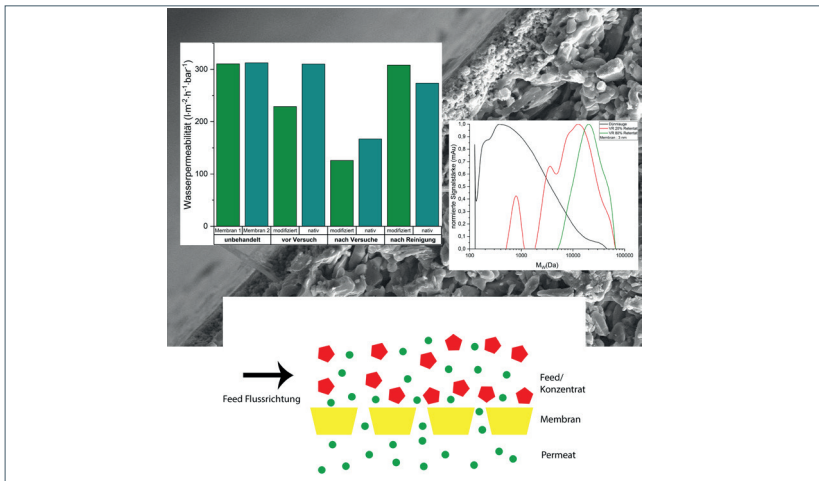


Daniel Humpert

Aufkonzentrierung von Lignosulfonaten aus Dünnlauge mit keramischen Hohlfasermembranen



Schriftenreihe des Institutes für Bioverfahrenstechnik und Pharmazeutische Technologie | Band 17

Herausgeber: Prof. Dr.-Ing. Peter Czermak

Aufkonzentrierung von Lignosulfonaten aus Dünnlauge mit keramischen Hohlfasermembranen

Dem Fachbereich Biologie und Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen
zur Erlangung des Grades:

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

Dissertation vorgelegt von:

Daniel Humpert

geboren am 11.12.1988 in Wetzlar

Gießen, 2019

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Janek

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Czermak

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Bernd Smarsly

Schriftenreihe des Institutes für Bioverfahrenstechnik und
Pharmazeutische Technologie

Band 17

Daniel Humpert

**Aufkonzentrierung von Lignosulfonaten aus
Dünnlauge mit keramischen Hohlfasermembranen**

D 26 (Diss. Universität Giessen)

Shaker Verlag
Düren 2020

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Giessen, Univ., Diss., 2020

Copyright Shaker Verlag 2020

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7466-6

ISSN 2198-5731

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

„Wir sind diejenigen, die über so viel Geld verfügen, dass wir all die Fehler machen können, die im Rahmen des Klimarettung zwangsläufig gemacht werden und wir können sie uns leisten! Und wenn wir die Fehler gemacht haben, dann könnten wir den Anderen helfen, diese Fehler zu vermeiden.“

Prof. Harald Lesch

„Fakten hören nicht auf zu existieren, weil sie ignoriert werden.“

Aldous Huxley

Publikationen

Peer-review journals

Humpert D, Ebrahimi M, Czermak P. Membrane Technology for the Recovery of Lignin: A Review. *Membranes (Basel)*. 2016;6:42 DOI: 10.3390/membranes6030042

Humpert, D.; Ebrahimi, M.; Stroh, A.; Czermak, P. Recovery of Lignosulfonates from Spent Sulfite Liquor Using Ceramic Hollow-Fiber Membranes. *Membranes (Basel)*. 2019, 9, 45. DOI: 10.3390/membranes9040045

In Vorbereitung: **Humpert, D.**; Ebrahimi, M.; Stroh, A.; Czermak, P. Effect of chemical surface modification of ceramic membranes on their fouling behavior during the filtration of spent sulfite liquor.

Konferenzen

Humpert D, M Ebrahimi, S Kerker, P Geigle, P Czermak: Purification and fractionation of lignosulfonate in thin liquor by ceramic membranes, Proceedings Filtech 2016, 11.-16.10.2016, Köln

Humpert D, M Ebrahimi, A Stroh, P Geigle, S Demharter, S Schütz, F Ehlen, P Czermak: Purification and fractionation of lignosulfonate in thin liquor by ceramic membranes, Proceedings Filtech 2018, M5-03, 13.-15.3.2018 Köln, ISBN 978-3-941655-14-0

Humpert D, S Demharter, P Geigle, F Ehlen, S Schuetz, M Ebrahimi, P Czermak: Characterization of ceramic membranes for efficient recovery of lignosulfonates from spent sulfite liquor, ACHEMA Congress 2018, Frankfurt 14-18 June 2018

Genehmigungen

Die wissenschaftlichen Veröffentlichungen wurden im open-access Journal *Membranes* unter den Bedingungen der *Creative Commons Attribution License* veröffentlicht und dürfen in jedwedem Format oder Medium vervielfältigt und weiterverbreitet werden solange, die Quelle genannt wird.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank den Personen aussprechen, ohne deren Mithilfe die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

In erster Linie gilt mein außerordentlicher Dank meinem Doktorvater, Herrn **Prof. Dr. Peter Czermak**, für die Überlassung des interessanten Themas, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, die freundliche und stets hilfreiche Unterstützung sowie die vielen anregenden Diskussionen, die mir immer weiter geholfen haben und mir stets einen anderen Blickwinkel auf die Dinge eröffnet haben.

Der **CMBlu Energy AG** sowie **Dr. Peter Geigle** danke ich für die Teilfinanzierung dieser Arbeit.

Prof. Dr. Bernd Smarsly danke ich für die freundlichen und hilfreichen Diskussionen, die Übernahme des Zweitgutachtens sowie die Möglichkeit, bei Ihm die TG-MS Messungen durchzuführen. Weiterhin danke ich **Kevin Turke** für die Durchführung dieser Messung.

Ich danke **Mehrdad Ebrahimi** für die hilfsbereite und fachkundige Betreuung meiner Arbeit.

Stefan Schönherr danke ich für die zahlreichen Diskussionen sowie den moralischen Beistand während der Anfertigung dieser Arbeit.

Annika Stroh und **Jessica Reuscher** danke ich für die tolle Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten.

Besonderer Dank gilt auch der gesamten **Arbeitsgruppe** für die freundliche Arbeitsatmosphäre sowie die Diskussionen und Anregungen, die mir immer bei meinen Überlegungen geholfen haben.

Auch möchte ich meinen Dank der „**Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)**“ für die finanzielle Förderung (FKZ: 22402816) dieser Arbeit aussprechen. **MANN+Hummel** und **Prof. Schütz** danke ich für die Bereitstellung der Hohlfasermembranen. **Sappi Stockstadt** danke ich für die Bereitstellung der Dünnlauge.

Meinen besonderen und aufrichtigen Dank möchte ich meiner **Familie** aussprechen. Ohne Eure Unterstützung und Verständnis, nicht nur während meiner Promotion, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Meinen größten Dank gilt aber meiner baldigen Frau **Katharina**, ohne deinen Beistand und dein Verständnis wäre diese Arbeit vermutlich niemals fertig geworden. Diese Arbeit ist Euch gewidmet!

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
CFV	Überströmungsgeschwindigkeit
LS	Lignosulfonat
MWCO	Molecular Weight Cut Off
RSM	Resistance-in-series-Modell
TRM	Total-Recycle-Mode
VR	Volumenreduktion
WSS	Wandschubspannung

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Membranquerschnittsfläche	m^2
a	Faktor zur Beschreibung des Kompressionsfaktor	-
b	Faktor zur Beschreibung des Kompressionsfaktor	-
c	Faktor zur Beschreibung der systemspezifischen Foulingkomponente	-
c_F	Feedkonzentration	$g \cdot L^{-1}$
c_G	Gelkonzentration	$g \cdot L^{-1}$
c_P	Permeatkonzentration	$g \cdot L^{-1}$
c_R	Retentatkonzentration	$g \cdot L^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
d_i	Membraninnendurchmesser	m
d	Faktor zu Beschreibung der systemspezifischen Foulingkomponente	-
h	Höhe des Flusskanals	m
J	Permeatflux	$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
J_{lim}	limitierender Permeatflux	$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
J_{total}	Permeatflux während der Filtration	$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
J_{Wasser}	Permeatflux während der Filtration von Wasser	$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
K	Kozeny-Carman-Konstante	-
k	Massentransferkoeffizient	$m \cdot s^{-1}$
l	Membranlänge	m
L_P	Permeabilitätskoeffizient	$m^3 \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$
l_P	Porenlänge	m
m	Membranparameter	-
p_1	Druck vor der Membran	bar
p_2	Druck nach der Membran	bar
p_3	Druck auf der Permeatseite	bar
r	Radius	m
R	hydraulischer Filtrationswiderstand	m^{-1}
R_A	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Adsorption	m^{-1}

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$R_{A_{Lignosulfonat}}$	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Adsorption von Lignosulfonaten	m^{-1}
$R_{A_{Medium}}$	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Adsorption von Mediumbestandteilen	m^{-1}
R_{Cp}	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Konzentrationspolarisation	m^{-1}
$R_{Cp_{Lignosulfonat}}$	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Konzentrationspolarisation von Lignosulfonaten	m^{-1}
$R_{Cp_{Medium}}$	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Konzentrationspolarisation von Mediumbestandteilen	m^{-1}
Re	Reynolds-Zahl	-
R_F	gesamter durch Fouling verursachter hydraulischer Filtrationswiderstand	m^{-1}
R_{Gl}	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Bildung einer Gelschicht	m^{-1}
$R_{Gl_{Lignosulfonat}}$	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Bildung einer Gelschicht aus Lignosulfonaten	m^{-1}
R_K	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Kuchenbildung	m^{-1}
$R_{K_{Lignosulfonat}}$	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Kuchenbildung von Lignosulfonate	m^{-1}
R_{LS}	Lignosulfonatretention	%
R_M	Membranwiderstand	m^{-1}
R_P	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Verblockung der Membranporen	m^{-1}
$R_{P_{Lignosulfonat}}$	hydraulischer Filtrationswiderstand verursacht durch Verblockung der Membranporen durch Lignosulfonaten	m^{-1}
R_{total}	gesamter hydraulischer Filtrationswiderstand	m^{-1}
R_w	Wandrauhigkeit	m
S	innere Oberfläche	m^2
TMP	Transmembrandruck	bar
v	Überströmungsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
\dot{V}	Volumenstrom	$m^3 \cdot s^{-1}$
V_F	Feedvolumen	m^3
V_P	Permeatvolumen	m^3
VR	Volumenreduktion	%
ΔR_{LS}	Fehler der Lignosulfonatretention	$g \cdot L^{-1}$
\bar{v}_0	logitudinal Komponente der Überströmungsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
ρ	Dichte	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
τ	Wandschubspannung	Pa
ζ	Tortuosität	-
Φ	Kompressionsfaktor	$\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$
$\Delta\pi$	osmotischer Druck	Pa
ε	Porosität	-
η	dynamische Viskosität	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
λ	Widerstandsbeiwert	-
α	systemspezifische Foulingkomponente	m^{-1}

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips von Membranen.	5
2.2	Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer keramischen Membran (20 kDa) auf der sich die unterschiedlichen Membranschichten erkennen lassen. . . .	7
2.3	Chemische Struktur der drei Monolignole [25].	15
2.4	Prinzip der Dead-End- sowie Cross-Flow-Filtration	22
2.5	Allgemeine Silanisierungsreaktion für OH-Gruppen. $R_X = \text{Cl/OB}$; B = Alkyl; $R_A = \text{Aryl/Alkyl}$, $n = 1-3$. [77, 79, 82].	30
3.1	Schematische Darstellung der Cross-Flow-Filtrationsanlage. Die Anlage besteht aus einem Feed-Tank, Wärmetauscher, Feed-Pumpe, Membran, TMP-Ventil, Zufütter-Tank, Zufütter-Pumpe, Permeat-Tank, Druckbehälter, Temperatursensor/regler (TIC), Füllstandssensor (LC), Drucksensor (PI) und Durchflusssensor (FI) [100]	38
3.2	Schematische Darstellung einer Cross-Flow-Filtrationsanlage für den Total-Recycle-Modus.	39
3.3	Schematische Darstellung einer Cross-Flow-Filtrationsanlage für den Batch-Modus.	39
3.4	Schematische Darstellung einer Cross-Flow-Filtrationsanlage für den Batch-Modus.	40
3.5	Schematische Darstellung einer Cross-Flow-Filtrationsanlage für den Batch-Modus.	41
4.1	Steady-State Permeatfluss bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen über dem Transmembrandruck. Membran = 3 nm Hohlfasermembran, Feed = Dünnlauge, Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. [100]	52

4.2	Steady-State Permeatfluss bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen über dem Transmembrandruck. Membran = 8 nm Hohlfasermembran, Feed = Dünnlauge, Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. [100]	52
4.3	Steady-State Permeatfluss bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen über dem Transmembrandruck. Membran = 30 nm Hohlfasermembran, Feed = Dünnlauge, Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. [100]	53
4.4	Steady-State Permeatfluss bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen über dem Transmembrandruck. Membran = 20 kDa Membran, Feed = Dünnlauge, Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. [100]	53
4.5	Lignosulfonatretention im Steady-State der 3 nm Hohlfasermembran bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen über dem Transmembrandruck. Feed = Dünnlauge, Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. Mod. nach [100]	55
4.6	Lignosulfonatretention im Steady-State der 8 nm Hohlfasermembran bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen über dem Transmembrandruck. Feed = Dünnlauge, Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. Mod. nach [100]	55
4.7	Lignosulfonatretention im Steady-State der 30 nm Hohlfasermembran bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen über dem Transmembrandruck. Feed = Dünnlauge, Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. Mod. nach [100]	56
4.8	Lignosulfonatretention im Steady-State der 20 kDa Membran bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen über dem Transmembrandruck. Feed = Dünnlauge, Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. Mod. nach [100]	56
4.9	Molmassenverteilung des Permeates/Dünnlauge während der Filtration im TRM. Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$, TMP = 7 bar, Re = 16.960.	58
4.10	Fluxrückgang und Lignosulfonatretention der 3 nm Hohlfasermembran in Abhängigkeit der Volumenreduktion während einer Fed-Batch-Filtration von Dünnlauge bei einem TMP von 3 bar, einer Reynolds-Zahl von 12.720 und einer Feedtemperatur von $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ [100].	62

4.11	Fluxrückgang und Lignosulfonatretention der 8 nm Hohlfasermembran in Abhängigkeit der Volumenreduktion während einer Fed-Batch-Filtration von Dünnlauge bei einem TMP von 3 bar, einer Reynolds-Zahl von 12.720 und einer Feedtemperatur von 60 °C [100].	62
4.12	Fluxrückgang und Lignosulfonatretention der 30 nm Hohlfasermembran in Abhängigkeit der Volumenreduktion während einer Fed-Batch-Filtration von Dünnlauge bei einem TMP von 30 bar, einer Reynolds-Zahl von 12.720 und einer Feedtemperatur von (60 ± 1) °C [100].	63
4.13	Fluxrückgang und Lignosulfonatretention der 20 kDa tubulären Membran in Abhängigkeit der Volumenreduktion während einer Fed-Batch-Filtration von Dünnlauge bei einem TMP von 3 bar, einer Reynolds-Zahl von 12.720 und einer Feedtemperatur von (60 ± 1) °C [100]	63
4.14	Molekulargewichtsverteilung der LS im Retentat während der Filtration von Dünnlauge mit einer 3 nm Hohlfasermembran bei einer Volumenreduktion von 20 % und 80 %. Feedtemperatur = (60 ± 1) °C, TMP = 3 bar, Re = 12.720.	64
4.15	Molekulargewichtsverteilung der LS im Retentat während der Filtration von Dünnlauge mit einer 20 kDa tubulären Membran bei einer Volumenreduktion von 20 % und 80 %. Feedtemperatur = (60 ± 1) °C, TMP = 3 bar, Re = 12.720.	65
4.16	Molekulargewichtsverteilung der LS im Retentat während der Filtration von Dünnlauge mit einer 3 nm Hohlfasermembran und einer 20 kDa tubulären Membran bei einer Volumenreduktion von 80 %. Feedtemperatur = (60 ± 1) °C, TMP = 3 bar, Re = 12.720.	66

4.17	Zusammenhang zwischen dem Steady-State-Permeatflux und dem Transmembrandruck bei gleichen Wandschubspannungen für die 8 nm Hohlfasermembran mit einem Innendurchmesser von 2,0 mm, sowie zwei 20 kDa Membranen mit einem Innendurchmesser von 6,0 bzw. 3,3 mm. Feed = Dünnlauge, Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. Mod. nach [100]	68
4.18	Fluxrückgang der 20 kDa Membran mit einem Innendurchmesser von 6 mm in Abhängigkeit der Volumenreduktion während einer Fed-Batch-Filtration von Dünnlauge bei einem TMP von 3 bar, einer Feedtemperatur von $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ sowie verschiedenen Wandschubspannungen (τ_w). [100]	72
4.19	Abhängigkeit des Fluxes von der Filtrationszeit einer 3 nm Hohlfasermembran mit dynamischer Permeatrückspülung. Feed = Dünnlauge, CFV = $6 \cdot \text{s}^{-1}$, WSS = $140 \tau_w$, TMP = 3 bar. Die Lücken in den Daten stammen von Filtrationsunterbrechungen über Nacht. [100]	74
4.20	Abhängigkeit des Fluxes von der Filtrationszeit einer 30 nm Hohlfasermembran mit dynamischer Permeatrückspülung. Feed = Dünnlauge, CFV = $6 \cdot \text{s}^{-1}$, WSS = $140 \tau_w$, TMP = 3 bar. [100]	74
4.21	Der durch Membranfouling verursachte Filtrationswiderstand während der Filtration im TRM von Dünnlauge über dem TMP für eine 3 nm Hohlfasermembran bei verschiedenen WSS. Die Linien sind die zu den WSS gehörenden Regressionsgeraden.	81
4.22	Kompressinsfaktor über der WSS für die 3 nm Hohlfasermembran sowie die dazugehörige nichtlineare Regressionsanalyse.	83
4.23	Systemspezifischer Foulinganteil über der WSS sowie die dazugehörige nichtlineare Regressionsanalyse für die 3 nm Hohlfasermembran.	85
4.24	Realer und mit dem Filtrationsmodell errechneter Flux über dem TMP für die 3 nm Hohlfasermembran.	87

4.25	Realer und mit dem Filtrationsmodell errechneter Flux über dem TMP für die 8 nm Hohlfasermembran.	87
4.26	Realer und mit dem Filtrationsmodell errechneter Flux über dem TMP für die 30 nm Hohlfasermembran.	88
4.27	Realer und mit dem Filtrationsmodell errechneter Flux über dem TMP für die 20 kDa Hohlfasermembran mit einem Innendurchmesser von 6 mm.	88
4.28	Realer und mit dem Filtrationsmodell errechneter Flux über dem TMP für die 20 kDa Hohlfasermembran mit einem Innendurchmesser von 3,3 mm.	89
4.29	Zeta-Potential von nativen/modifiziertem α -Al ₂ O ₃ -Pulver über dem pH-Wert. n = 3	92
4.30	Zeta-Potential von nativen/modifiziertem TiO ₂ -Pulver über dem pH-Wert. n = 3	92
4.31	Zeta-Potential von nativen/modifiziertem ZrO ₂ -Pulver über dem pH-Wert. n = 3	93
4.32	Wasserpermeabilität von zwei 20 kDa Membranen vor und nach der chemischen Modifizierung mit 3-(Trihydroxysilyl)-1-propansulfonsäure.	95
4.33	Gewichtsverlustkurven der aktiven Schicht einer mit 3-(Trihydroxysilyl)-1-propansulfonsäure modifizierten keramischen Membran sowie die dazugehörigen Intensitäten aus der nachgeschalteten Massenspektrometrie.	96
4.34	Massenspektrum der während der thermogravimetrischen Analyse entstandenen Fragmente	98
4.35	Flux über der Filtrationszeit bei verschiedenen Feedtemperaturen für eine native/modifizierte 20 kDa Membran. Filtrationsmodus= TRM; Feed: = Dünnlauge; WSS = 57 Pa; TMP = 3 bar	100
4.36	Lignosulfonatretention im Steady-State über der Feedtemperatur für die native/modifizierte 20 kDa Membran. Filtrationsmodus = TRM; Feed = Dünnlauge; WSS = 57 Pa; TMP = 3 bar	103

4.37	Wasserpermeabilität von zwei 20 kDa Membranen vor/nach der chemischen Modifizierung mit 3-(Trihydroxysilyl)-1-propansulfonsäure, nach den TRM-Filtrationsversuch sowie nach der chemischen Reinigung.	105
6.1	Kalibrierung der Größenausschlusschromatographie sowie die dazugehörige Regressionsanalyse.	113
6.2	Der durch Membranfouling verursachte Filtrationswiderstand während der Filtration im TRM von Dünnlauge über dem TMP für eine 8 nm Hohlfasermembran bei verschiedenen WSS. Die Linien sind die zu den WSS gehörenden Regressionsgeraden.	114
6.3	Der durch Membranfouling verursachte Filtrationswiderstand während der Filtration im TRM von Dünnlauge über dem TMP für eine 30 nm Hohlfasermembran bei verschiedenen WSS. Die Linien sind die zu den WSS gehörenden Regressionsgeraden.	115
6.4	Der durch Membranfouling verursachte Filtrationswiderstand während der Filtration im TRM von Dünnlauge über dem TMP für eine 20 kDa Hohlfasermembran mit einem Innendurchmesser von 6 mm bei verschiedenen WSS. Die Linien sind die zu den WSS gehörenden Regressionsgeraden.	116
6.5	Der durch Membranfouling verursachte Filtrationswiderstand während der Filtration im TRM von Dünnlauge über dem TMP für eine 20 kDa Hohlfasermembran mit einem Innendurchmesser von 6 mm bei verschiedenen WSS. Die Linien sind die zu den WSS gehörenden Regressionsgeraden.	117
6.6	Kompressionsfaktoren der 8 und 30 nm Hohlfasermembran sowie die zwei 20 kDa Membranen über der WSS. Die Linien sind die dazugehörigen Regressionen.	118

6.7	Systemspezifische Foulinganteile der 8 und 30 nm Hohlfasermembran sowie die zwei 20 kDa Membranen über der WSS. Die Linien sind die dazugehörigen Regressionen.	119
6.8	Die in dieser Arbeit verwendete Cross-Flow-Filtrationsanlage.	120

Tabellenverzeichnis

2.1	Klassifizierung von Membranen nach ihrer Porengröße sowie dem dazugehörigen typischen Molecular Weight Cut Off (MWCO), Transmembrandrücken und Anwendungen [4, 14].	9
2.2	Aufzählung wichtiger Membranverfahren sowie deren dominierende Triebkräfte [4, 12].	12
2.3	Typische Zusammensetzung von Dünnlauge aus dem Magnesiumbisulfid-Verfahren vor der Eindampfung (mod. nach [37]).	17
2.4	Typische Zusammensetzung von Schwarzlauge (mod. nach [37]).	18
2.5	Übersicht über die gängigsten Sulfitverfahren und ihre Prozessparameter. Mod. und mit Genehmigung von [96].	34
3.1	In dieser Arbeit verwendeten Membranen sowie deren Kenndaten.	37
4.1	Fluxbereiche die für die untersuchten Membranen innerhalb der Prozessparameter ($Re = 2827-16960$; $TMP = 1-7$ bar) erreicht wurden.	51
4.2	Charakteristische Permeatflüsse der untersuchten keramischen Membranen bei 0 %, 30 %, 50 % und 80 % Volumenreduktion. Feed = Dünnlauge; $TMP = 3$ bar; Feedtemperatur = $(60 \pm 1)^\circ C$. Der Fluxbereich bei einer VR von 80 % ergibt sich aus dem Fed-Batch-Modus und der, durch die Zugabe von unfiltrierter Dünnlauge ergebenen Erniedrigung der Volumenreduktion. Mod. nach [100]	61
4.3	Einlaufstrecke zur Ausbildung einer vollständig turbulenten Strömung. . .	70
4.4	Wasserwerte der untersuchten Membranen im unbenutzten Zustand und nach der letzten Reinigung.	76

4.5	Glucosekonzentration bei verschiedenen Volumenreduktionen während der Filtration von Dünnlauge. Feedtemperatur=60 °C, CFV=1 m · s ⁻¹ , TMP=0,7 bar	78
4.6	Regressionsanalyse für die 3 nm Hohlfasermembran	82
4.7	Zuordnung der gefundenen m/z-Verhältnisse zu den jeweilige möglichen Strukturen. [151, 152]	98
4.8	Steady-State-Permeabilität der nativen/modifizierten 20 kDa Membranen bei verschiedenen Feedtemperaturen. Filtrationsmodus = TRM; Feed = Dünnlauge; WSS = 57 Pa; TMP = 3 bar	102
6.1	Regressionsanalyse für die 8 nm Hohlfasermembran	114
6.2	Regressionsanalyse für die 30 nm Hohlfasermembran	115
6.3	Regressionsanalyse für die 20 kDa Hohlfasermembran mit einem Innen- durchmesser von 6 mm	116
6.4	Regressionsanalyse für die 20 kDa Hohlfasermembran mit einem Innen- durchmesser von 3,3 mm.	117
6.5	Regressionsanalyse für die 8 und 30 nm Hohlfasermembran sowie die zwei 20 kDa Membranen zur Beschreibung des Kompressionsfaktors.	118
6.6	Regressionsanalyse für die 8 und 30 nm Hohlfasermembran sowie die zwei 20 kDa Membranen zur Beschreibung des systemspezifischen Foulinganteils.	119

Zusammenfassung

In einer Zeit, in der der menschengemachte Klimawandel omnipräsent ist und die Endlichkeit der meisten Rohstoffe immer deutlicher wird, muss die Suche nach alternativen Strategien intensiviert werden, um die Verschwendung dieser Ressourcen zu verhindern. Dünnlauge, ein lignosulfonathaltiges Abwasser aus der Papierindustrie, fällt jährlich in großen Mengen als Abfallstrom der Papierproduktion an und wird fast vollständig zur Energiegewinnung durch Verbrennung genutzt. Trotz zahlreicher bekannter Weiterverarbeitungsmethoden konnte sich bisher keine Methode durchsetzen, um die in der Dünnlauge gelösten Lignosulfonate einer weiterführenden Verwendung zuzuführen.

Im Rahmen des Gesamtprojektes sollte auf Basis der in Dünnlauge gelösten Lignosulfonaten organische Elektrolyte für Redox-Flow-Batterien entwickelt werden und somit ein entscheidender Beitrag für die nachhaltige Speicherung von elektrischem Strom gelegt werden. Der Fokus dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Nutzbarmachung der Ligninkomponente, da zur Weiterverarbeitung eine stark aufkonzentrierte Lignosulfonatlösung benötigt wird.

Die vorliegende Arbeit fokussiert sich dabei auf die Entwicklung und Intensivierung eines Cross-Flow-Filtrationsprozesses für Dünnlauge mit neuartigen keramischen Hohlfasermembranen. Die Effekte der Prozessparameter (Reynolds-Zahl, Wandschubspannung, Transmembrandruck, Membranporengröße) auf die Filtrationsleistung (Permeatfluss, Lignosulfonatretention, Molmassenverteilung) wurden in Cross-Flow-Filtrationsversuchen untersucht und gleichzeitig der Filtrationsprozess charakterisiert. Es zeigte sich, dass der Permeatfluss/Lignosulfonatretention mit steigendem Transmembrandruck/Reynolds-Zahl/Wandschubspannung ansteigt. Die maximale Filtrationsleistung ist folglich bei möglichst hohem Transmembrandruck und Reynolds-Zahl/Wandschubspannung zu erreichen.

In Aufkonzentrierungsversuchen wurde das Verhalten der Membranen unter Änderung

der Lignosulfonatkonzentration auf die Filtrationsleistung untersucht. Mit einer 3 nm Hohlfasermembran konnte die beste Kombination aus Lignosulfonatretention (68 %) und Permeatflux ($35 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) bei einer angestrebten Volumenreduktion von 80 % erzielt werden. Ebenso zeigte sich, dass durch die Zugabe unfiltrierter Dünnlauge die Filtrationsleistung nur minimal beeinflusst wird und somit eine Filtration im kontinuierlichen Betrieb möglich ist.

Hohlfasermembranen zeigten eine besonders gute Eignung zur Filtration von Dünnlauge. Aufgrund des geringeren inneren Durchmessers lassen sich mit diesen Membranen, mit vergleichsweise geringerem Aufwand, deutlich höhere Wandschubspannungen erzeugen, als mit herkömmlichen tubulären Membranen. Da der Flux maßgeblich mit der Wandschubspannung ansteigt, lassen sich Lignosulfonate deutlich effizienter mit Hohlfasermembranen aufkonzentrieren.

Basierend auf einem alkalischen Reinigungsmittel, wurde eine effektive Reinigungsstrategie für die keramischen Membranen entwickelt. Insgesamt konnte in Abhängigkeit der Reinigungsdauer 95 % der initialen Wasserpermeabilität wieder hergestellt werden.

Basierend auf den Filtrationsergebnissen konnte ein Filtrationsmodell zur Vorhersage des Permeatflusses in Abhängigkeit der Prozessparameter entwickelt werden.

Um effektiv Membranfouling zu verhindern, wurde eine chemischen Oberflächenmodifizierung für keramische Membranen entwickelt. In den Filtrationsversuchen zeigte sich, dass die Zeta-Potentialdifferenz zwischen Lignosulfonaten und Membranmaterial zu einer starken Adsorption der Lignosulfonate an der Membranoberfläche führt. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Membran mit 3-(Trihydroxysilyl)-1-propansulfonsäure modifiziert und somit die Zeta-Potentialdifferenz verringert. Durch die Modifizierung konnte der Permeatflux um ca. 20 % gesteigert sowie der Anteil des irreversiblen Foulings von 12,0 % auf 1,3 % reduziert werden.

Schlüsselwörter:

keramische Hohlfasermembran, Lignin, Lignosulfonat, Dünnlauge, Permeatrückspülung, chemische Oberflächenmodifizierung

Abstract

At a time when man-made climate change is of great importance and the finiteness of most raw materials is becoming increasingly apparent, the search for alternative strategies must be intensified in order to prevent the waste of these resources.

Spent sulfite liquor, a liginosulfonate-containing waste water from the pulp and paper industry, is generated annually into large amounts. Unfortunately the majority of the waste stream, is incinerated to produce energy although different further-processing methodes for the containing liginosulfonates are known.

Within the overall project, organic electrolytes for redox flow batteries, based on liginosulfonates, should be developed. this would be a decisive contribution to the sustainable storage of electricity. The primary objective of this work was the utilization of the liginin component as a highly concentrated liginosulfonate solution which is necessary for the further processing.

The present work focuses on the development and intensification of a cross-flow filtration process for spent sulfite liquor with novel ceramic hollow-fiber membranes. The effects of the process parameters (Reynolds number, wall shear stress, transmembrane pressure, membrane pore size) on the filtration performance (permeate flow, liginosulfonate retention, molecular mass distribution) were investigated in cross-flow filtration experiments and at the same time the filtration process was characterized. It was shown that the flux as well as the liginosulphonate retention increases with increasing transmembrane pressure and increasing Reynods number/wall shear stress. In order to maximize the filtration performance, filtration at the highest possible transmembrane pressure and the highest possible Reynods number/wall shear stress is therefore necessary.

In concentration experiments, the behavior of the filtration performance was investigated under changing liginosulfonate concentration. With a 3 nm hollow fiber membrane, the best combination of liginosulfonate retention and permeate flux could be achieved with

a target volume reduction of 80 % compared to the other membranes tested. Overall, a flux of $35 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ could be achieved with a lignosulphonate retention of 68 %. It has also been shown that the filtration performance is only minimally influenced by the addition of unfiltered spent sulfite liquor and therefore filtration in continuous operation is possible.

Hollow fiber membranes showed a particularly good suitability for the filtration of spent sulfite liquor. Due to the smaller inner diameter, these membranes can generate a significantly higher wall shear stresses with comparatively less effort than conventional tubular membranes. Due to the fact that the flux increases significantly with the wall shear stress, lignosulfonates can be concentrated much more efficiently with hollow fiber membranes than with other membranes.

Based on an alkaline cleaning agent, an effective cleaning strategy has been developed for the ceramic membranes. Overall 95 % of the initial water permeability could be restored, depending on the cleaning duration. Based on the filtration results, a filtration model for the prediction of the permeate flux as a function of the transmembrane pressure and the wall shear stress was developed.

In addition to the fundamental work on the filtration process, a chemical surface modification for ceramic membranes was developed to effectively prevent membrane fouling. In the filtration experiments it was shown that the zeta potential difference between lignosulfonates and membrane material leads to a strong adsorption of the lignosulfonates on the membrane surface. Based on these results, the membrane was modified with 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid, thus reducing the zeta potential difference. Through the modification the permeate flux could be reduced by approx. 20 % and the proportion of irreversible fouling was reduced from 12,0 % to 1,3 %.

Keywords:

ceramic hollow fiber membrane, lignin, lignosulfonate, spent sulfite liquor, backflushing, chemical surface modification

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	i
Symbolverzeichnis	iii
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xv
Zusammenfassung	xvii
Abstract	xix
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Hypothesen	1
1.3 Zielsetzung	3
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Membranfiltration	5
2.1.1 Definition	5
2.1.2 Klassifizierung von Membranen	6
2.1.3 Herstellung asymmetrischer keramischer Membranen	9
2.1.4 Treibende Kräfte	11
2.1.5 Fouling und Konzentrationspolarisation	12
2.2 Lignin	15
2.3 Ligninfiltration	16
2.3.1 Membranfiltration	20
2.3.2 Mathematische Modellierung des Permeatflusses	24

2.4	Silanisierung keramischer Membranen	28
2.5	Papierherstellung und Ligninaufschluss	30
3	Material und Methoden	37
3.1	Dünnlaugefiltration	37
3.1.1	Keramische Membranen	37
3.1.2	Allgemeiner Filtrationsablauf	37
3.1.3	Membranreinigung	41
3.2	Chemische Oberflächenmodifizierung von Keramik	41
3.2.1	Keramikpulvermodifizierung	41
3.2.2	Membranmodifizierung	42
3.3	Offline Analytik	43
3.3.1	Lignosulfonatquantifizierung	43
3.3.2	Größenausschlusschromatographie	43
3.3.3	Thermogravimetrische Analyse und Massenspektrometrie	43
3.3.4	Zeta-Potential-Messung	44
3.4	Berechnungen	45
3.4.1	Filtrationsparameter	45
3.4.2	Lignosulfonatretention	47
3.4.3	Fehlerberechnung	47
3.4.4	Filtrationswiderstände	48
4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Filtrationsintensivierung	49
4.1.1	Einfluss der Prozessparameter	49
4.1.2	Aufkonzentrierungsversuche mit Feedzugabe	59
4.1.3	Vergleich zwischen Hohlfaser- und tubulären Membranen	67
4.1.4	Batch-Modus mit Permeatrückspülung	72

4.2	Membranreinigung	75
4.3	Resistance-in-series-Filtrationsmodell zur mathematischen Beschreibung des Steady-State Permeatfluxes	76
4.4	Proof of Concept - Chemische Oberflächenmodifizierung zur Foulingver- meidung	90
4.4.1	Keramikpulvermodifizierung	90
4.4.2	Membranmodifizierung	93
5	Fazit und Ausblick	107
6	Anhang	113
6.1	Dünnschichtenfiltration	113
6.1.1	Total-Recycle-Modus	113
6.2	Filtrationsmodell	114
6.2.1	Filtrationswiderstand über dem Transmembrandruck	114
6.2.2	Kompressionsfaktor über der Wandschubspannung	118
6.2.3	Spezifischer Foulinganteil über der WSS	119
6.3	Filtrationsanlage	120
7	Literatur	121