

## 5 Untersuchung des Extraktionsverhaltens verschiedener Extraktionsmodule

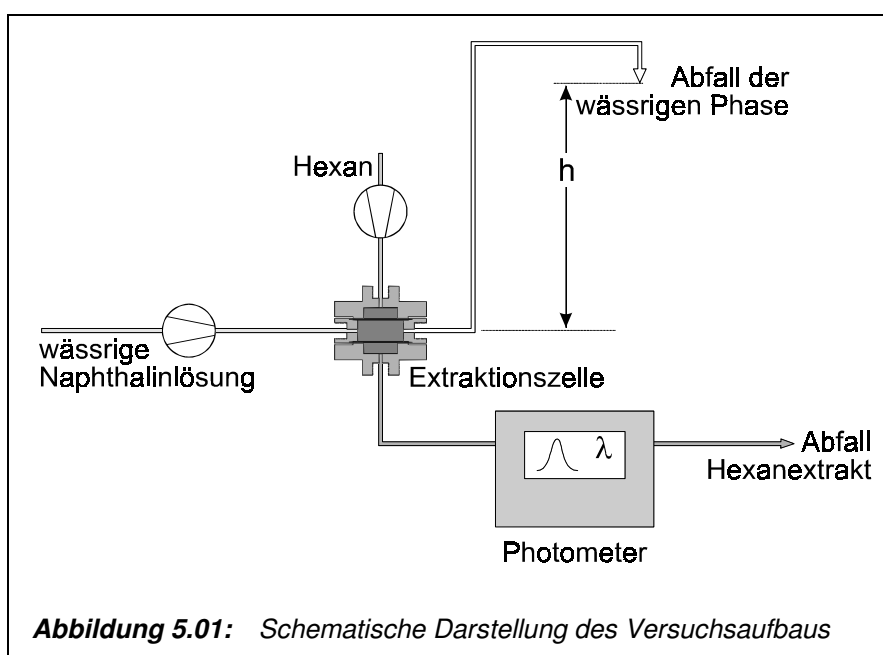
Nach den bisherigen Betrachtungen ist der Extraktionsverlauf in der gefüllten Durchflusszelle neben dem Verteilungsgleichgewicht lediglich vom Phasenflussverhältnis abhängig. Als Austauschkörper sollte jedes inerte, hydrophobe Material geeignet sein, dessen Struktur Poren in den beschriebenen Größen enthält. Mit den in Kapitel 4 entwickelten Modellvorstellungen wird jedoch deutlich, dass Fließverhalten und Extraktionsvorgang in der Zelle auch weiterhin Fragen aufwerfen. Eine eindeutige Klärung der Phasenverteilung bleibt aus.

Der Vergleich unterschiedlicher Extraktionszellen sollte helfen, den Verlauf der Extraktion weiter zu erkunden. Anhand der Extraktion von Naphthalin aus einer wässrigen Probelösung in eine Hexanphase mit anschließender photometrischer Detektion des Naphthalins wurden verschiedene Zelltypen miteinander verglichen.

Naphthalin besitzt mit  $31 \text{ mg L}^{-1}$  [53] eine merkliche Löslichkeit in Wasser, wird jedoch entsprechend dem Verteilungskoeffizienten ( $\log P = 3,30$ ) bei einfacher Extraktion um einen Faktor von etwa 2000 in n-Hexan angereichert [54]. Die Effizienz der verwendeten online-Extraktionsverfahren bzw. Extraktionszelltypen lässt sich anhand des verwendeten Fließsystems ermitteln und vergleichen.

### 5.1 Experimenteller Aufbau

Das für die photometrischen Messungen verwendete System ist in Abbildung 5.01 dargestellt. Wässrige Probe und organisches Lösungsmittel werden mittels peristaltischer Pumpen durch die Extraktionseinheit gefördert. Beide Pumpen sind voneinander unabhängig steuerbar. Nach Verlassen der Extraktionszelle wird der organische Extrakt



direkt durch die Durchflussküvette des Photometers und weiter in den organischen Abfall geleitet. Das Abfallgefäß ist ebenso wie jenes für die wässrigen Abfälle höhenverstellbar angebracht.

Die verschiedenen Zellmodifikationen wurden nacheinander in das bestehende Fließsystem eingebaut. Die wässrige Probelösung wurde zumeist mit  $204 \mu\text{g L}^{-1}$ , im Falle der Folienstreifen mit  $408$  bzw.  $816 \mu\text{g L}^{-1}$  Naphthalin dotiert. Die Aufgabewerte sind in Tabelle A2.01 im Anhang notiert. Die Extinktion des Naphthalin-Extraktes wurde gemessen. Bei jeweils konstanter Hexanpumprate wurde die Pumpgeschwindigkeit der Wasserphase variiert. Die Flussraten beider Phasen wurden am jeweiligen Auslauf des Systems überprüft. Die zur Stabilisierung der Phasentrennung notwendige Druckregulierung wurde durch Änderung der Auslasshöhe erreicht.

### 5.1.1 Verwendete Zellmodule und Füllkörper

Es wurden zwei Membranzellen unterschiedlicher Geometrie (ebene, flache Membran = FMZ und schlauchförmige Membran = SMZ) mit einer Extraktionszelle des für die CM-Methode verwendeten Bautyps verglichen. Hierzu wurde der den Mittelteil der CM-Zelle ausfüllende Austauschkörper auch gegen andere Materialien ausgewechselt. Neben dem St. Petersburger PTFE-Material kamen ein weiteres poröses PTFE-Material, von der Fa. Bohlender zu Filterzwecken vertrieben, sowie verschiedene PTFE Spanmaterialien zur Anwendung. Des weiteren wurden Späne von Polychlorotrifluorethylen (PCTFE, Handelsname KEL-F<sup>®</sup>) und Polyetheretherketon (PEEK) sowie silanisierte Glaswolle und zu einem Filterkörper zusammengepresste Cellulosefasern (Fa. Filtrona) als Füllmaterial eingesetzt. Zusätzlich wurden eine Füllung aus kleinen Glaskugeln mit angerauter Oberfläche sowie gefaltete Kunststofffolien nahezu gleichen Formats aus PTFE, Polyethylen hoher Dichte (PE HD) und Polyvinylchlorid (PVC) als Füllkörper des Zellmittelteils genutzt. Eine Übersicht über die eingesetzten Varianten ist in Tabelle 5.01 wiedergegeben.

Eine besondere Stellung in dieser Liste nehmen die beiden Dialyse- oder Membranzellen ein. Die zwei Extraktionsphasen werden hier durch eine hydrophobe Membran getrennt, so dass die Analyten die Membran durchwandern müssen, um in das Extraktionsmittel zu gelangen. Das Flussverhalten der Phasen in den Zellen besitzt laminaren Charakter. Ein Stofftransport senkrecht zur Strömungsrichtung findet somit ganz überwiegend diffusionsbedingt statt. Die mikroporöse Membran ist bei den eingesetzten Druckverhältnissen für die wässrige Phase unpassierbar, die organische Phase kann dagegen ohne Schwierigkeiten in die Poren eindringen und die wässrige Phase erreichen. Um ein stabiles Zweiphasensystem zu erhalten, muss der wasserseitige Druck somit höher gehalten werden, was bei den durchgeführten Messungen durch einen gegenüber dem Extraktionsmodul um  $30 \text{ cm}$  höheren Auslass (Auslass der organischen Phase etwa  $5 \text{ cm}$  unterhalb der Extraktionszelle) erreicht wurde. Aufgrund des Durchtritts der organischen Phase durch die Membran kann die wasserseitige Membranfläche als Kontaktfläche angesehen werden.

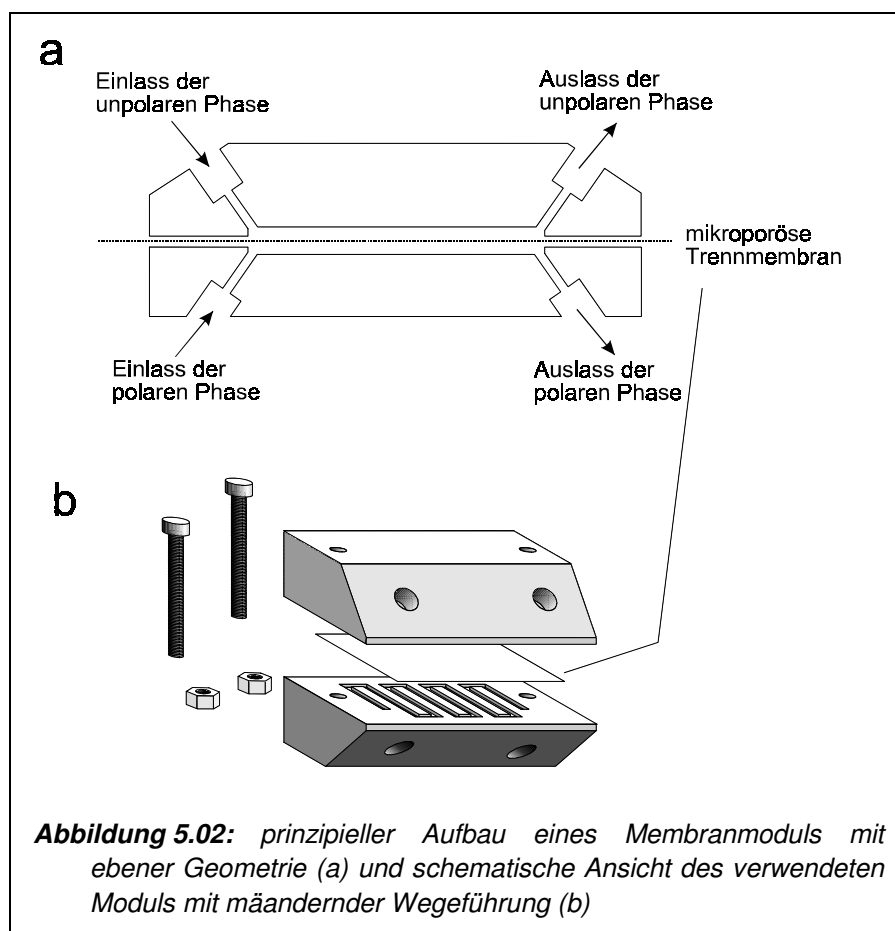
**Tabelle 5.01:** Übersicht der verwendeten Zelltypen und Füllkörper

Zelltyp	Material des Füllkörpers	Masse des Füllkörpers in mg	Beschreibung	
			makroskopisch	mikroskopisch
Membranzelle mit planarer Geometrie	-	-	in mehreren Windungen verlaufende Kontaktstrecke (PTFE-Membran) Gesamtlänge: 358 mm bei 1,5 mm Breite (h = 1 mm)	-
Membranzelle mit Schlauchgeometrie	-	-	Stahlrohr mit Membranschlauch im Inneren, l = 14 cm (ID <sub>S</sub> = 7 mm; ID <sub>M</sub> = 5 mm)	-
CM-Typ*	PTFE-Austauschkörper (Handfertigung aus St. Petersburg; Varietät bis 500 µm)	800	weißer, poröser Block aus locker zusammenhängenden Körnern (< 1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	Körner aus Aggregaten von 50 - 80 x 20 - 30 µm großen Plättchen mit noppenbesetzter Oberfläche, Noppendurchmesser: 1 - 3 µm, -höhe: 4 - 6 µm, Abstände: um 3 - 6 µm; Kornzwischenräume ohne klare Größenverteilung bis zu mehreren 100 µm
CM-Typ*	PTFE-Austauschkörper (Handfertigung aus St. Petersburg; Varietät bis 250 µm)	820	weißer, poröser Block aus zusammenhängenden Körnern (< 1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	Körner aus Aggregaten von 20 - 30 x 5 - 10 µm großen Plättchen mit noppenbesetzter Oberfläche, Noppendurchmesser: 1 - 3 µm, -höhe: 4 - 6 µm, Abstände: um 3 - 6 µm; Kornzwischenräume ohne klare Größenverteilung bis zu mehreren 100 µm
CM-Typ*	PTFE-Filterkörper (Fa. Bohlender; 50 µm)	1220	weißer, poröser Block aus zusammenhängenden Körnern (< 0,5 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	ca. 10 - 40 µm große Plättchen (Ellipsoide) mit noppenbesetzter Oberfläche, Noppendurchmesser: 1 - 3 µm, -höhe: 4 - 6 µm, Abstände: um 3 - 6 µm; Zwischenräume bis zu etwa 50 µm
CM-Typ*	PTFE-Späne („Dichtungswolle“, Fa. Semadeni)	1040	weiße, sehr lange Späne (l = 340 - 1100 mm; b = 0,3 - 0,6 mm; h < 0,1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	ca. 150 - 200 µm lange, teilweise durchgehende Spalte, quer zur Spanlänge, Breite: 5 - 20 µm, Abstände ähnlich; schuppenartige Unterstruktur (ca. 5 x 5 µm; Höhe: 1 - 2 µm)
CM-Typ*	PTFE-Späne („Dichtungswolle“, Fa. Semadeni)	630	weiße, sehr lange Späne (l = 340 - 1100 mm; b = 0,3 - 0,6 mm; h < 0,1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	ca. 150 - 200 µm lange, teilweise durchgehende Spalte, quer zur Spanlänge, Breite: 5 - 20 µm, Abstände ähnlich; schuppenartige Unterstruktur (ca. 5 x 5 µm; Höhe: 1 - 2 µm)
CM-Typ*	PTFE-Späne („Dichtungswolle“, Fa. Semadeni)	360	weiße, sehr lange Späne (l = 340 - 1100 mm; b = 0,3 - 0,6 mm; h < 0,1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	ca. 150 - 200 µm lange, teilweise durchgehende Spalte, quer zur Spanlänge, Breite: 5 - 20 µm, Abstände ähnlich; schuppenartige Unterstruktur (ca. 5 x 5 µm; Höhe: 1 - 2 µm)
CM-Typ*	PTFE-Späne („Dichtungswolle“, Fa. Semadeni)	170	weiße, sehr lange Späne (l = 340 - 1100 mm; b = 0,3 - 0,6 mm; h < 0,1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	ca. 150 - 200 µm lange, teilweise durchgehende Spalte, quer zur Spanlänge, Breite: 5 - 20 µm, Abstände ähnlich; schuppenartige Unterstruktur (ca. 5 x 5 µm; Höhe: 1 - 2 µm)
CM-Typ*	PTFE-Späne (Institutswerkstatt, grob)	630	weiße, lange Späne (l = 80 - 150 mm; b = 0,5 - 0,6 mm; h ≤ 0,2 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	flache Schuppen (Höhe: 1 - 2 µm) kombiniert mit feinen Spalten mit Breiten ≤ 1 µm bis 10 µm
CM-Typ*	PTFE-Späne (Institutswerkstatt, grob)	760	weiße, lange Späne (l = 80 - 150 mm; b = 0,5 - 0,6 mm; h ≤ 0,1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	flache Schuppen (Höhe: 1 - 2 µm) kombiniert mit feinen Spalten mit Breiten ≤ 1 µm bis 10 µm
CM-Typ*	PTFE-Späne (Institutswerkstatt, fein)	620	weiße, sehr lange Späne (l = 400 - 850 mm; b = 0,5 - 0,6 mm; h ≈ 0,1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	geklüftete und schuppige Oberfläche, Klüfte bis ca. 200 µm Länge und 1 - 10 µm Breite, Schuppengröße zwischen 5 und 10 µm und wenigen Mikrometern Tiefe

Zelltyp	Material des Füllkörpers	Masse des Füllkörpers in mg	Beschreibung	
			makroskopisch	mikroskopisch
CM-Typ*	PTFE-Späne (Institutswerkstatt, fein)	760	weiße, sehr lange Späne (l = 400 - 850 mm; b = 0,5 - 0,6 mm; h ≈ 0,1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	geklüftete und schuppige Oberfläche, Klüfte bis ca. 200 µm Länge und 1 - 10 µm Breite, Schuppengröße zwischen 5 und 10 µm und wenigen Mikrometern Tiefe
CM-Typ*	PTFE-Späne (Institutswerkstatt, fein)	1040	weiße, sehr lange Späne (l = 400 - 850 mm; b = 0,5 - 0,6 mm; h ≈ 0,1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	geklüftete und schuppige Oberfläche, Klüfte bis ca. 200 µm Länge und 1 - 10 µm Breite, Schuppengröße zwischen 5 und 10 µm und wenigen Mikrometern Tiefe
CM-Typ*	KEL-F-Späne (Institutswerkstatt)	760	weiße, lange Späne (l = ca. 150 mm; b = 0,3 - 0,5 mm; h < 0,1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	flache Schuppenstruktur (Höhe: 1 - 2 µm), mit wellenartiger Ausformung
CM-Typ*	PEEK-Späne (Institutswerkstatt)	300	beige, brüchige Späne (l = 20 - 70 mm; b = 1 - 1,5 mm; h < 0,1 mm); Mischbereich vollständig und gleichmäßig ausgefüllt	luftartige, klumpige Oberflächenstruktur, bis ca. 50 µm in Tiefe und Abständen; Feinstruktur aus Linien oder Rillen (Abstände und Höhen ca. 1 - 5 µm)
CM-Typ*	PTFE Streifen 1 Stk., 50 x 10 0,4 mm	290	weiß, glatte Oberfläche; mehrfach gefaltet; nur Mittelbereich des Mischbereichs gefüllt (s. Abb. 5.04)	Oberfläche mit einem Netz aus langgezogenen, geraden Rillen bedeckt; Breite wie Tiefe zwischen 1 - 5 µm
CM-Typ*	PTFE Streifen 2 Stk., 50 x 10 0,4 mm	580	weiß, glatte Oberfläche; mehrfach gefaltet; nur Mittelbereich des Mischbereichs gefüllt (s. Abb. 5.04)	Oberfläche mit einem Netz aus langgezogenen, geraden Rillen bedeckt; Breite wie Tiefe zwischen 1 - 5 µm
CM-Typ*	PTFE Streifen 3 Stk., 50 x 10 0,4 mm	870	weiß, glatte Oberfläche; mehrfach gefaltet; nur Mittelbereich des Mischbereichs gefüllt (s. Abb. 5.04)	Oberfläche mit einem Netz aus langgezogenen, geraden Rillen bedeckt; Breite wie Tiefe zwischen 1 - 5 µm
CM-Typ*	PTFE Streifen 30 Stk., 10 x 2 0,4 mm	680	weiß, glatte Oberfläche; einzelne, w-förmig gefaltete Streifen in unregelmäßiger Schüttung; Mischbereich gleichmäßig ausgefüllt	Oberfläche mit einem Netz aus langgezogenen, geraden Rillen bedeckt; Breite wie Tiefe zwischen 1 - 5 µm
CM-Typ*	PE Streifen 1 Stk., 50 x 10 0,4 mm	240	weiß durchscheinend; mehrfach gefaltet; nur Mittelbereich des Mischbereichs gefüllt (s. Abb. 5.04)	unregelmäßige, wellenförmige Unebenheiten; Abstände bis etwa 5 µm, Tiefe: 3 - 5 µm
CM-Typ*	PVC Streifen 1 Stk., 50 x 10 0,3 mm	270	rot, Oberfläche matt, angeraut; mehrfach gefaltet; nur Mittelbereich des Mischbereichs gefüllt (s. Abb. 5.04)	Feinstruktur aus punktförmigen Erhöhungen und Vertiefungen; Durchmesser und Abstände: 5 - 10 µm, Höhe: 1 - 4 µm
CM-Typ*	Cellulosefilter (Fa. Filtrona)	-	weißer, kompakter Block aus gerichtet angeordneten Fasern (Ausrichtung in Fließrichtung der unpolaren Phase); gleichmäßige Füllung des gesamten Mischbereichs	Faserstränge von etwa 20 bis 30 µm Durchmesser in mehr oder minder paralleler Ausrichtung
CM-Typ*	Glaswolle, silanisiert	100	sehr lange, runde Fasern; sehr lockere, gleichmäßige Füllung des gesamten Mischbereichs	-
CM-Typ*	Glaskugeln, Durchmesser: 2 mm	-	Kugeln mit matter, rauher Oberfläche; gleichmäßige Füllung des gesamten Mischbereichs	-

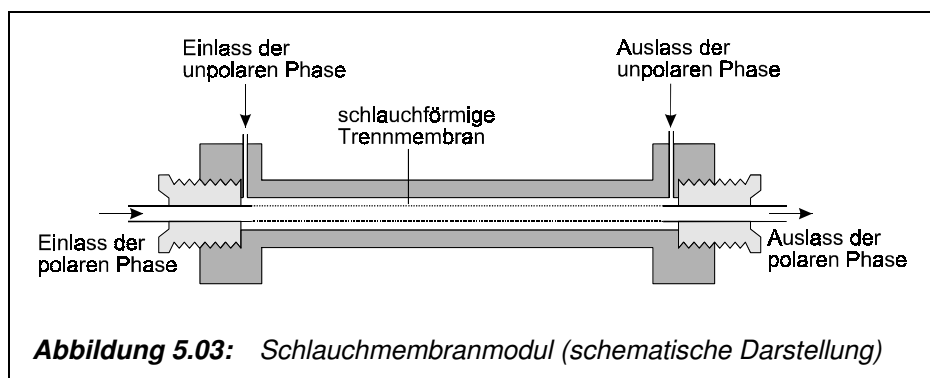
\* dreidimensionaler Mischbereich mit Füllung, zwei mikroporöse Membranen zur Kontrolle der polaren Phase (s. Abb. 5.04)

Die Extraktionszelle mit ebener Geometrie (Flachmembranzelle = FMZ) wies eine mäanderförmige Kanalführung auf (Abb. 5.02). Die hydrophobe Trennmembran bestand ebenso wie alle in der CM-Zelle eingesetzten mikroporösen Trennmembranen aus PTFE und wurde aus St. Petersburg bezogen. Bei einer Gesamtstreckenlänge in der Zelle von 358 mm und einer Kanalbreite von 1,5 mm ergibt sich eine Kontaktfläche von 537 mm<sup>2</sup>.



**Abbildung 5.02:** prinzipieller Aufbau eines Membranmoduls mit ebener Geometrie (a) und schematische Ansicht des verwendeten Moduls mit mäandernder Wegeführung (b)

In der Schlauchmembranzelle (SMZ, s. Abb. 5.03) sorgt eine schlauchförmige Membran für die Trennung der Phasen. Die entlang der Achse des rohrförmigen Außenkörpers aus Edelstahl aufgespannte Membran muss eine höhere Stabilität besitzen als in der ebenen Zelle. PTFE ist daher hier kein besonders geeignetes Membranmaterial. Die Membranen für solche Schlauchmodule bestehen zumeist aus speziellen Polymermischungen. Die hier zum Einsatz gekommene Membran aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) wies zudem eine höhere Dicke auf als die ebenen PTFE-Membranen. Bei einer Länge des Extraktionsmoduls von 14 cm wird für die Membranfläche und damit für die Austauschfläche ein Wert von etwa 2000 mm<sup>2</sup> errechnet.



**Abbildung 5.03:** Schlauchmembranmodul (schematische Darstellung)

Die bei diesen Messungen verwendete CM-Zelle besaß ein Edelstahlgehäuse mit quaderförmigem Mittelteil mit abgerundeten Ecken, wie in Abbildung 5.02 dargestellt. Bei einer maximalen Länge von 17 mm, einer Höhe von 8 mm und einer Breite von 10 mm resultiert ein Volumen von knapp 1,2 mL

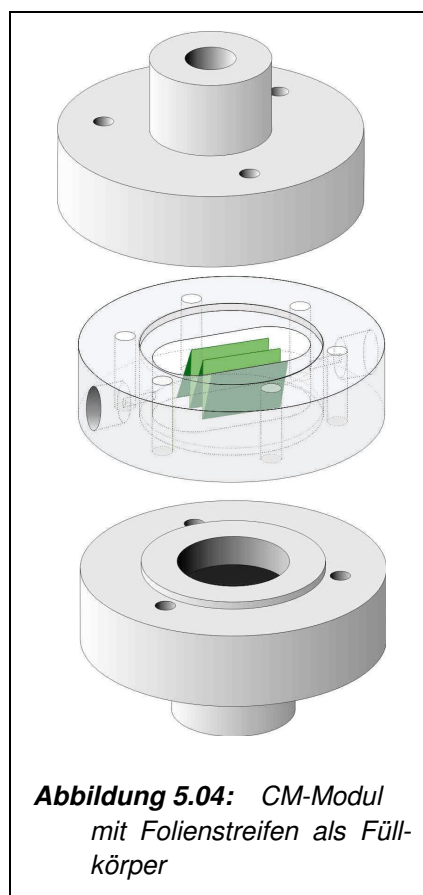
für den Extraktionsraum. Zu- und Ablauf der unpolaren Phase wurden mit derselben mikroporösen PTFE-Membran verschlossen, die die Kanäle der ebenen Dialysezelle trennte. Zur Stabilisierung der Membran sowie zur Verteilung der Phase über die gesamte Membranfläche enthielten die Seitenteile poröse Füllkörper aus dem St. Petersburger PTFE-Material mit Makroporen bis 500  $\mu\text{m}$ . Der Zellmittelraum wurde zunächst ebenfalls mit dem biporösen PTFE-Material (bis 500  $\mu\text{m}$ ) gefüllt.

Für die folgenden Messungen wurde dann dieser Austauschkörper zunächst gegen eine Füllung aus St. Petersburger PTFE-Material mit Poren bis 250  $\mu\text{m}$ , dann gegen poröses PTFE der Fa. Bohlender ausgewechselt. Das zu Filterzwecken vertriebene Material sollte nach Herstellerangaben einheitliche Poren mit Durchmesser von etwa 50  $\mu\text{m}$  enthalten. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen im Anhang bestätigen die Größenordnung der Poren. Abgesehen davon wird ein dem St. Petersburger CM-Austauschkörper sehr ähnliches Aussehen deutlich. Die Porenoberfläche ist ebenfalls stark aufgeraut.

Anders verhält es sich bei den weiteren Füllmaterialien. Zum Erhalt der Spanfüllungen wurde eine eingewogene Menge des als lockere „Span-Wolle“ vorliegenden Materials gleichmäßig in den Mischbereich des Zellmoduls eingeführt. Eine Ordnung der vielfach gewundenen Späne lag nicht vor, so dass sich keine Vorzugsflussrichtung ergab. Eine Übersicht über die verschiedenen Spanfüllungen ergibt sich aus Tabelle 5.01.

Auch Füllungen aus Glaswolle, Glaskugeln bzw. gefalteten PTFE-Folienstreifen wurden derart eingesetzt, dass sie den Mischraum komplett und ungeordnet ausfüllten. Der verwendete Cellulose-Filterblock wies dagegen eine parallele Anordnung der Faserstränge auf. Für den Einsatz in das Zellmodul wurde eine Faserausrichtung in Flussrichtung der organischen Phase gewählt. Der Extraktionsraum des Moduls wurde komplett ausgefüllt.

In einer weiteren Messreihe wurden Folienstreifen unterschiedlicher Polymere gleicher Größe und Faltung in geordneter Ausrichtung in den Mischbereich gebracht. Im Gegensatz zu allen anderen Füllungen wurde in diesem Fall nur der mittlere -quaderförmige- Teil des Mischbereichs ausgefüllt; die abgerundeten Ein- und Auslaufbereiche der polaren Phase blieben frei (Abb. 5.04). Von den nacheinander verwendeten Folienstreifen aus PTFE, HD-PE und PVC wies lediglich die PVC-Folie eine erkennbare Rauigkeit (Mattierung) auf. Unter dem Mikroskop konnten jedoch bei allen Materialien Oberflächenunebenheiten festgestellt werden. Diese unterschiedlichen Strukturierungen besaßen alle eine Größenordnung von einigen Mikrometern (s. Abb. A1.09 bis A1.11 im Anhang).



**Abbildung 5.04:** CM-Modul mit Folienstreifen als Füllkörper

## 5.2 Durchführung

### 5.2.1 Vergleich von Membranmodulen und CM-Zelle

Anders als in der CM-Zelle, in der der Fluss beider Phasen in der Regel orthogonal erfolgt, verlaufen die Flusskanäle beider Phasen in der Membranzelle parallel. Die Strömungsrichtungen können gleich oder gegenläufig geführt werden. Obwohl bei Gegenströmung optimale Diffusionsbedingungen resultieren, werden in der Praxis zumeist Gleichstrombedingungen gewählt, die sich durch höhere Stabilität ausweisen [55,56]. Dialysezellen haben sich vor allem für den Stoffaustausch zwischen zwei wässrigen Phasen sowie für die gas-flüssig-Extraktion mit wässriger Flüssigphase bewährt. In beiden Fällen stellt die Membran eine wirksame Phasentrennung sicher. Anders verhält es sich bei einer flüssig-flüssig-Extraktion mit unpolare Phase, bei der mit einer zusätzlichen Druckdifferenz ein Abfluss der unpolaren mit der polaren Phase verhindert werden muss. Unter diesen Bedingungen erwies sich die Gegenstromführung für beide Membranzellen als unbrauchbar. Unter Gleichstrombedingungen konnte dagegen mit beiden Membranzellen eine stabile Extraktion erhalten werden. Die bei verschiedenen Wasserflussraten erhaltenen Extraktkonzentrationen sind in Tabelle 5.02 aufgeführt.

**Tabelle 5.02:** Flussraten, Naphthalinmassenströme und Effektivitäten von Membran- und CM- Modulen im Vergleich

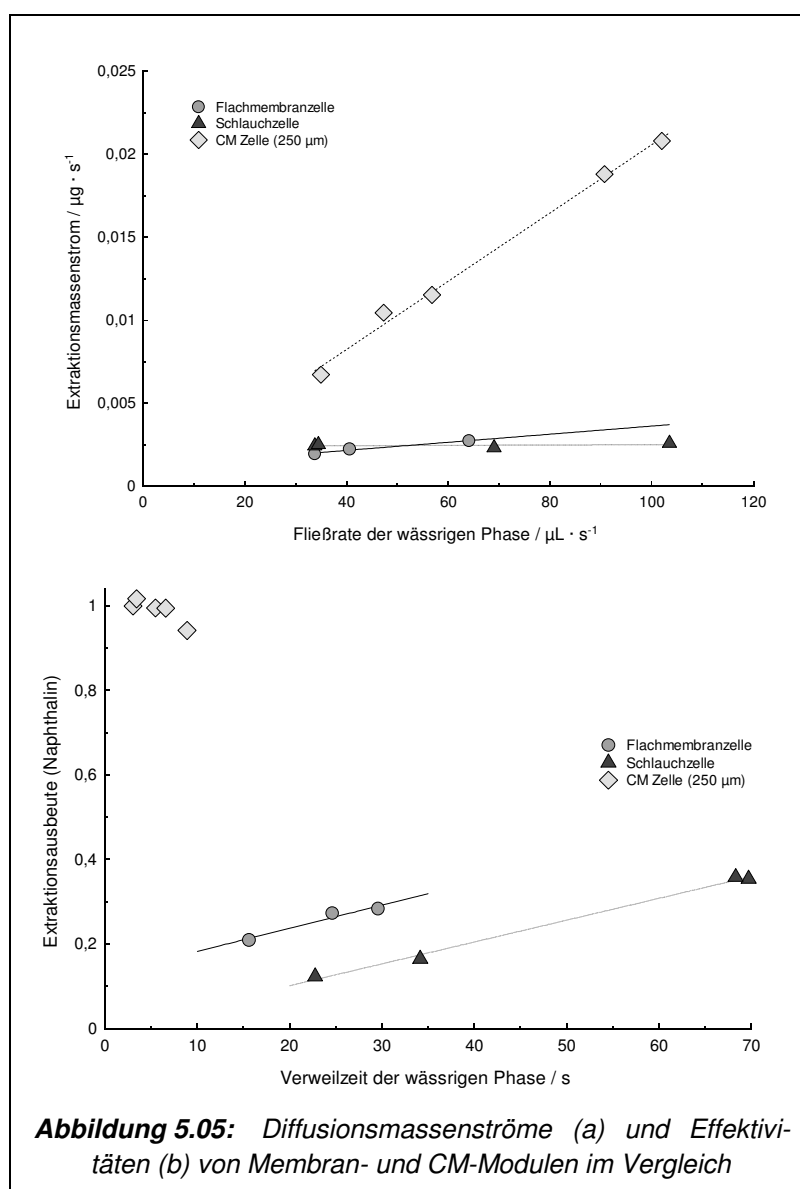
Zelltyp/ Füll- material	Flussrate der org. Phase  [ $\mu\text{L s}^{-1}$ ]	Flussrate der wässr. Phase  [ $\mu\text{L s}^{-1}$ ]	Flussraten- verhältnis  $\frac{\dot{V}_{\text{wässr}}}{\dot{V}_{\text{org}}}$	Naphthalin- konz. am Ausgang der org. Phase  [ $\mu\text{L s}^{-1}$ ]	Naphthalinmassenstrom am		Effektivität
					Eingang der wässrigen Phase  [ng/s]	Ausgang der org. Phase  [ng/s]	
FMZ	3,2	33,8	10,6	610	6,9	2,0	0,28
	3,2	40,6	12,7	705	8,3	2,3	0,27
	3,2	64,1	20,0	857	13,1	2,7	0,21
SMZ	5,0	33,8	6,8	488	6,9	2,4	0,35
	4,4	34,5	7,8	573	7,0	2,5	0,36
	4,4	69,0	15,7	527	14,1	2,3	0,16
	4,4	103,5	23,5	591	21,1	2,6	0,12
CM-Typ (250 $\mu\text{m}$ )	3,5	35,0	10,0	1921	7,1	6,7	0,94
	3,4	56,8	17,2	3390	11,6	11,5	0,99
	3,3	47,3	14,3	3169	9,6	10,5	1,08
	3,2	90,7	28,3	5877	18,5	18,8	1,02
	3,2	102,0	31,9	6499	20,8	20,8	1,00

Obwohl für beide Membranmodule ein Bereich stabiler Extraktion mit konstanten Flüssen erreicht werden konnte, erwies sich die Stabilität der Flüsse vor allem bei Erhöhen der Wasserflussrate als begrenzt. Mit zunehmender Fließgeschwindigkeit der wässrigen Phase nahm die Häufigkeit des Auftretens von Hexan im wässrigen Ablauf zu, was auch durch eine weitere Steigerung des Auslaufdrucks der wässrigen Phase nicht zu verhindern war. Gleichzeitig sank die am Auslauf der organischen Phase gemessene Flussrate des Hexans. Anscheinend kam es zum Mitreißen von an der Membran befindlichem Hexan durch die schneller strömende Wasserphase.

Mit dem Flachmembranmodul konnte oberhalb von etwa  $3,8 \text{ mL min}^{-1}$  keine getrennte Phasenführung mehr realisiert werden. Das breitere Flusskanäle aufweisende Schlauchmodul erwies sich dagegen bis zur höchsten mit der verwendeten Pumpe erzielbaren Wasserflussrate von  $6,2 \text{ mL min}^{-1}$  als relativ stabil. Jedoch nahm die Störungsanfälligkeit sowie die Schwankungsbreite der Messwerte bei hohem Wasserfluss überproportional zu, so dass schon bei einer geringen weiteren Steigerung der Wasserflussrate mit dem Zusammenbrechen der Fließverhältnisse zu rechnen ist.

Die Effektivität der Extraktion sank bei beiden Modulen mit steigendem Wasserfluss.

Abbildung 5.05 zeigt die durch die Membran diffundierenden Massenströme und die Effektivitäten der Membranmodule im Vergleich mit den mit der CM-Zelle erreichten Ergebnissen (Blockmaterial mit Poren bis  $250 \mu\text{m}$ ). Hierbei fällt die deutlich höhere Extraktionseffektivität des CM-Moduls ins Auge. Selbst beim geringsten Wasserfluss überschritt die Extraktionsausbeute kaum einen Wert von 35% für die Schlauchzelle und 28% im Falle des Flachmembranmoduls.





Dagegen lag die extrahierte Naphthalin-Menge bei Verwendung des CM-Moduls auch bei der höchsten verwendeten Wasserflussrate bei nahezu 100%.

Aufgrund des wesentlich kleineren Phasenvolumens ergeben sich bei Verwendung der CM-Zelle generell deutlich kürzere Verweilzeiten. Anders als bei den Membranmodulen zeigte sich kein eindeutiger Zusammenhang der Effektivität mit der Verweilzeit der wässrigen Phase im Extraktionsraum; tendenziell war entgegen der Erwartung eher eine Steigerung der Extraktionseffizienz bei Verringerung der Verweilzeit der wässrigen Phase zu beobachten.

Die Ergebnisse zeigen die grundlegende Problematik vieler online flüssig-Extraktionsverfahren auf. Wie an den Membranmodulen zu beobachten, konnte das erhöhte Angebot an Analyt nur sehr begrenzt in eine Erhöhung der Ausgangskonzentration in der organischen Phase umgesetzt werden. Das erhöhte Angebot an Analyt wird infolge der Verringerung der der Extraktion zur Verfügung stehenden Zeit nicht in die organische Phase überführt. Trotz größerer Austauschfläche und längerer Verweildauer ließ sich der Diffusionsstrom im Falle des Schlauchmoduls sogar nur auf gleichem Niveau halten.

Bei dem CM-Modul konnte dagegen kein Einfluss der Verweildauer auf die Extraktionsrate ermittelt werden. Offensichtlich erfolgt die Extraktion in diesem Fall wesentlich schneller. Wie auch im Falle der Membranmodule muss der diffundierende Analyt die Phasengrenze sowie beidseitig eine Grenzschicht überwinden, um in die Extraktphase zu gelangen. Allerdings ist hierbei keine Membran zu durchqueren. In Anbetracht der Diffusionskoeffizienten [57] sollte bei Wegfall der trennenden Membran nur noch der langsamere wasserseitige Prozess zu betrachten sein, d.h. im Falle des verwendeten Füllkörpers ist ohne Berücksichtigung von Verwirbelungen an Gabelungen oder Krümmungen eine Diffusionsstrecke von maximal etwa 125  $\mu\text{m}$  in der Wasserphase zurückzulegen. Bei einem Diffusionskoeffizienten von  $8,75 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $20^\circ\text{C}$  [57] errechnet sich so ein Stoffdurchgangskoeffizient von  $7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$  und bei einer treibenden Konzentrationsdifferenz von etwa  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  ein Diffusionsmassenstrom von  $1,43 \cdot 10^{-6} \mu\text{g mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Bezogen auf die für das verwendete CM-Modul ermittelte Kontaktfläche von  $7630 \text{ mm}^2$  erhält man mit  $10,9 \text{ ng s}^{-1}$  den minimalen Diffusionsmassenstrom im Modul. Bei der höchsten eingesetzten Wasserflussrate von  $102 \mu\text{L s}^{-1}$  betrug die Verweilzeit im Extraktionsbereich etwa 3 s. Zur Gleichgewichtseinstellung sind jedoch bei dem errechneten Naphthalin-Massenstrom lediglich 2 s nötig. Eine weitestgehende Entfernung des Naphthalins aus der wässrigen Phase sollte dementsprechend kein Problem darstellen, zumal der hier angenommene Radius von 125  $\mu\text{m}$  häufig unterschritten werden dürfte, betrachtet man die unregelmäßige Struktur des Materials (s. Anhang 1).

Der Verzicht auf die die Phasen trennende Membran sowie die Verengung der Flusskanäle mit der damit einhergehenden Austauschflächenvergrößerung führen für den betrachteten Fall zu einer entscheidenden Verbesserung des Extraktionsvermögens. Zusätzlich zur Effektivitätssteigerung erlaubt die Durchführung im porösen Austauschkörper ein gegenüber den Membranmodulen verringertes Phasenvolumen und damit eine weitere Verminderung des zur Extraktion benötigten Probenvolumens. Auch der Bedarf an Spülflüssigkeit sowie der benötigte Zeitaufwand werden positiv beeinflusst. Die Stabilität der Flüsse durch die CM-Zelle war über den gesamten Flussbereich ohne Einschränkungen gegeben.

## 5.2.2 Verwendung des CM-Zellmoduls mit unterschiedlichen hydrophoben Füllkörpern

Beide Varietäten des russischen PTFE-Materials lieferten bei allen getesteten Flussratenverhältnissen eine nahezu vollständige Extraktion bei guter Stabilität der Flüsse. Aber auch mit dem PTFE-Filterblock der Fa. Bohlender wurde die gesamte Naphthalin-Fracht bei allen Wasserflussraten in die Hexanphase überführt. Bei einer geringen Anhebung der Auslasshöhe über das Zellniveau ergaben sich äußerst stabile Flussverhältnisse über den gesamten Flussbereich. Die zum Erhalt der Flüsse notwendige Druckdifferenz war deutlich geringer als bei den Membranmodulen.

Der Vergleich verschiedener PTFE-Materialien als Füll-„körper“ in einem Extraktionsmodul des CM-Typs zeigt den Einfluss der Beschaffenheit des Austauschkörpers. Die untersuchten Materialien umfassten zwei Qualitäten des biporösen St. Petersburger Materials mit unterschiedlicher Makroporengröße, das einheitlich poröse PTFE-Filtermaterial (Fa. Bohlender), ungeordnet in den Zellmittelteil eingefüllte PTFE-Späne unterschiedlicher Füllmenge sowie gefaltete Folienstücke. Auf die bei Variation der Wasserflussrate erhaltenen Ergebnisse wird im Folgenden eingegangen. Eine Zusammenfassung der Werte findet sich in Tabelle A2.01 im Anhang.

Die zur Füllung verwendeten PTFE-Späne umfassten drei Qualitäten. Neben einer kommerziell erhältlichen „PTFE-Wolle“ der Fa. Semadeni (vertrieben zu Dichtungszwecken) kamen durch Abschaben von einem rotierenden Rundstab gewonnene Späne in zwei unterschiedlichen Größen zum Einsatz. Anders als die Dichtungs-Wolle der Fa. Semadeni ringelten sich die Späne aus der Institutswerkstatt wendelförmig auf. Die grobere Variante enthielt mit etwa 8 bis 15 cm Länge die kürzesten und zugleich mit mehr als 0,1 mm die dicksten Späne. Deutlich länger erwiesen sich die feineren Späne mit bis zu 85 cm und einer Dicke von ungefähr 0,1 mm. Die längsten Späne zeigten sich in dem kommerziellen Material mit bis zu über 100 cm Länge. Gleichzeitig erwiesen sich die Semadeni-Späne als besonders dünn ( $< 0,1$  mm). Die Breite der Späne bewegte sich in allen Fällen um 0,5 mm. Die Oberflächen der weißen, flexiblen Späne wirkten glatt, bei den Semadeni-Spänen an einigen Stellen durchscheinend. Erst unter dem Mikroskop wurden Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit deutlich (s. Anhang, Abb. A1.04 bis A1.06). Zwar wiesen alle Späne eine mehr oder minder ausgeprägte schuppige, zerklüftete Struktur auf, allerdings war diese Struktur um so ausgeprägter, je dünner der Span war. So überwogen bei den groberen Spänen haarartige, flache, gewellte Schuppen, tiefere Spalten waren selten anzutreffen. Bei dem feineren Material aus der Institutswerkstatt dagegen hielten sich tiefe Spalten von etwa 40  $\mu\text{m}$  Länge und 2  $\mu\text{m}$  Breite die Waage mit Bereichen flacher Oberflächenwellen oder –schuppen von kaum 2  $\mu\text{m}$  Tiefe. Eine noch stärker ausgeprägte Spaltenstruktur wies das Dichtungsmaterial der Fa. Semadeni auf. Flache, sich überlagernde Schuppen bildeten zwischen sich eine dichte Folge tiefer Spalten über den größten Teil der Spanbreite.

Auch Späne zweier weiterer unpolarer Polymere wurden auf ihren Einsatz als Austauschkörper getestet. Späne aus Polychlorotrifluorethylen als PTFE-ähnlicher Werkstoff und Polyetheretherketon als ebenfalls äußerst inerte Kunststoff wurden wie die PTFE-Späne verwendet.

Das ebenfalls vom rotierenden Werkstück gewonnene KEL-F<sup>®</sup> Spanmaterial glich in Aussehen und Beschaffenheit den aus dem PTFE-Rundstab erhaltenen Spänen. Die Oberfläche der durchschnittlich etwa 20 cm langen Späne wies ebenfalls eine schuppige, wellenartige Struktur auf. Tiefe Spalten waren allerdings selten. Die ganz überwiegend flachen Wellen zogen sich quer zur Spanrichtung über die gesamte Oberfläche (Anhang, Abb. A1.07).

Anders als die übrigen Spanmaterialien wurden die PEEK-Späne vom flachen Werkstück geschabt. Das beige, deutlich sprödere Material ergab kürzere, weniger leicht verformbare Späne mit hoher Bruchneigung (Länge maximal 7 cm, Breite ca. 1,2 mm). Auch die Oberfläche dieser Späne zeigte Klüfte und Schuppen, hier allerdings in unregelmäßiger Anordnung (Anhang, Abb. A1.08).

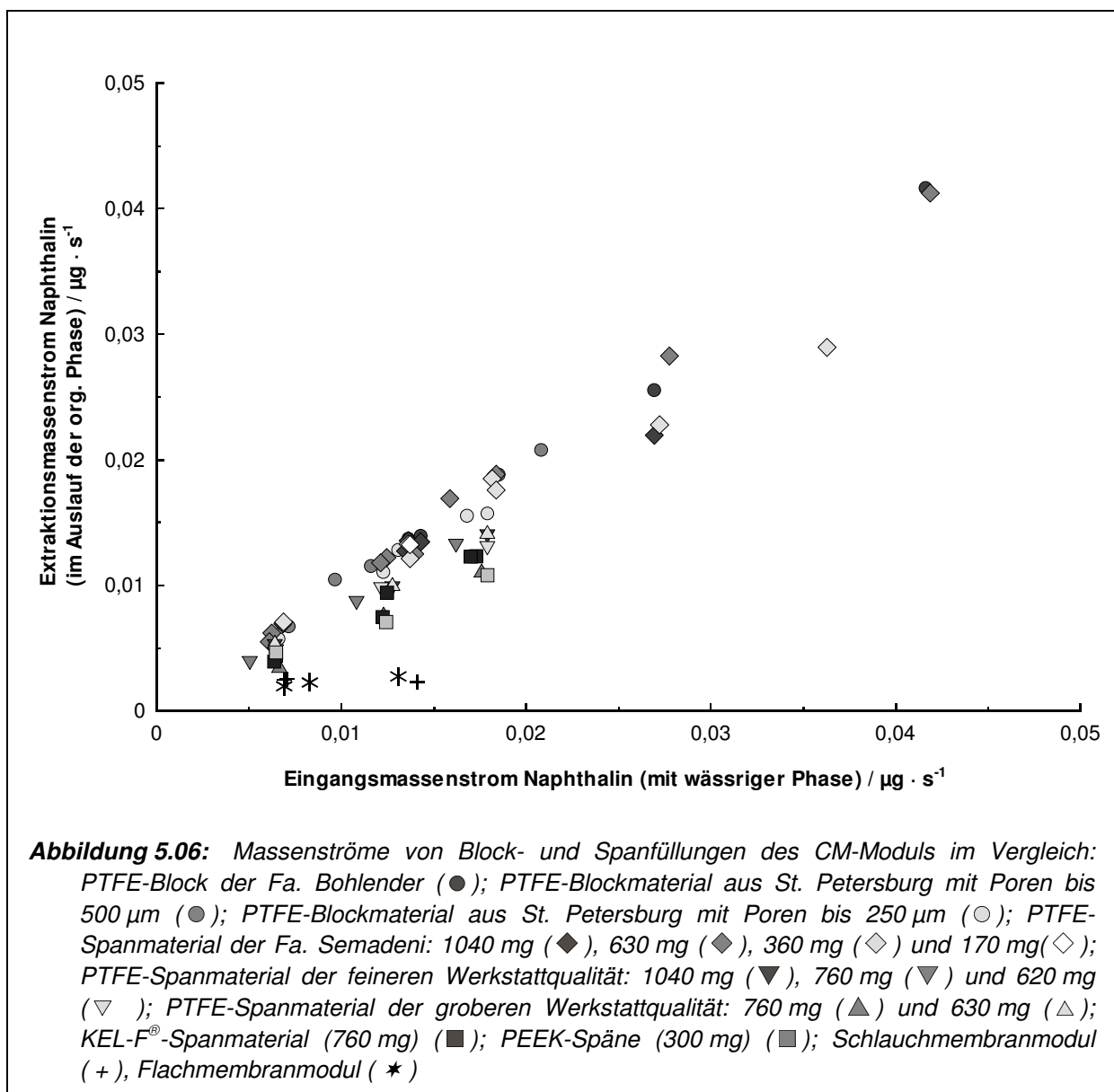
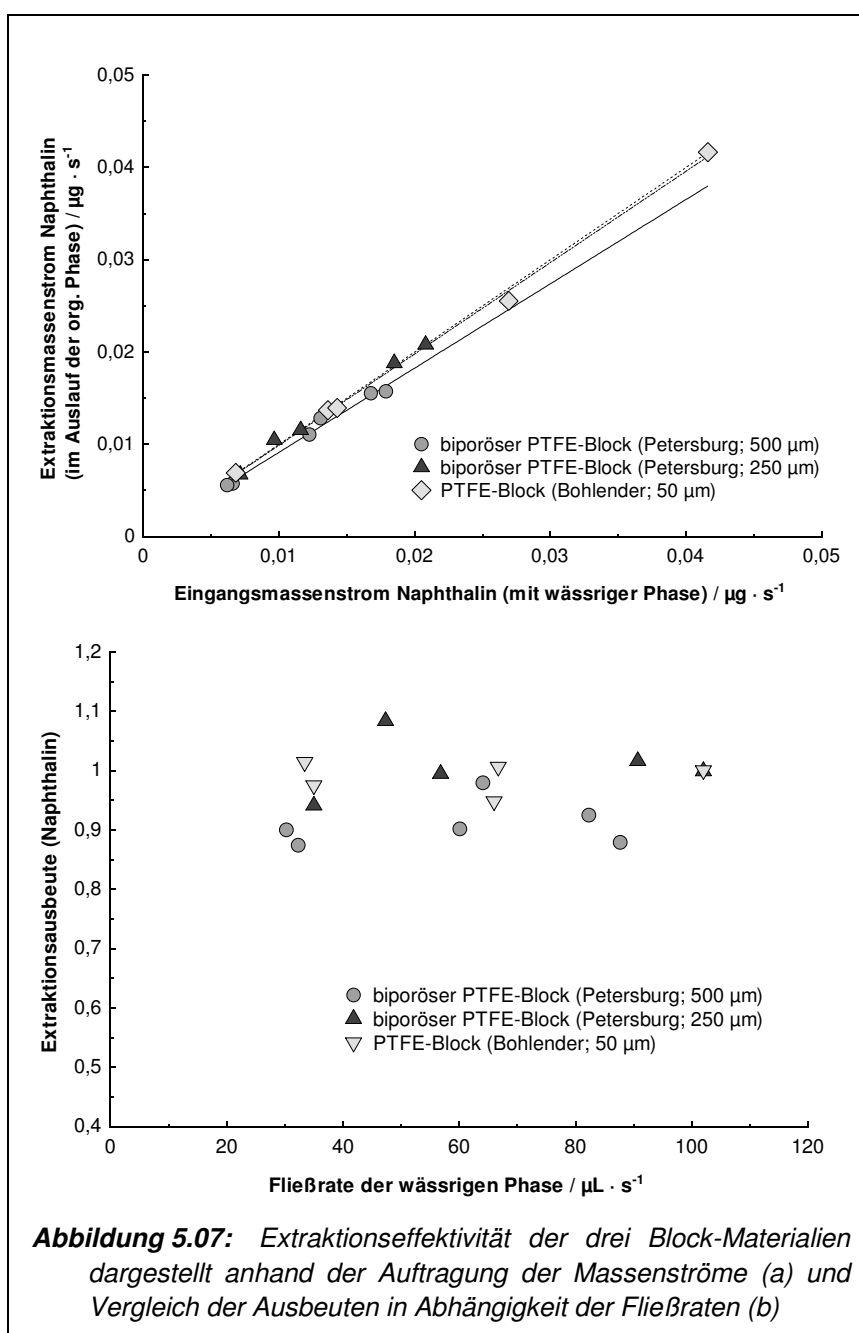


Abbildung 5.06 stellt die mit den verschiedenen Block- und Span-Materialien erhaltenen Massenströme gegenüber.

Neben den erwarteten hohen Effektivitäten und guten Flusstabilitäten bei Einsatz der beiden St. Petersburger PTFE-Qualitäten überraschten zunächst die ebenfalls guten bis sehr guten Ergebnisse der Messungen mit den Spänen und dem kommerziellen Filtermaterial. Für alle Block- und fast alle Spanfüllungen ließen sich durch Erhöhen des Wasserauslasses gegenüber dem Zellniveau auch für Wasserflüsse um  $6,0 \text{ mL min}^{-1}$  stabile Fließverhältnisse erzeugen. Lediglich für eine vergleichsweise lockere Füllung aus nur 170 mg Spanmaterial (Fa. Semadeni) konnte nur bei langsamem Wasserfluss ein Austreten von Hexan mit der wässrigen Phase verhindert werden.

### 5.2.2.1 Vergleich von PTFE-Füllkörpern unterschiedlicher Porengröße

Beim Vergleich der mit den drei porösen Block-Materialien erhaltenen Massenströme (Abb. 5.07) ergeben sich nur geringe Unterschiede. Während das Naphthalin bei Extraktion in den mit den feineren Materialien gefüllten Zellmodulen vollständig extrahiert wird (Fa. Bohlender ca. 99%; St. Petersburger Material mit Poren bis  $250 \mu\text{m}$  annähernd 100%), ergibt sich für das grobere Material (Makroporen von etwa  $500 \mu\text{m}$ ) mit etwa 94% eine etwas geringere Ausbeute. Alle Materialien wiesen über den gesamten betrachteten Flussratenbereich eine sehr gleichmäßige Effektivität auf. Wobei auch hier die größere Schwankungsbreite der mit dem groben Material erhaltenen Werte auffällt.



Ein genauere Vergleich der Ergebnisse der Block-Materialien zeigt zwischen den beiden feiner porösen Austauschkörpern nahezu eine Übereinstimmung. Bei Verwendung des St. Petersburger Materials mit Makroporengrößen bis 500  $\mu\text{m}$  ist dagegen eine etwas geringere Effektivität zu verzeichnen (Abb. 5.07). Eine Abhängigkeit der Ausbeuten von der Flussrate der organischen Phase ist in keinem der drei Fälle festzustellen.

Da lediglich für das St. Petersburger Material mit Makroporen um 250  $\mu\text{m}$  eine genauere Bestimmung der Phasenvolumina vorlag (vergl. [58]), lassen sich die Verweilzeiten im Zellblock nicht explizit vergleichen. Aufgrund der Betrachtung der Massen der Austauschkörper ist jedoch für die beiden St. Petersburger Materialien (beide etwa 800 mg) ein etwa gleiches Freivolumen anzusetzen. Ausgehend von einer etwa ausgeglichenen Phasenverteilung im Block [1] weichen die für das grobere Zellmaterial anzunehmenden Phasenvolumina nicht signifikant von jenen des feineren St. Petersburger Materials ab. Auch für die Verweilzeiten im Austauschraum ist somit von ähnlichen Werten auszugehen. Wie auch für das grobe PTFE-Material konnte für das Filtermaterial der Fa. Bohlender lediglich das gemeinsame Phasenvolumen im Block ermittelt werden. Die Masse des Zellblocks war mit 1220 mg deutlich höher als die der anderen beiden Füllkörper. Bei der Dichte von PTFE von  $2,18 \text{ g cm}^{-3}$  [59] bedeutet dies bezogen auf den Austauschkörper von  $1,2 \text{ cm}^3$ , eine Raumerfüllung von knapp 47%. Somit stehen den beiden fließenden Phasen im Zellmodul gemeinsam etwa 640  $\mu\text{L}$  zur Verfügung, nur etwa 100  $\mu\text{L}$  weniger als bei einer Füllung mit St. Petersburger PTFE-Material.

Laut Herstellerangaben weist der PTFE-Filterblock einheitliche Poren mit etwa 50  $\mu\text{m}$  Durchmesser auf. Dennoch beweist der Einsatz als Austauschkörper in einem Extraktionsmodul des CM-Typs, dass zwei nicht mischbare Phasen sich gleichzeitig in makroskopisch reproduzierbarer Weise durch das Material bewegen können. Beide Phasen verlassen die Zelle nach Regulierung des Auslaufdrucks der wässrigen (polaren) Phase getrennt. Die Extraktionseffizienz liegt auch bei einem Flussratenverhältnis von wässriger zu organischer Phase von 35 : 1 noch bei nahezu 100%. Auch bei diesem Werkstoff muss also die Kontaktfläche ausreichend groß sein.

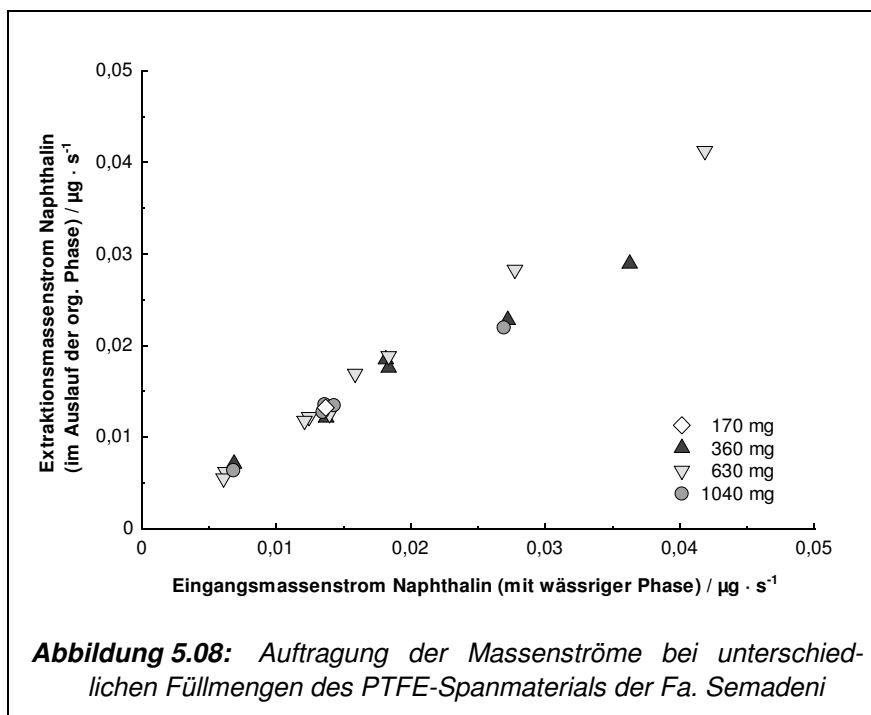
Bei der Betrachtung im Elektronenmikroskop (s. Anhang 1) fällt zunächst die gegenüber den anderen Block-Materialien gleichmäßigere Größenverteilung der Poren auf. Das gesinterte Material ist aus kompakt wirkenden Körnern und Plättchen von etwa 10 bis 50  $\mu\text{m}$  Größe aufgebaut. Während im St. Petersburger Material die Makroporen zumeist ein sehr langgezogenes Profil aufweisen, sind die deutlich kleineren Porenöffnungen des Blocks der Fa. Bohlender zumeist nur wenig breiter als hoch. Die Durchmesser bewegen sich um 40 bis 50  $\mu\text{m}$ . Die Wandungen der Poren sind dicht mit Noppen bedeckt. Zwischen ihnen ergibt sich wie bei den St. Petersburger Materialien ein dichtes Netz aus etwa 3 bis 4  $\mu\text{m}$  breiten Kanälen. An den Kontaktstellen der Sinterkörner ergeben sich aufgrund dieser Noppen kleinere Poren einer Größe von wenigen Mikrometern. Der Fluss eines unpolaren Fluids durch diese Poren erscheint möglich. Wie bei den St. Petersburger Materialien begünstigen die Oberflächenunebenheiten die Ausbildung eines unpolaren Fließfilms entlang den Porenoberflächen. Ein solcher Film zwischen den Noppen könnte das außerordentlich stabile Extraktionsverhalten der mit dem PTFE-Block der Fa. Bohlender gefüllten Zelle erklären.

### 5.2.2.2 PTFE-Spanfüllungen unterschiedlicher Fülldichte

Auch die Betrachtung der mit den Spanmaterialien erzielten Ergebnisse wirft die Frage nach den im Austauschraum vorliegenden Fließverhältnissen auf. Im Falle der losen, ungeordnet den Extraktionsraum ausfüllenden Späne ist die Vorstellung einer klaren Porenverteilung nicht anwendbar. Die ineinander verschlungenen Späne bilden ein schwammartiges Gebilde, durch dessen Zwischenräume eine Flüssigkeit passieren kann. Eine klare Größe ist diesen Durchlässen um so weniger zuzuordnen, da die Späne flexibel auf Druck reagieren und so die Bildung von großen, geradlinigen Flusskanälen für die polare Phase begünstigen könnten. Ein erkennbares Netz aus mikroporösen Verbindungskanälen für den Durchfluss der unpolaren Phase ist nicht vorhanden. Dennoch genügt eine moderate Erhöhung des Druckes am Auslass der wässrigen Phase, dass beide Phasen das Zellmodul auf getrennten Wegen verlassen. Die resultierenden Extraktionsausbeuten belegen für die meisten Füllungen eine hohe Effizienz und eine den Blockmaterialien vergleichbare Reproduzierbarkeit, so dass auf eine wiederholbar gute Phasenverteilung mit großer Kontaktfläche zu schließen ist.

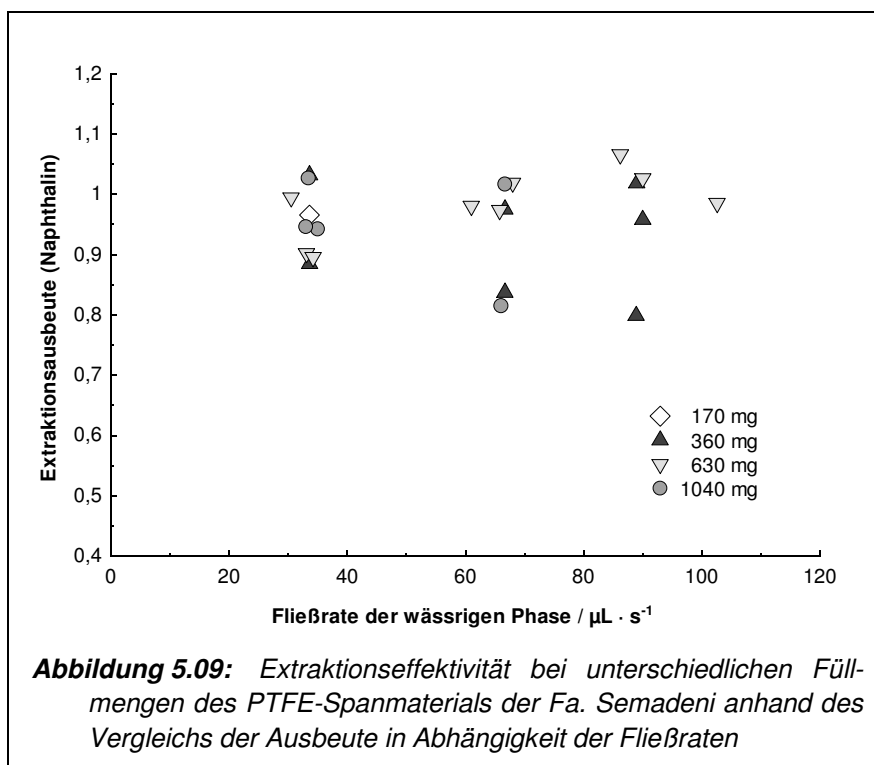
Abbildung 5.08 und 5.09 zeigen die mit den unterschiedlichen Füllmengen (170 mg, 360 mg, 630 mg und 1040 mg) der PTFE-Dichtungswolle der Fa. Semadeni erzielten Ergebnisse.

Die Auslassöffnung der wässrigen Phase wurde für die Durchführung dieser Versuchsreihen um 40 cm über das Zelniveau angehoben und so eine Druckerhöhung um etwa 40 hPa erreicht. Mit allen Füllmengen ließen sich auf diese Weise stabile Volumenströme erhalten. Für die mit 170 mg des Spanmaterials gefüllte Zelle konnte nur bei langsamem Wasserfluss eine Stabilisierung erreicht werden. Bei Wasserflussraten oberhalb  $35 \mu\text{L s}^{-1}$  kam es auch bei weiterer Steigerung des Auslaufdrucks zu Mitreißeffekten von Hexan mit der wässrigen Probenphase. Auch bei der höchsten Fülldichte, 1040 mg des Materials, ergaben sich Einschränkungen hinsichtlich der maximal erreichbaren Volumenströme. Oberhalb von etwa  $70 \mu\text{L s}^{-1}$  Wasserfluss konnte keine stabile Phasentrennung



mehr gewährleistet werden. Es kam entweder zum Austreten von Hexan mit der Wasserphase oder zum Durchbruch des Wassers in die unpolare Phase.

Die Extraktion verlief in den meisten Fällen nahezu vollständig. Die mit den verschiedenen Mengen der Dichtungswolle gefüllte Extraktionszelle wurde mit wässrigen Naphthalin-Lösungen von 200 und 400  $\mu\text{g L}^{-1}$  getestet. Während die Probenkonzentration im Falle der mittleren Füllmenge von 630 mg Spänen keinen Einfluss zeigt, fällt die Ausbeute im Falle von nur 360 mg Spanmaterial bei hohem Massenstrom leicht ab. Es werden nur noch etwa



**Abbildung 5.09:** Extraktionseffektivität bei unterschiedlichen Füllmengen des PTFE-Spanmaterials der Fa. Semadeni anhand des Vergleichs der Ausbeute in Abhängigkeit der Fließraten

80% des Naphthalin-Angebots extrahiert. Da bei gleichen Phasenflussraten bei Einsatz der geringer konzentrierten Lösung keine Effizienzeinbußen auftreten, kann es sich hierbei nicht um einen Geschwindigkeitseffekt handeln. Anscheinend tritt der Transport zur Grenzfläche als geschwindigkeitsbestimmender Schritt hier in den Hintergrund. Möglicherweise muss von einem Sättigungseffekt ausgegangen werden. Die Größe der Phasenkontaktfläche innerhalb des Moduls limitiert die Austauschgeschwindigkeit.

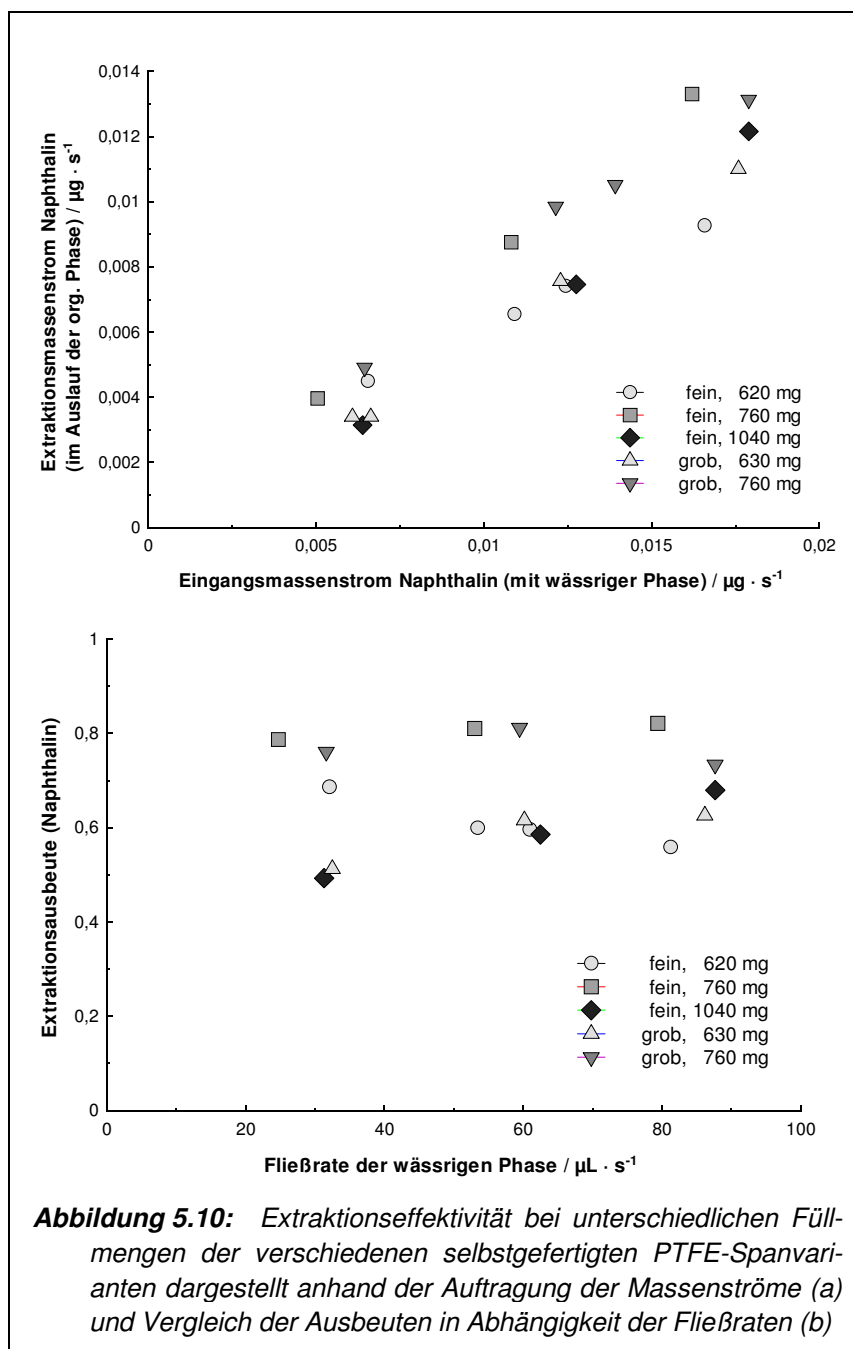
### 5.2.2.3 PTFE-Späne verschiedener Ausführung

Die mit den weiteren PTFE-Spanvarianten erzielten Ergebnisse liegen durchgehend etwas niedriger (s. Abb. 5.10). Von beiden Spanqualitäten wurden Füllungen von je etwa 600 und 750 mg, von den feineren Spänen zusätzlich 1040 mg verwendet.

Hinsichtlich der Stabilität der Flüsse ergaben sich keine Einschränkungen. Mit allen verwendeten Füllungen ließ sich bei um 40 cm erhöhtem Wasserauslass auch bei hohem Wasserfluss eine klare Phasentrennung erreichen. Die Extraktionseffizienz mit den einzelnen Füllungen schwankt etwa zwischen 50 und 80%. Bei Extraktion einer wässrigen Naphthalin-Lösung der Konzentration 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  wurden mit einer Füllmenge von jeweils 760 mg PTFE-Spänen die höchsten Austauschraten erzielt. Für beide Spanqualitäten wurden bei allen Wasserflussraten etwa 80% des Naphthalins extrahiert, ohne dass eine klare Tendenz erkennbar wurde. Die übrigen Füllungen erwiesen sich als weniger effektiv. Mit steigender Wasserflussrate zeigte sich für 620 mg der feineren Späne ein leichter Abfall

der Effektivität. Bei einer Füllung von 1040 mg desselben Materials war dagegen ein Anstieg der Extraktionseffizienz zu beobachten.

Während der Effektivitätsverlust bei steigender Fließgeschwindigkeit der wässrigen Phase sich über die Verringerung der Verweilzeit der Probe im Extraktionsraum und somit der Verkürzung der der Extraktion zur Verfügung stehenden Zeit erklären lässt, unterliegt der beobachtete Anstieg anderen Einflüssen. So kann eine Kanalbildung in dem flexiblen Material nicht ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich bewirkte die Änderung der Druckverhältnisse bei Erhöhen des Wasserflusses eine Verringerung des Grenzdurchmessers der für die polare Phase zugänglichen Durchlässe und damit eine Vergrößerung der Phasengrenzfläche. Die Zunahme der Austauschfläche bewirkt eine Steigerung der Austauschrate, die die Abnahme durch die Verringerung der Verweilzeit überwiegt.



**Abbildung 5.10:** Extraktionseffektivität bei unterschiedlichen Füllmengen der verschiedenen selbstgefertigten PTFE-Spanvarianten dargestellt anhand der Auftragung der Massenströme (a) und Vergleich der Ausbeuten in Abhängigkeit der Fließraten (b)

Die relativ gleichbleibende Effektivität auf einem Niveau deutlich unterhalb des Verteilungsgleichgewichts bei den übrigen Messreihen ist auf die Kombination dieser Einflüsse zurückzuführen.

Eine Abhängigkeit der Extraktionsrate von der Flussrate der organischen Phase konnte bei den vorgegebenen geringen Fließgeschwindigkeiten (etwa 120 bis 400  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) in keinem Fall festgestellt werden.



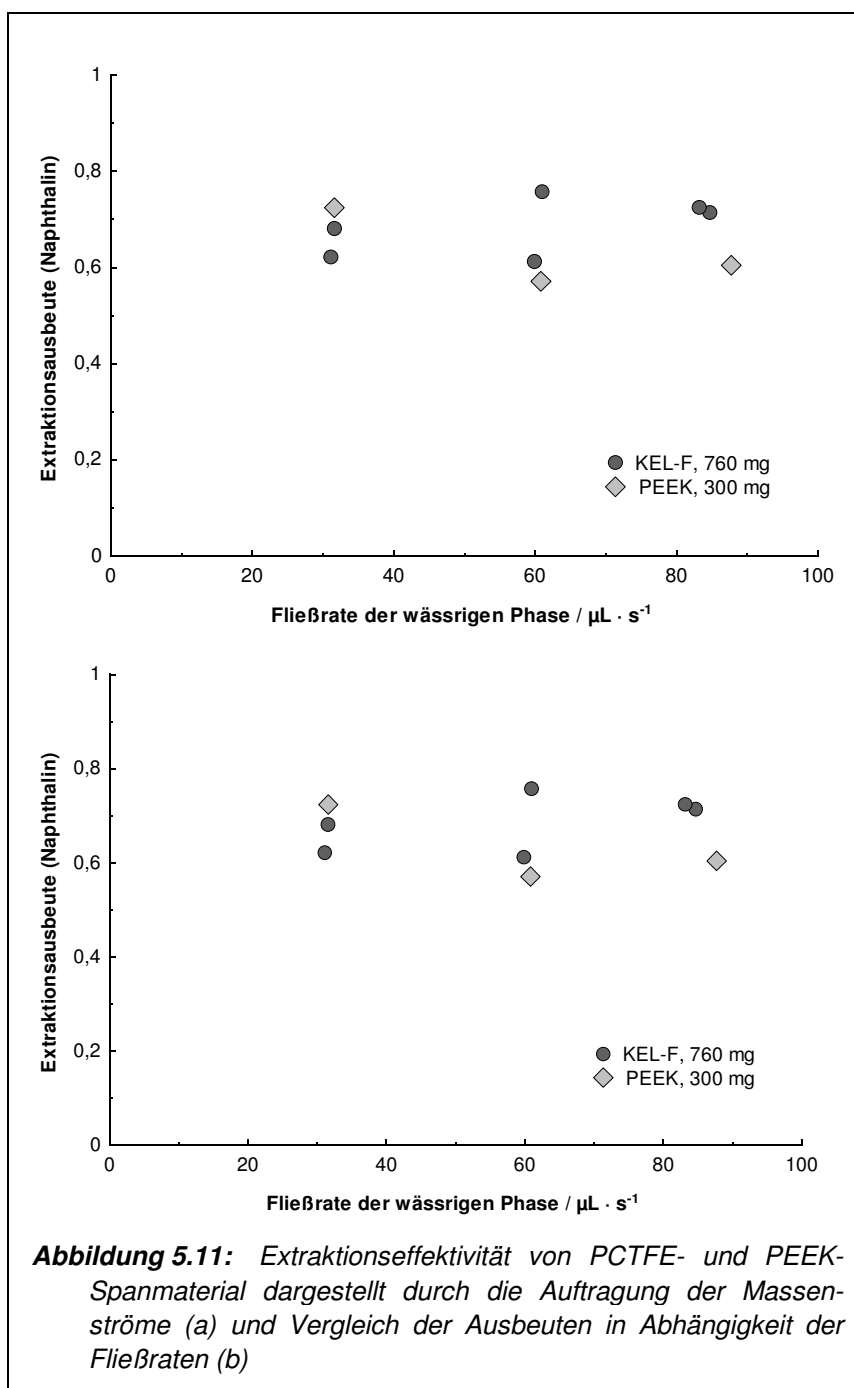
### 5.2.2.4 Spanfüllungen aus PCTFE und PEEK

Von den weiteren Spanmaterialien aus PCTFE (KEL-F<sup>®</sup>) und PEEK wurden jeweils nur eine Füllmenge eingewogen. Die mit 760 mg KEL-F Späne erhaltenen Extraktionsergebnisse sind in Abbildung 5.11 denen einer Füllung von 300 mg PEEK gegenüber gestellt. Anders als bei den dichteren Fluor-Polymeren war der Austauschraum im Mittelbereich des Zellmoduls schon mit 300 mg PEEK relativ stark ausgefüllt. Zudem erschwerte die Sprödigkeit des Materials ein weiteres Verdichten der Füllung.

In beiden Fällen konnten die Flussverhältnisse der Phasen bei allen Fließgeschwindigkeiten stabilisiert werden.

Die Extraktionsraten bei Verwendung einer wässrigen Naphthalin-Lösung der Konzentration von  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  lagen mit 60 - 70% etwas geringer als die vorherigen und

zeigten eine uneinheitliche Tendenz. Bei den PCTFE-Spänen trat eine relativ große Schwankungsbreite der Werte über alle Wasserflussraten auf. Der extrahierte Anteil nahm mit steigendem Wasserfluss minimal zu. Bei der PEEK-Füllung kam es dagegen zum Abfall der Extraktionseffektivität mit steigender Flussrate der wässrigen Phase. Lediglich bei der niedrigsten Wasserflussrate überstieg der extrahierte Anteil 70% des Angebots.



### 5.2.2.5 PTFE-Folienstücke in unregelmäßiger Anordnung

Eine Zellfüllung aus PTFE-Folienstücken (30 Stück, 10 x 2 x 0,5 mm), ungeordnet über den gesamten Extraktionsraum verteilt, wurde zum Vergleich mit den Spanfüllungen zur Extraktion einer Naphthalin-Lösung eingesetzt. Der Auslassdruck der polaren Phase wurde wie zuvor hydrostatisch erhöht.

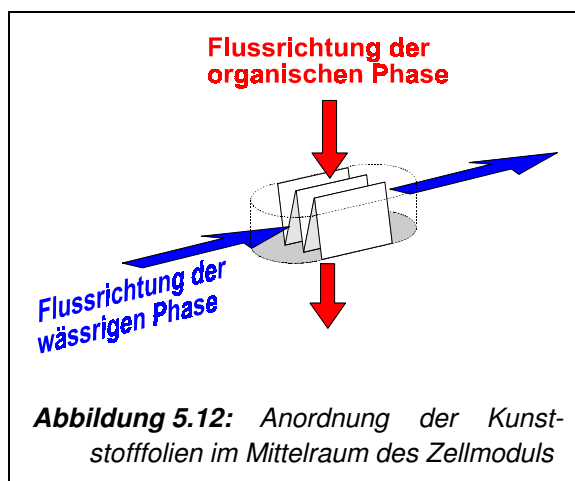
Die wesentlich grobere Füllung erlaubte nur bei langsamem Wasserfluss einen separaten Austritt der Fluidphasen. Bei mehr als  $2 \text{ mL min}^{-1}$  Wasserflussrate konnte ein Austreten von Hexan mit der Wasserphase nicht verhindert werden. Bei diesem langsamen Fluss konnten knapp 15% des Naphthalins extrahiert werden. Die Fließgeschwindigkeit der organischen Phase zeigte auch hier keinen Einfluss auf die Extraktion.

Im Vergleich mit den Spanmaterialien weist die Füllung aus 30 gefalteten Folienstreifen eine wesentlich geringere Oberfläche auf. Zwischen den Streifen ergeben sich vergleichsweise wenige, große, gegabelte und gewundene Flusskanäle. Obwohl sich an den direkten Kontaktstellen zwischen den Folienstreifen auch mikroporöse Kanäle ausbilden können, ist kaum von durchgehenden Verbindungswegen für die unpolare Phase auszugehen. Auch kann es entlang solcher Spalte nur in geringem Maße zu direktem Kontakt zwischen den beiden Fließphasen kommen. Diese minimale Kontaktfläche reicht jedoch nicht aus, auch nur die vergleichsweise geringe Effizienz der Extraktion zu erklären. Die hierzu nötige Dimension der Grenzfläche legt dagegen nahe, von einer zumindest teilweisen Filmbildung der Hexanphase entlang der PTFE-Oberfläche auszugehen. Dieses Bild wird auch durch die mangelnde Stabilität des Hexanflusses gegenüber steigenden Wasserflussraten gestützt, die sich in einer zunehmenden Gefahr des Mitreißens von Hexan äußert. Die Oberflächen der PTFE-Streifen weisen gegenüber den Block- und Spanmaterialien eine relativ glatte Oberfläche auf. Zwar offenbaren die mit dem Elektronenmikroskop erhaltenen Aufnahmen auch auf der Folienoberfläche Unebenheiten und Kratzer (s. Abb. A1.09 bis A1.11, Anhang), ihre Tiefe und Häufigkeit bleiben jedoch relativ gering, so dass ihr stabilisierender Einfluss auf den Hexanfilm unbedeutend bleibt.

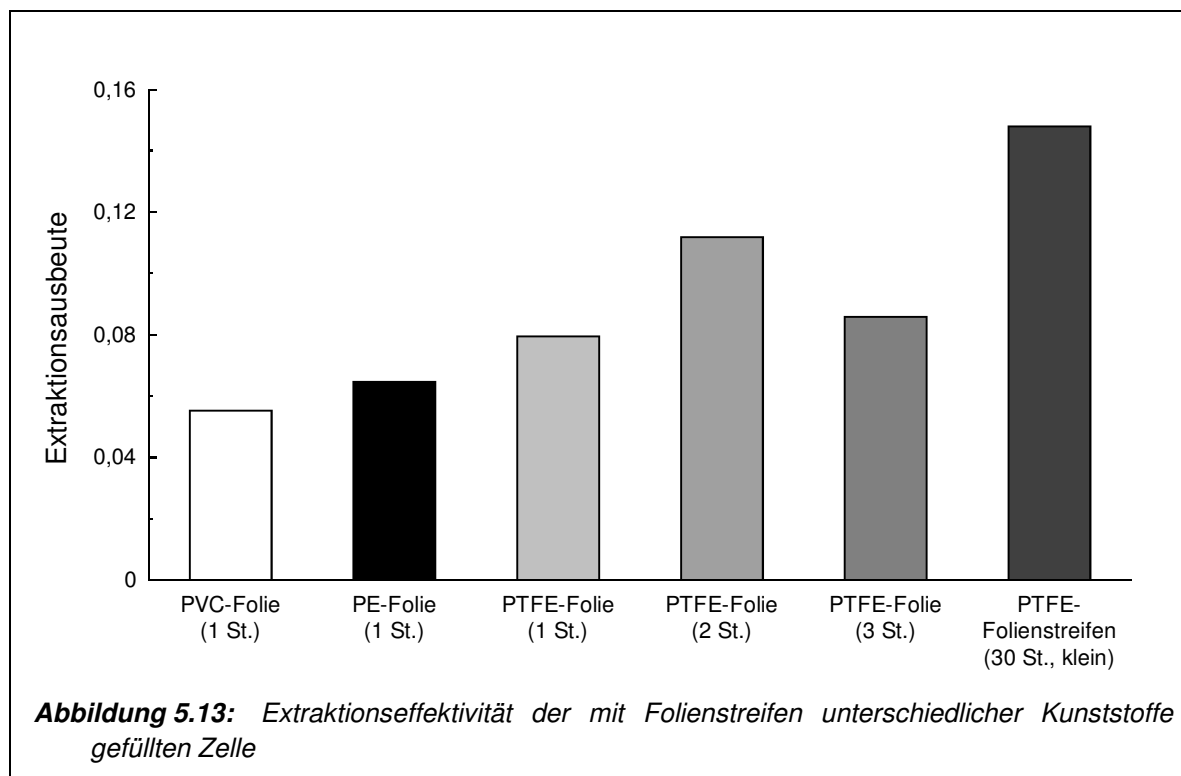
Abzüglich des Volumens der 30 Folienstreifen beträgt der verbleibende Teil des Extraktionsraums des Moduls knapp  $900 \mu\text{L}$ . Das den Fließphasen zur Verfügung stehende Volumen entspricht somit dem im St. Petersburger PTFE-Material. Die Phasenverteilung ist unbestimmt. Das weitgehende Fehlen sehr enger Durchlässe lässt jedoch eine zugunsten der polaren Phase verschobene Aufteilung vermuten. Bei einem Anteil der polaren Phase von 90% des gesamten Freivolumens errechnet sich eine Verweilzeit der wässrigen Phase im Extraktionsbereich von etwa 25 s. Für den Aufenthalt der unpolaren Phase ergibt sich Ähnliches. Die Oberfläche des PTFE-Füllmaterials beträgt etwa  $15 \text{ cm}^2$ . Wird der für einen Hexan-Fließfilm freiliegende Teil dieser Oberfläche entsprechend dem Anteil der Raumerfüllung des Folien-Materials angenommen, erhält man um  $11 \text{ cm}^2$  „Filmfläche“. Die Kontaktfläche zwischen den Phasen sollte demnach in dieser Größenordnung liegen.

### 5.2.2.6 Gefaltete Polymerfolien als Füllkörper

Anders als alle bisherigen Füllmaterialien wurden die gefalteten Folienstücke von PTFE, PE und PVC unter Vorgabe einer Vorzugsrichtung und den Extraktionsraum ungleichmäßig ausfüllend eingesetzt. Wie Abbildung 5.12 verdeutlicht, verkleinerte sich der effektive Austauschraum hierdurch auf den quaderförmigen mittleren Teil. Durch die Faltung wurden der wässrigen Phase klare Flusskanäle vorgegeben. Der unpolaren Phase standen in ihrer Fließrichtung keine Spalte zur Verfügung. Sie konnte allerdings entlang der Folie die mit der mikroporösen Membran versehene Auslassöffnung erreichen.



Die - wenngleich begrenzte - Funktionsfähigkeit dieser Anordnung kann als weitere Bestätigung der Filmbildung der Hexanphase gewertet werden. Wie bei den kleineren Folienstreifen war ein Austritt von Hexan mit der polaren Phase nur bei niedriger Wasserflussrate zu verhindern. Die Extraktionsrate war mit 5 bis 12% gering. Abbildung 5.13 zeigt die mit den Folienfüllungen erhaltenen Extraktionsausbeuten im Vergleich. Zusätzlich zu jeweils einem 5 x 1 cm großen



Folienstreifen (Dicke je nach Material zwischen 0,2 und 0,5 mm) wurden PTFE-Füllungen aus zwei bzw. drei dieser Streifen verwendet.

Die mit fest angeordneten Folienstücken durchgeführten Messungen ergaben durchgehend Extraktionsausbeuten, die noch unter der mit ungeordneten, kleinen Folienstreifen erreichten lagen.

Der Vergleich der bei gleichen Flussraten mit Füllungen aus Stücken der gleichen PTFE-Folie gewonnenen Daten zeigt für das definiert angeordnete Material eine mit 8% fast halbierte Effektivität gegenüber der mit den ungeordneten Folienstücken ausgestatteten Zelle.

Diese Verringerung ist vor allem auf die Verkleinerung des Extraktionsraums zurückzuführen. Die Verweilzeit der wässrigen Probenphase im effektiven, mit flussstabilisierendem Füllkörper versehenen Raum verkürzt sich auf etwa 15 bis 16 s. Wie zuvor wurde hierbei von einem Phasenanteil der polaren Phase am Freiraum im Extraktionsbereich von 80 – 90% ausgegangen, da Raumerfüllung und das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Füllmaterials - bezogen auf den effektiven Extraktionsraum - den Werten der mit ungeordnetem Folienmaterial gefüllten Zelle entsprechen. Die beobachtete Verringerung entspricht etwa der Verkürzung der der Extraktion zur Verfügung stehenden Zeit.

Der diffusive Stofftransport zur Phasengrenzfläche ist bei den mehr als 1 mm breiten Flusskanälen bzw. -spalten der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Anders als bei den, die Diffusionswege verkürzenden, engen Kapillarwegen der Blockmaterialien, kann das Naphthalin die Phasengrenze innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit nicht vollständig erreichen. Die Änderung der Oberflächen- und damit der Grenzflächengröße hat keinen Einfluss.

Eine klare Abstufung der erreichbaren Effektivitäten ergibt sich zwischen den mit je einem gleich großen Streifen der unterschiedlichen Kunststoffe gefüllten Zelle. Bei gleichen Flussraten nahm die Effektivität der Extraktion von PVC über PE zu PTFE zu. Die Reihenfolge steigender Extraktionsausbeute entspricht der Folge abnehmender Oberflächenenergien der verwendeten Polymere (Tab. 5.03).

**Tabelle 5.03:** Mit Folienfüllungen ermittelte Extraktionsausbeuten und Oberflächendaten der verwendeten Polymere

Material		PVC	HD-PE	PTFE
freie Oberflächenenergie	[mN m <sup>-1</sup> ]	39,5*	31,0*	18,5*
Adhäsionsarbeit Hexan/PTFE Kontakt in Wasser	[mN m <sup>-1</sup> ]	84,6	96,8	101,3
Randwinkel der Benetzung von Hexan auf PTFE in Wasser <sup>#</sup>	[°]	49,0	26,5	11,0
Extraktionseffektivität	[%]	5,5	6,5	7,9

\* [60];

+ Berechnungen nach Dupre und Wu [43,47];

# Berechnung nach Young [47]

Eine niedrige Oberflächenenergie begünstigt die Benetzung der Polymeroberfläche durch das unpolare Hexan. Für alle Materialien belegen die Benetzungsrandwinkel eine positive Benetzung durch das Hexan. Während für PVC mit einem Grenzwinkel von 49° von einer guten Benetzbarkeit der Oberfläche gesprochen werden kann, ist für PTFE mit einem Grenzwinkel von nur 11° von einer nahezu vollständigen Benetzung auszugehen. Die Flüssigkeit spreitet. Auch die mit abnehmender Oberflächenenergie zunehmende Adhäsion zwischen Polymer und Hexanphase belegt die Stabilisierung einer Filmphase. Die erhaltenen Extraktionswerte spiegeln diese Stabilisierung wider. Die erhöhte Haftung der Hexanphase an der Polymeroberfläche lässt eine Filmbildung auch an strömungstechnisch ungünstigeren Stellen zu. Die Filmfläche und damit die Grenzfläche zwischen den Fluidphasen nimmt zu und die Austauschrate steigt an.

Obwohl auch die Oberflächenrauigkeit das Benetzungsverhalten beeinflusst, wurde die Beschaffenheit der Oberflächen der Folien nicht weiter berücksichtigt. Da alle verwendeten Materialien Unebenheiten im Mikrometermaßstab auswiesen, sollte ein Hexan-Benetzungsfilm bei allen in ähnlicher Weise begünstigt werden.

Mit Füllungen aus ein bis drei in beschriebener Weise in den Extraktionsraum eingefügten PTFE-Folienstücken wurde der Einfluss der Packungsdichte verglichen. Es ergab sich zunächst ein Anstieg der Effektivität bei Zusatz eines zweiten, 5 cm langen und gefalteten Folienstreifens. Bei Ergänzung des Füllmaterials um einen dritten Streifen jedoch fiel die Extraktionseffektivität wieder ab.

Der Vergleich der Raumverteilung im Zellmittelteil ergibt für den quaderförmigen effektiven Austauschraum einen Festkörperanteil von 25% für einen Streifen, 50% für zwei und 75% für den mit drei Streifen gefüllten Raum. Bei jeweils fünffacher Faltung (vgl. Abb. 5.12) errechnen sich für die der Wasserphase zur Verfügung stehenden Spalten die in Tabelle 5.04 aufgeführten mittleren Breiten. Die Verweilzeiten im mit steigendem Füllvolumen abnehmenden Phasenvolumen sind ebenfalls aufgeführt.

**Tabelle 5.04:** Effektivitäts- und Verweilzeitentwicklung bei Erhöhen der Füllkörperdichte

<b>Füllmenge an PTFE-Streifen (je 5 x 1 cm)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Füllvolumen [mL]	0,2	0,4	0,6
Freivolumen (beide Phasen) [mL]	0,6*	0,4*	0,2*
mittlere Spaltbreite (Flussweg der wässrigen Phase) [mm]	1,50*	0,44*	0,14*
Füllkörperoberfläche [cm <sup>2</sup> ]	10,5	21	31,5
Verweilzeit der wässrigen Phase [s]	15*	10*	5*
Extraktionsausbeute [%]	7,9	11,2	8,6

\* bezogen auf den quaderförmigen, mittleren Teil des Austauschraums (effektiven Extraktionsraum, V = 0,8 cm<sup>3</sup>)

Bei vollständiger Filmbildung von Hexan auf der PTFE-Oberfläche vergrößert sich die Phasenkontaktfläche mit wachsender Füllmenge. Die Effektivität der Extraktion steigt an. Da aufgrund der dichteren Packung der Folien jedoch die Fließbereiche der wässrigen Phase eingeschränkt werden, kann dieser Effekt nur teilweise in eine Erhöhung der Ausbeute umgesetzt werden. Der tatsächliche Kontaktflächenzuwachs ist geringer als der der PTFE-Oberfläche. Zusätzlich kommt es durch die Verringerung des Freivolumens zu einer Verkürzung der Verweildauer im effektiven Extraktionsbereich. Die Verkürzung der Extraktionsdauer bewirkt einen Abfall der Effektivität.

Durch den Einfluss von Grenzflächenzunahme und Verkürzung der Verweildauer kommt es zur Ausbildung eines Effektivitätsmaximums im Bereich um 50% Raumauffüllung. Die genaue Lage dieses Optimums ist mit den vorliegenden Daten nicht zu bestimmen.

### 5.2.2.7 Füllkörper mit polarem Oberflächencharakter

Von den polaren Zellfüllungen zeigte sich lediglich bei der gepressten Zellulose ein stabilisierbares Fließverhalten. Bei sehr geringen Wasserflussraten konnte ein Austreten von Hexan mit der polaren Phase durch Druckerhöhung am Wasserauslass verhindert werden. Die Extraktionsausbeute lag bei 16%.

Längs der dichten Faserbündel können sich bei sehr geringen Wasserflüssen offensichtlich Hexan-Flusswege ausbilden. Trotz der für die Hexan-Phase optimalen Ausrichtung des Füllmaterials ist die Wechselwirkung mit der Cellulose jedoch so gering, dass es schon bei geringen Wasserflussraten zum Mitreißen von Hexan kommt. Die geringe Effektivität belegt zudem, dass die sich ausbildende Austauschfläche gering bleibt. Das Hexan spreitet nicht auf der Faseroberfläche, es kommt nicht zur Ausbildung eines Benetzungsfilms.

Bei den mit Glaskugeln bzw. Glaswolle gefüllten Modulen konnte kein Hexanfluss durch den Ausgang der organischen Phase erreicht werden. Auch durch eine Ausgangsdruckerhöhung der wässrigen Phase konnte kein Hexanfluss erzwungen werden. Letztlich kam es eher zum Durchdrücken von Wasser durch die mikroporöse Membran als zur Stabilisierung einer Hexanflussphase. Eine Ausbildung einer stabilen Zweiphasenströmung ist ohne ein hydrophobes Füll- und Verbindungsmaterial nicht möglich.

## 5.3 Ergebnisse

Beim Vergleich der Extraktionseffizienz für zwei nicht mischbare Fließphasen zeigt sich eine merkliche Überlegenheit des Verfahrens nach der Chromatomembran-Methode gegenüber der Extraktion mit den Membranmodulen. Während sich für die Membranmodule enge Begrenzungen hinsichtlich der erreichbaren Extraktions-Effektivitäten sowie der möglichen, die Anreicherungsrate limitierenden Flussratenverhältnisse ergaben, erwies sich die Extraktionszelle des CM-Bautyps als deutlich effizienter. Trotz des direkten Kontaktes beider Phasen im Zellmodul ist eine unabhängige

Flussregulierung beider Phasen in viel weiteren Grenzen möglich als bei den Membranmodulen. Die viel größere spezifische Phasengrenzfläche der CM-Zelle erlaubt auch noch bei Fließraten, bei denen die Stabilität der Flüsse im Membranmodul nicht mehr gegeben ist, eine vollständige Extraktion.

Das Prinzip der Chromatomembran-Zelle, eines mit hydrophobem, porösem Material gefüllten Mischraums mit vier separaten Ein- und Auslassöffnungen, von denen zwei durch eine mikroporöse Membran für die polare Phase unpassierbar gemacht wurden, erwies sich als äußerst flexibel. Entgegen der ursprünglichen Annahme der Notwendigkeit eines biporösen Füllstoffs konnten auch für Materialien ohne Porenstruktur stabile Fließbedingungen gefunden werden. Dem hydrophoben Charakter der Füllkörperoberfläche kam hierbei eine entscheidende Bedeutung zu.

Eine beliebige Extraktion wird von der Größe der Austauschfläche sowie dem An- und Abtransport des Extraktionsguts zur bzw. von der Phasengrenzfläche bestimmt. Im vorliegenden Fall einer Fließ-Extraktion beeinflusst zusätzlich die Verweilzeit im Austauschraum die Effizienz der Extraktion.

Für eine schnelle und damit effektive Extraktion in einem Modul gegebener Größe ergeben sich im einzelnen folgende Abhängigkeiten:

- Der Stoffaustausch erfolgt flächenproportional, mit wachsender Phasengrenzfläche steigt somit die Austauschrate.
- Der An- und Abtransport des Extraktionsguts zur bzw. von der Grenzfläche erfolgt durch konvektiven und diffusiven Stofftransport. Je schmaler die Bereiche des sehr viel langsameren diffusiven Stofftransports sind, desto höher ist die Austauschrate.
- Bei fließenden Systemen ist der Austausch auf die Verweilzeit der Phasen im Extraktionsraum beschränkt. Mit Verringerung der Verweilzeit sinkt auch die Austauschrate.

Abbildung 5.14 veranschaulicht diese Zusammenhänge.

Jede Änderung der Art oder Menge des Füllmaterials im Extraktionsraum, seiner Anordnung und Beschaffenheit wirken in unterschiedlicher Weise auf diese Einflussgrößen. So bewirkt eine Steigerung der Füllmenge an gleichartigem Spanmaterial eine Verringerung des Phasenvolumens und damit eine Verkürzung der Verweildauer im System. Die Effizienz wird negativ beeinflusst. Gleichzeitig kommt es jedoch zur Vergrößerung der Phasenkontaktfläche und zur Verringerung der Diffusionsstrecke, so dass dem Effektivitätsabfall durch die verkürzte Extraktion zwei effektivitätssteigernde Faktoren gegenüber stehen.

Erst bei sehr hoher Verdichtung des Füllmaterials ist keine weitere Zunahme der Phasenkontaktfläche mehr festzustellen, die Wege durch das hydrophobe Material werden für die polare Flüssigkeit zu schmal und der zum Durchdrücken nötige Eingangsdruck führt zum Durchtreten der Wasserphase durch die mikroporöse Membran. Die Fluidströme brechen zusammen.





Der Einfluss von Oberflächenenergie und –struktur wird besonders bei den Folien-Füllungen sichtbar. Im Gegensatz zu allen übrigen Füllkörpern weisen die Folien von PTFE, PE und PVC nur eine relativ geringe Rauigkeit auf. Die Unebenheiten auf der breiten, geraden Folienfront bilden nur ein flaches und grobmaschiges Netz an Führungskanälen aus, so dass für die Haftung des Hexanfilms der Energiegewinn des Kontakts zwischen Hexan und Polymer auf einer relativ geringen Fläche ausreichen muss.

Ein Einfluss des diffusiven Abtransports des extrahierten Naphthalins von der Phasengrenzfläche in die Hexanphase konnte in keinem Fall bemerkt werden. Die Dicke des Hexanfilms wurde an keiner Stelle explizit ermittelt, es liegt jedoch nahe, hierfür die Dimension der Rauigkeitshöhe der Oberfläche anzusetzen. Damit ist die maximale Diffusionsstrecke auf Seiten der organischen Phase in jedem Fall deutlich geringer als seitens der wässrigen Phase. Ein Einfluss des diffusiven Transports des Extraktionsguts ist hiernach erst dann zu erwarten, wenn die Verweilzeit der unpolaren Phase im Austauschraum sehr kurz gegenüber der der polaren Phase wird, zumal auch die Geschwindigkeit des diffusiven Stofftransports im zumeist niedriger viskosen organischen Medium höher ist als in der Wasserphase. Geschwindigkeitsbestimmend wäre damit generell der wasserseitige Transport.

**Tabelle 5.05:** Entwicklung der Einflussgrößen auf den Extraktionsprozess im Zellmodul bei ansteigendem Wert des aufgeführten Faktors

Veränderlicher Parameter	Kontaktfläche	Diffusionsweg	Verweilzeit	Stabilität
Füllvolumen				kein Einfluss
Phasenvolumen*	kein Einfluss			kein Einfluss
Oberflächenenergie		kein Einfluss	kein Einfluss	
Fließgeschwindigkeit*	kein Einfluss	kein Einfluss		
Spanstärke (-dicke)			kein Einfluss	
Porendurchmesser*			kein Einfluss	
Oberflächenrauigkeit		kein Einfluss	kein Einfluss	

\* bezogen auf die polare Phase

Die Zusammenstellung in Tabelle 5.05 verdeutlicht die Problematik der Optimierung des Extraktionsprozesses. Nahezu jede Änderung des Füllkörpers beeinflusst mehrere effektivitätsbestimmende Größen gleichzeitig. Die resultierende Effektivitätsänderung ist nicht ohne weiteres vorherzusagen.

Generell ließ sich eine effektive Extraktion überall dort verwirklichen, wo enge Flusskanäle für die polare Phase kurze Diffusionsstrecken und eine große Phasenkontaktfläche ermöglichten. Erst

wenn die Porendurchmesser zu gering werden, um der polaren Phase den Durchgang zu gewähren ohne die Wandfläche zu benetzen, bricht die Zellextraktion zusammen. Der Grenzdurchmesser ist von der Zusammensetzung der Flussphasen ebenso abhängig wie von ihren Drücken sowie von der Oberflächenenergie und den Abmessungen der Strukturen an den Porenwänden.

Für die Naphthalin-Extraktion aus einer wässrigen in eine Hexanphase erwiesen sich PTFE-Materialien hoher Porosität wie auch Spanfüllungen aus PTFE in relativ weiter Variationsbreite als brauchbar. Engere Makroporen wirkten sich positiv auf die Effektivität und die Stabilität der Fluidströmungen aus. Ein Grenzdurchmesser konnte nicht bestimmt werden.

### **5.3.1 Gasförmige Fluidphasen**

Bei Verwendung eines Gases als unpolare Fließphase müssen prinzipiell die gleichen Faktoren berücksichtigt werden. Unterschiede resultieren allerdings aus der geringeren Dichte der Phase. Anders als bei Flüssigkeiten spielen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in der Gasphase keine Rolle. Grenzflächenspannungen und Adhäsionswirkung werden allein von polarer Phase und Polymeroberfläche bestimmt. Die Ausbildung einer Gas-Filmphase entlang einer glatten Polymeroberfläche ist daher nicht zu erwarten. Erst wenn Oberflächenunebenheiten die Benetzung mit der polaren Phase behindern, kann eine Gasphase durch die verbleibenden Freiräume geleitet werden. Aufgrund seiner geringen Viskosität genügen dem Gas allerdings sehr schmale Flusswege.