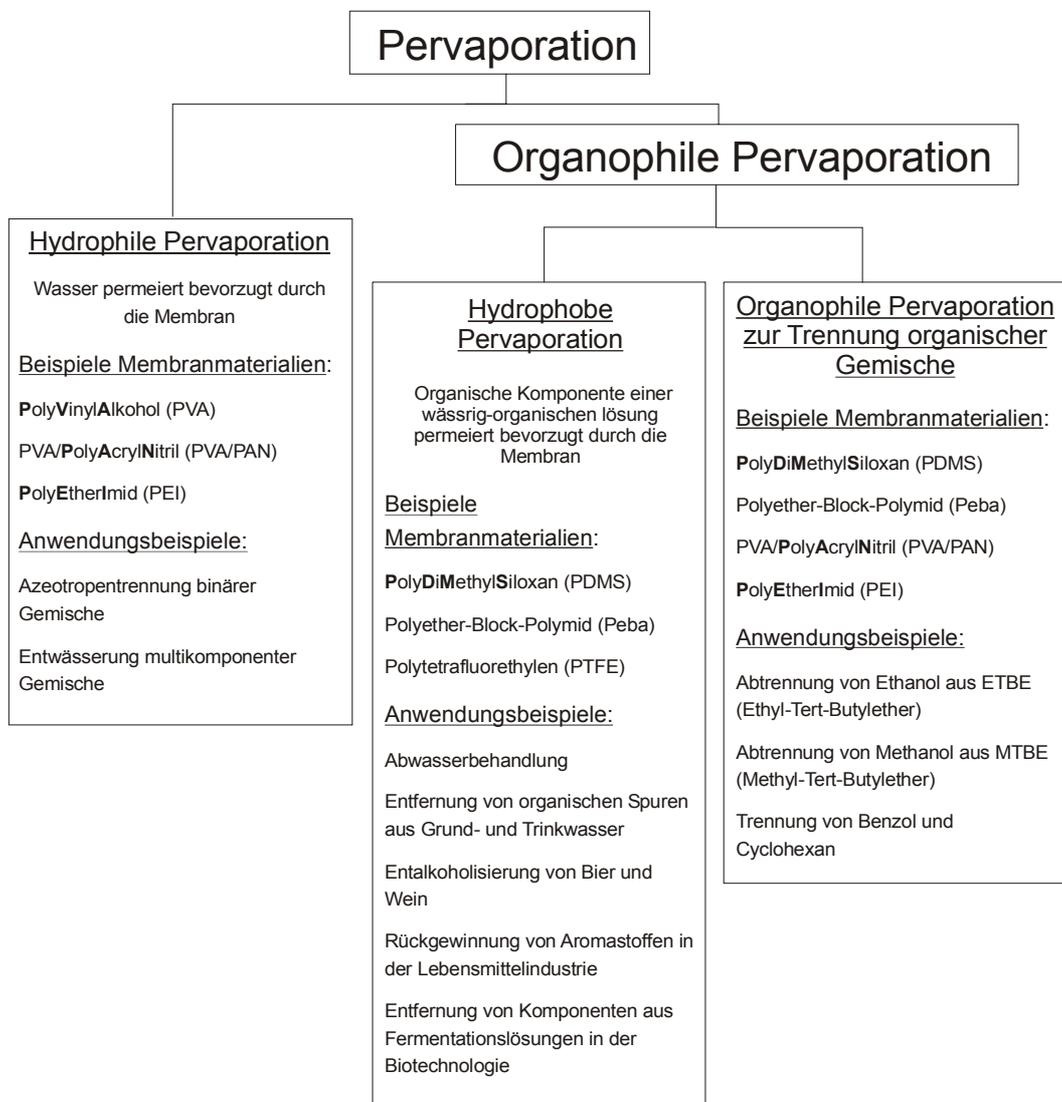


Abb. 1: Unterteilung der Pervaporationsverfahren nach der Art der Stoffabtrennung (nach /7/)

Im Aufbau unterscheidet man zwischen **symmetrisch strukturierten Membranen**, bei denen die gesamte Membran von der dichten aktiven Schicht gebildet wird (ca. 100-200 μm) und asymmetrisch strukturierten Membranen. Zu den ersten gehören noch die flüssigen Membranen, die jedoch aufgrund geringer Standzeiten durch Auswaschen des Membranmaterials technisch noch nicht relevant sind.

Da der Stofftransport im wesentlichen bestimmt wird durch die Dicke der aktiven Schicht, ist man bestrebt, möglichst dünne Membranen zu erzeugen. Hier sind **asymmetrisch strukturierte Membranen** im Vorteil, da sie eine relativ dünne Polymerschicht (1-10 μm) bei trotzdem hoher mechanischer Stabilität ermöglichen /8/. Die stützende Unterstruktur muss dabei in ihrer Porenbeschaffenheit so gefertigt sein, dass sie zum einen dem Permeat keinen nennenswerten hydrodynamischen Widerstand bietet, aber gleichzeitig die nicht abgestützte Membranfläche über den Poren möglichst klein bleibt.

Man unterscheidet bei den asymmetrisch strukturierten Membranen nochmals zwei Typen hinsichtlich ihres Aufbaus.

- Bei **integral-asymmetrischen Membranen** /9/ besteht die stützende Unterstruktur aus demselben Material wie die eigentliche aktive Schicht. Hergestellt werden solche Membranen durch Phaseninversion, d.h. durch Fällung des Polymers aus homogener Lösung. Das Lösungsmittel diffundiert aus der Polymerlösung und wird verdampft, während das Fällungsmittel in die Polymerlösung eindringt, wobei der Lösungsmitteltransport viel schneller ist. An der Phasengrenzfläche zwischen Polymer- und Fällungsmittellösung reichert sich deshalb das Polymer an, was zu einer Ausbildung einer dünnen dichten Polymerschicht an der Phasengrenze führt.

Im Kern der Polymerlösung tritt durch das Verdampfen des Lösungsmittels eine Entmischung auf, wobei die lösungsmittelangereicherte Phase (die späteren Hohlräume) tropfenförmig in die polymerreiche Phase (das Membrangerüst) eingebettet ist. Durch Trocknung wird die entstandene Struktur fixiert.

- **Zusammengesetzt asymmetrische Membranen**, die sogenannten Kompositmembranen, können durch einfaches Eintauchen eines mikroporösen Gewebes in eine Polymerlösung mit anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt werden, wobei die poröse Schicht zunächst mit einem Gel versetzt wird, um das Eindringen der Polymerlösung in die Poren zu verhindern.

Ein anderes Herstellungsverfahren ist die Grenzflächenpolymerisation. Dabei werden zwei Monomere in zwei verschiedenen, nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln gelöst. Die

poröse Schicht wird dann mit einer Lösung getränkt und in die zweite eingetaucht und kurz erhitzt, um die Polymerisation zu starten. Durch die Unmischbarkeit findet die Polymerisationsreaktion jedoch nur an der Phasengrenzfläche statt und klingt ab, sobald sich ein dünner Polymerfilm gebildet hat, der die weitere Diffusion von Monomeren an die Phasengrenze verhindert. Somit entsteht eine dünne selektive Schicht an der Oberfläche des Stützmaterials. Ein wesentliches Kennzeichen der Kompositmembranen ist, dass poröse Unterstruktur und selektive Schicht aus unterschiedlichen Materialien bestehen können. (/1/, /6/, /8/)

Kompositmembranen lassen sich auch durch chemische Verfahren, sogenannte Reaktionsverfahren herstellen, die ultradünne Membranen hervorbringen können /8/. Ein erwünschter Nebeneffekt bei der Herstellung von PDMS-Membranen sind dabei die Einstellung der Vernetzungsgrade, die einen wesentlichen Einfluss auf die Membraneigenschaften haben.

2.1.2 Modulbauarten

Damit eine Membran technisch zum Einsatz kommen kann, benötigt sie eine geeignete Form, die es ihr erlaubt, in eine Anlage integriert zu werden. Man unterscheidet drei prinzipielle Modularten:

1. Kapillar- oder Hohlfasermodule

Wird die Membran schlauchförmig ausgebildet, spricht man von Kapillar- oder Hohlfasermembranen. Bei ersteren befindet sich die aktive Schicht zumeist im Innern einer 0,2 bis 2 mm Durchmesser fassenden Kapillare. Ein Problem bei der Herstellung ist das Verkleben der Öffnungen beim Abtrennen der Faser.

Ist der Durchmesser wesentlich geringer (500 nm bis 40 µm), so spricht man von Hohlfasermembranen. Sie werden ähnlich wie textile Hohlfasern gesponnen und können die aktive Schicht sowohl innen wie auch außen tragen.

Zur Integration in ein Modul werden die Fasern am Ende verklebt und in Harz eingegossen. Der Aufbau ähnelt einem Rohrbündelwärmeübertrager (Abbildung 2). /8/

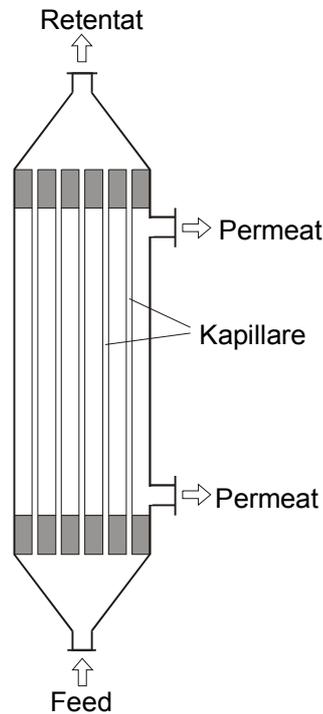


Abb. 2: Aufbau eines Kapillar- bzw. Hohlfasermoduls

Die Module sind sehr kompakt und besitzen ein sehr gutes Flächen-Volumen-Verhältnis. In der Regel wird die Feedlösung innen geführt und das Permeat nach außen abgetragen. Das Aufbringen der selektiven Schicht im Innern der Kapillare ist jedoch technisch schwierig. Zusätzlich weisen diese Module keine gute Hydrodynamik auf (das Feed strömt laminar durch die Faser), was den Stoffübergang beeinträchtigt, da sich die Gefahr von Konzentrationspolarisationseffekten erhöht – d.h. es kommt zu einem lokalen Abfall der Konzentration in der Grenzfläche vor der Membranoberfläche /6/. Darüber hinaus tritt ein longitudinaler Temperatur- und Druckabfall in der Kapillare auf /7/. Eine umgekehrte Verfahrensführung, äußere Anströmung des Feeds und innere Absaugung des Permeats, resultiert jedoch in erhöhtem permeatseitigen Druckverlust.

2. Spiralwickelmodule

Die Membran wird als Flachmembran hergestellt, die dann zu einer Tasche verklebt wird und spiralförmig um ein mit Löchern versehenes Permeatrohr gewickelt wird (Abbildung 3) /6/.

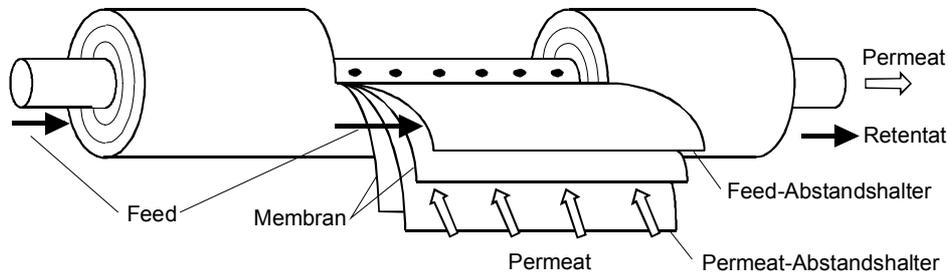


Abb. 3: Aufbau eines Spiralwickelmoduls

Im Feed- und Permeatraum befinden sich Abstandshalter („Spacer“), die die Membranen voneinander trennen und freien Feed- bzw. Permeatabfluss garantieren. Eine Optimierung der Feedspace ermöglicht eine turbulente Überströmung der Membran, um den Stofftransport zur Membranoberfläche zu beschleunigen.

Der kompakte Aufbau ist ein sehr großer Vorteil des Spiralwickelmoduls, sie weisen aber auch einen hohen feed- und permeatseitigen Druckverlust auf, was dicke Umwicklungen verbietet (/6/, /7/). Darüber hinaus geht durch die Verklebung der Membran ein nicht unerheblicher Teil der Membranfläche verloren.

3. Plattenmodule

Eine weitere Möglichkeit, Flachmembranen in eine Anlage zu integrieren, ist die Verwendung von Plattenmodulen. Sie sind aufgebaut wie Plattenwärmeübertrager (Abbildung 4). Plattenmodule sind sehr robust und wenig anfällig für Verschmutzungen oder mechanische Beanspruchung (plötzliche Druckänderungen etc.), aber konstruktiv sehr aufwendig und daher teurer als andere Module. Außerdem weisen sie einen hohen Platzbedarf auf.

Zwei unterschiedliche Bauarten von Plattenmodulen sind zur Zeit auf dem Markt erhältlich: mit offenem (Sulzer Chemtech, Neunkirchen/Saar, Abbildung 5) und geschlossenem Permeatraum (CM-Celfa, Seewen/Schwyz, Abbildung 5). Bei dem Sulzer-Modul müssen die Membranplatten von einer Vakuumblocke umhüllt werden, in die das Permeat frei nach außen abströmt, während das Celfa-Modul wie ein Plattenwärmeübertrager arbeitet; das Permeat wird von jeder Platte einzeln abgezogen. Dies ermöglicht einen kompakteren Aufbau der Module, stellt aber gleichzeitig hohe Anforderungen an die Dichtheit. Die Vorspannkraft, mit der die Platten zusammengehalten werden, muss genau justiert werden. /6/

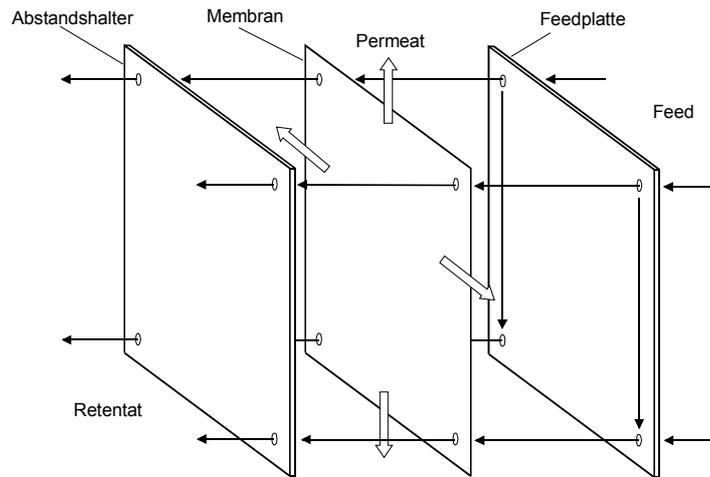
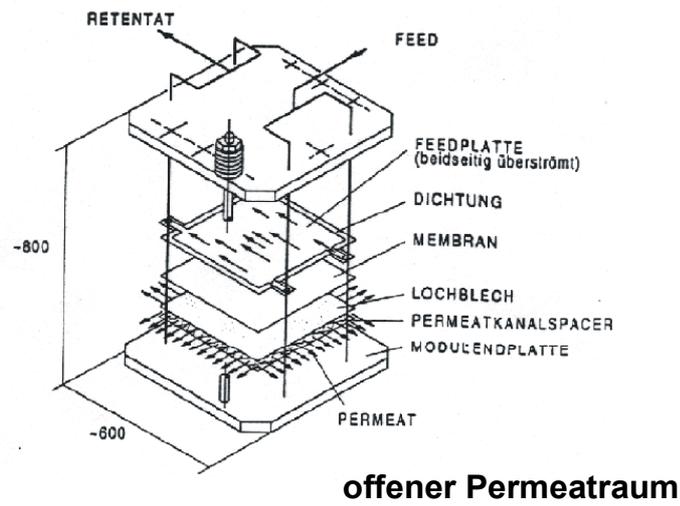
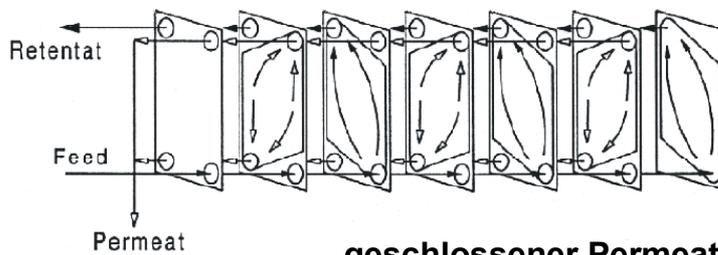


Abb. 4: Prinzipieller Aufbau eines Plattenmoduls



offener Permeatraum



geschlossener Permeatraum

Abb. 5: Plattenmodule mit offenem (Sulzer Chemtech, Neunkirchen/Saar) und geschlossenem Permeatraum (CM-Celfa, Seewen, Schwyz)

2.1.3 Einsatzmöglichkeiten der Pervaporation

Der Begriff der Pervaporation wurde erstmals von Kober 1917 verwendet /10/, die ersten systematischen Untersuchungen jedoch wurden bereits 1906 von Kahlenberg durchgeführt, der eine Gummimembran zur Abtrennung von Gemischen aus Kohlenwasserstoffen und Alkoholen benutzte /11/. Bis zum Ende der 50er Jahre wurden jedoch keine weiteren Arbeiten bekannt, bis Binning et al. /12/ bei der American Oil Company das Potenzial der Pervaporation vor allem bei der Fraktionierung von azeotropen Gemischen erkannte. Darüber hinaus untersuchten sie bereits den Einfluss von Prozessparametern wie Druck, Temperatur und chemische Struktur der beteiligten Moleküle. Aufgrund der hohen Kosten und der geringen Standzeiten der Membran setzte sich dieses Verfahren trotz vielversprechender Ergebnisse industriell nicht durch. Erst Mitte der 70er Jahre wurden im Zuge der Ölkrise Membranprozesse als „low energy processes“ wieder interessant. /4/

Dennoch dauerte es einige Jahre bis die Firma GFT (vormals Gesellschaft für Trenntechnik, Neunkirchen/Saar, heute Sulzer Chemtech) 1983 die erste industrielle Anlage zur Ethanolentwässerung in Brasilien installierte. Die größte Pervaporationsanlage zur Absolutierung von Alkohol (95% - 99,8%) wurde 1988 in Betheniville, Frankreich, in Betrieb genommen. Sie hat eine Tagesleistung von ca. 120 t Ethanol /4/. Mittlerweile betreibt die BASF eine diskontinuierliche Anlage zur Aufbereitung von Solvenon mit einer Membranfläche von 60 m², und auch Bayer entwässert verschiedene Lösungsmittel mittels Pervaporation /3/.

Die Einsatzgebiete für die Pervaporation lassen sich in drei große Gruppen aufteilen:

- Austrag von Wasser aus organischen Gemischen
- Trennung von organischen Gemischen
- Austrag von Organika aus wässrigen Lösungen

Eine gesonderte Betrachtung wird im folgenden für den Einsatz der Pervaporation bei der Abwasserbehandlung durchgeführt, obwohl dieses Anwendungsgebiet unter die letztgenannte Gruppe fällt.

Austrag von Wasser aus organischen Lösungen

Am weitesten verbreitet ist die Anwendung der Pervaporation im Bereich der Entwässerung von Lösungsmitteln. Viele Lösungsmittel bilden mit Wasser Azeotrope, die nur durch Einsatz von

Schleppmittel (Extraktivdestillation) oder durch Druckerhöhung (Zweidruckdestillation) getrennt werden können, was zu wesentlich höheren Kosten führt. Da die Pervaporation unabhängig vom Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht funktioniert, eignet sie sich zur Trennung von azeotropen Gemischen besonders gut.

Industrielle Anlagen mit hydrophilen Membranen wurden wie oben erwähnt bereits in Betrieb genommen /3/.

Eine andere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Kopplung von chemischer Reaktion mit Pervaporation, z.B. bei der Veresterung oder Kondensationsreaktionen. /5/

Sehr große Erwartungen werden im Bereich hydrophiler Membranen in die neuen anorganischen Membranen gesetzt. Diese Membranen bestehen aus einer keramischen Unterstruktur, auf der die aktive Schicht aus Zeolith-Kristallen aufgebracht ist. Sie erlauben eine wesentlich höhere Feedtemperatur bei gleichzeitig höherer Selektivität /13/.

Trennung von organischen Gemischen

Dieses Teilgebiet der Pervaporation befindet sich noch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium; die Membranen und Verfahren werden ausschließlich im Labormaßstab getestet.

Die Trennung von Aliphaten und Aromaten ist ein Gebiet, das naturgemäß die Raffinerien beschäftigt. Es wurden dabei verschiedene Membranen untersucht, so z.B. bei Exxon (/14/, /15/). An der RWTH Aachen lief ein Forschungsprojekt, in dem unter anderem die Abtrennung von Benzol aus Benzin erörtert wurde. /16/

Austrag von Organika aus wässrigen Lösungen

Die organophile Pervaporation ist Gegenstand vieler Untersuchungen. Es existiert eine breite Palette an vorgeschlagenen Membranmaterialien. Dies zeigt deutlich ein Problem der organophilen Pervaporation: Die große Vielfalt an Trennproblemen, die jeweils andere Substanzen als Zielgruppe haben, erzeugen eine unübersichtliche Menge an Materialien, die jeweils auf ein Trennproblem angepasst werden müssen. Im Unterschied dazu steht die hydrophile Pervaporation, bei der immer nur ein Stoff abgetrennt werden muss – Wasser.

Die Pervaporation bietet einen entscheidenden Vorteil bei Gemischen, in denen eine höhersiedende Komponente in kleinen Konzentrationen in Gemisch mit niedrig siedenden Komponenten abgetrennt werden soll – z.B. die Entfernung von Butanol oder Glykolether aus wässriger Lö-

sung; bei einer destillativen Trennung verdampft das Wasser bevorzugt. Daraus leiten Strathmann et al. eine Empfehlung für die Anwendung der Pervaporation ab: Entfernung von in Spuren vorhandener, hochsiedender und eventuell toxischer Lösungsmittel (chlorierte Kohlenwasserstoffe) aus Wasser, z.B. in der Abwasserreinigung /2/.

Als weiteres mögliches Anwendungsgebiet nennt Paul /1/ die schonende Trennung temperaturempfindlicher Stoffe unter anderem in der Biomedizin, so zum Beispiel in der natürlichen Wirkstoff-Extraktion bei der Medikamentenherstellung /17/. Dieselbe Problematik entsteht in der Lebensmittel- und Gewürzindustrie, wo thermolabile und gegen mechanische Einflüsse empfindliche Stoffe getrennt werden müssen. /17/ Die Entalkoholisierung von alkoholischen Getränken mittels Pervaporation liefert zusätzlich einen großen Rückhalt der Aromakomponenten im Retentat – nachgewiesen bei der Entalkoholisierung von Whisky /18/.

Ebenso wurde die Entfernung von Vanillin durch Peba-Membranen von Böddeker et al. untersucht und die Möglichkeit bestätigt, dass die Pervaporation direkt aus der Fermentationslösung möglich ist. /19/ Die Rückgewinnung von Aromastoffen war an der Lund Universität in Schweden ebenfalls Thema einer Arbeit /20/.

Die Pervaporation bietet aber auch Verbesserungen in bewährten Anwendungsgebieten durch Kombination mit herkömmlichen Verfahren. So wurde z.B. bei der Firma Byk Gulden, Singen, ein Verfahren zur Lösungsmittelrückgewinnung durch die Kombination von Adsorption mit organophiler Pervaporation untersucht. Dabei wurde neben dem Lösungsmittel Wasser auch organische Lösungsmittel und ihr Verhalten bei der Pervaporation erprobt. /6/

Bei einer Untersuchung der Kombination von Destillation und Pervaporation in der Pharmazeutischen Industrie zur Lösungsmittelrückgewinnung wurden PDMS-Membranen der Firma Wacker Chemie, Burghausen, in Hohlfasermodulen von X-Flow BV, Twente, mit Schichtdicken zwischen 2 und 5 μm eingesetzt. Dabei wurde bei der Pervaporation von Kamillenextrakt eine Selektivität zwischen 1,66 bis 3,3 erreicht. /21/

Die Anwendung des Verfahrens bei mit Wasser wenig mischbaren Komponenten, z.B. Anillin, legt eine Kopplung der Pervaporation mit einer Flüssigphasenseparation des Permeats nahe. /22/

Marin et al. /23/ schlagen eine fraktionierte Kondensation nach der Pervaporation vor, um ternäre Gemische aufzutrennen.

Ein eher seltener, aber nicht uninteressanter Einsatzfall der Pervaporation liegt in Zusammenhang mit der Spurenanalyse organischer Komponenten. Hier wird das Verfahren genutzt, um die Stoffe vor der Analyse aufzukonzentrieren. Die Vorteile sind die einfache Ankopplung an automatische Analysiereinheiten und die Präzisionserhöhung durch Reduzierung menschlicher Feh-

ler und damit verbunden ein reduzierter Reagenzienverbrauch und niedrige Analysenkosten. Die Pervaporation stellt hier eine Alternative zu Gasdiffusion, Destillation oder Headspace-Sampling als Probenvorbereitung dar (/24/, /25/). Unter anderem wird in diesem Zusammenhang auch die Pervaporation von Pestiziden angesprochen /26/.

Anwendung der Pervaporation zur Abwasserbehandlung

Die erste kommerzielle Anlage zur Abtrennung von Methylenchlorid aus kleinen Abwasserströmen wurde bereits eingeführt /14/.

Abbildung 6 zeigt eine Übersicht über Anwendungsgebiete und Konkurrenzverfahren zur Pervaporation bei der Abwasserbehandlung.

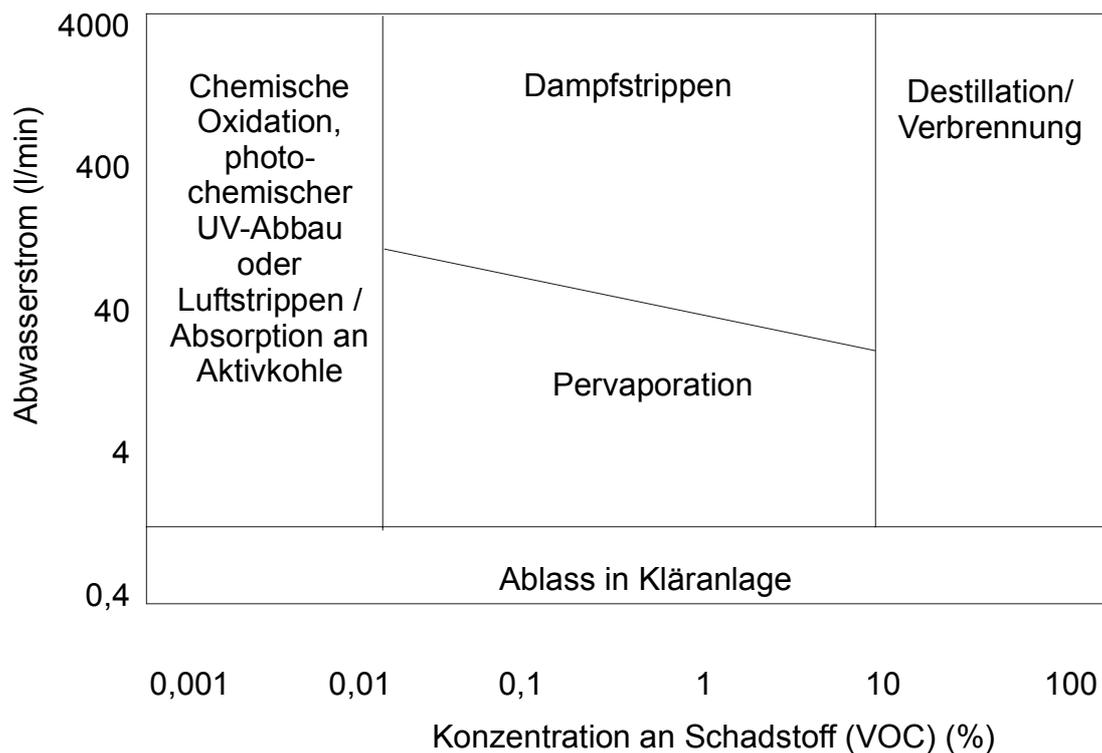


Abb. 6: Anwendungsgebiete und konkurrierende Verfahren zur Pervaporation in der Abwasserbehandlung (nach /14/)

Im Konzentrationsbereich zwischen 200 und 50.000 ppm ist das Dampfstrippen ein direkter Konkurrent zur Pervaporation, in Bereichen <100 ppm ist die UV-Oxidation oder das Luftstrip-

pen mit anschließender Aktivkohleadsorption günstiger. Allerdings muss bei letzterem berücksichtigt werden, dass die Aktivkohle wieder gereinigt werden muss und dadurch lediglich eine Verlagerung des Abfallproblems entsteht. Das Luftstrippen ist nur bei Verunreinigungen mit hoher Henry-Konstante möglich, da nur hier der Stoffübergang in die Gasphase groß genug ist. Bei der Behandlung von Grundwasser ist der Hauptbegrenzungsfaktor für das Luftstrippen das Fouling in der Kolonne durch Eisenoxidation oder Carbonat-Ablagerungen /27/

Liegt der Schadstoff in Konzentrationen über 5 Gew.-% vor, so ist die Destillation oder die Verbrennung das Verfahren der Wahl. Die Kosten für die Reinigung eines Abwasserstroms im mittleren Konzentrationsbereich steigen beim Dampfstrippen weniger stark an mit zunehmendem Feedstrom als bei der Pervaporation, d.h. die Pervaporation ist bei kleinen bis mittleren Abwasserströmen angebracht. Ein weiterer Vorteil der Pervaporation ist die niedrige Temperatur des Verfahrens. So können auch thermolabile Schadstoffe ohne Probleme abgetrennt werden. /14/

Zu dem Schluss, dass die Pervaporation in einer gesamten Ökobilanz ein umweltfreundlicheres Verfahren als das Dampfstrippen ist, kommen Romero-Hernandez et al. /28/ in ihrer kostenoptimierten und die gesamte Auswirkung auf die Umwelt betrachtenden Modellierung. Die technische Charakteristik der Pervaporation erlaubt eine bessere Reduzierung der Schadstoffe, allerdings sei das Verfahren bedingt durch die hohen Investitionskosten noch unrentabel.

Lipnizki et al /7/ nennen einen wesentlichen Vorteil beim Einsatz der Pervaporation in der Abwasserbehandlung: die Rückgewinnung des Schadstoffs und des Wassers bis zu einem Ausmaß, dass beide Ströme ohne weitere Behandlung wieder verwendet werden können, ohne zusätzliche Substanzen einsetzen zu müssen. Durch moderate Temperaturen und Drücke arbeitet die Pervaporation energiesparend. Besonders gefragt ist in diesem Zusammenhang der Einsatz in Hybrid-Prozessen.

Einen Vergleich mit konkurrierenden Verfahren bei der Reduzierung von 3 Gew.-% Phenol auf 5 ppm ergibt folgende Vor- und Nachteile:

- Biologischer Abbau:

Nachteil: Phenol wird nicht wiedergewonnen, hohe Verweilzeit in großen Tanks erforderlich

Vorteil: Abreinigung bis sehr geringe Konzentrationen (<1 ppm) möglich

- Adsorption an Aktivkohle: Kein direktes Recyceln von Phenol möglich, Regeneration erforderlich, Verlagerung des Abfallproblems in die Regeneration. Wird angewandt bei kleinen Strömen und/oder Phenolkonzentrationen.

- Verbrennung: Keine Wiederverwertung von Phenol möglich. Bei hohen Konzentrationen und/oder kleinen Strömen wirtschaftlich.
- Hybridprozess bestehend aus Pervaporation mit Adsorptionskolonne: Das Retentat wird in der Adsorptionskolonne nochmals gereinigt. Das Permeat erreicht die Mischungslücke und durch Phasenseparation wird reines Phenol zurückgewonnen.

Côté et al. /27/ empfehlen abschließend, weniger Energie in die Entwicklung neuer Membranmaterialien zu stecken, als vielmehr die heute verwendeten Module zu optimieren hinsichtlich ihrer hydrodynamischen Bedingungen. Einen ersten Schritt in diese Richtung wurde von Kühn /29/ an der TU Hamburg-Harburg gemacht. Dort wurde nach hydrodynamischen Berechnungen ein Gestaltungsvorschlag für ein optimales Modul entwickelt.

Die Pervaporation ist immer noch teurer als herkömmliche Verfahren, bietet aber Vorteile, die ihren Einsatz trotzdem wirtschaftlich rechtfertigen: kompakte Bauweise, kontinuierlicher Betrieb, kein Verbrauch von Ressourcen und die Möglichkeit der Rückgewinnung der organischen Komponenten /27/.

2.2 Photochemischer Schadstoffabbau

2.2.1 Einleitung

Der photochemische Schadstoffabbau ist eines der vielen Anwendungsgebiete der photochemischen Technologie. Sogenannte AOP (Advanced Oxidation Processes), in denen C-zentrierte Radikale durch die Photolyse organischer Schadstoffe oder durch deren Reaktion mit Hydroxylradikalen gebildet werden und in Verbindung mit molekularem Sauerstoff den oxidativen Schadstoffabbau einleiten, sind für Anwendungen auf dem Gebiet der Behandlung industrieller Abwässer und kontaminierter Grund- und Oberflächengewässer bis zur Industriereife entwickelt (Tabelle 1) /43/. Die Entwicklung ähnlicher photochemischer Prozesse in der Gasphase war hingegen lange Zeit durch Precursorprobleme einerseits und technische Probleme bei der Optimierung und Analyse andererseits erheblich erschwert (/44/-/48/).

Tab. 1 Radikal induzierte Oxidationsprozesse (Verfahren, die in der Gasphase verwendet werden können) /49/

Prozess	Effizienz	Spektralbereich	Entwicklungsstufe
H ₂ O ₂	l	---	---
H ₂ O ₂ / hν	h	UV-C	Produktion
H ₂ O ₂ / Katalysator	h	---	Produktion
H ₂ O ₂ / Katalysator / hν	h	UV-A / VIS	Pilot
O ₃	m	---	Produktion
O ₃ / hν	m	UV-C	Pilot
H ₂ O ₂ / O ₃	h	UV-C	Pilot
H ₂ O ₂ / O ₃ / hν	h	UV-C	Pilot
TiO ₂ / hν	l/m	UV-A	Pilot
UV-Photolyse		UV-C	Pilot
VUV-Photolyse	m	VUV	Forschung / Pilot

Mit der Entwicklung von Excimerstrahlern in der zweiten Hälfte der 80er Jahre ergab sich auch das Potenzial, quasi monochromatische Strahlung im Vakuum-Ultraviolett-Spektralbereich (VUV) im präparativen Maßstab zu nutzen. Die VUV-Photochemie erlaubt, Hydroxylradikale und Sauerstoffatome in der Gasphase ohne Zusatz von Precursoren zu generieren, um einen effizienten oxidativen Abbau organischer Schad- und/oder Geruchsstoffe einzuleiten.

2.2.2 VUV-photochemisch initiierte Oxidation

Ähnlich der Sonnenlicht-getriebenen Prozesse in der Chemosphäre (10 und 150 km Höhe), kann die von Xe-Excimer-Lichtquellen emittierte Strahlung molekularen Sauerstoff zu Sauerstoffatomen homolysieren (Reaktion (1)) und Hydroxylradikale aus Wasser generieren (Reaktion (2)). HO-Radikale entstehen auch bei der Reaktion von O(¹D) Atomen und Wasser (Reaktion (3)).



Die durch UV-Strahlung des Wellenlängenbereiches 175-242 nm eingeleitete Photodissoziation von O₂ (Reaktion (1)) führt in der Folge zur Bildung von Ozon (Reaktion (4)).

Ein photochemischer oxidativer Abbauprozess besteht aus drei Stufen:

- **Initiierung:** In diesem Reaktionsschritt werden die Primärradikale gebildet, die durch Reaktion mit dem Schadstoffmolekül den oxidativen Abbau einleiten. Bei den AOP sind dies in der Regel Hydroxylradikale, die photochemisch, katalytisch oder photokatalytisch generiert werden.
- **Kettenstart:** Die Reaktionssequenz des oxidativen Abbaus beginnt mit der Reaktion der Hydroxylradikale mit dem organischen Substrat. In der Regel sind dies Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen oder Additionen an π-Systeme. Dabei entstehen C-zentrierte Radikale, die mit molekularem Sauerstoff zu Peroxylradikalen weiter reagieren.

Kettenfortpflanzung: In dieser Reaktionssequenz reagieren Peroxylradikale zu (Hydro)Peroxiden, die durch thermischen Zerfall wiederum hochreaktive Intermediate (z.B. Hydroxylradikale) freisetzen. In Anwesenheit von molekularem Sauerstoff führt diese Reaktionsse-

quenz über mehrere Oxidationsschritte schließlich zur Mineralisierung des organisch gebundenen Kohlenstoffs.

2.2.3 VUV Strahlungsquellen

Dank verbesserter Herstellungsverfahren von synthetischem Quarz konnte die VUV-Strahlertechnologie deutlich verbessert werden */80/*. Synthetisches Quarz ist praktisch metall-, OH- und luftblasenfrei und besitzt geringste paramagnetische Verunreinigungen. Eine vergleichbar hohe Transmission im VUV-Bereich bis zu 140 nm lässt sich mit keinem anderen Glasmaterial erreichen. Die Verwendung von synthetischem Quarz ist dort angezeigt, wo vor allem geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten und hohe Temperaturfestigkeit gefordert werden.

Für die VUV-Photochemie im präparativen Maßstab waren über viele Jahre nur Quecksilber-Niederdrucklampen (Lumineszenzeffizienz bei 185 nm < 5%) mit sehr limitiertem technischen Potenzial im Einsatz. Die Anregung vieler Edel- und Molekulargase führt bei niedrigem Druck zu Resonanzlinien (z.B. Kr*: 116 nm, O₂*: 130 nm, Xe*: 146 nm) und bei höherem Druck zur Emission des ersten bzw. zweiten Kontinuums im VUV-Bereich (Kr₂*: 146 nm, Xe₂*: 172 nm) *(/51/-/55/)*, das für Vakuum-UV-Strahlungsquellen eingesetzt werden kann. Die angeregten Zustände werden in der Regel mittels hochenergetischen Elektronen generiert. Mittels plasmachemischer Prozesse (in z. B. Korona-, Radiofrequenz-, Barriereentladungen) gelingt es, auch Komponenten gasförmiger Bestrahlungsgemische (O₂, H₂O oder VOCs) ohne Verwendung von Strahlungsquellen anzuregen und oxidative Abbauprozesse zu initiieren *(/56/-/61/)*.

2.2.4 Primäre thermische Reaktionen bei VUV-photochemisch initiierten Abbauprozessen in der Gasphase

Unter diesem Begriff sollen hier jene Reaktionen diskutiert werden, die unmittelbar durch die in Abschnitt 2.2.2 erwähnten atomaren oder radikalischen Intermediären ausgelöst werden.

Molekularer Sauerstoff kann meist über einen Sensibilisierungsschritt von Triplett-Grundzustand ($^3\text{O}_2$) zum ersten angeregten Singulett-Zustand ($^1\text{O}_2$ $^1\Delta_g$) angeregt werden und benötigt dazu eine Anregungsenergie von lediglich $22,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Damit ist O_2 das weitaus wichtigste Energie-Akzeptormolekül (quencher) und spielt vor allem in der Photobiologie eine sehr wichtige Rolle.

Die Reaktivität von molekularem Sauerstoff im Grundzustand ist meist zu ungenügend, um Reaktionen (z.B. Wasserstoffabstraktion (Reaktion (5)) mit organischen Molekülen einzugehen. In der Technik werden derartige Oxidationsprozesse durch Zugabe von Katalysatoren und Anwendung hoher Temperaturen erzwungen. Andererseits sind Additionsreaktionen von molekularem Sauerstoff an C-zentrierte Radikale (Reaktion (6)) sehr schnell, und viele oxidativen Kettenreaktionen können mit freien organischen Radikale gestartet werden, wobei die durch Reaktion (6) generierten Peroxylradikale eine Schlüsselrolle einnehmen. Diese Reaktion ist für einen effizienten Abbau organischer Stoffe unerlässlich, und bei der Optimierung derartiger Prozesse sind die Reaktionsparameter dieser Reaktion von primärem Interesse.



Die Anregung von molekularem Sauerstoff im VUV-Spektralbereich (Abb. 7) führt zur Homolyse des Moleküls und damit zur Generierung von atomarem Sauerstoff.

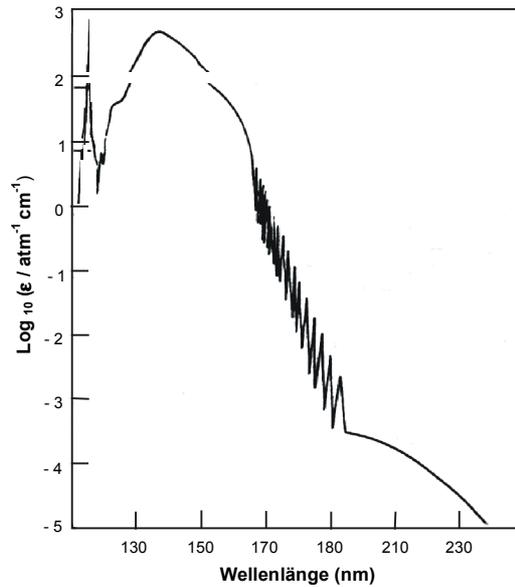
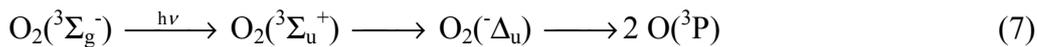
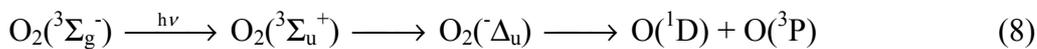


Abb. 7: Absorptionsspektrum molekularen Sauerstoffs /74/

Für den genauen Wert des Absorptionsquerschnitts von O_2 sowie seine Temperaturabhängigkeit wird auf die Literatur verwiesen (/67/, /68/, /69/). Durch Photolyse von O_2 im Schumann-Runge-Spektralbereich (1759-1950 Å) werden Sauerstoffatome im Grundzustand generiert (Reaktion (7)), wobei die Quantenausbeute ($\Phi_{O(^3P)}$) 2 beträgt.



Die Schumann-Runge-Banden konvergieren zwischen 1300-1759 Å zu einem Kontinuum. In diesem Spektralbereich führt die Photolyse von O_2 zu atomarem Sauerstoff im ersten angeregten Zustand (Reaktion (8)).



Bei einer Anregungswellenlänge um 172 nm werden somit Sauerstoffatome im Grundzustand als auch im ersten elektronisch angeregten Zustand gebildet. Beide initiieren den oxidativen Abbau von organischen Molekülen, doch führen die beiden Spezies nicht über die gleichen Reaktionswege.

Atomarer Sauerstoff besitzt in der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$ die stabilste mögliche Verteilung der 8 Elektronen. Diese Konfiguration umfasst drei mögliche elektronische Zustände $O(^3P)$, $O(^1D)$ und $O(^1S)$, von denen gemäß der Hund'schen Regel der Triplettzustand 3P die geringste Energie besitzt. $O(^1D)$ ist der erste angeregte Zustand, gefolgt von $O(^1S)$. Die Anwesenheit von zwei ungepaarten Elektronen geben den $O(^3P)$ Atomen zwei mögliche Bindungsstellen. Als Reagens für eine Wasserstoffabstraktionsreaktion (Reaktion (9)) mit organischem Substrat ist entscheidend, dass die OH-Bindung stärker ist als die CH-Bindung. Reaktionen von $O(^3P)$ mit Molekülen, die einen Singulett-Grundzustand besitzen, führen in den meisten Fällen zu Produkten im Singulettzustand. Solche Additionsreaktionen (Reaktion (10)) können mit $O(^3P)$ nicht in einem Schritt stattfinden oder neigen dazu, langsam abzulaufen, da das Prinzip der Spinerhaltung nicht erfüllt wird. Im Vergleich zu $O(^3P)$ ist $O(^1D)$ wegen des freien $2p$ Orbitals ein Elektrophil und zeigt für Additionsreaktionen (10) eine höhere Reaktivität.



Die Deaktivierung von $O(^1D)$ zu $O(^3P)$ wird durch steigenden Druck, d.h. durch Stöße mit molekularem Sauerstoff, Stickstoff oder CO_2 gefördert (/70/, /71/, /72/). Kinetische Daten für die Desaktivierung von $O(^1D)$ mit H_2O , H_2 , NO , N_2O , sind nicht bekannt.

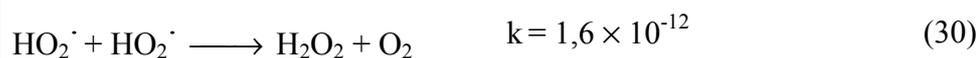
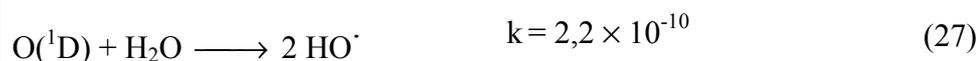
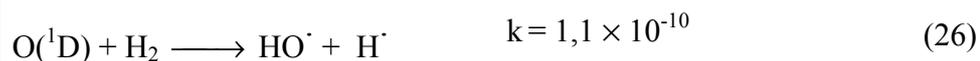
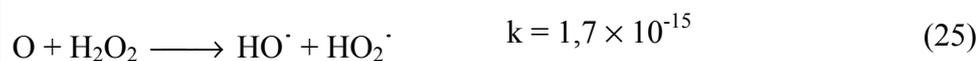
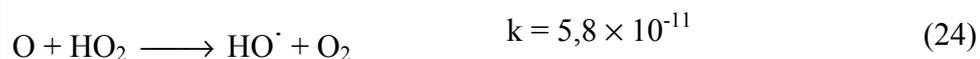
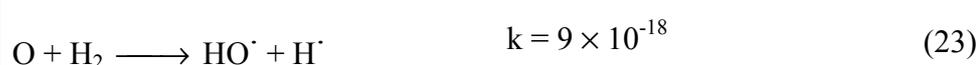
Die Quantenausbeute der photochemischen *Wasserhomolyse* (Φ_{H_2O} , Reaktion (2)) beträgt im Bereich der Anregungswellenlängen zwischen 170 und 190 nm 1,0 (/73/-/75/). Die VUV-Photolyse von gasförmigen Wasser hat damit im Vergleich zur gleichen Reaktion in kondensierter Phase eine bessere Quantenausbeute. Dies ist wahrscheinlich auf die Geschwindigkeit der Rekombination der generierten Radikale zurückzuführen, die in kondensierter Phase effizienter ist und damit z.B. für die Anregung bei 172 nm eine Quantenausbeute der Produktion von HO-Radikalen ($\Phi_{HO\cdot}$) von lediglich 0,43 zulässt. Bei der VUV-Photolyse in der Gasphase ist für maximale Effizienz auf vollständige Absorption der einfallenden Strahlung zu achten, weil der Absorptionsquerschnitt in der Gasphase kleiner ist als in der kondensierten Phase /76/.

In Abwesenheit von molekularem Sauerstoff ist die Produktion von molekularem Wasserstoff die effizienteste Reaktion der in Reaktion (2) generierten Wasserstoffatome.

Die Kenntnis der Primärreaktionen von O_2 und H_2O erlauben, die in O_2/H_2O -Gemischen ablaufenden Reaktionssequenzen trotz erhöhter Komplexität besser zu verstehen und auch semi-quantitativ zu beschreiben. Da Gemische von O_2 und H_2O auch in der Chemosphäre auftreten, können viele der kinetischen Parameter (Tabelle 2) in beiden Systemen angewendet werden.

Tab. 2: Wichtige Reaktionen im System O_2/H_2O

Reaktionen	k^{298} ($\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
$\text{HO}^\cdot + \text{H}^\cdot + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$		(11)
$\text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{M}$		(12)
$\text{H}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$k = 5,6 \times 10^{-12}$	(13)
$\quad \quad \quad \longrightarrow 2 \text{HO}^\cdot$	$k = 7,2 \times 10^{-11}$	(14)
$\quad \quad \quad \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$k = 6,2 \times 10^{-12}$	(15)
$\text{HO}^\cdot + \text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}^\cdot$	$k = 3,3 \times 10^{-11}$	(16)
$\text{HO}^\cdot + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\cdot$	$k = 6,7 \times 10^{-15}$	(17)
$\text{HO}^\cdot + \text{HO}^\cdot + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_\infty = 3 \times 10^{-11}$	(18)
$\text{HO}^\cdot + \text{HO}^\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$k = 1,9 \times 10^{-12}$	(19)
$\text{HO}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 1,1 \times 10^{-10}$	(20)
$\text{HO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$	$k = 1,7 \times 10^{-12}$	(21)
$\text{H}^\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{M}$	$k_\infty = 7,5 \times 10^{-11}$	(22)



VUV-Strahlung kann je nach Anfangskonzentration von O_2 und/oder H_2O absorbiert werden. Wenn das $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ Konzentrationsverhältnis gleich dem Verhältnis der entsprechenden Absorptionsquerschnitte (6,8) gewählt wird, so werden von jedem Stoff 50% der einfallenden Strahlung absorbiert. In diesem Fall werden durch die Photolyse von molekularem Sauerstoff und Wasser $\text{O}({}^3\text{P})$, $\text{O}({}^1\text{D})$ primäre HO- und H-Radikale gebildet. Wird die Konzentration von H_2O in einer praxisnahen Annahme so klein gewählt, dass O_2 die gesamte Strahlung absorbiert, so werden $\text{O}({}^3\text{P})$ und $\text{O}({}^1\text{D})$ den oxidativen Abbau von ebenfalls anwesendem organischem Substrat initiieren. Wegen der schnellen Deaktivierung von $\text{O}({}^1\text{D})$ unter Normaldruck kommt dabei $\text{O}({}^3\text{P})$ größere Bedeutung zu. $\text{O}({}^3\text{P})$ reagiert mit organischen Verbindungen durch Wasserstoffabstraktion (Reaktion (9)) oder durch Addition an ungesättigte Verbindungen (Reaktion 10) (/77/-/79/). Wie bereits erwähnt, addiert $\text{O}({}^3\text{P})$ schnell an Allylradikale (/80/-/82/). Eine Reaktion von $\text{O}({}^3\text{P})$ mit H_2O ist nicht bekannt.

Hingegen hat schon Taube die Reaktion von Ozon mit Wasser unter UV- und VIS-Strahlung untersucht /83/, die aber scheinbar nur unter UV-Strahlung H_2O_2 erzeugt, d.h. unter Strahlungs-

bedingungen, wo O_3 zu O_2 und $O(^1D)$ photolysiert wird (Reaktion (31)). Bei Wellenlängen im UV-B-Spektralbereich photolysiert O_3 unter Bildung von O_2 und $O(^3P)$, doch kann die Produktion von Wasserstoffperoxid nicht mehr beobachtet werden. Aus diesen Resultaten darf geschlossen werden, dass $O(^3P)$ mit H_2O nicht reagiert, und, bezogen auf die vorliegende Arbeit, ist zu erwarten, dass kleine Mengen von H_2O die Anfangskinetik des über die VUV-Photolyse von O_2 initiierten Oxidationsprozesses nicht beeinflussen sollten.

Die Reaktion von $O(^1D)$ mit Wasser ist hingegen bekannt, sie führt zur Generierung von HO-Radikalen und ist unter experimentellen Bedingungen mit relativ hohen H_2O -Konzentrationen von großer Bedeutung, um für einen effizienten Abbauprozess die HO-induzierte Produktion organischer Radikale möglichst zu beschleunigen. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (27) mit jener der Quenchreaktion (32) (Tabelle 3) zeigt, dass die Wasserkonzentration um mindestens einen Faktor 100 größer sein müsste als die Konzentration des inaktiven Gases M, um eine bedeutsame sekundäre HO-Bildung zu erreichen. Solche Arbeitsbedingungen sind schwierig, wenn nicht unmöglich zu erreichen, da die Anwesenheit von Sauerstoff unbedingt notwendig ist, um eine vollständige Oxidation durchführen zu können. Aus diesem Grund ist der Anteil an sekundären HO-Radikalen sehr oft vernachlässigbar.

Tab. 3: Interaktionen zwischen $O(^1D)$ und den Hauptkomponenten der VUV-Wasserphotolyse

$O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2 HO^\cdot$ $k = 2,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(27)
$O(^1D) + M (O_2, N_2, \text{Luft}) \longrightarrow O(^3P) + M$	
$k (O_2) = 4,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(32)
$k (N_2) = 2,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(33)
$k (\text{Luft}) = 2,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(34)
$O(^1D) + HO^\cdot \longrightarrow O_2 + H^\cdot$ $k = 3,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(35)

2.2.5 Beschränkungen der VUV-Prozesse

VUV-Prozesse können in kondensierter und in gasförmiger Phase eingesetzt werden. In den letzten Jahre wurden verschiedene organische Modellschadstoffe mit dem VUV-Verfahren abgebaut, und insbesondere am Lehrstuhl für Umweltmesstechnik wurden mechanistische Details der verschiedenen Prozessschritte untersucht (*/54/, /65/, /66/, /84/, /85/*). Die bisherigen Ergebnisse deuten allerdings darauf hin, dass die VUV-photochemisch initiierte Schadstoffoxidation in wässriger Lösung eine zu geringe Effizienz besitzt, um größere Volumenflüsse ($> 10 \text{ m}^3/\text{Tag}$) behandeln zu können. Diese Limitierung ist eine Folge des diffusionskontrollierten Abbauprozesses, der nur durch Kombination mit Verfahren, die eine starke Erhöhung der lokalen Konzentration von gelöstem molekularem Sauerstoff ermöglichen, verbessert werden kann.

3 Verfahrenbeschreibung und Auslegungsgrundlagen

Das hier vorgestellte Verfahren besteht im wesentlichen aus zwei Teilschritten. Im ersten Schritt wird der abzutrennende Stoff aus der wässrigen Phase mittels Pervaporation durch eine Membran abgezogen und in der Gasphase angereichert. Im zweiten Schritt kommt es zu einer vollständigen Mineralisierung der Schadstoffkomponenten im Photoreaktor.

Die Besonderheit des Verfahrens liegt darin, dass der Photoreaktor die Schadstoffe in der Gasphase abbaut, wo der Prozess energieeffizienter ist als in der flüssigen Phase. Für ein optimales Arbeiten benötigt der Photoreaktor ein an Schadstoff hoch angereichertes Dampfgemisch. Ein klassisches Verfahren zur Überführung von Schadstoffen in die Dampfphase ist das Strippen des verunreinigten Abwassers mit Frischdampf oder Inertgas. Dieses Verfahren ist jedoch z.B. bei schwerflüchtigen Stoffen zu aufwendig, da der Dampfverbrauch in ähnlicher Größenordnung liegt wie der zu reinigende Flüssigkeitsstrom.

Ein weiteres, herkömmlich genutztes Verfahren, Schadstoffe aus Wasser zu entfernen, ist die Adsorption an Aktivkohle. Die Adsorption der Schadstoffe verläuft dabei sehr effizient, allerdings wirft die Regenerierung der Aktivkohle Probleme auf, da sie aufgrund irreversibler Adsorption nicht vollständig möglich ist und nach einiger Zeit die Aktivkohle als Sondermüll entsorgt werden muss. Eine Kombination der Aktivkohle-Adsorption mit dem photochemischen Schadstoffabbau durch Dampfrenewierung der Aktivkohle ist also nicht wirtschaftlich. Darüber hinaus wird die Desorption mit Dampf bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, was bei thermolabilen Schadstoffen zu Problemen führen kann.

Durch die Pervaporation ist es möglich, die Schadstoffe, die im Abwasser in geringer Konzentration vorliegen, in ausreichend hoher Konzentration in die Gasphase zu überführen. Zusätzlich läuft der Prozess bei moderaten Temperaturen ab (50 - 80 °C).

Das Prinzip der Pervaporation ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Es handelt sich bei der Pervaporation um das Verdampfen eines Gemisches durch eine Löslichkeitsmembran bei gleichzeitiger Anreicherung der abzutrennenden Komponente.

Eine Löslichkeitsmembran besteht im Gegensatz zu einer Filtrationsmembran aus einer dichten, porenfreien Polymerschicht. In der Polymerschicht löst sich der abzutrennende Stoff und ein Teil des Lösungsmittels. Die Stoffe diffundieren durch die dichte Polymerschicht und verdampfen auf der Rückseite der Membran. Aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten der Komponenten in der Polymerschicht findet eine Auftrennung des Gemisches statt.

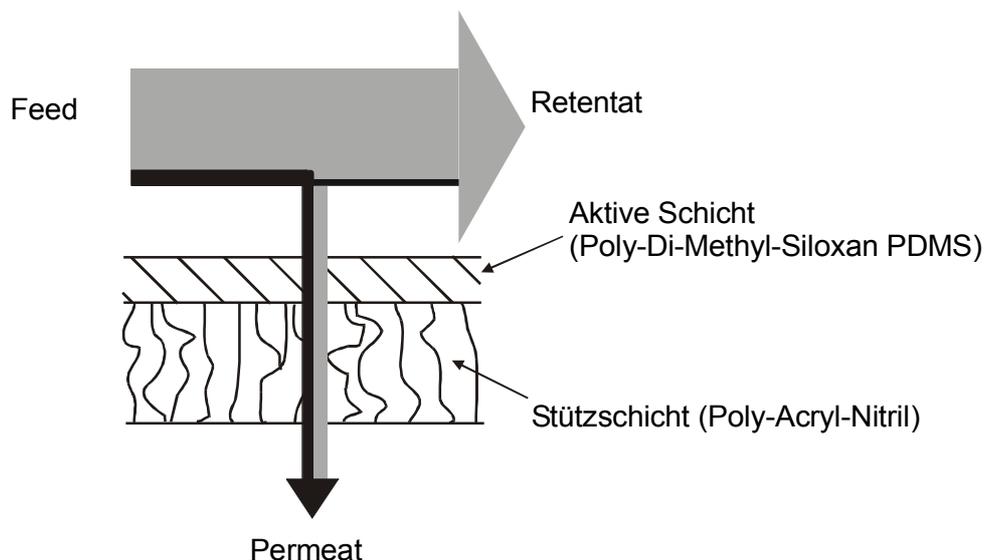


Abb. 8: Pervaporation durch eine Kompositmembran

Die hier verwendete Membran ist eine sogenannte Kompositmembran; sie besteht aus zwei Schichten: eine nur 10 µm dicke aktive Schicht ist dem Feedstrom zugewandt. Sie besteht aus Poly-Di-Methyl-Siloxan (PDMS), ein Polymer, das bevorzugt organische Stoffe löst. Um die aktive Schicht mechanisch zu unterstützen, ist unter ihr eine poröse Stützstruktur angebracht. Die Poren der Unterstruktur sind so groß, dass sie auf die Diffusion der Komponenten nur geringen Einfluss haben.

Das kontaminierte Wasser, der Feedstrom, fließt über die Membran. Ein Teil des Wassers und des Schadstoffes permeiert durch die Membran (der Permeatstrom) und die an Schadstoff verarmte Lösung, das Retentat, wird abgeführt. Auf der Rückseite der Membran, der Permeatseite, wird das dampfförmige Permeat abgezogen. Voraussetzung für einen Stofftransport ist ein treibendes Konzentrationsgefälle, d.h. der Partialdruck des Stoffes i im Feed p_i^F muss größer sein als der Partialdruck des Stoffes auf der Permeatseite p_i^P .

$$p_i^P < p_i^F \quad (1)$$

Es gilt auf der Feedseite das Raoult'sche Gesetz mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i , dem Molanteil x_i und dem Satttdampfdruck von i $p_{ois}(T)$:

$$p_i^F = \gamma_i x_i p_{ois}(T) \quad (2)$$

Auf der Permeatseite berechnet sich der Partialdruck des Stoffes i mit dem Molanteil von i in der Gasphase y_i und dem Permeatdruck p_P zu

$$p_i^P = y_i p_P \quad (3)$$

Die Absenkung des Partialdruckes auf der Permeatseite lässt sich durch Anlegen eines Vakuums hervorrufen oder durch das Spülen der Membranrückseite mit einem Inertgas. In letzterem Falle verringert sich die Konzentration von i in der Gasphase (y_i), während beim Anlegen eines Vakuums sich der Permeatdruck selbst ändert (p_P).

Es ergibt sich damit für den Permeatdruck als Bedingung zur Pervaporation eines Stoffes i :

$$p_P < \gamma_i p_{ois}(T) \frac{x_i}{y_i} \quad (4)$$

Bemerkenswert ist hier, dass eine hohe Anreicherung – d.h. $y_i \gg x_i$ – einen geringen Permeatdruck bedingt. Zum Betrieb einer technischen Anlage ist eine zu hohe Anreicherung, also eine zu hohe Selektivität der Membran, demzufolge nicht anstrebenswert, da ein zu tiefes Vakuum einerseits sehr hohe Betriebskosten zur Vakuumerzeugung verursachen und andererseits bei der Kondensation des Permeats Kühlmitteltemperaturen unter 0°C erfordern würde. Beeinflussen lässt sich die Selektivität durch die Dicke der aktiven Schicht /30/. Je dicker die aktive Schicht,

desto höher ist die Selektivität der Membran. Gleichzeitig verringert sich der Permeatstrom, da der Stofftransportwiderstand größer wird. Um technisch akzeptable Permeatflüsse zu erreichen, setzt man Membranen mit aktiven Schichten von ca. 3-10 µm Dicke ein.

Zur Charakterisierung einer Membran wird in der Literatur der Anreicherungsfaktor β definiert [9]. Die Beziehung für den Anreicherungsfaktor β_i einer Komponente i , deren Massenbrüche im Rohgemisch $\xi_{i,F}$ und Permeat $\xi_{i,P}$ bekannt sind, lautet wie folgt:

$$\beta_i = \frac{\xi_{i,P}}{\xi_{i,F}} \quad (5)$$

Neben dem Anreicherungsfaktor kann man die Selektivität einer Membran auch über den Trennfaktor α definieren.

$$\alpha_{i,j} = \frac{\xi_{i,P} \xi_{j,F}}{\xi_{i,F} \xi_{j,P}} \quad (6)$$

Der Trennfaktor ist so definiert, dass α immer > 1 ist. Anreicherungsfaktor und Trennfaktor lassen sich nach folgender Beziehung ineinander umrechnen:

$$\beta_i = \frac{\alpha_{i,j}}{1 + (\alpha_{i,j} - 1) \xi_{i,F}} \quad (7)$$

Ein weiteres wichtiges Kriterium für das Membranverhalten ist der transmembrane Fluss TMF. Er beschreibt die Stoffstromdichte der übertretenden Komponenten, d.h. die Menge an betrachteter Komponente, die pro Zeit und Membranfläche dampfförmig in das Permeat übergeht.

Im Photoreaktor werden die gasförmigen Schadstoffe durch Bestrahlen mit Licht einer definierten Wellenlänge abgebaut. Die Zersetzung wird initialisiert durch die Bildung von Sauerstoff- und Hydroxyl-Radikalen (vgl. Kap. 2.2) und läuft über mehrere Zwischenschritte bis zur vollständigen Umsetzung des Schadstoffes in Wasser, CO₂ und Salzsäure (beim Einsatz chlorhaltiger Stoffe).

Bei der in dieser Arbeit eingesetzten Strahlungsquelle handelt sich um eine Xe-Excimer-Lichtquelle, deren Betriebsprinzip auf einer durch ein Dielektrikum behinderten Entladung be-

ruht, wie sie für die Ozonerzeugung seit langem bekannt ist und auch genutzt wird. Das Funktionsprinzip der Excimer-Lichtquellen wurde in zahlreichen Arbeiten beschrieben (/54/-/66/). Der Basisaufbau besteht aus einem Entladungsraum mit Gasfüllung (z.B. Xe), der von zwei transparenten Dielektrika (z.B. zwei konzentrische Suprasilrohre) und zwei Elektroden auf den Aussen-seiten der Anordnung umgeben ist. Bei den mittels dielektrisch behinderter Entladung generierten Excimeren oder Exciplexen handelt es sich um atomare oder molekulare Komplexe im elektronisch angeregten Zustand. Diese Komplexe besitzen eine sehr geringe Lebensdauer (< 100 ns) und keinen stabilen Grundzustand. Der Zerfall dieser elektronisch angeregten Komplexe die entsprechenden Komponenten im Grundzustand ist von einer spontanen Emission begleitet, deren spektrale Eigenschaften der Energiedifferenz zwischen den Energiehyperflächen von angeregtem Zustand und Grundzustand des Systems am Minimum der ersteren entspricht (vertikaler Übergang). Obwohl Xe-Excimere in diesem ersten elektronisch angeregten Zustand auch über höher angeregte Atome, Ionen und Dimere erzeugt werden können, wird eine höhere Strahlungseffizienz erreicht, wenn die Besetzung dieses Zustands über angeregte Xenonatome erfolgt. In der hier vorliegenden Arbeit wird dies durch eine Entladungsanordnung mit sinusförmiger Wechselspannung, einer Amplitude von ca. 5 kV und einer Frequenz von 120 bis 180 kHz erreicht. Das Emissionsspektrum der Xe-Excimer-Lichtquelle kann als quasi-monochromatisch bezeichnet werden, die spektrale Verteilung ist hauptsächlich eine Funktion des Betriebsdrucks (Abb. 9).

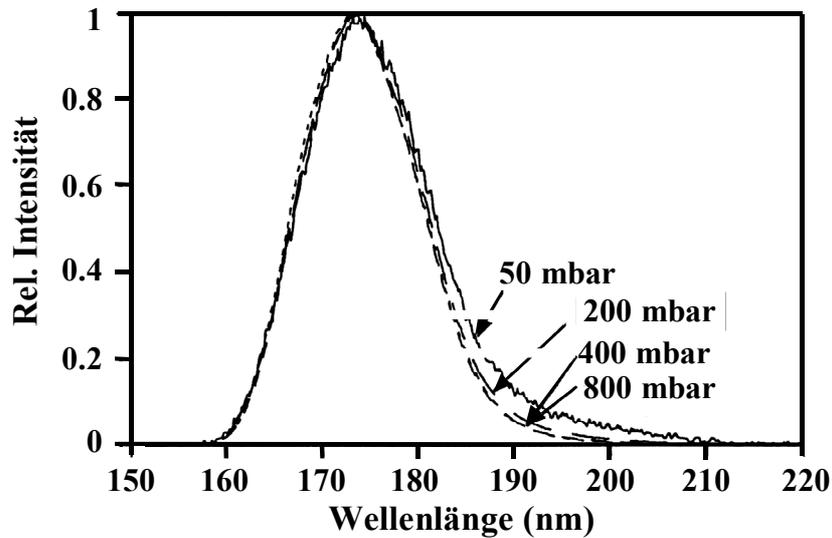


Abb. 9: Emissionsspektren einer Xe-Excimer-Lichtquelle in Abhängigkeit vom Betriebsdruck

Abbildung 10 zeigt schematisch einen annularen Photoreaktor mit vergrößertem Reaktionsraum. Der Reaktorraum kann in zwei Zonen unterteilt werden. Das *bestrahlte Reaktionsvolumen* ist der Raum, in dem die von der Lichtquelle erzeugte VUV-Strahlung vollständig absorbiert und die Primärradikale gebildet werden. Im Gegensatz zur kondensierten wässrigen Phase, in der die Weite dieser absorbierenden annularen Schicht durch den Absorptionsquerschnitt des Wasser vorgegeben ist, ist die Eindringtiefe der VUV-Strahlung in der Gasphase von der Anfangskonzentration und den Arbeitsbedingungen abhängig. So wäre z. B. in kondensierter wässriger Phase das bestrahlte Volumen nur knapp 40 μm breit; in der Gasphase variiert die Breite bei Normaldruck zwischen 600 μm (100% Wasserdampf) und 2,85 cm (100% O_2). Der *unbestrahlte, sekundäre Reaktionsraum* umfasst den weitaus größeren Teil des Gesamtvolumens des Photoreaktors, in dem die thermischen Reaktionen ablaufen, die durch Radikale von genügend langer Lebensdauer initiiert werden, um den primären, bestrahlten Reaktionsraum verlassen zu können.

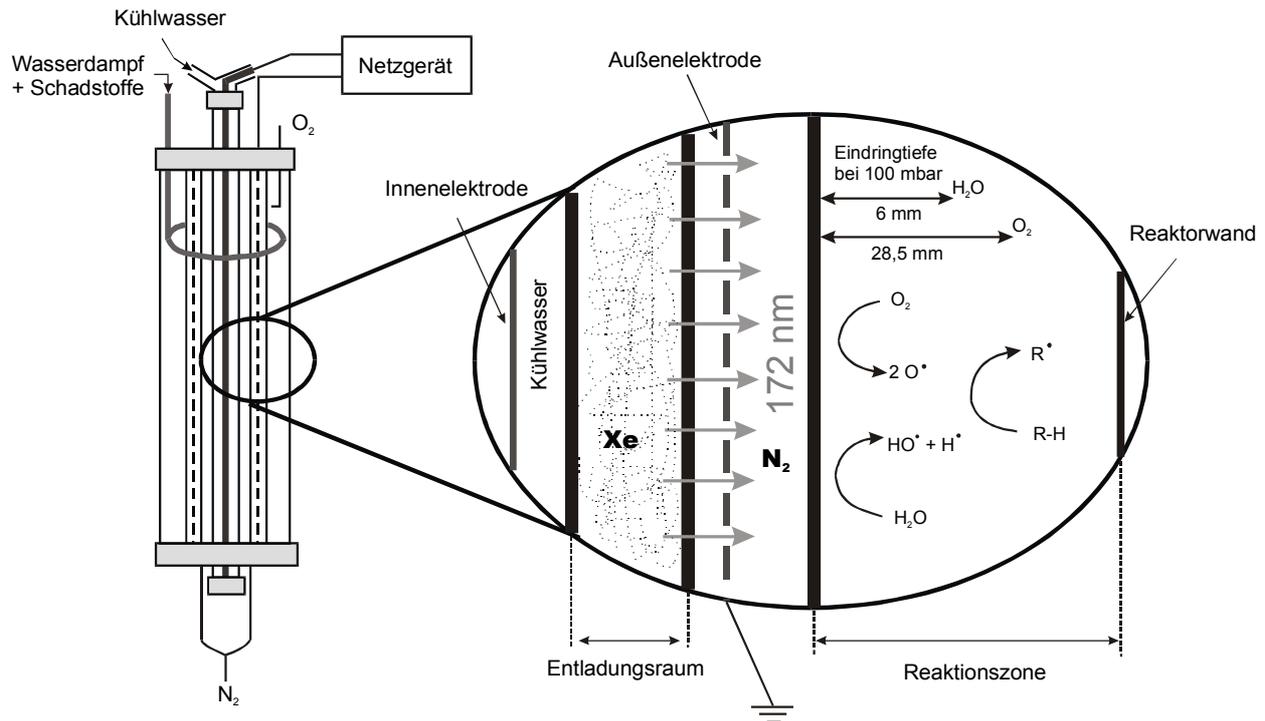


Abb. 10: Schema eines typischen annularen Photorektors mit vergrößerter photochemischer Reaktionszone (bestrahltes Reaktorvolumen)

Die im bestrahlten Reaktionsraum erzeugten Atome und Radikale haben eine sehr kurze Lebensdauer und können trotz relativ hoher Molekulargeschwindigkeit aber kleiner mittlerer freie Weglänge zwischen zwei Stößen den primären Bereich nicht verlassen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Schadstoffoxidation ist aber im sekundären Reaktionsschritt von den im primären Bereich herrschenden lokalen Konzentrationen von O_2 und organischem Substrat und damit von der Diffusion dieser beiden Spezies in den primären Reaktionsraum abhängig. Im Vergleich zur VUV-Photolyse in kondensierter wässriger Phase ist das Verfahren in der Gasphase begünstigt, weil

- die Breite des primären Reaktionsraum deutlich größer ist und anderen Reaktionsbedingungen angepasst werden kann, und
- die Diffusionskoeffizienten von Gasen um einen Faktor 10^4 größer sind als jene von Flüssigkeiten.

4 Experimentelle Untersuchungen

Die beiden Teilschritte Pervaporation und photochemischer Schadstoffabbau wurden zunächst in den Instituten an Laborapparaturen untersucht. Die Ergebnisse dienten zur Auslegung der Pilotanlage hinsichtlich der Membranfläche und der Leistung des Photoreaktors. Anschließend wurden an einer Pilotanlage Versuche im halbtechnischen Maßstab durchgeführt.

Im folgenden wird zunächst auf die Ergebnisse der Pervaporation an Laboranlage und Pilotanlage eingegangen, danach der photochemische Abbau der Schadstoffe im Photoreaktor beschrieben. Ein Zusammenwirken der beiden Verfahrensschritte in der Pilotanlage beendet dieses Kapitel.

4.1 Modellsubstanzen und Analysemethoden

a) Tetrahydrofuran (THF)

Tetrahydrofuran gehört zur Gruppe der Ether. Es ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Grund dafür ist die Tatsache, dass das einsame Elektronenpaar des Sauerstoffs sehr leicht für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung steht. Seine kompakte Struktur erlaubt eine wirksame Van-der-Waals – Anziehung zwischen den Molekülen /34/.

Aufgrund ihrer Reaktionsträgheit sind Ether allgemein sehr inert gegenüber anderen Chemikalien. Dies verbunden mit ausgezeichneten Lösungseigenschaften sowohl in wässrigen als auch organischen Lösungen machen sie als Lösungsmittel wertvoll.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten sicherheitstechnischen Kenndaten und physikalischen Eigenschaften befindet sich im Anhang.

Die Herstellkapazität für THF betrug 1992 weltweit ca. 200 000 Tonnen, wovon der größte Teil in den USA, Japan und Westeuropa erzeugt wurde /35/. Es dient bei der Herstellung vieler Hochpolymere wie PVC, Kautschuk und Buna S als Lösungsmittel.

Analysen

Die Analysen der THF-Proben wurden mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett-Packard, Modell 5890 Series II durchgeführt. Eine geeignete Methode wurde durch Voranalysen ermittelt. Das Gerät ist mit einer Kapillarsäule und einem Flammenionisationsdetektor ausgestattet. Die Probenaufgabe erfolgt entweder über eine manuelle Einspritzung durch ein Septum für flüssige Proben oder über ein Sechswegenventil für gasförmige Proben. Die THF-Proben wurden ausschließlich manuell mit einer Spritze injiziert.

Um eine bessere Genauigkeit der Analyse der flüssigen Proben zu erreichen, wurde ein sogenannter interner Standard (IS) verwendet. Dazu wurde der zu analysierenden Probe eine genau bestimmte Menge Isopropanol zugegeben.

Zuerst wird mit Hilfe mehrerer Kalibrierungsproben das Flächenverhältnis zwischen dem THF - Peak und IS - Peak berechnet. Dieser Wert wird als Response-Faktor RF bezeichnet:

$$RF_i = \frac{\text{Fläche IS} \cdot \text{Menge i}}{\text{Fläche i} \cdot \text{Menge IS}}$$

Die Versuchsproben werden anschließend analysiert und über die ermittelten Flächen mit dem berechneten Response-Faktor die gesuchte THF-Konzentration bestimmt:

$$x_i = RF_i \cdot \frac{\text{Fläche i}}{\text{Fläche IS}} \cdot \frac{\text{Menge IS}}{\text{Probenmenge}}$$

Jede Probe wurde fünfmal analysiert, um statistische Schwankungen auszugleichen.

b) Chlorbenzol (CB)

Monochlorbenzol entsteht aus der Chlorierung oder Oxychlorierung von Benzol. Dabei entstehen neben Mono- auch Dichlorbenzole, deren Anteil jedoch in beiden Verfahren unter 10% liegt /35/. Chlorbenzol ist nicht nur ein geeignetes Ausgangsprodukt für die Phenolsynthese, sondern dient auch zur Herstellung von Anillin und als Basiskomponente für zahlreiche andere aromatische Zwischenprodukte. Darüber hinaus ist es, genau wie THF, ein wichtiges Lösungsmittel. Die Herstellkapazität für Chlorbenzole betrug in der Bundesrepublik alleine 1991 bereits 93 000 Tonnen, USA und Japan verfügen gemeinsam über ca. 270 000 Tonnen /35/.

Ein bekanntes Folgeprodukt von Chlorbenzol ist das Insektizid DDT (1,1-Bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichlorethan), dessen Einsatz bereits in vielen Ländern verboten wurde. Grund dafür ist die außerordentlich geringe Abbaurate und die Kumulation im Fettgewebe von Tieren und Men-

schen. Da jedoch ein wirksames Alternativprodukt zur Bekämpfung der Anopheles-Mücke als Überträger der Malaria fehlt, wird DDT in Ländern der Dritten Welt weiterhin produziert und eingesetzt.

Beträchtliche Mengen an Chlorbenzol gelangen produktions- und anwendungsbedingt über Abwasser und Abluft in die Umwelt. Infolge der Wasserlöslichkeit besitzt Chlorbenzol eine hohe Mobilität in Wasser, Boden und Luft. Bei einem Geruchsschwellenwert von 0,2 ppm ist der charakteristische aromatische Geruch bereits in kleinsten Konzentrationen zu riechen.

Konventionelle Entsorgungsverfahren sehen eine Beseitigung in einer Sondermüllverbrennungsanlage vor.

Im Anhang befindet sich ein Datenblatt mit den wichtigsten Kenndaten und Eigenschaften für Chlorbenzol.

Analysen

Auch bei der Analyse von Chlorbenzol wurde ein Gaschromatograph verwendet. Jedoch musste eine etwas modifizierte Probenvorbereitung durchgeführt werden.

Die Feedproben wurden wie bei den Versuchen mit THF mit Isopropanol als internem Standard versetzt und analysiert.

Das Problem bei den Versuchen mit Chlorbenzol bestand darin, dass Chlorbenzol nur bis zu einer Konzentration von 880 Gew.-ppm (bei 50°C – bei 20°C lediglich 470 Gew.-ppm) in Wasser löslich ist (/33/). Während im Feed die Unterschreitung der Löslichkeitsgrenze kein Problem darstellt, da sowieso in diesem Bereich gemessen wurde, ergab sich bei den Permeatproben eine Trennung des Permeats in zwei Phasen. Während die Feedproben direkt aus der wässrigen Lösung im GC analysiert wurden, musste zunächst das im Permeat enthaltene Chlorbenzol durch Zugabe von Hexan gelöst werden. Das in der wässrigen Phase enthaltene Chlorbenzol geht dabei durch den hohen Verteilungskoeffizienten fast vollständig in die Hexanphase über. Eine parallele Untersuchung der verbleibenden wässrigen Phase neben der Hexanmischung zeigte, dass das Chlorbenzol bis zur Nachweisgrenze des GC in die Hexanphase übergeht.

Mit einer zuvor ermittelten Kalibrierkurve, die aus bekannten Konzentrationen von Chlorbenzol in Hexan ermittelt wurde, konnte die unbekannte Konzentration bestimmt werden (Kalibrierkurve s. Anhang). Da die zur Probe zugegebene Menge Hexan und die Masse der Probe bekannt sind, kann auf die Konzentration in der Wasser-Chlorbenzol-Phase rückgerechnet werden.

Fehlerabschätzung

Der Gesamtfehler der Messung bei der Gaschromatographie lässt sich näherungsweise aus der Summe der Einzelfehler berechnen. Für eine Größe f , die von den Parametern ϕ_k ($1 < k < n$) abhängt, gilt dann:

$$\left| \frac{df}{f} \right| = \sum_{k=1}^n \frac{d\Phi_k}{\Phi_k} \quad (8)$$

Bei der Analyse der THF-Proben ergibt sich der Messfehler aus den Fehlern beim Abmessen der Mengen von Probe und internem Standard (Isopropanol) der Versuchsprobe und der Kalibrierungsprobe und der Genauigkeit des Gaschromatographen. Setzt man den Fehler des Gaschromatographen mit 1%, den Abmess-Fehler mit der Pipette mit 0,007 ml (Herstellerangabe) und eine Unsicherheit des 50 ml Messkolben mit 0,06 ml an, so ergibt sich für den Fehler bei der Ermittlung der Konzentration im folgenden Beispiel:

- Probenmenge: 50 ml
- Menge des internen Standards in Probe: 50 μ l
- Menge der Kalibrierungsprobe: 50 ml
- Menge des internen Standards in Kalibrierungsprobe: 50 μ l
- Menge THF in Kalibrierungsprobe: 50 μ l

$$\left| \frac{df_i}{f_i} \right| = \frac{0,06}{50} + \frac{0,7}{50} + \frac{0,06}{50} + \frac{0,7}{50} + \frac{0,7}{50} + 0,01 = 5,4 \% \quad (9)$$

Messfehler für die Analyse der Chlorbenzol-Proben ergeben sich aus den Fehlern beim Wiegen der Probe, dem Fehler bei der Zugabe der Hexan-Menge und der Genauigkeit des Gaschromatographen. Letzterer muss bei der Berücksichtigung der ermittelten Kalibrierkurve mit ca. 5 % angesetzt werden. Der Wiegefehler kann mit ca. 0,05 g angesetzt werden. Die Zugabe des Hexans mit einer Pipette ist mit einer Unsicherheit von 0,05 ml anzusetzen.

Dies ergibt als Gesamtfehler für das folgende Beispiel:

- Probenmenge: 100 g
- Zugabe Hexan: 10 ml
- Ungenauigkeit GC: 5 %

einen Wert von:

$$\left| \frac{df_i}{f_i} \right| = \frac{0,05}{100} + \frac{0,05}{10} + 0,05 = 5,6\% \quad (10)$$

Der Fehler liegt bei den Analysen von THF und Chlorbenzol also ungefähr gleich hoch im Bereich von 6 %.

Es ist jedoch zu bemerken, dass dies nur eine Abschätzung des Analysenfehlers ist. Bei der Berechnung der Anreicherungsfaktoren und des Permeatstroms müssen weitere Fehler aufgrund von Produktverlusten und Mittelwertbildungen berücksichtigt werden. Diese liegen jedoch im Bereich des Messfehlers, weswegen die Abweichungen der Versuchsergebnisse mit ca. 6 % gut wiedergegeben ist.

4.2 Pervaporation

4.2.1 Versuche im Labormaßstab

4.2.1.1 Beschreibung der Laboranlage

Vorbereitende Untersuchungen zur Membranpervaporation wurden in einer Laboranlage durchgeführt. Der Aufbau der Laboranlage ist in Abbildung 11 dargestellt.

Im Vorlagebehälter (B1) wird das zu permeierende Stoffgemisch, das Feed, durch eine elektrische Heizung (H1) auf die Pervaporationstemperatur erwärmt. Eine Zahnradpumpe, die gleichzeitig bei nicht mischbaren Flüssigkeiten eine emulgierende Wirkung hat, befördert die Lösung zu der aus Glas gefertigten Membrantestzelle (M1). Eine Bypass-Leitung mit Rückschlagventil schützt die Glasteile vor Überdruck.

Abbildung 12 zeigt schematisch die Funktionsweise der Testzelle. Der Feedstrom wird durch das Verdrängerinnenrohr direkt auf die Membran geleitet, über die Membran geführt und über einen Ringspalt wieder abgezogen, damit eine möglichst gleichmäßige radiale Überströmung der Membran entsteht. Der eingestellte Feedstrom entspricht der maximalen Pumpleistung von ca. 96 l/h. Damit wird die Membranoberfläche bei einer Spalthöhe von 1 mm vom Feed mit einer

Geschwindigkeit von 0,11 m/s (Austritt = außen) und 0,43 m/s (Einlass = innen) überströmt. Die Membran mit einer effektiven Membranfläche von 50,3 cm² liegt auf einer Bronzesinterplatte auf, die zur Stabilisierung dient. In der unteren Hälfte der Testzelle, dem Permeatraum, wird Vakuum angelegt. Über eine beheizte Glasverrohrung wird der Permeatstrom zu den beiden mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfallen (K1 und K2) geführt. Die Kühlfalle K3, die in Reihe hinter die beiden anderen geschaltet wird, dient zum Ausfrieren eventuell mitgerissener Flüssigkeit. Durch Auswiegen und Analyse des Permeats im Gaschromatographen werden Permeatstrom und –zusammensetzung ermittelt.

Zur Erzeugung des Vakuums dient eine Drehschiebervakuumpumpe (VP). Der Permeatdruck kann auf zwei Arten geregelt werden: über ein Drosselventil direkt hinter der Membran (V3) oder über die Zugabe von Falschluff (Ventil V4). Druck und Temperatur an der Membran werden ständig überwacht und aufgezeichnet. Die Behältertemperatur wird über einen separaten Temperaturfühler gesteuert.

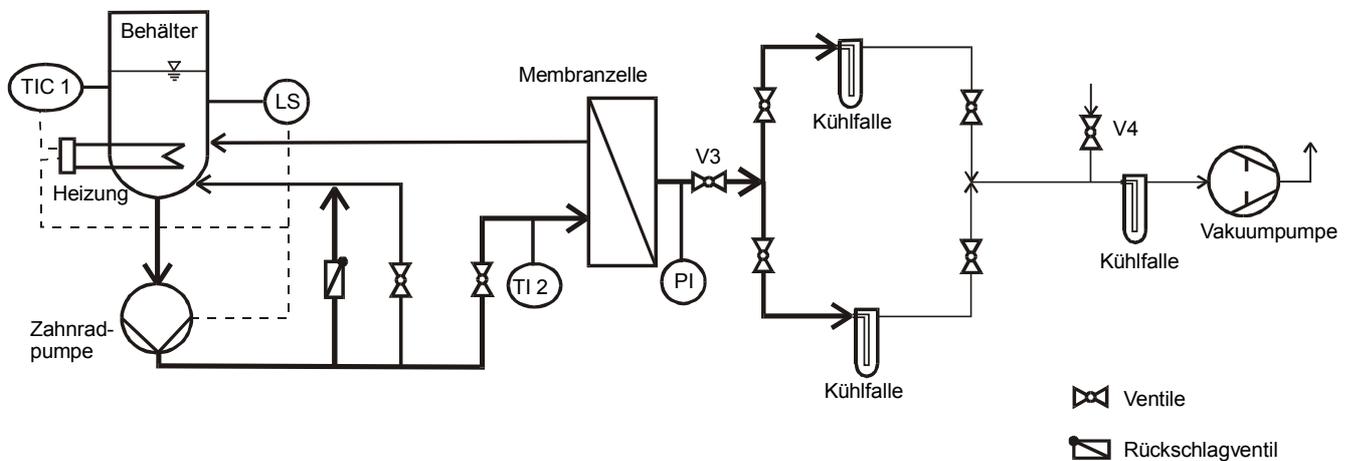


Abb. 11: Fließbild der Labortestzelle

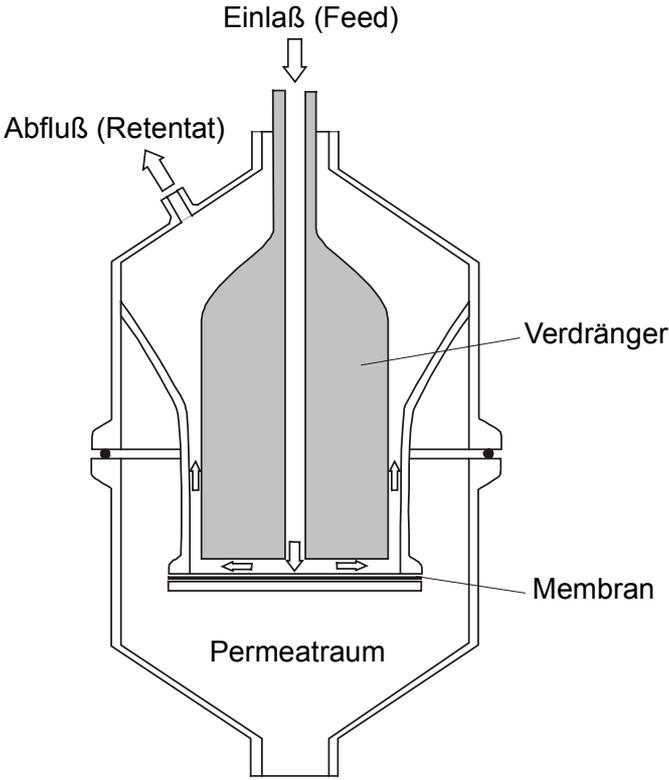


Abb. 12: Aufbau der Membrantestzelle

4.2.1.2 Versuchsergebnisse

Die Versuche an der Laboranlage dienten zur Auslegung der Pilotanlage hinsichtlich der Membranfläche. Weitergehende Untersuchungen betrafen die Ermittlung von Betriebsparametern der Anlage, d.h. Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Pervaporation.

Versuche mit Tetrahydrofuran (THF)

Ein Maß für die Effektivität der Pervaporation ist der Anreicherungsfaktor β , definiert als das Verhältnis der Konzentration an THF im Permeat zur Konzentration im Feed. Abbildung 13 zeigt den Verlauf des Anreicherungsfaktor über der Feedkonzentration bei unterschiedlichen Drücken.

Im Bereich kleiner Konzentrationen steigt der Anreicherungsfaktor stark an; die Konzentration im Permeat ist bis zu 130 mal größer als die Konzentration im Feed.

Lediglich beim Betrieb der Laboranlage bei einem Permeatdruck von 100 mbar fehlt der deutliche Anstieg des Anreicherungsfaktors, er bleibt konstant bei maximal 40.

In Abbildung 14 ist der Bereich bis 500 Gew.-ppm THF im Feed vergrößert dargestellt. Bei sehr geringen Feedkonzentrationen steigt der Anreicherungsfaktor nicht weiter an und die Schwankungsbreite der Anreicherungsfaktoren nimmt deutlich zu. Hier spielt der Effekt der Konzentrationspolarisation eine Rolle (s. Anhang B). Beim Stofftransport durch die Membran wird eine Komponente (hier THF) bevorzugt gelöst. Da sich in der Flüssigphase bei der Überströmung der Membran eine laminare Grenzschicht an der Membranoberfläche bildet, wird der Stofftransport aus der Flüssigphase an die Membranoberfläche zusätzlich behindert. Es kommt zu einer Verarmung an Schadstoff an der Membran, da dieser bevorzugt durch die Membran permeiert. Das für die Pervaporation entscheidende Konzentrationsgefälle wird dadurch verringert und die Selektivität verschlechtert sich. Eine Möglichkeit, diesem Effekt entgegenzuwirken, besteht darin, durch eine turbulente Überströmung der Membran die Grenzschichtdicke zu verkleinern. In der Laboranlage liegen die Überströmgeschwindigkeiten bei radialer Überströmung und einer Spaltbreite von 1 mm zwischen 0,1 und 0,9 m/s bei einer maximalen Pumpenförderleistung von 96 l/h. Bei einer Verdopplung der Spaltbreite halbiert sich die Geschwindigkeit, so dass im Bereich kleiner Konzentrationen bereits eine geringe Änderung der Spalthöhe einen starken Einfluss hat.

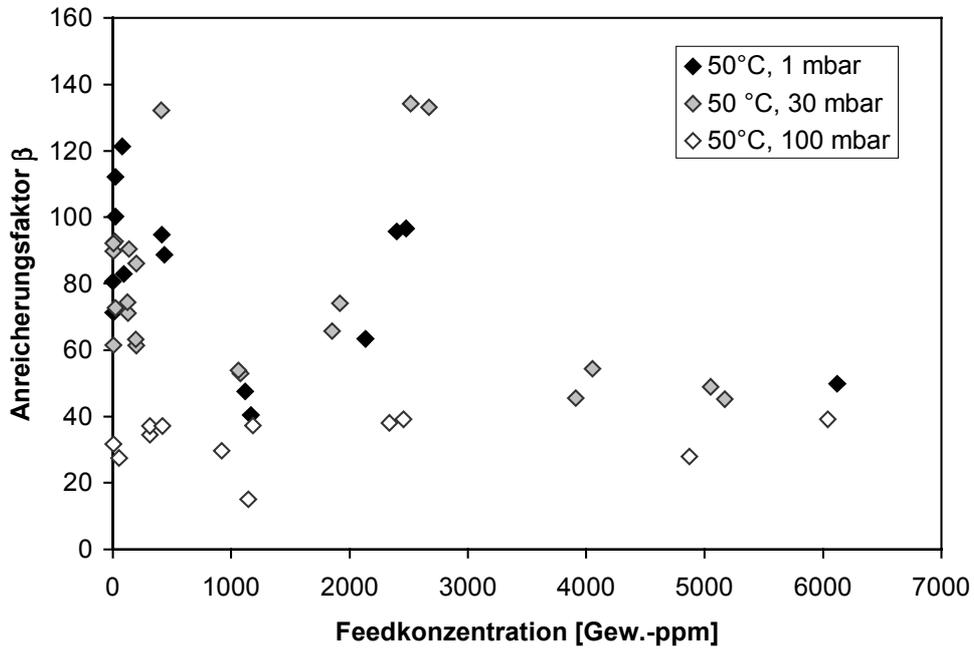


Abb. 13: Anreicherungsfaktor $\beta = \frac{\xi_{THF,P}}{\xi_{THF,F}}$ für das Gemisch THF/Wasser (Laboranlage)

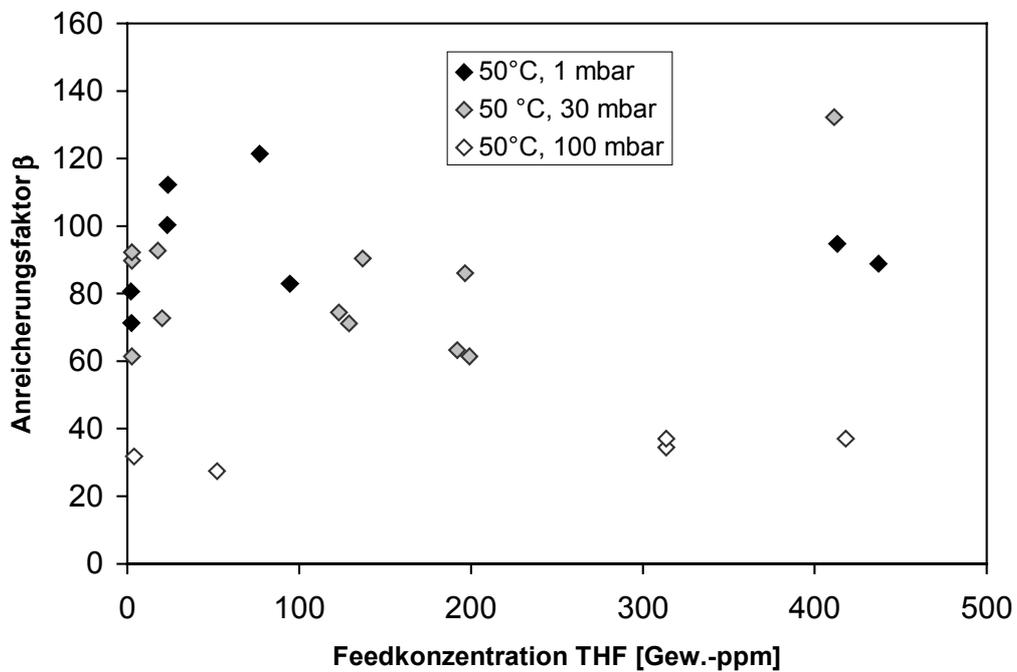


Abb. 14 Anreicherungsfaktor $\beta = \frac{\xi_{THF,P}}{\xi_{THF,F}}$ für das Gemisch THF/Wasser bei kleinen Feedkonzentrationen (Laboranlage)

In Abbildung 15 sind die Transmembranflüsse von THF und Wasser bei 50°C Feedtemperatur und 30 mbar Permeatdruck über der Konzentration von THF im Feed aufgetragen. Man erkennt deutlich den Anstieg des THF-Stroms mit steigender Konzentration, während der Wasserstrom annähernd konstant bleibt. Dies war zu erwarten, da die Konzentration von THF sehr gering ist (maximal 0,5 Gew.-%) und demnach die Quellung der Membran und damit die Beeinflussung der Permeation beider Komponenten nicht wesentlich zunimmt.

Da bei der Pervaporation der permeierende Stoff gleichzeitig eine Phasenumwandlung erfährt (flüssig – gasförmig), hängt der transmembrane Fluss eng mit der vorgegebenen Feedtemperatur zusammen. Abbildung 16 verdeutlicht dies anhand der Transmembranflüsse (TMF) von Wasser, die über den betrachteten Konzentrationsbereich von THF konstant bleiben. Der TMF von Wasser steigt von ca. 0,12 kg/h m² bei 40°C auf etwa 0,55 kg/h m² bei 60°C deutlich an. Durch die erhöhte Feedtemperatur steht dem Gemisch eine größere Energie zur Verfügung, den Phasewandel zu vollziehen. Zusätzlich wird die Diffusion der Permeanden durch die Membran beschleunigt.

Aufgrund der ungleichen Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeiten von Wasser und THF – Wasser hat eine kleinere Molekülgröße und eine Temperaturerhöhung wird sich deshalb wesentlich stärker auf die Diffusionsgeschwindigkeit auswirken als bei THF – wird erwartet, dass der transmembrane Fluss von THF bei gleichbleibender, d.h. temperaturunabhängiger, Affinität von THF zum Polymermaterial im Verhältnis zum Wasserfluss weniger stark ansteigt. Das bedeutet, der Anreicherungsfaktor müsste bei höherer Temperatur abnehmen.

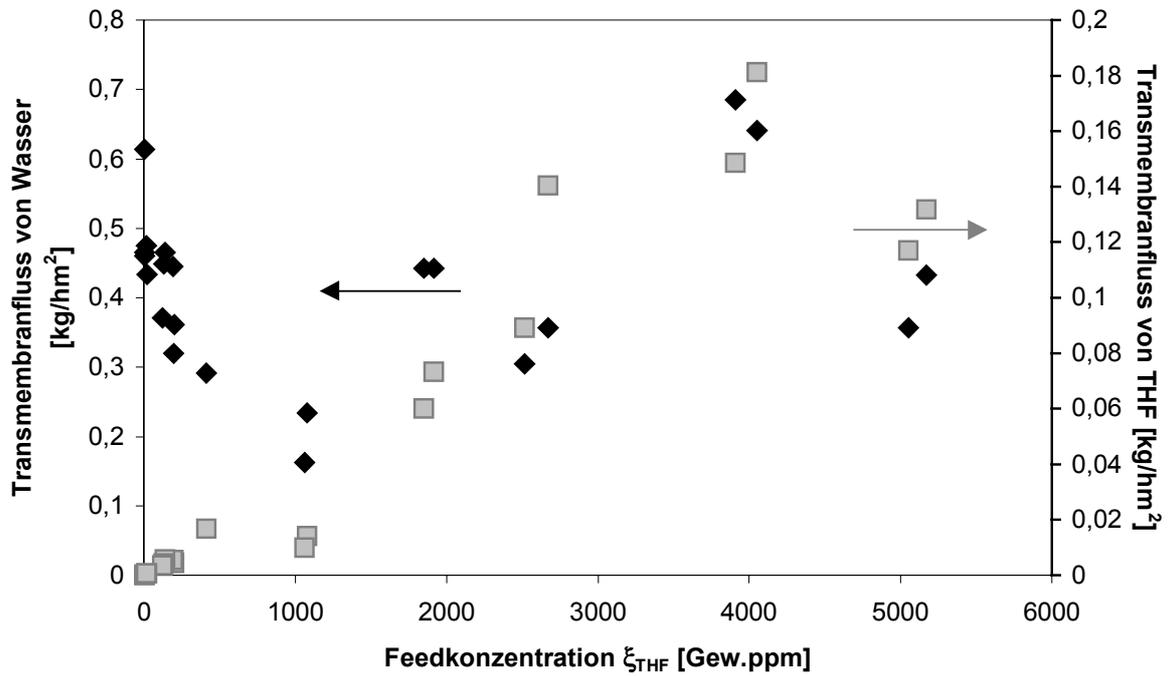


Abb. 15: Transmembranflüsse an Wasser und Tetrahydrofuran (THF)
(Laboranlage, Feedtemperatur: 50°C, Permeatdruck: 30 mbar)

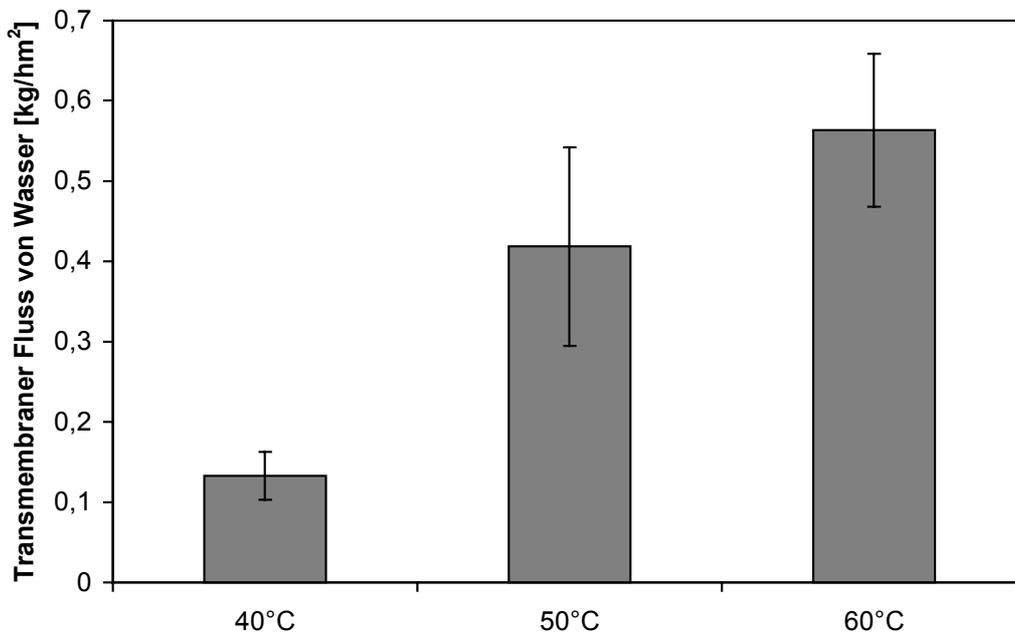


Abb. 16: Vergleich des gemittelten Transmembranflusses von Wasser bei einem Permeatdruck von 30 mbar und unterschiedlichen Feedtemperaturen

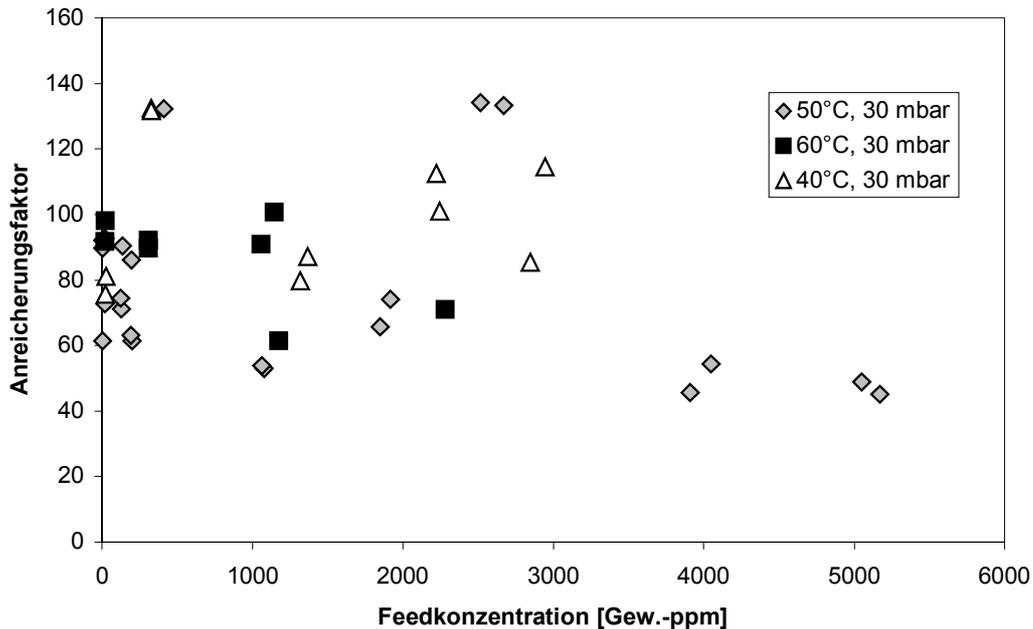


Abb. 17: Anreicherungsfaktor $\beta = \frac{w_{THF,P}}{w_{THF,F}}$ für das Gemisch Tetrahydrofuran/Wasser bei einem Permeatdruck von 30 mbar und unterschiedlichen Feedtemperaturen

Abbildung 17 zeigt den Vergleich der Anreicherungsfaktoren bei verschiedenen Feedtemperaturen. Es lässt sich jedoch keine eindeutige Beeinflussung des Anreicherungsfaktor durch die Temperatur feststellen. Allenfalls tendenziell liegen die Anreicherungsfaktoren von 40°C im Schnitt etwas höher als die von 50°C. Dieser Trend bestätigt sich jedoch nicht, betrachtet man die Anreicherungsfaktoren bei 60°C.

Den Einfluss des Druckes auf die Pervaporation lässt sich bei einem Vergleich der im vorliegenden Konzentrationsbereich annähernd konstanten Wasserflüsse diskutieren (Abbildung 18). Aufgetragen sind die gemittelten Wasserflüsse bei 1 mbar, 30 mbar und 100 mbar Gesamtdruck. Erwartet wird, dass der transmembrane Fluss mit höherem Permeatdruck abnimmt, da das treibende Gefälle für den Stofftransport, die Differenz der Partialdrücke der permeierenden Komponenten zwischen Flüssigphase und gasförmiger Permeatphase, mit steigendem Gesamtdruck kleiner wird. Bei Erreichen der Gleichheit kommt der Stofftransport zum Erliegen.

Dieser Effekt ist jedoch anhand der Versuchsergebnisse nicht eindeutig nachvollziehbar; allenfalls ist eine fallende Tendenz zu 100 mbar hin zu beobachten. Dies lässt sich bei einer genaueren Betrachtung der Partialdruckverhältnisse erklären.

Der Dampfdruck von reinem Wasser beträgt bei 50°C 123 mbar (nach /32/). Da hier nur geringe Konzentrationen an THF vorliegen, kann man zur Berechnung mit guter Näherung vom Satt-dampfdruck des Wassers ausgehen. Dieser liegt noch oberhalb der hier vermessenen 100 mbar. Berücksichtigt man die Messungenauigkeiten der Anlage, so kann man davon ausgehen, dass sich das treibende Partialdruckgefälle für das Wasser zwar reduziert, jedoch nicht Null wird. Anscheinend reicht eine Differenz von 20 mbar bereits aus, um die Pervaporation zu betreiben. Diese Aussage muss jedoch durch weitere Untersuchungen, die nicht Gegenstand dieser Arbeit waren, überprüft werden.

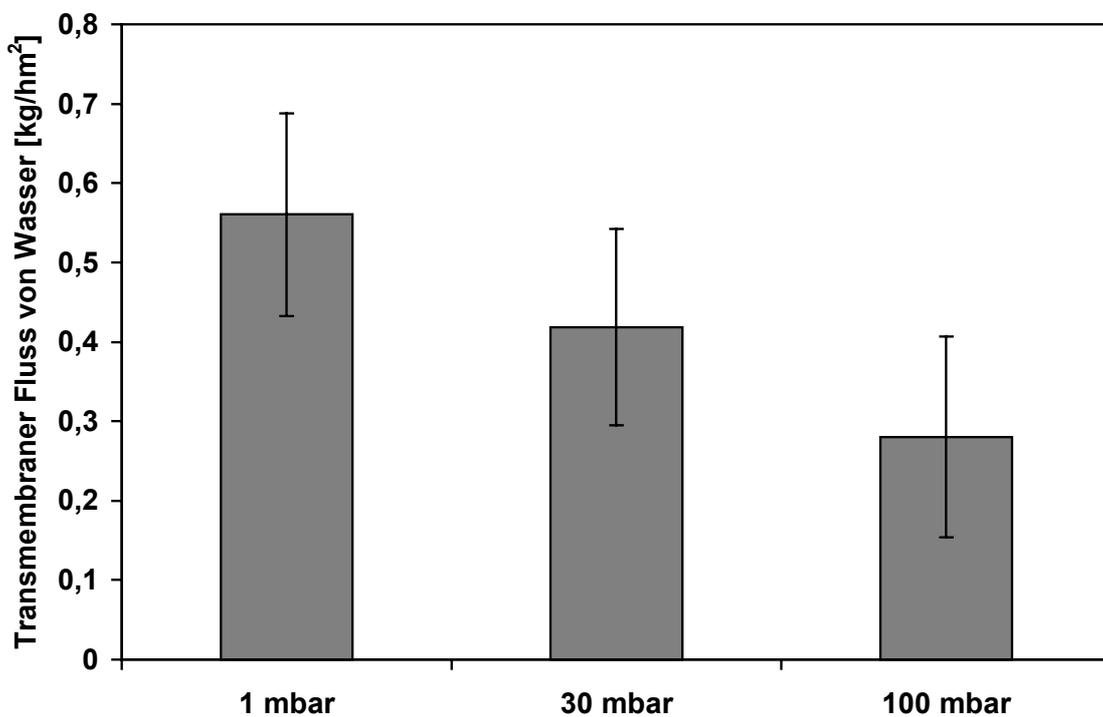


Abb. 18: Vergleich des über alle Versuche gemittelten Transmembranflusses von Wasser (konzentrationsunabhängig) bei einer Feedtemperatur von 50 °C und verschiedenen Permeatdrücken

Der Einfluss des Druckes auf den transmembranen Fluss von THF zeigt Abbildung 19. Hier ist der oben beschriebene Effekt noch weniger ausgeprägt; es ist lediglich andeutungsweise eine Absenkung des Permeatflusses zu beobachten.

Betrachtet man den Dampfdruck von THF bei 50°C (578,4 mbar nach /35/), so erscheint dieses Ergebnis zunächst einleuchtend.

Nach der Gleichung für den Dampfdruck einer Komponente einer flüssigen Mischung von Raoult ist der maximale Permeatdruck jedoch auch abhängig vom Aktivitätskoeffizienten γ_i und dem Kehrwert des Anreicherungsfaktors $1/\beta$. Der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung beträgt 30,83 /32/, der Anreicherungsfaktor bei sehr kleinen Feedkonzentrationen ca. 100. Es ergibt sich damit für den maximalen Permeatdruck ein Wert von 178,3 mbar. Dieser liegt immer noch deutlich höher als der höchste eingestellte Permeatdruck von 100 mbar, so dass die Unabhängigkeit des Permeatstroms vom Druck im betrachteten Bereich auch theoretisch plausibel erscheint.

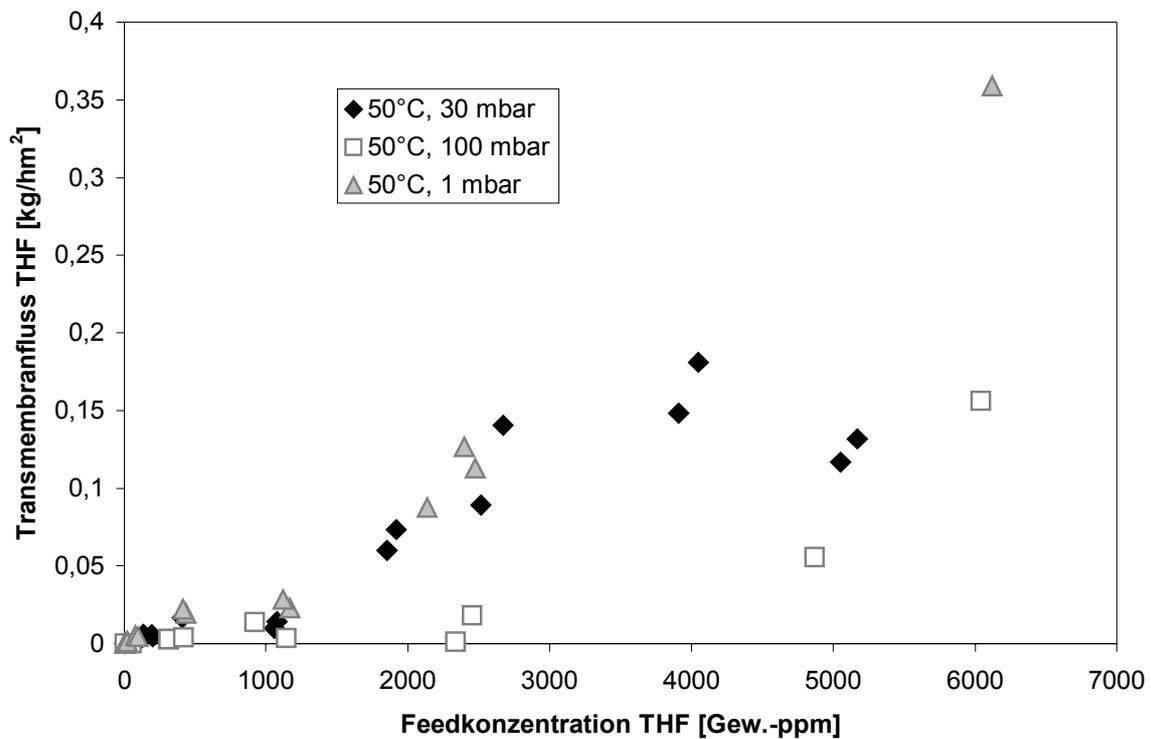


Abb. 19: Transmembranfluss von Tetrahydrofuran bei einer Feedtemperatur von 50°C und unterschiedlichen Permeatdrücken

Versuche mit Chlorbenzol

Da Chlorbenzol etwas komplizierter zu handhaben ist als THF, wurde auf eine umfassende Evaluierung des Schadstoffes in der Laboranlage verzichtet und lediglich einige sondierende Versuche bei 50°C und 30 mbar unternommen. Diese Bedingungen erwiesen sich bei den Versuchen mit THF als geeignet, da der Transmembranfluss genügend hoch ist und die Selektivität (Anreicherungsfaktor) ebenfalls im guten Bereich liegt.

Die Versuchsergebnisse der Laborversuche mit Chlorbenzol zeigen die Abbildungen 20 und 21.

Es werden deutlich höhere Anreicherungsfaktoren erreicht als bei den Versuchen mit THF; im Permeat befand sich die bis zu 800-900 fache Menge Chlorbenzol. Der Anreicherungsfaktor schwankt zwar sehr stark, er liegt jedoch bei keinem Versuch unter 200. D.h. der Anreicherungsfaktor ist mindestens doppelt so groß wie bei den THF-Versuchen. Chlorbenzol besitzt eine stärkere Affinität zum Polymermaterial als THF, da es eine geringere Polarität bzw. Wasserlöslichkeit hat.

Der transmembrane Fluss liegt jedoch etwas niedriger als bei den Versuchen mit THF (Abbildung 21). Die unterschiedlichen Quelleigenschaften der Schadstoffe wirken sich also auf den transmembranen Fluss aus, der hier ebenfalls wie bei THF hauptsächlich durch den Wasseranteil gestellt wird.

Aus den Versuchen an der Laboranlage kann also geschlossen werden, dass die Entfernung von Chlorbenzol aus Abwasser im betrachteten Konzentrationsbereich möglich ist und zu einem höheren Prozentsatz funktioniert als bei THF.

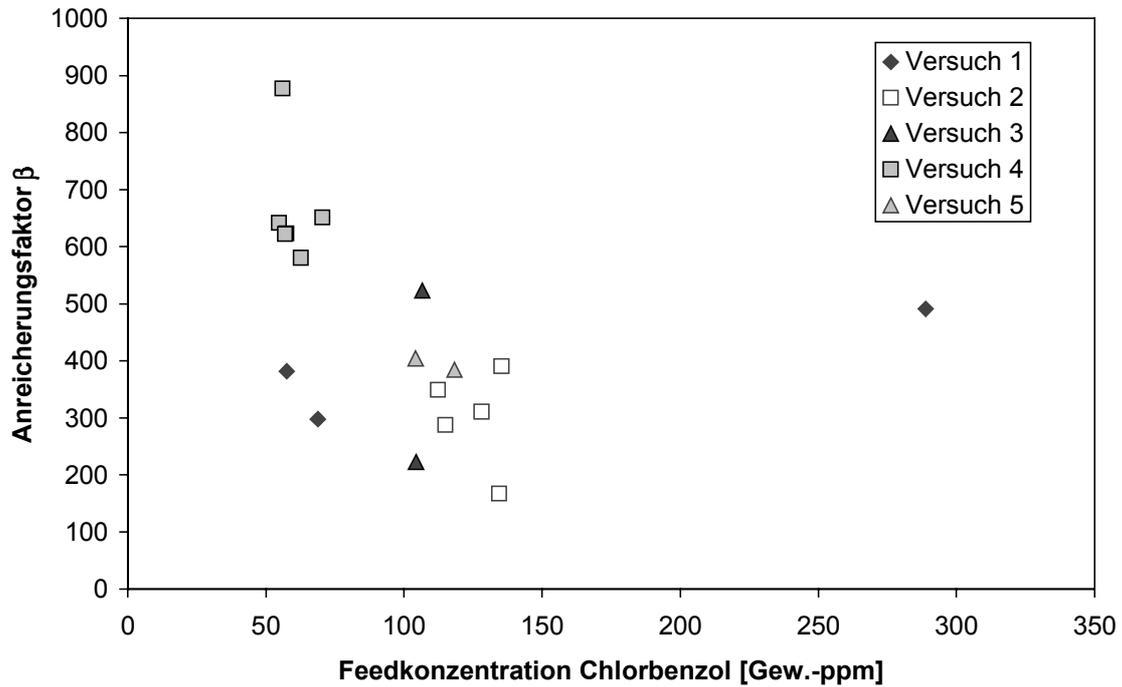


Abb. 20: Anreicherungs-faktoren von Chlorbenzol bei einer Feedtemperatur von 50°C und einem Permeatdruck von 30 mbar (Laboranlage)

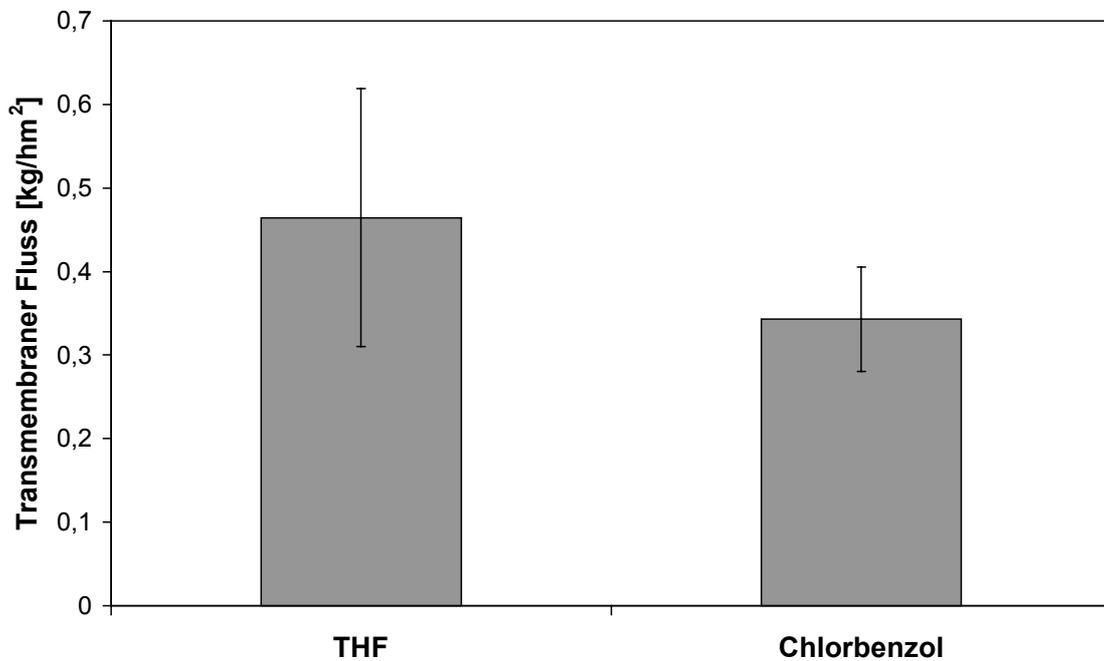


Abb. 21: Vergleich des transmembranen Flusses (gesamt) bei den Versuchen mit Chlorbenzol und THF an der Laboranlage bei 50 °C, 30 mbar

4.2.2 Versuche an der Pilotanlage

4.2.2.1 Beschreibung der Pilotanlage

Das Verfahrensfließbild der Versuchsanlage, auf das sich die nachfolgenden Bezeichnungen beziehen, ist in Abbildung 22 dargestellt.

Das kontaminierte Abwasser wird in den Vorlagebehälter T1 gefüllt, der ca. 1 m³ fasst. Durch die Pumpe P1 wird das Rohwasser, das Feed, über die Membran (M1) geführt und zurück in den Vorlagebehälter geleitet. Über zwei eingebaute Heizungen (H1) mit je 10 kW Leistung kann die gewünschte Pervaporationstemperatur eingestellt werden. Um Wärmeverluste zu vermeiden, ist der gesamte Behälter sowie die abgehenden Rohrleitungen isoliert. Der Feedstrom kann über ein zwischengeschaltetes Membranventil und einer Bypass-Leitung zwischen 0 und 2000 l/h eingeregelt werden.

Auf der Rückseite der Membran wird über eine Flüssigkeitsringpumpe (VP) ein Vakuum von bis zu 30 mbar angelegt, manuell geregelt mit einem Falschlufventil. Das Permeat wird auskondensiert (W1) und in einem Abscheidebehälter (T2) gesammelt. Über eine Zahnradpumpe (P2) wird das Kondensat auf Normaldruck befördert und in den Vorlagebehälter der zweiten Stufe (T3) gepumpt. Von dort aus wird das an Schadstoff angereicherte Wasser der zweiten Membranstufe (M2) zugeführt und analog zur ersten Stufe behandelt. Das mit Schadstoff sehr viel höher angereicherte Permeat der zweiten Stufe wird wiederum bei gleichem Druck (bis zu 30 mbar) auskondensiert und der dritten Stufe als Feed zugeführt (Behälter T5). Wahlweise kann aber auch das Permeat der ersten Stufe direkt zur dritten Stufe geleitet werden.

Das Permeat der dritten Stufe wird nicht mehr kondensiert, sondern gasförmig in den Photoreaktor geleitet. Hier herrscht ein minimales Vakuum von ca. 100 mbar, das von einer Wasserstrahlpumpe aufrechterhalten wird. Die separate Vakuumerzeugung war notwendig, da bei der Mineralisierung des Schadstoffes im Photoreaktor je nach verwendeter Substanz auch Säuren (z.B. HCl bei chlorierten Kohlenwasserstoffen) entstehen, die sich im Betriebswasser der Pumpe lösen.

Durch Zumischen von Sauerstoff kann dem Photoreaktor ein optimales Reaktionsgemisch zugeführt werden. Bei der dreistufigen Pervaporation kann eine genügend hohe Aufkonzentrierung der Schadstoffe erreicht werden und die in den Photoreaktor eintretende Schadstoffkonzentration kann genauer eingestellt werden.

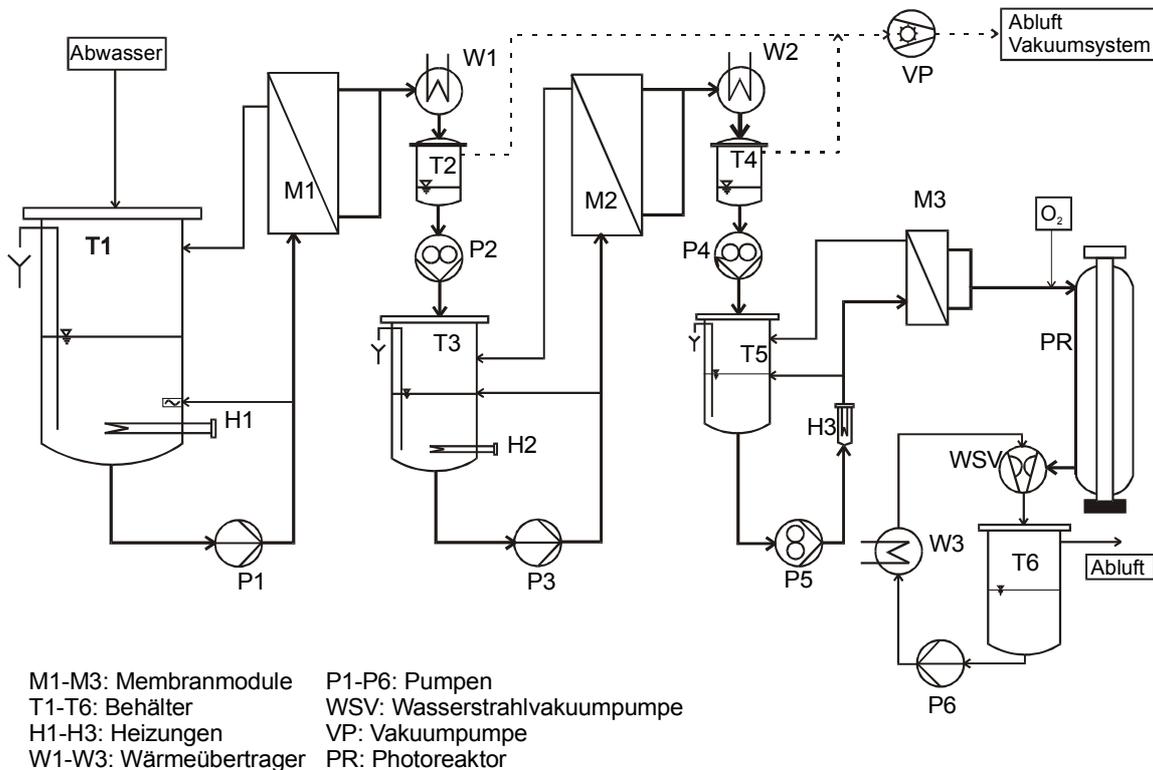


Abb. 22: Verfahrensfließbild der Versuchsanlage

In der Laboranlage wurden Membranmodule der Firma CM-Celfa (Seewen, Schwyz) eingebaut. Die erste Membranstufe hat eine Fläche von 8 m^2 ; die zweite wurde mit 2 m^2 bestückt. Da nach der dritten Stufe das Permeat direkt in den Photoreaktor geleitet wird, musste die Auslegung der Membranfläche sich an dem maximal erlaubten Durchfluss im Photoreaktor orientieren. Mit Hilfe erster Vorversuche wurde der zu erwartende Membranfluss ermittelt und die Membranfläche in der dritten Stufe zu $0,3 \text{ m}^2$ festgelegt. Die verwendete Membran ist die gleiche wie bei den Laborversuchen, eine Kompositmembran bestehend aus einer $10 \text{ }\mu\text{m}$ dicken aktiven Schicht aus Poly-(DiMethyl-Siloxan) (PDMS) und einer porösen Unterstruktur aus Polyether-Copolymer. Zur mechanischen Unterstützung der Membran wurde permeatseitig noch eine Verstärkung aus Polypropylenvlies unterlegt.

Zur Steuerung der teilautomatisierten Anlage ist eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) installiert. Sie überwacht und regelt nicht nur die Temperaturen in den Vorlagebehältern, sondern auch die Füllstände. Dazu sind in den Behältern der zweiten und dritten Stufe Schwimmerschalter eingebaut, die an einem oberen bzw. unteren Füllstand die SPS aktivieren und eine Abschaltung der Stufe und ggf. der gesamten Anlage bewirken.

Die Temperatur- und Druckmessung erfolgt über eine separate Messwerterfassung, wobei für die Temperaturen Platin-Widerstandsthermometer des Typs Pt100 verwendet werden. Die einzelnen Messwerte werden durch ein Modul umgewandelt, über einen PC ausgelesen und zusammen mit der Uhrzeit in eine Datei gespeichert, so dass die Druck- und Temperaturwerte über den gesamten Versuchszeitraum kontrolliert werden können.

Es wurden Proben aus den Feedströmen entnommen und im Gaschromatographen auf den Schadstoffgehalt untersucht. Ebenso wurde im Permeat die Konzentration festgestellt.

Der transmembrane Fluss wurde zunächst durch Auswiegen der erhaltenen Permeatmenge ermittelt. Nach der ersten Stufe wurde zwischen dem Edelstahlbehälter, in dem sich das Permeat sammelt (T2) und der Zahnradpumpe P2 ein Glasbehälter eingebaut, der die Probennahme im laufenden Betrieb ermöglicht, da er durch einen Kugelhahn vom vorgeschalteten Behälter abgetrennt werden kann. Durch genaue Ausliterung (Markieren der Füllmenge) konnte der transmembrane Fluss dann auch durch die zeitliche Zunahme der Permeatmenge im Glasbehälter ermittelt werden.

Im Anhang ist das genaue R&I-Fließbild der Anlage aufgeführt.

4.2.2.2 Vorbemerkungen zu den Pilotversuchen

Die zunächst eingebauten Membranen wiesen schon nach kurzer Zeit Defekte auf. Dies zeigte sich darin, dass die gemessenen Transmembranflüsse an der Pilotanlage um den Faktor zwei bis drei höher lagen als die an der Laboranlage ermittelten. Ein Ausbau der Module hatte dann gezeigt, dass die aktive Schicht der Membranen durch Abrasion stark beschädigt war. Im Feed vorhandene Schmutzpartikel waren die Ursache für diese Beschädigung. Die Module wurden daraufhin mit neuen Membranen bestückt und zum Schutz wurden zusätzlich Filtereinheiten vor die Module eingebaut. Die bei erneuter Durchführung der Experimente erhaltenen Transmembranflüsse stimmten genauer mit den zuvor an der Laboranlage ermittelten Flüssen überein.

Anhand einer Gesamtbilanz wurde die Abnahme der Schadstoffkonzentration im Feed als Grundlage für die Bewertung der Membranperformance herangezogen. Die bei der Laboranlage benutzte Technik der Probennahme – Auskondensieren des Permeats mit flüssigem Stickstoff und anschließendem Auswiegen und Analysieren der Probe – konnte nicht ohne weiteres auf die Pilotanlage übernommen werden, da hier eine kontinuierliche Fahrweise konzipiert worden war. Das Permeat wird mit normalem Kühlwasser (Temperatur: 12°C) auskondensiert. Dabei wird

auch ein Teil in nichtflüssiger Form über die Wasserringpumpe ausgetragen. Hauptursache hierfür ist die Druckregelung durch Falschlufzugabe. Beim Schadstoff THF wurde durch den hohen Dampfdruck ein nicht unerheblicher Teil ausgeschleppt und daher konnte im Permeat nur eine geringere Menge des Schadstoffs detektiert werden als eigentlich erwartet. Durch Messungen während der Aufheizphase konnte nachgewiesen werden, dass sich die Konzentration an THF im Feedbehälter durch Einstellen des Phasengleichgewichts über dem Flüssigkeitsspiegel nur unwesentlich ändert, wenn permeatseitig kein Vakuum angelegt wird. Deshalb wurde der Anreicherungsfaktor aus der Abnahme der Feedkonzentration berechnet.

Die Abreicherung im Feedbehälter lässt sich wie folgt mathematisch darstellen.

Die Abnahme der Masse an Schadstoff M_i pro Zeiteinheit setzt sich zusammen aus:

$$\frac{dM_i}{dt} = \xi_i \frac{dM}{dt} + M \frac{d\xi_i}{dt} \quad (11)$$

mit ξ_i = Massenanteil, M = Masse und t = Zeit.

Darüber hinaus ergibt sich aus dem Permeatstrom \dot{M} unter Verwendung der Definition des Anreicherungsfaktors β :

$$\begin{aligned} \dot{M} &= \dot{M}_i + \dot{M}_w \\ \dot{M}_i &= \beta \xi_i \dot{M} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\Rightarrow \dot{M}_i = \dot{M}_w \frac{\beta \xi_i}{1 - \beta \xi_i} \quad (13)$$

Aus der Gesamtbilanz erhält man unter der Annahme, dass M_0 die Anfangsmasse im Feedbehälter und $\dot{M}_w = const \gg \dot{M}_i$ ist

$$\begin{aligned} M &= M_0 - \dot{M}_w t - \dot{M}_i t \\ \frac{dM}{dt} &\cong -\dot{M}_w \end{aligned} \quad (14)$$

und für \dot{M}_i

$$\frac{dM_i}{dt} = -\dot{M}_i. \quad (15)$$

Eingesetzt in Gleichung (11) ergibt sich folgende Differentialgleichung

$$\frac{\dot{M}_W}{M_0 - \dot{M}_W t} dt = \frac{1 - \beta \xi_i}{\xi_i (1 - \beta (1 + \xi_i))} d\xi_i \quad (16)$$

In integrierter Form (Index 0 = Anfang, E = Ende der Integration)

$$-\ln \left(\frac{M_0 - \dot{M}_W t^E}{M_0 - \dot{M}_W t^0} \right) = \int_{\xi_i^0}^{\xi_i^E} \frac{1 - \beta \xi_i}{\xi_i (1 - \beta (1 + \xi_i))} d\xi_i \quad (17)$$

Hierin ist β noch von ξ_i abhängig. Geht man davon aus, dass die Zeitintervalle klein gewählt werden und dementsprechend die Änderung in ξ_i klein sind, kann man mit guter Näherung annehmen, dass β konstant ist. Damit lässt sich die rechte Seite von Gleichung (17) integrieren:

$$-\ln \left(\frac{M_0 - \dot{M}_W t^E}{M_0 - \dot{M}_W t^0} \right) = \ln \left(\frac{1 - \beta (1 + \xi_i^E)}{1 - \beta (1 + \xi_i^0)} \right) + \frac{1}{\beta - 1} \ln \left(\frac{1 - \beta (1 + \xi_i^E)}{1 - \beta (1 + \xi_i^0)} \frac{\xi_i^0}{\xi_i^E} \right) \quad (18)$$

Befindet man sich im Bereich sehr kleiner Konzentrationen ($\xi_i \ll 1$), so gilt mit guter Näherung:

$$-\ln \left(\frac{M_0 - \dot{M}_W t^E}{M_0 - \dot{M}_W t^0} \right) = \frac{1}{\beta - 1} \ln \left(\frac{\xi_i^0}{\xi_i^E} \right) \quad (19)$$

bzw.

$$\beta \cong 1 - \frac{\ln \left(\frac{\xi_i^0}{\xi_i^E} \right)}{\ln \left(\frac{M_0 - \dot{M}_W t^E}{M_0 - \dot{M}_W t^0} \right)} \quad (20)$$

Mit dieser Näherungsformel wurde bei den folgenden Ergebnissen der Anreicherungsfaktor berechnet.

4.2.2.3 Ergebnisse der Versuche mit Tetrahydrofuran an der Pilotanlage

Bei den Versuchen an der Pilotanlage wurde eine Anfangskonzentration von etwa 100 Gew.-ppm an Schadstoff eingestellt, da die Pervaporation im Bereich solch kleiner Konzentrationen besonders effektiv arbeiten kann, wenn es nicht zur Konzentrationspolarisation und damit zu einer drastischen Reduzierung der Trennleistung der Membran kommt. Außerdem ist dieser Bereich dann interessant, wenn es um die möglichst vollständige Reduzierung der Schadstoffe geht, zum Beispiel im Anwendungsfall der Grundwasseraufbereitung.

Die Abbildungen 23 bis 26 zeigen den Verlauf der Feedkonzentration über der Versuchszeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Kurven so übereinandergelegt, dass der Schnittpunkt mit der y-Achse bei 100 Gew.-ppm THF liegt.

Die Anfangsmasse im Behälter betrug bei den Versuchen etwa 530 l; es wurde darauf geachtet, dass diese Zahl bei allen Versuchen ungefähr eingehalten wurde, da sonst die Auftragung der Abreicherung nicht möglich ist. Die Versuche wurden bei den jeweiligen Bedingungen mindestens dreimal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Bei 40°C Feedtemperatur und 30 mbar musste die Feedlösung knapp 12 Stunden über die Membran geführt werden, um eine Abreicherung von 100 auf 10 Gew.-ppm THF zu erreichen. Diese Zeit verkürzt sich auf knapp die Hälfte (6,5 h), erhöht man die Temperatur auf 50°C (Abbildung 24).

Da sich während des Versuches über der Feedlösung im Vorlagebehälter ein Dampfpolster bildet, wurde zur Ermittlung des Einflusses der Verdampfung von THF die Feedlösung aufgeheizt und im Kreis gefahren, ohne auf der Membranrückseite Vakuum anzulegen. Die ermittelten Konzentrationen sind in Abbildung 24 mit aufgetragen. Selbst nach 7 Stunden Umpumpen bei 50°C hat sich die Konzentration nur unwesentlich erniedrigt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die gemessene Abnahme der Konzentration auch tatsächlich durch die Pervaporation hervorgerufen wird.

Mit aufgetragen ist hier ein Langzeitversuch, bei dem das THF bis zur Nachweisgrenze des GC abgereichert wurde (unter 0,5 Gew.-ppm). Die Grenze 1 Gew.-ppm wurde bei diesem Versuch nach 14,5 Stunden erreicht.

Kap. 4: Experimentelle Untersuchungen

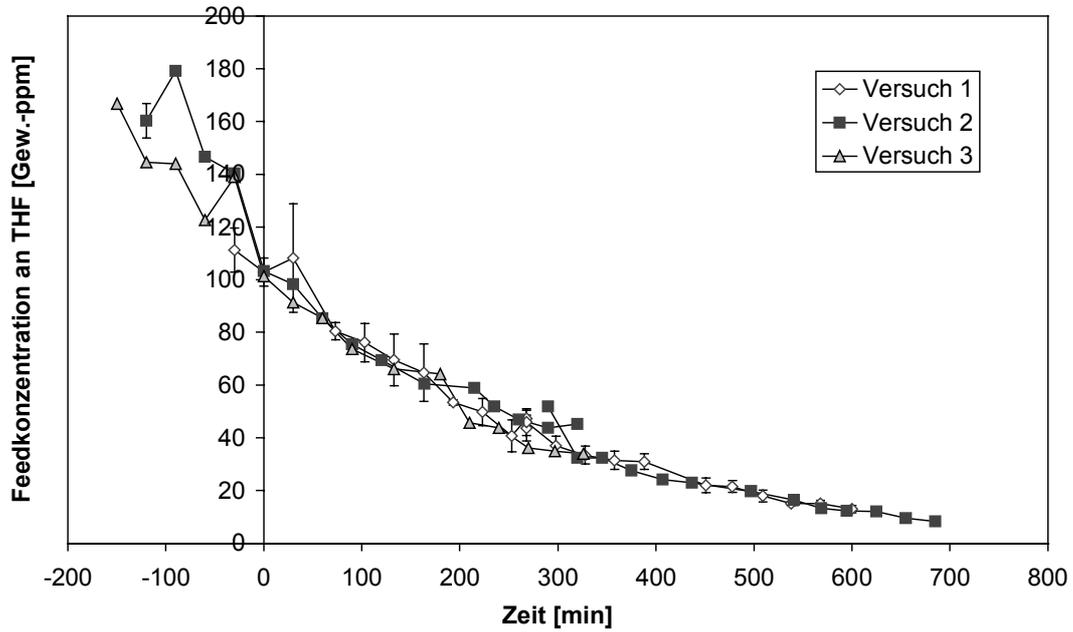


Abb. 23: Zeitliche Abreicherung von Tetrahydrofuran im Feed bei einer Feedtemperatur von 40°C und einem Permeatdruck von 30 mbar

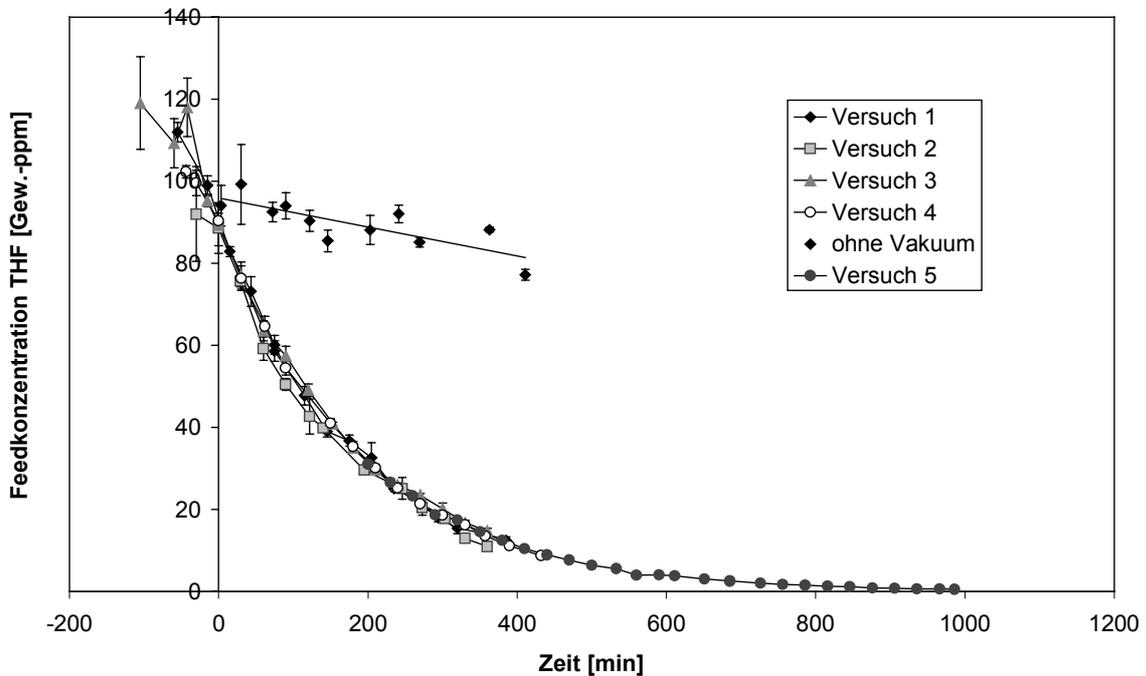


Abb. 24: Zeitliche Abreicherung von Tetrahydrofuran im Feed bei einer Feedtemperatur von 50°C und einem Permeatdruck von 30 mbar

Abbildung 25 zeigt die Abreicherung von THF bei einer höheren Eingangskonzentration. Man erkennt deutlich, wie sich die Kurve von zunächst sehr steiler Abnahme der Konzentration bei hohen Konzentrationen auf einen sehr viel flacheren Verlauf bei niedrigen Konzentrationen asymptotisch der x-Achse nähert.

Erhöht man die Feedtemperatur auf 60°C, so verringert sich die Abbauzeit weiter auf etwa 5,5 Stunden; allerdings ist die Verkürzung bei weitem nicht so drastisch wie bei der Anhebung von 40 auf 50°C.

Dies wird maßgeblich beeinflusst von der Temperaturabhängigkeit des Transmembranflusses, wie in Abbildung 27 dargestellt. Da bei 40°C der transmembrane Fluss sehr gering ist, braucht es auch bei höherer Anreicherung im Permeat sehr viel länger, um die gleiche absolute Menge an Schadstoff zu entfernen. Der nach den Ergebnissen der Laboranlage erwartete Anstieg des transmembranen Flusses mit der Temperatur zeigt sich auch hier deutlich.

Es wurde auch ein Versuch bei 100 mbar Permeatdruck und 50°C durchgeführt. Dabei ergab sich die in Abbildung 28 gezeigte Abhängigkeit des Transmembranflusses (TMF) vom angelegten Permeatdruck. Der TMF fällt stark ab bei der Erhöhung des Druckes von 30 auf 100 mbar – von ca. 0,47 kg/hm² auf 0,07 kg/hm².

Kap. 4: Experimentelle Untersuchungen

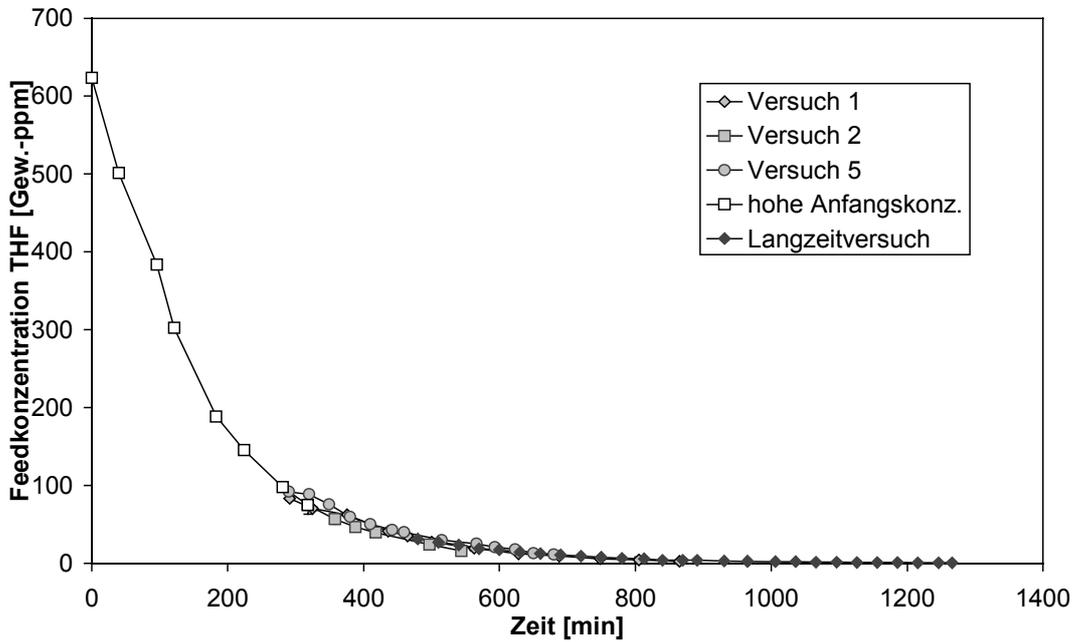


Abb. 25: Zeitliche Abreicherung von Tetrahydrofuran im Feed bei einer Feedtemperatur von 50°C und einem Permeatdruck von 30 mbar ausgehend von höherer Anfangskonzentration

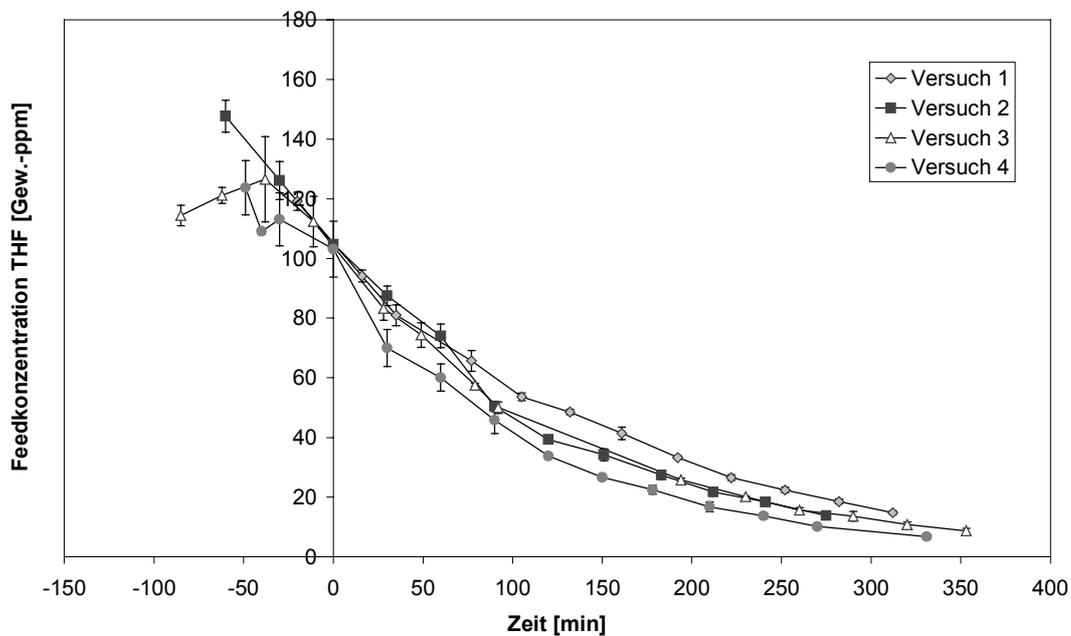


Abb. 26: Zeitliche Abreicherung von Tetrahydrofuran im Feed bei einer Feedtemperatur von 60°C und einem Permeatdruck von 30 mbar

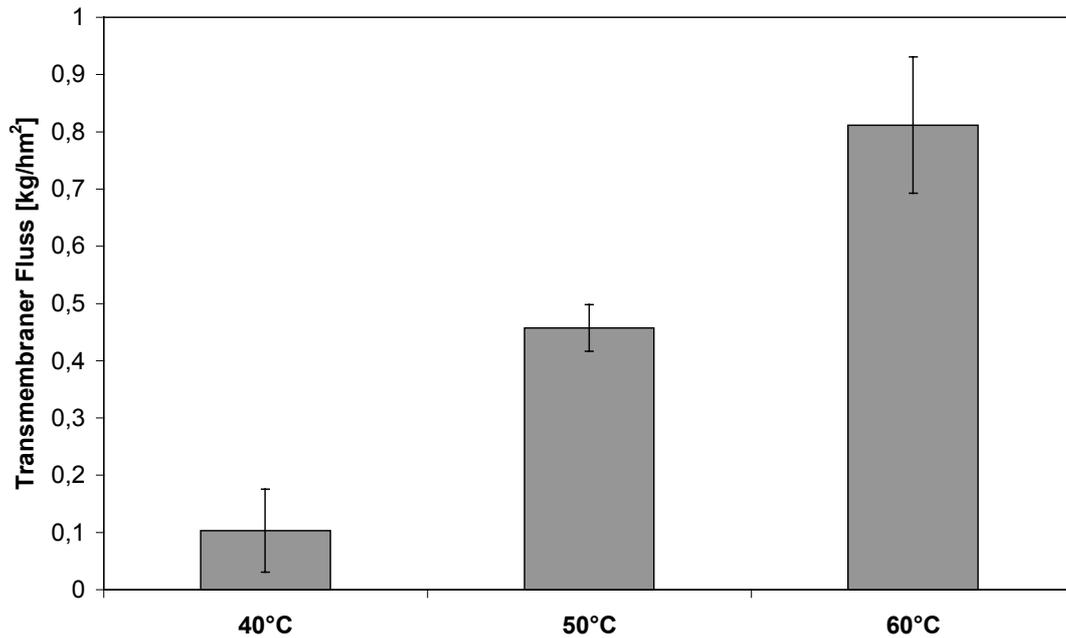


Abb. 27: Vergleich des Transmembranen Flusses bei einem Permeatdruck von 30 mbar und verschiedenen Feedtemperaturen

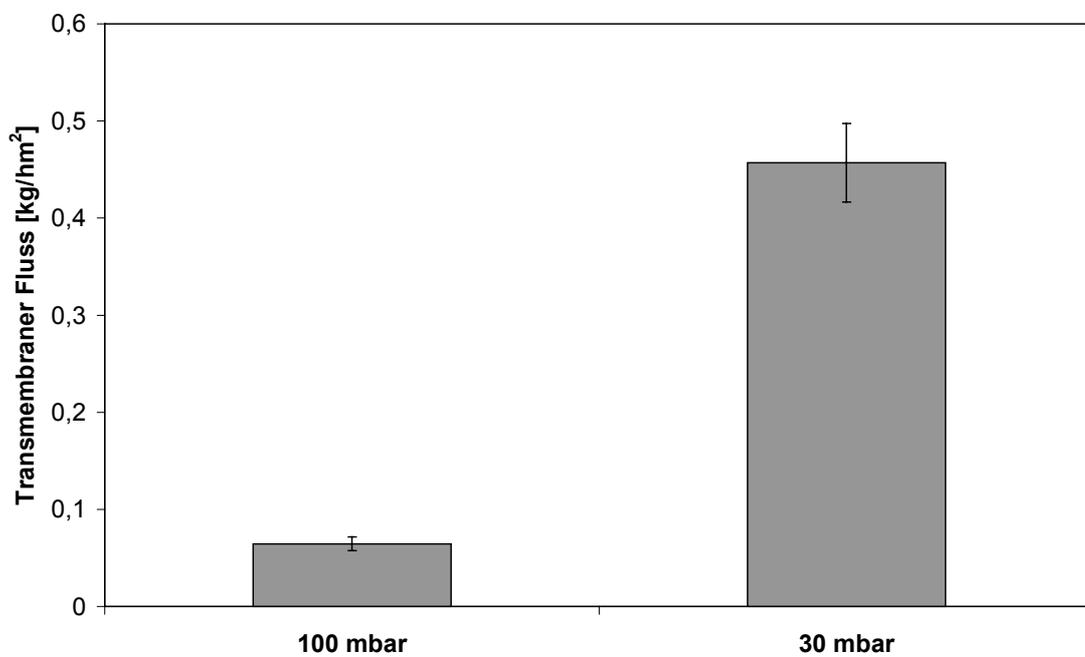


Abb. 28: Vergleich des Transmembranen Flusses bei einer Feedtemperatur von 50°C und verschiedenen Permeatdrücken

Zur Überprüfung der Membranperformance wurde wie oben beschrieben der Anreicherungsfaktor β aus den Abreicherungskurven berechnet. In den Abbildungen 29 bis 33 sind die Ergebnisse dargestellt.

Die Berechnung der Anreicherungs-faktoren reagiert sehr sensitiv auf kleine Schwankungen in den Feedkonzentrationen, weswegen die Streubreite der abgebildeten Werte recht groß ist.

Dennoch kann aus den berechneten Anreicherungs-faktoren Rückschlüsse gezogen werden, wie ein Vergleich der berechneten mit gemessenen Anreicherungs-faktoren zeigt (Abbildung 29). Die Permeatkonzentration wurde in den ersten Versuchen nicht ermittelt, da sich herausstellte, dass nur ein Teil des permeierten THF auskondensierte. Durch bauliche Veränderungen (Überprüfung von Dichtungen, Neuverlegung von Rohrleitungen), die allerdings erst gegen Ende der Versuchsreihe getätigt wurden, konnte der Effekt jedoch größtenteils vermieden werden, sodass einige Versuche mit gemessenen Anreicherungs-faktoren ausgewertet wurden. Es wurde dabei eine gute Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Werten gefunden, weswegen im folgenden auf die berechneten Anreicherungs-faktoren zurückgegriffen wird.

Der Anreicherungs-faktor liegt bei 50°C zwischen 20 und 80 mit einem Mittelwert bei etwa 50 (Abbildung 31). Vergleicht man diesen mit dem Anreicherungs-faktor bei 60°C, so ergibt sich eine leichte Verschiebung nach unten. Bei 60°C liegt der Anreicherungs-faktor zwischen 20 und maximal 60, mit einer Konzentration der Werte um 38. Darüber hinaus kann angenommen werden, dass der Anreicherungs-faktor im betrachteten Konzentrationsbereich annähernd konstant bleibt.

Es kommt also nicht zu der befürchteten starken Abnahme der Selektivität aufgrund des Phänomens der Konzentrationspolarisation, auf das früher schon hingewiesen wurde und das in der Literatur oft beschrieben ist.

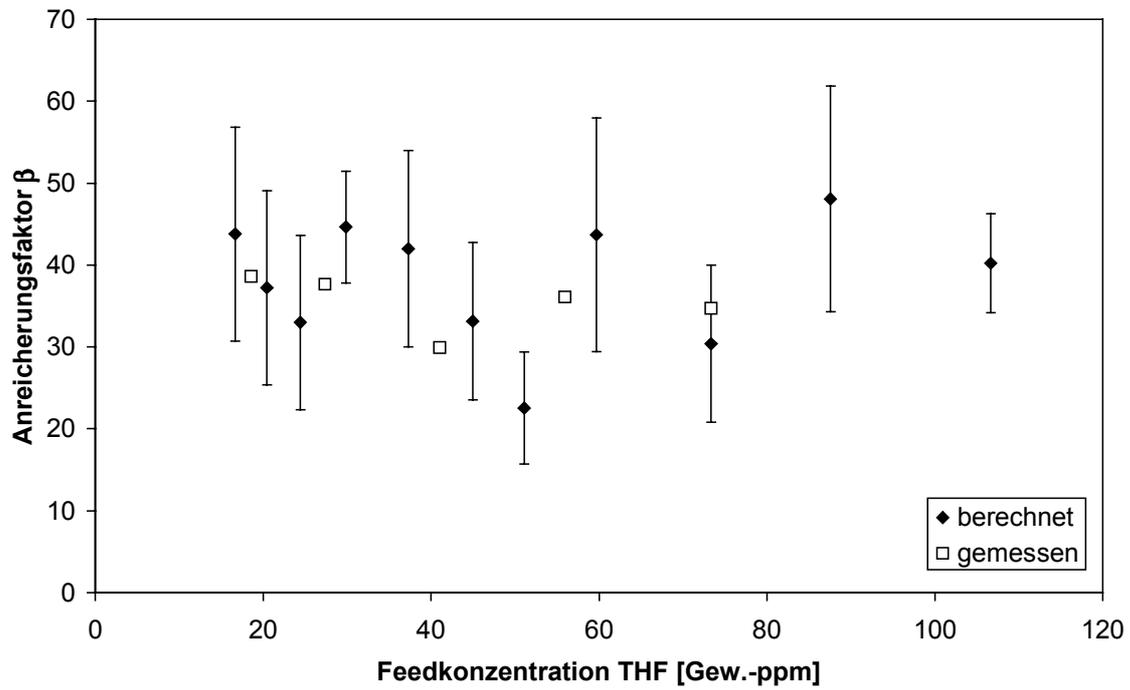


Abb. 29: Vergleich gemessene mit berechneten Anreicherungs-faktoren bei 60°C, 30 mbar

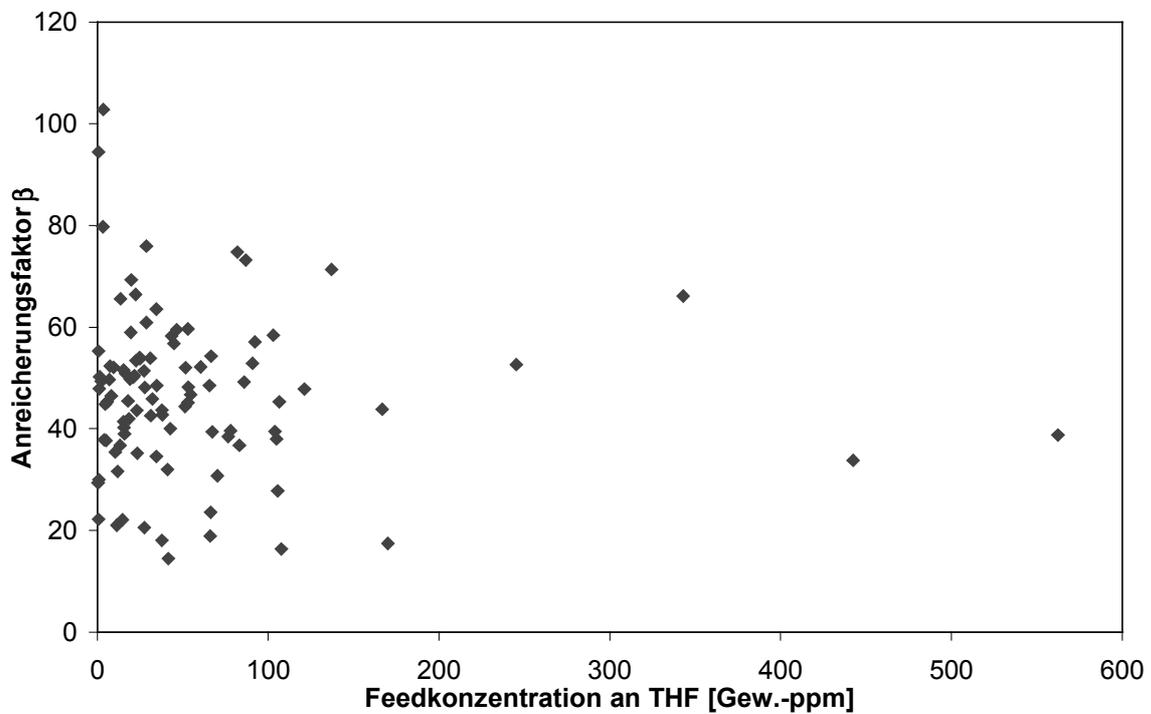


Abb. 30: Berechnete Anreicherungs-faktoren bei 50°C, 30 mbar

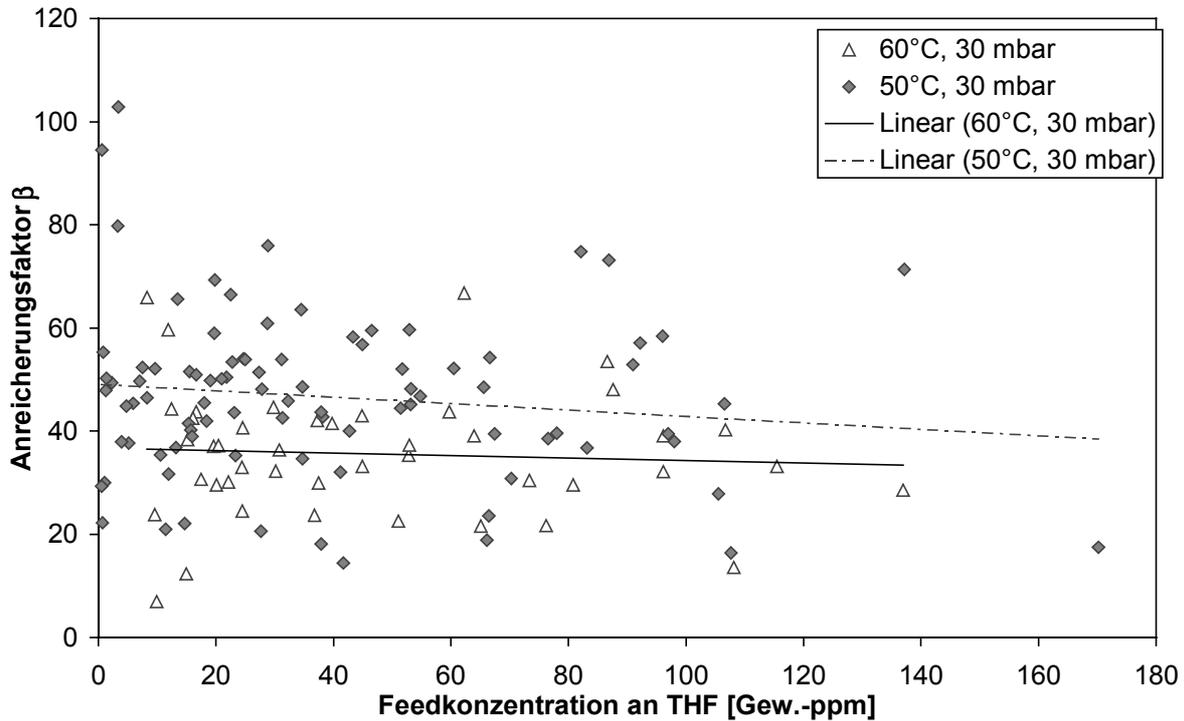


Abb. 31: Vergleich der berechneten Anreicherungsfaktoren bei einem Permeatdruck von 30 mbar und einer Feedtemperatur von 50°C bzw. 60°C

Deutlich anders zeigt sich der Anreicherungsfaktor, wenn man zu niedrigeren Temperaturen übergeht (Abbildung 32). Bei 40°C wurden für das Permeat Konzentrationen errechnet, die über dem 400-fachen der Feedkonzentration liegen. Selbst wenn diese Werte mit Vorsicht zu genießen sind, so lässt sich doch eine deutliche Verschiebung des Anreicherungsfaktors nach oben feststellen.

Beim Vergleich der Anreicherungsfaktoren bei verschiedenen Permeatdrücken muss auf den einzigen Versuch bei 100 mbar zurückgegriffen werden. Abbildung 33 zeigt die ermittelten Werte. Da der transmembrane Fluss jedoch stark abnimmt, sind die Messwerte relativ ungenau, was die große Schwankung der Daten bei 100 mbar erklärt. Dennoch scheinen die Anreicherungsfaktoren bei erhöhtem Permeatdruck etwas höher zu liegen.

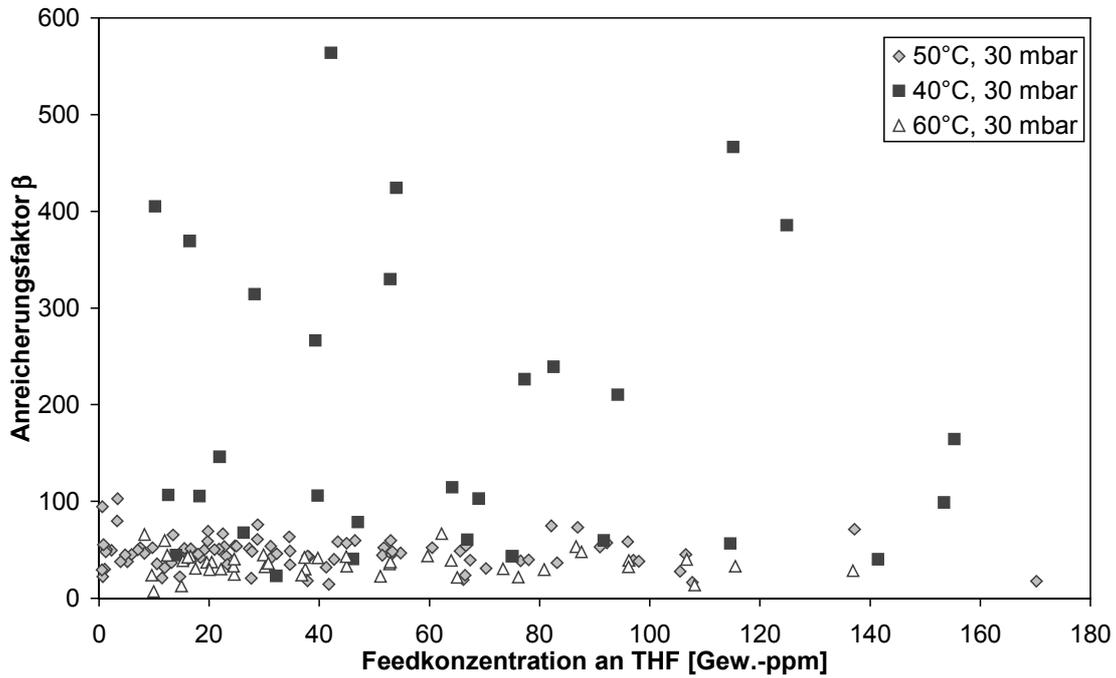


Abb. 32: Vergleich der berechneten Anreicherungs-faktoren bei 30 mbar und unterschiedlichen Feedtemperaturen

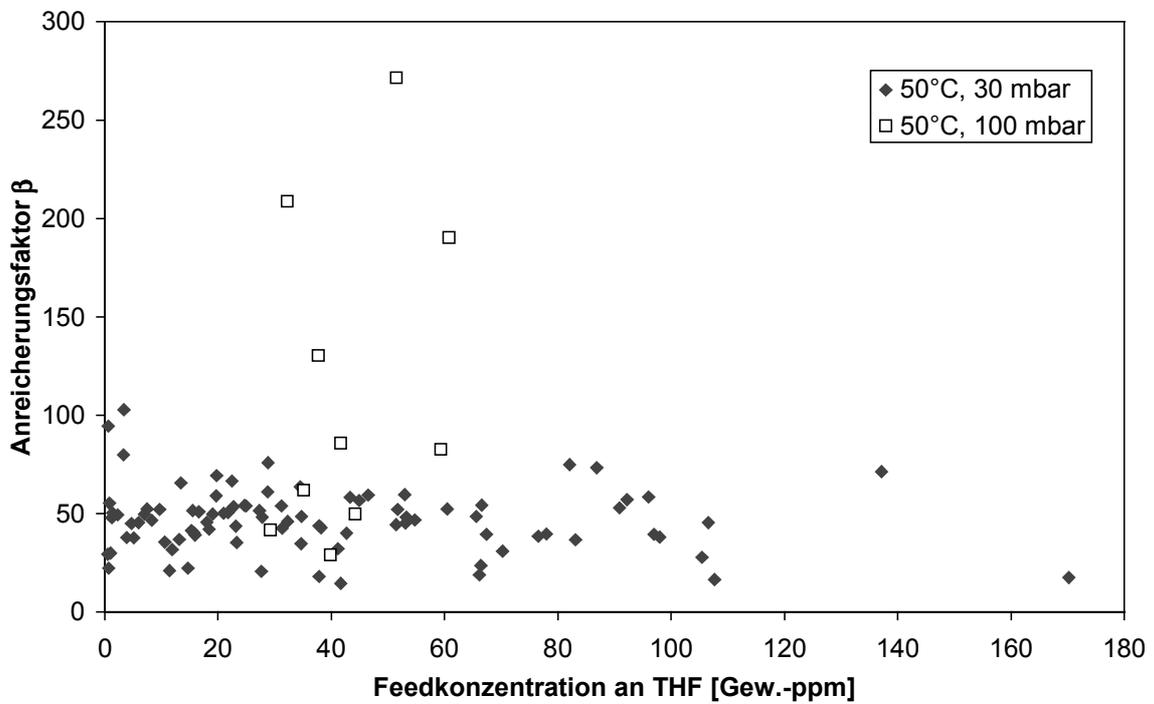


Abb. 33: Vergleich der berechneten Anreicherungs-faktoren bei einer Feedtemperatur von 50°C und einem Permeatdruck von 100 mbar

Für die Anwendung ist von Interesse, welcher Anteil des vorgelegten Gemisches verdampft werden muss, um die gewünschte Reinheit zu erreichen. Dies wird durch den sogenannten “stage cut“ beschrieben, der Anteil des Feedstroms, der bei der Abreinigung auf eine bestimmte Endkonzentration als Permeat durch die Membran verdampft wird. Abbildung 34 zeigt den stage cut für die eingestellten Versuchsbedingungen. Bei der Pervaporation von Wasser verunreinigt mit 100 Gew.-ppm THF müssen bei 40°C Feedtemperatur ca. 3,8 % der vorgelegten Lösung verdampft werden, um den Gehalt an THF auf 10 Gew.-ppm zu reduzieren. Bei 50°C erhöht sich der stage cut auf 5 % und bei 60°C müssen – bedingt durch den höheren Transmembranfluss –etwas über 7 % pervaporieren. Da das Permeat bei diesen Konzentrationen hauptsächlich aus Wasser besteht, kann man davon ausgehen, dass bei einer großtechnischen Anlage mit etwa 1000 kg/h Feedstrom bei 50°C und 30 mbar 50 kg/h Wasser verdampft werden müssen, um die Abreinigung von 100 auf 10 Gew.-ppm durchzuführen. Das entspricht einer benötigten Energiemenge von etwa 35 kW.

Bei höher konzentrierten Verunreinigungen (z.B. 600 Gew.-ppm Abbildung 35) wird entsprechend mehr Wasser verdampft. Zur Reduzierung des Schadstoffgehalts auf 100 Gew.-ppm müssen bereits 4 % permeiert werden, bis zur 10 Gew.-ppm - Grenze bereits 7,5 %.

Den stage cut des Langzeitversuchs zeigt Abbildung 36. Um eine Abreinigung auf unter 1 Gew.-ppm ausgehend von ca. 100 Gew.-ppm zu erzielen, müssen fast 10 % des Wassers verdampft werden. Das liegt daran, dass der Transmembranfluss aufgrund der kleinen Konzentration des THF gering ist, die Permeationsrate des Wassers jedoch konstant bleibt.

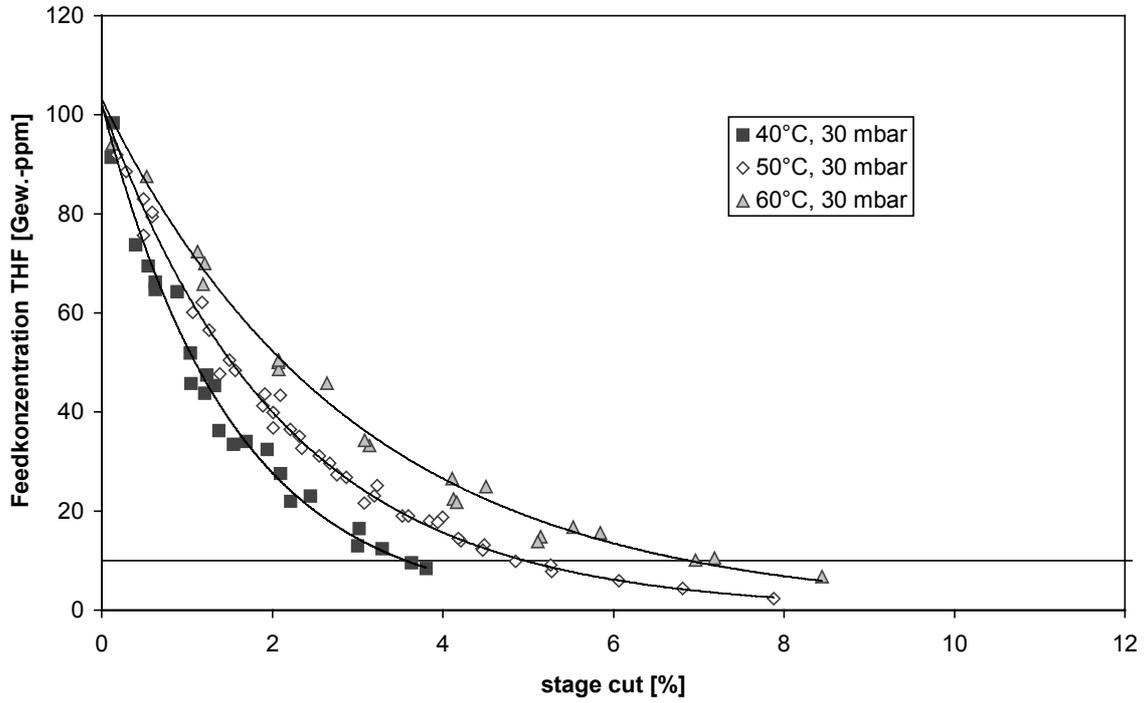


Abb. 34: Anteil des Permeatstroms am Feedstrom bei unterschiedlichen Feedtemperaturen

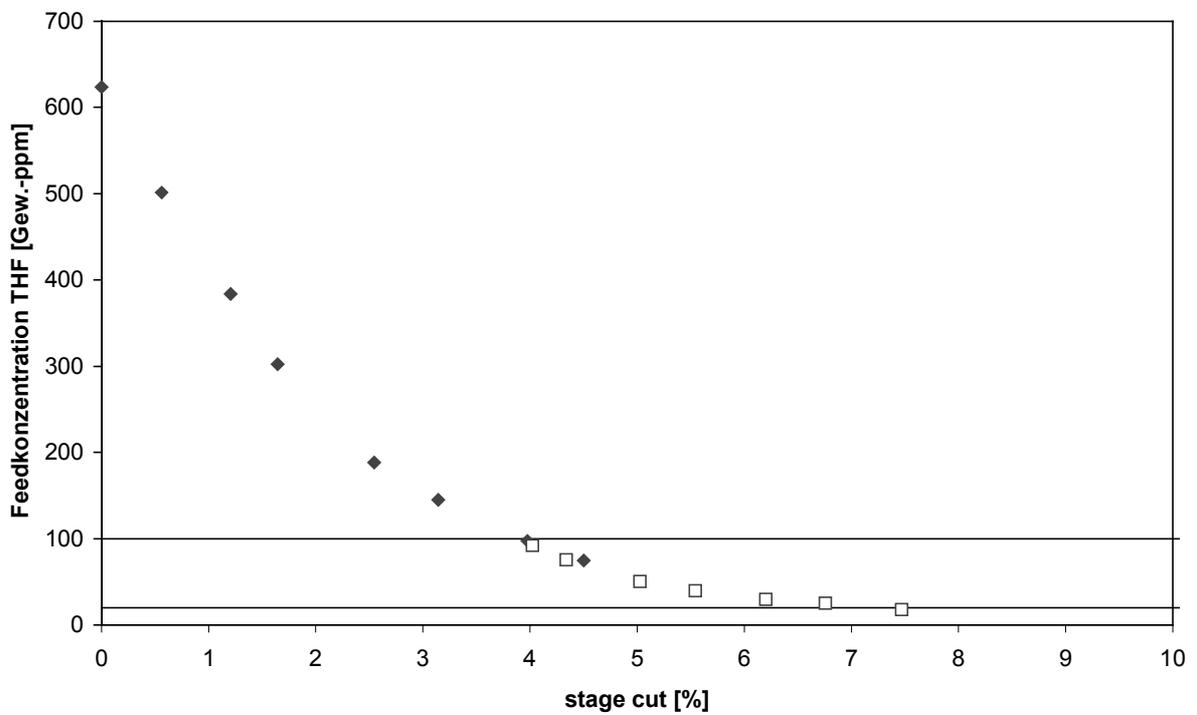


Abb. 35: Anteil des Permeatstroms am Feedstrom bei höheren Ausgangskonzentrationen

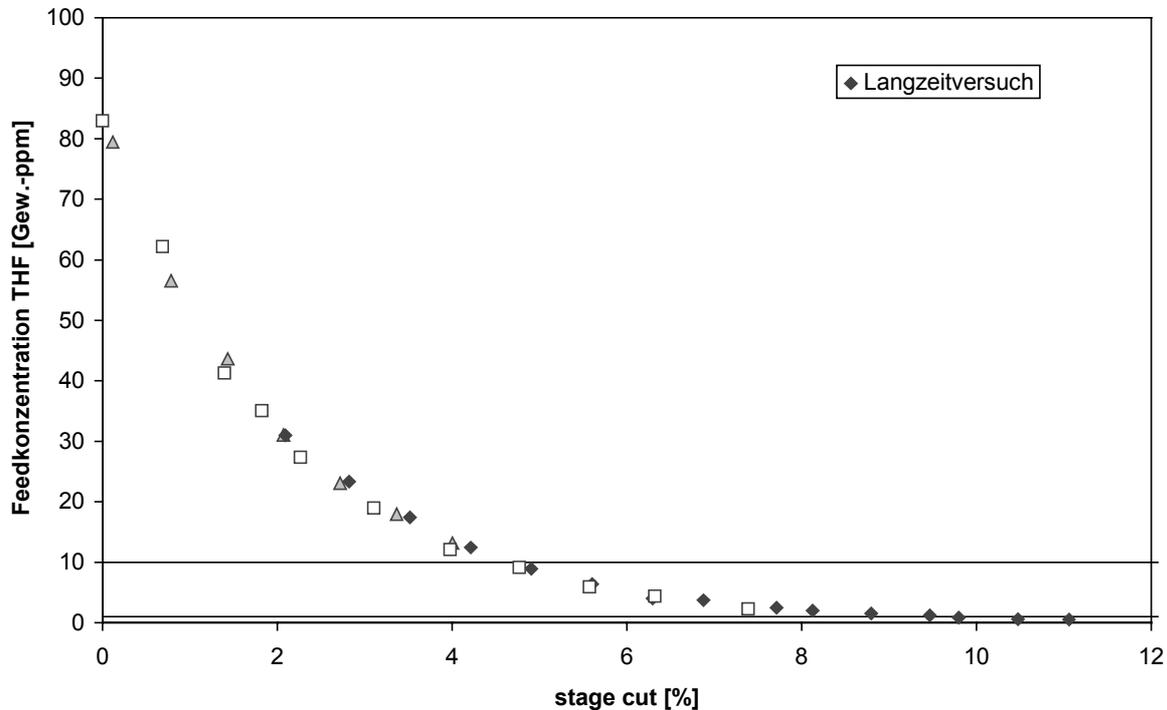


Abb. 36: Anteil des Permeatstroms am Feedstrom bei Abreinigung bis unter 1 Gew.-ppm THF

4.2.2.4 Vergleich Labor – Pilotanlage

Da bei den ersten Versuchen, bei denen die Membran beschädigt war, große Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen der Laboranlage und der Pilotanlage aufgetreten waren, wurde nach der Neubestückung ein Vergleich der beiden Anlagen vorgenommen.

Die Abbildungen 37 und 38 zeigen die Transmembranflüsse bei den verschiedenen Versuchsbedingungen. Die Übereinstimmung ist bei den Versuchen bei 50°C Feedtemperatur und 30 mbar Permeatdruck am größten. Die Streubreite der Daten ist bei der Laboranlage größer als bei der Pilotanlage; dies liegt daran, dass die absolute Permeatmenge bei der Laboranlage mit lediglich 50 cm² Membranfläche sehr gering ist und entsprechend Ungenauigkeiten sich stärker auswirken als an der Pilotanlage. Die Abweichungen sind am größten bei den Versuchen bei 60°C und bei 100 mbar. In letzterem Falle kommt noch hinzu, dass an der Pilotanlage ein wesentlich größeres Volumen und eine andere Vakuumpumpe vorhanden ist und deshalb die Genauigkeit der Druck-einstellung möglicherweise unterschiedlich ist.

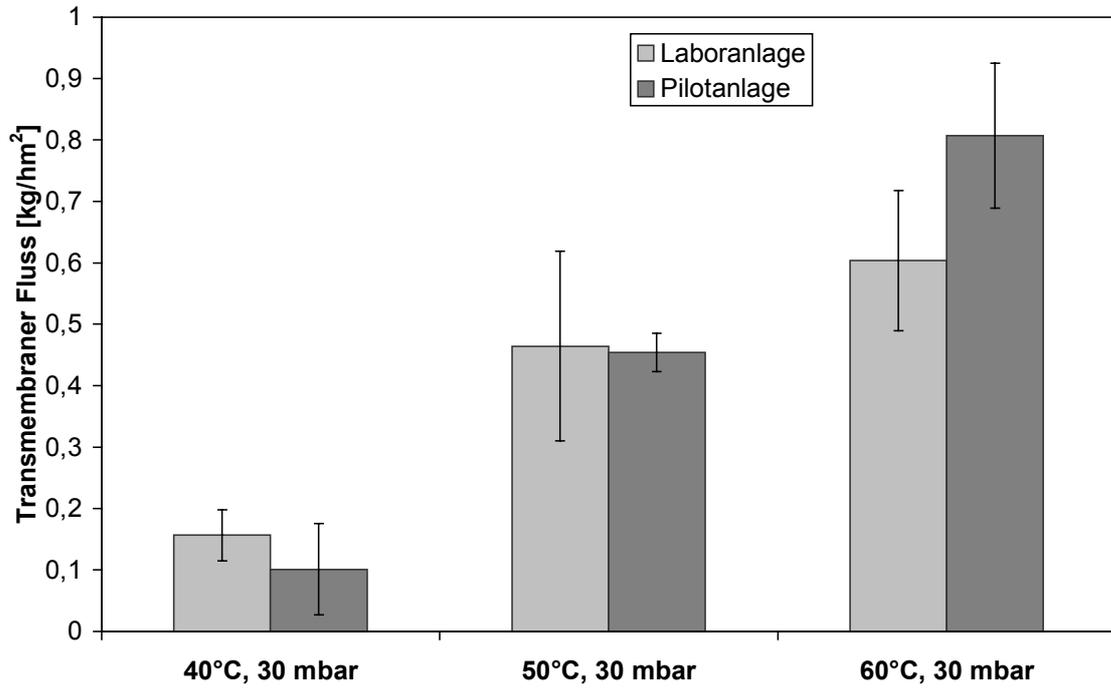


Abb. 37: Vergleich der Transmembranflüsse bei einem Permeatdruck von 30 mbar und verschiedenen Feedtemperaturen

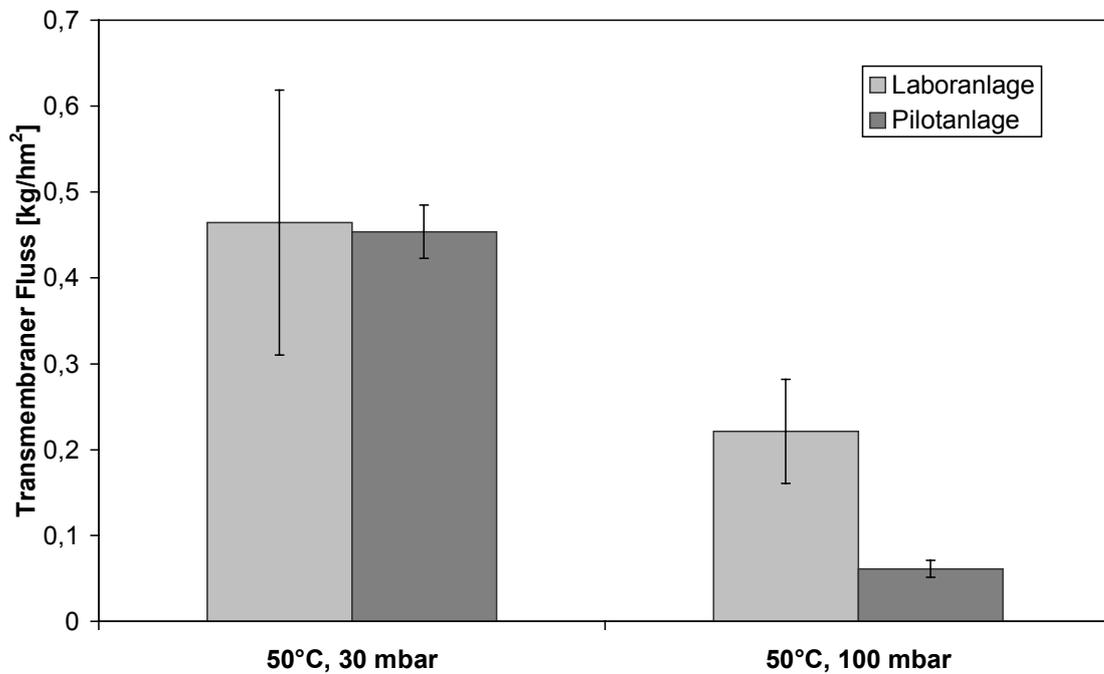


Abb. 38: Vergleich der Transmembranflüsse bei einer Feedtemperatur von 50°C und verschiedenen Permeatdrücken

Bei der Betrachtung der Anreicherungsfaktoren bei den Versuchen mit 40°C Feedtemperatur zeigte sich eine recht gute Übereinstimmung. Leider wurden die meisten Versuche in der Laboranlage bei höheren Konzentrationen durchgeführt, sodass nur wenige Punkte zum Vergleich vorhanden sind. Dennoch kann – abgesehen von der hohen Streubreite der Werte der Pilotanlage – ein Anreicherungsfaktor von etwa 100 als Mittelwert beider Anlagen festgehalten werden.

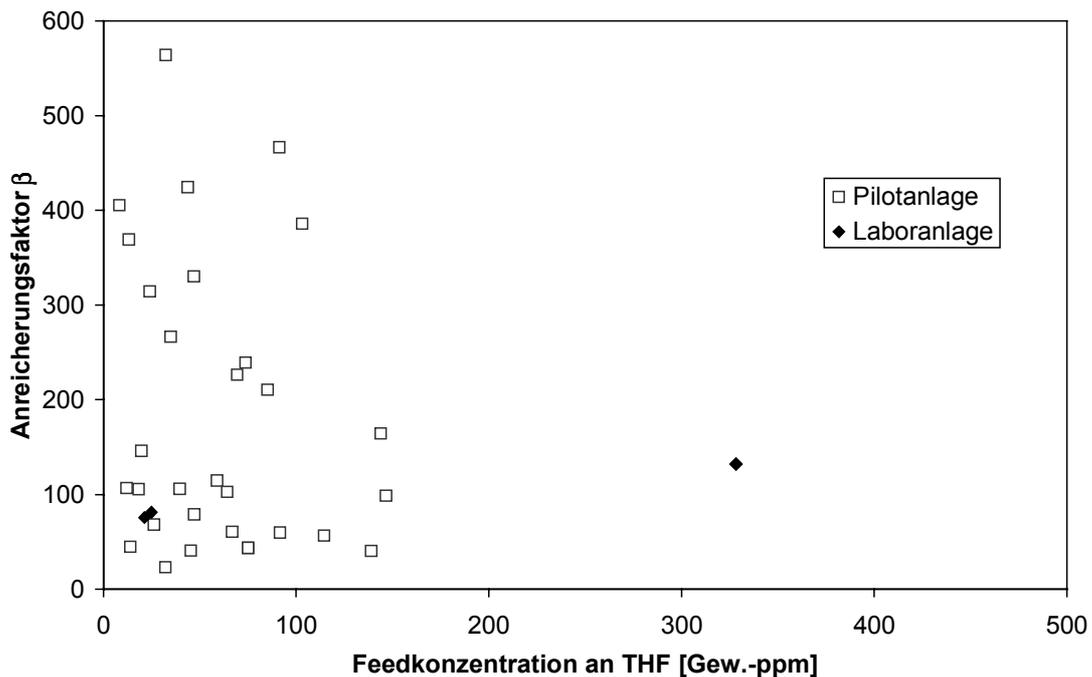


Abb. 39: Vergleich der Anreicherungsfaktoren Pilotanlage/Laboranlage bei 40°C und 30 mbar

Bei 50°C liegen die Werte der Pilotanlage leicht unterhalb denen der Laboranlage; dieser Trend setzt sich verstärkt bei 60°C Feedtemperatur fort (Abbildungen 40 und 41).

Umgekehrt verhält es sich bei 50°C Feedtemperatur und 100 mbar (Abbildung 42). Die Versuchsergebnisse zeigen einen höheren Anreicherungsfaktor an der Pilotanlage als an der Laboranlage.

Die sehr guten Ergebnisse der Laboranlage konnten in der Pilotanlage außer bei den Versuchen bei 100 mbar also nicht wiedergefunden werden, dennoch sind die Anreicherungen in der Pilotanlage ebenfalls zufriedenstellend.

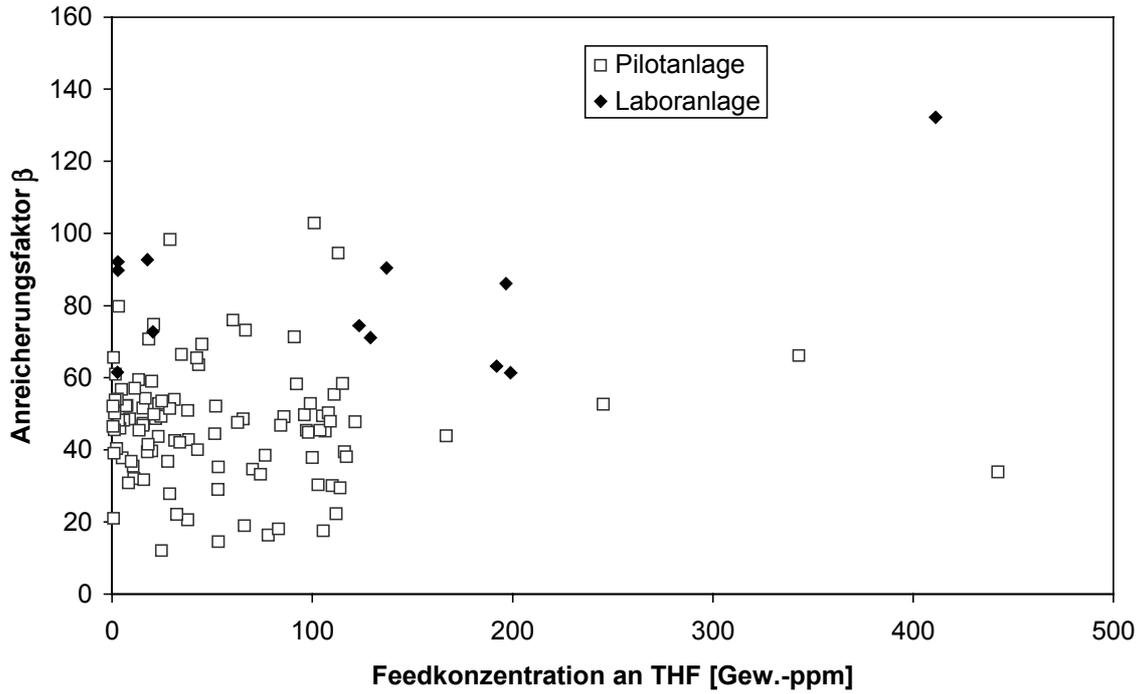


Abb. 40: Vergleich der Anreicherungsfaktoren Pilotanlage/Laboranlage bei 50°C und 30 mbar

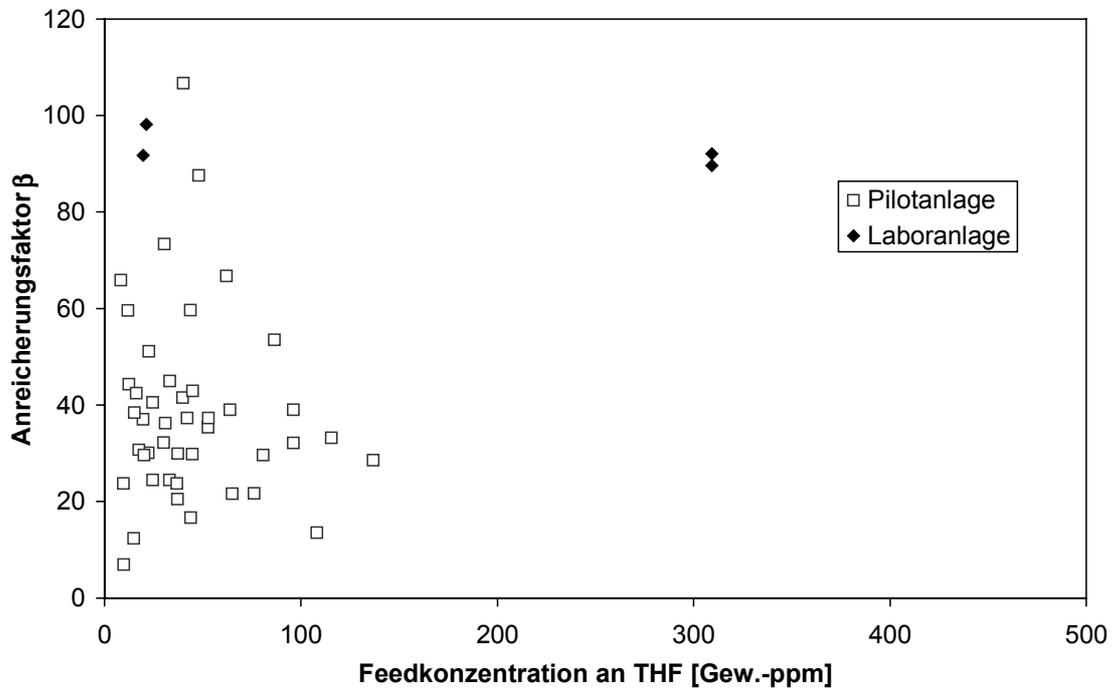


Abb. 41: Vergleich der Anreicherungsfaktoren Pilotanlage/Laboranlage bei 60°C und 30 mbar

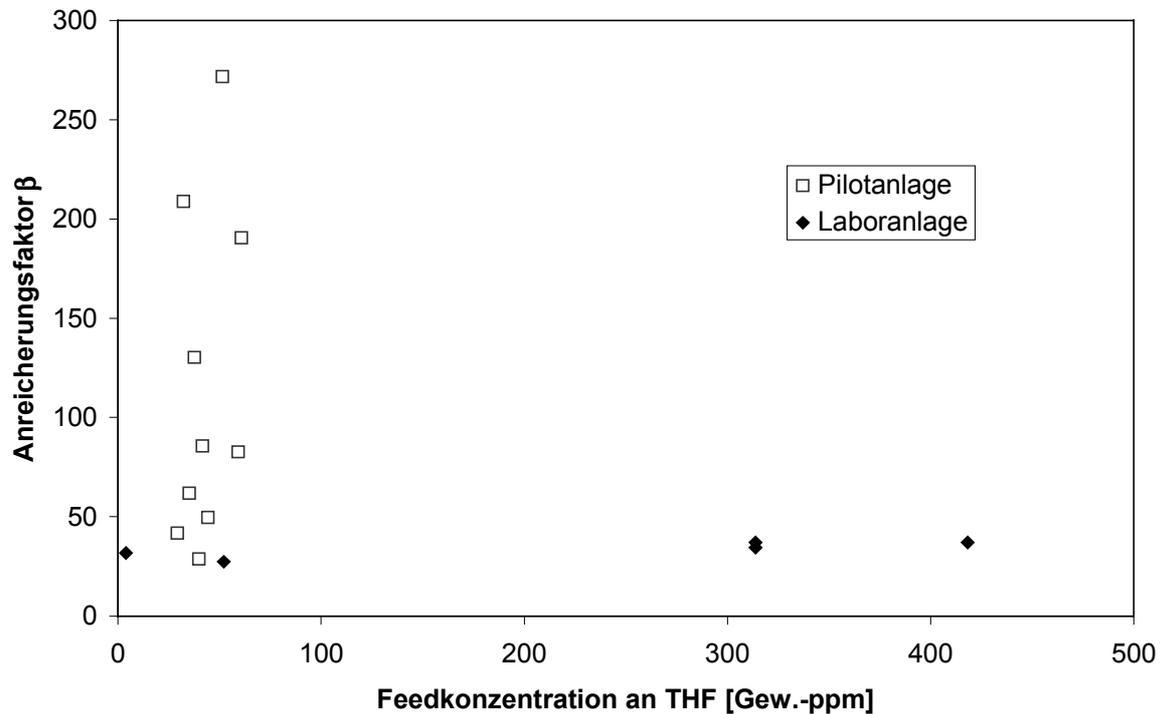


Abb. 42: Vergleich der Anreicherungsfaktoren in Pilotanlage und Laboranlage bei einer Feedtemperatur von 50°C und einem Permeatdruck von 100 mbar

Zum Scale up sind die Vorversuche in der Laboranlage also nur bedingt zu verwenden. Besonders im Bereich kleiner Konzentrationen ist eine Durchführung von Versuchen in einer Techni-kumsanlage vor Auslegung der Großanlage ratsam.

4.2.2.5 Ergebnisse der Versuche mit Chlorbenzol an der Pilotanlage

Ebenso wie THF wurde auch Chlorbenzol in der Pilotanlage pervaporiert. Die erhaltenen Abreicherungskurven sind in den Abbildungen 43 und 44 dargestellt. Wie schon bei den Laborversuchen wurden hier wegen der schlechteren Handhabbarkeit des Chlorbenzols lediglich Versuche bei 50°C Feedtemperatur und 30 mbar Permeatdruck durchgeführt. Diese Bedingungen erwiesen sich bei den Versuchen mit THF als geeignet zur Durchführung der Pervaporation, da der transmembrane Fluss vernünftig hoch und die Selektivität (nach den Ergebnissen der Laboranlage) sehr gut war.

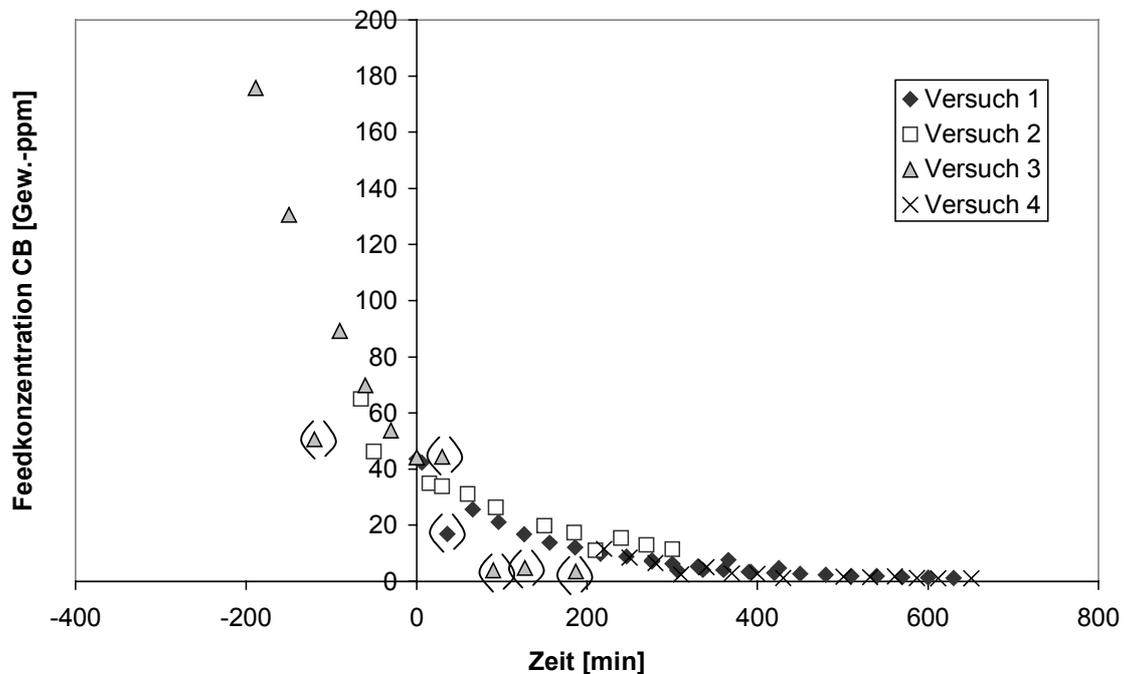


Abb. 43: Abreicherungskurven von Chlorbenzol (CB) in der Feedlösung über der Zeit (Feedtemperatur: 50°C, Permeatdruck: 30 mbar, Pilotanlage)

Die Abreicherung von Chlorbenzol folgt dem Verlauf der Abreicherung bei THF. Nach ca. 12,5 Stunden ist eine Reduzierung des Schadstoffgehalts von 100 Gew.-ppm auf 1 Gew.-ppm erfolgt. Bei THF dauerte dieser Vorgang 14,5 Stunden. Hier zeigt sich die größere Affinität des Chlorbenzols für das Polymermaterial, da es hydrophober ist. Die gemessenen Feedkonzentrationen schwanken stark, da aufgrund der schlechten Löslichkeit des Chlorbenzols Konzentrations-

schwankungen im Feedbehälter auftreten können. Dieser Einfluss konnte trotz Einbau eines Strahlmischers nicht völlig unterdrückt werden. Da die meisten Punkte aber auf einer Kurve lagen, die dem Verlauf der Abreicherung bei THF entspricht, wurden die „Ausreißer“ in den Konzentrationen in den Diagrammen mit Klammern gekennzeichnet.

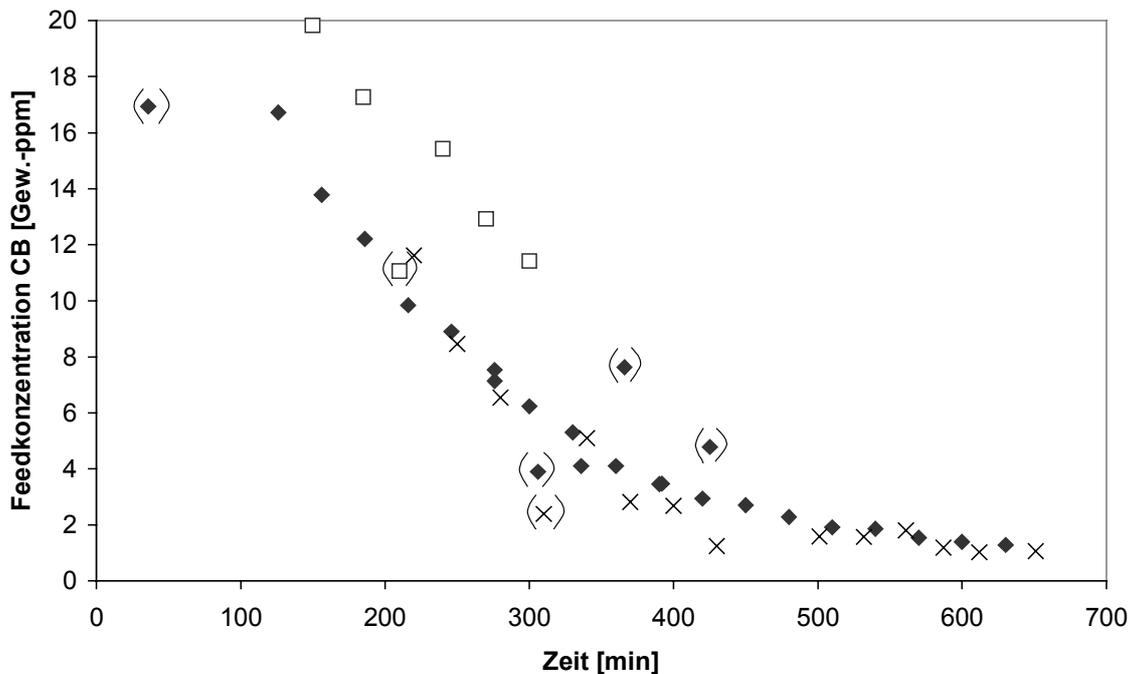


Abb. 44: Abreicherungskurven von Chlorbenzol (CB) im Bereich kleiner Konzentrationen (Feedtemperatur: 50°C, Permeatdruck: 30 mbar, Pilotanlage)

Abbildung 44 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Abreicherungskurven bei niedrigen Feedkonzentrationen. Man erkennt die relativ gute Übereinstimmung der Versuche im unteren Konzentrationsbereich.

Der Anreicherungsfaktor von Chlorbenzol bei den Pilotversuchen ergab jedoch einen sehr viel geringeren Wert als aus den Ergebnissen der Laborversuche zunächst erwartet. Dort wurden Faktoren von bis zu 800 gefunden, wobei der Durchschnitt bei ca. 300 – 400 lag. An der Laboranlage wurden nun Anreicherungs-faktoren (errechnet nach Gleichung 20) von maximal 200, durchschnittlich etwa 50-60, in vielen Fällen sogar darunter gefunden. (Abbildung 45). Selbst im Bereich kleiner Konzentrationen (Abbildung 46) gibt es keinen nennenswerten Anstieg des Anreicherungs-faktors. Eine mögliche Erklärung für die schlechte Selektivität an der Laboranlage ist die vermutlich vorliegende Konzentrationspolarisation, d.h. die Verarmung an Schadstoff direkt an der Membranoberfläche, wodurch die treibende Kraft für den Pervaporationsvorgang erniedrigt wird.

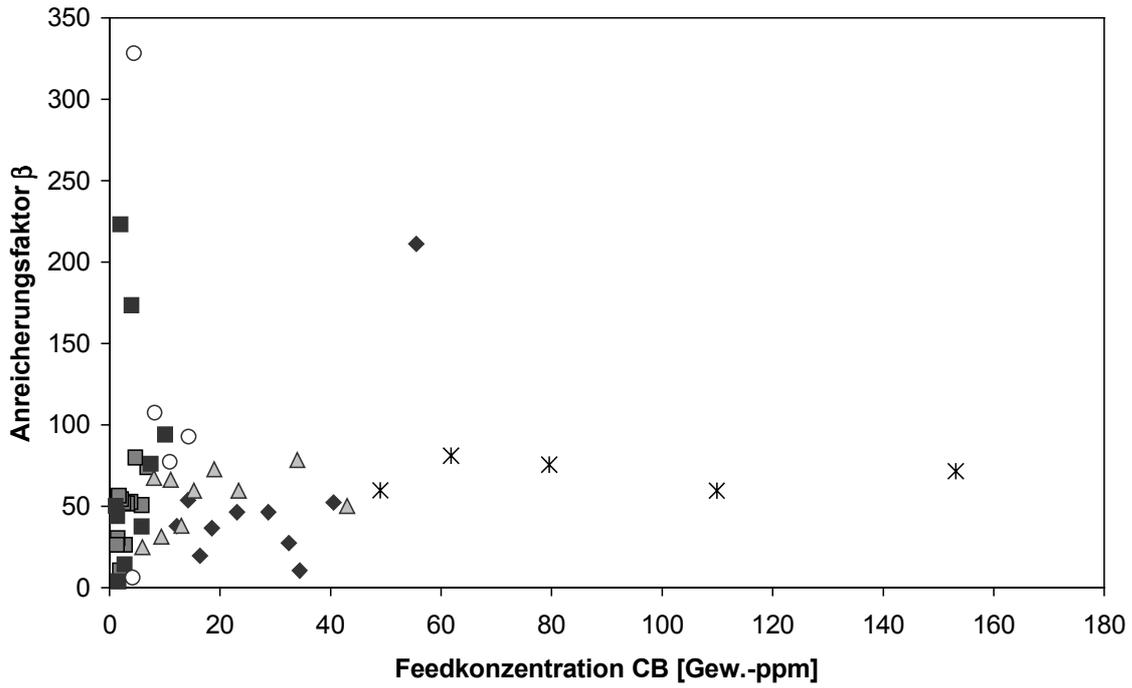


Abb. 45: Anreicherungsfaktor von Chlorbenzol (50°C, 30 mbar, Pilotanlage)

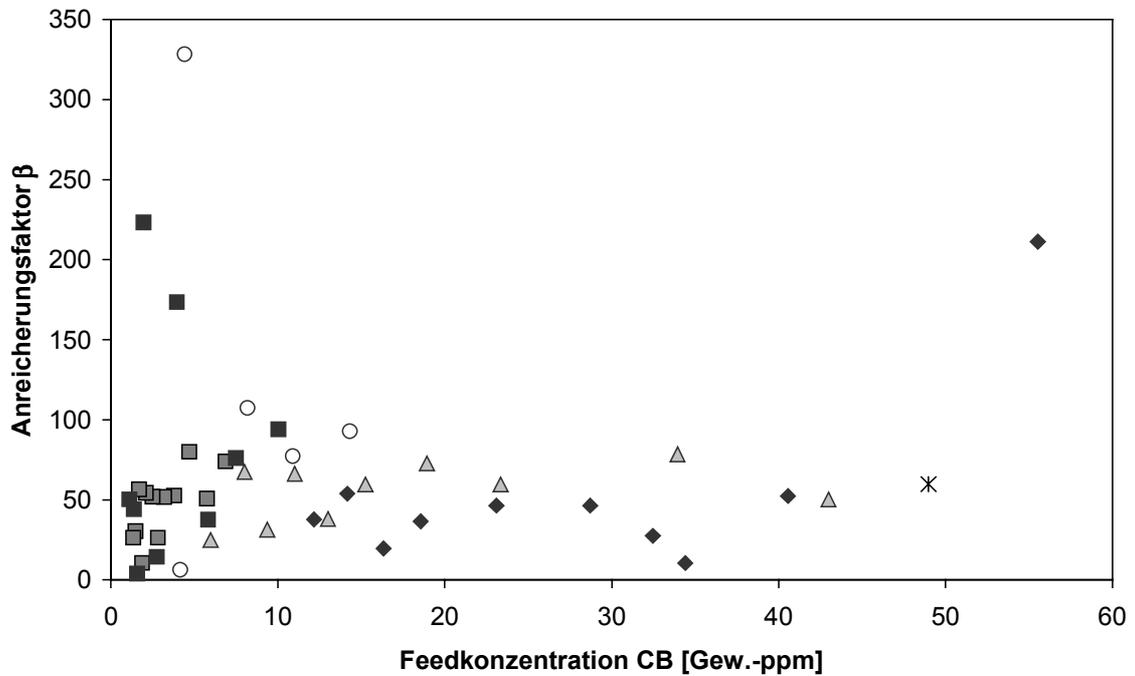


Abb. 46: Anreicherungsfaktor von Chlorbenzol bei kleinen Feedkonzentrationen (50°C, 30 mbar, Pilotanlage)

Der Vergleich des transmembranen Flusses bei den Versuchen mit THF und Chlorbenzol zeigte jedoch kaum Unterschiede (Abbildung 47). Das unterschiedliche Quellverhalten, wie es in der Laboranlage beobachtet worden war, zeigte sich in der Pilotanlage nicht so ausgeprägt.

Bei den Versuchen mit Chlorbenzol zeigt sich nochmals sehr deutlich die Wichtigkeit der Durchführung von Experimenten in einer größerskaligen Anlage. Ein reines Scaling up auf der Basis der Laborversuche hätte im Falle der Pervaporation von Chlorbenzol nicht funktioniert.

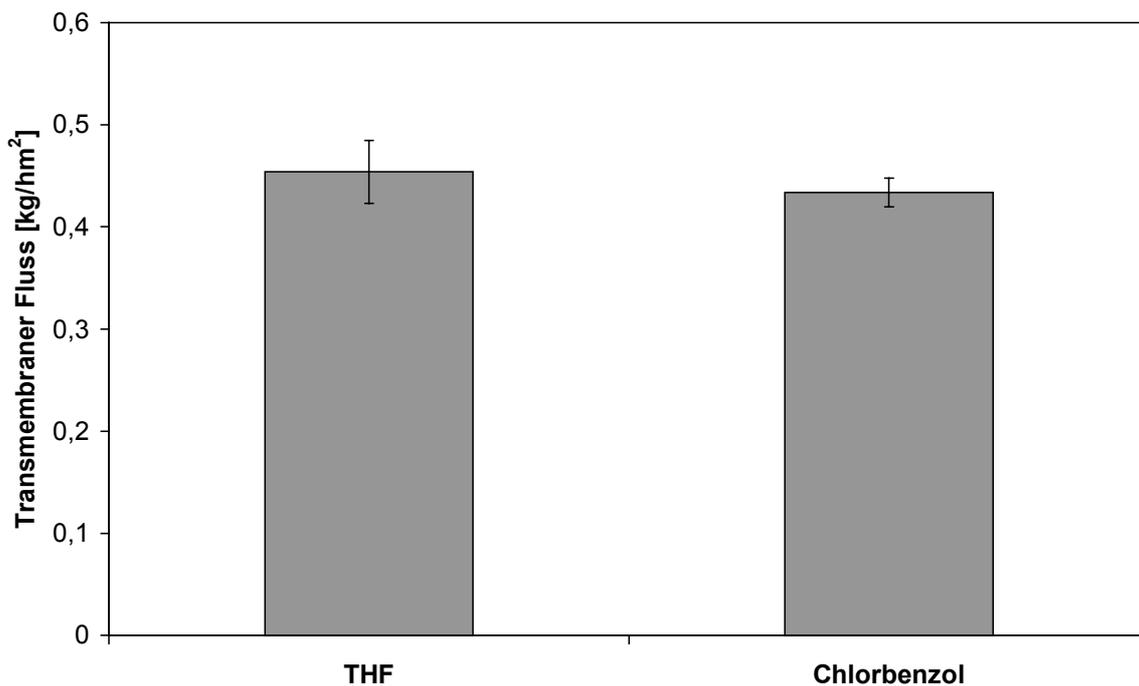


Abb. 47: Transmembraner Fluss (TMF) bei den Versuchen mit a) THF und b) Chlorbenzol (50°C, 30 mbar, Pilotanlage)

4.3 Photochemischer Schadstoffabbau

4.3.1 Versuche im Labormaßstab

Die detaillierte Auslegung der Pilotanlage und die Abstimmung des Zusammenspiels der beiden Verfahrensschritte Pervaporation und VUV-Photolyse in der Gasphase erforderten sowohl umfangreiche theoretische Vorüberlegungen als auch Laborversuche zur Abbaukinetik von Schadstoffen in Photoreaktoren unter verschiedenen Betriebsbedingungen. Dabei wurden als Modell-schadstoffe Tetrahydrofuran (THF), ein mit Wasser unbegrenzt mischbares organisches Lösungsmittel, und Chlorbenzol (CB) als ein Vertreter der relativ schwer flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe ausgewählt (vgl. auch Kap. 4.1).

Die Laboranlage ist in Abbildung 48 dargestellt. Ihre Bauart erlaubt kontinuierliche und stationäre Messungen.

Zur Durchführung kontinuierlicher Versuche besteht die den Reaktor durchströmende Gas-mischung aus drei Teilströmen, die von Durchflussmessern kontrolliert werden: N_2 gesättigt mit THF, O_2 gesättigt mit H_2O und zusätzlich reines O_2 . Hinter dem Photoreaktor wird der Gasstrom mittels eines Einlassventils in den Gaschromatographen eingelassen und analysiert. Der überschüssige Strom wird in den Abzug geleitet. Um Polymerisierung und Kondensation zu vermeiden, wird der Reaktor mit einem Heizband auf $70^\circ C$ erwärmt. Ist die Schadstoffkonzentration stabil, wird mit der Bestrahlung begonnen.

Kap. 4: Experimentelle Untersuchungen

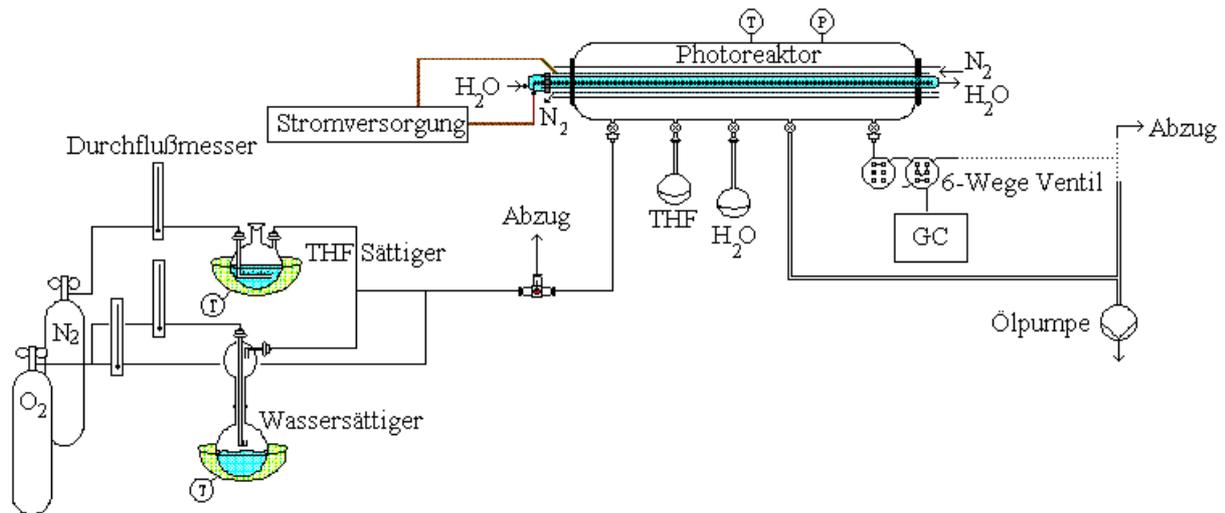


Abb. 48: Skizze der Laboranlage

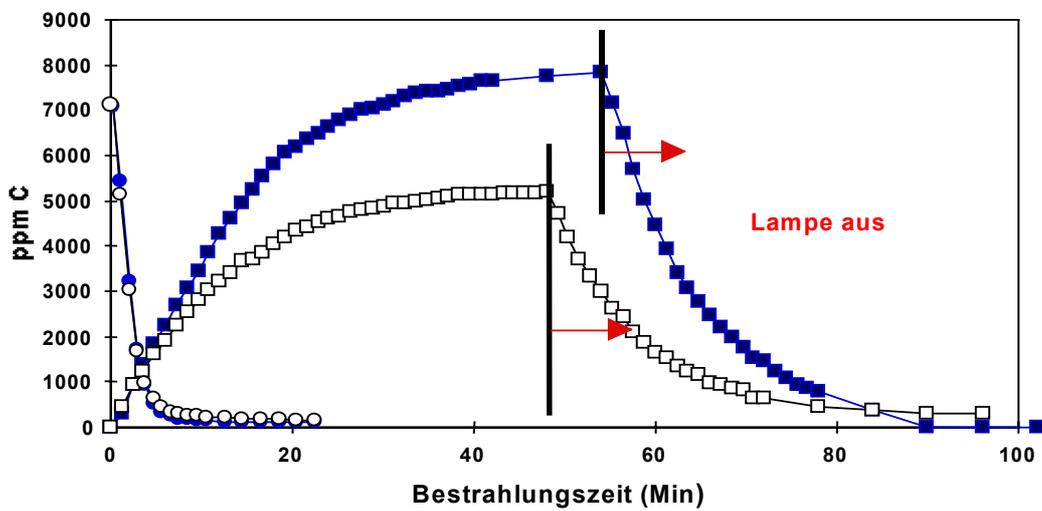


Abb. 49: VUV-photochemisch initiiertes oxidatives Abbau von THF

Gesamtfluss 40,8 l/h bei 1 bar und 25°C mit 0,0732 l/h THF, 0,54 l/h Wasser

—■— CO₂, —●— THF mit 7,8 l/h O₂, —□— CO₂, —○— THF mit 4,8 l/h O₂, Rest N₂

Abbildung 49 zeigt den VUV-photochemisch initiierten oxidativen Abbau von THF in dem Laborreaktor bei 1 bar in feuchter Luft. Nach einer Verweilzeit von ca. 15 min ist bei kontinuierlichem Betrieb am Reaktorausgang kein THF mehr feststellbar. Die vollständige Mineralisierung wird jedoch erst nach ca. 50 min. Betriebsdauer erreicht. Die on-line analysierte CO₂-Konzentration verändert sich bei längerer Bestrahlungszeit nicht mehr. Wird die Lichtquelle ausgeschaltet, so nimmt die CO₂-Konzentration im off-Gas wieder ab, und Substrat fließt ohne Reaktion durch den Reaktor.

Die Zwischenprodukte des oxidativen Abbaus bis zur Mineralisierung von THF konnten mittels Gaschromatographie, Massenspektrometrie und IR-Spektrophotometrie aus teiloxidierten Gemischen isoliert und identifiziert werden. In Abbildung 50 sind diese Ergebnisse in einem Reaktionsschema zusammengefasst, wobei die farblich markierten Verbindungen experimentell nachgewiesen werden konnten.

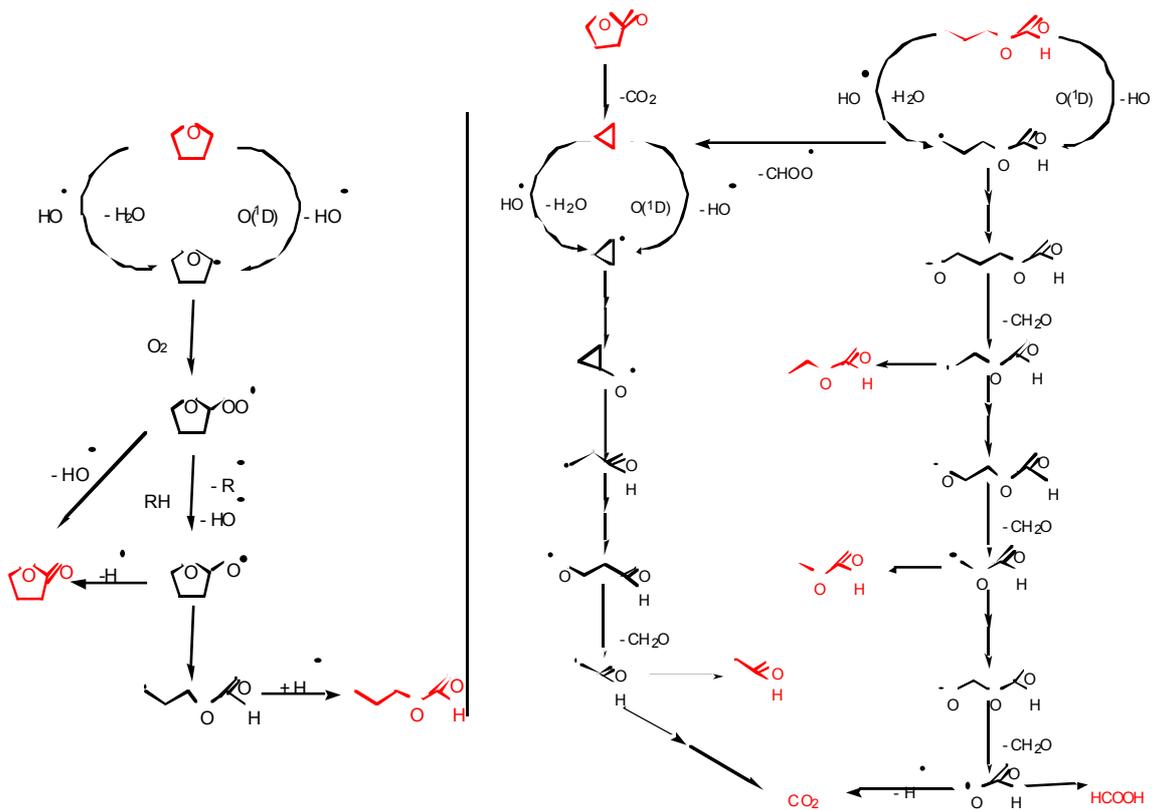


Abb. 50: Arbeitshypothese zur Reaktionssequenz der VUV-photochemisch initiierten Mineralisierung von THF.

γ -Butyrolakton ist das erste stabile Zwischenprodukt der Reaktionssequenz; seine Produktion wird wahrscheinlich durch eine Wasserstoffabstraktion (durch HO-Radikal oder O-Atom) in 2-Stellung eingeleitet. An das intermediäre C-zentrierte Radikal addiert molekularer Sauerstoff, und das dadurch gebildete Peroxylradikal reagiert entweder via 1,3-H-Shift und nachfolgende Fragmentierung eines Hydroxylradikals oder über Bildung eines Hydroperoxides, Fragmentierung eines Hydroxylradikals und Oxidation des resultierenden Alkoxyradikals zum γ -Butyrolakton. Das intermediäre Alkoxyradikal wird aber nicht nur zum γ -Butyrolakton oxidiert, es kann auch durch Homolyse der α -C-C-Bindung /86/ zu Ameisensäure-propylester reagieren, der als Ursprung einer zweiten Zerfallsequenz gilt.

In der ersten Zerfallssequenz reagiert nun γ -Butyrolakton in einer Norrish I analogen Reaktion (α -Spaltung), nachfolgender Fragmentierung von CO_2 and Ringschluss zu Cyclopropan. Cyclopropan wird nun mit einem Primärradikal weiter reagieren (Wasserstoffabstraktion) zum entsprechenden C-zentrierten Radikal, das in einer sich wiederholenden Sequenz von Oxidationsstufen über Acetaldehyd und Formaldehyd zu CO_2 abreagiert.

Ähnlich reagiert Ameisensäure-propylester über die sequentiell abgebaute Esterfunktion (Ameisensäure-ethyl- und -methylester) zum Endprodukte der Mineralisierung.

Die experimentellen Resultate ergaben keinen Hinweis auf eine α -Spaltung des 2-Tetrahydrofuran-yl-alkoxyradikals, das in einer dritten Reaktionssequenz zu 4-Hydroxybutyraldehyd und weiteren Oxidationsprodukten (z.B. Succinsäure) führen würde.

Zur Vorbereitung der Experimente in der kombinierten Pilotanlage wurden die wichtigsten Reaktionsparameter auf der Laboranlage überprüft.

In einer ersten Phase wurden unter konstanten Bedingungen bezüglich Gesamtfluss (und Verweilzeit) die Konzentrationen von H_2O zu O_2 im Verhältnis 1/0,96 , 1/2,35 und 1/ ∞ variiert. Eine Auswahl der Resultate ist in Abbildung 49 wiedergegeben. In den ersten Minuten der Versuche folgt die Abnahme der Substratkonzentration einer Kinetik pseudo-erster Ordnung, was mit konstanten Absorptionsbedingungen im bestrahlten Reaktorvolumen erklärt werden kann. Der Verlauf der CO_2 -Konzentration erreicht nach ca. 40 Minuten einen konstanten Wert. In dieser Phase des Versuchs wird eine konstante Menge des in den Reaktor eingeführten THF in-

nerhalb der Verweilzeit mineralisiert. Bei höherer O_2 -Konzentration vergrößert sich der Anteil der Mineralisierung, doch hat die O_2 -Konzentration keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit, mit der CO_2 gebildet wird. Im Gegensatz dazu wird die Abbaugeschwindigkeit durch Erhöhung der H_2O -Konzentration stark positiv beeinflusst. Da bei größerem Wassergehalt des zu behandelnden Gasgemisches relativ wenig Sauerstoff angeregt wird, kann auch mit einer kleineren Ozon-Produktion gerechnet werden. Gleichzeitig wird unter diesen Bedingungen die ohnehin vernachlässigbaren Konzentrationen der nachweisbaren Zwischenprodukte weiter verringert, weil sie bei erhöhten Konzentrationen von OH-Radikalen schneller abreagieren.

4.3.2 Kombination von Pervaporation und VUV-induziertem oxidativem Abbau in der Gasphase

Die Kombination von Pervaporation und VUV-induziertem oxidativem Abbau in der Gasphase wurde in der Pilotanlage durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Pilotanlage findet sich in Kapitel 4.2.2.1. An dieser Stelle soll nur der zweite Prozessschritt, der VUV-photochemisch initiierte Abbauprozess („Advanced Oxidation Process“ (AOP)) näher erläutert werden.

Nach der dritten Membranstufe der Pilotanlage gelangt das mit Schadstoff angereicherte Gasgemisch in den Photoreaktor. Dieser zweite Prozessschritt ist in Abbildung 51 dargestellt und besteht aus einem 1 m langen annularen Photoreaktor PR ($\phi_i = 20$ cm, Abbildung 52), in dem das zu bestrahlende gasförmige Permeat an zwei Xe-Excimer Lampen ($\phi_a = 4$ cm, $\lambda = 172$ nm) vorbeiströmt. Die im Zentrum des Reaktors angeordneten Strahler werden innen mit Wasser und außen mit Stickstoff gekühlt und besitzen jeweils eine aktive Länge von 32 cm und eine elektrische Leistung von 1 kW (Abbildung 53). Ein Tauchrohr ($\phi_a = 5,6$ cm) aus Quarz vom Typ Suprasil ($T^{172} \geq 80\%$) trennt die Xe_2 -Lampen vom Reaktionsraum ab. Der Abstand zwischen Tauchrohr und Reaktorwand ist 7,2 cm.

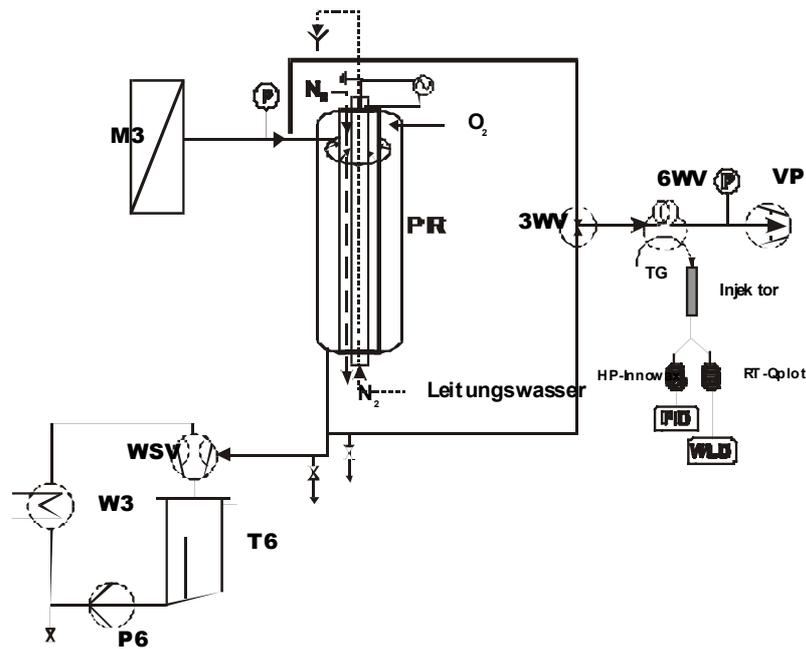


Abb. 51: Schema des zweiten Prozessschritts (Photoreaktor)

Das Permeat der Stufe 3 wird von oben durch einen mit Löchern versehenen Ring aus Duran-Glas in den Reaktor eingeleitet, um eine gleichmäßige Verteilung des Permeats zu erreichen, und mit variierbaren Mengen von O_2 gemischt. Der photochemische Reaktor sowie alle Transferleitungen wurden isoliert und bei einer Temperatur von $50^\circ C$ gehalten, um eine Kondensation des im Permeat enthaltenen Wassers zu vermeiden. Vor und nach dem Photoreaktor kann der Permeatstrom mittels 3-Wege Ventilen (3WV) auf einen *on-line* geschalteten Gaschromatographen (Hewlett-Packard, HP5890 Trägergas (TG): Helium) geleitet werden. Der Gaschromatograph ist mit einem FID- und einem WLD-Detektor ausgestattet.

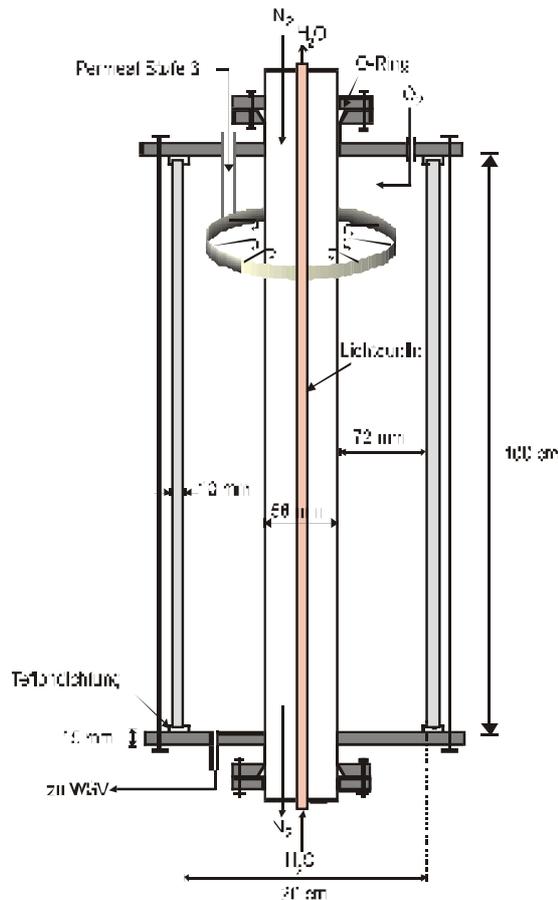


Abb. 52: Schema des verwendeten Photoreaktors

Über ein automatisches 6-Wege-Ventil (6WV) mit einer 250 μl fassenden Injektionsschleife (Temperatur: 75°C, Druck: ca. 55 mbar) werden zeitlich versetzte Injektionen programmiert und vorgenommen. Der Druckverlust in der Injektionsvorrichtung ist auf Grund der kleineren inneren Bohrung des Ventils so groß, dass das Wasserstrahlvakuum aus WSV nicht an 6WV angeschlossen werden kann. Zur Einrichtung des Gasstroms, der den Reaktor in Richtung analytisches System verlässt, wird eine Drehschieberpumpe VP eingesetzt, mit der ein Vakuum von ca. 40 mbar angelegt werden kann. Die Reaktionsbedingungen bezüglich Druck und Verweilzeit werden mit der Wasserstrahlpumpe WSV, die den Druck auf der Permeatseite des dritten Membranmoduls regelt und hinter dem Photoreaktor angeordnet ist, eingestellt. Die Pervaporationsbedingungen der dritte Stufe wurden bei allen Versuchen mit einer konstanten Feedtemperatur von 50°C und einem konstanten Druck von 100(\pm 5) mbar eingestellt. Die Permeatkonzentration

lag zwischen 1,5 % (v/v) für Chlorbenzol (CB) - maximale Konzentration auf Grund der geringen Löslichkeit von CB im Feed - und 35% für Tetrahydrofuran (THF). Doch beträgt im Fall von THF - bei mehrstufigem Betrieb und einem (gasförmigen) Permeatfluß /88/ von ca. $180 \text{ l h}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_{(g)}$ - die Schadstoffkonzentration nur ca. 3,25 % (v/v) nach der dritten Stufe.

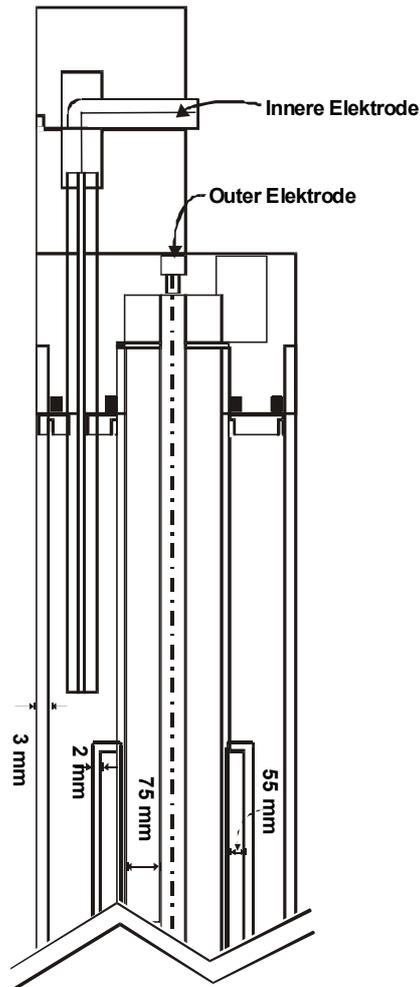


Abb. 53: Konzept des Aufbaus einer Excimer Lampe /87/

Die anfänglich schwierige Kontrolle der Saugleistung der Wasserstrahlpumpe WSV wird durch Verkleinerung des Querschnitts der Ableitung vom Reaktor zur Wasserstrahlpumpe WSV verbessert; dies ermöglicht eine bessere Kontrolle der *Permeatkonzentration* und der *Verweilzeit* der Stoffe im Reaktor. Der Einfluss des Querschnitts und damit der Saugleistung der Pumpe

WSV und der Verweilzeit auf die Abbaugeschwindigkeit ist in Abbildung 54 dargestellt. Der Umsatz von THF steigt bei nahezu gleichen THF- und O₂-Anfangskonzentrationen durch Verkleinerung des Volumenstroms mit einem Blech von 60 mm² Lochfläche von ca. 45% ohne Blech auf 85%. Bei zu kleinen Lochflächen (5 mm²) lässt sich der Permeatdruck bei Zusatz von O₂ nicht mehr unter 180 mbar absenken. Bei einem Druck > 180 mbar konnte im Permeat kein THF gefunden werden.

Zusammenfassend darf festgehalten werden, dass die Verweilzeit der Substratmoleküle im Photoreaktor ohne Volumenflussreduktion zu niedrig ist, um eine vollständige Umwandlung von THF zu realisieren. Die theoretische Saugleistung der WSV Pumpe beträgt bei 100 mbar 0,8 kg Luft/h. Das ergibt bei einem Reaktorvolumen von ca. 30 l eine Verweilzeit von 12,7 s.

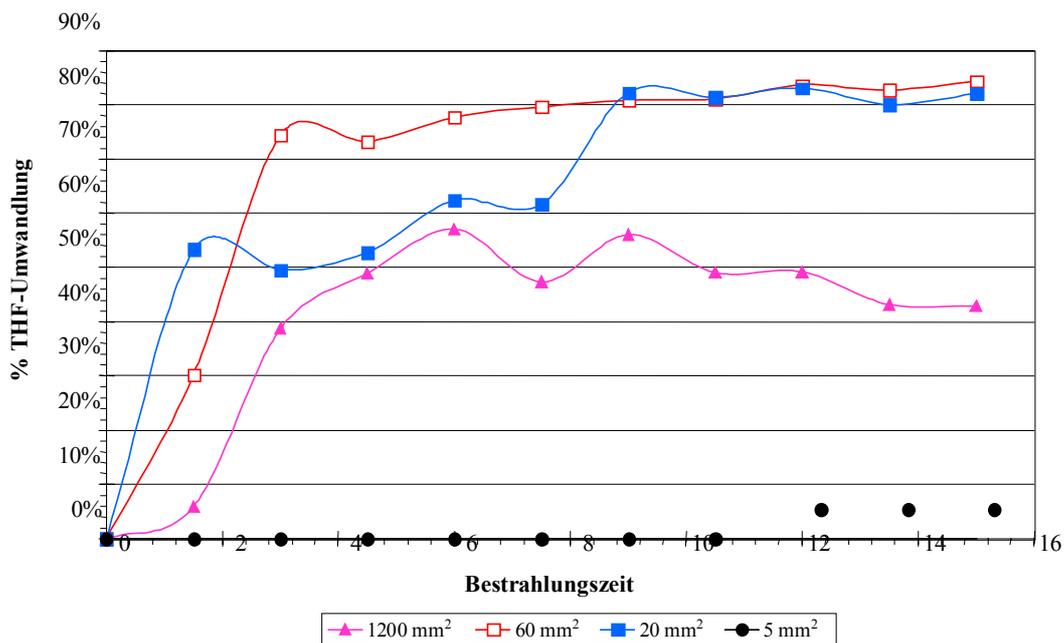


Abb. 54: Einfluss des Volumenflusses auf den Umsatz von THF ($\xi_{P,THF} = 1,4 \pm 0,3\%$, $[O_2] = 2 \text{ l min}^{-1}$)

Bei laminaren Gasfluss-Bedingungen und bei einer *Reaktionsraumbreite* von 7,2 cm ist die Wahrscheinlichkeit, dass Moleküle in die bestrahlte Zone des Reaktors gelangen, um mit reaktiven Radikalen reagieren zu können, sehr gering /89/.

Analysen der *Schadstoffkonzentration* im Permeat der dritten Pervaporationsstufe während des Betriebs der Anlage sind äußerst wichtig. Die Schadstoffkonzentration im Permeat wird zur Berechnung der Bilanz des Oxidationsprozesses benötigt. Wichtiger ist hingegen aber die korrekte Beurteilung von Abbaurate und Umsatz, die beide von der Schadstoffkonzentration abhängen.

Zu Beginn der Experimente steigt die von der Pervaporation dem Photoreaktor zugeleitete Substratkonzentration im Permeat schnell an. Sobald die Pervaporation ein quasi-Gleichgewicht erreicht hat, ist ein lange andauerndes Regime mit eher konstanter Substratkonzentration im Permeats zu erwarten. Die genaue Dauer dieses Regimes ist sehr schwierig abzuschätzen, da dies von den Pervaporationsbedingungen (abzutrennende Stoffkonzentration, Feedmenge, Membrandimensionen und Druck auf der Permeatseite) abhängig ist. Mit fortschreitender Pervaporationszeit wird die Menge an Schadstoff im Feed immer kleiner, die Menge an pervaporiertem Wasserdampf immer größer.

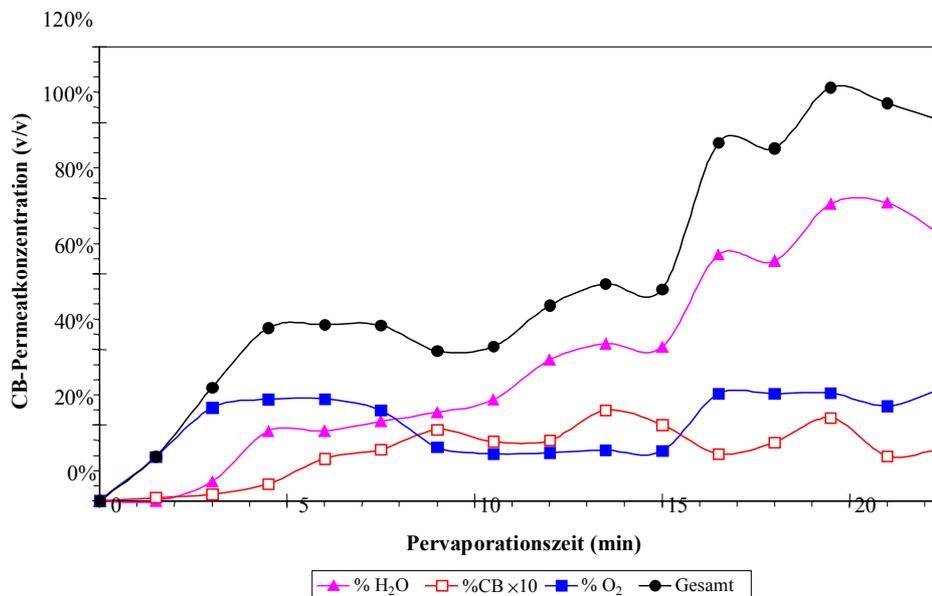


Abb. 55: Verlauf der Permeatkonzentrationen bis zur Einstellung eines quasi-Gleichgewichts, ohne Zugabe von O₂ ($\xi_{F,CB} = 500$ vol.-ppm, 60 mm² Lochfläche)

Abbildung 55 zeigt, dass die Konzentrationen der Permeatkomponenten beim Austritt aus der Membran in der Regel ca. 20 Minuten benötigen, um einen annähernden Gleichgewichtszustand zu erreichen. Auf Grund der Schwankungen im Transmembranfluß bzw. des Drucks im Einlassventil der on-line Analyse lassen sich die Permeatkonzentrationen nicht besser stabilisieren. Zu bemerken ist auch, dass unter diesen Unterdruckbedingungen immer Spuren von Sauerstoff nachgewiesen werden können.

Das außergewöhnliche Konzept von zwei in Reihe geschalteten *Xe-Excimer-Lichtquellen* ermöglicht es, den Einfluss der Gasverteilung in den beiden Hälften des Photoreaktors untersuchen. Auf Grund der radialen Einlasskonstruktion darf angenommen werden, dass in der ersten Hälfte des Reaktors die induzierte oxidative Reaktion effektiver ist. Wenn die Gasverteilung im Reaktor gleichmäßig wäre, würde jede Lampe unter Annahme gleicher Leistungsaufnahme und Lumineszenzeffizienz 50% zur gesamten Effizienz beitragen. Die experimentellen Resultate zeigen, dass ca. 82% des enthaltenen THF aus dem Permeat photochemisch entfernt werden können, wenn beide Lampen gleichzeitig angeschaltet werden. Bei Nutzung einer der Lampen reduziert sich die Bestrahlungslänge und dadurch die Zahl der Moleküle, die in die bestrahlte Zone des Reaktors gelangen. Dies sollte von der Position der Lampe unabhängig sein. Jedoch ist die mit der unteren Lampe erreichte Effizienz um 7,7% kleiner als die mit der ersten Lampe erreichte. Dies lässt vermuten, dass die benutzte Reaktorgeometrie besonders im unteren Teil des Reaktors Kurzschlussströmungen zur Folge hat, die eine effektivere Oxidation verhindern.

Jede Lampe erreicht allein eine Umwandlung des THF von 70-75%; deshalb ist anzunehmen, dass bei einem gemeinsamen Betrieb beider Lampen die maximale Abbauleistung des Reaktors unter den hier beschriebenen Bedingungen noch nicht erreicht ist.

5 Modellierung des Verfahrens

5.1 Beschreibung und Validierung des Simulationsprogrammes

Ausgehend von den an der Pilotanlage gewonnenen Erkenntnissen wurde das Verfahren am Rechner simuliert und eine industrielle Anlage zur Reinigung von Abwässern konzipiert.

Das Computerprogramm zur Simulation ist in der höheren Programmiersprache Pascal geschrieben. Anhand der ermittelten Kenngrößen wie Anreicherungsfaktor β und Transmembranfluss wurde das Verhalten der Pilotanlage in das Programm eingebunden.

Aufgrund der Ergebnisse der Experimente wurde der Anreicherungsfaktor β und der transmembrane Fluss im betrachteten Konzentrationsbereich bei gegebenen Werten von Temperatur und Druck als konstant angenommen.

Der Massenstrom an Permeat lässt sich wie folgt aufspalten in die einzelnen Komponenten:

$$\dot{M}_{ges} = \dot{M}_i + \dot{M}_W \quad (21)$$

wobei für den Massenstrom an Schadstoffkomponente i gilt:

$$\dot{M}_i = \xi_{i,P} \dot{M}_{ges} \quad (22)$$

Damit ergibt sich für den Massenstrom \dot{M}_i :

$$\dot{M}_i = \dot{M}_W \frac{\xi_{i,P}}{1 - \xi_{i,P}} \quad (23)$$

Ersetzt man $\xi_{i,P}$ durch die Beziehung $\xi_{i,P} = \beta \xi_{i,F}$ (Gleichung 5), so ergibt sich der Massenstrom der Komponente i in Abhängigkeit von der Feedkonzentration $\xi_{i,F}$ zu:

$$\dot{M}_i = \dot{M}_W \frac{\beta \xi_{i,F}}{1 - \beta \xi_{i,F}} \quad (24)$$

In dieser Gleichung sind alle Größen bekannt - \dot{M}_W und β aus den Versuchsdaten, $\xi_{i,F}$ wird vorgegeben.

Zur Berechnung der Membranfläche wurde eine Prozedur (Prozedur Membranfläche) entwickelt, die anhand der oben genannten Zusammenhänge die Konzentration in Permeat und Retentat berechnet. Dazu wird die Membran in Einzelflächen von je $0,1 \text{ m}^2$ unterteilt. Diese Fläche wird nochmals in 100 Untereinheiten gegliedert, so dass der Membranfluss von Wasser für $0,001 \text{ m}^2$ aus dem gemessenen TMF_W berechnet werden kann, und mit Gleichung 24 daraus mit der Eingangskonzentration $\xi_{i,F,0}$ der Massenstrom der Komponente i .

$$\dot{M}_W = 0,001 TMF_W \quad (25)$$

Der effektive Feedstrom der Untereinheit verringert sich dabei um den Massenstrom Permeat. Damit lässt sich die resultierende Feedkonzentration für die nächste Untereinheit berechnen, die Permeatkonzentration wird für jede Einzelfläche ($0,1 \text{ m}^2$) am Ende der Berechnung der Untereinheiten aus den Permeatströmen ermittelt. Diese Rekursion wird durchgeführt, bis eine gewünschte Retentatkonzentration erreicht ist. Aus der Anzahl der Rekursionen errechnet sich dann die Membranfläche.

Zur Validierung des verwendeten Algorithmus wurde zunächst die Abreicherung im Feedbehälter während der Versuche nachgerechnet. Die Abbildungen 56 bis 60 zeigen die gute Übereinstimmung der berechneten Kurve mit den gemessenen Konzentrationen. Die eingesetzten Werte für den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss sind in jedem Diagramm angegeben.

Nach dieser Überprüfung des Modells wurde zunächst die Membranfläche berechnet, die zur kontinuierlichen Reinigung von 1000 kg/h Abwasser verunreinigt mit a) 1000 Gew.-ppm THF und b) 400 Gew.-ppm CB erforderlich ist (Abbildungen 61 bis 63).

Ein Vergleich der verschiedenen Temperaturen, bei denen pervaporiert wurde, zeigt deutlich, dass der Einfluss des transmembranen Flusses eine entscheidende Rolle spielt bei der Ermittlung der Membranfläche. Trotz des höheren Anreicherungsfaktors bei 40°C (130 statt 48 bei 50°C) wird wesentlich mehr Membranfläche benötigt, da der TMF um den Faktor $4,5$ niedriger ist. Der Unterschied zwischen 50°C und 60°C ist dagegen nicht mehr so stark ausgeprägt, so dass im

Hinblick auf die Heizkosten für den Betrieb einer großindustriellen Anlage eine Feedtemperatur von 50°C vorgeschlagen wird.

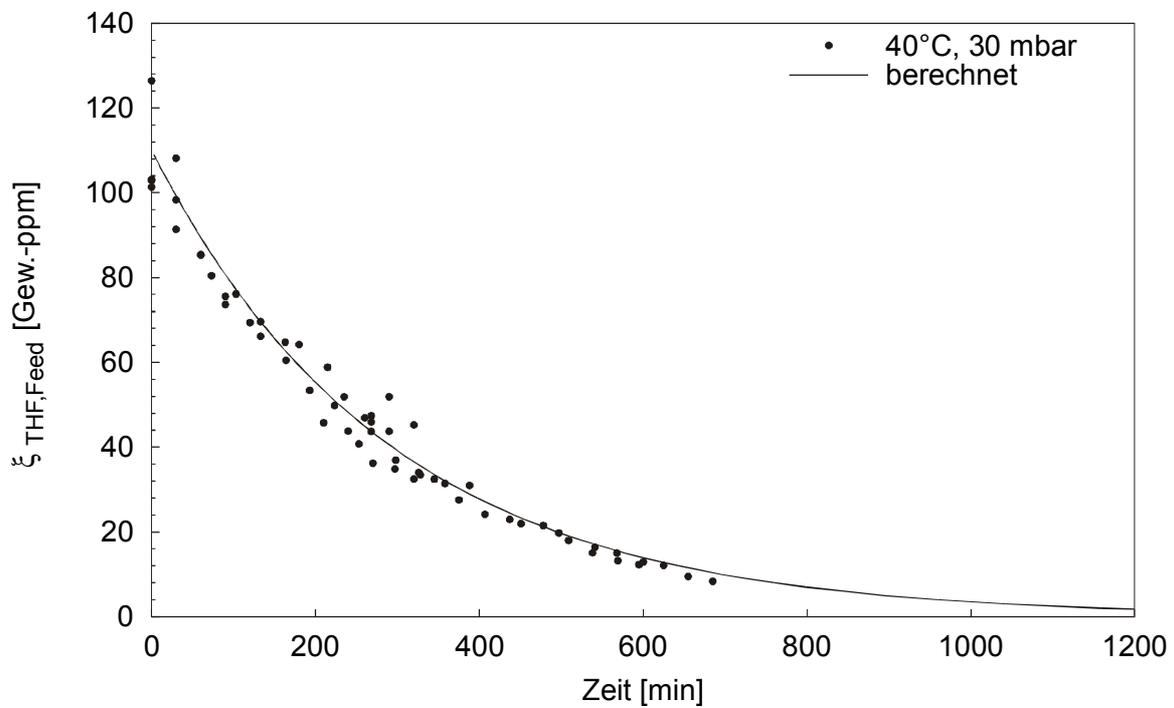


Abb. 56: Berechnung der Abreicherung von THF im Feedbehälter (530 l Anfangsinhalt) bei 40°C, 30 mbar ($\beta = 130$, $TMF = 0,10092 \text{ kg/hm}^2$)

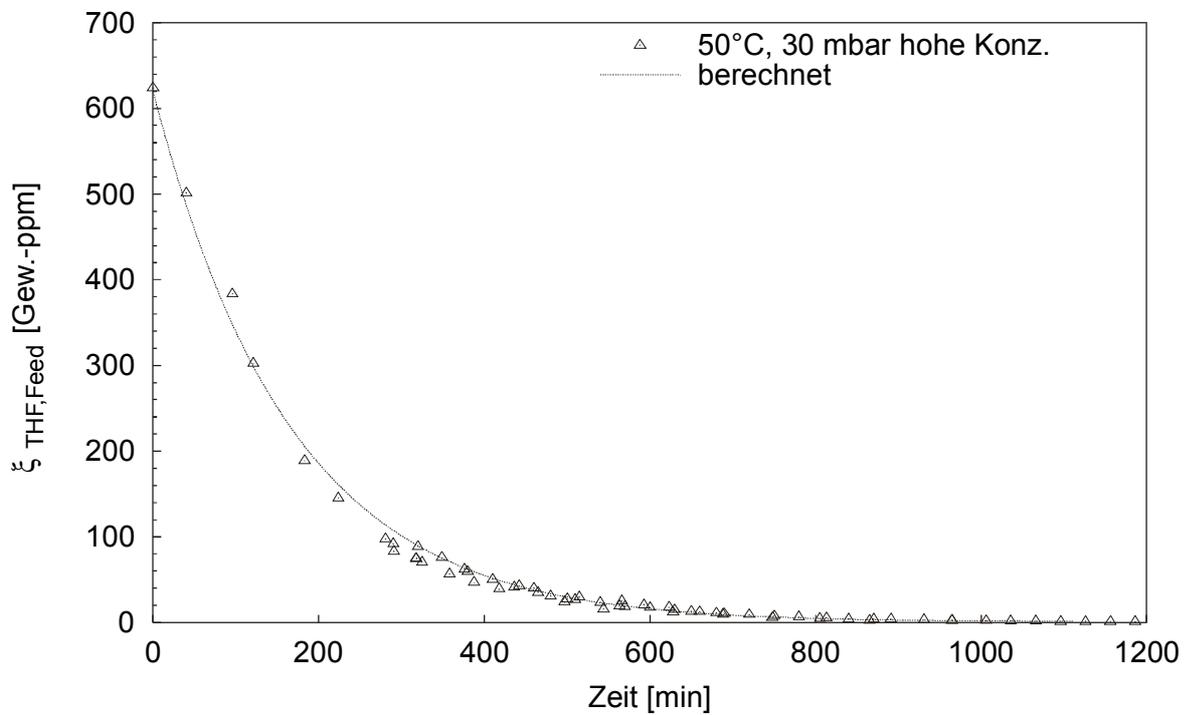
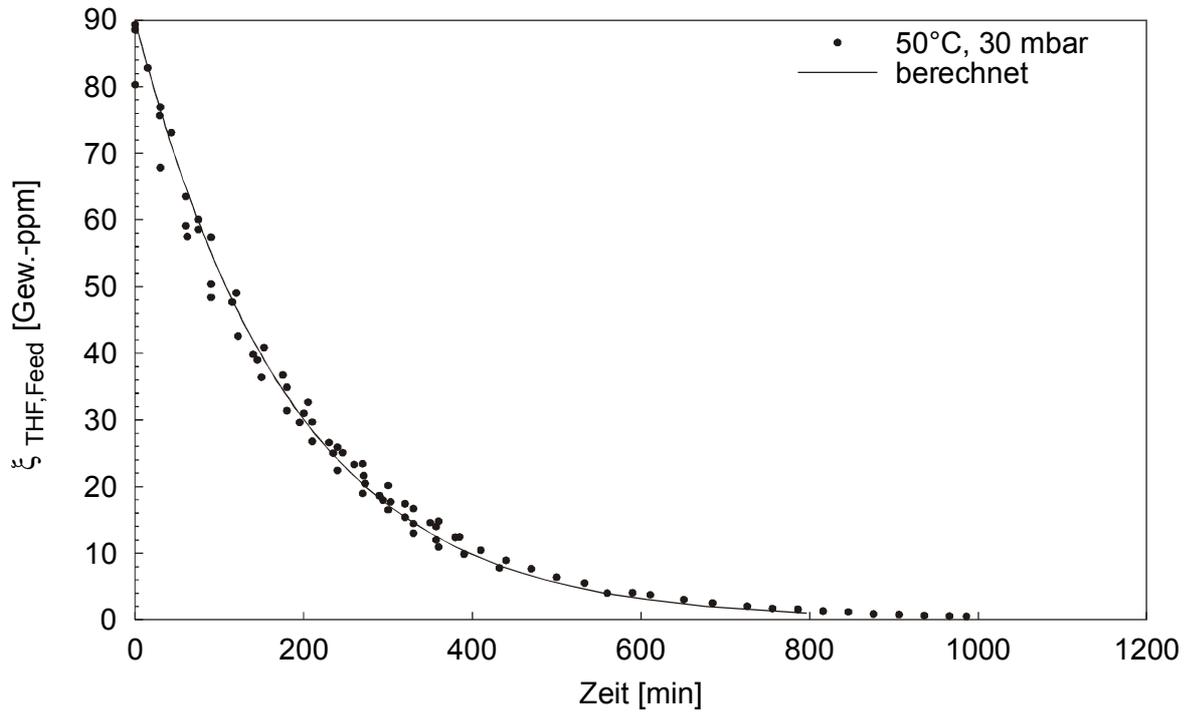


Abb. 57: Berechnung der Abreicherung von THF im Feedbehälter (530 l Anfangsinhalt) bei 50°C, 30 mbar ($\beta = 48$, $TMF = 0,453898 \text{ kg/hm}^2$)

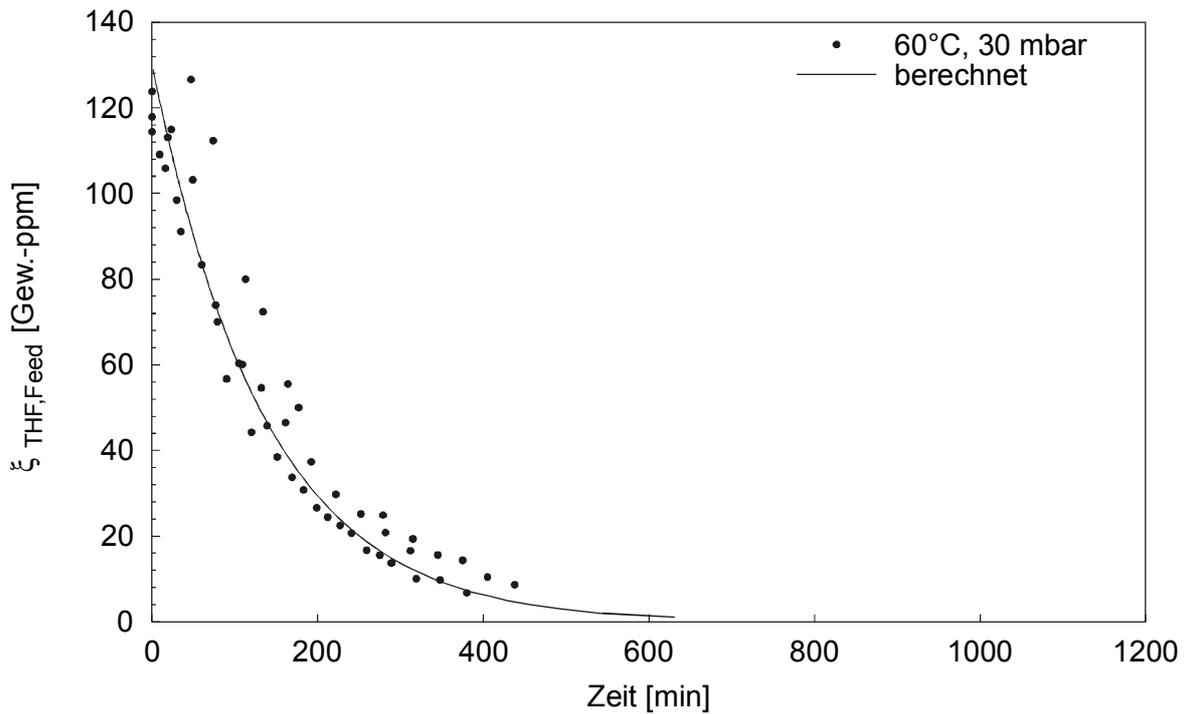


Abb. 58: Berechnung der Abreicherung von THF im Feedbehälter (530 l Anfangsinhalt) bei 60°C, 30 mbar ($\beta = 33$, $TMF = 0,80715 \text{ kg/hm}^2$)

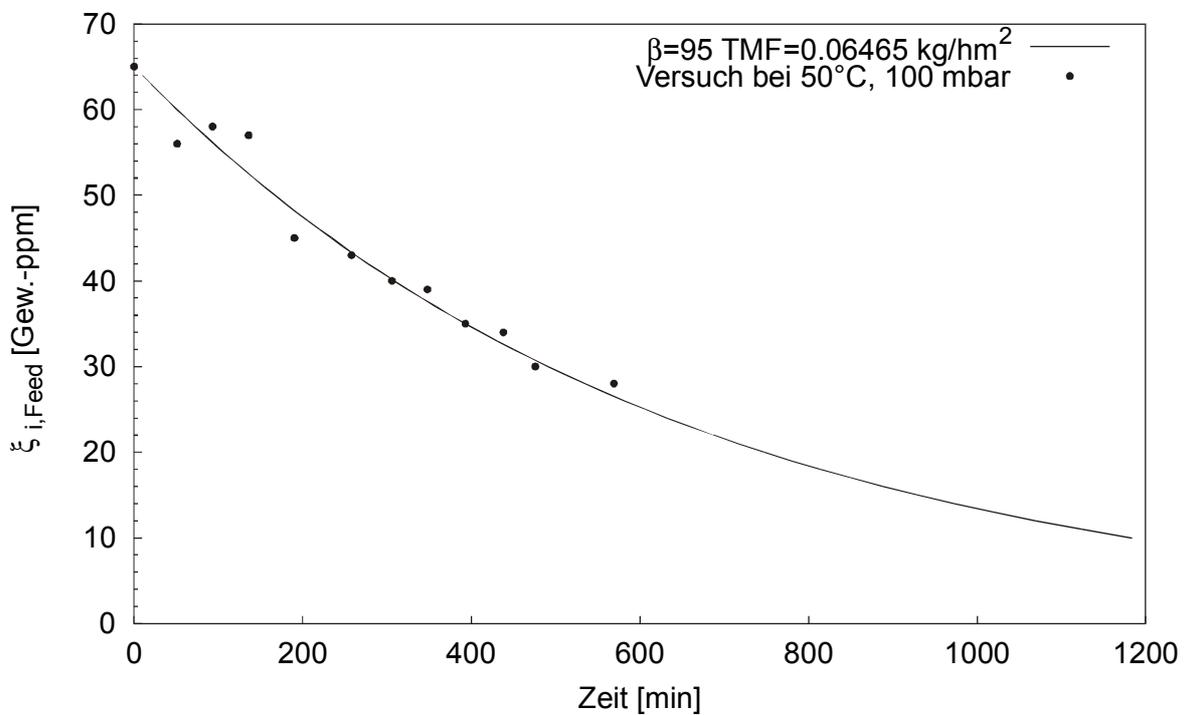


Abb. 59: Berechnung der Abreicherung von THF im Feedbehälter (530 l Anfangsinhalt) bei 50°C, 100 mbar ($\beta = 95$, $TMF = 0,06465 \text{ kg/hm}^2$)

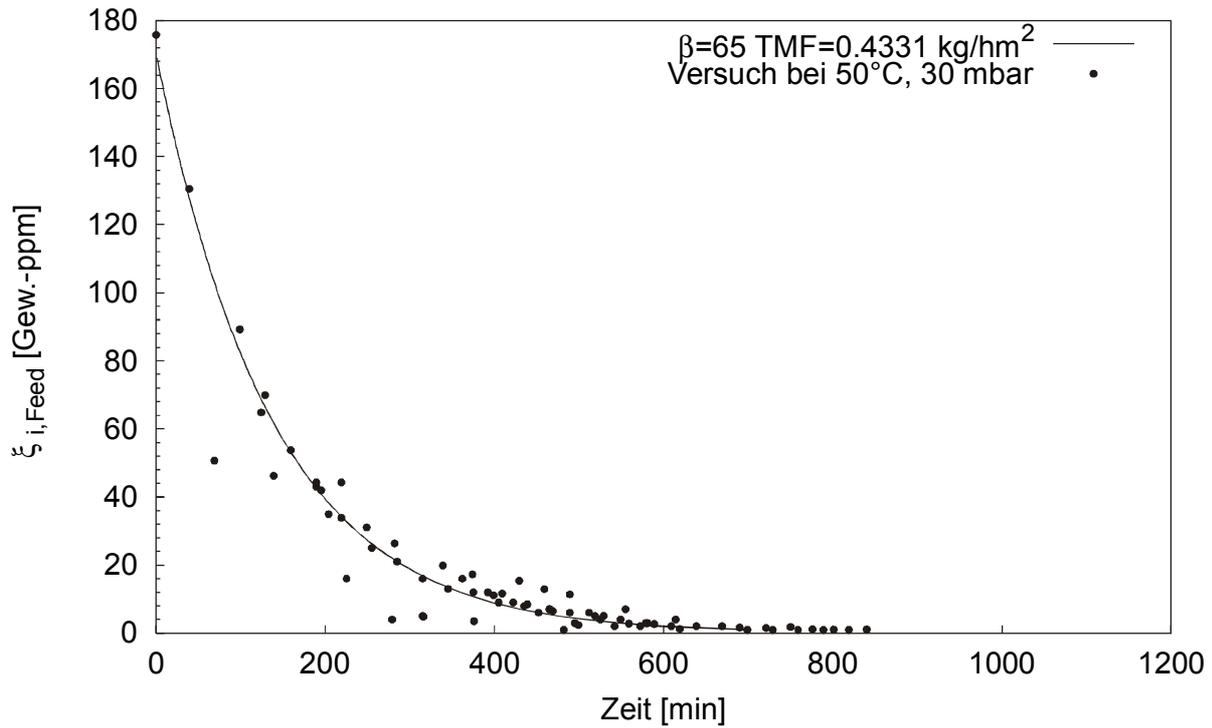


Abb. 60: Berechnung der Abreicherung von Chlorbenzol im Feedbehälter (530 l Anfangsinhalt) bei 50°C, 30 mbar ($\beta = 65$, $TMF = 0,4331 \text{ kg/hm}^2$)

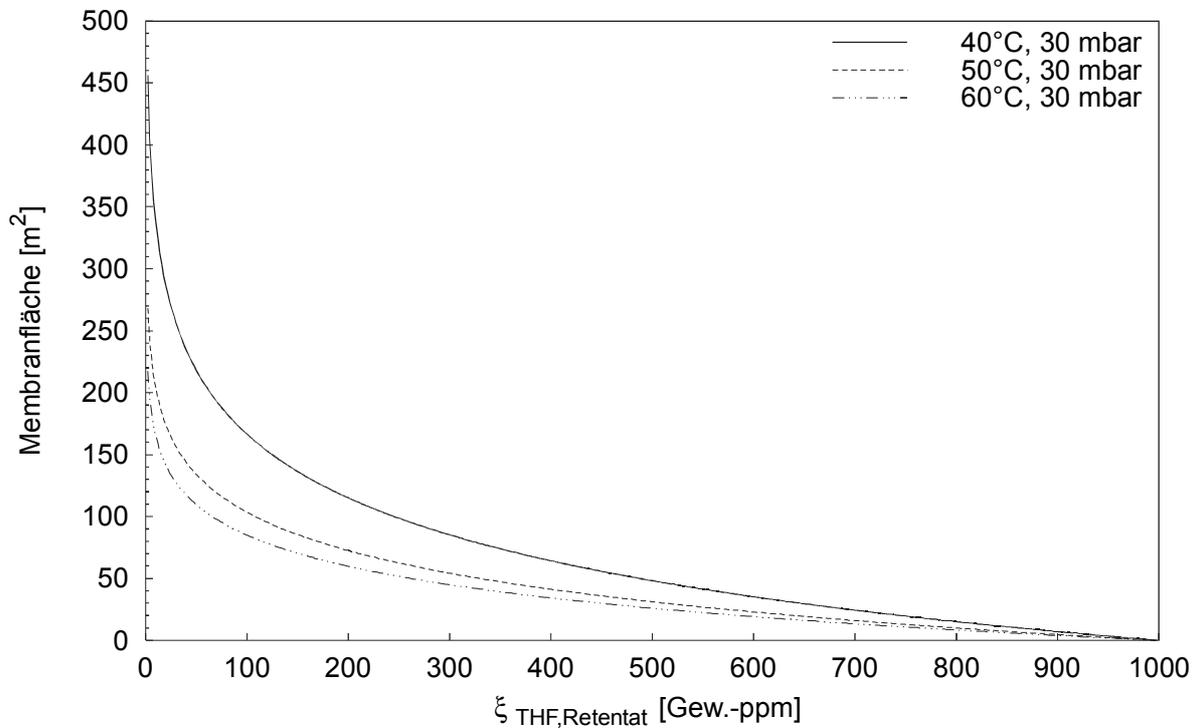


Abb. 61: Vergleich der benötigten Membranfläche bei der Reinigung von 1000 kg/h mit 1000 Gew.-ppm THF verunreinigten Abwassers bei verschiedenen Temperaturen

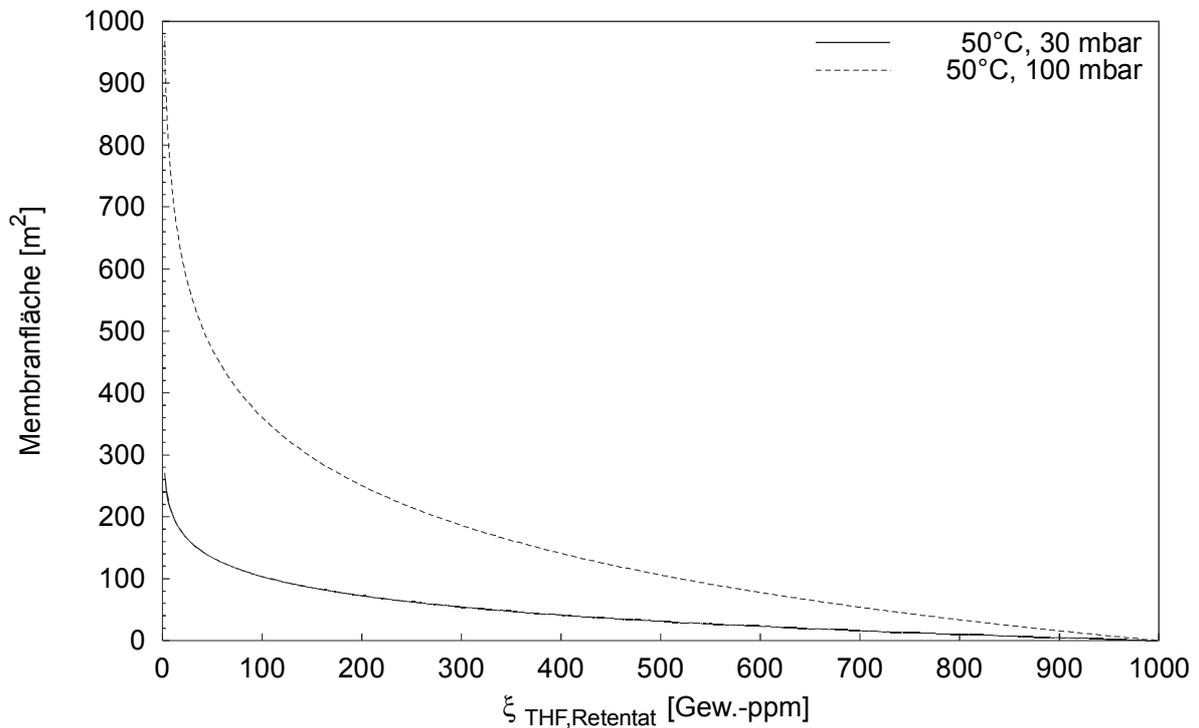


Abb. 62: Vergleich der benötigten Membranfläche bei der Reinigung von 1000 kg/h mit 1000 Gew.-ppm THF verunreinigten Abwassers bei verschiedenen Permeatdrücken

Zur Festlegung des Betriebsdruckes einer großindustriellen Anlage ist ein Vergleich der untersuchten Permeatdrücke und die Auswirkung auf die benötigte Membranfläche sinnvoll (Abbildung 62). Da der transmembrane Fluss mit steigendem Druck sehr stark abnimmt, wird die benötigte Membranfläche entsprechend groß (im Vergleich: mit einer Membranfläche von 100 m² erreicht man bei 30 mbar eine Retentat-, d.h. Endkonzentration von 120 Gew.-ppm, während bei einem Druck von 100 mbar lediglich auf 530 Gew.-ppm abgereinigt wird). Es ist daher sinnvoll, einen eher niedrigen Druck auszuwählen.

Abschließend wurde die benötigte Membranfläche bei der Pervaporation verschiedener Schadstoffe verglichen (Abbildung 63). Es ergeben sich bei gleicher Ausgangskonzentration und Membranfläche nur geringe Unterschiede in den erzielten Endkonzentrationen, wobei die Entfernung des Chlorbenzols etwas effektiver verläuft als die des THF. Es ist also möglich, in einer bestehenden Anlage nicht nur THF zu pervaporieren, sondern auch ohne große Modifikationen Chlorbenzol.

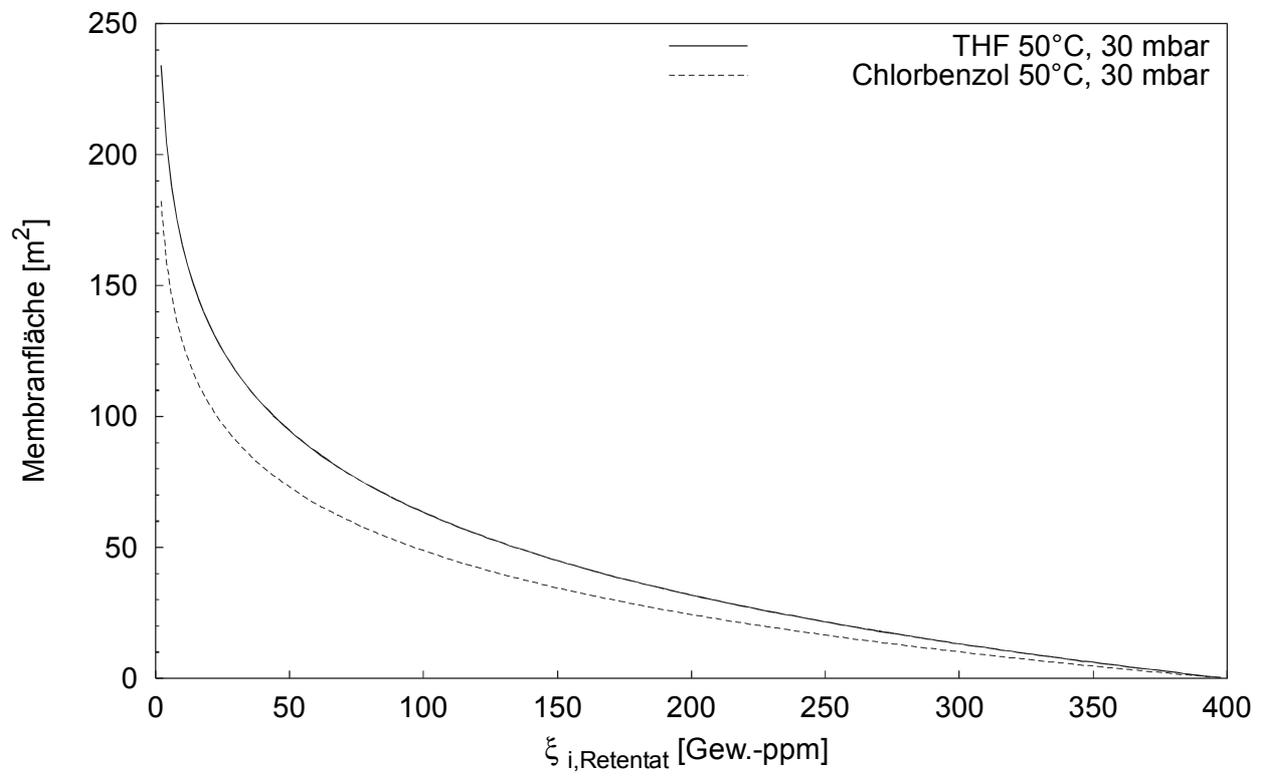


Abb. 63: Benötigte Membranfläche bei der Reinigung von 1000 kg/h Abwasser mit 400 Gew.-ppm Chlorbenzol bzw. THF (Feedtemperatur: 50°C, Permeatdruck: 30 mbar)

5.2 Simulation einer großtechnischen Versuchsanlage

Basierend auf den zuvor genannten Überlegungen wurde nun eine großindustrielle Anlage konzipiert, die einen mit Tetrahydrofuran bzw. Chlorbenzol versetzten Abwasserstrom von 1000 kg/h reinigen soll. Anhand des Verfahrensentwurfs sollen Investitions- und Betriebskosten abgeschätzt werden.

5.2.1 Entfernung von THF aus dem Abwasserstrom

Abbildung 64 zeigt das Verfahrensfliessbild einer großindustriellen Anlage zur Reinigung von mit THF verunreinigtem Abwasser. Kernstück der Anlage sind die zwei Membranstufen (A und B) mit unterschiedlichen Membranflächen. Das verunreinigte Abwasser, das Feed, wird zunächst aufgeheizt und dann kontinuierlich über die Membran geleitet. Die Membranfläche ist in diverse Module unterteilt, zwischen denen das Feed immer wieder aufgeheizt wird, um den Temperaturabfall der Feedlösung durch die Verdampfung des Permeats zu kompensieren.

Das bereits höher konzentrierte Permeat der ersten Module kann direkt in den Photoreaktor eingeleitet werden, das geringer konzentrierte der nachfolgenden Membranmodule wird auskondensiert und einer zweiten Pervaporationsstufe als Feed zugeführt. Als Grenze wird hier für THF eine Permeatkonzentration von 3 Gew.-% angenommen. Liegt die Konzentration des ersten Moduls bereits unter diesem Wert, so wird das gesamte Permeat der ersten Stufe der zweiten zugeführt. Der modulare Aufbau der Pervaporationseinheit ermöglicht eine individuelle Zuordnung kleinerer Permeatströme zum Photoreaktor oder zweiter Stufe und erlaubt dadurch ein Reagieren auf unterschiedliche Eingangskonzentrationen.

In der zweiten Stufe wird das angereicherte Abwasser nicht mehr bis zur gewünschten Retentatkonzentration abgereichert, sondern nur bis zur anfänglichen Feedkonzentration der Stufe 1,

und dann dem Feedstrom der Stufe 1 wieder zugeführt. Das Permeat der zweiten Stufe wird mit dem Permeat der ersten Stufe gemischt und in den Photoreaktor eingeleitet.

Da der Photoreaktor bei etwas höheren Drücken arbeitet (100 mbar), die Pervaporation in diesem Druckbereich jedoch nicht so effizient ist, wie in den Vorüberlegungen angesprochen, ist ein Zwischenverdichter (z.B. eine Membranpumpe) vor dem Photoreaktor vorgesehen.

Zur besseren Effizienz wird das Feed vor der Aufheizung durch Dampf noch durch Rückkühlung des Retentatstroms aufgeheizt.

Bei der Simulation wird sich auf den Verfahrensteil der Pervaporation beschränkt, da der photochemische Umsatz des Schadstoffes bei vorgegebenen Rahmenbedingungen (Druck, Massenstrom) lediglich von der Reaktorgeometrie abhängt, wie in Kapitel 4.2 gezeigt.

Zur Ermittlung der gewünschten Daten wurde ein Programm entwickelt, dessen Algorithmus in Abbildung 65 dargestellt ist.

Eingabegrößen für die Modellierung sind neben den Versuchsbedingungen:

- die Eingangskonzentration
- die gewünschte Endkonzentration
- der eingestellte Feedstrom und
- die Anzahl Module in erster und zweiter Stufe

Mittels der in Kapitel 5.1 beschriebenen Prozedur „Membranfläche“ wird die erforderliche Membranfläche ermittelt. Da ein Teil des Retentats der zweiten Stufe wieder zur ersten Stufe zurückgeleitet wird, muss die zur Abreinigung nötige Membranfläche durch Iteration ermittelt werden. Eine abschließende Energiebilanz auf Basis der Verdampfung des Permeats (Verluste an die Umgebung bleiben unberücksichtigt) ermöglicht die Abschätzung der benötigten Dampfmenge. Um die Pervaporationsbedingungen konstant zu halten, muss die Anzahl der Module so gewählt werden, dass sich ein maximaler Temperaturabfall von 3 K je Modul im Feedstrom ergibt.

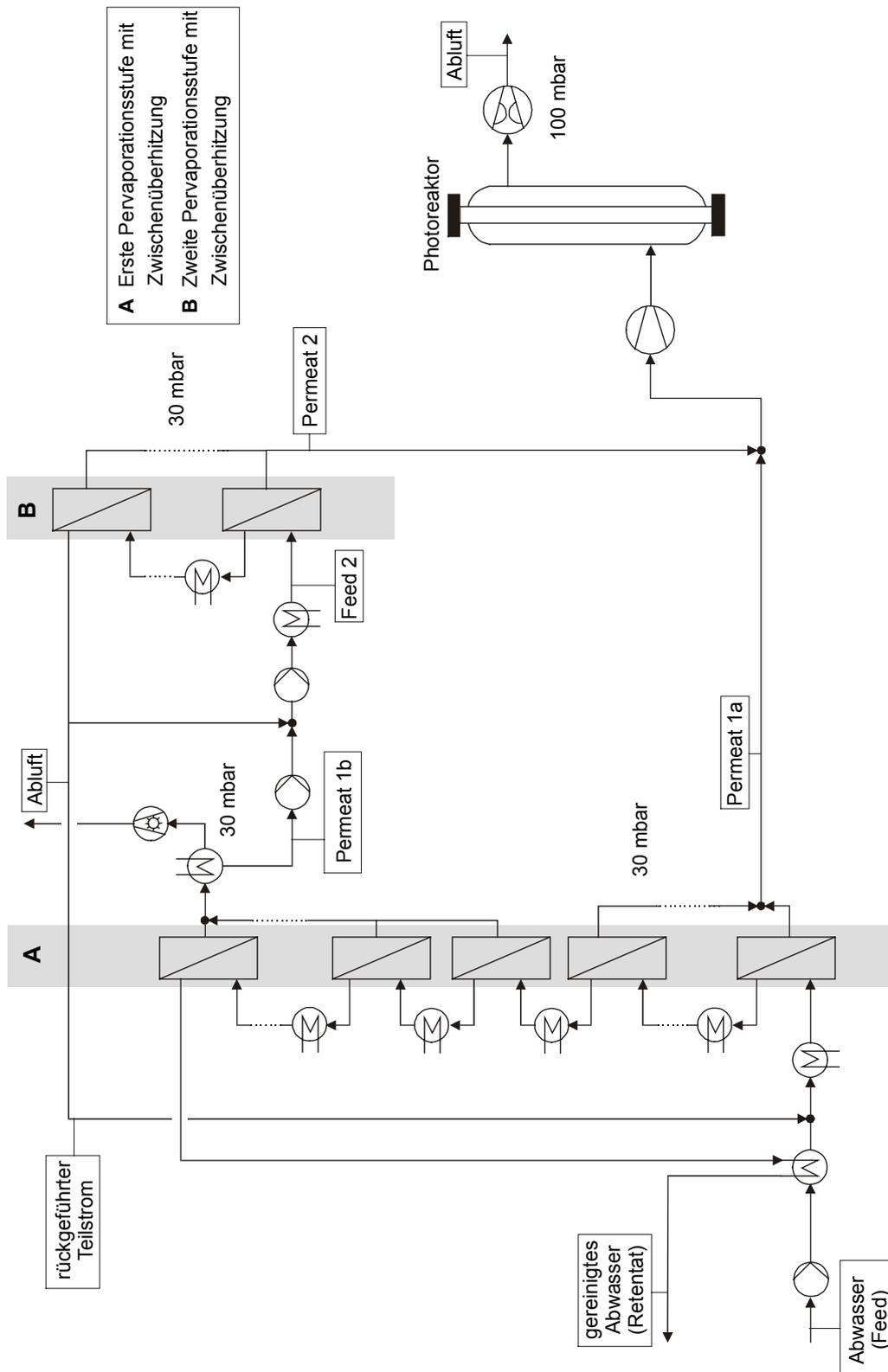


Abb. 64: Verfahrensschema einer großtechnischen Anlage zur Abwasserreinigung (Schadstoff: Tetrahydrofuran)

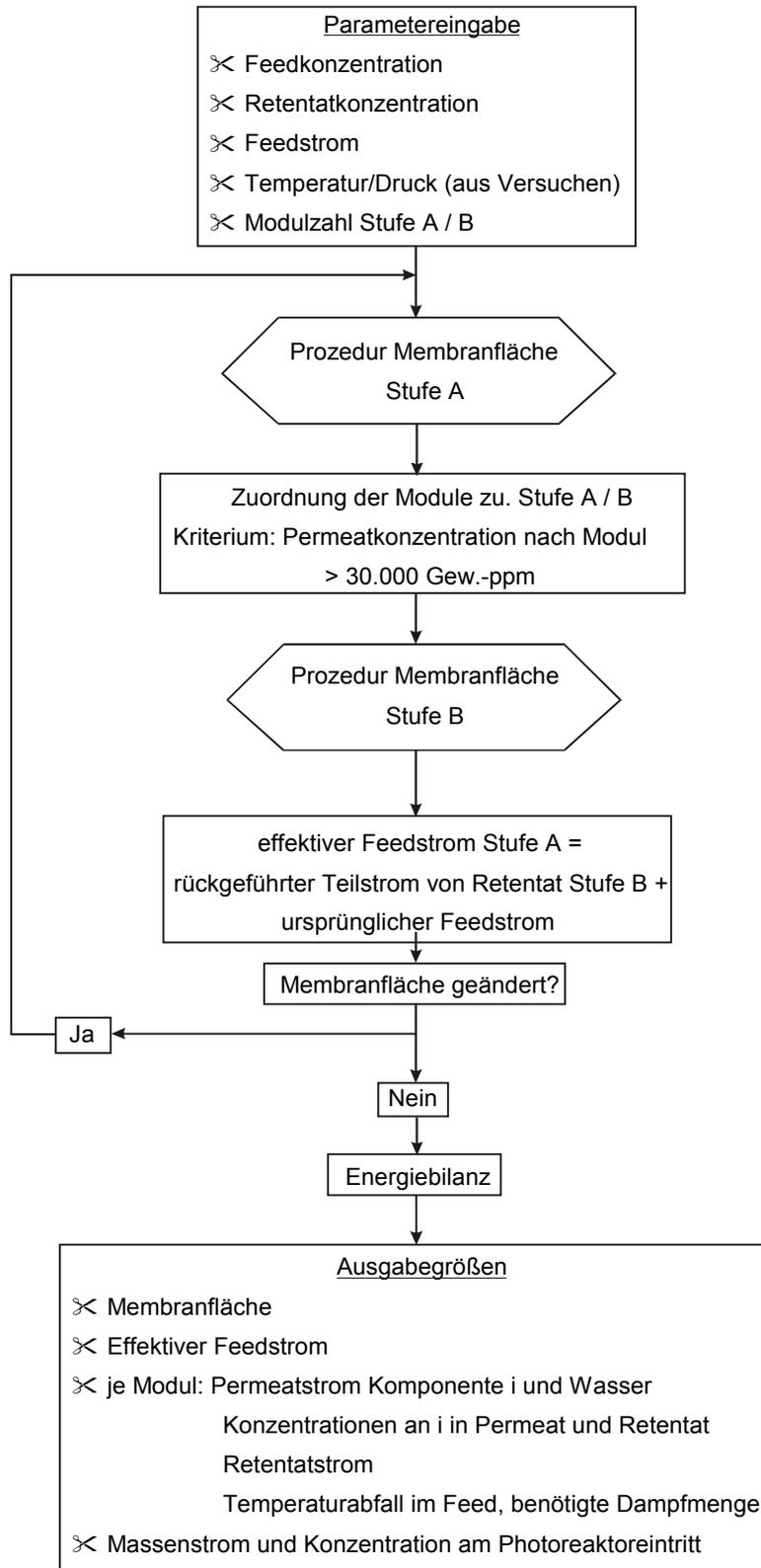


Abb. 65: Algorithmus des Simulationsprogrammes für die Simulation einer großtechnischen Anlage mit THF als Schadstoff

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Simulation für die Abreicherung von 1000 kg/h Abwasser verunreinigt mit 1000 Gew.-ppm THF. Wie man deutlich sieht, steigt die Membranfläche bei Abreicherung auf sehr kleine Konzentrationen stark an. Da die Membranfläche sich deutlich auf die Investitionskosten auswirkt (heutiger Quadratmeterpreis zwischen 600,- (Firma *CM-Celfa, Seewen, Schwyz*) und 1000,- DM (Firma *Sulzer Chemtech, Neunkirchen/Saar*)) – die Investitionskosten steigen zwischen 70 und 120 TDM reine Membrankosten, ohne zusätzliche Module – wird der Prozess für sehr geringe Konzentrationen also relativ teuer.

Die Betriebskosten steigen mit zunehmender Membranfläche ebenfalls stark an, da die Permeatmenge direkt durch die Membranfläche bestimmt wird. Zur Abreinigung von 1000 Gew.-ppm THF auf 1 Gew.-ppm müssen 16 % des anfallenden Abwassers verdampft werden. Zur Entfernung des THF bis auf 10 Gew.-ppm müssen immerhin noch 10 % in die Gasphase überführt werden.

Allerdings muss man bei einem Vergleich mit herkömmlichen Verfahren beachten, dass bei dem hier vorgestellten Reinigungsprozess keine weiteren Kosten durch z.B. Regeneration und/oder Behandlung eines weiteren Schadstoffstroms auftreten.

In Anhang F ist beispielhaft eine Ergebnisdatei für die Abreinigung auf 1 Gew.-ppm THF aufgeführt.

Tab. 4: Simulationsergebnisse für die Abreicherung von 1000 kg/h Abwasser mit 1000 Gew.-ppm auf 10 bzw. 1 Gew.-ppm THF (50°C, 30 mbar, maximales ΔT je Modul = 3K, Daten im Anhang E und F)

	1000 Gew.-ppm -> 10 Gew.-ppm	1000 Gew.-ppm -> 1 Gew.-ppm
Membranfläche 1. Stufe	220,20 m ² / 30 Module	339,60 m ² / 45 Module
Membranfläche 2. Stufe	16,80 m ² / 5 Module	16,70 m ² / 5 Module
Feedstrom Stufe 2	90,14 kg/h	143,70 kg/h
Konzentration Feed St.2	7465,6 Gew.-ppm	5029,6 Gew.-ppm
Fluss durch den Photoreaktor	18,42 kg/h	18,70 kg/h
Konzentration am Reaktoreintritt	5,37 Gew.-%	5,34 Gew.-%
Dampfverbrauch der Pervaporation mit Sicherheitszuschlag 1,5	117,5 kg/h 176,25 kg/h	175,8 kg/h 263,7 kg/h
Kühlwasserverbrauch $\Delta T_{KW} = 10$ K $T_{KW, ein} = 7^{\circ}C$	5,4 m ³ /h	8,6 m ³ /h
Stromverbrauch (Pumpen, Photoreaktor etc.)	12 kW (Photoreaktor: ca. 3 kW)	12 kW (Photoreaktor: ca. 3 kW)
Gesamtbetriebskosten zur Reinigung von 1000 kg Abwasser (ca.)	23,- DM	33,- DM

Basis für Betriebskosten:

Strom 0,20 DM/kWh

Dampf 50 DM/t

Kühlwasser 2,- DM/m³

Zusammenstellung der Pumpenleistung im Anhang E

5.2.2 Entfernung von Chlorbenzol aus dem Abwasserstrom

Bei der Entfernung von Chlorbenzol aus Wasser wurde bei dem vorgeschlagenen Verfahrenskonzept einige Änderungen vorgenommen (Abbildung 66). Da sich das Permeat der ersten Stufe beim Auskondensieren entmischt, wurde auf eine zweite Membranstufe verzichtet und das Kondensat der ersten Stufe einer Abtrenneinheit zugeführt. Damit wurden zwei Vorteile erreicht: Zum einen wird Chlorbenzol in reiner Form zurückgewonnen, zum anderen wird die wässrige Phase, die mit Chlorbenzol gesättigt ist (bei 20°C ca. 450 Gew.-ppm CB), zum Abwasserstrom zurückgeführt. Dies führt bei niedrigen Konzentrationen im Abwasserstrom dazu, dass die Aufkonzentrierung in den ersten Membranmodulen trotzdem hoch genug ist, um den Photoreaktor auslasten zu können.

Der Algorithmus des Simulationsprogrammes ist in Abbildung 67 dargestellt. Die Eingabegrößen sind wie im Falle von THF:

- die Eingangskonzentration
- die gewünschte Endkonzentration
- der eingestellte Feedstrom und
- die Anzahl Module der Pervaporationsstufe

Nach Berechnung der Membranfläche wird anhand der Permeatkonzentration nach jedem Modul entschieden, ob das Permeat direkt in den Photoreaktor eingeleitet oder auskondensiert wird. Die Grenzkonzentration wurde aufgrund der niedrigeren Eingangskonzentration auf 10.000 Gew.-ppm festgelegt. In der Abtrenneinheit wird angenommen, dass sich ein Gleichgewicht einstellt zwischen den beiden Flüssigphasen. Der rückgeführte Teilstrom ist also mit Chlorbenzol gesättigt. Neben den Ausgabegrößen wie sie bei der Simulation mit THF angegeben wurden, wird hier zusätzlich der Strom an zurückgewonnenem Chlorbenzol angegeben.

Wie bei der Simulation für THF wird hier die Modulzahl so gewählt, dass sich ein maximaler Temperaturabfall im Feed von 3 K über dem Modul ergibt.

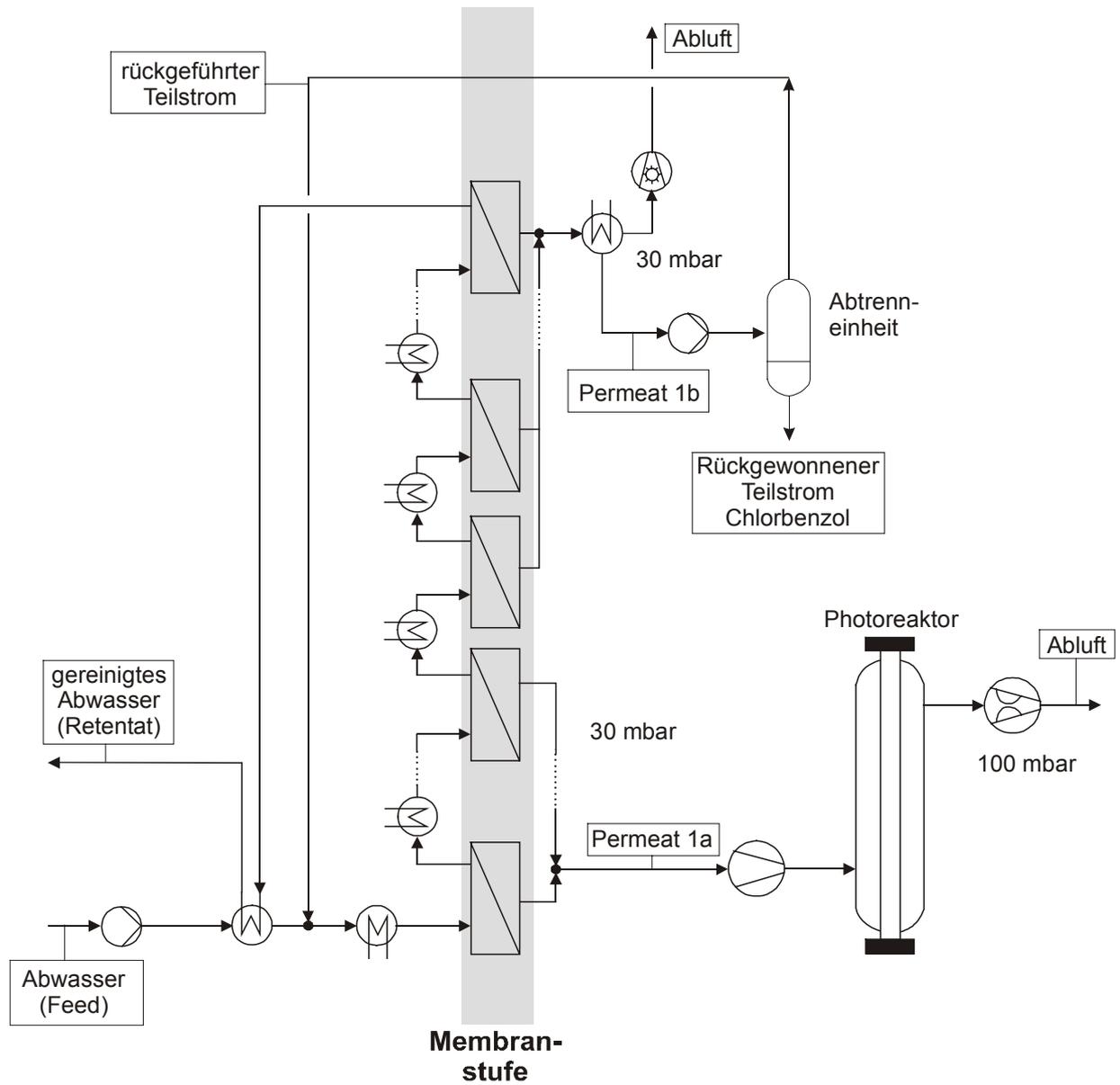


Abb. 66: Verfahrensschema einer großtechnischen Anlage zur Abwasserreinigung (Schadstoff: Chlorbenzol)

Kap. 5: Modellierung des Verfahrens

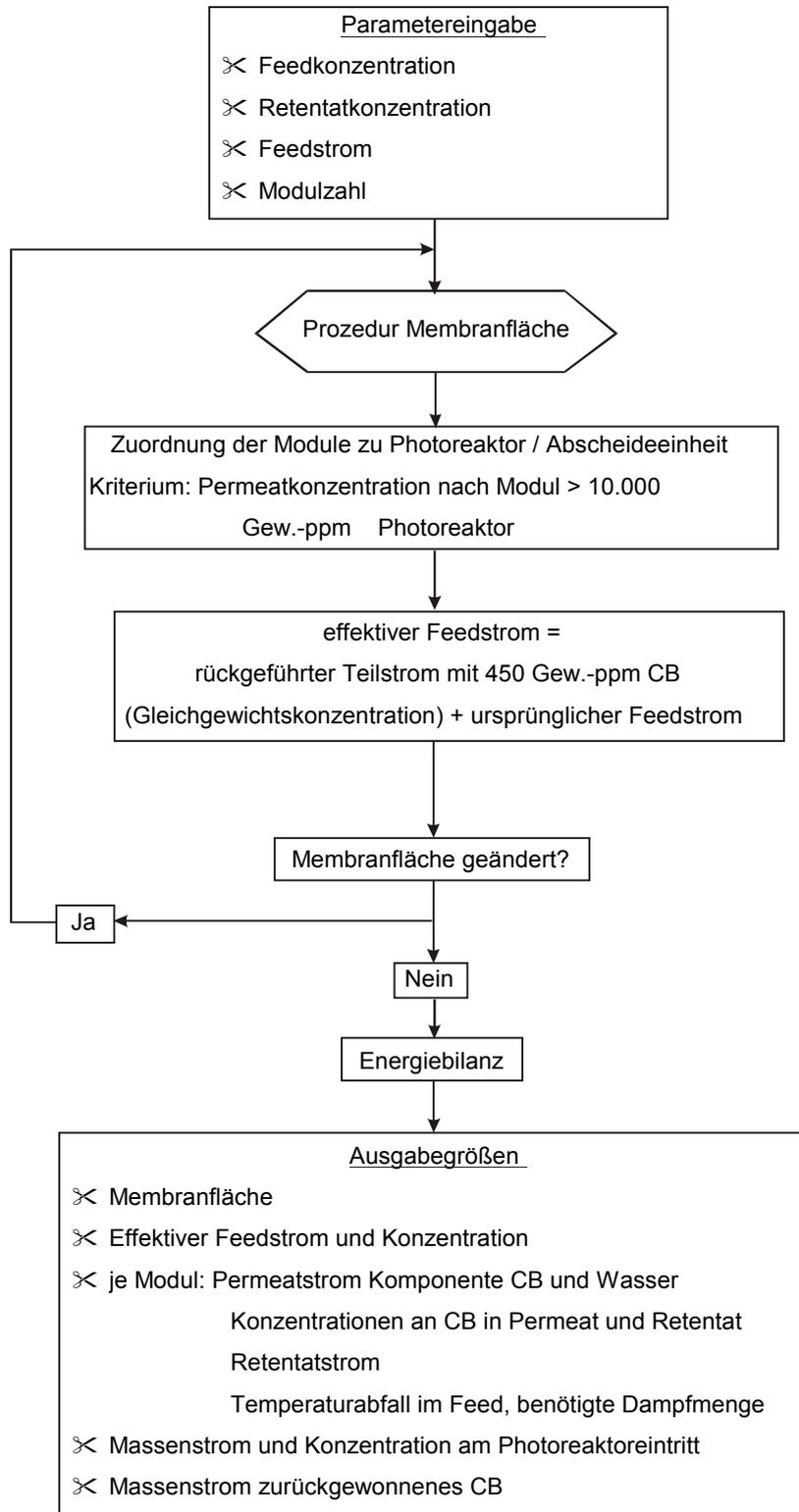


Abb. 67: Algorithmus des Simulationsprogrammes für die Simulation einer großtechnischen Anlage mit Chlorbenzol (CB) als Schadstoff

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Simulation für Chlorbenzol. Es wurde dabei angenommen, dass der rückgeführte Teilstrom mit einer Chlorbenzolkonzentration von 450 Gew.-ppm zu dem Abwasserstrom gemischt wird. Die Eingangskonzentration beträgt 400 Gew.-ppm.

In Anhang F sind die Ergebnisse der Simulation für die Abreinigung auf 1 Gew.-ppm Chlorbenzol aufgeführt.

Auch bei der Abreicherung von Chlorbenzol steigt die Membranfläche stark an, wenn man zu sehr niedrigen Gehalten kommen will; ebenso verhalten sich die Betriebskosten bei etwa gleichbleibendem elektrischen Verbrauch, da die Permeatmenge durch die Membranfläche bestimmt wird. Zur Abreinigung von 400 Gew.-ppm Chlorbenzol auf 1 Gew.-ppm müssen 9,7 % des Feedstroms verdampft werden, bis auf 10 Gew.-ppm nur 5,8 %. Vergleicht man diese Werte mit der Abtrennung von 400 Gew.-ppm THF, so liegen z.B. die Membranflächen deutlich niedriger (400 Gew.-ppm \rightarrow 1 Gew.-ppm: 295,2 m², \rightarrow 10 Gew.-ppm: 177 m²). Die Betriebskosten betragen im Falle von THF 16,- bzw. 27,- DM, d.h. das 1,5 - fache der Betriebskosten im Falle der Reinigung von Chlorbenzol.

Abschließend kann festgestellt werden, dass das Verfahren auch im großindustriellen Maßstab einigermaßen wirtschaftlich arbeitet. Bei der Beurteilung der hier vorgestellten Verfahrensvarianten muss immer bedacht werden, dass hier keine Verlagerung des Abfallproblems auftritt und die Schadstoffe am Ende vollständig zerstört werden, ohne weitere Verschmutzungen durch Abbauprodukte hervorzurufen.

Tab. 5: *Simulationsergebnisse für die Abreicherung von 1000 kg/h Abwasser mit 400 Gew.-ppm Chlorbenzol auf 10 bzw. 1 Gew.-ppm (50°C, 30 mbar, maximales ΔT je Modul = 3K, Daten im Anhang E und F)*

Abreicherung	400 Gew.-ppm -> 10 Gew.-ppm	400 Gew.-ppm -> 1 Gew.-ppm
Membranfläche	134,3 m ² / 20 Module	222,3 m ² / 30 Module
Effektiver Feedstrom	1043,5 kg/h	1080,15 kg/h
Effektive Konzentration im Feedstrom	402,1 Gew.-ppm	403,7 Gew.-ppm
Fluss durch den Photoreaktor	14,76 kg/h	16,3 kg/h
Konzentration im Photoreaktor	1,72 Gew.-%	1,68 Gew.-%
Permeatfluss zur Abtrenneinheit	43,7 kg/h	80,3 kg/h
Konzentration in der Abtrenneinheit	3578,7 Gew.-ppm	2009,8 Gew.-ppm
Menge an zurückgewonnenem Chlorbenzol	0,137 kg/h	0,125 kg/h
Dampfverbrauch	63,25 kg/h	104,52 kg/h
Kühlwasserverbrauch ($\Delta T_{KW} = 10$ K) $T_{KW, \text{ein}} = 7^\circ\text{C}$	2,7 m ³ /h	4,8 m ³ /h
Stromverbrauch (Pumpen, Photoreaktor etc.)	11 kW (Photoreaktor 3 kW)	11 kW (Photoreaktor 3 kW)
Gesamtbetriebskosten zur Reinigung von 1000 kg Abwasser(ca.)	11,- DM	18,- DM

Basis für Betriebskosten:

Strom 0,20 DM/kWh

Dampf 50 DM/t

Kühlwasser 2,- DM/m³

Zusammenstellung der Pumpenleistung im Anhang E

6 Schlussfolgerungen

In diesem Projekt wurde ein neuartiges Hybridverfahren zur Abwasserreinigung entwickelt. Aus mit organischen Komponenten verunreinigtem Wasser werden die Schadstoffe selektiv durch Verdampfung durch eine dünne Löslichkeitsmembran (Pervaporation) entfernt und in die Gasphase überführt, wo sie vollständig abgebaut werden.

Die Durchführung von Pervaporationsversuchen an einer Laboranlage ergab, dass die Entfernung der organischen Schadstoffe Tetrahydrofuran und Chlorbenzol mit kommerziell verfügbaren Pervaporationsmembranen bis in kleinste Konzentrationsbereiche (wenige Gew.-ppm) durchführbar ist. Dies fand auch Bestätigung in Versuchen an einer halbtechnischen Pilotanlage mit 8 m² Membranfläche. Die Anreicherung des Schadstoffes in der Gasphase war jedoch um den Faktor 2 geringer als nach den Versuchen an der Laboranlage erwartet werden konnte. Dies lässt sich unter anderem auf die bei sehr geringen Konzentrationen besonders wirksame Konzentrationspolarisation zurückführen.

Das Scaling-up ausgehend von Laborversuchen ist bei diesem Membranverfahren nicht empfehlenswert. Die aus den Laborversuchen gewonnenen Daten über das Membranverhalten lassen sich nur bedingt auf größere Anlagen übertragen; die verfahrenstechnische Peripherie spielt eine bedeutende Rolle. Wichtige Einflussgrößen auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses sind neben der oben erwähnten Konzentrationspolarisation der Temperaturabfall entlang des Moduls und über der Membran und die Strömungsverhältnisse im Modul.

Die hier verwendete Pervaporationsmembran (aus Poly-(dimethylsiloxan)) erfüllte die Anforderungen des Prozesses – sie trennt ausreichend selektiv den organischen Stoff von Wasser. Die für einen technischen Prozess ideale Membran hat einen möglichst hohen transmembranen Fluss bei gleichzeitig guter Selektivität. Während verschiedene Arbeiten auf dem Gebiet der Membrantentwicklung durchaus andere Membranmaterialien zur Trennung von Organika aus wässriger Lösung vorschlagen /30/, haben wir uns hier bewusst auf die kommerziell verfügbaren Membranen beschränkt.

Die bei dieser Membran erreichte Selektivität ist zwar geringer als bei anderen Materialien, jedoch ist der transmembrane Fluss und die Selektivität ausreichend hoch für den wirtschaftlichen Betrieb einer industriellen Anlage. Allerdings ist die Selektivität in der Pilotanlage deutlich geringer als die bei optimalen Anströmbedingungen in der Laboranlage erreichte.

Die photochemische Umsetzung des Schadstoffes wurde zunächst auf ihren Reaktionsmechanismus untersucht. Je nach Art der verwendeten Schadstoffe wurden unterschiedliche Zwischenprodukte auf dem Weg zur vollständigen Mineralisierung gefunden.

Die in der Laboranlage verwendete Excimer-Lampe war dabei bei den eingestellten Volumenströmen und Versuchsbedingungen in der Lage, den Schadstoff vollständig abzubauen. Die Abbaurate war dabei in hohem Maße abhängig von der Durchmischung der Gasphase, d.h. entscheidenden Einfluss hatte die Durchflussgeschwindigkeit und Verweilzeit des Schadstoffes im Photoreaktor.

Die im Pilotmaßstab durchgeführten Versuche zeigen, dass die Kombination von VUV- und Membrantechnologien zu sehr guten Ergebnissen bei der Behandlung von industriellen Abwässern führen kann. In einer nächsten Entwicklungsstufe sollte aber eine neue Reaktorgeometrie benutzt werden, um Kurzschlussströmungen im Reaktor zu vermeiden und um die volle Strahlungsleistung beider Lampen nutzen zu können. Der optimale Abstand zwischen Reaktor-Innenwand und Tauchrohr sollte bei O_2 - und H_2O -Konzentrationen von 70% bzw. 30% nur ca. 1,2 cm betragen. Bei einem Druck von 100 mbar und einer Temperatur von $50^\circ C$ würde dann der gesamte Reaktionsraum der aktiven oder bestrahlten Zone entsprechen. Unter den gegebenen Arbeitsbedingungen ist eine solche Dimensionierung nicht realisierbar, da sich mit so dünnen Reaktoren noch kleinere Verweilzeiten ergeben würden als dies hier bereits der Fall war. Auf Grund unserer Ergebnisse könnte mit einer Reduktion der Reaktorweite auf ca. 4 cm eine gute Kompromisslösung gefunden werden.

Insgesamt lassen diese Ergebnisse und die Erfahrung aus den Versuchen und dem Betrieb der Pilotanlage jedoch eine positive Bilanz zu. Nach der dritten Stufe sind Permeatkonzentrationen von ca. 3,25% in Abwesenheit von Sauerstoff aufgetreten. Bei so geringen Schadstoffkonzentrationen sollte es möglich sein, mit einer Veränderung und Optimierung der Reaktorgeometrie eine vollständige Oxidation des Substrats im kontinuierlichen Anlagenbetrieb zu erreichen.

Das neue Hybridverfahren ist besonders gut zur Entfernung hochsiedender, toxischer und in geringer Konzentration in Wasser vorhandener Substanzen geeignet. In solchen Fällen, wo herkömmlichen Verfahren wie Dampf- oder Luftstrippen bzw. Adsorption an ihre Grenzen stoßen, bietet die Kombination von Verdampfung mit gleichzeitiger Anreicherung und anschließender photochemischer Vernichtung eine interessante und wirtschaftliche Alternative.

Literaturverzeichnis

1. Pervaporation

- /1/ D. Paul: Polymermembranen für die Stofftrennung, *Chemie in unserer Zeit* / 32. Jahrg. 1998 / Nr.4, S. 197-205
- /2/ H. Strathmann, H. Chmiel: Membranen in der Verfahrenstechnik, *Chem.-Ing.-Tech.*, 57 (1985) 7, S. 581-596
- /3/ R. Knauf, U. Meyer-Blumenroth, J. Semel: Einsatz von Membrantrennverfahren in der chemischen Industrie, *Chem.-Ing.-Tech.* (70) 10/98 S. 1265-1270
- /4/ Fleming, H.: Consider Membrane Pervaporation, *Chem. Eng. Progress* July 1992
- /5/ Heinzelmann, Bünter: Auf dem Weg zur Routine: Pervaporation, *GIT Fachzeitschrift* 10/99 S. 1092-1095
- /6/ J.-L. Philippe: Lösungsmittelrückgewinnung aus Abluftströmen durch Absorption und Pervaporation, Dissertation, TH Karlsruhe, 1997
- /7/ F. Lipnizki, S. Hausmanns, P.-K. Ten, R.W. Field, G. Laufenberg: Organophilic pervaporation: prospects and performance, *Chemical Engineering Journal* 73 (1999) 113-129
- /8/ Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Auflage 6 Bd 16
- /9/ H. Strathmann, C.M. Bell, W. Gudernbatsch, K. Kimmerle: Die Entwicklung von lösungsmittelselektiven Membranen und ihre Anwendung in der Gastrennung und Pervaporation; *Chem.-Ing.-Tech.* 60 (1988) Nr. 8, S. 590-603
- /10/ P.A. Kober: Pervaporation, Perstillation and Percrystallization, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1917), 944-948
- /11/ L. Kahlenberg: On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observations concerning dialysis, *Journal of Physical Chemistry*, 10 (1906) 141-145
- /12/ R.C. Binning, R.J. Lee, J.F. Jennings, E.C. Martin: Separation of liquid mixtures by permeation, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 53, 1 (1961) pp. 45-50

- /13/ U. Hömmerich: Pervaporation und Dampfpermeation mit Zeolithmembranen zur Leistungssteigerung technischer Prozesse, IVT-Informationen Jhrg. 27 (1997) Heft 2, S. 3-12
- /14/ A.L. Athayde, R.W. baker, R. daniels, M.H. Le, J.H. Ly: Pervaporation for wastewater treatment; Chemtech January 1997, pp. 34-39
- /15/ Ohst H., Hildenbrand K., Dhein R.: Polymer Structure / Properties – Correlation of polyurethane PV-Membranes for Aromatic / Aliphatic Separation; 5th. Int. Conf. On Pervaporation Processes in the chemical industry, Heidelberg, Germany, Mar. 11-15 (1989) 7-21
- /16/ Costa A.B.: Pervaporation mit hydrophoben Membranen – Einsatzperspektiven und Wirtschaftlichkeit; Diss. RWTH Aachen, 1989
- /17/ Mauz M., Kimmerle K., Hülser D.F.: Concentration of native etheric oil aroma components by pervaporation, Journal of Membrane Science 118(1996) 145-150
- /18/ E.K. Lee: Reduced alcohol wines and distilled spirits by vapor arbitrated pervaporation processing, in M. Yalpani (Hrsg.), Science for the Food Industry of the 21st century: Biotechnology Membranes and Advanced Technologies, Vol.1, 1993, ATL press, Mount Prospect, IL, USA
- /19/ K.W. Böddeker, I.L. Gatfield,, J. Jähnig, C. Schorm: Pervaporation at the vapor pressure limit: Vanillin; Journal of Membrane Science 137 (1997) 155-158
- /20/ Karlsson, H.; Trägårdh, G.: Aroma compound recovery with pervaporation - feed flow effects, Journal of Membrane Science, 81 (1993) 163-171
- /21/ Mauz, M.; Abbasi, R.; Gerth, K.: Kombination von Destillation und Pervaporation zur Rückgewinnung reiner Lösungsmittel aus Drogenextrakten; Pharm. Ind. 60 Nr.3 (1998)
- /22/ K. Meckl, R.N. Lichtenthaler: Hybrid process using pervaporation for the removal of organics from process and waste water, Journal of Membrane Science 113 (1996) 81-86
- /23/ M.Marin, C. Hammami, D. Beaumelle: Separation of Volatile Organic Compounds from Aqueous Mixtures with Multi-Stage Condensation; Journal of Food Engineering 28 (1996) 225-238
- /24/ Amador-Hernández, J.; Luque de Castro, M.D.: Pervaporation: A useful tool in food analysis, Food Chemistry 68 (2000) 387-394

- /25/ Mataix, E., Luque de Castro, M.D.: Simultaneous determination of ethanol and glycerol in wines by a flow injection - pervaporation approach within parallel photometric and fluorimetric detection, *Talanta* 51 (2000) 489-496
- /26/ Delgado Reyes, F.; Fernández Romero, J.M.; Luque de Castro, M.D.: Selective inhibition-based biosensing system for the determination of pesticides in environmental samples using analytical pervaporation coupled with enzymatic derivatisation, *Analytica Chimica Acta* 408 (2000) 209-216
- /27/ Côté, P.; Lipski, Ch.: A Technico-Economical Evaluation of Pervaporation for Water Treatment, 4th International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Ft. Lauderdale, Florida, Dec. 3-7 1989, pp. 304-320
- /28/ O. Romero-Hernandez, E.N. Pistikopoulos and A.G. Livingston: Waste Treatment and Optimal Degree of Pollution Abatement; *Environmental Progress* (Vol. 17, No. 4) pp. 270-277, 1998
- /29/ Ralf Kühn: Beitrag zur Entwicklung von Plattenmodulen für die Pervaporation, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1998
- /30/ G. Bengston, K.W. Bøddeker: Pervaporation von Hochsiedern bei hoher Membranquelle Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) Nr. 11, S. 937-939
- /31/ Tabellenbuch Chemie, 10. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986
- /32/ Gmehling, Onken: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection – Aqueous-Organic Systems, Dechema Chemistry Data Series, Vol. I, Part 1, 2nd Edition, 1991
- /33/ IUPAC; Solubility Data Series, Volume 20: Halogenated Benzenes, Toluenes and Phenols with Water; Pergamon Press
- /34/ Streitwieser, Heathcock: Organische Chemie, 2. Nachdruck der 1. Auflage, VCH - Verlagsgesellschaft 1990
- /35/ Weissermel, K., Arpe, H.J.: Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH - Verlagsgesellschaft 1994

- /36/ Thomas, E.R., Newman, B.A., Long, Th.,C., Wood, D.A., Eckert, Ch. A.: Limiting activity coefficients of nonpolar and polar solutes in both volatile and nonvolatile solvents by gaschromatography, *Journal of Chemical Engineering Data* 1982, 27, pp. 399-405
- /37/ Thomas Gittel: Untersuchung der Pervaporation zweiphasiger Gemische in einer halbtechnischen Versuchsanlage, Diplomarbeit am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Universität Karlsruhe, 1999
- /38/ G. Schuster: Rückgewinnung organischer Lösungsmittel durch Pervaporation nach Adsorption in Adipinsäure-bis-(2-ethylhexyl)-ester, Diplomarbeit am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Universität Karlsruhe, 1998
- /39/ B. Raghunath, S.-T. Hwang: Effect of boundary layer mass transfer resistance in the pervaporation of dilute organics, *Journal of Membrane Science*, 65 (1992), pp. 147-161
- /40/ R. Koch: Umweltchemikalien, Dritte Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, 1995
- /41/ Sorbe: Sicherheitstechnische Kenndaten, Verlag Ecomed, aktualisierte Datenblattsammlung
- /42/ G. Bengston, K.W. Böddeker: Pervaporation von Hochsiedern bei hoher Membranquelle Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) Nr. 11, S. 937-939

2. Photochemischer Schadstoffabbau

- /43/ T. M. Hashem: The Use of VUV and UV-C Light Sources for Advanced Oxidation Processes, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1998
- /44/ J. W. Spence, P. L. Hanst, B. W. G. Jr: Atmospheric Oxidation of Methyl Chloride, Methylene Chloride and chloroform, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 1976, 26 (10), S. 994-996
- /45/ R. Atkinson: Kinetics and Mechanisms of Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radicals with Organic Compounds under Atmospheric Conditions, *Chem. Rev.*, 1986, 86, S. 69-201
- /46/ D. L. Baulch, I. M. Campbell: Gas Phase Reactions of Hydroxyl Radicals, *Gas Kin. Eng. Tranf.*, 1981, 4, S. 137ff

- /47/ J. J. Orlando, G. S. Tyndall, T. J. Wallington, M. Dill: Atmospheric Chemistry of CH_2Br : Rate coefficients for its reaction with Cl Atoms and OH and the Chemistry of the CHBr_2O Radicals., *Int. J. Chem. Kin.*, 1996, 28, S. 433-442
- /48/ W. A. J. Noyes, K. E. Al-Ani: The Photochemistry of Some Simple Aromatic Molecules in the Gaseous State, *Chem. Rev.*, 1974, 74(1), S. 29-43
- /49/ O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun: Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 1993, 96 S. 671-698
- /50/ K. Platzöder: Die optischen Eigenschaften von Quarz im Vakuum-Ultraviolett, Dissertation, Universität München, 1969
- /51/ A. K. A. C. Fozza, A. Holländer, A. Ricard, M. R. Wertheimer: VUV to UV Emissions of Some Pure Gases and Their Mixtures Used for Plasma Processing, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, 16 (1), S. 72-77
- /52/ E. Robert, C. Cachincille, A. Khacef, J. M. Pouvesle : Production d'impulsions de photons dans l'UV-VUV, *J. Phy. IV France*, 1999, 9 S. 5.13-15.14
- /53/ U. Bielesch, et al.: High Repetition Rate Laser-Induced Plasma as a VUV Radiation Source, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, 31, S. 2286-2295
- /54/ Z. Falkenstein: Fundamental Studies on the Combined (V)UV-Non-Thermal Plasma Treatment of Air Pollutants, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996
- /55/ G. Bertschinger: Messungen von VUV Linien an einem dichten Z-Pich-Plasma, Dissertation, Universität Bochum, 1980
- /56/ J.-S. Chang, A. Lawless, T. Yamamoto: Corona Discharge Processes, *IEEE Transct. Plasma Sci.*, 1991, 19 (6), S. 1152-1166
- /57/ C. M. Nunez, et al.: Corona Destruction: An Innovative Control Technology for VOCs and Air Toxics, *Air & Waste*, 1993, 43, S. 242-247
- /58/ L. E. Kline, et al.: Diagnostics and Modeling of RF Discharge Dissociation in N_2O , *IEEE Transact. Plasma Sci.*, 1991, 19 (2), S. 278-285

- /59/ V. A. Godyak, P. B. Piejak, B. M. Alexandrovich: Electrical Characteristics of Parallel-Plate RF Discharges in Argon, *IEEE Transact. Plasma Sci.*, 1991, 19 (4), S. 660-676
- /60/ E. Robert, C. Cachincille, A. Khacef, J. M. Pouvesle: Production d'impulsions de photons dans l'UV-VUV, *J. Phy. IV France*, 1999, 9, S. 5.13-15.14
- /61/ W. Zaengl, et al.: Zur Reduktion der gasförmigen Schadstoffe in Abgasen mit Hilfe elektrischer Entladungen, *Bulletin SEV/VSE*, 1991, 82 (23), S. 27-35
- /62/ B. Eliasson, U. Kogelschatz, H. J. Stein: New Trends in High Intensity UV Generation, *EPA Newsletter*, 1988, 32, S. 29-40
- /63/ U. Kogelschatz: Silent Discharges for the Generation of UV and VUV Excimer Radiation, 9th Int. Symposium Plasma Chemistry, 1989
- /64/ U. Kogelschatz: Silent-Discharge Driven Excimer UV Sources and Their Applications, *App. surface sci.*, 1992, 54, S. 410-423
- /65/ K. Stockwald: Neuartige Xenon- und Xenon/Quecksilber-Lampen im VUV/UV Spektralbereich, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991
- /66/ G. Heit: Entwicklung und Anwendung neuer Verfahren zur photochemischen Prozessanalyse, Dissertaion, Universität Karlsruhe, 1997
- /67/ R. D. Hudson, V. L. Carter, J. A. Stein: An Investigation of the Effect of Temperature on the Schumann-Runge Absortion Continuum of Oxygen, 1580-1950 A, *J. Geophy. Res.*, 1966, 71 (9), S. 2295-2298
- /68/ K. Watanabe, E. C. Y. Inn, M. Zelikoff: Absorption Coefficients of Oxygen in the Vacuum Ultraviolet, *J. Chem. Phy.*, 1953, 21 (6), S. 1026-1031
- /69/ D. L. Baulch, et al.: Evaluated Kinetik and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Suuplement I, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1982, 11 S. 327-496
- /70/ S. T. Amimoto, A. P. Force, J. R. G. Gulotty, J. R. Wiesenfeld: Collisional deactivation of O(1D) by the atomospheric gases, *J. Chem. Phys.*, 1979, 71 (9), S. 3640-3647
- /71/ N. Balakrishnan, V. Kharchenko, A. Dalgarno: Slowing of energetic O(3P) atoms in collisions with N₂, *J. Geophy. Res.*, 1998, 103 (A10), S. 23,393-323,398

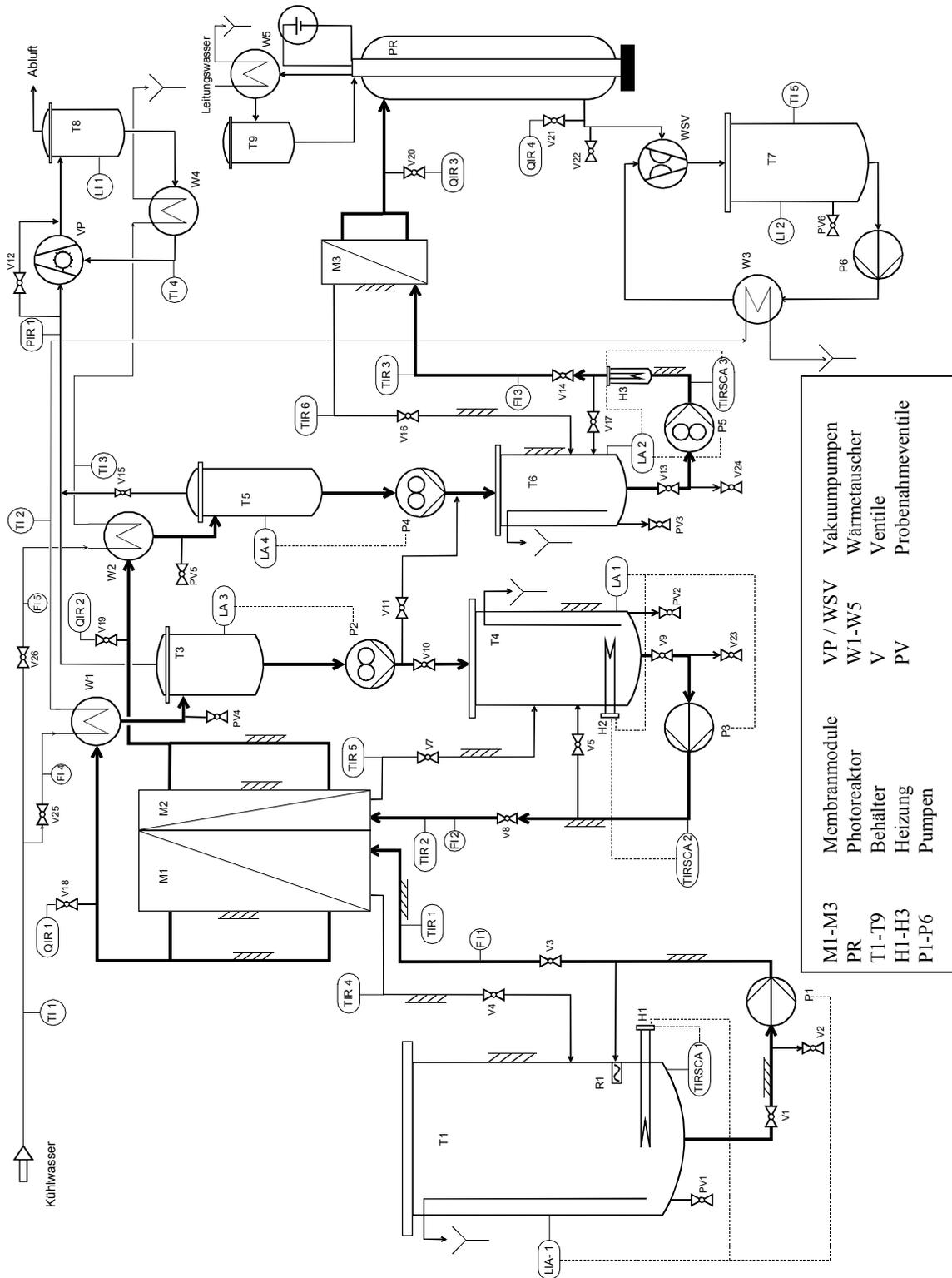
Literaturverzeichnis

- /72/ R. J. Donovan, D. Husain: Chemistry of Electronically Excited Atoms, *Chemical Rev.*, 1970, 70 (4)
- /73/ G. Calvert, J. N. Pitts: *Photochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1966
- /74/ J. R. McNesby, H. Okabe: Vacuum Ultraviolet Photochemistry, *Adv. in Photochem.*, 1964, 3, S. 157-240
- /75/ H.-T. Wang, W. S. Felps, S. P. McGlynn: Molecular Rydberg States. VII. Water, *J. Chem. Phys.*, 1977, 67 (6), S. 2614-2628
- /76/ R. Atkinson, et al.: Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement IV, *J. Phys. Ref. Data*, 1992, 21 (6), S. 1125-1565
- /77/ H. Deslauriers, G. J. Collin: The Relative Rate Constants of Oxygen O(3P) Atoms with Different Gaseous Unsaturated Compounds at Room Temperature, *Can. J. Chem.*, 1986, 64, S. 1925-1929
- /78/ H. Biehl, et al.: Temperature Dependence of the Rate Constants of the Reactions of Oxygen Atoms with *trans*-2-butene, *cis*-2-butene, 2-methylpropene, 2-methyl-2-butene, and 2,3-dimethyl-2-butene, *Int. J. Chem. Kin.*, 1995, 27, S. 277-285
- /79/ M. Weber, A. Hake, F. Stuhl: Temperature Dependence of the Rate Constants of the Reaction of Oxygen Atoms with 1-Pentene, 1-Hexene, *cis*-2-Pentene and *trans*-2-Pentene, *Int. J. Chem. Kin.*, 1996, 29, S. 149-154
- /80/ J. A. Seetula, I. R. Slagle: Kinetics of the Reaction of the CH₂Cl Radical with Oxygen Atoms, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 277, S. 381-386
- /81/ J. A. Seetula, I. J. Kalinowski, I. R. Slagle, D. Gutmann: Kinetics of the Reaction of CH₂OH Radical with Oxygen Atoms, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 224, S. 533-538
- /82/ I. R. Slagle, J. R. Bernhardt, D. Gutman, Kinetics of the Reaction between Oxygen Atoms and Allyl Radicals, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, S. 3652-3656
- /83/ H. Taube: Photochemical Reactions of Ozone in Solution, *Trans. Faraday Soc.*, 1957, 53, S. 656-665

- /84/ L. Jakob, T. M. Hashem, S. Bürki, N. M. Guindy, A. M. Braun: VUV Photolysis of Water: Oxidative Degradation of 4-chlorophenol., J. Photochem. Photobiol. A: chem., 1993, 75, S. 97-103
- /85/ T. Oppenländer: Photochemische Wasserbehandlung: Vergleich inkohärenter Excimerstrahler mit einem Quecksilbermitteldruckstrahler, Chemie Ingenieur Technik, 1998, 70, S. 1013-1016
- /86/ R. Atkins; Chem. Rev., 1986, 86, 69
- /87/ Prof.Dr. H. Popp: Lichttechnisches Institut, Universität Karlsruhe.
- /88/ I. Gassiot, C. Baus, K. Schaber, A.M. Braun: Wasserreinigung durch Pervaporation und photochemischen Schadstoffabbau, 1999, <http://bwplus.fzk.de>
- /89/ I. Gassiot, A. M. Braun, K. Schaber, C. Baus: VUV Gas-Phase Photooxidation for the Treatment of Waste Water and Exhaust Gases. 17th IUPAC Symp. Photochem., Sitges, 1998, 38

Anhang

Anhang A: Fließbild der Pilotanlage



Anhang B: Konzentrationspolarisation (nach /37/)

Die Konzentrationspolarisation ist ein Problem, das nicht nur bei Membranprozessen, sondern ganz allgemein bei Stofftrennprozessen auftritt. Nachfolgend soll dieses Phänomen kurz vorgestellt werden.

Die Konzentrationspolarisation verursacht ein zusätzliches Konzentrationsprofil innerhalb der laminaren Grenzschicht an der Oberfläche der überströmten Membran. Während eine Komponente des Feed-Gemisches bevorzugt die Membran permeiert (in diesem Falle der Schadstoff), wird die andere Komponente (Wasser) zurückgehalten und reichert sich an der Membranoberfläche an. Aufgrund des Konzentrationsgefälles diffundiert die angereicherte Komponente in den Kern der Lösung zurück.

Die Lösung direkt an der Membranoberfläche verarmt folglich an der eigentlich bevorzugt permeierenden Komponente und die Transmembranflüsse bzw. die Anreicherungen fallen wesentlich geringer aus als zunächst erwartet. Abbildung A skizziert schematisch die Situation an der Membranoberfläche und die dazugehörigen Konzentrationsverläufe.

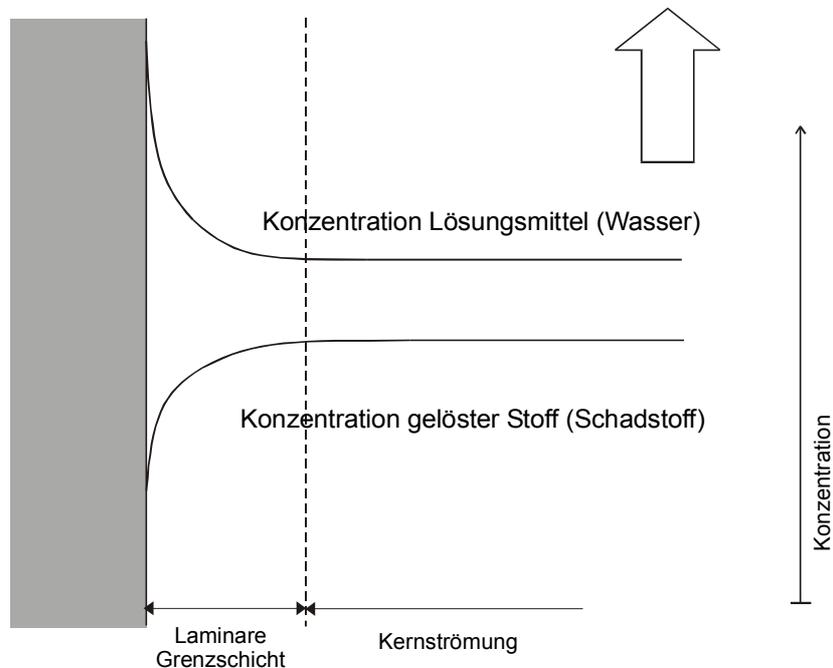


Abbildung A: Konzentrationsverläufe in der laminaren Grenzschicht

Eine Möglichkeit, diesem Problem entgegenzutreten, ist, die laminare Grenzschicht möglichst dünn zu halten. Dies lässt sich z.B. durch eine erhöhte Durchmischung der Kernlösung erreichen, d.h. die Überströmung muss ausreichend turbulent sein.

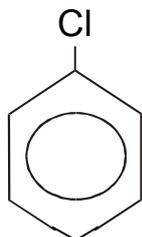
Die tatsächliche Konzentration der bevorzugt permeierten Komponente kann mit Hilfe der Filmtheorie abgeschätzt werden; hierzu sei auf die Diplomarbeit von Schuster verwiesen, der dieses Problem ausführlicher behandelt /38/. Es existieren auch in der Literatur eine Reihe von Beiträgen und Aufsätzen, die das Problem der Konzentrationspolarisation intensiv behandeln, besonders sei hier die Arbeit von Raghunath und Hwang /39/ erwähnt.

Anhang C: Datenblatt Chlorbenzol

CAS-Nr.:	108-90-7
Molare Masse:	112,56 g/mol
Festpunkt:	-45,1 °C
Siedepunkt:	131,7 °C
Dichte:	1,1058 g/cm ³ bei 20 °C
Relative Gasdicht (Luft = 1):	3,89
Verdunstungszahl (Ether = 1):	10,0
Dampfdruck:	11,7 mbar bei 20 °C 20,0 mbar bei 30°C 53,0 mbar bei 50 °C
Sättigungskonzentration:	54 g/m ³ bei 20°C 89 g/m ³ bei 30°C 222 g/m ³ bei 50°C
Flammpunkt:	28 °C
Zündtemperatur	590 °C
Maximaler Explosionspunkt:	5,7 bar
Explosionsgrenzen in Luft :	1,3 – 11,0 Vol- % bzw. 60 – 520 g/m ³
Gefahrklasse (VbF):	A II
Wassergefährdungsklasse:	2 (= wassergefährdende Stoffe)
Wasserlöslichkeit:	0,047 Gew.% bei 20 °C 0,054 Gew.% bei 30°C 0,068 Gew.% bei 40°C 0,088 Gew.% bei 50°C 0,116 Gew.% bei 60°C 0,151 Gew.% bei 70°C
R-Sätze:	10 –20
S-Sätze:	24/25 (Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden)

Fortsetzung Datenblatt Chlorbenzol:

MAK (D)	10 ml/m ³ (ppm); 46 mg/m ³
Schwangerschaft:	Gruppe C (keine Fruchtschädigung bei Einhaltung der MAK-Werte)
Geruch/Schwelle:	Aromatisch riechende Flüssigkeit, Geruchsschwellenwert 0,2 ppm
Trinkwasser:	300µmg/l (WHO)
Bemerkungen:	Chlorbenzol ist giftig. Bei Hautkontakt kommt es zu Hautreizungen. Die eingeatmeten Dämpfe haben eine narkotische Wirkung
Grenzaktivitätskoeffizient γ_i^∞ in Wasser	3000

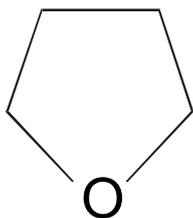
Strukturformel:

Quellen: /33/, /40/, /41/

Anhang D: Datenblatt Tetrahydrofuran (THF)

CAS-Nr.:	109-99-9
Molare Masse:	72,11 g/mol
Festpunkt:	-108, 5°C
Siedepunkt:	65,5°C
Dichte:	0,8892 g/cm ³ bei 20°C
Relative Gasdichte (Luft=1):	2,49
Verdunstungszahl (Ether=1):	2,4
Dampfdruck:	200 mbar bei 20°C 263 mbar bei 25°C
Sättigungskonzentration:	592 g/m ³ bei 20°C
Flammpunkt:	-21,5°C
Verpuffungstemperatur:	212°C
Explosionsgefahr in Luft:	1,5 –12,0 Vol- % bzw. 45 – 360 g/m ³
Gefahrenklasse(VbF):	B
R-Sätze:	11-19-36/37
S-Sätze:	16-29-33
MAK (D):	200 ml/m ³ (ppm)
Bemerkungen:	THF ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar

Strukturformel:



Quelle: /40/

Anhang E: Pumpenleistungen der industriellen Anlagen

A. Schadstoff THF

Feedpumpe 1. Stufe	Kreiselpumpe	2kW
Permeatpumpe 1. Stufe	Zahnradpumpe	0,5 kW
Feedpumpe 2. Stufe	Kreiselpumpe	1 kW
Vakuumpumpe Stufe 1	Flüssigkeitsringpumpe	1 kW
Verdichter vor dem Photoreaktor		1 kW
Vakuumpumpe nach dem Photoreaktor	Wasserstrahlvakuumpumpe mit geschlossenem Betriebsflüssigkeitskreislauf (Kreiselpumpe)	3 kW

B. Schadstoff Chlorbenzol

Feedpumpe	Kreiselpumpe	2 kW
Permeatpumpe	Zahnradpumpe	0,5 kW
Vakuumpumpe hinter Kondensator	Flüssigkeitsringpumpe	1 kW
Verdichter vor Photoreaktor		1 kW
Vakuumpumpe hinter Photoreaktor	Wasserstrahlvakuumpumpe mit geschlossenem Betriebsflüssigkeitskreislauf (Kreiselpumpe)	3 kW

Anhang F: Ergebnisdateien der Simulation

1. Abreinigung von THF 1000 Gew.-ppm auf 1 Gew.-ppm

EINGABEWERTE

wiF: 1000.0 * wiR: 1.0
Feedstrom: 1000.0 * Modulzahl erste Stufe : 45
* Modulzahl zweite Stufe: 5

Versuchsergebnisse: TMF Wasser: 0.4539 kg/h
beta1 = 48.0
beta2 = 48.0
Feedstrom der ersten Membranstufe effektiv:
1135.62 kg/h

Modul 1

- Permeatstrom i = 0.15914
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 44659.8
- Retentatkonzentration = 863.3
- Gesamtpermeatstrom = 3.56337
- Retentatstrom = 1132.0613
- Temp.änderung Feed = 1.79
- Energieverbrauch = 2.4
- Dampfverbrauch kg/h = 3.9

Modul 2

- Permeatstrom i = 0.13644
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 38536.2
- Retentatkonzentration = 745.1
- Gesamtpermeatstrom = 3.54068
- Retentatstrom = 1128.5206
- Temp.änderung Feed = 1.78
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.8

Modul 3

- Permeatstrom i = 0.11714
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 33266.0
- Retentatkonzentration = 643.4
- Gesamtpermeatstrom = 3.52138
- Retentatstrom = 1124.9992
- Temp.änderung Feed = 1.78
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.8

Modul 4

- Permeatstrom i = 0.10068
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 28724.7
- Retentatkonzentration = 555.6
- Gesamtpermeatstrom = 3.50491
- Retentatstrom = 1121.4943
- Temp.änderung Feed = 1.78
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.8

Modul 5

- Permeatstrom i = 0.08660
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 24808.0
- Retentatkonzentration = 479.9
- Gesamtpermeatstrom = 3.49084
- Retentatstrom = 1118.0035
- Temp.änderung Feed = 1.78
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.8

Modul 6

- Permeatstrom i = 0.07454
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 21427.3
- Retentatkonzentration = 414.5
- Gesamtpermeatstrom = 3.47878
- Retentatstrom = 1114.5247
- Temp.änderung Feed = 1.78
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.8

Modul 7

- Permeatstrom i = 0.06419
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 18507.6
- Retentatkonzentration = 358.0
- Gesamtpermeatstrom = 3.46843
- Retentatstrom = 1111.0563
- Temp.änderung Feed = 1.78
- Energieverbrauch = 2.3

- Dampfverbrauch kg/h = 3.8

Modul 8

- Permeatstrom i = 0.05530
 - Permeatstrom Wasser = 3.40424
 - Permeatkonzentration = 15984.9
 - Retentatkonzentration = 309.2
 - Gesamtpermeatstrom = 3.45954
 - Retentatstrom = 1107.5967
 - Temp.änderung Feed = 1.78
 - Energieverbrauch = 2.3
 - Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 9

- Permeatstrom i = 0.04765
 - Permeatstrom Wasser = 3.40424
 - Permeatkonzentration = 13804.7
 - Retentatkonzentration = 267.0
 - Gesamtpermeatstrom = 3.45189
 - Retentatstrom = 1104.1449
 - Temp.änderung Feed = 1.78
 - Energieverbrauch = 2.3
 - Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 10

- Permeatstrom i = 0.04107
 - Permeatstrom Wasser = 3.40424
 - Permeatkonzentration = 11919.9
 - Retentatkonzentration = 230.5
 - Gesamtpermeatstrom = 3.44530
 - Retentatstrom = 1100.6996
 - Temp.änderung Feed = 1.78
 - Energieverbrauch = 2.3
 - Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 11

- Permeatstrom i = 0.03540
 - Permeatstrom Wasser = 3.40424
 - Permeatkonzentration = 10290.5
 - Retentatkonzentration = 199.0
 - Gesamtpermeatstrom = 3.43963
 - Retentatstrom = 1097.2599
 - Temp.änderung Feed = 1.78
 - Energieverbrauch = 2.3
 - Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 12

- Permeatstrom i = 0.03051
 - Permeatstrom Wasser = 3.40424
 - Permeatkonzentration = 8881.7
 - Retentatkonzentration = 171.7
 - Gesamtpermeatstrom = 3.43474
 - Retentatstrom = 1093.8252
 - Temp.änderung Feed = 1.79
 - Energieverbrauch = 2.3
 - Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 13

- Permeatstrom i = 0.02629
 - Permeatstrom Wasser = 3.40424
 - Permeatkonzentration = 7663.7
 - Retentatkonzentration = 148.2
 - Gesamtpermeatstrom = 3.43053
 - Retentatstrom = 1090.3947
 - Temp.änderung Feed = 1.79
 - Energieverbrauch = 2.3
 - Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 14

- Permeatstrom i = 0.02265
 - Permeatstrom Wasser = 3.40424
 - Permeatkonzentration = 6610.9
 - Retentatkonzentration = 127.8
 - Gesamtpermeatstrom = 3.42689
 - Retentatstrom = 1086.9678
 - Temp.änderung Feed = 1.79
 - Energieverbrauch = 2.3
 - Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 15

- Permeatstrom i = 0.01952
 - Permeatstrom Wasser = 3.40424
 - Permeatkonzentration = 5700.8
 - Retentatkonzentration = 110.2
 - Gesamtpermeatstrom = 3.42375
 - Retentatstrom = 1083.5440
 - Temp.änderung Feed = 1.80
 - Energieverbrauch = 2.3
 - Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 16

- Permeatstrom i = 0.01681
 - Permeatstrom Wasser = 3.40424
 - Permeatkonzentration = 4914.3
 - Retentatkonzentration = 95.0
 - Gesamtpermeatstrom = 3.42105
 - Retentatstrom = 1080.1230
 - Temp.änderung Feed = 1.80
 - Energieverbrauch = 2.3
 - Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 17

- Permeatstrom i = 0.01448
 - Permeatstrom Wasser = 3.40424
 - Permeatkonzentration = 4234.9
 - Retentatkonzentration = 81.8
 - Gesamtpermeatstrom = 3.41871
 - Retentatstrom = 1076.7043
 - Temp.änderung Feed = 1.81
 - Energieverbrauch = 2.3
 - Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Anhang

Modul 18

- Permeatstrom i = 0.01246
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 3647.9
- Retentatkonzentration = 70.5
- Gesamtpermeatstrom = 3.41670
- Retentatstrom = 1073.2876
- Temp.änderung Feed = 1.81
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 19

- Permeatstrom i = 0.01073
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 3141.1
- Retentatkonzentration = 60.7
- Gesamtpermeatstrom = 3.41496
- Retentatstrom = 1069.8726
- Temp.änderung Feed = 1.82
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 20

- Permeatstrom i = 0.00923
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 2703.6
- Retentatkonzentration = 52.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.41346
- Retentatstrom = 1066.4591
- Temp.änderung Feed = 1.82
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 21

- Permeatstrom i = 0.00794
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 2326.1
- Retentatkonzentration = 44.9
- Gesamtpermeatstrom = 3.41217
- Retentatstrom = 1063.0470
- Temp.änderung Feed = 1.83
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 22

- Permeatstrom i = 0.00682
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 2000.4
- Retentatkonzentration = 38.6
- Gesamtpermeatstrom = 3.41106
- Retentatstrom = 1059.6359
- Temp.änderung Feed = 1.83
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 23

- Permeatstrom i = 0.00586
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 1719.6
- Retentatkonzentration = 33.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.41010
- Retentatstrom = 1056.2258
- Temp.änderung Feed = 1.84
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 24

- Permeatstrom i = 0.00504
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 1477.5
- Retentatkonzentration = 28.5
- Gesamtpermeatstrom = 3.40927
- Retentatstrom = 1052.8165
- Temp.änderung Feed = 1.84
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 25

- Permeatstrom i = 0.00433
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 1269.0
- Retentatkonzentration = 24.5
- Gesamtpermeatstrom = 3.40856
- Retentatstrom = 1049.4080
- Temp.änderung Feed = 1.85
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 26

- Permeatstrom i = 0.00371
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 1089.3
- Retentatkonzentration = 21.0
- Gesamtpermeatstrom = 3.40795
- Retentatstrom = 1046.0000
- Temp.änderung Feed = 1.85
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 27

- Permeatstrom i = 0.00318
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 934.7
- Retentatkonzentration = 18.0
- Gesamtpermeatstrom = 3.40742
- Retentatstrom = 1042.5926
- Temp.änderung Feed = 1.86
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 28

- Permeatstrom i = 0.00273
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 801.6
- Retentatkonzentration = 15.4
- Gesamtpermeatstrom = 3.40697
- Retentatstrom = 1039.1856
- Temp.änderung Feed = 1.86
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 29

- Permeatstrom i = 0.00234
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 687.1
- Retentatkonzentration = 13.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.40658
- Retentatstrom = 1035.7791
- Temp.änderung Feed = 1.87
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 30

- Permeatstrom i = 0.00201
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 588.7
- Retentatkonzentration = 11.3
- Gesamtpermeatstrom = 3.40624
- Retentatstrom = 1032.3728
- Temp.änderung Feed = 1.88
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 31

- Permeatstrom i = 0.00172
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 504.2
- Retentatkonzentration = 9.7
- Gesamtpermeatstrom = 3.40595
- Retentatstrom = 1028.9669
- Temp.änderung Feed = 1.88
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 32

- Permeatstrom i = 0.00147
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 431.5
- Retentatkonzentration = 8.3
- Gesamtpermeatstrom = 3.40570
- Retentatstrom = 1025.5612
- Temp.änderung Feed = 1.89
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 33

- Permeatstrom i = 0.00126
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 369.2
- Retentatkonzentration = 7.1
- Gesamtpermeatstrom = 3.40549
- Retentatstrom = 1022.1557
- Temp.änderung Feed = 1.89
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 34

- Permeatstrom i = 0.00107
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 315.7
- Retentatkonzentration = 6.1
- Gesamtpermeatstrom = 3.40531
- Retentatstrom = 1018.7504
- Temp.änderung Feed = 1.90
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 35

- Permeatstrom i = 0.00092
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 269.8
- Retentatkonzentration = 5.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.40515
- Retentatstrom = 1015.3452
- Temp.änderung Feed = 1.91
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 36

- Permeatstrom i = 0.00078
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 230.4
- Retentatkonzentration = 4.4
- Gesamtpermeatstrom = 3.40502
- Retentatstrom = 1011.9402
- Temp.änderung Feed = 1.91
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 37

- Permeatstrom i = 0.00067
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 196.7
- Retentatkonzentration = 3.8
- Gesamtpermeatstrom = 3.40490
- Retentatstrom = 1008.5353
- Temp.änderung Feed = 1.92
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Anhang

Modul 38

- Permeatstrom i = 0.00057
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 167.9
- Retentatkonzentration = 3.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.40481
- Retentatstrom = 1005.1305
- Temp.änderung Feed = 1.93
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 39

- Permeatstrom i = 0.00049
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 143.2
- Retentatkonzentration = 2.8
- Gesamtpermeatstrom = 3.40472
- Retentatstrom = 1001.7257
- Temp.änderung Feed = 1.93
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 40

- Permeatstrom i = 0.00042
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 122.0
- Retentatkonzentration = 2.3
- Gesamtpermeatstrom = 3.40465
- Retentatstrom = 998.3211
- Temp.änderung Feed = 1.94
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 41

- Permeatstrom i = 0.00035
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 104.0
- Retentatkonzentration = 2.0
- Gesamtpermeatstrom = 3.40459
- Retentatstrom = 994.9165
- Temp.änderung Feed = 1.95
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 42

- Permeatstrom i = 0.00030
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 88.5
- Retentatkonzentration = 1.7
- Gesamtpermeatstrom = 3.40454
- Retentatstrom = 991.5120
- Temp.änderung Feed = 1.95
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 43

- Permeatstrom i = 0.00026
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 75.3
- Retentatkonzentration = 1.4
- Gesamtpermeatstrom = 3.40449
- Retentatstrom = 988.1075
- Temp.änderung Feed = 1.96
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 44

- Permeatstrom i = 0.00022
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 64.1
- Retentatkonzentration = 1.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.40445
- Retentatstrom = 984.7030
- Temp.änderung Feed = 1.97
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

Modul 45

- Permeatstrom i = 0.00019
- Permeatstrom Wasser = 3.40424
- Permeatkonzentration = 54.5
- Retentatkonzentration = 1.0
- Gesamtpermeatstrom = 3.40442
- Retentatstrom = 981.2986
- Temp.änderung Feed = 1.97
- Energieverbrauch = 2.3
- Dampfverbrauch kg/h = 3.7

2.STUFE

Rückgeführter Teilstrom mit 1006.0 ppm: 356.30

Modul 46

- Permeatstrom i = 0.15929
- Permeatstrom Wasser = 1.49786
- Permeatkonzentration = 96122.5
- Retentatkonzentration = 1850.3
- Gesamtpermeatstrom = 1.65715
- Retentatstrom = 498.3428
- Temp.änderung Feed = 1.89
- Energieverbrauch = 1.1
- Dampfverbrauch kg/h = 1.8

Modul 47

- Permeatstrom i = 0.13435
- Permeatstrom Wasser = 1.49786
- Permeatkonzentration = 82309.3
- Retentatkonzentration = 1585.9
- Gesamtpermeatstrom = 1.63221
- Retentatstrom = 496.7106
- Temp.änderung Feed = 1.87
- Energieverbrauch = 1.1
- Dampfverbrauch kg/h = 1.8

Modul 48

- Permeatstrom i = 0.11378
- Permeatstrom Wasser = 1.49786
- Permeatkonzentration = 70597.4
- Retentatkonzentration = 1361.2
- Gesamtpermeatstrom = 1.61164
- Retentatstrom = 495.0990
- Temp.änderung Feed = 1.85
- Energieverbrauch = 1.1
- Dampfverbrauch kg/h = 1.7

Modul 49

- Permeatstrom i = 0.09668
- Permeatstrom Wasser = 1.49786
- Permeatkonzentration = 60630.2
- Retentatkonzentration = 1169.7
- Gesamtpermeatstrom = 1.59454
- Retentatstrom = 493.5045
- Temp.änderung Feed = 1.84
- Energieverbrauch = 1.1
- Dampfverbrauch kg/h = 1.7

Modul 50

- Permeatstrom i = 0.08237
- Permeatstrom Wasser = 1.49786
- Permeatkonzentration = 52122.8
- Retentatkonzentration = 1006.0
- Gesamtpermeatstrom = 1.58023
- Retentatstrom = 491.9242
- Temp.änderung Feed = 1.83
- Energieverbrauch = 1.0
- Dampfverbrauch kg/h = 1.7

Ergebnisse:

1. Stufe: Membranflaeche = 339.60qm
 Photoreaktor nach Stufe 1 (nach 3 Modulen) :
- Permeatkonzentration (Gew.-%) = 3.88432
 - Permeatstrom ges. (kg/h) = 10.625

Feed der zweiten Membranstufe :

- Konzentration (Gew.-ppm) = 5029.6
- Strom ges. (kg/h) = 143.701

2. Stufe: Membranflaeche = 16.70qm

- Photoreaktor nach Stufe 2 :
- Permeatkonzentration (Gew.-%) = 7.26193
 - Permeatstrom ges. (kg/h) = 8.076

Photoreaktor gesamt:

- Permeatstrom (kg/h) = 18.701
- Permeatkonzentration (Gew.-%) = 5.34288

Gesamter Dampfverbrauch [kg/h] = 175.8

2. Abreinigung von Chlorbenzol 400 Gew.-ppm auf 1 Gew.-ppm

EINGABEWERTE

wiF: 400.0 * wiR: 1.0
Feedstrom: 1000.0 * Modulzahl : 30

Versuchsergebnisse: TMF Wasser: 0.43305
beta = 65.0

Modul 1

- Permeatstrom i = 0.07828
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 23844.8
- Retentatkonzentration = 332.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.28286
- Retentatstrom = 1076.8678
- Temp.änderung Feed = 1.73
- Energieverbrauch = 2.2
- Dampfverbrauch = 3.6

Modul 2

- Permeatstrom i = 0.06415
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 19626.4
- Retentatkonzentration = 273.5
- Gesamtpermeatstrom = 3.26874
- Retentatstrom = 1073.5991
- Temp.änderung Feed = 1.73
- Energieverbrauch = 2.2
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 3

- Permeatstrom i = 0.05263
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 16157.1
- Retentatkonzentration = 225.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.25721
- Retentatstrom = 1070.3419
- Temp.änderung Feed = 1.73
- Energieverbrauch = 2.2
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 4

- Permeatstrom i = 0.04320
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 13301.5
- Retentatkonzentration = 185.4
- Gesamtpermeatstrom = 3.24778
- Retentatstrom = 1067.0941
- Temp.änderung Feed = 1.73
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 5

- Permeatstrom i = 0.03548
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 10949.8
- Retentatkonzentration = 152.6
- Gesamtpermeatstrom = 3.24006
- Retentatstrom = 1063.8540
- Temp.änderung Feed = 1.73
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 6

- Permeatstrom i = 0.02914
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 9012.3
- Retentatkonzentration = 125.6
- Gesamtpermeatstrom = 3.23373
- Retentatstrom = 1060.6203
- Temp.änderung Feed = 1.73
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 7

- Permeatstrom i = 0.02394
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 7415.9
- Retentatkonzentration = 103.3
- Gesamtpermeatstrom = 3.22852
- Retentatstrom = 1057.3918
- Temp.änderung Feed = 1.74
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 8

- Permeatstrom i = 0.01967
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 6100.3
- Retentatkonzentration = 85.0
- Gesamtpermeatstrom = 3.22425
- Retentatstrom = 1054.1675
- Temp.änderung Feed = 1.74
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 9

- Permeatstrom i = 0.01616
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 5016.4
- Retentatkonzentration = 69.9
- Gesamtpermeatstrom = 3.22074
- Retentatstrom = 1050.9468
- Temp.änderung Feed = 1.74
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 10

- Permeatstrom i = 0.01327
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 4123.3
- Retentatkonzentration = 57.4
- Gesamtpermeatstrom = 3.21785
- Retentatstrom = 1047.7289
- Temp.änderung Feed = 1.75
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 11

- Permeatstrom i = 0.01089
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 3387.8
- Retentatkonzentration = 47.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.21548
- Retentatstrom = 1044.5135
- Temp.änderung Feed = 1.75
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 12

- Permeatstrom i = 0.00894
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 2782.1
- Retentatkonzentration = 38.7
- Gesamtpermeatstrom = 3.21352
- Retentatstrom = 1041.2999
- Temp.änderung Feed = 1.75
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 13

- Permeatstrom i = 0.00733
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 2283.6
- Retentatkonzentration = 31.8
- Gesamtpermeatstrom = 3.21192
- Retentatstrom = 1038.0880
- Temp.änderung Feed = 1.76
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 14

- Permeatstrom i = 0.00601
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 1873.5
- Retentatkonzentration = 26.1
- Gesamtpermeatstrom = 3.21060
- Retentatstrom = 1034.8774
- Temp.änderung Feed = 1.76
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 15

- Permeatstrom i = 0.00493
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 1536.2
- Retentatkonzentration = 21.4
- Gesamtpermeatstrom = 3.20951
- Retentatstrom = 1031.6679
- Temp.änderung Feed = 1.77
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 16

- Permeatstrom i = 0.00404
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 1258.9
- Retentatkonzentration = 17.5
- Gesamtpermeatstrom = 3.20862
- Retentatstrom = 1028.4593
- Temp.änderung Feed = 1.77
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 17

- Permeatstrom i = 0.00331
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 1031.0
- Retentatkonzentration = 14.3
- Gesamtpermeatstrom = 3.20789
- Retentatstrom = 1025.2514
- Temp.änderung Feed = 1.78
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 18

- Permeatstrom i = 0.00271
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 844.0
- Retentatkonzentration = 11.7
- Gesamtpermeatstrom = 3.20729
- Retentatstrom = 1022.0441
- Temp.änderung Feed = 1.78
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Anhang

Modul 19

- Permeatstrom i = 0.00221
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 690.4
- Retentatkonzentration = 9.6
- Gesamtpermeatstrom = 3.20680
- Retentatstrom = 1018.8373
- Temp.änderung Feed = 1.79
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 20

- Permeatstrom i = 0.00181
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 564.5
- Retentatkonzentration = 7.8
- Gesamtpermeatstrom = 3.20639
- Retentatstrom = 1015.6309
- Temp.änderung Feed = 1.79
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 21

- Permeatstrom i = 0.00148
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 461.2
- Retentatkonzentration = 6.4
- Gesamtpermeatstrom = 3.20606
- Retentatstrom = 1012.4249
- Temp.änderung Feed = 1.80
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 22

- Permeatstrom i = 0.00121
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 376.6
- Retentatkonzentration = 5.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.20579
- Retentatstrom = 1009.2191
- Temp.änderung Feed = 1.81
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 23

- Permeatstrom i = 0.00099
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 307.3
- Retentatkonzentration = 4.3
- Gesamtpermeatstrom = 3.20557
- Retentatstrom = 1006.0135
- Temp.änderung Feed = 1.81
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 24

- Permeatstrom i = 0.00080
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 250.6
- Retentatkonzentration = 3.5
- Gesamtpermeatstrom = 3.20539
- Retentatstrom = 1002.8081
- Temp.änderung Feed = 1.82
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 25

- Permeatstrom i = 0.00065
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 204.3
- Retentatkonzentration = 2.8
- Gesamtpermeatstrom = 3.20524
- Retentatstrom = 999.6029
- Temp.änderung Feed = 1.82
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 26

- Permeatstrom i = 0.00053
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 166.4
- Retentatkonzentration = 2.3
- Gesamtpermeatstrom = 3.20512
- Retentatstrom = 996.3978
- Temp.änderung Feed = 1.83
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 27

- Permeatstrom i = 0.00043
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 135.4
- Retentatkonzentration = 1.9
- Gesamtpermeatstrom = 3.20502
- Retentatstrom = 993.1928
- Temp.änderung Feed = 1.83
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 28

- Permeatstrom i = 0.00035
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 110.2
- Retentatkonzentration = 1.5
- Gesamtpermeatstrom = 3.20494
- Retentatstrom = 989.9878
- Temp.änderung Feed = 1.84
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 29

- Permeatstrom i = 0.00029
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 89.5
- Retentatkonzentration = 1.2
- Gesamtpermeatstrom = 3.20487
- Retentatstrom = 986.7829
- Temp.änderung Feed = 1.85
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Modul 30

- Permeatstrom i = 0.00023
- Permeatstrom Wasser = 3.20458
- Permeatkonzentration = 72.7
- Retentatkonzentration = 1.0
- Gesamtpermeatstrom = 3.20482
- Retentatstrom = 983.5781
- Temp.änderung Feed = 1.85
- Energieverbrauch = 2.1
- Dampfverbrauch = 3.5

Ergebnisse:

Gesamter Dampfverbrauch = 104.52 kg/h

Membranflaeche = 222.30qm

Photoreaktor nach Stufe 1 (nach 5 Modulen) :

- Permeatkonzentration (Gew.-%) = 1.67972
- Permeatstrom Photoreaktor (kg/h) = 16.297

Kondensatstrom zum Dekanter :

- Konzentration ges (ppm) = 2009.8
- Strom ges. (kg/h) = 80.276

Rückgewonnener Strom reines CB	0.125
[kg/h]:	
Rückgeführter Strom (zu Feed	80.151
Membranstufe) (kg/h)	
Konzentration im rückgeführten	0.04500
Strom (Gew.-%)	
Feedstrom der Membranstufe ef-	1080.15
fektiv (kg/h):	
Konzentration Feedstrom gesamt	403.7102
[Gew.-ppm]	