

Beitrag zur Kenntnis des Stofftransportverhaltens pigmentierter Membranen bei der Hyperfiltration

Doctoral Thesis

Author(s):

Hilty, Peter

Publication date:

1976

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000102839>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

**BEITRAG ZUR KENNTNIS DES STOFFTRANSPORTVERHALTENS
PIGMENTIERTER MEMBRANEN BEI DER HYPERFILTRATION**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

PETER HILTY

Dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 9. April 1942

von Grabs SG

angenommen auf Antrag von

Prof.Dr. N. IBL, Referent

Dr. K.M. Oesterle, Korreferent

1976

Abstract

Reverse osmosis was investigated for membranes made of rutile pigmented cellulose acetate.

The literature on such membranes, on membrane models, on pigmented layers and on the derivation of the transport equations used later on was surveyed in detail.

The installations and equipments built for the experiments for the production and the investigation of the membranes are described, as well as the detailed experimental procedure. One of the two reverse osmosis apparatuses facilitated a quick change of the membranes, the other unsupervised operation at night: maximum work pressure 200 at, stabilisation of pressure by gas buffer, electronical control of the amount of the feed solution.

The pigmented single layer membranes had a higher water flux than the unpigmented ones. The salt flux also increased, but less than if the higher water flux had been caused by non-selective pores. Transport parameters were determined and discussed. Starting from these, friction coefficients between water and membrane, salt and membrane, salt and water within the membrane were estimated and discussed. Double layer membranes with rutile pigments did not show the positive properties of the pigmented single layer membranes.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Stofftransport bei der Hyperfiltration durch pigmentierte Membranen, namentlich mit Rutil pigmentierte Celluloseacetatmembranen, untersucht.

Der theoretische Teil der Arbeit enthält Literaturstudien über Celluloseacetatmembranen und Membranmodelle und die ausführliche Ableitung der später verwendeten Transportgleichungen, beruhend auf der Thermodynamik irreversibler Prozesse. Ebenfalls wird auf pigmentierte Schichten eingegangen und auf das Problem der Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen Pigment und Polymer.

Die für die Experimente aufgebauten Anlagen und die Apparaturen zur Herstellung und Prüfung der Membranen werden genau beschrieben, ebenso Versuchsmethodik, Membranmaterialien und Membranrezepte.

Es wurden zwei Hyperfiltrationsanlagen gebaut. Bei der einen ermöglichte die vom übrigen Hochdruckkreislauf jederzeit abtrennbare Membranzelle einen raschen Membranwechsel, die andere, eine Zwillingsanlage, erlaubte unbewachten Nachtbetrieb. Beide Anlagen arbeiteten bis max. 200 atü. Der Druck wurde mittels eines Gaspolsters stabilisiert. Der Füllstand der Feedlösung wurde elektronisch überwacht. Als vorteilhaft erwies sich, dass die Membranen dank spezieller Konstruktion der Abdichtung nicht präzise ausgeschnitten werden mussten.

Es zeigte sich, dass die pigmentierten Einschichtmembranen einen höheren Wasserdurchfluss aufwiesen als die unpigmentierten. Der Salzfluss stieg auch, aber 5...30 mal weniger als wenn die Was-

serflusserhöhung durch nichtentsalzende Poren verursacht wäre. Bei längerer Druckbeanspruchung war die Membrancompaction bei der pigmentierten Membrane kleiner als bei der unpigmentierten. Die pigmentierten Einschichtmembranen erreichten jedoch die hohen Durchflüsse von Doppelschichtmembranen nach Loeb-Sourirajan nicht. Davon abgesehen wies das Verhalten unpigmentierter und pigmentierter Einschichtmembranen gegenüber verschiedenen Hyperfiltrationsbedingungen wie Druck, Salzkonzentration und Temperatur eine gewisse Aehnlichkeit auf mit demjenigen von Doppelschichtmembranen dichter und lockerer Struktur.

Das infinitesimale Härteverhalten weist darauf hin, dass die Wechselwirkungen zwischen Pigment und Polymer in diesen Membranen weder ausgesprochen stark noch ausgesprochen schwach sind. Aus Messungen bei zwei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten wurde geschlossen, dass die feuchtere Umgebung zu stärkerer Wasser-einlagerung in die Grenzschichten zwischen Pigmentkörnern und Polymer führe.

Die Transportparameter-Analyse zeigt, dass mit steigender Pigmentierung der Kopplungsparameter am stärksten ansteigt, was eine zunehmende Kopplung zwischen Wasser- und Salzfluss bedeutet. Dies wird deutlich sichtbar, wenn Wasser- und Salzfluss in Anteile, gegeben durch die Transportparameter und die treibenden Kräfte, aufgeteilt werden: Der Wasserfluss ist vor allem durch den druckabhängigen, direkten Teilfluss charakterisiert, der Salzfluss hingegen durch den konzentrationsabhängigen, direkten Teilfluss und durch den druckabhängigen Kopplungsteilfluss. Bei der unpigmentierten Membrane sind beide Salzteilflüsse etwa gleich, mit zunehmender Pigmentierung nimmt der Kopplungsfluss stark überhand.

Es wurde versucht, von den Transportparametern auf die Reibungskoeffizienten zwischen Wasser, Salz und Membrane zu schliessen. Das Ergebnis war, dass mit steigender Pigmentierung der Reibungskoeffizient Wasser-Membrane relativ wenig, der Reibungskoeffizient Salz-Membrane relativ stark abnahm und der Reibungskoeffizient Salz-Wasser konstant blieb. Die Werte aller Reibungskoeffizienten waren etwa in der gleichen Grössenordnung.

Die Transportanalyse zeigt, dass auch bei den unpigmentierten, ungeladenen Membranen streng genommen das reine, für vereinfachte Membrancharakterisierung oft herangezogene Lösungs-Diffusions-Modell, nicht angewendet werden darf.

Weiter gelang es, Rutil-pigmentierte Doppelschichtmembranen herzustellen. Diese zeigten jedoch die bei den pigmentierten Einschichtmembranen erzielten günstigen Eigenschaften nicht. Der Pigmentkorndurchmesser war hier in der Grössenordnung der Dicke der aktiven Schicht der Membrane, ein Hinweis darauf, dass die durch die Pigmentierung erzeugten Diffusionskanäle eine kleinere Entsalzungswirkung aufweisen als Celluloseacetat selbst und dass sie nur in wesentlich dickeren Schichten die Wasserpermeation fördern.