Herstellung und Beurteilung funktionalisierter Cellulose-Tiefenfilterschichten

Der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl-Ing. Sebastian Lösch

geboren am 02.01.1982 in Bad Soden am Taunus

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker, Freiberg

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel, Darmstadt

Tag der Verleihung: 12.10.2015

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum Oktober 2009 bis Juni 2015 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik der TU Bergakademie Freiberg.

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker, der mir als Brauer den Weg in die Welt der mechanischen Verfahrenstechnik offengelegt und mich in der Entstehung der Arbeit durch fachliche Diskussionen und Anregungen auf den rechten Weg geleitet hat.

Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel danken, der mir von Beginn an beratend zur Seite stand und sich nun als Zweitgutachter dieser Arbeit zur Verfügung stellt.

Einen besonderen Dank möchte ich meinen Korrekturlesern aussprechen: Herrn Dr. Bernd Kubier für die schnelle und gründliche Korrektur der ersten „fertigen“ Version und meinem Vater, Herrn Dr. Roland Lösch, der sich durch meine von Buchstabendrehern und sinnfreien Halbsätzen dominierten Manuskripte kämpfen musste.

Meinem Kollegen Jörg Fritzsche danke ich für die stete Beratung in mathematischen Problemen und die zur Verfügung gestellten geistigen und Rechner-Kapazitäten, die maßgeblich zum Gelingen dieses Vorhabens beigetragen haben.

Den drei Herren aus dem Technikum, Herrn Thomas Hantusch, Herrn Ralf Schünemann sowie Herrn Steffen Scholz danke ich für den Aufbau und die Planung der Versuchsanlagen und die Umsetzung sämtlicher Anregungen meinerseits.

Unseren Laborantinnen, Frau Kästner, Frau Kleen, Frau Volkmar und Frau Teichmann sowie Herrn Zschoge danke für die gute Zusammenarbeit und gewissenhafte Ausführung der Analysen und Aufgaben.

Weiterhin danke ich allen Kolleginnen und Kollegen, die mir fachlich mit Rat und Tat zu Seite standen und meinen Hiwis und Studenten, die im Schweiße Ihres Angesichtes meine Arbeit stets mit einem Lächeln auf den Lippen erledigten.

Der Firma J. Rettenmaier und Söhne, besonders Herrn Dr. Eberhard Gerdes und Herrn Peter Weiland, danke ich für die Bereitstellung von Versuchsmaterial und die unzähligen fachlichen Beratungen.

Für eine unvergesslich schöne Zeit zu Beginn meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter danke ich der alten Garde, Herrn Dr. Sascha Füchsel, Herrn Dr. Markus Wilkens, Frau Elisabeth Tewes und Herrn Magnus Tewes.

Jörgi und Fabi danke ich für den kleinen Knigge in Bad Dürkheim.

Dem Freiberger Brauhaus, besonders den Herren Prof. Dr.-Ing. Eßlinger, Heinrich, Herrwerth, Furk, Jung und Bosch danke ich für Freiberger Bier und viele schöne Stunden mit dem schönsten Getränk der Welt.

Meinen Eltern und Großeltern gilt mein Dank für die immerwährende Unterstützung in jeglicher Hinsicht bis hierhin.

Dafür, dass wir als Familie diese in jeder Hinsicht schwierige Zeit durchgestanden haben, danke ich den wichtigsten Personen in meinem Leben, meiner Tochter Alma, meinem Sohn Richard und in besonderem Maße meiner Frau Sonja, die immer an mich geglaubt hat.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den 17.06.2015

Sebastian Lösch

Inhalt

Danksagung II

Versicherung IV

1 Einleitung ..... - 1 -

2 Grundlagen der Tiefenfiltration ..... - 2 -

2.1 Abscheidemechanismen ..... - 4 -

2.1.1 Transportmechanismen ..... - 6 -

2.1.2 Haftung ..... - 9 -

2.2 Anschwemmfiltration ..... - 12 -

2.3 Arten von Tiefenfiltern: Apparate und Material ..... - 14 -

2.4 Bauarten von Schichtenfiltern ..... - 15 -

2.4.1 Standard-Schichtenfilter ..... - 16 -

2.4.2 Horizontalplattenfilter und Modulschichtenfilter ..... - 17 -

3 Zusammensetzung von Tiefenfilterschichten ..... - 18 -

3.1 Einordnung innerhalb der Filtration ..... - 18 -

3.1.1 Cellulose als Matrixmaterial ..... - 19 -

3.1.2 Struktureller Aufbau von Cellulose ..... - 19 -

3.1.3 Herstellung von Cellulosefasern ..... - 22 -

3.1.4 Eigenschaften von hochreinen Cellulosenfasern ..... - 24 -

3.2 Aufbereitete Cellulosefasern ..... - 24 -

3.2.1 Gekürzte Cellulosen ..... - 26 -

3.2.2 Fibrillierte Cellulosen ..... - 26 -

3.2.3 Nanocellulosen ..... - 27 -

3.3 Weitere filtrationsaktive Materialien ..... - 29 -

3.3.1 Kieselgur ..... - 29 -

3.3.2 Perlite ..... - 32 -

3.3.3 Asbest ..... - 32 -

3.3.4 Alternative Materialien ..... - 33 -

3.4 Synthetische Polyelektrolyte ..... - 34 -
3.5 Ionenaustauscher als funktionelle Füllstoffe ..... - 34 -
3.5.1 Arten von Ionenaustauschern ..... - 34 -
3.5.2 Theorie des Ionenaustausches mit Kinetik und Kapazität ..... - 38 -
3.5.3 Proteinadsorption auf Ionenaustauschern ..... - 44 -
3.6 Herstellung von Tiefenfilterschichten ..... - 47 -
4 Zerkleinerung in Kugelmühlen ..... - 50 -
5 Material ..... - 55 -
5.1 Cellulosen ..... - 55 -
5.1.1 Buchen-Sulfit-Zellstoff, Fa. Sappi Fine Paper Europe ..... - 55 -
5.1.2 VITACEL L90, Fa. Rettenmaier und Söhne GmbH und Co KG ..... - 56 -
5.1.3 Nanofibrillierte Cellulose ..... - 58 -
5.2 Kationenaustauscher Lewatit S 2568 H ..... - 59 -
5.3 Weitere ..... - 61 -
5.3.1 Titandioxid ..... - 61 -
5.3.2 Natronlauge ..... - 62 -
5.3.3 Lysozym ..... - 63 -
6 Herstellung und Analyse funktionalisierter Tiefenfilterschichten ..... - 64 -
6.1 Analytik der Ionenaustauscher und Tiefenfilterschichten ..... - 64 -
6.1.1 Ionenaustauscherkapazität und -masseanteil ..... - 64 -
6.2 Zerkleinerung von Kationenaustauschern ..... - 68 -
6.2.1 Eingesetzte Mühlen ..... - 68 -
6.2.2 Ergebnisse der Mahlung ..... - 70 -
6.2.3 Analyse der Ionenaustauscher ..... - 71 -
6.3 Blattbildung ..... - 75 -
6.3.1 Herstellung der Standard-Filterschichten ..... - 75 -
6.3.2 Untersuchungen zur Herstellung der Filterschichten ..... - 77 -
7 Methodik der Versuche ..... - 86 -

7.1 Eingesetzte Tiefenfilterschichten ..... - 86 -
7.2 Filtrationsversuche ..... - 87 -
7.3 Durchströmungsversuche ..... - 88 -
8 Filtration mit funktionalisierten Tiefenfilterschichten ..... - 90 -
8.1 Eingesetzte Suspension ..... - 90 -
8.2 Filtrationsverläufe ..... - 90 -
9 Proteinadsorption in funktionalisierten Tiefenfilterschichten ..... - 99 -
9.1 Adsorptionsisothermen ..... - 99 -
9.1.1 Bestimmung der Lysozymkonzentration im UV/VIS-Spektrometer ..... - 99 -
9.1.2 Bestimmung der Adsorptionsisothermen ..... - 100 -
9.1.3 Ermittelte Adsorptionsisothermen ..... - 101 -
9.2 Adsorptionskinetik ..... - 102 -
9.2.1 Berechnung und Darstellung der Adsorptionskinetik ..... - 103 -
9.2.2 Modellierung der Adsorptionskinetik ..... - 105 -
9.2.3 Ergebnisse der Adsorptionskinetik ..... - 108 -
10 Auslegung für industrielle Anwendung ..... - 123 -
11 Ionenaustausch in funktionalisierten Tiefenfilterschichten ..... - 128 -
11.1 Vorversuche ..... - 128 -
11.2 Durchbruchskurven und Austauschkinetik ..... - 133 -
11.2.1 Auswertung der Versuchsdaten ..... - 133 -
11.2.2 Durchbruchspunkte ..... - 136 -
11.2.3 Austauschkinetik ..... - 139 -
12 Zusammenfassung ..... - 145 -
12.1 Ziel und Fragestellung ..... - 145 -
12.2 Aufbereitung von Ionenaustauschern ..... - 145 -
12.3 Herstellung der Tiefenfilterschichten ..... - 146 -
12.4 Proteinadsorption ..... - 147 -
12.5 Ionenaustausch ..... - 148 -

12.6 Ausblick ..... - 149 -
13 Symbolverzeichnis ..... - 150 -
14 Abbildungsverzeichnis ..... - 154 -
15 Tabellenverzeichnis ..... - 162 -
16 Literaturverzeichnis ..... - 163 -
17 Anhang ..... - 171 -
17.1 Bestimmung der spezifischen Ladungsmenge ..... - 171 -
17.2 Quecksilberporosimetrie ..... - 173 -
17.3 Elementaranalyse Lewatit S 2568 H ..... - 174 -
17.4 Trockene Zerkleinerung von Lewatit S 2568 H ..... - 174 -
17.5 Anleitung zur Bestimmung der Gesamtkapazität von Kationenaustauschern und Tiefenfilterschichten ..... - 175 -
17.6 Filtration ..... - 176 -
17.7 Adsorptionskinetik ..... - 178 -
17.8 Austauschkinetik ..... - 179 -

1 Einleitung

Durch die rapide Entwicklung der Biotechnologie, aber auch die stetig steigenden Anforderungen an Produktreinheiten in industriellen Prozessen, rückt neben der Abscheidung fester Verunreinigungen immer mehr die Entfernung von gelösten Verunreinigungen in den Fokus verfahrenstechnischer Trennprozesse. Bis heute wird die Trennung fester und gelöster Verunreinigungen in aller Regel in zwei Verfahrensschritten mit unterschiedlichen Apparaten umgesetzt.

Gerade im Bereich der Biosuspensionen müssen oft nur geringe Feststoffmengen aus erheblichen Flüssigkeitsströmen abgeschieden werden, die Beladung mit gelösten Störstoffen ist dagegen vergleichsweise hoch. Häufig werden in solchen Fällen Tiefenfilter zur Partikelrückhaltung und anschließend Ionenaustausch-Anlagen zum Entfernen gelöster Stoffe eingesetzt.

Tiefenfilter werden im Bereich der Fest-Flüssig-Trennung in der Regel zur Abscheidung fester Verunreinigungen aus Suspensionen mit geringen Feststoffgehalten eingesetzt. Ziel dieser Verfahren ist dabei immer, eine möglichst reine Flüssigkeit zu erhalten. Bei der Tiefenfiltration sind die Poren im Gegensatz zur Oberflächenfiltration wesentlich größer als die abzuscheidenden Feststoffe. Kommt es beim Durchströmen des porösen Tiefenfilters zum Kontakt zwischen Filtermedium und Partikeln, bewirken vor allem Adhäsionskräften die Immobilisierung und damit die Abscheidung der Partikel im Porenraum [1–4].

Um neben der Abscheidung fester Verunreinigungen eine selektive Abreicherung bestimmter gelöster Stoffe zu realisieren, sollen Funktionspartikel in einen Tiefenfilter eingebettet werden. Im Bereich der Lebensmittel-, Getränke- und Pharmaindustrie haben sich Tiefenfilterschichten auf Cellulosebasis zur Aufbereitung von Suspension mit geringen Feststoffgehalten etabliert.

Diese Schichten werden in einem vergleichsweise einfachen Verfahren durch Filtration aus einer Fasersuspension hergestellt und eignen sich damit hervorragend als Trägermatrix. In dieser Arbeit sollen durch die Zugabe von zerkleinerten Kationenaustauschern zur Fasersuspension funktionalisierte Tiefenfilterschichten hergestellt werden, in denen eine Abscheidung gelöster Verunreinigungen in einem Filterapparat möglich wird.

2 Grundlagen der Tiefenfiltration

In den meisten natürlich und technisch vorkommenden Flüssigkeiten finden sich feine, dispergierte Partikel. Zur Gewinnung einer Reinflüssigkeit oder zum Aufkonzentrieren des Feststoffes ist daher eine Trennung beider Phasen notwendig. Mechanische Verfahren zeichnen sich im Vergleich zu thermischen durch erheblich geringere Kosten aus. Daher sind Prozesse und Apparate zur mechanischen Fest-Flüssig-Trennung Bestandteil vieler industrieller Anlagen. Dabei unterscheidet man zwischen Methoden, die die Feststoffsedimentation nutzen auf der einen und der Filtration auf der anderen Seite [1, 2].

Bei der Sedimentation setzen sich unter der Wirkung der Schwer- oder Zentrifugalkraft die in der Suspension enthaltenen Partikel ab. Es entstehen ein Sediment oder Dickschlamm sowie ein geklärter Überstand [1].

Bei der Filtration wird die Klärung der Flüssigkeit durch die Abscheidung der Suspensionspartikel an einem Filtermedium erreicht. Als treibende Kraft fungiert eine Druckdifferenz, die entweder durch die Flüssigkeitssäule selbst, durch ein Zentrifugalkraftfeld, ein angelegtes Vakuum unterhalb des Filtermediums (Vakuum-Filtration) oder eine Druckbeaufschlagung oberhalb des Filtermediums (hyperbare Filtration) hervorgerufen wird. Dabei unterscheidet man generell zwischen der Abscheidung an der Oberfläche des Filtermediums und der Abscheidung im Inneren des Filtermediums. Zum ersten Bereich zählen die Verfahren zur kuchenbildenden, Verstopfungs- sowie Querstromfiltration (Abb. 1) Im zweiten Bereich werden die unterschiedlichen Arten der Tiefenfiltration, zu der auch die in der Arbeit untersuchte Schichtenfiltration gehört, zusammengefasst. Des Weiteren können Filtrationen entsprechend Ihrer Arbeitsweisen (kontinuierlich, diskontinuierlich), ihrer Anwendungsart (z.B. Wasserfiltration, Kraftstofffiltration) oder der Größe der abzuscheidenden Partikel (z.B. Mikrofiltration, Ultrafiltration) unterschieden werden [2, 3].

Die Modellvorstellungen und Verfahrensweise der Tiefenfiltration werden in Kapitel 2.1 ausführlich beschrieben. Zur klaren Abgrenzung wird im Folgenden kurz auf die Modellvorstellungen zur Oberflächenfiltration eingegangen. In Abb. 1 sind diese schematisch dargestellt:

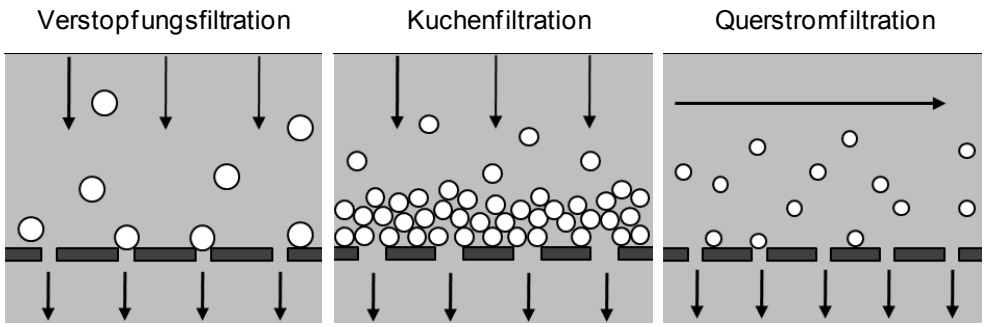


Abb. 1: Die drei Arten der Oberflächenfiltration, schematische Darstellung

Bei der *Verstopfungs-* oder *Siebfiltration* sind die Suspensionspartikel größer als die Poren im Filtermedium und werden daher aus dem Flüssigkeitsstrom abgeschieden. Dabei kommt es zwangsläufig zu einem Verstopfen der Poren und somit bei konstantem Volumenstrom zu einem exponentiellen Druckanstieg [2].

Bei der *kuchenbildenden Filtration* sind die Suspensionspartikel etwas kleiner als die Poren im Filtermedium. Dadurch kommt es zunächst zu einem Durchbruch von Suspensionspartikeln ins Filtrat, dem Trübstoß. Sobald sich einige Partikel auf der Oberfläche des Filtermediums abgelagert haben, können sich Brücken über den Poren ausbilden. Dadurch gelangen keine weiteren Partikel ins Filtrat, und es bildet sich ein Filterkuchen, dessen Porenstruktur i.d.R. feiner ist als die des Filtermediums. Die eigentliche Partikelabscheidung findet nun auf der Oberfläche dieses Filterkuchens statt, der dadurch bei konstantem Volumenstrom kontinuierlich anwächst und somit einen linearen Druckanstieg über die Zeit verursacht. Bei Filtrationen mit konstantem Druck verringert sich dementsprechend der Volumenstrom [1].

Zur Auslegung und Modellierung von industriellen Prozessen wird meist zunächst auf die Modellvorstellung der kuchenbildenden Filtration zurückgegriffen. Dementsprechend tief ist der wissenschaftliche Durchdringungsgrad im Vergleich zu anderen Filtrationsarten [2]. Das standardisierte Verfahren zur kuchenbildenden Filtration im Labormaßstab findet sich in der VDI-Richtlinie 2762 [5].

Bei der *Querstromfiltration* sind die Suspensionspartikel wie bei der Verstopfungsfiltration größer als die Poren im Filtermedium. Um das Verblocken zu verhindern und damit den Druckabfall konstant zu halten, wird der dauerhaften übermäßigen Partikelablagerung durch eine Scherbeanspruchung auf dem Filtermedium entgegengewirkt. Das Filtermedium wird daher relativ zum Suspensionsstrom bewegt oder mit hoher Geschwindigkeit überströmt (Abb. 1). Die Ausbildung einer Grundschicht aus abgelagerten Partikeln kann dabei durchaus von Nutzen sein, da damit die Leistung und der Trenngrad von Querstromfiltern variiert

werden kann. Prinzipiell können somit beliebig feine Partikel filtriert werden, wodurch das bevorzugte Einsatzgebiet der Querstromfiltration in Bereich der Mikro- und Ultrafiltration liegt [1, 2, 6].

2.1 Abscheidemechanismen

Bei der *Tiefenfiltration* sind die die Suspensionspartikel wesentlich kleiner als die Poren im Filtermedium. Feinste Partikel und Kolloidteilchen werden hierbei im Inneren des Filtermittels abgeschieden, wobei eine Verblockung der Oberfläche strikt zu vermeiden ist. Abb. 2 zeigt schematisch die der Tiefenfiltration zu Grunde liegende Modellvorstellung:

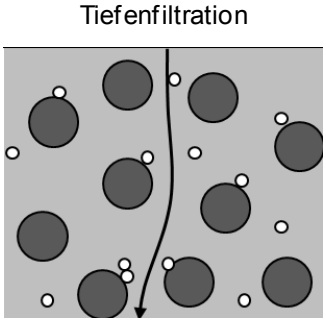


Abb. 2: Das Modell der Tiefenfiltration, schematische Darstellung. Dunkelgrau: Kollektoren; weiß: Suspensionspartikel

I.d.R. kommt eine Tiefenfiltration dann zum Einsatz, wenn Oberflächenverfahren (vgl. Kapitel 1, Einleitung) aus verfahrenstechnischen oder wirtschaftlichen Gründen nicht sinnvoll durchgeführt werden können. Das kann der Fall sein, wenn

- der Suspensionsfeststoff keinen permeablen Filterkuchen bildet, was häufig bei Biosuspensionen auftritt
- der Feststoffgehalt der Suspension sehr niedrig ist
- es sich um scherempfindliche Feststoffe handelt.

Daher spielt die Tiefenfiltration in den Bereichen der Trink-, Prozess-, und Abwasseraufbereitung, der Getränkeindustrie und in Verfahren der chemischen sowie pharmazeutischen Industrie eine wichtige Rolle [2]. Typische Filtermedien sind auf der einen Seite lose Kornschüttungen (z.B. Sandfilter), auf der anderen Seite Vliese und oder gepresste Materialien mit offenporiger Struktur, zu denen auch Tiefenfilterschichten zählen. Die Anschwemmfiltration stellt eine Sonderform der Filtration dar, die häufig zur Tiefenfiltration gezählt wird, tatsächlich aber abhängig vom jeweiligen Fall auch Kriterien der kuchenbildenden Filtration erfüllt [1, 3].

Die Partikelabscheidung bei der Tiefenfiltration wird dabei von vielen Faktoren beeinflusst. Durch die offenporige Struktur kann zunächst mit einer vergleichsweise geringen Druckdifferenz gearbeitet werden. Allerdings wächst bei steigender abgeschiedener Masse der Durchströmungswiderstand an. Durch die Ablagerungen im Filterkuchen können sich die Porenradien verengen, was ggf. zu einer Verbesserung des Abscheidegrads führt, wenn sich das Hohlraumvolumen eines Tiefenfilters füllt. Veränderliche Prozessbedingungen hingegen können sich nachteilig auf die Abscheidung auswirken [1, 2]. Bei kompressiblen Filtermedien bzw. Schüttungen muss der Effekt einer Strukturänderung innerhalb eines Tiefenfilters als Einflussfaktor sowohl auf den Durchströmungswiderstand als auch die Abscheideeffizienz berücksichtigt werden [7]. In der folgenden theoretischen Betrachtung wird auf die Einbeziehung dieser Kompressionseffekte verzichtet und die Tiefenfilter als Ganzes betrachtet.

Makroskopische Modelle zur Beschreibung der Retentionswirkung basieren meist auf Grundgleichungen, die anhand weniger beschreibender Parameter, die die Filtergeometrie, die Suspensionseigenschaften und den Retentionserfolg charakterisieren, aufgestellt werden [2].

Der resultierende Verlauf der auf die Eingangskonzentration c_0 bezogenen Partikelkonzentration c über die Höhe eines durchströmten Tiefenfilters ist in Abb. 3 dargestellt:

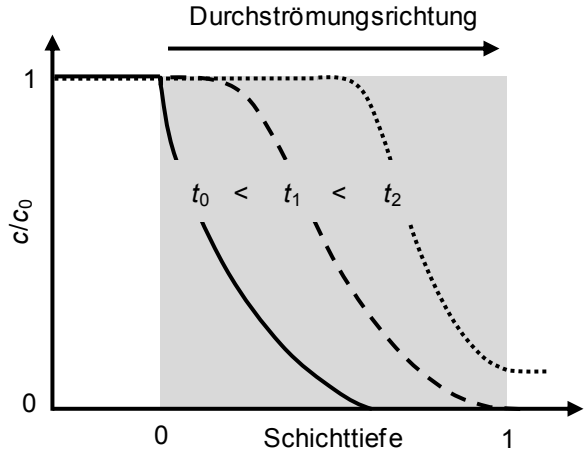


Abb. 3: Schematische Darstellung des zeitabhängigen Konzentrationsverlaufes über die Höhe eines Tiefenfilters.

Dabei nimmt die Konzentration in Durchströmungsrichtung vom Eingang des Tiefenfilters (0) zum Ende (1) hin aufgrund der Partikelretention ab (t_0). Mit zunehmender Zeit verschiebt sich der Bereich steiler Konzentrationsabnahme zum

Ende des Filters hin (t_1) und es kommt schließlich zum Durchbruch der Partikel ins Filtrat (t_2).

Abb. 4 zeigt schematisch den daraus resultierenden Konzentrationsverlauf am Filterausgang über die Betriebszeit in Form einer Durchbruchskurve mit den Zeiten aus Abb. 3.

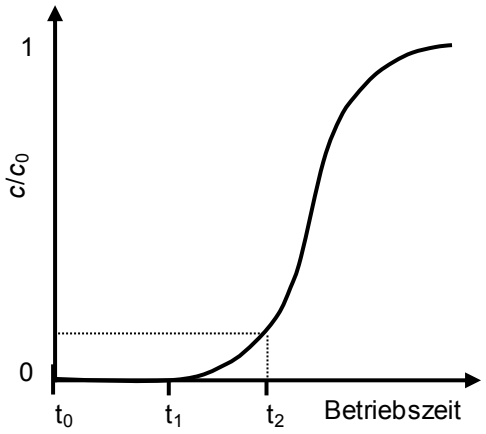


Abb. 4: Schematische Darstellung einer Durchbruchskurve für Tiefenfilter

Hier kommt es nach einer gewissen Betriebszeit zu einem schnellen Anstieg der Konzentration (Durchbruch), der mit einem typischen S-förmigen Verlauf der Ausgangskonzentration entgegenläuft. In industriellen Anwendungen würde der Prozess abhängig von den betriebsspezifischen Vorgaben bei einer bestimmten Grenzkonzentration abgebrochen und das Filtermedium regenerieret bzw. ausgetauscht.

Diese Modelle geben in guter Näherung einen realen Prozessverlauf wider. Problematisch ist dabei häufig die physikalische Begründung der Anpassungsgrößen. Zum tieferen Verständnis der Kausalitäten ist es daher notwendig, sich mit den zur Abscheidung führenden Mikroprozessen, nämlich dem Transport eines Partikels zum Kollektor und dessen Haftung am Kollektor zu beschäftigen.

2.1.1 Transportmechanismen

Der Vorgang der Partikelabscheidung kann grundsätzlich in zwei Schritte unterteilt werden: den Transport der Partikel hin zur Kollektoroberfläche und die Haftung auf der Kollektoroberfläche. In engen Poren oder bei großen Suspensionspartikeln kann es durch eine innere Siebwirkung zur mechanischen Abscheidung kommen. Dieser Mechanismus tritt vor allem im Größenbereich der Partikel deutlich über 10 µm auf und spielt daher in der Tiefenfiltration eher eine untergeordnete Rolle [3].

Abb. 5 zeigt schematisch die Transportmechanismen, die bei einer Tiefenfiltration zur Fest-Flüssig-Trennung zu einem Kontakt mit dem Kollektor führen können.

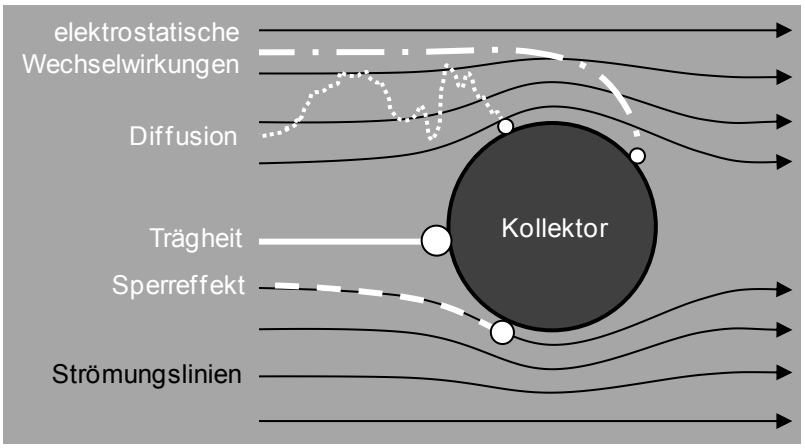


Abb. 5: Transport von Suspensionspartikeln zur Kollektoroberfläche

Aufgrund Ihrer kinetischen Energie folgen größere Partikel nicht direkt den Strömungslinien, sondern prallen Ihrer Bewegungsrichtung entsprechend auf den Kollektor. Dieser Mechanismus wird als *Trägheitsabscheidung* bezeichnet und gilt für Partikel im Bereich größer 1 µm. Die Kennzahl zur Beschreibung der Trägheit in laminaren Strömungen ist die Stokes-Zahl St [1, 3, 8].

$$St = \frac{Cu \cdot \rho_s \cdot d_p^2 \cdot u}{18 \cdot \eta_l \cdot d_K} \tag{1}$$

Dabei ist der Cunningham-Faktor Cu in Flüssigkeiten gleich eins und kann damit vernachläsigt werden. d_p ist der Partikel- und d_K der Kollektordurchmesser, u ist die Strömungsgeschwindigkeit, ηl die dynamische Viskosität des Fluids und ρ_s die Feststoffdichte.

Folgt ein Partikel den Strömungslinien eng am Kollektor entlang, so kann es aufgrund seiner Ausdehnung in Kontakt mit diesem kommen und dort haften. Dieser Vorgang wird als *Sperreffekt* oder *Interception* bezeichnet und durch die Einschnürung der Stromlinien in Kollektornähe noch verstärkt. Entsprechende Wechselwirkungen vorausgesetzt, kann ein Sperreffekt auch an bereits abgeschiedenen Partikeln auftreten. [1, 3]. Zur mikroskopischen Modellierung der Interception gibt es verschiedene Ansätze, die in [9] ausführlicher beschrieben sind.

Unter dem Begriff *Diffusion* werden zwei Bewegungsmechanismen zusammengefasst: Die *Brownsche Molekularbewegung* bezeichnet die thermisch induzierte Bewegung von Partikeln. Dabei bewegen sich, angeregt durch die Wärmebewegung der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle, die Partikel statistisch regellos um eine mittlere

Bahn und können somit mit einem Kollektor in Kontakt treten [2, 8]. Die Brownsche Molekularbewegung spielt vor allem im Bereich unter 0,1 µm eine entscheidende Rolle, bei größeren Partikeln wird diese Bewegung durch die Schleppkraft des Fluides und die Massenträgheit unterdrückt [10]. Aus dieser ungerichteten Bewegung einzelner Partikel kann nach dem Fickschen Gesetz durch die Ausbildung von Konzentrationsgradienten insgesamt eine gerichtete *Bewegung der Partikel als Diffusionsfront* folgen, der zweite Mechanismus [8]. Bei den in der Tiefenfiltration üblichen Konzentrationsgradienten kann dieser Effekt allerdings vernachlässigt werden [2]. Die die Diffusion beschreibende Kennzahl ist die Péclet-Zahl.

Bei ausreichendem Dichteunterschied zwischen Partikel und Suspensionsflüssigkeit kann es aufgrund der Wirkung des Erdschwerefeldes zu einer signifikanten *Partikelsedimentation* kommen, die dem Transport entlang der Strömungslinien überlagert ist(in Abb. 5 nicht aufgeführt). Dadurch kann eine Abscheidung begünstigt werden, durch massives Absetzen können aber auch erhebliche Probleme in der Prozessführung auftreten. Für Partikel kleiner 1 µm spielt die Sedimentation i.d.R. jedoch eine untergeordnete Rolle [9].

Ein weiterer Effekt, der den Transport zu einem Kollektor hin begünstigen kann sind *Elektrostatische Wechselwirkungen* , die vor allem im Feld der Gasfiltration weitgehend erforscht sind [9]. Im Bereich der Fest-Flüssig-Trennung treten zwei wesentliche Mechanismen auf: *Van-der-Waals-Kräfte* resultieren aus einer ungleichmäßigen Ladungsverteilung infolge der Elektronenbewegung in elektrisch neutralen Molekülen. Für die Filtration wird als mathematische Beschreibung i.d.R. die mikroskopische Theorie nach Hamaker verwendet [11]. *Elektrokinetische Kräfte* beruhen auf -im neutralen *p*H-Bereich meist negativen- Oberflächenladungen, die sich in einem polaren Dispersionsmittel ausbilden [2]. Zur Quantifizierung elektrokinetischer Wechselwirkungen können das Zeta-Potential oder das Strömungspotential (Vgl. Kapitel 5) genutzt werden [12].

Des Weiteren wird der Transport zur Kollektoroberfläche von *hydrodynamischen Wechselwirkungen* beeinflusst, die einer Partikelabscheidung entgegenwirken. Eine genauere Beschreibung und weiterführende Untersuchungen zu diesen Kräften sind bei Luckert und den Arbeiten von Civan und Ison zu finden [2, 13, 14].

Zusammenfassend kann also davon ausgegangen werden, dass für Partikel unter 0,1…0,5 µm die Diffusion und elektrokinetische Wechselwirkungen dominieren. Diese Mechanismen werden häufig unter dem Begriff Adsorptionsabscheidung zusammengefasst. Für Partikel größer 1 µm sind Interception, Trägheit und ggf.

Sedimentation oder Siebwirkung entscheidend [2]. Prinzipiell ergibt sich daraus für kleine Partikel im Bereich zwischen 0,1 und 1 µm eine sog. Abscheidelücke, in der die Retention ein lokales Minimum erreicht.

Die Modellierung der Transportmechanismen durch eine einfache additive Zusammenfassung der Einzelmechanismen ist nicht möglich, da dabei nicht berücksichtigt wird, dass ein durch einen Mechanismus bereits abgeschiedenes Partikel nicht durch einen anderen abgeschieden werden kann. Weiterhin sind die Abscheidemechanismen nicht grundsätzlich voneinander oder der Zeit unabhängig [2]. Meist haben sich daher mathematische Modelle auf Basis empirischer Messungen etabliert. Zu detaillierteren Informationen zur mikroskopischen Modellierung der genannten Transportmechanismen sei auf die Zusammenfassungen von Tien, Ives und Zamani verwiesen [9, 10, 15, 16].

2.1.2 Haftung

Damit eine Abscheidung an den Kollektoren auftritt, müssen die Partikel nach dem Kontakt an der Oberfläche fixiert sein, sprich haften. Im Vergleich zum Transport ist der Effekt der Partikelhaftung auf die Abscheidung hoch und wird entscheidend von den chemischen Eigenschaften des Gesamtsystems beeinflusst [17]. Die Partikelhaftung wird, in Abwesenheit von magnetischen Kräften, im Wesentlichen von Van-der-Waals-Kräften und den elektrochemischen Wechselwirkungen bestimmt.

Die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und den Ionen oder Atomen an der Oberfläche eines Partikels führen dazu, dass sich nicht nur eine Oberflächenladung, sondern auch eine Hydrathülle bildet, die durch die entsprechende Raumladung über die Dicke der Doppelschicht kompensiert wird.

Abb. 6 zeigt die Modellvorstellung zur Verteilung der Ionen in der Nähe der, in diesem Beispiel mit Anionen bestückten, Grenzfläche nach Gouy, Chapman und Stern. Zunächst bildet sich eine Schicht aus Gegen-Ionen, die an der Oberfläche gebunden werden, die sog. Stern-Schicht. Darauf folgt eine Schicht aus beweglichen Ionen, die neben den elektrostatischen Wechselwirkungen auch der Brownschen Molekularbewegung unterliegen.

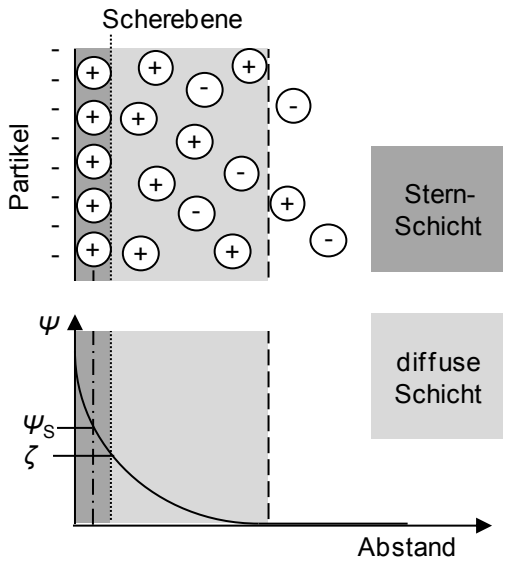


Abb. 6: Modell der elektrischen Doppelschicht nach Stern; oben: Verteilung der Gegen-Ionen in der Nähe der Grenzfläche; unten: Potentialverlauf über den Abstand zur Phasengrenze. Ψ Potential; Ψ_S Stern-Potential, ζ Zetapotential

Zusammen bilden sie die elektrochemische Doppelschicht. Über die Dicke der Doppelschicht wird das Potential abgebaut, insgesamt gilt dabei das Elektroneutralitätsprinzip (Abb. 6, unten). Das Potential in der Ebene der Ladungsmittelpunkte der Sternschicht wird als Stern-Potential bezeichnet. Bewegt sich ein Partikel in einer Flüssigkeit, so kommt es zur teilweisen oder kompletten Abscherung der diffusen Schicht. Das Potential in dieser Scherebene wird als Zetapotential oder Coulomb-Potential bezeichnet und gibt die tatsächlich in einer Suspension wirkenden elektrischen Potentiale sehr gut wieder. Der Abstand, in dem das Potential um den Faktor 1/e abgenommen hat wird als Debye-Länge bezeichnet (ohne Abbildung), wobei e für die Eulersche Zahl steht. Die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht ist von der Elektrolytkonzentration abhängig und nimmt mit wachsender Ionenstärke ab [1, 1, 12, 18].

Van-der-Waals-Kräfte treten immer dann auf, wenn Atome oder Moleküle, somit auch Partikel, miteinander in Wechselwirkung stehen. Van-der-Waals-Kräfte können mikroskopisch nach dem Ansatz von Hamaker oder nach dem makroskopischen Ansatz von Lifschitz berechnet werden. Im Falle der Tiefenfiltration kann die Modellvorstellung zweier Kugeln unterschiedlichen Durchmessers benutzt werden, da diese in viel Fällen den realen Verhältnissen in einem Tiefenfilter am nahsten kommen. Die Kraft sinkt dabei proportional zum reziproken Abstandsquadrat. Daher ist die Reichweite der Van-der-Waals-Kräfte ist sehr gering [1, 12].

Vereinfacht kann die resultierende Kraft bei der Annäherung eines Partikels an die Kollektoroberfläche als Summe der elektrostatischen und der Van-der-Waals-Wechselwirkungen begriffen werden. Dieser Zusammenhang wurde von Derjagun, Landau, Verwey und Overbeek zusammengefasst und ist als DLVO-Theorie bekannt geworden [19, 20]. Hinzu kommt eine strukturelle Komponente, die bei sehr geringem Abstand zum Kollektor eine Abstoßung verursacht [1]. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 7 dargestellt:

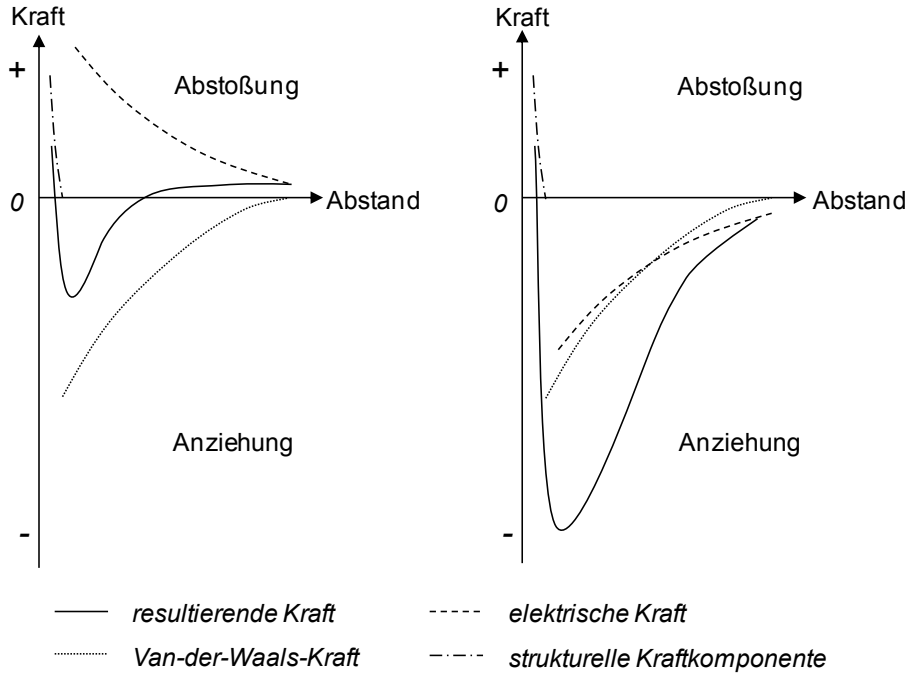


Abb. 7: Schematische Kraft–Abstands-Kurven für Partikel und Kollektor. Links: gleiches Oberflächenladungsvorzeichen; rechts entgegengesetztes Oberflächenladungsvorzeichen

Nähert sich bei der Filtration ein Partikel einem Kollektor mit einem Zeta-Potential gleichen Vorzeichens, so erfährt es zunächst eine repulsive Kraft, bis die Van-der-Waals-Kräfte überwiegen (Abb. 7 links). Sind Partikel und Kollektor aber unterschiedlich geladen, so ergibt sich bis zum Wirkungsbereich der strukturellen Komponente eine starke resultierende Anziehung (Abb. 7 rechts). Dieser Effekt wird bei der Herstellung von Tiefenfilterschichten heute durch den Einsatz von anionischen Polyelektrolyten zur Oberflächenmodifizierung, früher durch das natürliche Potential von Asbest ausgenutzt.

Des Weiteren können aufgrund der Oberflächenenergien weitere anziehende oder abstoßende Kräfte wirken, die bei van Oss [21] und Butt et al. [22, 23] ausführlich dargestellt sind.

2.2 Anschwemmfiltration

Die Anschwemmfiltration bezeichnet ein Filtrationsverfahren unter Verwendung von Filterhilfsmitteln. Als Filterhilfsmittel werden meist pulverförmige Stoffe definiert, die einer Suspension beigemischt werden, um die Filtration zu erleichtern. Die wichtigste Eigenschaft von Filterhilfsmittel ist, dass sie in der Filtration einen offenporigen und damit gut durchströmbaren Filterkuchen Bilden. Die Abtrennung der Suspensionspartikel kann entweder durch eine Abscheidung in der so aufgebauten Kuchenmatrix (reine Tiefenfiltration) oder einen Einbau in dieselbe (Kuchenfiltration von Verunreinigung und Filterhilfsmittel) geschehen. Welcher Mechnismuns in eien Prozess bestimmend ist, ist häufig unklar. In vielen Fällen ist eine Kombination aus beiden Mechanismen möglich [2].

Die neben Cellulose gebräuchlichsten Filterhilfsmittel werden in Kapitel 3.3 ausführlich beschrieben. Die Auswahl des Filterhilfsmittels sollte sich dabei an den jeweiligen Suspensionseigenschaften (Viskosität des Fluides, Partikelgröße, …) und den Prozesszielen (Durchfluss, Trennschärfe, Standzeit,…) orientieren.

Anschwemmfiltrationen werden meist dann eingesetzt, wenn eine kuchenbildende Filtration technisch oder wirtschaftlich nicht umsetzbar ist und die Suspensionsflüssigkeit das Zielprodukt darstellt. Dies ist der Fall, wenn entweder die Feststoffpartikel einen schlecht durchströmbaren Kuchen bilden oder Suspensionen mit sehr geringem Feststoffgehalt bei einer vergleichsweise geringen Partikelgröße filtriert werden sollen. Die Anschwemmfiltration wird somit zur Klärfiltration gezählt [4].

Grundsätzlich gibt es drei gängige Prozessvarianten: Bei der *Anschwemmfiltration mit konstanter Schicht* wird zunächst eine Schicht aus Filterhilfsmittel (eng. precoat) auf das Filtermedium aufgebracht, die anschließend von der Suspension durchströmt wird. Die Retentionswirkung wird i.d.R. hauptsächlich durch die Effekte der Tiefenfiltration in der Precoat- Schicht erreicht. Unter bestimmten Voraussetzungen kann sich aber ebenso ein Kuchen auf dem Precoat aufbauen und somit eine Oberflächenfiltration stattfinden.

Der Aufbau eines Kuchens wird in der zweiten Variante, der *Anschwemmfiltration mit abnehmender Schicht*, technisch auf Trommelfiltern ermöglicht. Dabei wird zunächst ein Procoat angeschwemmt, der als Filtermedium fungiert. I.d.R. erfolgt hier der Großteil der Abscheidung als Oberflächenfiltration, wodurch sich hierbei der Kuchen auf dem Precoat aufbaut. Durch die Drehung des Trommelfilters ist es möglich, diesen Filterkuchen zusammen mit einer dünnen Schicht des Precoates durch einen Schaber im oberen Teil des Filters zu entfernen. Da dabei vom Precoat nur etwa eine Schicht,

deren Dicke im Größenbereich der Partikelgröße des Filterhilfsmittels liegt, abgenommen wird, sind auf diese Weise akzeptable Standzeiten (bis zu 100 Stunden) mit einer angeschwemmten Schicht zu erreichen.

Die dritte Variante ist schließlich die *Anschwemmfiltration mit wachsender Schicht*, die schematisch in Abb. 8 zu sehen ist, wobei das Filterhilfsmittel grau und die Suspensionspartikel schwarz dargestellt sind. Auch hierbei wird in der Regel zunächst ein Precoat aufgebracht (Abb. 8a), der meist aber nur dazu dient, einen Durchbruch der Suspensionspartikel zu Beginn der Filtration zu vermeiden und das Filtertuch vor Verstopfung zu schützen. Danach wird der Suspension während der gesamten Filtration eine bestimmte Menge am Filterhilfsmittel (eng Bodyfeed) zudosiert (Abb. 8b). Dadurch bildet sich ein Filterkuchen auf dem Precoat aus, der aus Filterhilfsmittel und Suspensionspartikeln besteht (Abb. 8c) [2, 4, 7, 24].

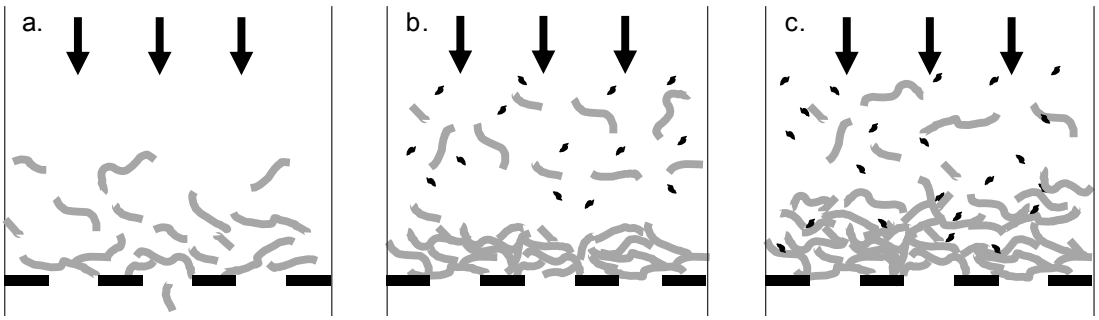


Abb. 8: Prinzip der Anschwemmfiltration mit wachsender Schicht. a.: Anschwemmung Precoat; b.: Beginn der Filtration mit Bodyfeed; c.: Wachsender Kuchen mit abgeschiedenen Partikeln

Die Retention der Suspensionspartikel und die Struktur des sich ausbildenden Filterkuchens sind dabei von verschiedenen Faktoren abhängig:

- den Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Filterhilfsmittel in der Suspensionsflüssigkeit
- dem Volumen-Verhältnis von Filterhilfsmittel zu Partikeln im Bodyfeed
- der Strömung in den Poren des Filterkuchens
- der Rheologie der Suspensionsflüssigkeit
- der Kompressibilität des Filterkuchens
- der Prozessführung

Der Einfluss dieser Parameter wird aktuell im AiF-Projekt IGF 17127 BR untersucht. Grundsätzlich können bei dieser Art der Anschwemmfiltration die Partikel simultan mit dem Filterhilfsmittel abgeschieden werden und/oder als Tiefenfiltration beim Durchfließen des bereits gebildeten Kuchens, wobei der Anteil des jeweiligen Effektes von den o.g. Faktoren abhängt [7].

Die Herstellung von Tiefenfilterschichten mit Funktionspartikeln, wie Sie in Kapitel 3.6 und 6.3 beschrieben wird, kann als Anschwemmfiltration mit wachsender Schicht jedoch ohne Precoat betrachtet werden, bei der Cellulose als Filterhilfsmittel dient.

2.3 Arten von Tiefenfiltern: Apparate und Material

Tiefenfilter verfügen generell über eine offenporige Struktur, die eine langsame Durchströmung bei vergleichsweise geringem Druckverlust ermöglicht. Auf diese Weise wird eine Retention von Suspensionspartikeln bzw. Partikelfraktionen mit den in 2.1 beschriebenen Mechanismen möglich. Generell kann man Tiefenfilter in Schüttungsfilter und Filter mit festem porösem Filtermedium unterscheiden. Schüttungsfilter werden anhand Ihrer Filtrationsgeschwindigkeiten in Langsamfilter und Schnellfilter eingestuft, wobei eine weitere Unterteilung anhand verschiedener Proess- und Anlagenparameter möglich ist. Zur zweiten Klasse zählen Tiefenfilterkerzen sowie Filterschichten. In Tabelle 1 sind die wesentlichen Prozesseigenschaften der einzelnen Systeme aufgeführt. Eine detaillierter Darstellung findet sich in den entsprechenden Lehrbüchern [2, 4, 25, 26].

Tabelle 1: Übliche Charakteristika von Tiefenfiltern. Eingeklammerte Zahlen: Obere bzw. untere Grenzwerte. *Größe des verwendeten filtrationsaktiven Materials (vgl. 3.3)

	Filtrations-geschwindigkeit	**Größe Kollektormaterial**	**Filtrationsdruck**
	in m/h	**in mm**	**in bar**
Langsamfilter	<0,1(1)	0,1...2	hydrostatisch
Schnellfilter	(3) 5…15 (30)	0,5…6	0,1..1(2)
Filterschichten	0,15...2,0	<0,050*	3 (8)

Für *Tiefenfilterkerzen* sind die unterschiedlichsten Ausführungen auf dem Markt, sodass einen Einstufung in die Tabelle nicht sinnvoll ist. Häufig werden harzgebundene Faserkerzen, Meltblown-Faserkerzen, Sinterkeramik-Kerzen, Sintermetall-Kerzen oder gewickelte Filterkerzen eingesetzt. Es sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur [2, 4, 25, 26] sowie die Hersteller verwiesen.

Bei *Langsamfiltern* handelt es sich um meist offene Sandfilter mit Flächen von bis zu 10.000 m², die in der Wasseraufbereitung eingesetzt werden. Eine stark verdünnte Suspension (Volumenanteil < 0,05 %) passiert dabei unter Wirkung der Schwerkraft eine einige Meter dicke Filtrationsschicht, in der die enthaltenen Partikel abgeschieden

werden. Oft befindet sich oberhalb dieser Schicht ein bis zu 2 Meter hoher Überstau, um den Durchströmungswiderstand der Filtrationsschicht zu überwinden. Langsamfilter benutzen also die natürlichen Mechanismen der Bodenfiltration. [1, 2, 4].

Der *Schnellfilter* stellt die Übertragung des gleichen Prinzips in die industrielle Anwendung dar. Um den hohen Flächenbedarf der Langsamfilter zu senken, wird mit höheren Filtrationsdrücken und -geschwindigkeiten gearbeitet. Schnellfilter werden daher meist geschlossen, oft als hyperbare Filter ausgeführt. Für Schnellfilter werden unterschiedliche Materialein eingesetzt, stellvertreten seien hier Quarzsand, Anthrazit, Bimsstein, Filterkoks und Aktivkohle genannt. Die Abscheideeffizienz sowie die Druckdifferenz hängen maßgeblich von der Größe der eingesetzten Materialien ab. Dank ihres reduzierten Platzbedarfes, des einfachen Aufbaus und den damit verbundenen geringen Kosten sind Schnellfilter ein weit verbreiteter Anlagentyp. Langsamfilter werden in der Regel diskontinuierlich betrieben, während Schnellfilter sowohl diskontinuierlich als auch, durch fortlaufende Regeneration, kontinuierlich arbeiten. Während Langsamfilter meist erst nach Monaten regeneriert werden, weisen diskontinuierliche Schnellfilter Laufzeiten von 8-100 Stunden auf. Siehe hierzu [1, 2].

Der Nachteil der o.g. Schüttungsfilter liegt vor allem in den engen Grenzen der Prozessführung: Die zu verwirklichende Anströmfläche ist durch Abmessungen des Behälters limitiert und die Filtrationsgeschwindigkeit liegt aufgrund der Retentionsmechanismen innerhalb enger Grenzen. Filterschichten hingegen benutzen ein aktives Filtermaterial mit deutlich kleineren Porengrößen. Dadurch kann bei weiterhin hoher Porosität die Abscheidewirkung verbessert werden [2].

2.4 Bauarten von Schichtenfiltern

Im Folgenden werden die zwei gängigsten Bauarten von Filtern mit Tiefenfilterschichten dargestellt; auf die eingesetzten Materialien wird in Kapitel 3 eingegangen. Der Standard-Schichtenfilter stellt den Hauptanteil der industriell genutzten Ausführungen zur Schichtenfiltration dar. Filterschichten werden hauptsächlich zur Klärfiltration und zur entkeimenden Filtration sowie zur Abscheidung adsorbierbarer Substanzen aus stark verdünnten Suspensionen eingesetzt. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt in der Getränkeindustrie bei der Filtration flüssiger Lebensmittel sowie in der pharmazeutischen Industrie. Besonders in Fällen, in denen natürliche Suspensionen mit einem hohen Anteil sehr kleiner, kolloidaler Partikel zu filtrieren sind, gelten Filterschichten als vorteilhaft (Bier, Wein, Blutprodukte, Fermenterbrühen). Die größte industrielle Bedeutung hat sicherlich der Standard-

Schichtenfilter bei der Bierfiltration. Modulschichtenfilter werden hingegen häufig in der Weinfiltration eingesetzt [1, 2, 4, 26].

Bei der Regeneration werden Filterschichten meist entgegen der Filtrationsrichtung und mit erhöhtem Volumenstrom rückgespült. Dadurch lässt sich die Ausgangskapazität jedoch, anders als bei Schüttungsfiltern, nicht wieder herstellen, sodass die Schichten schließlich entsorgt werden müssen.

2.4.1 Standard-Schichtenfilter

Der Standard-Schichtenfilter hat sich historisch aus der Rahmenfilterpresse entwickelt. Abb. 9 zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Filters.

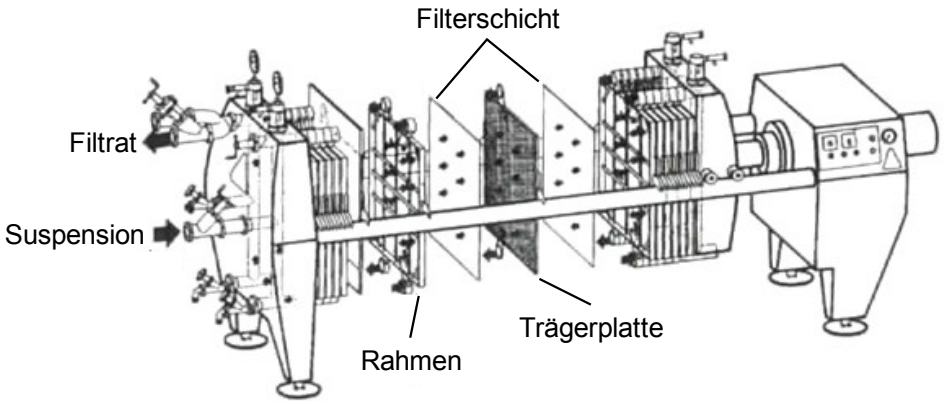


Abb. 9: Standard-Schichtenfilter, schematische Darstellung nach Schubert [1].

Die quadratischen Filterschichten werden dabei vertikal so in ein Gestell zwischen Hohlrahmen und Trägerplatten eingesetzt, dass die durch die Herstellung (vgl.3.6) komprimierte Seite zu den Trägerplatten zeigt. Anschließend wird die Filterpresse geschlossen und verpresst, um das Filterpaket abzudichten. Die Suspension fließt durch die Hohlrahmen auf die offenporigerer Seite einer Filterschicht, durchströmt diese und wird anschließend als Filtrat durch die Trägerschichten abgeführt (Abb. 9). Dabei werden die Filterschichten parallel durchströmt.

Die üblichen Größenformate für quadratische Filterschichten liegen zwischen 200 und 1200 mm Kantenlänge. Standard-Schichtenfilter werden mit bis zu etwa 450 Schichten bestückt, wodurch sich bei vergleichsweise geringem Platzbedarf sehr große Filterflächen ergeben.

2.4.2 Horizontalplattenfilter und Modulschichtenfilter

Bei Horizontalplattenfiltern wird ein Paket von runden Filterschichten in einen geschlossenen Behälter eingesetzt und verpresst. Die Suspension strömt durch ein Zentralrohr in die einzelnen Filterkammern und durch die Filterschichten in den Behälterraum [4].

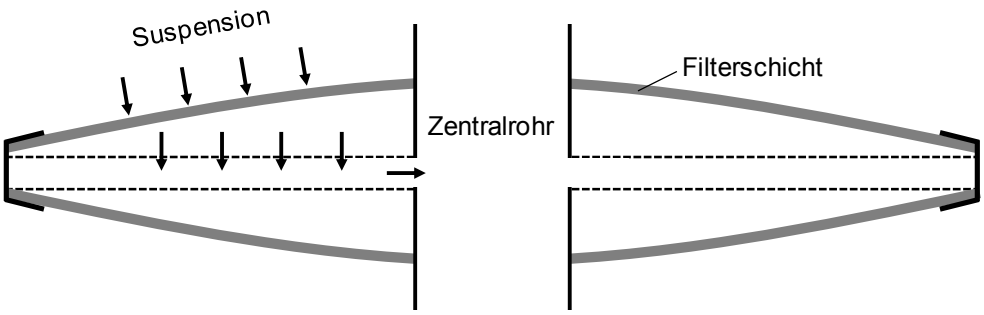


Abb. 10: Modulfilterzelle, schematischer Aufbau

Modul-Schichtenfilter arbeiten mit horizontal in einem Druckbehälter angeordneten runden Filtermodulen, die bei der Filtration im Gegensatz zu Horizontalplattenfiltern von außen nach innen durchströmt werden. Das Filtrat wird über ein Zentralrohr in der Mitte der Module abgeführt. Abb. 10 zeigt ein entsprechendes Filtermodul im Querschnitt.

3 Zusammensetzung von Tiefenfilterschichten

In den frühen 1890er Jahren erkannten die Brüder Seitz die positive Wirkung von Asbest auf die Klärung und Sterilisation von Getränken. Die ersten Tiefenfilterschichten wurden von daher aus einer Mischung von Cellulose und Asbestfasern entwickelt, wobei die Cellulose eine offenporige, stabile Matrix bildete. Der Asbestanteil dieser Schichten lag, je nach Anwendungsfall, zwischen 5 und 45 %. So konnten Filterschichten mit sehr hohen spezifischen Oberflächen von 15-50 m²/g hergestellt werden. Durch den Einsatz weiterer filtrationsaktiver Materialien wurde eine weitere Anpassung an die jeweiligen Prozesse möglich. Diese Schichten waren ausgezeichnet für vielfältige Filtrationsaufgaben geeignet, besonders für die entkeimende Filtration. In den 1970 Jahren wurde man auf die kanzerogene Wirkung von Asbest aufmerksam, sodass eine Innovation im Bereich filtrationsaktiver Materialien und Zusammensetzung von Filterschichten begann, die bis heute anhält. Seit 1988 werden keine asbesthaltigen Filterschichten mehr hergestellt, seit 1993 ist Asbest in Deutschland und seit 2005 in ganz Europa verboten [2, 18, 26].

3.1 Einordnung innerhalb der Filtration

Wakeman [27] definiert ein Filtermedium als „*any permeable material used in filtration and upon which, or within which, the solids are deposited*“, also jedes permeable Material, das in der Filtration eingesetzt wird und auf dem oder innerhalb dessen der Feststoff abgeschieden wird. Purchas und Sutherland [26] erweitern diese Definition in Hinblick auf die Filtration von Tropfen und molekularen sowie ionischen Stoffen in folgender Form: „*A filter medium is any material that, under the operating conditions of the filter, is permeable to one or more components of a mixture, solution or suspension, and is impermeable to the remaining components.“* Ein Filtermedium ist jedes Material, das im Betrieb des Filters für eine oder mehrere Komponenten einer Mischung, Lösung oder Suspension durchlässig ist, während es gegenüber den übrigen Komponenten undurchlässig ist.

Beide Definitionen treffen auf Tiefenfilterschichten zu, sodass sie grundsätzlich zu den Filtermedien gezählt werden können. Innerhalb dieses Bereiches ist die Kategorisierung weniger eindeutig. Sinnvoll erscheint die Einschätzung von Hutten [25], der Filterschichten zu den nonwoven Filtermedien zählt. Nonwoven Filtermedien werden am besten anhand Ihres Herstellungsprozesses eingeteilt. Damit gehören Tiefenfilterschichten zu den nassgelegten nonwoven Filtermedien.

3.1.1 Cellulose als Matrixmaterial

Die faserförmigen Matrixmaterialen bilden die Struktur der Filterschicht, in der die filtrationsaktiven Materialien gebunden werden. Durch die richtige Zusammensetzung und Kombination mit den partikulären Bestandteilen werden die vorteilhaften Eigenschaften von Tiefenfilterschichten wie Porosität, Permeabilität und Stabilität wesentlich beeinflusst. Ein häufig eingeseztes Matrixmaterial für Filterschichten ist Cellulose, auf die im Folgenden ausschließlich eingegangen wird. Weitere eingesetzte faserförmige Filterschichten sind Fibrids aus Celluloseacetat [2] sowie unterschiedliche Polymerfasern [25, 26, 28]. Anorganische Fasern werden in Filterschichten i.d.R. nicht eingesetzt.

3.1.2 Struktureller Aufbau von Cellulose

Cellulose ist der Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände und damit die am häufigsten natürlich vorkommende organische Verbindung. Der Aufbau von Zellulose kann auf drei Ebenen beschrieben werden: der molekularen Ebene, der supermolekularen Ebene und schließlich dem Aufbau der Zellwandstruktur.

Molekulare Struktur der Cellulose

Chemisch gesehen handelt es sich bei Cellulose um ein Polysaccharid aus hochmolekularen, weitgehend linearen, unverzweigten Ketten von Glucose-Molekülen. Die chemische Summenformel für Cellulose lautet $(C_6H_{10}O_5)_n$. Abb. 11 zeigt den stereochemischen Aufbau eines offenkettigen D-Glucose-Moleküls sowie den des Glucopyranosemoleküls.

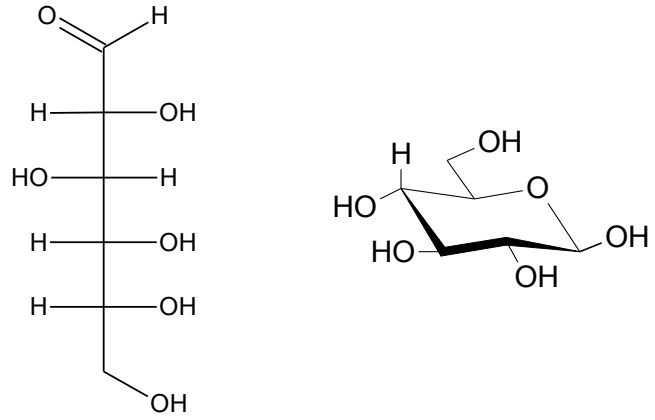


Abb. 11: links: D-Glucose in der Fischer-Projektion, offenkettige Form; rechts: α-D-Glucopyranose in der Sessel-Projektion

Innerhalb eine Cellulosekette liegt die Glucose als D-Glucopyranose in der energetisch günstigsten Sessel-Konformation vor [29]. Durch ß-1,4-glykosidischen Bindungen

zwischen n Monosacchariden entsteht das Polysaccharid Cellulose, wie in Abb. 12 dargestellt ist.

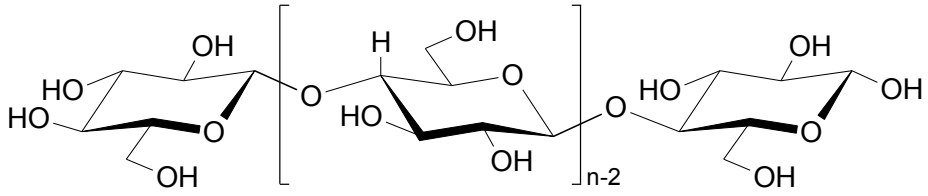


Abb. 12: Cellulose-Molekül aus n Glucose-Molekülen

Das Disaccharid zweier benachbarter Glucopyranoseeinheiten wird als Cellobiose bezeichnet und hat eine Länge von 1,3 nm. Die molekulare Masse eines Glucosemonomers beträgt 162 Da. Natürlich vorkommende Cellulosen weisen, abhängig ihrer Herkunft Polymerisationsgrade zwischen 7.500 bis etwa 15.000 (Baumwolle) auf [30]. Laubholz, das in großem Maße als Ausgangsstoff für Cellulosen für die Filtration benutzt wird, weist Kettenlängen zwischen 8.000 und 10.000 Glucoseeinheiten auf. Daraus ergeben sich molekulare Massen bis ca. 1.600 kDa bei möglichen Längen von weniger als 5 µm bei einem Durchmesser von etwa 1 nm. Detailliertere Beschreibungen zur molekularen Ebene finden sich u.a. in [18, 30, 31].

Cellulosefasern

Die supermolekulare Struktur der Cellulose beschreibt die Anordnung der Molekülketten bis hin zur Cellulosefaser und lässt sich sehr gut anhand der Darstellung von Lavoine [32] (Abb. 13) nachvollziehen.

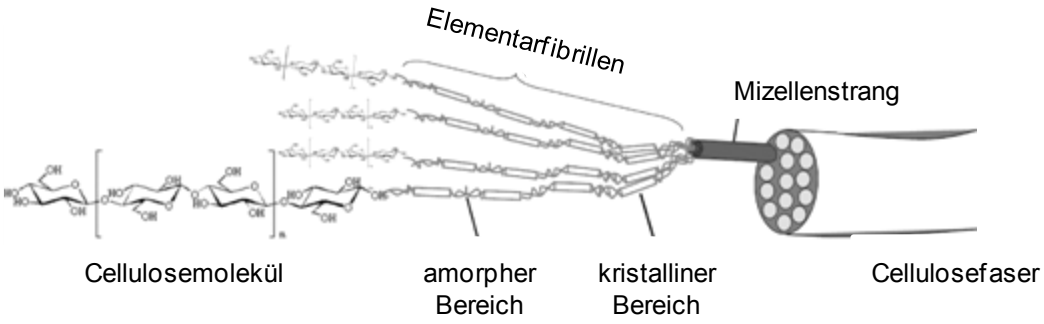


Abb. 13: Supermolekulare Struktur von Cellulose nach Lavoine [32]

Durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie Van-der-Waals-Kräfte ordnen sich etwa 30 Cellulose-Moleküle zu lang gestreckten Ketten an, den Elementarfibrillen. Diese bestehen aus zu etwa 2/3 aus kristallinen Bereichen, in denen die antiparallel liegenden Molekülteile in hohem Maße mit den Nachbarketten quervernetz sind und zu etwa 1/3 aus den weniger strukturierten, amorphen Bereichen

[33]. Etwa 50-100 Elementarfibrillen bilden von Hemicellulosen umschlossene Mizellenstränge mit Längen von etwa 600 nm bei 200 nm Durchmesser. Diese Strukturierung zu Mizellen ist wesentlich für die mechanische und chemische Beständigkeit der Cellulose verantwortlich. Die Anordnung der Mizellen findet sich in der Struktur der Cellulosefaser wieder.

Zellwandstruktur natürlicher Cellulosen

Holzzellen bestehen aus dem Lumen und der Zellwand, die sich in mehreren Schichten um das Lumen herum aufbaut. Cellulose ist der Hauptbestandteil dieser Zellwände. Die im Bereich der Filtration aufgrund Ihres Aspektverhältnisses fast ausschließlich eingesetzten Zellstofffasern haben einen Celluloseanteil von 40…60 %. Der Rest setzt sich größtenteils aus Lignin und Hemicellulosen zusammen. Die als Filterhilfsmittel und für die Papierherstellung geeigneten Zelltypen erfüllen innerhalb der Pflanzen jeweils eine Festigkeitsfunktion. Es handelt sich um Tracheiden bei Nadelhölzer und Libriformfasern bei Laubhölzern. Libriformfasern weisen Längen von 0,5 bis 2,2 mm auf, Tracheiden sind mit 1,5 bis 4,5 mm i.d.R. etwas länger [34].

Die Struktur der Zellwand hat einen erheblichen Einfluss auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften sowie die nötigen Aufbereitungsschritte von Cellulosefasern entsprechend Ihres Einsatzes. In Abb. 14 ist der Aufbau der Zellwand einer Holzzelle dargestellt [18, 30].

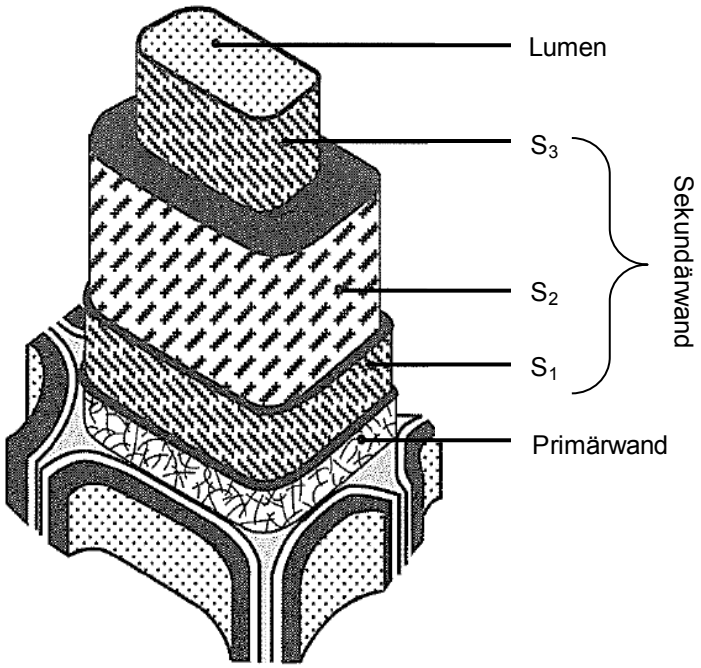


Abb. 14: Zellwandaufbau einer Holzzelle [30]

Die Zellwand hat eine Gesamtdicke von 2 bis 8 µm. Die Primärwand macht bei einer Dicke von 100-300 nm nur etwa 7 bis 14 % der Gesamtmasse einer Holzfaser aus und besteht aus netzartig angeordneten Fibrillen. Daran schließt sich die sekundäre Wand von 1,2 bis 5,4 µm Dicke an, die in drei Bereiche mit unterschiedlich ausgerichteten Fibrillen eingeteilt wird. Darunter macht die mittlere S2-Schicht mit 75-85 % den Großteil der Cellulosemasse aus. Im Inneren der Zellwand befindet sich das Lumen. Einzelne Zellen werden durch eine Mittellamelle, die hauptsächliche aus Lignin besteht, zusammengehalten [30, 34].

In chemischer Hinsicht ist Cellulose ein Bioverbundpolymer. In Tabelle 2 sind die wichtigsten morphologischen Eigenschaften und die chemischen Zusammensetzungen des in dieser Arbeit eingesetzten Buchenholzes dargestellt.

Tabelle 2: Buchenholz: Oben: Chemische Zusammensetzung; unten: Morphologische Eigenschaften

Chemische Zusammensetzung

Cellulose	**Hemi-cellulose**	**Lignin**	**akzessorische Bestandteile**
in %	in %	in %	in %
38…53	22…35	22…25	25…32

Ausdehnung

Faserlänge	**Faser-durchmesser**	**Aspekt-verhältnis**
in mm	in µm	-
0,6…1,3	15…21	50

3.1.3 Herstellung von Cellulosefasern

Die Herstellung von Cellulose für Filterschichten richtet sich nach der gewünschten Reinheit der fertigen Faserstoffe. Für die pharmazeutische Industrie ist die Verwendung von hochreiner Cellulose essenziell, damit keine Verunreinigungen aus der Filterschicht in das Produkt gelangen. Im Bereich der Lebensmittel- und Getränkeindustrie müssen die Fasern zusätzlich geschmacksneutral sein, womit nur noch hochreine Cellulosen aus Buchenholz in Frage kommen [18, 24]. Aufgrund der übergeordneten Bedeutung dieser Fasern soll im Folgenden die Herstellung von

Cellulosefasern aus harz- und kieselsäurearmen Hölzern, wie eben Buche oder Fichte, im sog. Sulfitverfahren dargestellt werden.

Das Sulfitverfahren ist ein chemisch-industrieller Prozess, der im 19. Jahrhundert entwickelt wurde. Dabei findet der Holzaufschluss abhängig von den eingesetzten Kationen im sauren oder neutralen Milieu statt. In Deutschland wird vor allem das Calciumbisulfitverfahren eingesetzt. Nachfolgend sind die einzelnen Schritte dieses Verfahrens dargestellt.

Zunächst wird das gelagerte Holze zerkleinert, sodass Hackschnitzel von 1 bis 4 cm Größe entstehen. Der Aufschluss erfolgt in einem Druckkocher mit Calciumhydrogensulfit und überschüssigem Schwefeldioxid in saurer Lösung bei 115…150 °C und 3…7 bar für 7…35 h. Dabei löst sich der Verbund zwischen Lignin und Cellulose durch Sulfonierung und Etherspaltung des Lignins, und die Hemicellulosen werden zu Einfach-Zuckern abgebaut, die teils in den Fasern verbleiben, teils in der Flüssigkeit gelöst werden. Die freigelegten 3…4 mm langen Cellulosefasern werden im Anschluss zerkleinert, gewaschen und gereinigt. Dann erfolgt eine oft mehrstufige Bleiche, z.B. mit Clordioxid, Natriumhypochlorid, Chlor und Sauerstoff. Häufig werden aus den fertiger Fasern Platten gepresst [18, 34]. Abb. 15 zeigt eine REM-Aufnahme eines Fichten-Sulfit-Zellstoffes. Die Faserbreiten liegen dabei im Bereich von 15…30 µm.

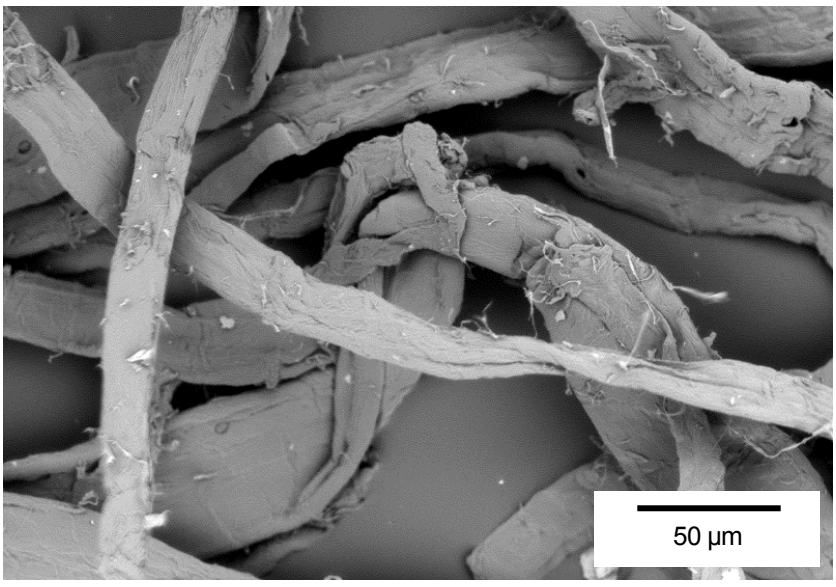


Abb. 15: Hochreiner Fichten-Sulfit-Zellstoff, REM-Aufnahme

Dieser hochreine Zellstoff kann als Matrix-Material für Filterschichten eingesetzt oder durch weitere mechanische und chemische Aufbereitungsschritte modifiziert werden. In

dieser Arbeit wird allerdings mit Buchen-Sulfit-Zellstoff gearbeitet, worauf in Kapitel 3.2 eingegangen wird.

Andere Sulfitverfahren benutzen anstelle von Calciumionen Magnesium-, Ammonium- oder Natriumionen [34]. Jedoch liefert das Calciumbisulfitverfahren die Fasern mit der höchsten Reinheit. Eine weitere Alternative ist das alkalische Sulfatverfahren, auch Kraft-Aufschluss genannt, das im Wesentlichen mit Natronlauge, Natriumsulfid und Natriumsulfat die Ligninlösung umsetzt. Mit dem Sulfatverfahren werden etwa 95 % aller Zellstoffe weltweit aufbereitet. Die erzeugten Fasern besitzen allerdings einen Ligningehalt von 2…3 % und verfügen damit nicht über die nötigen Reinheiten für Filtrationsprozesse(vgl. Kapitel 3.1.4) [35].

3.1.4 Eigenschaften von hochreinen Cellulosenfasern

Cellulose weist aufgrund der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Molekülstruktur eine hohe thermische und chemische Beständigkeit auf, da das Polymer selbst eine geringe Reaktionsfähigkeit besitzt. Eine Verwendung im *p*H-Bereich zwischen 4…14 ist daher unproblematisch, bei niedrigen Temperaturen ist auch unterhalb eines *p*H-Wertes von 4 ein Einsatz möglich [4].

Hochreine Cellulose besteht aus

- ca. 92 % reiner Cellulose (α-Cellulose),
- ca. 7 % Hemicellulosen (β- und γ-Cellulose), die trotz des Aufschlusses nicht abgebaut werden,
- ca. 0,5 % wasserlöslichen Bestandteilen,
- ca.0,2 % Fetten, Wachsen und ätherischen Ölen, sowie
- ca. 0,05 % Lignin.

Der Gehalt an Schwermetallen liegt unter 10 ppm [36]. Die Dichte von Cellulose beträgt ca. 1,5 g/cm³ [4].

3.2 Aufbereitete Cellulosefasern

Die weitere Aufbereitung von Cellulosefasern kann mit zwei Zielen geschehen: Einer Kürzung und/oder einer Fibrillierung der Fasern. Dabei ist keines dieser Ziele alleinig zu erreichen. Bei einer Kürzung der Fasern findet immer zumindest in geringem Maße ein Fibrillierung statt und umgekehrt [37]. Zum Erreich beider Ziel kommen mechanische Verfahren zum Einsatz, für fibrillierter Fasern kann abhängig vom Fibrillierungsgrad eine chemische Stabilisierung notwendig sein.

Für die Fasermahlung werden sowohl Sulfit- als auch Sulfatzellstoffe verwendet. Um eine möglichst hohe Fibrillierung zu erreichen ist es notwendig, die S2-Schicht der Zellwand für die zugeführte Zerkleinerungsenergie zugänglich zu machen. Beim Sulfatverfahren bleibt die netzartige Primarwand der Zellen besser erhalten, sodass sich Sulfatzellstoffe eher zu Herstellung gekürzter als fibrillierter Fasern eignen.

Gekürzte Cellulosen können sowohl durch trockene als auch durch Nassmahlung hergestellt werden. Zur Fibrillierung von Cellulosen ist die Nassmahlung bis heute alternativlos. Im Folgenden wird nur auf die nasse Mahlung von Cellulosen eingegangen. Ein Beispielprozess zur trockenen Herstellung gekürzter Cellulosen findet sich in Kapitel 5.1.

Die Nassmahlung von Cellulose ist bei unterschiedlichen Suspensionskonzentrationen möglich. Die meisten technisch etablierten Mahlaggregate, wie Flachkegelmühlen, Steilkegelmühlen oder Scheibenmühlen arbeiten vorrangig mit geringen Faserkonzentrationen bis zu 8 %. In Abb. 16 sind die Beanspruchungszonen bei der Fasermahlung schematisch dargestellt, dabei verschiebt sich der Rotor (unten) von links nach rechts [34].

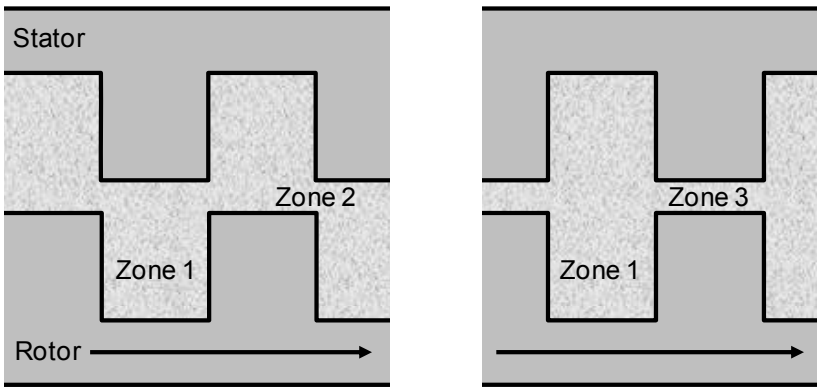


Abb. 16: Beanspruchungszonen in Rotor-Stator-Mühlen bei der Fasermahlung.

Innerhalb der Nuten (Zone 1) herrschen wegen der großen Relativgeschwindigkeiten hohe Turbulenzen. Der Faserstoff wird in die eigentlichen Beanspruchungszonen 2 und 3 transportiert. Begegnen sich zwei Messerkanten (Zone 2) erhöht sich die lokale Konzentration an Fasern. Durch radiale Scherkräfte werden hier die Fasern vor allem gekürzt und anschließend in Zone 3 weitertransportiert, wo die höchste Faserkonzentration vorliegt. Durch die damit verbundene hohe Scherbeanspruchung, die durch die Relativbewegung zweier Messerflächen zu eienander entsteht, kommt es hier vor allem zur Fibrillierung der Fasern. Bei sehr hohen Intensitäten kann dabei die Zellstruktur der Fasern aufgehoben werden [34].

Solche Mahlaggregate sind i.d.R. mit verstellbaren Messern ausgerüstet. Der Schnittwinkel, d.h. die Neigung der Messer am Rotor, ist dabei das wichtigste Mittel, um das Verhältnis von Faserkürzung zu Fibrillierung einzustellen. Bei kleinen Schnittwinkeln werden die Fasern vor allem gekürzt, da erst oberhalb von 50° der Faserstoff in Zone 3 transportiert und damit fibrilliert werden kann. In der Regel kann der Fibrillierungsgrad auch durch eine Drehzahlerhöhung gesteigert werden. Durch strömungstechnische Phänomene stapeln sich hierbei die Fasern auf der Messeroberfläche, was zum gleichen Effekt wie oben beschrieben führt [34].

3.2.1 Gekürzte Cellulosen

Gekürzte Fasern werden auch als Cellulosemehl, Pulvercellulose oder Cellmehl bezeichnet. Abb. 17 zeigt eine stark gekürzte Cellulose, die als Filterhilfsmittel für Suspensionen mit sehr kleinen Partikeln eingesetzt wird.

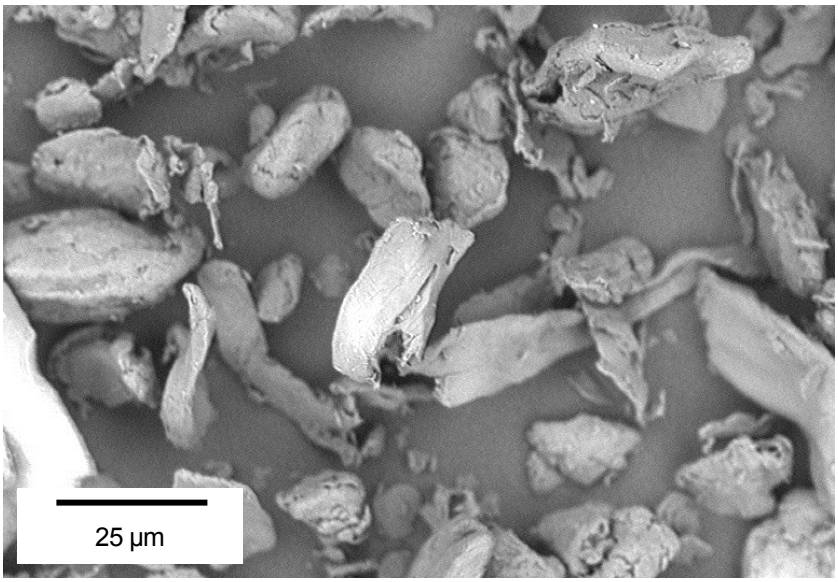


Abb. 17: REM-Aufnahme gekürzter Celluosefasern, Typ Vitacel L20, J. Rettenmaier und Söhne

Die Faserstruktur sowie der Durchmesser entsprechen dem Ausgangsprodukt, lediglich die Länge ist stark reduziert. Oft weisen gekürzte Zellulosen keine sauberen Schnittkanten, sondern stark zerfaserte Enden auf. Gekürzte Cellulosen werden nicht zu den filtrationsaktiven Substanzen gezählt, sie erhöhen aber die mechanische Stabilität eines Filterkuchens bzw. einer Filterschicht und werden daher i.d.R. als eine Komponente zur Herstellung von Tiefenfilterschichten eingesetzt [18, 34].

3.2.2 Fibrillierte Cellulosen

In Abhängigkeit der eingestellten Parameter bei der Fasermahlung können Cellulosefasern unterschiedlich stark fibrilliert sein. der Übergang zwischen gekürzten

und fibrillierten Fasern ist aus den in Kapitel 3.2 beschriebenen Gründen fließend. Man könnte unter dem Begriff fibrillierte Cellulosen Fasern zusammenfassen, die eine deutliche oberflächliche Fibrillierung aufweisen, ohne dabei Ihre Faserstruktur als solche verloren zu haben. Werden fibrillierte Fasern in einer Matrix wie in einer Tiefenfilterschicht oder einem Papier eingebaut, können die freigelegten Fibrillen eine hohen Grad an mechanische Quervernetzungen erzeugen, der die Festigkeit der Matrix stark erhöht [34]. Für derartige Verwendungen werden möglichst lange Fasern mit hohem Fibrillierungsgrad eingesetzt.

Mit sehr hohem Energieeintrag ist es möglich, Cellulosen bis zur Größenordnung ihrer Elementarfibrillen aufzuspalten. Diese Nanocellulosen weisen kaum noch Eigenschaften der ursprünglichen Holzfaser auf und sollen im Folgenden genauer beschrieben werden.

3.2.3 Nanocellulosen

In diesem Kapitel werden die nanofibrillierten Cellulosen, wie von Klemm et al. [38] vorgeschlagen, der Klasse der Nanocellulosen zu geordnet. Aufgrund der fortschreitenden Weiterentwicklung und Diversifizierung auf diesem Gebiet werden nanofibrillierte Cellulosen heutzutage oftmals als eigene Klasse eingestuft, in der alle mechanische Zerkleinerten Cellulosen im unten aufgeführten Größenbereich zusammengefasst sind.

Die Familie der Nanocellulosen umfasst drei Typen von Cellulosefasern, die sich in ihrer Morphologie, ihrer Herstellung und den daraus resultierenden Eigenschaften unterscheiden. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Familie der Nanocellulosen.

Tabelle 3: Die Familie der Nanocellulosen, nach Klemm et al. [38], modifiziert

Typen von Nanocellulose	ausgewählte Synonyme	Typische Ausgangsmaterialien	Durchmesser / Länge
Nanofibrillierte Cellulose (NFC)	mikrofiibrillierte Cellulose, Nanofibrillen, Mikrofibrillen	Holz, Flachs, Hanf, Weizenstroh, Haferstroh	5-60 nm / einige Mikrometer
Nanokristalline Cellulose (NCC)	Cellulose-Nanokristalle, Whiskers, stäbchenförmige Cellulose-Mikrokristalle	Holz, Baumwolle, Flachs, Hanf, Weizenstroh, Rinde, Chinagrass, Tunica, Algen, Bakterien	5-70 nm / 100 nm-einige Mikrometer
Bakterielle Nanocellulose (BNC)	bakterielle Cellulose, Biocellulose, mikrobielle Cellulose	niedermolekulare Zucker und Alkohole	20-100 nm/ unterschiedliche Netzwerke

Die nanokristallinen Cellulosen werden durch saure Hydrolyse, oftmals mit nachfolgender Ultraschallbehandlung, aus hochreinen Cellulosen gewonnen. Dabei werden die amorphen Regionen der Elementarfibrillen gelöst, es bleiben die zusammenhängenden kristallinen Bereiche als Produkt. Die Länge dieser Fasern hängt stark von der Kristallinität des Ausgangsmaterials ab.

Im Unterschied zu NFC und NCC wird bakterielle Nanocellulose biochemisch aus niedermolekularen Kohlenstoffquellen wie Einfachzuckern aufgebaut und muss daher keiner mechanischen Aufbereitung unterzogen werden, um in die Größenordnung der Nanocellulose zu gehören. Aerobe Bakterien bilden BNC als natürlichen Bestandteil ihrer Biofilme. Essigsäurebakterien der Gattung Gluconobacter bilden auf nicht toxischen Oberflächen häufig reine Cellulose-Biofilme [38].

Im Folgenden soll im Wesentlichen auf die in dieser Arbeit eingesetzte nanofibrillierte Cellulose eingegangen werden, zu den anderen Typen sei auf entsprechende Fachliteratur verwiesen.

Die Herstelllung von nanofibrillierter Cellulose wurde in den 1970er und frühen 1980er Jahren von Sadberg et al. bei der Firma ITT Rayonnier, USA zuerst umgesetzt [39]. Ein etabliertes Verfahren zur Herstellung von nanofibrillierten Cellulosen aus hochreinen Holz-Cellulosen ist die Fibrillierung in Hochdruck-Homogenisiatoren (Abb. 18).

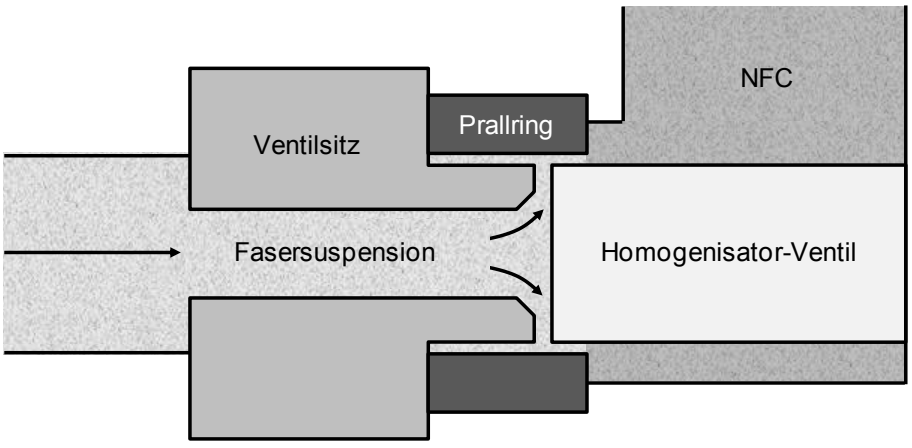


Abb. 18: Hochdruck-Homogenisator, schematischer Aufbau.

Dabei wird eine Fasersuspension unter hohem Druck (bis zu 8 bar) durch einen engen Spalt geleitet. Durch die hohe mechanische Scherbeanspruchung werden die Fasern delaminiert und Nanofibrillen von etwa 20 nm Durchmesser und sehr hohem Aspektverhältnis freigelegt. Hierfür sind oft mehrere Durchläufe notwendig, was einen hohen Energieverbrauch mit sich bringt. Ein weiteres Problem bei Homogenisatoren ist

das häufige Verblocken der Geräte. Andere technische Umsetzungen sind bei Lavoine et al., Klemm et al. sowie Siqueira et al. aufgeführt [32, 38, 40].

Durch den Einsatz von vor allem hydrophoben Polymeren wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose oder Hydroxypropylcellulose und ionischen Gruppen in Form von Natriumsalzen kann die Delaminierung deutlich verbessert und damit der Energiebedarf vermindert werden.

Bei einer intensiven Delaminierung liegen die Durchmesser Bereich von 3 bis 5 nm, unter milderen Bedingungen bei 15-20 nm. Bei den dünneren Fasern handelt es sich somit um Elementarfibrillen und bei den dickeren um Aggregate dieser Elementarfibrillen, die im Aufbau der Faserstruktur entstehen (vgl.3.1.2) [38]. Im Vergleich zu den anderen Arten sind nanofibrillierte Cellulosen daher lange, flexible Nanopartikel mit großer spezifischer Oberfläche, die in der Regel nicht komplett vereinzelt vorliegen, sondern eine netzartige Struktur ausbilden [40].

Nanofibrillierte Cellulose kann deswegen schlecht getrocknet und redispergiert werden, da sich beim Trocknen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Nanofibrillen eine elfenbeinartige Struktur bildet, die nicht wieder gelöst werden kann. Dieser sog. Hornbildung kann durch den massiven Einsatz von Additiven wie Kohlenhydraten oder kohlenhydratähnlichen Substanzen entgegengewirkt werden [38].

Als Komponente in Filterschichten können NFC zwei grundsätzlich Aufgaben erfüllen: Zum einen wirken sie durch den Aufbau einer stark verzweigten netzartigen Struktur als fitrationsaktive Substanz, zum anderen erhöht eben diese Struktur die Stabilität und mechanische Belastbarkeit der Schichten.

3.3 Weitere filtrationsaktive Materialien

Filtrationsaktive Materialen sind in der Regel Substanzen, die in anderen Prozessen ihre Wirkung als Filterhilfsmittel gezeigt haben. Dazu gehören auch Materialien, die in einer Tiefenfilterschicht Funktionen jenseits der mechanischen Flüssigkeitsabtrennung übernehmen. Dazu zählen sowohl chemische als auch physikochemische Reaktionen und Bindungen. Cellulose in aufbereiteter und/oder chemisch modifizierter Form wird separat in Kapitel 3.2 beschrieben.

3.3.1 Kieselgur

Kieselgur ist ein Naturprodukt, das aus den fossilen Skeletten winziger Kieselalgen besteht und einen Siliziumdioxid-Gehalt von 86 bis über 94% besitzt. Abb. 19 zeigt eine Aufnahme der Kieselgurteilchen mit ihrer stark porösen Struktur.

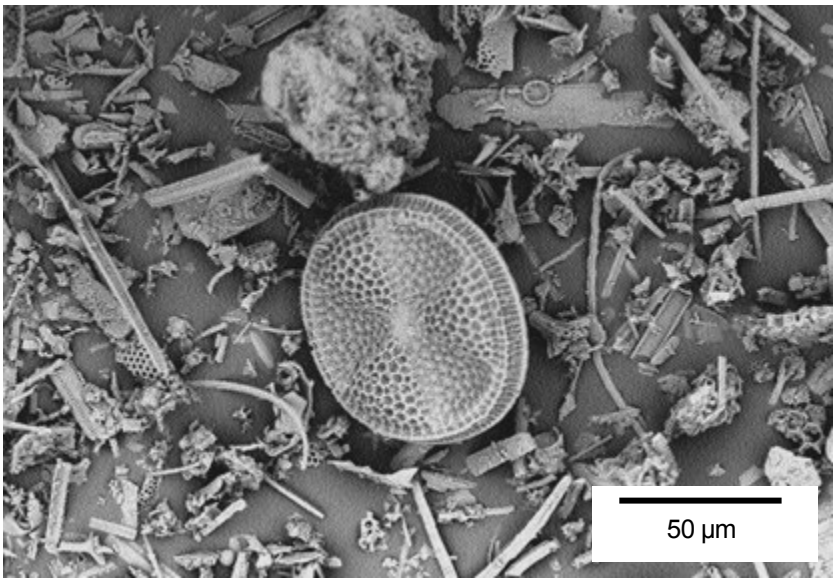


Abb. 19: Kieselgur, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

Diese Diatomeenablagerungen werden bergmännisch abgebaut und für ihre hauptsächliche Verwendung als Filterhilfsmittel aufbereitet. Dabei kommen getrocknete und kalzinierte Guren zum Einsatz. Als Kalzinierung bezeichnet man in der Chemie das Erhitzen oder Brennen von festen Stoffen. Dabei kommt im Falle der Kieselgur zur Versinterung der einzelnen Kieselalgen, sodass gröbere Strukturen entstehen. Dadurch sinkt die spezifische Oberfläche und die Permeabilität steigt an. Bei der Flusskalzinierung werden deutlich höhere Temperaturen eingesetzt als bei kalzinierten Guren, wodurch sich dieser Effekt hier deutlicher niederschlägt (siehe unten).

Daraus entstehen im Wesentlichen drei Produkte, die in Tabelle 4 aufgeführt sind und in im Folgenden kurz beschrieben werden.

Tabelle 4: Eigenschaften von Kieselgur, kalzinierter und flusskalzinierter Kieselgur

Typ	getrocknete Naturgur	kalzinierte Gur	flusskalzinierte Gur
Spez. Oberfläche	12...40 m²/g	2…10 m²/g	1…4 m²/g
Abtrennung von Trübungspartikeln	0,3…0,8 µm	0,8…1,0 µm	2…5 µm
Permeabilität nach Darcy χ	< 50 mDarcy	50…500 mDarcy	> 500 mDarcy
Filterkuchen-widerstand r_c	$> 2 \cdot 10^{13}\ m^{-2}$	$2 \cdot 10^{12} \ldots 2 \cdot 10^{13}\ m^{-2}$	$< 2 \cdot 10^{12}\ m^{-2}$

Die dargestellten Permeabilitäten sind in der im Haupteinsatzbereich für Kieslguren, der Bierfiltration, üblichen Einheit Dracy angegeben. 1 Dracy entspricht einem Volumen von 1 ml einer Flüssigkeit mit der dynamischen Viskosität von 1 mPas, das bei einem Druck von 1 bar einen 1 cm hohen Kuchen der Fläche 1 cm² in einer Sekunde durchströmt. Die Umrechnung in den Filterkuchenwiderstand r_c nach Formel **(**1**(**2**)** [41]

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{A \cdot \Delta p}{r_{\mathrm{C}} \cdot \eta_{\mathrm{l}} \cdot h_{\mathrm{K}}} \tag{2}$$

ergibt Gleichung**(**3**)**. Dabei ist Δ*V* dem Volumen der dynamischen Viskosität η_l entspricht, dass in einer Zeit Δ*t* eine Filterkuchen der Höhe h_k mit einer Fläche *A* bei einem Druck von Δ*p* durchströmt.

$$r_{\mathrm{C}} = \frac{1}{\chi} \cdot 10^{12} \tag{3}$$

Damit kann der Dracy-Wert in der nach VDI Richtlinie [5] gültiigen Filterkuchenwiderstand r_c umgerechnet werden.

Getrocknete Naturgur (Feingur)

Durch Trocknen der abgebauten und gereinigten Rohstoffe bei 250…300 °C wird die Restfeuchte der Kieselgur auf unter 1 % reduziert, um das Produkt mikrobiologisch haltbar und lieferfähig zu machen. Dabei bleiben sowohl die amorphe Kristallstruktur als auch die einzelnen Diatomeen frei erhalten. Rohguren weisen aufgrund Ihrer vergleichsweise geringen Partikelgröße und der naturbelassenen mikroskopischen Struktur eine sehr hohe spezifische Oberfläche auf und sind daher für die Filtration sehr feiner Partikel geeignet (vgl. Tabelle 4) [2, 18].

Kalzinierte Gur (MIttelgur)

Stand der Technik ist die Herstellung kalzinierter Guren bei 600…800 °C im Drehofen. Dabei wird die organische Substanz verglüht, lösliche Bestandteile in unlösliche Form überführt oder verflüchtigt. Durch die höhere Temperatur bilden sich Agglomerate die zur Verminderung der spezifische Oberfläche und damit gröberen Trennschnitten des Realproduktes führen. Des Weiteren verändert sich die Kristallstruktur, sodass zwischen 5…70 % der kalzinierten Kieselgur kristallin vorliegen [18]. Dieses sog. Cristobalit wird von der WHO als krebserzeugend eingestuft [42].

Flusskalzinierte Gur (Grobgur)

Die Flusskalzinierung erfolgt bei 900…1000 °C unter Zuhilfenahme eines Flussmittels (z.B. Na_2CO_3, KOH, NaOH) in Anteilen von 2…5 %, um den Schmelzpunkt des Siliziumdioxides herabzusetzen. Dadurch können bei diesen Temperaturen bereits größere Agglomerate entstehen, bei denen die Struktur der Diatomeenkörper von einer dünnen Glasur überzogen ist. Hierdurch entstehen grobe Kieselguren mit sehr geringen spezifischen Oberflächen, die aufgrund ihrer hohen Permeabilität vor allem im Bereich der Anschwemmfiltration für die Voranschwemmung verwendet werden. Flusskalzinierte Guren weisen mit 40…90 % den höchsten Cristobalitgehlt auf [18].

Für den Einsatz in Filterschichten spielen sowohl kalzinierte als auch flusskalzinierte Kieselguren eine untergeordnete Rolle [2]. Kieslguren sind zwar ein vergleichsweise günstiges Filterhilfsmittel, aufgrund des Cristobalitgehaltes vor allem von hochtemperaturbehandelten Varianten verursacht die Entsorgung jedoch hohe Kosten.

3.3.2 Perlite

Perlit ist ein aufbereitetes Aluminiumsilicat mit einem Anteil von typischerweise 13 % Aluminiumsalzen. Es wird wie Kieselgur aus einem Naturprodukt, dem Rohperlit gewonnen. Dieses Vulkangestein hat eine Struktur aus kleinen Kugeln mit einem Anteil von 2…8 % Kristallwasser und -gasen. Bei der Aufbereitung im Expansionsofen bei 700…1000 °C wird das eingeschlossene Wasser gasförmig und expandiert. Dadurch vergrößert sich das Volumen der Glaskugeln um das 15 bis 20fache (Puffreiseffekt). Durch die anschließende Mahlung wird die kugelige Struktur aufgebrochen, und es entsteht ein Filterhilfsmittel, das eine gerundete Oberfläche, jedoch kein inneres Porensystem besitzt. Damit ist Perlit geeignet, inkompressible Filterkuchen mit bis zu 90 % Porosität auszubilden, die eine hohe Permeabilität haben, jedoch nur zur Abtrennung von vergleichsweise groben Partikeln geeignet sind. Vielfach wird es zur Auflockerung feiner Kieselgurkuchen eingesetzt. Die Dichte liegt mit 1-1,5 g/cm^3 deutlich unterhalb der von Kieselgur [4, 18]. Als filtrationsaktives Material in Tiefenfilterschichten hat Perlit mittlerweile kalzinierte und flusskalzinierte Kieselguren verdrängt, da es kein Cristobalit enthält [2].

3.3.3 Asbest

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel dargestellt, legte die Verwendung von Asbest der Grundstein für die industrielle Anwendung von Tiefenfilterschichten. Nach Bekanntwerden der extrem gesundheitsschädlichen Wirkung verlor diese filtrationsaktive Substanz jedoch gänzlich an Bedeutung im Bereich der

Tiefenfilterschichten [26, 43]. Der Ersatz von Asbest stellt bis heute eine Herausforderung in der Herstellung von Tiefenfilter dar. Aufgrund seiner historischen Bedeutung muss daher an dieser Stelle auf diese filtrationsaktive Substanz eingegangen werden, obwohl sie heute nicht mehr eingesetzt wird.

Asbest bezeichnet zwei Gruppen faserförmiger, natürlich vorkommender Silicatminerale, die unter Tage oder im Tagebau gewonnen werden. Industriell kommt dem Chrysotil, dem sog. weißen Asbest, aus der Serpentingruppe die größte Bedeutung zu. Andere Asbest-Minerale wie Blau- oder Braunasbest gehören der Amphipholgruppe an. Nach der Aufbereitung haben Asbestfasern Längen von bis zu 20 mm bei Durchmessern >5 µm. Der zur Filtration eingesetzte weiße Asbest weist eine Dichte von 2,53-2,65 g/cm³ auf und liegt damit im Bereich von Kieselgur [44]. Er kann trotz seiner faserigen Struktur nicht als Matrixmaterial eingesetzt werden, da sich erst durch die Mischung mit Cellulose tiefenfilterwirksame Porenstrukturen ergeben [2].

Im Gegensatz zu allen anderen aufgeführten Stoffen besitzen Asbestfasern eine natürliche positive Oberflächenladung. Suspensionspartikel sind in neutraler Umgebung in aller Regel negativ geladen. Daraus ergibt sich nach der DLVO-Theorie [19, 20] eine besonders große Abscheidewahrscheinlichkeit (vgl. 2.1.2), was in Kombination mit der hohen chemischen und thermischen Beständigkeit die exzellente Eignung von Asbestfasern als filtrationsaktive Substanz begründet

3.3.4 Alternative Materialien

In diesem Kapitel werden weitere, in Filterschichten eingesetzten Materialien mit im Vergleich zu den oben genannten untergeordneter Bedeutung kurz beschrieben. Detaillierte Informationen finden sich in der Fachliteratur [2, 4, 18, 25, 26, 45].

Aktivkohle wird durch Verkokung aus kohlenstoffreichen Rohstoffen wie Holz, Torf oder Steinkohle hergestellt. Sie ist ein hochporöses, chemisch oder physikalisch aktiviertes Produkt mit einem Kohlenstoffanteil von 80 bis 95 % und einer sehr großen spezifischen Oberfläche von 600…1.200 m²/g. Die Dichte beträgt 0,2…0,6 g/cm³. In der Flüssig- und Gasfiltration wird Aktivkohle hauptsächlich als Adsorptionsmittel eingesetzt [4, 18]. Auch kommerzielle Filterschichten werden mit Aktivkohle angeboten [46–49].

Bentonite sind Tonmineralien mit einer spezifischen Oberfläche von 400…600 m²/g, die aufgrund Ihrer Adsorptionsfähigkeit bei der Getränkeschönung und bei der Entfärbung von tierischen und pflanzlichen Fetten oder Ölen eingesetzt werden.

Unter den polymeren Kunststoffen werden vor allem Polyvinylcarbonat und Polyvinylpolypyrrolidon (PVPP), letzteres hauptsächlich wegen seiner Affinität zu Gerbstoffen im Bereich der Getränkeindustrie, eingesetzt [45].

Es gibt vermutlich unbegrenzt partikuläre Bestandteile, die für eine entsprechende Anwendung in Filterschichten eingebracht werden können. Bekannt ist unter anderem die Verwendung von *Fällungkieselsäure, Kartoffelstärke*, *Quarzsand* [18], Zeolith [50] und diverse *Polymerpartikel* [51, 52] für die unterschiedlichsten Anwendungen in verschiedenen industriellen Bereichen und in der Medizintechnik.

3.4 Synthetische Polyelektrolyte

In Tiefenfilterschichten werden synthetische makromolekulare Polyelektrolyte vor allem aus zwei Gründen eingesetzt: Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität als Nassfestmittel und zur gezielten Einstellung der Oberflächenladung. Synthetische Polyelektrolyte werden im Bereich der Papierherstellung zur Steigerung der Nassfestigkeit seit langem eingesetzt. Dabei kommen sowohl kationische wie anionische Produkte zum Einsatz [34]. Durch das Verbot von Asbestfasern besteht nicht mehr die Möglichkeit, eine positive Oberflächenladung über das eingesetzte filtrationsaktive Material in den Filterschichten zu generieren, wodurch es gegenüber den i.d.R. negativ geladenen Suspensionspartikeln zu einer Abstoßung mit dem Filterhilfsmittel kommt. Daher haben vor allem anionische Polyelektrolyte erheblich an Bedeutung für Filterschichten gewonnen [2].

3.5 Ionenaustauscher als funktionelle Füllstoffe

Ionenaustauscher sind natürlich vorkommende oder künstlich hergestellte anorganische oder organische Polyelektrolyte, die in fester oder flüssiger Form vorliegen. Der Ionenaustausch findet bei Kontakt mit einer zweiten festen, flüssigen oder gasförmigen Phase statt. Positiv geladene Ionen werden als Kationen, negativ geladene als Anionen bezeichnet. Da in dieser Arbeit feste Ionenaustauscher in flüssiger Umgebung betrachtet werden, wird diese Anwendung zur Erläuterung der Funktionsweisen herangezogen.

3.5.1 Arten von Ionenaustauschern

Grundsätzlich besteht ein fester Ionenaustauscher aus einem Matrixmaterial, bei organischen Austauschern einer Polymerkette, an der funktionellen Gruppen gebunden sind. Diese Gruppen bestehen aus *Fest-Ionen*, die im Ionenaustauscher fixiert sind und *Gegen-Ionen*, die bei der Dissoziation in die kontinuierliche Phase übergehen. Da

Ionenaustauscher insgesamt elektroneutral sind, enthalten sie in ihrer Ladung äquivalente Mengen an Fest- und Gegen-Ionen. Abhängig davon, welche Ionen mit der kontinuierlichen Phase ausgetauscht werden können, unterscheidet man dementsprechend drei Arten von Ionenaustauschern:

- *Kationenaustauscher* besitzen anionische Fest-Ionen und können Kationen austauschen
- *Anionenaustauscher* besitzen kationische Fest-Ionen und können Anionen austauschen
- *Amphotere Ionenaustauscher* besitzen sowohl anionische als auch kationische Fest-Ionen und können abhängig von den vorherrschenden Bedingungen entweder Anionen oder Kationen austauschen [53].

Des Weiteren wird anhand des Materials, an dem die funktionellen Gruppen gebunden sind, zwischen *organischen* und *anorganischen Ionenaustauschern* unterschieden. Anorganische Ionenaustauscher sind meist natürlich vorkommende Stoffe, organische hingegen werden gezielt synthetisiert und funktionalisiert.

Anorganische Ionenaustauscher wurden zuerst in Form von im Erdboden vorkommenden Tonmineralien entdeckt. Der Großteil der anorganischen Ionenaustauscher sind unterschiedlich vernetzte polymere Körper auf Silikatbasis. Weiterführende Informationen zu Funktion und Aufbau dieser Stoffe finden sich in [53–55].

Die größte Bedeutung in industriellen Anwendungen haben heute funktionalisierte organische Polymere, die Kunstharzionenaustauscher. Dafür stehen unterschiedliche Polymere zur Verfügung. Die ersten Kunstharzionenaustauscher wurden Mitte des 20. Jh. durch Kondensationspolymerisation von Formaldehyd mit Phenol hergestellt. In modernen Produkten werden am häufigsten Polystryrol und Acrylsäure eingesetzt. Beide können sowohl als Träger für anionische wie katonische Fest-Ionen genutzt werden. Für spezielle Anwendungen stehen weitere Polymere zur Verfügung.

Fest vorliegende Ionenaustauscher bestehen aus quervernetzen Copolymeren. Am Beispiel der am häufigsten eingesetzten Kombination aus Styrol $C_6H_5CH{=}CH_2$ und Divinylbenzol (DVB) $C_6H_4(CH{=}CH_2)_2$ soll der Mechanismus der Herstellung erläutert werden. Beide Monomere gehören in die Stoffklasse der Aromaten: Stryrol besitzt eine Ethylen- bzw. Vinylgruppe, DVB eine weitere. Die Aufspaltung der Doppelbindung dieser Vinylgruppen macht die Polymerisation von Styrol zu Polystyrol möglich. DBV verfügt über zwei Doppelbindungen und bietet damit die Möglichkeit zur

Quervernetzung. Die Copolymerisation wird durch Zugabe eines Katalysator sowie Wärme gestartet und läuft wie in Abb. 20 dargestellt ab.

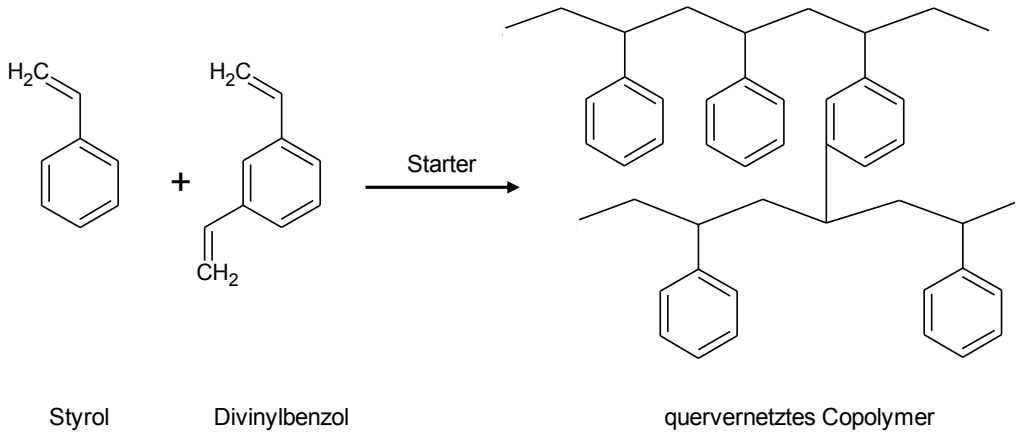


Abb. 20: Entstehung eines quervernetzen Copolymers aus den Monomeren Sytrol und Divinylbenzol

So entsteht ein poröses Geflecht aus untereinander verbundenen Polystyrolketten, wobei der Grad der Quervernetzung durch den Anteil an DVB bestimmt wird. Dieser Quervernetzungsgrad hat einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Ionenaustauschers. Mit steigendem DVB-Anteil erhöht sich die Steifigkeit, das Quellvermögen vermindert sich und die Austauschgeschwindigkeit verringert sich. Typischerweise liegt der DVB-Anteil im Bereich zwischen 8…12 % für gelförmige und bei bis zu 35 % für makroporöse Austauscher (vgl. unten). Hohe Quervernetzungsgrade haben eine schlechtere Quellung (siehe Kapitel 3.5.2) zur Folge. Bei zu geringem Gehalt an Quervernetzer wird das entstehende Copolmer kein Feststoff [56–58].

Der exotherme Copolymerisationsprozess läuft in einem wässrigen Medium ab, wobei die Monomermischung zu Anfang vollständig dispergiert vorliegt. Bei der Polymerisation bilden sich so einzelne Perlen, deren Partikelgrößenverteilung durch die Anpassung der Prozessparameter eingestellt werden kann. Erst im Anschluss an die Bildung dieser Kunstharz-Perlen erfolgt die Funktionalisierung [54].

Die funktionellen Gruppen unterteilen sich in stark saure, schwach saure, schwach basische und stark basische, sowie amphotere Gruppen. Im Bereich der Kationenaustauscher sind vor allem Sulfonsäure (stark sauer), Phosphorsäure und Carbonsäuren (schwach sauer) von Bedeutung. Basische Ionenaustauscher besitzen i.d.R. Aminogruppen [53].

Die Funktionalisierung der Copolymermatrix mit Fest-Ionen soll am Beispiel der in dieser Arbeit eingesetzten Sulfonsäuregruppen $–SO_3^-H^+$ erklärt werden. Diese Sulfonierung wird durch Zugabe von heißer Schwefelsäure zu den Ionenaustauschern durchgeführt. Das sulfonierte Copolymer ist in Abb. 21 schematisch dargestellt.

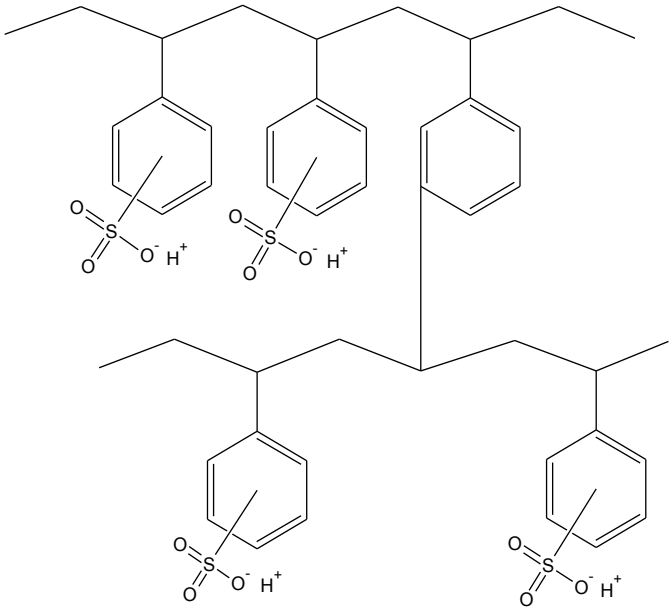


Abb. 21: Funktionalisierung eines Polystryrol-Divinylbenzol-Copolymers durch Sulfonierung

Dabei können alle aromatischen Gruppen, die nicht zur Quervernetzung beitragen, eine Sulfonsäuregruppe tragen. Entsprechend kann bei Kenntnis des Quervernetzungsgrades und der Wertigkeit des Fest-Ions, die theoretisch maximal erreichbare Kapazität eines festen Ionenaustauscherharzes berechnet werden.

Eine weitere Differenzierung von Kunstharzionenaustauschern ist anhand ihrer inneren Struktur möglich. Je nach Art der Herstellung entstehen unterschiedliche Netzwerke innerhalb des Harzes, die zu unterschiedlichen Eigenschaften führen. Gelförmige Ionenaustauscher werden wie oben beschrieben hergestellt. Dabei entsteht ein mehr oder weniger homogenes Netzwerk aus Molekülketten mit einer Porengröße im Bereich von 0,5…2 nm. Diese Kunstharze besitzen eine vergleichsweise geringe spezifische Oberfläche in der Größenordnung von 0,1 m²/g und können erst in gequollenen zustand ihre Funktion entfalten. Der Transport zu den funktionellen Gruppen ist demzufolge rein diffusiv.

Bei der Herstellung von echt- oder makroporösen Ionenaustauschern wird ein deutlich erhöhter Anteil an Quervernetzer eingesetzt. Die Polymerisation läuft in Anwesenheit eines inerten Stoffes ab, der mit den Monomeren mischbar ist und nach der Polymerisation entfernt wird. Dadurch entsteht eine lokal dichtere Struktur der

Molekülketten, die aber eine Porosität besitzt. Die Porengröße liegt im Bereich von 2…200 nm, i.d.R. beträgt sie ca. 20 nm. Makroporöse Ionenaustauscher weisen dementsprechend eine deutlich höhere spezifische Oberfläche von bis zu 80 m²/g auf und sind auch im trockenen Zustand funktionsfähig. Durch die deutlich größeren Poren ist der Transport zu den funktionellen Gruppen im Austauschprozess im Vergleich zu Austauschern vom Geltyp deutlich erleichtert, was zu einer Verbesserung der Kinetik führt. Zudem können hier auch größere organische Moleküle und Ionen abgeschieden werden. Der Nachteil dieser Harze liegt in der durch die höhere Porosität verringerten volumenspezifischen Masse und der damit geringeren Kapazität [53].

3.5.2 Theorie des Ionenaustausches mit Kinetik und Kapazität

Ein Ionenaustausch bezeichnet allgemein eine chemische Reaktion, bei der Ionen gleichen Ladungsvorzeichens zwischen zwei unterschiedlichen Stoffen ausgetauscht werden. Im engeren Sinne wird der Austausch der bei der Dissoziation von Elektrolyten entstehenden Ionen zwischen einem in der umgebenden Phase unlöslichen (festen) Ionenaustauscher und einer kontinuierlichen Phase (Flüssigkeit) als Ionenaustausch bezeichnet [53]. Am Beispiel eines Austausches von Kationen soll das grundsätzliche Prinzip erklärt werden:

$$\mathrm{R^-A^+ + B^+ \leftrightarrow R^-B^+ + A^+} \tag{4}$$

Dabei bezeichnet R^- das Fest-Ion, A^+ das ursprünglich gebunden Gegen-Ion und B^+ das zunächst im Umgebungsmedium befindliche Gegen-Ion. Dieser Austausch ist reversibel, in Abhängigkeit der herrschenden Bedingungen im Gesamtsystem stellt sich ein Gleichgewicht ein. Gleichung (4) beschreibt den Vorgang bei gleicher Ladung der Gegen-Ionen. Bezieht man die Wertigkeit der Ionen z mit ein ergibt sich Gleichung (5):

$$z_\mathrm{A}\mathrm{R^-}z_\mathrm{R}\mathrm{A^+} + \frac{z_\mathrm{A}z_\mathrm{R}}{z_\mathrm{B}}\,\mathrm{B^+} \leftrightarrow z_\mathrm{A}\mathrm{R^-}\frac{z_\mathrm{A}z_\mathrm{R}}{z_\mathrm{B}}\,\mathrm{B^+} + z_\mathrm{R}\mathrm{A^+} \tag{5}$$

Dabei beschreibt z_A und z_B die Wertigkeit der Gegen-Ionen A^+ und B^+, z_R entsprechend der Wertigkeit des Fest-Ions. Im Fall der in dieser Arbeit eingesetzten sulfonierten Kationenaustauscher in der Wasserstoff-Form ergibt sich bei Austausch mit z.B. dissoziierten Natriumionen folgendes Gleichgewicht:

$$\mathrm{-SO_3H + Na^+ \leftrightarrow -SO_3Na + H^+} \tag{6}$$

Das Gleichgewicht ist aufgrund der stark sauren Sulfonsäuregruppe deutlich nach rechts verschoben.

Für den Ionenaustausch ist die Quellung der Harze von elementarer Bedeutung. Als Quellung wird ein physikalischer Vorgang bezeichnet, bei dem ein flüssiges

Lösungsmittel in einen darin eingetauchten Festkörper eindringt und eine ständige Volumenvergrößerung des letzteren bewirkt. Die Quellung von Austauschharzen in der Elektrolylösung ermöglicht somit erst den Transport der Gegen-Ionen zu den funktionellen Gruppen. Grundsätzlich quellen Harze besser, je weniger sie quervernetzt sind. Für Harze vom Geltyp ist die Quellung der einzige Mechanismus, die funktionellen Gruppen im Inneren erreichbar zu machen. In makroporösen Austauschern wirken zusätzlich Kapillarkräfte. Des Weiteren hängt die Quellung auch von der Konzentration der Umgebungsflüssigkeit ab; in konzentrierten Lösungen quellen Ionenaustauscher schlechter [53, 54].

Kapazität von Ionenaustauschern

Die Austauschkapazität ist der wichtigste Kennwert zur Quantifizierung eines Ionenaustauschers. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, die Kapazität eines Harzes anzugeben:

Die Gewichts- oder Masse-Kapazität gibt die Gesamtmenge an Gegen-Ionen bezogen auf die trockene Austauschermasse an. Diese Menge wird dabei nicht in Mol sondern in der Einheit Äquivalent (eq) angegeben, bei der die Wertigkeit des Ions einbezogen wird. Ein Austauscher mit einer Kapazität von 5 meq/l kann somit 5 mmol/l einwertige Ionen, hingingen nur 2,5 mmol/l zweiwertige Ionen aufnehmen, da diese die doppelte Anzahl an Bindungsstellen besetzen. Theoretisch entspricht dieser Wert also exakt der Anzahl an funktionellen Gruppen multipliziert mit deren Wertigkeit und kann entsprechend ihres Gehaltes im Harz abgeschätzt werden. Bei Kationenaustauschern bezeichnet die Gesamtkapazität die maximal aufnehmbare Menge an Kationen, bei Anionenaustauschern entsprechend an Anionen. Amphotere Harze verfügen sowohl über eine Kationen- als auch eine Anionenaustauschkapazität [53, 54].

Die Gewichts-Kapazität von Kationenaustauschern wird aus der maßanalytischen Bestimmung des nichtverbrauchten Laugenanteils bei der Titration einer Probe in der H^+-Form mit überschüssiger Natronlauge bestimmt. Die detaillierte Versuchsanleitung nach DIN 54403 [59] wird in Kapitel 6.1 aufgegriffen. Bei Anionenaustauschern wird analog die Menge an Chloridionen bestimmt, die mit Kaliumnitratlösung freigesetzt werden kann [60].

Kommerzielle Harze werden vor allem anhand ihrer Gesamtvolumenkapazität charakterisiert. Sie entspricht der Menge an einwertigen Gegen-Ionen bezogen auf eine Volumeneinheit des Harzes und kann mit Hilfe der Rohdichte bzw. der Schüttdichte des Harzes aus der Gewichts-Kapazität errechnet werden [53].

Für stark saure Austauscher, wie in dieser Arbeit verwendet, und stark basische ist die Kapazität nahezu unabhängig vom *p*H-Wert der Umgebungsflüssigkeit und kann als konstant angesehen werden. Schwache funktionelle Gruppen hingegen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Kapazität von der Azidität der Elektrolytlösung [53].

Zudem kann die Kapazität auch von der Größe des Gegen-Ions in der Umgebungsflüssigkeit in Kombination mit den Porengrößen im Harz selbst abhängen. Vor allem bei gelförmigen Harzen ist es für Moleküle ab einer bestimmten Größe nicht mehr möglich, ins Innere des Harzes vorzudringen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten makroporösen Austauschern sollte dieser Effekt jedoch zu vernachlässigen sein [53].

Kinetik des Ionenaustausches

Die Austauschkinetik ist eine komplexe Funktion verschiedener simultan ablaufender physikochemischer Prozesse. Geschwindigkeitsbestimmend ist dabei im Großteil aller Fälle ausschließlich der Transport der Gegen-Ionen zur funktionellen Gruppe, da die eigentliche chemische Reaktion um ein Vielfaches schneller abläuft. Daher kann die Reaktionskinetik für die Gesamtkinetik vernachlässigt werden [55].

Damit ist alleinig der diffusive Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend. In der Modellvorstellung geht man davon aus, dass jede Kunstharzperle von einem immobilen Flüssigkeitsfilm umgeben ist. Diese Vorstellung gilt nur im Falle laminarer Strömungsverhältnisse, die aber im Inneren einer Filterschicht definitiv gegeben sind. Die Diffusion kann somit in zwei Schritte unterteilt werden: Den Transport durch eben diesen Film und den Transport durch das Harz hin zur funktionellen Gruppe, die Porendiffusion, wie in Abb. 22 schematisch dargestellt.

Die treibende Kraft dieser Diffusion ist der jeweilige Konzentrationsgradient. Dabei bedingt der Transport von Ionen durch den Flüssigkeitsfilm eine Veränderung des Gradienten in der Harzperle und umgekehrt. Es handelt sich also um einen gekoppelten Prozess, der zudem auch noch von der Rückdiffusion der ausgetauschten Gegen-Ionen in entgegengesetzter Richtung beeinflusst wird. Diese Rückdiffusion ist zwingend erforderlich, um insgesamt die Elektroneutralität zu wahren. Jeder einzelne Transportschritt kann vereinfacht durch die Anwendung des 1. Fickschen Gesetzes als proportional zu einem Diffusionskoeffizienten, dem Konzentrationsgradienten und reziprok proportional zu einer charakteristischen Länge, dargestellt werden.

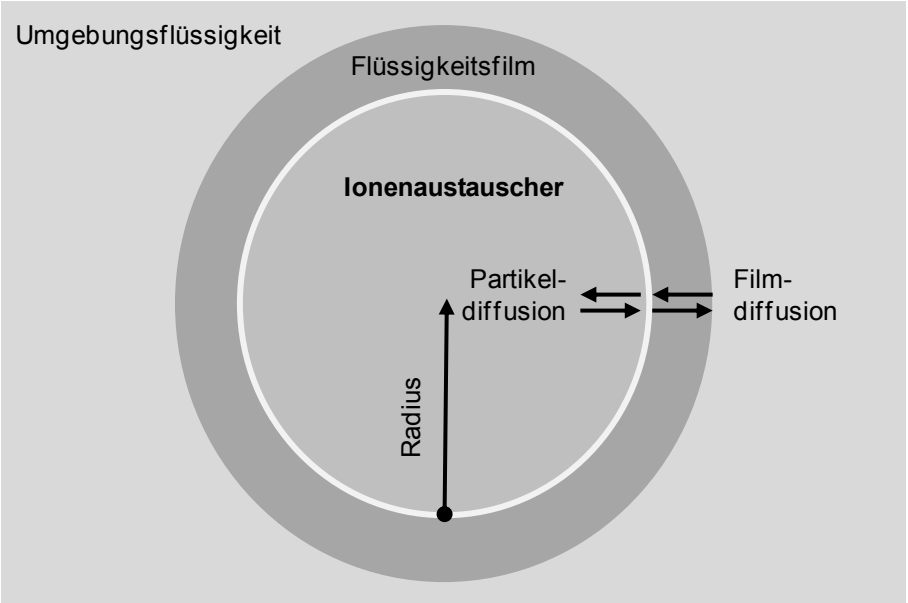


Abb. 22: Modell des zweistufigen Stofftransportes von Ionen in ein Austauscherpartikel mit unbewegtem Flüssigkeitsfilm

Die charakteristische Länge ist in diesem Fall Dicke des Flüssigkeitsfilms bzw. anteilig der Radius der Harzperlen, je nachdem wie weit die nächste freie funktionelle Gruppe zu einem Zeitpunkt von der Oberfläche entfernt ist. Aufgrund der mehrfachen Kopplung der Prozesse ist eine mikroskopische integrale mathematische Modellierung der Vorgänge äußert komplex und für die praktische Anwendung nicht einsetzbar [54, 61].

Welcher der beiden Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend ist, hängt von der Konzentration der Gegen-Ionen in der Umgebungsflüssigkeit ab. Je höher diese ist, desto größer wird der Einfluss der Porendiffusion. Näherungsweise kann die Porendiffusion ab einer Konzentration von 0,15 mmol/l als dominant angesehen werden, unterhalb von 0,5 mmol/l dominiert die Filmdiffusion [62]. In den meisten realen Austauschprozessen dominiert also die Filmdiffusion die Kinetik, wobei in allen Regenerationsprozessen die Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Weitere mögliche Einflussgrößen sind die Ionengröße und -ladung, die Temperatur und die Partikelgröße der Ionenaustauscher. Hierfür konnte nachgewiesen werden, dass die Austauschkinetik mit sinkender Größe des Ionenaustauschers zunimmt, da die sich mit dem Partikelradius auch die durchschnittliche Entfernung der funktionellen Gruppen zur Oberfläche, und damit die charakteristische Lange verringert [53, 62].

Wie am Anfang dieses Kapitel erwähnt, gibt es Ausnahmefälle, in denen die chemische Reaktion einen relevanten Einfluss auf die Kinetik hat. Dazu zählen vor allem Reaktionen, bei denen die Gegen-Ionen sowohl mit der funktionellen Gruppe als auch

den Co-Ionen in der Umgebungsflüssigkeit eine Verbindung eingehen können. Beispiele hierfür sind (nach [54]):

1. Neutralisation von starken funktionellen Gruppen

   $RS0_3^-H^+ + NaOH \leftrightarrow RS0_3^-Na^+ + H_2O$

2. Komplexbildung mit dem Co-Ion:

   $(RS0_3^-)_4Ni_2^{2+} + Na_4EDTA \leftrightarrow 4\ RS0_3^-Na^+ + Ni_2EDTA$

3. Assiziation schwacher funktioneller Gruppen:

   $RCOO^-Na^+ + HCl \leftrightarrow RCOOH + NaCl$

   $RNH_3^+Cl^- + NaOH \leftrightarrow RNH_2 + NaCl + H_20$

4. Dissoziation schwacher funktioneller Gruppen:

   $RCOOH + NaOH \leftrightarrow RCOO^-Na^+ + H_2O$

   $RNH_2 + HCl \leftrightarrow RNH_3^+Cl^-$

In solchen und ähnlichen Systemen haben sowohl die Eigenschaften der Co-Ionen als auch der Ursprung der Gegen-Ionen aus dem Austauscherharz oder der Umgebungsflüssigkeit einen Einfluss auf die Kinetik. Dabei ist die Neutralisation von starken funktionellen Gruppen für diese Arbeit von besonderem Interesse, da eben dieser Fall Teil der experimentellen Untersuchungen ist. In praktischen Anwendungen sind vor allem die Assoziation und Dissoziation von schwachen funktionellen Gruppen relevant. Dabei bildet sich im Inneren der Harzperle ein reaktives Zentrum, das im Austauschprozess mit der Zeit kleiner wird. Bei diesem als Shrinking Core bezeichnetem Phänomen gilt die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmend. Es liefert eine Erklärung für die Empfindlichkeit von Prozessen mit schwachen funktionellen Gruppen gegenüber Volumenstromschwankungen [54, 63].

Neben diesen mikroskopischen Modellen existieren empirische Ansätze, die aus der Betrachtung realer Prozessdaten durch die Einführung von die Kinetik beschreibenden Koeffizienten in eine mathematisch beschreibbare Form übertragbar sind. Grundsätzlich ergeben sich in Ionenaustauschprozessen Verläufe, wie in Abb. 23 dargestellt [54].

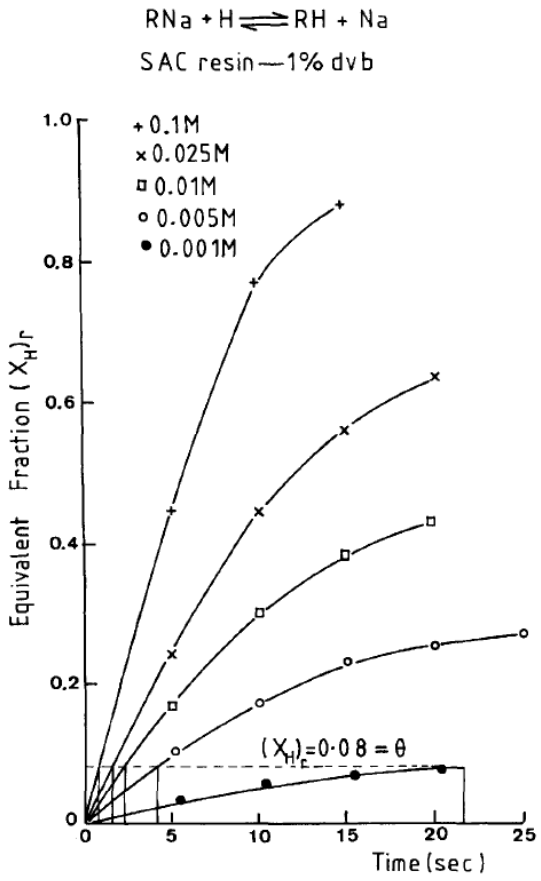


Abb. 23: Aus [54]: Kinetik des Natrium-Wasserstoff-Austausches auf einem sulfonierten Polystrol-DVB- Copolymer (1% DVB) bei unterschiedlichen Umgebungskonzentrationen der Hydroniumionen

Mit *Equivalent Fraction* wird hierbei die ausgetauschte Stoffmenge *n* als Anteil der Gesamtkapazität n_m dargestellt, die im Folgenden als Beladung bezeichnet wird:

$$X(t) = \frac{n(t)}{n_m} \tag{7}$$

Wie oben beschrieben, ist eine deutliche Abhängigkeit der Kinetik von der Konzentration der Umgebungslösung festzustellen, wobei die Verläufe grundsätzlich die gleiche mathematische Form aufweisen: Zu Beginn geht der Austausch schnell vonstatten, verlangsamt mit zunehmender Zeit und läuft dann scheinbar asymptotisch einem Grenzwert entgegen, der unterhalb von 1 liegen kann. Das heißt, dass die Gesamtkapazität eines Ionenaustauschers, wie in der Arbeit verwendet, in Abhängigkeit der Konzentration an Gegen-Ionen nur anteilig ausgenutzt werden kann. Makroskopisch betrachtet folgen die Kinetik von Ionenaustausch und Proteinadsorption damit den gleich Gesetzmäßigkeiten (vgl. Abb. 25).

Die Kapazität von monofunktionellen Kationenaustauschern mit stark sauren Sulfonsäuregruppen in einem Bereich von etwa 2 bis 13 *p*H-Wert-unabhängig [53].

Somit kann davon ausgegangen werden, dass im angewendeten *p*H-Bereich zwischen 9 und 12 vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

3.5.3 Proteinadsorption auf Ionenaustauschern

Proteine oder Eiweiße sind biologische Makromoleküle, die im Inneren von Zellen aus Aminosäuren synthetisiert werden. Jedes Protein erfüllte eine spezielle Funktion. Die Polypeptide haben ein hohes Molekulargewicht und eine äußerst komplexe Struktur. Die kleinsten, als Peptide bezeichneten Proteine bestehen aus nur zwei Aminosäuren (Dipeptid), das größte bekannte Protein, Titin, aus mehr als 30.000 [64]. Daher muss die Aufnahme von Proteinen an Ionenaustauschern gesondert vom oben beschriebenen Ionenaustausch betrachtet werden, auch wenn in der Modellierung der Prozesse unter Umständen viele grundsätzliche Gemeinsamkeiten auftreten.

Definition der Begriffe

Sorption, von lat. sorbere (aufsaugen, verschlucken), bezeichnet die Anreicherung eines Stoffes innerhalb einer Phase oder auf einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Der Stoff, der die Komponenten aus der benachbarten Phase aufnimmt wird *Sorbens*, der *Sorbent* oder das Sorptionsmittel genannt. Der zu sorbierende Stoff wird als *Sorbat* oder *Sorptiv* bezeichet.

Mit *Absorption* wird der Gleichgewichtsprozess aus Einlagerung und Auslagerung eines Sorptivs aus einer Phase in das Volumen einer anderen Phase bezeichnet. Als *Adsorption* bezeichnet man die Anlagerung eines Sorptivs an der Grenzfläche zweier Phasen. Auch hier stellt sich ein Gleichgewicht aus *Adsorption* und *Desorption* ein.

Man unterscheidet zudem anhand des Mechanismus der Aufnahme zwischen *Chemisorption* und *Physisorption*. Bei der Chemisorption oder chemischen Sorption wird das Sorptiv unter Ausbildung definierter chemischer Bindungen an der Grenzfläche bzw. im Inneren des Sorbens aufgenommen. Dieser Vorgang ist in der Regel irreversibel und läuft als exotherme Reaktion ab. Die Physisorption beschreibt die reversible Sorption aufgrund ausschließlich physikalischer Wechselwirkungen zwischen Sorbens und Soptiv, i.e. Dipol/Dipol,- Ionen/Ionen-, Ionen/Dipol- oder Dispersionskräften sowie Wasserstoffbrückenbindungen. Die entstehende Adsorptionsschicht kann monomolekular oder polymolekular aufgebaut sein. Eine chemische Bindung ist aufgrund der hohen Bindungsenthalpie stärker als eine Physisorption. Eine klare Trennung beider Mechanismen ist nicht immer möglich, da chemische Bindungen schwach oder instabil sein können, physikalische

Wechselwirkungskräfte hingegen immer wirken. Eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen findet sich in der Literatur zum Thema [12, 21, 53, 65].

Der Ionenaustausch im engeren Sinn entspricht also einer Physisorption. Für gelförimige Harze kann von einer Absorption gesprochen werden, bei makroporösen Harzen nutzt man i.d.R. den Ausdruck Adsorption. An den Grenzflächen von Ionenaustauscherharzen können neben kleinen Ionen auch größerer Moleküle adsorbieren, ohne dabei zwingend chemische Bindungen einzugehen.

Adsorptionsisothermen

Unabhängig vom Mechanismus der Aufnahme wird die Adsorption von Proteinen an Fest/Flüssig-Grenzflächen makroskopisch anhand von Adsorptionsisothermen beschrieben. I.d.R. folgen solche Prozesse entweder dem Verlauf einer Freundlich-Isotherme oder wie in diesem Fall einer Langmuir-Isotherme.

Die Proteinadsorption auf Ionenaustauschern kann dabei unter den folgenden Voraussetzungen in Form einer Langmuir-Isothermen beschrieben werden [65, 66]:

- Die Adsorption führt zu einer Einschicht-Belegung auf der Oberfläche des Adsorbenten
- Die Adsorptionsenthalpie ist unabhängig von Ort und Fortschritt der Adsorption.
- Zwischen adsorbierten Molekülen treten keine Wechselwirkungen auf.

Im Falle der eingesetzten Ionenaustauscher werden diese Voraussetzungen als erfüllt angesehen [53], somit ist die Modellierung der Isothermen nach Langmuir möglich. Die Gleichgewichtskapazität q_{eq} berechnet sich dabei aus der maximalen Kapazität q_m, die bei vollständiger Einschicht-Belegung der zur Verfügung stehenden Oberfläche erreicht wird, der Dissoziationskonstante K und der Gleichgewichtskonzentration der Umgebungslösung C_{eq} nach Gleichung (8):

$$\boldsymbol{q_{eq} = \frac{C_{eq}}{C_{eq} + K} \cdot q_m} \tag{8}$$

Der Verlauf von Langmuir-Isothermen ist schematisch in Abb. 24 dargestellt.

Die Dissoziationskonstante beschreibt dabei die Affinität des Adsorbens zum Adsorptiv (Abb. 24, links). Bei größeren Werten wird die maximale Kapazität erst bei höheren Konzentrationen erreicht. Die Erhöhung dieser maximalen Kapazität führt zu einer Verschiebung der Kurve nach oben (Abb. 24, rechts).

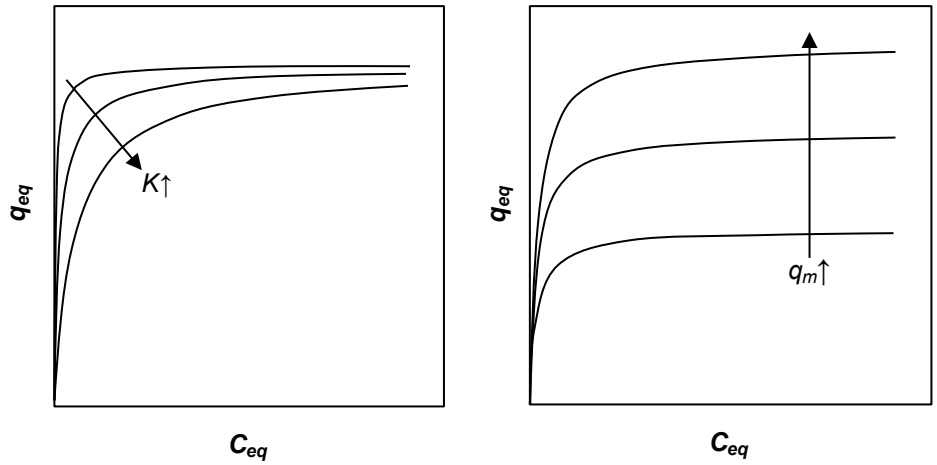


Abb. 24: Qualitativer Verlauf von Langmuir-Isothermen: links: mit variabler Dissoziationskonstante; rechts: mit variabler maximaler Kapazität

Die Modellierung nach Langmuir wird zur mathematischen Beschreibung experimenteller Daten für die verschiedensten Kombinationen von Adsorbens und Adsorptiv eingesetzt, unter anderem in [67–74]. Sowohl Lenhoff et al. [75–77] als auch Hashim et al. [78, 79], James [80] und Carta et al. [81, 82] beschreiben in Ihren Arbeiten den auch in dieser Arbeit untersuchten Fall der Gleichgewichte der Protein-Aufnahme von Ionenaustauschern anhand von Langmuir Isothermen.

Adsorptionskinetik

Die Adsorptionskinetik beschreibt den zeitlichen Verlauf der auf einem Adsorbenten gebundenen Menge an Adsorptiv (Protein) während eines Adsorptionsprozesses. Sobald ein Feststoff mit einem biologischen System in Kontakt kommt, findet eine Adsorption von Proteinen an der Grenzfläche statt. Zunächst ist der Transport der Proteine hin zu dieser Grenzfläche geschwindigkeitsbestimmend [83, 84]. Später liegt die Adsorptionsrate unterhalb der zu erwartenden Geschwindigkeit für diffusionsbestimmte Prozesse. Die Adsorption in diesem Stadium kann als grenzflächenlimitierter Prozess bezeichnet werden, der vor allem von der zunehmenden Besetzung freier Adsorptionsstellen und dem Effekt, dass bereits adsorbierte Proteine nachfolgende geometrisch blockieren, bestimmt wird [85–87].

An Grenzflächen gebundene Proteine können abhängig von der Umgebungskonzentration und der Prozesszeit sowohl Ihre Konformation und als auch ihre räumliche Ausrichtung auf der Oberfläche ändern, woraus sich eine Veränderung der Einschichtbedeckung und der Bindungsstärke an der Grenzfläche ergibt [88]. Somit liegen adsorbierte Moleküle in unterschiedlichen Zuständen vor, die anhand der Bindungsstärke, der räumlichen Orientierung zur Grenzfläche, der Molekülform und -

größe charakterisiert werden [65]. Die Proteinadsorption kann abhängig von der Konstellation des Gesamtsystems sowohl reversibel als auch irreversibel sein. Entsprechend veränderlich sind auch Ad- und Desorptionskostanten für unterschiedliche Systeme.

Alle oben beschriebenen Effekte beeinflussen die phänomenologische Adsorptionskinetik. Zusammenfassend können folgende Einflussfaktoren benannt werden: Das Sorbens, das Protein, die Prozessvariablen und die Oberflächenaktivität. Letztere wird von der Größe und Form, der Ladung und Hydrophobie sowie der thermodynamischen Stabilität von Proteinen beeinflusst [65].

Grundsätzlich wird ein Großteil der verfügbaren Adsorptions-Kapazität in den ersten Minuten des Prozesses ausgeschöpft, da hier der Konzentrationsgradient als treibenden Karft noch am größten ist [89]. Dann flacht der Verlauf hin zu einer maximalen aufgenommenen Menge ab. Ab diesem Zeitpunkt herrscht ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ein. In Abb. 25 ist ein typischer Verlauf der adsorbierten Stoffmenge über die Prozesszeit dargestellt.

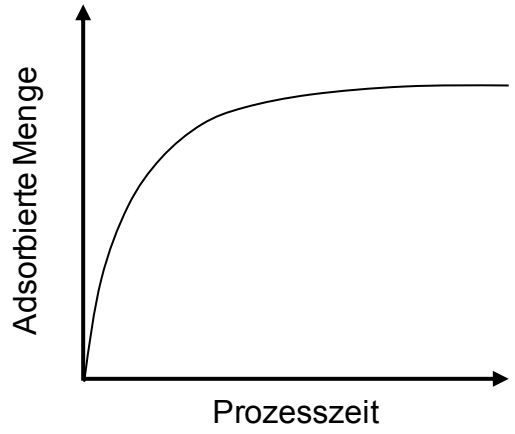


Abb. 25: Schematische Darstellung der Adsorptionskinetik von Proteinen

Bei den wissenschaftlich untersuchten Prozessen handelt es ich in aller Regel um Adsorptionen an einer definierten Oberfläche. Ein allgemeingültiger Ansatz zur makroskopischen Modellierung solcher Prozesse wird von Al-Mahala und Mousa in [65] geliefert. Eine Modellierung der Proteinadsorption in durchströmten dreidimensionalen Strukturen wird in Kapitel 9 vorgestellt.

3.6 Herstellung von Tiefenfilterschichten

Die Herstellung von Tiefenfilterschichten erfolgt prinzipiell analog zur Papierherstellung, mit dem wesentlichen Unterschied, dass die entstehenden

Schichten deutlich dicker sind als Papiere und keine anschließenden Schritte der Oberflächenbehandlung durch z.B. Kalandrieren erfahren.

Reine Cellulose als Matrixmaterial wird mit den filtrationsaktiven Materialien und ggf. Polyelektrolyten in eine wässrige Suspension mit einem Feststoffgehalt deutlich unter 5 % überführt und dispergiert. Die niedrigen Konzentrationen sind wichtig, damit eine homogene Mischung entsteht, die zu einer gleichmäßigen Schicht bei der anschließenden Blattbildung führt. Hierbei wird die Suspension über ein relativ grobes Filtermedium filtriert, wobei sich ein hochporöser Filterkuchen ausbildet, die spätere Filterschicht. Als treibende Kraft fungiert ein angelegtes technisches Vakuum. Nach der Gasdifferenzdruckentfeuchtung erfolgt eine thermische Trocknung, mit der die Restfeuchte der Filterschicht unter 1 % reduziert wird.

Die Filterkuchen weisen aufgrund der Kompressibilität der eingesetzten Materialien eine sich zum Filtermedium hin verdichtende Struktur auf. Bei der Tiefenfiltration werden die Schichten daher aufgrund der zunehmenden Klärwirkung in eben dieser Richtung durchströmt. Oftmals wird die verdichtete Unterseite zur Erhöhung der Festigkeit und um einem Herauslösen von Fasern an der Unterseite vorzubeugen, mit Kunstharz besprüht. Nach der endgültigen Trocknung werden die Schichten zugeschnitten, gekennzeichnet und verpackt [18, 90].

Verfahrenstechnisch gesehen kann die Herstellung von Filterschichten und gefüllten Filterschichten als Anschwemmfiltration ohne Precoat und mit wachsender Schicht verstanden werden [7], bei der die filtrationsaktiven Materialien in die Cellulosematrix einfiltriert werden. Dabei sind Partikelgröße und Partikelmorphologie im Zusammenspiel mit der Fasermatrix von großer Bedeutung für eine homogene Verteilung innerhalb der Filterschicht. Die Retention der filtrationsaktiven Materialien sollte während der Anschwemmfiltration möglichst zeitgleich mit den Matrixmaterialien stattfinden und möglichst nicht auf Effekten der reinen Tiefenfiltration beruhen. Eine Partikelmigration würde zusätzlich zu der kompressionsbedingten Grundschichtverdichtung eine Anreicherung der filtrationsaktiven Materialein im unteren Bereich der Filterschicht hervorrufen. Dadurch würde sich zwar die Verweilzeit in Gegenwart der funktionellen Materialen verlängern, was gerade bei diffusionsbedingten oder adsorptiven Prozessen vorteilhaft ist. Es würde aber auch zu einem so hohen lokalen Durchströmungswiderstand kommen, dass der integrale Druckverlustbeiwert eine Filtration ggf. unmöglich macht.

Daher ist es notwendig, die Matrix und die eingebetteten Partikel dem Zielprozess entsprechend so aufeinander abzustimmen, dass sowohl die erforderten

mechanischen Eigenschaften erzeugt als auch ein homogener Schichtenaufbau gewährleistet werden kann.

4 Zerkleinerung in Kugelmühlen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Ionenaustauscher zerkleinert, um sie bei der Herstellung der Tiefenfilterschichten als Funktionsmaterial in die Cellulosematrix einbetten zu können. Dazu muss eine Partikelgröße im Bereich weniger µm erreicht werden. Dies kann durch den Einsatz von Kugelmühlen umgesetzt werden. Im Folgenden werden daher Funktion und Bauweise dieser Zerkleinerungsmaschinen beschrieben

Kugelmühlen sind Trommelmühlen, bei denen kugelförmige Mahlkörper eingesetzt werden. Als Trommelmühlen werden kurze Bauformen von kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Ein- oder Mehrkammermühlen zur Trocken- oder Nasszerkleinerung von Materialien aller Härtegrade bezeichnet. Die Trommelmühlen gehören zur Kategorie der Sturzmühlen, [1, 91].

Alle Sturzmühlen arbeiten grundsätzlich nach dem gleichen Prinzip: Der mit Mahlkörpern gefüllte, zylindrische oder zylindrokonische Mahlraum rotiert um eine feste horizontale Drehachse. In Abb. 26 ist beispielhaft eine Kugelmühle der Länge *L* mit dem Durchmesser *D* und einer Mahlkörperfüllung im Ruhezustand samt Drehachse abgebildet. Das Mahlgut wird durch diese Rotation gemeinsam mit den frei beweglichen Mahlkörpern umgewälzt und vorwiegend durch Druck, Schlag und Scherung zerkleinert. Eine Ausnahme bildet die Autogenmahlung, die ohne Mahlkörper auskommt [91].

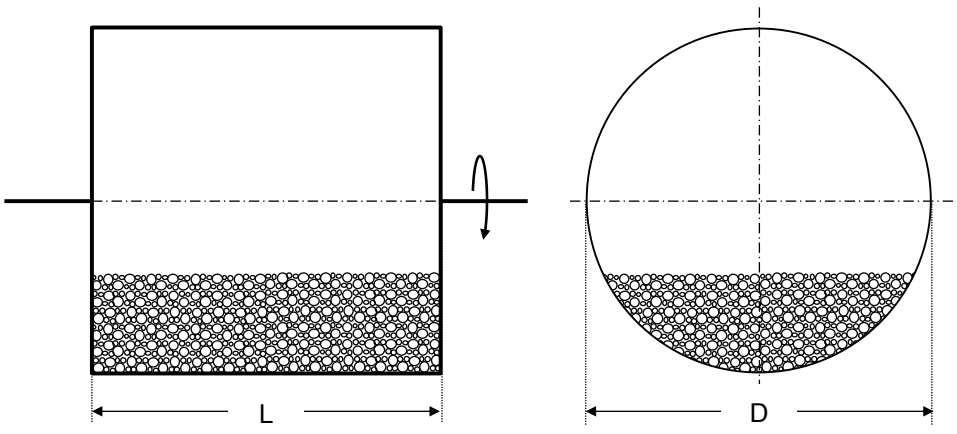


Abb. 26: Schematische Darstellung Kugelmühle mit Drehachse

Diskontinuierliche Trommelmühlen werden zur Fein- oder Feinstzerkleinerung sowie zum Mischen harter Materialien eingesetzt. In der Regel beträgt das Verhältnis von Länge zu Durchmesser in etwa eins. Bei mehrstündigen Mahlungen können mit entsprechend hohen Energieaufwand sehr hohe Endfeinheiten erreicht werden [91].

Die vorherrschende Art der Beanspruchung hängt von verschiedenen Einflussgrößen ab, zu denen neben konstruktiven Größen und den Einflüssen des Aufgabegutes und der Mahlkörperform, -größe und Gattierung vor allem der Mahlkörper- und Suspensionsfüllungsgrad, die Bewegung der Mahlkörper in der Mühle und die Drehzahl zählen. In Abb. 27 sind zwei Bewegungsformen der Mahlkörper schematisch dargestellt, die bei der Zerkleinerung eingesetzt werden [1, 91].

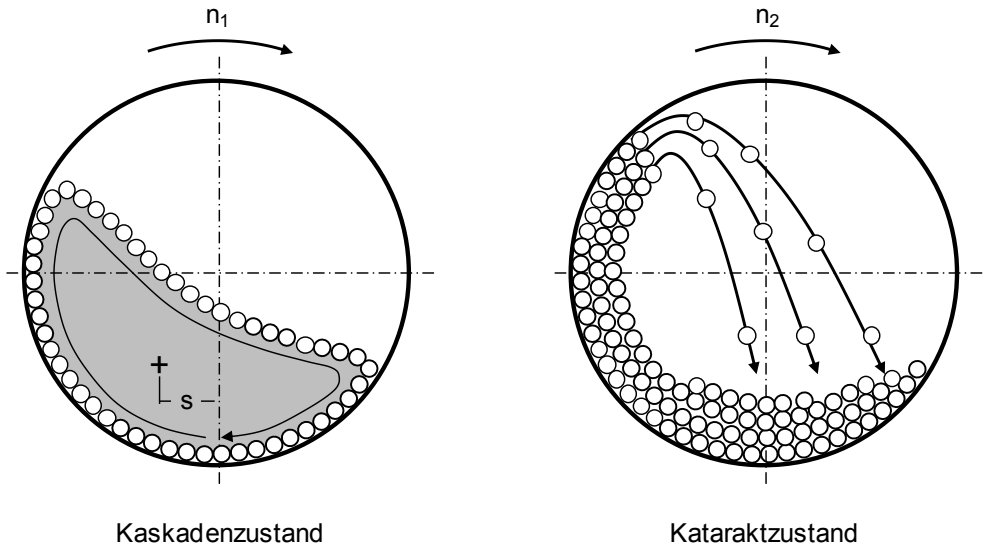


Abb. 27: Bewegungsformen der Mahlkörper in Kugelmühlen; $n_1 < n_2 < n_{krit}$; Schwerpunkt +; Schwerpunktverschiebung *s*

Der linke Teil der Abbildung zeigt den Kaskadenbetrieb, bei dem die Mahlkörper aufeinander abrollen und somit die Zerkleinerung hauptsächlich durch Scherbeanspruchung erreicht wird. Dabei bildet sich eine typischerweise nierenförmige Füllung mit einer Verschiebung *s* des Schwerpunktes von der senkrechten Symmetrieachse aus. Im rechten Teil der Abbildung ist der Kataraktbetrieb dargestellt, bei dem die Mahlkörper sich von der Mahlraumwandung ablösen und einer Wurfparabel folgend auf die Füllung fallen. Hierbei findet vor allem eine Schlagbeanspruchung des Mahlgutes statt [1, 91].

In realen Prozessen herrscht meist eine Mischform beider Zustände vor, bei der der wandungsnahe Teil der Mahlkörper sich in Kataraktbetrieb befindet während im Inneren der Schüttung der Kaskadenzustand vorherrscht. Ab einer theoretischen kritischen Drehzahl n_{krit} zentrifugieren die Mahlkörper, wodurch keine Zerkleinerungsenergie eingebracht werden kann. Diese Drehzahl berechnet sich nach Formel (9), wobei R_i für den lichten Radius der Trommel steht [1, 91].

$$n_{\mathrm{krit}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{g}{R_{\mathrm{i}}}} \sim \frac{1}{2\sqrt{R_{\mathrm{i}}}} \tag{9}$$

Das Verhältnis der Betriebsdrehzahl n zur kritischen Drehzahl wird als relative Drehzahl Ψ bezeichnet:

$$\psi = \frac{n}{n_{\mathrm{krit}}} \tag{10}$$

Anhand der relativen Drehzahl können Betriebszustände unterschiedlicher Mahlregime miteinander verglichen werden. Bei der Mehrzahl der trockenen Prozesse liegt diese im Bereich zwischen 0,6 und 0,9, meist bei 0,75, da sich genau in diesem Fall ein Maximum an zugeführter Energie in Zerkleinerungsenergie umsetzen lässt.

Bei der Nassmahlung ist die Reibung in der Füllung geringer, der Schlupf zwischen den Kugelschichten somit höher. Daher erfolgt der Abwurf der inneren Kugeln früher und die Abrollfläche verläuft flacher. In Fall der Nassmahlung mit glatter Panzerung, wie sie in den Labormühlen für diese Arbeit eingesetzt wurden, ist ein Zentrifugieren erst oberhalb einer relativen Drehzahl von 1 zu erwarten [1]. Das bedeutet, dass auch bei Drehzahlen über der theoretischen kritischen noch effektiv gemahlen werden kann.

Bei einer Nassmahlung kann es bei kleiner äußerer Reibung außerdem zu einer Schwingbewegung der Füllung kommen, vor allem bei geringen Mahlkörperfüllungsgraden. Das geschieht, wenn die Füllung als Ganzes periodisch abrutscht. Dies ist aus zwei Gründen zu vermeiden: Erstens wird die Mahlung ineffektiv, da es keine Relativbewegung zwischen den Mahlkörpern gibt, und zweitens gefährdet diese Betriebsweise die Arbeitsaggregate durch hohe mechanische Beanspruchungen [1, 92].

Der Mahlköperfullungsgrad φ_{MK} gibt an, welcher Anteil des Mahlraumvolumens V_{MR} vom Schüttvolumen der Kugeln V_{MK} eingenommen wird und lässt sich bei Kenntnis der Schüttungsporosität der Mahlkörper auch mit deren Masse m_{MK} und Dichte ρ_{MK} errechnen:

$$\varphi_{\mathrm{MK}} = \frac{V_{\mathrm{MK}}}{V_{\mathrm{MR}}} = \frac{m_{\mathrm{MK}}}{(1-\varepsilon_{\mathrm{MK}}) \cdot \rho_{\mathrm{MK}} \cdot V_{\mathrm{MR}}} \tag{11}$$

Bei der Nassmahlung wird zudem der Suspensionsfüllungsgrad φ_{Susp} zur Mühlenberechnung benötigt. Er gibt an, welcher Anteil des Lückenvolumens der Mahlkörperschüttung von der Suspension gefüllt ist.

$$\varphi_{\text{Susp.}} = \frac{V_{\text{Susp.}}}{\varepsilon_{\text{MK}}\, V_{\text{MR}}} = \frac{(1-\varepsilon_{\text{MK}})}{\varepsilon_{\text{MK}}} \cdot \frac{\rho_{MK}\, V_{\text{Susp.}}}{m_{\text{MK}}} \tag{12}$$

Leistungsbedarf / spezifisch Arbeit

Bei Kenntnis aller relevanten physikalischen Größen lässt sich der Leistungsbedarf für Kugelmühlen nach Formel (13) berechnen.

$$P = E_{\text{P}} \cdot\ g^{1,5}\ \cdot \rho_{\text{MK}}\ \cdot L \cdot D^{2,5} \tag{13}$$

In E_P sind dabei die Einflüsse der Schüttungsporosität der Mahlkörper, des Verhältnisses von Mahlgut (m_{MG})- und Mahlkörpermasse, der Mahlkörperfüllungsgrad sowie die Schwerpunktverschiebung von der senkrechten Symmetrieachse *s* bezogen auf den lichten Durchmesser zusammengefasst.

$$E_{\text{P}} = \frac{\pi}{4} \cdot \sqrt{2}\ \cdot (1-\varepsilon_{\text{MK}}) \cdot \left(1 + \frac{m_{\text{MG}}}{m_{\text{MK}}}\right) \cdot \varphi_{\text{MK}} \cdot \frac{s}{D} \tag{14}$$

Im Fall einer Nassmahlung ist die Mahlgutmasse durch die Suspensionsmasse zu ersetzen.

Oft sind nicht alle notwendigen Daten für eine Berechnung zugänglich, vor allem die Quantifizierung des Schwerpunktes der Füllung ist nahezu unmöglich. Für solche Fälle gibt es einige empirische Modelle, um den Leistungsbedarf für die Mahlung in Kugelmühlen im Kaskadenbetreib zu berechnen. Diese Modelle arbeiten i.d.R. mit einer Reihe von Anpassungsfaktoren, um nicht zugängliche physikalische Größen auszudrücken. Die Auswahl des jeweiligen Modells hängt davon ab, welche Messwerte zur Verfügung stehen.

In dem in dieser Arbeit behandelten Fall kann mit dem Modell nach Rose und Sullivan [92] gearbeitet werden, das auch Schäfer in Ihrer Dissertationsschrift [93] für die gleiche Art der Mahlung verwendet. Dabei kann der Leistungsbedarf P_{RS} nach Gleichung (15) berechnet werden

$$P_{\text{RS}} = \left(1 + 0{,}4 \cdot \frac{\rho_{\text{MG}}}{\rho_{\text{MK}}}\right) \cdot L \cdot D^4 \cdot \psi^{-2} \cdot n^3 \cdot \lambda\ \cdot \Phi(\varphi_{\text{MK}}) \tag{15}$$

Hier entspricht ρ_{MG} der Mahlgutdichte, *L* der Länge und *D* dem Durchmesser der Mühle. Der Faktor λ berücksichtigt die Mitnahmen der Füllung durch die Panzerung der Mühle und beträgt für glatte Mühlen 3,66 (3,13 bei Hubleisten). Die Funktion $\Phi(\varphi_{MK})$ steht für den Einfluss des Mahlkörperfüllgrades auf die Zerkleinerungsleistung.

In Abb. 28 ist der typische Verlauf dieser Kurve, wie er in vielen Arbeiten nachgewiesen wurde, dargestellt.

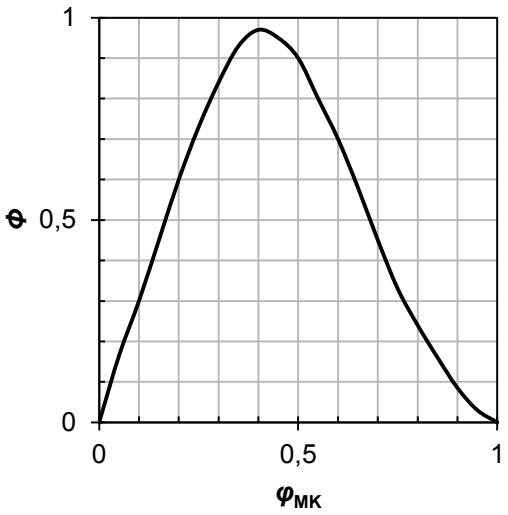


Abb. 28: Der Einfluss des Mahlkörperfüllungsgrades auf den Korrekturfaktor *Φ*, schematisch nach [92]

Bei einer vollständig mit Mahlkörpern gefüllten oder leeren Mühle wird damit der Leistungseintrag gleich null. Die Gültigkeit der Formel beschränkt sich auf folgende Verhältnisse: $\psi \leq 0{,}8$; $D/d_{MK} \geq 20{,}$; $D/x_{MG} \geq 300$. Hierbei sind d_{MK} der Mahlkörperdurchmesser und x_{MG} die Partikelgröße des Aufgabegutes.

Aus diesem Leistungsbedarf, der Mahlgutmasse sowie dessen Verweilzeit in der Mühle t_{KM}, lässt sich nach (15) der spezifische Arbeitsbedarf W einer Mahlung berechnen

$$W = \frac{P_{RS} \cdot t_{KM}}{m_{MG}} \tag{16}$$

5 Material

Im Folgenden werden die zur Versuchsdurchführung standardmäßig eingesetzten Materialien, ggf. unter Angabe des Herstellers, detailliert vorgestellt. Materialien, die nur in speziellen Fällen eingesetzt werden, werden in den entsprechenden Kapiteln kurz vorgestellt.

5.1 Cellulosen

Zur Herstellung der Fasersuspension, die später in der Blattbildung eingesetzt wird, werden drei unterschiedliche Typen von Cellulose eingesetzt. Es handelt sich dabei um

1. hochreine Cellulose aus Buchenholz, die im Sulfitverfahren gewonnen und anschließend zu Platten verpresst wird,
2. hochreine Pulvercellulose aus Buchenholz, die im Sulfitverfahren gewonnen und anschließend wie in 3.2.1 beschrieben aufbereitet wird und
3. Nanofibrillierte Cellulose (vgl.3.2.3).

5.1.1 Buchen-Sulfit-Zellstoff, Fa. Sappi Fine Paper Europe

Bei der eingesetzten Cellulose handelt es sich um den Typ ECOFIBERCELL STO [94]. Abb. 29 zeigt eine Aufnahme des eingesetzten Materials in der Lieferform:

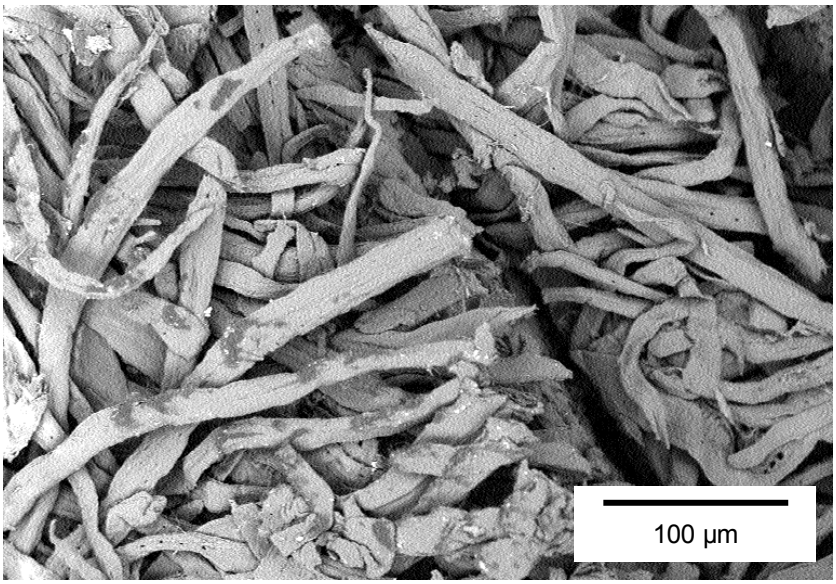


Abb. 29: Hochreine Buchen-Sulfit-Cellulose, zur Platte verpresst, REM-Aufanhme

Die hochreine Buchen-Sulfit-Cellulose besteht im Wesentlichen aus den ursprünglichen Libriformfasern und bildet mit einer Faserlänge von bis zu 1.300 µm die Grundgerüstsubstanz der Tiefenfilterschichten. Buchen-Sulfit-Cellulose besitzt eine

negative Oberflächenladung, die spezifische Ladungsmenge liegt bei etwa -7,3 µeq/g (vgl. Kapitel17.1).

Selbst in gepresster Form wird das hohe Aspektverhältnis der Fasern, vor allem im Vergleich zur unten gezeigten Pulvercellulose (Abb. 30), deutlich.

5.1.2 VITACEL L90, Fa. Rettenmaier und Söhne GmbH und Co KG

VITACEL L90 ist eine gereinigte und trocken zerkleinerte Pulvercellulose, die aus hochreiner Cellulose hergestellt und als Filterhilfsmittel eingesetzt wird. Da VITACEL L90 die Anforderungen für Pulvercellulose nach Food Chemical Codex IV erfüllt bzw. übertrifft, ist ein Einsatz für die Herstellung von Filterschichten problemlos möglich. Der Ausgangsstoff zur Herstellung dieses Fasertyps ist Buchen-Sulfit-Zellstoff, der als geruchs- und geschmacksneutral eingestuft ist. Zunächst erfolgt beim Hersteller eine trockene Vorzerkleinerung. Das entstehende Produkt wird anschließend sukzessive gekürzt. Dieser Vorgang erfolgt in einer Kaskade aus Mühlen und Klassierapparaten (Sichter oder Siebe). Dabei wird jeweils nur eine geeignete Fraktion für die weiteren Prozessschritte verarbeitet. Aus den unterschiedlichen Fraktionen entsteht somit ein breites Produktportfolio für unterschiedliche Anwendungen, wozu auch VITACEL L90 gehört. Über die Bauarten und mechanischen Beanspruchungen innerhalb der Mühlen stehen keine Informationen zur Verfügung [95–97].

Abb. 30 zeigt eine REM-Aufnahme von VITACEL L90.

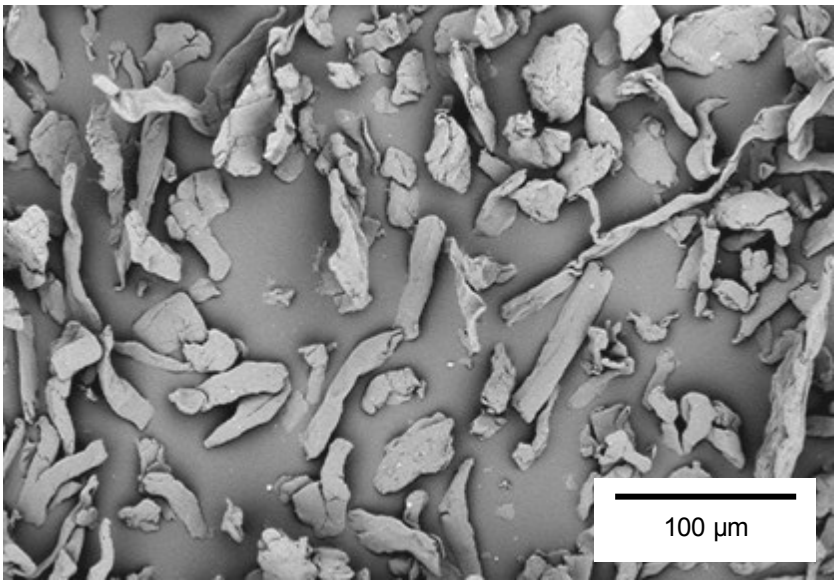


Abb. 30: VITACEL L90, REM-Aufnahme

Es wird deutlich, dass die Fasern in einer breiten Längenverteilung vorliegen. Die längsten Faserabschnitte messen über 200 µm, die kürzesten liegen im Bereich um

10 µm. Durch die intensive Beanspruchung sind teilweise bereits Bündel von Elementarfibrillen freigelegt. Neben getreckten Fasern sind auch Faserknäuel sichtbar. In Abb. 31 sind beide Morphologien vergrößert dargestellt.

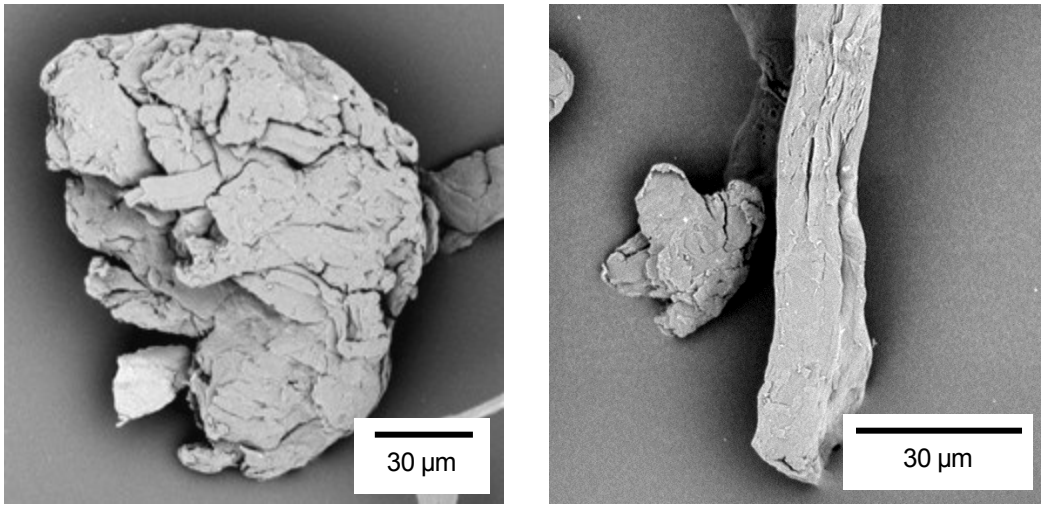


Abb. 31: VITACEL L90, REM-Aufnahmen eines Faserknäuel (links) und einer gestreckten Faser (rechts)

Die Faserknäuel (links) entstehen bei der Herstellung des Ausgangsmaterials und bestehen aus einem oder mehreren Faserabschnitten. Es ist davon auszugehen, dass sich die Knäuel in Suspension durch die Dispergierwirkung entfalten und somit als getreckte Fasern bei der Blattbildung vorliegen. Im rechten Teil der Abbildung lässt sich ein Faserdurchmesser zwischen 13 und 19 µm bestimmen, der damit im Bereich der Literaturangeben zu Holz-Cellulosen liegt [30].

Abb. 32 zeigt die mittels Laserbeugung für diese Cellulose bestimmte Partikelgrößenverteilung. Aus der Verteilung ergeben sich ein Medianwert von 70 µm und eine spezifische Oberfläche von 0,13 m²/g. Die durchschnittliche Faserlänge liegt nach Herstellerangaben bei 50 µm (Luftstrahlsieb), die Faserdicke bei 15 µm [96]. Damit kann eine gute Übereinstimmung beider Messmethoden festgestellt werden.

Die Messung von faserigem Material mittels Laserbeugung aufgrund des verwendeten Messprinzips ist prinzipiell unzulässig: Diese Messmethode beruht auf der Beugung des Laserlichts, die bei der Wechselwirkung den Partikeln hervorgerufen. Diese Beugung lässt sich mathematisch mit der Fraunhofer- oder der Mie-Theorie beschreiben. Die Grundlage der Berechnung ist dabei ein einzelnes sphärisches Partikel, das zu einem Beugungsmuster mit der typischen Ringstruktur führt. Theoretisch gelten die erhaltenen Werte daher nur für ideal runde Partikel [1, 98].

Da es sich bei VITACEL L90 aber um extrem gekürzte Fasern mit Aspektverhältnissen, die größtenteils im Bereich unter 3 liegen, handelt, kann die Analyse hier trotzdem zur Abschätzung der Größen aufgeführt werden.

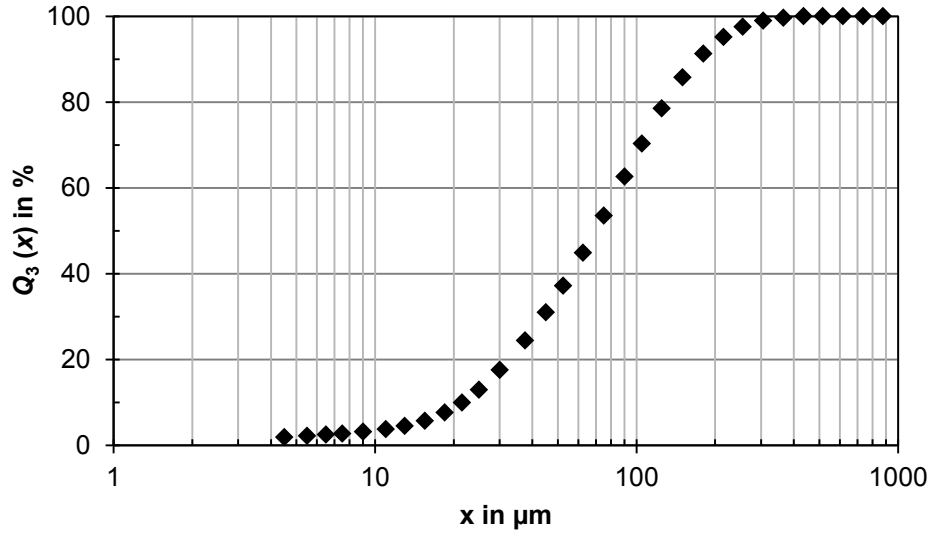


Abb. 32: Partikelgrößenverteilung von VITACEL L90, gemessen mit Laserbeugung im HELOS (H0735) & QUIXEL-R4: 0.5/1.8...350 µm, Fa. Sympatec, in Wasser.

VITACEL L90 besitzt ebenfalls eine negative Oberflächenladung von etwa -6,4 µeq/g (vgl. Kapitel 17.1) und weicht damit nicht signifikant von der von Buchen-Sulfit-Cellulose ab.

In den Tiefenfilterschichten erhöht diese gekürzte Cellulose im Wesentlichen die Festigkeit und hat einen Einfluss auf den Durchströmungswiderstand.

5.1.3 Nanofibrillierte Cellulose

Der dritte eingesetzte Zellstofftyp ist eine nanofibrillierte Cellulose, die ebenfalls von der Fa. Rettenmaier und Söhne GmbH und Co. KG zur Verfügung gestellt wird Zur Abschätzung der Dimensionen dieser Fasern sind in Abb. 33 zwei REM-Aufnahmen einer der eingesetzten Fasern dargestellt, die vom Hersteller zur Verfügung gestellt wurden.

Im linken Teil der Abbildung ist ein Bild von sprühgetrockneter NFC dargestellt. Durch die Trocknung legen sich freigelegte Fibrillen zu großen Teilen wieder an die Fasern an oder bilden zusammen mit anderen gröbere Strukturen. Im Vergleich zu den in Abb. 30 gezeigten gekürzten Fasern wird trotzdem deutlich, dass dieser Fasertyp einen wesentlich größeren Anteil an Fibrillen aufweist und die Faserenden stark gesplissen sind.

Gut zu erkennen sind zudem die teilweise noch sehr langen Faserstücke (Bildmitte). Im rechten Teil der Abbildung, der eine in Suspension präparierte Probe zeigt, sind deutlich die einzelnen Fibrillen zu sehen. Dabei sind die hohen Aspektverhältnisse bei unterschiedlichen Faserdurchmessern sichtbar. Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, liegen die Fasern als reine bzw. Bündel einiger Elemtentarfibrillen vor.

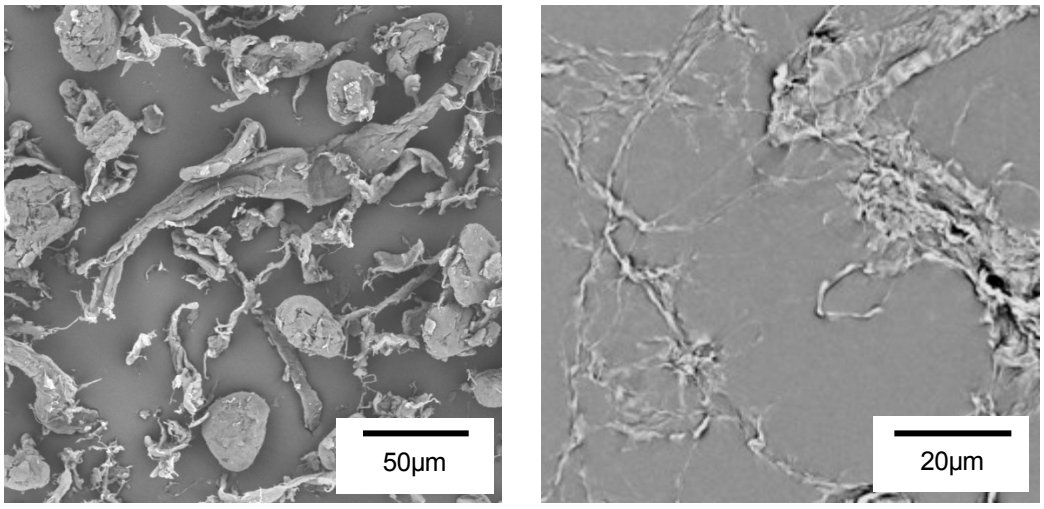


Abb. 33: Nanofibrillierte Cellulose, REM-Aufnahmen. Links: sprühgetrocknetes Pulver; rechts: Faserpaste

Auch bei dieser Cellulose wird ein negatives Oberflächenpotential bestimmt, das allerdings mit -28,7 µeq/g (vgl. Kapitel 17.1) deutlich höher liegt als das der beiden hochreinen Cellulosen. Dieser Effekt ist der Zugabe von Essigsäure im Herstellungsprozess von NFC geschuldet.

Die in der Arbeit eingesetzte NFC liegt in der Lieferform als Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 2 Ma.-% vor.

Durch den Einsatz dieses Fasertyps erhöht sich die Festigkeit der gebildeten Filterschichten erheblich, zusätzlich kann der Gehalt an partikulärem Füllstoff deutlich erhöht werden, wie in Kapitel 6 gezeigt wird.

5.2 Kationenaustauscher Lewatit S 2568 H

LEWATIT® S 2568 H ist ein kommerzieller Kationentauscher der Firma Lanxess. Es handelt sich um einen stark sauren, sulfonierten Ionenaustauscher auf der Basis eines quervernetzten Stryrol-Divinylbenzol-Copolymers. In der Lieferform sind die funktionellen Sulfonsäuregruppen mit Wasserstoffionen beladen, sodass die funktionelle Gruppe insgesamt in der Form $–SO_3^-H^+$ vorliegt.

Die monodispersen, porösen Harzperlen weisen eine Partikelgröße von etwa 600 µm auf und weisen Porengrößen im Bereich von 30 nm aus. Damit müssen sie zu den makroporösen Ionenaustauschern gezählt werden. Die Dichte wird mit 1,18g/cm³ angegeben. LEWATIT® S 2568 H ist über den gesamtem *p*H-Bereich einsetzbar und übersteht Temperaturen bis 120 °C unbeschadet.

Nach Herstellerangaben liegt die minimale Volumenkapazität der Lieferform bei 1,6 eq/l. Unter Berücksichtigung der Schüttdichte und der mit etwa 55 % angegeben Restfeuchte des Materials ergibt sich eine massespezifische Gesamtkapazität von 4,8 meq/g Trockensubstanz, die recht gut mit den analytisch erreichten Ergebnissen übereinstimmt (vgl. Kapitel 6.2) [99].

In Abb. 34 sind die Aufnahmen einer Harzperle sowie einer starken Vergrößerung der Oberfläche dieser dargestellt.

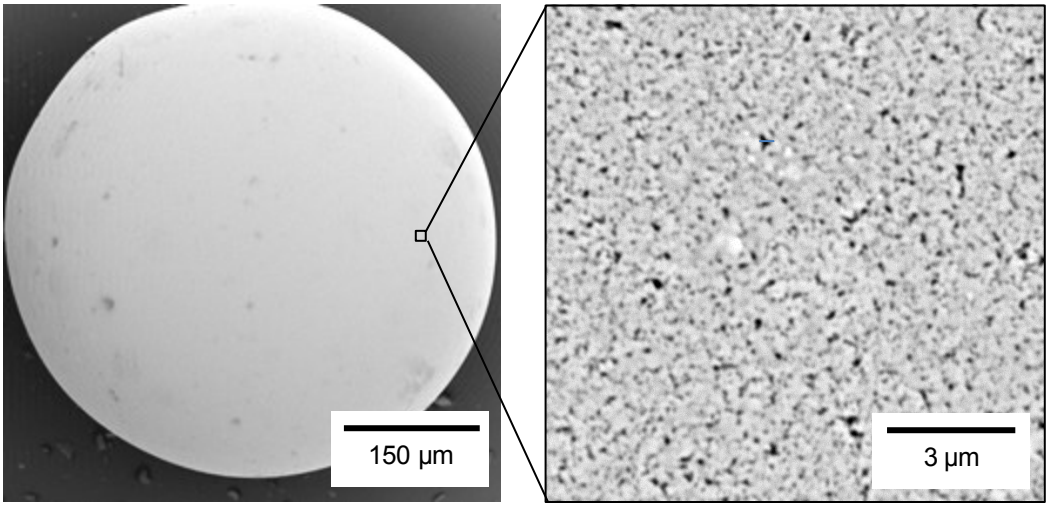


Abb. 34: REM-Aufnahme von LEWATIT® S 2568 H. Links: Harzperle; rechts: makroporöse Oberfläche der Harzperle

Die auf der linken Seite dargestellte Harzperle hat einen Durchmesser von etwa 550 µm, liegt aber aufgrund der Probenpräparation in trockenen Zustand vor. Auf der rechten Seite sind die feinen Poren des Harzes sichtbar. Anhand dieser Abbildung kann eine Porengröße im Bereich von 100 nm abgeschätzt werden. Durch die Quellung im Prozess wird auf der einen Seite die angegeben Partikelgröße von 600 µm wieder erreicht, auf der andern Seite verengen sich die Poren deutlich, sodass eine Porosität im Bereich von 30 µm entsteht.

Eine Messung der Porengrößen mittels Quecksilberporosimetrie liefert das folgende Ergebnis (Abb. 35):

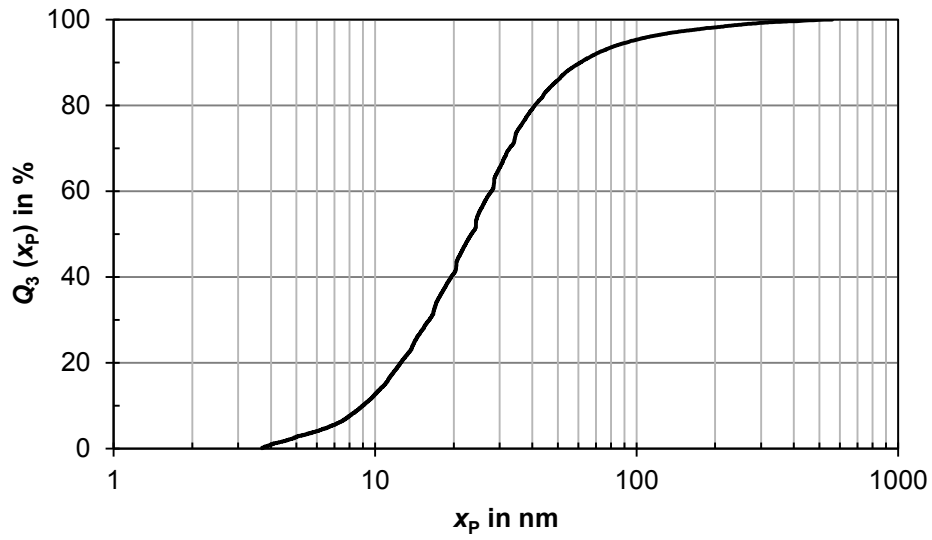


Abb. 35: Porengrößenverteilung der unbehandelten Harzperlen

90% des Porenvolumens haben Porengrößen in einem Bereich zwischen 7 und 97 nm. Der Medianwert der Porengrößenverteilung beträgt 23 nm. Damit entsprechen die Poren des verwendeten Harzes in ihrer Größenordnung den in der Literatur beschriebenen Werten für makroporöse Ionenaustauscher (vgl. Kapitel 3.5.1), das Harz wird im Folgenden als solcher behandelt. Die Rohdaten der Messung sind in Kapitel 17.2 aufgeführt. Die Porosität der Kationenaustauscher beträgt 30,6%.

5.3 Weitere

Hier werden die relevanten chemischen und physikalischen Eigenschaften von Titandioixid, Natronlauge und Lysozym Zusammengefasst.

5.3.1 Titandioxid

Titan kann unterschiedliche stabile Oxide bilden. Titandioxid ist das Oxid des vierwertigen Titans mit der Formel TiO_2. In der Natur findet man drei stabile Titandioxidphasen: Rutil, Anatas und Brookit. Die Umwandlung von Brookit/Anatas in Rutil bei erhöhten Temperaturen ist jedoch nicht reversibel, somit ist Rutil die unter Normalbedingungen am häufigsten vorkommende Form des Titandioxids [100]. In dieser Arbeit wird eben diese Form von Titandioxid als Modellverunreinigung für Filtrationsversuche eingesetzt. Weitere Informationen zur Kristallstruktur und den Eigenschaften des Materials finden sich in [101].

Titandioxid hat als Weißpigment ein weites Einsatzgebiet, daher werden weltweit pro Jahr vier bis fünf Millionen Tonnen produziert [102]. Die Absorption von sichtbarem Licht macht man sich bei der Quantifizierung von Titandioxid in Suspensionen zu

Nutze. Durch die Messung der Absorption im UV/VIS-Spektrometer lässt sich der Gehalt an Titandioxid einer an sich klaren Flüssigkeit innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen sehr gut bestimmen.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Material wird mit einer Dichte von 4,1 g/cm³ angeben [103]. In Abb. 36 ist die mittels dynamischer Lichtstreuung gemessene Partikelgrößenverteilung angegeben.

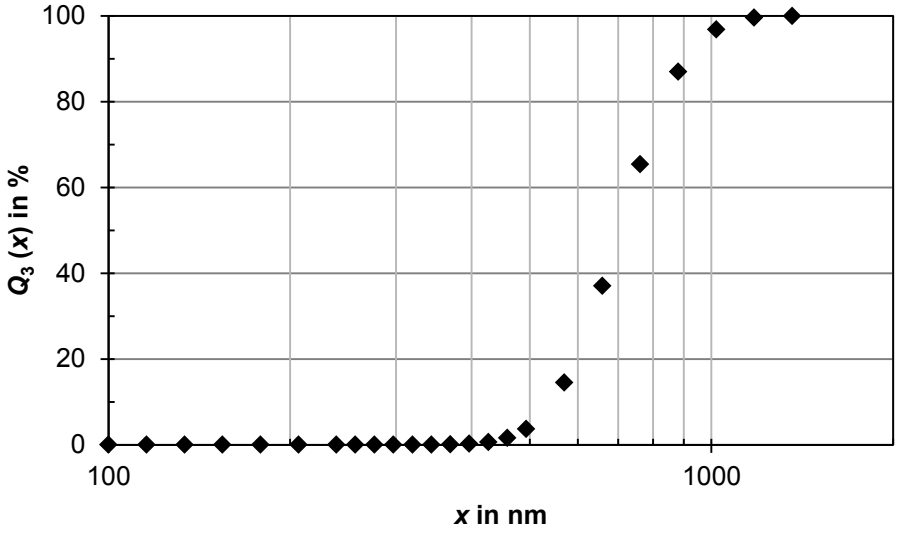


Abb. 36: Partikelgrößenverteilung von Titandioxid, gemessen mit dynamischer Lichtstreuung im NANOPHOX (0155 P): Kreuzkorrelation, Fa. Sympatec in 2%iger PVP-Lösung.

Die Partikelgröße des Titandioxids liegt in einem Bereich zwischen 400 und 1.000 nm. Aus der Messung ergibt sich ein Medianwert von 704 nm.

5.3.2 Natronlauge

Natronlauge ist die in Wasser gelöste Form von Natriumhydroxid (NaOH). Die Konzentration *C* kann leicht anhand des *p*H-Wertes ermittel werden. Die Berechnung erfolgt anhand folgender Formel:

$$C_{\mathrm{NaOH}} = 10^{-(14-p\mathrm{H})} \tag{17}$$

Die errechnete Konzentration hat die Einheit mol/l.

Zur Herstellung der verwendeten Natronlauge werden Natrium-Hydroxid-Plätzchen in deionisiertem Wasser gelöst. Die Einstellung der Konzentration erfolgt anhand einer *p*H-Wert-Messung bis zum gewünschten Wert.

5.3.3 Lysozym

Lysozyme sind Enzyme und gehören damit zu den Proteinen, aus Aminosäuren zusammengesetzten Biopolymeren. Lysozym (auch Muramidase) hydrolysiert β-1,4-glykosidische Bindungen zwischen N-Acetylmuraminsäure- (NAM) und N-Acetylglucosaminresten (NAG) in Peptidoglykanen, aus Zuckerderivaten und Peptiden aufgebauten Makromolekülen.

Lysozym kommt als Teil des Immunsystems von Menschen und Tieren vor und kann außerdem in Pflanzen, Pilzen, Bakterien und bei Bakteriophagen gefunden werden. Lysozyme sind ubiquitäre Enzyme. Die größte Bedeutung in wissenschaftlichen Arbeiten haben jedoch Lysozyme aus dem Eiweiß von Vögeln, darunter vor allem Hühnereiweiß (chickentype , c -Typ) und Gänseeiweiß (g -Typ) [104].

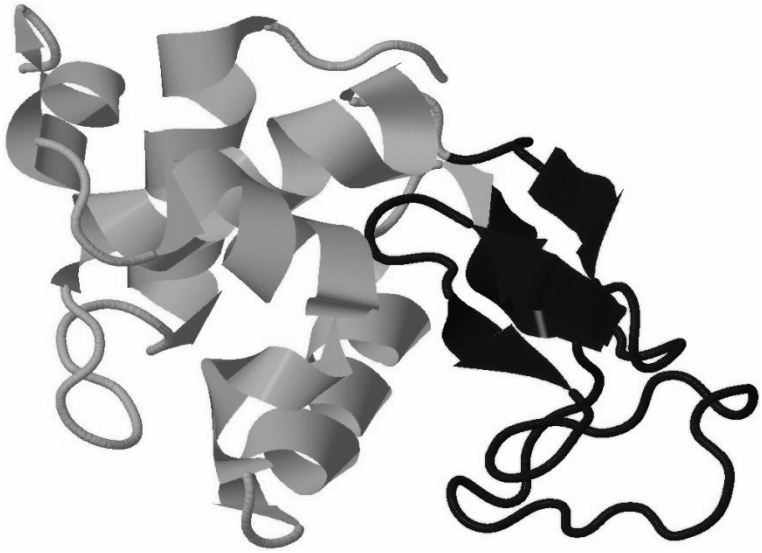


Abb. 37: Räumlicher Aufbau eines Lysoym-Moleküls (aus [105])

Das in dieser Arbeit eingesetzte Enzym ist Lysozym aus Hühnereiweiß, hergestellt von Sigma-Aldrich und unter der Bezeichnung Fluka 62971 vertrieben. Es handelt sich um kristallines Pulver mit einer spezifischen molaren Masse von etwa 70000 U/mg. Die molare Masse eines Einzelproteins wird mit 14,3 kDa angegeben [106].

Alle Lysozymlösungen werden in einem 0,25 molaren Natriumdiphosphat/ Dinatriumphosphat-Puffer bei einem *p*H-Wert von 7 hergestellt.

6 Herstellung und Analyse funktionalisierter Tiefenfilterschichten

Die eingesetzten Edukte sowie die Zwischen- und das Endprodukt mit den einzelnen Schritten der Schichtenherstellung sind in Abb. 38 schematisch dargestellt.

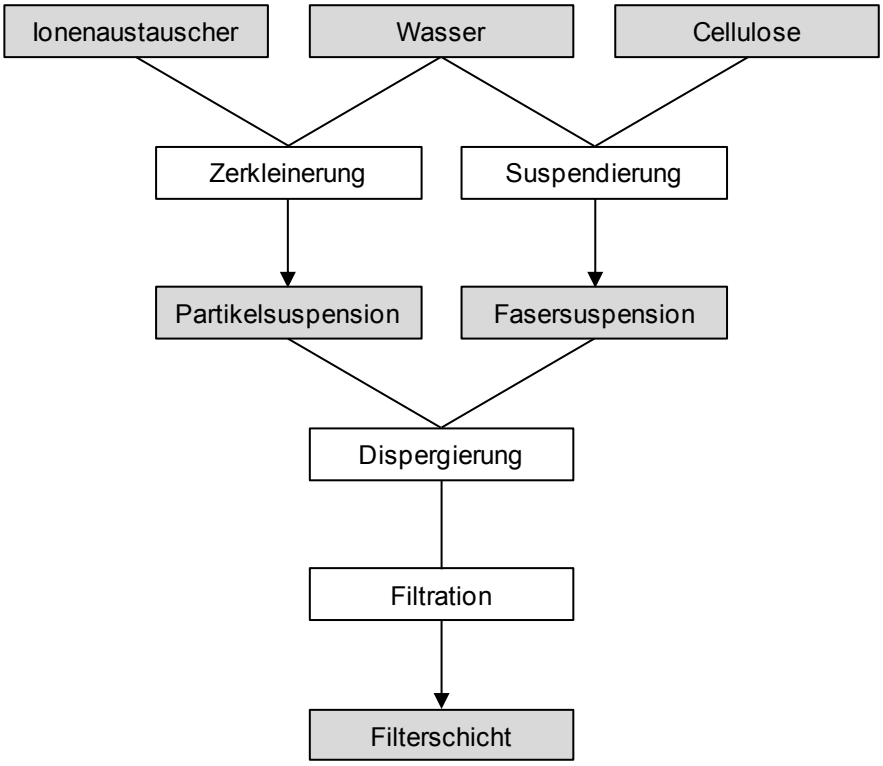


Abb. 38: Verfahrenstechnisches Prozessfließbild der Schichtenherstellung

Auf jeder Ebene werden der Stoffe bzw. Produkte umfassend analysiert und charakterisiert, wie im folgenden Kapitel erläutert.

6.1 Analytik der Ionenaustauscher und Tiefenfilterschichten

Für die Kationenaustauscher in Lieferform und als zerkleinerte Partikel wird die gleiche Analytik zur Bestimmung der Kapazität und Kinetik eingesetzt. Diese Methode zur Kapazitätsbestimmung wird auch zur Beurteilung der hergestellten Schichten benutzt.

6.1.1 Ionenaustauscherkapazität und -masseanteil

Die Austauscherkapazität wird in Anlehnung an die DIN-Norm 54403 bestimmt. Dabei wird aus einem definierten Volumen an Ionenaustauscher eine permeable Schüttung hergestellt, die zunächst in die H^+-Form gebracht und dann im Überschuss von einer Natriumchloridlösung durchströmt wird. Beim Austausch von Natrium- gegen Wasserstoffionen entsteht Salzsäure, deren Gehalt anschließend im Permeat durch

Titration mit Natriumhydroxidlösung unter Anwendung eines Farbindikators bestimmt wird [59].

Modifizierte Titration

Mit zerkleinerten Ionenaustauschern, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, ist die Herstellung einer permeablen Schüttung, die ohne Materialverlust in akzeptabler Zeit durchströmt werden kann, nicht umsetzbar. Daher wurde in Vorversuchen eine direkte Titrationsmethode entwickelt. Hierbei wird eine definierte Masse an Ionenaustauscher (1 g) in eine wässrige Suspension gebracht, welche mit 20 ml 0,1 M Natronlauge im Überschuss versetzt und für mindestens 12 Stunden gerührt wird, sodass sich ein Gleichgewicht der Natriumaufnahme einstellt. Anschließend wird Salzsäure gleicher Konzentration zu titriert und dabei der *p*H-Wert gemessen. Die entsprechende Versuchsvorschrift findet sich im Anhang in Kapitel 17.5.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den Herstellerangaben zeigt eine recht gute Übereinstimmung. Im ersten Fall wird eine Kapazität in Bereich von 4,6 meq/g bestimmt, im zweiten von 4,8 meq/g. Zur Absicherung wurde eine Elementaranalyse des Ausgangsmaterials durchgeführt, die eine mittlere Kapazität von 4,4 meq/g ergibt, wie in Kapitel 17.3 dargestellt ist. Da die direkte Titration eine gute Reproduzierbarkeit bietet und zudem auch für die Analyse der Tiefenfilterschichten einsetzbar ist, wurden alle in dieser Arbeit dargestellten Gesamtkapazitäten so bestimmt.

Die Tiefenfilterschichten werden vor der Analyse trocken zerkleinert und eine repräsentative Probe des Materials verwendet. In Abb. 39 ist beispielhaft die Titrationskurve eine Tiefenfilterschicht dargestellt:

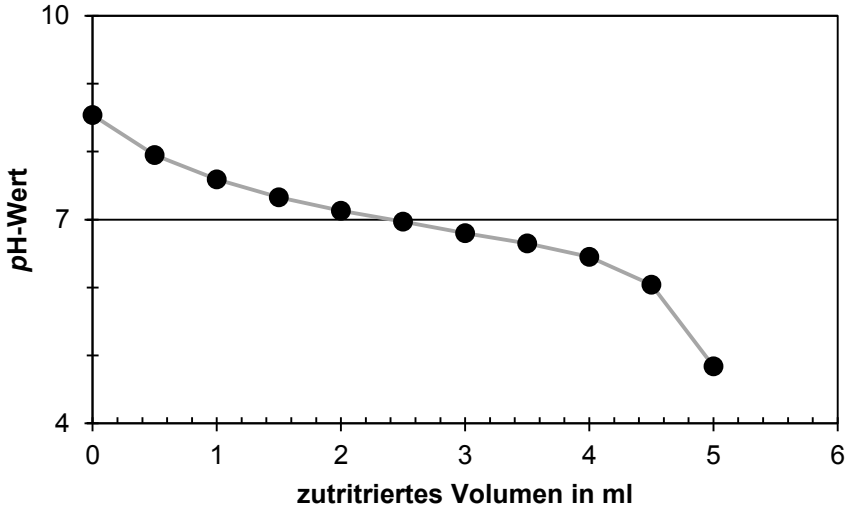


Abb. 39: Titrationskurve zur Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität einer Filterschicht

Der Schnittpunkt mit der Linie bei einem *p*H-Wert von 7 wird durch Ablesen bestimmt und das zugehörige Volumen V_{HCL} zur Berechnung der Kapazität nach Formel **(18**) herangezogen, wobei *M* für die jeweilige Stoffmengenkonzentration steht und $m_{Einwaage}$ die zur Analyse eingesetzte Masse an Ionenaustauscherer bzw. Tiefenfilterschicht bezeichnet.

$$q = \frac{(V_{\mathrm{NaOH}} \cdot M_{\mathrm{NaOH}} - V_{\mathrm{HCl}} \cdot M_{\mathrm{HCl}})}{m_{\mathrm{Einwaage}}} \tag{18}$$

Damit ergibt sich für das in Abb. 39 gezeigte Beispiel bei einer Einwaage von 1,00 g eine Kapazität *q* von 1,75 meq/g.

Masseanteil an Ionenaustauscher

Durch die identische Methode zur Kapazitätsbestimmung ist es möglich, den Masseanteil an Kationenaustauscher in einer Filterschicht aus den Titrationsergebnissen zu berechnen. Dazu wird die Kapazität einer Schicht durch die Kapazität der reinen Kationenaustauscher dividiert:

$$a = \frac{q_{\mathrm{TFS}}}{q_{\mathrm{CEX}}} \tag{19}$$

Das ist möglich, weil sich für reine Cellulose-Schichten im Rahmen der Messgenauigkeit eine Kapazität von null bestimmen lässt, d.h. die gleiche Stoffmenge an Salzsäure zutitriert werden muss, wie an Natriumhydroxid zugegeben wurde.

Methode zur Abschätzung der Kinetik

Um die Austauschkinetik der Ionenaustauscher in Abhängigkeit der aus der Mahlung resultierenden Partikelgröße vergleichen zu können, wird für einige Versuche ein weiteres Titrationsverfahren angewendet. Dazu wird eine Masse von 0,5 g Ionenaustauscher in eine wässrige Suspension gebracht und direkt mit Natronlauge titriert. Dabei erfolgt die Zugabe der Natronlauge schrittweise in vergleichsweise großen Mengen von zunächst 20 ml und dann zweimal je 10 ml. Zwischen den einzelnen Zudosierungen liegen jeweils 5 min, in denen der *p*H-Wert-Verlauf in Zeitabständen von 5 Sekunden aufgenommen wird.

In Abb. 40 sind beispielhaft die Titrationskurve eines zerkleinerten Ionenaustauschers (schwarz) und das zugehörige Volumen an Natronlauge (grau) dargestellt.

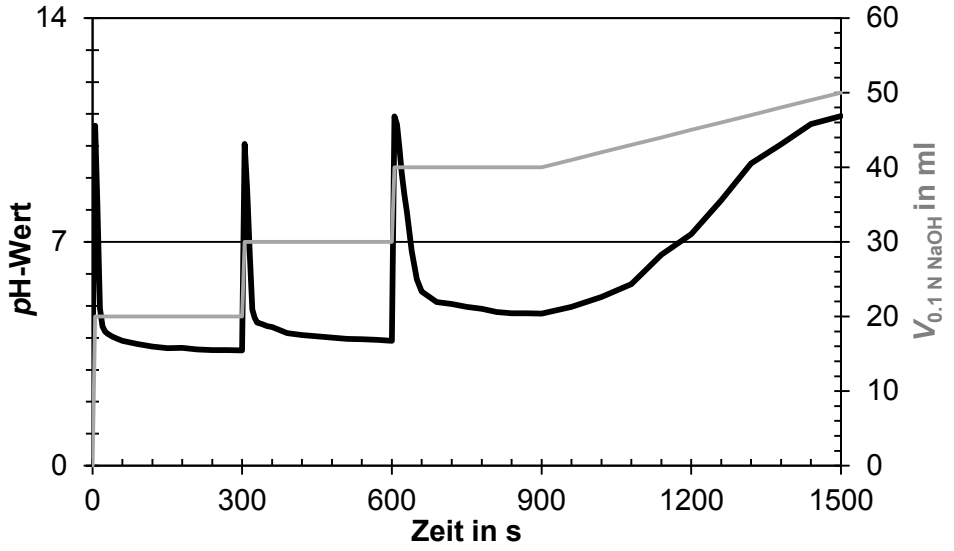


Abb. 40: Titration zur Abschätzung der Austauschkinetik eines zerkleinerten Ionenaustauschers

Nach jeder Zugabe steigt der *p*H-Wert zunächst sprunghaft an, um dann, bedingt durch den ablaufenden Ionenaustausch, langsam wieder zu sinken. Die Geschwindigkeit, mit der der *p*H-Wert sinkt, kann als Maß für die zu erwartende Austauschkinetik im Prozess herangezogen werden.

Anschließend kann die Gesamtkapazität durch eine langsame Titration in kleinen Schritten bestimmt werden. Die Ergebnisse unterliegen im Vergleich zur oben beschriebenen Methode jedoch größeren Schwankungen, besonders für Ionenaustauscher mit geringer Austauschgeschwindigkeit langsamer Kinetik.

Zur leichteren Vergleichbarkeit der erzielten Werte wird die Kinetik-Kennzahl *Γ* eingeführt. Sie ergibt sich aus der Summe der maximalen und minimalen *p*H-Werte nach jeder der drei Zudosierungen von Natriumhydroxid.

$$\Gamma = \sum_{i=1}^{3} (p\mathrm{H}_{\mathrm{max,i}} + p\mathrm{H}_{\mathrm{min,i}}) \qquad (20)$$

Dies entspricht dem ersten Messwert nach einem Titrationsschritt und dem letzten vor der nachfolgenden Dosierung. Der Vergleich unterschiedlich großer Ionenaustauscher hat gezeigt, dass neben den Maximalwerten auch das *p*H-Niveau 5 min nach der Zugabe stark von der Partikelgröße abhängt. In der Kinetik-Kennzahl wird somit berücksichtig, wie schnell ein Ionenaustauscher bei einem großen Konzentrationsgradienten arbeitet (nach der Zugabe) und wie schnell der Umsatz bei geringren Gardienten (nach 5 Minuten) ist. Durch diese Bestimmung an drei Punkten

mit zunehmender Beladung wird zusätzlich der Effekt sinkender verfügbarer Kapazität in den Wert einbezogen.

6.2 Zerkleinerung von Kationenaustauschern

Damit die kommerziellen Kationenaustauscher in die Matrix der Filterschicht eingelagert werden können und dabei Ihre Kapazität möglichst sinnvoll ausgenutzt werden kann, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt werden:

1. eine gleichmäßige Verteilung innerhalb der Tiefenfilterschicht
2. eine möglichst hohe Austauschgeschwindigkeit

Durch die Zerkleinerung der Harzperlen wird zum einen die Erreichbarkeit der funktionellen Gruppen und damit die Kinetik verbessert [54] und zum anderen eine homogenere Verteilung bei der Herstellung der Schichten ermöglicht. Folglich muss sich die integrale Kinetik der Tiefenfilterschicht verbessern. Die Grenze der Zerkleinerung richtet sich nach der Funktionalisierung der Ionentauscher, der Polymer-Matrix und der eingesetzten Zerkleinerungsmaschine. Die Quantifizierung dieser Effekte findet sich für die heir verwendeten Funktionspartikel in der Arbeit von Schäfer [107].

Die Mindestgröße der eingesetzten Partikel richtet sich nach der Retentionsfähigkeit der Cellulosematrix bei der Herstellung der Schichten. Unterhalb einer gewissen Größe können die Kationenaustauscher nicht mehr irreversibel in die Tiefenfilterschichten eingebettet werden.

6.2.1 Eingesetzte Mühlen

Für die Herstellung der CEX-Partikel werden die in Tabelle 5 aufgeführten unterschiedlichen Mühlen getestet und die entstehenden Produkte in Abhängigkeit der Versuchsparameter analysiert.

Dabei erweist sich die Nassmahlung in einer Kugelmühle als beste Variante und wird daher im Folgenden ausführlich betrachtet. Eine Nassmahlung ist auch insofern sinnvoll, da das Produkt nass zur Herstellung der Filterschichten weiterverarbeitet werden soll. Die Daten zu den weiteren Mühlen und die damit erzielten Ergebnisse finden sich im Anhang 17.4.

Tabelle 5: Eingesetzte Zerkleinerungsverfahren

Typ	Zerkleinerung
Rotor-Schnellmühle	trocken
Scheibenschwingmühle	trocken
Topfschwingmühle	trocken
Kugelmühle	trocken und nass

Zur Untersuchung der nassen Zerkleinerung der Harzperlen wurden drei verschiedene, diskontinuierlich betriebene Porzellan-Kugelmühlen in Laborgröße mit Keramikmahlkörpern aus Zirkondioxid mit einer Dichte von 5,9 g/cm³ eingesetzt. Bei der nassen Zerkleinerung von Ionenaustauschern ist darauf zu achten, dass die eingesetzten Mühlenmaterialien, die mit dem Produkt in Kontakt kommen, keine Ionen mit dem Harz austauschen können, damit die Kapazität unbeeinflusst bleibt. Diese Voraussetzung ist bei Keramik erfüllt [91].

Tabelle 6: Eigenschaften der eingesetzten Kugelmühlen

Eigenschaft	Einheit	KM 1	KM 2	KM 3
m_{MG}	g	530	150	120
m_{MK}	Kg	5,40	1,48	1,27
D	mm	202	134	126
L	mm	200	125	120
N	min^{-1}	56	87	87
ψ		0,59	0,75	0,73

Bei allen Versuchen wurde mit Keramikmahlkörpern aus Aluminiumoxid von 8 mm Durchmesser und einem Mahlkörperfüllungsgrad von 0,5 gearbeitet. Die Mahlkörperschüttdichte beträgt 1,69 g/cm³, die Dichte des Mahlgutes beträgt 1,18 g/cm³. Alle Mahlungen wurden als Nassmahlung in deionisiertem Wasser durchgeführt.

6.2.2 Ergebnisse der Mahlung

Im ersten Schritt wird der Einfluss der Mahldauer auf die entstehende Partikelgröße untersucht. Dazu werden in den Mühlen KM 2 und KM 3 Versuche unterschiedlicher Dauer durchgeführt und im Anschluss die Partikelgrößenverteilung der Produkte bestimmt. Die Medianwerte dieser Verteilungen sind stellvertretend in Abb. 41 über der Verweilzeit in der Mühle aufgetragen.

Es wird deutlich, dass eine Zerkleinerung der kommerziellen Ionenaustauscher mit dem gewählten Verfahren möglich ist. Mit zunehmender Mahldauer sinkt für beide Mühlen die Partikelgröße der Ionenaustauscher. Versuche mit Mahldauern von 15 min lieferten weitaus gröbere Partikel, z.T. bleiben Harzperlen dabei unzerkleinert.

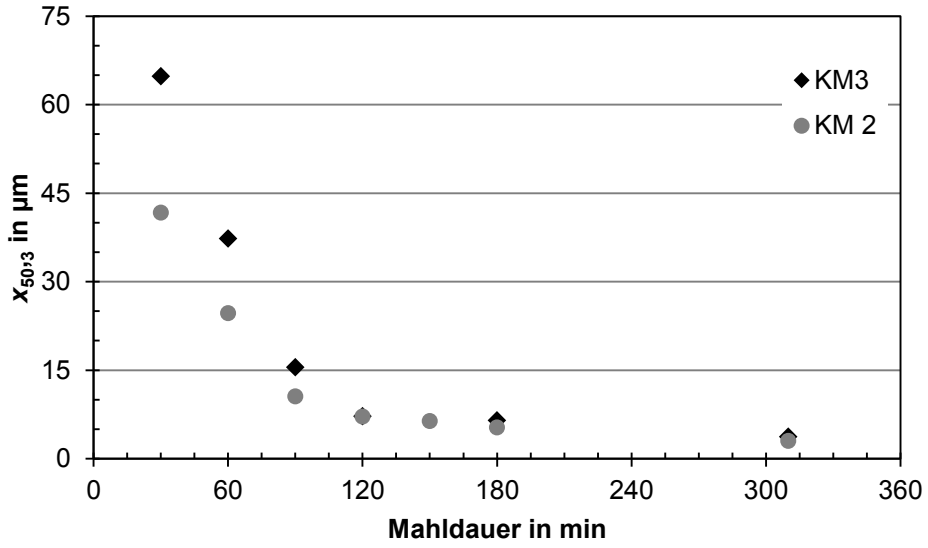


Abb. 41: Medianwerte der Partikelgrößenverteilungen unterschiedlich lange gemahlener Ionenaustauscherpartikel in zwei baugleichen Mühlen

Um eine Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit auf die größere, geometrisch ähnliche Mühle KM 1 der erzielten Ergebnisse zu erreichen, wird der spezifische Arbeitsbedarf nach Gleichung (16) berechnet und über den $x_{80,3}$-Wert der Produkte doppelt logarithmisch in Abb. 42 aufgetragen. Hierbei steht jeder Punkt für einen einzelnen Mahlversuch.

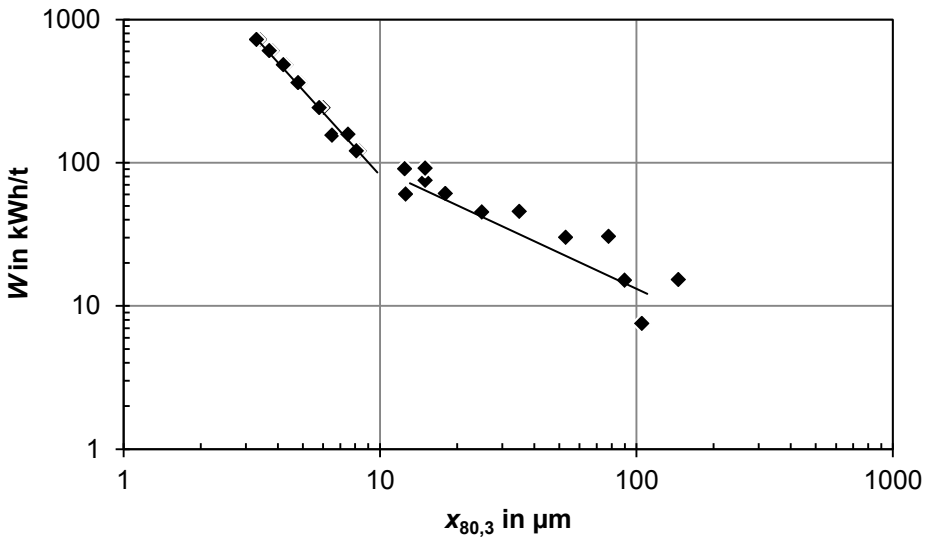


Abb. 42: Spezifischer Arbeitsbedarf in Abhängigkeit der erzielten Partikelgröße

Die Streuung der Messwerte ist für größere Partikelgrößen, d.h. kürzeren Mahldauern in den Mühlen größer. Insgesamt lässt sich das Zerkleinerung für die angewendete Nassmahlung der Ionenaustauscher in zwei Bereiche einteilen, die jeweils mit einer Geraden angenähert werden können. Damit entspricht das Zerkleinerungsergebnis grundsätzlich den in den Arbeiten von Kick, Rittinger und Bond erzielten Ergebnissen. Auch hier lässt sich feststellen, dass für kleinere Partikelgrößen die Steigung der Graden zunimmt [91].

6.2.3 Analyse der Ionenaustauscher

Um den Einfluss der Zerkleinerung auf die Ionenaustauscherkapazität und Kinetik abzuschätzen, wird zunächst eine Titration der Produkte zur Bestimmung der Gesamtkapazität nach 6.1.1 durchgeführt. Die Abhängigkeit der bestimmten Gesamtkapazität von der bei der Mahlung eingebrachten Energie ist in Abb. 43 dargestellt.

In Anbetracht der Standardabweichungen sind die Kapazitäten prinzipiell als gleich einzustufen. Das bedeutet, dass erstens die funktionellen Gruppen der Ionenaustauscher durch die Beanspruchung in der Mühle nicht beeinflusst werden und zweitens, dass die Makroporen des Harzes unverändert zugänglich sind. Zum gleichen Ergebnis kommt Schäfer bei der Untersuchung zerkleinerter Ionenaustauscher [107].

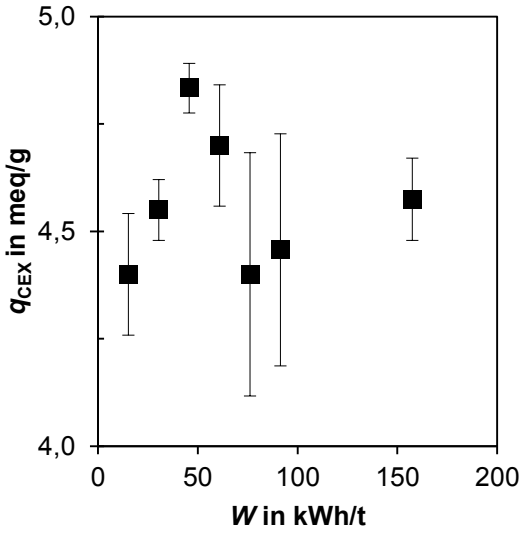


Abb. 43: Ionenaustauscherkapazität in Abhängigkeit des spez. Arbeitsbedarfes bei der Mahlung mit Standardabweichung

In Abb. 44 ist eine REM-Aufnahme des Produktes einer zweistündigen Mahlung zu sehen. Zunächst sind funktionelle Partikel unterschiedlicher Form und Größe zu erkennen. Besonders am größten Partikel in der Bildmitte lässt sich gut erkennen, dass die Poren des Harzes an den neu entstandenen Oberflächen frei zugänglich sind.

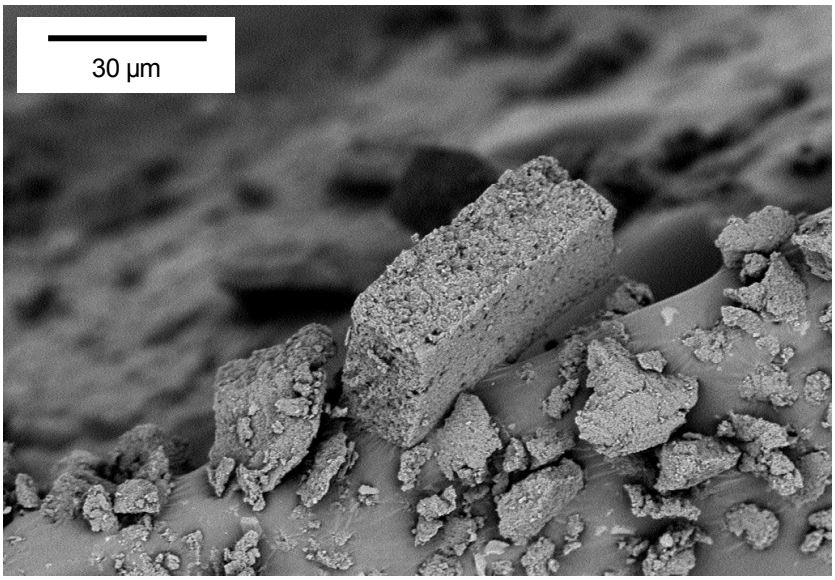


Abb. 44: Ionenaustauscherpartikel aus einer Nassmahlung mit einer Verweilzeit von 120 min in einer Kugelmühle

Das bedeutet, dass bei dieser Art der Zerkleinerung eine höhere Austauschgeschwindigkeit im Vergleich zum Ausgangsmaterial zu erwarten ist: Erstens ist eine größere spezifische Oberfläche entstanden, womit sich die Anzahl der

direkt zugänglichen funktionellen Gruppen erhöht. Zweitens werden die diffusiven Transportwege zu den funktionellen Gruppen innerhalb des Harzes verkürzt werden.

Bei den in Tabelle 5 genannten Trockenmahlungen kann es zu einem lokalen Aufschmelzen der beanspruchten Oberflächen kommen. Bei der Erstarrung des Harzes werden Poreneingänge verschlossen und die Porosität der Partikel damit unzugänglich.

Beispielhaft hierfür ist in Abb. 45 ein Partikel dargestellt, das bei der Trockenmahlung in der Rotor-Schnellmühle nach vorheriger Behandlung mit flüssigem Stickstoff entstanden ist.

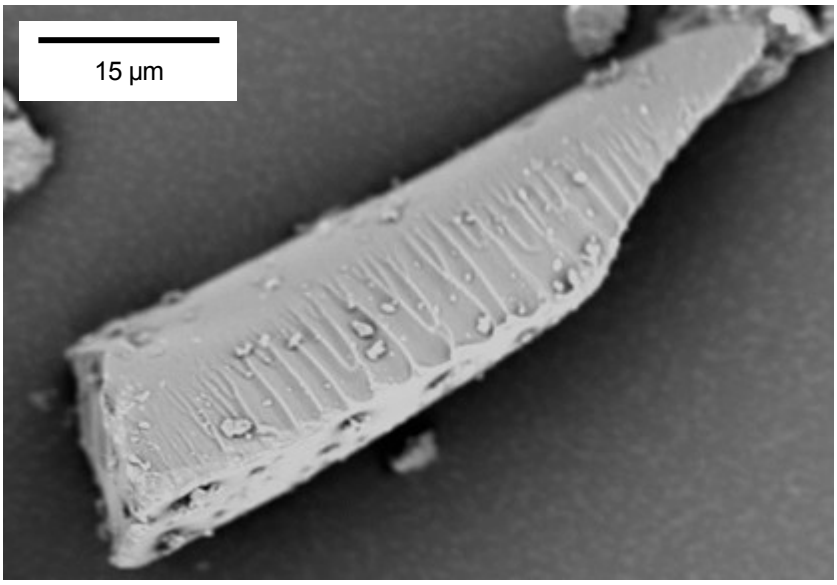


Abb. 45: Ionenaustauscherpartikel aus einer Trockenmahlung in der Rotor-Schnell-Mühle (Fritzsch)

Die Oberfläche dieses Partikel unterscheidet sich deutlich von der in Abb. 44. Dies könnte das Ergebnis einer hohen lokalen Beanspruchungsenergie sein. Da makroporöse Ionenaustauscher zudem ein vermindertes Quellvermögen besitzen (vgl. Kapitel 3.5), wird die Autauschkinetik dadurch so stark herabgesetzt, dass de facto die nutzbare Kapazität bedeutend sinkt.

Im nächsten Schritt wird eine Beurteilung der Kinetik mit der in 6.1.1 vorgestellten Methode vorgestellt. In Abb. 46 sind beispielhaft zwei Titrationskurven von Ionenaustauschern mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen dargestellt.

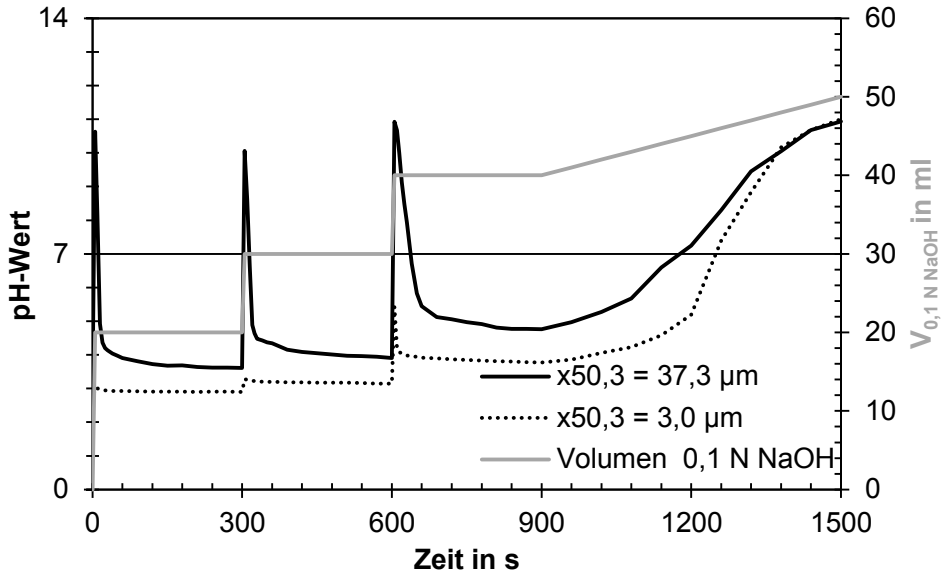


Abb. 46: Titration zur Abschätzung der Austauschkinetik von Ionenaustauschern unterschiedlicher Partikelgröße

Der gröbere Ionenaustauscher zeigt deutlich höhere *p*H-Anstiege nach jeder Zugabe von Natriumhydroxid als der feinere. Zudem sinkt der *p*H-Wert innerhalb der ersten 5 min nach der Zugabe langsamer ab und bleibt auf einem höheren Niveau. Beides deutet auf eine geringere Austauschgeschwindigkeit hin. Dieser Trend zeigt sich für alle untersuchten Ionenaustauscher. Der Zusammenhang zwischen Kinetik und Partikelgröße ist anhand der Kinetik-Kennzahl Γ in dargestellt:

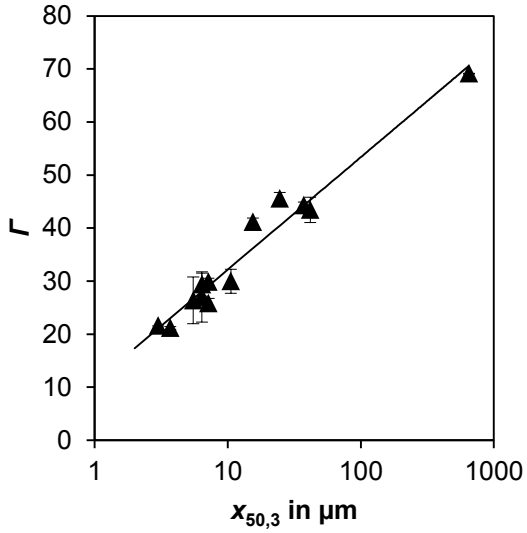


Abb. 47: Kinetik-Kennzahl Γ in Abhängigkeit der Partikelgröße mit Standardabweichung

Dabei entspricht der obere rechte Punkt den ungemahlenen Harzperlen. Die Kinetik wird mit steigender Partikelgröße schlechter. In der verwendeten logarithmischen

Darstellung ergibt insgesamt sich eine Gerade, mit der sich der Verlauf der Kinetik-Kennzahl über die Partikelgröße annähern lässt, die der Gleichungl

$$\Gamma = 9{,}2052 \cdot \ln(x_{50,3}) + 10{,}971 \qquad (21)$$

folgt. Die Tatsache, dass selbst das Ausgangsmaterial in dieser Approximation mit einbezogen werden kann, spricht dafür, dass neben der Zerkleinerung keine weiteren Einflüsse auf die Ionenaustauscherpartikel bei der Mahlung auftreten und eine Anwendung zum Vergleich von unterschiedlich hergestellten Partikeln möglich ist.

6.3 Blattbildung

In dieser Arbeit wurden zwei Verfahren zur Herstellung der Filterschichten eingesetzt: Die Filterschichten für die Durchströmungsversuche wurden in einem Laborblattbildner hergestellt. Für Voruntersuchungen zu den Effekten bei der Herstellung wurde eine kleinere Filternutsche benutzt. Zunächst soll auf die standardisierte Herstellung im Laborblattbildner eingegangen werden.

6.3.1 Herstellung der Standard-Filterschichten

Für die Herstellung der Tiefenfilterschichten wurde immer mit der gleichen Zusammensetzung der Cellulosematrix gearbeitet, die in Tabelle 7 dargestellt ist. Der ungefähre Rahmen für diese Mischung wurde nach den Empfehlungen von Mitarbeitern der Fa. Rettenmaier und Söhne Celluloselieferanten und des Fachgebietes Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Darmstadt festgelegt und dann in mehreren Vorversuchen so angepasst, dass bei einem möglichst geringen Einsatz der vergleichsweise teuren nanofibrillireten Cellulose die Stabilität der Filterschichten nicht beeinträchtigt wird.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Cellulosematrix

Cellulose	Anteil in Ma.%
Buchen-Sulfit-Zellstoff	70
VITACEL L90	20
Nanofibrillierte Cellulose	10

Im ersten Schritt wird eine Fasersuspension, die sog. Pulpe, mit einem definierten Feststoff-Masseanteil von 4 % in Wasser hergestellt und für 1,5 h gerührt. Dazu werden ein radialfördernder Zahnscheibenrührer und ein Glaszylinder mit Strömungsbrechern eingesetzt. Die lange Rührzeit dient vor allem dazu, eine vollständige Quellung der Fasern sicherzustellen, die nach Literaturangeben bei 1,5 h sichre erreicht ist [34]. Die niedrige Konzentration der Fasern sorgt für eine homogene Verteilung der Fasern und somit einen gleichmäßigen Aufbau der Filterschichten [34, 108].

Im zweiten Schritt werden die gemahlenen Ionenaustauscherpartikel in wässriger Suspension zur Pulpe gegeben und in dieser für eine weitere Minute dispergiert.

Dann erfolgt die Blattbildung in einer Filternutsche, deren Aufbau einem Rapid-Köthen-Blattbildner [108] nachempfunden und in Abb. 48 a dargestellt ist.

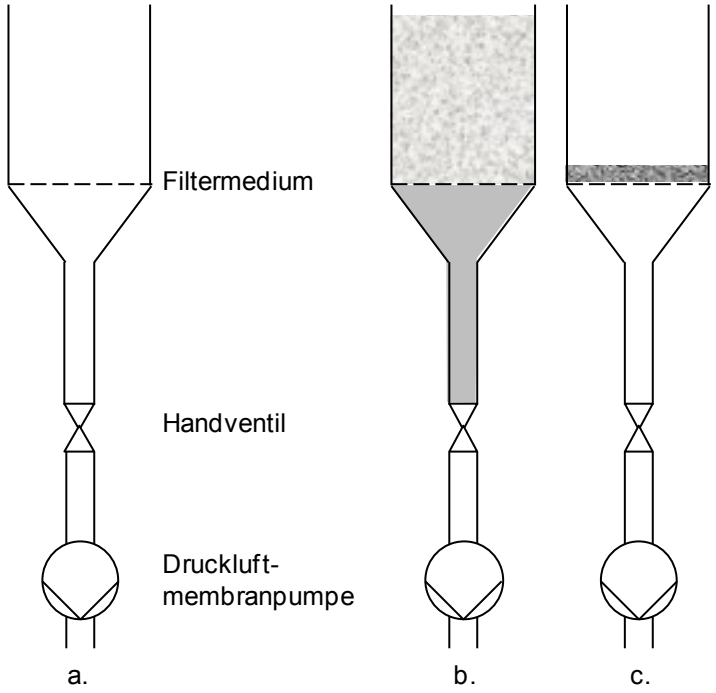


Abb. 48: Aufbau des Laborblattbildners zur Herstellung von Filterschichten

Beim standardisierten Rapid-Köthen-Verfahren wird automatisch Wasser in die Formersäule eine Blattbildners pumpt, bis ein Füllstand von 4 l erreicht ist. Dann wird die Fasersuspension hinzugegeben, die Säule weiter mit Wasser auf 7 l aufgefüllt und schließlich zur Homogenisierung gewirbelt. Nachdem sich die Suspension wieder beruhigt hat, wird sie durch ein Sieb entwässert, auf dem das Versuchsblatt gebildet wird. Als treibende Kraft dient ein Vakuum, dass zur Erreichen der gewünschten Festigkeit nach der Entwässerung noch kurz aufrecht erhalten wird. Dieses Blatt wird anschließend in der voreingestellten Zeit getrocknet.

Der Durchmesser des aufgebauten Blattbildners beträgt 19,2 cm woraus sich eine Filterfläche von 290 cm² ergibt. Als Filtermedium dient ein Siebgewebe mit einer Maschenweite von 0,4 mm. Die eingesetzte Druckluftmembranpumpe erzeugt ein Vakuum von etwa 0,7 bar.

Vor der Blattbildung wird der Raum oberhalb des Handventils bis zu einer sichtbaren Benetzung der Oberseite des Filtermediums mit Wasser gefüllt, um einen vorzeitigen Filtrationsbeginn zu unterbinden. Anschließend wird die mit Ionenaustauscherpartikeln versetze Pulpe in die Nutsche geschüttet und noch einmal aufgerührt (Abb. 48 b). Dann wird das Handventil geöffnet und gleichzeitig die Pumpe eingeschaltet.

Zu Beginn der Filtration kommt es zu einem deutlichen Trübstoß, bei dem das Verhältnis von Cellulose zu CEX das gleiche wie in der Pulpe ist. Durch eine geringere Maschenweite des Filtermediums und/oder eine höhere Feststoffkonzentration könnte der Trübstoß zwar reduziert werden, allerdings haben Vorversuche hierzu gezeigt, dass diese Vorgehen nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen führen. Wählt man die Maschenweite so klein, dass der Trübstoß merklich reduziert wird, lässt sich die Filtration nicht mehr durch Vakuum bewerkstelligen. Auf der anderen Seite führen höhere Feststoffkonzentrationen zu sehr inhomogenen Schichten. Dementsprechend wird der Trübstoß in Kauf genommen, obwohl sich dadurch deutliche Abweichungen in der flächenspezifischen Masse und der Dicke der Filterschichten ergeben (vgl. Kapitel 6). Aus diesem Grund werden bei der Auswertung aller Durchströmungsversuche die Masse der Filterschichten und die Dicke in die Berechnungen einbezogen.

Nach dem Trübstoß bildet sich ein Filterkuchen auf dem Filtermedium, wobei die Filtrationszeiten aufgrund der unterschiedlichen Feststoffmassen in einem Bereich zwischen 5 und etwa 30 Minuten variieren. Im Anschluss erfolgt eine Gasdifferenzdruckentfeuchtung der Filterschichten, indem die Pumpe für weitere 10 min weiterläuft (Abb. 48 c).

Die so entstandenen Filterschichten werden dem Blattbildner entnommen und in einem Trockenschrank bei 50°C restentfeuchtet.

6.3.2 Untersuchungen zur Herstellung der Filterschichten

Für diese Versuche wurde mit einer Vakuumfilternutsche mit einem Durchmesser von 8,7 cm gearbeitet. Die Zusammensetzung der Pulpe entspricht den in Tabelle 7 aufgeführten Werten.

In diesen Voruntersuchungen wurde der Einfluss der Suspensionsherstellung, des Zeitpunktes der Zugabe der CEX-Partikel auf den Ionenaustauscheranteil der fertigen

Schichten sowie der Einfluss des eingesetzten Ionenaustauscheranteils auf die mechanischen Eigenschaften der Filterschichten untersucht.

Im Folgenden soll kurz auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen eingegangen werden, eine ausführliche Betrachtung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Die dargestellten Ionenaustauschergehalte werden mittels Titration (vgl. Kapitel 6.1) der Filterschichten bestimmt.

Im ersten Teil wird der Einfluss der Pulpzeit, also der Zeit, in der die Cellulosefasern vor der Blattbildung dispergiert werden, analysiert. Dazu wurden Zeiten von 1, 3 und 5 Stunden ausgewählt. Bei den dargestellten Versuchen wurde mit einem Masseanteil von 40 % CEX an der Feststoffmasse in der Suspension und einer Rührerdrehzahl n_R von 500 min^{-1} gearbeitet, was nach Gleichung (22) bei gegebenem Rührerdurchmesser d_R einer Reynoldszahl von 332 entspricht.

$$Re = \frac{\rho_{\mathrm{Susp.}} \cdot n_R \cdot d_{\mathrm{R}}^2}{\eta_{\mathrm{Susp.}}} \tag{22}$$

Nach einer Stunde ist nach Literaturangaben eine vollständigen Quellung der Cellulose nicht in zwingend erreicht, daher könnte hier ein Unterschied zu den längeren Zeiten auftreten [34].

Die Bestimmung der Kapazität der Filterschichten wurde mit der in Kapitel 6.1 beschriebenen Titration bestimmt. Abb. 49 zeigt den Einfluss der Pulpzeit auf die gemessene Kapazität. Alle Werte liegen in einem Bereich zwischen 1,25 und 1,45 meq/g. Unter Einbezug der Standardabweichungen lässt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den erreichten Kapazitäten feststellen.

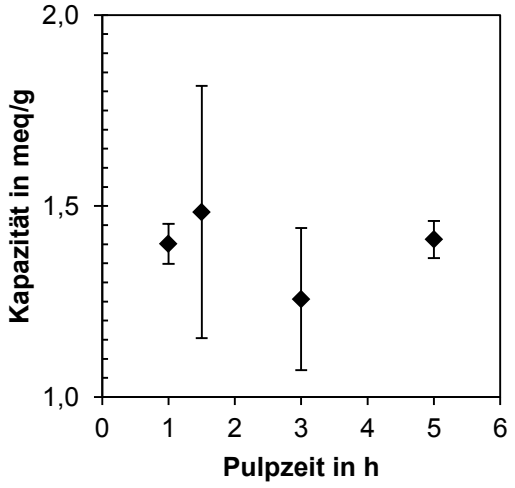


Abb. 49: Einfluss der Pulpzeit auf die Kapazität der Filterschichten mit Standardabweichungen

Zur Berechnung des Ionenaustauschergehaltes werden die Titrationsergebnisse durch die Kapazität des reinen Ionenaustauschers von 4,51 meq/g dividiert. In Abb. 50 ist das Ergebnis dieser Auswertung dargestellt. Anhand beider Abbildungen lässt sich deutlich erkennen, dass die Pulpzeit im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die resultierenden CEX-Masseanteile der Schichten hat.

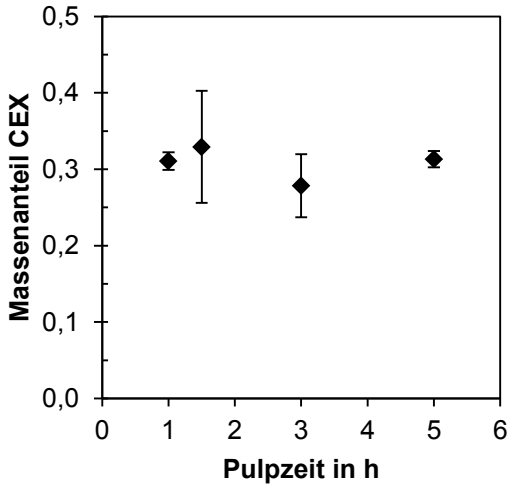


Abb. 50: Einfluss der Pulpzeit auf den Masseanteil an CEX in den Filterschichten mit Standardabweichungen

Das legt die Vermutung nahe, dass bereits nach einer Stunde eine vollständige Quellung der Cellulosen erfolgt ist, was sich mit den Herstellerangaben deckt [97].

Im Folgenden wird auf die Darstellung der durch Titration bestimmten Kapazitäten verzichtet, da die enthaltene Aussage deckungsgleich mit den daraus berechneten Masseanteilen ist.

Die Untersuchung der Tiefenfilterschichten mit der Quecksilberporosimetrie liefert ein ähnliches Ergebnis (Abb. 51). Die schwarzen Rauten zeigen die Mittelwerte der gemessenen Porositäten der getrockneten Schichten. Insgesamt kann auch hier kein Unterschied infolge verschiedener Pulpzeiten nachgewiesen werden. Die Porenziffern schwanken nur geringfügig zwischen 3,1 und 3,4.

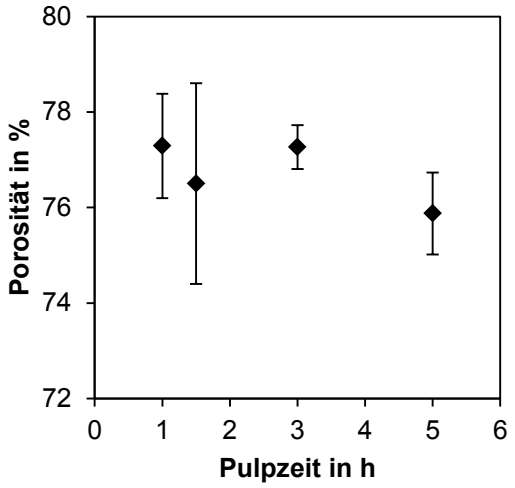


Abb. 51: Einfluss der Pulpzeit auf die Porosität der Filterschichten mit Standardabweichungen

Im nächsten Schritt wird der Einfluss der Rührerdrehzahl beim Pulpen auf die Masseanteile und die Porosität der Filterschichten untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind in Abb. 52 dargestellt.

Auch die Drehzahl führt weder zu einer Veränderung der erreichten Masseanteile an Ionenaustauscher noch der Porosität. Im Vergleich mit reinen Cellulose-Schichten, die ohne Ionenaustauscherpartikel hergestellt wurden, zeigt sich aber eine deutlich geringere Porosität, wie in Abb. 53 dargestellt ist.

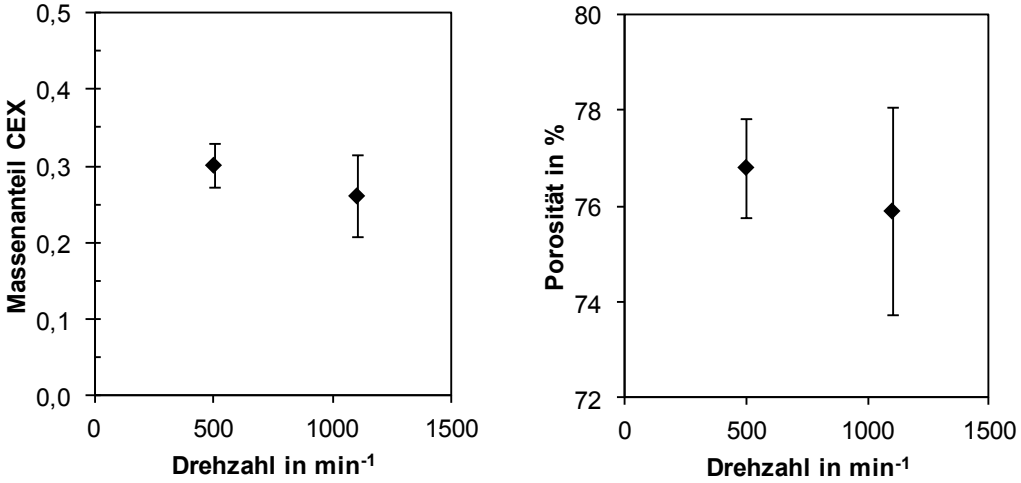


Abb. 52: Einfluss der Rührerdrehzahl auf den Masseanteil und die Porosität der Tiefenfilterschichten

Für reine Celluloseschichten ergibt sich eine Porosität von 81,3 %, bei der Einbettung von Ionenaustauschern eine von 76,5 %.Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen, die sich auf das Prinzip des Einbaus der Partikel in der Filtermatrix beziehen: werden die

Ionenaustauscher gleichzeitig mit den Cellulosepartikel abgeschieden, so entsteht eine andere Kuchenstruktur als bei reiner Cellulose. Das würde bedeuten, der Effekt der Kuchenfiltration überwiegt in der Anschwemmfiltration der Partikel (vgl. Kapitel 2.2). Bei der alternativen Variante verringert sich die Porosität aufgrund der Einlagerung der Partikel in die Hohlräume des Filterkuchens, die Tiefenfiltration dominiert.

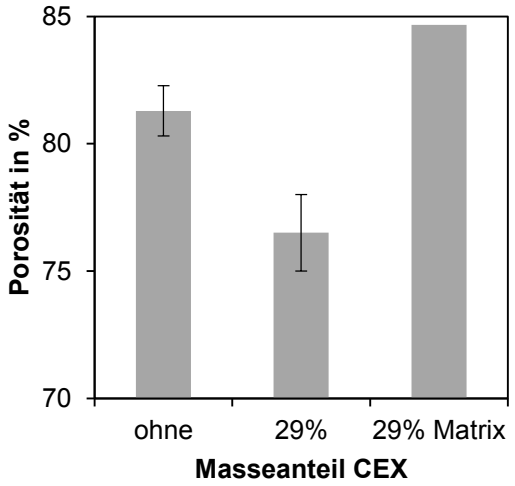


Abb. 53: Porosität von Tiefenfilterschichten mit und ohne Ionenaustauscheranteil

Berechnet man anhand der gezeigten Werte die Anteile der Porosität der reinen Cellulose der funktionalisierten Schichten, so ergibt sich nach Gleichung (23) eine theoretische Matrixporosität $\varepsilon_{\text{Matrix}}$ von 84,7 %, die in Abb. 53 rechts dargestellt ist.

$$\varepsilon_{\text{Matrix}} = 1 - (1 - \varepsilon_{\text{TFS}}) \cdot (1 - a_{\text{V}}) \tag{23}$$

Dabei sind ε_{TFS} die mittlere gemessene Porosität der Filterschichten und a_V der Volumenanteil an Ionenaustauscher in den Filterschichten, der sich mit Hilfe der Stoffdichten aus dem entsprechenden Masseanteil berechnen lässt.

Dieser Wert liegt geringfügig, aber signifikant über der gemessenen Porosität der reinen Cellulose-Schichten. Es ist daher davon auszugehen, dass der bei der Einbettung der Ionenaustauscher Tiefenfiltrationseffekte auftreten, aber auch der Aufbau der Matrixstruktur selbst durch die Funktionspartikel beeinflusst wird.

In Abb. 54 ist die Besetzung des Porenraumes der Cellulosematrix mit eingebetteten Ionenaustauscherpartikeln in einer REM-Aufnahme zu sehen. Dabei wird ersichtlich, dass die Partikel überall auf den Faseroberflächen haften und so die Zwischenräume zwischen den Fasern füllen. Eine Beeinflussung der Matrixstruktur ist aufgrund des hohen Anteils von Partikeln in einer REM-Aufnahme nicht zu sehen.

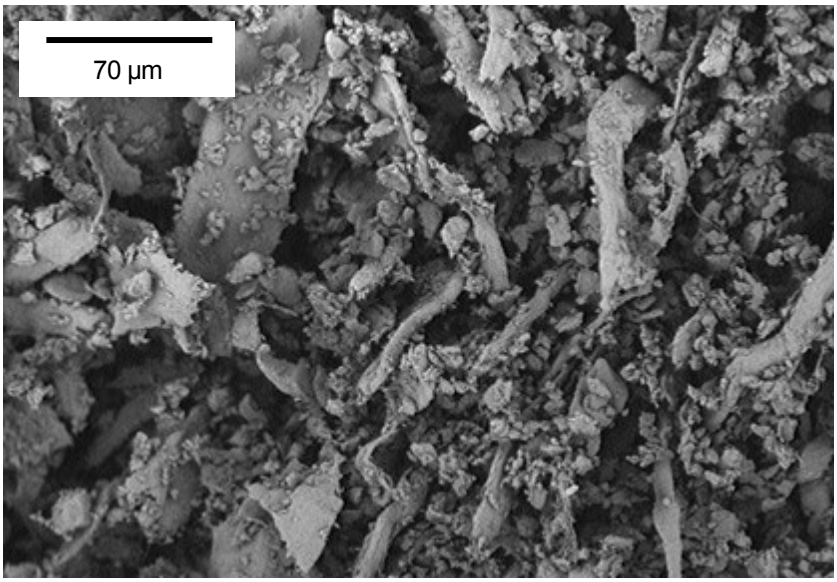


Abb. 54: Ionenaustauscherpartikel in der Cellulosematrix innerhalb einer hergestellten Tiefenfilterschicht, REM-Aufnahmen

In einer anderen Versuchsreihe wird untersucht, welcher Anteil an funktionellen Partikeln in die Tiefenfilterschichten eingebracht werden kann. Der Masseanteil an Ionenaustauscher im Feststoff der Pulpe variiert dabei zwischen 0 und 60 %.

In Abb. 55 ist das Ergebnis dieser Versuchsreihe dargestellt. Zur Orientierung ist die Gerade der Gleichung: $a = a_{Pulpe}$ als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die Fehlerindikatoren stellen die Standardabweichungen der Versuche dar, den Messwerten liegen jeweils 3 Versuche zu Grunde, bei $a_{Pulpe} = 0{,}4$ sind es deutlich mehr.

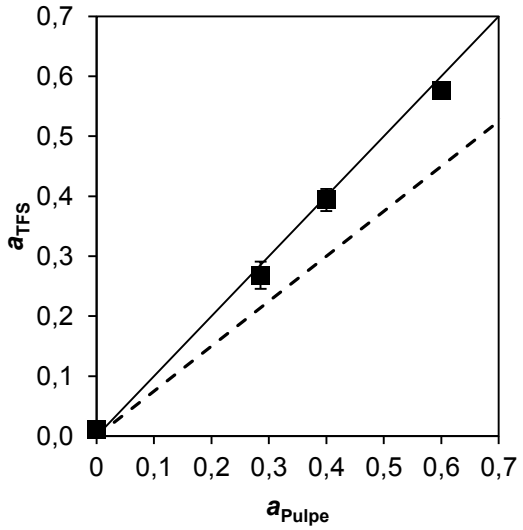


Abb. 55: Masseanteil des Ionenaustauschers im Feststoff der Pulpe a_{Pulpe} und in den fertigen Filterschichten a mit Standardabweichung

Die Titration einer reinen Celluloseschicht ergibt einen berechneten Ionenaustauschermasseanteil von einem Prozent, der im Rahmen der Messgenauigkeit gleich null gesezt werden kann. Das bestätigt, dass die bestimmten Kapazitäten alleinig auf die eingebrachten Ionenaustauscherpartikel zurückzuführen sind und die Berechnung des Masseanteils in den Filterschichten aus den Titrationsergebnissen somit grundsätzlich richtig ist.

Bei den weiteren Versuchen zeigt sich ebenfalls, dass die eingebrachten Anteile an Ionenaustauscher denen in der eingesetzten Pulpe entsprechen. Diese Versuchsergebnisse wurde mit alle mit derselben Cellulosemischung erhalten. Bei Schichten für andere Versuchsreihen folgten die unterschiedlichen Ansätze flacheren Verläufen deren Untergrenze als gestrichelte Linie eingezeichnet ist.

Theoretisch muss nur so viel Cellulose in der Filterschicht vorhanden sein, dass sich bei der Blattbildung eine Struktur auf dem Siebgewebe ausbildet, auf oder in der sich die funktionellen Partikel ablagern können. Die Grenze ist bei den eingesetzten 60 Ma.% noch nicht erreicht.

Allerdings muss neben der maximalen Funktionalisierung auch die praktische Einsetzbarkeit der Schichten beachtet werden. Die mechanischen Eigenschaften der erzeugten Schichten mit einem Masseanteil von 59 % Ionenaustauschermaterial werden bereits nicht mehr von der Cellulose bestimmt. Das bedeutet im Detail, dass diese Schichten sehr leicht brechen und bei der Durchströmung mit Wasser bei 1 bar eine Großteil der Funktionspartikel, aber auch einige Cellulosefasern, ins Permeat abgegeben werden. Eine genaue Quantifizierung dieser Größe ist nicht möglich, da die Schichten nach der Durchströmung mechanisch zerstört sind.

Dieser Effekt tritt bei Tiefenfilterschichten mit Ionenaustauscheranteilen bis zu 40 Ma.% nicht auf, diese erweisen sich als stabil bei Durchströmung und im Handling. Aus diesem Grund wird für alle weiteren Untersuchungen auf diese Schichten zurückgegriffen.

Des Weiteren wird der Effekt des Zeitpunktes der Zugabe der Ionenaustauscher in die Pulpe betrachtet. Diese erfolgt hierbei entweder zu Beginn der Pulpzeit oder eine Minute vor Ende der Pulpzeit, sodass lediglich eine homogene Verteilung der Funktionspartikel in der Pulpe gewährleistet ist. Abb. 56 zeigt das Ergebnis dieser Versuche:

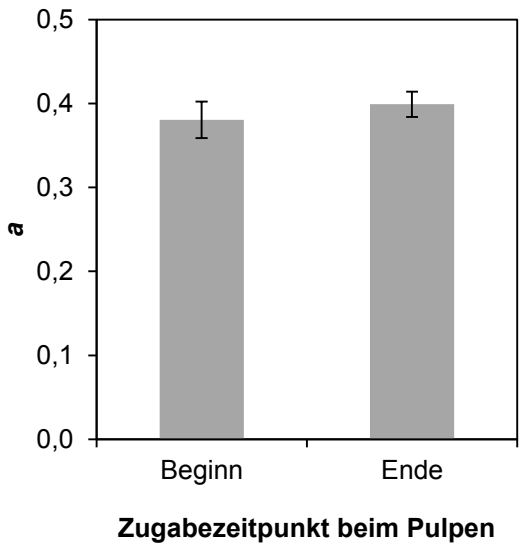


Abb. 56: Der Einfluss des Zugabezeitpunktes der Funktionspartikel auf den Masseanteil an Ionenaustauscher in der Filterschicht

Anhand der Ergebnisse lässt sich ein Einfluss dieses Parameters nicht eindeutig belegen. Die Masseanteile für Versuche mit früher Zugabe liegen nur leicht unterhalb derer mit späterer Zugabe. Würde eine zeitabhängige Heteroagglomeration von Funktionspartikeln und Fasern während des Pulpens stattfinden, sollten bei einer frühen Zugabe mehr Partikel eingebettet werden können, falls der Hauptmechanismus der Rückhaltung der reinen Kuchenfiltration entspricht. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, wie anhand der Porositätsvergleiche reiner und funktionalisierter Schichten nachgewiesen werden konnte (siehe oben). Zudem könnten entstehende Agglomerate durch die Energiezufuhr vom eingesetzten Rührer direkt wieder zerstört werden.

Um den Effekt der Partikelgröße auf den Masseanteil an Ionenaustauscher in der Tiefenfilterschicht zu quantifizieren, werden Ionenaustauscherpartikel mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen zur Blattbildung benutzt und anschließend analysiert.

In Abb. 57 wird der erreichte Masseanteil über den Medianwert der bei der Blattbildung eingesetzten Ionenaustauscher dargestellt. Zunächst fällt auf, dass zwischen den kleinsten Ionenaustauscher mit einem Medianwert unter einem Mikrometer und allen anderen eingesetzten ein signifikanter Unterschied besteht.

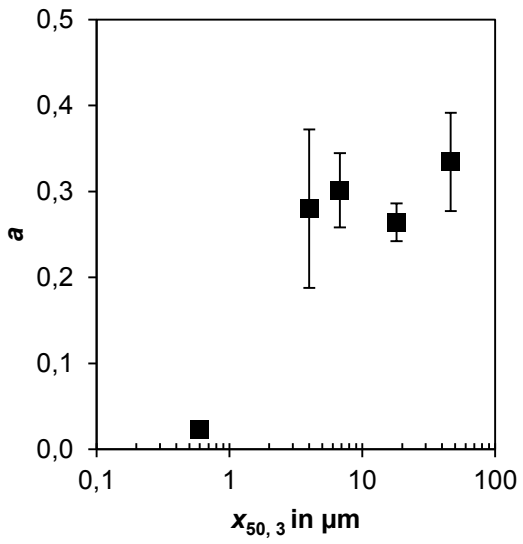


Abb. 57: Der Einfluss der Partikelgröße auf den Masseanteil an Ionenaustauschern in den Tiefenfilterschichten mit Standardabweichungen bei einem Masseanteil von 40% in der Pulpe

Die erreichten Ionenaustauscher-Masseanteile der gröberen Funktionspartikel dieser Versuchsreihe liegen alle im Bereich um 30 %, unter Berücksichtigung der Standardabweichung lässt sich kein Unterschied quantifizieren.

Die feinsten eingesetzten Ionenaustauscher werden durch die Mahlung der bereits in einer Kugelmühle vorzerkleinerten Partikel in einer Rührwerkskugelmühle hergestellt [109]. Diese kleinen Partikel passieren nahezu vollständig die sich ausbildende Cellulosematrix. Gerade die kleinen Partikel sollten auf den Fasern im Falle einer Heteroagglomertaion besonders gut haften und ggf. schon mit den Fasern bei der Kuchenbildung abgeschieden werden. Da das nicht der Fall ist, ist davon auszugehen, dass di attraktiven Wechselwirkungen zwischen Fasern und Partikel sehr gering sind, was mit den Erwartungen aufgrund der Oberflächenladungen einher geht. Die eingesetzte Partikelgröße liegt zudem im Bereich der Abscheidelücke für die Tiefenfiltration. Dementsprechend entspricht dieses Versuchsergebnis durchaus den Erwartungen.

7 Methodik der Versuche

Im Folgenden werden die verwendeten Tiefenfilterschichten sowie die für Filtration, Ionenaustausch und Adsorption benutzten Versuchsanlagen dargestellt. Die jeweiligen Modelllösungen bzw. -suspensionen sowie detaillierte Messmethoden finden sich in den entsprechenden Kapiteln.

7.1 Eingesetzte Tiefenfilterschichten

Zunächst sollen kurz die wichtigsten Daten der für die Durchströmungsversuche eingesetzten Schichten aufgezeigt werden. Für alle Tiefenfilterschichten wurden Ionenaustauscher, die für 120 min nass in einer Kugelmühle gemahlen wurden, mit einem Medianwert von 7 µm eingesetzt. In Tabelle 8 sind die wichtigsten Analysedaten als Mittelwerte aller untersuchten Schichten dargestellt. Lediglich der Durchströmungswiderstand R_{m0}, der nach der Versuchsvorschrift von Tichy [110] bestimmt wurde, entstammt einer stichprobenartigen Untersuchung von drei Filterschichten.

Tabelle 8: Analysendaten der eingesetzten Tiefenfilterschichten

Messgröße	Einheit	Mittelwert	Standard-abweichung
Dicke	mm	3,76	1,03
spez. Masse	g/m²	1326	364
Kapazität	meq/g	1,67	0,16
Lysozmkapazität	mg/g	57	6
Masseanteil CEX	in %	36,2	3,6
Porosität	in %	76,5	1,5
Durchströmungswiderstand	m^{-1}	$5 \cdot 10^{-10}$	-

Die Dicke und flächenspezifische Masse der Schichten liegt im Bereich der kommerziell erhältlichen Filterschichten. Hierbei treten allerdings herstellungsbedingt große Standardabweichungen auf, sodass einige der eingesetzten Schichten im Bereich der unteren Grenzen dieser Werte liegen. Die Porosität liegt unterhalb der meisten kommerziellen Schichten, was sich anhand der vergleichsweise hohen Gehalte an funktionellen Partikeln erklären lässt. Dementsprechend sind auch die Durchströmungswiderstände im Vergleich zu analog getesteten kommerziellen

Schichten zwar um einen Faktor von 1,7 größer, liegen damit aber noch innerhalb einer Größenordnung.

7.2 Filtrationsversuche

Für die Filtrationsversuche wird eine Filterschicht zugeschnitten und in eine Filterzelle von 60 mm Durchmesser eingesetzt. Daraus ergibt sich eine Filterfläche von $2{,}827 \cdot 10^{-3}$ m². Abb. 58 zeigt den gesamten Aufbau der verwendeten Anlage.

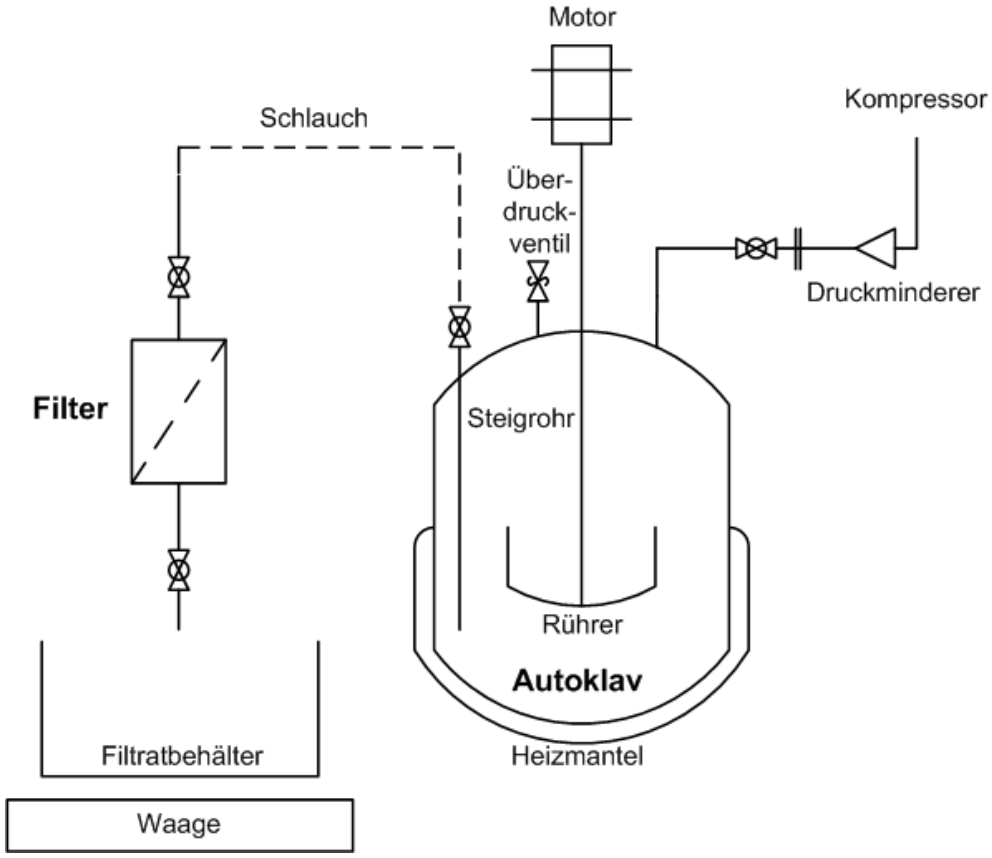


Abb. 58: Schematischer Aufbau der Filtrationsanlage

Die Suspension wird in den Autoklav eingefüllt, in dem bei einer Temperatur von 20 °C die Partikel durch den Rührer in Schwebe gehalten werden. Durch den am Druckminderer eingestellten Druck wird die Flüssigkeit in das Steigrohr und schließlich in die Filterzelle gedrückt. Anhand der mit der Waage gemessenen Filtratmasse kann der Volumenstrom bestimmt und der Druck so geregelt werden, dass der vorgegebene Volumenstrom konstant wird. Alternativ kann mit konstanten Druck gearbeitet werden. Der zulässige Maximaldruck der Versuchsanlage beträgt 3 bar.

Die einzelnen Bestandteile und die Zusammensetzung der Suspension wird in Kapitel 8 beschrieben.

7.3 Durchströmungsversuche

Für die Durchströmungsversuche wird dieselbe Filterzelle wie unter 7.2 beschrieben in einer anderen Versuchsanordnung verwendet. Da sich bei diesen Versuchen keine Feststoffe im Feed befinden, kann der Volumenstrom direkt mit Hilfe einer Zahnradpumpe eingestellt werde. Damit wird schneller ein konstanter Volumenstrom erreicht als mit der Druckluftregelung. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 59 dargestellt.

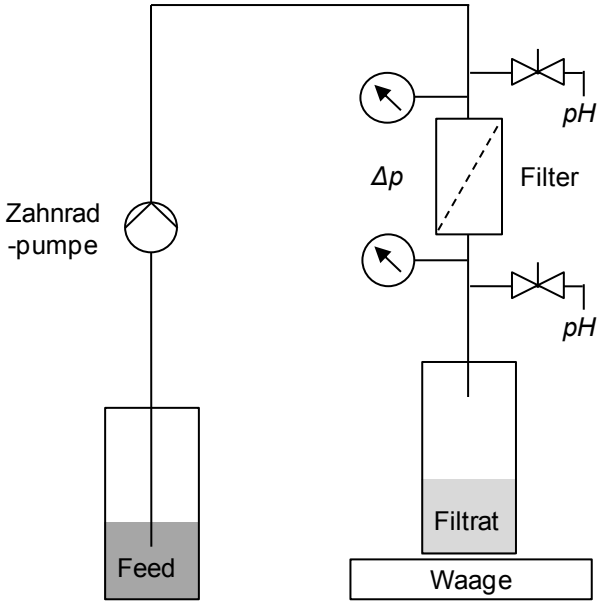


Abb. 59: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage

Die Feed-Flüssigkeit wird dabei von einer Zahnradpumpe mit konstantem Volumenstrom auf die Filterschicht gepumpt. Der Druckverlust beim Durchströmen der Schicht wird als Differenz aus der Absolutdruckmessung direkt vor und hinter dem Filterelement bestimmt. Die Waage nimmt den zeitlichen Verlauf der Filtratmasse auf, woraus der Volumenstrom der Versuche berechnet wird. Durch Division durch die Filterfläche lässt sich der flächenspezifische Volumenstrom in l/(m² h) bzw. die Strömungsgeschwindigkeit in m/s errechnen.

Zur Probenahme ist direkt vor und nach dem Filter ein Ventil angebracht. Damit kann die Differenz in der Natriumionen- bzw. der Lysozymkonzentration zu jedem Probenahmezeitpunkt exakt bestimmt werden. Dies ist vor allem in Anbetracht der Auswertung der Ionenaustauschversuche mit Natriumionen wichtig, da bei der *p*H-Wert-Messung geringe Unterschiede, wie sie beim Durchströmen der Anlage entstehen, zu großen Messfehlern führen können. Ein Grund hierfür kann die im Kapitel11.1untersuchte scheinbare Autauschkapazität von Versuchsanlagen sein, die zu einer Veränderung des pH-Wertes bei der Durchströmung führt.

Die in den unterschiedlichen Versuchsreihen eingesetzten Lösungen werden in den Kapiteln 11 und 9 detailliert beschrieben.

8 Filtration mit funktionalisierten Tiefenfilterschichten

Im folgenden Kapitel soll die grundsätzliche Eignung der hergestellten Filterschichten zur Fest-Flüssig-Trennung überprüft werden. Es geht dabei nicht um eine vollständige verfahrenstechnische Analyse dieser Funktion, sondern um die Betrachtung eines beispielhaften Prozesses im Vergleich zu kommerziellen Schichten mit ähnlichen Eigenschaften.

Das eingesetzte Modellsystem ist sicher nicht maßgerecht auf die Filtration mit Tiefenfilterschichten zugeschnitten. Es ist jedoch in anderen Forschungsprojekten mit Cellulosefiltern eingesetzt und umfassend analysiert worden, sodass schon mit wenigen Versuchen in dieser Arbeit eine Einordnung der Ergebnisse möglich wird.

Die eingesetzten kommerziellen Schichten bestehen ausschließlich aus Cellulosen und Nassfestmitteln. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Schichten zu erhalten, wurden keine Schichten mit Kieselgur, Perliten oder oberflächenmodifizierten Materialien eingesetzt.

Durch den hohen Anteil an Ionenaustauschern und den Verzicht auf Nassfestmittel ist es denkbar, dass die Abscheideeffizienz mit den hergestellten Schichten schlechter ist als bei kommerziellen.

8.1 Eingesetzte Suspension

Die eingesetzte Suspension besteht aus einer 2 %-igen Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Lösung als flüssige und Titandioxid als feste Phase. Das eingesetzte Titandioxd ist in PVP-Lösungen ab einer Massekonzentration von 2 % stabil, die Partikelgrößenverteilung besitzt einen Medianwert von etwa 0,7 µm (vgl. Abb. 36). Es handelt sich damit um eine Suspension mit sehr feinen Partikeln, die nach den in 2.1 dargestellten Modellvorstellungen der Tiefenfiltration eine große Herausforderung an einen Trennprozess stellt.

Dieses Modellsystem wurde aufgrund seiner weitreichenden Charakterisierung in anderen Forschungsarbeiten [111, 112] benutzt. Die Suspension wurde mit zwei Feststoffmassenkonzentrationen filtriert, mit 0,05 Ma.% und 0,01 Ma.%, was Feststoffvolumenkonzentrationen c_V von $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ entspricht.

8.2 Filtrationsverläufe

Alle Versuche wurden mit einem konstanten Druck von 0,4 bar durchgeführt. Daraus ergeben sich zwar sehr hohe spezifische Volumenströme; ein niedrigeres Druckniveau führt jedoch zu Problemen bei der Messwerterfassung mit der Waage, da sich der

Volumenstrom mit der Zeit deutlich verringert. Eine Versuchsdurchführung mit konstantem Volumenstrom hat sich als unmöglich erwiesen, da die Druckluftregelung die durch die unterschiedlichen Vorgänge im Filter entstehenden Veränderungen nicht schnell genug kompensieren kann.

Druckverläufe

In Abb. 60 ist der Verlauf des Volumenstromes über das Gesamtvolumen an Filtrat für die höhere Feststoffkonzentration dargestellt. Der Volumenstrom wird zu jeder Sekunde über ein Zeitintervall von 20 Sekunden durch Division der Volumen- durch die Zeitdifferenz ermittelt.

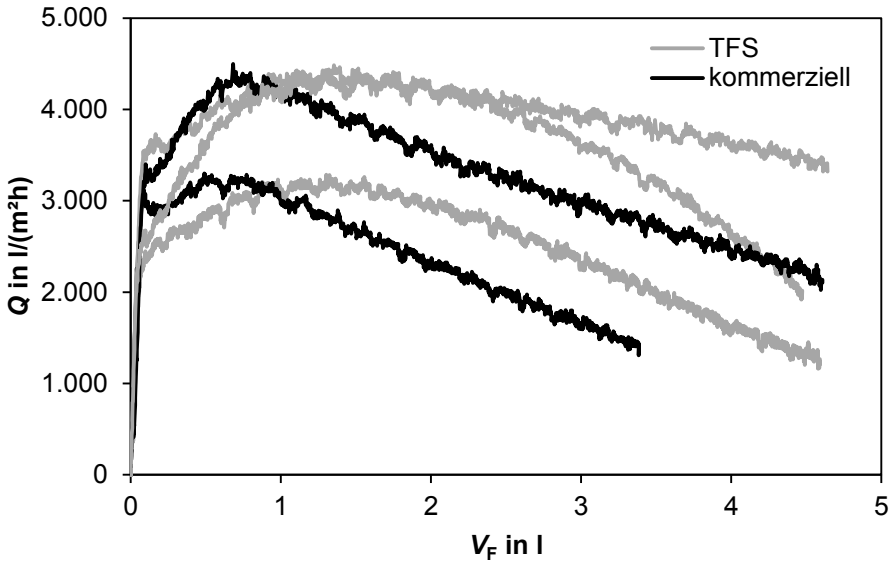


Abb. 60: Der Verlauf des spezifischen Volumenstromes in Abhängigkeit vom Gesamtfiltratvolumen bei Δp= 0,4 bar und c_V= 1,2·10^{-4}

Alle Kurven weisen einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf auf: Zunächst steigt der spezifische Volumenstrom an, dann fällt er nach dem Überschreiten eines Scheitelpunktes wieder ab. Dabei kann er Werte unterhalb des Anfangsniveaus, das sich nach wenigen Millilitern einstellt, erreichen. Dieser grundsätzliche Verlauf zeigt sich auch für die geringere eingesetzte Feststoffvolumenkonzentration (siehe Anhang: Abb. 114).

Bei Filterschichten gleicher Zusammensetzung und Herstellungsparameter wird der Scheitelpunkt etwa beim gleichen Filtratvolumen erreicht. Bei den hohen eingesetzten Feststoffkonzentration liegt dieses Volumen für die kommerziellen Schichten niedriger als für die hergestellten. Bei geringerer Feststoffkonzentration kehrt sich dieser Effekt um.

Das Vorhandensein eines Scheitelpunktes deutet darauf hin, dass am Anfang dieser Filtrationen andere Einflüsse als an deren Ende dominieren. Der Anstieg des Volumenstromes lässt sich auf drei Arten erklären, die parallel auftreten können. Die erste Möglichkeit sind strömungsinduzierte Umlagerungseffekte innerhalb der Strukturen, die zu einer Vergrößerung der Porenradien führen. Die zweite Möglichkeit ist die langsame Verdrängung von Luft aus den Poren. Gerade die mit den nanofibrillierten Cellulosen hergestellten Filterschichten könnten sehr feine Poren aufweisen die trotz einer Vorbenetzung nicht mit Flüssigkeit gefüllt werden. Die dritte Erklärung liegt im unterschiedlichen Quellverhalten von Cellulose in Wasser im Vergleich zu PVP-Lösungen [111]. In Summe muss dabei der strömungsverringernde Effekt der abgeschiedenen Partikel übertroffen werden.

Eine vollständige Aufklärung dieses Phänomens ist nicht Ziel dieser Arbeit. Dazu müsst eine deutlich größere Datenbasis geschaffen werden.

Der maximale Volumenstrom am Scheitelpunkt schwankt dabei bei beiden eingesetzten Typen im gleichen Maße. Letzteres lässt sich auf die fertigungsbedingten Inhomogenitäten im Aufbau aller Filterschichten zurückführen. Die damit verbundenen lokalen Unterschiede des Durchströmungswiederstandes haben bei der geringen eingesetzten Filterfläche einen vergleichsweise großen Einfluss auf den Volumenstrom.

Der folgende Abfall des Volumenstromes lässt sich grundsätzlich sowohl mit den Mechanismen der Tiefenfiltration als auch denen der kuchenbildenden Filtration erklären. Da sich nach Ausbau der Schichten ein sichtbarer weißer Belag auf der Filteroberfläche findet, könnte trotz der viel zu geringen Feststoffkonzentration ein Kuchen entstanden sein.

REM-Aufnahmen

Die in diesem Kapitel dargestellten Bilder liegen auf einer Schnittfläche durch die Filterschicht, sodass Aufnahmen in unterschiedlichen Höhen in Durchströmungsrichtung möglich sind. Dieser Feststoffbelag ist in Abb. 61 für die kommerziellen und in Abb. 62 für die funktionalisierten Schichten in REM-Aufnahmen zu sehen. Hierbei wurde die Schnittfläche an der Oberseite der Filterschicht aufgenommen, sodass auch obere Schnittkante (gestrichelte weiße Linie) und ein Teil der darüberlegenden Deckschicht zu sehen ist.

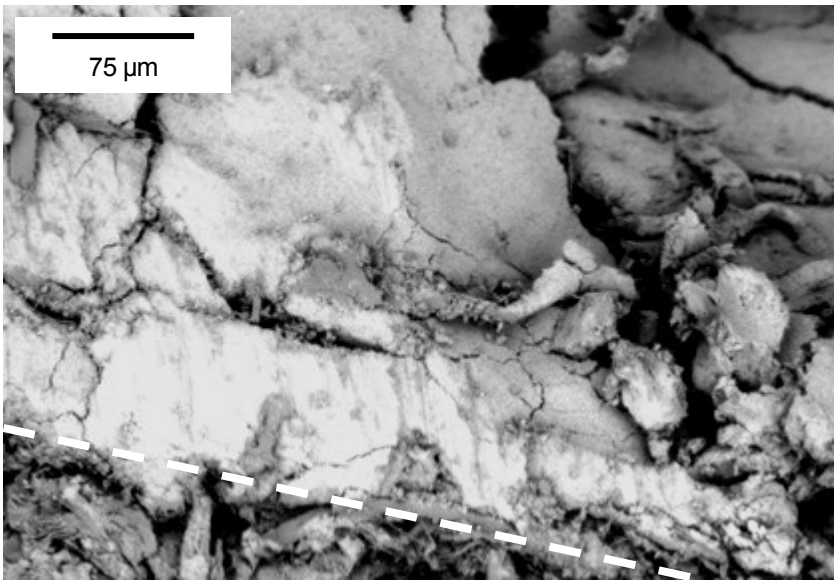


Abb. 61: REM-Aufnahmen der Titandioxid-Schicht auf der Oberfläche einer kommerziellen Filterschicht.

Bei beiden Arten von Filterschichten ist eine Decksicht aus Titandioxid sichtbar. Die Deckschicht weist zahlreiche Risse und Fehlstellen auf und hat eine Dicke im Bereich weniger Mikrometer. Tendenziell erscheint sie auf den kommerziellen Schichten etwas dicker.

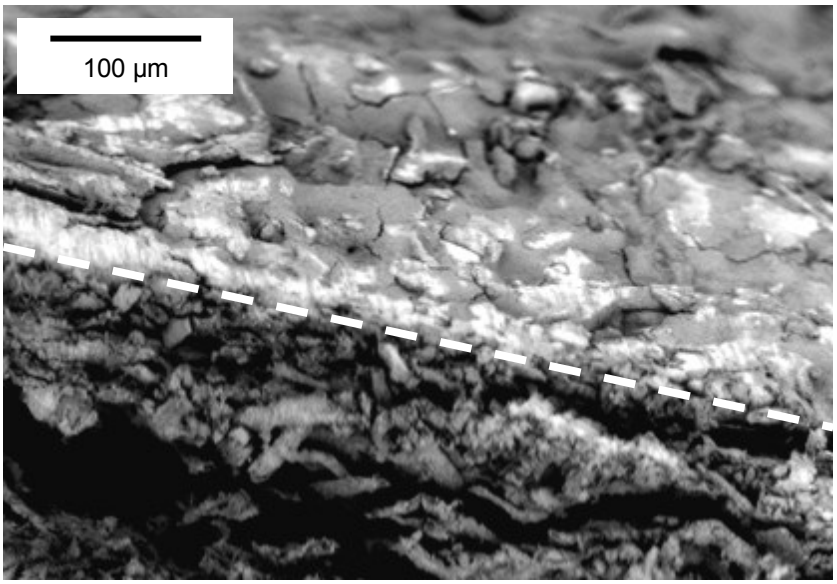


Abb. 62: REM-Aufnahmen der Titandioxid-Schicht auf der Oberfläche einer funktionalisierten Filterschicht.

Anhand der beiden REM-Aufnahmen kann eine ideale kuchenbildende Filtration nach Überschreiten des maximalen Volumenstromes ausgeschlossen werden. In Abb. 115 und Abb. 116 im Anhang sind die Versuchsdaten zusätzlich in Form der in der VDI-Richtlinie 2762 zur kuchenbildenden Filtration vorgeschriebenen Auftragung

dargestellt. Diese Darstellung verdeutlicht diesen Eindruck, vor allem unter Berücksichtigung der in Abb. 65 und Abb. 66 dargestellten Konzentrationsverläufe im Filtrat. Bei einer kuchenbildenden Filtration findet sich anders als in diesem Fall kein Feststoff im Filtrat.

Insgesamt ist die Abnahme des Volumenstromes also eher Effekten der Tiefenfiltration zuzuschreiben. Dass eine Tiefenfiltration stattfindet, zeigen die REM-Aufnahmen aus etwa der Mitte der Dicke der Tiefenfilterschichten. Die Titandioxidpartikel erscheinen dabei aufgrund ihrer höheren Rückstreuintensität weiß. Mit ihrer geringen Partikelgröße liegen sie an der unteren Auflösungsgrenze des verwendeten Elektronenmikroskopes.

Abb. 63 zeigt die Aufnahme einer kommerziellen, Abb. 64 die Aufnahme einer funktionalisierten Tiefenfilterschicht.

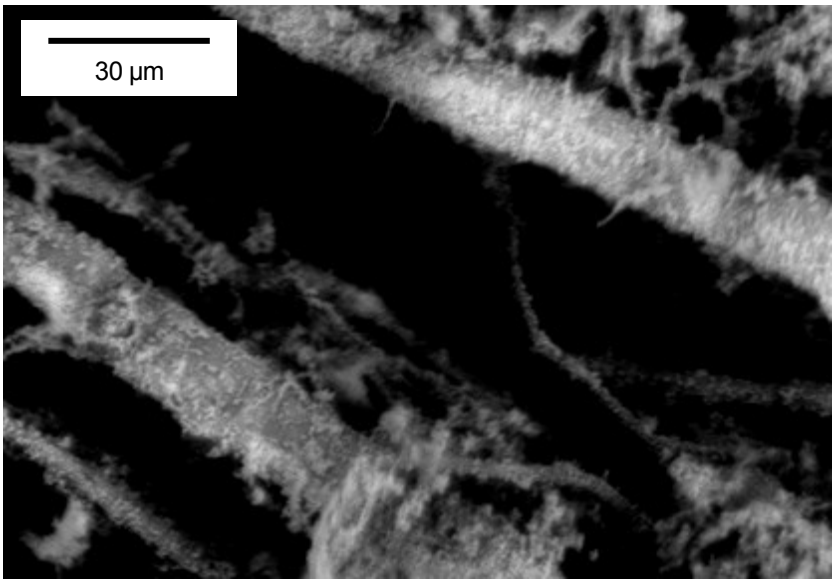


Abb. 63: REM-Aufnahmen von abgeschiedenen Titandioxidpartikeln innerhalb einer kommerziellen Filterschicht.

Im Schnitt der kommerziellen Schicht ist zunächst deren innere Struktur aus groben Fasern und feineren Fibrillen zu sehen. Auf beiden Fasertypen haften Titandioxidpartikel, in den Bereichen von Überschneidungen in besonders großer Anzahl. Insgesamt wirkt es so, als sei für die Fibrillen eine nahezu vollständige Bedeckung erreicht, während auf den gröberen Fasern noch Freiräume übrig sind. Damit könnte je nach Fibrillierungsgrad der eingesetzten Cellulose bereits ein Großteil der der Partikelabscheidung zur Verfügung stehenden Oberfläch ausgennutzt sein.

Die Aufnahme der funktionalisierten Schicht (Abb. 64) zeigt im Grund das gleiche Bild, nur dass in dieser Schicht auch Ionenaustauscherpartikel sichtbar sind. Zu Veranschaulichung sind einige weiß eingekreist. Auch auf den Ionenaustauschern

haften Titandioxidpartikel. Somit kann nicht zwangsläufig von einen Verringerung der Retentionswirkung durch die eingebetteten Partikel ausgegangen werden.

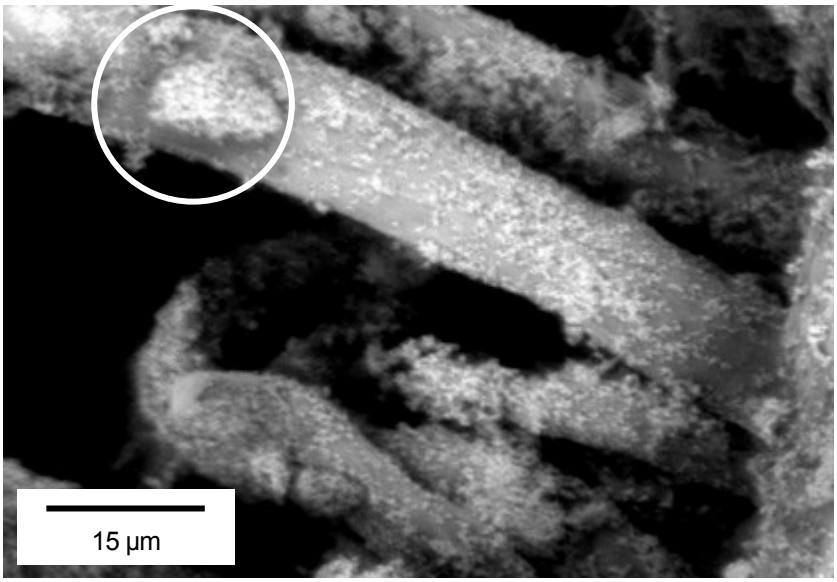


Abb. 64: REM-Aufnahmen von abgeschiedenen Titandioxidpartikeln innerhalb einer Filterschicht mit Funktionspartikeln (u.a. in der weißen Markierung)

Durch die Anlagerung der Partikel auf den Fasern, Fibrillen und Funktionspartikeln wird der Strömungsquerschnitt verringert. Durch die dabei entstehende höhere Rauigkeit könnte sich der Durchströmungswiderstand zusätzlich erhöhen. Dieser Effekt sollte aber in der Bertachtung des Gesamtprozesses zu vernachlässigen sein.

Zusätzlich könnte eine Kompression der Tiefenfilterschicht zu einer Abnahme der Porosität und damit zu einer Erhöhung des Durchströmungswiderstandes führen. Untersuchungen mit reinen und mit Titandioxid beladenen Filterkuchen haben gezeigt, dass die Kompression schon beim eingesetzten Druck eine erhebliche Rolle spielt. Die Versuchszeiten in der Größenordnung einer Stunde liegen dabei in einem zeitlich relevanten Bereich, sodass die Kompression höchstwahrscheinlich einen signifikanten Einfluss auf den zeitlichen Verlauf des Volumenstromes hat [111]. Eine genaue Quantifizierung ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Cellulosen nicht möglich.

Retentionskurven

Abb. 65 und Abb. 66 zeigen die Feststoffkonzentration im Filtrat in Abhängigkeit vom Gesamtfiltratvolumen bezogen auf die Filterfläche bei unterschiedlichen Feststoffvolumenkonzentrationen. Die relativen Feststoffkonzentrationen im Filtrat zeigen unabhängig von der Festoffvolumenkonzentration bei allen Schichten den grundsätzlich gleichen Verlauf: Mit zunehmendem Filtratvolumen steigt die

Feststoffkonzentration im Filtrat immer langsamer an. Bei der höheren Feststoffvolumenkonzentration weisen kommerzielle und funktionalisierte Filterschichten keine signifikanten Unterschiede auf. Allerdings unterliegen alle Verläufe starken Schwankungen.

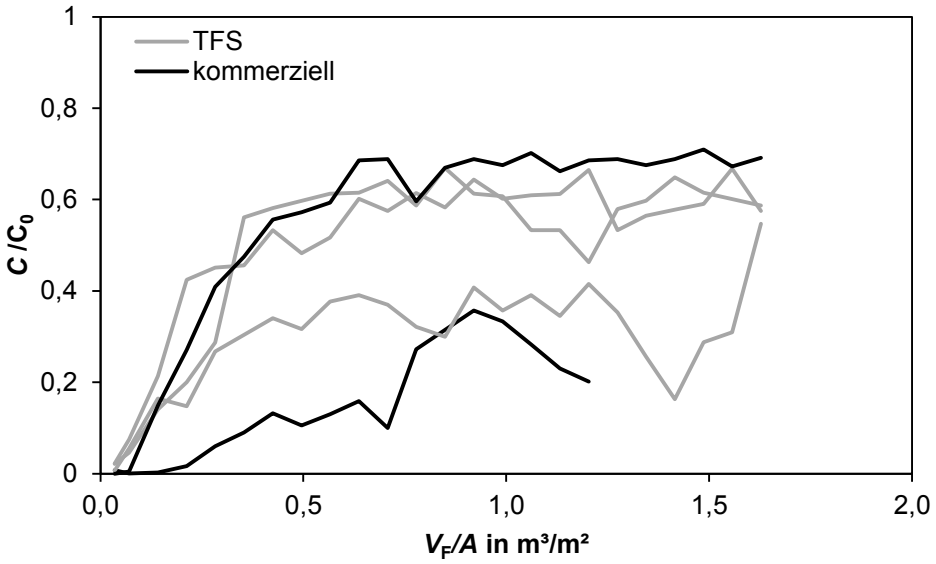


Abb. 65: Relative Feststoffkonzentration im Filtrat in Abhängigkeit vom auf die Filterfläche bezogenen Gesamtfiltratvolumen bei c_V= 1,2·10^{-4} für jeweils zwei Wiederholungsversuche

Im Falle der niedrigeren Partikelkonzentration liegt die Abscheideeffizienz bei den kommerziellen Schichten auf einem deutlich höheren Niveau als bei den funktionalisierten.

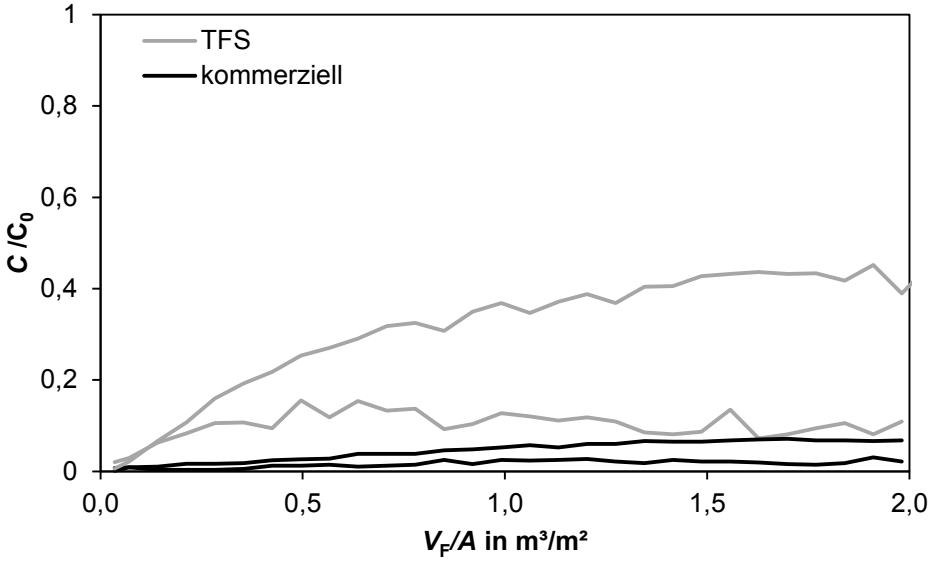


Abb. 66: Relative Feststoffkonzentration im Filtrat in Abhängigkeit vom auf die Filterfläche bezogenen Gesamtfiltratvolumen bei c_V= 2,4·10^{-5} für jeweils zwei Wiederholungsversuche

Das könnte damit erklärt werden, dass potentielle Abscheidestellen in den funktionalisierten Schichten bereits von den Ionenaustauscherpartikeln besetzt sind. In diesem Fall müsste sich in Abb. 65 jedoch der gleiche Einfluss zeigen.

In allen Fällen ist die Partikelretention für einen Filtrationsprozess unzureichend. Das liegt zum einen an den für eine Tiefenfiltration vergleichsweise hohen Konzentrationen und den geringen Partikel-Faser-Wechselwirkungen (siehe Oberflächenladungen in Kapitel 5 und [112]) und zum anderen an den hohen resultierenden Volumenströmen.

Im Theorieteil dieser Arbeit wird beschrieben (vgl. Kapitel 2.1), dass eine Tiefenfiltration im Grunde ein der Adsorption ähnliches Verfahren ist, zumindest was den zu erwartenden Beladungsverlauf betrifft. Um eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche zu erlangen, werden die abgeschiedene Masse in Abhängigkeit der in Feed auf die Filterschicht geströmte Titandioxidmasse betrachtet (Abb. 67). Beide Werte werden dafür durch Division durch die Masse der eingesetzten Tiefenfilterschicht normiert. Bei vollständiger Abscheidung müssten alle Kurven der gepunkteten Linie folgen.

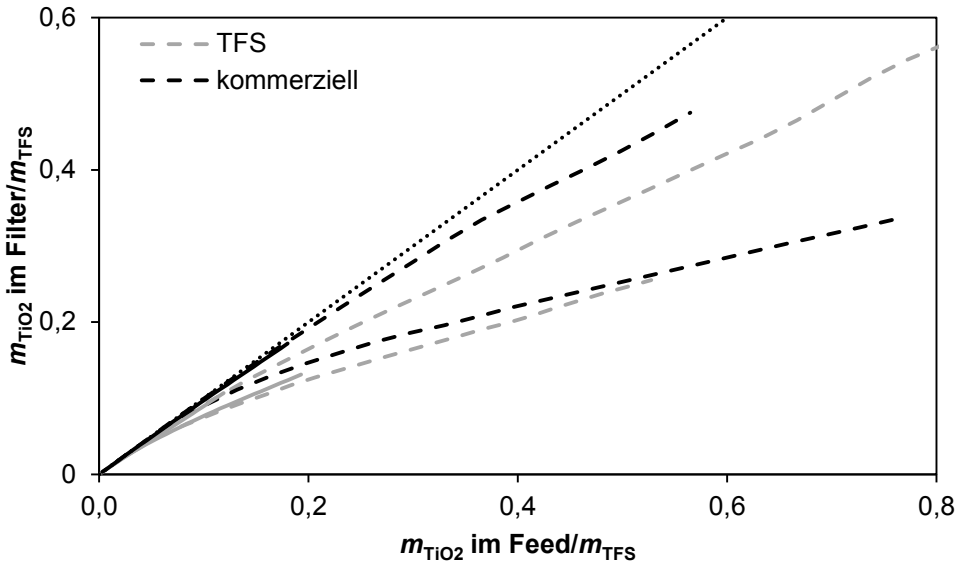


Abb. 67: Vergleichende Darstellung der spezifischen abgeschiedenen Massen; durchgezogene Linien: c_V= 2,4·10^{-5}; gestrichelte Linien: c_V= 1,2·10^{-4}; gepunktete Linie: vollständige Abscheidung

Die Beladung mit Titandioxid nimmt in allen Schichten mit der Zeit zu. Je mehr Titandioxid sich zu einem Zeitintervall ein einer Schicht befindet, desto weniger nimmt diese im folgenden auf. Das bedeutet, dass die Abnahme der Feststoffkonzentration beim Durchströmen einer Schicht von der Beladung dieser beeinflusst wird. Damit ähnelt diese Tiefenfiltration tatsächlich in hohem Maße der Proteinadsorption, die ausführlich in Kapitel 9 beschrieben wird.

Unklar ist, ob irgendwann ein Zustand eintritt, in dem die Zahl der redispergierten Partikel der neu abgeschiedenen gleich ist. Daraus ergäbe sich eine maximale Beladung, wie sie für die Adsorptionen und den Ionenaustausch bekannt ist. Diese Fragestellung hat allerdings keinerlei Praxisrelevanz, da ein Filter bei einer Abscheideeffizienz unter 90 % in aller Regel außer Betrieb genommen werden sollte.

In der normierten Darstellung zeigen sich kaum signifikante Unterschiede zwischen den kommerziellen und funktionalisierten Filterschichten. Die auftretenden Abweichungen können ebenso gut von den natürlichen Ungleichmäßigkeiten der Schichten herrühren wie vom Einsatz der Funktionspartikel, vor allem da die Titandioxidpartikel auch auf den Ionenaustauschern abgeschieden wurden.

9 Proteinadsorption in funktionalisierten Tiefenfilterschichten

Im Folgenden wird zunächst auf die Adsorptionsisothermen der eingesetzten Ionenaustauscher und Tiefenfilterschichten eingegangen, welche den Grenzwert für die maximal erreichbare Kapazitätsausnutzung bei der Untersuchung der anschließend geschilderte Adsorptionskinetik bilden.

9.1 Adsorptionsisothermen

Adsorptionsisothermen beschreiben den Gleichgewichtszustand einer Adsorption bei konstanter Temperatur. Im angewendeten Fall wird die adsorbierte Masse pro Sorbensmasse bei unterschiedlichen Sorbtivkonzentrationen in der Umgebungsflüssigkeit betrachtet.

9.1.1 Bestimmung der Lysozymkonzentration im UV/VIS-Spektrometer

Das verwendetet Messgerät ist ein Spektrometer vom Typ Agilent Cary 60. Die Probe wird in eine Küvette gefüllt und mit Licht in einem Wellenlängenbereich von 190-1100 nm bestrahlt. Im ultravioletten (UV) Bereich wird der Lichtstrahl von einer Wasserstoff- oder Deuteriumlampe erzeugt, im Bereich des sichtbaren Lichts (VIS) ist die Strahlungsquelle meist eine Wolfram-Halogen-Lampe. Wird ein homogenes isotropes Medium mit Licht bestrahlt, so kann die Intensität des Lichtstrahls abgesehen von Reflexions- und Streuungsverlusten durch Absorption geschwächt werden. Hinter der Probe wird die ankommende Intensität durch Sensoren gemessen.

Abb. 68 zeigt exemplarisch eine gemessene Kurve für eine Lysozymlösung:

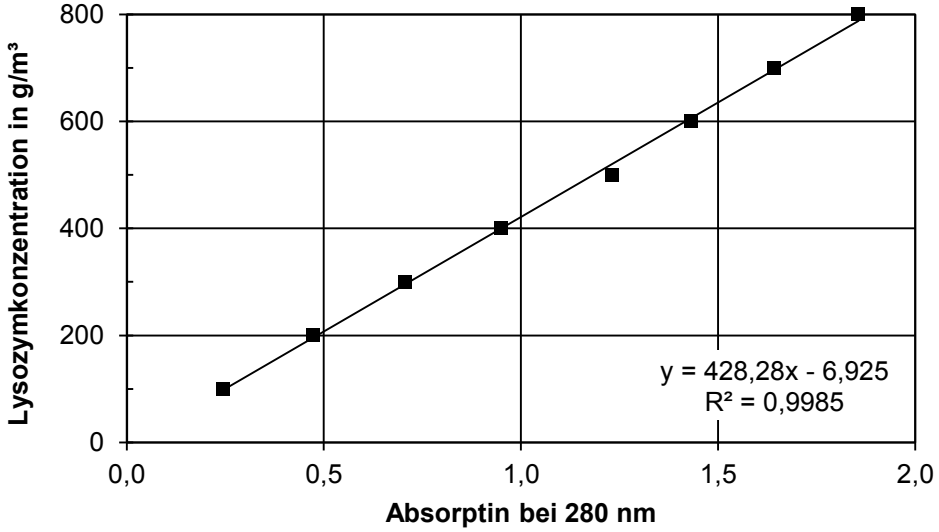


Abb. 68: Kalibrierkurve für Lysozym in 0,25 M Pufferlösung bei *p*H 7

Lysozym verursacht eine messbare, konzentrationsabhängige Licht-Absorption bei einer Wellenlänge von 280 nm. Da diese Messung stark von Umgebungseinflüssen und der Probenpräparation der Lysozymlösung abhängt, muss für jeden Versuch eine separate Kalibrierkurve erstellt werden.

Mit Hilfe einer linearen Regression kann der Verlauf mit ausreichender Genauigkeit angenähert werden. Anhand der so erzeugten Geradengleichung wird die Lysozymkonzentration der Proben berechnet.

9.1.2 Bestimmung der Adsorptionsisothermen

Zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme der reinen Ionenaustauscher wird eine definierte Masse an Ionenaustauscherpartikeln in unterschiedlich konzentrierte Lysozymlösungen gegeben. Nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, werden die Proben zentrifugiert und die Lysozmkonzentration im Überstand mit einem UV/VIS-Spektrometer nach o.g. Methode gemessen. Aus der Differenz zwischen Ausgangs- und Gleichgewichtskonzentration wird die adsorbierte Masse an Lysozym berechnet.

Anschließend wird eine mathematische Anpassung der Konstanten aus Gleichung (8) an die erhaltenen Messwerte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommen. Damit erhält man eine Adsorptionsisotherme vom Langmuir-Typ, wie in Abb. 24 dargestellt.

Die Isotherme der Tiefenfilterschichten wird entsprechend Ihres Gehaltes an funktionellen Partikeln *a* mit den Konstanten des reinen Ionenaustauschers nach Formel (24) berechnet. Die Berechnung geht von der Annahme aus dass kein Lysozym auf der als Matrixmaterial eingesetzten Cellulose adsorbiert. Dieses Verhalten konnte für alle eingesetzten Materialien außer der Nanofibrillierten Cellulose in Vorversuchen nachgewiesen werden. Die Versuchsergebnisse in diesem Kapitel lassen aber scden Schluss zu, dass auch diese Matrixkomponenten keine nennenswerte Lysozym-Kapazität aufweist.

$$q_{\mathrm{eq,TFS}} = \frac{C_{\mathrm{eq}}}{C_{\mathrm{eq}} + K} \cdot q_{\mathrm{m}} \cdot a \tag{24}$$

Damit ist bekannt, welche in den Tiefenfilterschichten adsorbierte Masse mit welcher Umgebungskonzentration im Gleichgewicht steht.

9.1.3 Ermittelte Adsorptionsisothermen

Die Ergebnisse der Messung der Adsorptionsisothermen für die eingesetzten Ionenaustauscherpartikel mit einem Medianwert von 7 µm sind in Abb. 69 als schwarze Punkte dargestellt. Die resultierende Langmuir-Isotherme für die Ionenaustauscher erhält man durch die mathematische Anpassung der maximalen Kapazität und der Dissoziationskonstanten an die Messwerte.

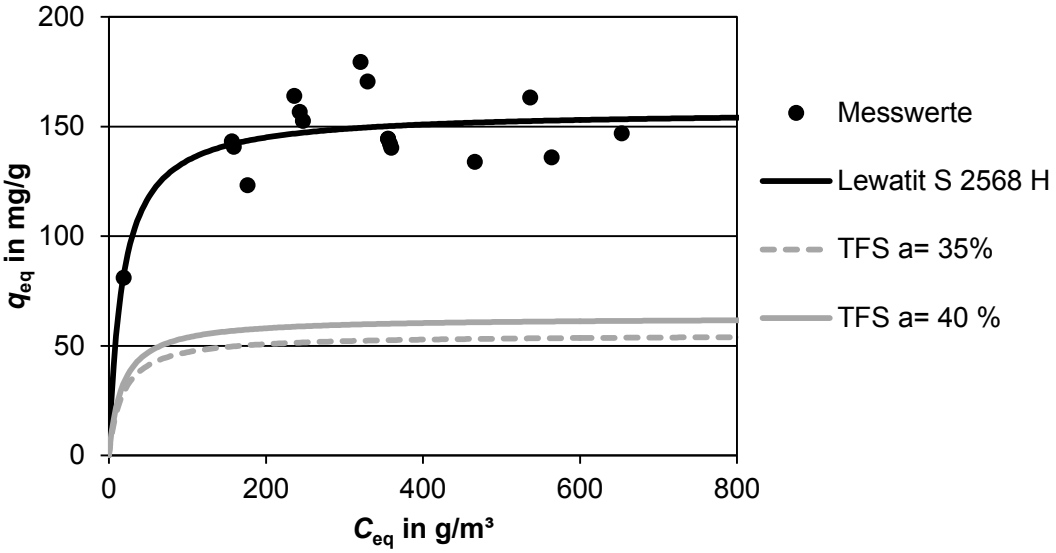


Abb. 69: Adsorptionsisotherme für Lewatit S 2568 H (mit Messwerten) und berechnete theoretische Adsorptionsisothermen für zwei beispielhafte Tiefenfilterschichten

Aus der Regression der Messpunkte ergibt sich für q_m ein Wert von 157 mg/g und für K von 17 mg/l. Die Untersuchungen von Hickstein, die unter vergleichbaren Bedingungen mit chemisch ähnlichen Ionenaustauschern durchgeführt wurden, liefern nur leicht höhere Werte [69]. Chang und Lenhoff untersuchten die Lysozymaufnahme auf verschiedenen Kationenaustauschern und kommen dabei für sulfonierte Harze zu Ergebnissen im gleichen Bereich [76]. Die Konstanten der errechneten Langmuir-Isotherme liegen somit in einem sinnvollen Bereich, und es kann von einer Gültigkeit der Isotherme für die verwendeten Partikel ausgegangen werden.

Basierend auf der Isotherme der reinen Ionenaustauscher werden die Isothermen für jede Tiefenfilterschicht nach Gleichung (24) mit dem jeweiligen Masseanteil an funktionellen Partikeln berechnet. In Abb. 69 sind beispielhaft die Kurven für 35 und 40 % dargestellt, da die Masseanteile der Schichten i.d.R innerhalb dieses Bereiches liegen.

Es wird dabei davon ausgegangen, dass das Adsorptionsverhalten der Partikel und somit die Konstanten der Gleichung durch die Einbettung in die Tiefenfilterschicht nicht beeinflusst werden. Eine direkte Messung der Adsorptionsisothermen ist wegen des Einsatzes der nanofibrillierten Cellulose nicht möglich. Diese verursacht im UV/VIS-Spektrometer bei einer Wellenlänge von 250 nm eine Extinktion, die die durch Lysozym induzierte Extinktion überlagert und eine quantitative Auswertung unmöglich macht.

9.2 Adsorptionskinetik

Der Versuchsaufbau für die Durchströmungsversuche ist in Kapital 7.3 dargestellt. Für die Analyse der Adsorptionskinetik werden Versuche in drei unterschiedlichen Konzentrationsbereichen durchgeführt, die in Tabelle 9 aufgeführt sind. Die vergleichsweise geringe Variation dieses Parameters ist den Möglichkeiten des Messsystems geschuldet.

Tabelle 9: Bereiche der eingesetzten Lysozymkonzertrationen mit Mittelwerten über alle durchgeführten Versuche

	Lysozym-konzentration	**Mittelwert**
	in g/m³	in g/m³
hoch	350-400	382
mittel	250-300	267
niedrig	150-200	162

Zudem werden unterschiedliche Volumenströme untersucht, die an der eingesetzten Zahnradpumpe einzustellen sind. Mit Hilfe von Gleichung (25) lässt sich eine maximale Reynoldszahl für die Durchströmung abschätzen.

$$Re = \frac{x_\mathrm{P} \cdot u \cdot \rho_\mathrm{L}}{\eta_\mathrm{L} \cdot \varepsilon} \tag{25}$$

Dazu werden eine Porengröße x_P von 20 µm, sowie die Dichte ρ_L und die dynamische Viskosität η_L von Wasser eingesetzt. Die durchschnittliche Porosität ε der Filterschichten beträgt 76,5 %. Diese Werte entstammen den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie für die Tiefenfilterschichten (vgl. Kapitel 17.2.). Die

Strömungsgeschwindigkeit u entspricht dem flächenspezifische Volumenstrom der Versuche in der Einheit m/s.

Tabelle 10: Strömungsgeschwindigkeit, Volumenstrom und Reynoldszahl bei der Proteinadsorption

Strömungs-geschwindigkeit	flächenspezifischer Volumenstrom	maximale Reynoldszahl
in µm/s	in l/(m² h)	
240	660	4,8E-03
376	1035	7,5E-03
566	1558	1,1E-02

Es kann bei allen Versuchen von einer laminaren Strömung ausgegangen werden. Damit werden die Voraussetzungen für die im Folgenden angewendeten Modelle eingehalten.

9.2.1 Berechnung und Darstellung der Adsorptionskinetik

Während des Versuches werden in vorgegebenen zeitlichen Abständen Proben vor und hinter dem Filter genommen. Diese Proben werden im UV/VIS-Spektrometer analysiert, um die Lysozymkonzentration zu bestimmen (vgl. Kapitel 9.1.1). Bei den Durchströmungsversuchen wird mit ausreichend großen Flüssigkeitsmengen gearbeitet, sodass der in Kapitel 9.1.3 beschriebene Effekt der nanofibrillierten Cellulosen auf die Messwert nicht auftritt.

Da die Filtratmasse zu jedem Zeitpunkt bekannt ist, kann die insgesamt adsorbierte Masse an Lysozym m als Summe der in den Zeitintervallen Δt adsorbierten Massen Δm mit Gleichung(26) berechnet werden:

$$m = \sum \Delta m(\Delta t) = \sum (C - C_F)\, \Delta V_F \qquad (26)$$

Die Filtratvolumina ΔV_F werden mit der Dichte des Fluids errechnet. C entspricht dabei der Lysozymkonzentration vor dem Filter, C_F der hinter dem Filter. Dabei wird für ein Zeitintervall zwischen zwei Messpunkten das arithmetische Mittel der Konzentrationsdifferenzen an den Messpunkten eingesetzt.

Für eine bessere Vergleichbarkeit unterschiedlicher Versuche wird die adsorbierte Masse ins Verhältnis zur maximal adsorbierbaren Masse m_m gesetzt. Bei Kenntnis der

Masse einer Tiefenfilterschicht m_{TFS} kann m_m für eine bestimmte Tiefenfilterschicht mithilfe der aus der Adsorptionsisothermem erhaltenen maximalen Kapazität q_m und dem Masseanteil an Ionenaustauscher *a* in dieser Schicht berechnet werden:

$$m_{\mathrm{m}} = m_{\mathrm{TFS}} \cdot q_{\mathrm{m}} \cdot a \tag{27}$$

Damit ergibt sich für die relative absorbierte Masse an Lysozym in einer Tiefenfilterschicht *X*, im Folgenden als Beladung bezeichnet, Gleichung (28):

$$X(t) = \frac{m(t)}{m_{\mathrm{m}}} = \frac{q(t)}{q_{\mathrm{m}} \cdot a} \tag{28}$$

Die Auftragung von *X* über die Zeit zeigt also an, welcher Anteil der Kapazität einer Tiefenfilterschicht zu einem Zeitpunkt *t* ausgenutzt ist. Dabei ergeben sich in Abhängigkeit von der Umgebungskonzentration C_0 unterschiedliche erreichbare Gleichgewichtszustände, die nach Gleichung (29) berechnet werden können.

$$X_{\mathrm{eq}}(C) = \frac{m_{\mathrm{eq}}(C)}{m_{\mathrm{m}}} = \frac{q_{\mathrm{eq,TFS}}(C)}{q_{\mathrm{m}} \cdot a} \tag{29}$$

Damit lässt sich bereits vor Versuchsbeginn die im Gleichgewichtszustand relative absorbierte Masse X_{eq} berechnen, die den maximal erreichbaren Wert für die jeweilige Umgebungskonzentration darstellt. In Abb. 70 ist der entsprechende zeitliche Verlauf für unterschiedliche Umgebungskonzentrationen und den sich daraus ergebenden X_{eq} schematisch dargestellt.

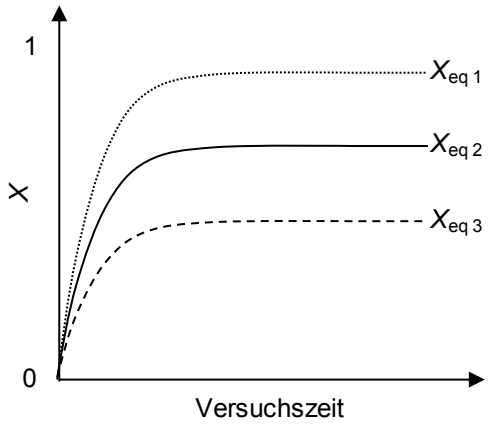


Abb. 70: Schematische Darstellung der Adsorptionskinetik für unterschiedliche Umgebungskonzentrationen; $X_{eq\,1} > X_{eq\,2} > X_{eq\,3}$

Bei höheren Konzentrationen kann ein größerer Anteil der Lysozymkapazität einer Tiefenfilterschicht ausgenutzt werden. Die Steigung der Kurven beschreibt dabei die

Affinität des Lysozymes zum eingesetzten Ionenaustauscher. Die Versuchsergebnisse werden in dieser Form der Auftragung dargestellt.

9.2.2 Modellierung der Adsorptionskinetik

Wie in Kapitel 3.5.3 beschrieben, ist die Aufnahme von Proteinen ein Prozess, bei dem Adsorption und Desorption gleichzeitig ablaufen. Bezogen auf die Adsorptionskinetik kann somit folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$\textbf{Aufnahmerate} = \textbf{Rate der Adsorption} - \textbf{Rate der Desorption} \tag{30}$$

Unter der Annahme einer diffusionslimitierten Adsorptionskinetik beschreiben Nygren et al. [113] die Proteinaufnahme auf einer gleichmäßig erreichbaren Oberfläche in Form einer Langmuir-Kinetik mit Formel (31)

$$\frac{dS}{dt} = k_1\, C\, (S_{\max} - S) - \, k_{-1}\, S \tag{31}$$

wobei k_1 die Adsorptionskonstante in mol/(kg·s) und k_{-1} die Desorptionskonstante in s^{-1} beschreibt. S entspricht dabei der Proteinkonzentration an der Oberfläche in mol/m² zum Zeitpunkt t und S_{max} deren Maximalkonzentration bei einer Einschichtbelegung. Mit Gleichung (31) kann S folgend ersetzt werden

$$S(t) = \frac{m_{SV}(t)}{A_{SN} \cdot M_{SV}} \tag{32}$$

wobei A_{SN} die Oberfläche des Sorbens in m² und M_{SV} die molare Masse in g/mol sowie m_{SV} die Masse des Sorbtivs in g bezeichnet. Mit Gleichung (28) kann die Proteinkonzentration an der Oberfläche wie folgt geschrieben werden:

$$S(t) = \frac{X(t) \cdot m_{\mathrm{m}}}{A_{SN} \cdot M_{SV}} \tag{33}$$

Da m_m, A_{SN} und M_{SV} innerhalb eines Experimentes jeweils konstant sind, ist $X(t)$ direkt proportional zu $S(t)$. Damit kann Gleichung (31) in folgende Form übertragen werden:

$$\frac{dX}{dt} = k_{\mathrm{A}} \cdot C \cdot (1 - X) - k_{\mathrm{D}} \cdot X \tag{34}$$

Dabei ist k_A die Adsorptionskonstante in $m^3 g^{-1} s^{-1}$ k_D die Desorptionskonstante in s^{-1}. Durch Integration von Gleichung (34) erhält man

$$X(t) = \frac{k_\mathrm{A} \cdot C \cdot \left[1 - e^{-t(k_\mathrm{A} \cdot C + k_\mathrm{D})}\right]}{k_\mathrm{A} \cdot C + k_\mathrm{D}} \tag{35}$$

Mit dieser Gleichung ist es möglich, nur anhand der Konzentration des Umgebungsmediums die Adsorptionskinektik bei Kenntnis der Ad- und Desorptionskonstanten für ein System zu berechnen. Diese Konstanten werden durch die mathematische Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Messwerte aus den Versuchen ermittelt.

Dazu kann eine weitere Vereinfachung vorgenommen werden: Erreicht die Lysozymaufnahme den Gleichgewichtszustand in einer bestimmten Umgebungskonzentration, wird die zeitliche Änderung von *X* null, da Adsorption und Desorption sich ausgleichen. Für Gleichung (34) kann dann geschrieben werden:

$$k_\mathrm{D} = k_\mathrm{A} \frac{C \cdot \left(1 - X_\mathrm{eq}\right)}{X_\mathrm{eq}} \tag{36}$$

$X_\mathrm{eq}(C)$ ist aus der Adsorptionsisothermen der Filterschichten bekannt und lässt sich nach Gleichung (29) berechnen. Damit ergibt sich Gleichung (36) zu:

$$k_\mathrm{D} = k_\mathrm{A} \frac{C \cdot \left(1 - \frac{q_\mathrm{eq,TFS}(C)}{q_\mathrm{m} \cdot a}\right)}{\frac{q_\mathrm{eq,TFS}(C)}{q_\mathrm{m} \cdot a}} \tag{37}$$

Der Multiplikator für k_A entspricht dabei nach Gleichung (24) genau der Dissoziationskonstanten *K* aus der Adsorptionsisotherme nach Langmuir. Damit lässt sich der Zusammenhang zwischen der Ad- und Desorptionskonstanten mit Gleichung (38) ausdrücken:

$$k_\mathrm{D} = k_\mathrm{A} K \tag{38}$$

Das Verhältnis der Desorptionskonstanten zur Adsorptionskonstanten kann somit bereits anhand der Adsorptionsisothermen bestimmt werden. Damit bleibt in Gleichung (35) nur eine Unbekannte stehen, die bei der Versuchsauswertung als Anpassungsparameter zur mathematischen Annäherung der Messwerte durch eine Funktion genutzt wird.

Die Grundvoraussetzung dieser Modellierung nach Langmuir ist die simultane Erreichbarkeit aller funktionellen Gruppen an einer Oberfläche [114]. Eine Tieffilterschicht, die von einer Proteinlösung durchströmt wird, stellt jedoch einen

dreidimensionalen Raum dar, in dem die funktionellen Gruppen idealerweise homogen verteilt sind. Daher ist eine Anpassung des Modells notwendig, um die Kinetik korrekt beschreiben zu können.

Dazu wird eine reale Filterschicht der Dicke *d* in der Modellvorstellung in *N* dünne Schichten gleicher Dicke aufgeteilt, die nacheinander mit der gleichen Strömungsgeschwindigkeit und damit Verweilzeit durchströmt werden, wie in Abb. 71 schematisch dargestellt ist. Die Dicke dieser Schichten d_N beträgt damit ein *N*-tel der Ausgangsdicke.

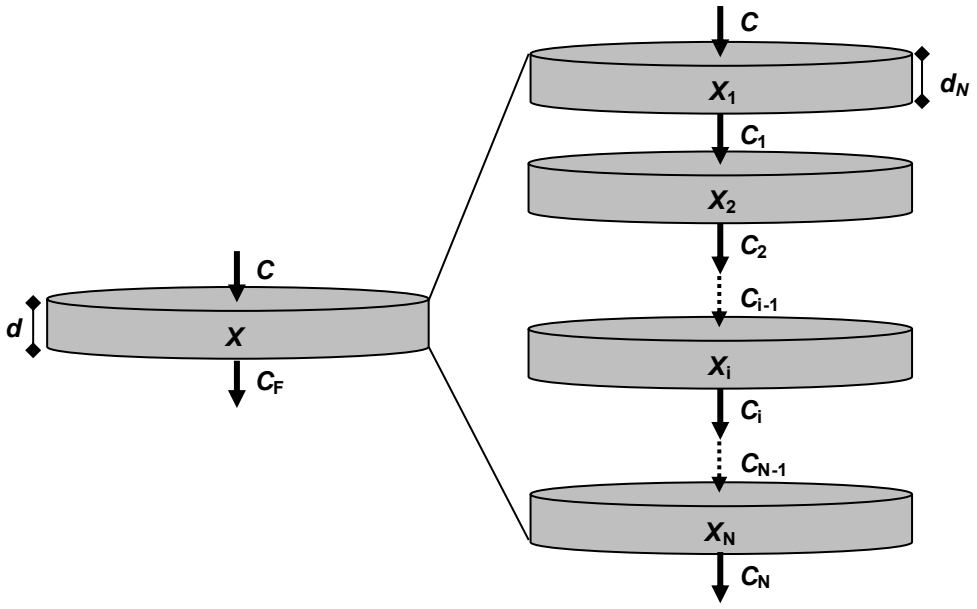


Abb. 71: Schichtenmodell: Die Unterteilung einer Tiefenfilterschicht in *N* gleichgroße Schichten

Wird eine reale Filterschicht von einer Proteinlösung der Konzentration *C* durchströmt, so wird ein bestimmter Anteil des Proteins aufgenommen, was zu einer Beladung *X* der Tiefenfilterschicht führt. Beim Verlassen hat die Lösung entsprechend eine geringere Konzentration von C_F.

Das gleiche gilt bei der Unterteilung in *N* Schichten: Für jede Schicht gibt es zu jedem Zeitpunkt eine Eingangskonzentration, eine Beladung sowie eine Ausgangskonzentration. Die Konzentrationsdifferenz in jeder Schicht kann mit Gleichung (26) berechnet werden:

$$C_{\mathrm{i}-1} - C_{\mathrm{i}} = \frac{\Delta m_{\mathrm{i}}}{\Delta V} \tag{39}$$

Durch Umstellen der Gleichung, Einsetzen des Volumenstromes der Durchströmung und Ersetzen von Δm durch $\Delta X_{\mathrm{i}} \cdot m_{\mathrm{m}}$ erhält man Gleichung (40):

$$C_i = C_{i-1} - \frac{\Delta X_i \cdot m_{\mathrm{m}}}{\dot{V} \Delta t} \tag{40}$$

Somit hängt die Konzentrationsabnahme nur von der Eingangskonzentration und der Beladung der jeweiligen Schicht ab, welche sich mit Gleichung (34) zu

$$\Delta X_i = [k_{\mathrm{A}} \cdot C_{i-1} \cdot (1 - X_i) - k_{\mathrm{D}} \cdot X_i] \cdot \Delta t \tag{41}$$

ergibt. Voraussetzung für die Anwendbarkeit ist allerdings, dass die Ad- und Desorptionskonstanten unabhängig von der Zeit und Umgebungskonzentration sind.

Mit Gleichung (41) ist es möglich, den Verlauf der Beladung und den Konzentrationsgradienten innerhalb der Tiefenfilterschicht über deren Dicke zu berechnen.

Dazu wird die Berechnung in Zeitschritten und für jede Schicht separat durchgeführt. Die Ausgangskonzentration einer Schicht in einem Zeitschritt entspricht dabei der Eingangskonzentration der jeweils nächsten im folgenden Zeitschritt und stellt wiederum die Berechnungsgrundlage für diese Schicht dar. Bei dieser diskreten Berechnung wird N möglichst groß und Δt so gewählt, dass ΔX in keiner dieser Schichten einen vorgegebenen Grenzwert ΔX_{max} innerhalb dieses Zeitintervalls überschreitet.

Die gesamte Beladung einer Tiefenfilterschicht ergibt sich dann als gewichtete Summe der Einzelbeladungen zu

$$X(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} X_i\,(t) \tag{42}$$

Bei dieser Berechnung werden die Ad- und Desorptionskonstante nach dem numerischen Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate so angepasst, dass eine maximale Übereinstimmung mit den Messwerten vorliegt. Im folgenden Kapitel wird ausführlich auf die Abhängigkeiten der so berechneten Konstanten von den Parametern ΔX_{max} und N eingegangen.

9.2.3 Ergebnisse der Adsorptionskinetik

Im Folgenden wird Schritt für Schritt die Versuchsauswertung am Beispiel eines Versuches dargestellt und auf die die Abhängigkeiten der Modellierung von den eingesetzten Berechnungsgrundlagen eingegangen.

Druckverläufe

In Abb. 72 sind zunächst der Verlauf von Druck und Volumenstrom über die Zeit für einen repräsentativen Versuch aufgetragen. Die mittlere Dicke über alle verwendeten Filterschichten liegt bei 3,7 mm, die hier aufgezeigte Messung wurde mit einer Schicht von 3,8 mm Dicke durchgeführt. Die periodischen Schwankungen des Differenzdruckes beruhen auf den Probenahmen zu diesen Zeitpunkten.

Zunächst fällt auf, dass die Druckdifferenz zunächst von etwa 0,29 bar innerhalb von etwa 15 min auf ein nahezu konstantes Niveau von ca. 0,17 bar absinkt (durchgezogenen Linie). Dazu kommt es, da zu Beginn des Versuches immer ein geringer Anteil an Feststoff aus den Tiefenfilterschichten ausgewaschen wird. Im Folgenden kann eine weitere Änderung der Druckdifferenz über den Filter bei konstantem Volumenstrom nur durch eine Veränderung in der Partikel-Faser-Struktur innerhalb der Tiefenfilterschicht erklärt werden. Dazu kann auch ein Unterschied der Quellung der Fasern zwischen Wasser (Vorbenetzung) und Lysozymlösung (Durchströmung) beitragen. Die detaillierte Untersuchung dieses Effektes geht jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

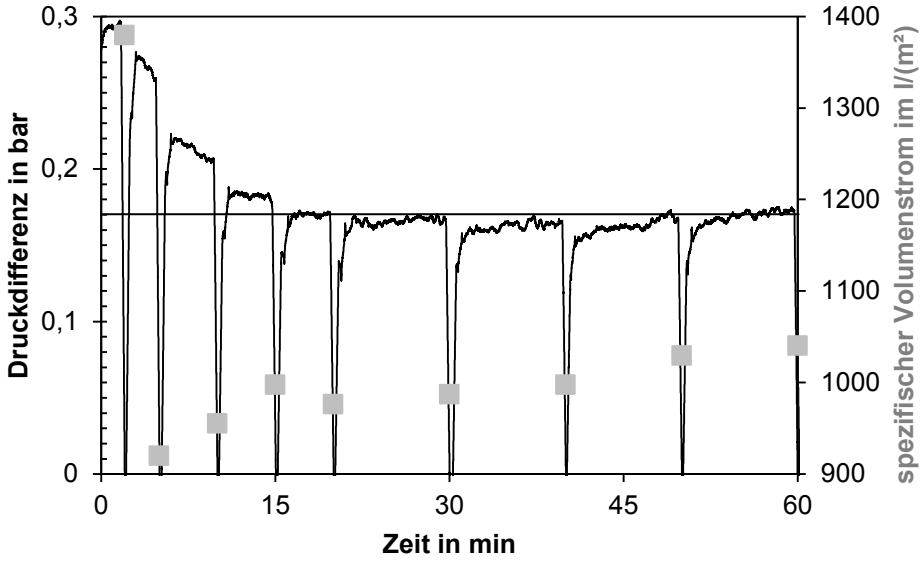


Abb. 72: Zeitlicher Verlauf des Differenzdrucks und des spezifischen Volumenstroms eines Adsorptionsversuches

Bezieht man den spezifischen Volumenstrom *Q* in diese Betrachtung ein, so ist zunächst auch hier bei der ersten Erfassung bei zwei Minuten ein höherer Wert als im Folgenden zu finden. Das würde mit dem höheren Druckverlust korrelieren, allerdings liefern die folgenden zwei Messwerte keine weiteren Belege dieser These. Im

Anschluss stellt sich ein nahezu konstantes Niveau von etwa 1000 l/(m²h) ein, mit leicht steigender Tendenz.

Die Zahnradpumpe zählt zu den Verdrängerpumpen und sollt keine Schwankungen im Volumenstrom zulassen. Der entstehende Druckverlust stellt sich daher vermutlich wegen der Verringerung des Durchströmungswiderstands am Anfang der Filtration, aufgrund der Umstrukturierung und Auswaschung innerhalb bzw. aus der Filterschicht ein. Der sehr hohe spezifische Volumenstrom kann von der Vorbebentzung der Schicht herrühren, durch die sich bereit Flüssigkeit in der Anlage befindet, die mit dem ersten Filtratvolumen ausgespült werden. Es scheint sich hierbei also um einen systematische Fehler zu handeln.

Je dicker die eingesetzte Tiefenfilterschicht, desto höher ist der anfängliche Druck und das letztlich erreichte Druckniveau. Bei sehr dünnen Schichten unter 3 mm lässt sich kein höherer Anfangsdruck feststellen. Je langsamer die Durchströmung ist, desto länger dauert es, bis ein nahezu konstantes Druckniveau erreicht wird. Bei allen Versuchen ist der am ersten Messpunkt bestimmte Volumenstrom deutlich größer als alle folgenden, was die o.g. Theorie eines systematischen Fehlers bekräftigt.

Konzentrationsverläufe

In Abb. 73 ist zunächst der zeitliche Verlauf der Lysozymkonzentration vor dem Filter C und der Durchströmung einer Tiefenfilterschicht C_F am Beispiel eines Versuch dargestellt.

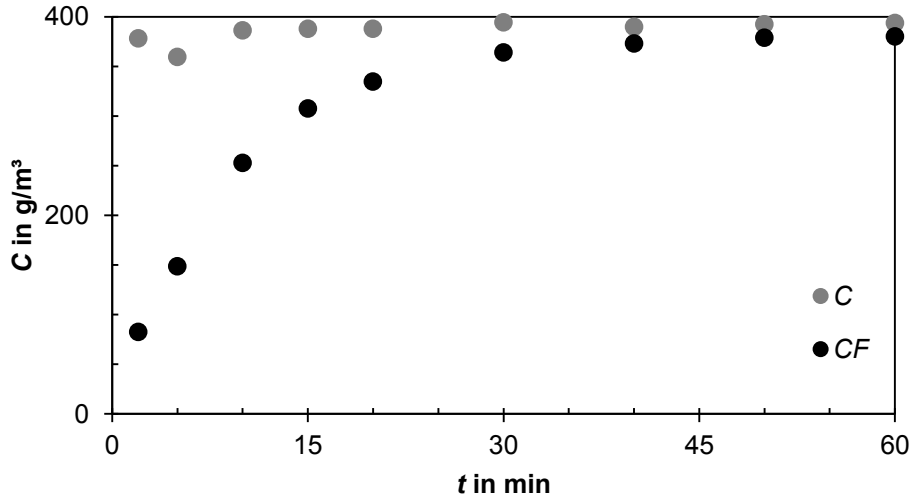


Abb. 73: Zeitlicher Verlauf der Eingangs- (grau) und Ausgangskonzentration (schwarz). Durchströmungsversuch: C= 386 g/m³ und Q = 1035 l/(m²h)

Dabei bleibt die Eingangskonzentration im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Die Konzentration beim Verlassen der Schicht nimmt mit der Zeit zu und nähert sich der Eingangskonzentration. Die Adsorptionsrate wird dabei mit steigender Beladung geringer. Dieses Verhalten entspricht insofern den Erwartungen, als dass mit steigender Beladung der Konzentraionsgradient zwischen Flüssigkeit und Tiefenfilterschicht abnimmt, was eine Verlangsamung der Adsorption bewirkt. Dieser grundsätzliche Konzentrationsverlauf findet sich für alle durchgeführten Versuche.

Dieses Verhalten ähnelt damit Grundsätzlich dem in Kapitel 11 detailliert beschriebenen Ionenaustausch, der im Prinzip eine Adsorption von Natriumionen darstellt. Auf weiter Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Austausch von kleinen Ionen und vergleichsweise sehr großen Proteinen wird dort eingegangen. In diesem Kapitel soll vor allen der Unterschied der integralen Betrachtung zum vorgestellten Schichtenmodell betrachtet werden.

Beladungsverläufe

Abb. 74 zeigt den Verlauf der Beladung desselben Versuches, der sich aus dem Konzentrationsverlauf berechnet. Die im Gleichgewicht für die gegebene Eingangskonzentration erreichbare Beladung X_{eq} ist als gestrichelte Linie im Diagramm dargestellt.

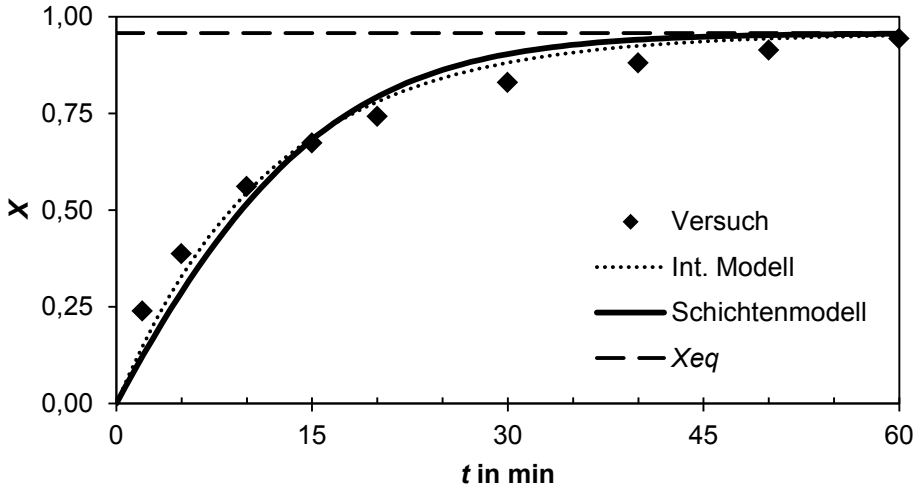


Abb. 74: Zeitlicher Verlauf der Beladung (Messpunkte) und integraler Fit nach Gleichung (35) . Durchströmungsversuch: C = 386 g/m³ und Q = 1035 l/(m²h)

Die Beladung steigt mit der Versuchszeit an, wobei sich aus den oben beschriebenen Gründen mit der Zeit eine Verlangsamung der Adsorption zeigt. Am Ende erreicht X den Gelichgewichtszustand nahezu. Damit zeigt sich ein deutlicher Unterschied zu den

in Kapitel 11 dargestellten Ergebnissen des Ionenaustausches in Tiefenfilterschichten, bei dem der aus der Bestimmung der Gesamtkapazität erhaltene Gleichgewichtsbeladung nicht erreicht werden kann. Eine genau Beschreibung der grundsätzlichen Unterschiede zwischen beiden Adsorptionen sowie ein Erklärungsansatz findet sich am Ende dieses Kapitels11.2.3.

Als gepunktete Linie ist das Ergebnis der mathematischen Annäherung der Langmuir-Kinetik an die Messwerte mit Gleichung (35) dargestellt, welche den Beladungsverlauf gut widerspiegelt. Die Konstanten ergeben sich hierbei zu $k_A = 3{,}49 \cdot 10^{-6}$ m³/(gs) und $k_D = 5{,}93 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}. Der Verlauf der schwarz dargestellten Langmuir-Kinetik aus dem Schichtenmodell weicht kaum vom integralen Modell ab. Die Konstanten liegen mit $k_A = 5{,}05 \cdot 10^{-6}$ m³/(gs) und $k_D = 8{,}58 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} jedoch höher.

Einfluss der eingesetzten Schichtenanzahl *N* und der maximalem Beladungsänderung ΔX_{max} auf die berechneten Konstanten

Das begründet sich darin, dass aus der Reihenschaltung der Schichten in der Modellvorstellung ein Konzentrationsgradient über die Dicke der Tiefenfilterschicht resultiert. In der integralen Annahme wird für die gesamte verfügbare Ionenaustauschermasse die Eingangskonzentration benutzt und somit ein höherer Konzentrationsgradient angesetzt, als im Schichtenmodell im Mittelwert für alle Schichten benutzt wird. Damit sich insgesamt die gleiche Kinetik ergibt, ist es folgerichtig, dass die ermittelten Konstanten höher liegen, als im integralen Modell berechnet wird.

In Abb. 75 sind die Konstanten für unterschiedliche Anzahl von Schichten, die der Berechnung zu Grunde liegen dargestellt. Hierbei zeigt sich deutlich der oben beschriebene Effekt: Mit steigender Anzahl *N* steigt der Wert der Konstanten und läuft auf einen Endwert im Bereich von $k_D = 8{,}6 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} zu. Die Modellierung mit Hilfe des Schichtenmodelles liefert also bei einer entsprechend hohen Schichtenanzahlt *N* von der Dicke der Tiefenfilterschicht unabhängige Konstanten, die der Realität deutlich näher kommen als eine integrale Betrachtung.

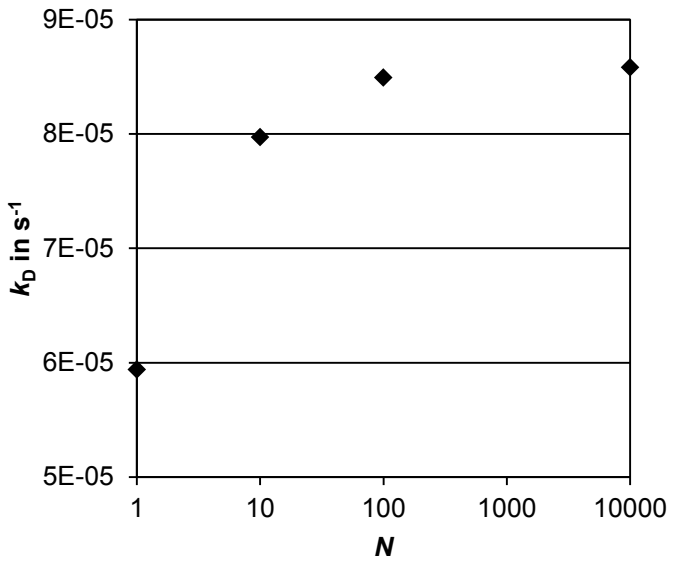


Abb. 75: Abhängigkeit der ermittelten Desorptionskonstanten von de im Modell eingesetzten Anzahl *N* der Schichten. Durchströmungsversuch: *C* = 386 g/m³ und *Q* = 1035 l/(m²h)

Ein der umgekehrte Einfluss ist folglich in Bezug auf den der Modellierung zu Grunde liegende Grenzwert für die Beladungsdifferenz ΔX_{max} zu sehen, wie in Abb. 76 dargestellt ist. Je kleiner ΔX_{max}, desto größer wird die Desorptionskonstante. Auch dieser Trend läuft auf den gleichen Wert von $k_D = 8{,}6 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} zu.

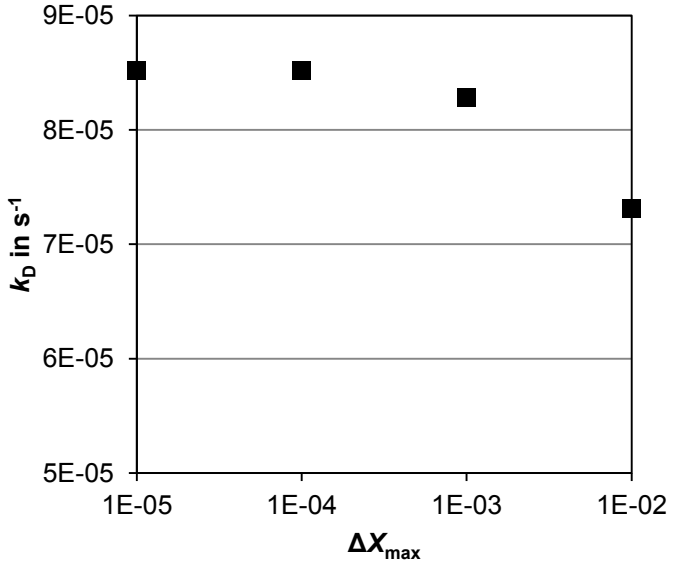


Abb. 76: Abhängigkeit der ermittelten Desorptionskonstanten von de im Modell eingesetzten Grenzwert für die Beladungsdifferenz ΔX_{max}. Durchströmungsversuch: *C*= 386 g/m³ und *Q*= 1035 l/(m²h)

Um eine möglichst höher Genauigkeit der Näherungsfunktion zu erreichen, muss also mit einem möglichst großen Wert für *N* und einem möglichst kleinen Wert für ΔX_{max}

gearbeitet werden. Die Kurven der Näherungsfunktionen ändern sich dabei nur in geringen Maße (vgl. Abb. 74).

Abhängigkeiten der berechneten Konstanten von den Versuchsparametern

Um eine prinzipielle Anwendbarkeit des Schichtenmodelles sicherzustellen, wird zunächst anhand der ermittelten Desorptionskonstanten aus der Berechnung mit dem integralen Ansatz eine Konzentrationsabhängigkeit überprüft. Das entsprechende Ergebnis für die drei untersuchten Konzentrationsbereiche ist in Abb. 77 zu sehen.

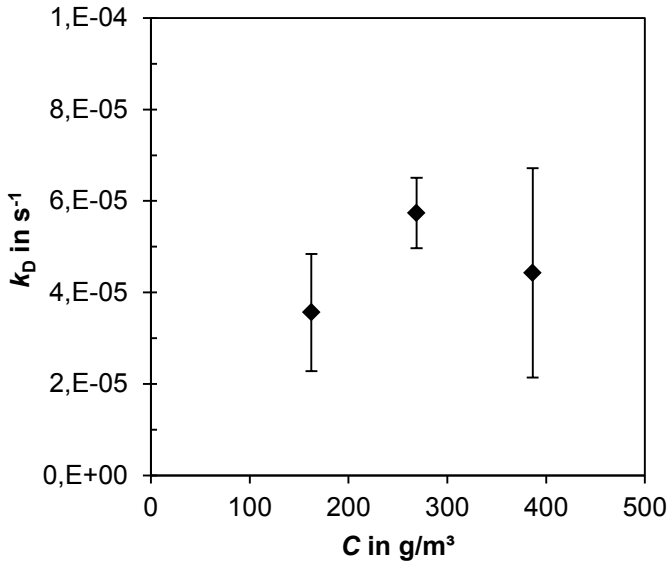


Abb. 77: Desorptionskonstanten aus der integralen Näherungsfunktion nach Gleichung (35) in Abhängigkeit von der Lysozymkonzentration mit Standardabweichung

Die erhaltenen Konstanten lassen vor allem in Anbetracht der Standardabweichungen erwartungsgemäß nicht auf eine Konzentrationsabhängigkeit schließen. Dementsprechend kann eine Berechnung mit Hilfe des Schichtenmodelles vorgenommen werden.

In Abb. 78 sind beispielhaft die Beladungskurven von drei Versuchen der unterschiedlichen eingesetzten Konzentrationen dargestellt. Für die mathematische Regression durch das Schichtenmodell wurden 10.000 Schichten und die maximale Änderung von *X* pro Zeitschritt auf 10^{-4} gesetzt.

Die so berechneten Kurven können die Messwerte in guter Näherung wiedergeben. Dabei sind deutlich die konzentrationsabhängig unterschiedlichen Beladungsniveaus im Gleichgewichtszustand ersichtlich. Insgesamt entspricht das Verhalten der Ionenaustauscher in den Tiefenfilterschichten also in vollem Umfang den aus der Theorie hergeleiteten Erwartungen.

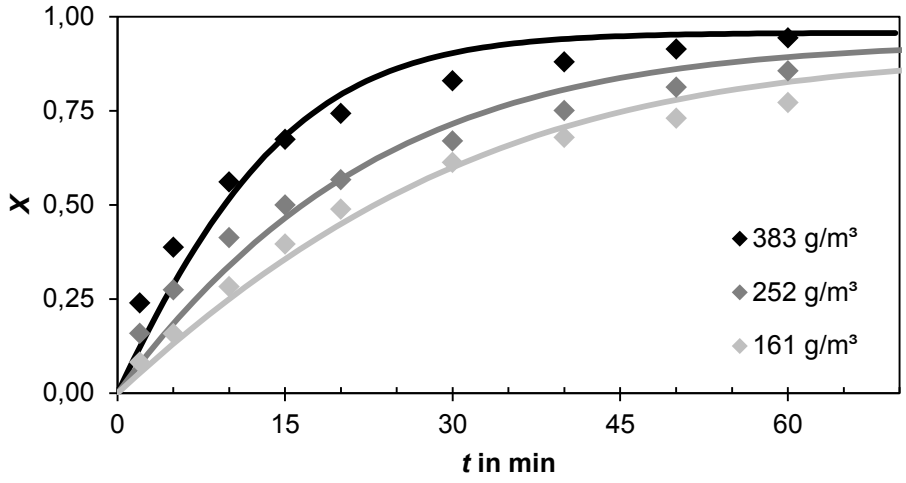


Abb. 78: Zeitlicher Verlauf der Beladung (Messpunkte) und Fit aus Schichtenmodell für unterschiedliche Lysozymkonzentrationen bei Q = 1035 l/(m²h).

Im weiteren Verlauf wird die Auswertung nicht mehr mit Hilfe der Beladungskurven, sondern nur noch anhand der Desorptionskonstanten aus dem Schichtenmodell beschrieben. Nach Gleichung (38) ist die Desorptionskonstante direkt proportional zur Adsorptionskonstante. Dementsprechend ergeben sich für beide Darstellungen die jeweils gleichen Tendenzen. Daher finden sich die Darstellungen der Abhängigkeiten der Desorptionskonstanten im Anhang dieser Arbeit.

In Abb. 79 ist noch einmal der Einfluss der Eingangskonzentration auf die Desorptionskonstante dargestellt.

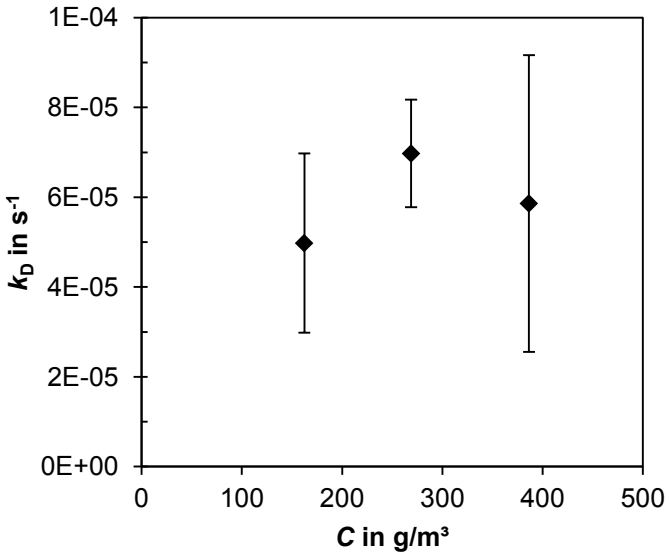


Abb. 79: Desorptionskonstanten aus Schichtenmodell mit N= 10.000 in Abhängigkeit von der Lysozymkonzentration im Feed

Im Vergleich zu den Ergebnissen der integralen Modellierung (Abb. 77) zeigt sich qualitativ kein Unterschied, auch hier lässt sich keine Konzentrationsabhängigkeit ermitteln. Die dargestellten Konstanten liegen im Durchschnitt über alle Versuche etwa 22 % höher als die integral ermittelten, was den oben beschriebenen Effekten der Schichtenanzahl entspricht. Damit ist die wichtigste Voraussetzung für eine Anwendbarkeit der Kontanten, nämlich die Konzentrationsabhängigkeit, erfüllt.

Abb. 80 zeigt den Einfluss des Volumenstromes auf die Desorptionskonstanten. Auch hierbei lässt sich keinerlei Tendenz feststellen. Die Adsorptionskinetik innerhalb der Tiefenfilterschichten ist also bei laminarer Strömung, wie sie innerhalb der Tiefenfilterschichten vorliegt (vgl. Tabelle 10), unabhängig von der Durchströmungsgeschwindigkeit.

Damit ist die Unabhängigkeit beiden direkt einstellbaren Versuchsparametern nachgewiesen. Im Folgenden wir auf mögliche Einflüsse der Parameter, die in Folge der unterschiedlichen Versuchsbedingungen variieren können, eingegangen.

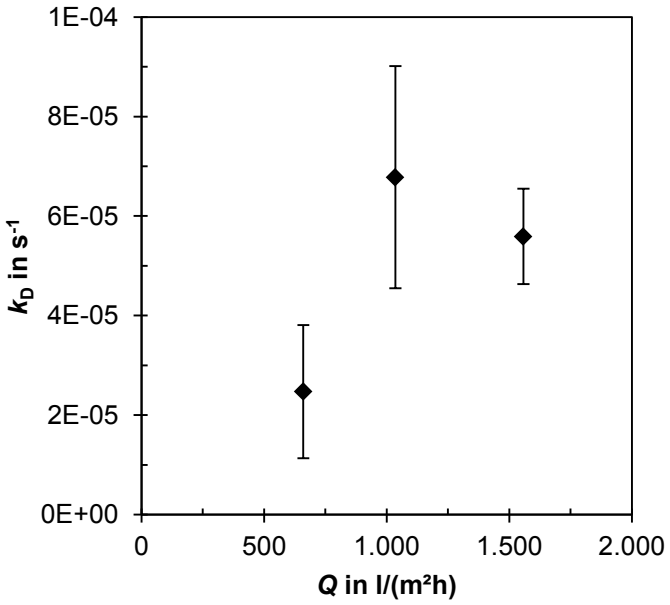


Abb. 80: Desorptionskonstanten aus dem Schichtenmodell in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom

Aus der Multiplikation von Lysozymkonzentration und Volumenstrom ergibt sich die Lysozymmasse, die während eines Versuches pro Zeiteinheit durch die Tiefenfilterschicht fließt. In Anbetracht der oben beschriebenen Modelvorstellungen sollte sich hier eine mögliche Abhängigkeit deutlich zeigen. Der Einfluss dieses Parameters auf die Desorptionskonstante ist in Abb. 81 zu sehen:

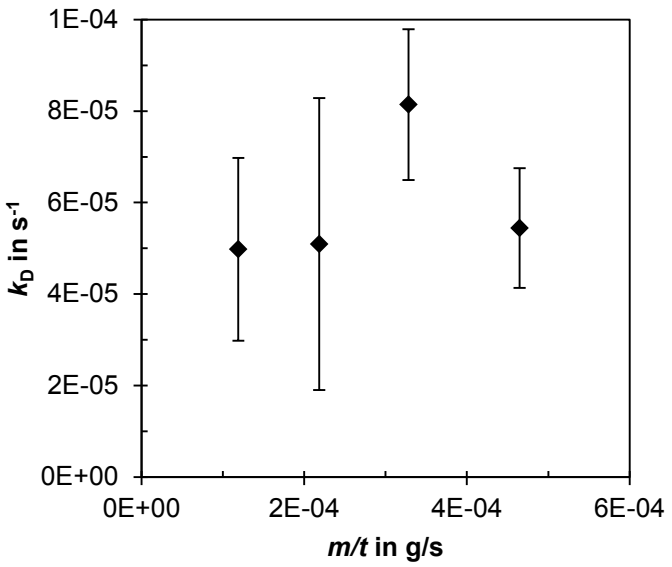


Abb. 81: Desorptionskonstanten aus dem Schichtenmodell in Abhängigkeit vom Lysozym-Massenstrom

In diesem Fall können ebenfalls keine signifikanten Abweichungen festgestellt werden. Die Konzentration schlägt sich folglich nur auf die Gleichgewichtsbeladung nieder und beeinflusst ansonsten die Adsorptionskinetik nicht.

In Abb. 82 sind die Desorptionskonstanten über die Dicke der eingesetzten Filterschicht aufgetragen. Hierbei zeigt sich die Tendenz, dass mit zunehmender Dicke niedrigere Konstanten ermittelt werden.

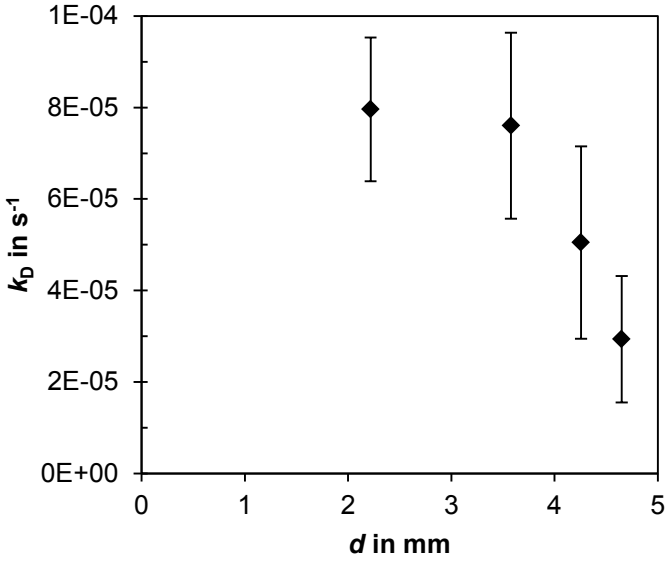


Abb. 82: Desorptionskonstanten aus Schichtenmodell in Abhängigkeit von der Dicke der eingesetzten Filterschicht

Dies könnte sich aus der Modellierung selbst ergeben, da bei gleicher verwendeter Anzahl von Schichten N, die Dicke jeder Teilschicht d_n mit der Gesamticke der Tiefenfilterschicht ansteigt. Dadurch wird die Berechnung der Desorptionskonstanten im Vergleich zu insgesamt dünneren Schichten ungenauer. Vergleicht man diese Tendenz mit dem Versatz, der zwischen dem integralen Ansatz (entspricht N = 1) und der Berechnung mit 10.000 Schichten, so sind die durch die Dicke auftretenden Unterschiede jedoch unverhältnismäßig groß. Dieser Effekt kann also als alleinige Begründung des festgestellten Einflusses nicht genügen.

Mit der Dicke der Schichten steigt auch die Verweilzeit innerhalb dieser Tiefenfilterschicht. Ist das der Grund für die in Abb. 82 auftretenden Tendenz, so sollte sich der gleiche Verlauf für die Verweilzeit zeigen. In Abb. 83 sind die Desorptionskonstanten über der Verweilzeit aufgetragen.

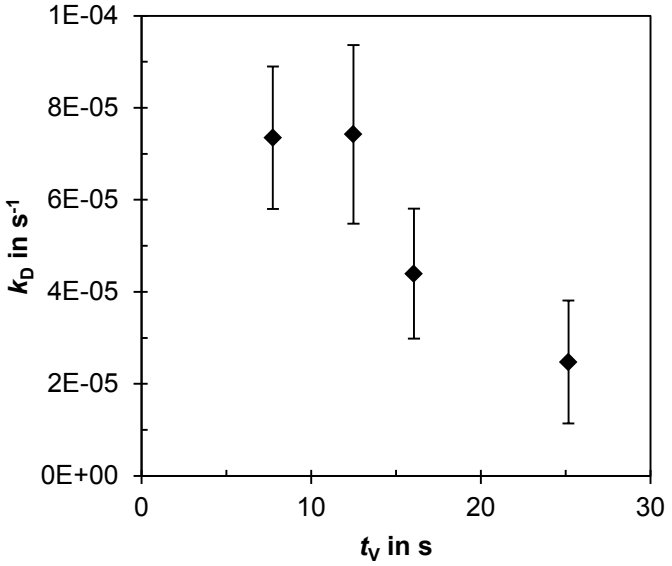


Abb. 83: Desorptionskonstanten aus Schichtenmodell in Abhängigkeit von der Verweilzeit t_V in der eingesetzten Filterschicht

Hier lässt sich der gleiche Trend wie bei der Dicke feststellen, die in direkter Abhängigkeit dazu steht. Eine Verlängerung der Verweilzeit führt also zu geringeren Desorptionskonstanten. Die bei der Auftragung über der Dicke festgestellte Tendenz könnte sich also auch durch die aus der Dicke resultierende längere Verweilzeit ergeben. Es ist weiterhin denkbar, dass beide Effekte, die längere Verweilzeit und die Unterschiede in der Genauigkeit der Berechnung, sich zu den aufgetragenen Abweichungen addieren.

Um den Effekt der unterschiedlichen Dicken der Teilschichten auszuschließen, sollten nicht Ergebnisse, die mit der gleichen Anzahl der Schicht N, sondern solche, die mit

der gleichen Schichtdicke d_N berechnet werden miteinander verglichen werden. Ziegt sich dabei keine Tendenz, so wäre die Adsorption weiterhin unabhängig von der Dicke, die Abweichung lediglich in der ungenauen Berechnungsgrundlage begründet. In diesem Fall müsste eine Berechnung mit entsprechend hoher Rechenkapazität mit höherer Genauigkeit zum gleichen Ergebnis führen.

Über alle Versuche ergeben sich für k_A und k_D folgende Mittelwerte, wobei die Standardabweichungen aufgrund der Abhängigkeit der Werte voneinander gleichgroß sind:

Tabelle 11: Mittelwerte der Ad- und Desorptionskonstanten

	Mittelwert	**Standardabweichung**
k_A in m³/(g*s)	3,4E-06	43 %
k_D in s^{-1}	5,8E-05	43 %

Da sich für die Konstanten mit oben genannten Einschränkungen keine Abhängigkeiten von Versuchsparametern ergeben, kann von einer grundsätzlichen Anwendbarkeit der Langmuir-Kinetik ausgegangen werden. Die mit dem Schichtenmodell berechneten Konstanten spiegeln das reale Adsorptionsverhalten in einer durchströmten Filterschicht besser wider als der ursprüngliche, zweidimensionale Ansatz.

Mit dieser Modellierung ist es nicht nur möglich, die gemessenen Verläufe in guter Näherung zu berechnen, sondern Vorhersagen in Abhängigkeit der Prozessparameter zu treffen. Abb. 84 zeigt die resultierenden Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit des eingesetzten Volumenstromes.

Für die Konzentrationsverläufe ergeben sich die typischen s-förmigen Kurven, wie bei einem spezifischem Volumenstrom von 100 und 200 l/(m²h) zu erkennen ist. Mit steigendem Volumenstrom verschieben sich diese Kurven nach links, sodass ab einen bestimmten Wert des Volumenstroms die Konzentration bereits zu Prozessbeginn ansteigt. Bei einem frei gewählten Grenzwert von 5 mg/l kann bei 100 l/(m²h) eine Standzeit von etwa 270 Minuten erreicht werden, was 450 l Permeat pro m² entspricht. Beim doppelten Volumenstrom verkürzt sich die Standzeit auf etwa 70 Minuten (233 l/m²).

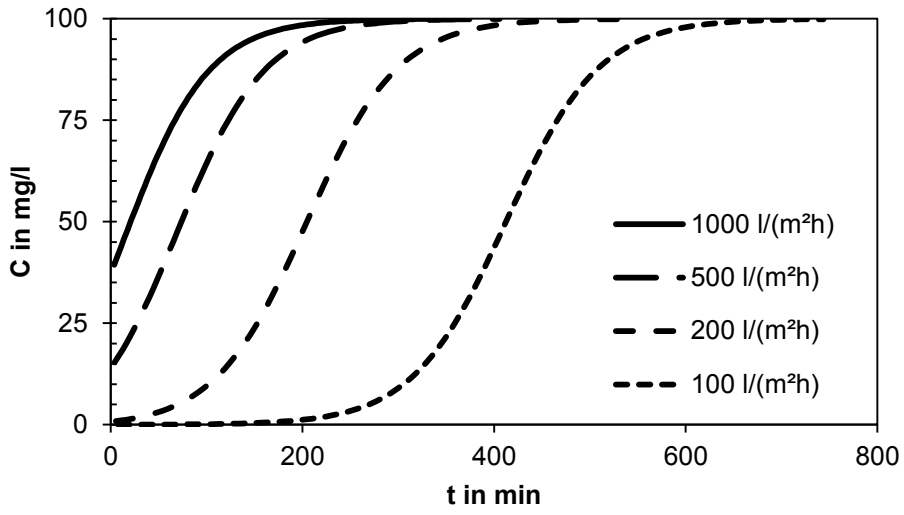


Abb. 84: Abhängigkeit der Austrittskonzentration vom spezifischen Volumenstrom bei *C* = 100 mg/l

Für eine industrielle Anwendung muss dementsprechend der spezifische Volumenstrom so gewählt werden, dass der Grenzwert im Permeat unterschritten wird. Die weitere Auslegung hängt von den vor- und nachgestalteten Prozessschritten ab, und ob ein kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Gesamtprozess betrachtet wird. In den gebräuchlichen Schichtenfiltern werden mehrere Filterschichten parallel durchflossen, um die Filterfläche zu erhöhen. Bei kontinuierlichen Prozessen muss das optimale Verhältnis zwischen der Filtrationszeit und der Zeit zum Wechsel der Filterschicht bestimmt werden, ggf. mit 2 Schichtenfiltern parallel gearbeitet werden. Bei Batchprozessen ist es unter Umständen sinnvoll, das komplette Volumen in einem Schritt zu verarbeiten.

Abb. 85 zeigt die bei diesen Beispielen resultierenden Beladungen der Filterschichten. Je höher der Volumenstrom, desto schneller steigt die Beladung. Für die oben aufgeführte Grenzkonzentration von 5 mg/l beträgt die Beladung bei 100 l/(m²h) 0,55, für 200 l/(m²h) hingegen nur 0,28.Durch die langsamere Durchströmung steigt die Verweilzeit, der Konzentrationsgradient innerhalb der Filterschicht wird geringer. Damit kann bis zum Erreichen des vorgegebenen Grenzwertes ein größerer Anteil der Kapazität ausgenutzt werden, bevor die Filterschicht entsorgt wird.

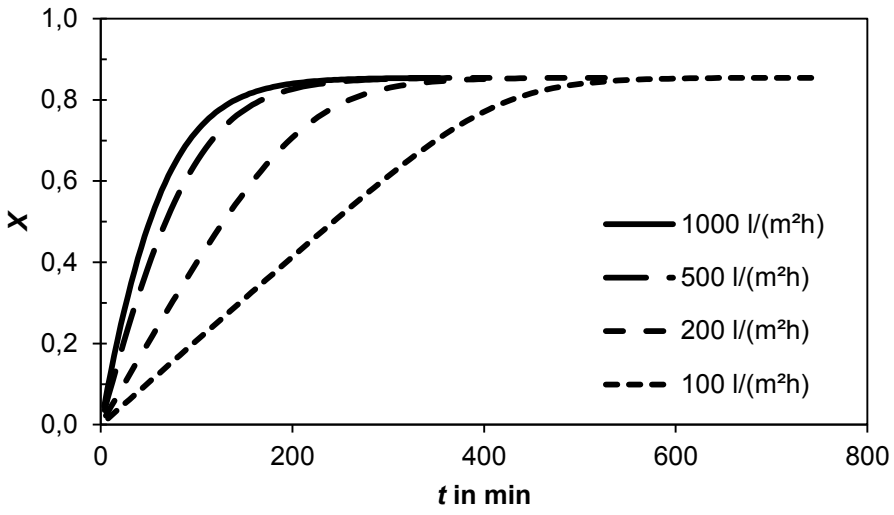


Abb. 85: Berechneter Zeitlicher Verlauf der Beladung in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom bei *C* = 100 mg/l

Der gleiche Effekt wird deutlich, wenn man die Beladung über dem Fitratvolumen darstellt (Abb. 86). Je niedriger der Volumenstrom, desto geringer ist das Volumen, bei dem der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Verweilzeit hat also einen erheblichen Einfluss auf die Standzeit und das Ergebnis einen Adsorptionsprozesses.

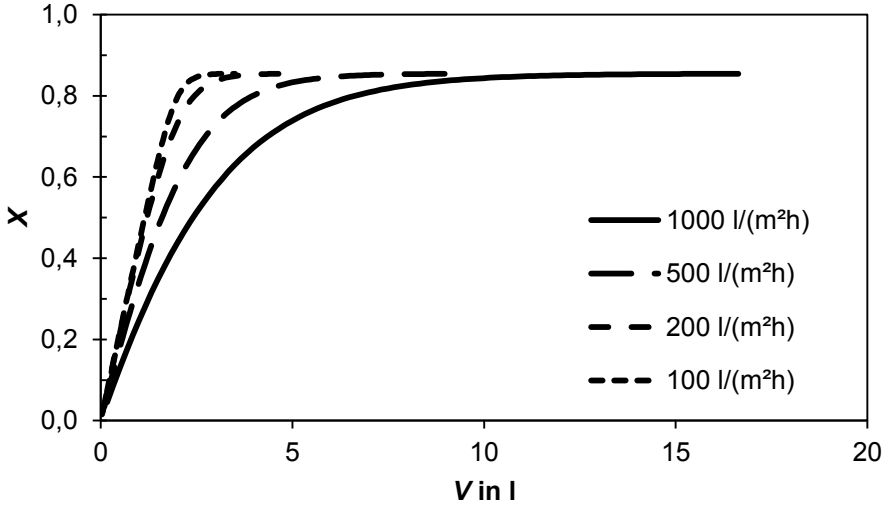


Abb. 86: Berechneter Verlauf der Beladung über dem Filtratvolumen in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom bei *C* = 100 mg/l

In der Regel sollten die Kosten der Filterschichten im Vergleich zu den gesamten Prozesskosten in industriellen Anwendungen eine untergeordnete Rolle spielen. Ist das

nicht der Fall, so ist eine möglichst weitgehende Ausnutzung der Kapazität erstrebenswert, und kann anhand des einzustellenden spezifischen Volumenstromes beeinflusst werden.

Vergleicht man nun Prozesse mit unterschiedlichen Eingangskonzentrationen, so lassen sich die Möglichkeiten und Grenzen der Filterschichten gut erkennen. In Abb. 87 ist die Permeat-Konzentration als Anteil der Eingangskonzentration dargestellt. Die Zeitachse ist dabei zur besseren Vergleichbarkeit logarithmisch skaliert. Je geringer die Konzentration, desto länger ist die resultierende Standzeit bei gleichem Volumenstrom und desto weniger steil ist der Konzentrationsanstieg.

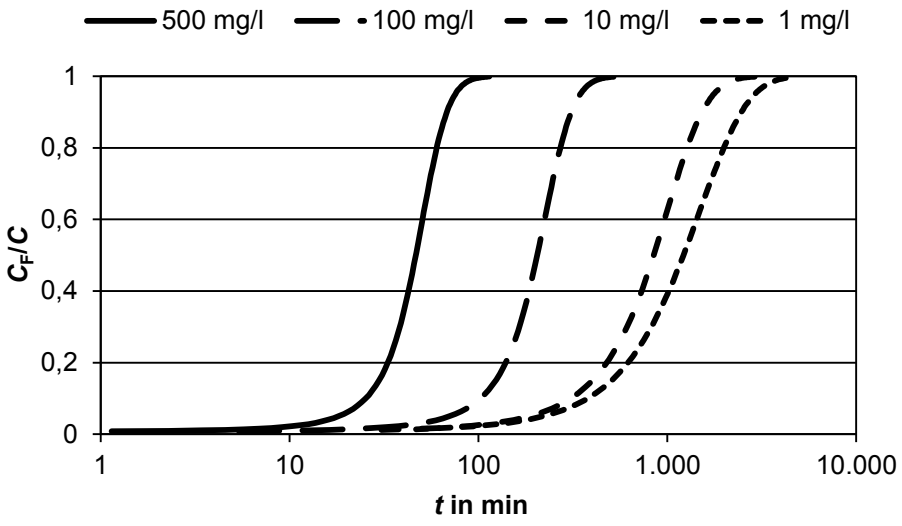


Abb. 87: Abhängigkeit der relativen Austrittskonzentration von der Eingangskonzentration bei $\dot{Q}$ = 200 l/(m²h)

Bei hohen Konzentrationen liegen die Standzeiten sehr niedrig, sodass sich ein klassisches Adsorptionsverfahren, z.B. im Festbett besser eignet. Für geringe Konzentrationen können die funktionalisierten Filterschichten besser genutzt werden, vor allem wenn eine Adsorption zusätzlich zur Filtration oder umgekehrt beabsichtigt ist.

Bei sehr geringen Konzentrationen kann entsprechend der Adsorptionsisothermen nur eine sehr geringe Gleichgewichtsbeladung erreicht werden, wie in Abb. 118 im Anhang dargestellt ist. Normiert auf die erreichbare Gleichgewichtskonzentration (Abb. 119), zeigt sich deutlich, dass sich die Kinetik mit sinkender Konzentration verlangsamt, so wie es aus der Literatur vielfältig bekannt ist.

10 Auslegung für industrielle Anwendung

Mit der Kenntnis der Ad- und Desorptionskonstanten ist es nun möglich, mit dem Schichtenmodell den Verlauf von Beladung und Konzentration innerhalb einer oder mehrerer Tiefenfilterschichten beliebiger Dicke und Kapazität vorauszuberechnen. Somit kann z.B. das Erreichen eines bestimmten Konzentrationsgrenzwertes im Permeat bei entsprechenden Prozessparametern prognostiziert werden.

Damit ist es möglich, eine anwendungsorientierte Auslegung durchzuführen. In dieser Arbeit soll eine Auslegung für einen Schichtenfilter zur Proteinadsorption am untersuchten Beispiel von Lysozym durchgeführt werden, wobei eine grundsätzliche Übertragbarkeit für andere Adsorptionsprozesse erstrebt wird.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, die hergestellten Filterschichten für diese Anwendung einzusetzen: als Parallelschaltung oder Reihenschaltung. Für die Filtration wird ausschließlich die Parallelschaltung eingesetzt, um bei einem Schichtenfilter bestimmter Baugröße die Filterfläche zu vergrößern (vgl. Kapitel 2.4). Eine Reihenschaltung wäre dabei nicht zielführend, da sie keine oder nur geringe Retentionsverbesserungen bei höheren Druckverlusten bewirkt.

Im Fall der Adsorption können mit Hilfe einer Parallelschaltung ebenso die Anströmfläche und damit der Durchsatz bei gleichem spezifischem Volumenstrom erhöht werden. Um jedoch eine geringere Konzentration am Austritt des Filters bei gleichem spezifischen. Volumenstrom zu erhalten, kann eine Reihenschaltung von mehreren Schichten eingesetzt werden. Hierbei ist zu beachten, dass sich in diesem Fall der Druckverlust erhöht. Geht man von grundsätzlich inkompressiblem Verhalten aus, so addiert sich die Druckdifferenz.

Bei den untersuchten Schichten liegt der Druckverlust volumenstromabhängig im Bereich zwischen 0,1 und 0,3 bar. Geht man von einem maximal zulässigen Anlagendruck von 3 bar aus, was dem niedrigsten üblichen Niveau für industrielle Anwendungen entspricht und vergleichsweise kostengünstig umsetzbar ist, so können bei einem Sicherheitsfaktor von 1,2 maximal 8 Tiefenfilterschichten eingesetzt werden.

Die folgende Abb. 88 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Konzentration über eine Reihenschaltung von fünf Tiefenfilterschichten, berechnet nach dem Schichtenmodell. Die Durchströmung erfolgt dabei von unten nach oben. Die Nummern bezeichnen jeweils den Ausgang jeder Tiefenfilterschicht. Die Konzentration ist anhand der Farbskala rechts abzulesen. Bei Tiefenfilterschicht 5, am oberen Ende der Abbildung, ist dementsprechend die Endkonzentration beim Verlassen der Anlage in

Abhängigkeit von der Zeit abzulesen. Die Eingangskonzentration für diese beispielhafte Berechnung beträgt 100 mg/l.

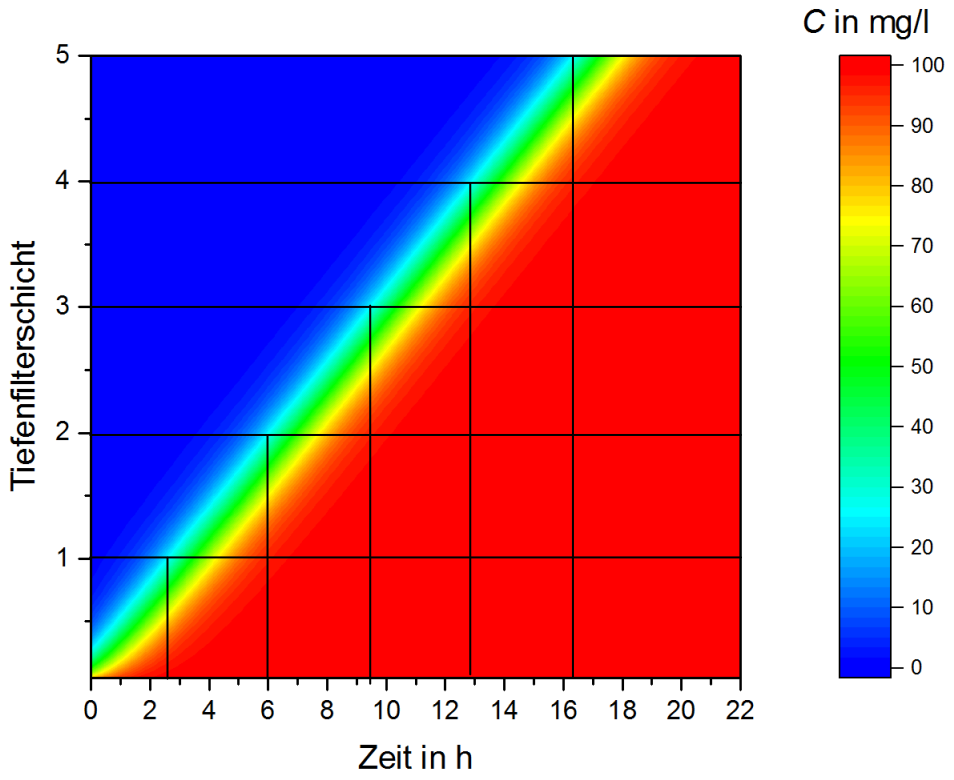


Abb. 88: Zeitlicher Konzentrationsverlauf über eine Reihenschaltung von 5 Tiefenfilterschichten Eingangskonzentration 100 g/m³, spezifischer Volumenstrom 200 l/(m²h)

In der ersten Betrachtung wird deutlich, dass sich das Erreichen eines Grenzwertes von z.B. 25 mg/l (türkis) mit jeder zusätzlichen Filterschichten verzögern lässt. Dabei wandert eine Front, an der die Konzentration ansteigt, mit der Zeit durch die Schichten. Für eine Filterschicht beträgt die Standzeit etwa 2 Stunden und 36 Minuten und kann mit jeder weiteren Schicht um 3 Stunden und 24 Minuten verlängert werden. Diese längere Zeit ab der zweiten Tiefenfilterschicht entsteht dadurch, dass bei Filtrationsbeginn die Eingangskonzentration für die erste Schicht 100 mg/l beträgt, für alle folgenden hingegen null ist.

Um wirtschaftlich zu arbeiten, ist es sinnvoll, einen möglichst großen Anteil der nutzbaren Kapazität der Tiefenfilterschichten auszunutzen. In Abb. 89 ist anlog zu Abb. 88 die Beladung über die gleiche Reihenschaltung von Tiefenfilterschichten dargestellt.

In dieser Auftragung ist zunächst zu erkennen, dass bei Beladung in den Filterschichten bis maximal 0,85 (dunkelorange) ansteigt. Das entspricht der Gleichgewichtsbeladung für diese Konzentration.

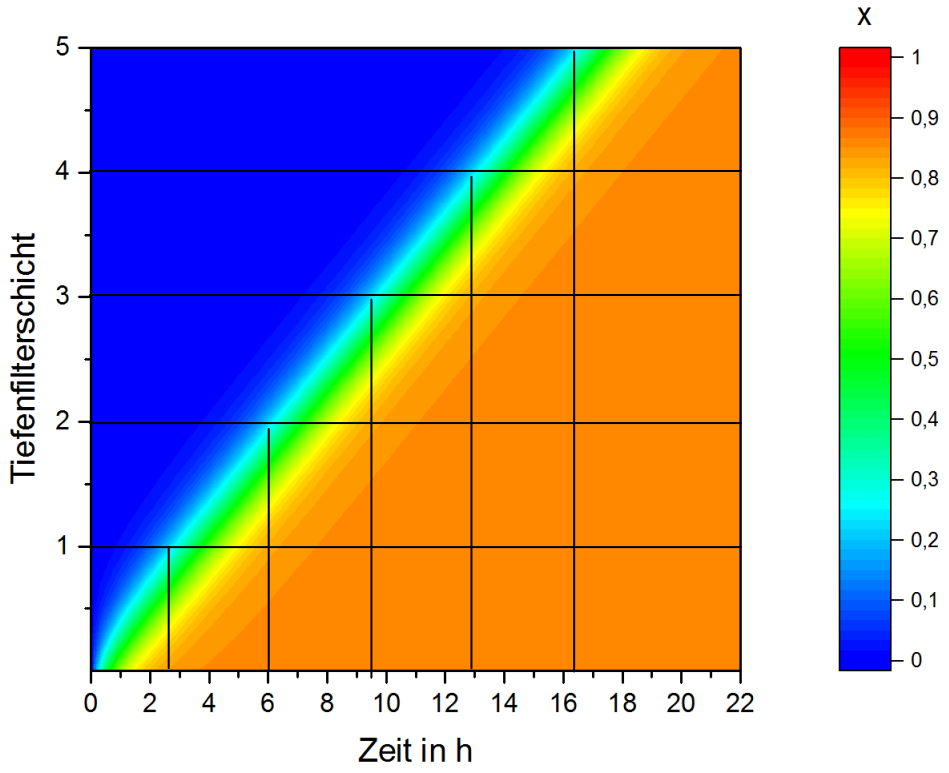


Abb. 89: Zeitlicher Beladungsverlauf über eine Reihenschaltung von 5 Tiefenfilterschichten. Eingangskonzentration 100 g/m³, spezifischer Volumenstrom 200 l/(m²h)

Nach einer Anlaufphase, die nur die Beladung der ersten Schicht betrifft, verlaufen die Linien gleicher Beladung als parallele Geraden durch die Tiefenfilterschichten. Damit zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie für die Konzentration.

Betrachtet man nur die erste Schicht, so fällt auf, dass die Beladung dieser Filterschicht beim Überschreiten des gewählten Konzentrationsgrenzwertes (2,6 Stunden, aus Abb. 88) noch weit von der Gleichgewichtsbeladung entfernt ist. Setzt man mehrere Filterschichten ein, so ergibt sich, dass jeweils nur die in Durchströmungsrichtung letzte und etwa die Hälfte der vorletzten Filterschicht noch nicht die Gleichgewichtsbeladung erreicht haben. Das bedeutet, je mehr Filterschichten eingesetzt werden, desto größer ist der Anteil der ausgenutzten an der nutzbaren Kapazität, ab einer bestimmten Anzahl von Schichten wird die gesamte Kapazität ausgenutzt.

Die Dicke der Adsorptionszone, um damit die minimal benötige Schichtenanzahl für einen maximale Kapazitätsausnutzung hängt dabei vom spezifischen Volumenstrom, der Eingangskonzentration und den Eigenschaften der Tiefenfilterschichten ab.

Erreicht die Beladung einer Tiefenfilterschicht den Gleichgewichtszustand, so kann in ihr keine weitere Adsorption stattfinden, die Eingangs und Ausgangskonzentration sind gleich. Das gleiche gilt, wenn die Eingangskonzentration in eine Filterschicht null wird. Ein Durchströmen solcher Schichten trägt damit nicht weiter zur Adsorption bei.

Sobald eine Filterschicht im Beladungsgleichgewicht ist oder vor dieser die Konzentration gegen null geht, sollte sie also nicht mehr durchströmt werden. Daraus ergibt sich eine Möglichkeit zur quasi-kontinuierlichen Benutzung einer Reihenschaltung von Filterschichten. Für das konkrete Beispiel kann hierzu eine Filteranlage benutzt werden, in der immer drei Filterschichten nacheinander durchströmt werden. Dieser Aufbau ist schematisch in Abb. 90 dargestellt.

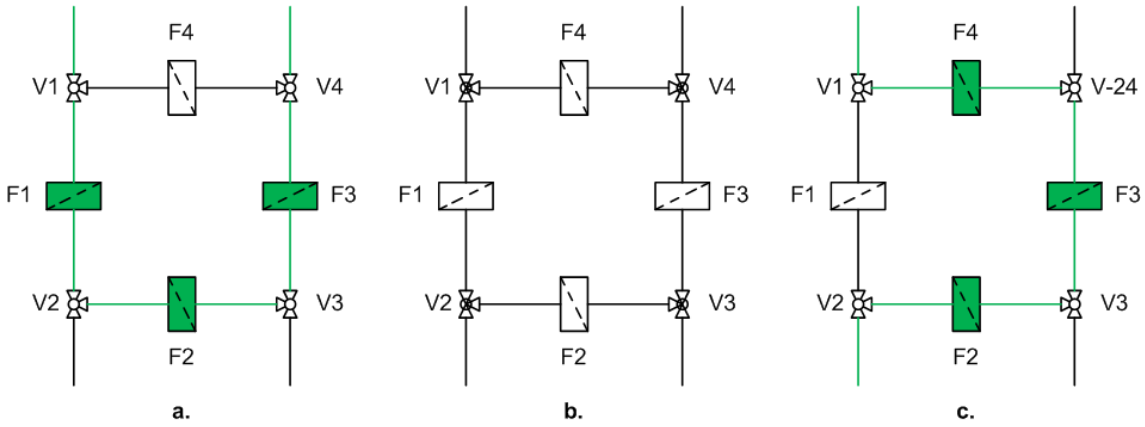


Abb. 90: Schematischer Aufbau einer Anlagenschaltung zur quasi-kontinuierlichen Adsorption

Im ersten Schritt (a.) kommt der Feedstrom über Ventil V1 in die Anlage und durchströmt die Filterschichten in den Filtern F1 bis F3. Das Permeat mit einer Konzentration unterhalb des Grenzwertes verlässt die Anlage über V4.

Ist die erste Schicht (F1) voll beladen, was im konkreten Beispiel (Abb. 89) nach ca. 8 Stunden eintritt, so wird der Prozess angehalten und diese Schicht aus der Anlage genommen. Dafür wird hinter die letzte Schicht eine neue, unbeladene an Position F4 eingesetzt (b.).

Dann wird der Prozess fortgeführt, wobei jetzt die Filterschichten F2 bis F4 nacheinander durchströmt werden (c.). Da am Ausgang von F3 die Konzentration bis dahin nahezu null beträgt, entsteht der gleiche Effekt, als wären von Anfang an vier Schichten in Reihe geschaltet gewesen (vgl. Abb. 88).

Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden, so dass es zu einer nahezu vollständigen Ausnutzung der Gleichgewichtskapazität kommt, ohne dass dabei die Konzentrationsgrenzwerte am Ausgang der Anlage überschritten werden.

Im vorigen Kapitel wurde der Effekt einer langsameren Durchströmung in Abb. 85 und Abb. 86 dargestellt. Eine Parallelschaltung von, wie in diesem Beispiel 5 Filterschichten würde damit einen um 80% geringeren spezifischen Volumenstrom bedeuten, anstelle von 200 also 40 l/(m²h). Das würde ebenfalls zu einer deutliche Verbesserung der Standzeit führen, jedoch gelingt es mit dem Aufbaue einer reinen Parallelschaltung nicht, wie mit der beschriebenen Anlagenschaltung, die gesamte Kapazität der Schichten auszunutzen. Denkbar ist auch eine Kombination aus Parallel- und Reihenschaltung um den bei steigendem erforderlichen Volumenstrom den der Reihenschaltung geschuldeten Druckverlust klein zu halten.

11 Ionenaustausch in funktionalisierten Tiefenfilterschichten

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse schließen an die Modellierung der Lysozymadsorption nach dem integralen Langmuir-Modell an. Physikochemisch stellt der Ionenaustausch eine Unterart der Physisorption dar [53] und sowohl Natriumionen als auch Lysozym liegen in Lösung vor, somit ist ein Vergleich beider Prozesse durchaus legitim. Der wesentliche Unterschied zwischen liegt in der Größe: Mit einem Atommasse von 14 kDa ist Lysozym um einige Größenordnungen größer als ein Natriumion.

Daraus ergeben sich weitere deutliche Unterschiede: Lysozym verfügt damit im Gegensatz zu einen Natrium-Ion über eine Vielzahl unterschiedlicher Bindungsstellen, hat eine dreidimensionale Struktur und ist in bestimmten Maßen verformbar. Folglich treten Unterschiede in den Adsorptionsmechanismen und den entstehenden Adsorptionsschichten auf. Auch die Diffusionsgeschwindigkeit sowie die Zugänglichkeit der funktiontionellen Gruppen unterscheiden sich: Natriumionen können über Quellung in die Struktur von Ionenaustauscherpartikeln eindringen und somit zu den funktionellen Gruppen gelangen, wohingegen für Lysozym ausreichen große Poren vorhanden sein müssen.

Um die Gültigkeit der Gesetzte der Proteinadsorption für den Ionenaustausch zu prüfen, wird in diesem Kapitel in umgekehrter Reihenfolge als bei der Proteinadsorption vorgegangen: Im ersten Schritt wird die Adsorptionskinetik untersucht und mit dem Modell der Proteinadsorption beschrieben. Im zweiten Schritt wird draus eine Adsorptionsisotherme entwickelt, und die Übertragbarkeit der verwendeten Gesetzmäßigkeiten überprüft (Kapitel11.2.3).

Vorher werden die notwendigen Vorversuch mit den auftretenden Effekten und den daraus resultierenden notwendigen Anpassungen in der Auswertung sowie die für Ionenaustauschprozesse übliche Auswertung der Durchbruchskurven anhand der Durchbruchspunkte dargestellt (Kapitel 11.2.2).

11.1 Vorversuche

Bei den Versuchen zum Ionenaustausch werden die Filterschichten mit unterschiedlich stark konzentrierten Natronlaugen durchströmt. Die Messung des *p*H-Wertes bringt einige Schwierigkeiten mit sich, die Vorversuche zur Ermittlung der Einflussfaktoren notwendig machen.

Ziel der Vorversuche zum Ionenaustausch ist es festzustellen, ob einerseits eine Durchströmung der leeren Filterzelle oder andererseits von Tiefenfilterschichten ohne

eingebettete Ionenaustauscher bereits zu einer reproduzierbaren Veränderung des *p*H-Wertes und damit der ermittelten Natriumkonzentration führen.

Dazu wurde im ersten Fall die Versuchsanlage durchströmt ohne vorher eine Filterschicht einzusetzen. In Abb. 91 ist ein repräsentatives Ergebnis dieser Versuchsreihe dargestellt.

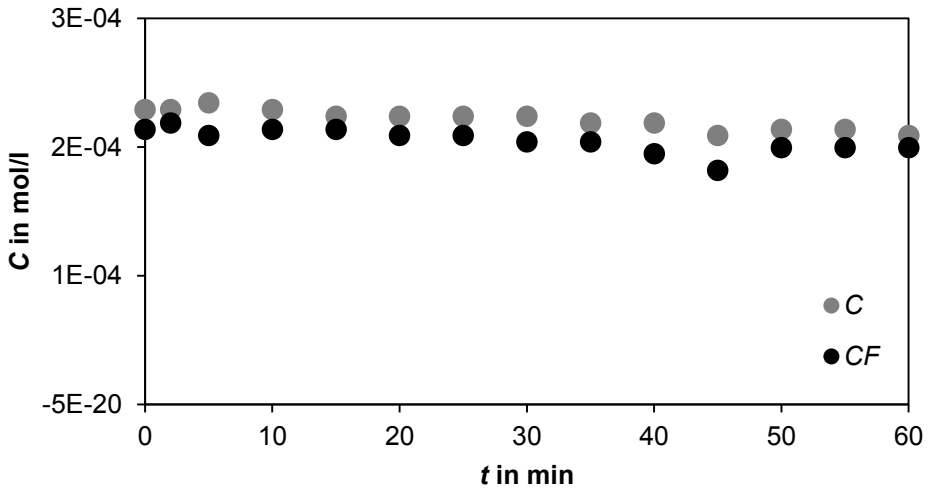


Abb. 91: Zeitabhängigkeit der Konzentration ohne Filterschicht

Die grau dargestellte Konzentration C vor dem Filter liegt hierbei immer höher als die nach dem Filter bestimmte, schwarz dargestellte Konzentration CF. Es ist also davon auszugehen, dass schon die Durchströmung der leeren Filterzelle zu einer Verminderung der gemessenen Konzentration der Natriumionen führt. Dieser Effekt ist aus unterschiedlichen Industriezweigen bekannt.

Im nächsten Schritt soll festgestellt werden, ob dieser Effekt beim Einsatz einer reinen Cellulose-Schicht ebenso auftritt bzw. sich verstärkt oder abgeschwächt wird. Ein repräsentatives Ergebnis dazu zeigt Abb. 92.

Sieht man vom ersten Messpunkt ab, so zeigt sich tendenziell das gleiche Verhalten wie bei der Durchströmung der leeren Zelle. Die Abweichung ist auf eine geringfügige Auswaschung von Cellulose zu Beginn des Versuches zurückzuführen, die einen deutlich niedrigeren *p*H-Wert als die verwendete Natronlauge hat und dementsprechend zu einer scheinbaren Konzentration von nahezu null führt.

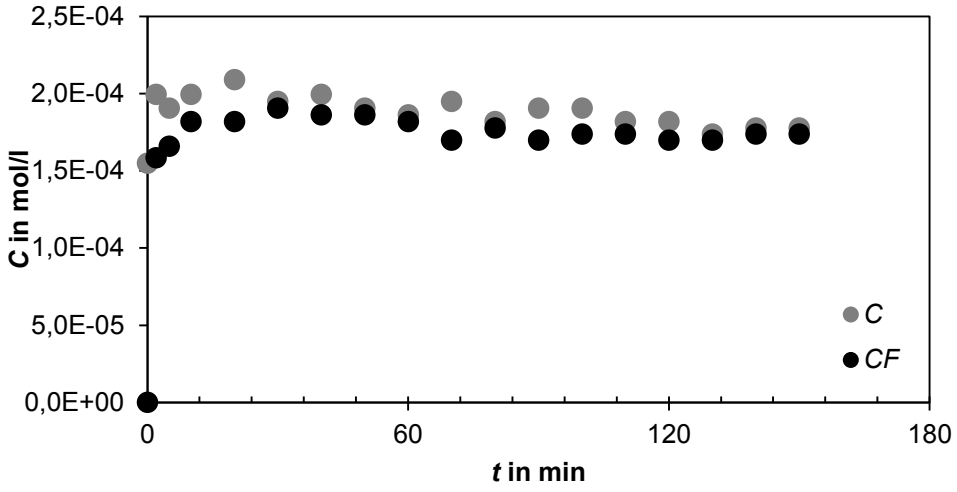


Abb. 92: Konzentrationsverläufe mit reiner Cellulose-Tiefenfilterschicht

Insgesamt ist davon auszugehen, dass die eingesetzte Cellulose nicht messbar zum Ionenaustausch beiträgt und alle später erzielten Ergebnisse den eingebetteten Harzpartikeln zugeschrieben werden können. Allerdings dürfen die jeweils ersten Proben, die die ersten Tropfen des Permeats enthalten, aus o.g. Gründen nicht in die Auswertung einbezogen werden.

Vergleicht man über alle Vorversuche die durchschnittlich entstandene Konzentrationsdifferenz, so lässt sich ein Zusammenhang mit der eingesetzten Konzentration erkennen, wie Abb. 93 zeigt.

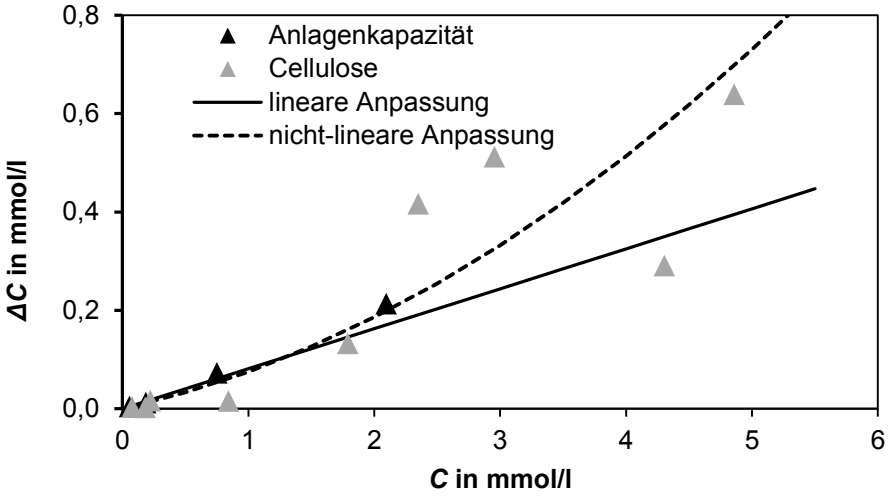


Abb. 93: Zusammenhang des entstehenden Konzentrationsunterschiedes bei der Durchströmung und der Ausgangskonzentration

Je höher die Konzentration der verwendeten Natronlauge ist, desto größer ist auch die Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Probenahmestellen. Im Mittel beträgt diese Differenz 8 % der eingesetzten Konzentration. Der daraus berechnete lineare Verlauf der Differenz ist im Diagramm als durchgezogene Linie dargestellt.

Betrachtet man die normierte, auf die Eingangskonzentration bezogene Konzentrationsdifferenz in Abb. 94, so zeigt sich jedoch ein Verhalten, das die einfache lineare Abhängigkeit in Abb. 93 nicht vollständig bestätigen kann.

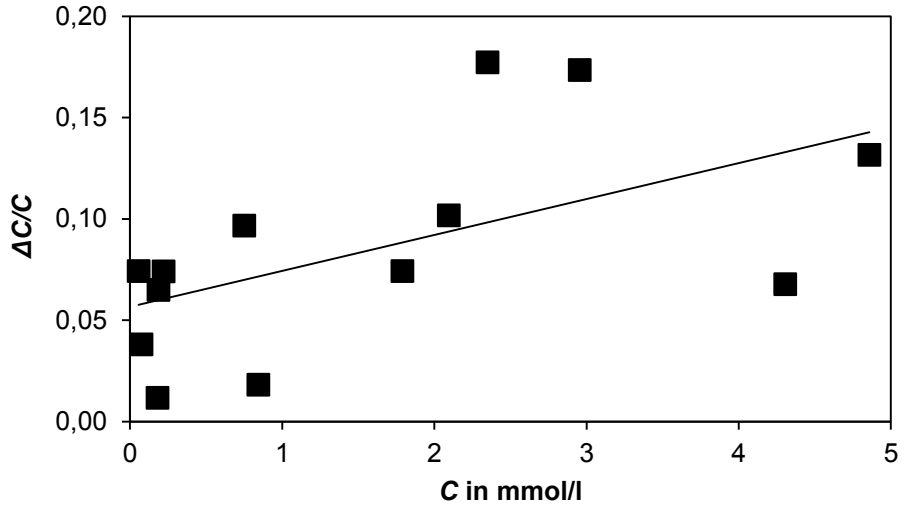


Abb. 94: Relative Konzentrationsdifferenz als Funktion der Eingangskonzentration der Natriumionen

Vielmehr scheint schon die normierte Konzentrationsdifferenz eine lineare Steigung vorzuweisen. Aus der Regression dieser Gleichung ergibt sich für Δ*C* die Gleichung (43), die in Abb. 93 als gestrichelte Line dargestellt ist.

$$\Delta C = 0{,}0177\, C^2 + 0{,}0566\, C \qquad (43)$$

Dabei ist die Konzentration in der Einheit mol/l einzusetzen. Geht man davon aus, dass die Konzentrationsdifferenz auf einem Ionenaustausch der Natriumionen mit der Versuchsanlage beruht, so ist im Fall der Überströmung einer reaktiven Fläche die Austauschkinetik entscheidend für diese Konzentrationsdifferenz. Diese kann mithilfe des Modelles zum Stofftransport (Abb. 22) betrachtet werden. Geht man weiterhin davon aus, dass der Austausch nur an der Oberfläche stattfindet, so bleiben als Einflussgrößen auf die Kinetik nur die Filmdiffusion und die Reaktion selbst. Die Filmdiffusion ist dabei nach dem ersten Fickschen Gesetz linear abhängig von der

Umgebungskonzentration. Bei einer konstanten Umgebungskonzentration und einer geringeren Diffusionskonstanten könnte so über lange Zeit beim Durchströmen der Versuchsanlage eine konstante Konzentrationsdifferenz erzeugt werden, die linear von der Konzentration abhängt.

Da im vorhandenen Fall aber auch die Reaktion selbst die Kinetik beeinflusst (vgl. Kapitel 3.5.2), muss von einem gekoppelten Prozess ausgegangen werden. Die Reaktionskinetik selbst ist wiederum von unterschiedlichen Faktoren abhängig, unter denen die Konzentration eine wichtige Rolle spielt. Im konkreten Fall erhöht sich die Natriumkonzentration im Flüssigkeitsfilm mit steigender Diffusionsgeschwindigkeit, also Eingangskonzentration.

Somit kann nicht mehr von einem linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Konzentrationsdifferenz ausgegangen werden. Es ist vielmehr zu erwarten, dass die gekoppelte Kinetik dazu führt, dass die Konzentrationsdifferenz überproportional mit der Konzentration ansteigt, wie in Gleichung (43) zu sehen ist.

Die Näherung mit dieser Gleichung liefert zudem in der Anwendung auf die Versuchsergebnisse deutlich bessere Resultate als der rein lineare Ansatz. Da der Effekt der Konzentrationsabnahme reproduzierbar nachgewiesen werden kann und sich ohne dessen Berücksichtigung zum Teil Natriumbeladungen über eins ergeben (vgl. Abb. 97), wird Gleichung (43) im Folgenden als konzentrationsabhängiger Korrekturfaktor für die Austauschkinetik benutzt. Problematisch bleibt dabei, dass nicht sicher gesagt werden, welchen Einfluss eine Überlagerung mit dem eigentlichen Ionenaustausch in der Versuchsanlage auf diesen Effekt hat.

Weiterhin ist in Abb. 91 und Abb. 92 zu erkennen, dass die Konzentrationsdifferenz mit der Versuchszeit abnimmt. Diese Verhalten lässt auf eine Erschöpfung der Anlagenkapazität schließen und müsste in die verwendetet Korrekturgleichung impliziert werden. Über alle Versuchen zeigt sich hierbei jedoch kein eindeutiges Verhalten: Unabhängig von Konzentration und Volumenstrom ist dieser tritt dieser Effekt nur unregelmäßig und zu unterschiedlichen Zeitpunkten in unterschiedlicher Ausprägung auf. Somit ist eine rechnerische Einbeziehung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Für die folgenden Berechnungen wird lediglich festgelegt, dass Konzentrationen im Filtrat die nachdem Korrektur größer als im Feed sind, der Feedkonzentration gleich gesetzt werden.

11.2 Durchbruchskurven und Austauschkinetik

Zunächst werden am Beispiel eines Durchströmungsversuches die unterschiedlichen vorgenommenen Auswertungen, die im weiteren Verlauf betrachtet werden, dargestellt und die charakteristischen Werte hergeleitet. Somit können in den folgenden Abschnitten anhand dieser Werte die Ergebnisse diskutiert werden, ohen auf die einzelversuche detailliert einzugehen.

11.2.1 Auswertung der Versuchsdaten

In Abb. 95 ist das sind die Konzentrationsverläufe für einen Durchströmungsversuch dargestellt, dessen Auswertung im Folgenden beispielhaft für alle anderen ausführlich betrachtet wird.

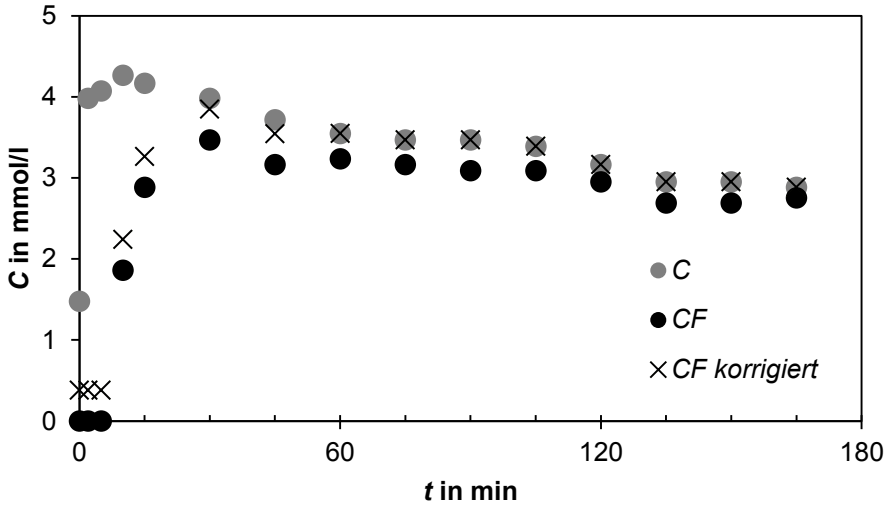


Abb. 95: Konzentrationsverläufe im Feed *C* und (korrigiert) Filtrat C_F eines Ionenaustauschversuches, spezifischer Volumenstrom 1700 l/(m²h)

Die grau dargestellte Eingangskonzentration sinkt dabei mit der Versuchszeit leicht ab. Dieses Verhalten zeigen alle Versuche. Die Konzentration beim Verlassen der Schicht (schwarz) liegt zunächst bei nahezu null, steigt dann im Bereich zwischen etwa 7 und 30 Minuten an und bleibt anschließend auf einem Niveau, das stets um einen konstanten Wert unter der Eingangskonzentration liegt. Durch die Berücksichtigung der in 11.1 eingeführten Korrektur (Kreuze) verschieben sich alle Werte leicht nach oben, sodass nach dem Konzentrationsanstieg zu Versuchsbeginn die Konzentrationen vor und nach dem Filter gleich sind.

Bestimmung der Durchbruchspunkte

Aus diesen Kurven werden für den ersten Teil der Diskussion die Durchbruchspunkte ermittelt. Dazu wird zuerst die Masse am jeweils letzten Messpunkt eines Versuches bestimmt , an dem die Konzentrationsdifferenz über 99 % der Eingangskonzentration liegt. Diese Betrachtung bezieht sich auf die nicht korrigierten Daten. In Abb. 96 ist für den betrachteten Versuch dargestellt, wie diese Durchbruchsmasse (schwarz) bestimmt wird.

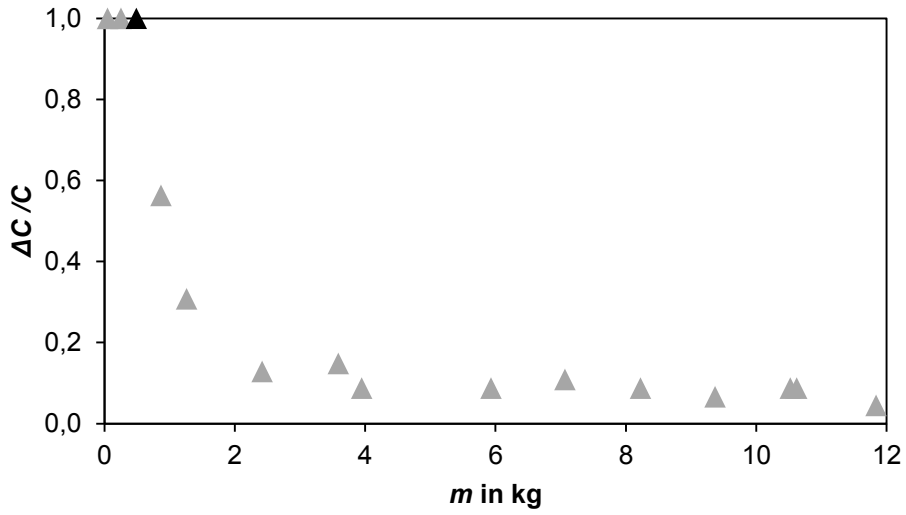


Abb. 96: Bestimmung des Durchbruchsmasse aus der relativen Konzentrationsdifferenz, Eingangskonzentration 3,9 mmol/l, spezifischer Volumenstrom 1700 l/(m²h)

Die Bestimmung dieser Masse bringt einige Ungenauigkeiten mit sich, da sie stark davon abhängt, in welchen zeitlichen Abständen die Proben genommen werden, und wie nah der wirkliche Durchbruch an der bestimmten Masse liegt.

Aus der Durchbruchsmasse wird durch die Division durch die in einer Tiefenfilterschicht enthaltenen Ionenaustauschermasse die relative Durchbruchsmasse m_{DB} berechnet, die in folgenden als Durchbruchspunkt bezeichnet wird.Dies Ionenaustauschermasse ergibt sich aus der Masse der Tiefenfilterschicht und derer Ioenenaustausreanteil.

Bestimmung der Austauschkinetik

Für den zweiten Teil der Auswertung wird die Beladung *X* für die eingesetzte Filterschicht basierend auf den Konzentrationsverläufen der Durchströmungsversuche analog zur Proteinadsorption (Kapitel 9.1.2) berechnet. Die resultierenden Verläufe sind in Abb. 97 gezeigt.

Auch hierbei zeigt sich die Notwendigkeit der Korrektur. Ohne deren Verwendung der steigt die Beladung zunächst ähnlich wie bei der Proteinadsorption an, erreicht aber am Ende kein konstantes Niveau unterhalb von eins, sondern überschreitet die maximal mögliche Beladung. Für die korrigierte Beladung wird festgelegt, dass durch die Korrektur entstandenen negativen Konzentrationsdifferenzen gleich null zu setzten sind. Daraus ergibt sich ein Verlauf, der den Erwartungen entspricht und bei etwa einer Stunde Versuchszeit eine Gleichgewichtsbeladung von 0,53 erreicht.

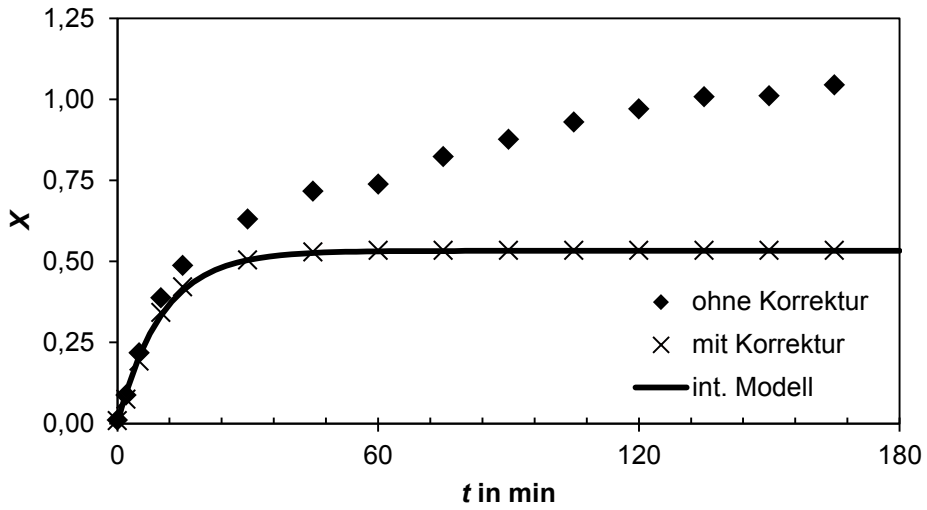


Abb. 97: Beladungsverläufe eines Ionenaustauschversuches, Eingangskonzentration 3,9 mmol/l, spezifischer Volumenstrom 1700 l/(m²h)

Mit Gleichung (35) kann analog zur Proteinadsorption eine integrale Modellierung vorgenommen werden. Die grundsätzliche Gültigkeit dieser Gleichung im Fall eines Ionenaustausches wird im Folgenden überprüft. Da ein Ionenaustausch aber auch zum den Bereich der Physisorption zählt, ist eine Anwendbarkeit nicht von vornherein abwegig.

Dabei werden für die Konzentrationen Werte in der Einheit mol eingesetzt, wodurch sich auch die Einheit der Desorptionskonstanten entsprechend ändert. Die Ad- und Desorptionskonstanten werden in diesem Fall über die Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen numerisch an die korrigierten Messdaten angepasst. Im konkreten Fall ergibt sich dann k_A = 900 s^{-1} und k_D = 2,7 m²/(mol·s). Die Austauschkinetik ist damit deutlich schneller als bei der Proteinadsorption.

Mit diesem Verfahren werden alle Versuche analysiert und die jeweiligen Kennwerte berechnet.

11.2.2 Durchbruchspunkte

Zunächst wird in einer Versuchsreihe die Abhängigkeit der Durchbruchspunkte vom eingesetzten Volumenstrom überprüft. Dazu werden alle weiteren Versuchsbedingungen konstant gehalten. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 98 aufgetragen.

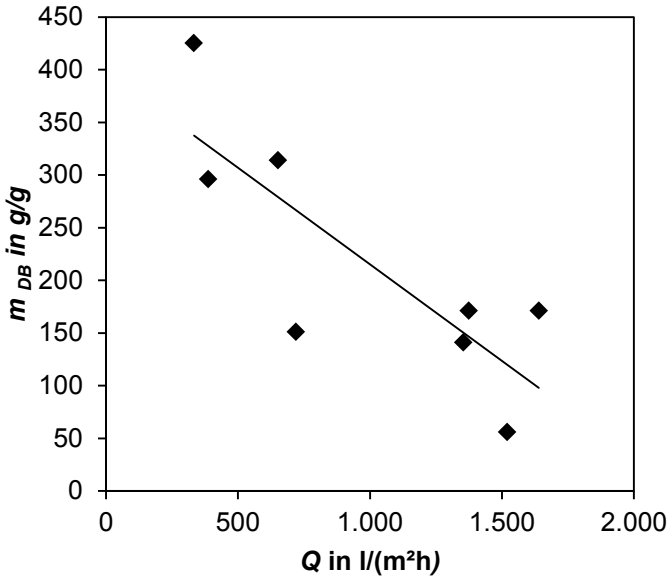


Abb. 98: Durchbruchspunkte in Abhängigkeit des spezifischen Volumenstrom bei gleicher Eingangskonzentration von 5 mmol/l

Bei dieser Auftragung wird deutlich, dass es eine Abhängigkeit von Durchbruchspunkt und spezifischem Volumenstrom gibt: Je höher der Volumenstrom, desto niedriger ist die pro g Ionenaustauscher adsorbierte Masse am Durchbruchspunkt. Dieses Verhalten deckt sich somit mit den Ergebnissen aus Kapitel 9.2.3, in dem dieser Kinetikeffekt für die Lysozymadsorption nachgewiesen wurde. Näherungsweisen kann dieses Verhalten innerhalb der eingesetzten Grenzwerte zwischen 300 und 1800 l/(m²h) mit Gleichung beschrieben werden, die im Diagramm als schwarze Linie dargestellt ist.

$$m_{\mathrm{DB}} = -6{,}6 \cdot 10^5 \frac{s}{m} + 400 \qquad (44)$$

Dabei ist der spezifische Volumenstrom in m/s einzusetzen.

Der Einfluss der Konzentration auf die Durchbruchspunkte ist in Abb. 99 zu sehen. Je höher die Konzentration, desto niedriger liegt der Durchbruchspunkt. Dieses Verhalten entspricht in jeder Hinsicht den auf der Theorie und Erfahrungswerten basierenden Erwartungen.

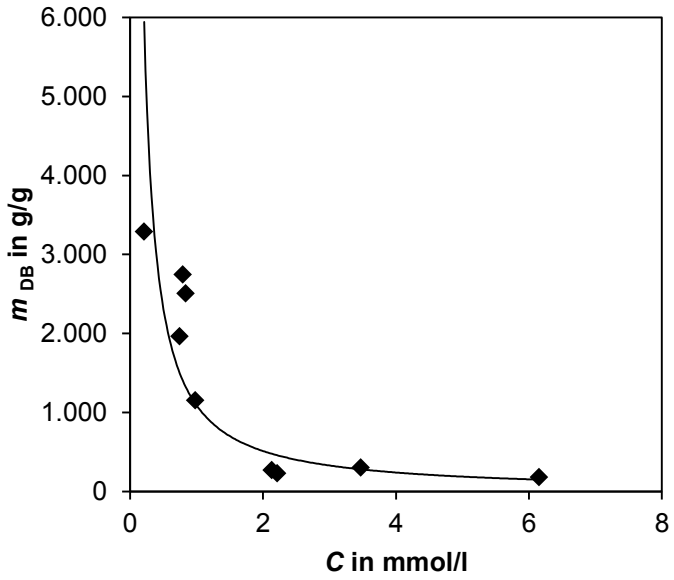


Abb. 99: Durchbruchspunkte in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumkonzentration mit Standardabweichung und Trendlinie bei einem spezifischen Volumenstrom von 1700 l/(m²h)

Die eingezeichnete Trendlinie ergibt sich dabei aus der in Gleichung (45) dargestellten Näherungsfunktion. Dabei ist die Eingangskonzentration C in mol/m³ einzusetzen. Mit dieser Formel ist es möglich, für eine bestimmte Konzentration der Durchbruchspunkt vorherzusagen.

$$m_{\mathrm{DB}} = \frac{1100 \frac{mol}{m^3}}{C} \tag{45}$$

Im folgenden Kapitel wird die Adsorptionsisotheme für den Ionenaustausch hergeleitet (vgl. Abb. 107). Alle hier untersuchten Konzentrationen liegen im Bereich einer konstanten Gleichgewichtsbeladung, sodass eine Auftragung der Durchbruchspunkte über diese anhand der vorhandenen Messergebnisse keine Aussagekraft besitzt. Es scheint sich damit um eine direkte Abhängigkeit von der Konzentration zu handeln.

Durch die oben Beschriebenen Probleme bei der Bestimmung der Durchbruchsmasse, können die errechneten Abhängigkeiten der errechnete Wert jedoch nur ein Näherung sein.

Der Einfluss eines Nassfestmittels auf den Durchbruchspunkt ist in Abb. 100 dargestellt. Für diese Betrachtung wird ein separate Versuchsreihe mit *C*= 0,8 mmol/l und *Q*= 1150 l/(m²h) analysiert. Der Anteil an Nassfestmittel beträgt hierbei 0,1 g pro g Filterschicht.

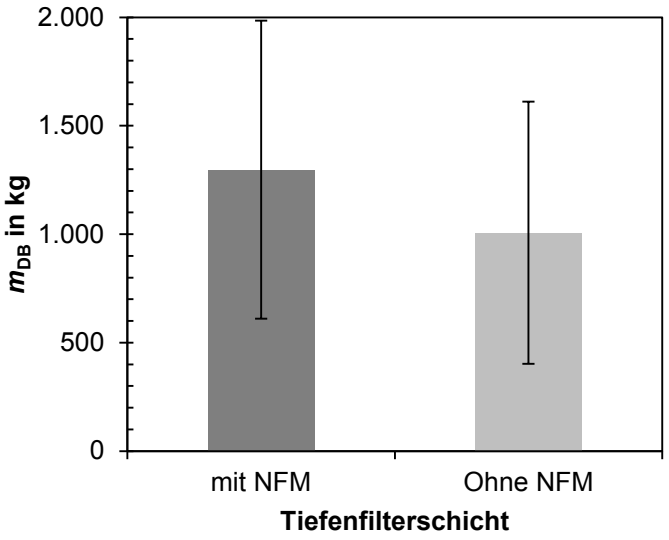


Abb. 100: Einfluss von Nassfestmittel auf die Durchbruchspunkte bei gleichen Versuchsbedingungen mit Standardabweichungen

Die Durchbruchspunkte beim Einsatz von Nassfestmittel liegen mit 1,6 kg deutlich oberhalb der der Standard-Schichten (1,1 kg). Da das eingesetzte Nassfestmittel wie oben beschrieben selbst ein stark saurer Kationenaustauscher ist, ist dieser Effekt nachvollziehbar. Da dessen Austauschereigenschaften aber nicht quantifiziert werden, kann eine Berechnung des Einflusses in dieser Arbeit nicht erfolgen.

In einer weiteren Versuchsreihe wird der Effekt der Partikelgröße der eingesetzten Ionenaustauscher auf die Durchbruchspunkte analysiert. Abb. 101 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

Bis zu einer Partikelgröße von 30 µm steigt der Durchbruchspunkt an. Ein Grund dafür könnte in der am Anfang jedes Versuches auftretenden Auswaschung von kleinen Partikeln und Fasern sein. Der dabei entstehende Kapazitätsverlust ist bei der Berechnung des Durchbruchspunktes nicht einbezogen und tritt vermutlich bei feineren Ionenaustauschern stärker auf als bei gröberen.

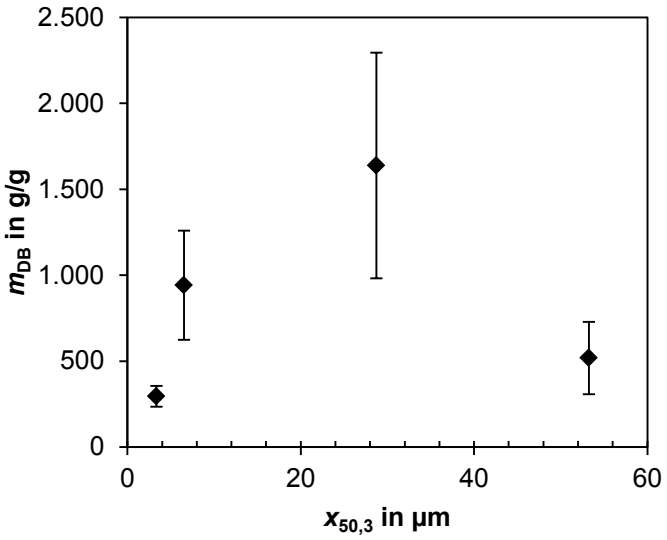


Abb. 101: Einfluss der Partikelgröße der eingesetzten Ionenaustauscher auf die Durchbruchspunkte bei gleichen Versuchsbedingungen mit Standardabweichungen bei einem spezifischen Volumenstrom von 1700 l/(m²h) und einer Eingangskonzentration von 0,8 mmol/l

In der Klasse der gröbsten Partikel setzt sich dieser Trend nicht fort, der Wert liegt wieder deutlich niedriger. Unter der Voraussetzung, dass es zwischen den beiden gröbsten Partikelklassen keinen Unterschied in der Auswaschung gibt, ist davon auszugehen, dass hier die schlechtere Kinetik (vgl. Abb. 47) im Bereich der gröbsten Partikel einen großen Einfluss hat und deshalb zu den niedrigeren Durchbruchspunkten führt.

11.2.3 Austauschkinetik

Im Folgenden wird auf die Kennwerte der Austauschkinetik, wie sie in Kapitel 11.2.1 beschrieben werden, eingegangen. Abb. 102 zeigt analog zu den Durchbruchspunktenden den Einfluss des Volumenstromes auf die Beladungsgleichgewichte.

Die Messpunkte bei gleichem Volumenstrom zeigen dabei jeweils eine deutliche Abweichung voneinander. Eine Abhängigkeit des Kennwertes vom spezifischen Volumenstrom lässt sich in diesem Fall nicht feststellen. Der Mittelwert der Gleichgewichtsbeladung beträgt dabei 0,47 mit einer Standardabweichung von 0,05. Damit zeigt die Austauschkinetik bezüglich des Volumenstromes das grundsätzlich gleiche Verhalten wie die Adsorptionskinetik.

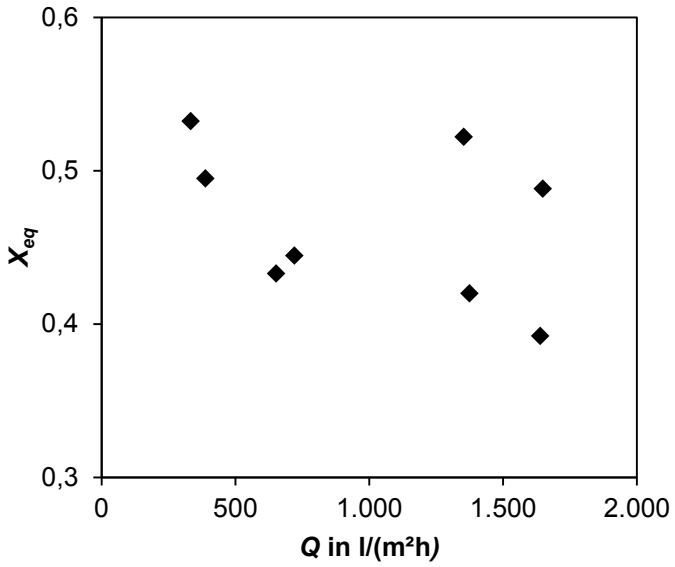


Abb. 102: Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom bei gleicher Eingangskonzentration von 5 mmol/l

Die Verläufe der Ad- und Desorptionskonstanten, die im Folgenden diskutiert werden, weisen ein ähnliches Verhalten auf. In Abb. 103 sind die Adsorptionskonstanten in Abhängigkeit des spez. Volumenstromes dargestellt.

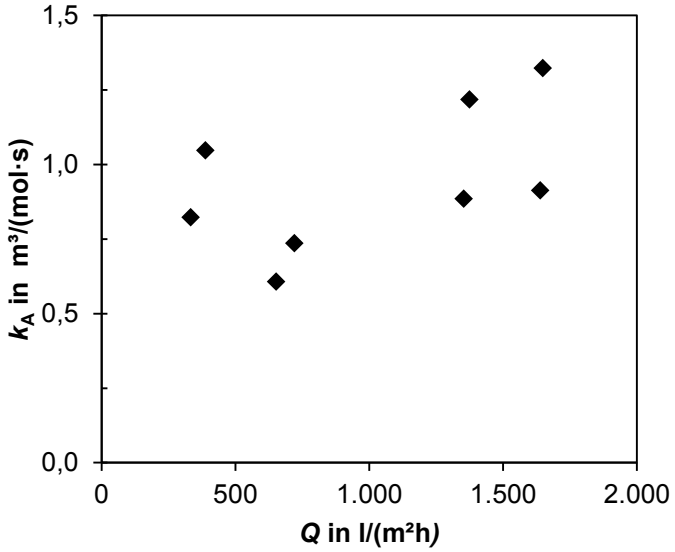


Abb. 103: Adsorptionskonstante in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom bei gleicher Eingangskonzentration von 5 mmol/l

Auch die Einzelwerte der Adsorptionskonstanten weichen bei gleichem Volumenstrom deutlich voneinander ab, sodass insgesamt trotz leicht ansteigender Tendenz von einer mittleren Adsorptionskonstanten von 0,95 m³/(mol·s) mit einer Standardabweichung

von 0,24 m³/(mol·s) ausgegangen wird. Auch dieses Verhalten entspricht den Erwartungen aus der Adsorptionstheorie.

Abb. 104 zeigt analog zu Abb. 103 die Desorptionskonstanten.

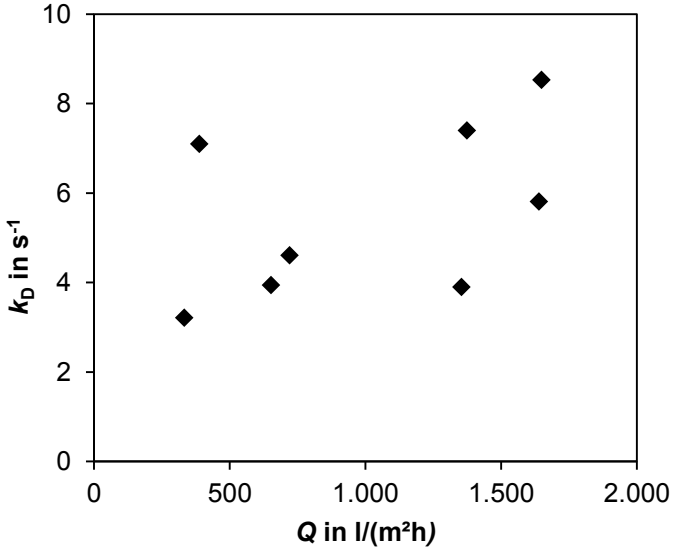


Abb. 104: Desorptionskonstante in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom bei gleicher Eingangskonzentration von 5 mmol/l

Mit den Desorptionskonstanten verhält es sich in Bezug zum spezifischen Volumenstrom grundsätzlich genauso wie mit den Adsorptionskonstanten. Der Mittelwert liegt hierbei bei 5,6 s^{-1} mit einer Standardabweichung von 1,9 s^{-1}.

Auch für die Kennwerte der Austauschkinetik wird ein möglicher Einfluss der Partikelgröße untersucht. Die Ergebnisse finden sich im Anhang in den Abbildungen Abb. 120 bis Abb. 122. Dabei zeigt sich in keinem Fall eine signifikante Abhängigkeit von der in den Tiefenfilterschichten eingesetzten Austauscherpartikelgröße.

Die Gleichgewichtsbeladung ergibt sich letztlich nach Gleichung (35) aus den folgenden Ad- und Desorptionskonstanten. Es müsste also möglich sein, bei Kenntnis dieser Konstanten eine Austauschisotherme zu berechnen.

Dazu wird zunächst die Adsorptionskonstante auf eine Konzentrationsabhängigkeit geprüft. In Abb. 105 ist dieser Zusammenhang aufgetragen. Es lässt sich auch in diesem Fall kein Zusammenhang zwischen der Eingangskonzentration und der Adsorptionskonstanten feststellen.

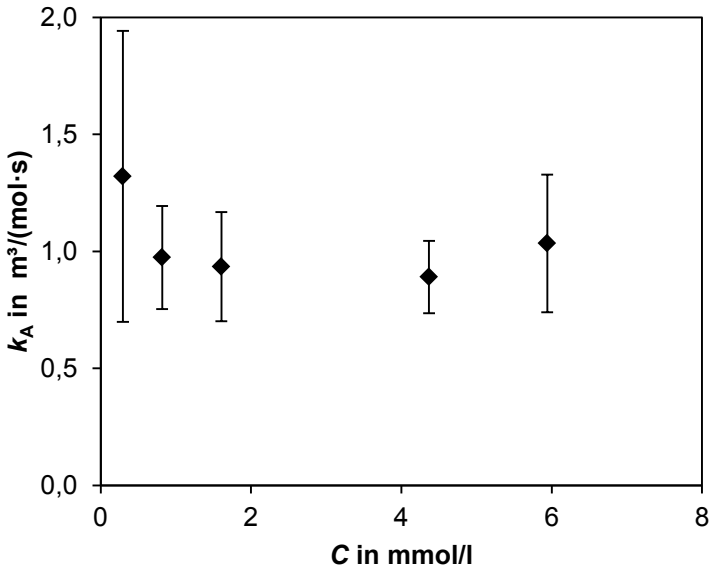


Abb. 105: Adsorptionskonstante in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumkonzentration mit Standardabweichung

Somit zeigt diese Konstante keinerlei Abhängigkeiten von den Versuchsparametern und kann im Mitte über alle Versuche mit 1,0 m³/(mol·s) bei einer Standardabweichung von 0,3 m³/(mol·s) angegeben werden.

Folglich muss nur noch eine Abhängigkeit der Desorptionskonstanten von der Eingangskonzentration überprüft werden, was in Abb. 106 dargestellt ist.

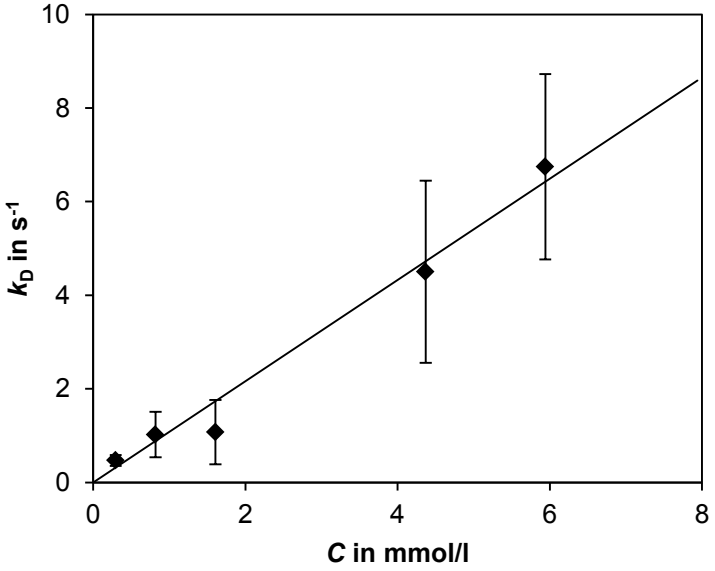


Abb. 106: Desorptionskonstante in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumkonzentration mit Standardabweichung und Trendlinie

In diesem Fall zeigt sich folgende Tendenz: Je größer die Konzentration, desto größer die Desorptionskonstante und deren Standardabweichung. Der Anstieg lässt sich durch eine lineare Trendlinie mit Gleichung (46) anäheren.

$$k_D = C \cdot \mathrm{Y} \tag{46}$$

Y hat für die untersuchten Experimente den Wert 1,082 m³/(mol·s). Setzt man diesen Zusammenhang in Gleichung (35) ein so ergibt sich folgender Ausdruck zur Beschreibung der Austauschkinetik:

$$X(t) = \frac{k_\mathrm{A} \cdot \left[1 - e^{-t \cdot C \cdot (k_\mathrm{A} + Y)}\right]}{k_\mathrm{A} + Y} \tag{47}$$

Mit dieser Gleichung kann die Ionenaustauschisotherme für die verwendeten Tiefenfilterschichten berechnet werden. Sie ist in Abb. 107 gemeinsam mit den erhaltenen Messwerten und deren Standardabweichungen dargestellt.

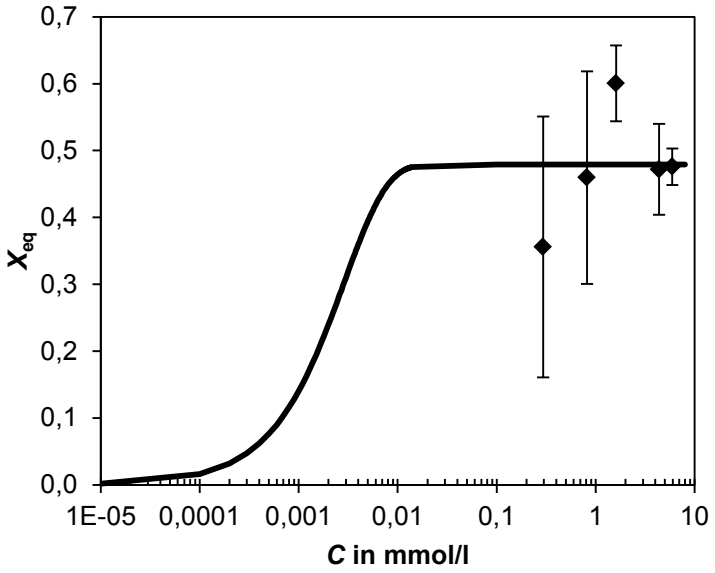


Abb. 107: Beladungsgleichgewichte in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumkonzentration mit Standardabweichung und berechneten Isotherme

Für die Isotherme ergibt sich in der logarithmischen Auftragung ein s-förmiger Verlauf, bei dem sich ab einer Natriumionenkonzentration von 0,01 mmol/l ein konstanter Wert von 0,48 einstellt. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen passen die Messwerte gut zur errechneten Isotherme. Der Mittelwert der Gleichgewichtsbeladung aus den Versuchen beträgt 0,47 mit einer Standardabweichung von 0,13.

Theoretisch müsste die Beladung bei einer hohen Konzentration den Wert 1 erreichen, so wie bei der Kapazitätsbestimmung. Es ist davon auszugehen, dass die Versuchszeiten hier eine entscheidende Rolle spielen. Für die Bestimmung der Kapazität durch Titration beträgt die Verweilzeit etwa 24 Stunden. In einer Tiefenfilterschicht liegt diese im Bereich weniger Sekunden. Bei einer Beladung von etwa 0,48 scheint somit eine Grenze erreicht zu sein, bei der in der die Austauschgeschwindigkeit so langsam ist, dass während der Durchströmung der Tiefenfilterschicht effektiv keine Ionen mehr ausgetauscht werden können.

Bei den Adsorptionsversuchen mit Lysozym werden deutlich höhere Gleichgewichtsbeladungen erreicht, obwohl die Kinetik langsamer und das Adsorbens deutlich größer ist. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich vermutlich damit erklären, dass bei der Lysozymadsorption gerade aufgrund des Verhältnisses der Porenradien zur Molekülgröße die Adsorption innerhalb der funktionellen Partikel eine untergeordnete Rolle spielt, und bei der Bestimmung der Gesamtkapazität nur eine Oberflächenbelegung erreicht wird. Diese These stützen der Ergebnisse von Tchanque Kepmtchou [115], der für Ionenaustauscher-Partikelgrößen unter 1µm deutlich höher Gesamtkapazitäten ermittelt hat, als sich in der Literatur für gröbere Partikel findet [62, 65, 69].

Für die Natriumionen ist jedoch die Gesamtheit der funktionellen Gruppen im Inneren der Ionenaustauscher zugäglich und wird bei der Bestimmung der Gesamtkapazität ausgenutzt.Insgesamt kann daher von der Gültigkeit der erhaltenen Isotherme für die untersuchten Versuchsbedingungen ausgegangen werden. Die Austauschkinetik folgt also einem anderen Gesetz als die Lysozymadsorption.

12 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wird die Herstellung von Cellulosefilterschichten vorgestellt, in deren Matrix Funktionspartikel eingebettet sind. Die Funktion und Kinetik der Adsorption und des Ionenaustausches dieser Partikel innerhalb der Filterschicht sind dabei das Erfolgskriterium.

12.1 Ziel und Fragestellung

Durch die steigende Anzahl an industriellen biotechnologischen Prozessen gewinnt auch die selektive Abscheidung bestimmter Stoffe und Stoffgruppen aus Prozessflüssigkeiten zunehmend an Bedeutung. In der Praxis werden unterschiedliche synthetische und natürliche Materialien, die selektiv Biomoleküle durch Adsorption aus Flüssigkeiten entfernen können, eingesetzt. Kommerzielle Ionenaustauscher sind zudem seit einigen Jahren in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten zur Proteinadsorption erfolgreich eingesetzt worden.

Auf der anderen Seite ist die Tiefenfiltration mit Celluloseschichten ein seit Dekaden etabliertes, einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Partikelabscheidung, mit dem die verschiedensten Biosuspensionen heutzutage behandelt werden. Die Motivation hinter dieser Arbeit besteht in der Kombination beider Verfahren, indem kommerzielle Ionenaustauscher in den Technologieträger Tiefenfilterschicht eingebettet werden sollen. Im Detail ergeben sich daraus folgende Zielstellungen:

- Aufbereitung der kommerziellen Ionenaustauscher, sodass eine Integration in die Tiefenfilterschichten möglich ist
- Herstellung von technisch einsetzbaren funktionalisierten Tiefenfilterschichten und Analyse der erreichbaren Ionenaustauscheranteile
- Untersuchung des Prozessverhaltens in Durchströmungsversuchen

Nachfolgend werden die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zu diesen Themen zusammenfassend vorgestellt.

12.2 Aufbereitung von Ionenaustauschern

Als Funktionspartikel werden stark saure Kationenaustauscher von Typ Lewatit S 2568 H, Lanxess, eingesetzt. Durch die Nassmahlung in einer Kugelmühle mit Wasser ist es möglich, aus den ursprünglich etwa 0,65 mm großen Harzperlen einsetzbare Funktionspartikel mit Größen im niedrigen Mikrometerbereich herzustellen.

Durch die vergleichsweise schonende Mahlung bleibt die Gesamtkapazität der Ionenaustauscher von der Zerkleinerung unberührt. Zusätzlich verbessert sich die Kinetik mit sinkender Partikelgröße, was für einen Einsatz in den Tiefenfilterschichten notwendig ist. In diesem Rahmen wurde ein Verfahren zur Kapazitäts- und Kinetikbestimmung feiner Kationenaustauscher entwickelt und eingesetzt.

12.3 Herstellung der Tiefenfilterschichten

Die Cellulosematrix der Tiefenfilterschichten besteht aus hochreinen ungekürzten und gekürzten sowie nanofibrillierten Buchen-Sulfit-Cellulosen. Durch den Einsatz der nanofibrillierten Cellulose wird eine hohe Stabilität der hergestellten Tiefenfilterschichten erreicht, sodass auf ein Nassfestmittel zur Stabilitätsverbesserung verzichtet werden kann.

Mit Wasser wird eine Fasersuspension hergestellt, in der die Funktionspartikel dispergiert werden. Durch die Filtration dieser Suspension und anschließender Trockunung des Filterkuchens entstehen die Filterschichten. Die Einbettung der Ionenaustauscher, die in einem Partikelgrößenbereich zwischen 1 und 50 µm möglich ist, gleicht dabei verfahrenstechnisch einer Anschwemmfiltration. Die Funktionspartikel sind anschließend homogen über die Höhe und den Querschnitt der Tiefenfilterschichten verteilt.

Auf diese Weise können Schichten mit Ionenaustauscher-Massenanteilen von bis zu 60 Ma.% hergestellt werden. Als praktisch einsetzbar erwiesen sich allerdings nur Schichten mit bis zu 40 Ma.%, die für alle weiteren Untersuchungen und Experimente benutzt wurden. Die Intensität und Dauer der Faserdispergiereung, sowie der Zeitpunkt der Ionenaustauscher-Zugabe haben dabei keinen Einfluss auf den erreichbaren Masseanteil. Dieser hängt alleinig vom Masseanteil der Funktionspartikel bei der Blattbildung ab. Innerhalb der untersuchten Grenzen beträgt das Verhältnis von eingesetztem zu erhaltenem Anteil nahezu eins.

Die hergestellten Schichten besitzen Porositäten und Dicken, die mit denen kommerzieller Schichten vergleichbar sind. Auch die Durchströmungswiderstände liegen im Bereich gängiger Cellulosefilterschichten. Die Filtrationseignung der funktionalisierten Schichten wird am Beispiel der Filtration einer Titandioxidsuspension im Vergleich mit kommerziellen Cellulosefilterschichten untersucht. Dabei zeigen sich nur geringe Unterschiede. Tendenziell ist die Abscheideeffizienz für niedrige Feststoffkonzentrationen in kommerziellen Schichten etwas höher, insgesamt liegen die Prozessparameter und Ergebnisse aber in einem ähnlichen Bereich.

Es ist also durch die richtige Auswahl bestimmter Cellulosetypen und die gezielte Aufbereitung kommerzieller Ionenaustauscher möglich, technisch einsetzbare funktionalisierte Tiefenfilterschichten herzustellen.

12.4 Proteinadsorption

Als Modellprotein für die Adsorption wird in der vorliegenden Arbeit Lysozym eingesetzt. Mit dem verwendeten Ionenaustauscher ergibt sich eine Adsorptionsisotherme vom Langmuir-Typ.

In Durchströmungsversuchen wird das Prozessverhalten bei unterschiedlichen Volumenströmen und Lysozymkonzentrationen untersucht. Aus den Konzentrationsverläufen lässt sich der zeitliche Verlauf der Beladung, i.e. die Adsorptionskinetik der Filterschichten berechnen. Die Proteinadsorption in den Filterschichten funktioniert dabei erwartungsgemäß, die Einbettung der Funktionspartikel in die Cellulosematrix hat keinerlei Einfluss auf deren Funktion.

Die so bestimmte Adsorptionskinetik entspricht im vollen Umfang den theoretischen Grundlagen und kann mit einer Modellierung nach Langmuir in guter Näherung wiedergegeben werden. Das Modell beschreibt die Kinetik in Abhängigkeit der Konzentration durch eine Adsorptionskonstante k_A und eine Desorptionskonstante k_D.

$$X(t) = \frac{k_A \cdot C \cdot \left[1 - e^{-t(k_A \cdot C + k_D)}\right]}{k_A \cdot C + k_D}$$

Dieser Modellansatz stammt ursprünglich aus der Betrachtung einer überströmten Fläche, auf der die Adsorptionsstellen simultan erreichbaren sind. Für die Übertragung in das reale, dreidimensionale System einer Tiefenfilterschicht ist es daher notwendig, das Modell zu erweitern, um den Einfluss des über die Höhe entstehenden Konzentrationsgradienten einzubeziehen.

Dazu wird die Tiefenfilterschicht in der Modellvorstellung in eine möglichst große Anzahl von sehr dünnen Schichten unterteilt, die nacheinander durchströmt werden. Anschließend werden die Desorptions- und Adsorptionskonstanten in einem numerischen Verfahren neu berechnet. Die so erhaltenen Konstanten liegen über den im ursprünglichen Verfahren ermittelten.

Mit diesem Modell ist es nun möglich, die Adsorptionskinetik für Tiefenfilterschichten in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration und der Durchströmungsgeschwindigkeit vorauszuberechnen. Dadurch können Prozesse so optimiert werden, dass ein bestimmtes Prozessergebnis bei maximaler Ausnutzung der

zur Verfügung stehenden Kapazität durch die Anpassung der Schichtdicke oder eine Reihenschaltung mehrerer Schichten erreicht wird.

Am Beispiel der Lysozymadsorption wird eine Auslegung eines Apparates zur Reihenschaltung von Tiefenfilterschichten vorgestellt. Durch Einbeziehung der vorgestellten Modellierung ist es möglich, den Austausch der Filterschichten so zu takten, dass durch die gewählte Verschaltung eine vollständige Ausnutzung der Adsorptionskapazität erreicht wird, ohne dass Lysozym in das Filtrat gelangt.

12.5 Ionenaustausch

Der Ionenaustausch innerhalb der Tiefenfilterschichten wird am Beispiel des Austausches der Wasserstoff- gegen Natriumionen aus einer Natriumhydroxidlösung untersucht. Auch dieser Prozess funktioniert problemlos. Hier werden neben der Austauschkinetik die Durchbruchspunkte in Form der Flüssigkeitsmassen, bis zu denen kein Natrium im Filtrat detektiert wird, bestimmt.

Für die Durchbruchspunkte lässt sich eine Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumkonzentration und der Partikelgröße der eingesetzten Funktionspartikel erkennen. Der Volumenstrom hat keinen Einflussauf die Durchbruchspunkte. Das deutet auf ein der Proteinadsorption ähnliches Prozessverhalten hin.

Auch die Austauschkinetik zeigt prinzipiell die gleichen Verläufe wie die Proteinadsorption. Daher wird auch hier eine Berechnung mit dem Modell nach Langmuir durchgeführt. Im Anschluss wird die Gültigkeit des Modelles für diesen Fall anhand der Abhängigkeiten der ermittelten Konstanten von den Prozessparametern überprüft.

Für die untersuchten Parameter Partikelgröße und Volumenstrom ergeben sich keinerlei Abhängigkeiten. Alleinig die Werte der ermittelten Desorptionskonstanten steigen mit der Natriumkonzentration linear mit der Steigung *Y* an. Durch Einsetzen dieses Zusammenhangs entsteht ein die für den Ionenaustausch gültige Beziehung mit einer neuen Desorptionskonstanten *Y.*

$$X(t) = \frac{k_A \cdot \left[1 - e^{-t \cdot C \cdot (k_A + Y)}\right]}{k_A + Y}$$

Anhand dieses erweiterten Modells ist es nun möglich den Ionenaustausch in funktionalisierten Tiefenfilterschichten vorauszuberechnen.

Der Ionenaustausch zeigt damit ein von der Lysozymadsorption abweichendes Verhalten. Der Grund liegt vermutlich darin, dass LYsozym nur an der Oberfläche der

Partikel adsorbiert, waährend Nartiumionen auch die funktionellen Gruppen im Inneren der Ionenaustauscher belegt.

12.6 Ausblick

Für eine industrielle Anwendung muss die Herstellung der Filterschichten in einigen Punkten weiterentwickelt werden. Bei der Blattbildung im Labormaßstab entstehen große Schwankungen in der Dicke der Schichten, was entsprechende Schwankungen in der Leistung mit sich bringt. Des Weiteren empfiehlt sich dringend, die Unterseiten der funktionalisierten Schichten mit Nassfestmittel zu imprägnieren, um auf der einen Seiten die mechanische Stabilität zu erhöhen und auf der anderen Seiten einen Durchbruch von Cellulose oder Funktionspartikeln, der zu Beginn einer Filtration entstehen kann, auszuschließen.

In einigen, nicht in dieser Arbeit aufgeführten Versuchen ist es gelungen, Filterschichten mit anderen Funktionspartikeln herzustellen. Es ist folglich möglich, für bestimmte Anwendungen maßgeschneiderte Schichten zu produzieren, in denen die geeigneten Funktionspartikel eingebettet sind. Weiterhin ist es denkbar, Kombinationen von verschiedenen Funktionspartikeln einzusetzen. Das ist in allen Prozessen erforderlich, in denen unterschiedliche Stoffe, z.B. Kationen und Anionen, aus einem Flüssigkeitsstrom abgeschieden werden sollen.

Mit der vorgestellten erweiterten Modellierung ist es möglich, das Prozessverhalten präzise vorherzusagen. Für jegliche Prozessauslegeung, in der die vorgeschlagene Reihenschaltung von funktionalisierten Schichten genutzt wird, muss dieses Modell benutzt werden, da sonst erhebliche Fehlprognosen entstehen.

Um die Einsatzmöglichkeiten dieser Technologie zu ergründen, sollten die Funktion der Tiefenfilterschichten an realen Systemen wissenschaftlich untersucht werden. Dazu müssten die Funktionspartikel entsprechend angepasst werden. Der Aufbau einer entsprechenden Labor- oder Pilotanlage zur Reihenschaltung nach dem vorgeschlagenen Grundprinzip wäre dazu sinnvoll.

13 Symbolverzeichnis

Symbole

A	gebundenes Gegen-Ion
a	Ionenaustauschermasseanteil einer Tiefenfilterschicht
a_{Pulpe}	Ionenaustauschermasseanteil in der Pulpe
a_V	Ionenaustauschervolmenanteil einer Tiefenfilterschicht
B	freies Gegen-Ion
c	Feststoffkonzentration im Filtrat
C	Konzentration gelöster Stoffe im Feed/ in der Umgebung
c_0	Feststoffkonzentration im Feedstrom
C_{eq}	Konzentration der Umgebungslösung
C_F	Konzentration gelöster Stoffe im Filtrat
c_V	Feststoffvolumenkonzentration
D	Durchmesser einer Kugelmühle
d	Dicke einer Tiefenfilterschicht
d_{MK}	Durchmesser der Mahlkörper (Kugelmühle)
d_N	Dicke einer Schhicht (Modellierung)
d_R	Rührerdurchmesser
e	Eulerschse Zahl
E_P	Faktor zur Leistungsberechnung
g	Erdbeschleunigung
K	Dissoziationskonstante
k_1	Adsorptionskonstante (Langmuir-Kinetik)
k_{-1}	Desorptionskonstante (Langmuir-Kinetik)
k_A	Adsorptionskonstante (erweiterte Langmuir-Kinetik)
k_D	Desorptionskonstante (erweiterte Langmuir-Kinetik)
L	Länge einer Kugelmühle

m_{DB}	Durchbruchspunkt
$m_{Einwaage}$	eingewogenen Masse (Titration)
m_{eq}	adsorbierte Masse im Gleichgewicht
M_{HCL}	Molarität Salzsäure (Titration)
m_{m}	maximal adsorbierbare Masse
m_{Mg}	Mahlgutmasse
m_{MK}	Masse der Mahlkörperschüttung
M_{NAOH}	Molarität Natronlauge (Titration)
m_{SV}	Sorptivmasse
M_{SV}	molare Masse des Sorptivs
m_{TiO2}	Titandioxidmasse
n	Drehzahl
n_{krit}	kritische Drehzahl
n_{R}	Rührerdrehzahl
P	Leistung
P_{RS}	Leistungsbedarf nach Rose und Sullivan
q	Gesamtkapazität
Q	spezifische Volumenstrom
Q_3	Summenverteilung
q_{CEX}	Gesamtkapazität des Kationenaustauschers
q_{eq}	Gleichgewichtskapazität (Adsorption)
$q_{eq,TFS}$	Gleichgewichtskapazität einet Riefenfilterschicht
q_{m}	maximale Kapazität (Adsorption)
q_{TFS}	Gesamtkapazität einer Tiefenfilterschicht
R	Fest-Ion
r_{c}	Filterkuchenwiderstand
Re	Reynolds-Zahl

R_i	lichter Radius (Kugelmühle)
s	Schwerpunktverschiebung (Kugelmühle)
S	Proteinkonzentration an der Oberfläche (Langmuir-Kinetik)
S_{max}	maximale Proteinkonzentration an der Oberfläche (Langmuir-Kinetik)
t	Zeit
t_{KM}	Verweilzeit des Mahlgutes in einer Kugelmühle
t_V	Verweilzeit beim Durchströmen einer Tiefenfilterschicht
u_P	Strömungsgeschwindigkeit in einer Pore
$\dot{V}$	Volumenstrom
V_F	Filtratvolumen
V_{HCL}	Volumen Salzsäure (Titration)
V_{MK}	Mahlkörperschüttungsvolumen
V_{MR}	Mahlraumvolumen
V_{NAOH}	Volumen Natronlauge (Titration)
$V_{Susp.}$	Suspensionsvolumen
W	spezifischer Arbeitsbedarf
x	Partikelgröße
X	Beladung einer Tiefenfilterschicht
X_{eq}	Beladung einer Tiefenfilterschicht im Gleichgewicht
x_{MG}	Partikelgröße des Aufgabegutes (Kugelmühle)
x_P	Porendurchmesser
Y	neue Desorptionskonstante für den Ionenaustausch
z	Wertigkeit
Γ	Kinetik-Kennzahl (Ionenaustauschkinetik)
ΔC	Konzentrationsdifferenz
Δm	Adsorbierte Masse in einem Zeitintervall
Δt	Zeitintervall

ΔV_F	Filtratvolumen in einem Zeitintervall
ε	Porosität
ε_{Matrix}	Porosität der Cellulosematrix einer Tiefenfilterschicht
ε_{MK}	Porosität der Mahlkörperschüttung
ε_{TFS}	Porosität einer Tiefenfilterschicht
η_L	dynamische Viskosität einer Flüssigkeit
$\eta_{Susp.}$	dynamische Viskosität einer Suspension
λ	Korrekturfaktor zur Leistungsberechnung nach Rose und Sullivan
ρ_L	Dichte einer Flüssigkeit
ρ_{MK}	Mahlkörperdichte
$\Phi(\varphi_{MK})$	Einfluss des Mahlkörperfüllgrades auf die Zerkleinerungsleistung
φ_{MK}	Mahlkörperfüllungsgrad
$\varphi_{Susp.}$	Suspensionsfüllungsgrad
Ψ	relative Drehzahl
χ	Permeabilität nach Darcy

Abkürzungen

CEX	Kationenaustauscher
DVB	Divinylbenzol
NFC	Nanofibrillierte Cellulose
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylcarbonat
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PVPP	Polyvinylpolypyrrolidon
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
TFS	Tiefenfilterschicht

14 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Die drei Arten der Oberflächenfiltration, schematische Darstellung.....- 3 -

Abb. 2: Das Modell der Tiefenfiltration, schematische Darstellung. Dunkelgrau: Kollektoren; weiß: Suspensionspartikel.....- 4 -

Abb. 3: Schematische Darstellung des zeitabhängigen Konzentrationsverlaufes über die Höhe eines Tiefenfilters. .....- 5 -

Abb. 4: Schematische Darstellung einer Durchbruchskurve für Tiefenfilter .....- 6 -

Abb. 5: Transport von Suspensionspartikeln zur Kollektoroberfläche.....- 7 -

Abb. 6: Modell der elektrischen Doppelschicht nach Stern; oben: Verteilung der Gegen-Ionen in der Nähe der Grenzfläche; unten: Potentialverlauf über den Abstand zur Phasengrenze. Ψ Potential; Ψ_S Stern-Potential, ζ Zetapotential .....- 10 -

Abb. 7: Schematische Kraft–Abstands-Kurven für Partikel und Kollektor. Links: gleiches Oberflächenladungsvorzeichen; rechts entgegengesetztes Oberflächenladungsvorzeichen.....- 11 -

Abb. 8: Prinzip der Anschwemmfiltration mit wachsender Schicht. a.: Anschwemmung Precoat; b.: Beginn der Filtration mit Bodyfeed; c.: Wachsender Kuchen mit abgeschiedenen Partikeln.....- 13 -

Abb. 9: Standard-Schichtenfilter, schematische Darstellung nach Schubert [1]. .....- 16 -

Abb. 10: Modulfilterzelle, schematischer Aufbau.....- 17 -

Abb. 11: links: D-Glucose in der Fischer-Projektion, offenkettige Form; rechts: α-D-Glucopyranose in der Sessel-Projektion .....- 19 -

Abb. 12: Cellulose-Molekül aus n Glucose-Molekülen .....- 20 -

Abb. 13: Supermolekulare Struktur von Cellulose nach Lavoine [32].....- 20 -

Abb. 14: Zellwandaufbau einer Holzzelle [30] .....- 21 -

Abb. 15: Hochreiner Fichten-Sulfit-Zellstoff, REM-Aufnahme.....- 23 -

Abb. 16: Beanspruchungszonen in Rotor-Stator-Mühlen bei der Fasermahlung. ....- 25 -

Abb. 17: REM-Aufnahme gekürzter Celluosefasern, Typ Vitacel L20, J. Rettenmaier und Söhne .....- 26 -

Abb. 18: Hochdruck-Homogenisator, schematischer Aufbau. .....- 28 -

Abb. 19: Kieselgur, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme.....- 30 -

Abb. 20: Entstehung eines quervernetzen Copolymers aus den Monomeren Sytrol und Divinylbenzol ..... - 36 -

Abb. 21: Funktionalisierung eines Polystryrol-Divinylbenzol-Copolymers durch Sulfonierung ..... - 37 -

Abb. 22: Modell des zweistufigen Stofftransportes von Ionen in ein Austauscherpartikel mit unbewegtem Flüssigkeitsfilm ..... - 41 -

Abb. 23: Aus [54]: Kinetik des Natrium-Wasserstoff-Austausches auf einem sulfonierten Polystrol-DVB- Copolymer (1% DVB) bei unterschiedlichen Umgebungskonzentrationen der Hydroniumionen ..... - 43 -

Abb. 24: Qualitativer Verlauf von Langmuir-Isothermen: links: mit variabler Dissoziationskonstante; rechts: mit variabler maximaler Kapazität ..... - 46 -

Abb. 25: Schematische Darstellung der Adsorptionskinetik von Proteinen..... - 47 -

Abb. 26: Schematische Darstellung Kugelmühle mit Drehachse..... - 50 -

Abb. 27: Bewegungsformen der Mahlkörper in Kugelmühlen; $n_1 < n_2 < n_{krit}$; Schwerpunkt +; Schwerpunktverschiebung *s*..... - 51 -

Abb. 28: Der Einfluss des Mahlkörperfüllungsgrades auf den Korrekturfaktor *Φ,* schematisch nach [92] ..... - 54 -

Abb. 29: Hochreine Buchen-Sulfit-Cellulose, zur Platte verpresst, REM-Aufanhme - 55 -

Abb. 30: VITACEL L90, REM-Aufnahme ..... - 56 -

Abb. 31: VITACEL L90, REM-Aufnahmen eines Faserknäuel (links) und einer gestreckten Faser (rechts)..... - 57 -

Abb. 32: Partikelgrößenverteilung von VITACEL L90, gemessen mit Laserbeugung im HELOS (H0735) & QUIXEL-R4: 0.5/1.8...350 µm, Fa. Sympatec, in Wasser..... - 58 -

Abb. 33: Nanofibrillierte Cellulose, REM-Aufnahmen. Links: sprühgetrocknetes Pulver; rechts: Faserpaste..... - 59 -

Abb. 34: REM-Aufnahme von LEWATIT® S 2568 H. Links: Harzperle; rechts: makroporöse Oberfläche der Harzperle ..... - 60 -

Abb. 35: Porengrößenverteilung der unbehandelten Harzperlen..... - 61 -

Abb. 36: Partikelgrößenverteilung von Titandioxid, gemessen mit dynamischer Lichtstreuung im NANOPHOX (0155 P): Kreuzkorrelation, Fa. Sympatec in 2%iger PVP-Lösung. ..... - 62 -

Abb. 37: Räumlicher Aufbau eines Lysoym-Moleküls (aus [105]).....- 63 -

Abb. 38: Verfahrenstechnisches Prozessfließbild der Schichtenherstellung.....- 64 -

Abb. 39: Titrationskurve zur Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität einer Filterschicht .....- 65 -

Abb. 40: Titration zur Abschätzung der Austauschkinetik eines zerkleinerten Ionenaustauschers .....- 67 -

Abb. 41: Medianwerte der Partikelgrößenverteilungen unterschiedlich lange gemahlener Ionenaustauscherpartikel in zwei baugleichen Mühlen.....- 70 -

Abb. 42: Spezifischer Arbeitsbedarf in Abhängigkeit der erzielten Partikelgröße.....- 71 -

Abb. 43: Ionenaustauscherkapazität in Abhängigkeit des spez. Arbeitsbedarfes bei der Mahlung mit Standardabweichung.....- 72 -

Abb. 44: Ionenaustauscherpartikel aus einer Nassmahlung mit einer Verweilzeit von 120 min in einer Kugelmühle .....- 72 -

Abb. 45: Ionenaustauscherpartikel aus einer Trockenmahlung in der Rotor-Schnell-Mühle (Fritzsch).....- 73 -

Abb. 46: Titration zur Abschätzung der Austauschkinetik von Ionenaustauschern unterschiedlicher Partikelgröße.....- 74 -

Abb. 47: Kinetik-Kennzahl Γ in Abhängigkeit der Partikelgröße mit Standardabweichung .....- 74 -

Abb. 48: Aufbau des Laborblattbildners zur Herstellung von Filterschichten .....- 76 -

Abb. 49: Einfluss der Pulpzeit auf die Kapazität der Filterschichten mit Standardabweichungen .....- 78 -

Abb. 50: Einfluss der Pulpzeit auf den Masseanteil an CEX in den Filterschichten mit Standardabweichungen .....- 79 -

Abb. 51: Einfluss der Pulpzeit auf die Porosität der Filterschichten mit Standardabweichungen .....- 80 -

Abb. 52: Einfluss der Rührerdrehzahl auf den Masseanteil und die Porosität der Tiefenfilterschichten.....- 80 -

Abb. 53: Porosität von Tiefenfilterschichten mit und ohne Ionenaustauscheranteil .- 81 -

Abb. 54: Ionenaustauscherpartikel in der Cellulosematrix innerhalb einer hergestellten Tiefenfilterschicht, REM-Aufnahmen.....- 82 -

Abb. 55: Masseanteil des Ionenaustauschers im Feststoff der Pulpe a_{Pulpe} und in den fertigen Filterschichten a mit Standardabweichung ..... - 82 -

Abb. 56: Der Einfluss des Zugabezeitpunktes der Funktionspartikel auf den Masseanteil an Ionenaustauscher in der Filterschicht ..... - 84 -

Abb. 57: Der Einfluss der Partikelgröße auf den Masseanteil an Ionenaustauschern in den Tiefenfilterschichten mit Standardabweichungen bei einem Masseanteil von 40% in der Pulpe ..... - 85 -

Abb. 58: Schematischer Aufbau der Filtrationsanlage ..... - 87 -

Abb. 59: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage ..... - 88 -

Abb. 60: Der Verlauf des spezifischen Volumenstromes in Abhängigkeit vom Gesamtfiltratvolumen bei Δp= 0,4 bar und $c_V = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ ..... - 91 -

Abb. 61: REM-Aufnahmen der Titandioxid-Schicht auf der Oberfläche einer kommerziellen Filterschicht. ..... - 93 -

Abb. 62: REM-Aufnahmen der Titandioxid-Schicht auf der Oberfläche einer funktionalisierten Filterschicht. ..... - 93 -

Abb. 63: REM-Aufnahmen von abgeschiedenen Titandioxidpartikeln innerhalb einer kommerziellen Filterschicht. ..... - 94 -

Abb. 64: REM-Aufnahmen von abgeschiedenen Titandioxidpartikeln innerhalb einer Filterschicht mit Funktionspartikeln (u.a. in der weißen Markierung) ..... - 95 -

Abb. 65: Relative Feststoffkonzentration im Filtrat in Abhängigkeit vom Gesamtfiltratvolumen bei $c_V = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ für jeweils zwei Wiederholungsversuche ..... - 96 -

Abb. 66: Relative Feststoffkonzentration im Filtrat in Abhängigkeit vom Gesamtfiltratvolumen bei $c_V = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ für jeweils zwei Wiederholungsversuche ..... - 96 -

Abb. 67: Vergleichende Darstellung der spezifischen abgeschiedenen Massen; durchgezogene Linien: $c_V = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$; gestrichelte Linien: $c_V = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$; gepunktete Linie: vollständige Abscheidung ..... - 97 -

Abb. 68: Kalibrierkurve für Lysozym in 0,25 M Pufferlösung bei *p*H 7 ..... - 99 -

Abb. 69: Adsorptionsisotherme für Lewatit S 2568 H (mit Messwerten) und berechnete theoretische Adsorptionsisothermen für zwei beispielhafte Tiefenfilterschichten ... - 101 -

Abb. 70: Schematische Darstellung der Adsorptionskinetik für unterschiedliche Umgebungskonzentrationen; $X_{eq\,1} > X_{eq\,2} > X_{eq\,3}$ ..... - 104 -

Abb. 71: Schichtenmodell: Die Unterteilung einer Tiefenfilterschicht in *N* gleichgroße Schichten ..... - 107 -

Abb. 72: Zeitlicher Verlauf des Differenzdrucks und des spezifischen Volumenstroms eines Adsorptionsversuches ..... - 109 -

Abb. 73: Zeitlicher Verlauf der Eingangs- (grau) und Ausgangskonzentration (schwarz). Durchströmungsversuch: *C*= 386 g/m³ und *Q* = 1035 l/(m²h) ..... - 110 -

Abb. 74: Zeitlicher Verlauf der Beladung (Messpunkte) und integraler Fit nach Gleichung (35) . Durchströmungsversuch: *C* = 386 g/m³ und *Q* = 1035 l/(m²h) ..... - 111 -

Abb. 75: Abhängigkeit der ermittelten Desorptionskonstanten von de im Modell eingesetzten Anzahl *N* der Schichten. Durchströmungsversuch: *C* = 386 g/m³ und *Q* = 1035 l/(m²h) ..... - 113 -

Abb. 76: Abhängigkeit der ermittelten Desorptionskonstanten von de im Modell eingesetzten Grenzwert für die Beladungsdifferenz ΔX_{max}. Durchströmungsversuch: *C*= 386 g/m³ und *Q*= 1035 l/(m²h) ..... - 113 -

Abb. 77: Desorptionskonstanten aus der integralen Näherungsfunktion nach Gleichung (35) in Abhängigkeit von der Lysozymkonzentration mit Standardabweichung ..... - 114 -

Abb. 78: Zeitlicher Verlauf der Beladung (Messpunkte) und Fit aus Schichtenmodell für unterschiedliche Lysozymkonzentrationen bei *Q* = 1035 l/(m²h). ..... - 115 -

Abb. 79: Desorptionskonstanten aus Schichtenmodell mit *N*= 10.000 in Abhängigkeit von der Lysozymkonzentration im Feed ..... - 115 -

Abb. 80: Desorptionskonstanten aus dem Schichtenmodell in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom ..... - 116 -

Abb. 81: Desorptionskonstanten aus dem Schichtenmodell in Abhängigkeit vom Lysozym-Massenstrom ..... - 117 -

Abb. 82: Desorptionskonstanten aus Schichtenmodell in Abhängigkeit von der Dicke der eingesetzten Filterschicht ..... - 117 -

Abb. 83: Desorptionskonstanten aus Schichtenmodell in Abhängigkeit von der Verweilzeit t_V in der eingesetzten Filterschicht ..... - 118 -

Abb. 84: Abhängigkeit der Austrittskonzentration vom spezifischen Volumenstrom bei *C* = 100 mg/l ..... - 120 -

Abb. 85: Berechneter Zeitlicher Verlauf der Beladung in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom bei *C* = 100 mg/l ..... - 121 -

Abb. 86: Berechneter Verlauf der Beladung über dem Filtratvolumen in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom bei C = 100 mg/l ..... - 121 -

Abb. 87: Abhängigkeit der relativen Austrittskonzentration von der Eingangskonzentration bei $Q_{.}$ = 200 l/(m²h) ..... - 122 -

Abb. 88: Zeitlicher Konzentrationsverlauf über eine Reihenschaltung von 5 Tiefenfilterschichten Eingangskonzentration 100 g/m³, spezifischer Volumenstrom 200 l/(m²h) ..... - 124 -

Abb. 89: Zeitlicher Beladungsverlauf über eine Reihenschaltung von 5 Tiefenfilterschichten. Eingangskonzentration 100 g/m³, spezifischer Volumenstrom 200 l/(m²h) ..... - 125 -

Abb. 90: Schematischer Aufbau einer Anlagenschaltung zur quasi-kontinuierlichen Adsorption ..... - 126 -

Abb. 91: Zeitabhängigkeit der Konzentration ohne Filterschicht ..... - 129 -

Abb. 92: Konzentrationsverläufe mit reiner Cellulose-Tiefenfilterschicht ..... - 130 -

Abb. 93: Zusammenhang des entstehenden Konzentrationsunterschiedes bei der Durchströmung und der Ausgangskonzentration ..... - 130 -

Abb. 94: Relative Konzentrationsdifferenz als Funktion der Eingangskonzentration der Natriumionen ..... - 131 -

Abb. 95: Konzentrationsverläufe im Feed C und (korrigiert) Filtrat C_F eines Ionenaustauschversuches, spezifischer Volumenstrom 1700 l/(m²h) ..... - 133 -

Abb. 96: Bestimmung des Durchbruchsmasse aus der relativen Konzentrationsdifferenz, Eingangskonzentration 3,9 mmol/l, spezifischer Volumenstrom 1700 l/(m²h) ..... - 134 -

Abb. 97: Beladungsverläufe eines Ionenaustauschversuches, Eingangskonzentration 3,9 mmol/l, spezifischer Volumenstrom 1700 l/(m²h) ..... - 135 -

Abb. 98: Durchbruchspunkte in Abhängigkeit des spezifischen Volumenstrom bei gleicher Eingangskonzentration von 5 mmol/l ..... - 136 -

Abb. 99: Durchbruchspunkte in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumkonzentration mit Standardabweichung und Trendlinie bei einem spezifischen Volumenstrom von 1700 l/(m²h) ..... - 137 -

Abb. 100: Einfluss von Nassfestmittel auf die Durchbruchspunkte bei gleichen Versuchsbedingungen mit Standardabweichungen ..... - 138 -

Abb. 101: Einfluss der Partikelgröße der eingesetzten Ionenaustauscher auf die Durchbruchspunkte bei gleichen Versuchsbedingungen mit Standardabweichungen bei einem spezifischen Volumenstrom von 1700 l/(m²h) und einer Eingangskonzentration von 0,8 mmol/l ..... - 139 -

Abb. 102: Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom bei gleicher Eingangskonzentration von 5 mmol/l ..... - 140 -

Abb. 103: Adsorptionskonstante in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom bei gleicher Eingangskonzentration von 5 mmol/l ..... - 140 -

Abb. 104: Desorptionskonstante in Abhängigkeit vom spezifischen Volumenstrom bei gleicher Eingangskonzentration von 5 mmol/l ..... - 141 -

Abb. 105: Adsorptionskonstante in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumkonzentration mit Standardabweichung ..... - 142 -

Abb. 106: Desorptionskonstante in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumkonzentration mit Standardabweichung und Trendlinie ..... - 142 -

Abb. 107: Beladungsgleichgewichte in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumkonzentration mit Standardabweichung und berechneten Isotherme ..... - 143 -

Abb. 108:Titrationskurve PCD Lewatit S2568H (5 mg) mit Polydadmac (c = 10^{-3} eq/l) ... - 171 -

Abb. 109: Titrationskurve PCD NFC (20 mg) mit Polydadmac (C = 10^{-4} eq/l) ..... - 172 -

Abb. 110: Titrationskurve PCD Buchen-Sulfit-Cellulose (20 mg) mit Polydadmac (c = 10^{-4} eq/l) ..... - 172 -

Abb. 111: Titrationskurve PCD VITACEL L90 (20 mg) mit Polydadmac (c = 10^{-4} eq/l) ... - 173 -

Abb. 112: Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie von Harzperlen und gemahlenen (Standard-) Kationenaustauschern ..... - 173 -

Abb. 113: Scheibenschwingmühle, schematische Zeichnung ..... - 175 -

Abb. 114: Der Verlauf des spezifischen Volumenstromes in Abhängigkeit vom Gesamtfiltratvolumen bei c_V= 2,4·10^{-5} ..... - 176 -

Abb. 115: t/V über V-Diagramm bei c_V= 1,2·10^{-4} ..... - 177 -

Abb. 116: t/V über V-Diagramm bei c_V= 2,4·10^{-5} ..... - 177 -

Abb. 117: Desorptionskonstanten aus Schichtenmodell in Abhängigkeit von der erreichbaren Beladung ..... - 178 -

Abb. 118: Abhängigkeit der Beladung von der Eingangskonzentration bei *Q*= 200 l/(m²h) ..... - 178 -

Abb. 119: Abhängigkeit der relativen Beladung von der Eingangskonzentration bei *Q* = 200 l/(m²h) ..... - 179 -

Abb. 120: Beladungsgleichgewichte in Abhängigkeit von der eingesetzten Ionenaustauscherpartikelgröße..... - 179 -

Abb. 121: Adsorptionskonstante in Abhängigkeit von der eingesetzten Ionenaustauscherpartikelgröße..... - 180 -

Abb. 122: Desorptionskonstante in Abhängigkeit von der eingesetzten Ionenaustauscherpartikelgröße..... - 180 -

15 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übliche Charakteristika von Tiefenfiltern. Eingeklammerte Zahlen: obere bzw. untere Grenzwerte ..... - 14 -

Tabelle 2: Buchenholz: Oben: Chemische Zusammensetzung; unten: Morphologische Eigenschaften ..... - 22 -

Tabelle 3: Die Familie der Nanocellulosen, nach Klemm et al. [38], modifiziert ..... - 27 -

Tabelle 4: Eigenschaften von Kieselgur, kalzinierter und flusskalzinierter Kieselgur - 30 -

Tabelle 5: Eingesetzte Zerkleinerungsverfahren ..... - 69 -

Tabelle 6: Eigenschaften der eingesetzten Kugelmühlen ..... - 69 -

Tabelle 7: Zusammensetzung der Cellulosematrix ..... - 75 -

Tabelle 8: Analysendaten der eingesetzten Tiefenfilterschichten ..... - 86 -

Tabelle 9: Bereiche der eingesetzten Lysozymkonzertrationen mit Mittelwerten über alle durchgeführten Versuche ..... - 102 -

Tabelle 10: Strömungsgeschwindigkeit, Volumenstrom und Reynoldszahl bei der Proteinadsorption ..... - 103 -

Tabelle 11: Mittelwerte der Ad- und Desorptionskonstanten ..... - 119 -

Tabelle 13: Ergebnis der Elementaranalyse von Lewatit S 2568 H ..... - 174 -

16 Literaturverzeichnis

[1] *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik: Partikeleigenschaften, Mikroprozesse, Makroprozesse, Zerteilen, Agglomerieren, Trennen, Mischen, Schüttgut* (Eds: H. Schubert), Wiley-VCH, Weinheim **2008**.

[2] *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung* (Eds: K. Luckert), Vulkan-Verl, Essen **2004**.

[3] S. Ripperger, W. Gösele, C. Alt, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany **2000**.

[4] H. Gasper, D. Oechsle, E. Pongratz, *Handbuch der industriellen Fest-Flüssig-Filtration*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim **2000**.

[5] Verein deutscher Ingenieure, *Filtreirbarkeit von Suspensionen - Bestimmung des FIlterkuchenwiderstands*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2010**, *71.040.40 (VDI 2762 Blatt 2)* (29.09.2014).

[6] www. prozesstechnik-online.de, http://www.prozesstechnik-online.de/html/portlet/ext/articles-portlet/articles_content/print.jsp?groupId=31534493&articleId=32252273&companyId=1&accountId=7&version=1.0&p_l_i_d=31863132&articlePk=32252272&layId=50&langId=de_DE **2015**.

[7] R. Berndt, Zur Prozessmodellierung der Filtration unter besonderer Berücksichtigung der Anschwemmfiltration, *Dissertation*, Technische Universität Dresden **1982**.

[8] P. Grassmann, *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*, 3rd ed., Grundlagen der chemischen Technik, Salle [u.a.], Frankfurt a.M. [u.a.] **1983**.

[9] A. Zamani, B. Maini, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2009**, *69 (1-2)*, 71.

[10] K. J. Ives, *Water Research* **1970**, *4 (3)*, 201.

[11] H. C. Hamaker, *Physica* **1937**, *4 (10)*, 1058.

[12] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie ; mit 88 Tabellen*, Springer, Berlin [u.a.] **2002**.

[13] F. Civan, *Reservoir formation damage: Fundamentals, modeling, assessment, and mitigation*, 2nd ed., Gulf Professional Pub., Amsterdam, Boston **2007**.

[14] C. R. Ison, Dilute suspensions in fltration, *PhD Thesis*, University of London **1967**.

[15] C. Tien, B. V. Ramarao, *Granular filtration of aerosols and hydrosols*, 2nd ed., Butterworths series in chemical engineering, Butterworths, Boston **2007**.

[16] K. J. Ives, *The scientific basis of filtration*, Springer Netherlands, Dordrecht **1975**.

[17] A. Adin, E. R. Baumann, J. L. Claesby, *J. Am. Water Works Assoc* **1979** *(71)*, 17.

[18] H.-J. Manger, G. Annemüller, *Klärung und Stabilisierung des Bieres: Grundlagen - Technologie - Anlagentechnik - Qualitätsmanagement*, 1st ed., VLB-Fachbücher, VLB, Berlin **2011**.

[19] B. V. Derjaguin, L. Landau **1941**, *Physicochemica URSS (14)*.

[20] E. J. Verwey, J. Overbeek, *Elsevier* **1945**.

[21] Oss, Carel Jan van, *Interfacial forces in aqueous media*, 2nd ed., Taylor & Francis, Boca Raton, Fla **2006**.

[22] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of chemical processing equipment*, Butterworth-Heinemann, Boston **2000**.

[23] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, Wiley, Chichester, Weinheim **2002**.

[24] L. Narziss, W. Back, *Abriss der Bierbrauerei*, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim **2005**.

[25] I. M. Hutten, *Handbook of nonwoven filter media*, 1st ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, Burlington, MA **2007**.

[26] D. B. Purchas, K. Sutherland, *Handbook of filter media*, 2nd ed., Elsevier Advanced Technology, Oxford, New York **2002**.

[27] R. J. Wakeman, *Filtration Dictionary and Glossary: English-French-German-Spanish*, Unwin Brothers Limited **1985**.

[28] J. Eisengräber-Pabst, M. Heim, A. Pelz, *Deutsche Patenteinreichung DE102009021800A1*, **2009**.

[29] Rao, V. S. N., P. R. Sundararajan, C. Ramakrishnan, G. N. Ramachandran, *Academic Press, London* **1957**, 721.

[30] H. A. Krässig, *Cellulose: Structure, accessibility, and reactivity*, Polymer monographs, v. 11, Gordon and Breach Science, Yverdon, Switzerland, Philadelphia **1993**.

[31] Brown, Richard Malcom, Jr., I. M. Saxena, *Cellulose*, Springer, Dordrecht **op. 2007**.

[32] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras, *Carbohydr Polym* **2012**, *90 (2)*, 735.

[33] J. L. Bowyer, R. Shmulsky, J. G. Haygreen, *Forest products and wood science: An introduction*, 5th ed., Blackwell Pub., Ames, Iowa **2007**.

[34] *Taschenbuch der Papiertechnik: Mit 85 Tabellen* (Eds: J. Blechschmidt), Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl, München **2010**.

[35] US EPA, Office of Air & Radiation, *Wood Products Industry (10.2)*.

[36] J. Speckner, H. Kieninger, *Brauwelt* **46**, *1984 (124)*, 2058.

[37] J. E. Levlin, *Das Papier* **1976**, *30 (10A)*, V33-V42.

[38] D. Klemm et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50 (24)*, 5438.

[39] L. Wågberg et al., *Langmuir* **2008**, *24 (3)*, 784.

[40] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, *Polymers* **2010**, *2 (4)*, 728.

[41] Versuch Mechanische Flüssigkeitsabtrennung Teil 1: Filtration Teil 2: Sedimentation: Verfahrenstechnisches Grundlagenpraktikum, *Praktikumsanleitung* **2012**.

[42] International Agency for Research on Cancer, *IARC monographs on the evaluation of cancerogenic risks to humans* **1997** *(68)*.

[43] H. J. Woitowitz et al., *Dtsch. Med. Wochenschr.* **1986**, *111 (13)*, 490.

[44] W. Bobeth, W. Berger, *Textile Faserstoffe: Beschaffenheit und Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin, New York **1993**.

[45] R. Fütterer, *Chemische Technik* **1976**, *28 (11)*, 662.

[46] www. filtrox.ch, *Carbofil: Moodules with activated carbon*, St. Gallen **2009**, http://www.filtrox.ch/fileadmin/user_upload/Downloads/Brochures/CARBOFIL-e.pdf (22.10.2014).

[47] www.wolftechnik.de, *Schichtenfilter*, Weil der Stadt **2014**, http://www.wolftechnik.de/de/produkte/filter/schichtenfilter/katalog/06_Schichtenfilter.pdf (22.10.2014).

[48] www.eaton.de, *Aktivkohle-Tiefenfilterschichten - BECO ACF 07*, http://www.eaton.de/EatonDE/ProdukteundLoesungen/Filtration/Products-und-Dienstleistungen/Tiefenfiltration/Tiefenfilterschichten/Aktivkohleschichten/index.htm.

[49] www.seitzschenk.com, *AKS-Reihe*, http://www.usf-seitz.de/seitzschenk.com/4000/4200/4202_alle.php?lid=2 **2001**.

[50] J. Ebert, *Europäsische Patentanmeldung EP 1961805A1*, **2007**.

[51] M. Gomez, T. C. Rock, H. Meffert, A. Sanner, *DE10108386 A1*, **2001**.

[52] B. Göpfert, D. Mohn, D. Oechsle, *DE4119288B4*, **1991**.

[53] J. A. Kokotov, *Ionenaustauscher und Ionenaustausch: Eine Einführung in das Wesen und die Erscheinungsform des Phänomens Ionenaustausch*, 1st ed., VEB Deutscher Verlag für Grundsttoffindustrie, Leipzig **1984**.

[54] C. E. Harland, R. W. Grimshaw, *Ion exchange: Theory and practice*, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge **1994**.

[55] K. Dorfner, *Ionenaustauscher*, 3rd ed., Walter de Gruyter & Co., Berlin **1970**.

[56] S. Y. Chee, S. N. Gan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111 (3)*, 1185.

[57] F. Helferich, *Ionenaustauscher: Band I: Grundlagen, Herstellung, Theorie*, VCH, Weinheim **1959**.

[58] K. W. Pepper, *J. Appl. Chem.* **1951**, *1 (3)*, 124.

[59] Deutsches Institut für Normung e.V., *Prüfung von Ionenaustauschern – Bestimmung der Totalen Kapazität von Kationenaustauschern*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2009**, *71.100.40 (54403)* (24.07.2012).

[60] Deutsches Institut für Normung e.V., *Prüfung von Ionenaustauschern – Bestimmung der Totalen Kapazität von Anionenaustauschern*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2009**, *71.100 40 (54402)*, http://www.dbod.de/download/sdvdbodts04/beuth_pn_25/DIN%2054402.pdf (12.11.2014).

[61] S. Lösch, U. A. Peuker, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, *85 (12)*, 1872.

[62] A.-A. S. Aboul-Magd, O. A. Al-Haddad, *Journal of Saudi Chemical Society* **2012**, *16 (4)*, 395.

[63] A. Hasnat, V. A. Juvekar, *AIChE J.* **1997**, *43 (10)*, 2605.

[64] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 7th ed., Lehrbuch, Springer Spektrum, Berlin **2014**.

[65] J. Tóth, *Adsorption: Theory, modeling, and analysis*, Surfactant science series, v. 107, Marcel Dekker, New York **2002**.

[66] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie: Set aus Lehrbuch und Arbeitsbuch*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Bergstr **2013**.

[67] T. S. Anirudhan, P. Senan, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *377 (1-3)*, 156.

[68] A. Docoslis, L. A. Rusinski, R. F. Giese, van Oss, Carel J., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2001**, *22 (4)*, 267.

[69] B. Hickstein, *Magnetic beads for bioseparation processes: Synthesis and application properties*, 1st ed., Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld **2010**.

[70] J. M. Kisler, A. Dähler, G. W. Stevens, A. J. O'Connor, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *44-45*, 769.

[71] A. Kosior et al., *Journal of Membrane Science* **2013**, *442*, 216.

[72] W. Norde, A. Anusiem, *Colloids and Surfaces* **1992**, *66 (1)*, 73.

[73] F. K. Onwu, Ogah, S. P. I., *African Journal of Biotechnology* **2011** *(10(15))*, 3014.

[74] A. P. Steudle, Modellierung der Adsorption von Proteinen an Oberflächen, *Dissertation*, Universität Stuttgart **2009**.

[75] S. R. Dziennik, E. B. Belcher, G. A. Barker, A. M. Lenhoff, *Biotechnol. Bioeng.* **2005**, *91 (2)*, 139.

[76] C. Chang, A. Lenhoff, *Journal of Chromatography A* **1998** *(827)*, 281.

[77] A. M. Lenhoff, P. DePhillips, *Journal of Chromatography A* **2001** *(933)*, 57.

[78] M. Hashim, K. Chu, *Separation and Purification Technology* **2007**, *53 (2)*, 189.

[79] M. A. Hashim, K. Chu, P. Tsan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1995**, *62 (3)*, 253.

[80] E. A. James, D. D. Do, *Journal of Chromatography A* **1991** *(542)*, 19.

[81] L. E. Weaver, G. Carta, *Biotechnol. Prog.* **1996**, *12 (3)*, 342.

[82] G. Carta, A. R. Ubiera, T. M. Pabst, *Chem. Eng. Technol.* **2005**, *28 (11)*, 1252.

[83] I. Langmuir, V. J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59 (11)*, 2400.

[84] F. MacRitchie, A. Alexander, *Journal of Colloid Science* **1963**, *18 (5)*, 458.

[85] J. Talbot, G. Tarjus, Van Tassel, P. R., P. Viot, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *165 (1–3)*, 287.

[86] S. Damodaran, K. B. Song, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology* **1988**, *954*, 253.

[87] P. Wojciechowski, J. Brash, *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, *140 (1)*, 239.

[88] B. Lindman, G. Olofsson, P. Stenius, G. Aniansson, *Surfactants, adsorption, surface spectroscopy, and disperse systems*, Progress in colloid & polymer science, v. 70, Steinkopff, Darmstadt **1985**.

[89] M. Soderquist, A. Walton, *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, *75 (2)*, 386.

[90] www.strassburger-filter.de, *SF Tiefenfilter* **2014**, http://www.strassburger-filter.de/fileadmin/pdf/Filterschichten/SF_Filterschichten.pdf (22.10.2014).

[91] K. Höffl, *Zerkleinerungs- und Klassiermaschinen: Mit 37 Tabellen*, 2nd ed., Schlütersche Verl.-Anst. und Dr., Hannover **1990**.

[92] M. Stiess, *Mechanische Verfahrenstechnik 2*, 2nd ed., Vol. 2, Springer, Berlin **1994**.

[93] M. Schäfer, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg **2015**.

[94] Sappi Fine Paper Europe, *ECOFIBERCELL STO: Sicherheitsdatenblatt* **2013** (12.01.2015).

[95] J.Rettenmaier und Söhne GmbH & Co.KG, *Typenbeschreibung VITACEL L10* **2004** (12.11.2014).

[96] J.Rettenmaier und Söhne GmbH & Co.KG, *Typenbeschreibung VITACEL Type L 90: Pulverzellulose* **2004** (30.10.2014).

[97] E. Gerdes, *Hesretllung von VITACEL L10 und NFC*, *Telefonat*, Freiberg/ Rosenberg **2014**.

[98] www.sympatec.com, *Sympatec's Laserbeugung: Übersicht und Konzeption*, https://www.sympatec.com/DE/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html **2015**.

[99] www.lenntech.com, *Lewatit-S-2568-H-Resin-Lenntech*, http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-S-2568-H-L.pdf **2012**.

[100] L. J. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, Metals Park, Ohio **1987**.

[101] J. Winkler, *Titandioxid: Produktion, Eigenschaften und effektiver Einsatz*, 2nd ed., Farbe-und-Lack-Edition, Vincentz Network, Hannover **2013**.

[102] USGS National Minerals Information Center **2012**.

[103] Sachtleben Chemie GmbH, *Sicherheitsdatenblatt Sachtleben Rutiel Series* **2014**, http://www.sachtleben.de/fileadmin/safety_data_sheets/sachtleben_rutile_series_de.pdf (12.11.2014).

[104] P. Jolles, J. Jolles, *Molecular and Cellular Biochemistry* **1984** *(63)*, 165.

[105] www.chemigapedia.de, *Domänenbewegung bei Proteinen: Scher- und Scharnierbewegungen - Chemgapedia*, http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/8/bc/vlu/proteindynamik/domaenenbewegung.vlu/Page/vsc/de/ch/8/bc/proteindynamik/lysozym.vscml.html.

[106] www. sigma-aldrich, *Sicheheitsdatenblatt: Lysozym aus Hühnereiweiß*, https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PrintMSDSAction.do?name=msdspdf_1411323074328901 (19.11.2014).

[107] M. Schäfer, Herstellung und Charakterisierung submikroner Ionenaustauscherpartikel – Vergleich von Miniemulsionspolymerisation und Feinstmahlung, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg **2015**.

[108] Deutsches Institut für Normung e.V., *Faserstoffe – Laborblattbildung für physikalische Prüfungen – Teil 2: Rapid-Köthen-Verfahren (ISO 5269-2:2004); Deutsche Fassung EN ISO 5269-2:2004*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2005**, *85.040 (5269-2)*, http://www.dbod.de/download/sdvdbodts04/beuth_pn_36/DIN%20EN%20IOSO%205269-2.pdf (27.11.2014).

[109] U. A. Peuker et al., *Deutsche Patenteinreichung DE 102012021559 A1*, **2012**.

[110] J. Tichy, Zum Einfluss des Filtermittels und der auftretenden Interferenzen zwischen Filterkuchen und Filtermittel bei der Kuchenfiltration, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern **2007**.

[111] S. Kühne, Der Einfluss von Viskosität und Beladung auf die Kompressibilität von Cellulose-Filterkuchen, *Masterarbeit*, TU Bergakademie Freiberg **2014**.

[112] M. Dietrich, Einfluss der Prozessparameter auf das Retentions- und Druckverhalten bei der Anschwemmfiltration, *Masterarbeit*, TU Bergakademie Freiberg **2014**.

[113] H. Nygren, M. Stenberg, C. Karlsson, *J. Biomed. Mater. Res.* **1992**, *26 (1)*, 77.

[114] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40 (9)*, 1361.

[115] V. Tchanque Kemptchou, Magnetit-Nanokomposite als Funktionspartikeln für die Bioseparation, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg **2014**.

17 Anhang

In diesem Anhang erfolgt die Darstellung von Versuchsergebnissen und Systemeigenschaften, auf die im Text zwar verwiesen wird, die aber für da unmittelbare Verständnis nicht erforderlich sind. Die Anordnung erfolgt nach in der Reihenfolg der Nennung im Fließtext. Die Nummerierung der Unterkapitel entspricht nicht der Nummerierung des Hauptteils.

17.1 Bestimmung der spezifischen Ladungsmenge

Tabelle A 1: Spezifische Ladungsmengen der verwendeten Materialien

Spezifische Ladungsmenge *q* in eq/g		*S* in eq/g
Lewatit S 2568 H	-5,28E-04	3,92E-05
NFC	-2,87E-05	3,28E-06
Buchen-Sulfit-Zellstoff	-7,30E-06	2,36E-06
VITACEL L90	-6,41E-06	5,63E-08

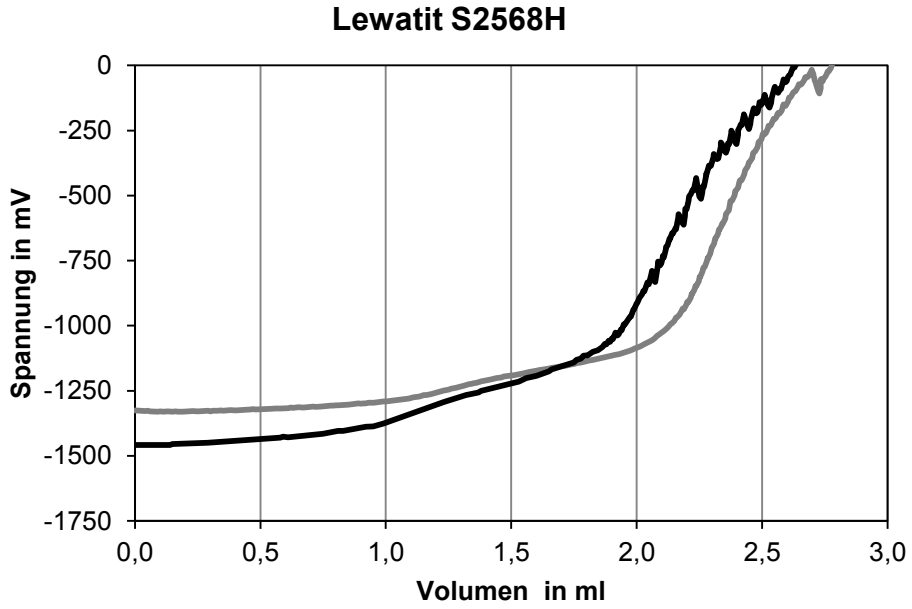


Abb. 108:Titrationskurve PCD Lewatit S2568H (5 mg) mit Polydadmac ($c = 10^{-3}$ eq/l)

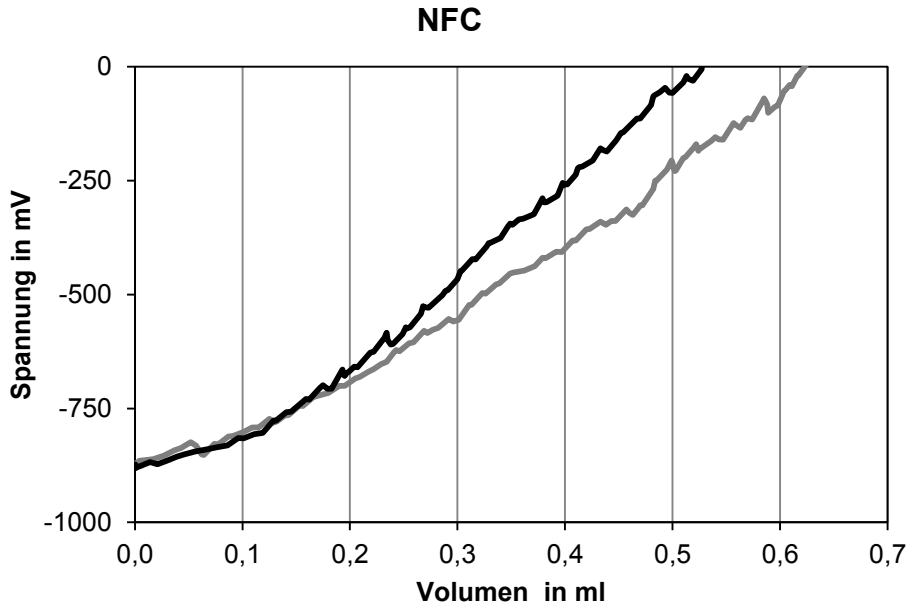


Abb. 109: Titrationskurve PCD NFC (20 mg) mit Polydadmac ($C = 10^{-4}$ eq/l)

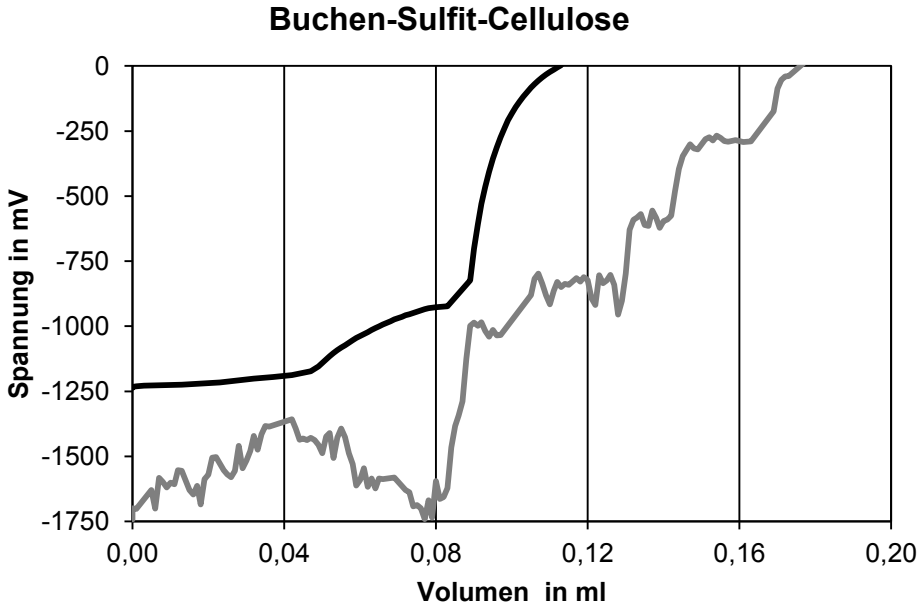


Abb. 110: Titrationskurve PCD Buchen-Sulfit-Cellulose (20 mg) mit Polydadmac ($c = 10^{-4}$ eq/l)

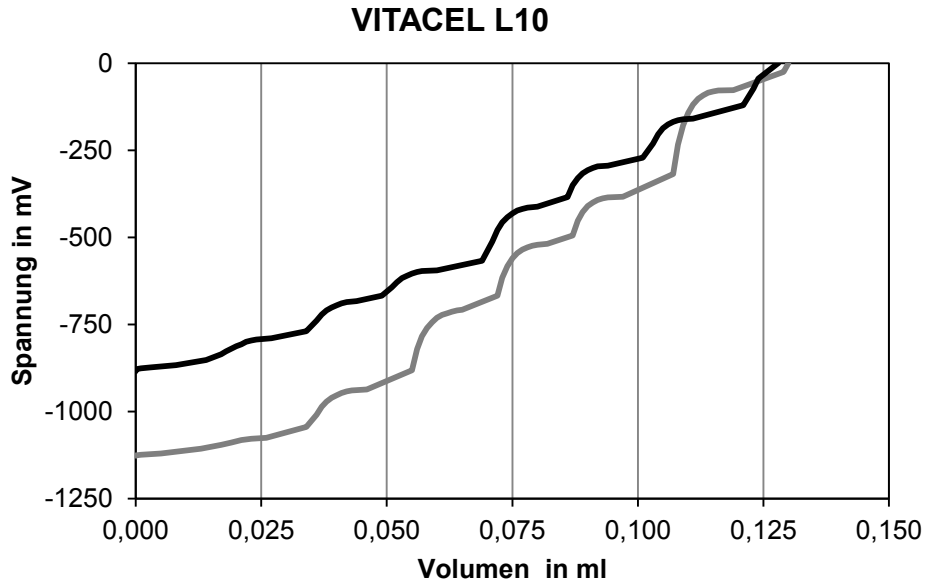


Abb. 111: Titrationskurve PCD VITACEL L90 (20 mg) mit Polydadmac ($c = 10^{-4}$ eq/l)

17.2 Quecksilberporosimetrie

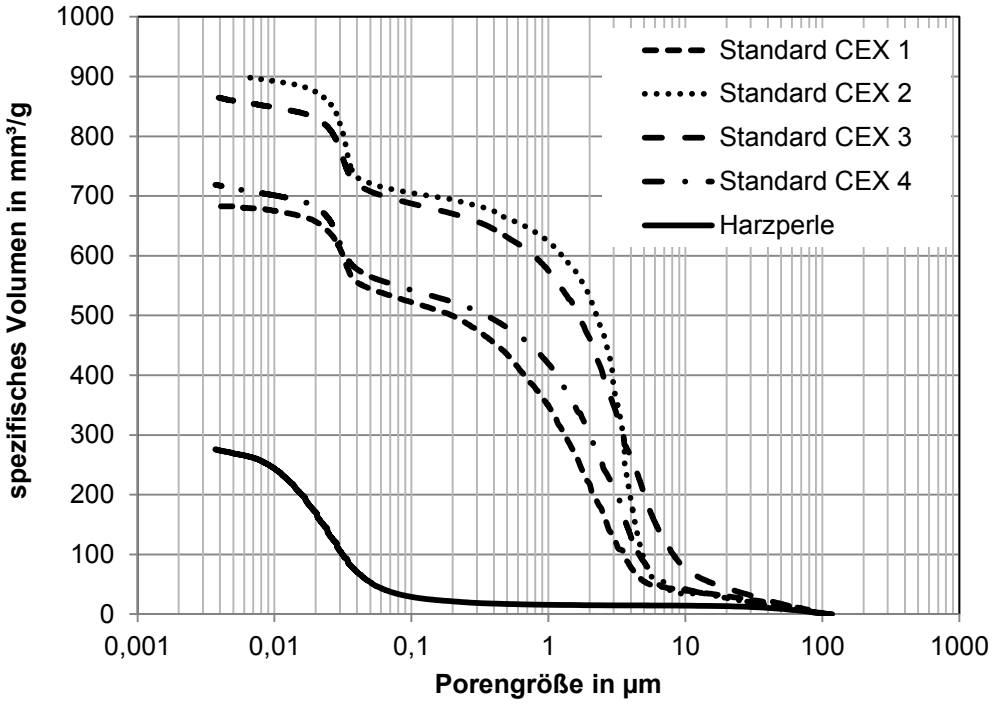


Abb. 112: Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie von Harzperlen und gemahlenen (Standard-) Kationenaustauschern

Bei den gemahlenen Partikeln ist die Schüttungsporosität mit aufgenommen worden. Für die Berechnung der Porengrößenverteilung wird dieser Anteil vom Gesamtvolumen abgezogen.

17.3 Elementaranalyse Lewatit S 2568 H

Die Analysen wurden extern als Auftragsanalysen durchgeführt.

Messgerät: Vario MICRO cube CHNS

Methodenbezeichnung: 2mcChem80s

Tabelle 12: Ergebnis der Elementaranalyse von Lewatit S 2568 H

Probe	Gewicht in mg	*N* in %	*C* in %	in %	*S* in %	Kapazität in meq/g
1	2,404	0,00	43,29	6,10	14,18	4,43
2	2,482	0,00	42,92	5,89	14,04	4,39
Mittelwert	2,443	0,00	43,11	6,00	14,11	4,41

Die Kapazität berechnet sich aus dem Massegehalt, der Molmasse und der Wertigkeit von Schwefel.

17.4 Trockene Zerkleinerung von Lewatit S 2568 H

In disem Kapitel sollen kurz alle zur TrockenenMahlung der Ionenaustauscher eingesetzten Mühlen vorgestellt werden.

Rotor-Schnellmühle *pulverisette 14* , Fritsch GmbH, Idar-Oberstein

Die Zerkleinerung erfolgt trocken durch Prallwirkung und zusätzliche Scherbeanspruchung. Die Mühle ist zum schnellen Zerkleinern weicher bis mittelharter Proben, auch Kunststoffe und organische Materialien geeignet, dabei sind Umrüstsätze für größere Materialmengen und zur eisenfreien Mahlung vorhanden. Die Antriebsleistung beträgt 1,2 kW. Die Versuche wurden bei der Maximaldrehzahl von 20.000 min^{-1}mit dem feinst möglichen Siebring durchgeführt. Die Spaltweite beträgt 250 µm, bei feineren Siebringen erfolgt sofort eine Verstopfung derselben.

Die Harzperlen werden trocken, gefroren (-7 °C) und nach Kontakt mit flüssigem Stickstoff gemahlen.

Topfschwingmühle, Eigenbau FIA, Freiberg

Die Topfschwingmühle wird mit der Maximaldrehzahl von 1.280 min^{-1} betrieben. Es werden Keramikkugeln von 8 mm Durchmesser sowie keramische Töpfe benutzt. Die Mahlung erfolgt trocken ohne Vorbehandlung.

Scheibenschwingmühle, Siebtechnik GmbH

Abb. 113zeigt schematisch den Aufbeu einer Scheibenschwingmühle. Die einzelnen Ringe bestehen aus Stahl. Die Mühle wird in eine kreisförmige Rotation versetzt.

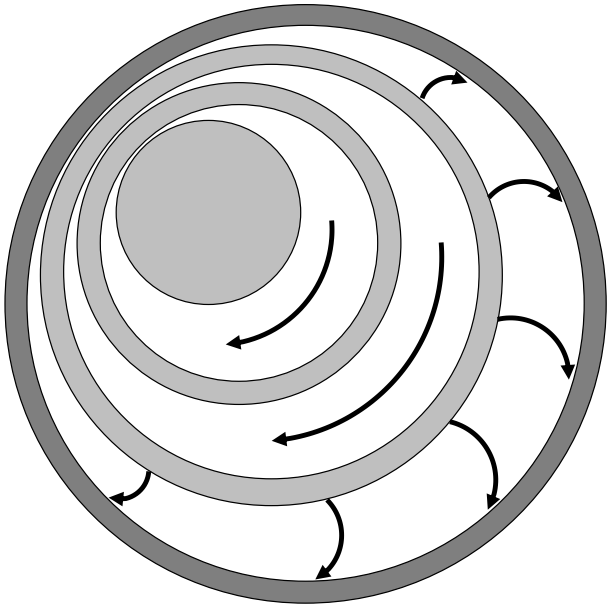


Abb. 113: Scheibenschwingmühle, schematische Zeichnung

Durch eine vorwiegend horizontale Schwingung wird das Probenmaterial durch Schlag und Reibung, üblicherweise im Sekundenbereich, zerkleinert und gleichzeitig homogenisiert.

Die Harzperlen werden trocken, gefroren (-7 °C) und nach Kontakt mit flüssigem Stickstoff gemahlen.

17.5 Anleitung zur Bestimmung der Gesamtkapazität von Kationenaustauschern und Tiefenfilterschichten

Vorbereitung

- Im ersten Schritt wird die Filterschicht in einer Haushalts-Kaffeemühle grobe zerkleinert.
- Ionenaustauscher werden direkt , wie im Folgenden beschrieben, einwogen.
- Ein Masse von etwa 1 g auf der Feinwaage in ein 200 ml-Becherglas einwiegen und die genaue Masse notieren.
- Mit einer Vollpipette 20 ml 0,1M Natronlauge (Reinheit 99,9 %) in das Becherglas pipettieren und mit deionisiertem Wasser auf 150 ml auffüllen.
- Rührfischchen in das Becherglas geben, mit Parafilm abdecken und über Nacht auf einem Magnetrührer rühren lassen.

Titration

- Bürette mit 20 ml Volumen vorbereiten und mit 0,1 M Salzsäure (Reinheit 99,9 %) bis zur Markeirung befüllen.
- pH-Messgerät kalibrieren und zur Messung im Becherglas justieren.
- Unter ständigem Rühren (Magnetrührer) schrittweise Salzsäure zu titrieren und nach jeder Zugabe abwarten, bis sich ein konstanten pH-Wert eistellt.
- Diesen pH-Wert jeweils als Wertepaar mit dem zu titrierten Volumen aufnehmen.
- Für Tiefenfilterschichten empfiehlt sich ein Schrittweite 0,5 bis 1 ml.
- Nach dem Unterschreiten eine pH-Wertes von 7 noch einen weiteren Wert aufnahmen, dann die Titration beenden.

17.6 Filtration

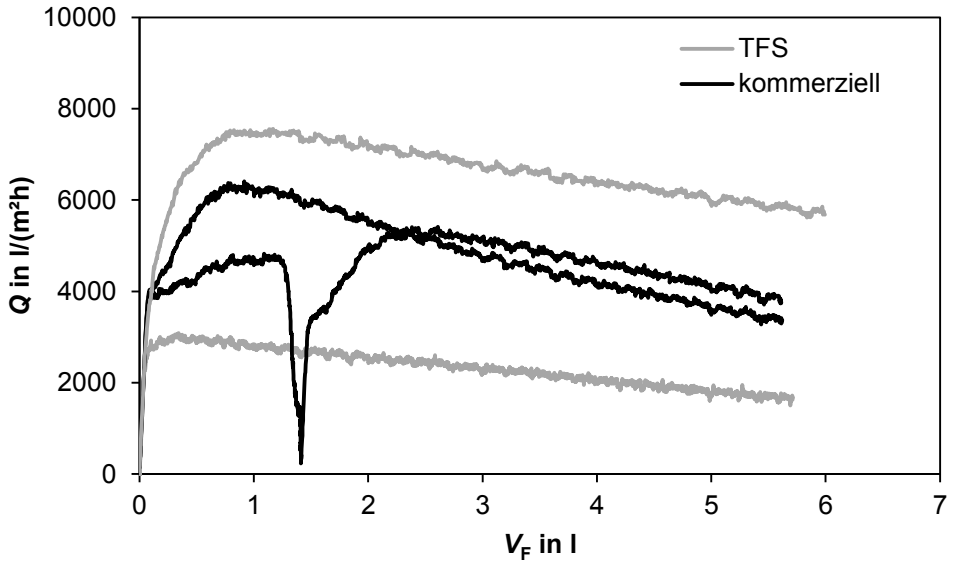


Abb. 114: Der Verlauf des spezifischen Volumenstromes in Abhängigkeit vom Gesamtfiltratvolumen bei $c_V = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$

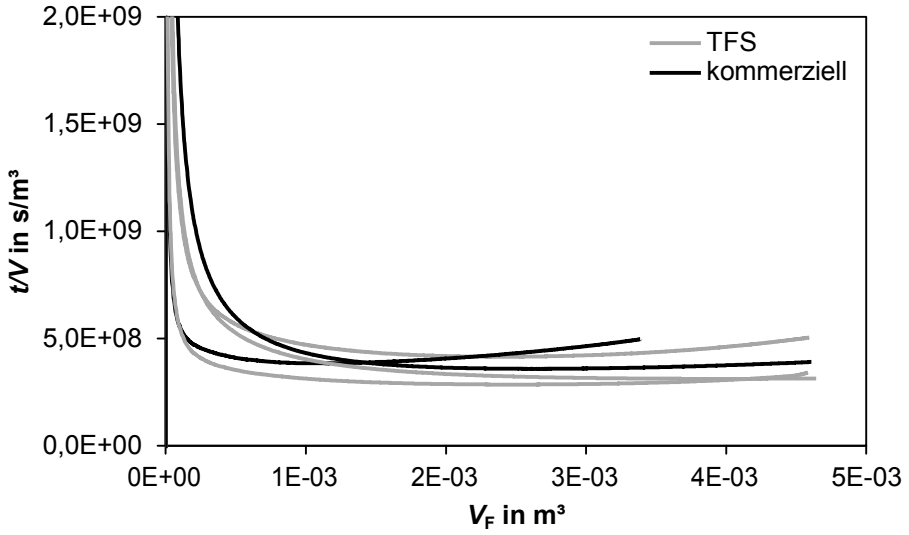


Abb. 115: *t*/*V* über *V*-Diagramm bei c_V= 1,2·10^{-4}

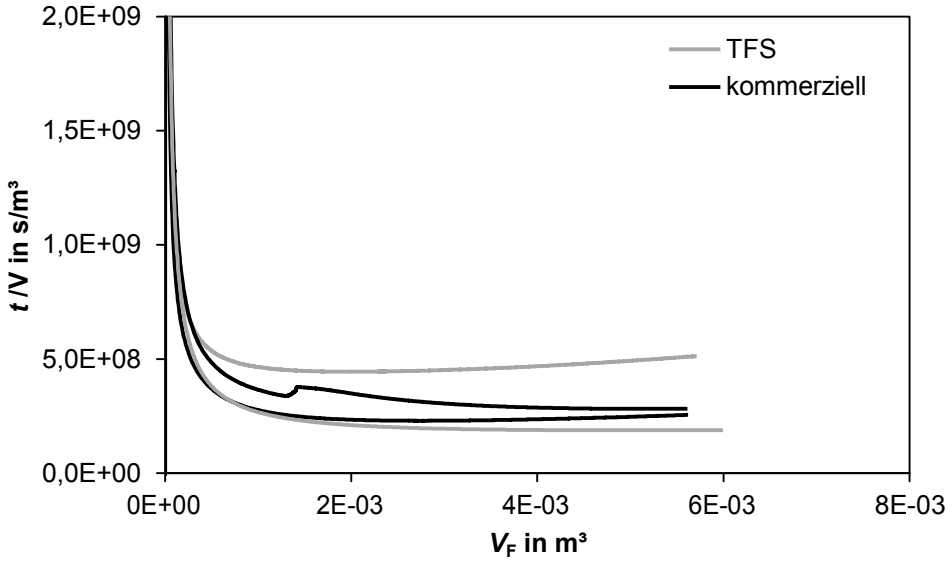


Abb. 116: *t*/*V* über *V*-Diagramm bei c_V= 2,4·10^{-5}

17.7 Adsorptionskinetik

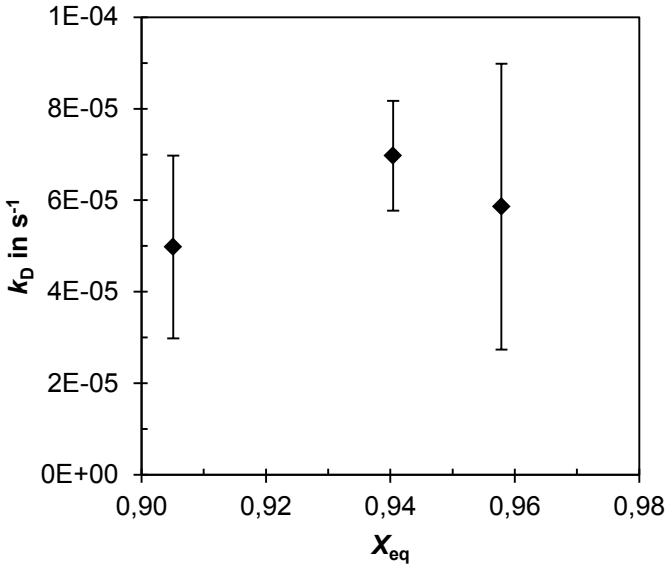


Abb. 117: Desorptionskonstanten aus Schichtenmodell in Abhängigkeit von der erreichbaren Beladung

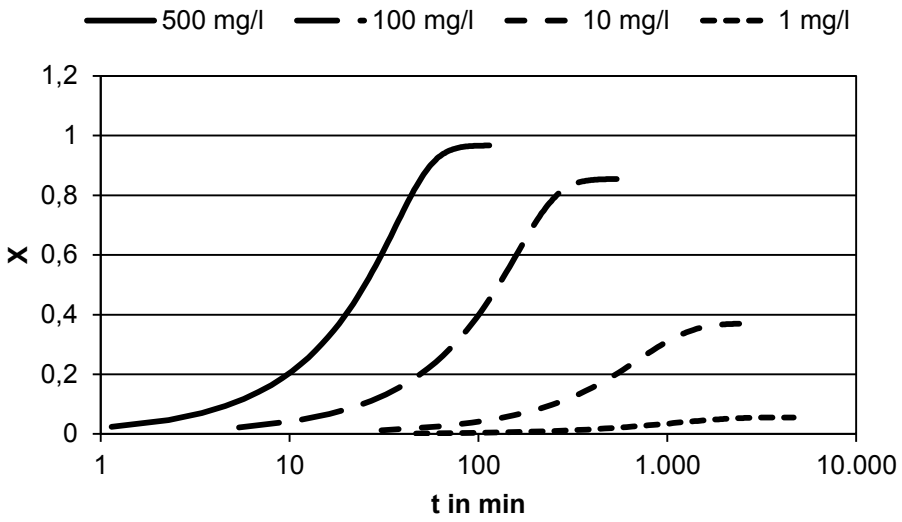


Abb. 118: Abhängigkeit der Beladung von der Eingangskonzentration bei Q= 200 l/(m²h)

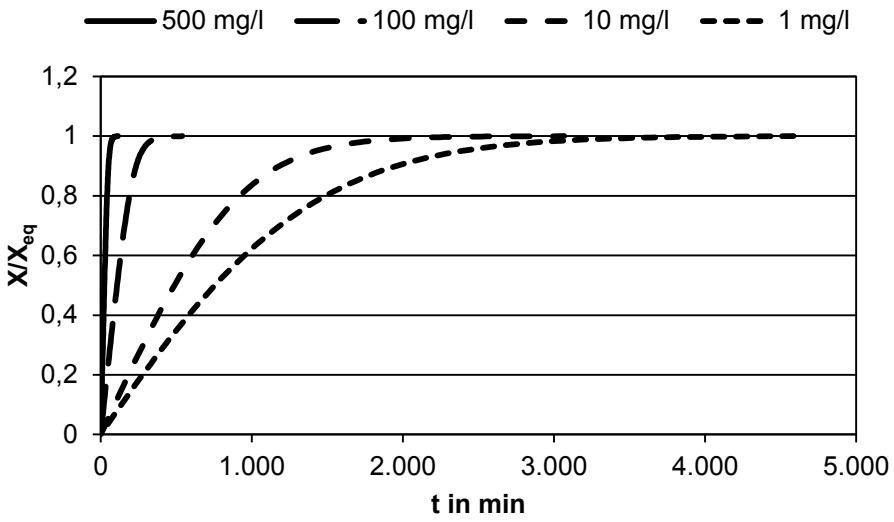


Abb. 119: Abhängigkeit der relativen Beladung von der Eingangskonzentration bei Q = 200 l/(m²h)

17.8 Austauschkinetik

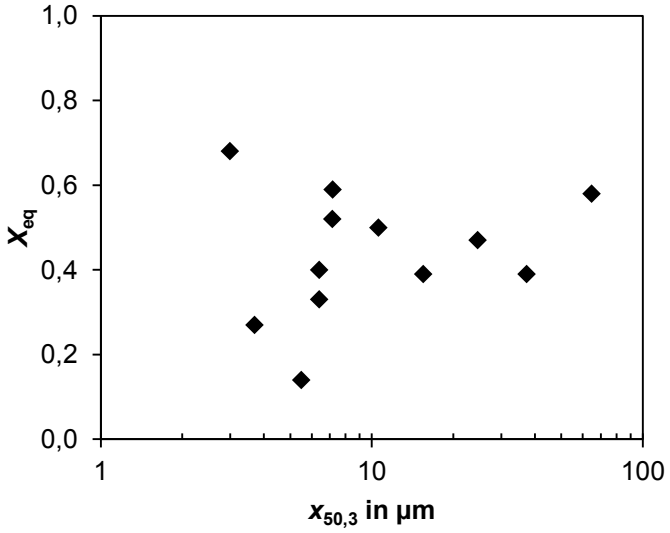


Abb. 120: Beladungsgleichgewichte in Abhängigkeit von der eingesetzten Ionenaustauscherpartikelgröße

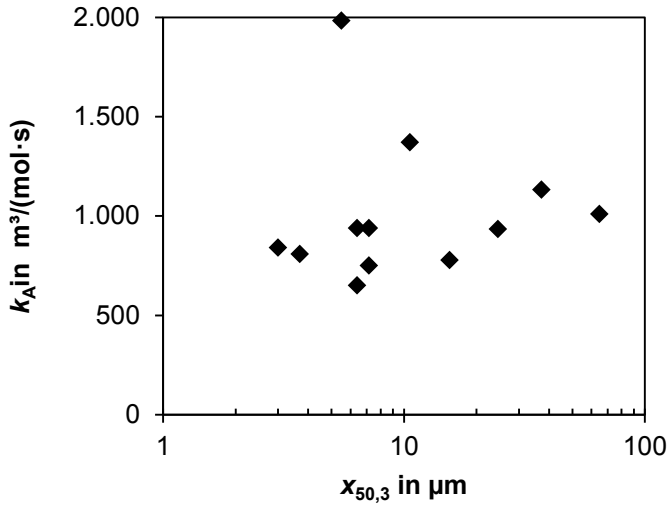


Abb. 121: Adsorptionskonstante in Abhängigkeit von der eingesetzten Ionenaustauscherpartikelgröße

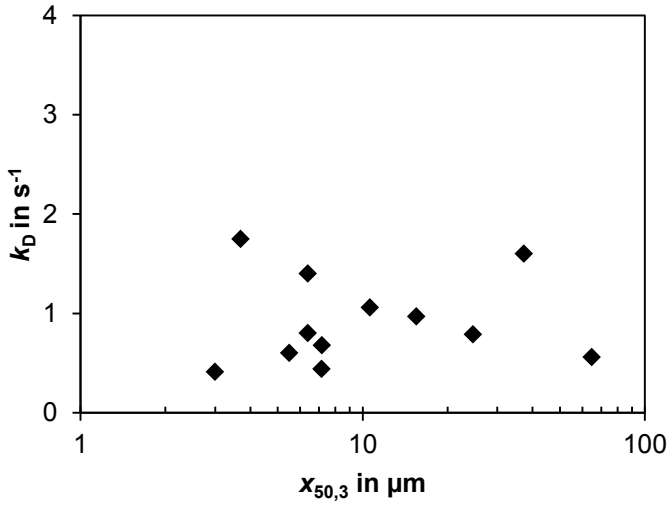


Abb. 122: Desorptionskonstante in Abhängigkeit von der eingesetzten Ionenaustauscherpartikelgröße