

Verfahrenstechnisches Praktikum II
Studiengang: Chemie-Ingenieurwesen
Technische Universität München WS 2003

Protokoll zum Versuch 2

Ultrafiltration

Gruppe 7

Gobin, Hofmann, Langbein, Münster
Rietzel, Studener

12 Dezember 2003

1 Ziel, Aufbau und Durchführung

Der Versuch bestand darin eine 0,1 w-%ige Rinderprotein-Lösung (BSA) auf 1,0 w-% aufzukonzentrieren.

1.1 Versuchsaufbau

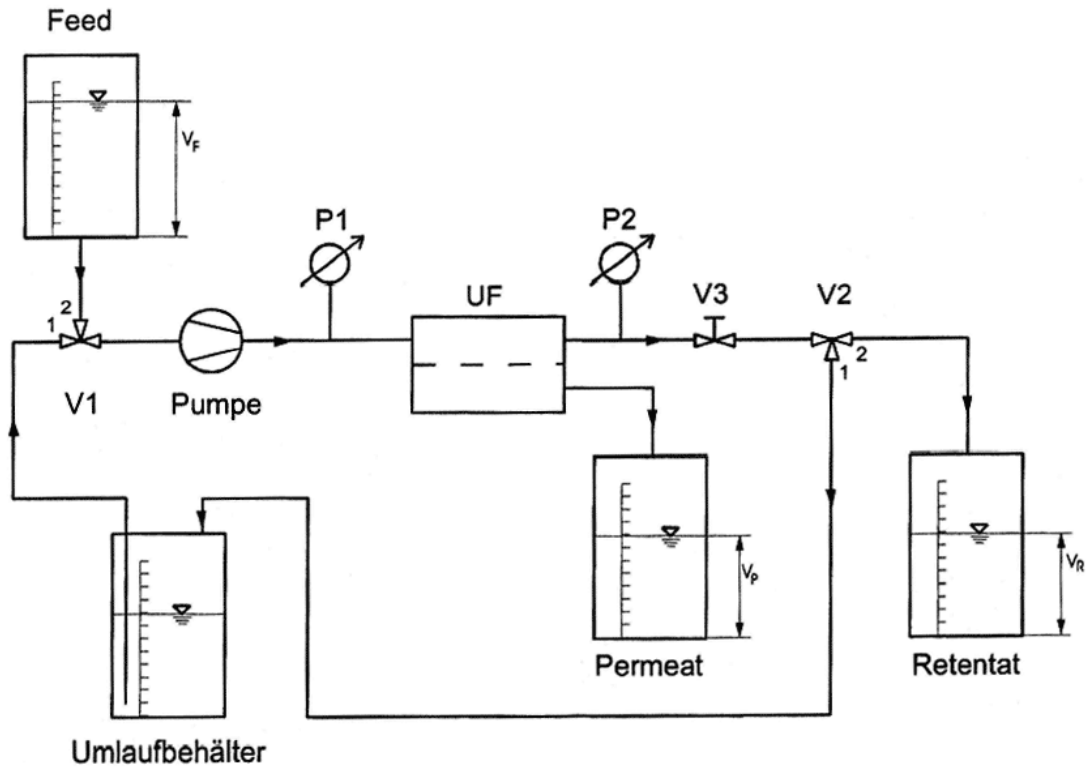


Abbildung 1: Versuchsaufbau

Mit dem Ventil V3 ist es möglich eine treibende Druckdifferenz am Ultrafiltrationsmodul (UF) zu erzeugen. Die Membran, die wir hier benutzen, ist ein Sortocon Mini Modul von Satorius, welches aus Cellulose besteht und damit gut für wässrige Lösungen geeignet ist.

Mit den Ventilen V1 und V2 ist es möglich einen kontinuierlichen oder einen absatzweisen Betrieb zu erlauben.

1.2 Durchführung

1.2.1 Vorbereitung

Als erstes werden die Gefäße beschriftet und gewogen. Ebenso wird das Gewicht der BSA-Vorlage bestimmt. An der Apparatur werden die Schlauchklemmen entfernt. Die Manometer zeigen auch ohne Anlegen eines Drucken einen bestimmten Wert an, den wir als systematischen Fehler in die Rechnung einbeziehen. Beobachtet haben wir am ersten Manometer einen Fehler von $0,1 \text{ kg/cm}^2$ und am zweiten $0,02 \text{ kg/cm}^2$.

1.2.2 Spülen der Apparatur

Die Apparatur wird mit dest. Wasser gespült. Ziel ist es einerseits Ethanol, das als Konservierungsmittel für die Membran verwendet wird, zu entfernen und andererseits die Luft aus dem Schlauchsystem zu versdrängen. Das Spülen erfolgt bei kontinuierlichem Betrieb (Ventilstellung V1 auf 1 und V2 auf 1).

1.2.3 Wasserwertbestimmung

Bei der Wasserwertbestimmung lässt man im absatzweisen Betrieb 120 Sekunden lang dest. Wasser durch die Versuchsanlage fließen. Dabei notiert man sich den Druckverlust. Anschließend kann die Masse und damit der Strom von Retentat und Permeat bestimmt werden. Die Wasserwertbestimmung stellt ein Maß für die Verunreinigung der Membran dar, und wird bei der abschließenden Reinigung als Zielwert wieder verwendet.

1.2.4 Proteinaufreinigung

Man legt die BSA-Lösung im Feedbehälter vor und konzentriert es absatzweise auf. Die Zeit für den Durchlauf wird gestoppt. Permeat und Retentat werden aufgefangen, gewogen und Proben für die UV-VIS Spektroskopie entnommen. Das Retentat wird anschließend als Feed für den nächsten Durchgang vorgelegt. Die Proteinaufreinigung wird insgesamt dreimal durchgeführt.

1.2.5 Wasserwertbestimmung nach dem eigentlichen Versuch

Analog zur ersten Wasserwertbestimmung wird der Wasserwert erneut bestimmt.

1.2.6 Reinigung und Desinfektion

Die Reinigung der Versuchsanlage wird im kontinuierlichen Betrieb mit 1-molarer NaOH-Lösung solange durchgeführt, bis der Anfangswasserwert wieder erreicht ist. Die Pumpendrehzahl wird variiert, um die Deckschicht auf der Membran besser lösen zu können.

1.2.7 Spülen und Konservieren

In diesem Schritt pumpt man 20%ige Ethanol-Lösung in die Versuchsanlage um die Natronlauge auszuspülen und die Membran zu konservieren.

1.2.8 Konzentrationsbestimmung

Im letzten Schritt bestimmt man mit Hilfe des UV-VIS Spektrometers die Massenanteile in den jeweils gezogenen Permeat- und Retentatproben. Diese können dann ausgewertet werden.

2 Erfasste Messdaten

2.1 Anfangs- und Endmasse an BSA-Lösung

$$m_{F,\text{anfang}} = 2023,30 \text{ g}$$

$$m_{F,\text{ende}} = 1979,96 \text{ g}$$

2.2 Systematischer Messfehler der Manometer

$$\sigma_{P1} = 0,1 \text{ kg/cm}^2$$

$$\sigma_{P2} = 0,02 \text{ kg/cm}^2$$

2.3 Bestimmung des Wasserwertes vor und nach dem Versuch

	Zeit [s]	Δp [kg/cm ²]	Masse Permeat [g]	Masse Retentat [g]
Vor dem Versuch	120	0,23	413,87	752,98
Nach dem Versuch	120	0,24	380,68	724,22

2.4 Proteinaufreinigung

Durchlauf	Zeit [s]	Δp [kg/cm ²]	Masse Permeat [g]	Masse Retentat [g]
1	205	0,22	643,65	1358,61
2	137	0,22	445,20	912,58
3	91	0,22	296,88	613,28

2.5 Spektroskopie

Im folgenden sind die Bandenhöhen bei dem Absorptionsmaximum von BSD (bei einer Wellenlänge von $\lambda = 278,2 \text{ nm}$) aufgelistet.

Durchlauf	H_{Permeat} [mm]	H_{Retentat} [mm]
Vorlage	-	15
1	1	19
2	1	26
3	1	38

3 Berechnung der Massenanteile BSA aus den Bandenhöhen

Mittels einfachem Dreisatz (die Anfangskonzentration der Vorlage ist bekannt) lassen sich die gemessenen Bandenhöhen in Massenanteile umrechnen:

Druchlauf	$H_{Permeat}$ [mm]	$x_{P,BSA}$ [%]	$H_{Retentat}$ [mm]	$x_{R,BSA}$ [%]
Vorlage	0	0	15	0,1
1	1	0,0067	19	0,12667
2	1	0,0067	26	0,17333
3	1	0,0067	38	0,25333

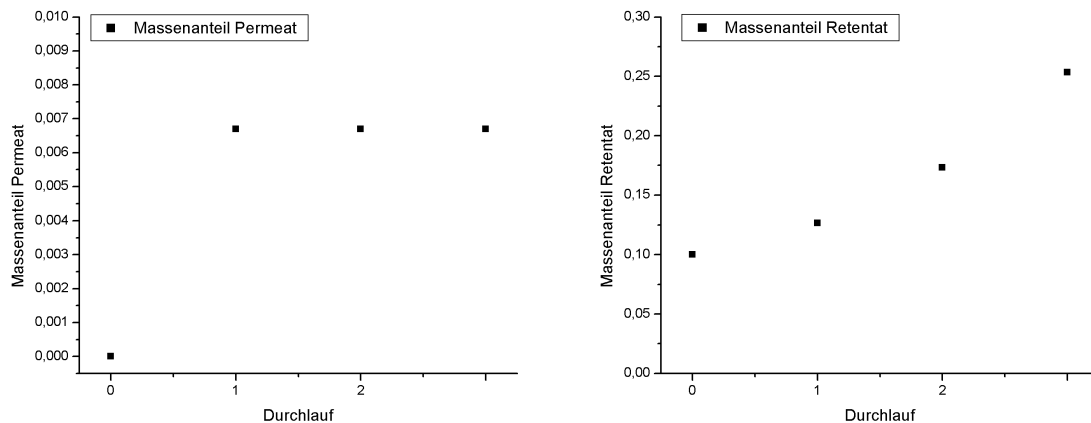


Abbildung 2: Massenanteile

Der Graph vom Permeatdurchlauf ist wenig aussagekräftig, da bei uns alle Werte gleichgeblieben sind. Es war einerseits nicht möglich die Spektren besser auszuwerten und andererseits haben wir beim 3. Durchlauf einen zusätzlichen Fehler gemacht, da wir frühzeitig die Lösungen gemischt haben. Daher sind die Werte des Permeatsdurchlaufs stark fehlerbehaftet. Was jedoch eindeutig auffällt, ist die sehr geringe BSA-Konzentration im Permeat, was auf eine recht gute Trennleistung der Membran zurückzuführen ist. Das Rückhaltevermögen ist nahe gegen 1.

Beim Retentatgraphen erkennt man eindeutig die lineare Tendenz, wobei wir nach 3 Durchläufen erst 0,25 %-Massenanteile erreicht haben und damit noch recht weit von den angestrebten 1%-Massenanteilen BSA entfernt sind. Mit weiteren Durchläufen wäre der angestrebte Bereich sicher zu erreichen.

Fehlerquellen bei der Bestimmung der Massenanteile sind u.a. die Ungenauigkeit des Spektrometers und manuelle Fehler beim Auswerten der Spektren.

4 Überprüfung der Messergebnisse mit Hilfe von Massenbilanzen

Folgendes sind die grundlegenden Formeln zur Überprüfung der Massenbilanzen:

Massenbilanz BSA:

$$m_F \cdot x_{F,BSA} = m_R \cdot x_{R,BSA} + m_P \cdot x_{P,BSA} \quad (1)$$

Massenbilanz Wasser:

$$m_F \cdot (1 - x_{F,BSA}) = m_R \cdot (1 - x_{R,BSA}) + m_P \cdot (1 - x_{P,BSA}) \quad (2)$$

Gesamt:

$$m_F = m_R + m_P \quad (3)$$

Durchlauf	Massen [g]	linke Bilanzseite [g]	rechte Bilanzseite [g]	Differenz [g]
1	$m_F = 2023,3$ $m_P = 643,65$ $m_R = 1358,65$	Wasser: 2021,28 BSA: 2,02 gesamt: 2023,3	Wasser: 2000,54 BSA: 1,76 gesamt: 2002,30	20,74 0,26 21,00
2	$m_F = 1358,65$ $m_P = 445,2$ $m_R = 912,58$	Wasser: 1356,93 BSA: 1,72 gesamt: 1358,65	Wasser: 1356,17 BSA: 1,61 gesamt: 1357,78	0,76 0,11 0,87
3	$m_F = 912,58$ $m_P = 296,88$ $m_R = 613,28$	Wasser: 911,00 BSA: 1,58 gesamt: 912,58	Wasser: 909,08 BSA: 1,08 gesamt: 910,16	1,92 0,5 2,42

Bis auf den ersten Durchgang sind die Massenverluste sehr klein und bestätigen die Massenbilanzen. Im ersten Durchgang wurden ist offenbar etwa 20 g vom Retentat verlorengegangen, mögliche Verlustquellen können auf Flüssigkeitreste im Schlauch, sowie Reste in den Behältern beim Einführen des Feeds zurückgeführt werden. Auch Messungenauigkeiten der Waage und Ablesefehler bei der Spektrenauswertung können dazu beigetragen haben. Dies ist auch ein Grund dafür, dass der Massenanteil BSA des Permeats bei uns konstant ist, was eigentlich auch nicht der Fall sein kann. Dieser Fehler zieht sich durch die Berechnung der Massenanteile durch.

5 Verlauf des Permeat- und Retentatstroms während der Durchläufe

Für die Durchflussrate gilt nach Hagen-Poiseuille:

$$D = \frac{\dot{P}}{A} = \frac{V_P}{A \cdot \Delta t} = \frac{m_P}{A \cdot \rho \cdot \Delta t} = \frac{\Delta p \cdot r^2 \cdot \epsilon}{8 \cdot \eta \cdot d} \quad (4)$$

Bei der Umrechnung der Masse in das Volumen kann die Dichte vom Wasser $\rho_{Wasser} = 998 \frac{kg}{m^3}$ als konstant angenommen werden, daher ergibt sich:

$$V = \frac{m}{\rho_{Wasser}} \quad (5)$$

Es ergeben sich folgende Werte:

Durchlauf	Zeit [s]	\dot{V}_P [cm ³ /s]	\dot{V}_R [cm ³ /s]	Verhältnis \dot{V}_P/\dot{V}_R [-]
1	205	3,15	6,64	0,47
2	137	3,26	6,67	0,49
3	91	3,27	6,75	0,48

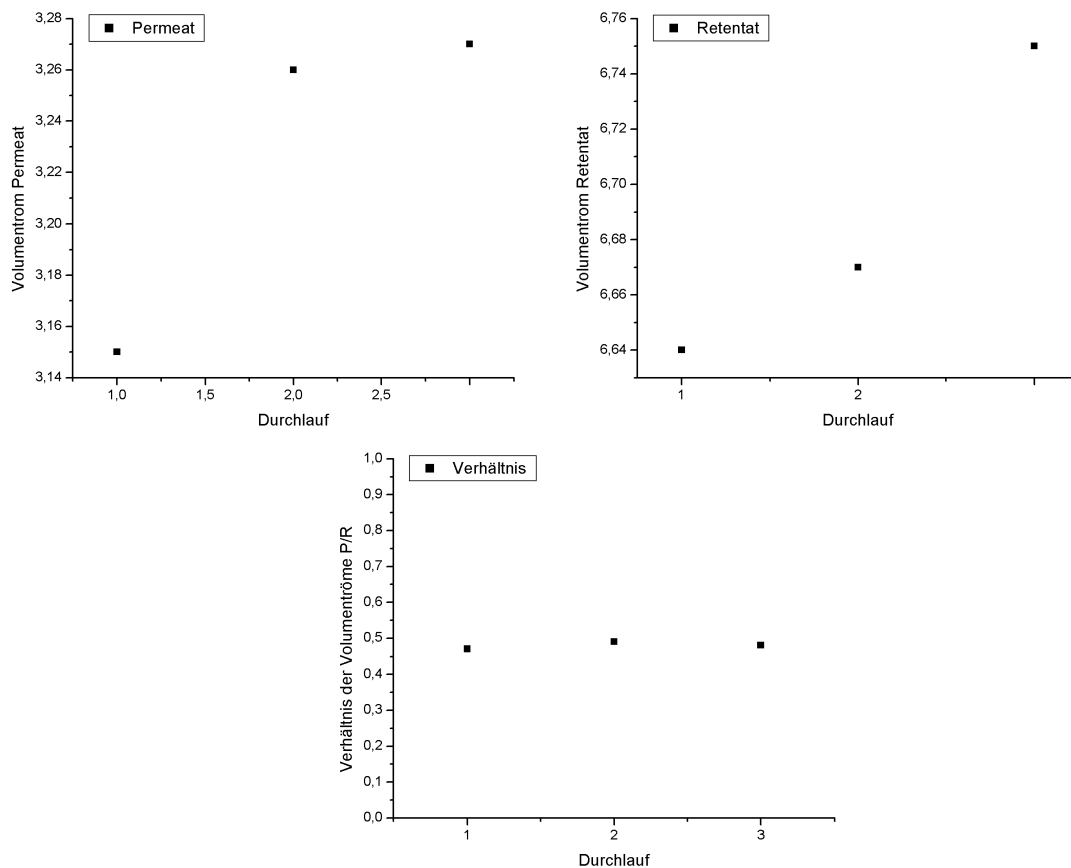


Abbildung 3: Volumenströme

Beim Permeat- und Retentatstrom erkennt man deutlich die steigende Tendenz, das Verhältnis beider bleibt nahezu konstant. Das evtl. Fouling setzt in so kurzer Zeit nur wenig ein, bzw. ist bei uns im Permeatstrom nur dadurch zu erkennen, dass die Steigung mit der Durchlaufzahl geringer wird.

6 Verlauf der Durchflussrate über den Druckverlust während der Durchläufe

Die Durchflussrate ergibt sich aus Formel (4). Die Fläche ist mit 1000 cm^2 gegeben. Man erhält folgende Tabelle:

Durchlauf	Druckverlust [kg/cm^2]	Durchflussrate [$10^{-3} \text{ cm}/\text{s}$]
1	0,22	3,15
2	0,22	3,26
3	0,22	3,27

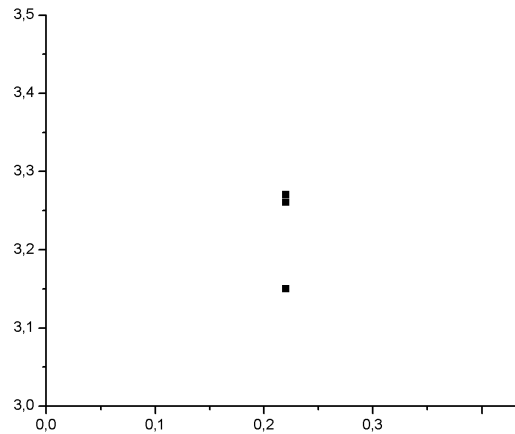


Abbildung 4: Druckverlust

Da wir konstanten Druckverlust gemessen haben hätte die Durchflussrate konstant sein müssen. Mit relativ guter Genauigkeit ist dies hier auch der Fall. Der viel größere Fehler ist der Ablesefehler vom Manometer, da man dort nur eine grobe Mittelung möglich war.

7 Selektivität und Rückhaltevermögen der Membran

Für die Selektivität einer Membran gilt:

$$S_{ij} = \frac{x_{P,i}/x_{P,j}}{x_{F,i}/x_{F,j}} = \frac{x_{P,i}}{x_{F,i}} \cdot \frac{1 - x_{F,i}}{1 - x_{P,i}} \quad (6)$$

Für das Rückhaltevermögen gilt:

$$R = \frac{x_F - x_P}{x_F} = 1 - \frac{x_P}{x_F} \quad (7)$$

Durchlauf	Selektivität [-]	Rückhaltevermögen [-]
1	0,061	0,9471
2	0,046	0,9613
3	0,032	0,9736

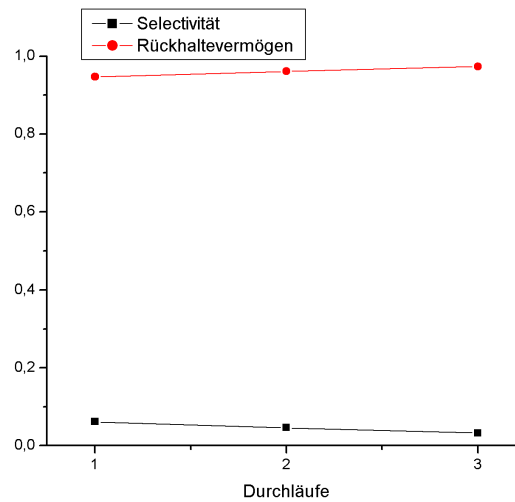


Abbildung 5: Selektivität und Rückhaltevermögen

Wie man sehr schön sieht verhalten sich Selektivität und Rückhaltevermögen umgekehrt proportional. Bei einem Rückhaltevermögen von 1 würden im Permeat keine BSA Spuren sein, bei einer Selektivität von 0 könnte die Membran vollständig zwischen BSA und den anderen Bestandteilen unterscheiden. Die Werte hier zeigen dies relativ gut und stehen in Übereinstimmung mit den anderen Ergebnissen.

8 Permeat- und Retentatströme der Wasserwertbestimmungen

Analog zu den Strömen der Durchläufe berechnen wir die Ströme der Wasserwertbestimmung. Es ergibt sich folgende Tabelle:

Durchlauf Wasserwertbst.	Zeit [s]	\dot{V}_P [cm ³ /s]	\dot{V}_R [cm ³ /s]	Summe [cm ³ /s]
1	120	3,46	6,28	9,74
2	120	3,18	6,05	9,23

Die Volumenströme vor und nach dem Versuch bleiben näherungsweise konstant. Ein kleinere Permeatstrom des Durchlaufes nach dem Versuch, könnte infolge Foulings aufgetreten, jedoch sind die Abweichungen recht klein geblieben. Der Trend zum Foulings ist allerdings erkennbar.

9 Unterschied Rückhaltevermögen und Selektivität

Rückhaltevermögen und Selektivität (Formeln (6) und (7)) geben grundsätzlich ein Maß für die Trennleistung einer Membran an. Die Werte können dabei von 0 bis 1 variieren.

Das Rückhaltevermögen gibt an wieviel von der einer Substanz von einer Membran zurückgehalten wird. Bei einem Wert von 1 wird die Substanz vollständig zurückgehalten, bei 0 ist sie vollständig für diese Substanz durchlässig.

Die Selektivität bezieht sich auf zwei Substanzen und ist ein Maß wie gut eine Membran zwischen den zwei Komponenten einer Mischung unterscheiden kann. Bei 1 lässt die Membran beide Komponenten gleichermaßen durch, bei und ist sie in der Lage vollständig zwischen ihnen zu unterscheiden.