

Chemische Technik / Verfahrenstechnik

Thomas Melin · Robert Rautenbach

Membranverfahren

Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung

3., aktualisierte und erweiterte Auflage

Mit 322 Abbildungen und 76 Tabellen



Springer

Professor Dr. Thomas Melin

RWTH Aachen
Institut für Verfahrenstechnik
Turmstraße 46
52056 Aachen
Germany
melin@ivt.rwth-aachen.de

Professor Dr. Robert Rautenbach †

Ursprünglich erschienen unter: Rautenbach, R.: Membranverfahren

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.

ISBN 3-540-00071-2 Springer Berlin Heidelberg New York
ISBN 978-3-540-34327-1 Springer Berlin Heidelberg New York

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Springer ist ein Unternehmen von Springer Science+Business Media
springer.de

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Buch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften. Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Satz: Digitale Vorlage des Autors
Herstellung: L^AT_EX Jelonek, Schmidt & Vöckler GbR, Leipzig
Einbandgestaltung: WMXDesign, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier 68/3100/YL – 5 4 3 2 1 0

Vorwort

In den vergangenen Jahren konnten sich *Membranverfahren* in der Wasserversorgung wie auch in der Chemie-, Umwelt- und Medizintechnik im Vergleich zu konventionellen Verfahrensstrategien mehr und mehr durchsetzen. Unersetzlich ist deren Einsatz zur Reinigung von Blut und fast konkurrenzlos zur Konzentrierung von Eiweißen, Zubereitung von Getränken, Luftzerlegung in kleineren Anlagen oder zur Meerwasserentsalzung.

Das schnelle Wachstum dieser Technologie ist gleichermaßen Ursache wie auch Folge einer stetigen Entwicklung von Membranmaterialien, Modulkonfigurationen, Anlagenkonzepten und Betriebsweisen. Darüber hinaus sind naturwissenschaftliche, ingenieurwissenschaftliche und wirtschaftswissenschaftliche Aspekte für die Auslegung von Membranprozessen ausschlaggebend.

Auch diese überarbeitete Version des Buches „Membranverfahren“ versucht dem Anspruch der ersten Auflage von Robert Rautenbach gerecht zu werden, gleichermaßen Lehrbuch und Nachschlagewerk zu sein. Neben den Grundlagen zur Modul- und Anlagenauslegung wird ein Überblick über den Stand der Technik wie auch das Entwicklungspotential der unterschiedlichsten Membranverfahren gegeben.

Im Zuge der Fertigstellung der *dritten Auflage* wurden die einzelnen Buchkapitel auf den aktuellen Stand gebracht und gegebenenfalls um einige Passagen erweitert. Das Kapitel „Moduloptimierung“ wurde in die Kapitel „Stoffaustausch an Membranen“ und „Modulkonstruktionen“ eingearbeitet. Darüber hinaus wurde ein zusätzliches Kapitel zum Thema „Membranreaktoren“ verfasst, welches einen Einblick in die Einsatzmöglichkeiten von Membranprozessen in der Reaktionstechnik liefert. Anwendungsbeispiele aus der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung sind zudem in das Kapitel „Ultrafiltration und Mikrofiltration“ aufgenommen worden.

Auch die dritte Auflage dieses Buches möchte ich Prof. Rautenbach widmen, ohne dessen Vorarbeit das Buch in der vorliegenden Form nicht existieren würde.

Im Dezember 2006

Thomas Melin

Danksagung

An der Fertigstellung der dritten Auflage des Buches waren zahlreiche Mitglieder der Membrangruppe des Institutes für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen beteiligt. Daher möchte ich mich an dieser Stelle bei folgenden Mitarbeitern recht herzlich bedanken:

Marc Ajhar (Gaspermeation)
Steffen Bütehorn (Ultrafiltration und Mikrofiltration)
Clemens Fritzmann (Umkehrosmose)
Matthias Gloede (Elektrodialyse)
Jens Hoppe (Membrankontaktoren)
Chen Ning Koh (Modulkonstruktionen)
Florian Krull (Membranwerkstoffe)
Sven Lyko (Anlagenentwurf und Modulanordnung)
Carsten Matthias (Stofftransport in Membranen)
Farhad Salehi (Nanofiltration)
Michael Schleger (Modulkonstruktionen; Pervaporation und Dampfpermeation)
Thomas Westermann (Membranreaktoren)
Thomas Wintgens (Stoffaustausch an Membranen)
Süleyman Yüce (Kosten).

Darüber hinaus gilt mein Dank Klaus Voßenkaul für die Durchsicht des Kapitels „Modulkonstruktionen“, Walter Dautzenberg und Christoph Brepols für deren Beiträge zur Fertigstellung des Unterkapitels „Anwendungsbeispiele aus der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung“, Thomas Harlacher für die Formatierung der überarbeiteten Buchkapitel und ganz besonders Steffen Bütehorn für die Gesamtedaktion.

Inhaltsverzeichnis

1 Membranprozesse - Triebkräfte und Transportwiderstände.....	1
1.1 Einleitung: Membranen, Module, Membranverfahren	1
1.2 Grundbegriffe – Selektivität, Fluss, Rückhalt.....	4
1.3 Triebkräfte und Widerstände	7
1.4 Universelle Triebkraft: Differenz des chemischen Potenzials	8
1.5 Transportwiderstände an der Membran	14
1.6 Zusammenfassung	16
Formelzeichen und Indizierung	17
 2 Membranen – Strukturen, Werkstoffe und Herstellung.....	 19
2.1 Einleitung.....	19
2.2 Klassifizierung von Membranen.....	20
2.3 Organische Membranen.....	22
2.3.1 Membranmaterialien und deren Wahl	22
2.3.2 Struktureigenschaften von Polymeren	24
2.3.3 Betrachtung der Vorgänge in Membranen auf molekularer Ebene – Vorhersage der Permeabilität dichter Membranen	33
2.3.4 Organische asymmetrische Membranen.....	36
2.3.5 Organische symmetrische Membranen	47
2.4 Anorganische Membranen	47
2.4.1 Historische Entwicklung der anorganischen Membranen	48
2.4.2 Symmetrische poröse anorganische Träger	49
2.4.3 Asymmetrische poröse anorganische Membranen	50
2.4.4 Zeolithmembranen - Aktive Schicht aus Zeolith-Kristallen	56
2.4.5 Heterogene Membranen aus Kombination anorganischer und organischer Werkstoffe	59
2.4.6 Porenfreie anorganische Membranen	60
2.5 Flüssige Membranen, Membranen mit Carrier	63
2.6 Erleichterter Stofftransport durch Membranen	65
Literatur	66

3 Modellierung des Stofftransportes in Membranen	71
3.1 Einleitung.....	71
3.2 Porenmodell für Filtrationsanwendungen.....	75
3.3 Lösungs-Diffusions-Modell für porenfreie Membranen.....	78
3.3.1 Sorption.....	83
3.3.2 Diffusion	84
3.3.3 Berechnungsbeispiele.....	87
3.4 Modelle für den Gas- und Dampftransport in porösen Materialien	96
3.4.1 Stofftransport in Makro- und Mesoporen.....	97
3.4.2 Stofftransport in Mikroporen.....	103
3.5 Transport in Membranen mit Oberflächenladungen	106
3.6 Zusammenfassung	107
3.7 Berechnungsbeispiele	108
Formelzeichen und Indizierung	112
Literatur	114
 4 Stoffaustausch an Membranen.....	117
4.1 Triebkraftmindernde Effekte	117
4.1.1 Lokale Transportwiderstände	117
4.1.2 Feedseitige Konzentrationspolarisation.....	118
4.1.3 Transportwiderstand der porösen Stützschiicht.....	126
4.1.4 Axiale Rückvermischung	131
4.1.5 Vorgehensweise zur Berechnung der örtlichen Membranleistung... 134	
4.2 Einfluss der Einbaurichtung asymmetrischer Membranen	138
4.3 Maßnahmen zur Verbesserung des Stoffübergangs an der Membran.....	142
4.3.1 Erzeugung von Mehrphasenströmungen	142
4.3.2 Feed-Spacer in Membranmodulen	145
Formelzeichen und Indizierung	147
Literatur	150
 5 Modulkonstruktionen	151
5.1 Einleitung.....	151
5.2 Strömungsführung im Modul.....	152
5.3 Anforderungen an Modulkonstruktionen.....	155
5.4 Module mit Schlauchmembranen	157
5.4.1 Rohrmodul	157
5.4.2 Hohlfaser-/ Kapillarmodul	162
5.5 Module mit Flachmembranen.....	167
5.5.1 Plattenmodul	167
5.5.2 Kissenmodul.....	170
5.5.3 Wickelmodul.....	173
5.6 Getauchte Module für die Wasseraufbereitung	175
5.7 Moduloptimierung	184
5.7.1 Konstruktive Maßnahmen zur Optimierung des Stoffaustausches... 184	
5.7.2 Kostenoptimierung	188
5.8 Zusammenfassung	200

Formelzeichen und Indizierung	201
Literatur	202
6 Anlagenentwurf und Modulanordnung.....	205
6.1 Einleitung.....	205
6.2 Parallel- und Reihenschaltung	206
6.3 Modulanordnung innerhalb einer Stufe	207
6.4 Mehrstufige Anlagenverschaltung.....	211
6.4.1 Gaspermeation.....	214
6.4.2 Umkehrosmose	218
6.5 Anlagenauslegung – Näherungsrechnungen.....	219
6.5.1 Integration der differentiellen Bilanzen mit Vereinfachungen	219
6.5.2 Abschätzung mittels integraler Bilanzen.....	223
Formelzeichen und Indizierung	225
Literatur	226
7 Kosten.....	227
7.1 Investitionskosten - Methoden zur Kostenschätzung.....	227
7.1.1 Faktormethode nach H.J. Lang.....	227
7.1.2 Ermittlung der Kosten für die Hauptaggregate.....	229
7.1.3 Verbesserte Faktormethode nach Miller.....	230
7.1.4 Kapazitätsmethode	231
7.2 Laufende Kosten – Wirtschaftlichkeit	234
7.2.1 Fixe Betriebskosten	235
7.2.2 Variable Betriebskosten	238
7.3 Spezifische Kosten.....	239
7.3.1 Meerwasserentsalzung mittels Umkehrosmose zur Kesselspeisewassererzeugung	239
Formelzeichen und Indizierung	243
Literatur	243
8 Umkehrosmose.....	245
8.1 Einleitung.....	245
8.2 Membranbeständigkeit.....	247
8.2.1 Hydrolyse	247
8.2.2 Beständigkeit gegen freies Chlor.....	249
8.2.3 Empfindlichkeit von Membranen gegenüber Sauerstoff und Ozon	249
8.2.4 Beständigkeit gegen Lösungsmittel.....	251
8.3 Osmotischer Druck	252
8.4 Viskositätseinfluss	253
8.5 Membranverblockung infolge von Kristallisation (Scaling).....	255
8.6 Membranverblockung infolge Verschmutzungen (Fouling).....	259
8.7 Membranflächen-, Leistungs- und spezifischer Energiebedarf.....	263
8.8 Beispiele für den Einsatz der Umkehrosmose	266
8.8.1 Beispiel: Rückgewinnung von ϵ -Caprolactam (ϵ -Cap.)	267
8.8.2 Beispiel: Reinigung von Deponiesickerwasser	270

8.9 Aufgabe: Auslegung einer Meerwasserentsalzungsanlage	275
8.9.1 Kostentwicklung der Trinkwassergewinnung aus Meerwasser	279
8.10 Zusammenfassung	280
Formelzeichen und Indizierung	282
Literatur	283
9 Nanofiltration	285
9.1 Abgrenzung zur Umkehrosmose und Ultrafiltration	285
9.2 Kommerzielle NF-Membranen, Einsatzgebiete	287
9.3 Berechnung des Trennverhaltens von NF-Membranen	290
9.4 Donnan-Effekt	290
9.5 Druck- und konzentrationsabhängiger Rückhalt	294
9.5.1 Druckabhängigkeit	296
9.5.2 Konzentrationsabhängigkeit	299
9.6 Vergleich von NF und RO	300
9.7 Zusammenfassung	305
Formelzeichen und Indizierung	306
Literatur	307
10 Ultrafiltration und Mikrofiltration	309
10.1 Verfahrensbeschreibung	309
10.2 Membranen in der Ultra- und Mikrofiltration	311
10.2.1 Mikrofiltrationsmembranen	312
10.2.2 Ultrafiltrationsmembranen	313
10.3 Prozessführung und Modulsysteme	315
10.3.1 Dead-End-Betrieb	315
10.3.2 Cross-Flow-Betrieb	319
10.3.3 Getauchte Membranen	322
10.4 Modellierung des Stofftransportes bei der Ultra- und Mikrofiltration ..	323
10.4.1 Diffusionsmodelle	327
10.4.2 Hydrodynamische Modelle	333
10.5 Membranfouling	336
10.5.1 Foulants	338
10.5.2 Foulingmechanismen und -phänomene für poröse Membranen	339
10.5.3 Einfluss der Membraneigenschaften auf das Foulingverhalten	342
10.6 Chemische Reinigung	344
10.7 Anwendungen in der Abwasserbehandlung und Wasseraufbereitung ...	348
10.7.1 Einsatzkonzepte	349
10.7.2 Anwendungsbeispiele aus der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung	354
10.8 Berechnungsbeispiel	358
Formelzeichen und Indizierung	363
Literatur	366

11 Elektrodialyse	369
11.1 Verfahrensbeschreibung	369
11.2 Ionenaustauschermembranen: Prinzip, Eigenschaften und Herstellung	371
11.2.1 Prinzip	371
11.2.2 Eigenschaften	372
11.2.3 Herstellung von Ionenaustauschermembranen	375
11.3 Aufbau und Betriebsweisen von Elektrodialyseanlagen	377
11.3.1 Aufbau	377
11.3.2 Betriebsweisen der Elektrodialyse	379
11.4 Auslegung von ED-Anlagen	383
11.4.1 Ermittlung der erforderlichen Membranfläche	383
11.4.2 Grenzstromdichte	387
11.5 Kosten und Anwendung des Verfahrens	393
11.6 Verfahrensvarianten	396
11.6.1 Donnan-Dialyse	396
11.6.2 Kombination der Elektrodialyse mit Ionenaustausch	397
11.6.3 Elektrodialyse mit bipolaren Membranen	399
11.6.4 Weitere Anwendungsvarianten	401
11.7 Berechnungsbeispiel: Auslegung einer Brackwasserelektrodialyse	402
11.7.1 Aufgabenstellung	402
11.7.2 Lösung	404
Formelzeichen und Indizierung	409
Literatur	411
 12 Pervaporation / Dampfpermeation	 415
12.1 Verfahrensbeschreibung	415
12.2 Membranen und Module	417
12.2.1 Hydrophile Membranen	417
12.2.2 Hydrophobe Membranen	418
12.2.3 Module	419
12.3 Diskussion der leistungsbestimmenden Parameter	420
12.3.1 Leistungsminderung durch Polarisierungseffekte	424
12.4 Verfahrensauslegung	425
12.5 Anwendungsbeispiele	429
12.5.1 Leistungsvergleich anorganischer Membranmaterialien	430
12.5.2 Hybridprozess Pervaporation/Destillation	433
12.6 Zusammenfassung und Ausblick	442
Formelzeichen und Indizierung	443
Literatur	445
 13 Gaspermeation	 447
13.1 Einleitung	447
13.2 Trennmechanismen von GP-Membranen	448
13.2.1 Stofftransport in porösen Membranen	449
13.2.2 Stofftransport in mikroporösen Membranen	450
13.2.3 Stofftransport in dichten Membranen	450

13.3 Membranwerkstoffe.....	451
13.3.1 Polymerwerkstoffe	452
13.3.2 Anorganische Werkstoffe	461
13.4 Modulkonstruktionen.....	469
13.4.1 Hohlfasermodule / Kapillarmodule.....	469
13.4.2 Wickelmodule	471
13.4.3 Kissenmodule.....	472
13.5 Lokale Trenncharakteristik	472
13.5.1 Trennung von Binärgemischen	472
13.5.2 Mehrkomponentengemische	476
13.5.3 Joule-Thomson-Effekt.....	477
13.6 Modul- und Anlagenauslegung.....	482
13.6.1 Kennfelder.....	482
13.6.2 Mittelwertrechnung	483
13.7 Anwendungsbeispiele	484
13.7.1 Stickstoffanreicherung	489
13.7.2 Lösemittelrückgewinnung aus Abluft	495
13.8 Berechnungsbeispiele	500
Formelzeichen und Indizierung	502
Literatur	504
14 Membrankontaktoren.....	507
14.1 Einleitung.....	507
14.2 Verfahrensprinzip	507
14.2.1 Abgrenzung von anderen Membranprozessen	508
14.2.2 Vergleich mit klassischen Kontaktapparaten	509
14.3 Membranen.....	511
14.4 Modulkonstruktionen.....	511
14.5 Auslegung von Membrankontaktoren.....	513
14.5.1 Auslegungsheuristiken	513
14.5.2 Auslegungsgleichungen	514
14.5.3 Stofftransportvorgänge in Membrankontaktoren	515
14.5.4 Korrelationen für Transportkoeffizienten.....	518
14.5.5 Druckverlust und transmembraner Druck	520
14.5.6 Auslegungsbeispiel.....	522
14.6 Anwendungen.....	526
14.6.1 Pertraktion.....	527
14.6.2 Diffusionsdialyse.....	528
14.6.3 Membrandestillation.....	530
14.6.4 Kommerzielle Anwendungen.....	534
14.7 Zusammenfassung und Ausblick.....	537
Anhang A: Herleitung der allgemeinen Transportgleichung	538
Anhang B: Beschreibung des Stoffdurchgangs	541
Formelzeichen und Indizierung	544
Literatur	546

15 Membranreaktoren	549
15.1 Einleitung.....	549
15.2 Extraktorprinzip	550
15.2.1 Selektive Produktentfernung	550
15.2.2 Pervaporationsmembranreaktoren	553
15.2.3 Katalysatorrückhalt	555
15.3 Distributorprinzip.....	556
15.3.1 Partielle Oxidationsreaktionen	557
15.3.2 Kopplung von Reaktionen	558
15.4 Kontaktorprinzip.....	559
15.4.1 Mehrphasenkontaktor	560
15.4.2 Unselektiver Grenzflächenkontaktor	561
15.4.3 Erzwungene Durchströmung	562
15.4.4 Flüssige Membranen	562
15.5 Membranbioreaktoren.....	563
15.5.1 Selektive Produktentfernung	563
15.5.2 Rückhalt von Biokatalysator	564
15.5.3 Selektive Substratzugabe.....	565
15.5.4 Mehrphasenkontaktor	566
15.5.5 Membranbioreaktoren in der Wasseraufbereitung	566
15.6 Zusammenfassung	569
Formelzeichen und Indizierung	569
Literatur	570
 Sachverzeichnis.....	 573

1 Membranprozesse - Triebkräfte und Transportwiderstände

1.1 Einleitung: Membranen, Module, Membranverfahren

Unter Membranen versteht man flächige, teildurchlässige Gebilde, also Strukturen, die für zumindest eine Komponente eines sie berührenden Fluids - einer Flüssigkeit oder eines Gases - permeabel, für andere hingegen undurchlässig sind (Abb. 1.1).

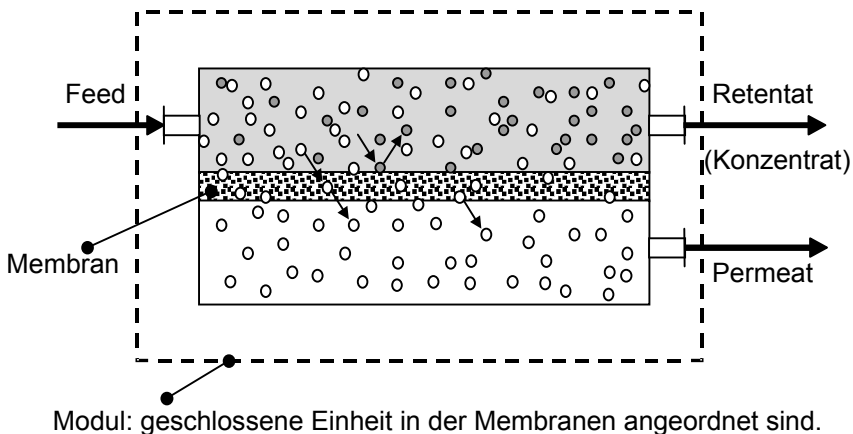


Abb. 1.1. Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranverfahren

Die Existenz von Leben in der uns bekannten Form wäre ohne Membranen nicht denkbar. Die meisten pflanzlichen, tierischen und menschlichen Zellen sind von Zellwänden, also von Membranen, umgeben. Diese gewähren nicht nur Schutz vor äußeren Einwirkungen; je nach Zellfunktion lassen sie auch die zum Stoffwechsel erforderlichen Stoffe passieren und halten andere zurück. Beispiele für natürliche Membranen sind die Haut, die für Sauerstoff permeabel ist, die Darmwand, die Nährstoffe aufnimmt und die Nierenzellen, die Salze und Giftstoffe ausscheiden. Der Transport durch Zellmembranen kann äußerst selektiv erfolgen. So genannte

Ionenkanäle können zum Beispiel Natrium- und Kalium-Ionen transportieren und den Transport aller anderen Metall-Ionen sperren.

Ebenso wie natürliche Membranen je nach Funktion unterschiedlich aufgebaut sind, hat sich auch bei den synthetischen Membranen mit der Vielfalt der Trennaufgaben eine Vielfalt von Membranwerkstoffen, Membranstrukturen, Anordnungen und Betriebsweisen entwickelt. Kontinuierlich durchströmte Membrananordnungen („Module“, Abb. 1.1) besitzen stets mindestens einen Eingang für das zu trennende Fluid („Feed“) und zwei Ausgänge für die durchgelassenen („Permeat“) und die zurückgehaltenen Komponenten („Retentat“ oder „Konzentrat“). Der Begriff Modul wird gewählt, weil technische Membrananlagen meist aus einer größeren Anzahl von mit Rohrleitungen verbundenen, identischen Bausteinen modular aufgebaut sind. Es sind sehr verschiedene Modultypen üblich, Plattenmodule mit parallel angeordneten Membranen, Wickelmodule, in denen die Membranen, durch Abstandshalter getrennt, spiralförmig aufgerollt sind, Rohrmodule und Hohlfasermodule, in denen häufig Tausende dünner Hohlfasern parallel durchströmt werden.

Die verwendeten Membranen werden einerseits nach Größe oder Molmasse der größten noch durchgelassenen Komponenten, andererseits nach dem Trennprinzip und nach dem Aggregatzustand der sie berührenden Fluide charakterisiert (Abb. 1.2). Je nachdem, ob die Membran mikroskopisch zu erkennende Poren aufweist oder nicht, spricht man von „porösen“ oder „dichten“ Membranen.

Zur Abtrennung suspendierter Partikel und Tropfen werden poröse Membranen eingesetzt, je nach Porengröße unterscheidet man *Mikro- und Ultrafiltration* (MF, UF). Ausreichend feinporige UF-Membranen sind auch zur Abtrennung von gelösten Makromolekülen, etwa von Eiweißen aus Molke, geeignet. Die dichten Membranen der *Nanofiltration* (NF) halten Moleküle mit Molmassen über 300 Gramm pro Mol zurück und erlauben wegen der elektrostatischen Wechselwirkung von Ionen mit dem Polymermaterial die Trennung einwertiger von mehrwertigen Ionen.

Triebkraft	Trennmechanismus	Aggreg.-zustand	permeierende Partikel- / Molekülgröße		
Druckdifferenz (Diff. d. Chem. Potentials)	Siebmechanism. (Deckschichtfiltration)	flüssig / flüssig	Mikrofiltration		
			Ultrafiltration		
			Nanofiltration		
	Sorption + Diffusion		Umkehrosmose		
Partialdruckdifferenz	Sorption + Diffusion + Flüchtigkeit	flüssig/Gas	Pervaporation		
		Gas/Gas	Dampfpermeation		
		Gas/Gas	Gaspermeation		
Konzentrations- (Aktivitäts-) Differenz	Sorption + Diffusion	flüssig / flüssig	Dialyse		
			Diffusionsdialyse		
El. Potentialdifferenz	Elektrophoretische Mobilität	flüssig / flüssig	Elektrodialyse		
			Bipolare Elektrodialyse		

1 nm

0,1 µm

10 µm

Abb. 1.2. Systematik der Membrantrennverfahren

Die *Umkehrosmose* (RO, vom englischen „reverse osmosis“) ist zum fast vollständigen Rückhalt aller gelösten Stoffe aus Wasser geeignet. Sie wird im Mittelmeerraum großtechnisch zur Trinkwassergewinnung aus Meerwasser eingesetzt. Wie bei der NF werden dichte Membranen verwendet und wie bei allen bisher genannten Verfahren stellt der transmembrane Druck die Triebkraft der Trennung dar.

Im Gegensatz dazu erfolgt bei der *Dialyse* der Stofftransport aufgrund des Konzentrationsgefälles eines gelösten Stoffes. Zur Abtrennung von Ionen aus Lösungen benutzt man die *Elektrodialyse* (ED), bei der Stapel aus abwechselnd für Anionen und Kationen durchlässigen Membranen Verwendung finden. Triebkraft ist ein äußeres elektrisches Feld. Bipolare ED-Membranen ermöglichen sogar die Spaltung von Wasser; aus Salzen lassen sich die entsprechenden Säuren und Laugen gewinnen, was das Verfahren für Recyclingzwecke attraktiv macht.

Im Gegensatz zu den bisher genannten Verfahren, bei denen sich auf beiden Seiten der Membran eine flüssige Phase befindet, findet hinter der (dichten) Membran der *Pervaporation* (PV) eine Verdampfung statt. Das Permeat ist dampfförmig. Die Pervaporation ist daher wie die Destillation zur Abtrennung flüchtiger Stoffe geeignet, liefert aber wegen der für unterschiedliche Stoffe unterschiedlichen Durchlässigkeit der Membran ein anderes Trennergebnis. Dies ermöglicht in vielen Fällen die Trennung von Azeotropen, also Stoffgemischen, die sich durch einfache Destillation nicht separieren lassen.

Die *Gaspermeation* (GP) ist zur Trennung gasförmiger Komponenten geeignet, der Transport erfolgt aufgrund der Partialdruckdifferenz. Handelt es sich bei den die Membran durchdringenden Gasen um Stoffe, die bei Umgebungstemperatur und -druck flüssig oder fest sind, so spricht man von *Dampfpermeation* (VP, vom englischen „vapor permeation“).

Neben diesen im klassischen Sinne als Membranverfahren bezeichneten Trennoperationen, in denen jeweils die Membran eine die Stofftrennung bewirkende Eigenschaft besitzt, finden neuerdings poröse Membranen als Mittel zur Kontaktierung zweier Phasen Verwendung. Diese *Membran-Kontaktoren* sind Apparate zur Durchführung der Grundoperationen Destillation, Absorption, Strippung oder Extraktion. Meist sind sie als Hohlfaseranordnungen ausgeführt, weisen extrem große Phasengrenzflächen pro Volumen auf und werden überwiegend da eingesetzt, wo die klassischen Trennoperationen versagen, etwa bei ungünstigem Phasenverhältnis, unzureichenden Dichteunterschieden oder Neigung zum Schäumen.

Werden in einem solchen Membran-Kontaktor die Poren der Membran mit einer Flüssigkeit (Flüssigmembran) gefüllt, die in den auf beiden Seiten befindlichen Flüssigkeiten unlöslich ist, dann spricht man von *Pertraktion*. Die Pertraktion erlaubt den Stoffaustausch zwischen zwei mischbaren Flüssigkeiten und kann zum Beispiel zur Extraktion und Aufkonzentrierung von Schwermetallen aus Abwässern in einem geeigneten wässrigen Extraktionsmittel eingesetzt werden.

1.2 Grundbegriffe – Selektivität, Fluss, Rückhalt

Bevor nun auf Grundlagen, Einzelverfahren und Anwendungen eingegangen wird, scheint es zweckmäßig, den Zusammenhang zwischen einem Gesamtprozess und dem Geschehen am Membranelement anhand von Abb. 1.3 zu verdeutlichen. Hieran lassen sich nicht nur wichtige Begriffe zwanglos erläutern, sondern auch alle wesentlichen Fragestellungen ablesen, die im Laufe einer Prozessentwicklung experimentell und rechnerisch zu bearbeiten sind.

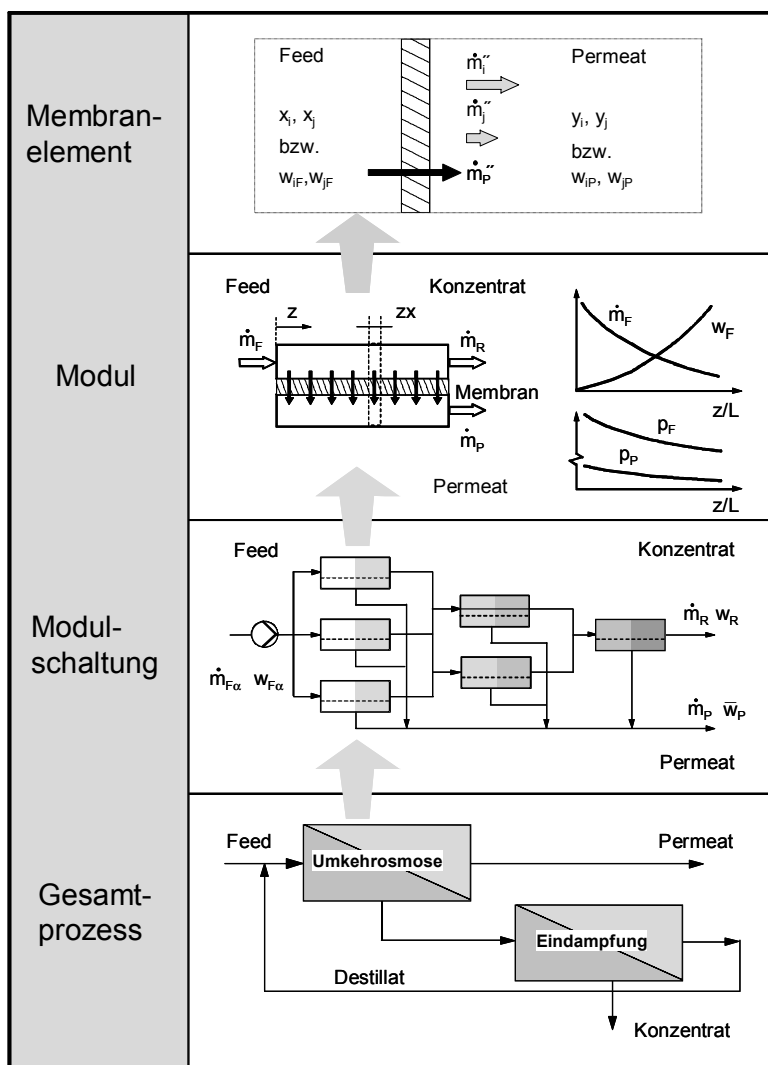


Abb. 1.3. Betrachtungsebenen einer Membranprozessentwicklung

Kern aller Membranverfahren ist selbstverständlich die *Membran* mit den örtlich an und in ihr stattfindenden Transportvorgängen. Beim *Modul* sind zusätzlich die sich längs der Verfahrensstrecke ändernden Feldgrößen, wie z.B. die Konzentration, zu berücksichtigen. In der *Membrananlage* kommt die Verschaltung der Module hinzu und beim *Gesamtprozess* schließlich muss über optimale Übergabekonzentrationen zwischen Membrananlage und den anderen Trennstufen nachgedacht werden.

Für die Wirtschaftlichkeit eines jeden Membranprozesses sind zwei Eigenschaften von zentraler Bedeutung:

- die Selektivität der Membran, d.h. ihre Fähigkeit, zwischen den Komponenten einer Mischung zu unterscheiden, z.B. zwischen Alkohol und Wasser oder Salz-Ionen und Wasser, und
- die Leistungsfähigkeit der Membran, d.h. der zu erzielende Permeatfluss unter bestimmten Betriebsbedingungen.

Dabei wird die Leistungsfähigkeit bewusst an zweiter Stelle aufgeführt, weil eine geringere Leistung relativ leicht durch ein Mehr an Membranfläche ausgeglichen werden kann, eine geringere Selektivität aber zu mehrstufigen Prozessen führt, die in aller Regel gegenüber meist vorhandenen Alternativverfahren nicht konkurrenzfähig sind. Das gewünschte Produkt kann je nach Selektivität der Membran und Trennaufgabe sowohl als Retentat als auch als Permeat anfallen.

Sowohl Fluss als auch Selektivität sind lokale Größen, die sich in der Regel in der technischen Apparatur (Modul) entlang der Membran deutlich ändern. Abbildung 1.3 zeigt schematisch das Prinzip der Membrantrennung für das meist eingesetzte 3-End-Modul. Hier wird ein Feedstrom in zwei Ströme unterschiedlicher Zusammensetzung gespalten, in das Retentat sowie das Permeat. Wie aus der Darstellung zu erkennen ist, steigt im Feed die Konzentration der schlechter permeierenden (d.h. der zurückgehaltenen) Komponente entlang des Moduls an. Dies hat zur Folge, dass die Konzentration an schlechter permeierender Komponente im Permeat ebenfalls ansteigt.

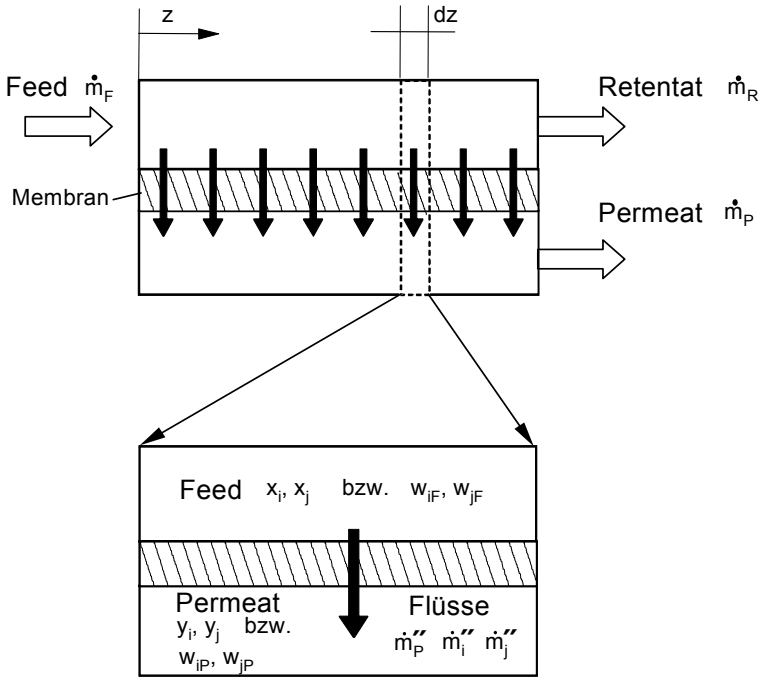
Der Fluss ist der auf die Fläche bezogene Stoffstrom, hat also die Dimension Masse / (Fläche x Zeit). Zu unterscheiden ist hier noch zwischen Gesamtfluss $\dot{m}_{ges}''$ und Partialfluss $\dot{m}_i''$, wobei selbstverständlich $\dot{m}_{ges}'' = \sum \dot{m}_i''$ gilt.

Die Selektivität S_{ij} ist, wie in der Trenntechnik üblich, über die Zusammensetzung des "Produktes" und der "Ausgangsmischung" definiert, bei einer binären Mischung also z.B. über Molanteile:

$$S_{ij} \Big|_x = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} = \frac{y_i / 1 - y_i}{x_i / 1 - x_i} \quad (1.1)$$

oder über Massenanteile:

$$S_{ij} \Big|_w = \frac{w_{iP} / w_{jP}}{w_{iF} / w_{jF}} = \frac{w_{iP} / 1 - w_{iP}}{w_{iF} / 1 - w_{iF}} \quad (1.2)$$



Definitionen:

Fluss:

$$\dot{m}_{tot}'' = \dot{m}_i'' + \dot{m}_j''$$

Selektivität:

$$S_{ij} \Big|_x = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad S_{ij} \Big|_w = \frac{w_{iP}/w_{jP}}{w_{iF}/w_{jF}}$$

oder für binäre
Mischungen:

$$S_{ij} \Big|_x = \frac{y_i/(1-y_i)}{x_i/(1-x_i)} \quad S_{ij} \Big|_w = \frac{w_{iP}/(1-w_{iP})}{w_{iF}/(1-w_{iF})}$$

Rückhaltevermögen:

$$R_i = \frac{w_{iF} - w_{iP}}{w_{iF}} = 1 - \frac{w_{iP}}{w_{iF}}$$

Abb. 1.4. Definition der wichtigsten Größen zur Membrancharakterisierung

Dabei sind die unter Verwendung der unterschiedlichen Konzentrationsmaße erhaltenen Ergebnisse zwar ineinander überführbar, aber nicht gleich.

Zu erwähnen ist, dass sich neben der Selektivität S_{ij} auch noch ein anderes Maß für die Trennschärfe von Membranen eingebürgert hat, das so genannte Rückhaltevermögen (auch: "Rückhalt") für eine Schlüsselkomponente i :

$$R_i = \frac{w_{iF} - w_{iP}}{w_{iF}} = 1 - \frac{w_{iP}}{w_{iF}}. \quad (1.3)$$

Auch hier kann jedes Konzentrationsmaß zur Definition herangezogen werden, wobei die Zahlenwerte auch von der Wahl des Konzentrationsmaßes abhängen. Noch wichtiger ist aber die Angabe, ob die angegebenen Konzentrationen als lokale oder integrale Größen zu verstehen sind und bei welchen Werten der Aufkonzentrierung sie gelten sollen. Es wurde schon bemerkt, dass die lokale Permeatkonzentration der zurückgehaltenen Komponente mit der Konzentrierung des Feed zunehmen muss, dass demnach eine integrale Betrachtung von Gl. (1.3) immer einen mit zunehmender Aufkonzentrierung abnehmenden Wert für den Rückhalt liefert. Die lokalen und integralen Werte der Qualitätsparameter Selektivität und Rückhalt unterscheiden sich z.T. sehr deutlich, und zwar auch dann, wenn sich die lokale Selektivität entlang der Membran nicht ändert.

1.3 Triebkräfte und Widerstände

Nach der Klärung der Grundbegriffe ist es nun an der Zeit, über die Prinzipien der Trennung mit Membranen etwas eingehender nachzudenken. Ausgangspunkt soll ein einfacher Transportansatz sein, also etwa:

$$\text{Fluss} = \text{Triebkraft} / \text{Widerstand} \quad (1.4)$$

Der Reziprokwert des Membranwiderstandes entspricht nach der hier angewendeten Definition der so genannten Permeabilität¹ der Membran. Gleichung (1.4) soll nun nicht nur für ein Gemisch, sondern auch für dessen einzelne Komponenten gelten. Der Prozess bevorzugt genau dann eine Komponente i gegenüber einer anderen j (ist „ i/j -selektiv“), wenn sich bei gleichen Ausgangskonzentrationen höhere Flüsse für i als für j ergeben. Gleichung (1.4) lässt dazu zwei Möglichkeiten: Eine (i -bevorzugende) unterschiedliche Triebkraft oder (j -benachteiligende) unterschiedliche Widerstände.

Baut man auf unterschiedliche *Triebkraft*, so wird man die Transportwiderstände ausschalten und eine möglichst schnelle Einstellung des Gleichgewichtes anstreben. Die Destillation als klassischer Gleichgewichts-Trennprozess funktioniert um so besser, je schneller und vollständiger sich das Gleichgewicht an jeder Stelle des Systems einstellt². Membranen (= unnötige Widerstände) hatten in einem solchen Konzept keinen Platz und es hat lange gedauert, bis die so genann-

¹ In der Literatur wird der Reziprokwert des Membranwiderstandes aus Gl. (1.4) auch als Permeanz bezeichnet. Entsprechend dieser Nomenklatur wird der Quotient aus Permeanz und Dicke der aktiven Schicht als Permeabilität der Membran definiert, welche eine Materialeigenschaft darstellt. In den folgenden Ausführungen wird jedoch die oben aufgeführte Nomenklatur gewählt.

² Das geht nur so lange gut, wie unterschiedliche Triebkräfte vorliegen (Azeotrop-Problemik).

ten Membrankontaktoren als vollwertige thermische Trennapparate anerkannt wurden, in denen Membranen als Mittel zur schnelleren oder ungestörteren Gleichgewichtseinstellung genutzt werden (s. auch Kap. 14).

Alle anderen Membranverfahren sind nicht thermodynamisch, sondern *kinetisch basiert*, verdanken also ihre Selektivität unterschiedlichen *Transportwiderständen* für i und j . Dies gezielt zu erreichen ist Aufgabe der Membranentwicklung und erfordert ein genaues Verständnis der Wechselwirkung von Membran und zu trennendem Stoffgemisch. Der Membranwerkstoff gewinnt eine ganz andere Bedeutung als etwa der Werkstoff der Füllkörper einer Trennkolonne, eine Tatsache, die auch das Selbstverständnis der „Membraner“ (= Summe der mit Membranen befassten Naturwissenschaftler und Ingenieure) prägt.

Man stellt fest, dass die Betrachtung der Widerstände für die Membrantechnik zentral ist, dass die erwünschte Fluss-Steigerung oft mit einer Selektivitätseinbuße verbunden ist und dass alle unselektiven (oder sogar anti-selektiven) Widerstände verringert werden müssen. Das wird in den Kapiteln zu Transportwiderständen in und an Membranen und in Modulen intensiv diskutiert.

Zunächst muss aber noch dem Eindruck widersprochen werden, die Triebkraft spiele für Membranverfahren keine Rolle. Gleichung (1.4) gilt weiterhin und die Triebkräfte für die verschiedenen Komponenten eines Gemisches sind keineswegs immer gleich. Aufgrund des für verschiedene Komponenten unterschiedlichen Widerstandes und gerade wegen der daraus generierten Selektivität entwickelt sich der Triebkraftunterschied aber generell so, dass er die gewünschte Trennung behindert. Dies wird besonders deutlich in der Umkehrosmose, wo die entlang der Membran erreichte Aufkonzentrierung des Salzes den osmotischen Druck erhöht und damit eine schmerzliche Verringerung der Triebkraft für den Transport des Wassers bewirkt.

1.4 Universelle Triebkraft: Differenz des chemischen Potenzials

Betrachtet man die bisher genannten Membranprozesse, so scheinen diese durch eine Vielfalt offensichtlich verschiedener Triebkräfte gekennzeichnet zu sein, zumindest wenn man dem eingangs Geschriebenen Glauben schenkt, nach dem der Differenzdruck die Triebkraft der „druckgetriebenen“ Verfahren, der Partialdruck die der Gaspermeation, die Konzentrationsdifferenz die der Dialyse und das elektrische Feld die Triebkraft der Elektrodialyse darstellt (vgl. Zusammenstellung Tabelle 1.1) .

Dass dies einerseits tatsächlich so ist, dass aber andererseits all diese Triebkräfte als Spezialfälle einer *universellen Triebkraft*, eben des *chemischen Potentials*, aufgefasst werden können, ist dem mit der Thermodynamik vertrauten Leser bekannt. Wären wir mit dieser etwas chaotischen, aber doch vertrauten Sammlung von Triebkräften zufrieden, so genüge der Hinweis, dass ein solch universelles Konzept existiert. Im Folgenden aber soll gezeigt werden, dass die Verwendung des chemischen Potentials Vorteile für das Verständnis der in Membranen

ablaufenden Transportvorgänge bietet und insbesondere geeignet ist, die Grenzen der einzelnen Membranverfahren aufzuzeigen und ihre Unterschiede besser zu verstehen. Dazu sollen drei Verfahren näher betrachtet werden, die Umkehrosmose (RO), die Gaspermeation (GP) und die Pervaporation (PV). Auf den ersten Blick gibt es kaum Gemeinsamkeiten: Bei der Umkehrosmose sind sowohl das Einsatzgemisch als auch das Permeat flüssig, bei der Pervaporation ist das

Tabelle 1.1. Zusammenstellung von heute genutzten Membranprozessen

Membranprozess	Phasen	Triebkraft	Membrantyp	Anwendung
Umkehrosmose	fl / fl	Druckdifferenz bis 200 bar	Asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membran (LDM)	Aufbereitung wässriger Systeme
Nanofiltration	fl / fl	Druckdifferenz bis 60 bar	Asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membran mit eingebauten ionogenen Gruppen (LDM)	Fraktionierung von gelösten Stoffen in wässriger Lösung
Ultrafiltration	fl / fl	Druckdifferenz bis 10 bar	Asymmetrische Poren-Membran	Konzentrieren, Fraktionieren und Reinigen makromolekularer, wässriger Lösungen
Elektrodialyse	fl / fl	Elektrisches Feld orthogonal zur Membran	Symmetrische LDM mit eingebauten ionogenen Gruppen	Abtrennung von Ionen aus wässrigen Lösungen
Dialyse	fl / fl	Konzentrationsdifferenz	Symmetrische Porenmembran bzw. Ionenaustauschermembran	Künstliche Niere bzw. Säure-Recycling
Pervaporation	fl / g	Absenken des permeatseitigen Drucks	Asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membran (LDM)	Abtrennung von Spurenstoffen aus wässrigen oder organischen Lösungen
Gaspermeation	g / g	Druckanhebung g feedseitig bis 80 bar oder Druckabsenkung permeatseitig → Partialdruckdifferenz	Asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membran (LDM)	Trennung: Wasserstoff/ Stickstoff Kohlendioxid/ Methan Sauerstoff/ Stickstoff

Einsatzgemisch flüssig und das Permeat dampfförmig und bei der Gaspermeation schließlich sind Einsatzgemisch und Permeat gasförmig (Abb. 1.5). Während bei der Umkehrosmose die Triebkraft für die bevorzugt permeierende Komponente immer durch einen Überdruck auf der Zulaufseite realisiert wird, wird die Triebkraft bei der Gaspermeation je nach Anwendungsfall durch Überdruck auf der Zulaufseite oder durch Unterdruck auf der Permeatseite erzeugt.

Bei der Pervaporation erschwert die Phasenumwandlung die Triebkraftbetrachtung, da Aktivitäten (Flüssigkeitsseite) und Fugazitäten (Gas) nicht ohne weiteres voneinander abgezogen werden können.

Betrachtet man die in den drei Verfahren verwendeten Membranen und die in ihnen ablaufenden Transportmechanismen, so erkennt man hingegen starke Ähnlichkeiten. In allen Fällen handelt es sich um so genannte Lösungs-Diffusions-Membranen. Kleine Moleküle werden im Polymer sorbiert und diffundieren durch die Membran. Ganz wesentlich zum Verständnis ist hier die Erkenntnis, dass es für die Vorgänge in der Membran gleichgültig ist, ob es sich bei der äußeren Phase um ein Gas oder eine Flüssigkeit handelt.

Dies hat übrigens schon Thomas Graham im Jahre 1866 klar erkannt. Er schreibt in seiner auch heute noch lesenswerten Abhandlung „Über die Absorption und dialytische Scheidung von Gasen durch kolloidale Scheidewände“:

"Offenbar kann es etwas, was Dialyse³ der Gase wäre, nicht geben, denn die Dialyse involviert den Durchgang einer Substanz durch eine aus weichem, kolloidalen Material bestehende Scheidewand, welche ganz frei von offenen Kanälen und deshalb undurchdringlich für Gas als solches sein muss.

Doch lässt sich die Dialyse von Flüssigkeiten auch für die Behandlung von Gasen in Anwendung bringen auf Grund davon, dass die Gase bei der Absorption durch wirkliche Flüssigkeiten oder auch weiche Kolloidsubstanzen verflüssigt werden. Gase werden dann der Diffusion und Dialyse von Flüssigkeiten zugänglich. In der Tat kann man nicht genug im Auge behalten, dass beim Durchgang durch eine kolloidale Membran das Verhalten als Gas vollständig aufgehoben ist."

Die Auffassung, der Transport gelöster Stoffe im Innern einer Membran sei unabhängig vom Aggregatzustand außerhalb, ist natürlich hilfreich bei der Entwicklung eines universellen Triebkraft- und Transportkonzeptes. Die Wahl des elektrochemischen Potenzials als Triebkraft geht nun noch einen Schritt weiter. Nimmt man Gleichgewicht zwischen den Zuständen unmittelbar innerhalb und außerhalb der Membranoberflächen an, so weist das chemischen Potenzial außerhalb der Membran den gleichen Wert auf wie innen, ein wesentlicher Vorteil gegenüber allen Konzentrationseinheiten, die an einer Phasengrenze stets Diskontinuitäten aufweisen.

Die Triebkraft für den Transport einer Komponente i durch eine Membran ist daher gleich der Differenz des elektrochemischen Potenzials $\Delta\mu_i$, ermittelt an den feed- bzw. permeatseitigen Oberflächen, und zwar nach Wahl innerhalb oder

³ Anmerkung: Graham versteht hierunter die Trennung von Gemischen durch nicht-poröse Membranen.

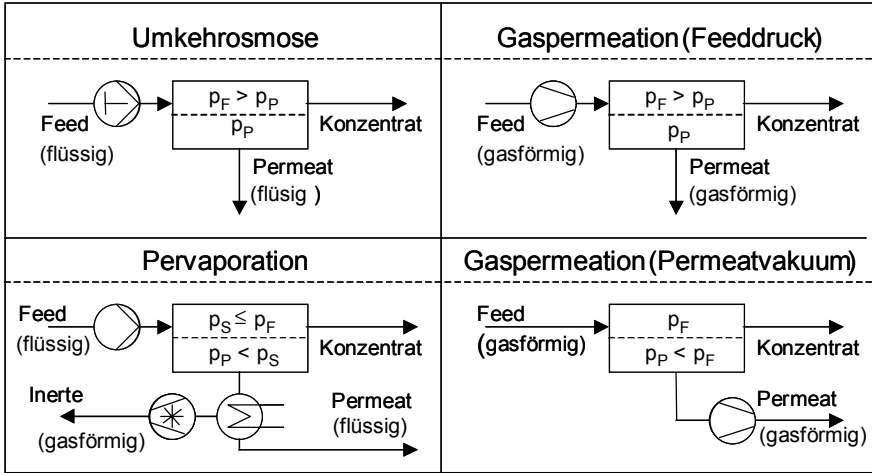


Abb. 1.5. Prinzip der Umkehrosmose, Pervaporation und Gaspermeation

außerhalb der Membran. Dabei reduziert sich diese Differenz außer in Sonderfällen (Nanofiltration, Elektrodialyse) auf die Differenz des chemischen Potentials.

Das chemische Potenzial ist definiert als die infinitesimale Änderung der molaren freien (Gibbs'schen) Enthalpie G bei einer infinitesimalen Änderung der Konzentration dieser Komponente für einen isobar-isothermen Prozess:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_i} \right)_{p, T, x_j \neq x_i} \quad (1.5)$$

und entspricht damit der Arbeit die ein System mindestens leisten muss, um eine Konzentrationsänderung ($1 \rightarrow 2$) durchzuführen:

$$W_{1/2} = \int_1^2 \mu_i(T, p, x_i) dx_i . \quad (1.6)$$

Das chemische Potenzial der Komponente i einer flüssigen Mischung lässt sich zerlegen in einen Reinstoffterm bei Standardbedingungen und Terme, die die Konzentrations- und Druckabhängigkeit enthalten:

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p^0) + \Re T \ln a_i(T, p^0, x_i) + \tilde{V}_i(p - p^0) . \quad (1.7)$$

Bei (idealen) Gasmischungen entfällt der Druckterm und vereinfacht sich der Konzentrationsterm

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + \Re T \ln \frac{p_i}{p^0} , \quad (1.8)$$

und es folgt mit der Definitionsgleichung für den osmotischen Druck

$$\pi_i = -\frac{\Re T}{\tilde{V}_i} \ln a_i \quad (1.9)$$

für den Transport der Komponente i bei der Umkehrosmose

$$\Delta\mu_i /_{RO} = \tilde{V}_i \cdot [p_F - p_P - (\pi_{i,F} - \pi_{i,P})] = \tilde{V}_i \cdot (\Delta p - \Delta\pi_i). \quad (1.10)$$

Die Beziehung lässt erkennen, woher der Prozess seinen Namen erhalten hat: Übersteigt die transmembran angelegte Druckdifferenz Δp die Differenz der osmotischen Drücke, so wird das Phänomen "Osmose" gewissermaßen umgekehrt: Während bei der Osmose beispielsweise Wasser über eine selektive Membran in Richtung der konzentrierten Lösung, beispielsweise Salzlösung, fließt, lässt sich bei $\Delta p > \Delta\pi_w$ reines Wasser aus einer Salzlösung "abpressen".

Bei der Pervaporation, bei der meist der Term $\tilde{V}_i(p_F - p^0)$ vernachlässigt werden darf, da hier nur bei mäßigen Überdrücken (2-4 bar) gearbeitet wird, gilt:

$$\Delta\mu_i /_{PV} = \Re T \ln \frac{a_{iF} p_{iS}}{p_{iP}} = \Re T \ln \frac{\gamma_{iF} x_i p_{iS}}{p_{iP}} = \tilde{V}_i \cdot \left(\frac{\Re T}{\tilde{V}} \ln \frac{p_{iS}}{p_P y_i} - \pi_{iF} \right). \quad (1.11)$$

Für die Permeation einer beliebigen Komponente i eines Gases lässt sich in analoger Weise ableiten:

$$\Delta\mu_i /_{GP} = \Re T \ln \frac{p_{iF}}{p_{iP}} = \Re T \ln \frac{p_F x_i}{p_P y_i}. \quad (1.12)$$

Die Gleichungen zeigen insbesondere, wo allein aufgrund der Triebkraft, d.h. unabhängig von der Selektivität der Membranen, die Grenzen der Prozesse liegen. Wegen $\Delta\mu_i \geq 0$ folgt für die Umkehrosmose $\Delta p \geq \pi_i$. Hieraus ergibt sich bei den heute realisierbaren Druckdifferenzen von maximal $\Delta p = 200$ bar bei vernachlässigbarem osmotischem Druck des Permeates beispielsweise für das System EtOH/H₂O ein maximal möglicher Ethanolgehalt auf der Hochdruckseite von

$$x_{\text{Eth,max}} = 1 - \exp\left(-\frac{\tilde{V}_{\text{H}_2\text{O}} \Delta p}{\Re T}\right) = 0,1355 \text{ bzw. } w_{\text{Eth,max}} = 0,286, \quad (1.13)$$

der auch im Konzentrat nicht überschritten werden kann, zumindest nicht bei den wirtschaftlich interessanten einstufigen Prozessen.

$$\Re = 8,31 \text{ kJ/kmol K}, \quad \tilde{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,018 \text{ m}^3/\text{kmol}, \quad T = 298 \text{ K}, \quad \Delta p = 200 \text{ bar}.$$

Für die Pervaporation folgt mit " i " = H₂O

$$\gamma_{iF} x_i \geq \frac{y_i p_P}{p_{iS}} \quad (1.14)$$

bei einem auch technisch gut realisierbaren Unterdruck an der Membranoberfläche von $p_P = 20$ mbar und für übliche Betriebstemperaturen von etwa 100°C und die verfügbaren sehr selektiven Membranen ein maximal möglicher Ethanolgehalt in der flüssigen Mischung von

$$x_{\text{H}_2\text{O},\min} = 0,00694 \text{ d.h.}$$

$$x_{\text{Eth},\max} = 0,9930 \text{ bzw. } w_{\text{Eth},\max} = 0,99727$$

$$(y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,95, T = 373 \text{ K}, \gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{F}} \approx 2,75)$$

entsprechend einem osmotischen Druck $\pi_{\text{H}_2\text{O}} = 5300 \text{ bar}$ ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 3,06$ bei 25°C).

Obwohl Umkehrosmose und Pervaporation prinzipiell gleiches Trennpotenzial besitzen, kann demnach die Pervaporation praktisch noch aus wesentlich höher konzentrierten Gemischen Wasser abtrennen. Die Pervaporation umgeht das Problem des osmotischen Druckes allerdings um den Preis, dass dem System die Verdampfungsenthalpie zugeführt und im Kondensator auf sehr niedrigem Temperaturniveau auch wieder entzogen werden muss.

Bei der Gaspermeation folgt aus der Bedingung $\Delta\mu_i \geq 0$ zunächst $p_F x_i > p_P y_i$. Diese Bedingung ist leicht einzuhalten, wenn die Rohmischung mit Gehalten an bevorzugt permeierender Komponente von $x_F = 0,2 - 0,5$ vorliegt, wie dies bei der Sauerstoffanreicherung und der Biogasaufkonzentrierung der Fall ist.

Anders sieht es aber aus, wenn vollständige Abtrennung erreicht werden soll oder Lösemitteldämpfe aus gering belasteten Abluftströmen abgetrennt werden sollen. Aus wirtschaftlichen Gründen können große Abluftströme nicht verdichtet werden, so dass hier die Triebkraft über Unterdruck auf der Permeatseite aufgeprägt werden muss. Geht man wiederum von einem Druck im Permeatraum von 20 mbar an der Membranoberfläche aus, so folgt hieraus, dass auch bei Gehalten an Lösungsmitteln in der Abluft von beispielsweise $x = 0,01 = 40 \text{ g/m}_N^3$ und bei sehr selektiven Membranen keineswegs "reines" Lösungsmittel abgetrennt werden kann: Hierzu wäre ein Druckverhältnis von $p_F/p_P = 1000$ notwendig, was technisch allein durch permeatseitigen Unterdruck nicht zu realisieren ist.

Aufgabe:

Wie groß darf die Salzkonzentration im Retentat einer einstufigen Seewasserentsalzungsanlage maximal sein, wenn die transmembrane Druckdifferenz 64 bar beträgt und der osmotische Druck von Seewasser über die lineare Beziehung (van't Hoff'sches Gesetz, gültig für verdünnte Lösungen)

$$\pi_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{\Re T}{\tilde{V}_{\text{H}_2\text{O}}} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \approx -\frac{\Re T}{\tilde{V}_{\text{H}_2\text{O}}} \ln x_{\text{H}_2\text{O}} \approx \frac{\Re T}{\tilde{V}_{\text{H}_2\text{O}}} x_{\text{Salz}} = b w_{\text{Salz}}$$

mit $b = 8 \text{ bar/Gew.-% Salz}$ berechnet werden kann?

Beachte: Das Rückhaltevermögen der Membran sei nur $R=80\%$, so dass der osmotische Druck des Permeates nicht vernachlässigt werden kann.

Lösung : Die Triebkraft darf am Ende der Anlage, d.h. bei Retentatkonzentration gerade Null werden.

$$\Delta p = \Delta \pi = b \cdot (w_R - w_P)$$

$$R = 1 - \frac{w_P}{w_R}$$

$$\Delta p = b w_R R$$

$$\rightarrow w_R = \frac{64 \text{ bar}}{8 \text{ bar/Gew.} - \% \cdot 0,8} = 10 \text{ Gew.} - \%$$

1.5 Transportwiderstände an der Membran

Generell wird die Leistungsfähigkeit der Membranprozesse überschätzt, wenn nur der Stofftransport in der eigentlichen Membran, bei Lösungs-Diffusionsmembran also in der aktiven Schicht, betrachtet wird.

So können neben dem Transportwiderstand der Membran selbst zusätzliche folgende Faktoren bei der Auslegung von Membranprozessen von Bedeutung sein:

- Druckverluste in Feed und Permeat (Triebkraftverluste),
- die so genannte Konzentrationspolarisation (Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Komponente an der Membranoberfläche),
- der Transportwiderstand der porösen Stützschiicht und
- im Falle der Pervaporation Wärmetransportwiderstände. Man spricht dort auch von Temperaturpolarisation.

Welche Transportwiderstände dominieren, hängt davon ab, wie die Triebkraft erzeugt wird. Dazu spielen Aggregatzustände und Druckniveau eine entscheidende Rolle. Dabei eignen sich die für die Triebkraft hergeleiteten Beziehungen (Tabelle 1.2) sehr gut für eine Diskussion darüber, welche Transportwiderstände im einzelnen Prozess eine Rolle spielen.

Tabelle 1.2 zeigt auch, in welchen Termen von $\Delta \mu$ die Triebkraftverluste auftreten. Die genannten Effekte wirken sich wie Widerstände aus, die mit dem eigentlichen Membranwiderstand in Reihe geschaltet sind. Das führt dazu, dass die relative Bedeutung der triebkraftmindernden Effekte (außer Δp_F) mit abnehmendem Membranwiderstand, d.h. erhöhtem Fluss, zunimmt. Hochleistungsmembranen erfordern daher besonders sorgfältig gestaltete Module.

Tabelle 1.2. Verringerung der Triebkraft durch Druckverluste, Konzentrationspolarisation und Temperaturabsenkung

RO	$\Delta\mu_i = \tilde{V}_i \cdot \left[(p_F - p_P) - (\pi_{i_F} - \pi_{i_P}) \right]$
PV	$\Delta\mu_i = \tilde{V}_i \cdot \left(\frac{\Re T}{\tilde{V}_i} \ln \frac{p_{iS}}{p_P y_i} - \pi_{i_F} \right)$
GP	$\Delta\mu_i = \Re T \ln \frac{p_F x_i}{p_P y_i}$
Einfluss	
von	auf
• Druckverlust Feed	p_F
• Druckverlust Permeat	p_P
• Konzentrationspolarisation Feed	$x_i \quad \pi_{i_F}$
• Konzentrationspolarisation Permeat	$y_i \quad \pi_{i_P}$
• Temperaturpolarisation Feed (nur PV)	$T, \quad p_{iS}$

Tabelle 1.3 zeigt am Beispiel der Druckverluste eines Systems, dass insbesondere dort, wo die Triebkraft über ein partielles Vakuum realisiert wird (PV, GP), schon absolut gesehen kleine Druckverluste zu einem großen Abfall der Triebkraft führen. Die in der letzten Zeile der jeweiligen Beispiele angegebenen relativen druckverlustbedingten Triebkraftverluste f reichen von 5% (RO) bis 55% (PV). Die Werte wurden für Randbedingungen berechnet, die keineswegs universelle Gültigkeit besitzen. Sie sollen in erster Linie die folgenden Thesen belegen:

- Das vorgeschlagene Triebkraftkonzept ist leicht handhabbar und liefert brauchbare Ergebnisse zu Fragen, die von erheblicher praktischer Bedeutung sind.
- Die Bedeutung des Druckverlustes als triebkraftmindernder Faktor ist für die verschiedenen Verfahren sehr unterschiedlich.
- Die Bedeutung der verfahrensgerechten Modulentwicklung ist ähnlich hoch wie die der Membranentwicklung.
- Gase unterscheiden sich von Flüssigkeiten durch sehr viel höhere Diffusionskoeffizienten und durch sehr viel niedrigere Dichten. Letzteres wirkt sich bei gleichen Massenströmen in wesentlich höheren Geschwindigkeiten aus. Für Gasströmungen spielen daher die Druckverluste eine sehr viel größere Rolle (siehe Beispiele), während Flüssigkeitsströmungen höhere Verluste durch Konzentrationspolarisation erfahren. Der Nachweis dieses Punktes sprengt allerdings den Rahmen dieser Einführung und verlangt über die Formeln für die Triebkraft hinausgehende Berechnungen.

Tabelle 1.3. Einfluss von Druckverlusten auf die Triebkraft

Druckverlust-Einfluss:		$f = \frac{\Delta\mu_{io} - \Delta\mu_i}{\Delta\mu_{io}}$	
RO	$p_F = 70 \text{ bar}$	GP _ü	$P_F = 30 \text{ bar}$
	$p_P = 1 \text{ bar}$		$P_P = 1 \text{ bar}$
	$\pi_F = 30 \text{ bar}$		$x_i = 0,25$
	$\pi_P = 0 \text{ bar}$		$y_i = 0,90$
	$\Delta p_F = \Delta p_P = 1 \text{ bar}$		$\Delta p_F = \Delta p_P = 1 \text{ bar}$
	$f = 0,05$		$f = 0,25$
PV	$x_i = 0,10$	GP _u	$P_F = 1 \text{ bar}$
	$y_i = 0,90$		$P_P = 30 \text{ mbar}$
	$p_{iS} = 473 \text{ mbar}$ (H ₂ O, $T = 80^\circ\text{C}$)		$x_i = 0,50$
	$p_P = 30 \text{ mbar}$		$y_i = 0,90$
	$\pi_F = 2615 \text{ bar}$		$\Delta p_F = \Delta p_P = 30 \text{ mbar}$
	$\Delta p_P = 30 \text{ mbar}$ $f = 0,55$		$f = 0,27$

1.6 Zusammenfassung

Seit Anfang der 70er Jahre finden die Membranverfahren zunehmend Eingang in die Technik. Dabei reicht der Einsatz von Membranen von der Trennung niedermolekularer Mischungen wie H₂/N₂ bis hin zur Abtrennung feinverteilter Feststoffe aus Suspensionen. Dementsprechend sind sehr unterschiedliche Membrantypen entwickelt worden, die sich jedoch hinsichtlich des Stofftransportes in zwei Kategorien, Porenmembranen und Lösungs-Diffusions-Membranen, einteilen lassen. Während der Stofftransport innerhalb von Porenmembranen in erster Linie konvektiv erfolgt, wird der Stofftransport bei idealen Lösungs-Diffusionsmembranen allein aufgrund von Diffusion bestimmt.

Triebkraft für die permeierende Komponente ist bei allen diffusionskontrollierten Membranprozessen die Differenz des elektrochemischen Potentials zu beiden Seiten der Membran. Die Diskussion dieser Triebkraft lässt die Gemeinsamkeiten aller Prozesse mit Lösungs-Diffusionsmembranen – Umkehrosmose, Pervaporation und Gaspermeation – klar erkennen. Darüber hinaus zeigt sie, wie unterschiedlich empfindlich die einzelnen Prozesse auf Effekte wie Konzen-

trationspolarisation, Druckverluste und Wärmetransport-Widerstände reagieren und welche Maßnahmen im Hinblick auf eine Prozessoptimierung getroffen werden müssen.

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

a	[-]	Aktivität
b	[bar m ³ /kg]	osmotischer Koeffizient
c	[kmol/m ³]	molare Konzentration
d	[m]	Durchmesser
G	[kJ/kmol]	Gibbs'sche Enthalpie
L	[m]	Gesamtlänge
$\dot{m}''$	[kg/(m ² s)]	flächenspezifischer Massenstrom (Fluss)
p	[bar]	Druck
$\mathfrak{R}$	[kJ/(kmol K)]	Gaskonstante
R	[-]	Rückhaltevermögen
S	[-]	Selektivität
T	[K]	Temperatur
V	[m ³]	Volumen
$\tilde{V}$	[m ³ /(kmol)]	partiell molares Volumen
w	[-]	Massenanteil
x	[-]	Stoffmengenanteil im Feed
y	[-]	Stoffmengenanteil im Permeat
z	[m]	Ortskoordinate, Lauflänge
γ	[-]	Aktivitätskoeffizient
μ	[kJ/(kmol)]	chemisches Potenzial
π	[bar]	osmotischer Druck

Indizes

α	Eintritt
F	Feed
ges	gesamt
i, j, k	Komponente i, j, k
P	Permeat
R	Retentat
S	siedend, z.B. p_{iS} = Siededruck von i bei T
0	Standard-, Referenzzustand

2 Membranen – Strukturen, Werkstoffe und Herstellung

2.1 Einleitung

Ingenieuren, die an der Auslegung eines Membranprozesses arbeiten, steht ein etablierter Markt mit sehr breitem Angebot an selektiven und beständigen Membranen einer Vielzahl spezialisierter Anbieter zur Verfügung. Das Umsatzvolumen von Membranen und Modulen überstieg im Jahr 2000 5 Milliarden €. Es sind jährliche Zuwachsraten von 8 - 12 % zu erwarten [17].

Kommerzielle Membranen wurden für die unterschiedlichsten Anwendungsfälle bezüglich Selektivität und Permeatfluss optimiert, wobei durch ausgewählte Membranmaterialien und Herstellungsmethoden auch die chemische Beständigkeit sowie die mechanische und thermische Langzeitstabilität ständig verbessert wurden. Leider können technische Spezifikationen von Membranen verschiedener Hersteller oft nicht miteinander verglichen werden, da es bis jetzt keine einheitlichen Teststandards gibt, die diesen Vergleich ermöglichen würden. Der Endanwender, der vor der Frage steht, welche Membranen sich für sein Problem wirklich am besten eignen, muss deswegen bei nicht klassischen Trennproblemen Membrantests [44, 54] in Labor- und Pilotanlagen durchführen.

Die Vielfalt der heute verfügbaren Membrantypen ist durch ihre Spezialisierung auf jeweils eine oder wenige bestimmte Anwendungen begründet. Diese Fülle macht es erforderlich, die Beschaffenheit und die Leistungsfähigkeit von Membranen für jedes Membranverfahren gesondert darzustellen. Im Rahmen dieses Buches werden daher bei jedem Verfahren auch die Membranwerkstoffe und die Trennmechanismen detailliert behandelt.

Trotzdem soll im Folgenden eine kurze generelle Einführung in die Strukturen, Werkstoffe und Herstellungsmethoden von Membranen gegeben werden und zwar sowohl der kommerziell erhältlichen als auch von noch in der Entwicklung befindlichen Membranen. Der Leser, der nicht an den Membranen selbst interessiert ist, sondern die verfahrenstechnische Grundoperation „Membranseparation“ kennenlernen will, kann dieses Kapitel überspringen und zu den nachfolgenden Kapiteln übergehen.

2.2 Klassifizierung von Membranen

Eine für Ingenieurbelange geeignete Klassifizierung von Membranen orientiert sich zunächst an Herkunft und Werkstoffen (Abb. 2.1).

Diese erste Klassifizierung unterscheidet in der Natur vorkommende biologische Membranen von synthetischen Membranen. Biologische Membranen bestehen aus einer 8 nm dicken selbstorganisierenden Lipid-Doppelschicht [1, 35, 60], in die zahlreiche, auf besondere Transportaufgaben spezialisierte Transmembranproteine eingebettet sind. Biologische Membranen sind unverzichtbar für jegliches irdisches Leben, da sie einerseits die Integrität der Zelle wahren, andererseits aber den lebensnotwendigen selektiven Stoffaustausch mit der Umgebung gewährleisten. Biologische Membranen sind hinsichtlich Selektivität und Fluss von technischen Membranen unerreicht und werden daher bisweilen als Benchmark bei der Entwicklung synthetischer Membranen angesehen.

Synthetische Membranen können weiter in flüssige und feste Membranen unterteilt werden. Synthetische feste Membranen werden aus organischen oder anorganischen Materialien hergestellt. Die organischen Polymermembranen haben eine wesentlich größere Verbreitung erlangt als die erst in den letzten Jahren ver-

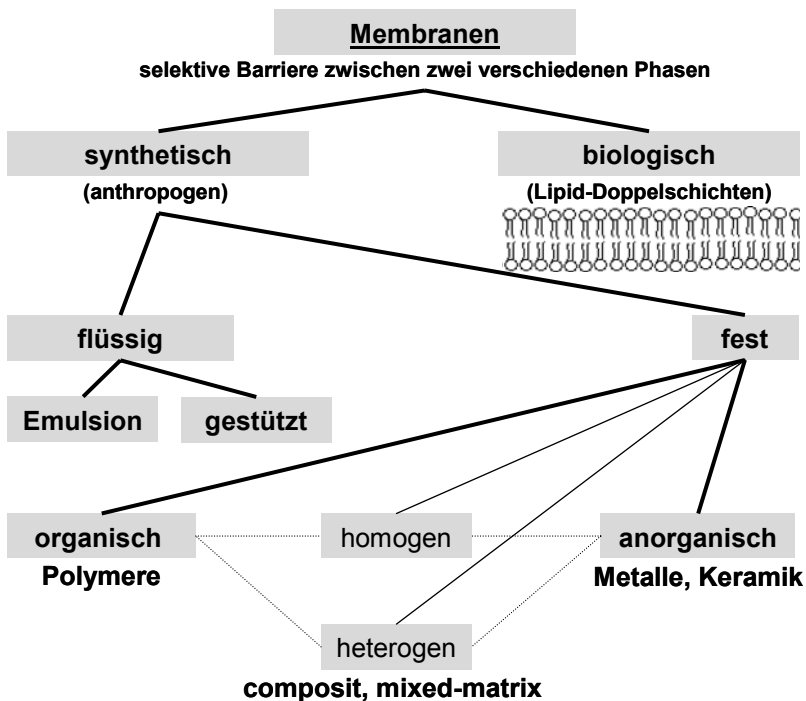


Abb. 2.1. Allgemeine Klassifizierung von Membranen nach Herkunft und Werkstoffen

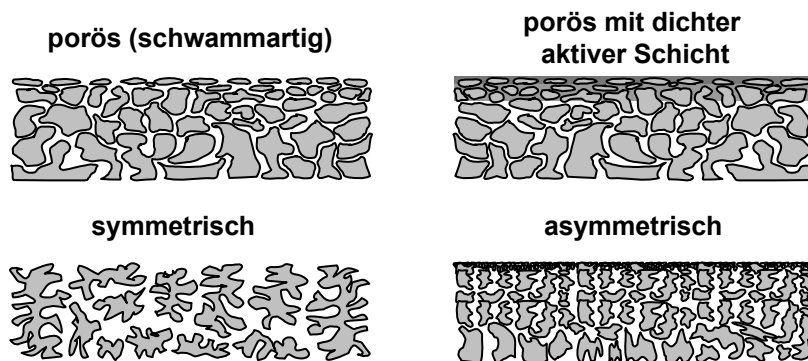


Abb. 2.2. Klassifizierung von Membranen nach Morphologie bzw. nach Struktur

stärkt angebotenen anorganischen Membranen. Mittlerweile gibt es auch Membranen, bei denen die Eigenschaften der organischen und anorganischen Werkstoffe vorteilhaft miteinander kombiniert werden. Flüssige Membranen befinden sich noch in der Entwicklung und haben sich bislang nur zu Forschungszwecken etabliert.

Die Unterscheidung der Membranen hinsichtlich ihrer Struktur (Abb. 2.2) ist eng mit dem Trennmechanismus der Membran und daraus folgend mit ihrer Anwendung verbunden.

Poröse Membranen werden hauptsächlich in den Verfahren Ultrafiltration, Mikrofiltration und Dialyse eingesetzt, während nicht poröse, „dichte“ Membranen in den Verfahren Umkehrosmose, Pervaporation, Gaspermeation, Nanofiltration und Elektrodialyse verwendet werden.

Insbesondere bei dichten, nicht porösen Membranen kommt es auf die intrinsischen Eigenschaften des Membranmaterials an. So unterscheidet man polare und unpolare Werkstoffe, die für den hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter und somit auch für die Benetzbarkeit der Membran verantwortlich sind. Schließlich unterscheidet man elektrisch leitende von elektrisch nicht leitenden Membranen. Zu den elektrisch leitenden Membranen gehören einerseits Metallmembranen, andererseits ionenleitende Membranen¹.

Eine weitere Klassifizierung der Membranen ist auch nach dem Herstellungsverfahren möglich. Bei den asymmetrischen organischen Membranen werden zwei Typen unterschieden: Die integral-asymmetrischen Phaseninversionsmembranen, die aus einem einzigen Polymer hergestellt werden und die zusammengesetzt-asymmetrischen Kompositmembranen, die aus verschiedenen Polymeren hergestellt werden.

¹ Die Membran als ganzes ist immer elektrisch neutral und ungeladen. Betrachtet man jedoch nur den Membranfestkörper mit fest gebundenen Ladungsgruppen ohne dazugehörigen beweglichen und kompensierenden Ladungsgruppen (z.B. Nanofiltration (NF), Elektrodialyse (ED)), so entsteht eine weitere Kategorie der so genannten „geladenen“ Membranen.

Es wurde früh erkannt, dass sich widersprechende Forderungen nach möglichst hohem Fluss (durch dünnere Membranen) und möglichst großer mechanischer Stabilität (durch dickere, selbsttragende Strukturen) am besten durch asymmetrische Membranen erfüllen lassen. Diese Membranen besitzen eine sehr dünne aktive Trennschicht, die maßgeblich für das Trennverhalten der Membran verantwortlich ist. Da sie alleine mechanisch instabil wäre, ist sie auf einem porösen Träger aufgebracht, der weder Trennverhalten noch Fluss beeinträchtigen soll.

Symmetrische Membranen werden in der Praxis dann verwendet, wenn der Stofftransportwiderstand nicht im Wesentlichen von der Membran selbst abhängt, sondern von den Eigenschaften der Deckschicht, die sich während der Trennung auf der Oberfläche ansammelt (s. Kap. 10.3). Auch dann, wenn der Widerstand der Membran primär von der Gesamtdicke abhängt, also in der Elektrodialyse und den diffusionslimitierten Dialyseverfahren, werden symmetrische Membranen verwendet. In diesem Kapitel werden nun die wichtigsten Membranmaterial-Klassen dargestellt und die Zusammenhänge zwischen Aufbau und Funktion erläutert.

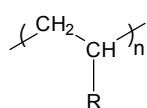
2.3 Organische Membranen

Wie bereits im vorherigen Abschnitt angeklungen ist, stützt sich heute nahezu die gesamte Membrantechnik auf synthetische Polymermembranen, also auf Membranen aus makromolekularen organischen Verbindungen.

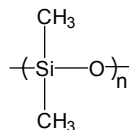
2.3.1 Membranmaterialien und deren Wahl

Zur Membranherstellung steht heute eine nahezu grenzenlose Vielfalt an Polymeren und Polymermischungen (engl. „polymer blends“) zur Auswahl. In Abb. 2.3 sind einige Polymere dargestellt, die bereits einen festen Platz in der Synthese von Membranen eingenommen haben. Dazu zählen unter anderem modifizierte Naturprodukte Celluloseacetobutyrat, Cellulosenitrat und synthetische Produkte Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat und Polysulfon. Die Wahl eines oder mehrerer membranbildender Polymere für ein konkretes Trennproblem ist aber nicht willkürlich, sondern orientiert sich an bestimmten strukturellen Erfordernissen der Polymerverbindung. Die Struktureigenschaften bestimmen einerseits sowohl die makroskopischen Eigenschaften wie thermische, chemische und mechanische Beständigkeit, andererseits aber auch die mikroskopischen, "inneren" Eigenschaften wie beispielsweise die Permeabilität des Polymers für eine bestimmte Komponente.

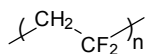
Um das Verhalten einer Polymermembran bei verschiedenen Einsatzbedingungen besser verstehen zu können, ist ein gewisses polymerchemisches Grundverständnis [14] erforderlich. Im Folgenden wird daher eine kurze Einführung in die membrantechnisch wichtigsten Zusammenhänge und Begriffe gegeben.



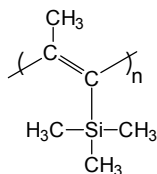
R = -H, -CH₃, -CN, -OH, -Cl, -OOCCH₃



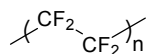
Polydimethylsiloxan



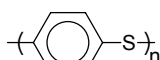
Polyvinylidenfluorid



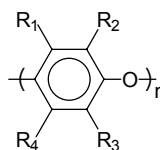
Polytrimethylsilylpropin



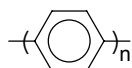
Polytetrafluorethylen



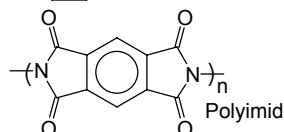
Polyphenylensulfid



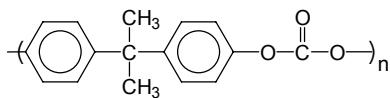
Polyether (Arylether)
Polyphenylenoxid



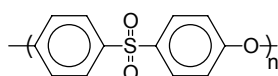
Polyphenylen



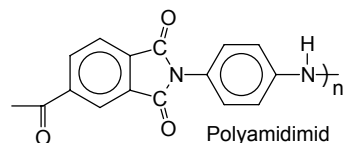
Polyimid



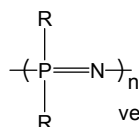
Polycarbonat



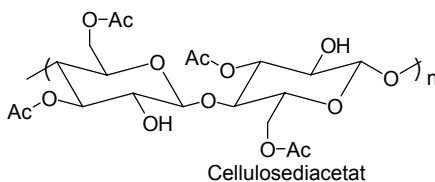
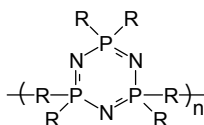
Polyethersulphone



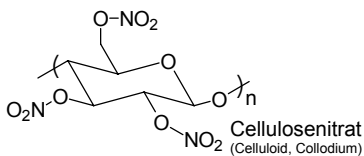
Polyamidimid



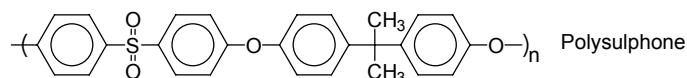
verschiedene Polyphosphazane



Cellulosediacetat



Cellulosenitrat
(Celluloid, Collodium)



Polysulphone

Abb. 2.3. Einige Polymerverbindungen zur Membranherstellung

Weitergehende Kenntnisse auf diesem Gebiet vermitteln Mulder [44], Menges [40] und Staude [56]. Ein gründlicher Einblick in die Polymere auf dem Gebiet der Gastrennungen ist bei Toshima [57] zu finden.

2.3.2 Struktureigenschaften von Polymeren

Polymere sind hochmolekulare organische Verbindungen (Makromoleküle), die aus einer großen Zahl von Basisbausteinen (Monomeren) bestehen. Die Struktureigenschaften von Polymeren und damit ihre inneren, intrinsischen und äußeren, makroskopischen Eigenschaften werden wesentlich durch

- die relative Molmasse²,
- den chemischen Aufbau und die räumliche Anordnung innerhalb der Makromoleküle, die auch durch die Art der Polymerisation beeinflusst werden, sowie durch
- die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Makromolekülen

bestimmt.

Die *relative Molmasse* zählt üblicherweise als Charakterisierungsmerkmal der Konstitution (siehe unten), wird aber wegen ihrer wichtigen Stellung in der Polymerforschung separat diskutiert. Die relative Molmasse kann mit der Molekülgröße bzw. Kettenlänge des Molekülknäuels in Verbindung gebracht werden [2].

Während der Polymerisation werden Kettenmoleküle verschiedener Länge gebildet, da Reaktionsfortschritt und Reaktionsabbruch bei der Bildung eines Makromoleküls statistischen Gesetzmäßigkeiten unterliegen. Man spricht vom „Grad der Polymerisation“. Weist ein Polymer keinen einheitlichen Polymerisationsgrad auf, dann kann es durch die Polymerisationsgradverteilung charakterisiert werden.

Allgemein steigt mit zunehmender Kettenlänge sowohl die Anzahl der chemischen und physikalischen Wechselwirkungsstellen innerhalb und zwischen den Makromolekülen (intra- und intermolekular) als auch die Anzahl der Kettenverhakungen in geknäulten Polymerketten, was zu einer zunehmenden Stabilität des Polymers führt.

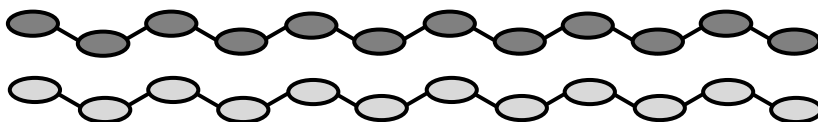
Eine Beschreibung des *chemischen Aufbaus und der räumlichen Anordnung* organischer Makromoleküle erfordert Angaben über deren

- Konstitution,
- Konfiguration und
- Konformation.

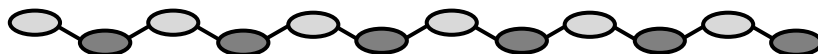
Mit der *Konstitution* wird Auskunft über den chemischen Aufbau eines Moleküls gegeben, d. h. über die am Aufbau des Makromoleküls beteiligten Moleküle, ggf. auch funktionellen Gruppen, Atome und Bindungen sowie über die Reihenfolge

² Der Begriff wird in der Literatur nicht einheitlich benutzt und wird auch Formel-, Molekulargewicht oder Molekülmasse genannt. Darunter wird eine Verhältniszahl verstanden, die angibt, wie groß die Masse eines Moleküls im Verhältnis zur atomaren Masseneinheit ist.

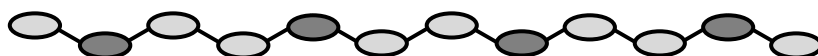
HOMOPOLYMERE



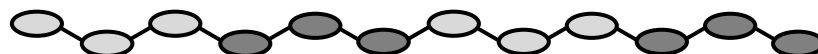
HETEROPOLYMERE



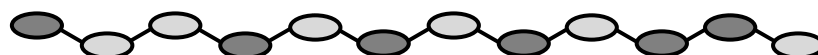
alternierendes Bipolymer



periodisches Bipolymer



diblock Copolymer



statistisches Bipolymer

Abb. 2.4. Einige Beispiele der Konstitution linearer polymerer Verbindungen

ihrer Verknüpfung (Abb. 2.4). Es handelt sich hier ausschließlich um die Beschreibung der Sequenz der Bausteine, ohne dass dabei auf deren räumliche Anordnung Wert gelegt wird.

Zwei große Polymergruppen, die nach dem Herstellungsprozess (engl. „process based terms“) [3] unterschieden werden, sind die Homopolymere, die aus einem einzigen Monomer aufgebaut sind und die Heteropolymere (auch: Copolymere), die aus zwei oder mehr Monomerbausteinen aufgebaut sind.

Eine unregelmäßige Verknüpfung verschiedener Monomere führt zu einem statistischen Copolymer. Liegen die unterschiedlichen Monomere in jeweils längeren Segmenten vor, so bezeichnet man die entstehenden Makromoleküle als Block-Copolymere.

Konstitutionsisomere einer Verbindung besitzen die gleiche chemische Zusammensetzung, unterscheiden sich jedoch in der Reihenfolge der miteinander verknüpften Monomere.

Weiter werden lineare, verzweigte und zyklische Kettenausbildungen unterschieden (Abb. 2.5). Wird das gleichartige oder andersartige Monomer als Seitenkette an die Hauptkette gebunden, so entstehen Homo- bzw. Heteropropf-Copolymere.

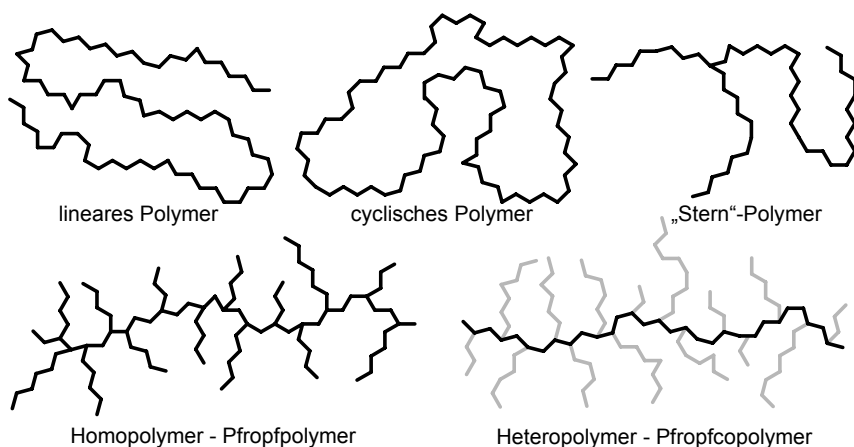


Abb. 2.5. Weitere Beispiele für die Konstitution der Polymere

Die *Konfiguration* eines Makromoleküls beschreibt die räumliche (sterische) Anordnung der Substituenten an der Hauptkette bei gleicher Verknüpfung der monomeren Bausteine. Stereoisomere sind Verbindungen mit gleicher Sequenz, jedoch unterschiedlichen Stellungen der Substituenten relativ zueinander oder zu der Kohlenstoffhauptkette.

Unter anderem unterscheidet man isotaktische, syndiotaktische und ataktische Anordnungen der Seitengruppen (Abb. 2.6).

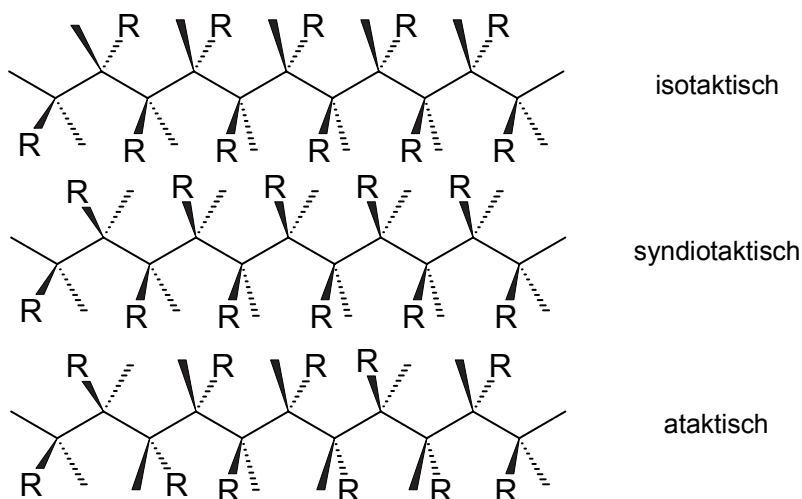


Abb. 2.6. Konfiguration (ideale Taktizität) polymerer Verbindungen

Ein gutes Beispiel für das Verständnis der Taktizität (IUPAC Definition: die Regelmäßigkeit, mit der die konfigurativen Repetiereinheiten in der Hauptkette eines Polymer-Moleküls aufeinander folgen) bietet die Polymerisation von 2-Methyl-1,3-butadien (Isoprenpolymerisation).

Je nach der Reaktionsführung der Polymerisation und den verwendeten Katalysatoren entstehen bei der 1,4-Polymerisation isotaktische (cis-taktische und trans-taktische) und bei der 1,2-Polymerisation sowohl isotaktische als auch syndiotaktische Polymere (Abb. 2.7).

Der so genannte Taktizitätsmodus [14] bestimmt dabei wesentlich die strukturellen Anordnungsmöglichkeiten verschiedener Makromoleküle zueinander und damit die Polymereigenschaften. So ist z.B. das Kristallisationsvermögen und schließlich die Kristallinität eines Polymers abhängig von der räumlichen Regelmäßigkeit der Makromoleküle, d. h. isotaktische Polymere sind meist hoch kristallin ausgebildet, während ataktische Polymere überwiegend amorphe, also nicht kristalline Strukturen besitzen.

Unter *Molekülkonformation* versteht man unterschiedliche räumliche Anordnungen in einem Molekül, die sich allein durch die Rotation um die Bindungsachsen einstellen können. Man unterscheidet zwischen Mikrokonformation (lokale Konformation) und Makrokonformation (molekulare Konformation). Mikrokonformation wird sehr stark durch Konstitution und Konformation bestimmt. Die Population verschiedener Mikrokonformationen ist von der Temperatur und Wechselwirkungen mit umgebenden Molekülen abhängig.

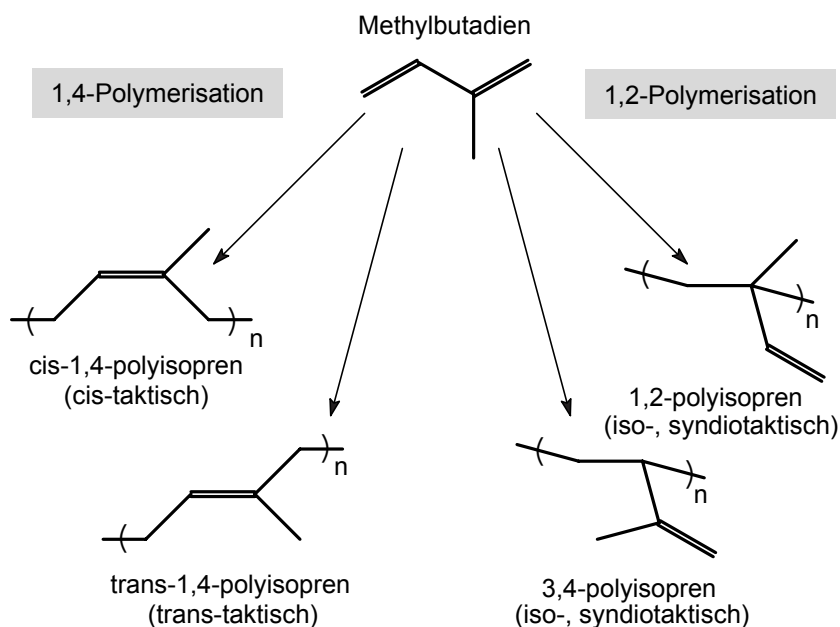


Abb. 2.7. Polymerisation von Isopren

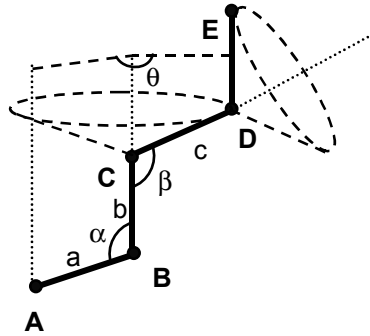


Abb. 2.8. Mikrokonformation: Rotation um eine Bindungsachse

Die Mikrokonformation (Abb. 2.8), die die Position der Gruppen um *eine* Bindung relativ zueinander beschreibt, wird durch die Angabe von Bindungslängen (a , b , c), Bindungswinkel (α , β) und dem Torsionswinkel θ zwischen den Ebenen ABC und BCD eindeutig charakterisiert. Die Makrokonformation ist die räumliche Anordnung der Polymerkette, die sich aus einer bestimmten Sequenz der möglichen Mikrokonformationen ergibt.

Ein Polymermolekül kann mehrere Makrokonformationen annehmen, jedoch werden solche bevorzugt, bei denen ein Energieminimum herrscht (engl. „relaxed polymer chains“). Hiermit eng verbunden ist der Begriff der Kettenbeweglichkeit, die eine der Haupteigenschaften von dichten Polymerstrukturen darstellt. Die Kettenbeweglichkeit wird hauptsächlich durch zwei Faktoren bestimmt:

1. den Charakter der Hauptkette und
2. die Anwesenheit und das Wesen der Seitengruppen bzw. -ketten.

Die grundsätzliche Möglichkeit zur Rotation in der Hauptkette ergibt sich aus der Bindungsart. Besteht ein Makromolekül in der Hauptkette überwiegend aus gesättigten, rotationsfähigen C-C Einfachbindungen, so wird dieses Molekül flexibler (als Polymer weicher und weniger spröde) sein als ein aus ungesättigten, steifen C=C-Doppelbindungen aufgebautes Molekül. Die Zahl der insgesamt stabilen und damit möglichen Konformationen wird jedoch von der Art und Anzahl der Seitengruppen bestimmt. Diese Substituenten führen teils aus sterischen Gründen, teils aber auch wegen ihrer gleichen Ladungen zu sehr hohen Aktivierungsenergien für die Drehbewegungen und verursachen dadurch steife Polymere. Beispielsweise führt die Einbindung von heterozyklischen und aromatischen Gruppen (Abb. 2.9) und von so genannten „rigid step-ladder polymer segments“ [62] in die Hauptkette zu einer deutlichen Verringerung der Kettenbeweglichkeit und demnach zur Senkung der Permeabilität – allerdings bei gleichzeitiger Steigerung der chemischen und thermischen Beständigkeit.

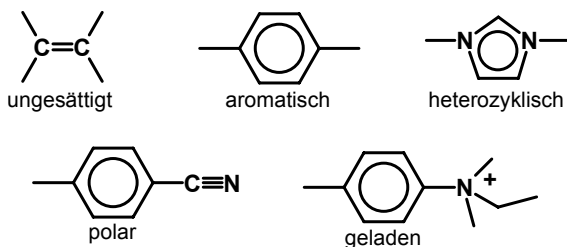
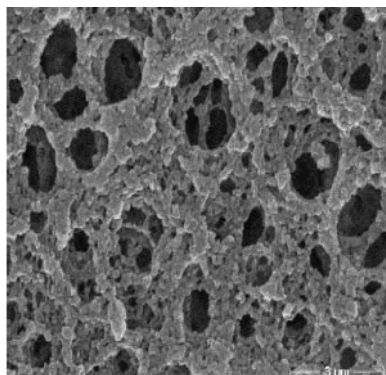
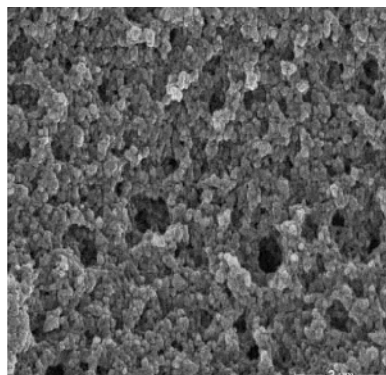


Abb. 2.9. Einige chemische Gruppen, die die Kettenbeweglichkeit einschränken.

Die Struktureigenschaften der Polymere werden aber nicht nur durch die Eigenschaften der Einzelmoleküle, sondern auch stark durch die *Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen* bestimmt. Zwischen Polymerketten können primäre Wechselwirkungskräfte in Form der kovalenten Bindungen (dreidimensional vernetzte Polymere [44], wie das natürliche Peptidoglycan [35]) oder sekundäre Wechselwirkungskräfte auftreten. Die Anzahl der kovalenten Bindungen kann während der Herstellung kontrolliert werden. Beispielsweise zeigt Abb. 2.10 den Einfluss von zwei unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen auf die Struktur eines Polymernetzwerkes einer aus einer Polyacrylsäure-Dispersion (5 Gew. %) hergestellten porösen Membran [38].



geringe Initiatormenge



große Initiatormenge

Abb. 2.10. REM-Aufnahmen von bei unterschiedlicher Initiatormenge hergestellten Membranen [38]

Die Herstellungsreaktion ist eine radikalische Polymerisation, bei der eine größere Initiatorkonzentration zu einem höheren Vernetzungsgrad kleinerer Partikel mit einer größeren Anzahl intermolekularer, kovalenter Bindungen führt. Der gleiche Effekt kann in einigen Fällen auch durch Temperaturerhöhung erreicht werden.

Bei den sekundären Wechselwirkungen, die alle deutlich kleinere Bindungskräfte als primäre Bindungen aufweisen (üblicherweise $< 35 \text{ kJ/mol}$), unterscheidet man mit abnehmender Bindungskraft:

- Wasserstoffbrückenbindungen,
- elektrostatische Wechselwirkungen (Dipol-Kräfte) und
- van der Waals Wechselwirkungen (Dispersionskräfte).

Wie bereits gezeigt wurde, wird eine Vernetzung der Polymermoleküle oft mittels chemischer Reaktion erreicht, auch unter Verwendung von Hilfsstoffen, bei der die Kettenmoleküle kovalent miteinander verbunden werden. Eine kovalente Vernetzung kann aber auch nachträglich, z.B. durch energiereiche Bestrahlung, erreicht werden (Plasmodifikation). Der entscheidende, das Strukturverhalten beschreibende Parameter ist dabei der Vernetzungsgrad (engl. „cross-linkage“), der eine Maßzahl für die Netzwerkdichte darstellt.

Bei sehr dichten, engmaschigen Netzwerken sind die zwischen den Molekülen zusätzlich wirkenden Sekundärbindungen für die thermische, chemische und mechanische Beständigkeit kaum von Bedeutung. Bei weitmaschigen Netzwerken hingegen wird das Strukturverhalten wesentlich durch Sekundärbindungen bestimmt. Sind diese Sekundärbindungen zahlreich und sehr stark ausgeprägt, wie beispielsweise die Wasserstoffbrückenbindungen, so fungieren sie zum Teil als physikalische Vernetzung mit ähnlichem Charakter wie die kovalente Vernetzung und rufen z.B. Unlöslichkeit des Polymers in einem bestimmten Lösungsmittel (Cellulose, Polyamide in Wasser) hervor.

Die *Glasübergangstemperatur* und der *Kristallinitätsgrad* sind zwei weitere wichtige, globale Beschreibungsgrößen für die Struktur von Polymeren, die durch das Zusammenspiel der zuvor dargestellten mikroskopischen Polymereigenschaften bestimmt werden.

Definitionsgemäß wird die Temperatur, bei der amorphe oder teilkristalline Polymere vom flüssigen oder gummielastischen Zustand in den hartelastischen oder glasigen Zustand übergehen oder umgekehrt, Glasübergangstemperatur oder auch Glasumwandlungstemperatur genannt. Die Ursache des Phänomens ist das Einfrieren bzw. das Auftauen der Brown'schen Molekularbewegungen in Polymeren. Im ungebundenen Schmelzzustand befinden sich Ketten eines Polymers in ständiger Bewegung. Neben freier Konvektion und Diffusion findet auch Kettenrotation statt. Durch Temperaturabsenkung geht die Bewegungsfähigkeit längerer Kettensegmente allmählich verloren, das Material wird zunehmend härter und spröder. Die Glasübergangstemperatur hängt nicht nur vom Polymermaterial, sondern auch von der Abkühlgeschwindigkeit (kinetischer Effekt) ab und kann daher bei gleichem Polymer verschiedene Werte annehmen.

Während die Kettenmoleküle im Schmelzzustand ohne räumliche Regelmäßigkeit zueinander angeordnet sind, können sie bei der Erstarrung des Polymers eine regelmäßige (kristalliner Zustand) Anordnung einnehmen. Selbst unter günstigsten Bedingungen erreichen aber erstarrte Polymere nie einen vollständig kristallisierten Zustand, sondern bleiben mehr oder weniger amorph – also teilkristallin (vgl. Abb. 2.12). Der Anteil der kristallin erstarrten Polymerketten, die ein Polymer aufweist, wird als Kristallinitätsgrad bezeichnet.

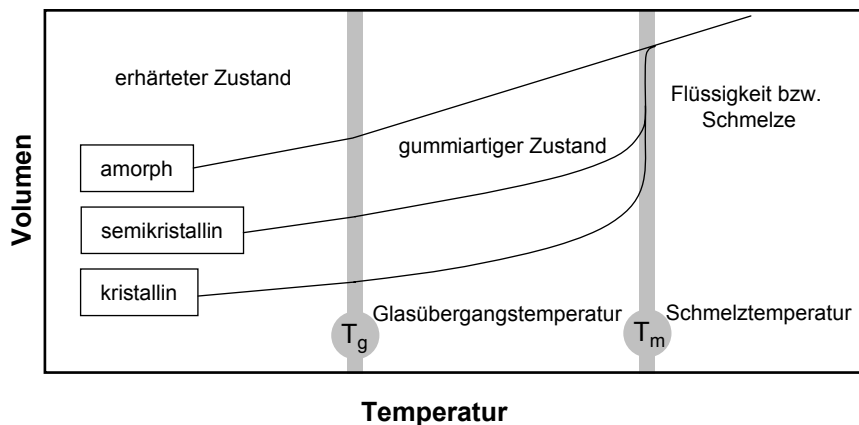


Abb. 2.11. Schematischer Verlauf der Volumen-Temperatur-Kurve bei einem Polymer mit drei verschiedenen Kristallisationsgraden (amorph - nicht kristallin, teilkristallin und ideal-kristallin)

Der Übergang zwischen dem Schmelzzustand und Zuständen unterschiedlicher Kristallinität ist schematisch als Verlauf der Volumen-Temperatur-Kurve in Abb. 2.11 dargestellt.

Die Glasübergangstemperatur kann jedoch auch durch Messung anderer physikalischer Kenngrößen – Viskosität, Elastizitätsmodul, Härte – bestimmt werden, die sich bei dieser Temperatur z.T. drastisch ändern.

Wie die Glasübergangstemperatur hängt auch der Kristallinitätsgrad einerseits von der molekularen Struktur des Polymers, andererseits aber auch von der Art und Weise der Polymerfällung ab. Besonders bei Molekülen mit ataktisch angeordneten, sperrigen Seitengruppen liegen so große sterische Behinderungen der Molekülordnungsvorgänge vor, dass solche Polymere unter üblichen Fällungsbedingungen zu einer nichtkristallinen, amorphen Struktur erstarren.

Häufig jedoch ist die Herstellung amorpher Polymerfeststoffstrukturen erwünscht: auch bei regelmäßig aufgebauten Molekülen lassen sich z.B. durch sehr schnelles Absenken der Temperatur („Einfrieren“) niedrige Kristallinitätsgrade erzielen. Solche amorph erstarrten Schmelzen sind weit von ihrem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt und sind deswegen nicht stabil. Die Membranen, die aus diesen Schmelzen hergestellt sind, weisen zunächst hohe Permeabilitäten auf, unterliegen aber zeitlichen Veränderungen und somit potenziellen Leistungseinbußen: Bei jeder prozessbedingten Erwärmung und Abkühlung können sich Moleküle in der Membran neu anordnen, wodurch sich die Eigenschaften der Membran -hier Fluss und Selektivität - ändern.

Der Kristallinitätsgrad des verwendeten Polymers beeinflusst maßgeblich die Leistung dichter Membranen im Hinblick auf Permeabilität und Selektivität: Generell nimmt die Selektivität mit der Kristallinität zu, wogegen die Permeabilität abnimmt.

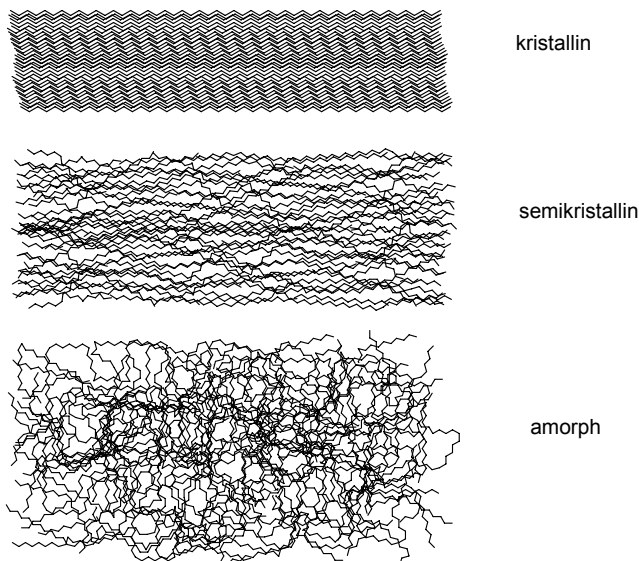


Abb. 2.12. Schematische Darstellung des kristallinen, semikristallinen und amorphen Zustands eines Polymers (jeweils etwa gleiche Anzahl der Grundbausteine). Die Ausbildung kristalliner Anteile kann sowohl inter- als auch intramolekular erfolgen.

Im Vergleich zum kristallinen Zustand besitzt das amorphe Material sehr viel mehr Leerräume (engl. microvoids) zwischen den Polymerketten. Dieses freie Volumen [64] führt zu einer vergrößerten Permeabilität des Polymers. Die Abb. 2.11 und 2.12 zeigen, dass die Anfangsvolumina eines Polymers bezogen auf eine einheitliche Polymermenge vom Kristallisationsgrad abhängen. Mit zunehmendem Kristallinitätsgrad, also mit zunehmender Dichte, verringert sich die Permeabilität, da kristalline Bereiche einerseits zu einer verringerten Löslichkeit, andererseits aber auch zu einem geringeren Anteil der für die Permeation erforderlichen amorphen Gebiete im Polymer führen.

Die Diffusionsgeschwindigkeit in einem amorph erstarrten Polymer hängt auch von der lokalen Ausrichtung der Polymermoleküle ab. Der Vergleich des semikristallinen und amorphen Zustands (Abb. 2.12) zeigt, dass die Moleküle im semikristallinen Zustand bevorzugt horizontal ausgerichtet sind. Senkrecht zu dieser Richtung wird die Diffusionsgeschwindigkeit geringer. Oberhalb der Glasübergangstemperatur, d.h. im gummielastischen, eher amorphen Zustand steigt die Diffusionsgeschwindigkeit, da die Frequenz der Bildung von „Mikro-Hohlräumen“ gegenüber dem erstarrten Zustand thermodynamisch bevorzugt ist.

Kristallinität und Glasübergangstemperatur beeinflussen auch die chemische und thermische Beständigkeit von Membranen. Dabei gilt allgemein, dass die Beständigkeit mit steigender Kristallinität und sinkender Glasübergangstemperatur zunimmt. Hieraus folgt, dass bei der Auswahl eines Materials zur Herstellung einer optimierten Membran ein Kompromiss zwischen Beständigkeit und Permeabilität gewählt werden muss.

Tabelle 2.1. Glasübergangstemperaturen einiger Polymere

Polymer	T _g (°C)
Silikongummi (PDMS)	-123
Polyethylen	-120
Polychloropren	-50
Polymethylacrylat	10
Polyvinylacetat	29
Nylon-6	50
Cellulosediacetat	80
Polystyrol	100
Polycarbonat	150
Polytrimethylsilylpropin	200
Polyimid	300
Polyoxadiazol	> 450

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist das *Quellverhalten* eines Polymers. Bei ausreichender Kontaktzeit absorbiert die Membran das umgebende Medium bis zum thermodynamischen Gleichgewicht. Haben die Komponenten in der angrenzenden Phase und das Polymer ähnliche Eigenschaften, d. h. wenn z.B. beide unpolar (Polypropylen - Ethan) oder beide polar (Celluloseacetat - Wasser) sind, dann können erhebliche Stoffmengen aus der angrenzenden Phase absorbiert werden, sodass die Polymermatrix aufquillt und dabei, ähnlich wie bei einer Temperaturerhöhung, aufweicht. Die Glasübergangstemperatur der absorbierten Stoffe im Membranmaterial erhöht sich und gleichzeitig sinkt die Stabilität des Polymers. Die Diffusionskoeffizienten der absorbierten Stoffe in der Membran steigen dabei oft exponentiell mit ihrem Volumenanteil in der Membran (Flory-Huggins Gleichung [64]).

Die Diffusionskoeffizienten eines Stoffes in Polymeren mit verschiedenen Glasübergangstemperaturen erstrecken sich über einen breiten Bereich von 10 Zehnerpotenzen (z.B. liegen sie bei Benzol zwischen ca. 10^{-9} m²/s in PDMS und ca. 10^{-19} m²/s in Polyvinylacetat). Jedoch ist es alleine mit der Kenntnis der Glasübergangstemperatur nicht möglich, eine zuverlässige Korrelation dieser zwei Parameter aufzustellen.

2.3.3 Betrachtung der Vorgänge in Membranen auf molekularer Ebene – Vorhersage der Permeabilität dichter Membranen

Bei den dichten Membranen ist die Permeabilität von der Löslichkeit und von der Beweglichkeit des permeierenden Stoffes in der Membranphase abhängig [65]. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2.13 am Beispiel der Permeabilität von n-Alkanen in einer Polydimethylsiloxanmembran [23, 5] dargestellt. Die Löslichkeit der Alkane in der Membran nimmt mit zunehmender Molmasse des Permeanden zu, wogegen der Diffusionskoeffizient in der gleichen Richtung abnimmt.

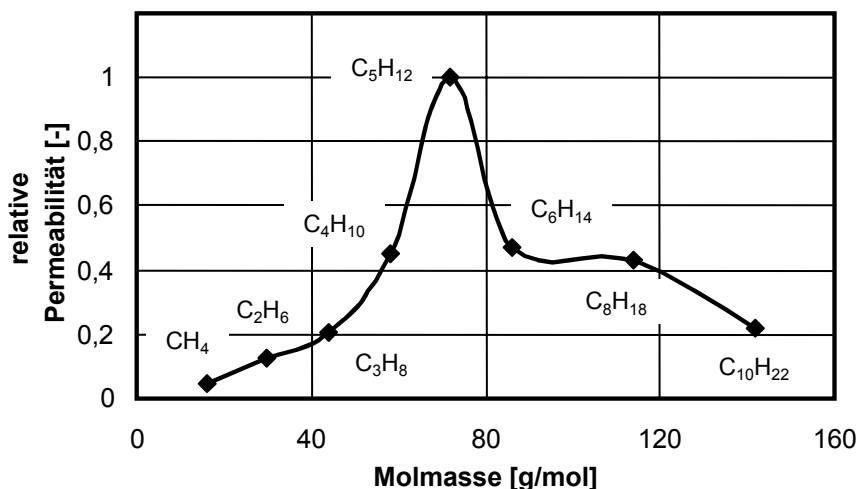


Abb. 2.13. Relative, auf Pentan bezogene Permeabilitäten der homologen Reihe von n-Alkanen in Polydimethylsiloxan als Funktion ihrer Molmasse [nach 23]

Man findet ein Maximum der Permeabilität für Pentan, da beide Trends unterschiedlich stark sind.

Aufgrund des komplexen Wechselspiels zwischen Membranwerkstoff und Permeanden ließ sich die Permeabilität bisher höchstens qualitativ vorhersagen. Es ist allerdings abzusehen, dass sich dies mit Hilfe leistungstarker Rechner durch *molekulardynamische Simulationen* ändern wird [19]. Diesen Berechnungen liegen entweder aufwändige exakte quantenmechanische Ansätze für kleinere Molekülverbände oder etwas allgemeinere semi-empirische Kraftfeldansätze zugrunde. Die Letzteren können je nach dem gewählten Simulationsmodell zur Beschreibung mehrerer tausend Atome eingesetzt werden.

Der Trenn- bzw. Diffusionsmechanismus wird beispielsweise bei den dichten Membranen (z.B. Pervaporationsmembranen) mit der statischen Struktur und den dynamischen Vorgängen im Polymer in Verbindung gebracht. Unter den dynamischen Vorgängen stellt man sich die Entstehung von temporären Kanälen zwischen benachbarten Hohlräumen in der Polymermatrix mit einer Lebensdauer im Bereich von Pico- bis Nanosekunden vor. Diese Kanäle werden von einzelnen Permeanden für einen Sprung von einem Hohlraum zum benachbarten Hohlraum genutzt. Dabei können Wahrscheinlichkeitsansätze aus der statistischen Thermodynamik oder zufallsgenerierte Ansätze mit Randbedingungen (Monte-Carlo Simulation) verwendet werden, um die makroskopisch beobachtbaren Größen wie Diffusionskoeffizienten berechnen zu können.

Molekulardynamische Simulationen können ein genaueres Bild über die Vorgänge in einem Membran-Trennsystem liefern, als das durch experimentelle Arbeiten möglich ist, vertiefen das Verständnis von grundsätzlichen Mechanismen

des Stoff- bzw. Wärmetransports und werden als Werkzeug zur Suche nach neuen Membranmaterialien benutzt.

Mit der rechnergestützten Modellierung der molekularen Systeme können (auch für Mehrkomponentensysteme) physikalische Daten wie Dichte, Glasübergangstemperatur, spezifisches freies Volumen, Viskosität, Koexistenz verschiedener Phasen (Quellung), thermische Leitfähigkeit, Diffusionskoeffizienten, Adsorptionskonstanten und sogar ionische Leitfähigkeit in einer guten Übereinstimmung mit experimentell gewonnenen Daten vorausberechnet werden [45]. Die Stofftransportvorgänge lassen sich zudem zeitlich aufgelöst visualisieren, wie dies die Momentaufnahmen in den Abb. 2.14 und 2.15 verdeutlichen.

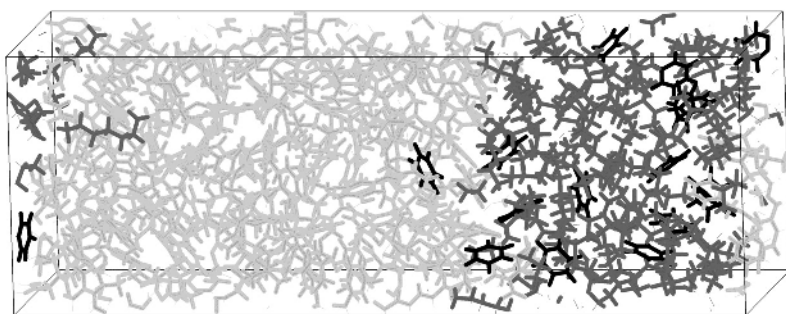


Abb. 2.14. Simulation der Absorption/Permeation von n-Heptan (grau) und Benzol (schwarz) an der Phasengrenze einer Polybenzylmethacrylat-Membran (hellgrau) nach 5,8 ns [19]. Es findet kaum eine Absorption/Diffusion der Moleküle statt. Das Material ist nur gering permeabel.

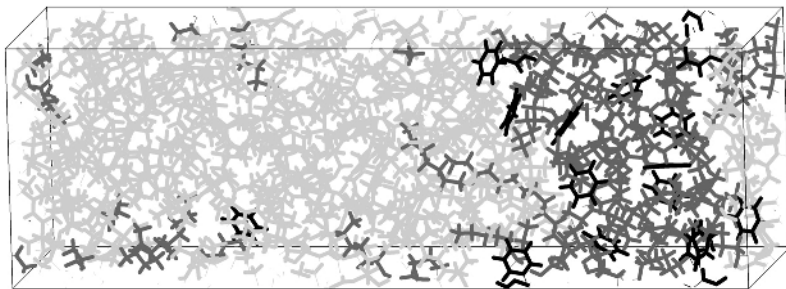


Abb. 2.15. Simulation der Absorption von n-Heptan (grau) und Benzol (schwarz) an der Phasengrenze einer Poly-(2,4,6-tri-tert.-butylbenzyl)methacrylat-Membran (hellgrau) nach einer Zeit von 1 ns [19]. n-Heptan permeiert sehr gut, Benzol wird zurückgehalten.

2.3.4 Organische asymmetrische Membranen

Wie bereits am Anfang des Kapitels erwähnt, setzt die Forderung nach möglichst hohen Permeatflüssen voraus, dass die eigentliche selektive Schicht einer Membran möglichst dünn sein muss, da der Fluss einer Komponente umgekehrt proportional zur Membrandicke ist. Sie bestimmt im Wesentlichen die Leistung der Membran. Dies gilt gleichermaßen für organische wie anorganische Membranen (Kap. 2.4).

Extrem dünne Membranen lassen sich heute am besten durch asymmetrische Strukturen herstellen. Solche Membranen bestehen aus einer dünnen Haut und einer darunter liegenden porösen Stützschrift³. Die Stützschrift dient nur als Träger der aktiven Schicht und verleiht ihr die mechanische Stabilität so, dass das Trennverhalten der Membran möglichst wenig beeinflusst wird.

Bei asymmetrischen Polymermembranen können integral-asymmetrische und zusammengesetzt-asymmetrische Strukturen unterschieden werden (Abb. 2.16).

Integral-asymmetrische Membranen werden durch Phaseninversion, d. h. Fällung des Polymers aus homogener Lösung hergestellt. Dabei bestehen aktive Schicht und Unterstruktur aus demselben Material, unterscheiden sich jedoch in Porosität oder Porengröße. Der Übergang zwischen den Schichten ist kontinuierlich.

Bei zusammengesetzt-asymmetrischen Membranen wird auf eine mikroporöse Struktur eine homogene, möglichst dünne Polymerschicht aufgebracht. Diese „Kompositmembranen“ gestatten eine getrennte Optimierung von selektiver

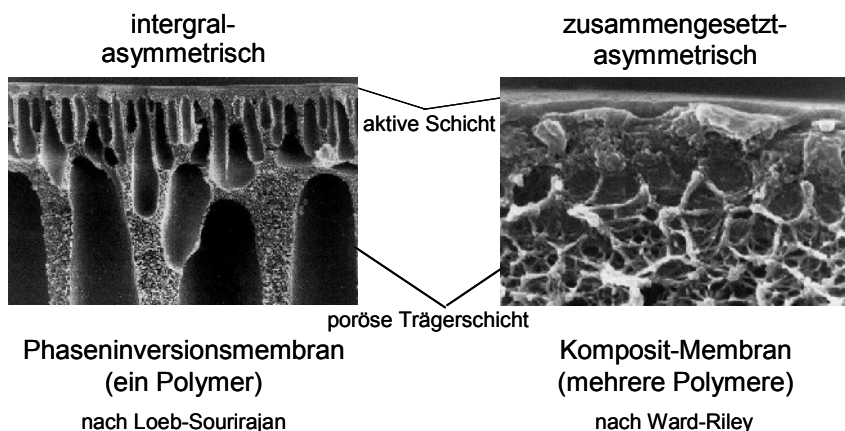


Abb. 2.16. Aufbau verschiedener asymmetrischer organischer Membranen.

³ Hier soll bemerkt werden, dass die aktive Schicht zwar dünn ist, aber nicht unbedingt dicht sein muss; Man denke hier z.B. an asymmetrische UF-Membranen (Abb. 2.23).

Schicht und poröser Stützschiicht. Ziel ist die Steigerung der Selektivität und des Flusses.

Beide Membrantypen können sowohl als poröse als auch als nicht-poröse (dichte) Membran hergestellt werden. Neben diesen klassischen Membrantypen existieren neuere Entwicklungen, wie Mehrschicht-Kompositmembranen oder polymergefüllte (anorganische) Membranen, die in technischer Hinsicht eine immer bedeutendere Rolle spielen. Im Folgenden werden die Verfahren zur Herstellung von Phaseninversionsmembranen und Kompositmembranen vorgestellt.

Herstellung von Phaseninversionsmembranen

Anfang der sechziger Jahre gelang es Loeb und Sourirajan [34] erstmalig, gezielt asymmetrische Phaseninversionsmembranen für die Umkehrosmose herzustellen⁴. Asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membranen zeigten eine 50 - 100fach höhere Permeatstromdichte als vergleichbare symmetrische Membranen. Dadurch wurde die wirtschaftliche Trinkwassergewinnung mit synthetischen Membranen aus Meer- und Brackwasser möglich [33]. Diese Entwicklung hat maßgeblich zum Aufschwung der gesamten Membrantechnik seit 1960 beigetragen.

Die klassischen und sehr erfolgreichen Werkstoffe für Phaseninversionsmembranen sind:

- Celluloseacetat (z.B. Cellulose-2-acetat, -3-acetat und -2,5-diacetat) und
- Polyamid.

In den Abb. 2.16 und 2.17 sind die typischen Fingerstrukturen in der Trägerschicht der Phaseninversionsmembranen zu erkennen.

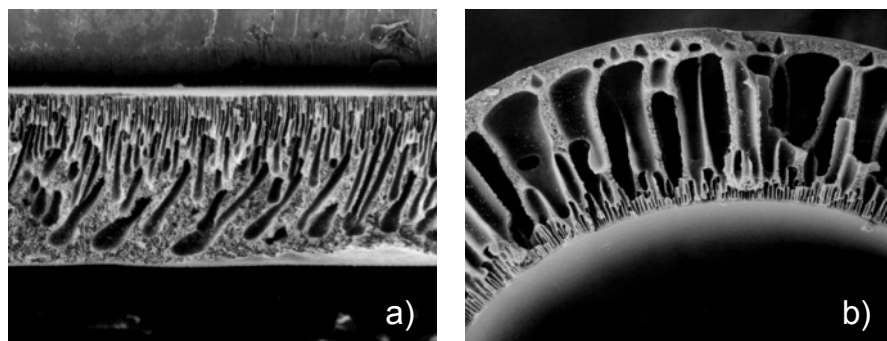


Abb. 2.17. REM-Aufnahme der Bruchflächen **a)** einer klassisch hergestellten flachen Phaseninversionsmembran aus Polyamid [29] und **b)** einer Hohlfasermembran vom GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH

⁴ Der Effekt der Asymmetrie auf die Membranleistung wurde angeblich zufällig entdeckt: Vermeintlich symmetrische Membranen zeigten eine unterschiedlich hohe Permeabilität, wenn sie in die Anlage zur Membrancharakterisierung umgekehrt („upside down“) eingelegt wurden.

Der Membranbildungsprozess setzt bei Phaseninversionsmembranen eine Mischungslücke in einem Dreistoffsystem Polymer/Lösungsmittel/Fällungsmittel voraus. Die Membranbildung erfolgt nach folgendem Schema:

- Herstellung einer homogenen Polymerlösung geeigneter Viskosität,
- Ausziehen der polymeren Gießlösung zu einem Film,
- Verdampfung eines Teils des Lösungsmittels,
- Ausfällung des Polymers und
- Tempervorgang.

Die homogene Polymerlösung wird zunächst auf einer geeigneten Unterlage (z.B. Glasplatte) zu einem 0,2 mm bis 0,5 mm dicken Film mit einem so genannten „Bügel“ (engl. „casting knife“) manuell oder maschinell ausgezogen (Abb. 2.18). Aus dem Polymerfilm wird dann ein Teil des Lösungsmittels verdampft. Im Falle einer Celluloseacetat-Membran (Lösungsmittel Aceton) geschieht dies bei Raumtemperatur. Bei aromatischen Polyamiden, Polysulfon und anderen synthetischen Polymeren muss die Membran wegen der wesentlich kleineren Dampfdrücke der hier gebräuchlichen Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylacetamid, im Trockenschrank mit ausreichender Luftzirkulation bei 60 bis 120 °C ausgedampft werden. Die partielle Verdampfung des Lösungsmittels führt zu einer Anreicherung des Polymers an der Oberfläche der Gießlösung. Der anschließende Vorgang der Membranfällung kann anhand eines ternären Mischungsdiagramms erläutert werden (Abb. 2.19a). Das Gesamtsystem besteht aus zwei Bereichen: dem Einphasengebiet, in dem alle drei Komponenten miteinander mischbar sind, und dem eine Mischungslücke darstellenden Zweiphasengebiet. Die Zusammensetzung der Gießlösung nach der partiellen Verdampfung des Lösungsmittels ist durch den Punkt A gekennzeichnet. Durch Eintauchen des Polymerfilms (z.B. Celluloseacetat / Aceton) in das Fällungsbad wird das Lösungsmittel (Aceton) durch das Fällungsmittel (Wasser) ausgetauscht. Am Punkt B gelangt das Dreikomponentengemisch (Polymer / Lösungsmittel / Fällungsmittel) in eine Mischungslücke.

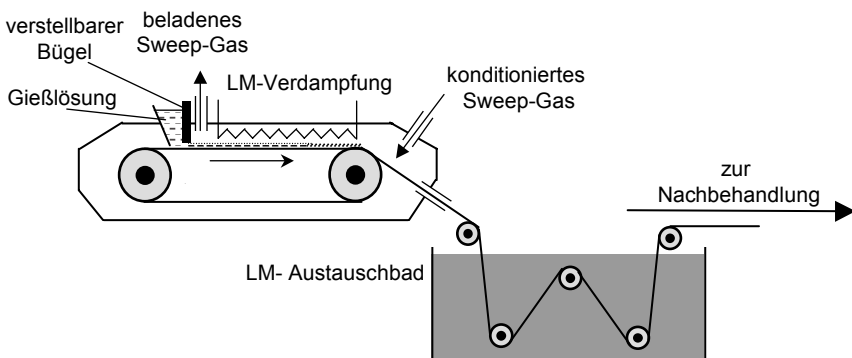


Abb. 2.18. Schematische Darstellung eines Apparates zur kontinuierlichen Herstellung von Phaseninversionsmembranen

Der weitere Austausch des Lösungsmittels durch das Fällungsmittel führt zum Erstarren der polymerreichen Phase. Im Zustand C ist der Fällungsvorgang abgeschlossen und das Lösungsmittel vollkommen durch Fällungsmittel ausgetauscht. Es liegen zwei Phasen nebeneinander vor: eine polymerreiche, feste Phase, deren Zusammensetzung durch den Punkt D gegeben ist und die das Membrangerüst bildet und eine flüssige Phase ohne Polymer (Punkt L), die das mit Fällungsmittel gefüllte Porenvolumen darstellt.

Eine zweite Methode der Phaseninversion nutzt die Entmischung der Polymerlösung durch Abkühlung. Dieser Prozess ist in Abb. 19b) anhand des Zustandsdiagramms eines Polymer-Lösungsmittel-Systems als Funktion der Temperatur schematisch dargestellt. Eine homogene Lösung der Zusammensetzung A kann durch Abkühlung in ein Zweiphasensystem überführt werden. Im Punkt A' besteht das System aus zwei Phasen, deren Zusammensetzung den Punkten B und B' entspricht. Der Punkt B entspricht der polymerreichen festen Phase, der Punkt B' entspricht der polymerarmen flüssigen Phase.

Bei beiden Methoden der Phaseninversion, dem Lösungsmittelaustausch und der Abkühlung, beeinflusst die Geschwindigkeit des Herstellungsprozesses entscheidend die Beschaffenheit der Membran, etwa ihre Kristallinität und damit ihre Selektivität. Dieser Zusammenhang ist freilich in Abb. 2.19 nicht zu erkennen, da die thermodynamischen Gleichgewichtsdiagramme dem Grenzfall eines unendlich langsamen Prozesses entsprechen.

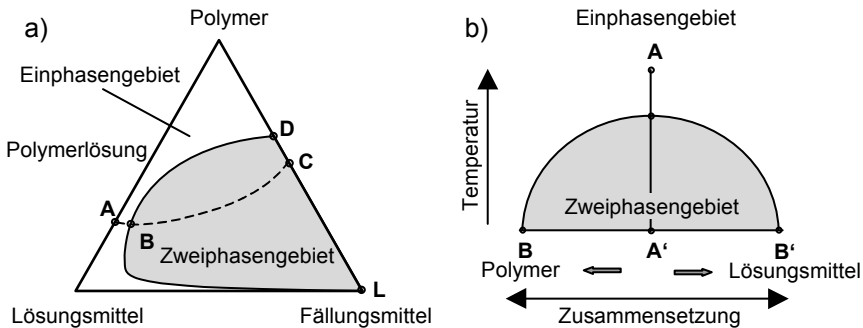


Abb. 2.19. a) Dreikomponenten-Zweiphasen-Diagramm zur Membranbildung
b) Schematische Darstellung der Entmischung einer Polymerlösung durch Abkühlung

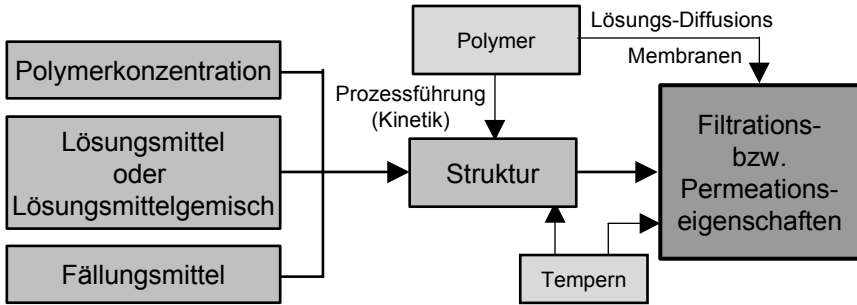


Abb. 2.20. Einflussparameter auf die Struktur und auf die Eigenschaften der Phaseninversionsmembranen

Beim Phaseninversionsprozess wird die Struktur der Membran weitgehend durch die Konzentration des Polymers im Lösungsmittel (Abb. 2.20, Abb. 2.21) und durch die Fällungskinetik, d.h. durch die Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel gegen das Fällungsmittel ausgetauscht wird, bestimmt.

Da das verwendete Polymer kaum Einfluss auf die erzielte Membranstruktur hat, wird der Werkstoff zumindest bei Filtrationsmembranen vor allem hinsichtlich der mechanischen Stabilität und der Oberflächeneigenschaften ausgewählt. Bei den dichten Membranen, die i. A. aus hochkonzentrierten Lösungen präpariert werden, ist bei der Polymerwahl der Zusammenhang zwischen Membranwerkstoff

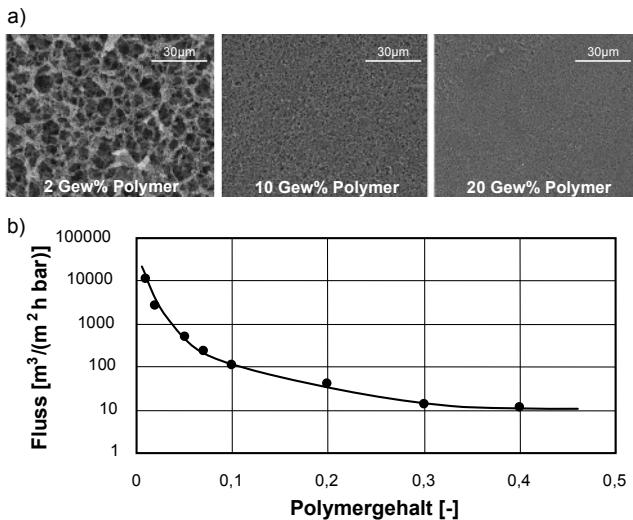


Abb. 2.21. Einfluss der Polymerkonzentration auf a) die Membranstruktur und b) Membraneigenschaften: Berechnete und experimentelle Abhängigkeit der Permeabilität vom Polymergehalt der eingesetzten Dispersion [38].

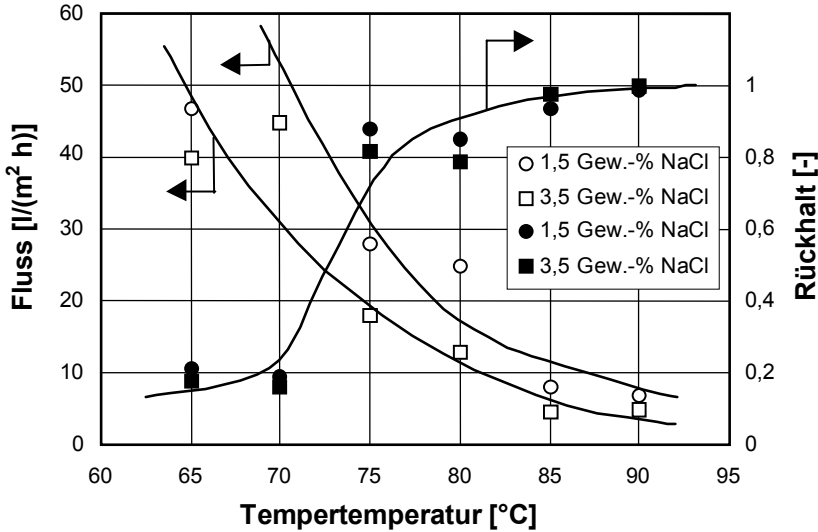


Abb. 2.22. Einfluss des Temperns bei verschiedenen Temperaturen auf den Permeatfluss und auf den Rückhalt einer asymmetrischen Celluloseacetat-Membran. Fluss und Rückhalt wurden anschließend bei konstanter Temperatur von 20 °C, einer transmembranen Druckdifferenz von 80 bar und einer Überströmung der Membran entsprechend $Re = 110$ gemessen.

und Selektivität für bestimmte Stoffsysteme zu berücksichtigen, wie dies bei der Gaspermeation im Kapitel 13 verdeutlicht wird. Zusammenfassend sind die Einflussparameter bei der Herstellung von Phaseninversionsmembranen in der Abb. 2.20 dargestellt.

Im letzten Arbeitsschritt, dem Tempern (engl. „skin annealing“), werden die unvermeidlichen Fehlstellen in der aktiven Schicht ausgeheilt. Dies erfolgt beispielsweise bei Cellulosederivaten durch Anlassen in reinem Wasser bei Temperaturen zwischen 75°C und 95°C und bei Polyamid (z.B. Nomex, DuPont) durch Behandlung mit Ameisensäure, die einen Weichmacher für das Polymer darstellt. Abbildung 2.22 zeigt den Einfluss des Tempervorganges auf die Eigenschaften einer asymmetrischen Celluloseacetat-Membran. Während die Selektivität der Membran bei steigenden Anlasstemperaturen zunimmt, fällt der Permeatfluss stark ab.

Neben den besprochenen dichten Membranen lassen sich nach dem Phaseninversionsprozess auch Membranen mit einer porösen aktiven Schicht herstellen, indem der Vorverdampfungsschritt und das Tempern weggelassen werden. Die Abb. 2.23 zeigt eine so hergestellte poröse Ultrafiltrationsmembran.

Nach dem Phaseninversionsprozess hergestellte Membranen haben auch heute noch einen großen Marktanteil, obwohl einige Nachteile nicht zu übersehen sind: So zeichnen sich Celluloseacetat-Membranen durch ausgezeichnete Filtrationseigenschaften aus, sind aber hydrolyseanfällig und biologisch abbaubar, nur in niedrigen Temperaturbereichen einsetzbar und müssen meist nass gelagert werden.

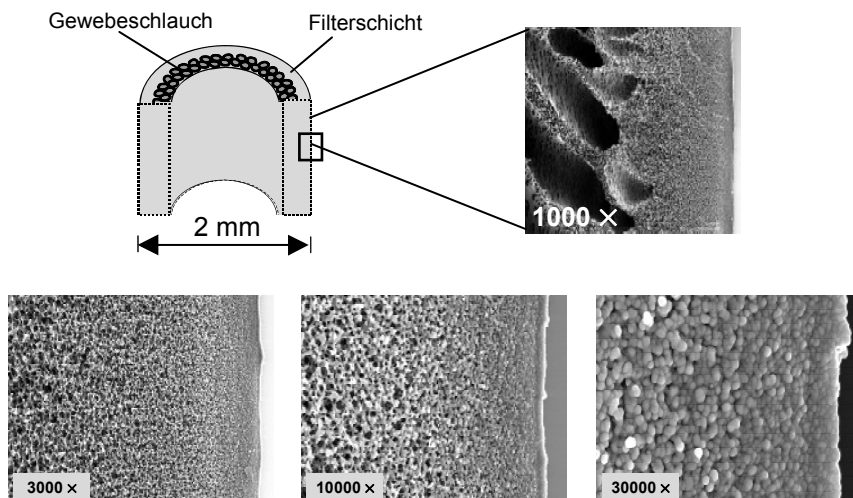


Abb. 2.23. REM-Aufnahmen des porösen Membranfilters Puron® aus Polyethersulfon, hergestellt nach dem Phaseninversionsprinzip (Quelle: Koch Membrane Systems)

Resistentere Materialien, die durch Phaseninversion zu Membranen verarbeitet werden können, wie z.B. aromatische Polyamide, besitzen wiederum keine ausgezeichneten Wasserpermeabilitäten und tolerieren nur Chlorkonzentrationen unterhalb 1 ppm. Neben der chemischen Stabilität nimmt die Wasserpermeabilität von Phaseninversionsmembranen bei höheren Differenzdrücken ab, wahrscheinlich aufgrund einer Kompaktierung der porösen Stützmatrix (mangelnde mechanische Stabilität).

Herstellung organischer Kompositmembranen

Eine Weiterentwicklung der asymmetrischen Phaseninversionsmembranen stellen die sogenannten Kompositmembranen dar, bei denen aktive Schicht und poröse Stützschicht aus unterschiedlichen Membranwerkstoffen gefertigt sind. Damit besitzen Kompositmembranen gegenüber Phaseninversionsmembranen einen höheren Freiheitsgrad, da hier aktive Schicht und Stützschicht getrennt auf die jeweils geforderten Eigenschaften hin optimiert werden können.

Die Abb. 2.24 zeigt den Aufbau einer Kompositmembran. Dieses Bild soll vor allem zeigen, dass die Einteilung einer asymmetrischen Membran in zwei Schichten eine Idealisierung darstellt; in Wirklichkeit lassen sich bis zu fünf Schichten unterscheiden.

Die poröse Stützschicht ist hier in der Porengröße dreifach abgestuft, um bei kleinen Reibungsdruckverlusten gleichzeitig eine sichere Auflage für die hier nur 30 nm starke aktive Schicht zu gewährleisten. Die über der aktiven Schicht angeordnete Schutzschicht soll die Membran während der Verarbeitung vor Beschädigung bewahren und wird im Betrieb ausgewaschen.

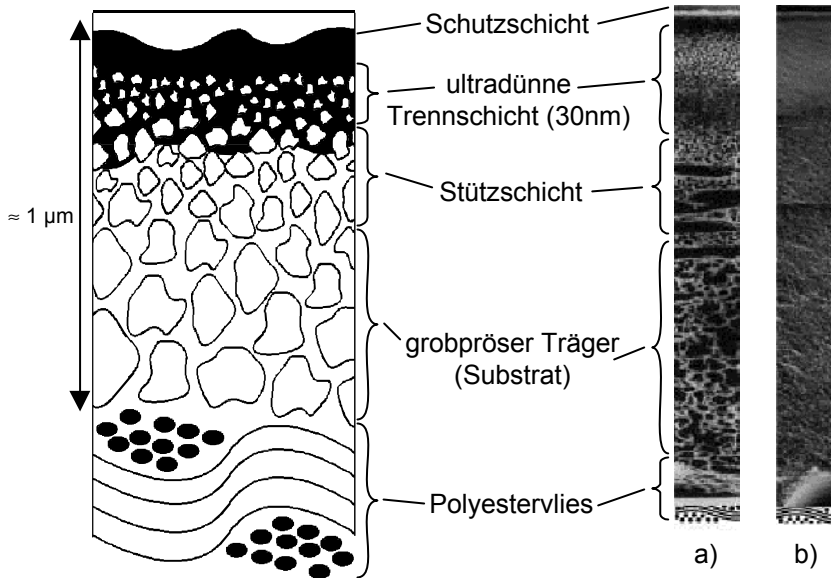


Abb. 2.24. Schematischer Aufbau der asymmetrischen Komposit-Membranen – Umkehrosmosemembranen (ROMembra) des japanischen Herstellers Toray **a)** aus Polyamid (SU-Serie) und **b)** aus Celluloseacetat (SC-Serie)

Nicht alle kommerziell erhältlichen Kompositmembranen enthalten Faser oder Gewebe zur Gewährleistung der mechanischen Stabilität wie dies in Abb. 2.24 dargestellt ist.

Tabelle 2.2. Die wichtigsten Methoden zur Herstellung von Komposit-Membranen

Komposit-Membran Herstellung

- Herstellung einer aktiven Schicht und anschließendes Auflaminieren auf eine Stützschrift
(diente zur Optimierung von Celluloseacetat-Membranen, wird heute nicht mehr angewandt)

In-situ-Methoden:

- Tauchen einer Stützschrift in eine Polymerlösung (oder Aufspritzen der Lösung auf den Träger) anschließendes Trocknen (wichtigste Vertreter: Membranen auf Polyvinylalkohol-Basis (PVA))
- Grenzflächenpolymerisation
- Plasmapolymerisation (Bsp: Plasmapolymerisierte Pervaporations-Membranen)

Tauchverfahren. Bei diesem einfachen Verfahren (engl. „dip-coating“) entstehen dichte Schichten auf asymmetrischen Holfaser- oder Flachmembranen von einer Dicke bis 1 μm . Abbildung 2.25 zeigt das Verfahren. Die mit einer dünnen Gelschutzschicht maskierte zu beschichtende Membran wird in eine niedrig konzentrierte ($< 1\%$) Polymer- bzw. Monomerlösung getaucht, sodass sie mit einer dünnen Schicht der Lösung bedeckt ist. Die Dicke der Schicht hängt unter anderem von der Viskosität der Polymerlösung und von der Ziehgeschwindigkeit des zu benetzenden Trägers aus der Monomerlösung ab. Die Maskierung der Oberfläche der porösen Stützmatrix verhindert das Eindringen von Monomerlösung in die Poren. Anschließend wird die getauchte Membran in einen Ofen gebracht, wo das Lösungsmittel verdampft und eine Vernetzung der aufgetragenen Moleküle miteinander und mit der Unterstruktur stattfindet. Die Monomerkonzentration der Lösung bestimmt dabei die Dicke der aktiven Schicht.

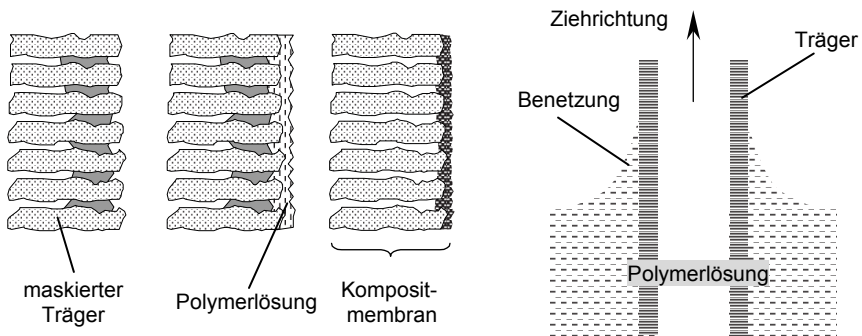


Abb. 2.25. Prinzip des Tauchverfahrens

Grenzflächenpolymerisation. Eine sehr wirkungsvolle Methode, um extrem dünne, fehlerstellenfreie Polymerfilme ($< 50\text{ nm}$) zu erhalten, wurde von Cadotte (FilmTec Corporation [10]) entwickelt und basiert auf dem Prinzip der Phasengrenzflächenpolymerisation (Abb. 2.26). Dies ist eine Polymerisationsreaktion zwischen zwei reaktionsfreudigen Monomeren, die, da sich die Monomere in zwei nicht mischbaren Lösungen befinden, nur an der Phasengrenze der Lösungen stattfinden kann und sehr schnell abläuft. Als poröse Stützstruktur wird meist eine Ultra- oder Mikrofiltrationsmembran aus Polysulfon eingesetzt. Diese Membran wird nach einer Gelmaskierung (vgl. Abschnitt *Tauchverfahren*) zuerst in die wässrige Lösung des hydrophilen Monomers (z.B. 0,7 % Polyethylenimid, PEI) getaucht und vollständig benetzt. Die benetzte Membran wird nun in eine organische Lösung des hydrophoben Monomers (z.B. 0,5 % Toluoldiisocyanat (TDI) in Hexan) getaucht und dann kurzzeitig erhitzt. Da weder das hydrophile Monomer PEI in der organischen Lösung, noch das hydrophobe Monomer TDI im Wasser löslich ist, erfolgt an der Phasengrenze zwischen beiden Flüssigkeiten die Polymerisation (zu Polyethenharnstoff). Die kontinuierlich entstehende, sehr dünne Haut stellt für die beiden Monomere eine Diffusionsbarriere dar, sodass die Reaktion sehr schnell abklingt.

Im Folgenden Verfahrensschritt wird die aufgebraute Schicht bei höheren Temperaturen (ca. 110 °C) geschrumpft und mit dem porösen Träger vernetzt, wodurch die Verbindung und die mechanische Stabilität der Membran verbessert werden. Der Vorteil dieser Herstellung ist, dass man durch Variation der Monomerkonzentrationen beider Lösungen die Eigenschaften der selektiven Schicht gut steuern kann.

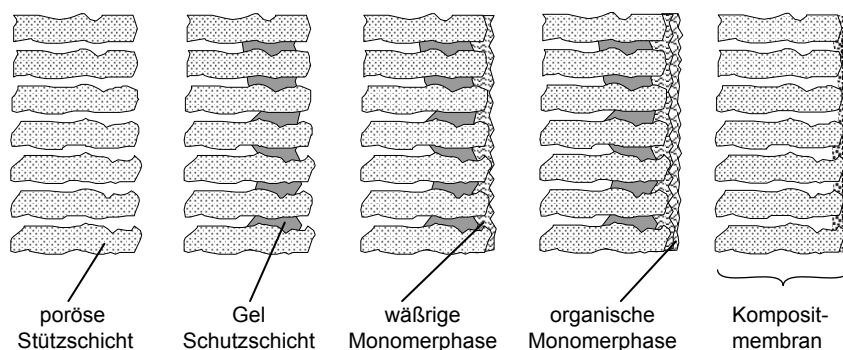


Abb. 2.26. Prinzip der Phasengrenzflächenpolymerisation [10, 44]

Plasmapolymerisation. Bei diesem Verfahren wird auf einer Trägermembran im Hochvakuum eine sehr dichte, stark vernetzte selektive Schicht aufgebracht. Das dem Reaktor zugeführte Plasma wird durch ein hochfrequentes, elektrisches Wechselfeld (ca. 10 MHz) vor oder im Reaktor hergestellt und besteht aus nicht-polymerisierenden, angeregten, ionischen und radikalisierten Gasen bzw. deren Bruchstücken. Das Monomer wird dem Reaktor gasförmig zugeführt. Das Plasma bewirkt eine Ionisierung und Radikalisierung der Monomere, die dadurch in einem dreidimensionalen Netzwerk polymerisieren. Haben die entstehenden Polymere ein bestimmtes Molekulargewicht erreicht, sinken sie auf die Trägermembran und polymerisieren dort mit anderen Molekülen zur porösen Trägerschicht [15].

Modifikation organischer Membranen

Membranen können zu ihrer Optimierung oder zur Ermöglichung eines Einsatzes in bestimmten Verfahren mittels verschiedener Verfahren modifiziert werden.

Chemische Modifikationen. Die wichtigste Gruppe der chemisch modifizierten Membranen sind Ionenaustauschermembranen, die in den Prozessen Elektrodialyse und Diffusionsdialyse Verwendung finden. Ihre Strukturen und Herstellung werden in Kapitel 11 näher erläutert.

Ionenaustauschermembranen können auch selbst weiter modifiziert werden. Dabei handelt es sich z.B. um mit Ag^+ ausgetauschte Kationenaustauschermembranen, die wegen der spezifischen Wechselwirkung von Silberionen mit

Doppelbindungen zur Abtrennung von Alkenen aus Dampfgemischen mit Alkanen eingesetzt werden. Im Gegensatz zu flüssigen Membranen mit mobilen Carriern (s. Kapitel 2.5) spricht man hier von Membranen mit fixierten Carriern („fixed-site carrier membranes“ [16]). Der Stofftransport in diesen Membranen kann durch Formulierung eines Sprungmechanismus (engl. „hopping“) modelliert werden [13].

Eine weitere Gruppe der modifizierten Membranen sind die chemisch oberflächenmodifizierten Membranen. Das Hauptziel dieser Modifizierung ist üblicherweise die Erhöhung der Oberflächenhydrophilie. Dazu werden in der Regel starke Oxidationsmittel eingesetzt.

Eine weitere Möglichkeit der chemischen Modifikation, die zur maßgeschneiderten Membranen führt, stellt die nachträgliche Funktionalisierung der Membranpolymers dar, etwa durch Bromierung, Alkylierung, Nitrierung, Silanisierung, Aminierung, Sulfonierung, Chloromethylierung, Aminomethylierung oder durch andere klassische organische Reaktionen [48].

Pfropfung (grafting). Der Pfropfungsprozess beginnt durch die Generierung eines reaktiven Zentrums (Radikals) an einem Polymermolekül. Dies erfolgt in der Regel durch UV-Photoinitiierung, durch Behandlung mit organischen Peroxiden, durch Beschuss mit energiereicher (β , γ) Strahlung oder durch thermische Behandlung. Ausgehend von der reaktiven Stelle bilden sich die zugegebenen Monomere, meistens auf Vinyl- und Acrylbasis, zu Seitenketten aus, die zu einem erhöhten Vernetzungsgrad innerhalb des Polymers führen.

Plasmabehandlung. Ein Plasma enthält positive und negative Ionen, Elektronen, Radikale, angeregte und nicht angeregte Neutralteilchen nebeneinander. Plasmen können durch Ohm'sche Widerstandsheizung (sog. thermisches Plasma), im Lichtbogen, durch Photoionisation (durch Hochleistungs-Laser) oder durch Umwandlung kinetischer Energie in einer Stoßwelle erzeugt werden. Die Abb. 2.27 zeigt die Membranunterseite einer Umkehrosmosemembran vor und nach einer Plasmabehandlung. Das Ziel dieser Modifizierung war die Verbesserung der mechanischen Stabilität der Membranstützschrift bei gleichzeitiger Erhöhung ihrer Permeabilität [50].

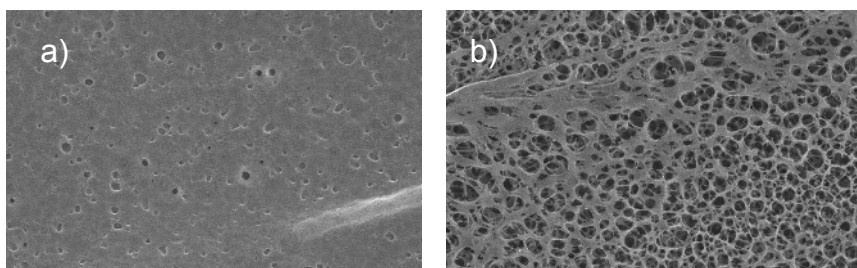


Abb. 2.27. Membranunterseite **a)** vor und **b)** nach der Plasmabehandlung zur Erzielung des kleineren Trägerwiderstandes [50]

2.3.5 Organische symmetrische Membranen

Symmetrische Membranen haben eine geringere Bedeutung als die asymmetrischen erlangt, jedoch werden sie in vielen technischen Prozessen eingesetzt. Sie können ebenfalls durch den oben beschriebenen Phaseninversionsprozess hergestellt werden. Hier wird aber das Fällungsmittel in die Gasphase zugegeben und der Polymerfilm dieser Gasphase ausgesetzt. Eine langsame Fällungsmittelzugabe gewährleistet eine fast konstante Konzentration des Fällungsmittels über die gesamte Dicke des Polymers, die auch ungefähr zum gleichen Zeitpunkt erreicht wird. Da die Polymerkonzentration statistischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt (Brown'sche Molekularbewegung), bildet sich ein statistisch poröses Polymernetz. Diese Herstellungsmethode wurde 1918 entwickelt [68] und wurde von den Firmen Sartorius und Millipore zur Produktion mikroporöser Membranen eingesetzt.

Andere Methoden zur Herstellung organischer symmetrischer Membranen, die hier nicht besprochen werden, sind z.B. das Sintern von organischen Pulvern, das Dehnen („stretching“) extrudierter teilkristalliner Polymerfilme (z.B. Gore und Cellgard-Membranen), das „track-etching“ (z.B. Nucleopore-Membranen) und das „template-leaching“. Zur Beschreibung dieser Verfahren sei auf die Literatur verwiesen [44, 48].

2.4 Anorganische Membranen

Neben den organischen Membranwerkstoffen haben in den letzten 10 - 15 Jahren auch anorganische Materialien an Bedeutung gewonnen. Insbesondere bei zahlreichen Spezialanwendungen der Mikro- und Ultrafiltration kann man inzwischen Keramik als etablierten Werkstoff bezeichnen. Der Einsatz anorganischer Membranen in der Pervaporation weist beispielsweise bei der Ethanol-Wasser Trennung großes Potenzial auf. Zur Gastrennung gibt es eine Vielzahl vielversprechender Untersuchungen im Labormaßstab und vereinzelt Vermarktung, wie die Anreicherung von spaltbarem Uran mit mesoporösen Keramikmembranen und ein Modul mit Edelmetallmembranen zur Herstellung kleinerer Mengen hochreinen Wasserstoffs.

Gegenüber organischen Membranen zeichnen sich anorganische Membranen durch folgende vorteilhafte Eigenschaften aus:

- Höhere Temperaturbeständigkeit (Sterilisierbarkeit mit Dampf),
- deutlich verbesserte chemische Beständigkeit (keine Membranquellung, Unempfindlichkeit gegen Oxidationsmittel),
- geringere Alterung, daher in der Regel längere Standzeiten,
- Möglichkeit von Rückspülungen zur Membranreinigung,
- Trenngrenze und Trennschärfe der Membran können theoretisch besser kontrolliert werden (s. Abschn. 2.4.3).

Diese Vorteile haben den anorganischen Membranen bereits einige große Marktnischen eröffnet. Vor allem auf dem Gebiet der Reaktionstechnik wird der Einsatz der Membranen diskutiert [53, 55].

Es bestehen aber auch Limitierungen bzw. Nachteile im Vergleich zu den polymeren Werkstoffen:

- Spröde Eigenschaften erfordern spezielle Modulkonstruktionen,
- verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten von Membranmaterialien (Keramiken) und Membranmodulen führen zu Dichtungs- und Betriebsproblemen,
- deutlich aufwändigere Membranfertigung, die oftmals in mehreren Schritten erfolgen muss,
- Temperaturbeständigkeit der Membranen selbst kann wegen der geringeren Temperaturbeständigkeit der Dichtungswerkstoffe oft nicht voll ausgenutzt werden,
- zusätzlich besteht bei einigen Werkstoffen weiterhin das Problem der mangelnden chemischen Beständigkeit (pH-Wert, hydrothermale Beständigkeit),
- in der Summe deutlich höhere Investitionskosten.

2.4.1 Historische Entwicklung der anorganischen Membranen

Obwohl anorganische Membranen heute oft als neue Technologie bezeichnet werden, ist die Entwicklung dieser Membranen bereits in den 40er Jahren mit dem Ziel der Uran²³⁵-Anreicherung betrieben worden.

Natürliches Uran enthält nur ca. 0,7 % des Uran²³⁵-Isotops, welches für nukleare Waffen jedoch in hohen Konzentrationen und für die atomare Energiegewinnung immerhin in einer Konzentration von 3,0 % benötigt wird.

Der damals neu entwickelte Gas-Diffusions-Prozess war in der Lage, U²³⁵-Isotope von den U²³⁸-Isotopen, vorliegend in Form der entsprechenden gasförmigen UF₆-Verbindungen, mittels anorganischer Membranen zu trennen⁵. Die Trennung basiert dabei auf der unterschiedlichen Knudsen-Diffusion⁶ durch Poren (6–40 nm). Bedingt durch den geringen Anreicherungsfaktor (< 1,0043) waren Kaskadenschaltungen mit über 1400 Trennstufen erforderlich.

Motiviert durch die Entwicklungen in den USA, wurde auch in Frankreich die Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet aufgenommen. Insbesondere nach der Inbetriebnahme der letzten Uran-Anreicherungsanlage bei Tricastin und Pierrelatte (Eurodif, 1979/82, installierte Membranfläche: 2 Mio m²) erlebte die Entwicklung der anorganischen Membranen einen rasanten Aufschwung. Die Verfügbarkeit und Langzeitstabilität der Membranen hat sich auch unter den extremen Material-

⁵ Dieses Verfahren wird seit 1950 in den USA, Russland und in Europa erfolgreich eingesetzt. Üblicherweise werden mehrschichtige Rohrmembranen eingesetzt, deren trennaktive Schicht auf der Innenseite der Rohre angeordnet ist (vgl. dazu auch Kapitel 3, Modellierung des Stofftransports in Membranen bzw. Kapitel 13, Gaspermeation).

⁶ Vgl. Kapitel 3, Modellierung des Stofftransports in Membranen.

anforderungen dieser Anwendungen als exzellent herausgestellt [26]. Die weitere Entwicklung kommerziell erhältlicher anorganischer Membranen ist vor allem auf die Arbeit von zwei Unternehmen zurückzuführen:

- Die Société de Fabrication D'Eléments Catalytiques, SFEC (bis 1989 Tochter der CEA, dann unter dem Namen TechSep als Tochtergesellschaft der Rhodia-Orelis, heute in der Novasep-Gruppe) kaufte eine Lizenz über ZrO_2 -Membranen von Union Carbide und vertreibt die weiterentwickelte $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ -Kohlenstoff-Membran seit 1980 unter dem Warenzeichen Carbosep[®].
- Ceraver (ursprünglich CGEC; seit 1985 Tochter von SCT, Société des Céramiques Techniques, 1986 gekauft von Alcoa, nach 1992 Tochtergesellschaft von FSG, Filtration and Separations Group der USFilter Corp. und schliesslich nach 1999 von Vivendi Water) entwickelte eine keramische Al_2O_3 -Mehrkanalement-Membran mit Rückspülmöglichkeit. Heute wird die Membran als Membralox[®]-System von Pall Exekia angeboten⁷.

Das Uran-Anreicherungsprojekt war demnach für die Membrantechnik äußerst wichtig, da in dieser Entwicklung die Wurzeln für alle heute bekannten anorganischen Membranen liegen.

Werkstoffe, die heute zur Herstellung anorganischer Membranen verwendet werden, sind:

- Edelmetalle, Legierungen und Edelstähle,
- verschiedene Gläser (meistens aus Borosilikaten),
- Kohlenstoff,
- Keramiken, spezielle Metalloxyde und Zeolithe.

2.4.2 Symmetrische poröse anorganische Träger

Symmetrische poröse Träger werden als Stützkörper für feinere Membranstrukturen verwendet, haben aber auch als Mikrofiltrationsmembranen eine Bedeutung erlangt.

Symmetrische Metallmembranen bzw. metallische Träger werden durch Sintern von Metallpulver hergestellt. Die rohrförmigen Träger werden u.U. nachträglich beschichtet und ähnlich wie bei Wärmeübertragern zu Rohrbündeln angeordnet. Während die Temperatur- und Druckbeständigkeit besonders hoch ist, sind der chemischen Beständigkeit bei starken Elektrolyten Grenzen gesetzt. Die Membran wirkt aufgrund ihrer symmetrischen Struktur für sehr kleine Partikel als Tiefenfilter, dessen Reinigung und Rückspülung u.U. die Betriebskosten erhöht.

Die Produktion *symmetrischer Kohlenstoffträger bzw. Kohlenstoffmembranen* erfolgt nach zwei klassischen Methoden. Üblicherweise werden durch Extrusion von Graphitpasten mit verschiedenen Additiven Monolithkörper hergestellt, die dann

⁷ Pall Corporation kaufte 2002 Vivendi Water und Vivendi Environnement mit Firmen SeitzSchenk, Filterite, Fluid Dynamics und Schumacher.

thermisch behandelt werden. Beim zweiten Verfahren wird Kohlefaserewebe verwendet. Wichtiger sind allerdings asymmetrische Kohlenstoffmembranen, die im Abschnitt 2.4.3 besprochen werden.

Symmetrische mikroporöse Glasmembranen bestehen aus einer isotropen schwammartigen Struktur verbundener Poren (1,5 - 100 nm). Sie werden durch thermische Entmischung einer homogenen Glasschmelze aus SiO_2 , B_2O_3 und Na_2O hergestellt [21, 22]. Die eine Phase besteht überwiegend aus SiO_2 und ist in anorganischen Säuren unlöslich, während die andere durch anorganische Säuren aus der heterogenen Glasstruktur herausgelöst werden kann. Die Struktur kann durch Zusammensetzung, Glühzeit und -temperatur beeinflusst werden. Poröses Glas kann in Form von Hohlfasern hergestellt werden, ist aber bisher nur als Halbzeug erhältlich und hat keine industrielle Bedeutung erlangt. Es wird von Corning Glass Works unter dem Handelsnamen Vycor hergestellt und vor allem zu Forschungszwecken [18] benutzt.

2.4.3 Asymmetrische poröse anorganische Membranen

Der Zweck einer asymmetrischen Membranstruktur ist, wie auch bei organischen Membranen, die Realisierung einer fehlerstellenfreien Trennschicht bei gleichzeitiger Minimierung des hydraulischen Widerstandes der Membran und der Gewährleistung der mechanischen Festigkeit. Nach IUPAC Nomenklatur unterscheidet man bei anorganischen Membranen mikro- (<3 nm), meso- (3 - 100 nm) und makroporöse (>100 nm) Strukturen.

Verschiedene Anwendungen erfordern nicht nur unterschiedliche Porengrößen, sondern auch unterschiedliche Form der Membran, des Stützkörpers und des Moduls. Für Laboranwendungen im Rahmen der Materialentwicklung werden oft scheiben- oder rohrförmige Träger eingesetzt. In industriellen Prozessen werden Mehrkanal-Elemente, wabenförmige Strukturen (Honeycomb) oder neuerdings auch anorganische Hohlfasern bevorzugt.

Herstellung anorganischer Stützstrukturen

Der Basiskörper bzw. die Trägerstruktur vieler asymmetrischer Membranen besteht aus grobkörnigem Keramik-Pulver. Sie ist einige Millimeter dick und grobporös mit Poren zwischen 1-10 μm und wird beispielsweise durch kaltes isostatisches Pressen des trockenen Pulvers, durch Extrusion einer Keramikpaste oder durch Gießen einer Schlickersuspension zu einem Formkörper verarbeitet. Nach dem Trocknen werden diese so genannten „grünen“ Formkörper bei hohen Temperaturen gegläht. Durch das dabei erfolgende Sintern von Primärteilchen erreicht der Körper seine Endfestigkeit.

Membranen

Asymmetrische Keramikmembranen stellen den wichtigsten Vertreter der anorganischen Membranen dar. Die Abb. 2.28 verdeutlicht ihren extrem anisotropen, mehrschichtigen Aufbau.

Membranen älteren Typs bestehen aus mindestens zwei oder drei, neue Membranen je nach Anwendung aus bis zu fünf Schichten. Der wesentliche Unterschied zwischen den alten und neuen Membranen besteht in der besseren Abstufung der Schichtenporosität bei neueren Membranen, die zu dünneren aktiven Schichten bei gleichzeitig kleineren Poren führt.

Die Trägerschicht ist, wie zuvor ausgeführt, einige Millimeter dick mit Porengrößen von 1 bis 10 μm . Eine darüber liegende Zwischenschicht von 10 bis 100 μm Dicke besitzt Poren von 50 bis 100 nm. Diese Membran kann bereits zur Mikrofiltration eingesetzt werden, für Ultrafiltrations-Anwendungen ist jedoch eine weitere Schicht erforderlich. Die Zwischenschicht soll einen Durchschlag der die Trennschicht bildenden Aufschlammung in das Porenvolumen der Trägerschicht vermeiden. Die eigentliche Trennschicht ist sehr dünn (weniger als 1 μm) und besitzt Poren zwischen 2 und 50 nm.

Bei neu entwickelten aktiven Schichten für Anwendungen im Bereich der Nanofiltration und Pervaporation wurden sogar Porengrößen im Bereich von 0,4 - 0,9 nm realisiert. Die Trenneigenschaften dieser Mikroporen sind mit denen dichter Lösungs-Diffusions-Membranen vergleichbar.

Das Aufbringen der trennaktiven Schichten auf den Träger erfolgt durch „dip-coating“, „slip-casting“ oder „spin-coating“. Beim „einfachen“ dip-coating wird der Träger in die entsprechenden kolloidalen oder anorganisch / polymeren Suspensionen fein disperster Partikel getaucht (vgl. dazu Abb. 2.25).

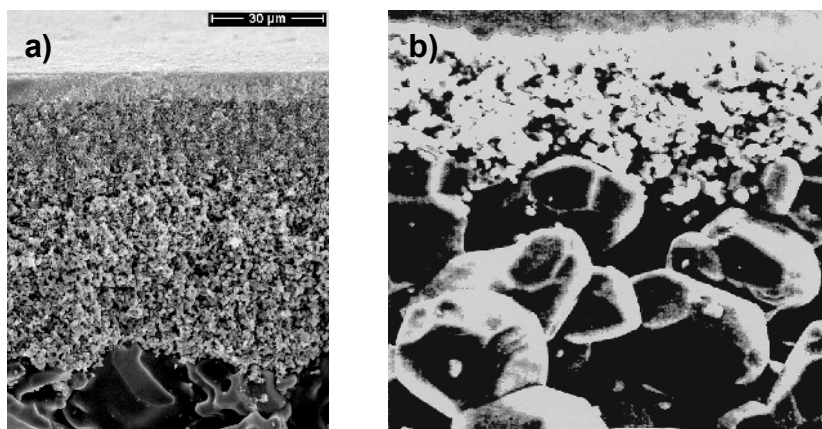


Abb. 2.28. REM-Aufnahme **a)** der modernen keramischen Membran SCHUMASIV der Firma Pall Schumacher GmbH **b)** einer keramischen Membran des ältern Typs

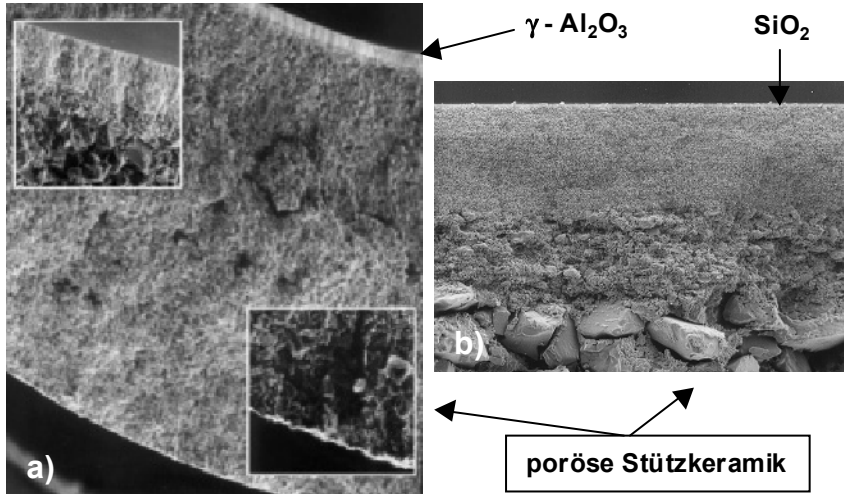


Abb. 2.29. REM-Aufnahme **a)** einer mesoporösen Alumina-Membran der Firma HITK/Deutschland **b)** einer mikroporösen Silika-Membran der ECN/Niederlande

Die Suspension selbst wird aus Metallsalzen oder metallorganischen Verbindungen nach der Sol-Gel-Methode erzeugt. Nach dem Trocknen der aufgetragenen Gelschicht wird das Gel zu der Oxidschicht kalziniert, durch weitere Wärmebehandlung kann die Porenstruktur noch verändert werden.

Die Schichten moderner Membranen bestehen aus verschiedenen Materialien definierter Zusammensetzung. Als grob poröses Trägermaterial wird meistens Al_2O_3 (in α - oder γ -Modifikation) verwendet, darauf können zur Molekulartrennung Schichten aus TiO_2 , SiO_2 (Abb. 2.29), ZrO_2 oder SiC aufgebracht werden. Zusätzliche Schichten dienen der Kontrolle der Trenngrenze und Trennschärfe⁸, vergrößern aber den Herstellungsaufwand und den Membranpreis.

Einen guten Überblick über die Grundlagen der Herstellung und Technologie keramischer Membranen bieten Bhavé [4] bzw. Burggraaf und Cot [8].

Neben der Aufbringung dünner, poröser Keramiksichten nach dem Sol-Gel-Verfahren können auf einem keramischen Träger sowohl Partikel aus Palladium, Wolfram, Silber und anderen Metallen abgeschieden, als auch Metallfolien auflaminiert werden, die die Membranfunktionalität entscheidend beeinflussen.

Zu einer weiteren möglichen Modifikation der keramischen Membranstrukturen gehört das Einbringen von Katalysatoren (z.B. Vanadiumoxide) in die Membranporen. Dabei spricht man von katalytisch aktiven Membranen bzw. von einem „echten“ Membranreaktor. Diese Konstellation unterscheidet sich wesentlich von einem Membranreaktor, wo sich der Katalysator in Form von Pellets z.B. im Inne-

⁸ Die schichtweise Herstellung definierter Trenngrenzen, die noch immer nicht perfekt beherrscht wird, führt mit jeder neuen Schicht zu einem verringerten Fluss durch die Membran.

ren eines Membranröhrchens befindet. Keramische Membranen wurden von vielen Forschungsgruppen auch zur Immobilisierung von Enzymen und (funktionellen) Biofilmen verwendet.

Anopore Membranen. Eine neue Entwicklung auf dem Gebiet der keramischen Trägermaterialien sind Membranen aus reinem Al_2O_3 (Abb. 2.30), die durch Eloxierung (anodische Oxidation) von Aluminiumfolien hergestellt werden.

Je nach der Oxidationsdauer und angelegter Spannung können die Dicke der Membran und die Porengröße variiert werden. Bis jetzt konnten nur sehr spröde Membranen mit kleinen Flächen präpariert werden. Der wesentliche Vorteil dieser Membranen ist die gleichmäßige Struktur mit sehr wenigen Fehlstellen. Die Porengröße liegt zwischen 20 nm und 200 nm. Über das Herstellungsverfahren berichtet Scott [54]. Die Hauptanwendung dieser Membranen liegt in der Mikrobiologie und Mikroskopie, wo sie als Objektträger benutzt werden.

Die Herstellung von *Kohlenstoffmembranen*, die in der Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt werden, erfolgt durch Absetzung feinsten Partikel auf die symmetrischen Kohlenstoffträgerstrukturen (Abschn. 2.4.2). Die Trennschicht, die durch Aufschlämmungen von Graphit, SiC oder ZrO_2 auf Trägern aus extrudierten Graphitpasten gebildet werden kann, führt zu einer asymmetrischen Struktur der Membran, die man beispielsweise bei den Carbosep[®]-Membranen (ZrO_2 - TiO_2 Schicht auf Kohlenstoffträger) findet. Kohlenstoffmembranen zur Ultrafiltration [54], bei denen die eigentliche Trennschicht durch Ablagerung feinsten Kohlenstoffpartikel durch Chemical Vapor Deposition (CVD) auf Kohlefasern erzeugt wurde, werden heute nicht mehr hergestellt (Le Carbone Lorraine, später KOCH Membrane Systems). Moderne Kohlenstoffmembranen werden durch Pyrolyse (Erhitzung unter kontrollierter Atmosphäre) organischer Polymere hergestellt. Es

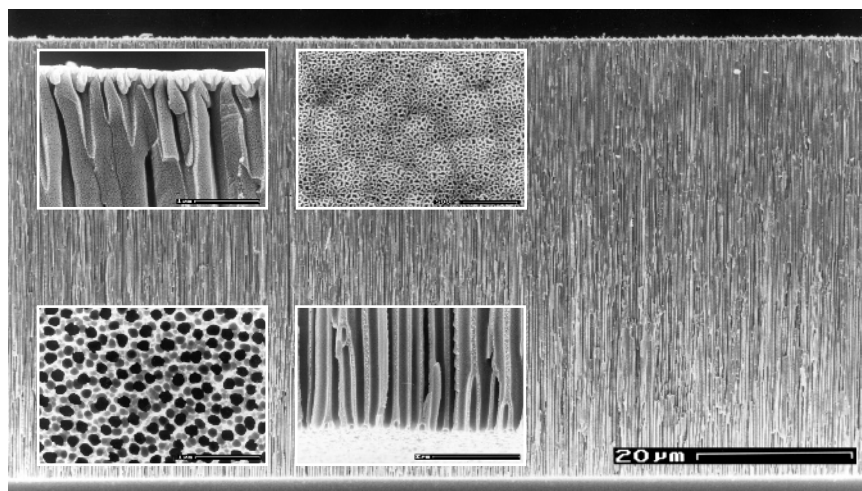


Abb. 2.30. Struktur der asymmetrischen Anopore-Membran der Firma Whatman

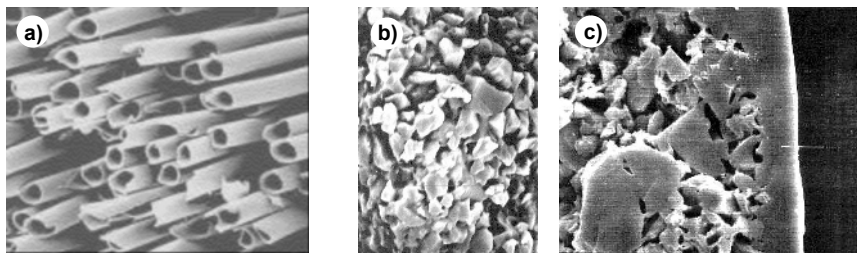


Abb. 2.31. Kohlenstoffmembranen **a)** Hohlfasermembranen der Firma Carbon Membrane Ltd. [42]; **b)** der poröse Träger und **c)** die dichte Schicht von ca. 10 μm auf dem porösen Träger der Membran NOVACARB[®] der Firma MAST-Carbon Ltd. [24]

können sowohl makro-, meso- als auch mikroporöse Membranstrukturen erzielt werden. Insbesondere im Bereich der mikroporösen Strukturen sind Entwicklungen zur Gastrennung erwähnenswert. Die israelische Firma Carbon Membranes Ltd. (eine Tochter der Rotem Ind., Israel [42], heute aufgelöst) entwickelte homogene bzw. symmetrische Kohlenstoffhohlfasern (Abb. 2.31a), die in Module mit bis zu 20000 Fasern – dies entspricht einer Fläche von bis zu 10 m^2 – eingebaut wurden. Die Hauptanwendung war dabei die Rückführung des in der Elektronikindustrie verwendeten Schutzgases SF_6 .

Die Herstellungsmethode asymmetrischer Kohlenstoffmembranen der britischen Firma „Materials and Separations Technology – MAST-Carbon Ltd.“ [24] geht von (modifizierten) Phenolharzen aus. Die asymmetrische Struktur entsteht nach der Pyrolyse bei Temperaturen von 500 $^{\circ}\text{C}$ bis 1000 $^{\circ}\text{C}$ [12] aus einem porösen Polymerträger (Abb. 2.31b), der mit einer dichten Polymerschicht beschichtet ist. Die aktive Schicht (Abb. 2.31c) weist Poren mit 0,8 nm auf. Man spricht hier von „Carbon Molecular Sieve Membranes“, CMS Membranen.

Die Struktur der Kohlenstoffmembranen wird sowohl durch den gewählten Precursor als auch durch die Pyrolyse-Parameter bestimmt. Höhere Pyrolysetemperaturen führen zu selektiveren, aber weniger permeableren Membranen, während niedrigere Temperaturen zur Herstellung von Hochflussmembranen erforderlich sind [61].

Durch die Verwendung von Polymeren, welche nicht zur Graphitbildung neigen (insbesondere phenolische Harze aber auch Cellulose, Polyfurfurylalkohol, Polyacrylnitril, und diverser Polyimide), als Precursoren wird die Herstellung von Monolithstrukturen, wie sie in Abb. 2.32 dargestellt sind, wesentlich erleichtert.



Abb. 2.32. Aufnahmen der verschiedenen Kohlenstoffmonolithkörper der Firma MAST-Carbon Ltd./UK

Die Leistungsfähigkeit der Kohlenstoffmembranen zur H_2 -Reinigung ist fast mit dichten Metallmembranen vergleichbar. Sie sind extrem hydrophob, chemisch beständig und in einem Temperaturbereich von $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ einsetzbar. Sie werden als Alternative zur Druckwechseladsorption verwendet.

Anorganische Kompositmembranen. Anorganische Membranen sind normalerweise in Form starrer, extrudierter Röhrchen oder als Mehrkanalmonolithe erhältlich (siehe Abb. 2.32). Eine neuere Entwicklung stellen flexible keramische Flachmembranen der Firma Creavis dar, die nach dem Vorbild der organischen Kompositmembranen strukturiert sind. Unter dem Handelsnamen Creafilter[®] (heute nicht mehr vertrieben) wurden diese Membranen in der Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt. Heute werden die Membranen in modifizierter Form als Batterieseparatoren in Lithium-Ionen-Batterien unter dem Handelsnamen Separion[®] eingesetzt. Als Träger wird ein Metall- oder Kunststoffgewebe verwendet. Auf diesen Träger werden keramische Partikel verschiedener Größen aufgebracht, die zu verschiedenen Porengrößen führen, wie dies in Abb. 2.33 verdeutlicht ist. Solche Membranfolien vereinigen verschiedene Vorteile polymerer und keramischer Membranen. Vorteilhaft ist einerseits die deutlich vereinfachte Herstellung, weil der Beschichtungsprozess des Trägergewebes im Gegensatz zu den „konventionellen“ Chargenproduktion keramischer Membranen kontinuierlich erfolgt, andererseits lassen sich solche flexible Folien frei in diverse Modulbauformen integrieren [20].

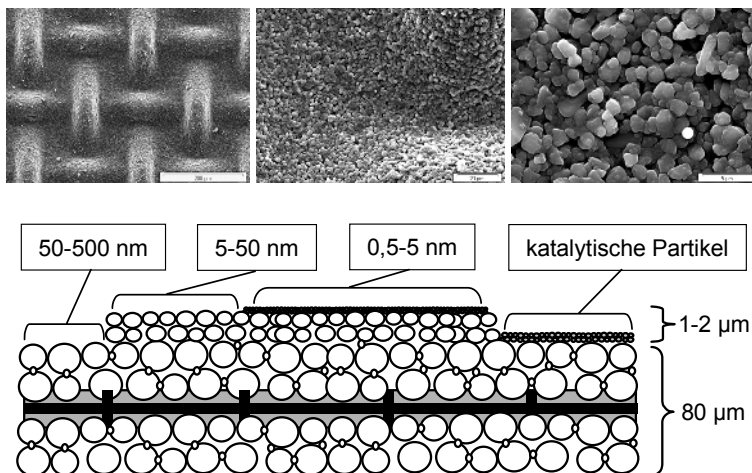


Abb. 2.33. Oberfläche einer keramischen Membranfolie Creafilter® der Firma Creavis (oben) und schematische Darstellung ihrer Struktur (unten) [20]

2.4.4 Zeolithmembranen - Aktive Schicht aus Zeolith-Kristallen

Zeolithmembranen stellen eine neuere Entwicklung auf dem Gebiet der mikroporösen anorganischen Membranen dar. Ihr Aufbau ist dem asymmetrischer Keramikmembranen sehr ähnlich. Die trennaktive Zeolithschicht wird auf die Oberfläche fein poröser Stützschichten, meistens aus Keramik, aufkristallisiert. Der kristalline Aufbau der Oberfläche einer ZSM-5 Membran ist in der Abb. 2.34 verdeutlicht. Klar abgesetzt vom Träger befindet sich die dünne, zerklüftete Zeolithschicht. Diese Kristalle sind im oberen Bereich des Trägers verankert.

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit strikt definierter Struktur [52]. Man unterscheidet eine Vielzahl natürlicher und synthetischer Zeolithtypen (Abb. 2.35), die sich anhand von zwei Charakterisierungsmerkmalen einteilen lassen [7]:

- dem $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (Modul) als Maß für die hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften und die Säurestabilität,
- den Abmessungen der Kanäle und Hohlräume in der Kristallstruktur, welche sich aus dem Strukturtypen des Zeoliths, sowie der Art und Wertigkeit der Kationen und ihrer Ladungsverteilung ergeben.

Die Herstellung und Nutzung der Zeolithe ist seit Jahrzehnten etabliert. Aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche werden Zeolithe für die Adsorption verwendet und spielen im Bereich der Katalyse eine wichtige Rolle. Die Synthese und die Modifikation der Kristall-Struktur von Zeolithen mittels Kationenaustausch werden großtechnisch beherrscht. Sie ermöglichen dem Membranhersteller, eine an das jeweilige Trennproblem angepasste Membran zu fertigen. Dennoch stellt die

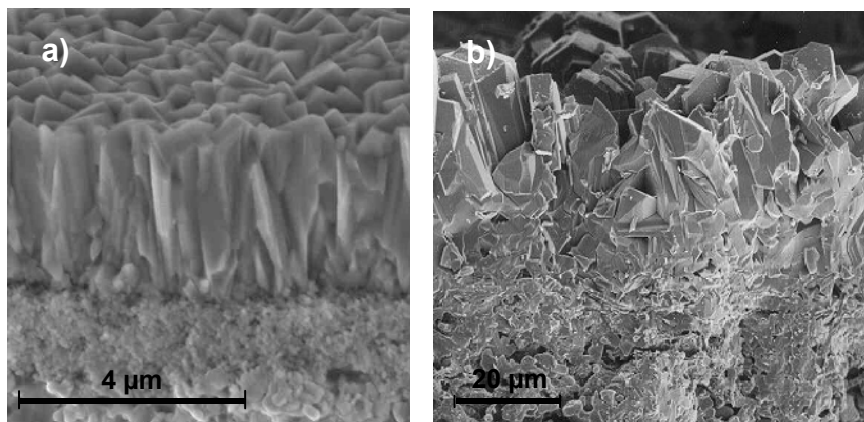


Abb. 2.34. Repräsentative Struktur einer ZSM-5 Zeolithmembranen (a) Foto: M. Noack, ACA-Berlin)

Herstellung einer Zeolithmembran, insbesondere die gerichtete Kristallisation dünner Schichten, eine extrem schwierige Aufgabe dar.

Die Trennwirkung der Zeolithmembranen beruht sowohl auf Molsiebeecken, als auch auf selektiver Oberflächensorption und -diffusion. Zusätzlich kann ein aktivierter Gasphasentransport sowie ggf. Diffusion in einer durch Kapillarkondensation hervorgerufenen flüssigen Phase stattfinden. Weitere Details zum Stofftransport finden sich in Kapitel 3.4.

Der wesentliche Mechanismus – der Molsiebeeck – ergibt sich aus den Dimensionen der Öffnungen der Zeolithkäfige, die etwas größer als die permeierenden Moleküle sind. Typische Abmessungen der Käfigöffnungen sind für den NaA-Typ: 0,41 nm; für den ZSM-5: 0,56 nm und für den NaY-Typ: 0,74 nm. Die Polarität des Kristalls bestimmt maßgeblich die Sorptionseigenschaften.

Obwohl Zeolithe aufgrund ihrer kristallinen Struktur einen sehr regelmäßigen Aufbau besitzen, ist es bisher – trotz vieler Bemühungen – nicht gelungen, dünne und gleichzeitig fehlerstellenfreie Zeolithschichten herzustellen. Unter Fehlerstellen versteht man Poren (engl. „pin-holes“), die deutlich größere Abmessungen besitzen als die Käfig-Öffnungen. Dies liegt weniger an den Mängeln der porösen Träger (ungleichmäßige Porengeometrie und Porengrößenverteilung auf der zu beschichtenden Oberfläche), als an der kristallinen Natur der verwendeten Materialien selbst.

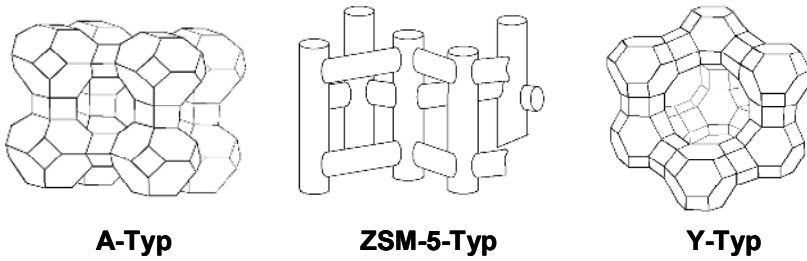


Abb. 2.35. Einige Zeolithtypen, die als aktive Trennschicht verwendet werden.

In Abb. 2.34 ist das Vorhandensein der interkristallinen Poren an den so genannten „grain-“ bzw. „crystall-boundaries“ zu erkennen. Dieses Phänomen spiegelt sich im Trennverhalten einer Zeolithmembran wieder, wo parallele Stofftransportwege für verschieden große Moleküle experimentell nachgewiesen wurden [32] (vgl. Kap. 3.4).

Die wesentlichen Verfahren zur Erzeugung von Zeolithschichten auf geeigneten Trägern sind das direkte hydrothermale Kristallisieren in einer Mutterlösung ohne vorherige Immobilisierung von Keimen (*In-Situ Kristallisation*) und das mehrstufige Verfahren mit vorheriger Aufbringung von Kristallkeimen (*Seeding Supported Crystallisation*) [46]. Entscheidend bei allen Verfahren ist die ausreichende stabile „Verankerung“ der Zeolith-Kristallschicht in bzw. auf dem Trägermaterial.

Die Abb. 2.36 gibt einen Überblick über die wichtigsten Herstellungswege für Zeolith- und SiO_2 -Membranen und über die möglichen Trägersysteme (vgl. auch Abb. 2.37).

Das bisher einzige Konzept, welches erfolgreich kommerzialisiert werden konnte, stellt eine Na-A Zeolithmembran mit keramischen Stützrohren dar. Solche Membranen werden bzw. wurden von Mitsui/Japan und Smart Chemicals/Großbritannien (letztere betreibt keine Membranproduktion mehr) vermarktet und zur Lösemittelentwässerung in Einheiten bis zu 60 m^2 verbaut. Von anderen Typen, ZSM 5, Na-Y und T-Typ (Erionit) existieren Labormuster. Die wegen besserer

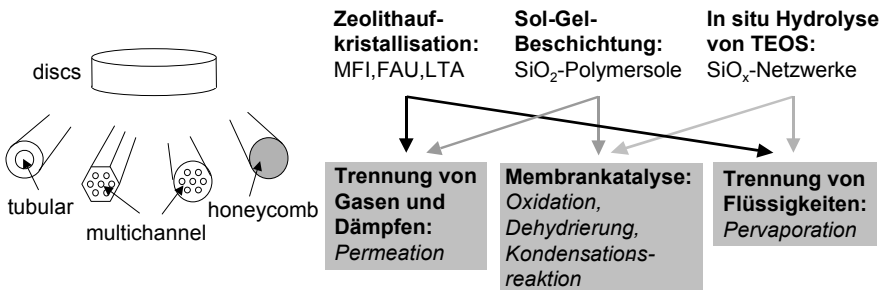


Abb. 2.36. Herstellungswege für unterschiedliche Molekularsiebmembranen [nach 46]

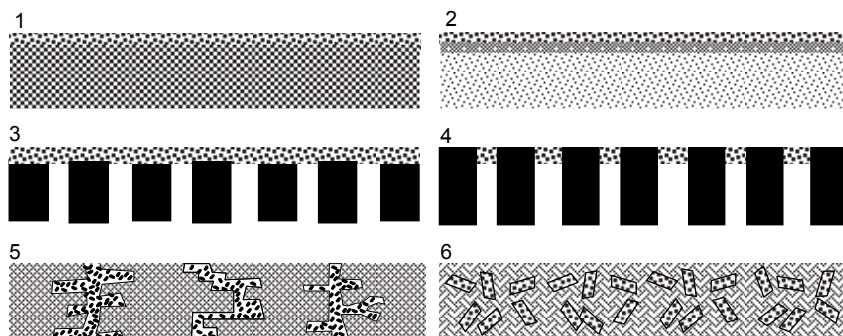


Abb. 2.37. Konzepte für Zeolithmembranen: Zeolithe können auf einer feinporösen Stützschiicht (1,2); auf einer dichten, perforierten Stützschiicht bzw. in den Öffnungen (3, 4); in den Poren einer amorphen Stützschiicht (5) oder in einer Polymermatrix (6) untergebracht werden.

Säure-Beständigkeit angestrebte Umstellung der Produktion von Na-A auf T-Typ ist bisher ebenso wenig erfolgt wie die Kommerzialisierung von Na-Y-Membranen.

Bei einem Vergleich mit Polymermembranen ergeben sich eine Reihe von Vorteilen für Zeolithmembranen:

- Temperaturbeständigkeit der Zeolithe selbst bis über 500°C,
- weitgehend von Permeationsprozessen und Temperaturänderungen unabhängige Porenstruktur (keine Quellung oder Plastifizierung),
- sehr scharfe Trenngrenzen und dementsprechend hohe Selektivitäten,
- durch Wahl von Typ und mobilen Ionen einstellbare Porengröße.

Diesen Vorteilen stehen als Hauptnachteile die schwierige und aufwändige Fertigung und die mit den interkristallinen Poren vor allem bei Gastrennungen beobachtete Selektivitätseinbuße gegenüber.

Einen ausgezeichneten Überblick über den gegenwärtigen Stand der Technik und die Entwicklung von Zeolithmembranen findet man in [11].

2.4.5 Heterogene Membranen aus Kombination anorganischer und organischer Werkstoffe

Mixed-Matrix Membranen. Eine vollständig andere Richtung wurde mit der Einlagerung von Zeolithpartikeln oder ultramikroporösen CMS-Partikeln als Füllkörper in die aktive Schicht von Polymermembranen eingeschlagen (Abb. 2.37: 6). Hier spricht man von „mixed-matrix“ Membranen [67]: Die Partikel werden bei der Herstellung direkt in einer Polymerschmelze dispergiert, so dass sie im erstarrten Zustand in der Polymermatrix eingelagert sind und zusammen mit ihr die aktive Trennschicht bilden. Ergänzende Informationen finden sich in Kapitel 13.

Zeolith-, „Carbon Molecular Sieves“- und Mixed-matrix-Membranen können den dichten Membranen zugeordnet werden. So wie bei den Polymermembranen gibt es auch hier Ansätze, durch rechnergestützte Methoden aus dem Bereich der „computational chemistry“ und des „molecular modelling“ den Stofftransport in den Partikeln [59] vorherzusagen. Selektivität und Fluss in Mixed-matrix-Membranen können aus Daten der homogenen Materialien vorausberechnet werden [36, 37], solange man davon ausgehen kann, dass nicht – ähnlich wie beim Kontakt verschiedener Kristallite in Zeolithmembranen – Hohlräume zwischen Partikel und Polymer auftreten, die unselektiven Fluss begünstigen.

2.4.6 Porenfreie anorganische Membranen

Im Folgenden werden „dichte“ Metallmembranen, die zur Wasserstoffanreicherung eingesetzt werden können, und Perowskitmembranen zur Sauerstoffanreicherung als Vertreter der porenfreien anorganischen Membranen vorgestellt.

„Dichte“ Metallmembranen

Metalle können nicht nur zur Herstellung poröser Membranen (Abschnitt 2.4.2) sondern auch als Werkstoffe für *porenfreie Metallmembranen* zur Herstellung hochreinen Wasserstoffs eingesetzt werden. Dabei handelt es sich bevorzugt um Palladium und seine Legierungen ($\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$ oder $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$). Andere für H_2 hochpermeable Metalle, etwa die Vertreter der 5. Gruppe des Periodensystems V, Nb und Ta, sind zwar wesentlich preiswerter, bilden aber transporthemmende Oxidschichten oder verspröden bei H_2 -Aufnahme.

Palladium-Membranen werden bisher als Kompositmembranen gefertigt, wobei eine gewalzte Metallfolie mit grobporösen metallischen oder keramischen Trägern kombiniert wird. Methoden, mit denen auch dünnere Schichten auf feinere Trägerstrukturen aufgebracht werden können, sind:

- chemische Abscheidung (*Electroless Plating*),
- galvanische (*elektrochemische*) Abscheidung,
- CVD (*Chemical Vapour Deposition*) und
- PVD (*Physical Vapour Deposition*).

Einige Konzepte beruhen nicht auf der Oberflächenbeschichtung sondern auf dem „plug-filling“ oder „clogging“ Prinzip, wobei die Poren des Trägers mit dem Palladium wie mit einem Stopfen versiegelt werden [43].

Die Struktur einer Metallmembran aus einer Palladium-Silber Legierung zeigt die Abb. 2.38. Man erkennt deutlich die Metallschicht mit einer homogenen Dicke, welche sich vom Träger abgelöst hat. Die stark strukturierte Oberfläche zeigt, dass es sich hierbei nicht um eine gewalzte Membranfolie handelt.

Die Permeation durch eine dichte Metallmembran erfolgt für Wasserstoff mit nahezu idealer Selektivität: diese kann durch den chemischen Teilschritt der H_2 -Dissoziation und den spezifischen Einbau von H-Atomen in das Metallgitter begründet werden.

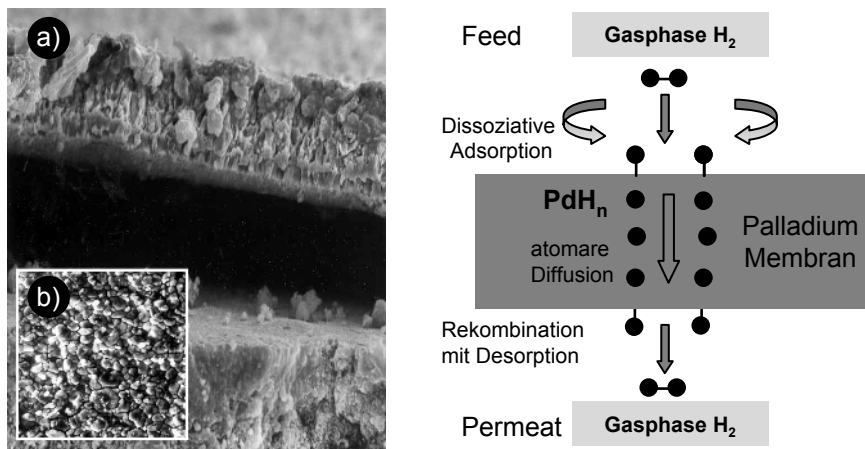


Abb. 2.38. REM-Aufnahme einer Palladiummembran: **a)** die Bruchfläche der mit Silber legierten aktiven Schicht Pd-Ag (0,77 %-0,23 %) auf einem porösen keramischen Träger (siehe unten) **b)** die körnige Oberfläche der aktiven Schicht. Rechts ist das Prinzip des Transports von Wasserstoff dargestellt.

Der Stofftransport (Abb. 2.38, rechts) gliedert sich in folgende Teilschritte, wobei jeder transportlimitierend sein kann:

- Transport des H_2 zur Membranoberfläche durch die laminare Grenzschicht an der Membranfeedseite,
- Dissoziative Adsorption des Wasserstoffs,
- Sorption des atomaren Wasserstoffs mit Besetzung der Gitterplätze,
- Atomare Wasserstoff-Diffusion durch das Metallgitter und
- Desorption mit gleichzeitiger Rekombination des atomaren Wasserstoffs an der Membranoberfläche zu H_2 .

Wenn die Festkörper-Diffusion den limitierenden Transportschritt darstellt, ist der Fluss durch die Membran, entsprechend dem *Sievert'schen Gesetz*, aufgrund des Dissoziationsschritts proportional zur Differenz der Partialdruckwurzeln ($\Delta(p_{H_2}^{0,5})$). Bei anderen Lösungs-Diffusions-Membranen ist der Fluss der Triebkraft, der Partialdruckdifferenz (Δp_i) direkt proportional.

Bei der Sorption des atomaren Wasserstoffs dehnt sich das metallische Palladiumgitter stark aus. Dies führt zur Versprödung und zur Bildung von Rissen in der Membranoberfläche. Die Neigung zur Versprödung wird durch die Zugabe von Legierungsmetallen wie Silber, Kupfer oder Nickel erheblich reduziert. Dies verhindert zum Teil auch das Ablösen der aktiven Schicht von dem Träger [28]. Metallmembranen besitzen eine hohe Temperaturbeständigkeit (Arbeitstemperatur von 300 °C bis 500 °C), reagieren jedoch empfindlich auf Spurenverunreinigungen wie Chlor-, Arsen-, Quecksilber- sowie Schwefelverbindungen. Zudem führen auch Kohlenmonoxid und Methanol zu einer reversiblen Flussreduzierung von H_2 ,

da diese Stoffe konkurrierend aktive Zentren der katalytischen Membranoberfläche belegen [51].

Für fast alle technischen Anwendungen sind diese Membranen jedoch aufgrund des hohen Materialpreises (noch) zu teuer. Aktuelle Forschungsaktivitäten sind darauf ausgerichtet, dünnere Membranen herzustellen, was eine direkte Materialersparnis und gleichzeitig einen höheren Fluss zur Folge hat. Auch ist die Zyklenfestigkeit (Temperatur) für viele Anwendungen noch nicht ausreichend.

Perowskitmembranen

Perowskitmembranen, auch als „Mixed Ionic Electronic Conductors, MIEC“ bezeichnet, sind dichte anorganische Membranen, die im Temperaturbereich von 600°C bis 1000°C eine äußerst selektive Permeation von Sauerstoff ermöglichen [27].

Membranwerkstoff ist ein kristallines Metallmischoxid, das mit der allgemeinen Formel ABO_{3-z} beschrieben werden kann. Dabei steht A für die zweiwertigen Elemente Ca, Sr, Ba oder für die dreiwertigen Elemente La, Nd, Sm, Gd, Bi und B für die Elemente Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ce. In der Strukturformel symbolisiert z die Anzahl der Zwischengitterplätze. Diese aktiven Stellen entstehen beim Austausch von zweiwertigen gegen dreiwertige Kationen im Gitter des Metallmischoxids aus Gründen der Elektroneutralität. Eine konkrete Stöchiometrie ist beispielsweise $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-z}$.

Die Perowskit-Herstellung erfolgt aus stöchiometrisch definierten Mischungen von Metallacetatlösungen oder Metalloxidpulvern [31, 66]. Nach der Evaporation oder nach dem Mahlen wird der erhaltene Rückstand im Luftstrom bei ca. 400 °C zersetzt bzw. konditioniert. Das Pulver wird dann bei sehr hohen Drücken zu Presslingen geformt, die anschließend bei Temperaturen bis zu 1400 °C gesintert werden. Für dünnere Trennschichten in den technischen Anwendungen, wo größere Flüsse erforderlich sind, müssen wiederum Al_2O_3 -Träger verwendet werden.

Das Funktionsprinzip einer sauerstoffleitenden Membran ist in Abb. 2.39 dargestellt. Der Transport von O_2 kann, ähnlich wie bei porenfreien Metallmembranen, in Einzelschritte gegliedert werden, die das ideal selektive Verhalten begründen. Diese Schritte sind:

- molekularer Antransport des O_2 aus der durchmischten Kernphase an die Membranfläche durch die laminare Feedgrenzschicht,
- dissoziative Adsorption des Sauerstoffs bei simultaner Reduktion zu O^{2-} -Ionen an der feedseitigen Membranoberfläche,
- Festkörper-Diffusion der O^{2-} -Ionen und Elektronen über Gitterdefekte,
- Oxidation der O^{2-} -Ionen und Rekombination bzw. assoziative Desorption des molekularen Sauerstoffs an der Permeatseite der Membran und
- Abtransport des O_2 von der Oberfläche der Membran durch die Grenzschicht in die Kernphase des Permeats.

Die Triebkraft für die Permeation ist die Sauerstoffpartialdruckdifferenz. Der Stofftransport, also die Elektronenleitung und die Diffusion der O^{2-} -Ionen

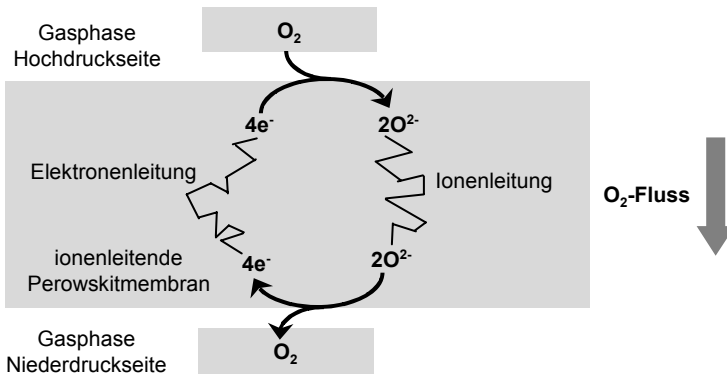


Abb. 2.39. Funktionsprinzip einer ionenleitenden Perowskitmembran

über Zwischengitterplätze, erfolgt durch einen „hopping“-Mechanismus (vgl. Kap. 2.6).

Bei niedrigen Temperaturen sind die Oberflächenprozesse limitierend, während bei hohen Temperaturen die Diffusion transportbestimmend ist. Dichte keramische Perowskit-Membranen besitzen daher nur bei hohen Temperaturen ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) eine gute Ionenleitfähigkeit und eignen sich dann hervorragend zur sehr selektiven Sauerstofferzeugung aus Luft bzw. in Kombination mit der katalytischen Aktivität der *B*-Metalle zur Durchführung von oxidativen Reaktionen, z.B. zur selektiven partiellen Oxidation von leicht flüchtigen Organika (VOC).

Derzeit befinden sich sauerstoffleitende Membranen noch im Entwicklungsstadium. In naher Zukunft wird jedoch ein erhebliches Anwendungspotenzial – insbesondere als Membranreaktor – prognostiziert [58, 24, 30].

2.5 Flüssige Membranen, Membranen mit Carrier

Der Begriff „Pertraktion“ mit flüssigen Membranen wird seit 20 Jahren zur Beschreibung eines Trennprozesses verwendet, bei dem die Barriere zwischen dem Feed (äußere, Abgeberphase) und dem Permeat (innere, Aufnehmerphase) aus einer weiteren flüssigen Phase (Flüssigmembran) besteht. Dabei unterscheidet man zwei wichtige Anordnungen (Abb. 2.40):

Pertraktionssysteme ohne Phasendispargierung:

- Die Flüssigmembran ist in einem porösen Träger fixiert und trennt dabei zwei ineinander mischbare fluide Phasen voneinander ab: es findet somit keine Dispergierung statt. Es entsteht eine so genannte „supported liquid membrane“.

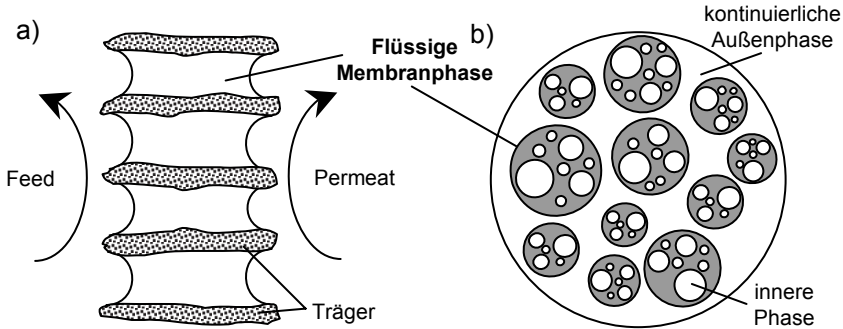


Abb. 2.40. Konzepte für Pertraktionssysteme: **a)** ohne und **b)** mit Dispergierung

Pertraktionssysteme mit Phasendispergierung:

- Basis dieser Methode ist eine doppelte Emulsion: Die Aufnehmerphase wird in der Flüssigmembranphase dispergiert und diese wiederum in der Abgeberphase emulgiert („emulsion liquid membranes“). Die Pertraktion mit Phasendispergierung erfordert zunächst die Herstellung einer stabilen Emulsion. Nach dem anschließenden Stoffaustausch erfolgt das Brechen der Emulsion, damit der in die Aufnehmerphase hineinextrahierte Wertstoff und die Membranphase wieder gewonnen werden können.

Ein wesentliches Kriterium für die Auswahl der Flüssigmembran ist sein selektives Lösungsvermögen für den Permeanden. Neben der Auswahl eines Mediums mit einem hohen Partitionskoeffizienten (Abb. 2.41a) kann das Lösungsvermögen auch durch Einsatz eines Carriers erreicht werden (Abb. 2.41b).

Carrier sind Verbindungen, die mit dem Permeanden selektiv und reversibel reagieren und so eine hohe Löslichkeit des Permeanden in der Flüssigmembran gewährleisten.

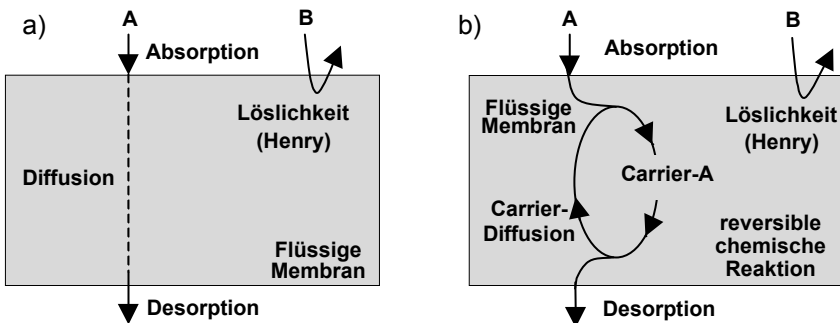


Abb. 2.41. Flüssige Membranen: **a)** ohne Carrier **b)** mit mobilem Carrier

Der Transport des Permeanden mithilfe des Carriers wird als erleichterter Stofftransport (engl.: facilitated transport) bezeichnet.

Flüssigmembranen weisen im Vergleich zu festen Membranen mehrere Vorteile auf:

- Molekulare Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten sind um mehrere Größenordnungen größer als die in den festen Membranen.
- Bei der Wahl der Membranphase kann man zwischen selektiven, inerten und nicht giftigen Flüssigkeiten flexibel wählen.
- Es ist nur eine geringe Menge an Membranphase nötig, somit können auch teure Chemikalien eingesetzt werden.
- Die Selektivität und der Fluss durch die flüssige Membran lassen sich mit der Verwendung von optimierten Carrierverbindungen steigern.

Diesen Vorteilen stehen mehrere gravierende Nachteile gegenüber:

- Bei der Behandlung gasförmiger Ströme kommt es zu einer Verdampfung der Membranphase, da der Dampfdruck der meisten Flüssigmembranen nicht vernachlässigbar klein ist⁹.
- Beim Einsatz von flüssigen Vorlagen lösen diese die gestützte Flüssigmembran langsam aus den Poren aus (Ausbluten der Membran). In beiden genannten Fällen kommt es zum allmählichen Membranfunktionsverlust – die Membran muss anschließend aufwändig erneuert werden.
- Bei Emulsionsmembranen gibt es Schwierigkeiten bei der Herstellung einer stabilen Emulsion.

Fehlende Anwendungen der Pertraktionssysteme im großen Maßstab sind auf die mangelhafte Langzeitstabilität des Prozesses zurückzuführen, obwohl auch einige wenige gut funktionierende Verfahren bekannt sind. Einen Überblick über die verschiedenen Aspekte der Anwendung von flüssigen Membranen bieten [6] und [47].

2.6 Erleichterter Stofftransport durch Membranen

Neben dem bereits genannten Konzept der Flüssigmembranen mit mobilen Carriern existieren ebenfalls „feste“ Membranen mit in der Polymermatrix inkorporierten Carriern (Abb. 2.42). Im Gegensatz zu den mobilen Carriern, die in der Membran frei beweglich sind, sind so genannte „fixed site carriers“ an bestimmte Stellen innerhalb der Membran gebunden. Membranen mit fixierten Carriern eröffnen die Möglichkeit, die hohe Selektivität des erleichterten Transports, die auf einer spezifischen reversiblen Reaktion mit einem Permeanden beruht, zu nutzen, ohne dass die Gefahr eines Verlustes der aktiven Membranphase besteht. Aller-

⁹ Zu den vielversprechenden Extraktionsmitteln, die als aktive Membranphase eingesetzt werden können [41, 49], gehören ionische Flüssigkeiten [63]. Sie weisen einen nicht messbaren Dampfdruck auf.

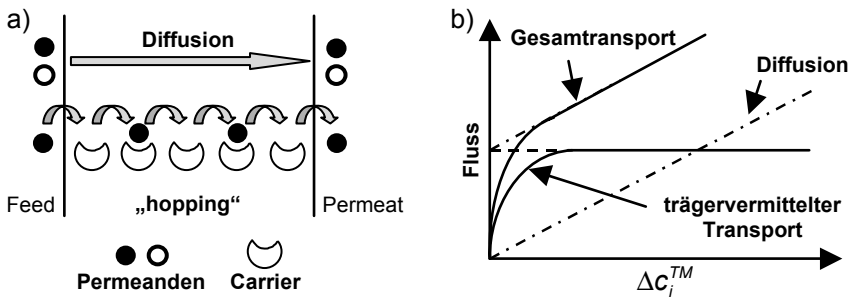


Abb. 2.42. a) Prinzip des erleichterten Transports durch eine Membran mit fixierten Carrier [nach 9] und b) Schematische Darstellung der Überlagerung von Fick'scher Diffusion mit dem trägervermittelten Transport [9]

dings muss die Fixierung derart realisiert werden, dass es zu keiner signifikanten Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Permeanden kommt. Zudem muss eine Mindestkonzentration mit einer homogenen Verteilung des Carriers erzielt werden [9].

Wichtig für die Erzielung einer hochselektiven Stofftrennung ist, dass die Membranpermeation weitestgehend nur über den transportvermittelnden Schritt erfolgt. Da eine Fick'sche Diffusion jedoch nie vollständig ausgeschlossen werden kann, kommt es zu einer Überlagerung der Diffusion und dem erleichterten Transport, wie dies in der Abb. 2.40 b) dargestellt ist. Da der carriervermittelte Transport mit zunehmender Triebkraft eine Sättigungsgrenze erreicht, während die Fick'sche Diffusion linear ansteigt, sind der Anteil des carriervermittelten Transports am Gesamttransport und somit die zu erwartende Selektivität der Membran im Bereich niedriger Feed-Partialdrücke besonders hoch. Ein viel versprechendes Anwendungsgebiet ist daher generell die Abtrennung geringer Mengen einer Komponente aus einem Gasgemisch (z.B. CO-Abtrennung aus einem wasserstoffreichen Gasstrom für Brennstoffzellen-Applikationen). Eine ausführliche Betrachtung der Transportgleichung für fixierte Carrier findet man in [13].

Literatur

1. Alberts B (2002) Molecular biology of the cell. 4. Aufl, Garland Science, New York
2. Atkins PW (2002) Physikalische Chemie. 3. Aufl, Wiley/VCH, Weinheim
3. Bergmann W (2001) Werkstofftechnik, Teil I: Grundlagen. 4. Aufl, Carl Hanser Verlag, München, Wien
4. Bhawe RR (1991) Inorganic membranes - Synthesis, characteristics and applications. Van Nostrand Reinhold, New York
5. Blume I, Schwering PJF, Mulder MHV, Smolders CA (1991) Vapour sorption and permeation properties of poly (dimethylsiloxane) films. Journal of membrane science, 61: 85

6. Boyadzhiev L, Lazarova Z (1995) Liquid membranes (liquid pertraction). In: Noble RD, Stern SA (Hrsg) Membrane separation processes, Separations technology - principles and applications. Membrane science and technology series 2, Elsevier, Amsterdam
7. Breck DW (1974) Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use, Wiley, New York
8. Burggraaf AJ, Cot L (1996) Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Elsevier, Amsterdam
9. Buschatz H, Dageförde B, Jakoby K, Peinemann KV, Paul D (2001) Hochselektive Stofftrennung mit Carriermembranen – Stand der Entwicklung und Erwartungen. Chemie Ingenieur Technik 73: 297–303
10. Cadotte, JE (1981) Interfacially synthesized reverse osmosis membrane, US Patent 4,277,344
11. Caro J, Noack M, Kölsch P, Schäfer R (2000) Zeolite membranes - state of their development and perspectives. Microporous and mesoporous materials, 38(1): 3
12. Centeno TA, Fuertes AB (1999) Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin, Journal of membrane science 160: 201
13. Cussler EL, Aris R, Bhowan A (1989) On the limits of facilitated diffusion, Journal of membrane science 43: 149
14. Elias HG (1997) An introduction to polymer science. 1. Aufl., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo
15. Ellinghorst G, Niemöller A, Scholz H, Scholz M, Steinhauser H (1987) Membranes for pervaporation by radiation grafting and curing by plasma processing. Proceedings of the 2nd International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry
16. Eriksen OI, Vik IB, Dahl IM (1997) Separation of ethene from ethane with permeators based on silver ion-exchanged nafion hollow fibers. Polymeric materials science and engineering 77: 265
17. Fischer K, Kragl U, Ondruschka B (2001) Technische Chemie 2000, Katalyse und (Mikro-)Reaktoren; Brennstoffzellen, ionische Flüssigkeiten und nichtklassische Energieformen. Nachrichten aus der Chemie 49: 374
18. Gavalas GR, Megiris CE, Nam SW (1989) Deposition of H₂-permselective SiO₂ films. Chemical engineering science 44(9): 1829
19. Hofmann D, Fritz L, Ulbrich J, Schepers C, Böhning M (2000) Detailed atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials. Macromolecular Theory and Simulations 9: 293
20. Hörpel G, Hying C, Kuppinger, FF (2001) Keramische Membranfolien vereinigen die Vorteile von polymeren und keramischen Membranen. Preprints des Aachener Membran Kolloquium (27.-29.3.2001), Aachen
21. <http://custom-glass.com/making2.html>
22. <http://www.corning.com/lightingmaterials/images/porous.pdf>
23. <http://www.mempro.com/m213td.html>. Aus: General Electric permselective membranes (1982) Membrane products operation, Medical systems business operations
24. <http://www.mastcarbon.com>
25. Irusta S, Pina MP, Menendez M, Santamaria J (1998) Development and application of perovskite-based catalytic membrane reactors. Catalysis Letters 54: 69
26. Ismail AF, David LIB (2001) A Review on the Latest Development of Carbon Membranes for Gas Separation. Journal of membrane science 193: 1–18
27. Itoh N, Kato T, Uchida K, Haraya K (1994) Preparation of pore-free disk of La_(1-x)Sr_xCoO₃ mixed conductor and its oxygen permeability. Journal of membrane science 92: 239

28. Jayaraman V, Lin YS, Pakala M, Lin RY (1995) Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition. *Journal of membrane science* 99: 89
29. Kaiser V, Stropnik C (2000) Membranes from polysulfone / N,N-Dimethylacetamide / water system; structure and water Flux. *Acta Chimica Slovenica* 47: 205
30. Li S, Jin W, Gu X, Xu N, Shi J, Ma YH (2000) Tubular $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes: preparation, oxygen permeation and partial oxidation of methane to syngas. 4th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Proceedings, Zaragoza
31. Li S, Jin W, Huang P, Xu N, Shi J, Lin YS, Hu MZC, Payzant EA (1999) Comparison of oxygen permeability and stability of perovskite type $\text{La}_{0.2}\text{A}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (A = Sr, Ba, Ca) membranes. *Industrial and engineering chemistry research* 38: 2963
32. Lin X, Falconer JL, Noble RD (1998) Parallel pathways for transport in ZSM-5 zeolite membranes. *Chemistry of materials* 10: 3716
33. Loeb S, Sourirajan S (1963) Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *Advances in chemistry series* 38: 117
34. Loeb S, Sourirajan S (1964) High flow porous membranes for separation of water from saline solutions. US Patent 3,133,132
35. Madigan MM (2002) *Brock Biology of Microorganisms*. 10. Aufl., Prentice Hall, New Jersey
36. Mahajan R, Koros WJ (2000) Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation Materials. *Industrial and engineering chemistry research* 39(8): 2692
37. Mahajan R, Vu DQ, Koros WJ (2002) Mixed Matrix Membrane Materials: An Answer to the Challenges Faced by Membrane Based Gas Separations Today? *Journal-Chinese institute of chemical engineers* 33(1): 77
38. Mähr U (2001) Herstellung von Porenmembranen aus Polyacrylsäure-Dispersionen mit einstellbaren Stofftransporteigenschaften. Dissertation, Berlin
39. Maisterrena B, Couturier R, Perrin B (2002) Artificial biomimetic membranes for the active and selective transport of small molecules. *Enzyme and microbial technology* 30: 125
40. Menges G (2002) *Werkstoffkunde Kunststoffe*. 5. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien
41. Medved M, Wasserscheid P, Melin T (2001) Facilitated transport using ionic liquids supported in pure alumina membranes. 28th Conference SSCHE, Proceedings on CD ROM, T Matliare, Slowakei
42. Morgenstern J (2001) "Carbon Membranes a Negev Nuclear Research Center Commercial Spin Off Set for Major Business Inroads. Israel High-Tech Investment Report, Vol. XVII(8)
43. Morooka S, Yan S, Yokoyama S, Kusakabe K (1995) Palladium membrane formed in macropores of support tube by chemical vapor deposition with crossflow through a porous wall, *Separation science and technology*, 30(14): 2877
44. Mulder M (1998) *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
45. Müller-Plathe F (1994) Polymer Permeation - A Computational Approach. *Acta Polymerica (Review Article)* 45: 259
46. Noack M, Kölsch P, Schäfer R (2002) Gastrennung an mikroporösen anorganischen Membranen. Vortrag im Rahmen „Trends in der Membrantechnik – Gastrennung mit Membranverfahren“ (29./30.04.2002). FhG-IGB, Stuttgart
47. Noble RD, Coval CA, Pellegrino JJ (1989) Facilitated transport membrane systems, *Chemical engineering progress*, 85(3): 58

-
48. Nunes SP, Peinemann KV (2001) Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley/VCH, Weinheim
 49. Pez GP, Carlin RT, Laciak DV, Sorensen C (1988) Method for gas separation, US Pat. 4761164
 50. Raab T, Samhaber WM (2001) Separation performance of commercial and plasma modified membranes under high operating pressures. 3rd ECCE Proceedings, Nürnberg
 51. Poschmann T (2000) Metallmembranen zur Wasserstoffseparation in Brennstoffzellensystemen für mobile Anwendungen. Dissertation, RWTH Aachen
 52. Roland E, Kleinschmit P (2001) Zeolites. In: Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 6. Aufl (CD-ROM)
 53. Saracco G, Neomagus HWJP, Versteeg GF, van Swaaij WPM (1999) High-temperature membrane reactors: potential and problems. Chemical engineering science 54(13-14): 1997
 54. Scott K (1998) Handbook of industrial membranes. 2. Aufl, Elsevier, Oxford
 55. Sirkar KK, Shanbhag PV, Kovvali S (1999) Membrane in a reactor: a functional perspective. Industrial and engineering chemistry research 38: 3715
 56. Staude E (1992) Membranen und Membranprozesse. VCH Verlag Weinheim
 57. Toshima N (1992) Polymers for Gas Separation, 1. Aufl, VCH, New York
 58. Venkataraman VK, Guthrie HD, Avellanet RA, Driscoll DJ (1998) Overview of U.S. DOE's Natural Gas-to-Liquids RD&D Program and Commercialization Strategy. Studies in surface science and catalysis 119: 913–918
 59. Vlucht TJH (2000) Adsorption and diffusion in zeolites: A computational study. Dissertation, Universität Amsterdam
 60. Voet D (2002) Biochemistry. 3. Aufl, Wiley, New York
 61. Vu DQ, Koros JK, Miller SJ (2002) High Pressure CO₂/CH₄ Separation Using Carbon Molecular Sieve Hollow Fibre Membranes. Industrial and engineering chemistry research 41: 367–380
 62. Walker DRB, Koros WJ (1991) Transport characterization of a polypyrrolone for gas separations. Journal of membrane science 55: 99
 63. Wasserscheid P, Keim W (2000) Ionic liquids - new "solutions" for transition metal catalysis. Angewandte Chemie (International Edition) 39: 3772
 64. Wesselingh JA, Krishna R (2000) Mass transfer in multicomponent mixtures. 1. Aufl., Delft University Press
 65. Wijmans JG, Baker RW (1995) The solution-diffusion model: a review. Journal of membrane science 107: 1
 66. Zeng Y, Lin YS, Swartz SL (1998) Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane. Journal of membrane science 150: 87
 67. Zimmerman CM, Singh A, Koros WJ (1997) Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. Journal of membrane science 137: 145
 68. Zsigmondy R, Bachmann W (1918) Über neue Filter. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 103: 119

3 Modellierung des Stofftransportes in Membranen

3.1 Einleitung

Mathematische Modelle sind für die Auslegung und Optimierung von Modulen und Prozessen erforderlich und gleichermaßen wichtig für einen wirtschaftlichen Vergleich eines Membranprozesses mit konventionellen Verfahren. Grundlage jeder Anlagenauslegung und Prozesssimulation sind die Erhaltungsgleichungen für Masse, Stoffart, Impuls und Energie. Diese müssen differenziell formuliert werden, da sich wesentliche Größen, wie Konzentrationen und Massenströme, bei der Pervaporation auch die Temperatur, innerhalb des Membranmoduls lokal ändern.

Die Bilanzen alleine reichen zu einer Anlagenauslegung jedoch nicht aus. Es sind zusätzlich Beziehungen erforderlich, die den Stofftransport in einer Membran quantitativ wiedergeben. Solche Beziehungen beschreiben den Stofftransport der beteiligten Komponenten durch die Membran in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen, d.h. als Funktion der sich entlang einer Membran ändernden inneren (Druck, Temperatur, Konzentration) und äußeren (z.B. Überströmungsgeschwindigkeit) Zustandsgrößen.

Die Modellierung des Stofftransports in Membranen ist allerdings sehr schwierig, da es wegen zahlreicher Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Komponenten sowie den Komponenten und der Membranmatrix zu ausgeprägten Nicht-idealitäten und Kopplungseffekten kommt.

Prinzipiell kann auf verschiedenen Wegen versucht werden, zu quantitativ zuverlässigen Auslegungsgleichungen zu gelangen (s. Abb. 3.1). Für technische Zwecke bieten sich vor allem zwei Methoden der Modellierung an:

- über eine Regressionsanalyse einer Vielzahl von Experimenten mit dem realen System (Stoffgemisch und Membran), die den gesamten interessierenden Messbereich abdecken, oder
- über Versuche mit dem realen System (Stoffgemisch und Membran), aber in Verbindung mit geeigneten Modellvorstellungen, welche die wesentlichen physikalisch-chemischen Phänomene erfassen.

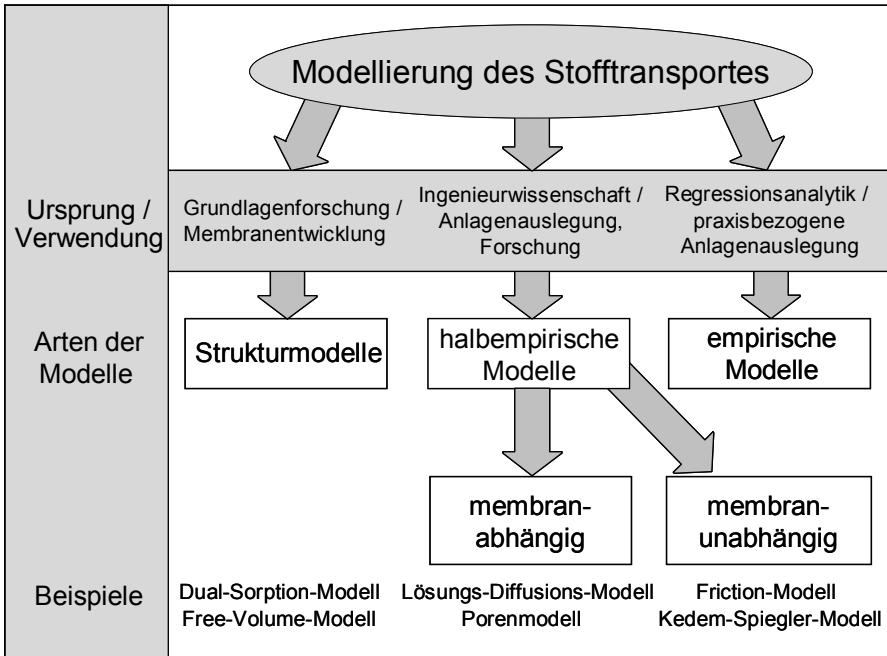


Abb. 3.1. Übersicht möglicher Ansätze zur Modellierung des Stofftransportes

Die erste Methode (empirische Modellierung), bei der das System als „black-box“ angesehen wird, ist zwar einfach, birgt jedoch den Nachteil, dass ein sehr enges Netz von Versuchspunkten erforderlich ist, um zu sicheren Aussagen zu gelangen. Darüber hinaus besitzen die Modellparameter keinerlei physikalische Bedeutung, so dass eine Extrapolation in Bereiche außerhalb der Messpunkte riskant ist.

Die zweite Methode (halbempirische Modellierung) ist anspruchsvoller im Hinblick auf das physikalische Verständnis des Trennprozesses, hat aber ansonsten entscheidende Vorteile. So ist die Anzahl der erforderlichen Experimente zur Bestimmung der Modellparameter deutlich niedriger als im Fall der Regressionsanalyse und Extrapolationen sind in Grenzen möglich.

Für ingenieurtechnische Auslegungen haben sich daher halbempirische Modelle auf der Basis von Permeationsexperimenten mit dem Realsystem unter Einbeziehung idealisierender Modellvorstellungen, meist Kontinuumsmodellen mit physikalisch-chemischen Hintergrund, bewährt. Die Einflussgrößen und Zielgrößen werden in Parametergruppen zusammengefasst, deren Werte sich aus Experimenten mit dem Realsystem bestimmen lassen. Modelle dieser Art liefern keine Vorhersage der Transportkoeffizienten und damit der Trennleistung einer Membran. Bei der Modellbildung ist darauf zu achten, dass nur wenige und leicht bestimmbare freie Modellparameter eingeführt werden, um für die Praxis zuverlässige und handhabbare Beziehungen zu erhalten. Andernfalls muss sich die

Auslegung einer Membrananlage auf eine reine Regressionsanalyse auf der Basis von Experimenten im interessierenden Betriebsbereich stützen.

In der Literatur werden diverse Ansätze zur halbempirischen Modellierung des Stofftransportes in Membranen diskutiert. Generell lassen sich membranabhängige Ansätze, denen eine Vorstellung über den Aufbau bzw. die Beschaffenheit der Membran zugrunde liegt und membranunabhängige, rein phänomenologische Modelle unterscheiden (vgl. Abb. 3.1).

Letztere betrachten zwar wie im Falle der empirischen Modellierung die Membran als "black-box", basieren jedoch im Gegensatz dazu auf allgemeingültigen Theorien, wie z.B. der statistisch-mechanischen Theorie oder der Theorie der Thermodynamik irreversibler Prozesse. Einen guten Überblick über diese und weitere Transportmodelle bieten Meares [16], Merten [17] und Lonsdale [14].

Welche Vorgehensweise hinsichtlich der Modellierung für die einzelnen Membranprozesse und Stoffsysteme am besten geeignet ist, kann nicht vollständig in diesem Kapitel erörtert werden. Es werden hier nur einige wesentliche Gemeinsamkeiten und *grundlegende Modelle* des Stofftransportes in Membranen vorgestellt.

So lässt sich z.B., wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, eine Membran idealisiert als Porenmembran oder als porenfreie Lösungs-Diffusions-Membran auffassen. Die daraus folgenden Modelle – das Porenmodell und das Lösungs-Diffusions-Modell (vgl. Abb. 3.2) – sind zum Verständnis der technisch wichtigen Membranverfahren von besonderer Bedeutung und werden eingehend in den Kapiteln 3.2 und 3.3 behandelt.

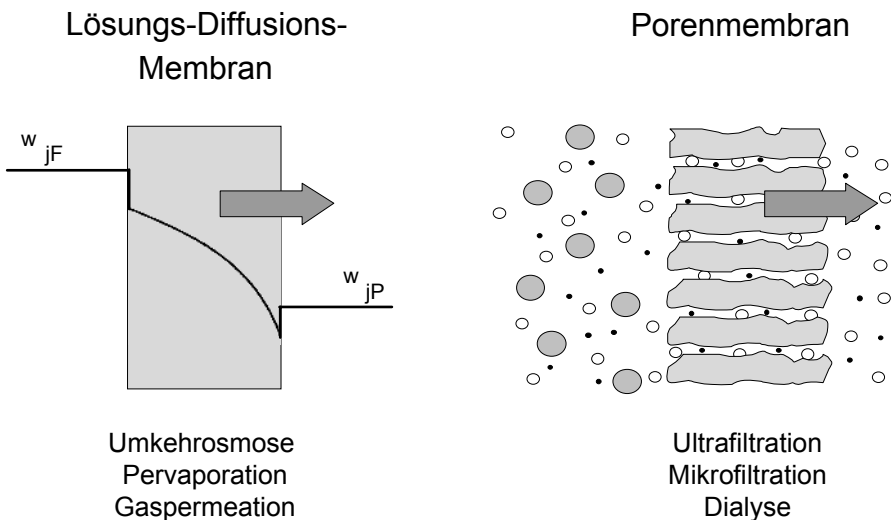


Abb. 3.2. Idealierte Modelle einer Membran

Bei porösen Werkstoffen muss beim Transport von Gasen und Dämpfen je nach Porengeometrie ein angepasstes Transportmodell gewählt werden. Dies wird in Kapitel 3.4 dargestellt. Sobald zusätzlich eine elektrische Ladung der Membran den Transport beeinflusst, müssen entsprechende Modellvorstellungen in die mathematische Beschreibung des Membranverhaltens integriert werden (vgl. Kap. 3.5).

Bei einer integralen Membranmodellierung muss zudem der Anisotropie des Werkstoffs Rechnung getragen werden. Asymmetrische Membranen sind demnach "schichtweise" zu betrachten, z.B. als aus Lösungs-Diffusions-Membran und Porenmembran zusammengesetzte, hintereinander geschaltete Widerstände. Zur Beschreibung des Stofftransportes werden in diesen Fällen einzelne Transportmechanismen getrennt betrachtet.

Typische *hintereinander geschaltete* Transportschritte in einer asymmetrischen Lösungs-Diffusionsmembran sind der diffusive Transport durch die aktive Schicht und der konvektive oder diffusive Transport in der Stützschiicht (s. Abb. 3.3 a). Ein Beispiel für *parallele* Transportschritte ist der Stofftransport in polydispersen Stützschiichten von Membranen oder in der aktiven Schicht einer dichten Membran, welche fertigungsbedingte Fehlstellen, sog. "pin holes", aufweist (s. Abb. 3.3 b).

Eine quantitative Auswertung des letztlich zu beobachtenden integralen Transportverhaltens der Membran ist mit Hilfe des Widerstandsmodells möglich [10], welches für jede Komponente separat, den einzelnen Transportschritten entsprechende Widerstände zuordnet und diese in einem Netzwerk parallel und/oder in Reihe verschaltet. Das Modell postuliert eine Analogie zwischen dem Stofftransport durch die Membran und dem Ohmschen Gesetz (Triebkraft $\hat{=}$ Spannung, absoluter Permeatfluss $\hat{=}$ Strom, Permeabilität $\hat{=}$ Leitfähigkeit). Somit ergibt sich der Gesamtwiderstand

- von in Reihe geschalteten Teilschritten (Abb. 3.3a) durch Addition der Einzelwiderstände $R_{ges} = \sum R_i$ und
- von parallelen Teilschritten (Abb. 3.3b) durch als Inverse der reziprok addierten Einzelwiderstände $R_{ges} = [\sum 1/R_i]^{-1}$.

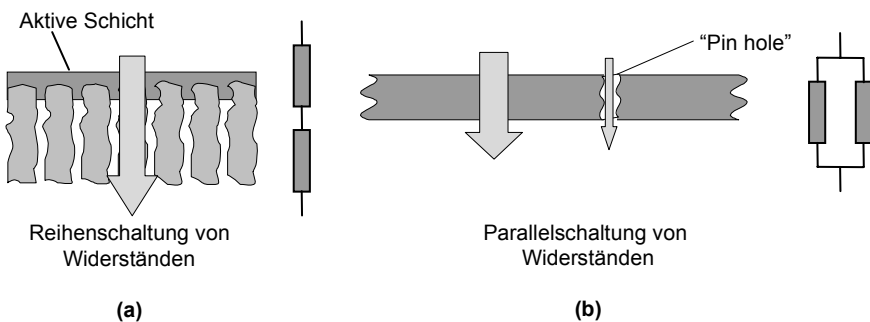


Abb. 3.3. Ersatzschaltbilder zur Beschreibung gleichzeitig auftretender Widerstände

Da die einzelnen Transportwiderstände z.T. flussabhängig sind, ergeben sich gekoppelte Gleichungs- oder Differenzialgleichungssysteme. Geeignete Vereinfachungen ermöglichen häufig, die Relevanz der einzelnen Transportwiderstände abzuschätzen oder iterativ zu ermitteln, wobei in den meisten Fällen dazu zusätzliche Experimente erforderlich sind.

3.2 Porenmodell für Filtrationsanwendungen

Porenmembranen haben sich vor allem in der Ultra- und Mikrofiltration zur Reinigung wässriger Lösungen etablieren können. In diesem Abschnitt wird daher auf *das idealisierte Porenmodell für Filtrationsanwendungen* eingegangen. Es beruht auf der Annahme einer Poiseuille-Strömung, wobei der Fluss durch eine poröse Membran analog zur Strömung durch Haufwerke mit Hilfe der Carman-Kozeny-Beziehung beschrieben wird. Deckschichtbildung und innere Verblockung der Poren, die häufig bei der Ultra- und Mikrofiltration zu beobachten sind, werden in diesem idealisierten Modell nicht berücksichtigt. Es wird dazu auf das Kapitel 10 verwiesen.

Sind die Porendurchmesser und die Abmessungen der abzutrennenden Substanzen/Teilchen von der gleichen Größenordnung, so werden diese nur zum Teil zurückgehalten. Die *Selektivität einer Porenmembran* wird dann durch eine experimentell ermittelte Fraktionsabscheidekurve charakterisiert (s. Abb. 3.4). Zur Membrancharakterisierung kann anstatt des Teilchendurchmessers auch die Molmasse verwendet werden.

Die Fraktionsabscheidekurve gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Molekül bestimmter Molmasse von der Membran zurückgehalten wird. In der mechanischen Verfahrenstechnik wird analog der technische Siebprozess durch die Trompsche Kurve beschrieben.

Zur Berechnung des Flusses durch eine poröse Membran (s. Abb. 3.5) werden folgende Annahmen getroffen:

- Die Strömung durch poröse Membranen entspricht der Strömung durch Haufwerke.
- Die Membran wird auf ein System parallel geschalteter Kapillaren gleichen Durchmessers reduziert.

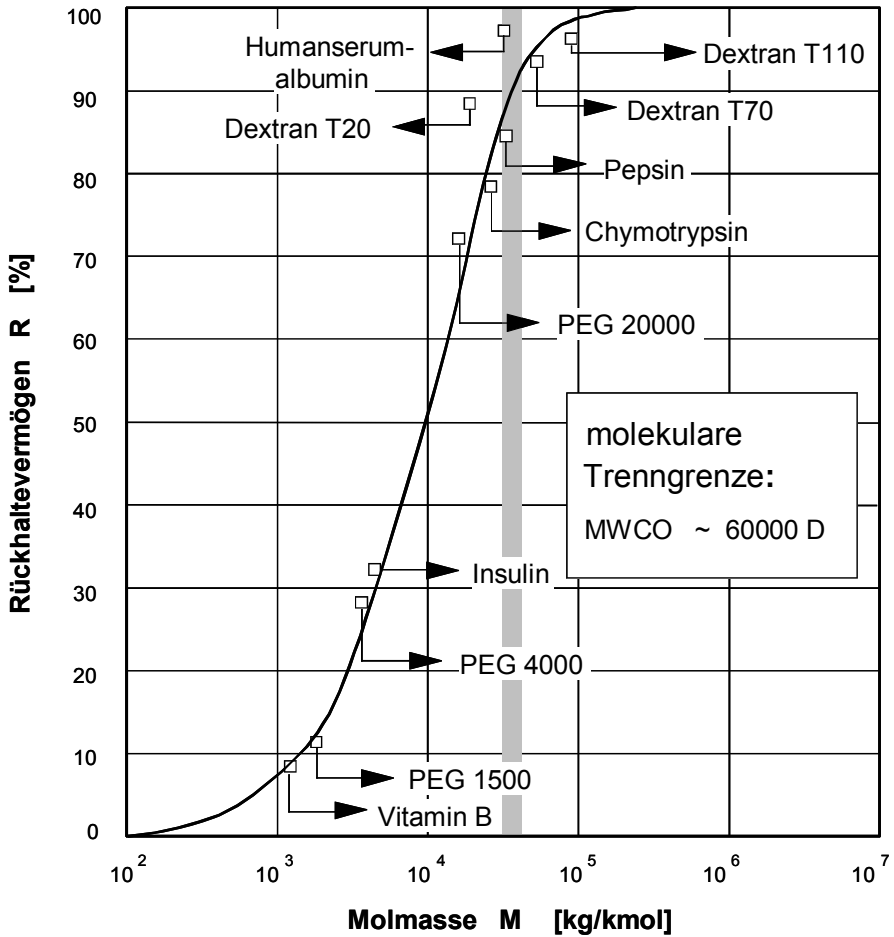


Abb. 3.4. Trennkurve einer Porenmembran: Molecular weight cut off (MWCO) $\sim 60000 \text{ kg/kmol}$

Die Membranstruktur wird charakterisiert durch die Membranparameter Porosität

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{ges}}}, \quad (3.1)$$

die volumenbezogene spezifische Oberfläche

$$S(V) = \frac{A_{\text{Poren}}}{V_{\text{ges}}(1 - \varepsilon)} \quad (3.2)$$

und den Umwegfaktor

$$\tau = L / \delta. \quad (3.3)$$

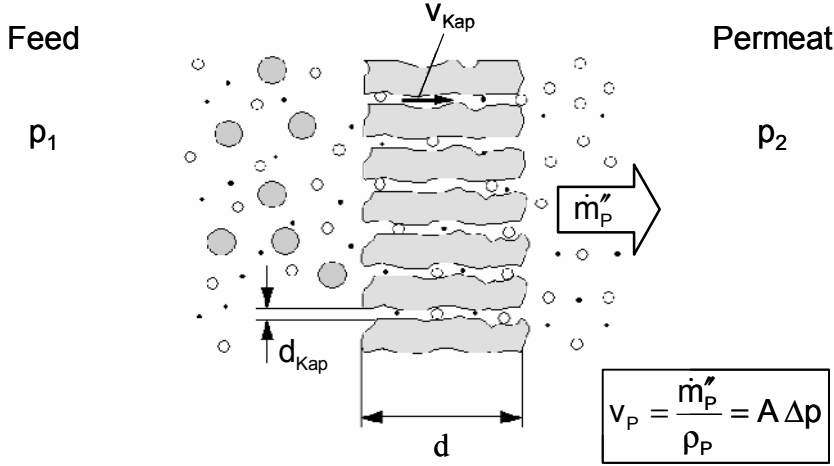


Abb. 3.5. Modell einer Porenmembran

Das Porenvolumen bzw. die Oberfläche des Porensystems im betrachteten Membranvolumen V_{ges} wird durch die Parameter V_{Poren} und A_{Poren} wiedergegeben. Die Länge L beschreibt die tatsächliche Länge der Kapillaren und δ die Membrandicke. Der Umwegfaktor – auch Tortuosität genannt – muss experimentell ermittelt werden und nimmt häufig Werte zwischen 2 und 2,5 an. Ferner wird vorausgesetzt, dass die Strömung in den Kapillaren laminar ist und durch das Hagen-Poiseuillesche Gesetz beschrieben werden kann:

$$v_{Kap} = \frac{d_h^2}{32 \eta} \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (3.4)$$

mit

$$d_h = \frac{4 \varepsilon}{S_{(V)} \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (3.5)$$

als hydraulischer Durchmesser und

$$v_{Kap} = \frac{v_p}{\varepsilon} = \frac{\dot{m}_p''}{\rho_p \varepsilon} \quad (3.6)$$

als Zusammenhang zwischen mittlerer Geschwindigkeit in den Kapillaren und Permeatfluss. Die Kombination der Gleichungen (3.3) – (3.6) liefert den für schleichende Strömungen charakteristischen linearen Zusammenhang von Permeatfluss und Triebkraft:

$$v_p = \frac{\dot{m}_p''}{\rho_p} = A \Delta p \quad (3.7)$$

mit der Carman-Kozeny-Konstante

$$A = \frac{\varepsilon^3}{\eta \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S_{(V)}^2 \cdot 2 \tau \delta} \quad (3.8)$$

Die Bestimmung der Membrankonstante A erfolgt z.B. bei der Ultrafiltration durch einen Permeationsversuch mit reinem Wasser, die Bestimmung der Trenncharakteristik $R = f(M)$ durch Permeationsversuche mit makromolekularen Lösungen und Substanzen unterschiedlicher Molmasse.

In der Praxis ist allerdings die Ultrafiltration (z.B. bei der Querstromfiltration) meist *deckschichtkontrolliert*. Im Betrieb bilden dabei die von der Membran zurückgehaltenen Komponenten einen Belag auf der Membran, der sowohl Fluss als auch Trenncharakteristik in weit höherem Maße bestimmt als die Membran selbst. Hierauf wird speziell im Kapitel 10 eingegangen.

Soll eine Auftrennung niedermolekularer Stoffe mit porösen Membranen erreicht werden, also in der Gaspermeation oder Dialyse, so muss die viskose Strömung durch die Poren unterbunden werden. Bei Verfahren wie der Dialyse bedeutet dies, dass nur eine transmembrane Konzentrationsdifferenz, aber keine Druckdifferenz vorhanden sein darf und bei der Gaspermeation, dass im Bereich der Knudsen-Strömung gearbeitet werden muss (vgl. Kap. 3.4).

3.3 Lösungs-Diffusions-Modell für porenfreie Membranen

Für die Modellierung sollen asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membranen (s. Abb. 3.6) als Zwei-Zonen-Modell, bestehend aus der porenfreien Lösungs-Diffusionsschicht und der porösen Stützschiicht, angesehen werden. Im Folgenden soll nur der Stofftransport in der "trennaktiven" Schicht (Lösungs-Diffusionsschicht) behandelt werden. Eventuell vorhandene Einflüsse der porösen Stützschiicht werden in Kapitel 4 besprochen.

Weiterhin wird in diesem Kapitel nur auf Lösungs-Diffusions-Membranen eingegangen, in denen kein chemischer Reaktionsschritt entlang der gesamten Stofftransportkette abläuft. Dies trifft generell auf polymere, porenfreie Membranen zu, nicht aber auf anorganische, porenfreie Membranen, wie z.B. *Metall-* und *Pervoskit-Membranen*, sowie für *Carrier-* bzw. *Facilitated-Transport-Membranen*. Diese Membranen sind unter anderem für den Einsatz zur Gastrennung interessant. In den Kapiteln 2 und 13 werden diese Membranen sowie die jeweiligen relevanten Stofftransportvorgänge näher beschrieben.

Der Stofftransport durch porenfreie Polymermembranen kann in vielen Fällen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen auf der Basis des Lösungs-Diffusions-Modells (LDM) beschrieben werden. Das LDM fasst die Polymermembran wie eine reale Flüssigkeit auf, in der sich die Permeanden lösen und diffusiv in Richtung der treibenden Kraft transportiert werden.

Dem Lösungs-Diffusions-Modell liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Die Membran wird als Kontinuum aufgefasst,
- an den Phasengrenzen zwischen Membranoberfläche und angrenzenden Feed- bzw. Permeatphasen herrscht chemisches Gleichgewicht und
- die Kopplung zwischen den Partialflüssen der Permeanden wird vernachlässigt.

Wenn davon ausgegangen wird, dass der Stofftransport durch die Membran rein diffusiv erfolgt, so lautet die allgemeine Form der Transportgleichung nach dem LDM:

$$\text{Fluss} = \text{Konzentration} \cdot \text{Beweglichkeit} \cdot \text{Triebkraft}$$

$$\dot{n}_k'' = -c_{k,M} b_{kM} \cdot \frac{\partial \mu_{kM}}{\partial z} \quad (3.9)$$

Der Fluss einer beliebigen Komponente $\dot{n}_k''$ durch die Membran ist demzufolge gleich dem Produkt aus *Konzentration*, *Mobilität* und der *Triebkraft* dieser Komponente in der Polymerphase. Die Mobilität ist ein Maß für die Beweglichkeit eines Moleküls innerhalb der Polymerphase und ist abhängig von den Materialeigenschaften. Der Parameter Konzentration ist abhängig vom Verteilungsgleichgewicht und den Aktivitäten bzw. Fugazitäten in Feed und Permeat. Die Triebkraft ist eine Funktion der thermodynamischen Größen Temperatur, Druck und Konzentration in den beiden äußeren Phasen und damit eine reine Prozessvariable.

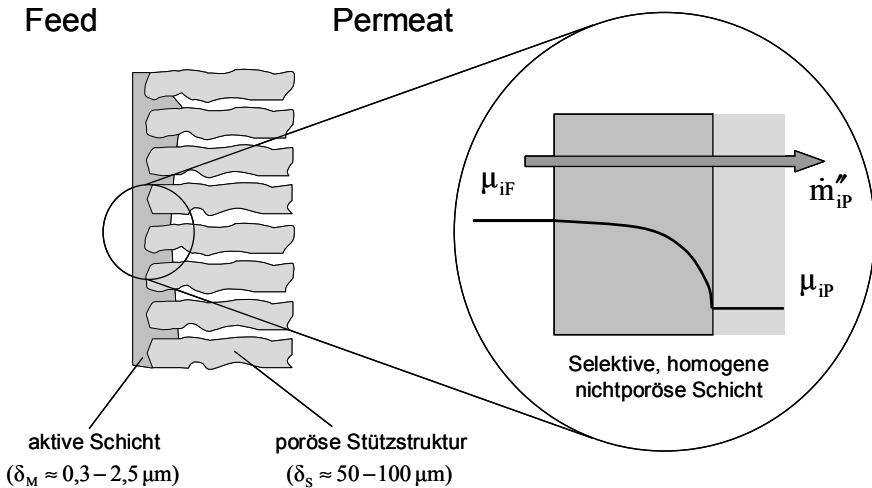


Abb. 3.6. Modell einer Lösungs-Diffusions-Membran

In Abwesenheit äußerer Kräfte, z.B. eines elektrischen Felds, stellt der Gradient des chemischen Potentials innerhalb der Membranphase $-\partial\mu_{kM}/\partial z$ die treibende Kraft für den Stofftransport dar.

Allerdings ist die integrale Triebkraft für den Transport durch selektive Lösungs-Diffusions-Membranen, d.h. die Differenz der chemischen Potentiale einer Komponente zu beiden Seiten der Membran, für die zurückgehaltene Komponente j immer größer als für die bevorzugt permeierende Komponente i (vgl. Abb. 3.7). Die unterschiedliche Transportgeschwindigkeit verschiedener Komponenten eines Stoffgemisches durch homogene, porenfreie Membranen wird damit primär durch das jeweilige Produkt aus Löslichkeit und Beweglichkeit in der Polymerphase bestimmt und nicht durch die Triebkräfte!

Das Verhältnis der Produkte aus Löslichkeit und Beweglichkeit für zwei Komponenten einer Mischung ist daher auch ein Maß für die Selektivität der Membran hinsichtlich dieser beiden Komponenten.

Die Nernst-Einstein-Gleichung liefert eine Beziehung zwischen der Beweglichkeit und dem thermodynamischen Diffusionskoeffizienten

$$D_{k0} = \Re T b_k \quad (3.10)$$

und in Kombination mit der Gl. (3.9) erhält man die erweiterte Diffusionsgleichung

$$\dot{n}_k'' = -c_{k,M} \cdot \frac{D_{kM,0}}{\Re T} \cdot \frac{\partial \mu_{kM}}{\partial z} \quad (3.11)$$

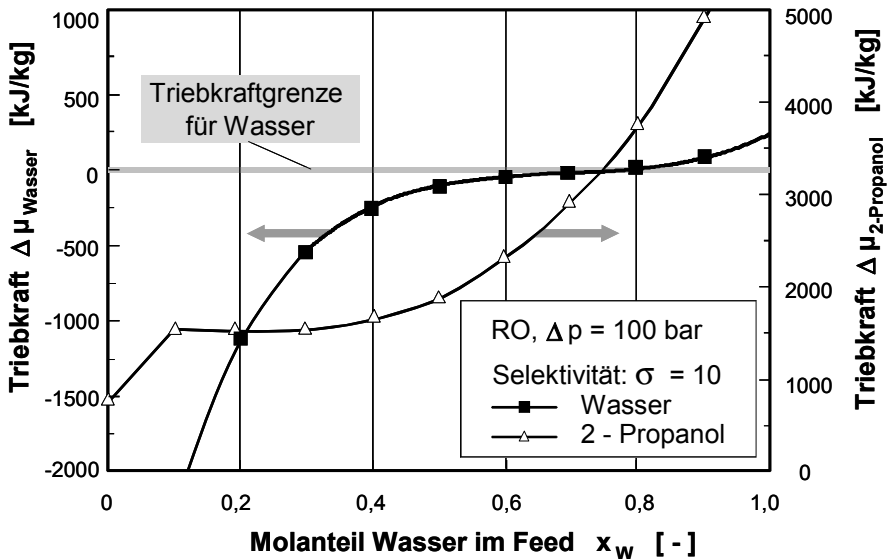


Abb. 3.7 Integrale Triebkräfte bei der Umkehrosmose (Reverse Osmosis $\hat{=}$ RO) für Wasser und 2-Propanol

Statt des allgemeinen Transportansatzes nach Gl. (3.9) kann prinzipiell auch das erste Ficksche Gesetz

$$\dot{n}_k'' = -c_{ges,M} D_{kM} \cdot \frac{\partial x_{kM}}{\partial z} \quad (3.12)$$

zur Beschreibung des Stofftransportes in der Membran herangezogen werden.

Die Proportionalitätskonstante D_{kM} kann als Gegendiffusionskoeffizient für binäre Gemische interpretiert werden, der den Nettostofftransport einer Stoffart aufgrund ihres Konzentrationsgradienten in einem *raumfesten* Koordinatensystem innerhalb der stationären Membran beschreibt.

Der Vorteil des Fickschen Gesetzes, die extrem einfache mathematische Form, gerät aber zum Nachteil im Falle nicht-idealer Systeme, da nun die Diffusionskoeffizienten und auch die Sorptionskoeffizienten in sehr komplizierter Form als konzentrationsabhängige Größen eingeführt werden müssen.

Die erweiterte Diffusionsgleichung des allgemeinen Transportansatzes nach Gl. (3.11) hingegen verwendet den *thermodynamischen Diffusionskoeffizienten* $D_{kM,0}$, der selbst für stark nicht-ideale Systeme weitaus weniger und in sehr viel einfacherer Form konzentrationsabhängig als der *Ficksche Diffusionskoeffizient* D_{kM} ist. Abbildung 3.8 zeigt für das stark nicht-ideale Stoffsystem Chloroform-Ether, in welcher komplizierter Form der Ficksche Diffusionskoeffizient konzentrationsabhängig ist, während beim thermodynamischen Diffusionskoeffizient $D_{kM,0}$ die geringe lineare Konzentrationsabhängigkeit vielfach vernachlässigt werden kann. Ähnliche Konzentrationsabhängigkeiten, wie in Abb. 3.8 für eine binäre Lösung, sind für die Diffusion von Lösungsmitteln in Polymermembranen anscheinend der Normalfall (Abb. 3.9) [9].

Die Gleichung (3.11) ist somit die geeignetere Gleichung zur Beschreibung des Stofftransports in Lösungs-Diffusions-Membranen und in dieser Form sowohl für die Umkehrosmose als auch für die Pervaporation und Gaspermeation gültig. Die Formulierung von Stofftransportgesetzen erfordert die Integration dieser Gleichung unter Verwendung geeigneter Randbedingungen. Bei Lösungs-Diffusions-Membranen sind die Randbedingungen üblicherweise durch die Annahme chemischen Gleichgewichtes an den Phasengrenzen zwischen Membran und den freien Phasen gegeben.

Mit dem Gradienten des chemischen Potenzials folgt für die Umkehrosmose

$$\dot{n}_k'' = -c_{k,M} D_{kM,0} \cdot \left(\frac{\partial \ln a_{kM}}{\partial z} + \frac{\tilde{V}_k}{\Re T} \cdot \frac{\partial p_M}{\partial z} \right) \quad (3.13)$$

und für die Pervaporation / Gaspermeation

$$\dot{n}_k'' = -c_{k,M} D_{kM,0} \cdot \left(\frac{\partial \ln a_{kM}}{\partial z} \right). \quad (3.14)$$

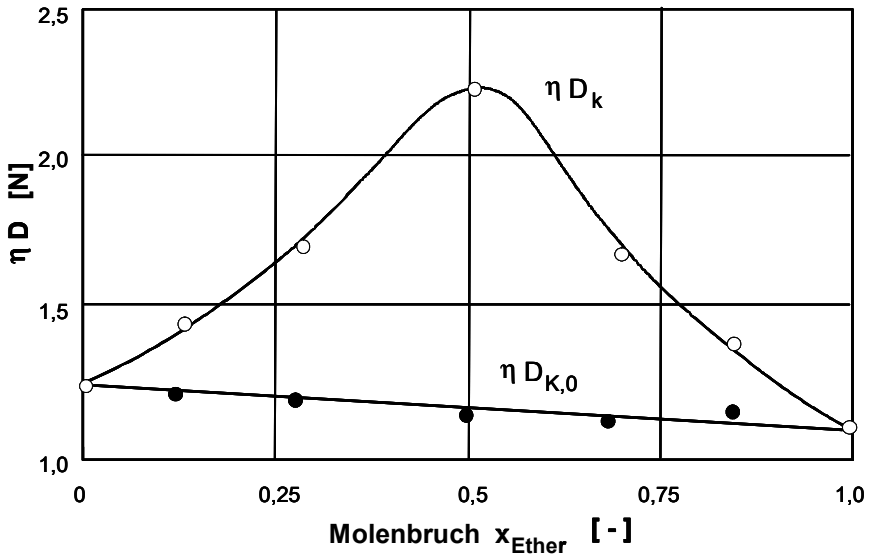


Abb. 3.8. Einfluss des Realverhaltens auf das Produkt von dynamischer Viskosität η und Diffusionskoeffizienten D_k bzw. $D_{k,0}$ für das System Chloroform-Ether [5]

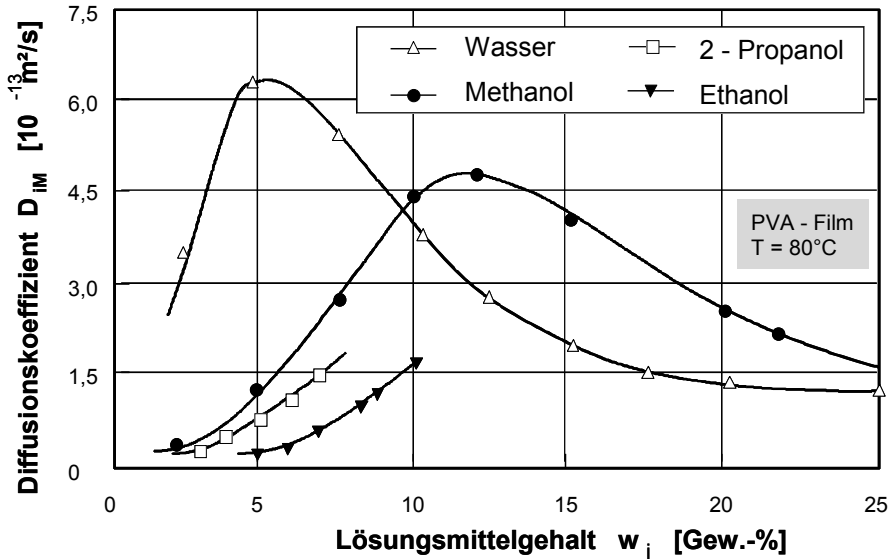


Abb. 3.9. Einfluss der Konzentration auf den Fickschen Diffusionskoeffizienten Stoffsystem: Lösungsmittel / Polyvinylalkohol (PVA) [9]

Die Integration dieser Gleichungen erfordert die Kenntnis des örtlichen Zusammenhangs zwischen der Konzentration c_{kM} , dem thermodynamischen Diffusionskoeffizienten $D_{kM,0}$ und der Aktivität a_{kM} bzw. dem Druck p_M innerhalb der Membran. Diese Zusammenhänge werden in Form von Sorptions- und Diffusionsansätzen formuliert, denen insbesondere bei einer quantitativen Beschreibung der Selektivität eine Bedeutung zukommt.

Diese Phänomene – Sorption und Diffusion – sollen im Folgenden näher erläutert werden. Dabei wird neben der „idealisierten“ Betrachtung auch auf wichtige Abweichungen vom Ideal-Verhalten eingegangen.

3.3.1 Sorption

Sorptionsansätze beschreiben den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonzentration $c_{k,M}$ einer Komponente k im gelösten Zustand in der Membran und den Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Zusammensetzung der umgebenden äußeren Phase. Im Allgemeinen wird dazu die Sorptionsisotherme gewählt, also der Zusammenhang zwischen der Konzentration einer Komponente $c_{k,M}$ in der Polymerphase und ihrer Aktivität a_k bzw. Fugazität f_k in der äußeren Phase nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes bei konstanter Temperatur und konstantem Druck.

Die einfachste Form der Beschreibung ist, entsprechend dem Henryschen Gesetz, ein linearer Sorptionsansatz:

$$c_{k,M} = S_k a_k \quad (3.15)$$

Voraussetzung hierfür ist, dass die Lösung sich ideal verhält, d.h. dass die Wechselwirkungen zwischen gleichen und verschiedenen Molekülen nahezu gleich groß sind. Infolgedessen ist dieser lineare Sorptionsansatz nur bei niedrigen Konzentrationen in der Polymerphase zulässig (Abb. 3.10 links).

Bei höheren Konzentrationen können zwei verschiedene Phänomene auftreten:

Quillt das Polymer unter der Wirkung der gelösten Stoffe, so nimmt die Löslich-

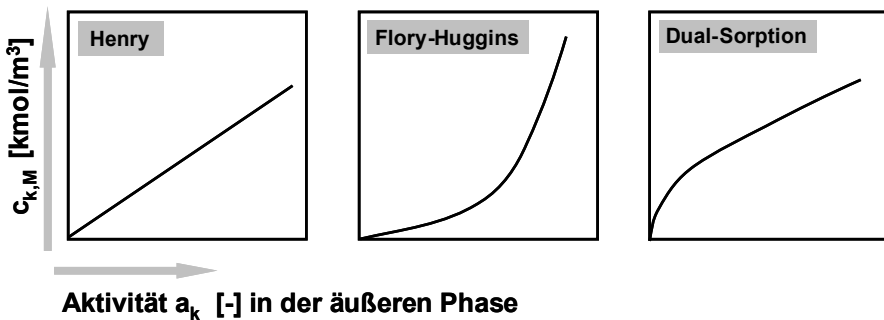


Abb. 3.10. Verschiedene Sorptionsisothermen [24]

keit mit der Konzentration der gelösten Komponenten zu. Dies ist vor allem bei gummiartigen Polymeren oder bei Polymeren in der Nähe des Glasübergangspunktes der Fall. Im letzten Fall spricht man auch von *Plastifizierung*. Eine Möglichkeit zur Beschreibung bietet die *Flory-Huggins*-Polymertheorie, nach der das Lösungsmittel in Abhängigkeit von den Volumenanteilen des Polymers Φ_M und des Lösungsmittels Φ_l und einem Wechselwirkungsparameter χ formuliert werden kann. Die mit diesem Ansatz beschriebenen Löslichkeitsisothermen zeigen eine progressive Abweichung vom linearen Verlauf (Abb. 3.10 mitte).

Die Löslichkeit von z.B. vielen permanenten Gasen in glasartigen Membranen zeigt hingegen einen degressiven Verlauf mit steigendem Partialdruck (Abb. 3.10 rechts). In der Literatur [27] wird dieses Verhalten im Allgemeinen mit dem *Dual-Sorption*-Modell beschrieben, in dem zusätzlich zur linearen Henry-Sorption die Oberflächenadsorption in Mikro-Hohlräumen berücksichtigt wird. Dieser Sorptionsmechanismus kann durch die *Langmuir*-Beziehung wiedergegeben werden. Damit werden zur quantitativen Beschreibung der gesamten Löslichkeit einer Komponente k in glasartigen Membranen zwei Anteile berücksichtigt:

$$c_k = c_k^H + c_k^L = S_k p_k + c_k^{0L} \cdot \frac{b_k p_k}{1 + b_k p_k} . \quad (3.16)$$

Der erste Summand in Gl. (3.16) berücksichtigt die Henry-Sorption, der zweite Summand beschreibt den nach dem Langmuir-Mechanismus sorbierten Anteil mit der sog. Lochaffinitätskonstante b_k und der Lochsättigungskonstante c_k^0 .

3.3.2 Diffusion

Für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten existieren eine Reihe empirischer und halbempirischer Ansätze. Meist beziehen sie sich auf den Fickschen Diffusionskoeffizienten. Bei Verwendung thermodynamischer Diffusionskoeffizienten kann, wie zuvor erläutert, vielfach von konstanten Werten ausgegangen werden. Eine Ausnahme stellt z.B. die Stofftransportmodellierung bei der Pervaporation dar, wo infolge der anisotropen *Membranquellung* die Diffusivität eines Permeanden über der Dicke der aktiven Schicht deutlich abnimmt. In diesem Fall kann es notwendig sein, für den thermodynamischen Diffusionskoeffizienten einen exponentiellen Ansatz einzuführen. Wie die Membranquellung bei der Modellierung des Stofftransportes berücksichtigt werden kann, wird im Folgenden kurz beschrieben.

Beeinflussung der Diffusivität: Plastifizierungseffekte

Die Löslichkeit von Gasen und Flüssigkeiten beeinflusst den Stofftransport in dichten Membranen in zweierlei Hinsicht:

- *Erstens* bestimmt die Löslichkeit das Konzentrationsniveau in der Membran, bei dem der Stofftransport stattfindet. Dadurch steigt die Flussdichte proportional mit der Löslichkeit.
- *Zweitens* können vor allem gut lösliche Komponenten eine Quellung oder Plastifizierung der Membran bewirken und damit nicht nur die Beweglichkeit der Polymerketten, sondern indirekt auch die der Permeanden beeinflussen.

Die bereits geschilderten Modellierungsvarianten der Sorption (*Henry, Flory-Huggins, Dual-Sorption*) berücksichtigen nur den ersten Effekt. Die Quellung der Membran beeinflusst jedoch vor allem die Diffusion durch die Vergrößerung des freien Volumens (*Free Volume*). Deshalb darf der Quellungseffekt auch nicht nur über die Sorption in die Randbedingungen der Modellierung eingehen, sondern muss in der Integration durch einen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden.

Will man im Stofftransportmodell eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigen, so muss die Art der Abhängigkeit bekannt sein. In dem von FANG et al. [8] auf binäre Gemische erweiterten Free-Volume-Modell wird der folgende exponentielle Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem freien Volumen V_f eines Polymers postuliert:

$$D_i = D_i^0 \exp\left(\frac{B_{d,i}}{V_f}\right). \quad (3.17)$$

Zur Modellierung wird für nicht zu große Abweichungen von einem gewählten Referenzzustand ($T_0, p_0, c_{i,M} = 0$) eine lineare Zunahme des freien Volumens V_f mit der Temperatur (aufgrund der größeren Beweglichkeit), eine lineare Abnahme mit dem Druck (wegen der Kompaktierung der Membran) und eine lineare Zunahme mit der Konzentration der permeierenden Komponenten (aufgrund von Quellungseffekten) angenommen. Weitere Modelle zur Beschreibung der Diffusion finden sich in [12, 25].

Das Modell von FANG führt letztlich auf folgende Näherungslösung (z.B. bei der Gaspermeation) für den Zusammenhang zwischen der Permeabilität und dem Partialdruck auf der Feedseite:

$$Q_i = Q_i^0(T) \exp[m_i(T) p_{i,F}]. \quad (3.18)$$

Das Vorzeichen des die Druckabhängigkeit beschreibenden Koeffizienten m_i aus Gl. (3.18) kann grundsätzlich positiv oder auch negativ sein. Letzteres ist davon abhängig, ob die Membrankompaktierung oder die Quellung dominiert. In der Regel wird das Modell zur Beschreibung einer mit dem Druck ansteigenden Permeabilität verwendet. Diese Tendenz zeigen auch eigene Messungen mit gummiartigen PDMS-Membranen, die in Abb. 3.11 dargestellt sind.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass das Free-Volume-Modell bei Anwesenheit gut löslicher Komponenten, die zu einer Quellung bzw. Plastifizierung

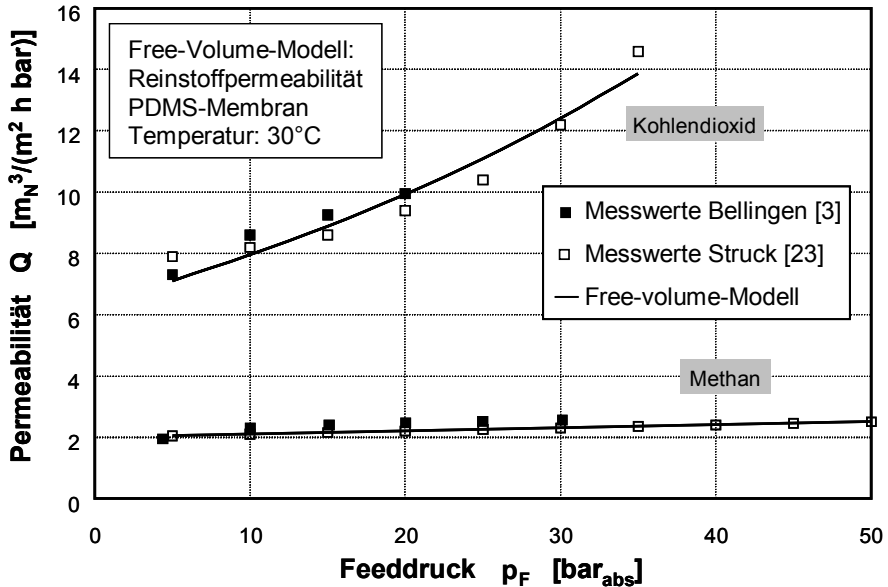


Abb. 3.11. Druckabhängigkeit der Permeabilität in PDMS für CO₂ und CH₄

des Membranmaterials führen, mäßige positive Abweichungen vom einfachen Lösungs-Diffusions-Modell beschreiben kann (Anstieg der Permeabilität mit zunehmendem Partialdruck bzw. zunehmender Feedkonzentration der quellenden Komponente).

Im Bereich des Übergangs in den gummiartigen Zustand sind bei dichten Polymermembranen die Änderungen des Diffusionskoeffizienten allerdings so dramatisch, dass vor der Verwendung jeglicher Interpolation, erst recht aber Extrapolation gewarnt werden muss. Wesselingh und Krishna geben in diesem Bereich eine Änderung des thermodynamischen Diffusionskoeffizienten um den Faktor 10^6 bei Änderung der Temperatur um 50 K an [26]. Ähnliche Unterschiede sind zu erwarten, wenn die Plastifizierung nicht durch Temperatur- sondern Konzentrationsänderungen erfolgt. Wird der Einfluss der Plastifizierung auf die Trennschärfe betrachtet, so ist die Fluss-Steigerung generell mit einer Selektivitätsminderung verbunden.

Kopplung des Stofftransports der permeierenden Spezies

Neben den bereits beschriebenen Stofftransportphänomenen bei der Gemischpermeation wie gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit und der Diffusion in der Membran durch konzentrationsabhängige Quellung der Membran können auch Reibungseinflüsse zwischen den permeierenden Komponenten einen gekoppelten (gegenseitig beeinflussenden) Transport der Komponenten hervorrufen.

Die Kopplung durch Reibungseinflüsse hat dann einen wesentlichen Einfluss auf den Stofftransport, wenn die Wechselwirkungen zwischen den permeierenden Komponenten in derselben Größenordnung liegen, wie die zwischen den Komponenten und der Membran. Eine wesentliche Voraussetzung dafür ist ein signifikanter Volumenanteil der gelösten Komponenten in der Membran. In vielen experimentellen Untersuchungen wird in der Tat festgestellt, dass *die Selektivität im Gemisch kleiner als die Reinstoffselektivität ist*. Sehr deutlich ist dieser Effekt in Membranen, die man bei näherer Betrachtung nicht als „dicht“ (homogen) bezeichnen kann, etwa Ionenaustauschermembranen und – in geringerem Maß – Nanofiltrationsmembranen.

3.3.3 Berechnungsbeispiele

Exemplarisch für die Modellierung des Stofftransportes in porenfreien Membranen soll im Folgenden die Umkehrosmose verdünnter Salzlösungen und die Permeation gering löslicher Gase (z.B. N_2/O_2) besprochen werden. Diese Beispiele entsprechen trotz den getroffenen Vereinfachungen (s. Kap. 3.3) dem prinzipiellen Vorgehen der Stofftransportmodellierung bei der Behandlung nicht-idealer Systeme, wie z.B. bei

- der Umkehrosmose organisch-wässriger und nicht-wässriger Lösungen,
- der Pervaporation und
- der Gaspermeation realer Gase.

Die Tabelle 3.1 zeigt für die Verfahren der Umkehrosmose, der Gaspermeation und der Pervaporation eine Zusammenstellung von möglichen Modellgleichungen für den Stofftransport in porenfreien Polymermembranen sowie die jeweiligen Annahmen, die bei der Herleitung getroffen wurden.

Beispiel 1: Umkehrosmose verdünnter Salzlösungen

Ausgangsgleichung für die Herleitung der Stofftransportbeziehungen im Fall der Umkehrosmose verdünnter Salz-Wasser-Lösungen ist für beide Komponenten Gl. (3.13):

$$\dot{n}_k'' = -c_{kM} D_{kM,0} \cdot \left(\frac{\partial \ln a_{kM}}{\partial z} + \frac{\tilde{V}_k}{\Re T} \cdot \frac{\partial p_M}{\partial z} \right). \quad (3.13)$$

Komponente Wasser

Bei der Aufarbeitung wässriger Lösungen zeigt die Erfahrung, dass für den Wassertransport in der Membran eine näherungsweise konstante Konzentration $\bar{c}_{WM}$ über der Dicke der aktiven Schicht angenommen werden kann (isotrope Membranquellung):

Tabelle 3.1. Zusammenstellung wichtiger Modelle für den Stofftransport in Membranen auf der Basis des Lösungs-Diffusions-Modells für porenfreie Polymermembranen

Prozess	Annahmen	mögliche Bestimmungsgleichungen für den Stofftransport
Umkehrosmose (organisch (<i>i</i>) wässrige (<i>W</i>) Systeme)	$c_{ges,M} = c_{iM} + c_{WM} = \text{const.}$ $\frac{c_{iM}}{c_{ges,M}} = f_{(w_{iF})} = \frac{k_1 w_{iF}}{1 + k_1 w_{iF}}$	$\dot{m}_W'' = A^* \cdot \left(\frac{1}{1 + k_1 w_{iF}} \right) \cdot (\Delta p - \Delta \pi_w)$ $\dot{m}_i'' = B^* \cdot \left(\frac{k_1 w_{iF}}{1 + k_1 w_{iF}} \right) \cdot (\Delta p - \Delta \pi_i)$
Umkehrosmose (salzhaltige Lösungen)	$\frac{dc_{WM}}{dz} \cong 0$; $R \cong 100 \%$ $ R T \ln a_s \gg \tilde{V}_s \cdot (p_F - p_P) $	$\dot{m}_W'' = A \rho_W \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W)$ $\dot{m}_S'' = B \Delta p_S = B^* \Delta w_S$
Gaspermeation	$\frac{d\phi_k}{dz} \cong 0$	$\dot{n}_k'' = Q_k \Delta p_k$
Pervaporation	$\frac{dc_k}{dz} \cong 0$ $\frac{d\gamma_k}{dz} \cong 0$ $ R T \ln a_k \gg \tilde{V}_k (p_F - p_P) $	$\dot{n}_k'' = \frac{c_{kM}}{\delta} \frac{D_{kM,0}}{P_{kP}} \cdot \left(\ln \frac{a_{kF} P_k^0}{P_{kP}} \right)$ $\dot{n}_k'' = \frac{c_{kM}}{\delta} \frac{D_{kM,0}}{R T} \frac{\tilde{V}_k}{\tilde{V}_k} \cdot \left(\frac{R T}{\tilde{V}_k} \ln \frac{p_k^0}{P_{kP}} - \pi_{kF} \right)$

$$\bar{c}_{WM} = \text{konst.} \neq f(\Delta p, w_{SF}); \text{ also } \frac{dc_{WM}}{dz}. \quad (3.19)$$

Der thermodynamische Diffusionskoeffizient $D_{WM,0}$ kann aufgrund der isotropen Membranquellung ebenfalls als konstant angesehen werden:

$$D_{WM,0} = \text{konst.} \quad (3.20)$$

Eine weitere Annahme ist hinsichtlich des Druckverlaufes in der Membran zu treffen. Die Frage, ob der Druckgradient in der Membran vernachlässigbar ($p_M = \text{konst.}$) oder konstant ist (linearer Druckverlauf) erweist sich hier als überflüssig, da beide Annahmen über die jeweiligen Randbedingungen zum selben Ergebnis führen. Im Folgenden soll der Druck in der Membran als konstant und dem Feeddruck entsprechend angenommen werden:

$$p_M = p_F = \text{konst.}; \text{ also } \frac{dp_M}{dz} = 0. \quad (3.21)$$

Mit diesen Annahmen (Gl. (3.19) – (3.21)) ergibt sich aus Gl. (3.13) nach Integration:

$$\dot{n}_W'' \delta_M = -\bar{c}_{WM} D_{WM,0} \ln \frac{a_{WM,P}}{a_{WM,F}} = \bar{c}_{WM} D_{WM,0} \ln \frac{a_{WM,F}}{a_{WM,P}}. \quad (3.22)$$

Die Aktivität des Wassers in der Membran wird über die eingangs getroffene Annahme chemischen Gleichgewichts an den Phasengrenzen mit den freien Außenphasen verbunden.

Feed – Membran:

$$\begin{aligned} \mu_{W,F} &= \mu_{WM,F} \rightarrow \mu_{W,F} - \mu_{W0} = \mu_{WM,F} - \mu_{W0} \\ \Re T \ln a_{W,F} + \tilde{V}_W \cdot (p_F - p_0) &= \Re T \ln a_{WM,F} + \tilde{V}_W \cdot (p_{M,F} - p_0) \\ p_F &= p_{M,F} \rightarrow a_{W,F} = a_{WM,F} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Permeat – Membran (analog):

$$\begin{aligned} \mu_{W,P} &= \mu_{WM,P} \rightarrow \mu_{W,P} - \mu_{W0} = \mu_{WM,P} - \mu_{W0} \\ p_{M,P} &= p_F \rightarrow \ln a_{WM,P} = \ln a_{W,P} - \frac{\tilde{V}_W}{\Re T} \cdot (p_F - p_P) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Einsetzen in Gl. (3.22) ergibt:

$$\begin{aligned} \dot{n}_W'' &= \frac{\bar{c}_{WM} D_{WM,0}}{\delta_M} \cdot \left[\ln a_{W,F} - \left(\ln a_{W,P} - \frac{\tilde{V}_W}{\Re T} \cdot (p_F - p_P) \right) \right] \\ &= \frac{\bar{c}_{WM} D_{WM,0} \tilde{V}_W}{\delta_M \Re T} \cdot \left[\Delta p - \frac{\Re T}{\tilde{V}_W} \cdot \ln \left(\frac{a_{W,P}}{a_{W,F}} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.25)$$

Die Einführung des osmotischen Drucks¹

$$\pi_W = - \frac{\Re T}{\tilde{V}_W} \ln a_W \quad (3.26)$$

liefert schließlich die bekannte Beziehung für den Wasserfluss des einfachen Lösungs-Diffusions-Modells:

¹ Die thermodynamische Definition des osmotischen Drucks wird im Bereich verdünnter Lösungen oft durch das van't Hoffsche Gesetz beschrieben. Mit $a_W = x_W \gamma_W$ und

$x_S + x_W = 1$ erhält man für *ideale* Lösungen:

$$\pi_W = - \frac{\Re T}{\tilde{V}_W} \ln(1 - x_S) \approx x_S \cdot \frac{\Re T}{\tilde{V}_W} \approx \Re T \cdot c_S.$$

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_W'' &= \dot{n}_W'' M_W = \frac{\bar{c}_{WM} D_{WM,0} \tilde{V}_W M_W}{\delta_M \Re T} \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W) \\
 &= A^* \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W) = A \rho_W \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W)
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Komponente Salz

Bei verdünnten Salzlösungen wird die *Triebkraft für den Salzfluss*, d.h. die chemische Potenzialdifferenz der Salzkomponente zu beiden Seiten der Membran selbst bei hohen transmembranen Druckdifferenzen *hauptsächlich durch den Aktivitäts-term* verursacht. Der folgende Vergleich soll dies am Beispiel Wasser/NaCl mit einer Konzentration von $c \approx 0,56 \text{ mol NaCl/l}$ ($x_{\text{NaCl}} = 0,01$) einer transmembranen Druckdifferenz von $\Delta p = 100 \text{ bar}$ und einem Rückhalt (s. Kap. 1) von $R = 95 \%$ zeigen:

$$\begin{aligned}
 \Delta \mu_{S|RO} &= \Re T \ln \frac{x_{S,F}}{(1-R) \cdot x_{S,F}} + \tilde{V}_S \cdot (p_F - p_P) \\
 &= 7,42 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kmol}} + 1,78 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kmol}} = 7,598 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta \mu_{W|RO} &= \Re T \ln \frac{x_{W,F}}{1 - (1 - x_{W,F}) \cdot (1 - R)} + \tilde{V}_W \cdot (p_F - p_P) \\
 &\approx \Re T \ln x_{W,F} + \tilde{V}_W \cdot (p_F - p_P) \\
 &= -2,49 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{kmol}} + 1,8 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kmol}} = 1,551 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

Der Vergleich zwischen beiden Komponenten zeigt, dass im Falle des Salztransportes der Druckterm $\tilde{V} \cdot (p_F - p_P)$ einen sehr geringen Anteil an der gesamten Triebkraft trägt (3,6 %), während im Falle des Wassertransportes der Druckterm überhaupt erst für eine positive Potenzialdifferenz sorgt.

Im Falle verdünnter Salzlösungen und hoher Membranselektivitäten kann bei der Beschreibung des Salztransports durch die Membran daher der Druckterm, wie oben gezeigt, vernachlässigt werden. Damit vereinfacht sich Gl. (3.13) zu:

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_S'' &= -c_{SM} D_{SM,0} \cdot \frac{\partial \ln a_{SM}}{\partial z} \\
 &= -c_{SM} D_{SM,0} \cdot \frac{1}{a_{SM}} \cdot \frac{d a_{SM}}{d z}
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

Mit den Beziehungen

$$\begin{aligned} c_{SM} &= c_{ges,M} \cdot x_{SM} \\ a_{SM} &= x_{SM} \bar{\gamma}_{SM} \end{aligned} \quad (3.31)$$

folgt nach Integration über die Membrandicke δ_M :

$$\dot{n}_S'' = \frac{c_{ges,M} D_{SM,0}}{\delta_M \bar{\gamma}_{SM}} \cdot (a_{SM,F} - a_{SM,P}) . \quad (3.32)$$

Mit der Voraussetzung chemischen Gleichgewichtes an den Phasengrenzen unter Vernachlässigung der Druckterme folgt:

$$\begin{aligned} a_{S,F} &= x_{S,F} \gamma_{S,F} = a_{SM,F} \\ a_{S,P} &= x_{S,P} \gamma_{S,P} = a_{SM,P} \end{aligned} \quad (3.33)$$

und damit wegen $\gamma_{S,F} \approx \gamma_{S,P}$:

$$\dot{n}_S'' = \frac{c_{ges,M} D_{SM,0} \gamma_{S,FP}}{\delta_M \bar{\gamma}_{SM}} \cdot (x_{S,F} - x_{S,P}) . \quad (3.34)$$

Mit $\dot{m}_S'' = \dot{n}_S'' M_S$ und

$$\Delta x_S \approx \frac{M_W}{M_S} \Delta w_S$$

folgt schließlich

$$\begin{aligned} \dot{m}_S'' &= \frac{c_{ges,M} D_{SM,0} \gamma_{S,FP} M_W}{\delta_M \bar{\gamma}_{SM}} \cdot (w_{S,F} - w_{S,P}) \\ &= B^* \cdot (w_{S,F} - w_{S,P}) = B \cdot (\rho_{S,F} - \rho_{S,P}) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Die Beziehungen (3.27) und (3.35) haben sich bei verdünnten Salzlösungen, wie sie bei der Gewinnung von Trinkwasser aus Meer- und Brackwasser vorliegen, als brauchbar erwiesen. Die beiden Parameter des einfachen Lösungs-Diffusions-Modells A und B bzw. B^* werden experimentell bestimmt.

Wären diese Parameter echte Membrankonstanten, so könnte A , d.h. der Parameter der den Lösemittelfluss (Wasser) beschreibt, aus einem einzigen Versuch mit reinem Wasser bestimmt werden und B^* , der Parameter für den Salzfluss, aus einem weiteren Versuch mit einer Salzlösung beliebiger Konzentration.

In der Realität sind A und B aber besser aus Versuchen mit Salzlösungen im interessierenden Bereich zu bestimmen – insbesondere kann der im Reinwasserversuch bestimmte Wert für A zu Fehleinschätzungen führen.

So wurde z.B. für die Membrankonstante A_0 für eine in Las Palmasaufgebaute Anlage ein Wert von $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ m/(s bar)}$ ermittelt, während zur Auslegung der

Anlage in einem Konzentrationsbereich von 3,5 – 7 Gew.-% mit einer Konstante von $A = 2,15 \cdot 10^{-7} \text{ m/(s bar)}$ gerechnet werden musste.

Beispiel 2: Umkehrosmose organisch/wässriger Lösungen

Bei organisch/wässrigen Lösungen ist die bei der Umkehrosmose verdünnter Salzlösungen getroffene Vereinfachung (Vernachlässigung des Druckterms zur Berechnung des Salzflusses) nicht mehr gerechtfertigt. Es folgt dann analog zum Fluss des Wassers für den Fluss der organischen Komponente i :

$$\dot{m}_i'' = \frac{c_{iM} D_{iM,0} \tilde{V}_i M_i}{\Re T \delta_M} \cdot (\Delta p - \Delta \pi_i) . \quad (3.36)$$

Setzt man zusätzlich voraus, dass die Gesamtkonzentration in der Membran näherungsweise konstant ist (isotrope Quellung)

$$c_{ges,M} = c_{iM} + c_{WM} = \text{konst.}, \quad (3.37)$$

so ergibt sich für den Partialfluss des Wassers

$$\dot{m}_W'' = A^* \cdot \left(1 - \frac{c_{i,M}}{c_{ges,M}} \right) \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W) \quad (3.38)$$

und für den Partialfluss der organischen Komponente

$$\dot{m}_i'' = B^* \cdot \frac{c_{i,M}}{c_{ges,M}} \cdot (\Delta p - \Delta \pi_i) . \quad (3.39)$$

Dabei sind in den Modellparametern

$$A^* = \frac{c_{ges,M} D_{WM,0} \tilde{V}_W M_W}{\Re T \delta_M} \quad \text{und} \quad B^* = \frac{c_{ges,M} D_{iM,0} \tilde{V}_i M_i}{\Re T \delta_M} \quad (3.40)$$

nur noch Größen zusammengefasst, die im interessierenden Arbeitsbereich näherungsweise als konstant angesehen werden können. Will man die Gleichungen anwenden, so müssen A^* und B^* aus Umkehrosmoseexperimenten mit der zur Diskussion stehenden Membran und dem Stoffsystem ermittelt werden.

In Anlehnung an die Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten an Feststoffen ermöglicht die Einführung geeigneter Sorptionsisothermen die Berechnung des Konzentrationsverhältnisses in Abhängigkeit von der Feedkonzentration. Allgemein bekannte Beziehungen zur Beschreibung von Sorptionsisothermen sind z.B. die Beziehungen von Freundlich (3.41) und von Langmuir (3.42):

$$\frac{c_{i,M}}{c_{ges,M}} = k_f w_{iF}^n \quad (3.41)$$

$$\frac{c_{i,M}}{c_{ges,M}} = \frac{k_1 w_{iF}}{1 + k_1 w_{iF}} . \quad (3.42)$$

Mit der Langmuirisotherme ergeben sich zur Beschreibung des Membrantrennverhaltens in Abhängigkeit der Betriebsparameter folgende Modellgleichungen:

$$\dot{m}_W'' = A^* \cdot \left(\frac{1}{1 + k_1 w_{iF}} \right) \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W) \quad (3.43a)$$

$$\dot{m}_i'' = B^* \cdot \left(\frac{k_1 w_{iF}}{1 + k_1 w_{iF}} \right) \cdot (\Delta p - \Delta \pi_i) \quad (3.43b)$$

Während der Modellparameter A^* den Reinwasserfluss der Membran wiedergibt und dementsprechend durch einen Reinwasserversuch bestimmt werden kann, beschreiben die Parameter k_1 und B^* das Sorptionsverhalten der Membran bzw. den Fluss an gelöster Komponente.

Die Abb. 3.12 zeigt für 3 Membranen am System Phenol-Wasser, dass die Gl. (3.43) die Messergebnisse gut beschreiben. Die Parameter k_1 und B^* wurden über eine Fehlerquadratminimierung an die Messwerte angepasst und die osmotischen Drücke nach dem Ansatz von van Laar berechnet. Die Qualität der Beschreibung zeigt auch Abb. 3.13, in der für die Membran SU 700 von Toray im System Ethylenglykol-Wasser nur 1 Messpunkt zur Bestimmung von k_1 und B^* herangezogen wurde, Rechnung und Experiment aber im gesamten Bereich gut übereinstimmen.

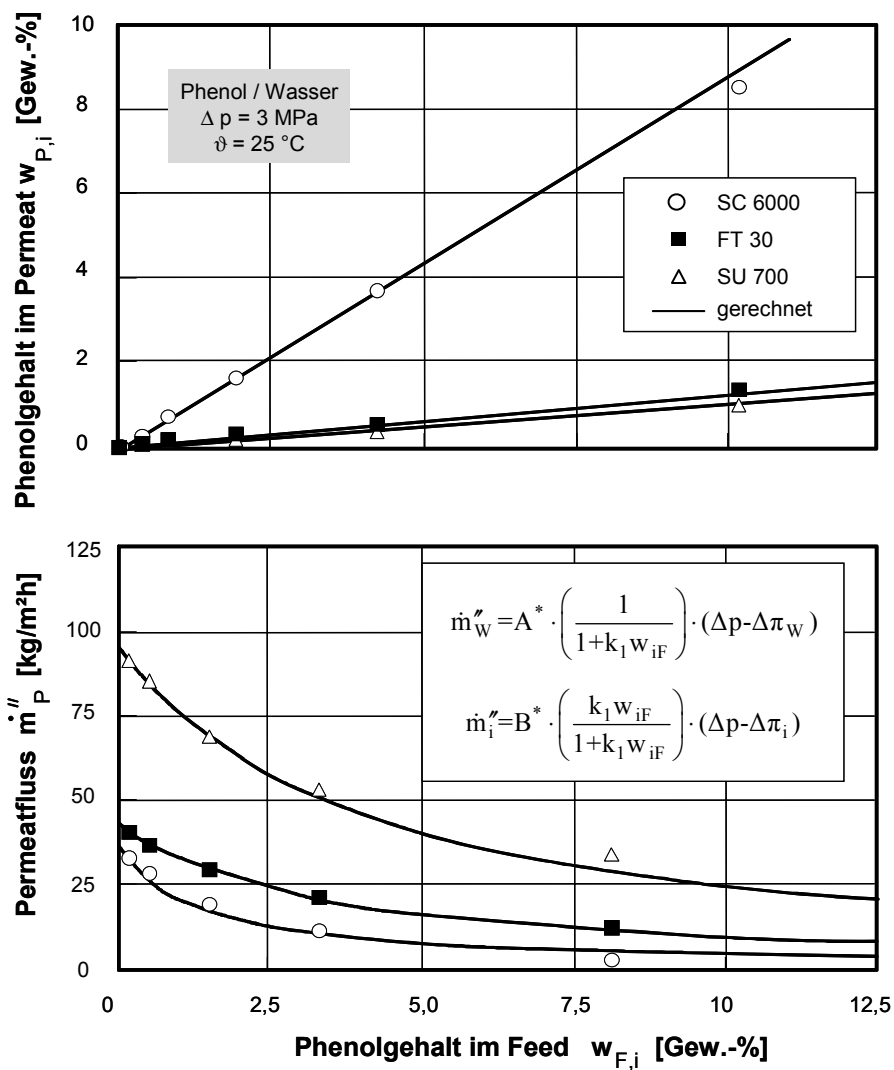


Abb. 3.12. Vergleich der Beziehungen (3.43) mit experimentellen Werten für das System Phenol/Wasser

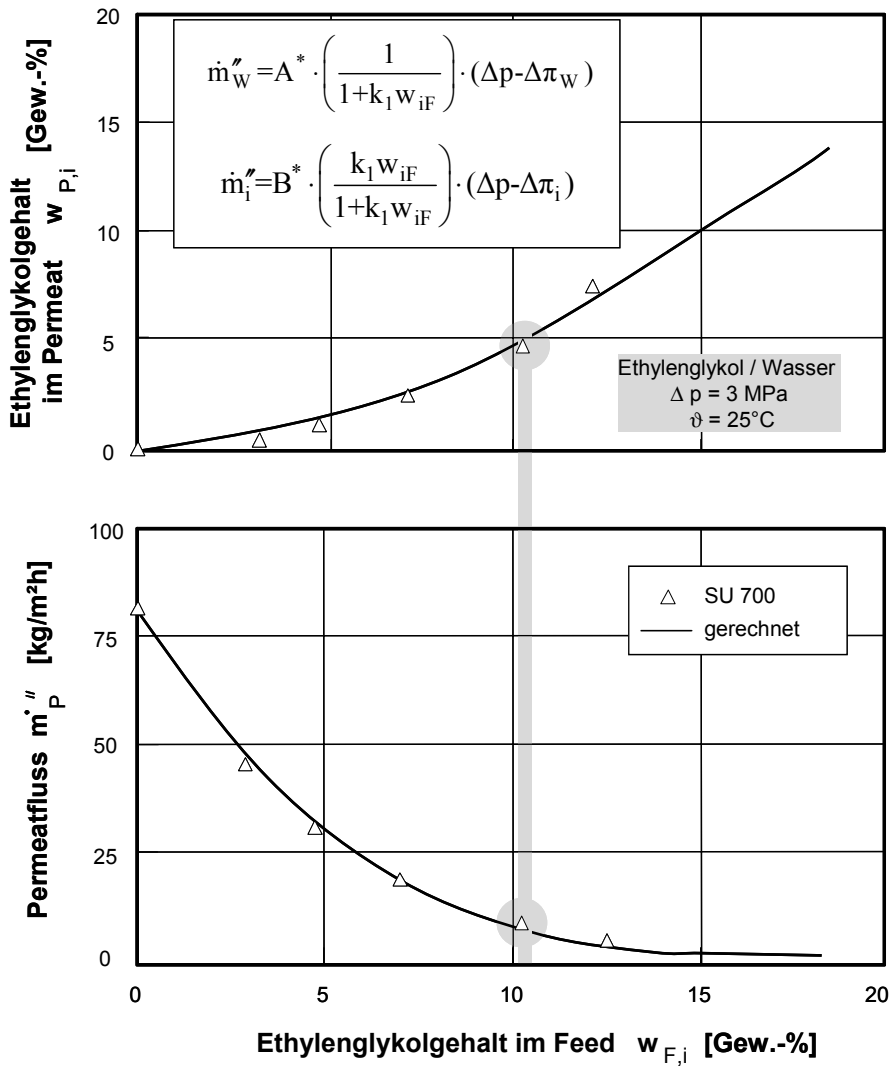


Abb. 3.13. Wiedergabe der experimentell ermittelten Werte durch die Beziehungen (3.43) bei der Anpassung der Parameter an nur einen Messpunkt

Beispiel 3: Permeation idealer Gase

Ausgangspunkt für die Beschreibung des Transports idealer Gase ist Gl. (3.14):

$$\dot{n}_k'' = -c_{kM} D_{kM,0} \cdot \frac{\partial \ln a_{kM}}{\partial z}. \quad (3.14)$$

Während reale Gase wie CO₂ in gummiartigen Polymeren ein nichtideales Sorptionsverhalten und schon bei Drücken unter 100 bar Massenanteile im zweistelligen Prozentbereich aufweisen, ist für ideale Gase die Abweichung vom linearen Sorptionsansatz vernachlässigbar (niedrige Konzentration in der Polymerphase). Aus Gl. (3.14) und (3.15) folgt bei konstanten thermodynamischen Diffusionskoeffizienten:

$$\dot{n}_k'' = -S_k D_{kM,0} \cdot \frac{d a_{kM}}{dz} \quad (3.44)$$

bzw. nach Integration und Einsetzen der Randbedingungen (chem. Gleichgewicht)

$$\dot{n}_k'' = \frac{S_k D_{kM,0}}{\delta_M} \cdot (a_{k,F} - a_{k,P}). \quad (3.45)$$

Die Aktivität in Gasen ist definiert als

$$a_k^G = \frac{f_k^G}{f_{k0}} = \frac{x_k p}{f_{k0}} \varphi_k, \quad (3.46)$$

womit Gl. (3.45) übergeht in die *Permeationsgleichung idealer Gase*:

$$\dot{n}_k'' = \frac{S_k D_{kM,0} \bar{\varphi}_k}{\delta_M f_{k0}} \cdot (x_k p_F - y_k p_P) = Q_k \cdot (x_k p_F - y_k p_P). \quad (3.47)$$

3.4 Modelle für den Gas- und Dampftransport in porösen Materialien

Das in Kapitel 3.2 vorgestellte Porenmodell für Filtrationsanwendungen basiert auf speziellen Modellvorstellungen, die zwar auf die Flüssigfiltration, nicht aber auf den Transport von Gasen und Dämpfen in sehr engen Poren zutreffen. Die in letzter Zeit erfolgte Entwicklung anorganischer mikroporöser Hochleistungsmembranen für die Dampf- und Gaspermeation und die Pervaporation wird aber für so wichtig gehalten, dass hier auch auf die Grundlagen der dort relevanten Transportmechanismen kurz eingegangen werden soll. Eine Übersicht zeigt Abb. 3.14.

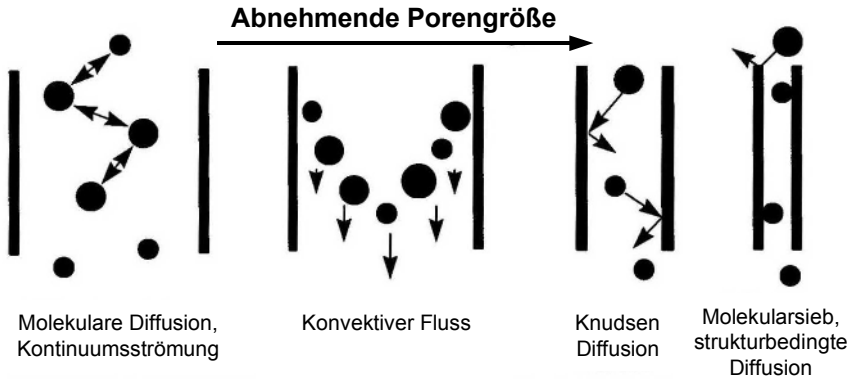


Abb. 3.14. Transportmechanismen in porösen Materialien [2]

In der Literatur findet sich häufig eine Unterteilung der porösen Materialien anhand des Porendurchmessers. Man unterscheidet den Transport durch Makro- ($d_{\text{Pore}} > 50 \text{ nm}$), Meso- ($2 \text{ nm} < d_{\text{Pore}} < 50 \text{ nm}$) und Mikroporen ($d_{\text{Pore}} < 2 \text{ nm}$) [2]. Für die Charakterisierung der in den Kanälen ablaufenden Transportvorgänge reicht diese Unterteilung jedoch nicht aus, da sie weder den Zustand noch die Dimensionen der transportierten Spezies berücksichtigt. Stattdessen wird hier eine andere Einteilung benutzt, die drei Bereiche und Übergangsbereiche unterscheidet:

1. Den Bereich der Kontinuumsströmung, in dem die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle wesentlich kleiner ist als die Abstände der Porenwände;
2. den sogenannten Knudsen-Bereich, in dem die kleinste Porendimension zwar kleiner als die freie Weglänge aber immer noch deutlich größer als der Moleküldurchmesser ist, und schließlich
3. den Molsiebbereich, in dem die engsten Passagen der Poren nicht für alle Moleküle durchlässig sind.

3.4.1 Stofftransport in Makro- und Mesoporen

Freie Diffusion, Maxwell-Stefan-Gleichung

Als freie oder molekulare Diffusion wird der Bereich bezeichnet, in dem der Transport von Gas/Gas-Wechselwirkungen dominiert wird. Notwendige Bedingung hierfür ist, dass die Porenabmessungen wesentlich größer sind als die freie Weglänge λ bzw. dass die *Knudsenzahl* $\text{Kn} = \lambda/d_{\text{Pore}}$ Werte deutlich unter 1 annimmt. Das Fluid kann in diesem Fall als Kontinuum angesehen werden. Wenn Wandstöße völlig vernachlässigt werden sollen, bleibt der Gesamtimpuls der Moleküle erhalten, d.h. es gilt zusätzlich $\Delta p = 0$. Freie Diffusion findet allerdings

auch in Systemen mit überlagerter Konvektion und auch in druckverlustbehafteten Systemen statt. Ein Beispiel für Ersteres ist die in Kapitel 4 diskutierte feedseitige Konzentrationspolarisation und für Letzteres das sich in porösen Stützsichten, z.B. in 4-End-Modulen, ausbildende Konzentrationsprofil.

Zur Beschreibung des Transportes bei freier Diffusion eignet sich in vielen Fällen der *Ficksche Transportansatz*:

$$\dot{n}_i'' = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z}. \quad (3.48)$$

Der diffusive Strom der Komponente i ergibt sich als Produkt des negativen Konzentrationsgradienten mit dem Fickschen Diffusionskoeffizienten D_i . In binären Gasmischungen gilt stets $D_i = D_j = D$. In ternären und multinären Gemischen unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Spezies. Man kann zeigen, dass unter bestimmten, durchaus realistischen Bedingungen der Diffusionskoeffizient auch negative Werte annimmt [26]. Der einfachen Handhabbarkeit des Fickschen Ansatzes steht die starke Konzentrationsabhängigkeit des Transportkoeffizienten als wesentlicher Nachteil gegenüber.

Diese Nachteile vermeidet die *Maxwell-Stefan-Gleichung*. Sie geht aus von einem Gleichgewicht zwischen dem als treibender Kraft F betrachteten Gradienten des chemischen Potenzials μ_i einer Komponente i und den Reibungskräften zwischen den Teilchen der betrachteten Komponente i und allen anderen Teilchen j , seien sie beweglich (z.B. andere Moleküle) oder fest (Wände).

$$F_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial z} = \sum_{j \neq i} \zeta_{i,j} x_i \cdot (u_i - u_j) \quad (3.49)$$

In Gl. (3.49) steht $\zeta_{i,j}$ für die Reibungskoeffizienten zwischen den Komponenten i und j , x die Molanteile und u die (diffusiven) Geschwindigkeiten. Eng verknüpft mit den Reibungskoeffizienten sind die auch als Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten bezeichneten Transportkoeffizienten D_{i0} :

$$D_{i0} = \frac{\Re T}{\zeta_{i,j}}. \quad (3.50)$$

(vgl. Analogie zu Gl. (3.10)) Gleichberechtigt ist eine Schreibweise, die die Flüsse $\dot{n}_i''$ und volumenbezogene Kräfte f_i verwendet:

$$f_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial z} = \sum_{j \neq i} \zeta_{i,j} x_i \cdot (x_j \dot{n}_i'' - x_i \dot{n}_j''). \quad (3.51)$$

Gleichung (3.51) enthält die Flüsse nur in impliziter Form, der entscheidende Nachteil der Maxwell-Stefan-Gleichung. Eine lesenswerte Einführung in Theorie und Praxis der Maxwell-Stefan-Gleichung findet sich bei Wesselingh und Krishna [26].

Knudsendiffusion

Für poröse, selektive Membranen lässt sich der Trenneffekt aus der kinetischen Gastheorie herleiten [1]. Wenn die Porengröße in der Größenordnung der freien Weglänge zwischen zwei Stößen oder kleiner ist, wird der Impuls nicht primär zwischen Molekülen, sondern zunehmend mit der Porenwand ausgetauscht. Wenn diese Gas/Wand-Wechselwirkungen dominieren, d.h. für $Kn \gg 1$, werden unterschiedliche Moleküle völlig unabhängig voneinander entsprechend ihrer jeweiligen thermischen Beweglichkeit transportiert. Dieser Transportmechanismus wird als *Knudsen-Diffusion* bezeichnet.

Die mittlere freie Weglänge ist über geometrische Beziehungen mit dem Moleküldurchmesser des Gases d_G verknüpft, der sich seinerseits aus Stoffwerten, z.B. der dynamischen Viskosität η , abschätzen lässt zu [1,4]:

$$\lambda = \frac{16\eta}{5\pi p_m} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}}. \quad (3.52)$$

Dabei stellt p_m den mittleren Druck zwischen Feed und Permeat in der Pore dar:

$$p_m = \frac{p_F + p_P}{2}. \quad (3.53)$$

In Tabelle 3.2 sind, basierend auf dynamischen Viskositätsdaten [18], für einige Gase die Moleküldurchmesser und die freie Weglänge angegeben, wobei die mittlere freie Weglänge entsprechend Gl. (3.52) proportional zur Wurzel der Temperatur und umgekehrt proportional zum mittleren Porendruck p_m ist.

Im Knudsenbereich ($Kn \gg 1$) gilt nun für den spezifischen Molenfluss durch die Membran (charakterisiert durch d_{Pore} , ε , τ , δ) unter Annahme einer glatten Porenoberfläche:

$$\dot{n}_k'' = \frac{4 \varepsilon d_{Pore}}{3 \tau \sqrt{2 \pi \Re T M_k}} \cdot \frac{\Delta p_k}{\delta}. \quad (3.54)$$

Wie man an Gl. (3.54) erkennt, ist der Molenfluss jeder Komponente k proportional zur Differenz der Partialdrücke p_k und umgekehrt proportional zur Wurzel der Molmasse M_k .

Im Gegensatz zur freien Diffusion ist die Knudsen-Diffusion also (schwach) molmassenselektiv. Die *Triebkraft* des Prozesses ist die *Partialdruckdifferenz* und nicht etwa der Differenzdruck.

Die Gültigkeit dieser Beziehungen endet, sobald die mittleren Porendurchmesser in die Größe der Moleküldurchmesser d_G kommen. Dies ist zum Beispiel bei Zeolithen der Fall, die regelmäßige Poren mit Durchtrittsöffnungen zwischen 0,3 nm (Zeolith K-A) und 0,75 nm (Zeolith Y) besitzen (s. Abschn. 3.4.2).

Tabelle 3.2. Berechnete Moleküldurchmesser und mittlere freie Weglänge von Gasen, basierend auf Viskositätsdaten ($p = 1$ bar, $T = 298$ K)

Gas	d_G [nm]	λ [nm]
He	0,219	197
H ₂	0,273	126,1
Ar	0,358	71,9
O ₂	0,362	72,1
N ₂	0,374	67,6
CH ₄	0,413	55,2

Viskoser Fluss

Herrscht ein Druckgradient, so wird freie Diffusion durch viskosen Fluss überlagert. Beim Übergang in den Knudsen-Bereich verschwinden aber sowohl die freie Diffusion als auch der viskose Fluss. Obwohl der viskose Fluss keinen aktiven Beitrag zur Trennung auf molekularer Ebene liefert, muss er doch als wichtiges Phänomen berücksichtigt werden. Dies gilt für die Strömung durch Fehlstellen der aktiven Schicht („pin-holes“), aber auch für die Strömung durch Stützsichten.

Häufig sind Diffusion und laminare Strömung gegeneinander gerichtet, zum Beispiel beim Rücktransport einer nicht permeierenden Komponente vor einer Membran (Konzentrationspolarisation) oder bei der Beeinflussung der Triebkraft durch nicht frei abfließendes Permeat. Im eindimensionalen Strömungsproblem (diffusive Rückwärtsausbreitung), lautet der Konzentrationsverlauf:

$$\frac{c(z) - c_0}{c_1 - c_0} = \exp\left(\frac{-z v}{D}\right). \quad (3.55)$$

Die Ortskoordinate $z = 0$ entspricht dem Ausgangspunkt der Rückwärtsausbreitung, also etwa der Oberfläche einer permeatseitigen Stützsicht; v ist die tatsächliche Strömungsgeschwindigkeit, die in Poren konstant ist und c_0, c_1 sind die Konzentrationen bei $z = 0$ bzw. $z \rightarrow \infty$.

Zur Beschreibung der laminaren Strömung eines kompressiblen Fluids durch eine zylindrische Pore kann das Hagen-Poiseuillesche Gesetz mit druckabhängiger Dichte verwendet werden [4]. Für den Partialfluss der Komponente k durch eine Membran (Porosität ε , Tortuosität τ und Dicke δ) gilt dann:

$$\dot{n}_k'' = \frac{\varepsilon}{32\eta\tau} \cdot \frac{d_{Pore}^2 p_m}{RT} \cdot \frac{\Delta p_k}{\delta}. \quad (3.56)$$

Festzuhalten bleibt, dass der Druck bei einer viskosen Strömung eines kompressiblen Fluids quadratisch in die Gl. (3.56) für den Fluss eingeht. Die Permeabilität

(= Fluss / Triebkraft) ist also bei einer *viskosen Strömung druckabhängig*, während sie bei der *Knudsenströmung* – wie gezeigt – vom *Druck unabhängig* ist.

Eine Berechnung der Effekte der konkurrierenden Transportmechanismen – Knudsen-Diffusion und viskoser Fluss – in polydispersen Stützsichten ist mit Hilfe des Widerstandsmodells (s. Abb. 3.15) möglich [10]. Das grundsätzliche Vorgehen wurde dazu bereits in Kapitel 3.1 erläutert.

Betrachtet man parallel geschaltete Widerstände einer porösen Membran – in Abb. 3.15 ist dies die Stützsicht – mit unterschiedlich großen, zylindrischen Poren, so ergibt sich im ebenen Fall:

$$Q_{i,St} = \frac{I}{R_{i,St}} = \frac{I}{R_{i,Kn}} + \frac{I}{R_{i,Vis}} = Q_{i,Kn} + Q_{i,Vis} . \quad (3.57)$$

Dieser Betrachtung liegt die Annahme zugrunde, dass beide Transportmechanismen des Porenflusses und damit beide Widerstandscharakteristiken der Membran überlagert zum Gesamtfluss führen.

Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abb. 3.16 dargestellt. Sie zeigt den Anteil der Knudsen-Diffusion und den des viskosen Flusses in Abhängigkeit vom Porendurchmesser und dem mittleren Druck in der Stützsicht. Bis 10 nm dominiert Knudsen-Diffusion, erst bei größeren Porendurchmessern nimmt der viskose Flussanteil deutlich zu. Man erkennt weiterhin, dass bei höherem Druck der Anteil des Knudsen-Flusses stetig abnimmt, da ein höherer Druck die mittlere freie Weglänge des Gases reduziert und den viskosen Transport begünstigt.

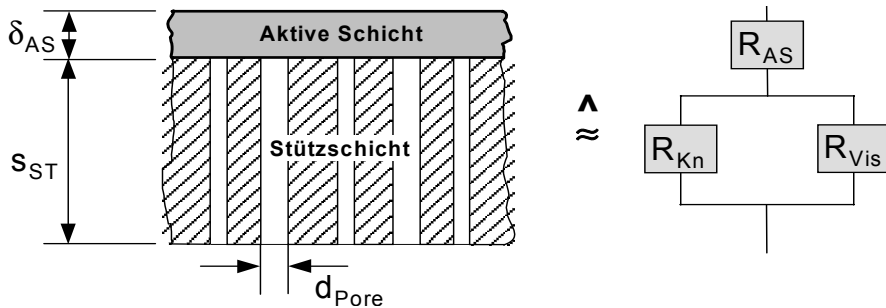


Abb. 3.15 Modellierung des integralen Membranflusses mit dem Widerstandsmodell

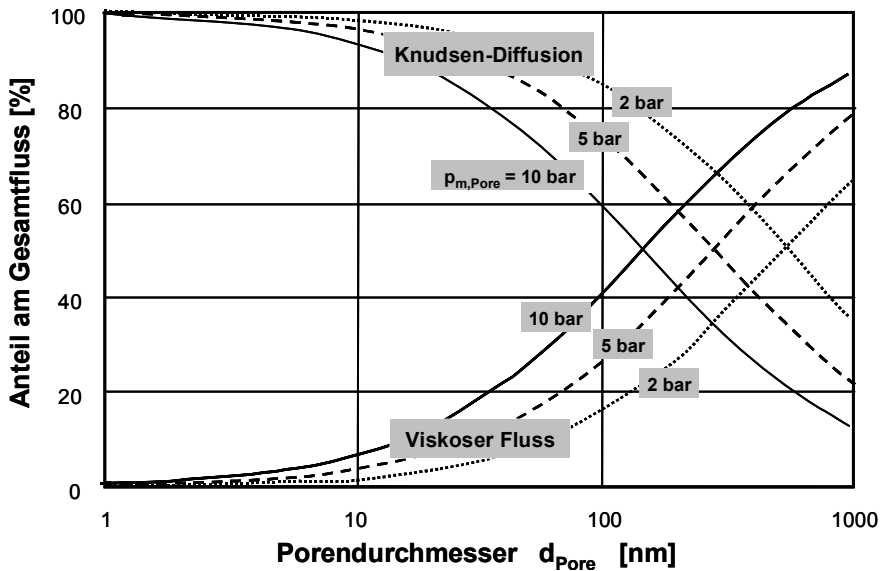


Abb. 3.16 Anteil der unterschiedlichen Transportmechanismen am Gesamtfluss in der Stützschiicht [23]

Dusty-Gas-Model

Zur detaillierteren Beschreibung eines gleichzeitig auftretenden viskosen und diffusiven Stofftransportes in einer porösen Membran wird das Dusty-Gas-Model [15] (DGM) verwendet. In diesem Zusammenhang sei der Leser außerdem auf das Binary-Friction-Model [11] und das Mean-Pore-Transport-Model [19] verwiesen.

Das DGM kombiniert die drei Transportmechanismen molekulare Diffusion, Knudsen-Diffusion und viskosen Fluss in einer porösen Membran und berücksichtigt dabei eine gegenseitige Beeinflussung der diffundierenden Spezies. Das DGM beruht auf dem Vorschlag von Maxwell (vgl. Maxwell-Stefan-Gleichung (3.49)), die poröse Membranmatrix als eine im Raum fixierte und homogen verteilte weitere Komponente aufzufassen. Neben N diffundierenden Komponenten wird die poröse Feststoffmatrix als eine weitere Spezies ($N+1$) mit unendlicher Masse dargestellt, die sogenannten Dust-Moleküle. Die Abb. 3.17 zeigt schematisch die Anordnung dieser „Feststoffpartikel“ und der diffundierenden Spezies [20]. Die Gemischwechselwirkungen werden mittels der Stefan-Maxwell-Gleichung beschrieben. Die Knudsen-Diffusion ist dabei als Zusammenstoß der Spezies i mit einem Dust-Molekül $N+1$ aufzufassen.

Zur Beschreibung der Struktur des porösen Feststoffs werden drei Parameter, die Knudsen-Konstante K_0 , die Permeabilitätskonstante B_0 und ε/τ als Verhältnis von Porosität zu Tortuosität verwendet. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [15].

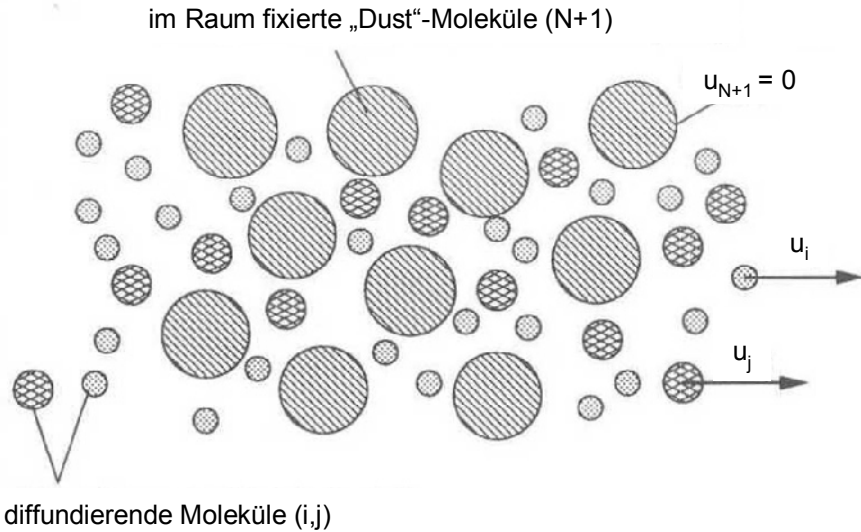


Abb. 3.17. Modellvorstellung beim Dusty-Gas-Model [20]

3.4.2 Stofftransport in Mikroporen

Mikroporöse Membranen weisen Porenabmessungen im Bereich der Molekülabbmessung auf. Entweder liegen amorphe (z.B. SiO_2) oder kristalline (Zeolithe) mikroporöse Schichten vor. Zusätzlich treten in der Realität immer Mesoporen (nm-Bereich) an den Kontaktstellen der mikroporösen Bereiche auf. Dort dominiert die Knudsen-Diffusion und in größeren Poren viskoser Fluss. Die Trennschärfe der ultramikroporösen Membranen beruht auf dem *Molsiebeffekt*. Ob ein partieller oder totaler Molsiebeffekt vorliegt, hängt vom Verhältnis des Moleküls zu Porendurchmessers ab.

Der *totale Molsiebeffekt* (Abb. 3.18 A) schließt die Adsorption einer Komponente im Poreninneren aufgrund des zu großen wirksamen Moleküldurchmessers vollständig aus, während andere Komponenten in die Pore eindringen und ggf. dort adsorbieren. Dies führt im Idealfall zu einer unendlich hohen Selektivität. Eine totale Molsiebtrennung ist jedoch nur mit einer für die jeweilige Trennaufgabe passenden Zeolith-Membran zu erwarten, da amorphe Membranen i.d.R. keine ausreichend enge Porenverteilung aufweisen. Zeolithe besitzen sehr definierte Poren, deren Größe aber wie die der Moleküle nicht scharf definiert ist, sondern von der Art der Wechselwirkung abhängt. Meist wird die Porengröße durch den kinetischen Durchmesser (Lennard-Jones-Potenzial) des größten in den Käfig passenden Moleküls definiert. Beispiele für Moleküldurchmesser finden sich in der Tabelle 3.2.

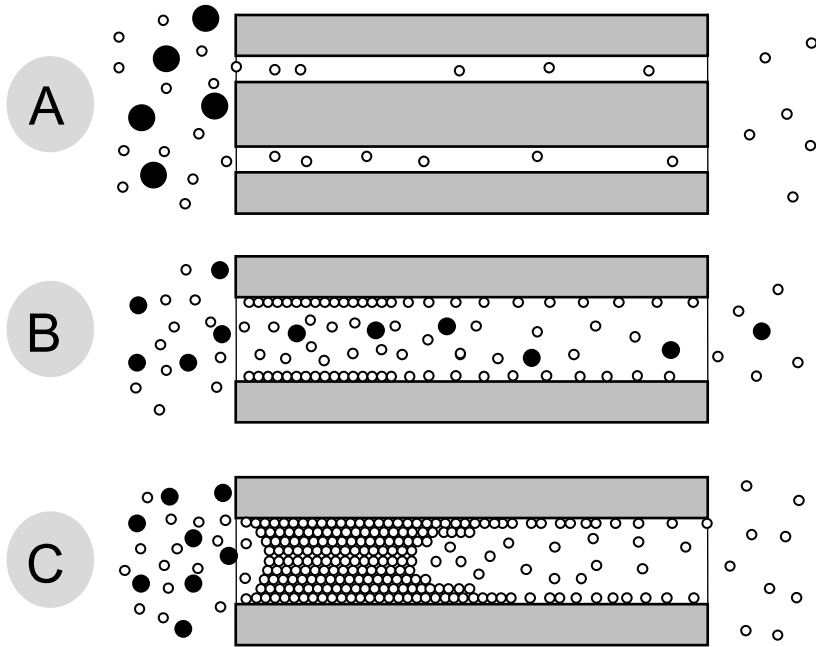


Abb. 3.18. Transportmechanismen in mikroporösen Membranen: **A** totaler Molsiebeffekt, **B** Oberflächendiffusion (Selective Surface Flow), **C** Kapillarkondensation

Beim *partiellen Molsiebeffekt* (Abb. 3.18 B) finden alle Komponenten Zugang zu den Poren, es herrscht jedoch ein konkurrierender Stofftransport aufgrund unterschiedlicher Adsorptionsenergien und Diffusionsgeschwindigkeiten innerhalb der Poren (Wechselwirkungs-Trennung). Dieser Transport wird auch als „*Selective Surface Flow (SSF)*“ bezeichnet [22]. Diese klassierenden Mechanismen sind stark beladungs- und temperaturabhängig. Bei tiefer Temperatur ist der Zeolith fast vollständig besetzt und die Beweglichkeit der Moleküle ist entscheidend für die Selektivität. Bei hoher Temperatur begrenzt die Sorption den Transportprozess. Die Partialflüsse durchlaufen typischerweise ausgeprägte Temperaturmaxima, die sich mit dem LDM und einfachen Ansätzen für Sorption (Langmuir) und Beweglichkeit (Arrhenius) deuten lassen.

Zur mathematischen Beschreibung des Stofftransportes in einer adsorbierten Schicht verwendet man Ansätze, die analog zur Volumendiffusion sind:

$$\dot{n}_{i,SD}'' = -S_{(V)} D_{i,SD} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z}. \quad (3.58)$$

Der Oberflächendiffusionskoeffizient $D_{i,SD}$ besitzt in dieser Formulierung die gleiche Einheit wie ein Fickscher Diffusionskoeffizient. Typische Werte für Oberflächendiffusionskoeffizienten liegen in der Größenordnung von Flüssigkeits-Diffusionskoeffizienten, streuen aber stark. Cussler [6] gibt z.B. Werte von 10^{-11} -

$10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ an. Eine überzeugende Darstellung der Oberflächendiffusion in monodispers-porösem Glas ($d_{\text{pore}} = 4 - 5 \text{ nm}$) liefert Seidel-Morgenstern [21].

Handelt es sich nicht um eine physikalische Adsorption, sondern um eine Chemisorption, so liegt die Adsorptionsenergie z.T. so hoch, dass der Transport des adsorbierten Stoffes entlang der Oberfläche stark zurückgeht [7].

Liegen Poren und Moleküldurchmesser im gleichen Größenbereich, dann erfordert nicht nur die Oberflächendiffusion sondern auch die Bewegung der „gasförmig“ vorliegenden Moleküle die Überwindung von Energiebarrieren. Man spricht von „aktiviertem“ Gasphasentransport und verwendet zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit einen Arrheniusansatz. Bei niedrigen Temperaturen überwiegt die Oberflächendiffusion, in einem Übergangsbereich überlagern sich Oberflächen- und Gasphasendiffusion, bei hohen Temperaturen dominiert der „aktivierte“ Gasphasentransport. In Abb. 3.19 wird dies am Beispiel eines Zeolithen verdeutlicht.

Aufgrund der geringen Porenabmessung und der hohen Adsorptionskräfte innerhalb der Poren kann es in engen Mesoporen zum Phänomen der *mehrschichtigen Oberflächensorption und -diffusion* bzw. zur *Kapillarkondensation* (Abb. 3.18 C) kommen. Diese erleichterte Kondensation von Dämpfen kann den Oberflächentransport von kondensierbaren Gasen (z.B. NH_3 , H_2O) stark verbessern und damit zu einer stark erhöhten Selektivität gegenüber Permanentgasen (z.B. N_2 , H_2) führen.

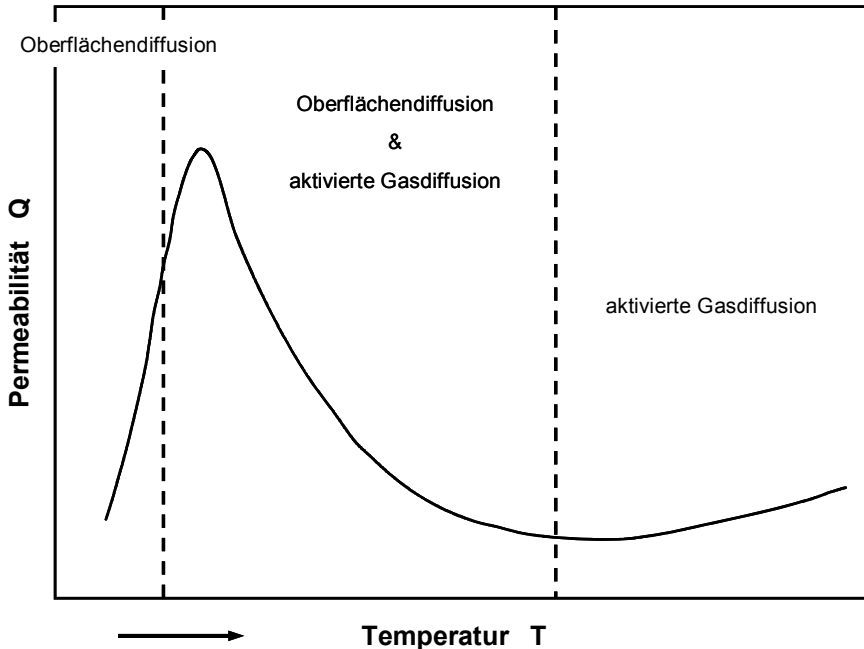


Abb. 3.19. Stofftransport in Mikroporen am Beispiel von Zeolithen [2]

Im Extremfall kommt es zu einem vollständigen Porenverschluss mit Kondensat, wodurch eine Permanentgaspermeation massiv unterdrückt wird. Dieser Effekt tritt in der Form einer vollständig gefüllten Pore nur in einem sehr engen Betriebsfenster der Prozessparameter Temperatur und Druck auf.

3.5 Transport in Membranen mit Oberflächenladungen

Das Lösungs-Diffusionsmodell (vgl. Kap. 3.3) betrachtet die Membran als „homogenes“ Medium. Diese Modellvorstellung versagt, sobald andere Triebkräfte eine wesentliche Rolle spielen. Dazu gehören vor allem elektrostatische Kräfte, die entweder von außen angelegt werden (Kap. 11) oder zwischen der Membranmatrix und beweglichen Ionen in der Membran auftreten (Kap. 9 und Kap. 11).

Zur anschaulichen Beschreibung verwendet man ein modifiziertes Porenmodell, welches eine Oberflächenladung auf den Porenwänden annimmt (Abb. 3.20). Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung muss die Oberflächenladung der Polymermatrix durch bewegliche *Gegenionen* kompensiert werden. Geht man davon aus, dass die Dichte der *Festionen* in der Membranmatrix sehr viel höher ist als die der Ionen in der umgebenden Lösung, so folgt zwingend aus der Neutralitätsbedingung, dass die Konzentration der mobilen *Coionen* in der Membran verschwindend gering und die der Gegenionen sehr viel höher als in der Lösung ist. Die Membran stellt daher eine Barriere für Coionen und eine Schleuse für Gegenionen dar. Die sich ergebende Ladungsverteilung führt zu einem scharfen Potenzialgradienten am Rand der Membran, der auch als *Donnan-Barriere* bezeichnet wird. Eine ausführliche Beschreibung dieses Phänomens folgt in Kapitel 9.

Die analytische Beschreibung des modifizierten Porenmodells führt zur *erweiterten Nernst-Planck-Gleichung*, die z.B. für den Fall der Nanofiltration für die Salzflüsse die Terme konvektiven Porenfluss, Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten und aufgrund eines elektrostatischen Potenzials enthält. Es gilt:

$$\dot{n}_i'' = c_{iM} v - D_{iM} \cdot \frac{\partial c_{iM}}{\partial x} - \frac{c_{iM} D_{iM} z_i F}{R T} \cdot \frac{\partial \phi_M}{\partial x}, \quad (3.59)$$

wobei in Gl. (3.59) die Druckdiffusion und die Ortsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt werden. Die einzelnen Ionenflüsse sind dabei über die Elektroneutralitätsbedingung gekoppelt:

$$\sum z_i \dot{n}_i'' = 0. \quad (3.60)$$

Die Berechnung des Ionenflusses erfordert die Berechnung eines gekoppelten Differenzialgleichungssystems (immer mindestens zwei Ionen), in der nicht nur die Diffusionskoeffizienten unbekannt sind, sondern auch weitere Annahmen

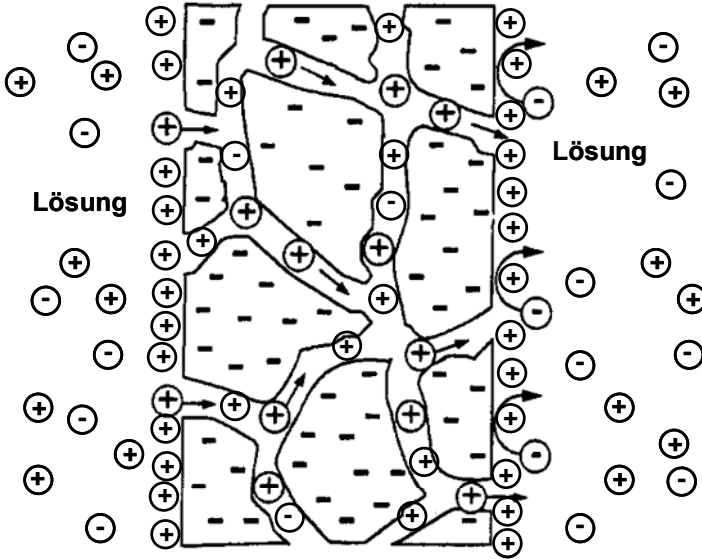


Abb. 3.20. Modifiziertes Porenmodell einer ionenselektiven Membran

über das Feld in den Poren und über die Bedingungen am Rand der Membran getroffen werden müssen. Weitere Komplikationen ergeben sich beim Vorhandensein von mehreren Salzen, da im Poreninnern wegen der hohen Konzentrationen zusätzliche Wechselwirkungsterme in den Diffusionskoeffizienten eingeführt werden müssen. Eine Alternative zur halbempirischen Modellierung, die sehr schnell an Komplexität gewinnen kann, wenn versucht wird, verschiedene physikalisch-chemische Grundphänomene zu integrieren, bietet in diesem Fall die Modellierung mittels neuronaler Netze (empirische Modellierung) nach Lohscheidt [13]. Diese liefert sehr brauchbare Ergebnisse sowohl zur Beschreibung als auch zur Vorhersage der beobachteten Flüsse und Selektivitäten, erfordert aber eine große Zahl von sorgfältig geplanten Experimenten zum „Training“ des Netzes und erlaubt nur sehr begrenzt eine Extrapolation über das im Netztraining benutzte Parameterfeld hinaus.

3.6 Zusammenfassung

Obwohl sich die einzelnen Membranverfahren in ihrer Prozessführung und ihren Einsatzgebieten stark unterscheiden, lässt sich auch für den Stofftransport in Membranen, ähnlich wie bei der Diskussion der Triebkräfte in Kapitel 1, oftmals eine einheitliche Darstellung finden. So lassen sich Membranen idealisiert als Porenmembranen oder als porenfreie Lösungs-Diffusions-Membranen auffassen.

Zur Beschreibung des Stofftransportes durch poröse Membranen für Filtrationsanwendungen, wie z.B. bei der Ultra- und Mikrofiltration, kann das idealisierte Porenmodell (s. Kap. 3.2) verwendet werden.

In allen Fällen, bei denen Lösung und Diffusion den Stofftransport in einer porenfreien Membran bestimmen (s. Kap. 3.3), d.h. bei der Umkehrosmose, Gaspermeation und Pervaporation, können halbempirische Transportgleichungen aus einer erweiterten Diffusionsgleichung abgeleitet werden. Die Triebkraft für den Stofftransport wird dabei durch den Gradienten des chemischen Potentials ausgedrückt.

Wird der Stofftransport von Gasen und Dämpfen durch poröse Werkstoffe betrachtet, so muss je nach Porengeometrie und Trennaufgabe ein angepasstes Transportmodell gewählt werden. In Kapitel 3.4 ist eine Einteilung in drei Bereiche (Kontinuumsströmung, Knudsen-Bereich und Molsiebzbereich) sowie die Modellierung von Übergangsbereichen (z.B. Überlagerung der Knudsen-Diffusion mit einem viskosen Fluss) vorgestellt worden.

Spiele elektrostatische Kräfte beim Stofftransport durch die Membran eine wesentliche Rolle, wie z.B. im Falle der Nanofiltration oder der Elektrodialyse, ist ein modifiziertes Porenmodell (s. Kap. 3.5) zu verwenden. Eine analytische Beschreibung führt zur erweiterten Nernst-Planck-Gleichung.

Zur Berücksichtigung häufig vorliegender Anisotropien von Membranen kann zur Modellierung des Transportverhaltens auf das Widerstands-Ersatzmodell verwiesen werden (s. Kap. 3.1 und 3.4).

3.7 Berechnungsbeispiele

Aufgabe 3.1

Leiten Sie ausgehend vom einfachen Lösungs-Diffusions-Modell für verdünnte Salzlösungen den Zusammenhang zwischen dem Rückhalt $R = 1 - (w_{S,P}/w_{S,F})$ und den Membrankonstanten A^* und B^* her.

Lösung

Mit

$$\dot{m}_W'' = A^* \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W) \quad (3.27)$$

und

$$\dot{m}_S'' = B^* \cdot (w_{S,F} - w_{S,P}) \quad (3.35)$$

ergibt sich für den praktisch immer vorliegenden Fall des frei abfließenden Permeats wegen

$$w_{S,P} = \frac{\dot{m}_S''}{\dot{m}_S'' + \dot{m}_W''} \approx \frac{\dot{m}_S''}{\dot{m}_W''} \quad (3.61)$$

$$\frac{w_{S,P}}{w_{S,F}} = \frac{B^* \cdot (w_{S,F} - w_{S,P})}{\dot{m}_W'' w_{S,F}}. \quad (3.62)$$

Hieraus folgt zunächst

$$\frac{w_{S,P}}{w_{S,F}} = \frac{B^* / \dot{m}_W''}{1 + B^* / \dot{m}_W''} \quad (3.63)$$

und für das Rückhaltevermögen

$$R = 1 - \frac{w_{S,P}}{w_{S,F}}$$

schließlich

$$R = \left[1 + \frac{B^*}{A^* \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W)} \right]^{-1} \quad (3.64)$$

bzw. mit $\Delta \pi_W = b_W R w_{S,F}$

$$R = \left[1 + \frac{B^*}{A^* \cdot (\Delta p - b_W R w_{S,F})} \right]^{-1}. \quad (3.65)$$

Abbildung 3.21 zeigt beispielhaft den Verlauf des Rückhaltevermögens sowie des zugehörigen Permeatflusses als Funktion der transmembranen Druckdifferenz und der Salzkonzentration in der Feedlösung. Man sieht, dass mit wachsendem Δp das Rückhaltevermögen R steigt, dass also die Annahme eines konstanten Rückhaltevermögens allenfalls für einen festen Wert der Triebkraft $\Delta p - \Delta \pi_W$ gelten kann.

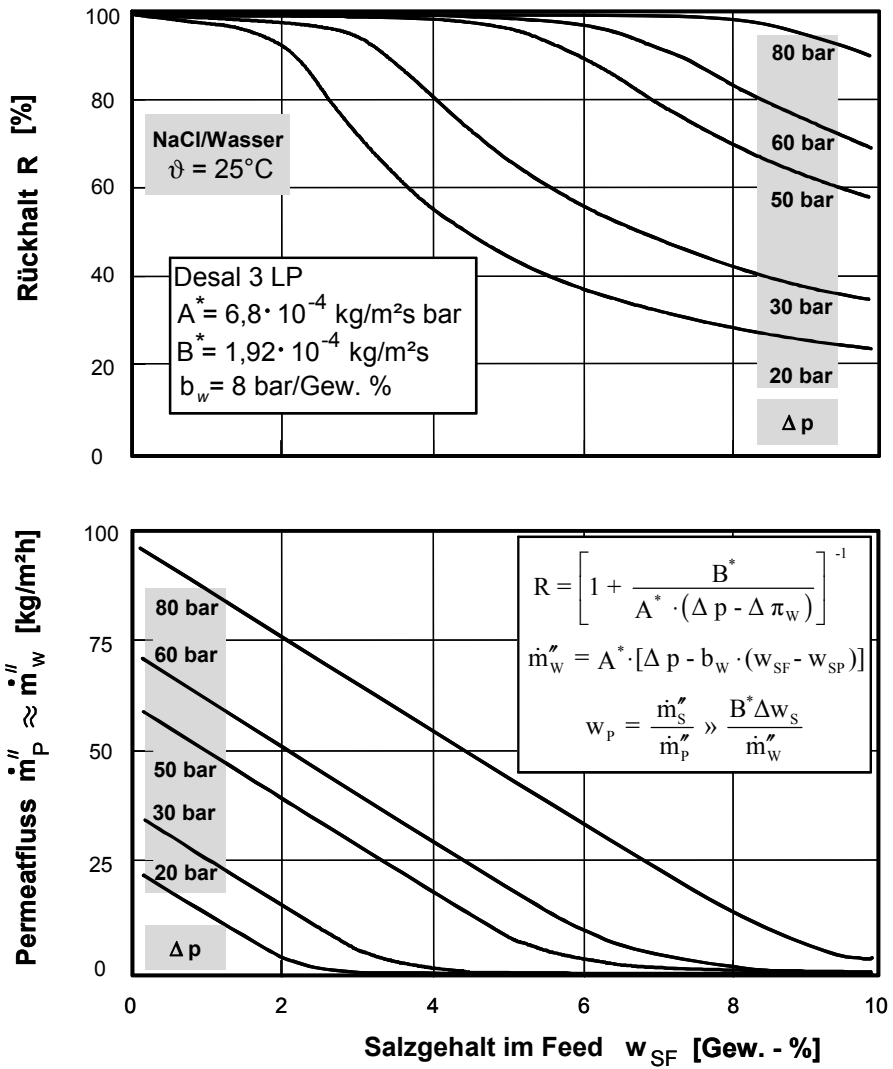


Abb. 3.21. Membrantrenncharakteristik nach dem Lösungs-Diffusions-Modell für salzhaltige Lösungen

Aufgabe 3.2

Leiten Sie den Zusammenhang zwischen dem Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{kM} und dem thermodynamischen Diffusionskoeffizienten $D_{kM,0}$ ab.

Lösung

$$\begin{aligned}\dot{n}_k'' &= -c_{ges} D_{kM} \cdot \frac{dx_k}{dz} \\ \dot{n}_k'' &= -c_k \cdot \frac{D_{kM,0}}{RT} \cdot \frac{d\mu_k}{dz}\end{aligned}$$

1. Lösungsweg

$$\begin{aligned}\dot{n}_k'' &= -c_k D_{kM,0} \cdot \frac{d \ln a_k}{dz} \\ &= -c_k D_{kM,0} \cdot \frac{d(\gamma_k x_k)}{\gamma_k x_k dz} \\ &= -c_{ges} D_{kM,0} \cdot \frac{d(\gamma_k x_k)}{\gamma_k dz} \\ D_{kM} dx_k &= D_{kM,0} \cdot (x_k d \ln \gamma_k + d x_k) \\ D_{kM} &= D_{kM,0} \cdot \left(1 + \frac{d \ln \gamma_k}{d \ln x_k} \right)\end{aligned}$$

2. Lösungsweg

$$\begin{aligned}\dot{n}_k'' &= -c_k D_{kM,0} \cdot \frac{d \ln a_k}{d \ln x_k} \cdot \frac{d \ln x_k}{dz} \\ &= -c_k D_{kM,0} \cdot \frac{d \ln a_k}{d \ln x_k} \cdot \frac{dx_k}{x_k dz} \\ \dot{n}_k'' &= -c_{ges} D_{kM,0} \cdot \frac{d \ln a_k}{d \ln x_k} \cdot \frac{dx_k}{dz} \\ D_{kM} &= D_{kM,0} \cdot \frac{d \ln a_k}{d \ln x_k}\end{aligned}$$

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

a	[-]	Aktivität
A	[m ²]	Fläche
A	[m/(s bar)]	Membrankonstante (RO), Wasserfluss [LDM]
A^*	[kg/(m ² s bar)]	Membrankonstante (RO), Wasserfluss [LDM]
b	[mol s/kg]	Beweglichkeit
B_d	[-]	Parameter des „Free Volume Model“
B	[m/s]	Membrankonstante (RO), Salzfluss [LDM]
B^*	[kg/(m ² s)]	Membrankonstante (RO), Salzfluss [LDM]
c	[mol/m ³]	molare Konzentration
c_s	[mol/m ²]	Oberflächenkonzentration
d	[m]	Durchmesser
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
f	[bar]	Fugazität
L	[m]	Kapillarlänge
m	[1/bar]	Parameter des „Free Volume Model“
$\dot{m}''$	[kg/(m ² s)]	flächenspezifischer Massenstrom (Fluss)
M	[kg/kmol]	Molmasse
$\dot{n}$	[mol/s]	Stoffmengenstrom
$\dot{n}''$	[mol/(m ² s)]	flächenspezifischer Stoffmengenstrom
p	[bar]	Druck
P	[mol m/(m ² h bar)]	intrinsische Permeabilität
Q	[mol/(m ² h bar)]	Permeabilität
R	[-]	Rückhaltevermögen
S	[mol/m ³]	Sorptionskoeffizient
$S_{(v)}$	[m ² /m ³]	volumenspezifische Oberfläche
T, ϑ	[K]	Temperatur
u, v	[m/s]	Geschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
$\tilde{V}$	[m ³ /kmol]	molares Volumen
$\dot{V}$	[m ³ /h]	Volumenstrom
w	[-]	Massenanteil
x	[-]	Stoffmengenanteil im Feed
y	[-]	Stoffmengenanteil im Permeat
x, z	[m]	Ortskoordinate, Lauflänge
z	[eq/mol]	Ionenwertigkeit

γ	[-]	Aktivitätskoeffizient
δ	[m]	Membrandicke
ε	[-]	Membranporosität
ζ	[kg/(mol s)]	Reibungskoeffizient
η	[Pa s]	dynamische Viskosität
λ	[m]	freie Weglänge
μ	[kJ/kmol]	chemisches Potenzial
π	[bar]	osmotischer Druck
ρ	[kg/m ³]	Massendichte
τ	[-]	Umwegfaktor / Tortuosität
ϕ	[-]	Volumenanteil
φ	[V]	elektrisches Potenzial
φ	[-]	Fugazitätskoeffizient
χ	[-]	Wechselwirkungsparameter

Indizes

AS	aktive Schicht
F	Feed
G	Gas
ges	gesamt
hyd	hydraulisch
i, j, k	Komponente i,j,k
Kap	Kapillare
Kn	Knudsen-Diffusion
M	Membran
N, STP	Normzustand; 1 atm, 0°C
P	Permeat
R	Retentat
S	Salz
ST	Stützschrift
SD	Oberflächendiffusion (surface diffusion)
VIS	viskoser Fluss
W	Wasser
0	Standard-, Referenzzustand; 1 atm, 25°C

Konstanten

F	96485 [C/mol]	Faradaykonstante
$\Re$	8,314 [J/(mol K)]	allgemeine Gaskonstante

Literatur

1. Atkins PW (1990) Physikalische Chemie. VCH Verlag, Weinheim
2. Bakker JW (1998) Structured Systems in Gas Separation. PhD Thesis Delft University of Technology.
3. Bellinghen E M (1994) Einsatz von Polymermembranen zur Aufbereitung von Methan-gas. Dissertation, TU Hannover
4. Bhawe RR (1991) Inorganic Membranes. Van Nostrand Reinhold, New York
5. Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN (1960) Transport Phenomena. John Wiley & Sons, Inc, p 569 ff
6. Cussler EL (1997) Diffusion – Mass Transfer in Fluid Systems. 2. Ed Cambridge: p 180
7. Cussler EL, Aris R, Brown A (1989) On the Limits of Facilitated Diffusion. J Membrane Sci 43: 149
8. Fang SM, Stern SA (1975) A Free Volume Model of Permeation of Gas and Liquid Mixtures Through Polymeric Membranes. Chem Eng Sci 30:773–780
9. Hauser J, Heintz A, Reinhardt GA, Schmittecker B, Wesslein M, Lichtenthaler RN (1987) Sorption, Diffusion and Pervaporation of Water/Alcohol-Mixtures in PVA-Membranes. Experimental Results and Theoretical Treatment. Second international Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Bakish R (ed), Bakish Materials Corporation, Englewood, NJ
10. Henis JM, Tripodi M (1981) Composite Hollow Fiber Membranes for Gas Separation: The Resistance Model Approach. J Membr Sci 8:223–246
11. Kerkhof PJ (1996) A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model. The Chemical Engineering Journal 64: 319-343
12. Lee WM (1980) Selection of Barrier Materials from Molecular Structure. Polym Eng Sci 20:60 ff
13. Lohscheidt M (1999) Neuronale Netze in einem Managementsystem der Membrantechnik. Shaker Verlag. Dissertation RWTH Aachen
14. Mason EA, Lonsdale HK (1993) Statistical-Mechanical Theory of Membrane Transport. J Membr Sci 51: 1-81
15. Mason EA, Malinauskas AP (1983) Gas transport in porous media: The Dusty-Gas-Model. Elsevier, Amsterdam
16. Meares P (1976) Membrane Separation Processes. Elsevier Scientific Publishing Company
17. Merten U (1966) Desalination by Reverse Osmosis. The MIT Press, Cambridge (MA)
18. Paul DR, Ebra-Lima OM (1970) Pressure Induced Diffusion of Organic Liquids Through Highly Swollen Polymer Membranes. J Appl Polym Sci 14: 2201 ff
19. Schneider P (1978) Multicomponent isothermal diffusion and forced flow of gases in capillaries. Chem. Ing. Sci. 33: 1311-1319
20. Schramm O (1999) Zur Durchführung reversibler Reaktionen in Membranreaktoren. Dissertation. Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg
21. Seidel-Morgenstern A, Schramm O, Tuchlenski A (1998) Charakterisierung oberflächenaktiver Membranen und ihre Anwendung in der Membrantechnik. Dechema Jahrestagung, Kurzfassung Bd II: p 263
22. Sircar S, Waldron WE, Rao MB, Anand M (1999) Hydrogen Production by Hybrid SMR-PSA-SSF Membrane System. Sep & Purif Tech 17:11–20

23. Struck A (1998) Untersuchung und Optimierung von Hohlfasermodule für die Stickstoffanreicherung durch Gaspermeation. Dissertation, RWTH Aachen
24. Toshima N (1992) Polymers for Gas Separation. VCH publishers, New York
25. Vrentas JS, Duda JL (1977) Diffusion in Polymer-Solvent Systems – Reexamination of the Free-Volume Theory. *J Polym Sci Polym Phys* 15:403 ff
26. Wesselingh JA, Krishna R (2000) Mass Transfer in Multicomponent Mixtures. 1st ed., pages 46-54
27. Wessling M (1992) Relaxation Phenomena in Dense Gas Separation Membranes. PhD Thesis, Enschede, The Netherlands

4 Stoffaustausch an Membranen

4.1 Triebkraftmindernde Effekte

Wie schon bei der Diskussion der Triebkraft angeklungen ist (Kap. 1), kann die Leistung der Membranverfahren unter Umständen erheblich überschätzt werden, wenn nur der Stofftransport in der aktiven Membranschicht in Betracht gezogen wird.

Neben dem gewünschten, selektiven *Transportwiderstand* der aktiven Membranschicht, treten weitere Transportwiderstände bei der Durchströmung technischer Membranmodule auf. Diese können in Abhängigkeit der gewählten Randbedingungen (Stoffsystem, Membran, Betriebszustand und Modulbauform) zu Leistungs- und Selektivitätseinbußen führen.

Diese Transportwiderstände sollen im Folgenden beschrieben und ihre Bedeutung für die unterschiedlichen Membranverfahren diskutiert werden. In diesem Kapitel werden im Wesentlichen lokal wirksame Effekte behandelt. Im Kapitel 5 folgt anschließend eine Diskussion der zusätzlichen Beeinflussung der Trennleistung durch „globale“ Effekte wie Druckverluste in den Strömungskanälen des Feeds und Permeats.

4.1.1 Lokale Transportwiderstände

In Abb. 4.1 ist das Konzentrationsprofil der zurückgehaltenen Komponente „j“ vom Kern der Feedströmung bis zum Kern der Permeatströmung qualitativ für eine asymmetrische Membran mit aktiver Schicht (δ_M) und poröser Stützschrift (δ_{ST}) dargestellt. Die Sorption und Desorption mit dem entsprechenden Konzentrationssprung an der Phasengrenze ist durch die Parameter S_{ML} und S_{MV} symbolisiert.

Es können prinzipiell folgende lokale Transportwiderstände von Bedeutung sein:

- Die so genannte *Konzentrationspolarisation* in der feedseitigen Grenzschicht,
- Konzentrationsprofile in der porösen Stützschrift asymmetrischer Phaseninversions- oder Kompositmembranen,
- Druckverluste bei der Durchströmung der porösen Stützschrift und
- Konzentrationspolarisation in der Grenzschicht auf der Permeatseite.

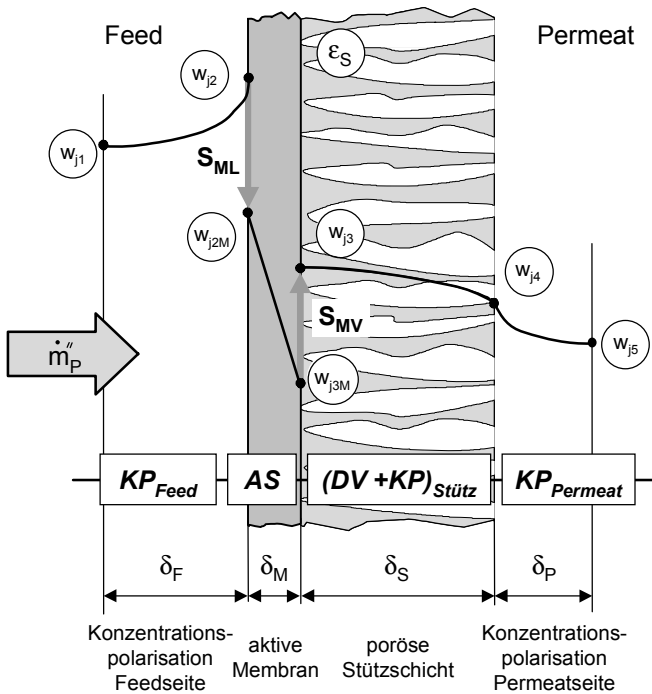


Abb. 4.1. Lokale Widerstände für den orthogonalen Stofftransport

Grundsätzlich kann jeder dieser Einzelwiderstände (vgl. Abb. 4.1) limitierend sein. Im Allgemeinen sind jedoch das feedseitige Konzentrationsprofil und die Stützschiichtwiderstände (diffusiv und konvektiv) die bedeutenderen Effekte.

Zur Vollständigkeit sei an dieser Stelle erwähnt, dass im Fall der Pervaporation und eingeschränkt ebenfalls bei Anwendungen der Gaspermeation neben den Stofftransport- zusätzlich Wärmetransport-Widerstände einen wesentlichen Einfluss auf die lokale Membranleistung nehmen können. Analog zum Konzentrationsprofil kommt es dann insbesondere in der Feedströmung aufgrund des orthogonalen Wärmestroms zu einer Temperaturpolarisation.

4.1.2 Feedseitige Konzentrationspolarisation

Wie in Abb. 4.2 dargestellt, werden alle Komponenten einer zu trennenden Mischung entsprechend dem Permeatfluss konvektiv und diffusiv aus dem Kern der Strömung an die Membranoberfläche transportiert. Da es sich hier um die Situation innerhalb der laminaren Grenzschicht der Feedströmung handelt, ist hier nicht der *freie konvektive Quertransport*, sondern die mit der orthogonalen Permeation verbundene *erzwungene, zur Membran gerichtete Konvektion* gemeint. Die Zusammensetzung dieses membranorthogonalen Antransports entspricht dabei der Zusammensetzung des Feeds und nicht der des Permeats. Bedingt durch die

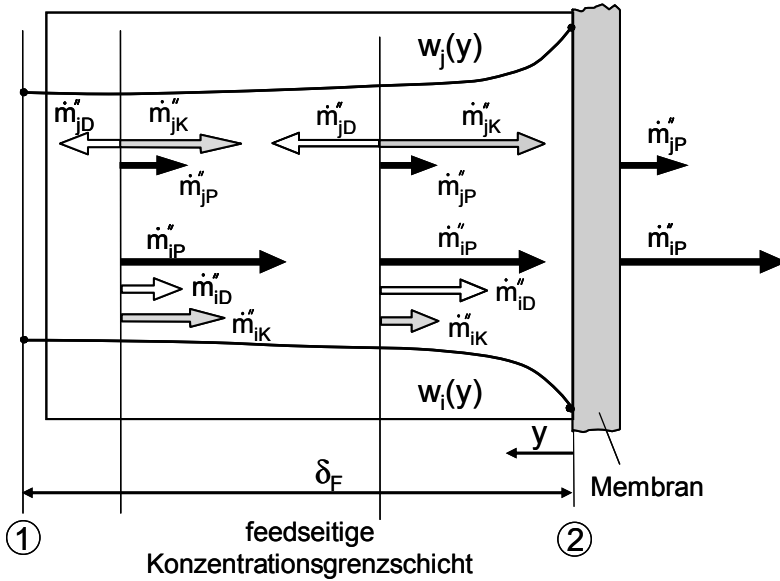


Abb. 4.2. Stoffströme (diffusiv, konvektiv, gesamt) in der feedseitigen Konzentrationsgrenzschicht

Selektivität der Membran wird zumindest eine Komponente stark zurückgehalten. Sie muss im stationären Betriebszustand in den Kern der Strömung zurücktransportiert werden (Massenerhaltung!).

Dieser Rücktransport kann, da die Strömung in unmittelbarer Nähe der Membran laminar ist, nur diffusiv erfolgen. Voraussetzung für einen diffusiven Transport ist jedoch ein Konzentrationsgradient, d.h. eine Konzentrationsüberhöhung für die zurückgehaltene Komponente und ein Konzentrationsabfall der bevorzugt permeierenden Komponente an der Membran. In jeder Ebene muss die Bedingung $\sum w_k = 1$ erfüllt sein.

Die Ausbildung dieser Konzentrationsprofile wird als Konzentrationspolarisation bezeichnet. Die Polarisation führt in zweierlei Hinsicht zu einer Verschlechterung des Trennergebnisses: In Folge der Konzentrationsänderung an der Membranoberfläche wird die Triebkraft für die bevorzugt permeierende Komponente " j " verringert und die der zurückgehaltenen Komponente " i " erhöht. Ersteres bedeutet, dass sich der Gesamtfluss verringert. Letzteres, dass sich die Qualität des Permeates verschlechtert!

Bei der Betrachtung des Stoffaustauschs ist es zweckmäßig, zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Membrankontrollierter Stoffaustausch

Dies ist die Regel bei Lösungs-Diffusionsmembranen mit relativ geringen Permeatflüssen und damit auch nur geringen Konzentrationsüberhöhungen. Auch in unmittelbarer Nähe der Membranoberfläche liegen alle Komponenten der Mischung noch in gelöster Form vor – der Membranwiderstand dominiert. Nichts-

destotrotz wird die Permeation u.U., wie oben beschrieben, durch die Polarisationsseffekte beeinflusst.

2. Deckschichtkontrollierter Stoffaustausch

Die Transportvorgänge in der Grenzschicht einer Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran unterscheiden sich vom membrankontrollierten Stoffaustausch in zwei Punkten: Die transmembranen Flüsse liegen hier meist höher und die Diffusionskoeffizienten der zurückgehaltenen Spezies sind in der UF/MF wesentlich niedriger. Vor allem letzteres führt dazu, dass die Konzentrationen zurückgehaltener Stoffe an der Membran regelmäßig den Wert überschreiten, bei dem es zu Ausfällungen oder kolloidalem Fouling kommt. Es bildet sich eine Deckschicht auf der Membranoberfläche, so dass nicht mehr die Membran allein, sondern das System Deckschicht/Membran leistungsbestimmend wird. Bei der Mikrofiltration kann sogar der Membranwiderstand gegenüber dem Deckschichtwiderstand vernachlässigt werden. Dies wird detailliert im Kapitel 10 behandelt.

In beiden Fällen bildet sich jedoch feedseitig ein Konzentrationsprofil aus, welches, und das ist für den Ingenieur wichtig, durch die Strömungsverhältnisse entlang der Membran beeinflusst werden kann. In Kapitel 4.3 werden dazu Maßnahmen zur Optimierung der Strömungsbedingungen diskutiert. Gerade dieser Aspekt stellt das wesentliche Motiv der Modulentwicklung und Prozessoptimierung dar.

Zur Berechnung der für den transmembranen Stofftransport relevanten Konzentrationen an den Membranoberflächen hat sich im Fall des membrankontrollierten Stoffaustauschs die Beschreibung mittels *Stoffübergangskoeffizienten* als erfolgreich erwiesen (Filmtheorie, [17]). Ausgangspunkt ist die differenzielle Stoffbilanz über die Konzentrationsgrenzschicht mit den Annahmen

- stationäre Verhältnisse,
- Fick'sche Diffusion,
- keine chemische Umsetzung und
- membranparallele Konzentrationsgradienten sind klein gegenüber membranorthogonalen Konzentrationsgradienten.

Durch diese Annahmen reduziert sich die Stoffbilanz der Komponente j beispielsweise für die Feedseite und in kartesischen Koordinaten zu

$$0 = \frac{\partial}{\partial y} \cdot \left(w_j \dot{m}_{\text{Ges}}'' \right) \Big|_y - \frac{\partial}{\partial y} \cdot \left(\rho_F D_{ij} \cdot \frac{\partial w_j}{\partial y} \right). \quad (4.1)$$

Der erste Term der Differenzialgleichung stellt den konvektiven und der zweite den diffusiven Teilmassenstrom dar. In Abb. 4.2 ist die Situation für beide Komponenten in der Grenzschicht dargestellt. Man erkennt die Verschiebung der Anteile der jeweiligen Partialflüsse am Gesamtfluss mit dem Abstand von der Membran. Die Addition der diffusiven und konvektiven Terme muss an jedem Punkt in der Grenzschicht dem von außen aufgeprägten Gesamtfluss der Komponenten i und j entsprechen.

Es ergibt sich letztlich nach Integration von Gl. (4.1) und der Kombination mit der Gesamtmassenbilanz bzw. der jeweiligen Komponentenbilanz, die sich hier unter Beachtung der gewählten Koordinatenrichtung für y (Abb. 4.2) zu

$$\dot{m}_{\text{Ges}}''(y) = -\dot{m}_P'' = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad \dot{m}_{ij,\text{Ges}}''(y) = -\dot{m}_{ij,P}'' = \text{const} \quad (4.2)$$

vereinfacht, und unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$y = 0: \quad w_j = w_{j2}$$

$$y = \delta_F: \quad w_j = w_{j1}$$

für das Profil der Konzentrationsüberhöhung vor der Membranoberfläche im ebenen Fall die Beziehung:

$$\frac{w_{j1} - w_j^*}{w_{j2} - w_j^*} = \exp \left(-\dot{m}_P'' \int_{y=0}^{\delta_F} \frac{dy}{\rho_F D_{ij}} \right). \quad (4.3a)$$

In Fällen, bei denen die Membrankrümmung nicht vernachlässigt werden kann, z.B. bei Kapillarmembranen, folgt in analoger Weise unter Verwendung von Zylinderkoordinaten

$$\frac{w_{j1} - w_j^*}{w_{j2} - w_j^*} = \exp \left(-\dot{m}_P'' R_M \int_{R_i - \delta_F}^{R_i} \frac{dr}{r \rho_F D_{ij}} \right), \quad (4.3b)$$

wobei R_M dem Radius der Zylinderfläche entspricht, auf den der spezifische Massenstrom $\dot{m}_P''$ bezogen ist. In diesen Gleichungen ist δ_F die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht auf der Feedseite und w_j^* der Massegehalt der Komponente "j" des örtlich produzierten Permeates, welches seinerseits eine Funktion der Membrankonzentrationen w_{j2} und w_{i2} ist. Es gilt:

$$w_j^* = \frac{\dot{m}_{jP}''}{\dot{m}_{iP}'' + \dot{m}_{jP}''} = \frac{\dot{m}_{jP}''}{\dot{m}_P''}. \quad (4.4)$$

Für konstante Stoffdaten innerhalb der Konzentrationsgrenzschichten folgt z.B. aus Gl. (4.1) mit der Randbedingung für $y = 0$ für den ebenen Fall

$$\frac{w_j(y) - w_j^*}{w_{j2} - w_j^*} = \exp \left(-\frac{\dot{m}_P''}{\rho_F D_{ij}} y \right). \quad (4.5a)$$

Der integrale Effekt der Konzentrationspolarisation in der feedseitigen Grenzschicht lässt sich ausdrücken mit

$$\frac{w_{j1} - w_j^*}{w_{j2} - w_j^*} = \exp \left(-\frac{\dot{m}_P'' \delta_F}{\rho_F D_{ij}} \right) = \exp \left(-\frac{\dot{m}_P''}{\rho_F k_F} \right) \quad (4.5b)$$

bzw. bei der Berücksichtigung der Membrankrümmung und Innenströmung

$$\frac{w_{j1} - w_j^*}{w_{j2} - w_j^*} = \exp \left(-\frac{\dot{m}_p'' R_M}{\rho_F D_{ij}} \ln \left[\frac{R_i}{R_i - \delta_F} \right] \right) = \left(1 - \frac{D_{ij}}{R_i k_F} \right)^{\left\{ \frac{R_M \dot{m}_p''}{\rho_F D_{ij}} \right\}}. \quad (4.5c)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{ij} lässt sich beispielsweise aus empirischen Gleichungen nach Fuller, Shettler und Giddings für Gasgemische [8], bzw. nach Wilke und Chang für verdünnte Lösungen [30] abschätzen. Es ist üblich, statt der Dicke der Konzentrationsgrenzschicht δ_F , die in der Regel unbekannt ist, einen effektiven Stoffübergangskoeffizienten k_F einzuführen. Unter Annahme eines ausschließlich diffusiven Transports in der Grenzschicht (ohne Wandfluss) ist k_F definiert zu:

$$k_F \equiv \frac{D_{ij}}{\delta_F}. \quad (4.6)$$

Der reale Stoffübergangskoeffizient k_F muss im Prinzip experimentell ermittelt werden. Eine einfache Bestimmung von k_F auf Basis von bekannten Beziehungen des Wärmeaustauschs, die an nicht permeablen Wänden experimentell ermittelt wurden, ist nur näherungsweise zulässig. Insbesondere bei höheren Membranflüssen muss eine Korrektur der so ermittelten Übergangskoeffizienten für den Stoff- und Wärmeübergang erfolgen, wodurch die Verzerrung der Konzentrations- und ggf. Temperaturprofile aufgrund des Wandflusses berücksichtigt wird (vgl. [1, 20]). Die Wandflüsse in der Umkehrosmose, Pervaporation, Gaspermeation und auch Elektrodialyse sind aber meist so klein, dass Korrelationen, die für den Wärmeübergang ermittelt wurden, zur Abschätzung der Konzentrationspolarisation verwendet werden können [6, 10, 12, 19].

Tabelle 4.1 gibt die Definitionen einiger für den Stoffübergang relevanter Kennzahlen und zwei Beispiele für *Stoffübergangsgesetze* an, die für kanalförmige Geometrien und für unterschiedliche Strömungsformen gelten. In der Literatur existieren eine Vielzahl von weiteren Beziehungen, welche z.T. selbst für vergleichbare Geometrien abweichende Parameter aufweisen. Eine ausführliche Zusammenstellung unterschiedlicher Stoffübergangsgesetze findet sich in [32].

Gemeinsam ist allen Korrelationen, dass die Hydrodynamik in Form der Re-Zahl und die Stoffdaten durch die Sc- bzw. Pr-Zahl auf die Berechnung der Sh / Nu-Zahlen Einfluss nehmen.

Fast alle bekannten Korrelationen sind empirisch begründet und sind daher nur eingeschränkt auf den jeweiligen Anwendungsfall übertragbar. Insbesondere sollten stets die Vertrauensbereiche hinsichtlich der Kennzahlen Re und Sc bzw. Pr bei den Anwendungen berücksichtigt werden. In Sonderfällen – für laminare Strömungen – ist gelegentlich eine analytische Herleitung der Gesetzmäßigkeiten möglich. Allerdings finden sich auch dann experimentelle Abweichungen zur theoretischen Lösung.

Tabelle 4.1. Stoffübergangsbeziehungen zur Bestimmung von k_F für die laminare und turbulente Strömung in Rohren und Kanälen

Kennzahlen	
Reynolds	$Re = \frac{d_{hyd} v \rho}{\eta}$
Schmidt	$Sc = \frac{\eta}{\rho D_{ij}}$
Sherwood	$Sh = \frac{k d_{hyd}}{D_{ij}} = \frac{d_{hyd}}{\delta_{GS}}$
Mit $d_{hyd} = 4 A/U$ hydraulischer Durchmesser $= d$ Rohr mit Durchmesser d $= 2 h$ Kanal mit Höhe h und Breite b , $b \gg h$ v = Strömungsgeschwindigkeit	
Laminare Strömung Ausgebildete Hydrodynamik mit Anlauf der Konzentrationsgrenzschicht (Sieder und Tate [24])	
$Sh = 1,62 (Re Sc d_{hyd}/L)^{1/3} \quad 30 < Re Sc d_{hyd}/L = Gz < 10^4$	
Turbulente Strömung (Linton und Sherwood [17])	
$Sh = 0,04 Re^{3/4} Sc^{1/3} \quad 10^4 < Re$	

Durch Versuche kann gezeigt werden, dass entgegen der analytisch begründeten Beziehung nach Sieder/Tate [24] für die Sh-Zahl bei kleinen Graetz-Zahlen (Gz) die Asymptote $Sh = 3,66$ [32] Gültigkeit besitzt. Die konkrete numerische Form (Faktoren, Hochzahlen) hängt neben der Art des Strömungsregimes maßgeblich von der Geometrie des Strömungskanals inkl. der Einbauten ab. Oftmals ist es zulässig über eine geeignete Vereinfachung der z.T. komplexen Geometrie bekannte Kennzahl-Korrelationen zur Abschätzung der Übergangskoeffizienten zu verwenden. Insbesondere spielen hier in der Membrantechnik Gesetze für ebene Flächen, für längs und quer angeströmte Rohre sowie Rohrbündel eine bedeutende Rolle.

In Fällen, in denen eine derartige Vereinfachung des Strömungsproblems nicht zulässig ist, können weitergehende numerische Werkzeuge zur Strömungsmodellierung (*Computational Fluid Dynamics* - CFD) herangezogen werden. Mittels „Finite Volumen-Elemente“-Methoden ist eine 2D- oder 3D-Vergitterung des Strömungsraums möglich, um anschließend über geeignete Hilfsalgorithmen die Massen-, Impuls-, und Energiebilanzen simultan zu lösen. Dem Strömungsregime muss durch die Integration eines geeigneten Turbulenzmodells (z.B. k - ϵ - oder k - ω -Modell, Details finden sich in [21, 29]) Rechnung getragen werden. Der Vorteil dieser Berechnungsart gegenüber der oben beschriebenen kennzahlbasierten Methode liegt in der genaueren Berechnung der Hydrodynamik in Form von Feldgrößen und der Möglichkeit der Visualisierung der Strömungszustände in

einem Modul. Es lassen sich nicht nur Übergangskoeffizienten für die betrachteten Grenzschichten ermitteln, sondern die lokalen Geschwindigkeiten, Konzentrationen und die Temperatur in den Volumenelementen in einer Grenzschicht werden exakt berechnet. Auf diese Weise erfasst man sowohl Effekte wie die lokale Temperatur- und Konzentrationspolarisation als auch eine etwaige axiale Rückvermischung.

Darüber hinaus ermöglicht eine CFD-Simulation die qualitative Analyse einer Strömung in einer konkreten Modulgeometrie. Kurzschlussströmungen, Verwirbelungen und Totwassergebiete können effektiv anhand des Strömungsbildes im Modul detektiert werden, wodurch eine Moduloptimierung bereits am Rechner möglich wird. Um den Einfluss der Membranpermeation auf die Strömung hinreichend zu erfassen, werden die Transporteigenschaften der Membran in die Randbedingungen der festen Begrenzungen des Strömungsraums implementiert (*Boundary Conditions*).

Abschließend kann zur vorausgegangenen Diskussion der sich ausbildenden Konzentrationsprofile in der Feedströmung festgehalten werden: Entsprechend Gl. (4.5) steigt die Konzentration der zurückgehaltenen Komponente j exponentiell von der Kernströmung bis zur Membranoberfläche an, wobei die Konzentrationsüberhöhung sowohl durch den Permeatfluss – die eigentliche Ursache des Phänomens – als auch durch die Strömung parallel zur Membran beeinflusst wird. Der Diffusionskoeffizient D_{ij} wird in einem effektiven Stoffübergangskoeffizienten k_F der Konzentrationsgrenzschicht δ_F berücksichtigt und geht nicht explizit in die Berechnung ein. Es tritt eine Konzentrationspolarisation auf, wenn der äußere Transportwiderstand mit dem Widerstand der Membran vergleichbar ist oder überwiegt.

Um die genannten Korrelationen zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten verwenden zu können, wird die *Peclet-Zahl* Pe eingeführt:

$$Pe = \frac{\dot{m}_P^* d_{hyd}}{\rho_F D_{ij}}. \quad (4.7)$$

Eine niedrige Peclet-Zahl bedeutet, dass die Strömung aufgrund der guten Diffusion in der Grenzschicht nur eine geringe Konzentrationsüberhöhung zum Stofftransport erzwingt. Dies ist gleichbedeutend mit einer gering ausgeprägten Polarisation. Je höher der Wert dieser Kennzahl ist, desto bedeutender wird der Einfluss der Polarisationseffekte. Es gilt gemäß Gl. (4.5b):

$$\frac{w_{j1} - w_j^*}{w_{j2} - w_j^*} = \exp\left(-\frac{Pe D_{ij}}{k_F d_{hyd}}\right) = \exp\left(-\frac{Pe}{Sh}\right). \quad (4.8)$$

Gleichung (4.8) verdeutlicht anschaulich den gegenläufigen Effekt der beiden Parameter Pe und Sh . Eine Vorstellung von der Größenordnung der feedseitigen Konzentrationspolarisation im Arbeitsbereich von Membranmodulen gibt Abb. 4.3. Der Kurven-Parameter ist die Sh -Zahl, deren Größe zur Orientierung in der Legende angegeben ist. Die dieser Abbildung zugrunde liegenden Berechnung der Sh -Zahl erfolgte hier einheitlich mit den Korrelationen der Tabelle 4.1 und mit konstanten Stoffwerten. Der Einfluss variabler Stoffwerte wird im Kapitel 10 dis-

kutiert. Man erkennt, dass z.B. beim Umkehrosmose-Rohrmodul bis zu Pecletzahlen von $Pe = 100$ die Konzentrationsüberhöhung vernachlässigbar gering ist, sie beträgt weniger als 15%.

Typische „Betriebspunkte“ mit berechneten Pe -Zahlen für unterschiedliche Membranverfahren finden sich ebenfalls in der Legende der Abb. 4.3. Beispielsweise ergibt sich beim Einsatz der Umkehrosmose mit einem Rohrmodul mit den realistischen Werten – Fluss = $20 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$, $\rho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$, $D_{ij} = D_{H_2O/NaCl} = 1,35 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $d_{hyd} = 12 \text{ mm}$ – eine Kennzahl von $Pe = 50$. Somit stellt hier die Polarisation im Feed keinen gravierenden Widerstand dar.

Bei der Pervaporation und Gaspermeation ergeben sich aufgrund der deutlich geringeren Permeatflüsse typischerweise Pe -Zahlen im Bereich von $10^{-3} \dots 10^0$.

Bei diesen Verfahren können insbesondere die feedseitigen Grenzschichtwiderstände limitierend werden, wenn es zu einer erheblichen Steigerung der Membranleistungen kommt. Vor allem die aktuell stark forcierte Entwicklung keramischer Hochfluss-Membranen zum Pervaporations-Einsatz in Kombination mit der Möglichkeit einer erhöhten Betriebstemperatur führen konsequenterweise zu der Forderung nach einer Optimierung der Feed-Hydrodynamik, während diesem Aspekt in der Vergangenheit ein weniger bedeutender Stellenwert beigemessen wurde [14, 25].

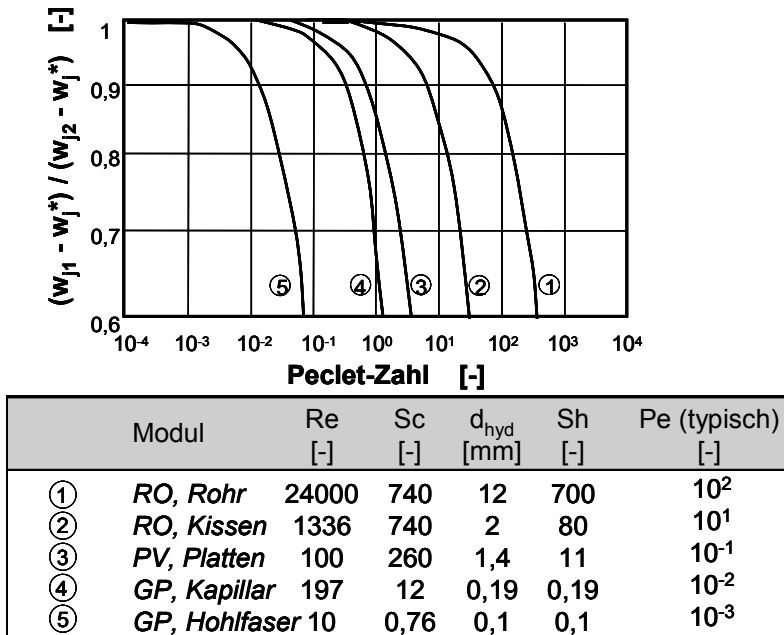


Abb. 4.3. Konzentrationspolarisation auf der Feedseite verschiedener Membranmodule

4.1.3 Transportwiderstand der porösen Stützschrift

Konzentrationspolarisation

Nachfolgend wird der Transport in der porösen Stützschrift einer asymmetrischen Membran für ein binäres Stoffsystem i/j betrachtet, dessen schlechter permeierende Komponente j ist. Das Permeat tritt aus der aktiven Schicht mit der Konzentration w_j^* aus und durchströmt senkrecht zur Membran die poröse Stützschrift. Beim Austreten aus der Stützschrift kann es:

- ohne Mischung mit anderem Permeat abgeleitet werden oder
- im Permeatkanal mit dem restlichen Permeat vermischt im Gegenstrom oder
- im Gleichstrom zum Feed abströmen.

Da die Komponente j im Feed mit der Lauflänge z aufkonzentriert wird, ergibt sich auch im Permeat lokal ein mit z steigender Massenanteil w_j^* . Im Gegenstrom liegt die Konzentration w_{j5} im Permeatkanal über der des lokal austretenden Permeats, im Gleichstrom dagegen darunter (vgl. Abb. 4.4.).

Der Erfolg der Membranverfahren ist in hohem Maße auf die Entwicklung der asymmetrischen Membranen zurückzuführen. Diese Membranen können vereinfacht als ein Zwei-Schichten-System angesehen werden, das aus der sehr dünnen aktiven Schicht und der wesentlich dickeren porösen Stützschrift besteht.

Bei der Untersuchung des Stofftransports poröser Stützschriften stellt sich die Frage nach der sich an der Grenze zwischen aktiver Membranschicht und poröser Stützstruktur einstellenden Konzentration w_{j3} , da diese für die permeatseitige Triebkraft maßgebend ist.

Wird das Permeat senkrecht zur Membran abgeführt, so ist w_{j3} gleich der örtlich produzierten Permeatkonzentration w_j^* (vgl. Gl. (4.4)). Dies bezeichnet man als „echten“ Kreuzstrom. In der Regel liegt jedoch eine membranaxiale Stromführung im Modul vor. Je nach Strömungsführung im Modul (z.B. Gleichstrom oder Gegenstrom von Feed und Permeat) kann dann die örtliche Konzentration im Permeatkanal w_{j5} bzw. direkt unterhalb der Membran (w_{j4}) stark von der örtlich produzierten Permeatqualität abweichen.

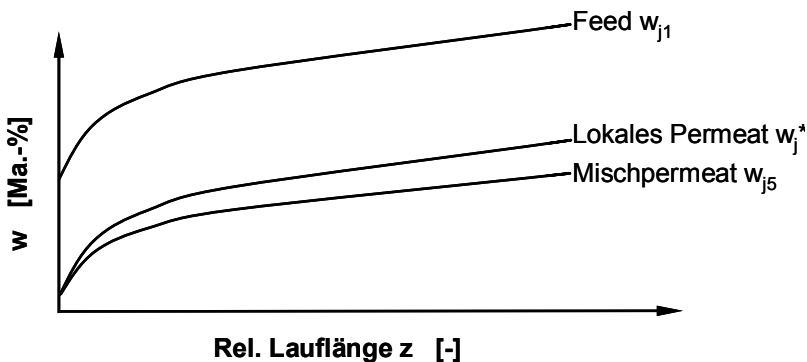


Abb. 4.4. Konzentrationsverhältnisse über der Modullänge z bei Gleichstromführung

Ziel dieser Betrachtung ist es zu klären, welche Auswirkung die Strömungsführung – Kreuz-, Gegen- oder Gleichstrom – auf Fluss und Selektivität der Membran hat. Dazu wird die diffusive Ausbreitung entgegen oder mit dem konvektiven Permeattransport durch eine Stützschrift der Dicke δ_{ST} und Porosität ε betrachtet. Diese wird als System gleichmäßig mit der Geschwindigkeit $v_P = \dot{m}_P'' / (\rho_P \varepsilon)$ durchströmter Kanäle aufgefasst. Eine Auswirkung liegt vor, wenn die Konzentration an der aktiven Schicht durch die gesamte Stützschrift hindurch beeinflusst wird. Die resultierende Differenzalgleichung entspricht bis auf Geometriefaktoren der feedseitigen Polarisierung und liefert die Lösung:

$$\frac{w_{i3} - w_j^*}{w_{j4} - w_j^*} = \exp \left(- \int_{y=0}^{\delta_S} \frac{\dot{m}_P''}{\rho_P D_{ij} \varepsilon_{ST}} dy \right). \quad (4.9)$$

Eine Diskussion (s. Abb. 4.5) ergibt z.B. für Gleichstrom, d.h. für $w_{j4} < w_j^*$:

- Die Lösung ist eine von w_{j4} am Rand des Permeatkanals ($y = \delta_S$) auf w_j^* in unendlicher Entfernung ($y = -\infty$) ansteigende Exponentialfunktion. Die Lösung gilt allerdings nur in der Stützschrift und hat am Rand der aktiven Schicht ($y = 0$) den Wert w_{j3} . Für konstante Stoffwerte gilt:

$$\frac{w_{i3} - w_j^*}{w_{j4} - w_j^*} = \exp \left(- \frac{\dot{m}_P'' \delta_{ST}}{\rho_P D_{ij} \varepsilon_{ST}} \right). \quad (4.10)$$

- Die Barrierewirkung der Stützschrift wird durch die Peclet-Zahl Pe charakterisiert.
- Für $Pe \gg 1$ (hoher Permeatfluss und niedriger Diffusionskoeffizient) steigt $w_j(y)$ sehr schnell, d.h. noch innerhalb der Stützschrift auf w_j^* an. In diesem Fall hat die Strömungsführung keinen Einfluss auf das Trennergebnis und man spricht von vollständiger Diffusionshemmung bzw. – wie beim Kreuzstrom – von *frei abfließendem Permeat*.
- Für $Pe \ll 1$ ändert sich $w_j(y)$ kaum und liegt auch für $y = 0$ noch fast bei w_{j4} . Die Strömungsführung beeinflusst das Trennergebnis maximal. Es kann gezeigt werden, dass der Gegenstrom eine höhere Selektivität und höheren Fluss bewirkt als der Kreuzstrom (= frei abfließendes Permeat) und dieser ein besseres Trennergebnis liefert als der Gleichstrom.
- Das aus der aktiven Schicht austretende Permeat kann durchaus eine andere Konzentration haben als die in der Stützschrift befindliche Flüssigkeit. Dies folgt aus der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient beim Übergang Stützschrift/Polymer diskontinuierlich von D_{ij} praktisch auf Null abfällt.

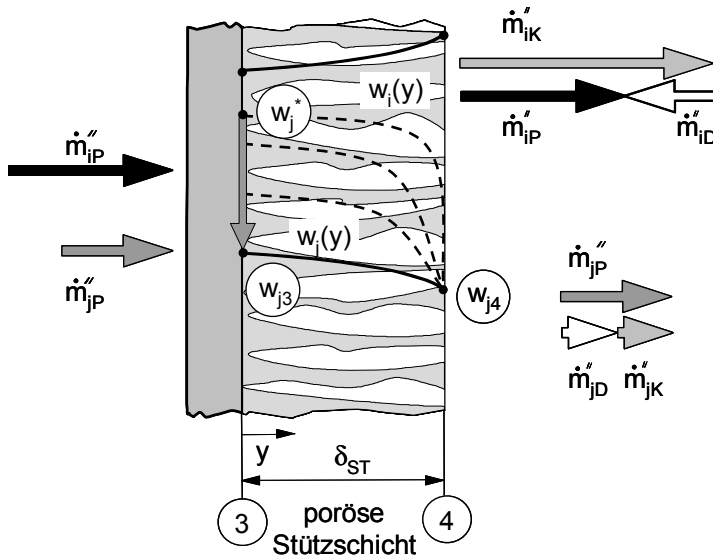


Abb. 4.5. Konzentrationsprofil in der porösen Stützschiicht einer asymmetrischen Membran im Gleichstrom-Fall (idealisiert)

Je nach Stoffdaten, Stützschiichtgeometrie und Permeatfluss ergeben sich sehr unterschiedliche Ergebnisse für die unterschiedlichen Membranprozesse (vgl. Tabelle 4.2):

- Bei der *Umkehrosmose* liegt wegen der hohen Flüsse, niedrigen Porosität und des niedrigen Diffusionskoeffizienten frei abfließendes Permeat vor, außer bei der Umkehrosmose hochkonzentrierter Lösungen mit Hohlfasermembranen (z.B. Dichteosmose).
- Bei der *Gaspermeation* berechnet man einen sehr starken Einfluss der Strömungsführung. Tatsächlich beobachtet man aber nur mäßig große Unterschiede zwischen Gleich- und Gegenstrom in technischen Modulen [28]. Diese Diskrepanz ist durch eine Reihe anderer Nichtidealitäten technischer Module zu erklären, zu denen Schwankungen von Geometrie und Materialqualität der benutzten Hohlfasern gehören, möglicherweise aber auch durch einen Mangel des hier benutzten Modells, welches einen abrupten Übergang von dichter aktiver Schicht zu offenporiger Stützschiicht postuliert [26].
- Bei der *Pervaporation* mit *organischen* Membranen sind die Flüsse relativ niedrig. Demnach müsste man mit Gegenstrom bessere Ergebnisse erzielen können (s. Tabelle 4.2). Der starke Einfluss des Permeatdrucks auf die Leistung der Membran unterdrückt diesen Effekt jedoch.
- Anorganische Membranen besitzen viel dickere Stützschiichten und weisen viel höhere Flüsse auf. Eine exakte Berechnung der Konzentrationsprofile ist wegen der großen Druck- und Temperaturgradienten in der stark anisotropen mehrschichtigen Stützschiicht nicht möglich, man kann aber davon ausgehen, dass frei abfließendes Permeat die beste Näherung darstellt.

Tabelle 4.2. Konzentrationspolarisation in der porösen Stützschrift bei RO, PV und GP

	RO H ₂ O-NaCl	PV H ₂ O-Isopropanol	GP CO ₂ -CH ₄
Permeatfluss $\dot{m}_p$ [kg/(m ² h)]	15	0,5	2,5
Druck im Permeatraum p_P [bar _{abs}]	1	0,02	1
Dichte Permeat ρ_P [kg/m ³]	1000	0,08	1,78
Diffusionskoeffizient D_{ij} [m ² /s]	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Porosität der Stützschrift ε_{ST} [-]	0,2	0,8	0,5
Dicke der Stützschrift δ_{ST} [μm]	100	100	50
Konzentrationspolarisation $(w_{j3} - w_{j*})/(w_{j4} - w_{j*})$ [-]	0,21	0,993	0,966

Gleichung (4.10) gilt gleichermaßen für Flüssigkeiten und Gase, solange für das in den Poren strömende Fluid Kontinuumscharakter vorausgesetzt werden kann. Dabei ist für Gase und Dämpfe wichtig, dass Gl. (4.10) nicht vom Druckniveau abhängig ist, da für ideale Gase gilt:

$$\rho_P D_{ij} \neq f(p). \quad (4.11)$$

Eine Auswertung von Gl. (4.10) und (4.11) für Membranen und Module ist in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Danach wirkt bei der Umkehrosmose die poröse Stützschrift als starke Diffusionsbarriere – es kann unabhängig von der Strömungsführung im Modul immer mit ausreichender Genauigkeit frei abfließendes Permeat vorausgesetzt werden. Die wesentliche Ursache stellt neben dem hohen Permeatfluss insbesondere die niedrige Porosität der Stützschrift dar. Dies ist aus mechanischen Gründen erforderlich, um der Membran eine ausreichende Stabilität gegenüber hohen Differenzdrücken zu geben. Bei der Pervaporation und Gaspermeation dagegen bildet die Stützschrift aufgrund der deutlich geringeren Flüsse und der höheren Porosität nach dieser Modellrechnung keine Diffusionsbarriere.

Druckverluste in der porösen Stützschrift

Der Abtransport des aus der Rückseite der aktiven Schicht austretenden Permeats durch die poröse Stützschrift erfolgt konvektiv. Zusätzlich zur möglichen Diffusionsbarriere führt die Stützschrift daher zu einem Impulsverlust in der Permeatströmung. Dies führt zu einer Druckdifferenz zwischen der aktiven Schicht und dem Permeatkanal, welche wiederum die Triebkräfte für den Stofftransport verringert. Diese Druckdifferenz ist bei den heute vorliegenden Flüßen und Porositäten der Stützschriften vernachlässigbar für die Umkehrosmose und Gaspermeation mit feedseitigem Überdruck. Aber dieser Druckverlust ist für die Perva-

poration und Gaspermeation mit permeatseitigem Unterdruck sehr sorgfältig zu diskutieren, weil hier der massenspezifische Druckverlust mit sinkendem Druckniveau aufgrund der druckabhängigen Dichte stark ansteigt. Unter Annahme einer laminaren Porenströmung gilt gemäß Hagen-Poiseuille:

$$\Delta p_{ST} = \frac{32 \eta \delta_{ST} \tau}{d_p} \cdot \frac{\dot{m}_p'' R_i T}{p \varepsilon_{ST}} \sim \frac{\dot{m}_p''}{p}. \quad (4.12)$$

Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis einer entsprechenden Abschätzung des Druckverlustes für einen typischen Betriebsfall der Pervaporation unter Verwendung einer experimentell ermittelten Druckverlustcharakteristik. Es wurde eine PAN-Stützschiicht zugrunde gelegt, wie sie bei den meisten organischen Pervaporationsmembranen Verwendung findet [13].

Die Rechnung zeigt deutlich, dass in Abhängigkeit vom Permeatfluss ein bestimmter Druck an der Rückseite der aktiven Schicht nicht unterschritten werden kann, unabhängig davon, welcher Druck im Permeatkanal eingestellt wird. Die spezifischen Druckverluste steigen kontinuierlich an. Dies bedeutet, dass es in Abhängigkeit vom Permeatfluss einen Grenzdruck im Permeat gibt, der aus ökonomischen Gründen nicht unterschritten werden sollte. Der erhöhte Kondensationsaufwand bei Senkung des Permeatdrucks führt nicht mehr zu einer Steigerung des Membranflusses.

Wie bereits bei der Diskussion der Polarisierungseffekte betont wurde, gewinnt der Druckverlust erneut an Bedeutung in Verbindung mit keramischen Membranen bei erhöhter Betriebstemperatur. In diesem Fall können bereits heute im industriellen Maßstab Wasserflüsse von bis zu 20 kg/(m²h) erreicht werden. Dies zeigt klar die verstärkte Bedeutung einer angepassten Stützschiicht bzw. einer adäquaten Permeatabführung (vgl. dazu Kap. 5).

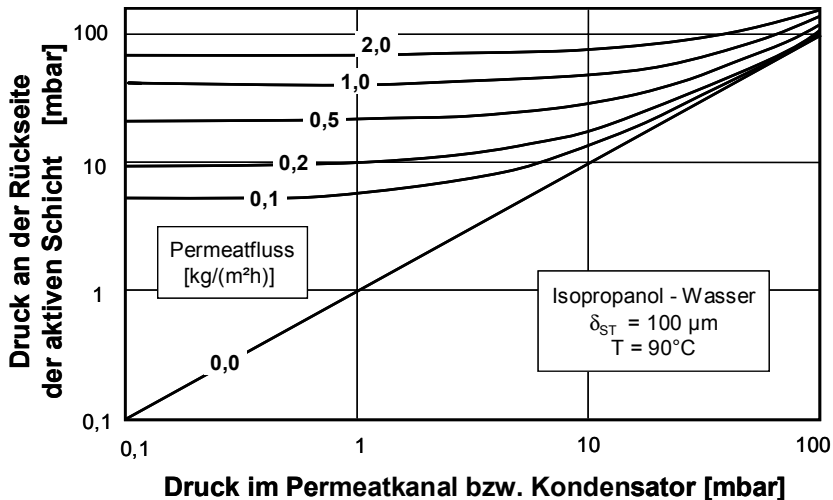


Abb. 4.6. Druckverlust in einer porösen Stützschiicht aus PAN

4.1.4 Axiale Rückvermischung

Unter axialer Rückvermischung werden alle Transportphänomene in oder gegen die Strömungsrichtung verstanden, die nicht im konvektiven Transport mit der mittleren axialen Geschwindigkeit enthalten sind.

Dazu gehören die Diffusion (Auswirkung der Brown'schen Bewegung), aber auch unterschiedlich lange oder unterschiedlich schnell durchströmte Stromfäden, sowie Totwassergebiete, die geschlossene Stromlinien aufweisen und mit der restlichen Strömung nur über mehr oder weniger ausgeprägte Querdiffusion verbunden sind. Häufig ist es möglich, alle axialen Rückmischungsphänomene in einem einparametrischen Modell zu beschreiben, dessen Differenzialgleichung

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = -v_z \frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{D_{ax}}{\partial z^2} w_i \quad (4.13)$$

derjenigen der Konvektion mit überlagerter Diffusion entspricht, auch wenn der Zahlenwert des Transportparameters D_{ax} stark von dem des Diffusionskoeffizienten D_{ij} abweichen kann. Dieses Modell wird als *axiales Dispersionsmodell* bezeichnet, der Transportparameter heißt *Axialdispersionskoeffizient*. Im Gegensatz zur Diffusion ist die Dispersion im Allgemeinen anisotrop, d.h. der Axialdispersionskoeffizient unterscheidet sich vom Radialdispersionskoeffizienten. Das Phänomen der Axialdispersion gemäß dem Dispersionsmodell ist in Abb. 4.7 dargestellt. Bei einer Pulsmarkierung führt die Dispersion zu einer Aufweitung der Konzentrationsverteilung bei der Rohrdurchströmung.

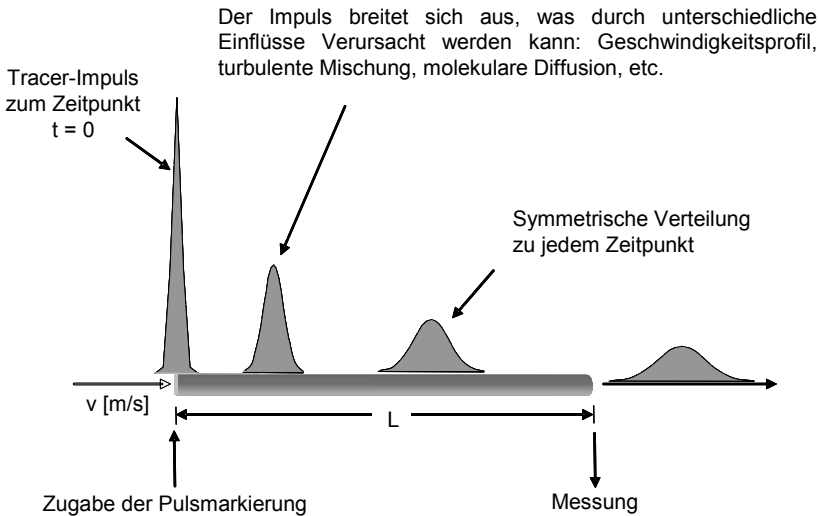


Abb. 4.7. Die Aufweitung der Pulsmarkierung gemäß dem Dispersionsmodell [16]

Für einige Geometrien existieren Daten zum Axialdispersionskoeffizienten D_{ax} , dazu gehört die Rohrströmung und die Strömung durch Schüttungen. Die Darstellung erfolgt in dimensionsloser Form. Je nachdem, ob die dimensionslose Kennzahl mit der Apparatelänge L_{ax} oder einer charakteristischen Querdimension d , etwa einem Rohr- oder Porendurchmesser gebildet wird, spricht man von der Bodensteinzahl $Bo = L_{ax}/D_{ax}$ oder der Peclet-Zahl des Stofftransportes $Pe_2 = dv/D_{ax}$. Es sind aber auch andere Bezeichnungen üblich. Hohe Werte von Bo und Pe_2 bedeuten geringe Rückvermischung, niedrige bedeuten starke Rückvermischung. Die Darstellung von Pe_2 als Funktion von Re und Sc zeigt, dass die axiale Rückvermischung extrem stark von der Strömungsform abhängt. Der Axialdispersionskoeffizient ergibt sich nach Levenspiel [16] für Rohrströmung im laminaren Fall gemäß Gl. (4.14):

$$D_{ax} = D_{ij} + \frac{v^2 d_{hyd}^2}{192 D_{ij}}. \quad (4.14)$$

Die Gleichung zeigt, dass für geringe Geschwindigkeiten v der Axialdispersionskoeffizient mit dem Diffusionskoeffizient nahezu übereinstimmt. Erst bei größeren Geschwindigkeiten wird die axiale Vermischung verstärkt. Im laminaren Strömungsbereich stellt man eine Unterdrückung der axialen Dispersion bei stärkerer Diffusion fest. Die Regel „Quervermischung unterdrückt Längsvermischung“ ist für viele Stofftransportprozesse von Bedeutung, in Bezug auf Membranverfahren vor allem für Membrankontaktoren (Kap 14).

Der Einfluss der Rückvermischung auf den Stofftransport hängt aber nicht nur von der Größe von Bo , sondern auch davon ab, ob hohe Konzentrationsgradienten existieren, die durch die Quervermischung verringert werden können. Daher ist es sinnvoll, eine neue Kennzahl Bo_{lokal} einzuführen, die sich als Quotient von Bo und dem dimensionslosen Konzentrationsgradienten ergibt:

$$Bo_{\text{lokal}} = \frac{\dot{m} w_{iF,P}}{-A_{QF,P} \rho_{F,P} D_{ax,ij} \cdot \frac{dw_{iF,P}}{dz}}. \quad (4.15)$$

Abbildung 4.8 zeigt den axialen Verlauf der modifizierten lokalen Bodensteinzahl für den Fall des Gleichstroms im Falle der Pervaporation. Wegen der stets vorhandenen guten feedseitigen Überströmung ist hier nur der Permeatraum von Interesse. Die Berechnung erfolgte für einen quadratischen Plattenmodul mit 0,5 m Kantenlänge und ein Kapillarmodul von ebenfalls 0,5 m Länge unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ und des Axialdispersionskoeffizienten D_{ax} . Die Abmessungen und Betriebsbedingungen (die in der Legende der Abb. 4.8 angegeben sind) liegen im technisch üblichen Bereich.

In allen Fällen ist Bo_{lokal} lediglich in unmittelbarer Nähe des geschlossenen Endes des Permeatraums klein. Bereits nach wenigen Prozent der Modullänge wird die kritische Bodensteinzahl von 100 deutlich überschritten, d.h. der diffusive

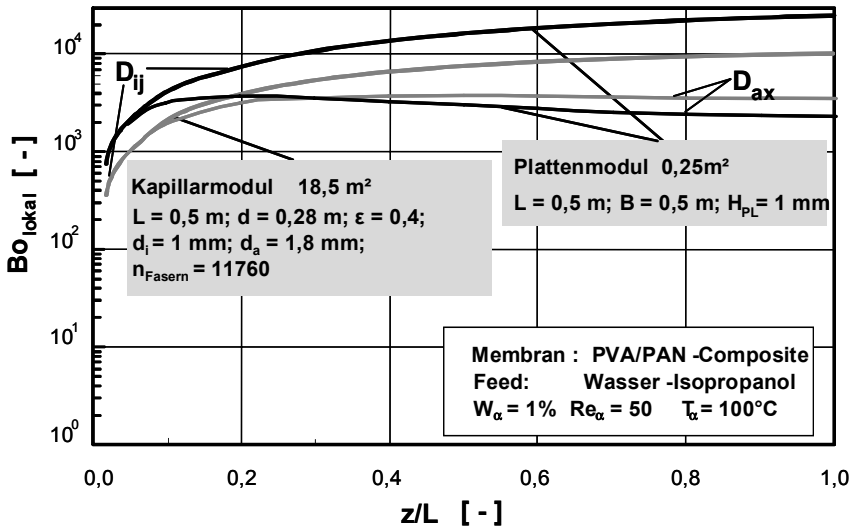


Abb. 4.8. Axiales Profil der modifizierten, lokalen Bodensteinzahl [13]

Anteil am Stofftransport beträgt weit weniger als 1%. Wird die Kennzahl Bo_{lokal} mit dem Axialdispersionskoeffizienten gebildet, so fällt die Bodensteinzahl aufgrund der Intensivierung der axialen Vermischung zum Modulaustritt leicht ab. Insbesondere bei Geschwindigkeiten über 20 m/s kann dieser Effekt zu einer signifikanten axialen Rückvermischung führen.

Es gibt aber auch Abweichungen von der idealen Strömungsführung, die sich nicht durch das Dispersionsmodell beschreiben lassen. Zum Verständnis dieser auch als Maldistribution bezeichneten Phänomene darf man sich nicht auf die Vorgänge auf einer Seite der Membran beschränken, sondern muss die Verteilung des lokalen Verhältnisses der Massenströme auf beiden Seiten der Membran betrachten. Weicht dieses Verhältnis lokal stark vom mittleren Massenstromverhältnis ab, so ergeben sich vor allem bei Gegenstromprozessen (vgl. Kap. 14) mit geringer Triebkraft Abweichungen der resultierenden Konzentrationen, die zu we-

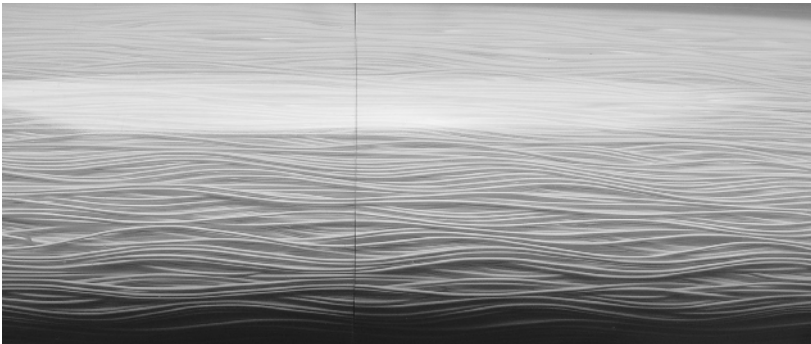


Abb. 4.9. Ondulierte Hohlfasern zur Verbesserung des Quertransportes

sentlichen Einbußen an Tennleistung führen können. Beispiele für stark betroffene Prozesse sind die Säuredialyse und Spezialfälle der Gaspermeation. Auch hier gilt, dass die Auswirkungen durch gute Quermischung verringert werden können. Die Fortschritte, die zum Beispiel bei der Dialyse gemacht wurden, sind zum Teil auf die Erhöhung der Querdurchlässigkeit der Faserbündel zurückzuführen. Dies kann durch Ondulieren (=Kräuseln) der Fasern erreicht werden (vgl. Abb. 4.9).

Wird das Ergebnis der bisherigen Diskussion aller lokalen Transportwiderstände und hydrodynamischen Effekte zusammengefasst, so reicht es zur Auslegung und verfahrenstechnischen Optimierung von Membranmodulen aus, folgende Gleichungen bzw. Annahmen zu berücksichtigen:

- Massen- und Stoffbilanzen für den Feed- und Permeatraum,
- Druckverlustcharakteristik für den Permeatraum,
- feedseitige Konzentrationspolarisation,
- Membrancharakteristik,
- örtliche Permeatqualität entspricht dem Fall "frei abfließenden Permeats".

Hierzu treten im Falle der Pervaporation und bei der Gaspermeation unter Berücksichtigung des Joule-Thomson-Effektes die Energiebilanzen für Feed- und Permeatseite und in Membrankontaktoren die axiale Rückvermischung.

4.1.5 Vorgehensweise zur Berechnung der örtlichen Membranleistung

Die bisher diskutierten Transportwiderstände (ohne Druckverluste) bilden zusammen mit dem in Kapitel 3 diskutierten Transportwiderstand der aktiven Membranschicht insgesamt vier in Reihe geschaltete Widerstände. Das gesamte Gleichungssystem ist in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Beispielhaft ist für die Umkehrosmose unter Zugrundelegung des zweiparametrischen Lösungs-Diffusionsmodells für den Stofftransport in der Membran und für konstante Stoffwerte das zu lösende Gleichungssystem in Tabelle 4.4 dargestellt.

Für den Transportwiderstand der aktiven Membranschicht sind dabei einfache Transportansätze für die Umkehrosmose und die Pervaporation eingesetzt worden. In aller Regel kann die Konzentrationspolarisation auf der Permeatseite vernachlässigt werden. Ferner kann, wie schon diskutiert, für praktische Modulberechnungen immer mit frei ablaufendem Permeat gerechnet werden - sei es, weil die poröse Stützschiicht eine diffusive Barriere darstellt, oder weil im Permeatraum durch geeignete Modulkonstruktion (kurze Permeatwege) frei ablaufendes Permeat realisiert wird.

Tabelle 4.3. Gleichungssystem zur Berechnung der örtlichen Membranleistung im Falle des membrankontrollierten Stoffaustausches

1. Konzentrationspolarisation auf der Feedseite

$$\frac{w_{j1} - w_j^*}{w_{j2} - w_j^*} = \exp \left(-\dot{m}_P'' \int_{y=0}^{\delta_F} \frac{dy}{\rho_F D_{ij}} \right)$$

2. Widerstand der aktiven Membran

z.B. Umkehrosmose $\dot{m}_{iP}'' = \rho_i A \cdot (\Delta p_{2,4} - \Delta \pi_{i2,3})$

$$\dot{m}_{jP}'' = B^* w_{i2,3}$$

$$\dot{m}_P'' = \dot{m}_{iP}'' + \dot{m}_{jP}''$$

z.B. Pervaporation $\dot{m}_P'' = \rho_F A_{PV} w_{i2}$

$$w_i^* = S_{PV} w_{i2}$$

3. Transportwiderstand der porösen Stützschrift

$$\frac{w_{j3} - w_j^*}{w_{j4} - w_j^*} = \exp \left(-\dot{m}_P'' \int_{y=0}^{\delta_{ST}} \frac{dy}{\rho_P D_{ij} \varepsilon_{ST}} \right)$$

4. Konzentrationspolarisation auf der Permeatseite

$$\frac{w_{j4} - w_j^*}{w_{j5} - w_j^*} = \exp \left(-\dot{m}_P'' \int_{y=0}^{\delta_P} \frac{dy}{\rho_P D_{ij}} \right)$$

Tabelle 4.4. Umkehrosmose: Gleichungssystem bei Berücksichtigung der feedseitigen Konzentrationspolarisation und des Membranwiderstands

$$\frac{w_{j1} - w_j^*}{w_{j2} - w_j^*} = \exp \left(-\frac{\dot{m}_P''}{\rho_F k_F} \right)$$

$$\dot{m}_{iP}'' = A \rho_i \cdot (\Delta p - \Delta \pi_i) = A^* \cdot [\Delta p - b \cdot (w_{j2} - w_j^*)]$$

$$\dot{m}_{jP}'' = B^* \cdot (w_{j2} - w_j^*)$$

$$\dot{m}_P'' = \dot{m}_{iP}'' + \dot{m}_{jP}''$$

$$w_j^* = \frac{\dot{m}_{jP}''}{\dot{m}_{iP}'' + \dot{m}_{jP}''}$$

$$Sh = f(Re, Sc, \text{Geometrie})$$

Damit reduziert sich das zu lösende Gleichungssystem auf die Konzentrationspolarisation auf der Feedseite und den Membranwiderstand, selbstverständlich unter evtl. Beachtung der Druckverluste in der porösen Stützschrift. Dieses gekoppelte Gleichungssystem ist generell nur iterativ numerisch zu lösen.

Einige Sonderfälle lassen eine geschlossene Lösung zu:

Fall 1: Es liegt keine Konzentrationspolarisation im Feed vor:

$\exp(\dot{m}_p'' / \rho_F k_F) \approx 1$ und damit $w_{j1} = w_{j2}$. Zusätzlich gilt für die flächenspezifischen Massenströme $\dot{m}_j'' \ll \dot{m}_i''$, d.h. $w_j^* = \dot{m}_{jp}'' / \dot{m}_{ip}''$. Hier folgt letztlich für den Fluss des Lösungsmittels:

$$\dot{m}_{ip}'' = A \rho_i \cdot \left[\Delta p - b w_{j1} \cdot \left(1 - \frac{B^*}{\dot{m}_{ip}'' + B^*} \right) \right], \quad (4.16)$$

d.h.

$$\dot{m}_{ip}'' = \frac{A \rho_i \cdot (\Delta p - b w_{j1}) - B^*}{2} + \sqrt{\left(\frac{A \rho_i \cdot (\Delta p - b w_{j1}) - B^*}{2} \right)^2 + B^* A \rho_i \Delta p}. \quad (4.17)$$

Für den Sonderfall einer extrem selektiven Membran ($B^* \rightarrow 0$) reduziert sich diese quadratische Gleichung auf die triviale Form

$$\dot{m}_{ip}'' = A \rho_i \cdot (\Delta p - b w_{j1}). \quad (4.18)$$

Fall 2: Es kommt zu einer geringen Konzentrationspolarisation im Feed

$$\frac{w_{j2} - w_j^*}{w_{j1} - w_j^*} = \exp\left(\frac{\dot{m}_p''}{\rho_F k_F}\right) = 1 + \frac{\dot{m}_p''}{\rho_F k_F} + \dots \quad (4.19)$$

und gleichzeitig liegt eine extrem selektive Membran vor ($R = 1$ bzw. $B^* \rightarrow 0$, was $w_j^* = 0$ bedeutet). Hier reduziert sich das Gleichungssystem letztlich auf

$$\dot{m}_{ip}'' = \dot{m}_p''(w_{j2}) = \frac{A \rho_i \cdot (\Delta p - b w_{j1})}{1 + \frac{A \rho_i b w_{j1}}{k_F \rho_F}}. \quad (4.20)$$

Anhand dieses Beispiels wird in Abb. 4.10 die Auswirkung der feedseitigen Konzentrationspolarisation auf die örtliche Membranleistung in Abhängigkeit von aufgeprägter Druckdifferenz und (örtlicher) Konzentration der Rohlösung dargestellt. Dabei ist $\dot{m}_p''(w_{j2}) / \dot{m}_p''(w_{j1})$ das Verhältnis des durch die Konzentrationspolarisation verminderten Flusses zu dem Fluss, der sich einstellen würde, wenn an der Membranoberfläche die Konzentration der Kernströmung anläge. Wegen $R = 1$ und unter Berücksichtigung der Gl. (4.20) ergibt sich

$$\frac{\dot{m}_P''(w_{j1})}{A \rho_i \Delta p} = 1 - \frac{b w_{j1}}{\Delta p} \quad (4.21)$$

und

$$\frac{\dot{m}_P''(w_{j2})}{\dot{m}_P''(w_{j1})} = \frac{1}{1 + \frac{A \rho_i b w_{j1}}{k_F \rho_F}}. \quad (4.22)$$

Mit der Annahme, dass die Dichte in der Feedgrenzschicht mit der des Permeats identisch ist ($\rho_F \approx \rho_P$), kann schließlich der Polarisationsseffekt in dimensionsloser Schreibweise quantifiziert werden:

$$\frac{\dot{m}_P''(w_{j2})}{\dot{m}_P''(w_{j1})} = \frac{\frac{k_F}{A \Delta p}}{\frac{k_F}{A \Delta p} + \frac{b w_{j1}}{\Delta p}}. \quad (4.23)$$

Dabei gibt analog zur Sh-Zahl in Abb. 4.3 der Term $k_F/(A \Delta p)$ die Güte des Stoffübergangs wieder, während der Term $(b w_{j1})/\Delta p$ die Wirkung des osmotischen Effektes kennzeichnet. Je größer der van't Hoff'sche Parameter b relativ zur Druckdifferenz Δp ist, desto stärker ist der „Hebel“ zwischen Konzentrationspolarisation und der daraus resultierenden Flusserniedrigung.

Wie stark die örtliche Leistung durch feedseitige Konzentrationspolarisation gemindert wird, zeigt für jeweils charakteristische Werte heutiger Module und Membranen die nachfolgende Zusammenstellung (Tabelle 4.5).

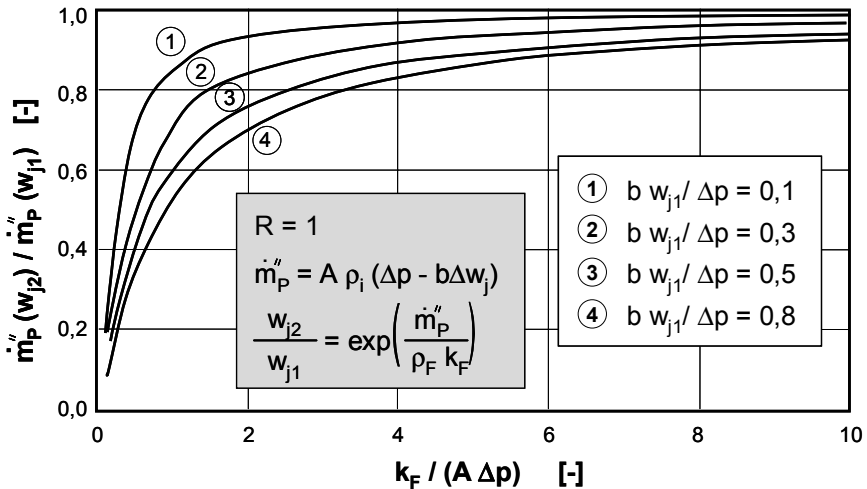


Abb. 4.10. Konzentrationspolarisation bei der Umkehrosmose

Tabelle 4.5. Einfluss der Konzentrationspolarisation im Feed auf den Membranfluss für verschiedene Membranmodule und Anwendungsfälle

Membranverfahren	RO	PV	GP
Stoffsystem	H ₂ O/NaCl	H ₂ O/Ethanol	O ₂ /N ₂
Membran	FT30SW	PVA/PAN	Polycarbonat
Modul	Kissenmodul	Plattenmodul	Hohlfaser
$\dot{m}_p''$ [kg/(m ² h)]	20	1,1	0,1
w_{jF} [Ma.-%]	3,75	90	76
v_{ax} [m/s]	0,7	0,1	0,1
$\dot{m}_p''(w_{j2})/\dot{m}_p''(w_{j1})$ [-]	0,86	0,97	0,99

Anzumerken ist an dieser Stelle zum Ergebnis der PV, dass organophile Pervaporationsmembranen – die zur Abtrennung in geringer Konzentration vorliegender organischer Komponenten aus Wasser eingesetzt werden – und vor allem die bereits mehrfach erwähnten anorganischen Entwässerungsmembranen Permeabilitäten und Selektivitäten aufweisen, die um Größenordnungen höher liegen als die zur Wasserabtrennung eingesetzten PVA-Membranen. In solchen Fällen besteht die Gefahr, dass die Konzentrationspolarisation den eigentlichen Stofftransportwiderstand darstellt und nicht mehr die Membran. Eine Moduloptimierung ist dann zwingend erforderlich, um die Trennleistung der Membran möglichst vollständig zu nutzen.

Zu den hier diskutierten Polarisierungseffekten bezüglich der Konzentrationsverteilung treten vor allem in Pervaporationsmodulen zusätzlich die gleichen negativen Phänomene beim membranorthogonalen Wärmetransport auf. Der zur Verdampfung erforderliche Energiestrom kann zu einer Temperaturpolarisation vor der Membran führen, welche ebenfalls eine erhebliche Verringerung der Membranleistung zur Folge hat.

4.2 Einfluss der Einbaurichtung asymmetrischer Membranen

Der Vollständigkeit halber sei untersucht, welche Konsequenzen die Einbaurichtung einer asymmetrischen Membran hat, d.h. der Einbau mit der porösen Schicht auf der Seite der Rohmischung. Eine solche Einbauweise hat für die Umkehrosmose und Ultrafiltration Nachteile und damit keine praktische Bedeutung.

Für Testzwecke kann der Vergleich zwischen beiden Einbaurichtungen Rückschlüsse auf die Struktur der Stützschrift, d.h. deren effektive Porosität geben. Die Frage nach der vorteilhaften Einbaurichtung ist aber für andere Membranverfahren, wie der Pervaporation und Gaspermeation nicht ohne weiteres zu beantworten. Ist die poröse Stützschrift auf der Seite der Rohmischung, so bildet sie entsprechend Abb. 4.11 eine zusätzliche Diffusionsbarriere, die nicht durch strömungstechnische Maßnahmen beeinflusst werden kann. Andererseits entfallen permeatseitige Triebkraftverluste, insbesondere die Druckverluste in der porösen

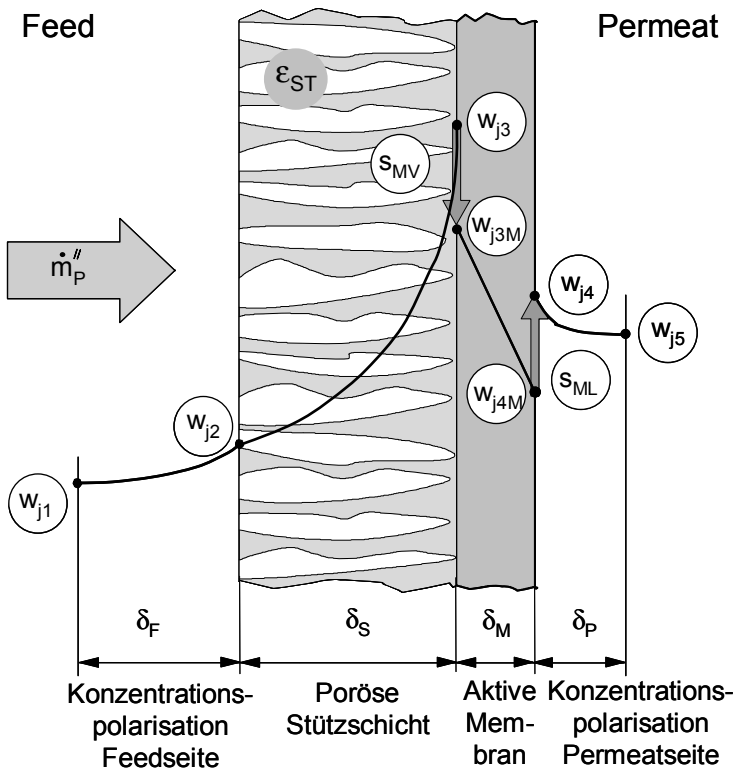


Abb. 4.11. Lokale Transportwiderstände bei umgekehrtem Einbau einer asymmetrischen Membran mit Stützschiicht auf der Feedseite

Stützschiicht, auf die alle Verfahren mit Unterdruck auf der Permeatseite sensibel reagieren.

Betrachtet man nur die beiden Transportwiderstände "Stützschiicht" und "aktive Schicht", so ergibt sich beispielsweise für die Umkehrosmose bei konstanten Stoffwerten das in Tabelle 4.6 zu lösende Gleichungssystem.

Tabelle 4.6. Gleichungssystem zur Berechnung der örtlichen Membranleistung bei poröser Stützschrift auf der Feedseite für die Umkehrosmose

$$\frac{w_{j2} - w_j^*}{w_{j3} - w_j^*} = \exp\left(-\frac{\dot{m}_p'' \delta_{ST}}{\rho_F \varepsilon_{ST} D_{ji}}\right)$$

$$\dot{m}_{iP}'' = A \rho_i \cdot (\Delta p - b \cdot (w_{j3} - w_j^*))$$

$$\dot{m}_{jP}'' = B^* \cdot (w_{j3} - w_j^*)$$

$$\dot{m}_p'' = \dot{m}_{iP}'' + \dot{m}_{jP}''$$

$$w_{j4} = w_j^* = \frac{\dot{m}_{jP}''}{\dot{m}_{iP}'' + \dot{m}_{jP}''} \approx \frac{\dot{m}_{jP}''}{\dot{m}_{iP}''}$$

Für die Gaspermeation ist das entsprechende Gleichungssystem (s. Kap. 14) wie in Tabelle 4.7 aufgeführt.

Tabelle 4.7. Gleichungssystem zur Berechnung der örtlichen Membranleistung bei poröser Stützschrift auf der Feedseite für die Gaspermeation

$$\frac{w_{j2} - w_j^*}{w_{j3} - w_j^*} = \exp\left(-\frac{\dot{m}_p'' \delta_{ST}}{\rho_F \varepsilon_{ST} D_{ji}}\right)$$

$$\dot{m}_{iP}'' = Q_i^* \cdot (p_F x_{i3} - p_P y_i^*)$$

$$\dot{m}_{jP}'' = Q_j^* \cdot (p_F x_{j3} - p_P y_j^*)$$

$$\dot{m}_p'' = \dot{m}_{iP}'' + \dot{m}_{jP}''$$

$$w_j^* = \frac{\dot{m}_{jP}''}{\dot{m}_{iP}'' + \dot{m}_{jP}''}$$

$$\frac{1}{w_i} = 1 + \frac{M_j}{M_i} \cdot \left(\frac{1}{x_i} - 1\right)$$

Wie die Beispielrechnung in Tabelle 4.8 zeigt, verbietet sich bei der Umkehros-mose der umgekehrte Einbau einer asymmetrischen Membran, da es hier zu dra-matischen Konzentrationsüberhöhungen vor der Membran kommt, während bei der Gaspermeation ein umgekehrter Einbau diskutabel ist.

Tabelle 4.8. Modellrechnung für umgekehrten Einbau bei RO und GP

		RO	GP
		H ₂ O – NaCl	O ₂ – N ₂
A	[m/(s bar)]	$4,0 \cdot 10^{-7}$	-
B^*	[kg/(m ² s)]	$9,33 \cdot 10^{-5}$	-
B	[bar/Massen-% NaCl]	8	-
$Q_i^* = Q_{O_2}^*$	[kg/(m ² h bar)]	-	$43 \cdot 10^{-3}$
$Q_j^* = Q_{N_2}^*$	[kg/(m ² h bar)]	-	$5,4 \cdot 10^{-3}$
ρ_F	[kg/m ³]	1000	11,71
D_{ij}	[m ² /s]	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-6}$
ε_S	[-]	0,2	0,5
δ_S	[μm]	100	50
w_{i2}	[Massen-%]	96,5	23,3
$(w_{j2} - w_j^*)/(w_{j3} - w_j^*)$	[-]	0,11	0,7
w_j^*	[Massen-%]	0,035	46,7
$\dot{m}_p'' / \dot{m}_{p,0}''$	[-]	0,1	0,92
p_F	[bar]	60	10
p_P	[bar]	1	1

4.3 Maßnahmen zur Verbesserung des Stoffübergangs an der Membran

Für einen vorgegebenen Fall lässt sich das Stoff- und Wärmeaustauschverhalten durch eine Reihe von Maßnahmen verbessern. Da alle diese Maßnahmen auch Nachteile haben, wie z.B. die Erhöhung der Betriebs- und/oder Investitionskosten, Erschwerung der Montage, Erhöhung von Druckverlusten etc., ist sorgfältig abzuwägen, ob eine solche Maßnahme insgesamt gerechtfertigt ist.

Nahe liegend ist es, durch erhöhte Strömungsgeschwindigkeit entlang der Membran oder durch Erhöhung der Temperatur (Beeinflussung der Stoffwerte, insbesondere der Viskosität und des Diffusionskoeffizienten) den Stoff- und Wärmeaustausch zu erhöhen. Folgende Auflistung gibt einen Überblick über Maßnahmen zur Verbesserung des feedseitigen Stoffaustauschs an der Membran:

- Erzeugung einer *mehrphasigen Strömung*,
- Einbauten in den Membrankanal in Form von Kanten, Mischelementen oder Verdrängerkörpern, auch *Feed-Spacer* genannt,
- vibrierende Membranen erzeugen hohe Scherraten an der Membranoberfläche,
- rotierende Membranen erzeugen Schubspannungen und *Taylor-Wirbel*,
- rotierende Einrichtungen über der Membran zur Erzeugung hoher Scherraten,
- gekrümmte Strömungskanäle im Modul führen zu Dean-Wirbeln und
- ein pulsierender Feed-Strom mit wechselnden Strömungsgeschwindigkeiten führt zu Verwirbelungen.

Auf die beiden zuerst genannten Maßnahmen soll nun exemplarisch näher eingegangen werden.

4.3.1 Erzeugung von Mehrphasenströmungen

Die Vorteile von Mehrphasenströmungen im Hinblick auf den Stoffübergang wurden in einer Reihe von grundlegenden Studien untersucht. Gruber zeigte, dass in engen Kapillaren, die nur laminar durchströmt werden können, die Zuführung von Blasen eine Steigerung des Stoffübergangs bewirkt [9]. Die Erzeugung mehrphasiger Strömungsformen kann signifikant zur Verbesserung des lokalen Stoffaustauschs an der Membran führen und somit die Leistung des Verfahrens steigern. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel stellt dabei die periodische Zuführung einer Gasphase in ein von einer Flüssigkeit durchströmtes Modul dar. Insbesondere bei vertikal aufgestellten Modulen können feedseitig Gasblasen erzeugt werden und mit dem Flüssigkeitsstrom ein Mehrphasensystem bilden.

In Abhängigkeit von der erzeugten Blasengeometrie kommt es dabei zu Relativgeschwindigkeiten zwischen den Phasen, die Schubspannungen an den Phasengrenzen verursachen. Gasblasen können dabei auch enge Strömungskanäle, z.B. in Rohr- oder Kapillarmodulen, nahezu vollständig ausfüllen und zu komplexen hydrodynamischen Verhältnissen führen. Diese sind durch eine abwärts gerichtete

Filmströmung zwischen Membran und Gasblase sowie durch eine hohe Turbulenz unmittelbar unterhalb der Gasblase gekennzeichnet.

Die praktische Anwendung der Gasblasendurchströmung von Membransystemen kommt derzeit insbesondere bei verschiedenen Verfahren zur Filtration von wässrigen Medien zum Einsatz. So finden sich auf dem Markt innendurchströmte Kapillarmodule zur Ultrafiltration, die mit periodischer Lufteinblasung arbeiten, sowie in Druckrohren angeordnete von außen nach innen durchströmte Membrankissen, bei denen zur Unterstützung der Permeatrückspülung eine Luftblasenüberströmung eingesetzt wird (Kap. 5). Die erwiesene Eignung der Luftblasenüberströmung zur Verbesserung des lokalen Stoffaustauschs und der Kontrolle leistungsmindernder Effekte an der Membran hat die Entwicklung und rasante Verbreitung der Niederdruck-Membranverfahren mit getauchten Modulen erst ermöglicht. Diese in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung eingesetzten Verfahren mit Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen (Kap. 10) sind wegen der extrem geringen Überströmung durch die Feedsuspension und deren oft schwierigen Filtrierbarkeit hauptsächlich auf die Wirkung der Luftblasenüberströmung zur Aufrechterhaltung eines wirtschaftlichen Permeatflusses angewiesen.

In experimentellen Untersuchungen verschiedener Methoden zu Luftspülungen erwies sich die periodische Abfolge von länglichen, rund zulaufenden Gasblasen, die auch als *Taylor-Blasen* bezeichnet werden und Flüssigkeitsabschnitten als besonders effizient. Diese mehrphasige Strömungsform wird auch als „*Slug flow*“ (Abb. 4.12) bezeichnet und stellte sich gegenüber anderen, durch höhere oder niedrigere Gasanteile gekennzeichnete Strömungsformen, als überlegen heraus. In Bezug auf den Gasphasenanteil ε stellt sich eine Slug flow-Strömung bei $0,2 < \varepsilon < 0,9$ ein. Während bei $\varepsilon < 0,2$ feindisperse Gasblasen vorherrschen, stellt sich bei $\varepsilon > 0,9$ aufgrund der Blasenkoaleszenz ein nahezu durchgehender Gasstrom ein.

In verschiedenen Studien konnte für innendurchströmte Rohrmodule mit Durchmessern im Bereich $d = 5\text{--}15$ mm die Permeatflussleistung durch Slug flow-Strömung bis zu 320 % gesteigert werden. Bereits geringe Gasvolumenströme führten besonders dann zu erheblichen Permeatflusssteigerungen, wenn im einphasigen Fall aufgrund der geringeren Überströmungsgeschwindigkeiten der flüssigen Phase und geringer Diffusivitäten der zurückgehaltenen Komponenten eine Flusslimitierung durch Konzentrationspolarisation gegeben war [3].

Die Untersuchung der hydrodynamischen Verhältnisse bei der Slug flow-Strömung in Kapillaren ist auch Gegenstand theoretischer Überlegungen. Durch diskretisierte Strömungssimulation kann ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem auftretenden Geschwindigkeitsprofil und dem gesteigerten Permeatfluss über folgende Stoffübergangsbeziehung dargestellt werden (Gl. (4.24)). Dabei ist d der Durchmesser des Strömungskanals, d_{hyd} der äquivalente hydraulische Durchmesser und L die Länge des Strömungskanals sowie $\dot{\gamma}$ die lokale Scher-rate und D der Diffusionskoeffizient der bevorzugt zurückgehaltenen Komponente [27]:

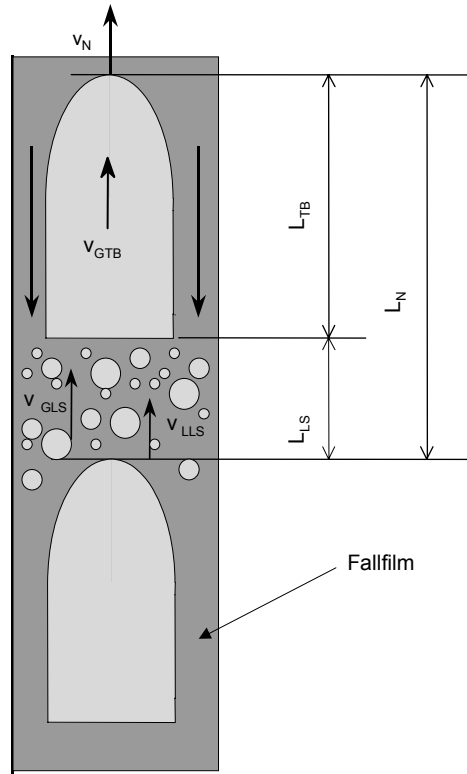


Abb. 4.12. Schematische Darstellung der Slug flow-Strömung gemäß [4]

$$k = 1,62 \cdot \left(\frac{d \dot{\gamma} D}{d_{hyd} L} \right)^{0,33} \quad (4.24)$$

Im Sinne einer integralen Betrachtung und quantitativen Beschreibung der hydraulischen Verhältnisse beim Slug flow gibt Chang und Fane [4] ein Gleichungssystem aus Stoffbilanzen und experimentell gefundenen Zusammenhängen an. Dabei werden die in Tabelle 4.9 aufgeführten Bezeichnungen verwendet.

In die Modellierung der Slug flow-Strömung gehen die Massenbilanzen für die Gas- und Flüssigkeitsphase sowie empirische Beziehungen für die Steiggeschwindigkeit der Taylor-Blase, die Geschwindigkeit im Fallfilm [2] und die Gasgeschwindigkeit im Flüssigkeitsabschnitt [7] ein.

Um eine geschlossene Lösung des resultierenden Gleichungssystems zu ermöglichen, wird für die üblicherweise kleinen Strömungsquerschnitte zwischen den Kapillaren eines Moduls die idealisierende Annahme gemacht, dass der Gasgehalt im Flüssigkeitsabschnitt gleich Null ist. Damit lassen sich die Größen v_N , v_{GTB} , v_{LLS} , v_{GLS} bei bekannten Randbedingungen (Geometrie, Luftvolumenstrom) eindeutig bestimmen.

Tabelle 4.9. Bezeichnungen zur Charakterisierung der Slug flow-Strömung

Formelzeichen und Einheit	Beschreibung
v_N [m/s]	Mittlere Geschwindigkeit
v_{GTB} [m/s]	Gasgeschwindigkeit im Bereich der Taylor-Blase
v_{GLS} [m/s]	Gasgeschwindigkeit im Flüssigkeitsabschnitt
v_{LLS} [m/s]	Geschwindigkeit des Flüssigkeitsabschnitts
L_{TB} [m]	Länge der Taylor-Blase
L_{LS} [m]	Länge des Flüssigkeitsabschnitts
L_N [m]	Länge der Slug-Einheit
τ [N/m ²]	Gemittelte Wandschubspannung

Der gemittelte Wert für die Scherrate $\dot{\gamma}$, welcher gemäß Gl. (4.24) in die Berechnung des lokalen Stoffübergangsbeiwertes eingeht, wird aus Anteilen der Strömungsformen und den durch sie hervorgerufenen Scherbeanspruchungen berechnet. Dazu wird angenommen, dass im Bereich der *Taylor-Blase* eine Filmströmung vorliegt, für die sich nach [2] die Filmdicke und gemäß [11] die Wandschubspannung τ berechnen lässt.

Unter Vernachlässigung der recht kompliziert zu erfassenden Strömungsverhältnisse in der sich ausbildenden Wirbelregion unmittelbar hinter der *Taylor-Blase* wird für den Flüssigkeitsabschnitt eine Rohrströmung mit dem nach [15] bestimmbaren Scherkrafteinfluss angenommen.

Die dargestellte Modellierung führt zu dem Ergebnis, dass einerseits eine geringfügige Begasung bereits zu einem erheblichen Anstieg der Filtrationsleistung führt, aber andererseits ein Sättigungsniveau für weiter steigende Begasungsraten erreicht wird [32]. Diese Aussage deckt sich qualitativ mit experimentell ermittelten Ergebnissen für von außen belüftete Kapillarmembranen [4].

4.3.2 Feed-Spacer in Membranmodulen

In Wickelmodulen und einigen anderen Modulen mit Flachmembranen (Kap 5) werden standardmäßig netzartige Gewebe im Feedkanal als Abstandhalter zwischen gegenüberliegenden Membranen und zur Verbesserung des Stoffübergangs eingesetzt, die allgemein als *Feed-Spacer* bezeichnet werden (Abb. 4.13). Die durch die ständigen Strömungsumlenkungen in der Spacerstruktur hervorgerufene bzw. verstärkte Durchmischung wirkt sich positiv auf die feedseitigen Stoffübergangsbedingungen aus und führt zu einer Verminderung der Konzentrationsgrenschichtdicke. Zu berücksichtigen ist allerdings der erhöhte Druckverlust im Feed-

kanal bei der Auslegung von Pumpen und Verdichtern, der auf die Strömungsumlenkung und die Reibung der Strömung mit den Spacer-Filamenten zurückzuführen ist.

Die Spacerstruktur kann durch folgende geometrische Eigenschaften charakterisiert werden:

- Netzkonfiguration (Parallelogramm oder Rhomboeder),
- Winkel zur Strömungsrichtung,
- Netzgröße (Breite und Länge einzelner Filamente),
- Dicke des Spacers h_{SP} ,
- Porosität der Netzstruktur ε .

Die Winkel zur Strömungsrichtung schwanken zwischen 0-130°, typische Abmessungen der Filamente liegen bei 2-6 mm und die Dicke des Spacers bei 0,2-2 mm. Der aus der Geometrie hervorgehende Hohlraumanteil liegt bei 40-90 %.

Unter Verwendung der volumenspezifischen Spaceroberfläche S_{VSP} lässt sich ein hydraulischer Durchmesser für spacergefüllte Strömungskanäle angeben [5]:

$$d_{hyd} = \frac{4\varepsilon}{\frac{2}{h_{SP}} + (1-\varepsilon) \cdot S_{VSP}} \quad (4.25)$$

An Gl. (4.25) wird deutlich, dass für $\varepsilon \rightarrow 1$ der Einfluss des Spacers zu vernachlässigen ist und für $h_{SP} \rightarrow \infty$ Wandeffekte praktisch nicht mehr berücksichtigt werden und die Spacer-Eigenschaften dominieren.

In Untersuchungen mit verschiedenen Membranen in Wickelmodulen konnte hinsichtlich der Beschreibung des Stoffübergangs festgestellt werden, dass die gemessenen Sherwood-Zahlen in den spacergefüllten Flachkanälen signifikant über denen in nicht-gefüllten Kanälen bei vergleichbaren Reynolds-Zahlen lagen [22].

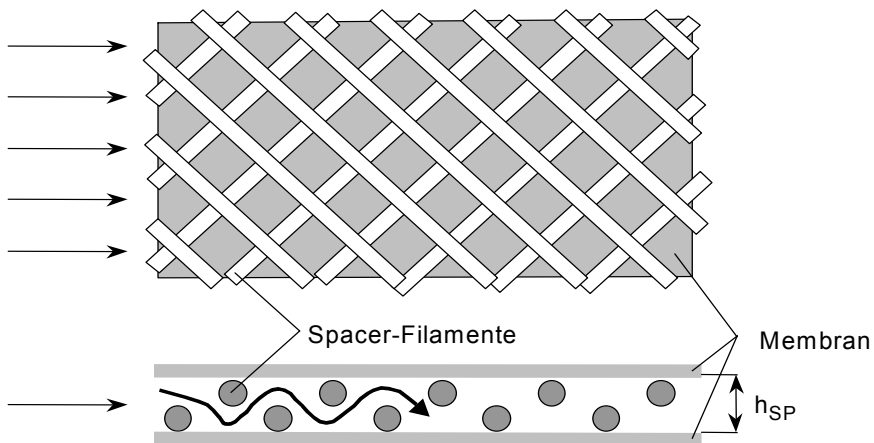


Abb. 4.13. Prinzipdarstellung eines netzartigen Feed-Spacers [18]

Unabhängig von der Art des Spacers und der Membran kann folgende charakteristische Kennzahlen-Beziehung die Zusammenhänge beschreiben:

$$\text{Sh} = 0,065 \text{ Re}^{0,875} \text{ Sc}^{0,25} \quad (4.26)$$

Im Vergleich mit Tabelle 4.1 fällt auf, dass für die turbulente Rohrströmung ein ähnlicher Exponent für den Einfluss der Reynoldszahl gefunden wird. In anderen Untersuchungen mit Ultrafiltrationsmembranen wurde ein Korrekturfaktor verwendet, der geometrische Eigenschaften des Spacers berücksichtigt [5].

Obwohl die ursprüngliche und immer noch hauptsächliche Aufgabe der Spacer in der geometrischen Definition und Stabilisierung der Strömungskanäle auf der Feed und Permeatseite von Membranmodulen ist, stellt die Verwendung von Feed-Spacern die wichtigste Maßnahme zur Verbesserung des feedseitigen Stoffübergangs dar.

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

A	[m ²]	Fläche
A	[m/(s bar)]	Membrankonstante, Permeabilität
b	[bar/Gew.-% NaCl]	osmotischer Koeffizient
B^*	[kg/(m ² s)]	Membrankonstante, Salzfluss
d	[m]	Durchmesser
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
H, h	[m]	Höhe
k	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
L	[m]	Länge
$\dot{m}''$	[kg/(m ² s)]	flächenspezifischer Massenstrom (Fluss)
M	[kg/kmol]	Molmasse
p	[bar]	Druck
Q	[kg/(m ² s bar)]	integrale Permeabilität
R	[J/(kg K)]	spezielle Gaskonstante
R, r	[m]	Radius
S	[-]	Selektivität (PV)
$S_{(V)}$	[m ² /m ³]	volumenspezifische Oberfläche
T	[K]	Temperatur
U	[m]	Umfang
v	[m/s]	Geschwindigkeit
w	[-]	Massenanteil
x	[-]	Stoffmengenanteil im Feed
y	[-]	Stoffmengenanteil im Permeat
y, z	[m]	Ortskoordinate

$\dot{\gamma}$	[1/s]	Scherrate
Δ	[-]	Differenz
δ	[m]	Dicke
ε	[-]	Porosität
π	[bar]	osmotischer Druck
η	[Pa s]	dynamische Viskosität
ρ	[kg/m ³]	Massendichte
τ	[N/m ²]	Schubspannung
τ	[-]	Tortuosität (Umwegfaktor)

Indizes

a	Membranaußenseite
ax	axial
D	diffusiv
F	Feed
GS	Grenzschicht
hyd	hydraulisch
i, j, k	Komponente i, j, k
i	Membraninnenseite
K	konvektiv
M	Membran
P	Permeat
PV	Pervaporation
Q	Querschnitt
ST	Stützschiicht
0	Standard-, Referenzzustand
α	Eintritt

Kennzahlen

Gr	Graetz
Nu	Nusselt
Pe	Peclet
Pr	Prandtl
Re	Reynolds
Sc	Schmidt
Sh	Sherwood

Literatur

1. Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN (1960) Transport Phenomena. John Wiley & Sons, New York
2. Brotz W (1954) Über die Vorausberechnung der Absorptionsgeschwindigkeit von Gasen in strömenden Flüssigkeiten. Chem Eng Technol 26: 470
3. Cabbasud C, Labrorie S, Durand-Bourlier L, Laine J M (2001) Air sparging in ultrafiltration hollow fibers: relationship between flux enhancement, cake characteristics and hydrodynamic parameters. J Membr Sc 181: 57-69
4. Chang S, Fane AG (2000) Filtration of biomass with axial inter-fiber upward slug flow: performance and mechanisms. J Membrane Sc 180: 57-68
5. Da Costa AR, Fane AG, Wiley DE (1994) Spacer characterization and pressure drop modelling in spacer-filled channels for ultrafiltration. J Membr Sc 87: 79-98
6. Dytnerski YI (1984) Concentration Polarization in Membrane Separations. Department of Chemical Engineering, Mendeleev Institute of Chemical Technology, 9 Muskaya sg., Moscow A- 47
7. Fernandez RC, Semiat R, Dukler AE (1983) Hydrodynamic model for gas-liquid slug flow in vertical tubes, AIChE J 29 (6): 981-989
8. Fuller EN, Shettler PD, Giddings JC (1966) Ind Eng Chem 58: 18
9. Gruber R (2001) Radial Mass Transfer Enhancement in Bubble-Train Flow. Dissertation, RWTH Aachen
10. Isaacson MS, Sonin AA (1976) Sherwood Number and Friction Factor Correlations for Electrodialysis Systems with Application to Process Optimization. Ind Eng Chem Process Des Develop 15 (2)
11. Kay JM, Nedderman RM (1985) Fluid Mechanics and Transfer Processes: Chapter 19 Two phase flow. Cambridge University Press
12. Kimura S, Sourirajan S (1968) Concentration Polarization Effects in Reverse Osmosis Using Porous Cellulose Acetate Membranes. Ind Eng Chem Process Des Develop 7 (1): 42
13. Klatt S (1993) Zum Einsatz der Pervaporation im Umfeld der chemischen Industrie. Dissertation, RWTH Aachen
14. Klinkhammer B, Melin T (2000) Inorganic Membrane Module Design: Modelling of Fluid Dynamics. Proceedings of ICIM-6, Montpellier
15. Kortenbusch M (1990) Zum Stofftransport bei der deckschichtbildenden Querstromfiltration kolloidaler Suspensionen. Dissertation, RWTH Aachen
16. Levenspiel O (1999) Chemical Reaction Engineering, 3 Auflage
17. Linton WH, Sherwood TK (1950) Chem Eng Progr 46: 258
18. Mulder M (1998) Basic Principles of Membrane Technology, 2nd edn Dordrechts
19. Psahme R, Aptel P, Aurelle Y, Mora YC, Bersillion JL (1988) Pervaporation: Importance of Concentration Polarization in the Extraction of Trace Organics from Water. J Membr Sc 36: 373
20. Rautenbach R, Albrecht R (1980) Separation of Organic Binary Mixtures by Pervaporation. J Membr Sci 7:203-223
21. Schlichting H (1982) Grenzschicht-Theorie. 8. Auflage, Friedrich Riegels, Karlsruhe
22. Schock G, Miguel A (1987) Mass Transfer and Pressure Loss in Spiral Wound Modules. Desalination 64: 339-352
23. Sherwood TK, Pigford RL, Wilke CR (1975) Mass Transfer. McGraw-Hill Chemical Engineering Series

24. Sieder EN, Tate GE (1936) Heat Transfer and Pressure Drop of Liquids in Tubes. *Ind Eng Chem* 28: 1429
25. Sommer S, Klinkhammer B, Melin T (2002) Integrated System Design for Dewatering of Solvents with Microporous Silica Membranes. *Desalination* 149:15–21
26. Struck A (1998) Untersuchung und Optimierung von Hohlfasermodulen für die Stickstoffanreicherung durch Gaspermeation. Dissertation, RWTH Aachen
27. Taha T, Cui Z F (2001) CFD modelling of gas-sparged ultrafiltration in tubular membranes. *J Membr Sc* 210: 13-27
28. Welsch K (1992) Gaspermeation - Membranwerkstoffe, Stofftransport und Anwendungsbeispiele. Dissertation, RWTH Aachen
29. Wilcox DC (1993) Turbulence Modeling for CFD. DCW Industries Inc. La Canada, California
30. Wilke C R, Chang P (1955) *AIChE J* 1: 264
31. Winograd A, Solan M, Tureau (1975) Mass Transfer in Narrow Channels in the Presence of Turbulence Promoters. *Desalination* 13: 171
32. Wintgens T (2005) Modellierung von Membranbioreaktoren für die Abwasserbehandlung unter Berücksichtigung endokrin wirksamer Substanzen. Dissertation, RWTH Aachen
33. VDI-Wärmeatlas (2000) 8. Auflage, Abschnitt G, VDI-Verlag, Düsseldorf

5 Modulkonstruktionen

5.1 Einleitung

Bevor Membranen in technischen Prozessen nutzbar gemacht werden können, müssen sie in eine praktisch handhabbare, anwendungsspezifische Anordnung eingesetzt werden. Die dabei entstehenden Membrankonfigurationen werden als Membran-Module bezeichnet und bilden das Kernstück jeder Membrananlage. Das Prinzip ist in Abb. 5.1 dargestellt. In einem Modul wird ein Zulaufstrom (Feed) in einen Konzentratstrom (Retentat) und einen Filtratstrom (Permeat) aufgeteilt. Die Triebkraft des Prozesses kann je nach Verfahren und Anwendung auf unterschiedliche Weise aufgebracht werden, also durch Aufprägen einer transmembranen Differenz des Drucks (Porenmembran) oder des chemischen Potentials (Lösungs-Diffusions-Membran) [39].

Die meisten Module sind vom Prinzip her als *3-End-Module* konzipiert, d.h. für einen Eingangsstrom und zwei Ausgangsströme.

Betriebstechnisch kann es vorteilhaft sein, während des Filtrationsprozesses den Konzentrat-Ausgang des Moduls zeitweise zu verschließen, wobei das Modul

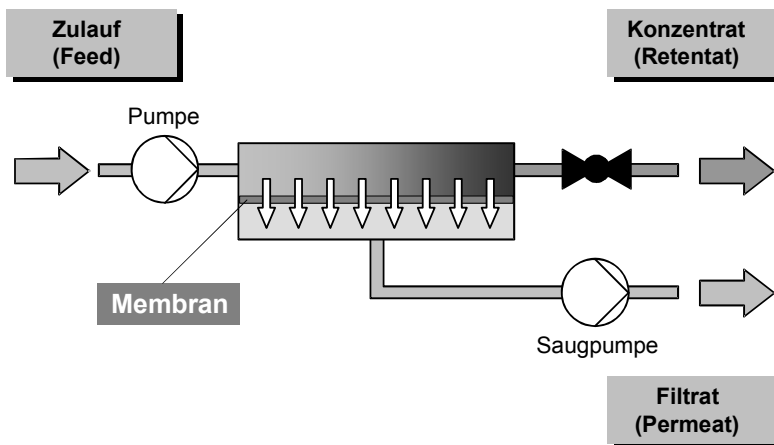


Abb. 5.1. Prinzipieller Aufbau eines Membranmoduls

in diesem Fall – ähnlich einem Kaffeefilter – als *2-End-Modul* betrieben wird (Dead-End-Betrieb). Andererseits kann es auch von Vorteil sein, auf der Permeatseite mit einer definierten Überströmung (Sweep) zu arbeiten, wie es beispielsweise bei Membrankontaktoren der Fall ist. Hier spricht man von so genannten 4-End-Modulen.

5.2 Strömungsführung im Modul

In technischen Modulen sind theoretisch fünf verschiedene Arten der Strömungsführung möglich (Abb. 5.2): Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom sind mit den klassischen Strömungsführungen, wie sie in Wärmetauschern vorliegen, identisch. Unter freiem Permeatfluss versteht man eine Strömungsführung, bei der das Permeat orthogonal zur Membran abgezogen wird. Das bedeutet, parallel zur Membran tritt keine Vermischung und kein Druckgradient auf. Unter vollständiger Vermischung schließlich wird eine Strömungsführung verstanden, die überall im Permeat- und Feedraum den gleichen Zustand (Konzentration, Druck, Temperatur) aufweist. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass in der Literatur häufig von Kreuzstrom gesprochen wird, wenn freier Permeatabfluss gemeint ist [26].

Bei einigen Modultypen gibt die Bauform die Strömungsführung vor. So tritt z.B. im Wickelmodul stets Kreuzstrom und im DT-Kissenmodul alternierend Gleich- und Gegenstrom auf. Bei anderen Typen ist die Strömungsform frei wählbar. So sind z.B. Kapillar- und Hohlfasermodule wahlweise im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom zu betreiben.

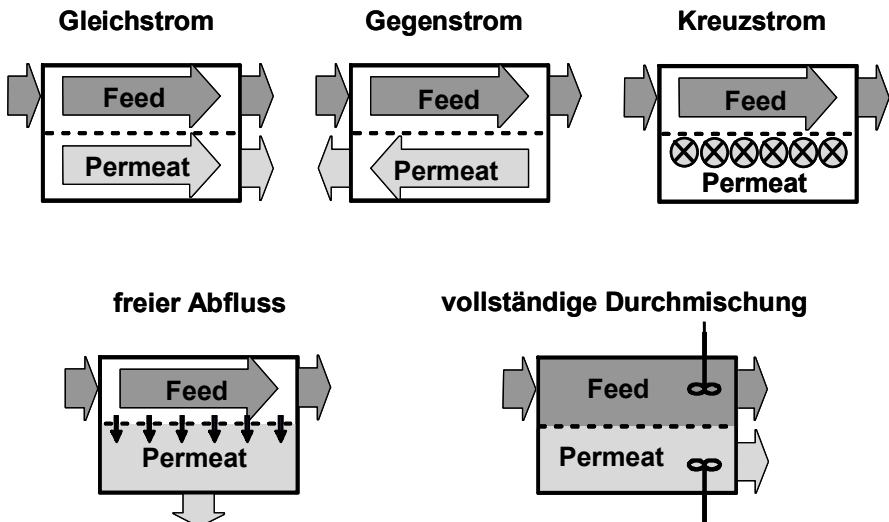


Abb. 5.2. Strömungsführung in Membranmodulen

Die in Abb. 5.2 definierten Strömungsführungen sind selbstverständlich nur idealisierte Grenzfälle. In der Praxis treten Mischformen auf, und zwar aufgrund der von Idealvorstellungen abweichenden Geometrie des realen Moduls. Gegenstrom ist beim Wärmeaustauscher anderen Strömungsformen prinzipiell überlegen. Weil im Membranmodul aber Konzentrationen *und* Druck die Triebkraft bestimmen, ist hier der Gegenstrom nicht zwangsläufig am besten.

Ohnehin kann die Strömungsführung im Modul nur dann Einfluss auf das Trennergebnis haben, wenn folgende Gegebenheiten *zusammen* vorliegen:

- wesentliche Konzentrationsänderungen im Feedraum,
- vernachlässigbarer Einfluss der porösen Stützschrift, d.h. Konzentrationen und Druck im Permeatströmungskanal haben einen merklichen Einfluss auf die Rückseite der aktiven Membranschicht.

Bei der Umkehrosmose und Nanofiltration bildet die poröse Stützschrift eine wirkungsvolle Diffusionsbarriere (s. Kap. 4). Bei der Pervaporation ist das feedseitige axiale Konzentrationsprofil klein, weil der transmembrane Fluss im Verhältnis zur Überströmgeschwindigkeit klein ist. In jedem dieser Fälle wird daher die Strömungsführung im Modul allein durch die Forderung nach Minimierung der Strömungsdruckverluste und durch fertigungstechnische Gesichtspunkte bestimmt. Aufgrund der vernachlässigbaren Gefahr der feedseitigen Konzentrationspolarisation sind bei der Gas- und der Dampfpermeation Fälle denkbar, in denen eine geringe feedseitige Überströmung (Vorteil: geringer Druckverlust) und damit auch bei moderaten Flüssen eine große Konzentrationsänderung zwischen Moduleintritt und Modulaustritt vorliegt. Zudem kann hier die poröse Stützschrift ihre Rolle als Diffusionsbarriere verlieren.

Damit reduziert sich eine Diskussion der Strömungsführung auf die

- Gaspermeation und
- Dampfpermeation.

Zwei Grenzfälle sollen zur Veranschaulichung diskutiert werden:

1. Permeatseitig existiert ein nennenswertes Druckprofil aber nur ein vernachlässigbares Konzentrationsprofil, feedseitig existiert ein Konzentrationsprofil, aber kein Druckprofil (Abb. 5.3, linke Seite).
2. Permeatseitig existiert kein Druckprofil, aber ein nennenswertes Konzentrationsprofil, welches tendenziell dem Konzentrationsprofil der Feedseite folgt, feedseitig existiert kein Druckprofil (Abb. 5.3, rechte Seite).

Im Fall 1 nehmen bei Gegenstrom das Konzentrationsverhältnis der bevorzugt permeierenden Komponente und das Druckverhältnis p_F/p_P bzw. p_i/p_P gleichzeitig zum Modulende hin ab, während diese beiden für die Triebkraft relevanten Größen bei Gleichstrom gegenläufige Tendenz aufweisen. Hier kann demnach der Gleichstrom dem Gegenstrom überlegen sein.

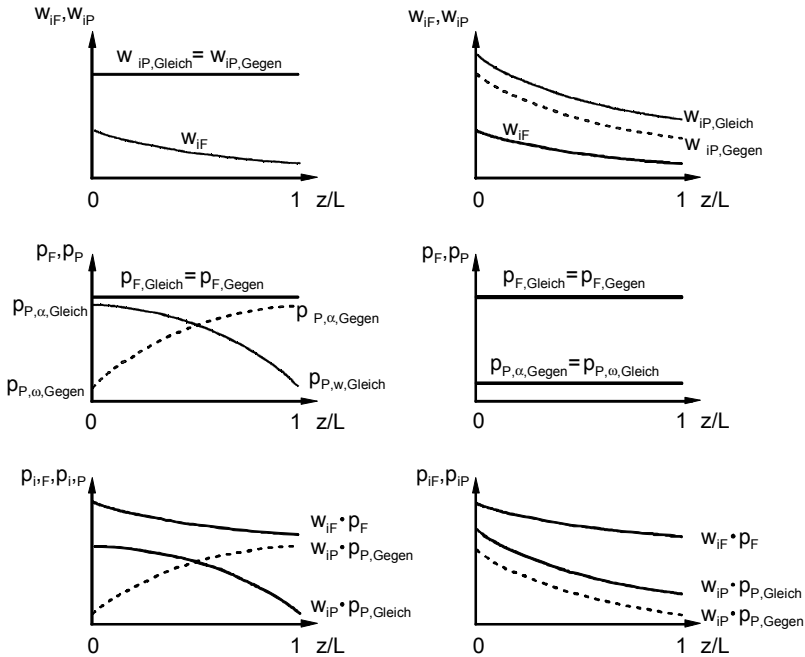
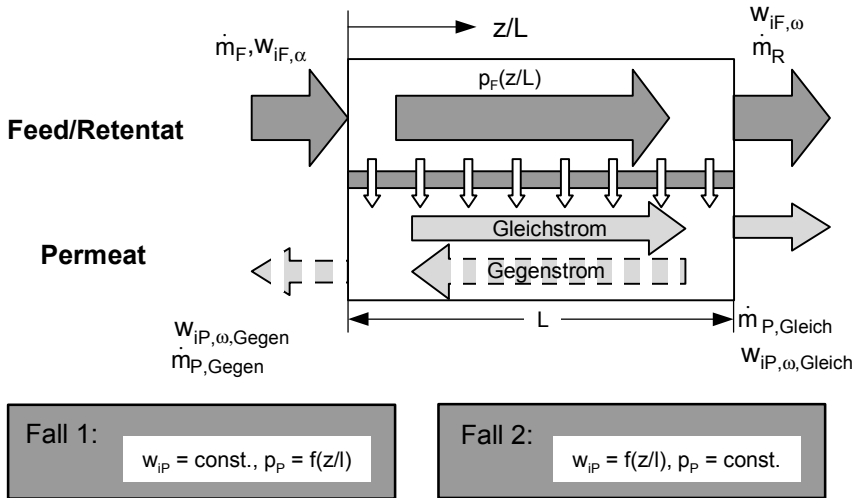


Abb. 5.3. Konzentrations- und Druckprofile im Modul bei verschiedenen Strömungsführungen

Im Fall 2 ist allein das lokale Konzentrationsverhältnis „Feedraum/ Permeatraum“ entscheidend. Wie qualitativ leicht nachvollziehbar, ist dies bei Gegenstrom im gesamten Modul stets günstiger als bei Gleichstrom. Hier ist demnach Gegen-

strom dem Gleichstrom überlegen. In der Praxis ist aber auch bei der Gas- und Dampfpermeation der Einfluss der Strömungsführung auf die Modulleistung nur gering.¹

Sorgfältig zu unterscheiden von der Strömungsführung im Einzelmodul ist *die Strömungsführung in der gesamten Anlage*. Hier muss beispielsweise bei UF-Waschprozessen oder generell bei Kaskadenschaltungen von Modulen das Gegenstromprinzip selbstverständlich soweit möglich realisiert werden!

5.3 Anforderungen an Modulkonstruktionen

Aus technischer und wirtschaftlicher Sicht ist eine hohe Packungsdichte im Modul vorteilhaft. Jedes Membranverfahren stellt jedoch eigene Anforderungen an die Modulkonstruktion. Feststoffe, die bei der Ultra- und Mikrofiltration zurückgehalten werden sollen, müssen auch wieder aus dem Modul ausgetragen werden. Daraus resultiert die Forderung nach guter Modulspülbarkeit bzw. geringer Verblockungsneigung, die jedoch nur schwer mit hoher Packungsdichte zu vereinbaren ist.

Im Bereich der Umkehrosmose, Pervaporation und Gaspermeation spielen hingegen Polarisierungseffekte der Konzentration und Temperatur (PV) eine entscheidende Rolle, da sie den Permeatfluss drastisch absenken können. Durch Umlenkungen hervorgerufene Turbulenzen können zwar diese Polarisierungseffekte reduzieren, erhöhen jedoch den Druckverlust, der besonders bei Gasen und Dämpfen einen wesentlichen Transportwiderstand darstellt. Auch die Strömungsführung von Feed und Permeat zu einander (Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom) hat einen Einfluss auf das Trennergebnis (s. Kap. 6.2). Für viele Anwendungen muss daher bei der Modulauswahl ein Kompromiss gefunden werden, der den oftmals widersprüchlichen Anforderungen gerecht wird.

Bei der Modulentwicklung müssen folgende Anforderungen berücksichtigt werden:

- gleichmäßige Überströmung der Membran (keine Totwasserzonen)
- mechanische, chemische und thermische Stabilität
- große Packungsdichte
- hohe Feststoffbeladbarkeit
- kostengünstige Fertigung
- gute Reinigungsmöglichkeit
- kostengünstiger Membranwechsel
- geringe Druckverluste
- geringe Polarisierungseffekte

¹ Dieser quantitativ geringe Einfluss gewinnt aber an Bedeutung wenn beispielsweise aus Luft Stickstoff hoher Reinheit produziert werden soll. Hier sollten die Module im Gegenstrom arbeiten

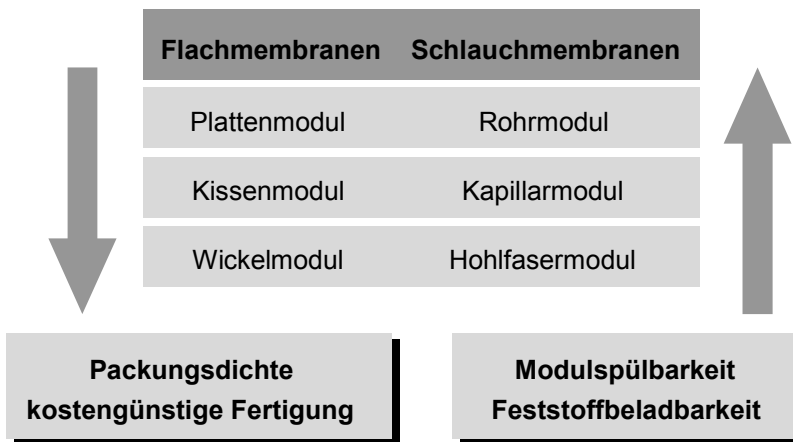


Abb. 5.4. Modulbauformen

Die Konstruktion von Modulen muss sich an diesen Anforderungen orientieren. Da je nach Einsatzzweck der eine oder andere Gesichtspunkt im Vordergrund steht, sind auf dem Markt eine Reihe von unterschiedlich konzipierten Modultypen erhältlich. Sieht man von konstruktiven Einzelheiten ab, lassen sich die Module auf zwei Bauklassen und sechs Bauarten zurückführen (Abb. 5.4).

Je nach Randbedingungen dominieren unterschiedliche Modulbauformen. Meist werden die Module in einem Gehäuse integriert, das bei den druckgetriebenen Prozessen und der Gaspermeation häufig als Druckrohr gestaltet wird. Vielfältige Variationen der Modulgeometrie finden sich im Bereich der Wasseraufbereitung mit Membranen. Auf diese wird auch im Folgenden verstärkt eingegangen.

Bei der Ultra- und Mikrofiltration für die Trinkwasseraufbereitung und kommunale Abwasserbehandlung werden seit einigen Jahren immer häufiger getauchte Membransysteme eingesetzt. Dabei werden die Membranen unter Verzicht auf ein Gehäuse direkt in Rohwasserbehälter abgetaucht. Es wird mit geringer transmembraner Druckdifferenz gearbeitet, die über einen permeatseitigen Unterdruck erzeugt wird. Im Folgenden werden zunächst die Modulsysteme im Druckgehäuse vorgestellt, gegliedert nach Schlauchmembranen und Flachmembranen. Anschließend werden in einem separaten Abschnitt die getauchten Membransysteme diskutiert.

5.4 Module mit Schlauchmembranen

Bei den Modulen mit *Schlauchmembranen* wird zwischen Rohrmodul, Kapillarmodul und Hohlfasermodul unterschieden.

5.4.1 Rohrmodul

Bei diesem Modultyp liegt die Membran in Schlauchform auf der Innenseite druckfester Rohre, die Durchmesser zwischen 5 und 25 mm aufweisen (Abb. 5.5) [17]. Das Rohwasser (Feed) wird durch das Innere der Rohre gepumpt, das Permeat durchdringt die Membran und wird im Außenraum abgezogen.

Aufgrund des großen Strömungsquerschnittes hat das Rohrmodul die geringste Verblockungsneigung. Zudem stören keinerlei Einbauten die Strömung im Feedkanal. Dies ist insbesondere bei feststoffhaltigen Gemischen von Bedeutung, wo feedseitige Einbauten häufig der Ausgangspunkt von Verblockungen sind. Nachteilig beim Rohrmodul ist jedoch die mit dem großen Strömungsquerschnitt verbundene geringe Packungsdichte ($< 200 \text{ m}^2$ Membranfläche pro m^3 umbautem Raum), sowie die daraus resultierenden hohen Modulkosten. Zur Kostensenkung ordnen viele Hersteller mehrere Membranrohre in einem Mantelrohr an.

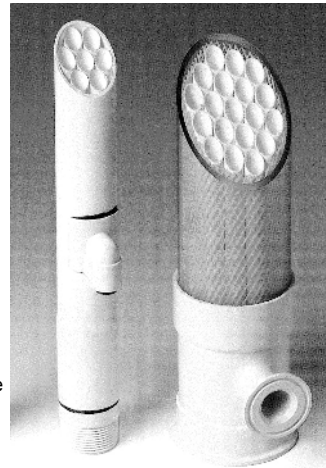
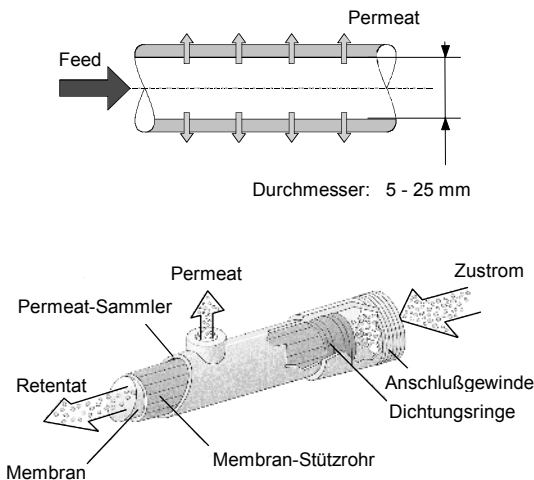


Abb. 5.5. Prinzip des Rohrmoduls

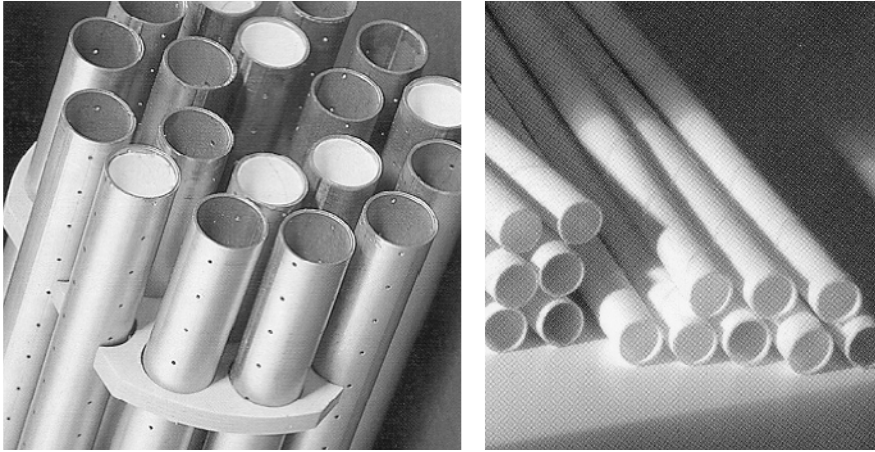


Abb. 5.6. Permeatseitige Abstützung von Rohrmodulen [32] links, [5] rechts

Aufgrund der guten Modulspülbarkeit hat sich das Rohrmodul bei der Aufbereitung von Abwässern mit hohem Feststoffgehalt bzw. Foulingpotenzial - wie beispielsweise bei der Aufbereitung biologischer Abwässer - etabliert.

Die Montage und Abdichtung der einzelnen Rohre im Modul kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Sie ist abhängig von der mechanischen Stabilität der Rohre. Rohre mit größerem Querschnitt werden in der Regel über einzelne Stützrohre stabilisiert und separat abgedichtet (Abb. 5.6). Dies hat den Vorteil eines einfachen Membranwechsels.

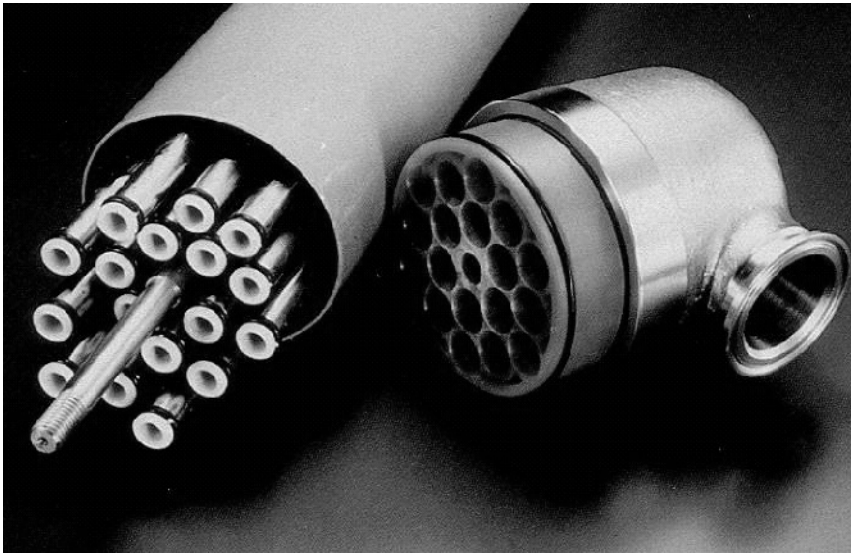


Abb. 5.7. Einlauf und Umlenkung in einem Rohrmodul



Abb. 5.8. Übergangsbereich Rohrmodul – Kapillarmodul [32]

Der Druckverlust im Rohrmodul ist aufgrund der großen Strömungsquerschnitte gering. Die niedrige Packungsdichte führt jedoch zu der Notwendigkeit, mehrere Rohrmodule in Reihe zu schalten. Anlagentechnisch ist dies mit einer häufigen Umlenkung der Feedströmung verbunden (Abb. 5.7) [27]. Diese Umlenkungen sowie die Querschnittssprünge in den Ein- und Ausläufen der Module tragen mehr zum Druckverlust bei als die einzelnen Membranrohre selbst und bedeuten daher eine deutliche Erhöhung des Energiebedarfs.

Mit geringer werdendem Durchmesser der Rohre nimmt deren mechanische Festigkeit zu. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Rohre zu Bündeln zusammenzufassen, wobei eine gegenseitige Abstützung der Rohre erfolgt.

Abb. 5.8 zeigt einen derartigen Modul, der vom Rohrdurchmesser her bereits im Übergangsbereich zum Kapillarmodul anzusiedeln ist [32]. Die Abdichtung erfolgt in diesem Fall über eine Einharzung des Rohrbündels im Druckrohr. Bei einem Membranwechsel muss hier allerdings der gesamte Modul getauscht werden.

Eine besondere Art des Rohrmoduls wurde für den Bereich der Pervaporation entwickelt (Abb. 5.9) [33]. Da hier die zur Verdampfung des Permeates erforderliche Energiezufuhr von zentraler Bedeutung ist, wurde eine Kombination aus Membranmodul und Rohrbündelwärmetauscher entwickelt, die einen nahezu isothermen Betrieb gestattet. Bei diesem Modul sind keramische Rohrmembranen innerhalb der Rohre eines Rohrbündelwärmetauschers platziert.

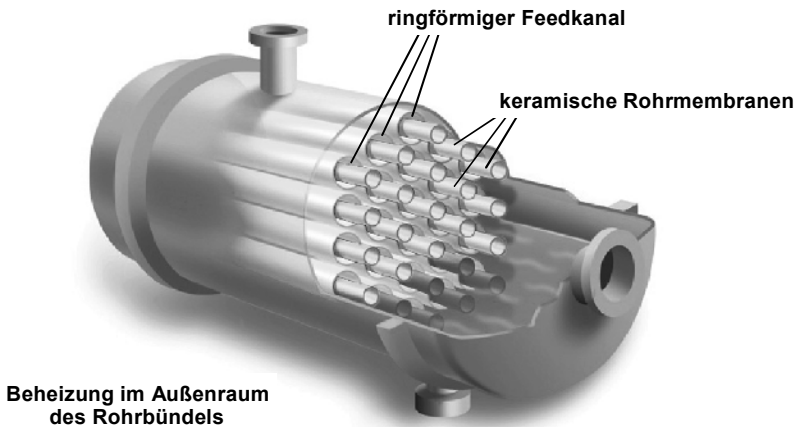


Abb. 5.9. Isothermes PV-Modul (Pervap SMS) der Fa. Sulzer Chemtech GmbH für keramische Silica Rohrmembranen

Dadurch entsteht ein ringförmiger Feedkanal, auf dessen Außenseite die Energiezufuhr erfolgt. Dieser Modul ist ein typisches Beispiel für die Anpassung der Modulgeometrie an die Erfordernisse des jeweiligen Trennprozesses. Module mit keramischen Membranen werden üblicherweise mit einem Edelstahlgehäuse gebaut. Die rohrförmigen Membranelemente werden einzeln in das Gehäuse eingesetzt. Mittels Polymer- oder Graphitdichtungen werden Feed- und Permeatraum voneinander getrennt. Dies bedeutet hohen Montageaufwand und bei der Verwendung von Polymerdichtungen deutliche Einschränkungen in der Temperatur- und Medienbeständigkeit des Moduls gegenüber der keramischen Membran.

Das Zeolithmembranmodul der Fa. Mitsui (Abb. 5.10) ist ebenfalls für die Pervaporation entwickelt worden. Umlenkungen erzwingen eine mäanderförmige, senkrecht zur Membran verlaufende, hochturbulente Strömung (links). Die Membranen werden in einem Edelstahlgehäuse mit offenen Permeatkanälen montiert (rechts). Schrumpfschläuche dichten die Permeatkanäle gegenüber der Feedströmung ab. Der Betrieb der Module, hier sechs Stück, erfolgt unter einer Vakuumglocke.

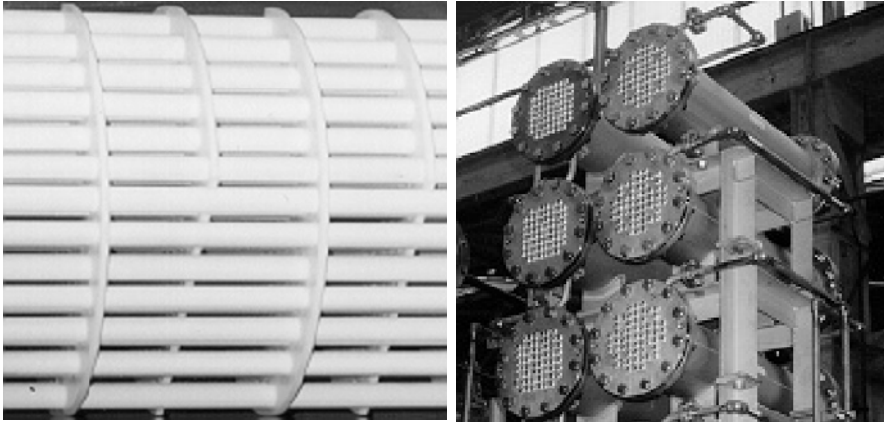


Abb. 5.10. Zeolithmembranmodul mit Umlenkungen (links), eingebaut in einen permeatseitig offenen Edelstahlmodul (rechts) der Fa. Mitsui [20]

Fast ohne Dichtungen kommen die in der Entwicklung befindlichen vollkeramische Module aus, wie die des Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V. (Abb. 5.11 links) [14]. Die Trägerrohre und das keramische Gehäuse werden über einen keramischen Fügeprozess zu einem monolithischen Körper verbunden. Anschließend kann die gesamte Filterfläche im Modul in einem Schritt beschichtet werden.

Die nächste Stufe der Entwicklung ist die Verwendung kapillarförmiger Träger mit größeren erzielbaren Membranflächen und Packungsdichten (Abb. 5.11 rechts).

Die Vor- und Nachteile sowie die Einsatzgebiete von Rohrmodulen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

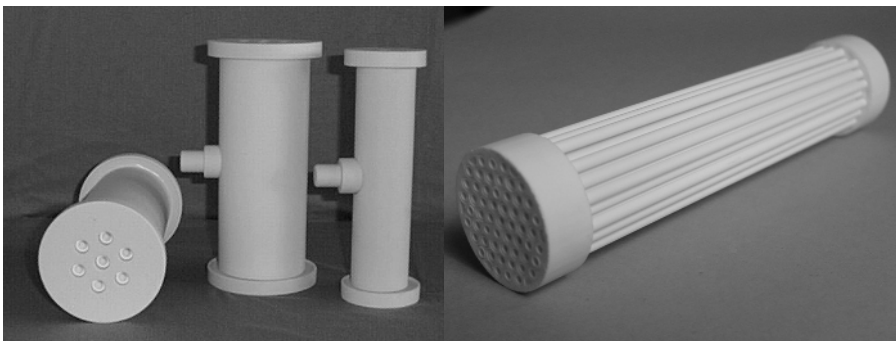


Abb. 5.11. Vollkeramische Module des HITK[14] mit 1 bzw. 7 Einkanalrohren, $d_A/d_i = 10 \text{ mm}/7 \text{ mm}$ und einer Länge von 200 mm (links), Vollkeramisches Bündel von 55 keramischen Kapillaren mit $d_A/d_i = 2,9 \text{ mm}/1,9 \text{ mm}$ und einer Länge von 150 mm (rechts) [14]

Tabelle 5.1. Merkmale von Rohrmodulen

Kennzeichen	• $d = 5 - 25 \text{ mm}$ • innen durchströmt • Stützrohr
Vorteile	• turbulente Strömung • unempfindlich gegen Verstopfung • Reinigungsmöglichkeit • geringer Druckverlust (im Modul)
Nachteile	• geringe Packungsdichte ($< 200 \text{ m}^2/\text{m}^3$) • großer Feedvolumenstrom pro Membranfläche • aufwendige Umlenkungen (Druckverlust)
Einsatzgebiete	• MF, UF, 1.Stufe RO, PV

5.4.2 Hohlfaser-/ Kapillarmodul

*Kapillarmodule*² haben deutlich kleinere Durchmesser als Rohrmodule und daher eine höhere Packungsdichte, jedoch wegen der meist laminaren Strömung ein weniger gutes Stoffaustauschverhalten. Gleichzeitig steigt die Verblockungsneigung im Modul. Kapillarmodule liegen in einem Durchmesserbereich von 0,5 - 5 mm.

*Hohlfasermodule*² besitzen noch wesentlich geringere Durchmesser (Außendurchmesser 80 bis 500 μm). Sie werden im Bereich der Gaspermeation und Dialyse verwendet. Bei der Umkehrosmose konnten sie sich aufgrund der hohen Druckverluste im Lumen sowie der Verblockungsanfälligkeit nicht durchsetzen.

Im Gegensatz zu Rohrmembranen weisen Kapillarmembranen eine wesentlich höhere Formstabilität bei äußerem Überdruck auf. Auf eine Abstützung der Kapillaren kann daher verzichtet werden. Es ergibt sich neben der Möglichkeit, die Membranen von innen nach außen zu betreiben, auch die Option der Feedanströmung im Außenraum (Abb. 5.12) [17]. Dies hat bei weniger dicht gepackten Systemen den Vorteil einer deutlichen Reduzierung der Verblockungsneigung (s. auch außen angeströmtes Kapillarmodul für getauchte Systeme in Kap. 5.6).

Die Kapillaren werden im Modul parallel angeordnet und an beiden Seiten zur Abdichtung in Harz eingebettet (Abb. 5.12, Abb. 5.13). Die überwiegende Zahl der Kapillarmodule zur Wasseraufbereitung ist feedseitig innen angeströmt. Das entstehende Permeat wird aus dem Außenraum des Membranbündels über einen Auslass im Druckrohr oder über ein zentral angeordnetes Sammelrohr abgeführt.

² In der Literatur zur Ultra- und Mikrofiltration werden die Begriffe Kapillar- und Hohlfasermodule meist austauschbar verwendet. Wir folgen dieser Sprachregelung.

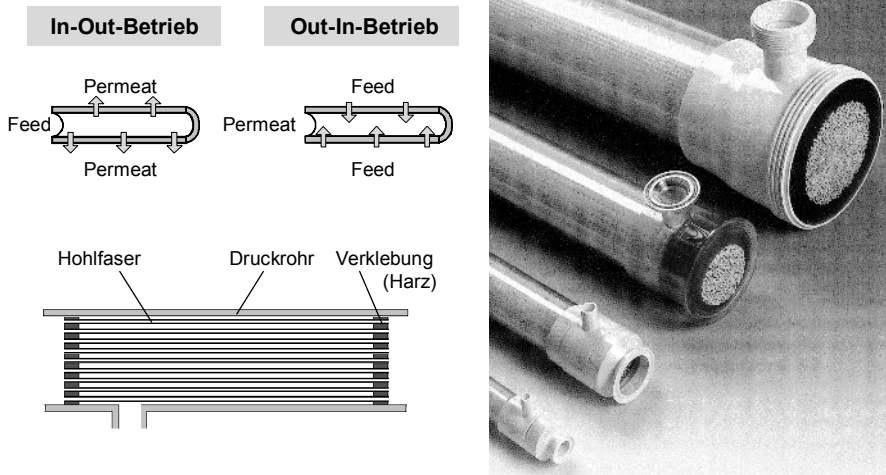


Abb. 5.12. Prinzip von Kapillar- und Hohlfasermembranmodulen

Kapillar- bzw. Hohlfasermembranmodule werden überall dort eingesetzt, wo große Membranflächen benötigt werden und eine dichte Packung der Module aufgrund eines geringen Verblockungspotenzials des Feedgemisches zulässig ist. Diese Voraussetzungen sind bei der Gaspermeation oder der Ultrafiltration zur Trinkwasseraufbereitung erfüllt. Große Bedeutung beim Einsatz von Kapillar- oder Hohlfasermembranmodulen hat die Vermeidung einer schleichenden Verblockung der Module, die häufig erst nach einigen Monaten Betriebszeit festgestellt wird [12].

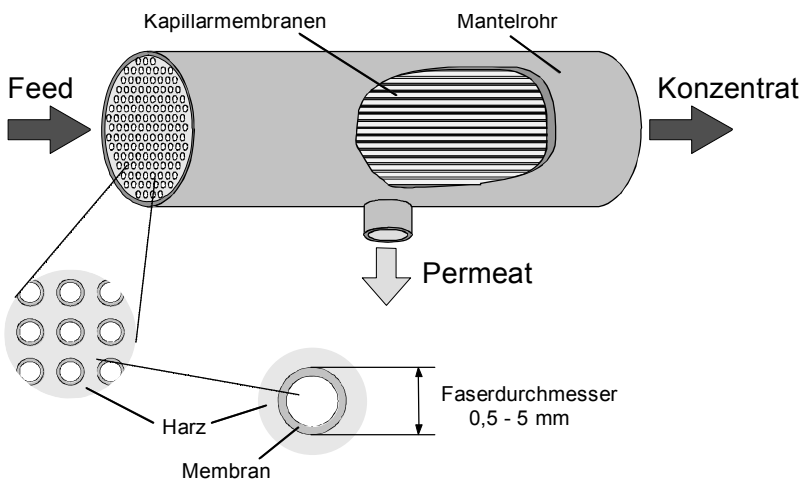


Abb. 5.13. Betriebsweise von Kapillar- und Hohlfasermembranmodulen [22]

Oft ist es günstiger, von vornherein einen spezifisch teureren Modul mit geringerer Verblockungsneigung einzusetzen.

Bei der Realisierung großtechnischer Anlagen zur Wasseraufbereitung wird zur Optimierung des Anlagenbaus häufig mit bis zu 6 m langen Druckrohren gearbeitet, in die mehrere mit Hohlfasern bestückte Elemente von in der Regel 1 m Länge in Reihe geschaltet werden. Dieses Konzept wurde von großtechnischen Umkehrosmoseanlagen mit Wickelmodulen übernommen.

Bei der Ultra- und Mikrofiltration ist jedoch der Feststoffgehalt im Feed zu beachten. Insbesondere wenn die Hohlfasern (Kapillarmembranen) mit dem Rohwasser innenseitig beaufschlagt werden, entsteht das Problem, dass die in den mittleren Membranelementen abgetrennten Feststoffe durch die Faserinnenräume nach außen transportiert werden müssen. Dies führt zu einer Erhöhung der Verblockungsgefahr insbesondere in den äußeren Modulelementen eines Druckrohres. Zur Vermeidung dieses Effektes implementieren einige Modulhersteller feedseitige Drainagekanäle größeren Durchmessers parallel zu den Membrankapillaren (XIGA-Konzept von X-Flow / NORIT ; Abb. 5.14) [28]. Derartige Module können jedoch nur noch effektiv von der Permeatseite her gespült werden, da eine gleichmäßige feedseitige Überströmung aufgrund der parallel angeordneten, unterschiedlich großen Strömungskanäle nicht mehr gegeben ist.

Eine Weiterentwicklung der Hohlfasermembran stellt die Multibore® UF-Membran [16] aus modifiziertem Polyethersulfon dar (Abb. 5.15 links). Hier werden innerhalb einer Faser sieben innen beschichtete Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,9 mm angeordnet. Dieses Design soll eine Erhöhung der Bruchfestigkeit durch die schaumartige Stützstruktur ermöglichen, die sich zwischen den einzelnen Kapillaren befindet.

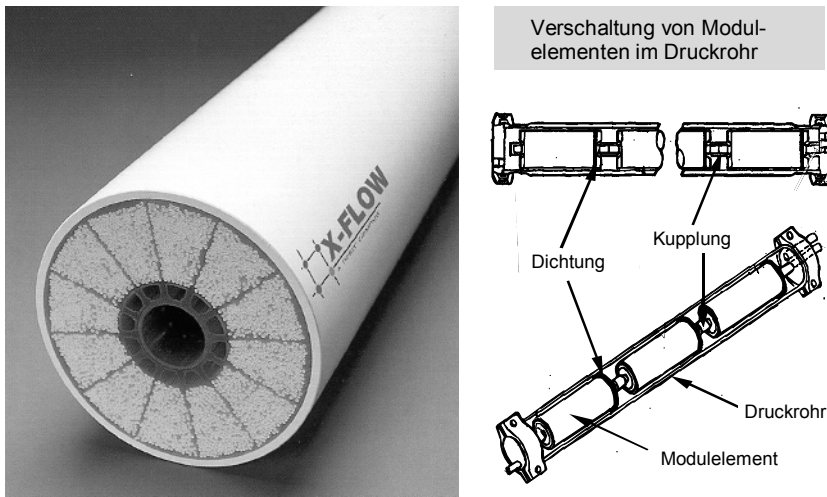


Abb. 5.14. Verschaltung von Kapillarmodulen im Druckrohr

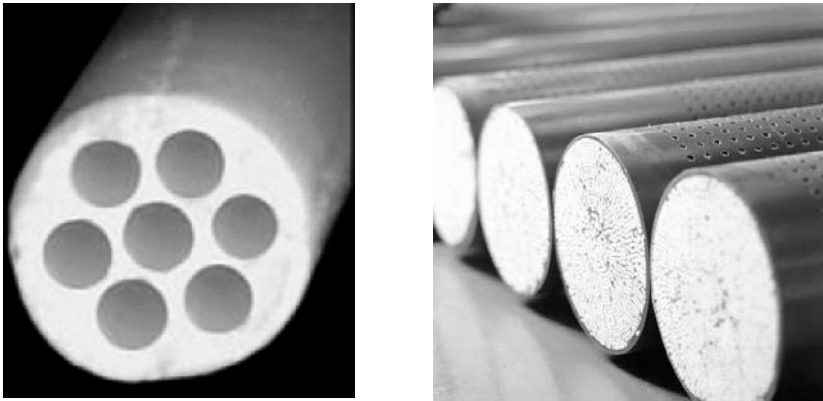


Abb. 5.15. Multibore® Membran der Fa. inge AG

Das dazugehörige dizzer® Modul sieht für die Permeatabführung anstatt eines zentralen Sammelrohres einen äußeren Ringspalt vor um Strömungsgeschwindigkeits- und Druckverlustspitzen zu einem zentralen Sammelrohr zu vermeiden. Das Permeat tritt dabei aus dem Hohlfaserbündel durch das perforierte Stützrohr (Abb. 5.15 rechts) in den Spalt.

Auch im Bereich der Gaspermeation ist die Strömungsführung im Modul von zentraler Bedeutung. Dabei sind entsprechend Abb. 5.16 hinsichtlich Stromführung und Membranaufbau drei Varianten entwickelt worden [29]. Selbstverständlich müssen bei feedseitig innen durchströmten Hohlfasern die Fasern analog zum eingängigen Rohrbündelwärmeaustauscher an beiden Faserenden offen eingeklebt sein. Die aktive Schicht der Membran ist bei dieser Stromführung normalerweise auf der Innenseite (B), jedoch ist auch ein innen durchströmter Hohlfasermodul für die Gaspermeation mit außen liegender aktiver Schicht (C) bekannt.

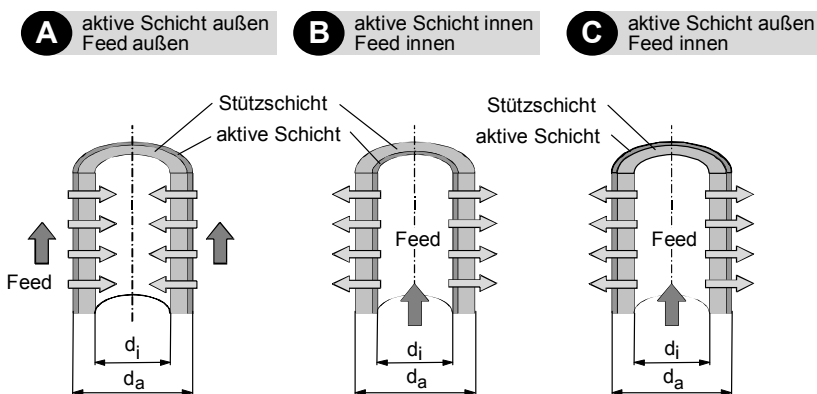


Abb. 5.16. Stromführung und Membranaufbau bei Hohlfasermodulen für die Gaspermeation

Vor- und Nachteile der einzelnen Varianten lassen sich so zusammenfassen:

Variante A

Hier können aufgrund der mechanischen Stabilität von Rohren unter Außendruck hohe feedseitige Drücke ($\Delta p \sim 70$ bar) realisiert werden. Permeatseitig sind jedoch relativ hohe Druckverluste zu erwarten, da aus konstruktiven Gründen kleine Faserdurchmesser und große Faserlängen angestrebt werden. Hinzu kommt bei Gaspermeationsmodulen der ungünstige Einfluss des niedrigen Permeatdrucks auf den Druckverlust ($\Delta p \sim 1/p!$). Es ist jedoch eine große Packungsdichte erreichbar, da die äußere Mantelfläche der Hohlfasern sehr viel größer ist als die innere.

Variante B

Hier ist der permeatseitige Druckverlust vernachlässigbar klein. Dies ist für die Gaspermeation wesentlich, da die Selektivität stark vom Druckverhältnis p_F/p_P abhängt und damit wesentlich empfindlicher auf permeatseitige Druckverluste reagiert als auf feedseitige. Nachteilig sind die geringere Packungsdichte, vor allem aber die geringere Belastbarkeit der Hohlfasern bei Innendruck ($p_{Fmax} \sim 15$ bar).

Variante C

Bei diesem Typ wird versucht, den Vorteil der Variante A - große, weil außen liegende aktive Membranfläche - mit dem Vorteil der Variante B - geringer permeatseitiger Druckverlust - zu verbinden. Starke Polarisierungseffekte und die mechanischen Beanspruchung der aktiven Schicht auf Dehnung minimieren den Einsatz dieser Anordnung.

Die Vor- und Nachteile sowie die Einsatzgebiete des Kapillar- und Hohlfasermodule sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.2. Vorteile, Nachteile und Einsatzgebiete von Kapillar- und Hohlfasermodulen

Kennzeichen	• $d_i < 5$ mm • innendurchströmt oder aussendurchströmt • selbsttragend
Vorteile	• höhere Packungsdichte als Rohrmodul • kostengünstigere Fertigung
Nachteile	• meist laminare Strömung, wenn innendurchströmt (schlechter Stoffaustausch) • verblockungsanfälliger, (besonders wenn innendurchströmt)
Einsatzgebiet	• UF, MF, GP, DL, (RO)

Abschließend sind in Tabelle 5.3 die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der drei Modultypen mit Schlauchmembran zusammengefasst.

Tabelle 5.3. Unterscheidungsmerkmale der Modultypen mit Schlauchmembranen

	Hohlfasermodul	Kapillarmodul	Rohrmodul
Struktur	selbsttragend	selbsttragend	Stützrohr
aktive Trennschicht vom Feed	außen / innen	innen / außen	innen
	umströmt / durchströmt	durchströmt / umströmt	durchströmt
Innendurchmesser	40 – 250 μm	250 - 5000 μm	5 - 24 mm
Außendurchmesser	80 - 400 μm	400 - 6000 μm	6 - 25 mm
Packungsdichte	< 10000 m^2/m^3	< 1000 m^2/m^3	< 80 m^2/m^3
zul. Betriebsdruck	100 bar außen, 15 bar innen	10 bar innen	80 bar innen
Einsatzgebiete	RO, GP, DL	UF, MF, GP, DL	RO, UF, MF

5.5 Module mit Flachmembranen

Bei den Modulen mit Flachmembranen wird unterschieden zwischen Plattenmodul, Kissenmodul und Wickelmodul.

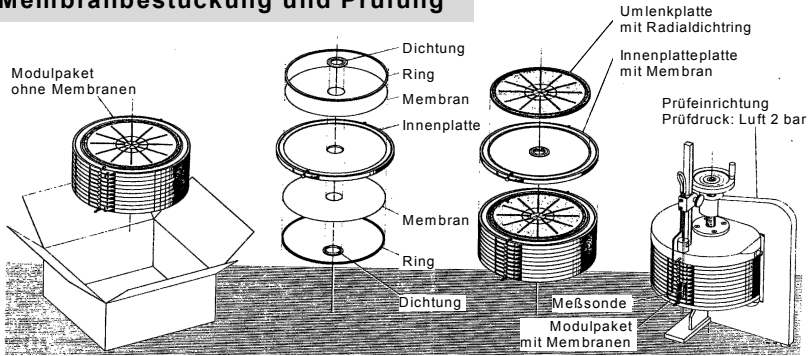
5.5.1 Plattenmodul

Plattenmodule werden in der Umkehrosmose, Ultrafiltration und Pervaporation eingesetzt. Wesentliche Elemente sind bei allen Konstruktionen

- die Flachmembran
- die Platte / Permeatspacer zur Membranabstützung
- die Platte / Feedspacer zur feedseitigen Strömungsführung.

Die einzelnen Flachmembranen werden jeweils mit einer Platte abgestützt und zu Stapeln zusammengefasst. Abb. 5.17 zeigt stellvertretend den Aufbau des RP-Moduls [13], welches jedoch nur noch aufgrund der übersichtlichen Grafik aufgeführt ist. Dieses Modul ist bereits durch das GS Modul [13] (s. Abschn. 5.5.2) mit geringerem konstruktiven Aufwand abgelöst worden.

Membranbestückung und Prüfung



Endmontage

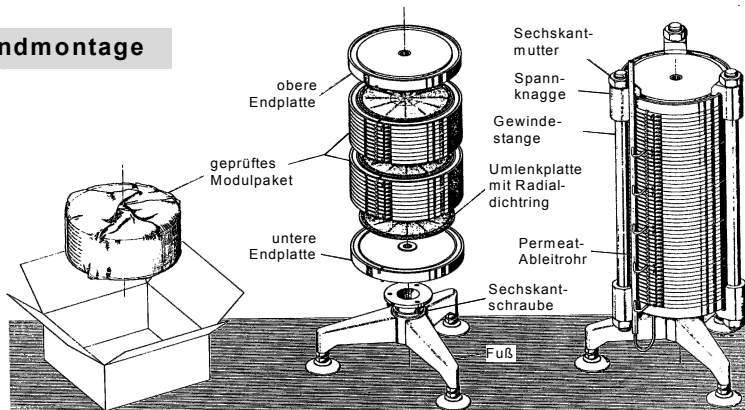


Abb. 5.17. Aufbau des RP-Plattenmoduls der Fa. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht

Plattenaufbau

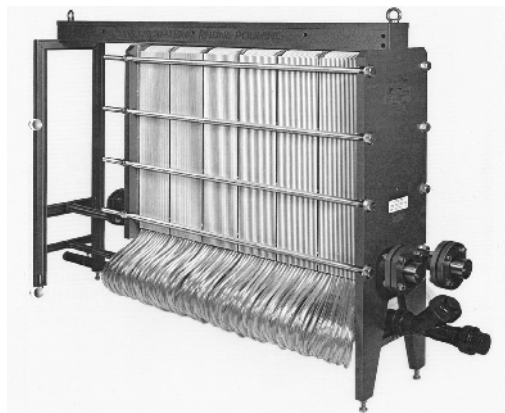
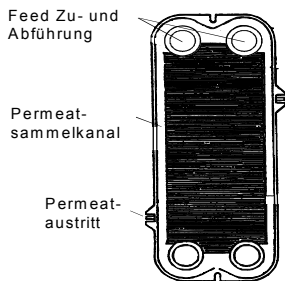


Abb. 5.18. Plattenmodul (Pleiade) der Fa. Rhodia [30]

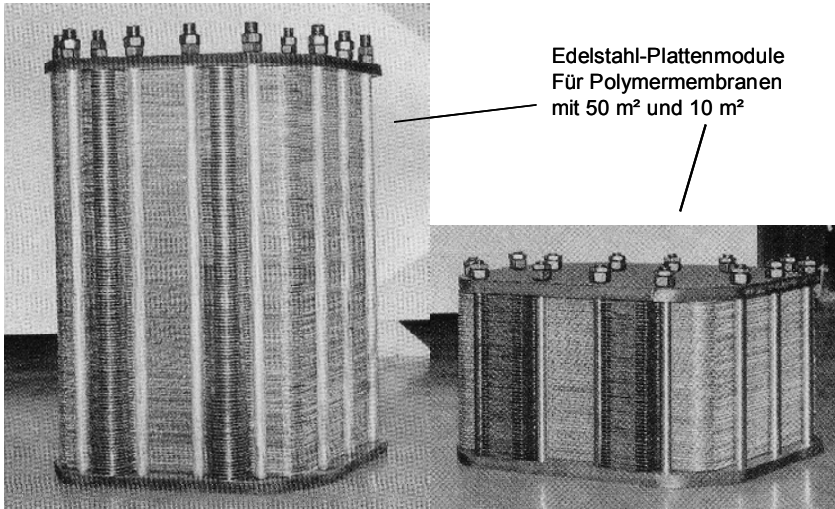


Abb. 5.19. Edelstahl-Plattenmodule unterschiedlicher Größe zur Pervaporation (Sulzer Chemtech GmbH) [33]

Wesentlicher Vorteil der Plattenmodule ist die hohe Flexibilität beim Einsatz unterschiedlicher Membranmaterialien. Jede organische Polymermembran, die als Flachmaterial erhältlich ist, kann in derartige Module wie z.B. auch in das Pleiade Modul (Abb. 5.18) ohne eine aufwendige Weiterverarbeitung eingebaut werden. Nachteilig ist bei allen Plattenmodulen jedoch neben der hohen Anzahl von Einzeldichtungen der relativ hohe interne Druckverlust, bedingt durch Strömungsumlenkungen. Aufwendige Dichtungssysteme sowie geringe Packungsdichten führen zu relativ hohen spezifischen Kosten.

In Abb. 5.19 sind Edelstahl-Plattenmodule für den Einsatz von organischen PVA/PAN Membranen in der Pervaporation und Dampfpermeation zu erkennen. In Vakuumglocken installiert tritt bei diesen Modulen das gasförmige Permeat seitlich aus dem Stack.

Tabelle 5.4 fasst die Vor- und Nachteile sowie die Einsatzgebiete von Plattenmodulen zusammen.

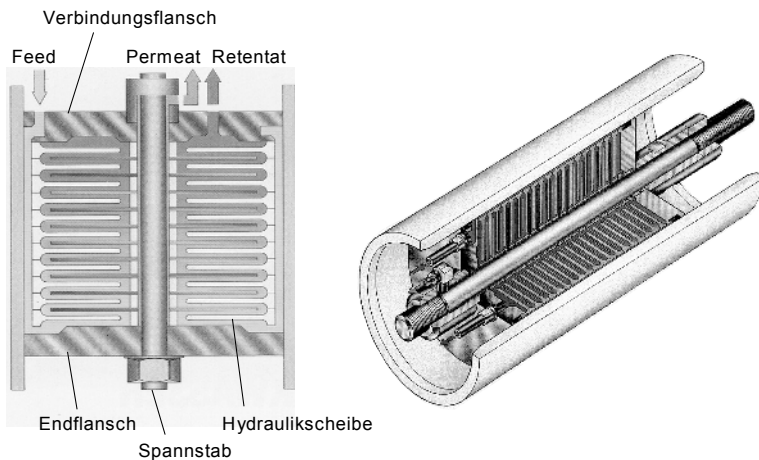
Tabelle 5.4. Vorteile, Nachteile und Einsatzgebiete von Plattenmodulen

Vorteile	• einzelne Membranen auswechselbar • wenig verschmutzungsanfällig • Verwendbarkeit von Flachmembranen ohne Verklebung • geeignet für Elektrodialyse
Nachteile	• viele Dichtungen • Druckerlust durch Strömungsumlenkung • relativ geringe Packungsdichte ($< 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$)
Einsatzgebiete	• UF, MF, RO, PV, ED

5.5.2 Kissenmodul

Eine Weiterentwicklung des Plattenmoduls ist der Kissenmodul. Hierbei werden zwei Flachmembranen mit einem dazwischen liegenden Spacer an den Rändern zu einem Kissen verschweißt oder verklebt. Im Kissen zentrierte Bohrungen ermöglichen die Permeatabfuhr aus dem Innenbereich der Kissen. Die Stapelung der Kissen erfolgt in der Regel abwechselnd mit feedseitigen Spacern oder Trägerplatten.

Die Abb. 5.20 und Abb. 5.21 zeigen ein Kissenmodul für die Umkehrosmose (DT-Modul), bei dem die Trägerplatten zur Fixierung des feedseitigen Strömungskanal Abstandsnoppen aufweisen [31]. Das Permeat der Kissen wird zentral nach innen abgeleitet. Ein innerhalb der Permeatabfuhr angeordneter Spannstab ermöglicht die erforderliche Abdichtung des Stapels. Pro Membrankissen sind bei diesem Modul nur noch zwei O-Ring-Dichtungen erforderlich.

**Abb. 5.20.** Kissenmodul für die Umkehrosmose (DT-Modul)

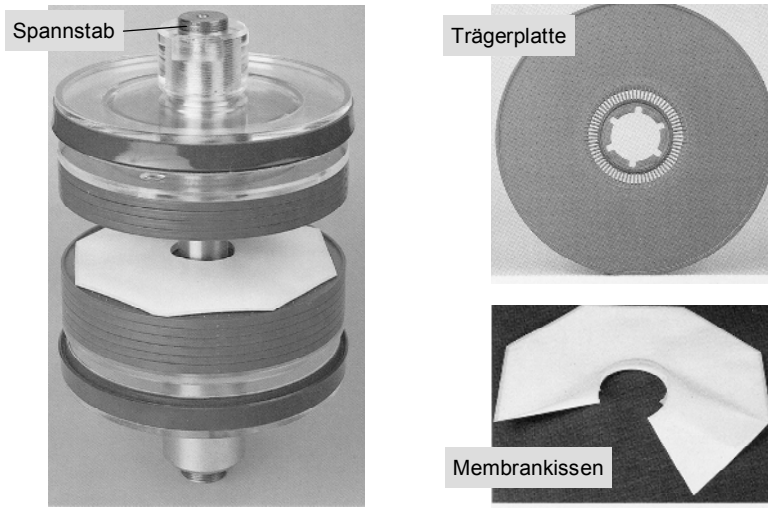


Abb. 5.21. Aufbau des DT-Moduls

Die Außenabdichtung der einzelnen Trägerplatten wird dadurch vermieden, dass das Feed zunächst einmal an dem kompletten Stapel außen vorbeigeleitet wird. Der montierte Kissenstapel wird schließlich in einem Druckrohr nach außen abgedichtet. Hinsichtlich des Energiebedarfs erweisen sich die vielen Umlenkungen des feedseitigen Strömungskanal als Nachteil, der insbesondere bei Prozessen mit niedrigem Gesamtdruckniveau (Ultrafiltration und Niederdruckumkehrosmose bzw. Nanofiltration) zum Tragen kommt.

Abbildung 5.22 zeigt das GS Taschenmodul [13], ein universelles Modulkonzept, welches für die UF und NF und mit geringen Modifizierungen auch für die GP, PV und DP eingesetzt werden kann. Das Feed umströmt die Membrantaschen mäanderförmig aufgrund der Umlenkscheiben. Das Permeat wird druckverlustarm über ein zentrales Sammelrohr abgeführt. Die flexible Stapelhöhe von Membrantasche und Umlenkscheibe ermöglicht die Einstellung einer relativ konstanten Retentatgeschwindigkeit. Die um das Permeatsammelrohr aufgesteckten Kissen werden anschließend in einem Druckrohr installiert.

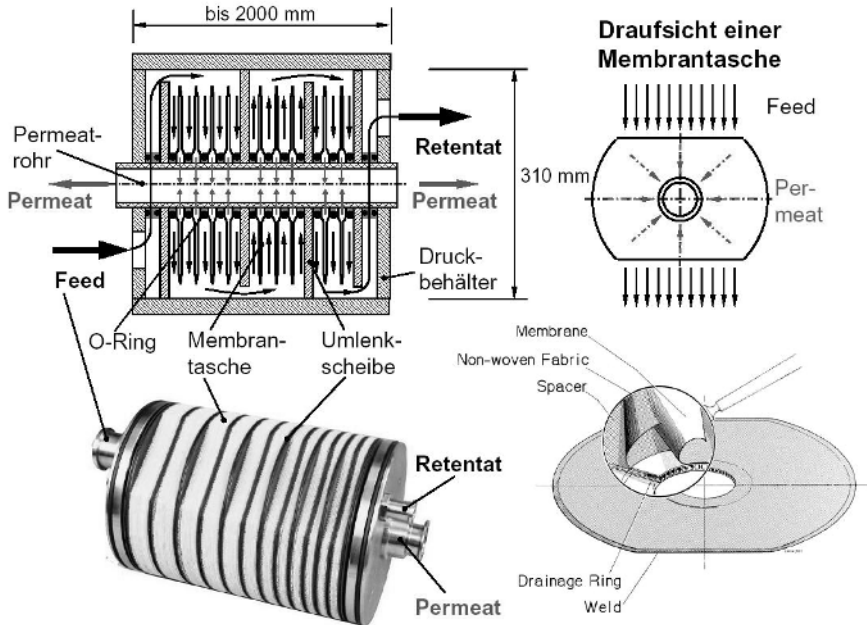
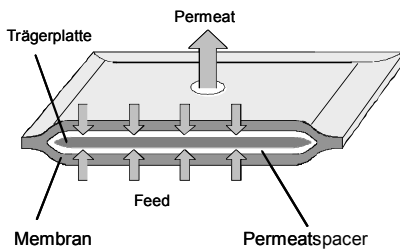


Abb. 5.22. GS-Taschenmodul [13] zur UF/NF als auch für PV, DP und GP optimiert

Eine Weiterentwicklung des DT-Moduls ist der von der Fa. ROCHEM UF Systeme [31] entwickelte FM-Modul. Dieses vermeidet die beschriebenen Nachteile der häufigen Strömungsumlenkungen. Zudem verzichtet es auf feedseitige Einbauten wie Abstandsnoppen oder Spacer, indem selbsttragende Membrankissen verwendet werden, in denen die Trägerplatte innerlich des Kissens eingearbeitet ist (Abb. 5.23).

Das Membrankissen des FM-Moduls besteht aus einer Trägerplatte, beidseitigen Permeatspacern und außen liegenden Membranen. Zwei zentral in den Kissen angeordnete Bohrungen ermöglichen die Abfuhr des Permeates. Die Membrankissen werden abwechselnd mit Distanzgummis zu Stapeln gefertigt. Die Distanzgummis übernehmen die Funktionen der Abdichtung des Permeatraumes innerhalb der Kissen gegenüber dem außen liegenden Feedraum und der Festlegung der Höhe des Feedkanals, d.h. die Bestimmung der Distanz zwischen den Kissen [38].

Die formschlüssige Fixierung der Kissen im Stapel erfolgt über zwei Drainagestifte, die in die Bohrungen der Membrankissen eingesteckt werden. Diese ermöglichen gleichzeitig die Abfuhr des Permeates aus dem Kissenstapel. Jeder Kissenstapel wird von zwei Halbschalenelementen aufgenommen und über eine Verschraubung der Halbschalen verspannt. Dadurch erfolgt die zur Abdichtung notwendige Pressung des Kissenstapels. Renkverbindungen an den Halbschalenelementen ermöglichen eine axiale Hintereinanderschaltung der Kissenstapel in einem Druckrohr.

Membrankissen

variable Feedkanalhöhe: 1 - 3 mm

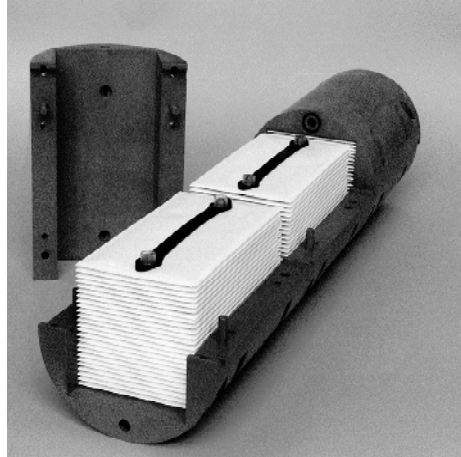


Abb. 5.23. Kissenmodul mit innenliegenden Trägerplatten (FM-Modul)

Nachteil der Kissenmodule im Vergleich zu den Plattenmodulen ist, dass die verwendeten Membranmaterialien verschweißbar oder verklebbar sein müssen. Damit ist die Auswahl der zur Verfügung stehenden Membranmaterialien bereits deutlich eingeschränkt. Die Vor- und Nachteile sowie die Einsatzgebiete von Kissenmodulen werden in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

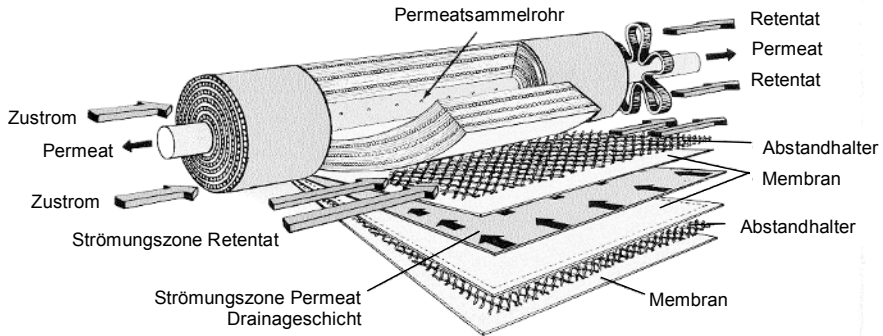
Tabelle 5.5. Vorteile, Nachteile und Einsatzgebiete von Kissenmodulen

Vorteile	• weniger Dichtungen • geringe permeatseitige Druckverluste • kaum verschmutzungsanfällig • im Hochdruckbetrieb einsetzbar
Nachteile	• relativ geringe Packungsdichte ($<500 \text{ m}^2/\text{m}^3$)
Einsatzgebiete	• RO, GP, NF, UF

5.5.3 Wickelmodul

Der neben dem Kapillarmodul am häufigsten eingesetzte Modultyp ist das Spiralwickelmodul. Er wurde zunächst für die Umkehrosmose konzipiert und wird heute auch in der Ultrafiltration eingesetzt. Abb. 5.24 zeigt schematisch den Aufbau eines Wickelmoduls [17].

Beim Wickelmodul werden eine oder mehrere Membrantaschen zusammen mit je einem netzähnlichen Spacer aus Kunststoff spiralförmig um ein Permeatsammelrohr gewickelt [23]. Die Membrantasche besteht dabei aus zwei Membranen,



Feedkanalhöhe fixiert durch Spacer: 0,5 - 1,0 mm

Abb. 5.24. Prinzipieller Aufbau eines Wickelmoduls

zwischen denen ähnlich wie beim Kissenmodul ein Spacer zur Permeatabfuhr eingearbeitet ist.

Die Membrantasche ist an drei Seiten geschlossen und an der vierten, offenen Seite an das perforierte Permeatsammelrohr angeschlossen. Die Feedlösung tritt an der Stirnfläche ein und strömt in axialer Richtung durch den Modul, während das Permeat innerhalb des porösen Permeatspacers spiralförmig dem Sammelrohr zufließt.

Spiralwickelmodule haben sich insbesondere im Bereich der Umkehrosmose durchgesetzt, da die feedseitigen Spacer hier nicht nur die Aufgabe haben, den Abstand zwischen den Membranen zu garantieren, sondern zudem positive Auswirkung auf den Stoffaustausch haben (Kontrolle der Konzentrationspolarisation durch Turbulenzsteigerung bei relativ geringen Strömungsgeschwindigkeiten). Da die Ausbeute eines einzelnen Spiralwickelmoduls relativ gering ist, werden zur Erzielung höherer Ausbeuten ähnlich wie beim Kapillarmodul mehrere Elemente (bis zu 6) in einem Druckrohr angeordnet (vgl. Abb. 5.14). Von allen Modulen mit Flachmembranen hat der Wickelmodul die höchste Packungsdichte. Diese ist vergleichbar mit der eines Kapillarmoduls. Die damit verbundene schlechte Modulspülbarkeit wird noch verstärkt durch die feedseitig eingearbeiteten Spacer.

Wickelmodule werden daher im Bereich der Ultrafiltration in der Regel nur bei geringem Foulingpotenzial bzw. geringen Feststoffgehalten eingesetzt.

Nachteil der Wickelmodule für viele Anwendungen der Ultrafiltration ist zudem die nur mäßige Rückspülbarkeit. Zusätzlich bewirkt die hohe Packungsdichte der Module einen hohen Druckverlust. Dadurch staucht sich die Membranwicklung in axialer Richtung und verengt die Feed und Permeatkanäle.

Die Tabelle 5.6 listet die Vor- und Nachteile sowie die Einsatzgebiete der Wickelmodule auf.

Tabelle 5.6. Vorteile, Nachteile und Einsatzgebiete von Wickelmodule

Vorteile	• einfache, kostengünstige Fertigung • relativ hohe Packungsdichte ($< 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) • guter Stoffaustausch durch Feedspacer
Nachteile	• z.T. langer permeatseitiger Strömungsweg • schlechte Reinigungsmöglichkeit • Membran muß verschweiß- oder verklebbar sein
Einsatzgebiet	• RO, NF, (GP, PV, UF)

In Tabelle 5.7 werden noch einmal die wesentlichen Merkmale der Module mit Flachmembranen zusammengestellt.

Tabelle 5.7. Unterscheidungsmerkmale der Modultypen mit Flachmembranen

	Plattemodul	Kissenmodul	Wickelmodul
aktive Trennschicht	-	außen	außen
Klebung / Schweißung	-	außen	außen
Packungsdichte	$50\text{-}400 \text{ m}^2/\text{m}^3$	$200\text{-}400 \text{ m}^2/\text{m}^3$	$1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$
zul. Betriebsdruck	80 bar	80 bar	bis 200 bar
Einsatzgebiete	RO, UF, MF, ED, PV	RO, NF, GP, UF	RO, NF, UF, GP

5.6 Getauchte Module für die Wasseraufbereitung

In den letzten Jahren ist es gelungen, durch die Entwicklung neuer Membranen und Module in Verbindung mit geeigneten Betriebsweisen die Investitions- und Betriebskosten von Ultra- und Mikrofiltrationsanlagen deutlich zu senken, so dass der Einsatz von Membranen immer häufiger auch in der Trinkwasseraufbereitung und kommunalen Abwasserbehandlung realisiert wird [36]. Während im Bereich der Trinkwasseraufbereitung insbesondere die in Kapitel 5.4 vorgestellten Kapillarmodule im Druckrohr große Bedeutung erlangt haben, wurde für den Bereich der kommunalen Abwasserbehandlung eine neue Generation von Membranmodulen entwickelt.

Die neuen Membranmodule der Ultra- und Mikrofiltration werden hier direkt in das Belebtschlamm-Wasser-Gemisch eingetaucht. Sie ziehen das biologisch gereinigte Abwasser als Filtrat bei Transmembrandrücken $< 0,5$ bar im Unterdruckbetrieb ab (Abb. 5.25).

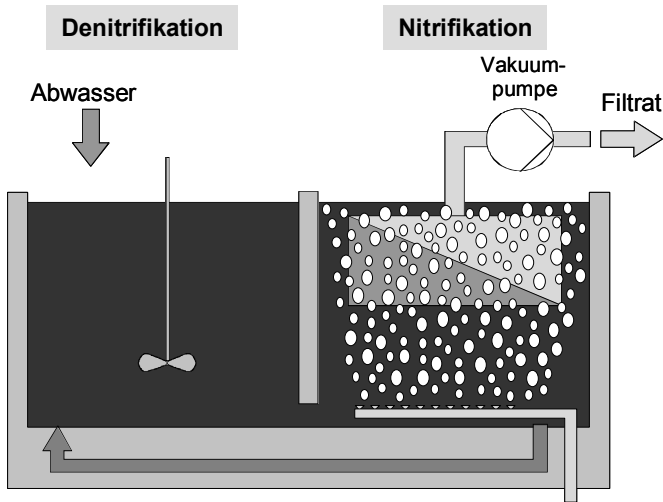


Abb. 5.25. Prinzip getauchter Membransysteme im Membranbelebungsverfahren

Um ein Verstopfen der getauchten Membranmodule zu verhindern, werden diese in der Regel mit einer Luftspülung ausgestattet. Eine dauernde oder zyklische Luftzufuhr kombiniert mit Filtrationspausen, in denen zusätzlich eine Rückspülung der Module stattfindet, ermöglicht einen stabilen Betrieb bei niedrigem Energiebedarf. Es existieren unterschiedliche Modulbauformen, die sich in Platten- und Kapillarmodule einteilen lassen. Die klassischen, in der industriellen Abwasserbehandlung etablierten Cross-Flow-Systeme (vgl. Kap. 5.4 und 5.5) haben sich aufgrund ihres hohen Energiebedarfs für den Einsatz in kommunalen Kläranlagen nicht durchgesetzt. Auch bei der Ablauffiltration, wo aufgrund des geringen Feststoffgehaltes bisher häufig Dead-End-Membransysteme in Druckrohren zum Einsatz kamen, werden zunehmend getauchte Membransysteme realisiert.

Im Folgenden wird auf die Integration in die biologische Stufe der kommunalen Abwasserbehandlung und das damit verbundene Schlamm-Management kurz eingegangen:

Membranrückhaltesysteme erlauben die Einstellung wesentlich höherer Trockensubstanzgehalte als Sedimentationsbecken. Zwar könnte man Membranen auch bei niedrigen TS-Gehalten einsetzen, aber die mit hohen TS-Gehalten verbundenen Nachteile und Betriebsprobleme im Bereich Entwässerung und Belüftung werden in Kauf genommen, da die Kosten der Membransysteme nur durch Einsparungen beim Belebungsbecken wenigstens teilweise kompensiert werden können. Die Modul- und Betriebstechnik muss also gezielt auf den hohen Feststoffgehalt und die Feststoffkonsistenz (z.B. faserige Feststoffe) abgestimmt werden.

Zu den Lösungsansätzen gehören

- der Verzicht auf eine extrem hohe Packungsdichte, die wegen der fehlenden Gehäuse geringere Kostenrelevanz besitzt,
- der Verzicht auf einen hohen Differenzdruck, der sich allerdings in sehr hohe Membranflächen auswirkt,
- Einrichtungen und Techniken zur Eindüsung von Luft, zur Permeatrückspülung und zur gelegentlichen chemischen Reinigung der Membranen.

Abb. 5.26 zeigt die Problematik der Modulverschlammung und Modulverzopfung bei getauchten Kapillarmodulen [34, 37]. Die Verzopfungen entstehen durch Haare und faserige Stoffe, die im Belebungsbecken enthalten sind und sich um die Membranfasern schlingen. Neben den Verzopfungen treten Verschlammungen im unteren Bereich der Module auf. Ursache hierfür sind Totwassergebiete im Bereich der Einharzung der Membranfasern, die nur unzureichend von der eingetragenen Luft erreicht werden, und in denen sich leicht sedimentierbare Bestandteile des Schlammes ablagern und durch die Filtration verfestigt werden.

Verschlammungen und Verzopfungen reduzieren die aktive Membranfläche und damit auch die Filtrationsleistung. Als Lösungskonzept wird derzeit eine verbesserte Vorreinigung mit Sieben von 0,5 mm Maschenweite diskutiert [9]. Mit sinkendem Anteil an Haaren und faserigen Stoffen in der Belebungsstufe sinkt auch die Problematik der Verzopfung. Die Verschlammungsneigung kann hingegen in erster Linie durch die Modulkonstruktion reduziert werden, beispielsweise indem die Einharzbereiche der Fasern nur geringe Abmessungen aufweisen.

Plattenmodule haben konstruktiv bedingt weder Verschlammungs- noch Verzopfungsprobleme. Als Nachteil erweist sich hier, dass es sich prinzipiell um ein innen durchströmtes System handelt (Abb. 5.27). Im Randbereich der Membran-

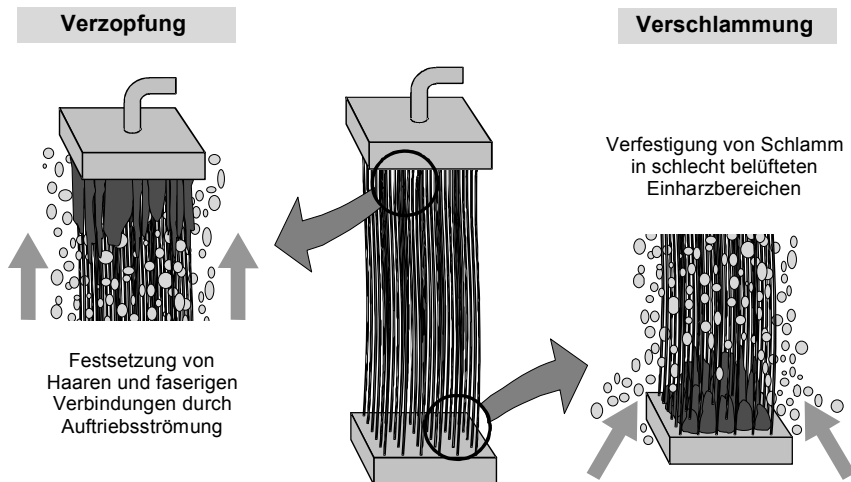
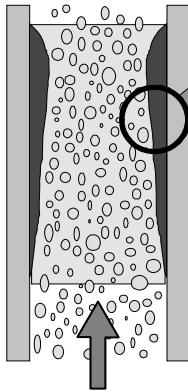


Abb. 5.26. Betriebsprobleme bei getauchten, beidseitig eingespannten Kapillarmodulen

Randverblockung

geringere Strömungs-
geschwindigkeit am
Rand begünstigt
Schlammfestsetzungen

parallel durchströmte
Flachkanäle sind anfällig
für Verblockung einzelner
Kanäle (insbesondere bei
ungleichen Plattenabständen)

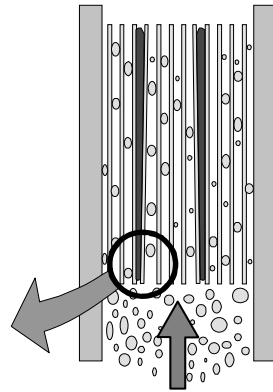
Spaltverblockung

Abb. 5.27. Betriebsprobleme bei Plattenmodulen

platten ist die Anströmgeschwindigkeit des Luft-Wasser-Gemisches geringer und es besteht die Gefahr der Randverblockung. Beginnt einer der Kanäle zu verblocken, so reduziert sich die Strömungsgeschwindigkeit und die Verblockung wird beschleunigt. Rand- und Spaltverblockung bei Plattenmodulen können durch erhöhten Lufteintrag kompensiert werden [36].

Im Folgenden werden die Entwicklungen im Bereich der getauchten Kapillar- und Plattenmodulsysteme beschrieben, zunächst die am Markt etablierten Systeme mit ihren Modifizierungen und im Anschluss daran die Neuentwicklungen.

Kapillarmodul der Fa. GE Water & Process Technologies (ZENON)

Das Modulsystem der Fa. GE Water & Process Technologies (ZENON) (ZeeWeed) besteht aus einer Vielzahl von ca. 2 mm dicken Kapillarmembranen, die oben und unten in einem Kopf- und Fußelement eingearzt sind. Dabei ist die Länge der Fasern geringfügig größer als die Distanz zwischen Kopf und Fußelement (Abb. 5.28) [11].

Die Überlänge der Fasern ermöglicht eine Bewegung der Fasern im getauchten Betrieb, forciert durch eine unterhalb des Modulfußes platzierte grob- bis mittelblasige Belüftung. Bei der neuen Produktgeneration des ZeeWeed-Systems bestehen die einzelnen Elemente nur noch aus einer Faserreihe, die deutlich schmäler gestaltet ist als bei der Vorgängerversion. Dadurch entsteht eine gleichmäßigere hydraulische Belastung des Modulsystems und Verschlammungen werden weitgehend vermieden. Zur Reduzierung des Energiebedarfs für die Modulbelüftung wird das System nicht mehr kontinuierlich belüftet, sondern in einem Air-Cycling-Betrieb nur noch 50 % der Zeit mit Luft beaufschlagt.

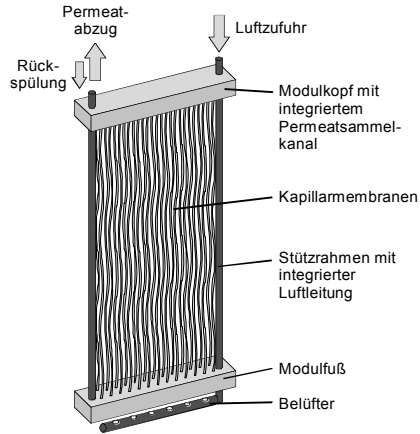


Abb. 5.28. Getauchtes Kapillarmodul der Fa. GE Water & Process Technologies (ZENON) (ZeeWeed)

Kapillarmodul der Fa. Mitsubishi

Das Modulsystem der Fa. Mitsubishi besteht aus quer eingespannten Kapillarmembranen, die in einem Rahmen untergebracht werden (Abb. 5.29) [25]. Am Fuß des Moduls ist ein Belüftungssystem installiert, das die Überströmung der Membranen gewährleistet.

quer eingespannte Kapillarmembranen

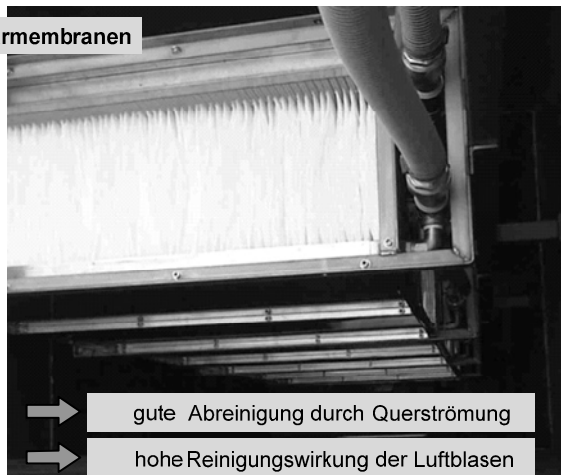


Abb. 5.29. Getauchtes Kapillarmodul der Fa. Mitsubishi

Die Queranströmung der Fasern bewirkt beim Aufstieg des Schlamm-Wasser-Luft-Gemisches einen guten Stoffübergang, d.h. eine effektive Abreinigung der Deckschicht. Erkauft wird dieser Vorteil mit erhöhter mechanischer Belastung sowie Verzopfungsneigung in den Einspannbereichen. Das System muss daher mit einer entsprechend guten Vorreinigung ausgestattet werden.

Kapillarmodul der Fa. Koch (Puron) Membrane Systems

Das Modulsystem der Firma Koch (Puron) vermeidet das Verzopfungsproblem durch einen Verzicht auf eine kopfseitige Einspannung der dort einseitig verschlossenen Kapillaren (Abb. 5.30) [18].

In jedem Faserbündel eines Modul-Bausteins ist eine zentrale Düse angeordnet, über die Luft zur Bewegung und Abreinigung der Membranen in das Membranbündel eingetragen wird. Die Luft durchströmt das Membranfaserbündel von innen nach außen bzw. steigt gleichzeitig nach oben auf. Dabei werden abgelagerte Membranbeläge, beginnende Verschlämmungen, Fasern und Haare aus dem Modul ausgetragen.

Aufgrund des definierten Lufteintrags kann die Belüftung der Module auf 10 bis 20 % der Filtrationszeit verkürzt und damit der Energiebedarf deutlich reduziert werden. Im technischen Modul wird eine Vielzahl der oben beschriebenen Modul-Bausteine parallel angeordnet (Abb. 5.31).

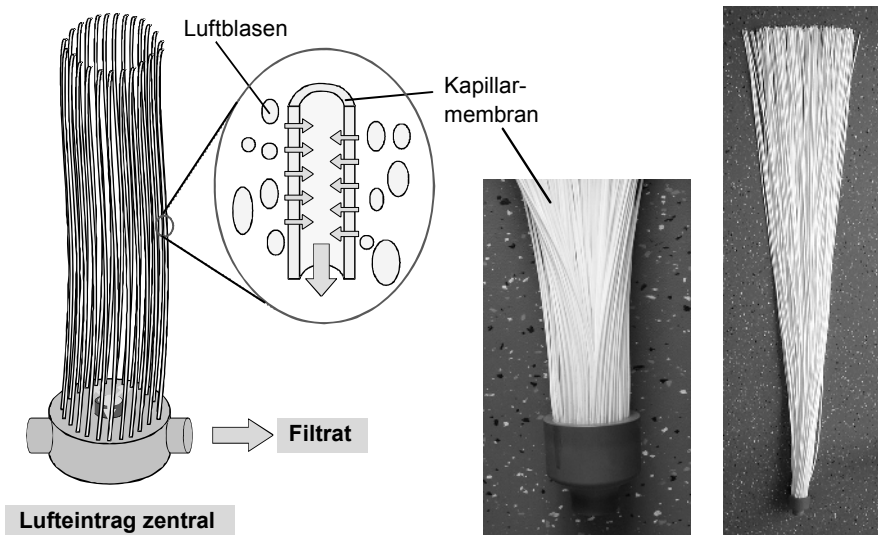


Abb. 5.30. Getauchtes Modulsystem der Fa. Koch (Modul-Baustein)

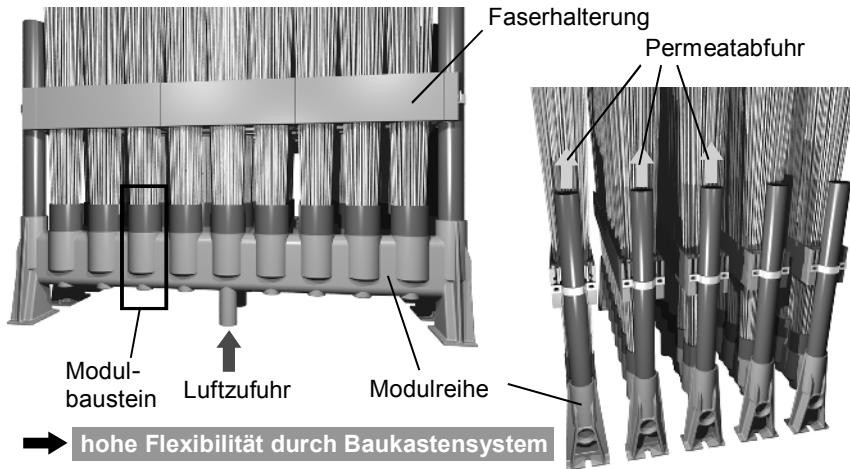


Abb. 5.31. Aufbau der Koch Membranmodule

Plattenmodul der Fa. Kubota

Die Plattenmodule der Fa. Kubota [19] bestehen aus einer Trägerplatte, auf die beidseitig eine Membranfolie aufgeschweißt ist. Die Trägerplatte ist mit Drainagekanälen versehen, die am Saugstutzen zusammenlaufen. Zwischen der Platte und der Membran befindet sich ein Stützvlies. Die einzelnen Platten werden in einem Abstand von 5 bis 15 mm parallel zueinander, senkrecht stehend zu einem Plattenpaket zusammengefasst und in einen Stützrahmen eingesetzt. Der Stützrahmen ist seitlich geschlossen und steht auf einem Aufströmkanal, an dessen Fuß in ca. 50 cm Abstand zur Unterkante der Platten eine flächendeckende Druckbelüftung angeordnet ist. Das Schlamm-Wasser-Luft-Gemisch steigt durch die eingeblasene Luft auf, überströmt die Flachmembranen und sorgt für die Deckschichtentfernung. Der Filtratabzug erfolgt durch einen filtratsseitig angelegten Unterdruck oder den hydrostatischen Druck der wirkenden Wassersäule über die Filtratsammelleiste, welche mit den Saugstutzen der einzelnen Platten verbunden ist. Da die Plattenmodule nicht zurückgespült werden können, wird der Filtrationsbetrieb intervallweise bei laufender Belüftung unterbrochen. Als Weiterentwicklung der Kombination aus Aufströmkanal und Plattenpaket wird für die Großtechnik inzwischen der so genannte Doppeldecker (Abb. 5.32) angeboten. Hierbei sind zwei Plattenpakete übereinander angeordnet, so dass die eingetragene Luft bzw. das aufströmende Schlamm-Wasser-Luft-Gemisch doppelt ausgenutzt werden kann. Zudem besitzt die neue Produktgeneration der Kubota-Module ein optimiertes Belüftungssystem, wodurch Rand- und Spaltverblockungen weitgehend minimiert werden [41].

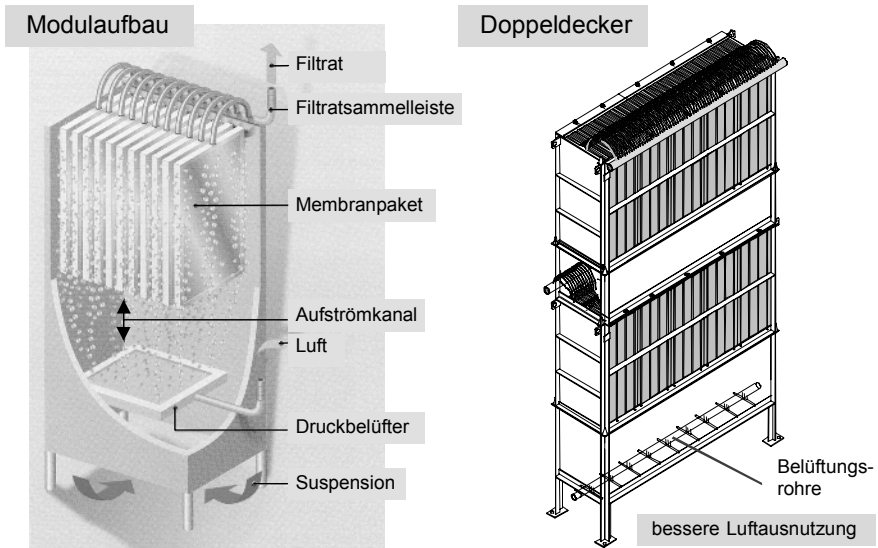


Abb. 5.32. Doppeldecker Plattenmodul der Fa. KUBOTA

Rotations-Plattenmodul der Fa. Martin-Systems

Das Plattenmodul-System der Fa. Martin Systems (VRM-System) realisiert eine alternative Strategie zur Vermeidung von Rand- und Spaltverblockungen (Abb. 5.33).

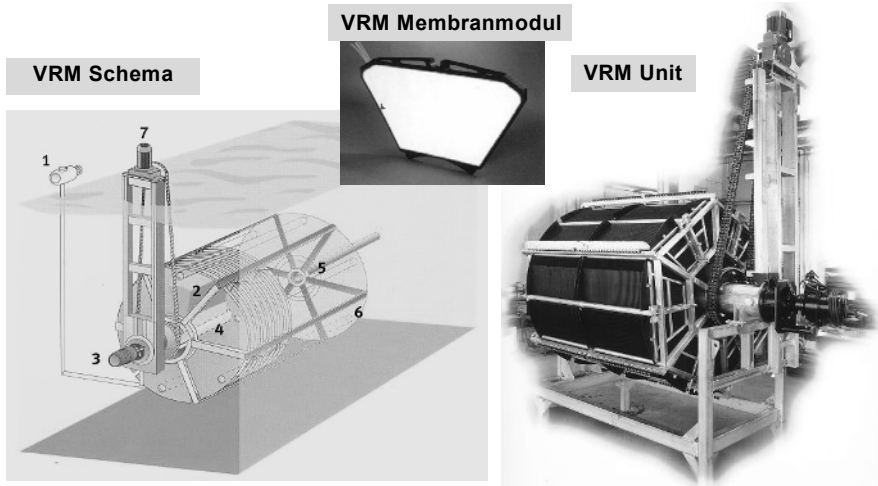


Abb. 5.33. VRM-System der Fa. Martin Systems [20]

Hier erzeugt nicht nur die Luft eine Relativbewegung auf der Membranoberfläche sondern zusätzlich eine Rotation der Membranplatten, wie bei der dynamischen Cross-Flow-Filtration bereits erläutert. Die eingesetzten Module bestehen aus parallel hintereinander angeordneten Plattensegmenten (Scheibenpakete), die jeweils mit einem Anschluss zum Absaugen des Permeats versehen sind. Der Aufbau der Plattensegmente ist dem der Kubota Platten ähnlich. Die Scheibenpakete sind axial um eine rotierende Hohlwelle angeordnet und über einen Permeatsammler verbunden, durch den kontinuierlich im Unterdruckbetrieb das Permeat abgezogen wird [20]. Im Zentrum des Scheibenpakets wird über die gesamte Länge durch eine Verteilereinrichtung kontinuierlich Luft radial nach oben eingepresst, die zwischen den Platten aufsteigt. Durch die Rotation des Scheibenpakets wird die gesamte Membranfläche mit dem aufsteigenden Schlamm-Wasser-Luft-Gemisch überströmt (analog zum Kubota- System), so dass eine Deckschichtentfernung stattfindet. Über dieselbe Verteilereinrichtung kann intervallweise zusätzlich Schlamm-Wasser-Gemisch eingepresst werden, um die Deckschichtentfernung zu unterstützen.

BIO-CEL® Modul der Fa. MICRODYN-NADIR
MaxFlow Modul der Fa. 3A water solutions

Die Plattenmodule BIO-CEL® der Fa. MICRODYN-NADIR und MaxFlow der Fa. 3A water solutions bestehen aus großflächigen, selbsttragenden [23] Membrantaschen.

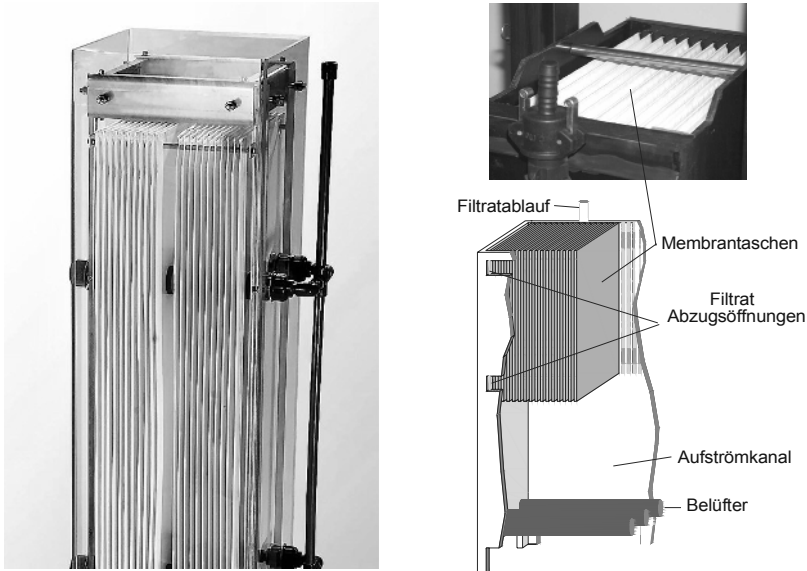


Abb. 5.34. Membranmodule für getauchte Systeme im Bereich der biologischen Abwasserbehandlung: BIO-CEL® Modul der Fa. MICRODYN-NADIR [23] links MaxFlow Modul der Fa. 3A water solutions [1] rechts

Die Absaugung des behandelten Abwassers geschieht in der Membranmitte um Strömungsverluste innerhalb der Membranen zu verringern und eine gleichmäßige Verteilung von Chemikalien bei chemischen Rückspülungen zu erzielen. Die Membrantaschen werden rahmenlos parallel zueinander, nach oben und unten geöffnet, installiert, um laminare Strömungen zu vermeiden und Verzopfungen durch Haare oder Fasern vorzubeugen. Die dünneren Membrantaschen BIO-CEL[®] Moduls ermöglichen eine höhere Packungsdichte und weisen durch den Verzicht auf eine Trägerplatte ein geringes spezifisches Gewicht auf. Unterhalb beider Membranen ist eine Belüftung installiert, die eine Querströmung (Crossflow) induziert.

5.7 Moduloptimierung

5.7.1 Konstruktive Maßnahmen zur Optimierung des Stoffaustausches

In fast allen Anwendungen ist es sehr wichtig, durch konstruktive Maßnahmen, welche bereits in Kap. 4.3 aufgelistet wurden, die Polarisierungseffekte (Gradienten) durch den Stoff- und Wärmeübergang an der Membran zu minimieren.

Ziel der Optimierung der Hydrodynamik ist die

- Vergleichmäßigung der Umströmung zur Vermeidung von Totzonen und Kurzschlussströmungen,
- Erhöhung der Turbulenz für einen schnellen Ausgleich von Konzentrations- und Temperaturgradienten

an der Membran. Im Folgenden werden einige Beispiele gezeigt, wie dies konstruktiv erreicht werden kann.

Passive Maßnahmen

Mit passiven Maßnahmen sind hier Einbauten zu verstehen, wie beispielsweise Umlenkleche und Feedspacer, die Turbulenzen auch in laminaren Strömungen verursachen. Die dafür nötige Energie muss in Form von erhöhtem Druckverlust von der Pumpe aufgebracht werden.

Ein gutes Beispiel für ein strömungsoptimiertes Modul ist der in Abb. 5.35 dargestellte Liqui-Cel[®] Kontaktor der Firma Membrana [22]. Dieses 4-End-Modul soll hier als Beispiel für verschiedene konstruktive Maßnahmen zur Optimierung der hydrodynamischen Verhältnisse im Mantelraum eines Kapillarmoduls dienen.

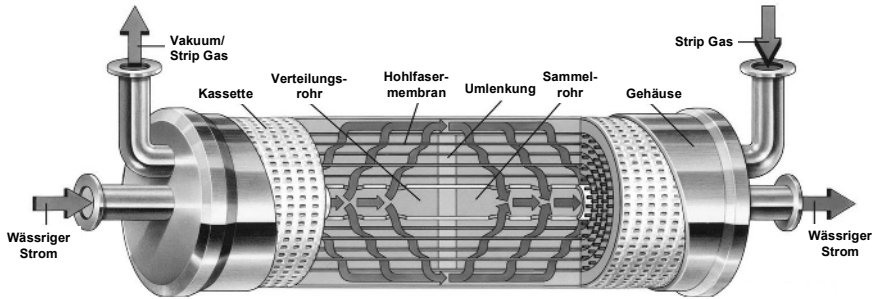


Abb. 5.35. Liqui-Cel® Membrankontaktor

Das zentral verlaufende Sammel- und Verteilungsrohr erzwingt in Kombination mit dem Wehr (Umlenkbarriere) eine Kreuzgegenstromführung der Phasen (s. auch Abb. 5.10 od. Abb. 5.22) und sorgt somit für verbesserte Stoffaustauschbedingungen auf der Faseraußenseite sowie gleichzeitig für eine Minimierung von Bypass-Strömen. Darüber hinaus sind die Hohlfasern zu einer Art Matte miteinander verwebt (Abb. 5.36 links) und um das Zentralrohr gewickelt, wodurch einheitliche Faserabstände zueinander und dadurch auch gleichförmigere Strömungsverhältnisse (Vermeidung von Rückvermischung und Bypässen s. Kap. 4) realisiert werden.

Eine ähnliche Anordnung der Membranbündel zu einer „Membranmatte“ mit definierten und fixierten Zwischenräumen zur optimierten permeatseitigen Hydrodynamik zeigt Abb. 5.36 rechts. Hier werden 2 Membranmatten aufgerollt, deren Faserlängsrichtung um einen Winkel zueinander versetzt ist.

Eine breite Anwendung finden auch Feedspacer, ein gewebtes Netz mit hoher Porosität, welche vor allem in Platten- und Spiralwickelmodulen (Abb. 5.24) eingesetzt werden. Detaillierte Informationen sind dazu in Kap. 4.3.2 zu finden.

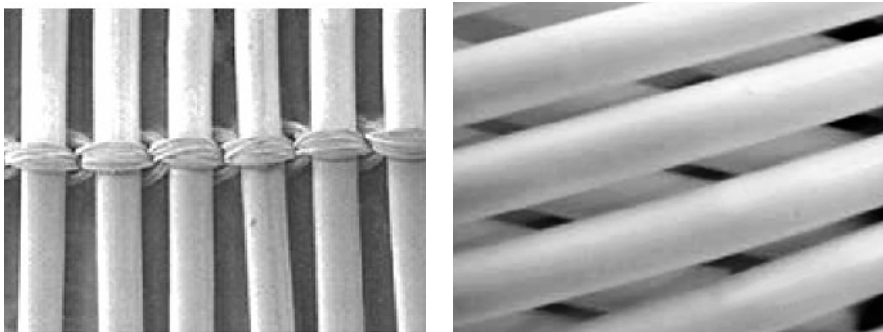


Abb. 5.36. Geordnete Ausrichtung und Fixierung von Hohlfasern im Bündel der Fa. Membrana [22] (links) und Fa. Inge [16] (rechts)

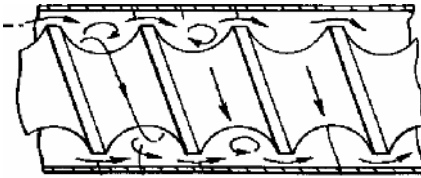


Abb. 5.37. Rohrmembran mit Einbauten [4]

Andere noch im experimentellen Stadium befindliche Entwicklungen sind z.B. Rohrmembranen mit Einbauten ähnlich einem statischen Mischer (Abb. 5.37) oder gekrümmte bzw. gewellte Flachmembranen wie in Abb. 5.38 zu sehen.

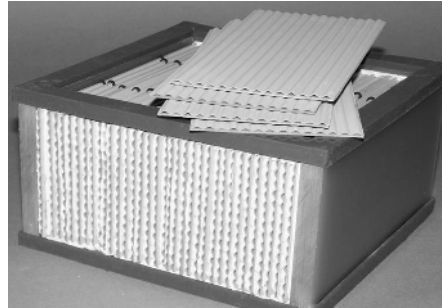
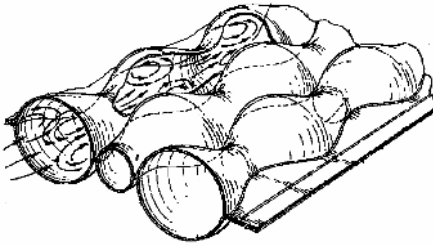


Abb. 5.38. Entwicklungen zu gewellten Flachmembranen [3] links, [10] rechts

Die Querschnittsveränderungen entlang des Strömungsweges erzeugen Turbulenzen, so genannte Dean-Wirbel. Diese sorgen einerseits für einen schnellen Ausgleich von Temperatur und Konzentrationspolarisationen, verursachen jedoch andererseits auch Rückvermischungen, die triebkraftmindernd bewirken können.

Aktive Systeme

Erzeugung von Mehrphasenströmungen

Die Erzeugung von Mehrphasenströmungen erfolgt in der Regel durch Luftspülungen in einem flüssigen Medium. Haupteinsatzgebiet ist die MF und UF (NF) von Flüssigkeiten mit suspendierten Feststoffen wie es beispielsweise in der Abwasseraufbereitung der Fall ist. Hierzu wird auf Kapitel 5.6 verwiesen, welches sich mit getauchten Modulen in der Abwasseraufbereitung beschäftigt. Eine mathematische Betrachtung dieser „Slug-Flow-Strömung“ erfolgt in Abschnitt 4.3.1.

Dynamische Cross-Flow Filtration

Anders als bei konventionellen Cross Flow Systemen wird die Überströmgeschwindigkeit hier als Relativgeschwindigkeit zwischen Feed und Membran durch Rotation der Membranen bzw. Einbauten eingestellt.

Im Überlappungsbereich entstehen dabei besonders hohe Turbulenzen, was einen etwaigen Deckschichtaufbau reduziert und die Membranen auch ohne Reinigung sehr lange funktionsfähig hält. In Abb. 5.40 ist ein Plattenmodulsystem

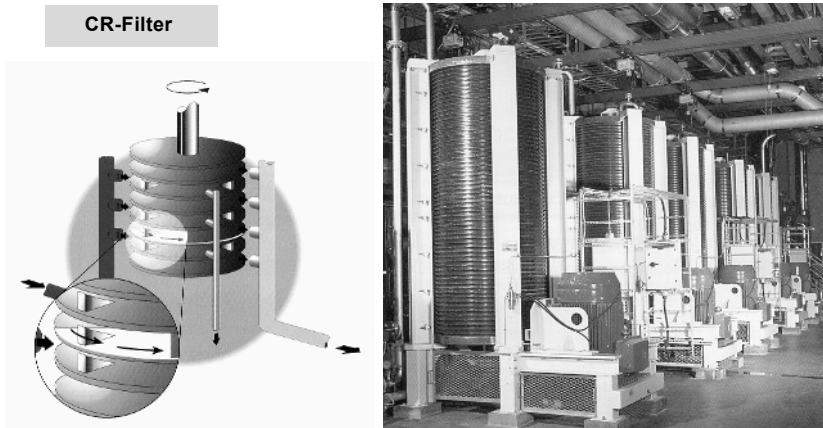


Abb. 5.39. Plattenmodul mit rotierenden Einbauten (CR-Filter der Fa Dauborn Membran Systeme [7])

abgebildet, das sich besonders für den Einsatz bei hochviskosen Medien wie beispielsweise in der Papierindustrie eignet [7]. Zwischen den einzelnen Membranplatten sorgt ein Rotor für eine kontinuierliche Zwangsüberströmung der Membranen.

Ein anderes Konzept der dynamischen Cross-Flow-Filtration ist in Abb. 5.40 dargestellt. Keramische Membranscheiben sind auf zwei sich drehenden Hohlwellen ineinander greifend angeordnet. Das Permeat wird in Kanälen im inneren der Scheiben gesammelt und in die Hohlwellen weitergeleitet, von wo es aus dem System ausgetragen wird.

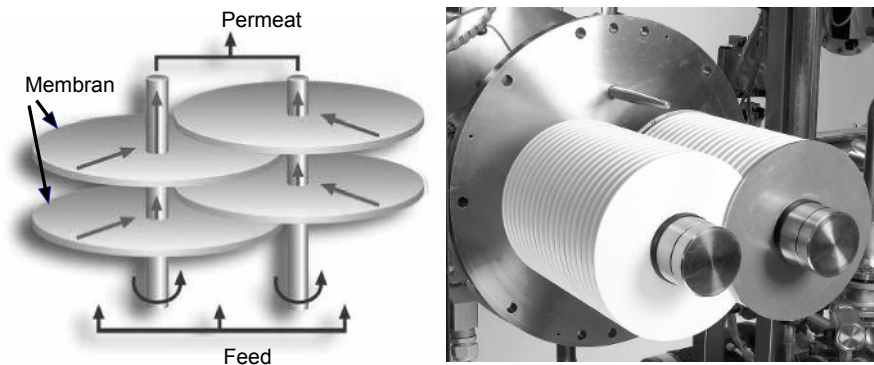


Abb. 5.40. Prinzipskizze des dynamischen Cross-Flow-Konzeptes mit rotierenden Membranen der Fa. Vaahto Canzler links, Modul der Fa. Westfalia Separator Membraflow rechts [6, 40]

Hochfrequente Rückspülung

Ein sehr innovatives Trennverfahren mit neuartigen Membranen und Reinigungssystem wurde von der Fa. FluXXion entwickelt. Die mittels Halbleitertechnologie gefertigten Membranwafer zur Mikrofiltration weisen eine extrem enge Porenverteilung bei Durchmessern von 0,8 oder 0,45 μm (Abb. 5.41 mitte) auf. Mit einer aktiven Schicht von nur einem μm können somit sehr hohe Flüsse mit einer exakten Trenngrenze, bei einer sehr niedrigen transmembranen Druckdifferenz erzielt werden. Zur Vermeidung von Fouling wird die starre Membran während des Filtrationsprozesses mit einer hochfrequenten Rückspülung (Dynamic Crossflow Pulse (DCP)) von bis zu 20 Hz beaufschlagt. Ein rotierendes Ventil senkt dazu kurzzeitig den Feeddruck unter das Niveau des Permeats ab (Abb. 5.41 links), so dass ein Rückspülpuls die abgelagerte Foulingschicht quasikontinuierlich aufricht und ablöst. Dieses Prinzip minimiert die Kuchenbildung und verlängert die Filtrationszyklen ohne chemische Reinigung bei gesteigerter Flussleistung.

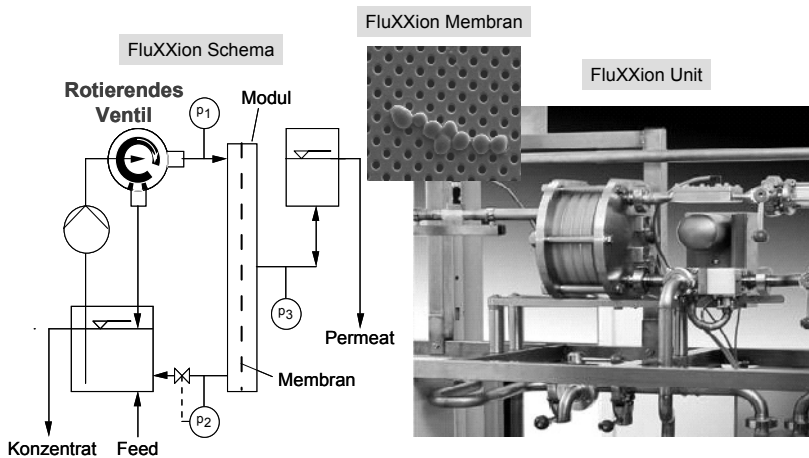


Abb. 5.41. Membranwafer und hochfrequente Rückspülung der Fa. fluXXion

5.7.2 Kostenoptimierung

Zusätzlich erfordert die optimale Auslegung von Membranmodulen die Berücksichtigung von wirtschaftlichen Gesichtspunkten, z.B. eine Kostenoptimierung für

- das Membran- und Spacermaterial, sowie den sonstigen Materialbedarf zur Modulfertigung (Dichtung, Druckrohr, Verklebungsmaterial etc.),
- die Fertigungsschritte (z.B. Verkleben des Faserbündels),
- die Verrohrung der Module, Förderaggregate, Behälter, Wärmetauscher,
- den Membranwechsel und
- den Betrieb der Anlage (z.B. Pumparbeit).

Tabelle 5.8. Vorgehensweise bei der Moduloptimierung

Zielfunktion	Optimierungsparameter (variabel)	Randbedingungen (fest)	Gleichungen
Kosten	Geometrie	min./max. Druck	Bilanzen
Energiebedarf	Feeddruck	min./max. Temperatur	Stofftransportmodell
Produktqualität	Permeatdruck	Stoffsystem	Zielfunktion
Membranflächen- bzw. Platzbedarf	Temperatur	Membrantrenncharakteristik	
volumenspezifische Leistung etc.	Feedstrom	Preise etc.	
	Strömungsführung etc.		

In Tabelle 5.8 sind wesentliche Schritte einer Optimierung zusammengefasst. Zuerst muss eine Zielgröße gewählt werden, etwa die Minimierung der spezifischen Produktkosten. Oft reicht es aus, stattdessen einfachere Zielfunktionen wie die Minimierung des Energie- oder des Membranflächen- bzw. Platzbedarfes zu wählen. Anschließend müssen die variablen Optimierungsparameter (z.B. Geometrie, Druck, Temperatur) definiert und Grenzen für die Variationen vorgegeben werden. Darüber hinaus sind die Randbedingungen des Problems festzustellen (z.B. Druck- und Temperaturgrenzen). Schließlich muss das entstandene Gleichungssystem durch geeignete Verfahren gelöst werden.

Im Rahmen eines Buches ist eine wirtschaftliche Moduloptimierung kaum möglich, sondern allenfalls eine verfahrenstechnische. Diese soll an zwei Beispielen dargestellt werden. Zunächst wird für ein feedseitig radial durchströmtes RO-Hohlfasermodulelement anhand einer analytischen Lösung der relevanten Gleichungen diskutiert, welchen Einfluss Geometrie und Betriebsparameter auf die Leistung besitzen. Anschließend wird auf die Auslegung und Optimierung eines Wickelmodulelements eingegangen.

Optimierung eines Hohlfasermoduls für die Umkehrosmose

Hohlfasermodule werden in der Umkehrosmose im Bereich der Wasserentsalzung, vorzugsweise der Meer- und Brackwasserentsalzung eingesetzt. Die zu entsalzende Rohlösung strömt auf der Außenseite der Fasern im Wesentlichen radial durch das Faserbündel (Abb. 5.42). Das Permeat fließt innerhalb der Fasern zum offenen Ende hin ab. Konstruktiv wird der Hohlfasermodulelement charakterisiert durch:

- die Abmessungen des Faserpaketes (Länge L , Rohrdurchmesser D_a),
- die Länge der Verklebung L_s ,
- den Innen- und Außendurchmesser der Fasern d_i und d_a ,
- ein Maß für die Packungsdichte: Anzahl der Fasern n_F pro Querschnittsfläche des Druckrohres bzw. Hohlraumanteil ε .

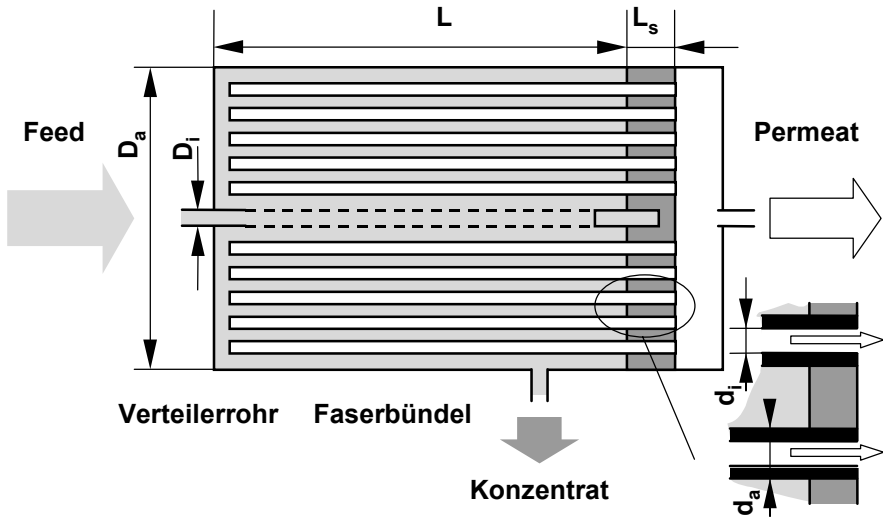


Abb. 5.42. Schema eines Hohlfasermoduls für die Umkehrosmose

Optimierungsziel soll hier zunächst die Maximierung der volumenspezifischen Leistung sein, wobei die Größen

- Feeddruck,
- Fasergeometrie (aktive Faserlänge, Faserdurchmesser) und
- Membranpermeabilität.

variiert werden sollen. Alle anderen Größen wie

- Druck am offenen Faserende,
- Durchmesser Verhältnis d_a/d_i ,
- Faseranteil im Bündel $(1 - \mathcal{E})$ bzw. Porosität des Faserbündels $\mathcal{E}$

sollen *nicht* variiert werden. Im Interesse einer gut diskutierbaren, analytischen Lösung soll ferner vorausgesetzt werden:

- vernachlässigbarer feedseitiger Druckverlust, d.h. $p_F \neq f(\text{Ort})$,
- vernachlässigbare feedseitige Konzentrationspolarisation und
- vernachlässigbare osmotische Drücke.

Letztere beiden Annahmen sind beispielsweise in guter Näherung erfüllt, wenn das Hohlfasermodul zur Gewinnung von Reinstwasser aus Trinkwasser (Leitungswasser) eingesetzt wird. Die volumenspezifische Leistung des Hohlfasermoduls $\dot{m}_{P, \text{spez}}$ (genauer: des Faserbündels) ergibt sich mit $\dot{m}_{P, Fa}$ als Permeatstrom einer Einzelfaser bzw. mit $\mathcal{E}$ als Hohlfaserporosität des Bündels wegen

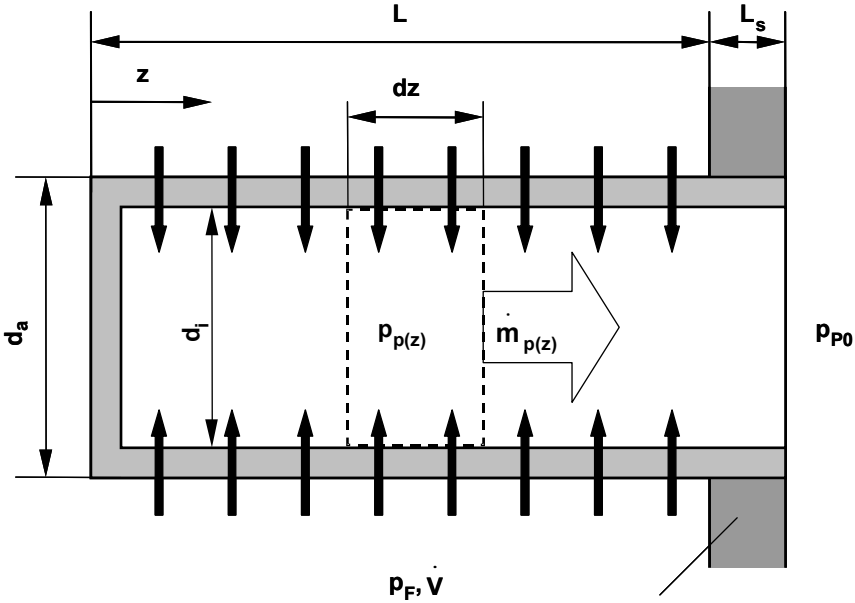


Abb. 5.43. Bilanzierung einer Hohlfaser

$$\dot{m}_{P, \text{spez.}} = \frac{n_{Fa} \cdot \dot{m}_{P, Fa}}{V_{Mod}} \quad (5.1)$$

mit

$$V_{Mod} = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot (L + L_S) = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{n_{Fa} d_a^2}{1 - \varepsilon} \cdot (L + L_S) \quad (5.2)$$

zu

$$\dot{m}_{P, \text{spez.}} = \frac{4 \dot{m}_{P, Fa} \cdot (1 - \varepsilon)}{\pi d_a^2 \cdot (L + L_S)} \quad (5.3)$$

Zur Berechnung des Permeatstroms eines Faser ergeben sich aus den entsprechenden Bilanzen (s. Abb. 5.43) die folgenden Gleichungen:

- der in das Membranelement über die Membran eintretende Permeatstrom (aus einer differentiellen Stoffbilanz in Kombination mit der Stofftransportbeziehung nach Gl. (3.25)):

$$d \dot{m}_P = A \rho_P \cdot (p_F - p_P(z)) \pi d_a dz. \quad (5.4)$$

- der Druckverlust im Längenelement (aus der differentiellen Impulsbilanz unter Verwendung des Hagen-Poiseuille Gesetzes):

$$\frac{dp_p}{dz} = - \frac{128 \eta}{\pi d_i^4} \cdot \frac{\dot{m}_p(z)}{\rho_p} \quad (5.5)$$

Die Verwendung dieser Beziehung setzt in jedem Querschnitt voll ausgebildete laminare Strömung (Parabelprofile) voraus, selbstverständlich mit längs der Faser kontinuierlich anwachsenden Durchsatz $\dot{m}_p(z)$. Diese vereinfachende Annahme ist sicher erlaubt, solange der Zufluss über die Wand klein ist im Verhältnis zum örtlichen Durchsatz in der Faser, d.h. so lange gilt

$$\frac{\dot{m}_p''(z) \pi d_i dz}{4 \dot{m}_p(z)} \ll 1. \quad (5.6)$$

Das Gleichungssystem lässt sich analytisch lösen und liefert für den Druckverlauf in der Faser

$$p_p(z) = p_F - (p_F - p_p(z=L)) \cdot \frac{\cosh(H z)}{\cosh(H L)} \quad (5.7)$$

mit

$$H = \sqrt{\frac{128 \eta d_a A}{d_i^4}} \quad (5.8)$$

Eine Auswertung dieser Gleichung ist in Abb. 5.44 dargestellt. Das Bild zeigt eindringlich, wie bei leistungsfähigen Membranen (d.h. großer Membrankonstante A) und bei dünnen, langen Fasern die Triebkraft nur in einem kurzen Teil der gesamten Faserlänge hoch bleibt.

Für den aus einer Faser mit der Länge L austretenden Permeatstrom ergibt sich

$$\dot{m}_{p,Fa} = \pi d_a A \rho_p \cdot (p_F - p_{p0}) \cdot \frac{\tanh(H L)}{H + H^2 L_S \tanh(H L)} \quad (5.9)$$

und für die volumenspezifische Leistung eines Moduls schließlich

$$\begin{aligned} \dot{m}_{p, \text{spez}} &= \frac{n_{Fa} \dot{m}_{p,Fa}}{V_{Mod}} = \\ &= \frac{4 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_a \cdot (L + L_S)} A \rho_p \cdot (p_F - p_{p0}) \cdot \frac{\tanh(H L)}{H + H^2 L_S \tanh(H L)}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

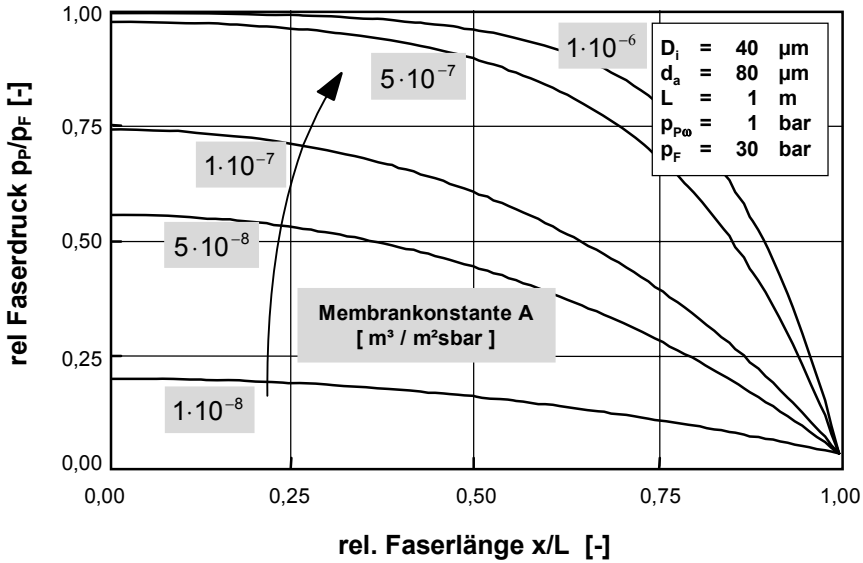


Abb. 5.44. Druckverlauf in der Hohlleiter

Diese Gleichung beschreibt nun direkt die Abhängigkeit der gesuchten Zielgröße $\dot{m}_{P, \text{spez}}$ von den Optimierungsparametern d_a , L und p_F . Alle anderen Größen werden für eine Beispielrechnung mit konstanten Werten belegt (Durchmesser Verhältnis $d_i/d_a = 0,5$; Hohlraumanteil $\varepsilon = 0,6$; Permeatdruck am offenen Ende $p_{p0} = 1$ bar; Viskosität des Wassers $\eta = 0,001$ kg/ms; Membrankonstante $A = 10^{-7}$; Verklebungslänge $L_s = 0,1$ m). In Abb. 5.45 und Abb. 5.46 ist der Zusammenhang für diese Werte graphisch ausgewertet. Mit kleiner werdendem Faserdurchmesser steigt die Packungsdichte und damit die volumenspezifische Leistung, andererseits nimmt jedoch auch der Druckverlust in der Hohlleiter zu; das führt dann wiederum zu einer starken Abnahme der Modulleistung. Der optimale Faserinnendurchmesser liegt demnach zwischen 30 und 70 μm .

Abb. 5.45 zeigt weiterhin deutlich, dass Module so kurz wie wirtschaftlich vertretbar zu bauen sind, da mit zunehmender Länge der Einfluss des Druckverlustes zunimmt. Bei technischen Modulen liegt deshalb die effektive Faserlänge im Bereich von 0,8 bis 1,2 m.

Eine Bestätigung für die Richtigkeit der hier diskutierten Ergebnisse ist in den Hohlleitermodulen mit der Bezeichnung TWIN (DuPont) zu sehen: Weil die spezifischen Kosten für das Modulgehäuse (Druckrohr) mit zunehmender Länge sinken (und diese Kosten einen wesentlichen Teil der Modulkosten ausmachen), andererseits das Faserbündel kurz sein sollte, sind hier zwei kurze Faserbündel in ein Druckrohr gepackt. Die Bündel sind spiegelbildlich eingeschoben, so dass die offenen Faserenden jedes Bündels jeweils am Ende des Druckrohrs liegen.

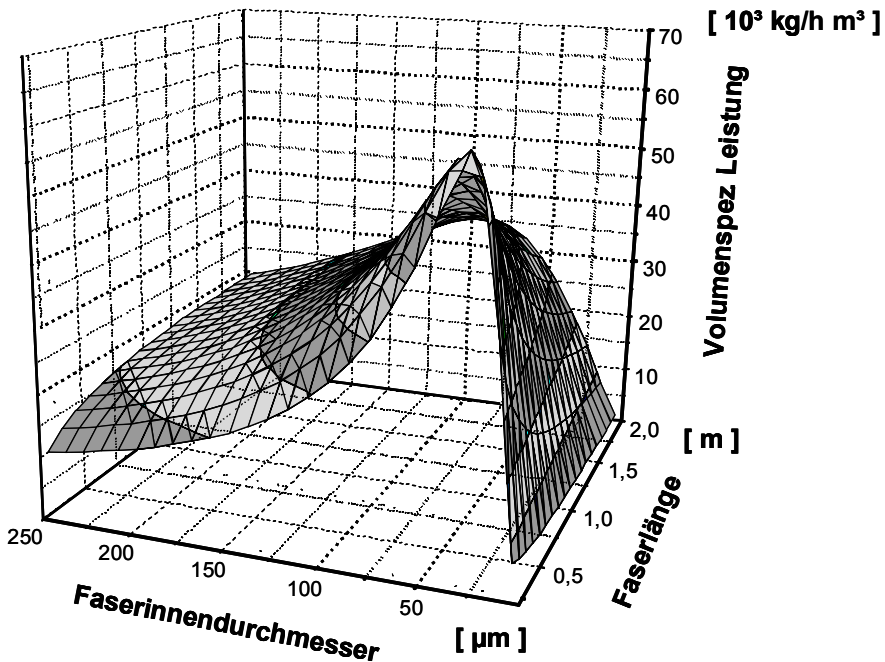


Abb. 5.45. Einfluss der Fasergeometrie auf die spezifische Modulleistung

Abb. 5.46 zeigt den Einfluss des Feeddrucks. Mit steigendem Feeddruck steigt die volumenspezifische Leistung des Moduls monoton an. Auf der anderen Seite steigt jedoch mit dem Feeddruck auch der Energiebedarf monoton. Der Bedarf an Membranfläche und der Energiebedarf des Verfahrens sind also in Grenzen gegeneinander verschiebbar, d.h. durch höheren Energieeinsatz kann Membranfläche eingespart werden (durch Steigerung der spez. Modulleistung) und umgekehrt. Diese Aussage gilt nahezu allgemein für alle Membranverfahren.

Ein Optimum des Feeddrucks kann also nur angegeben werden, wenn man die volumenspezifische Modulleistung gegen den Energiebedarf gewichtet. An dieser Stelle kann eine weitere Optimierung also nur anhand der Produktkosten oder einer ähnlichen Größe erfolgen.

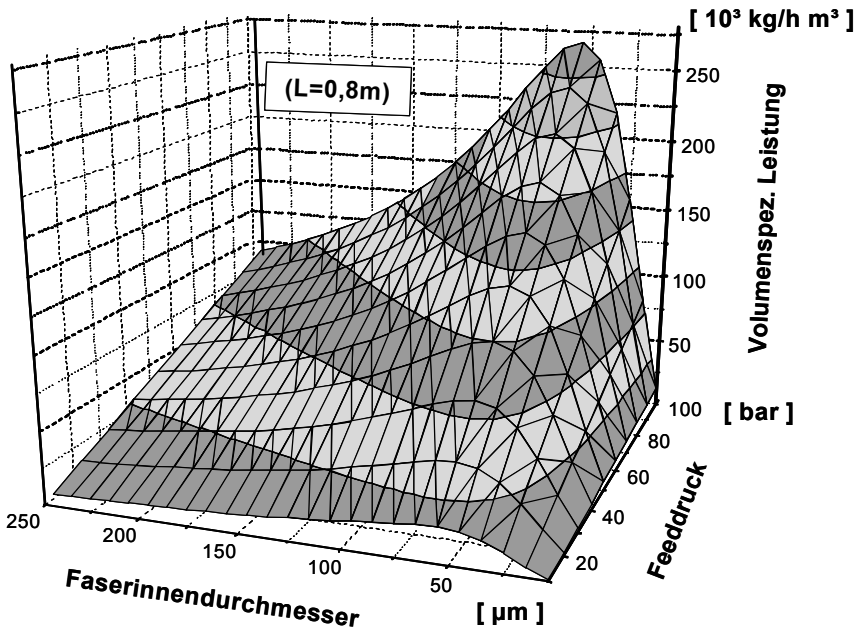


Abb. 5.46. Einfluss des Feeddrucks auf die spezifische Modulleistung ($L = 0,8$)

Auslegung und Optimierung eines Wickelementes

Das Wickelmodul ist wegen der kostengünstigen Fertigung und der relativ hohen Packungsdichte das wohl am weitesten verbreitete Modulelement im Bereich der Membrantechnik. Eine Modellierung unter Berücksichtigung feedseitiger Druckverluste, feedseitiger Konzentrationsänderungen und, im Fall der Pervaporation, feedseitiger Temperaturänderungen, ist sehr aufwendig aufgrund des im Modul realisierten Kreuzstroms. Weil jedoch der Splitfaktor $\Phi = \dot{m}_p / \dot{m}_{F\alpha}$ in einem Wickelmodul stets niedrig ist – in der Regel sowohl bei Pervaporation, Gaspermeation als auch bei Umkehrosmose ca. 10% oder weniger –, kann in guter Näherung feedseitig mit konstanten Werten für Druck, Konzentration und Temperatur gerechnet werden (Mittelwerte). Es sind ebenso wie bei der zuvor besprochenen Näherungslösung für das RO-Hohlfasermodule letztlich nur die *Druckverluste auf der Permeatseite* für die Auslegung von Bedeutung.

Abb. 5.47 verdeutlicht die geometrischen Verhältnisse bei einer einzelnen Membrantasche. Hier ist auch der Unterschied zwischen der effektiv für den Stofftransport zur Verfügung stehenden und der tatsächlich installierten Membranfläche zu beachten.

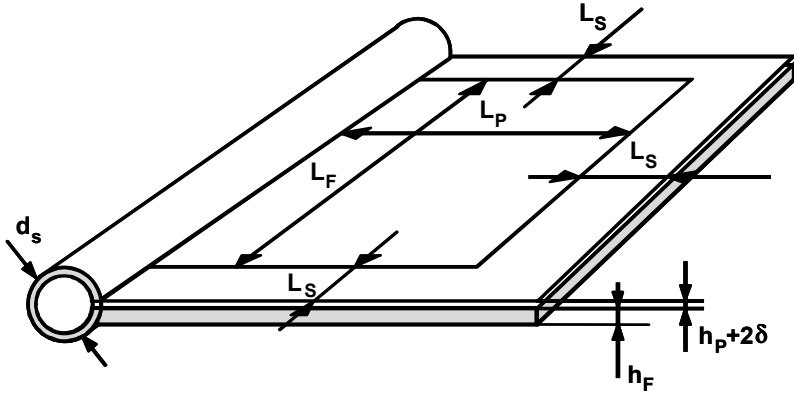


Abb. 5.47. Geometrie der Membrantaschen eines Wickelmoduls

Mit den vereinfachenden Annahmen,

- örtlich konstante Werte für Druck, Temperatur und Konzentration auf der Feedseite und
- die Membrantaschen können als ebene Flächen angesehen und daher mittels kartesischer Koordinaten erfasst werden,

reduziert sich die Rechnung auf ein eindimensionales Problem. Im Folgenden wird wieder "reines" Wasser als Feed vorausgesetzt, so dass die Differenz der osmotischen Drücke vernachlässigt werden kann.

Die volumenspezifische Leistung des Wickelmoduls, aufgebaut aus n Taschen, ergibt sich mit $\dot{m}_{P,Ta}$ als Permeatstrom einer Einzeltasche zu

$$\dot{m}_{P, \text{spez}} = \frac{n_{Ta} \dot{m}_{P, Ta}}{V_{Mod}} \quad (5.11)$$

mit

$$V_{Mod} = (L_F + 2L_S) \left[n_{Ta} (L_P + L_S) (h_P + 2\delta_M + h_F) + \frac{\pi}{4} d_s^2 \right]. \quad (5.12)$$

Für ein vorgegebenes Modulvolumen ergibt sich aus Gl. (5.12) ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen Taschenanzahl n_{Ta} und effektiver Taschenlänge L_P . Für die Konstruktion eines Moduls stellt sich die Frage, ob die Membranfläche in einer langen Tasche oder in vielen kurzen Taschen eingebaut werden soll. Zur Berechnung des Permeatstromes einer Tasche geht man von einer differenziellen Stoffbilanz in Fließrichtung des Permeats aus:

$$d\dot{m}_P = 2 L_F \dot{m}_P''(z) dz. \quad (5.13)$$

Daraus ergibt sich in Verbindung mit der Stofftransportcharakteristik

$$\dot{m}_p''(z) = A \rho \cdot (p_F - p_p(z)) \quad (5.14)$$

und einer differenziell zu formulierenden Widerstandscharakteristik für den Permeatkanal in der Form $\zeta = a \operatorname{Re}^b$ mit

$$v = v_{\text{leer}}, \quad \xi = \frac{d_{\text{hyd}}}{\frac{\rho}{2} v^2} \cdot \frac{dp_p}{dz} \quad \text{und} \quad d_{\text{hyd}} = \frac{4 \varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot S_{(V)}} \quad (5.15)$$

das zu lösende Gleichungssystem. Es finden sich verschiedene experimentell bestimmte Druckverlustcharakteristiken für Spacer in der Literatur (z.B. Hickey und Gooding [15]: $a = 20,44$; $b = -0,43$ oder Miguel und Schock [23]: für Desal RO-Modul $a = 105$; $b = -0,8$). Analytisch ist das Gleichungssystem jedoch nur für $b = -1$ lösbar. Deshalb wird in diesem Beispiel eine Widerstandscharakteristik nach Karman-Cozeny [35] angenommen, die für eine laminare Strömung durch eine poröse Schüttung mit zylinderförmigen Poren gilt. Die Gl. (5.15) nimmt dann die folgende Form an:

$$\frac{dp}{dz} = \frac{2 \tau (1 - \varepsilon)^2 S_V^2 \eta}{\rho \varepsilon^3 L_F h_P} \cdot \dot{m}_p(z). \quad (5.16)$$

Der Umwegfaktor τ berücksichtigt die Abweichung der Porenstruktur von der Zylinderform und ist im Rechenbeispiel $\tau = 2$. Die Geometriedaten für die Spacer sind Miguel und Schock [23] entnommen ($h_P = 0,325 \text{ mm}$; $\varepsilon = 0,73$; $S_{(V)} = 24600 \text{ m}^2/\text{m}^3$; $h_F = 0,83 \text{ mm}$).

In Abb. 5.48 sind Gl. (5.16) und die von Miguel und Schock experimentell bestimmte Charakteristik gegenübergestellt. Man sieht, dass die Abweichungen im interessierenden Reynoldszahlbereich von 10 - 200 für eine abschätzende Rechnung ausreichend klein sind.

Die Lösung des Gleichungssystems (Gl. (5.13), Gl. (5.14) und Gl. (5.16)) ist der Lösung für den Hohlfasermodule ähnlich, da das Problem jeweils nur eindimensional betrachtet wurde und ähnliche Widerstandscharakteristiken angesetzt wurden. Es ergibt sich für den Permeatdruck

$$p_P(z) = p_F - (p_F - p_p(z = L_P)) \cdot \frac{\cosh(K z)}{\cosh(K L_P)} \quad (5.17)$$

mit

$$K = \sqrt{\frac{4 A \tau (1 - \varepsilon)^2 S_V^2 \eta}{\varepsilon^3 h_P}}. \quad (5.18)$$

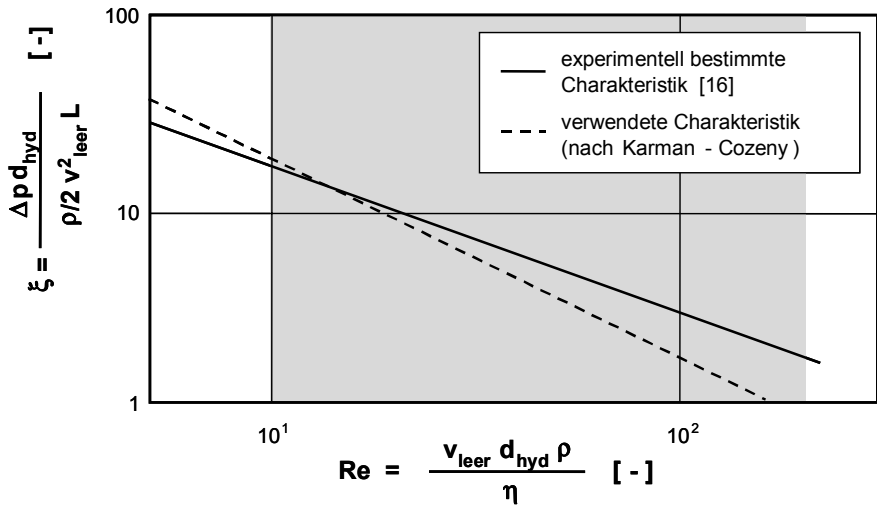


Abb. 5.49. Vergleich zwischen einer experimentell bestimmten Druckverlustcharakteristik und der für die analytische Lösung verwendeten Charakteristik

Der Verlauf des Permeatdrucks in einer einzelnen Tasche ist in Abb. 5.50 dargestellt. Als Kurvenparameter ist auch hier die Membrankonstante A gewählt.

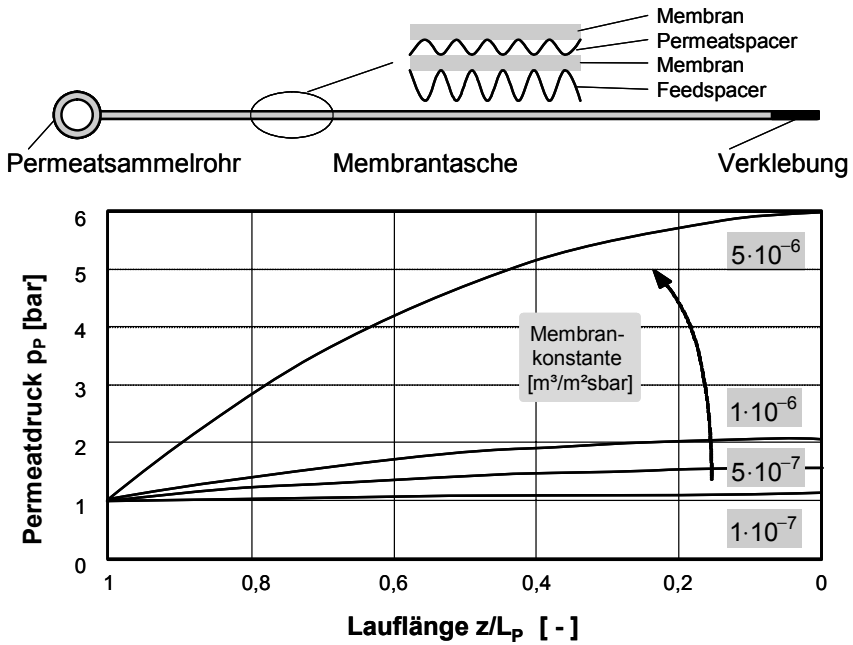


Abb. 5.50. Permeatseitiger Druckverlauf in einer Membrantasche

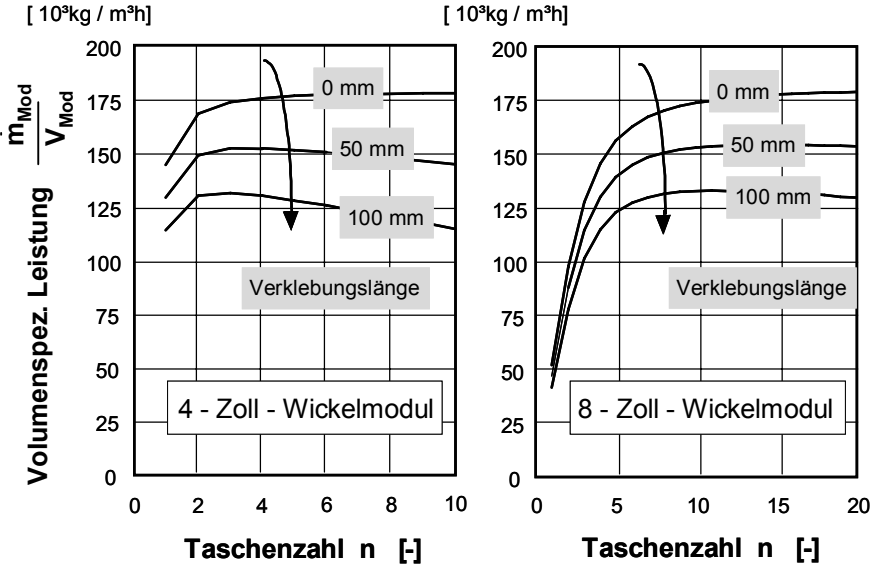


Abb. 5.51. Volumenspezifische Leistung eines 4“- und eines 8“-Moduls in Abhängigkeit von der Taschenzahl

Es zeigt sich, dass vor allem bei leistungsfähigen Membranen mit großer Konstante A der Druckverlust berücksichtigt werden muss. Weiterhin kann man aus diesem Zusammenhang auch ableiten, dass es nicht lohnt, den Durchmesser eines Wickelmoduls sehr groß zu wählen, da die Taschenlänge zu groß wird.

Die Permeatleistung einer einzelnen Tasche ist dann

$$\dot{m}_{P,Ta} = (p_F - p_{p0}) \cdot \sqrt{\frac{A \rho^2 L_F^2 \epsilon^3 h_P}{\tau \cdot (1 - \epsilon)^2 S_V^2 \eta}} \cdot \tanh(K L_P), \quad (5.19)$$

wobei für L_P die aus Gl. (5.12) ermittelte Funktion von n_{Ta} einzusetzen ist. Mit Gl. (5.11) kann dann die volumenspezifische Leistung in Abhängigkeit von der Taschenanzahl berechnet werden. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 5.51 abgebildet ($p_F = 40 \text{ bar}$; $p_p = 1 \text{ bar}$; $\eta = 0,001 \text{ kg}/(\text{m s})$; $A = 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s bar})$; $\rho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$; $L_F = 1 \text{ m}$; $d_S = 14 \text{ mm}$).

Auch hier zeigt die Optimierungsrechnung, dass viele kurze Taschen im Hinblick auf die Triebkraftverluste (Druckverluste) günstig sind. Nachteilig ist aber, und auch das lässt die Rechnung erkennen, dass durch die Verklebung der Taschen ein spezifisch immer größerer Anteil der Membranfläche verloren geht.

Die hier dargestellten Rechnungen lassen sehr klar erkennen, in welche Richtung Spiralwickелеlemente weiterzuentwickeln sind:

- Verbesserung der Klebetechnik mit dem Ziel, die Breite dieser Klebungen zu verringern,
- Erhöhung der Taschenzahl und
- Steigerung der Porosität von Permeatspacern ohne Einbuße der mechanischen Festigkeit (Widerstand gegen Kompaktierung).

5.8 Zusammenfassung

Wie eingangs behandelt, ist die Entwicklung unterschiedlich konzipierter Modultypen auf die je nach Einsatzzweck differierenden Forderungen zurückzuführen. Berücksichtigt man die Anforderungen und die diskutierten Eigenschaften der unterschiedlichen Modulbauformen, so kann man die Eignung der einzelnen Module für verschiedene Verfahren und Einsatzgebiete abschätzen. In Tabelle 5.9 ist ein solcher Versuch unternommen worden.

Tabelle 5.9. Sinnvolle Modulbauarten

Modul Verfahren	Rohr- modul	Hohlfaser-/ Kapillar- modul	Platten- modul	Wickel- modul	Kissen- modul
Umkehrosmose / Nanofiltration	■	□	□	■	■
Pervaporation	■		■		
Gaspermeation		■			
Ultra-/Mikrofiltration cross-flow	■		■	■	■
dead-end		■	■		■
getaucht	□	■	■		

■ sehr gut geeignet

□ geeignet unter bestimmten Voraussetzungen
oder für Spezialanwendungen

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

A	[m ²]	Fläche
a	[-]	Koeffizient der Druckverlustcharakteristik
b	[-]	Exponent der Druckverlustcharakteristik
d, D	[m]	Durchmesser
D_{ax}	[m ² /s]	Axialdispersionskoeffizient
$D_{i,j}$	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
h_F	[m]	Dicke des Feedspacers
h_p	[m]	Dicke des Permeatspacers
L	[m]	Länge
$\dot{m}$	[kg/s]	Massenstrom
$\dot{m}''$	[kg/(m ² s)]	flächenspezifischer Massenstrom
n	[-]	Anzahl
p	[bar]	Druck
r	[m]	Laufkoordinate in Permeatströmungsrichtung
$S_{(V)}$	[m ² /m ³]	volumenspezifische Oberfläche
T	[K]	Temperatur
v	[m/s]	Geschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
$\dot{V}$	[m ³ /h]	Volumenstrom
$\dot{V}''$	[m ³ /(m ² h)]	flächenspezifischer Volumenstrom
w	[-]	Massenanteil
z	[m]	Laufkoordinate
δ	[m]	Dicke
ε	[-]	Porosität
η	[Pa s]	dynamische Viskosität
τ	[-]	Umwegfaktor
ξ	[-]	Druckverlustbeiwert
ρ	[kg/m ³]	Massendichte

Indizes

a	außen
F	Feed
Fa	Faser
Gegen	Gegenstrom
Gleich	Gleichstrom
hyd	hydraulisch
i	innen
i,j	Komponente i,j
leer	Leerrohr
M, Mem	Membran
Mod	Modul
Max	maximal
N	Normzustand
P	Permeat
Q	Querschnitt
R	Retentat
S	Verklebung
Ta	Tasche
α	Eintritt
ω	Austritt
0	Standard-, Referenzzustand

Kennzahlen

Bo	Bodensteinzahl
Re	Reynoldszahl

Literatur

1. A3 water solutions GmbH, Gelsenkirchen (D), Firmenprospekt
2. Anlagenprospekt „Trinkwasseraufbereitungsanlage Hermeskeil – Trinkwasser durch Membranfiltration“ (1999) Verbandsgemeinde Hermeskeil + WecoLux, Hermeskeil
3. Bellhouse BJ, Transfere Membrane Assembly, Pat. US 4351797
4. Bellhouse, BJ, MEMBRANE FILTERS, Pat. EP689475B1
5. BERGHOF Filtrations- und Anlagentechnik GmbH, Eningen (D) Firmenprospekt, rechtes Foto in Bild 4-4
6. Buss-SMS-Canzler GmbH, Düren (D), Firmenprospekt
7. Dauborn Membran Systeme für Wasserbehandlung – CR-Filter, Ratzeburg (D), Firmenprospekt
8. fluXXion B.V., Eindhoven (NL), Firmenprospekt

9. Engelhardt N (2001) Sind großtechnische Membrananlagen wirtschaftlich? Erkenntnisse aus Anlagenbetrieb und Planung. 3. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen
10. Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB, Stuttgart (D)
11. GE Water & Process Technologies - ZENON, Oakville, Ontario (CA) Firmenprospekt
12. Gimbel R, Panglisch G, Dautzenberg W, Kiepke O (1997) Erste Erfahrungen mit Pilotanlagen zur Ultra- und Mikrofiltration der Trinkwasseraufbereitungsanlage Roetgen des Wasserwerkes des Kreises Aachen. Membrantechnik bei der kommunalen Abwasserbehandlung und Trinkwasseraufbereitung, 1. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, A13, Aachen
13. GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht (D), RP-Modul, GS-Modul
14. Hermsdorfer Institut für Technische Keramik eV, Hermsdorf (D), Firmenprospekt
15. Hickey PJ, Gooding C H (1992) Friction Loss in Spiral Wound Membrane Modules, Proceedings 6th Int Conf on Pervaporation Processes in the Chem Ind. Ottawa, September 1992, Ed.: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey, 07631, USA
16. inge AG, Greifenberg (D), Firmenprospekt
17. KOCH International, Massachusetts (USA), Firmenprospekt
18. KOCH International - PURON, Aachen (D), getauchte Membranmodule
19. Kubota Membrane Europe Ltd, London (UK), Firmenprospekt
20. MITSUI Engineering & Shipbuilding, 1-1, Tama 3-chome, Tamano, Okayama (J)
21. MARTIN SYSTEMS AG, Sonneberg (D) – Ultrafiltration mit dem richtigen Dreh – VRM Vacuum Rotation Membrane, Firmenprospekt
22. Membrana GmbH, Wuppertal (D), Firmenprospekt
23. MICRODYN-NADIR GmbH, Wiesbaden (D), Firmenprospekt
24. Miguel, Schock (1987) Mass Transfer and Pressure Loss in Spiral-Wound Modules. Desalination 64
25. Mitsubishi Rayon CO. LTD, Tokio (J), Firmenprospekt
26. Mulder M (1990) Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
27. NITTO Denko Corporation / Hydranautics GmbH, München (D), Firmenprospekt
28. Norit / X-Flow, Enschede (NL), XIGA-Konzept
29. Rautenbach R (1997) Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer-Verlag
30. Rhodia, Paris (F), Pleiade Modul, Firmenprospekt
31. ROCHEM RO-Wasserbehandlung, Hamburg (D), DT-Modul, Firmenprospekt
32. STORK Friesland, Naarden (NL), Firmenprospekt
33. Sulzer Chemtech AG, Winterthur (CH), Firmenprospekt
34. Van der Roest H (2000) „MBR-technologie: ook voor huishoudelijk afvalwater ? PAO cursus Membranaanfiltratie bij de zuivering van drink-, proces- en afvalwater. Delft
35. VDI-Wärmeatlas (1988) VDI-Verlag, 5. Auflage
36. Voßenkaul K (2002) Membran- und Membranmodulentwicklungen für kommunale Kläranlagen. 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft
37. Voßenkaul K (2001) Ursachen für das Ablöseverhalten bei getauchten Hohlfasermembranen in der Kläranlage. Gutachten im Auftrag des Erftverbandes
38. Voßenkaul K (2000) Modulentwicklung und neue Betriebsweisen der Ultra- und Mikrofiltration in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung, Dissertation an der RWTH Aachen

39. Voßenkaul K, Rautenbach R (1997) Konzepte für Ultrafiltrationsanlagen – Modulbauformen und Betriebsweisen. Membrantechnik bei der kommunalen Abwasserbehandlung und Trinkwasseraufbereitung. 1. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, A5, Aachen
40. Westfalia Separator Membraflow (ehem. aaflowsystems), Essingen (D), Firmenprospekt
41. Wozniak T (2002) Erkenntnisse für die Planung und den Betrieb von Membranbioreaktoren. Seminar beim Aggerverband

6 Anlagenentwurf und Modulanordnung

6.1 Einleitung

Alle bisherigen Ausführungen beschränkten sich auf die Verhältnisse an einem Membranelement oder in einem Modul. Die Lösung einer Trennaufgabe erfordert jedoch meist den Einsatz mehrerer *Module*. Häufig müssen auch mehrstufige Anlagen konzipiert werden (siehe Ende dieses Abschnitts), um geforderte Produktqualitäten oder Ausbeuten zu erreichen. Die Beispiele in diesem Kapitel beschränken sich auf Gastrennung, Umkehrosmose und Ultrafiltration. Die größten Entwicklungsfortschritte im Bereich der Modulanordnung sind bei der Gaspermeation erreicht worden, da hier häufig Systeme mit Hunderten von Modulen eingesetzt werden.

Die einfachste Verschaltung von Membranmodulen besteht aus zwei Einheiten, die in drei Arten angeordnet werden können:

1. Verwendung des Permeats des ersten Moduls als Zulauf des zweiten Moduls.
2. Verwendung des Konzentrats des ersten Moduls als Zulauf des zweiten Moduls.
3. Aufteilung des Zulaufs auf zwei parallele Module.

Aus schaltungstechnischer Sicht sind die letzten beiden Schaltungen identisch (siehe aber Einschränkungen in Kapitel 6.2 bezüglich hydraulischer Belastung) und entsprechen in ihrer Wirkung der eines einzelnen Moduls mit der Summe der Flächen der Einzelmodule.

Die erste Schaltung unterscheidet sich hingegen prinzipiell dadurch, dass ein Teil des Feeds zweimal eine Membran passieren muss. Eine solche Verschaltung wird als *zweistufig* bezeichnet. Generell bedeutet dies, dass auch die Triebkraft zweimal aufgebracht werden muss, also zwei Pumpen eingesetzt werden bzw. ein Teil des Feeds eine Pumpe zweimal passiert. Eine Betrachtung der ersten in Abb. 6.9 dargestellten Schaltungsvarianten lässt aber erkennen, dass diese Definition nicht konsequent eingehalten wird, da streng genommen auch die Schaltung mit Permeatrückführung als zweistufig bezeichnet werden müsste.

6.2 Parallel- und Reihenschaltung

Bereits bei zwei Modulen ist zu entscheiden, ob die Module in Reihe oder parallel anzuordnen sind. Bei mehreren Modulen ist auch die Kombination von Reihen- und Parallelschaltung möglich. Abbildung 6.1 zeigt eine *Parallel-* und eine *Reihenschaltung*.

Während bei der Reihenschaltung alle Module vom gesamten Feedstrom durchströmt werden, bewirkt eine parallele Anordnung der Module eine Aufteilung des Ausgangsstromes. Können Druckverluste und Konzentrationspolarisation vernachlässigt werden, so sind beide Schaltungsvarianten hinsichtlich des Trennergebnisses gleichwertig. Die Frage, ob eine erforderliche Anzahl von Modulen parallel oder in Reihe zu schalten ist, ergibt sich zum einen aus der Trennaufgabe, zum anderen aus den Leistungsdaten des Moduls.

Prinzipiell existieren für jeden Modultyp eine untere und eine obere Grenze für den Feedstrom. Dabei wird die obere Grenze durch den zulässigen Moduldruckverlust bestimmt, der einerseits zu Triebkraftverlusten führt, letztlich aber auch zur Zerstörung des Moduls. Ein Unterschreiten der unteren Grenze, d.h. das Betreiben des Moduls mit zu geringen Feedströmen resultiert immer in einer Verschlechterung des Trennergebnisses. Die Ursache ist bei jedem Verfahren unterschiedlich: So sind dies bei der Umkehrosmose das schlechter werdende Stoffaustauschverhalten (Konzentrationspolarisation), vor allem aber die Gefahr von Modulverblockung (Clogging), bei der Gaspermeation hingegen axiale Rückvermischung und insbesondere die Ausbildung von Totzonen im Modul.

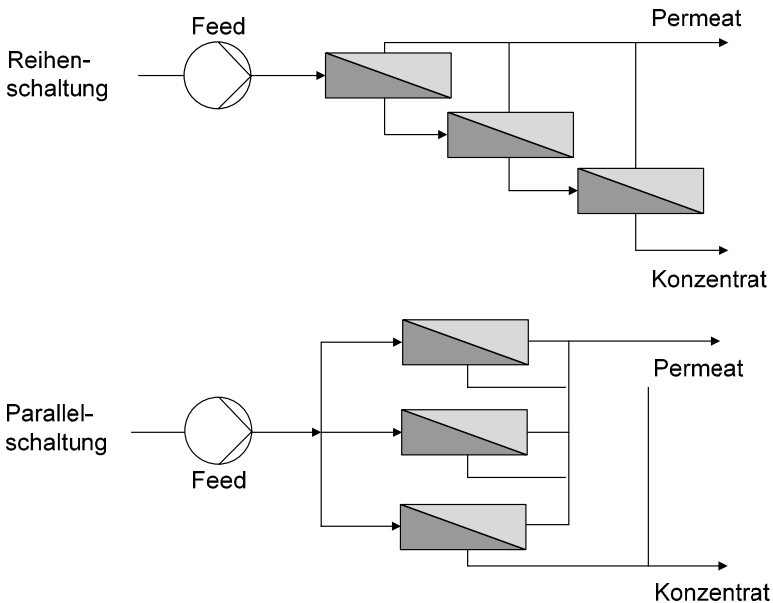


Abb. 6.1. Grundschaltungen

6.3 Modulanordnung innerhalb einer Stufe

Die diskutierten Effekte lassen erkennen, wie Modulelemente zu verschalten sind. Verschaltungen mit einer sequentiellen Zuordnung ohne Rezirkulationen können mit einer Pumpe betrieben werden. Bei der Rückführung von Teilströmen, d.h. einer Verschaltung mit Rezirkulation, sind meist mehrere Pumpen notwendig.

Zunächst werden Verschaltungen *ohne Rezirkulation* erläutert. Der Volumenstrom wird von einer Pumpe durch die Module gefördert. Dabei steigt die Konzentration der schlechter permeierenden Komponente längs der Verfahrensstrecke und der Volumenstrom wird geringer (Abb. 6.2). Zur hydraulischen Auslegung einer solchen Anlage werden neben den Modulparametern und Filtrationscharakteristiken noch der Feed- und Konzentrastrom benötigt. Entsprechend dem Feedeingangsstrom werden zunächst so viele Module zu einem Block parallel geschaltet, dass der maximal zulässige Feedvolumenstrom des eingesetzten Moduls nicht überschritten wird, aber dennoch so groß wie möglich ist. Da der Feedstrom der nachfolgenden Blöcke sich jeweils um die Permeatströme vermindert, reduziert sich meist die Anzahl der parallel zu schaltenden Module, damit eine minimale Anströmung der Module gewährleistet bleibt. Die Anzahl der in Reihe geschalteten Module wird so gewählt, dass der gewünschte Konzentrastrom erreicht wird. Ein zu starker Druckabfall kann durch eine zweite Pumpe ausgeglichen werden. Diese Vorgehensweise führt zu der so genannten *Tannenbaumstruktur*, die z.B. bei RO-Anlagen zur Meerwasserentsalzung sehr oft realisiert wird. Für hohe Wasserausbeuten (d.h. geringe Mengen an hoch beladendem Konzentrat) ist die Anzahl der Module im letzten Block erheblich kleiner als im ersten Block.

Die in Abb. 6.3 dargestellte „*Feed-and-Bleed*“-Verschaltung basiert auf der Rezirkulation eines Teilstroms des Konzentrats. Ein Kreislauf aus Pumpe und Membranmodul mit einem Zulauf und einer teilweisen Rückführung des Konzentrats bildet die einfachste Verschaltung mit Rezirkulation. Durch die Rückführung eines Teilstroms sind Verschaltungszulauf und Modulzulauf nicht identisch. Die hydraulischen Verhältnisse im Modul können mit der Rezirkulationsrate unabhängig vom Zulauf angepasst werden.

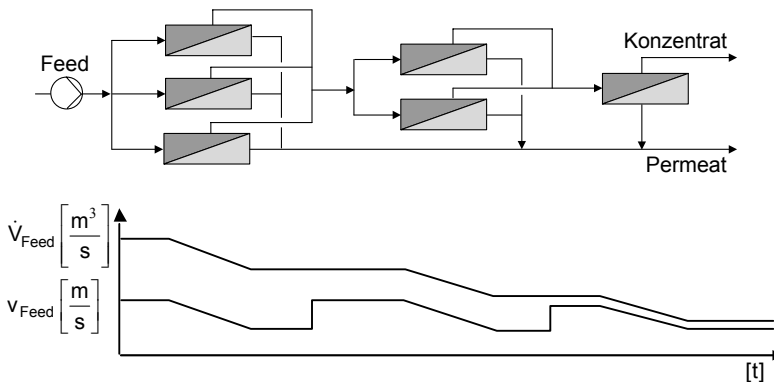


Abb. 6.2. Modulanordnung in Tannenbaumstruktur

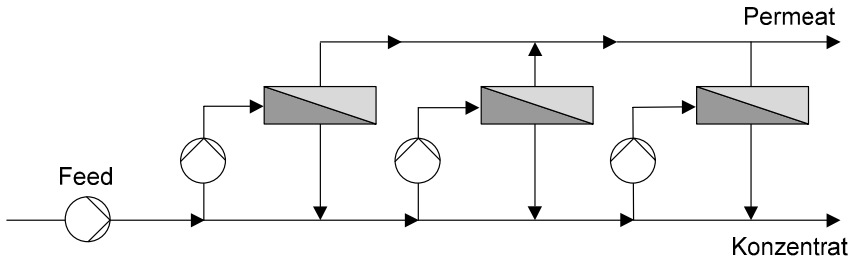


Abb. 6.3. Modulanordnung mit Rezirkulationskreisläufen innerhalb jedes Blocks

Da Feed und zurückgeführtes Konzentrat im Modulzulauf gemischt werden, sinkt die Triebkraft für den Membranprozess mit zunehmender Rezirkulationsrate und das System wird einem idealen Rührkessel ähnlicher. Dementsprechend ist bei Anlagen mit *Rückvermischung* für eine gegebene Trennaufgabe eine größere Membranfläche als bei Anlagen ohne Rückvermischung zu installieren.

In der Regel ist der Kreislaufstrom erheblich größer als der Feedstrom, so dass sich ein Fließschema aus verknüpften Kreisläufen ergibt. Aufgrund von geringen Druckverlusten in den einzelnen Kreisläufen braucht nur die Zulaufpumpe als Hochdruckpumpe (z.B. in RO-Prozessen) ausgelegt werden, und für die Rezirkulation können Kreispumpen verwendet werden, die allerdings auch die Anforderungen an Druckfestigkeit und Dichtigkeit (Gleitringdichtungen) entsprechend dem Druckniveau erfüllen müssen. Einige wesentliche Entscheidungskriterien können wie folgt formuliert werden:

- Systeme ohne Rezirkulation benötigen weniger Membranfläche, Pumpen und Energie, wenn sie unter stabilen Bedingungen in der Nähe des Auslegungspunktes betrieben werden, und arbeiten besonders gut bei konstantem Durchsatz. Insbesondere bei großen Systemen ist ein Verzicht auf Rezirkulation oft wirtschaftlicher.
- Systeme ohne Rezirkulation reagieren äußerst empfindlich auf variierende Betriebsparameter und sind deswegen insbesondere bei nicht konstanten Betriebsbedingungen und Fouling schwierig auszulegen. Insbesondere die Existenz von Beschränkungen nach oben *und* unten verbietet eine konservative Auslegung. Schon mäßige Abweichungen des Permeatflusses vom Auslegungswert führen zu dramatischen Unter- bzw. Überschreitungen der Überströmung in den letzten Stufen. Für den Anlagenbetrieb bedeutet dies wesentlich erhöhten Reinigungsbedarf, geringere Membranstandzeit und erhöhten Aufwand für Vorreinigung und Pufferung. Zur Vorbehandlung werden oft Verfahren wie Flockung, Flotation, Sandfiltration oder bei der Umkehrosmose die Ultrafiltration vorgesehen.
- Bei kleinen oder stark in Quantität und Qualität variierenden Volumenströmen ist ein „Feed-and-Bleed“-System in der Regel geeigneter. Außerdem kann das Fouling in Systemen mit Rezirkulation durch die Überströmungsgeschwindigkeit oft reduziert werden. Aus diesem Grund werden in der ersten Stufe der Abwasseraufbereitung auch meistens „Feed-and-Bleed“-Systeme eingesetzt.

Die oben aufgezeigten Modulanordnungen können auch in einer Anlage kombiniert werden. So ist häufig im letzten Block einer Anlage in "Tannenbaumstruktur" (falls dieser letzte Block nur noch aus einem einzigen Modul besteht) eine Rezirkulationspumpe vorgesehen, um den für dieses Modul notwendigen Feedstrom zu gewährleisten.

Zum Vergleich der zwei möglichen Grundschaltungen hinsichtlich der Anlagenstruktur soll das folgende Beispiel dienen. Dieses Beispiel zeigt eindeutig, dass die Auswahl einer geeigneten Verschaltung nicht nur die notwendige Membranfläche, sondern auch die Quantität und Qualität des Produktes beeinflusst. Es muss aber betont werden, dass bei einem „sauberen“ System wie der Alkohol-Wasser-Trennung eigentlich ein Rezirkulationssystem kaum in Betracht kommt und dass die einstufige Totalrezirkulation die denkbar ungünstigste Schaltung darstellt.

Ein einprozentiges Isopropanol-Wasser Gemisch soll bis auf eine Konzentration von 5 % aufkonzentriert werden. In beiden Fällen werden die gleichen Betriebsbedingungen, Membranen und Module verwendet. Der Rechnung liegt die in Abb. 6.14 dargestellte Trenncharakteristik zugrunde. Die Ausbeute η ist auf den im Konzentrat anzureichernden Wertstoff Isopropanol (IPA) bezogen:

$$\eta = \frac{w_{IPA,R} \dot{m}_R}{w_{IPA,F} \dot{m}_F}.$$

Die erste Anlage (Abb. 6.4) besteht aus der bereits vorgestellten Tannenbaumstruktur, die in fünf Blöcken realisiert wurde. Mit 68 Modulen (441 m² Membranfläche) wird eine Retentatkonzentration von 5,04 Gew.-% und eine mittlere Permeatkonzentration vom 0,128 Gew.-% erreicht. Die zweite Anlage (Abb. 6.5) bestehend aus 18 parallel geschalteten Linien à sechs Modulen erreicht eine ähnliche Ausbeute erst mit 108 Modulen (702 m² Membranfläche), wobei die mittlere Permeatkonzentration um den Faktor zwei über dem Ergebnis der ersten Variante liegt.

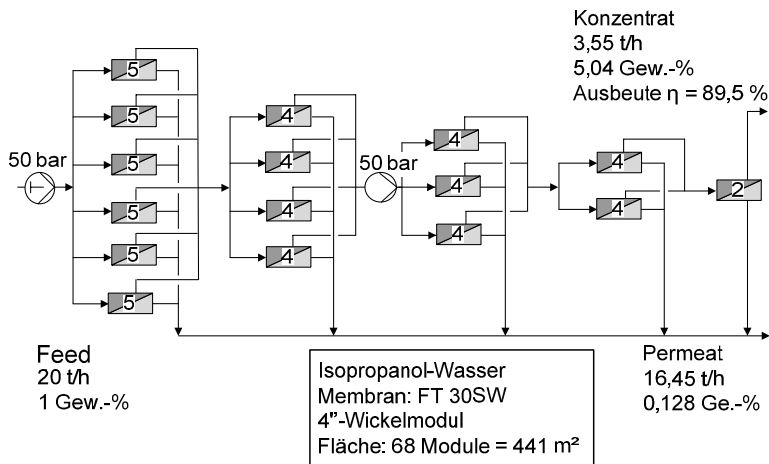


Abb. 6.4. Anlage in Tannenbaumstruktur

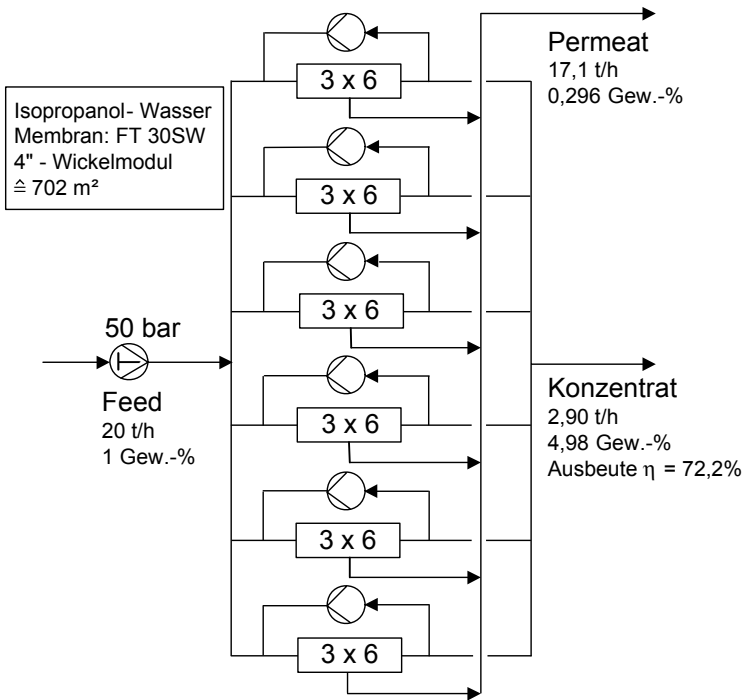


Abb. 6.5. Modulanordnung mit Rezirkulationskreisläufen

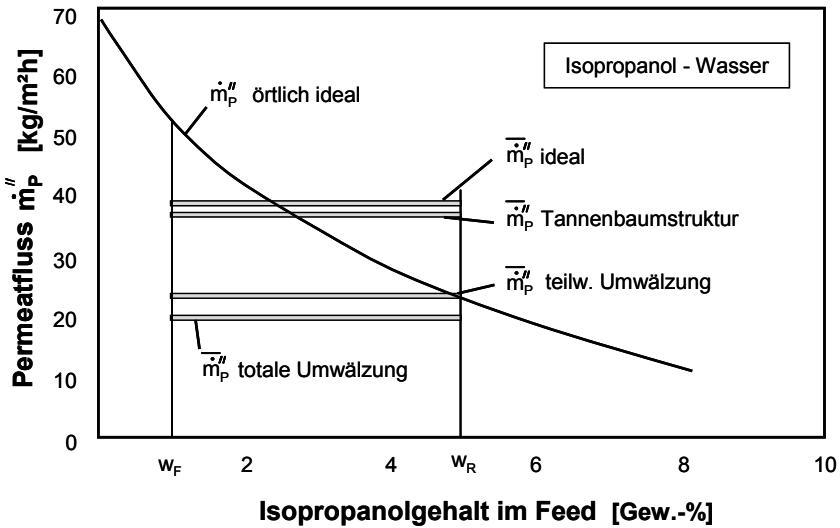


Abb. 6.6. Permeatfluss in Abhängigkeit von Feedkonzentration für das Stoffsystem Isopropanol/Wasser

Der deutliche Unterschied in Fluss und Permeatkonzentration wird durch die verschiedenen Triebkräfte verursacht. Während der örtliche Permeatfluss im ersten Fall in jedem Membranflächenelement entsprechend der Membrantrenncharakteristik maximal ist, stellen sich bei der totalen Umwälzung infolge der hohen Vermischung ein vergleichsweise geringer Fluss und eine hohe Permeatkonzentration ein (Abb. 6.6).

Die idealisierende Rechnung unter Voraussetzung einer "idealen Verfahrensstrecke" liefert die minimal erforderliche Membranfläche von $408,9 \text{ m}^2$ (feedseitige Kolbenströmung ohne interne Rückführung, Vernachlässigung von Konzentrationspolarisation und Druckverlusten, frei abfließendes Permeat, lokaler Fluss entsprechend Trenncharakteristik gemäß Kap. 6.5).

In der Praxis wird man, wie schon zu Beginn ausgeführt, selten Fälle vorfinden, bei denen eine Schaltung so eindeutig überlegen ist. Die Rückführung des Konzentrates ist hier deshalb so ungünstig, weil hohe Anlagenausbeuten vorliegen. Entsprechende Resultate erhält man bei hohem Umsatzgrad im Vergleich von Strömungsrohr und idealem Rührkessel in der chemischen Reaktionstechnik.

6.4 Mehrstufige Anlagenverschaltung

In vielen Fällen kann ein gewünschtes Trennziel nicht in einer Stufe erreicht werden, da die Selektivität der Membran nicht ausreichend hoch ist, bzw. bei einer geforderten Ausbeute die Produktreinheit nicht erreicht wird. Es werden dann mehrstufige Anlagen – so genannte Membrankaskaden - verwendet. Allgemein unterscheidet die Kaskadentheorie gemäß Abb. 6.7 zwischen ein- und mehrdimensionalen Kaskaden.

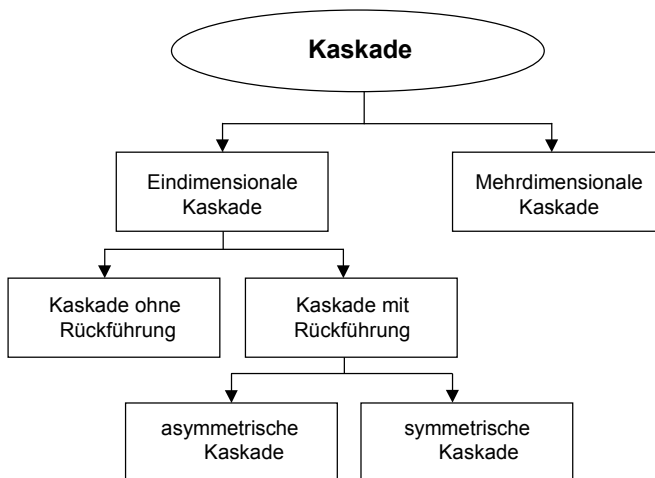


Abb. 6.7. Einteilung der Kaskaden

Eine mehrdimensionale *Kaskade* ist im Prinzip in der Lage, ein Mehrkomponentengemisch in die reinen Komponenten zu zerlegen. Die Theorie mehrdimensionaler Kaskaden wurde im Zusammenhang mit der Flüssig-Flüssig-Extraktion entwickelt und wird an dieser Stelle nicht näher behandelt. Es sollen hier nur eindimensionale Kaskaden betrachtet werden, d.h. solche Kaskaden, die Stoffgemische in zwei Ströme auftrennen. Die Analogie zwischen Extraktion oder Rektifikation und den Membranverfahren ist insofern nicht vollständig, als die Selektivität im ersten Fall durch die Einstellung eines Verteilungsgleichgewichtes, im anderen Fall durch die Verhinderung der Einstellung des Gleichgewichtes (unterschiedliche Kinetik der Komponenten) erreicht wird. Dies hat insofern Konsequenzen, als dass für eine zweite Stufe die Triebkraft, meist der Differenzdruck, erneut aufgebracht werden muss. Mehrstufige Membranverfahren haben sich aus diesem Grund längst nicht in dem Maße durchsetzen können, wie dies bei den thermischen Verfahren der Fall ist.

Bei Kaskaden weisen die Begriffe "*symmetrisch*" bzw. "*asymmetrisch*" darauf hin, in welcher Form die einzelnen *Stufen* verknüpft sind. Symmetrische Kaskaden sind solche, bei denen das Permeat jeder Stufe in die folgende Stufe (von n nach $n-1$) eingespeist wird und das Retentat in die vorhergehende Stufe (von n nach $n+1$) zurückgeführt wird (Abb. 6.8).

Grundsätzlich können Kaskaden mit oder ohne *Rückführung* betrieben werden, wobei die Entscheidung für oder gegen eine Rückführung des Retentats bzw. Permeats vom Wert der Komponenten des Gemisches abhängt. Der Nachteil des Produktverlustes bei einer Kaskade ohne Rückführung muss dabei abgewogen werden gegen die höheren Investitions- und Betriebskosten einer Kaskade mit Rückführung. Das wohl bekannteste Beispiel für eine eindimensionale symmetrische Kaskade ist die mit Böden ausgerüstete Rektifikationskolonne.

Im allgemeinen Fall bestehen Kaskaden mit Rückführung aus einem Verstärkungs- und einem Abtriebsteil. Im Verstärkungsteil wird am Kopf¹ die besser permeierende Komponente in gewünschter Reinheit abgezogen und auf der untersten Stufe des Abtriebsteils die schlechter permeierende Komponente. Aus den übrigen Stufen wird Permeat bei der Membrankaskade in die nächst höhere Stufe und Retentat in die darunter liegende Stufe transportiert.

Dabei sind die feedseitigen Reibungsdruckverluste meist so gering, dass sich eine Druckerhöhung des Retentats vor Einspeisung in die nächste Stufe erübrigt, während das Permeat in den meisten Fällen vor jeder weiteren Stufe wieder auf den erforderlichen Feeddruck gebracht werden muss. In der Literatur [1] sind graphische und numerische Methoden zur Berechnung der Stufenzahl und der Stufengrößen von Membrankaskaden für folgende Betriebsweisen ausführlich dargestellt:

¹ Die Bezeichnungen „Kopf“ und „Sumpf“, die in der Destillationstechnik durch die Richtung der Schwerkraft vorgegeben sind und die zugehörigen Termini Abtriebs- und Verstärkungsteil, sind nicht ohne Willkür auf die Membrantechnik zu übertragen. Es wird eine Bezeichnung entsprechend Abb. 6.8 gewählt.

- konstanter Rücklauf in allen Stufen, d.h. $\dot{n}_R = \text{konst.}$,
- konstanter Splitfaktor in allen Stufen, d.h. $\phi \equiv \frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_F} = \text{konst.}$,
- idealer Betrieb, gekennzeichnet durch identische Zusammensetzung von Rücklauf und Zulauf am Mischpunkt, d.h. $x_{n-1} = y_{n+1}$.

Diese idealisierten Rechenmodelle sind aber für die Praxis von geringer Bedeutung. Einerseits ist die Minimierung der insgesamt zu installierenden Membranfläche ein realistischeres Ziel [10], zweitens engen die gewählten Randbedingungen die Anwendbarkeit sehr stark ein und drittens sind diese Schemata nur im Falle von Kaskaden hoher Stufenzahl berechtigt. Abgesehen von dem einzig bekannten Sonderfall der Uran²³⁵-Anreicherung mittels poröser Membranen sind aber in der Membrantechnik nur 2 - 3-stufige Kaskaden von Interesse, für die das Gleichungssystem noch direkt numerisch gelöst werden kann.

Vielstufige Membrankaskaden haben gegenüber den in aller Regel etablierten Alternativverfahren keine Chance.

Diese gesamten Diskussionen bezogen sich auf die Trennung eines Feedstroms in Permeat und Konzentrat, wie es mit dem 3-End-Modul möglich ist. Eine Vielzahl weiterer Einsatzgebiete eröffnet sich durch das schon in vorherigen Kapiteln

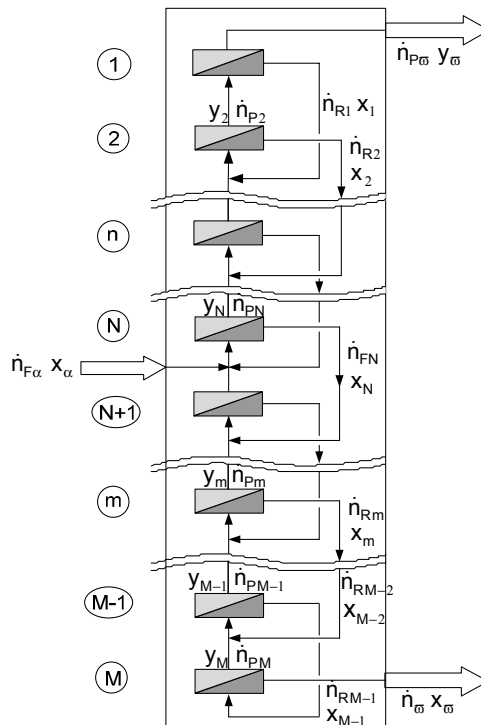


Abb. 6.8. Eindimensionale, symmetrische Rückführungskaskade

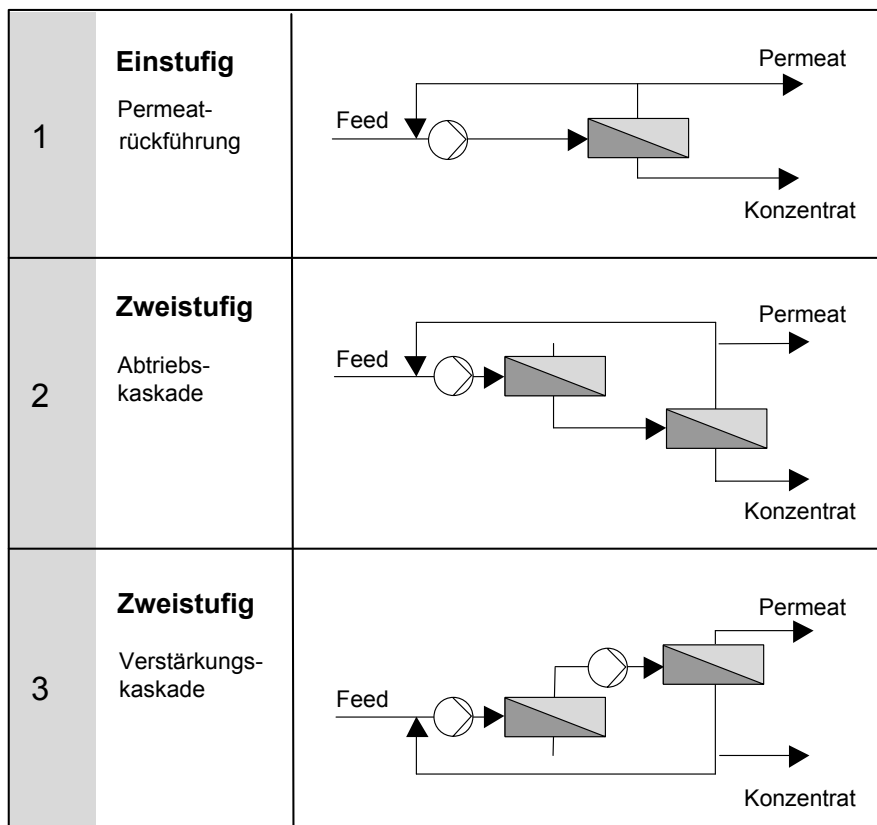


Abb. 6.9. Mögliche Modulanordnungen für die Luftzerlegung

vorgestellte *4-End-Modul*. Dieses bietet die Möglichkeit des Einsatzes von Sweep-Strömen bei der Pervaporation, Dampfpermeation und Gaspermeation (vgl. Kap. 13/14) oder auch die Verwendung als Kontaktor (vgl. Kap. 15). In diesen Fällen wird das Modul als selektiver Stoffübertrager analog zu einem Wärmetauscher verwendet. Hierdurch ergeben sich neben den neuen Einsatzoptionen auch viele zusätzliche Anordnungsvarianten.

6.4.1 Gaspermeation

Im Folgenden soll exemplarisch anhand von Extremaufgaben dargestellt werden, welchen Einfluss unterschiedliche Anlagenschaltungen auf das Trennergebnis und auf Membranfläche, Leistungsbedarf und Größe von Systemkomponenten wie Verdichter und Pumpen haben. Auf eine konkrete Kostenbewertung soll aber verzichtet werden, da diese immer die individuellen Randbedingungen der Trennaufgabe, wie z.B. umweltrechtliche Auflagen oder mögliche Verbundlösungen, einschließen muss [8].

Produktion von Sauerstoff angereicherter Luft

Bei der *Sauerstoffanreicherung* mit Membranen wird ausgenutzt, dass der Sauerstoff besser permeiert als der Stickstoff und so mit im Permeat angereichert werden kann. Bedingt durch die endliche Selektivität der Membranen kann einstufig im einfachen Durchlaufbetrieb keine beliebige Produktqualität erzielt werden. Abbildung 6.9 zeigt unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sinnvolle Modulverschaltungen zur Erhöhung der Produktqualität bzw. Ausbeute (Darstellung des Druckbetriebes):

- die einstufige Anlage mit *Permeatrückführung* zur Erhöhung des Sauerstoffgehalts im Anlagenzulauf,
- die zweistufige Abtriebskaskade mit Permeatrückführung und
- die zweistufige *Verstärkungskaskade* mit Rückführung.

Die Module arbeiten entweder im Druck- oder im Saugbetrieb. Prinzipiell ist auch ein kombinierter Druck- und Saugbetrieb möglich. Die Komprimierung des gesamten Feedstromes (ca. 80 % Stickstoff) zur ausschließlichen Sauerstoffanreicherung stellte sich als unökonomisch heraus [2]. Es ist hervorzuheben, dass sich die für den Druck- bzw. Saugbetrieb verwendeten Membranen unterscheiden. Im Druckbetrieb kommen besonders selektive Membranen zum Einsatz, da ein ausreichender Permeatfluss durch hohe Feeddrücke erreicht werden kann. Im Saugbetrieb ist der Permeatfluss jedoch durch die kleine Druckdifferenz von max. 1 bar (Unterdruck) limitiert. Daher werden bei gleichem Produktstrom im Saugbetrieb größere Membranflächen benötigt als im Druckbetrieb. Erst durch Hochflussmembranen wird der Saugbetrieb ökonomisch. Diese sind jedoch in der Regel weniger selektiv [2]. Die Ergebnisse für die in Abb. 6.9 gezeigten Schaltungen sind in Abb. 6.10 dargestellt. Bei Verwendung des Saugbetriebes würden sich am Kurvenverlauf und Trennergebnis keine signifikanten Änderungen ergeben. Für alle Rechnungen wurden dabei die Gesamtmembranfläche und die Komprimierungsenergie konstant gehalten; nur so lassen sich die verschiedenen Schaltungen miteinander vergleichen. Es wird deutlich, dass bei unterschiedlichen Anforderungen an Sauerstoffreinheit und Produktstrom auch unterschiedliche Schaltungen optimal sind.

Zu beachten ist, dass Schaltung 3 (reine Verstärkungskaskade) einen zusätzlichen Verdichter benötigt. Ganz allgemein nimmt mit jeder weiteren Stufe auch die Anzahl der Verdichter (bzw. Pumpen bei Kaskaden mit flüssigen Medien) analog zu, so dass Verstärkungskaskaden mit mehr als 2 - 3 Stufen gegenüber alternativen Verfahren nicht konkurrenzfähig sind.

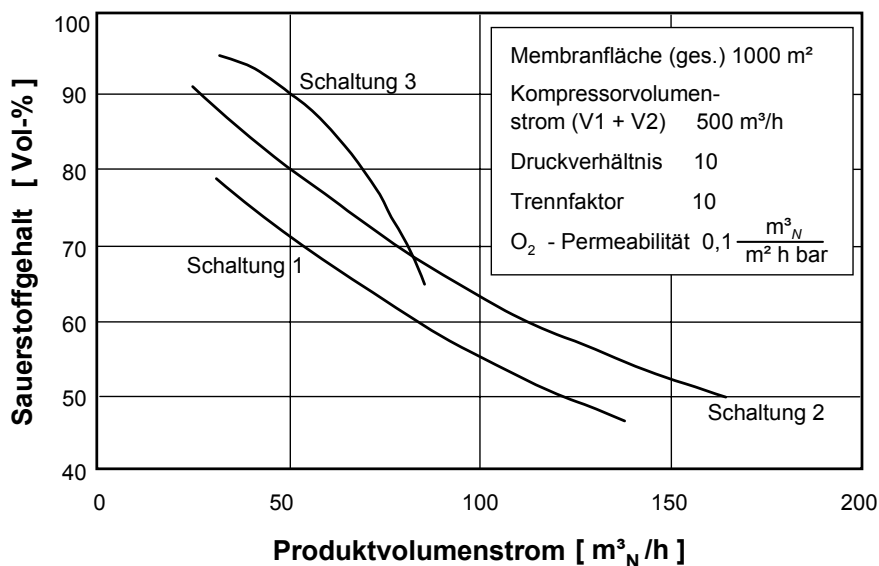


Abb. 6.10. Vergleich der Verschaltungen bei der Sauerstoffanreicherung

CO₂-Abtrennung aus Biogas

Biogas besteht im Wesentlichen aus Methan und CO₂. Durch die für die Gaspermeation verwendeten Membranen permeiert CO₂ schneller als Methan. Das Produkt fällt daher hochdruckseitig im Retentat an. Prinzipiell könnte die gewünschte Reinheit bereits einstufig durch eine hinreichend große Membranfläche realisiert werden, allerdings auf Kosten der Ausbeute. Die Produktausbeute η lässt sich durch eine zweistufige Kaskade (Abb. 6.9, Schaltung 2) steigern [9].

Abbildung 6.11 zeigt den Vergleich zwischen einer einstufigen und einer zweistufigen Methanrückgewinnung aus Klärgas. Mit einer zweistufigen Rückführkaskade lässt sich bei insgesamt gleicher Membranfläche und annähernd gleicher Produktreinheit die Ausbeute η gegenüber der einstufigen Anlage steigern. Einer derartigen Ausbeutesteigerung steht jedoch eine Zunahme des Feedstroms und damit eine Zunahme der Kompressionskosten gegenüber. Eine wirtschaftlich optimale Betriebsweise kann deshalb nur unter Berücksichtigung aller Randbedingungen ermittelt werden.

Interessant ist hier, dass es schaltungstechnisch sehr einfach ist, eine einstufige Abtriebskaskade in eine zweistufige umzuwandeln. Dies kann vorteilhaft ausgenutzt werden wenn, wie dies z.B. bei Hausmülldeponien der Fall ist, der Rohgasstrom im Laufe der Jahre abnimmt.

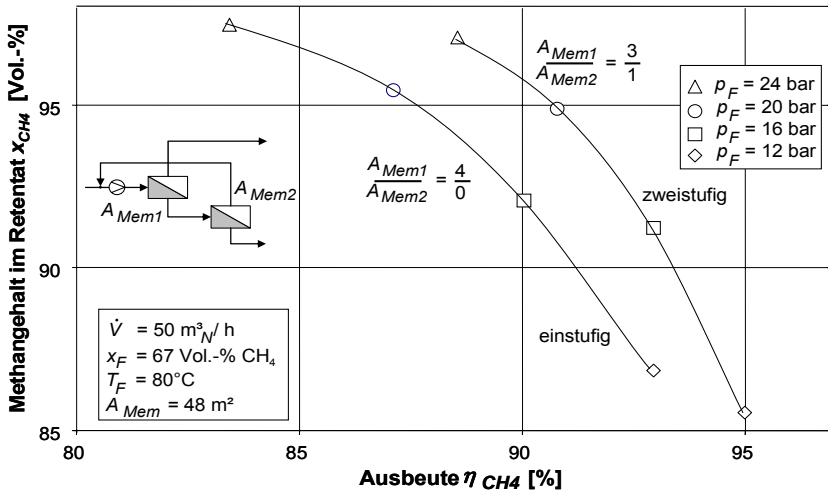


Abb. 6.11. Vergleich von einstufiger und zweistufiger Verschaltung bei gleicher installierter Membranfläche

Ein solches Beispiel ist in Tabelle 6.1 aufgeführt [4]. Eine zweistufige Membrananlage mit partieller Permeatrückführung wird aus 6 Modulen (6/0) konstruiert. Die Anlage ist ausgelegt für den gegenwärtig anfallenden Mengenstrom und ein Umbau zu einer zweistufigen Kaskade mit angepasstem Flächenverhältnis zu einem späteren Zeitpunkt ist vorgesehen. Dabei sollte das Flächenverhältnis von 6/0 bei $480 \text{ m}^3_N/\text{h}$ auf 3/3 im Extremfall geändert werden. Die Analyse zeigt, dass auch bei sehr niedrigen Rohgasströmen geringere Flächenverhältnisse als 3/3 nicht sinnvoll sind. Wie Tabelle 6.1 belegt, hat in diesem Fall der Umbau keinerlei Auswirkungen auf den installierten Verdichter: Verdichterenddruck und Förderstrom bleiben nahezu konstant.

Tabelle 6.1. Gaspermeationsanlage zur Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität - Einfluss der Biogasmenge auf Schaltung und Kompressorleistung [4]

Auslegungsdaten:							
Biogas-Kapazität	480 m ³ _N /h						
Modul-Temperatur	50°C						
Biogas-Zusammensetzung	- Methan	57,0 Vol.-%					
	- Kohlendioxid	38,0 Vol.-%					
	- Stickstoff	4,0 Vol.-%					
	- Sauerstoff	0,5 Vol.-%					
Produktqualität:	- Methan	90,0 Vol.-%					
Flächen- verhältnis der Stufe	p _F	$\dot{V}_{\text{Biogas}}$	$\dot{V}_{\text{Feed}}$	$\dot{V}_{\text{Rück}}$	η_{CH_4}	ϕ	Gewinn
	[bar]	[m ³ _N /h]	[m ³ _N /h]	[m ³ _N /h]	[%]	[-]	[€/a]
6/0	40	480	480	–	88,7	0,44	+ 85647
5/1	40	464	476	12	90,5	0,43	+ 81697
4/2	40	444	472	28	92,4	0,42	+ 75030
3/3	40	415	467	52	94,3	0,40	+ 61723
2/4	40	372	466	94	96,3	0,39	+ 37182
1/5	40	290	491	201	98,3	0,38	– 19785

6.4.2 Umkehrosmose

Zur Aufbereitung von Abwasser werden oftmals mehrstufige Umkehrosmoseanlagen eingesetzt. Ein Beispiel - die Deponiesickerwasserreinigung - soll hier behandelt werden.

Die Umkehrosmoseanlagen zur *Sickerwasseraufbereitung* sind in der Regel zweistufige Verstärkungskaskaden mit Rückführung (Abb. 6.9, Schaltung 3), in denen das Sickerwasser in ein Permeat und ein Konzentrat getrennt wird. Das Konzentrat der Membrananlage kann entweder in einer nachfolgenden Eindampfanlage oder auch mit einer Hochdruckumkehrosmose bis zu einem endlagerfähigen Produkt weiterbehandelt oder auf den Deponiekörper zurückgeführt werden [7]. Die 1. Stufe, die in 3 - 5 Blöcke aufgeteilt wird, ist aufgrund des hohen Foulingpotenzials von Deponiesickerwasser häufig mit Rohr-, Kissen- und Scheibenmodulen ausgerüstet. Um Fouling zu beherrschen, wird hier mit internen Rezyrkulationskreisläufen gearbeitet (s. Abb. 6.12).

Da die Verblockungsgefahr in der zweiten Stufe der Anlage deutlich geringer ist als in der ersten, kann diese mit den bezüglich Investitions- und Betriebskosten günstigeren Wickelmodulen ausgestattet werden. In aller Regel wird hier eine Modulanordnung in Tannenbaumstruktur gewählt.

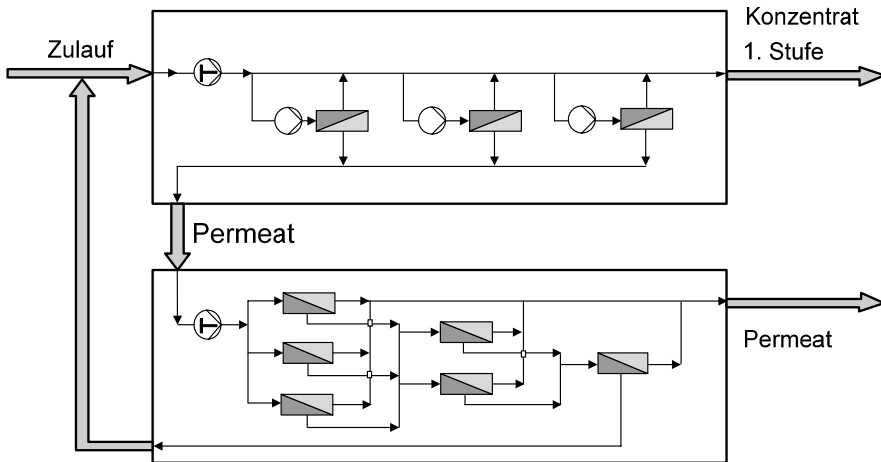


Abb. 6.12. Anlagenfließbild einer zweistufigen Umkehrosmoseanlage zur Reinigung von Deponiesickerwasser

6.5 Anlagenauslegung – Näherungsrechnungen

Bevor für ein Trennproblem die Modulanordnung diskutiert wird, ist es sinnvoll, die insgesamt erforderliche Membranfläche und die zu erwartende Qualität der Trennung abzuschätzen. Bei einer einstufigen Anlage wird dabei die Gesamtanlage als eine zusammenhängende Verfahrensstrecke betrachtet, bei mehrstufigen Anlagen im Sinne der Kaskadentheorie wird jeweils eine Stufe als zusammenhängende Verfahrensstrecke angesehen.

6.5.1 Integration der differentiellen Bilanzen mit Vereinfachungen

Entsprechend Abb. 6.13 lauten die *Massen- und Stoffbilanzen* für ein membranparalleles Element der Feedseite:

- Massenbilanz: $d\dot{m}_{F|z} = -d\dot{m}_{P|z} = -\dot{m}_{P|z}'' dA_{Mem}$
- Stoffbilanz: $\dot{m}_{F|z} dw_F + d\dot{m}_{F|z} w_F = -\dot{m}_{P|z}'' w_{P|z} dA_{Mem}$

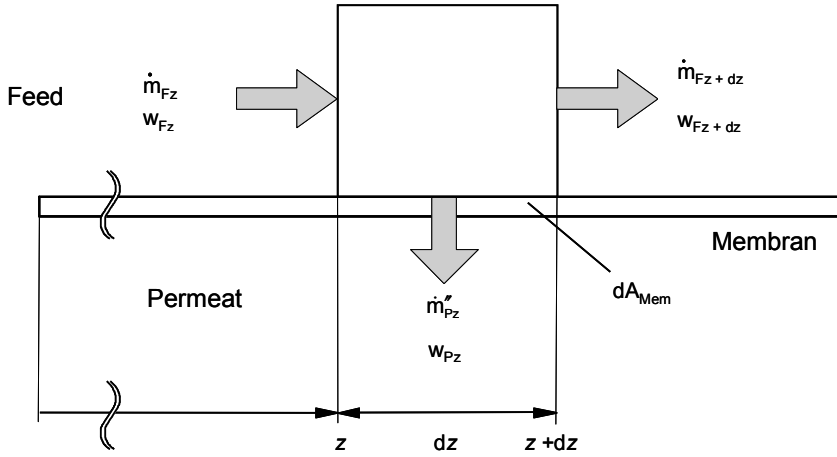


Abb. 6.13. Bilanz an einem differentiellen Membranflächenelement

Massen- und Stoffbilanz liefern für den Splitfaktor [3]

$$\phi \equiv \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_{F\alpha}} = 1 - \exp \left(\int_{w_{F\alpha}}^{w_R} \frac{dw_F}{w_P - w_F} \right) \quad (6.1)$$

und für die mittlere Permeatkonzentration

$$\bar{w}_P = \frac{w_{F\alpha} - w_R \cdot \exp \left(\int_{w_{F\alpha}}^{w_R} \frac{dw_F}{w_P - w_F} \right)}{1 - \exp \left(\int_{w_{F\alpha}}^{w_R} \frac{dw_F}{w_P - w_F} \right)} \quad (6.2)$$

bzw.

$$\bar{w}_P = \frac{w_{F\alpha} - w_R \cdot (1 - \phi)}{\phi} \quad (6.3)$$

Gleichung (6.3) lässt sich mit einer integralen Stoffbilanz über die gesamte Membrananlage ableiten und es folgt für die zu installierende Membranfläche unter Verwendung der Stoffbilanzgleichung:

$$A_{Mem} = \dot{m}_{F\alpha} \int \frac{1}{\dot{m}_P'' \cdot (w_F - w_P)} \cdot \exp \left(\int_{w_{F\alpha}}^{w_R} \frac{dw_F}{w_P - w_F} \right) dw_F . \quad (6.4)$$

Diese Gleichungen müssen prinzipiell mit den jeweils gültigen Transportgleichungen und für die lokal vorliegenden Bedingungen (p, T) gelöst werden. Dies ist aber nur numerisch möglich.

Die Rechnung ist aber mit den folgenden vereinfachenden Annahmen relativ leicht durchzuführen:

- Frei abfließendes Permeat, d.h.

$$w_{ip} = \frac{\dot{m}_i''}{\dot{m}_i'' + \dot{m}_j''} . \quad (6.5)$$

In den meisten Fällen ist diese Annahme gerechtfertigt, weil die poröse Membranstüttschicht asymmetrischer Membranen als Diffusionsbarriere wirkt (s. Kap.5). Selbst wenn dies nicht der Fall sein sollte, kann aber wegen des modularen Aufbaus einer Verfahrensstrecke näherungsweise frei abfließendes Permeat vorausgesetzt werden.

- Feedseitig konstanter Druck und konstante Temperatur entlang der gesamten Verfahrensstrecke. Hier ist gegebenenfalls mit (geschätzten) Mittelwerten zu rechnen.
- Vernachlässigung der feedseitigen Konzentrationspolarisation.
- Vernachlässigung des permeatseitigen Druckverlustes.

Die beiden letzten Annahmen sind nach den bisherigen Ausführungen für eine Abschätzung zulässig, weil davon ausgegangen werden kann, dass für das spezielle Vorgehen, z.B. Umkehrosmose, jeweils optimal zugeschnittene Module eingesetzt werden. Somit wird der feedseitigen Überströmung und dem permeatseitigen Druckverlust im Modul Rechnung getragen.

Das Gleichungssystem ist im Allgemeinen nur numerisch lösbar; in einfacheren Fällen lassen sich jedoch auch analytische Lösungen angeben. Für das Beispiel der Behandlung salzhaltiger Lösungen mit der Umkehrosmose bei hohem und konstantem lokalen Rückhaltevermögen R können die Vereinfachungen

$$\dot{m}_P'' = \dot{m}_W'' = A \rho_W \cdot (\Delta p - b R w_F) \quad (6.6)$$

und

$$R = \text{const} = 1 - \frac{w_P}{w_F} . \quad (6.7)$$

eingeführt werden. In diesem Fall folgt ein Splitfaktor von

$$\phi \equiv \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_{F\alpha}} = 1 - \exp \left(\int_{w_{F\alpha}}^{w_R} \frac{dw_F}{w_F \cdot (I - R) - w_F} \right) \quad (6.8)$$

bzw.

$$\phi = I - \left(\frac{w_{F\alpha}}{w_R} \right)^{\frac{1}{R}}. \quad (6.9)$$

Die mittlere Permeatqualität berechnet sich entsprechend Gl. (6.3) Für die erforderliche Membranfläche ergibt sich zunächst

$$A_{Mem} = \frac{\dot{m}_{F\alpha}}{A \rho R \Delta p} \int_{w_{F\alpha}}^{w_{F\omega}} \frac{1}{w_F - \frac{bR}{\Delta p} \cdot w_F^2} \cdot \left(\frac{w_{F\alpha}}{w_F} \right)^{\frac{1}{R}} dw_F, \quad (6.10)$$

woraus für den Fall eines sehr hohen Rückhaltevermögens ($R \sim 1$)

$$A_{Mem} = \frac{\dot{m}_{F\alpha}}{A \rho R \Delta p} \cdot \left[1 - \frac{w_{F\alpha}}{w_R} - \frac{b w_{F\alpha}}{\Delta p} \ln \left(\frac{\frac{w_{F\alpha}}{w_R} - \frac{b w_{F\alpha}}{\Delta p}}{1 - \frac{b w_{F\alpha}}{\Delta p}} \right) \right] \quad (6.11)$$

folgt. Sinnvolle Lösungen sind bei der Umkehrosmose selbstverständlich nur im Bereich $\Delta p > b w_R$ zu erwarten.

Von Interesse ist häufig noch das Rückhaltevermögen der Gesamtanlage

$$R_{tot} = 1 - \frac{\bar{w}_P}{w_{F\alpha}}. \quad (6.12)$$

Dies ergibt sich unter Voraussetzung von konstantem lokalem Rückhaltevermögen mit Gl. (6.3) und Gl. (6.9) zu

$$R_{tot} = 1 - \frac{1 - (1 - \phi)^{1-R}}{\phi}. \quad (6.13)$$

Wie anhand Gl. (6.13) leicht erkennbar wird, ist das Anlagenrückhaltevermögen stets geringer als das lokale Rückhaltevermögen. Es ergibt sich beispielsweise für $\phi = 0,5$ und $R = 0,9$ ein Rückhaltevermögen der Anlage von $R_{tot} = 0,866$.

6.5.2 Abschätzung mittels integraler Bilanzen

Eine Alternative zu dem diskutierten Vorgehen - Integration der differentiellen Bilanzen entlang der Verfahrensstrecke - ist die integrale Behandlung der Gesamtanlage oder von Abschnitten der Gesamtanlage derart, dass jeweils mit Mittelwerten für Druck, Temperatur und Konzentration feedseitig gerechnet wird.

Eine besonders gute Übereinstimmung mit einer genauen numerischen Rechnung ergibt sich, wenn die Anlage für die Zwecke der Berechnung gemäß

$$\frac{w_{F,n+1}}{w_{F,n}} = \text{const} = \left(\frac{w_R}{w_{F\alpha}} \right)^{\frac{1}{N}} \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots, N \quad (6.14)$$

in N Abschnitte unterteilt wird und wenn innerhalb jedes Abschnitts mit dem logarithmischen Mittelwert der feedseitigen Konzentration

$$\bar{w}_{F,n} = w_{F,\log n} = \frac{w_{F,n+1} - w_{F,n}}{\ln \left(\frac{w_{F,n+1}}{w_{F,n}} \right)} \quad (6.15)$$

gerechnet wird. Da es sich hier um Näherungsrechnungen handelt, sollte die Unterteilung nicht zu weit getrieben werden (maximal 3 - 4 Abschnitte). Ist die Aufkonzentrierung in der Gesamtanlage gering wie im Falle des Beispiels der Meerwasserentsalzung, so kann eine Unterteilung ganz entfallen.

Es muss aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass im Falle einer großen Aufkonzentrierung bzw. Abreicherung in einer Anlage (z.B. um den Faktor 10) die Nährlösung auch bei Unterteilung in andere Anlagenabschnitte deutlich von der durch Integration gewonnenen Lösung abweichen und insbesondere auch auf der unsicheren Seite liegen kann. Für Druck und Temperatur ist in aller Regel die Verwendung eines arithmetischen Mittelwertes ausreichend.

Integrale Massen- und Stoffbilanzen für jeden Abschnitt liefern dann in Verbindung mit dem für den Prozess gültigen Stofftransportgesetz die jeweilige Ausbeute, Permeatzusammensetzung und erforderliche Membranfläche für jeden Abschnitt:

$$A_{Mem,tot} = \sum_{n=1}^N A_{Mem,n}, \quad (6.16)$$

$$A_{Mem,n} = \frac{\dot{m}_{F,n} \cdot (w_{F,n} - w_{F,n+1})}{\dot{m}_{P,n}'' \cdot (\bar{w}_{P,n} - w_{F,n+1})}, \quad (6.17)$$

und z.B. bei der Umkehrosmose mit hohem und konstantem Rückhaltevermögen R

$$w_{P,n} = \bar{w}_{F,n} \cdot (1 - R), \quad (6.18)$$

$$\dot{m}_{P,n}'' \sim \dot{m}_{P,w}'' = A \rho \cdot (\Delta \bar{p}_n - b R \bar{w}_{F,n}). \quad (6.19)$$

Auch hier wird

- vernachlässigbare Konzentrationspolarisation und
- frei abfließendes Permeat.

vorausgesetzt.

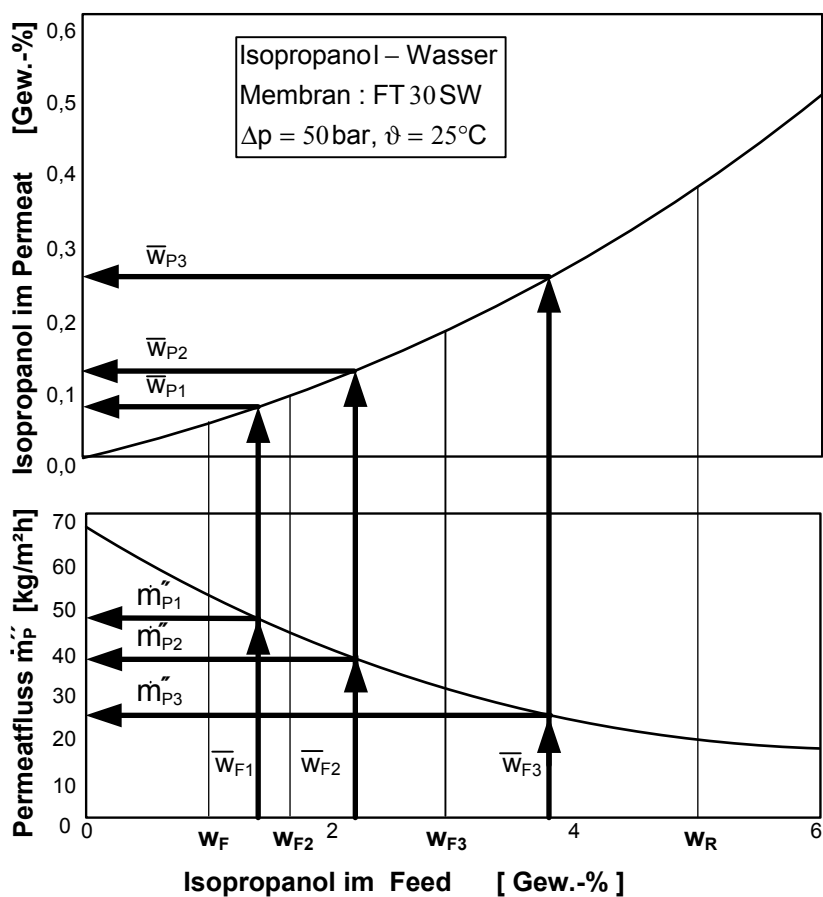


Abb. 6.14. Näherungsauslegung einer RO-Anlage auf der Basis experimentell gewonnener Daten

Die Vorgehensweise soll anhand einer Beispielrechnung erläutert werden.

Trennproblem: Aufkonzentrierung eines Isopropanol-Wasser Gemisches mittels Umkehrosmose.

$$\begin{aligned} \text{Zulaufkonzentration : } w_{F\alpha} &= 1 \text{ Gew.-% IPA} \\ \text{Produktkonzentration: } w_R &= 5 \text{ Gew.-% IPA} \\ \text{Zulaufstrom: } \dot{m}_{F\alpha} &= 20 \text{ t/h} \end{aligned}$$

Gegeben: Trenncharakteristik für $\Delta p = 50$ bar in Form von Messwerten (s. Abb. 6.14).

Bei einer Unterteilung in $N = 3$ Abschnitte mit jeweils konstanten Konzentrationsverhältnissen ergeben sich bei $p = 50$ bar, d.h. bei Vernachlässigung bzw. Kompensation der feedseitigen Druckverluste, die in Abb. 6.14 eingezeichneten und in Tabelle 6.2 zusammengefassten Verhältnisse.

Tabelle 6.2 Unterteilung der Gesamtanlage in 3 Abschnitte

	Konzentrations- bereich	$\bar{w}_{F,\log}$	$\bar{w}_P$	$\dot{m}_P''$	A	ϕ
Abschnitt 1	1,00 - 1,71	1,32	0,07	48	180	0,435
Abschnitt 2	1,71 - 2,92	2,26	0,13	38	130	0,435
Abschnitt 3	2,92 - 5,00	3,86	0,26	26	109	0,435
Gesamtanlage			0,12		419	0,820
Ohne Unterteilung	1,00 - 5,00	2,48	0,15	36	458	0,825

Zum Vergleich: die numerische Integration der Gl. (6.4) unter Verwendung der in Abb. 6.14 dargestellten Kurven liefert $A = 408,8 \text{ m}^2$

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

A	[kg/(m ² bar h)]	Membrankonstante (RO), Wasserfluss
A	[m ²]	Fläche
b	[bar]	Konstante
d	[m]	Durchmesser
$\dot{m}$	[kg/s]	Massenstrom
$\dot{m}''$	[kg/m ² s]	flächenspezifischer Massenstrom
n	[-]	Anzahl
$\dot{n}$	[kmol/s]	Stoffmengenstrom
p	[bar]	Druck
R	[-]	Rückhalt
T	[K]	Temperatur

$\dot{V}$	[m ³ /h]	Volumenstrom
w	[-]	Massenanteil
x	[-]	Stoffmengenanteil
η	[-]	Ausbeute
ϕ	[-]	Ausbeute bzw. Splitfaktor
ρ	[kg/m ³]	Massendichte
ϑ	[°C]	Temperatur

Indizes

a	außen
F	Feed
ges	gesamt
i,j,k	Komponente i,j,k
IPA	Isopropanol
M	Membran
P	Permeat
R	Retentat
Rec	Recycle
α	Eintritt
ω	Austritt

Literatur

1. Albrecht R (1983) Pervaporation- Beiträge zur Verfahrensentwicklung. Dissertation, RWTH Aachen
2. Baker R W (2002) Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. Ind Eng Cem Res, 41, 6, 1393-1411
3. Dahm W, Kollbach J, Gebel J, Sickerwasserreinigung. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH
4. Ehresmann H E (1990) Untersuchungen zur Methananreicherung von Biogas durch Gaspermeation. Dissertation, RWTH Aachen
5. Gröschel A (1991) Umkehrosmose organisch-wässriger Systeme, Stofftransport in Membranen und Verfahrensentwicklung. Dissertation, RWTH Aachen
6. Hager + Elsässer GmbH (1987) Aufbereitung von Deponiesickerwasser der Kreismüll-deponie Eisenberg
7. Melin Th, Gallenkemper M, Wintgens Th (4/2002) Membranverfahren zur Deponiesickerwasserbehandlung in Weiterentwicklung: Vorteile verbinden. Entsorga-Magazin: 45-48, Frankfurt am Main
8. Peters M S, Timmerhaus K D (1980) Plant Design and Economics for Chemical Engineers. Mc-Graw-Hill Book Company, New York
9. Rautenbach R, Ehresmann H E (1989) Upgrading of Landfillgas by Membranes - Process Design and Cost Evaluation. AIChE Spring National Meeting, 2.-7. April 1989, USA-Houston/Texas
10. Rautenbach R (1989) Membrane Processes. John Wiley & Sons, New York

7 Kosten

Die Kosten eines Prozesses stellen eines der wichtigsten Kriterien für die Entscheidung über seine Realisierung dar. Grundsätzlich wird dabei zwischen zwei Hauptkostenarten unterschieden:

- Investitionskosten – Kosten für den Bau der Anlage und
- laufende Kosten – Kosten für den Erhalt und den Betrieb der Anlage.

In diesem Kapitel sollen zunächst Methoden zur Schätzung der Investitionskosten diskutiert werden. Nur ein Teil der Gesamtproduktionskosten gehen aber zu Lasten der Investitionskosten. Selbstverständlich muss die Bestimmung spezifischer Produktionskosten neben den Kapitalkosten auch laufende Betriebskosten, wie z.B. Energiekosten, Rohstoffkosten und Personalkosten, einschließen [1, 5, 10]. Die Energiekosten können relativ sicher aus den Bilanzen und Zuständen eines Prozesses abgeschätzt werden (s. z.B. Kap. 8). Andere Kostenblöcke, wie Rohstoffe und Personalaufwand, sind zu sehr prozessspezifisch, um hier in allgemeiner Form behandelt werden zu können. Im Folgenden soll für einen ausgewählten Membranprozess die Ermittlung der Betriebskosten bzw. der spezifischen Produktionskosten exemplarisch vorgestellt werden.

7.1 Investitionskosten - Methoden zur Kostenschätzung

Bei der Prozessentwicklung ist die Abschätzung der Kosten einer geplanten Produktionsanlage eine wesentliche Aufgabe. Kostenschätzungen sind u. a. zur Entscheidung für ein bestimmtes Verfahren bzw. für den Ausschluss von Alternativen notwendig. Solche Entscheidungen müssen schon in einem frühen Planungsstadium erfolgen, d.h. zu einem Zeitpunkt, in dem detaillierte Unterlagen über den Prozess noch nicht vorliegen.

7.1.1 Faktormethode nach H.J. Lang

Die von H.J. Lang [6] vorgeschlagene Methode basiert auf den Kosten aller wesentlichen Anlagenelemente, kann also erst angewendet werden, wenn die Hauptapparate und -maschinen aufgrund des Fließbildes feststehen und mittels der Mengen- und Stoffbilanzen verfahrenstechnisch dimensioniert sind. Bei einem Wärmeaustauscher müssen beispielsweise Fläche, Werkstoff, Bauart, Betriebs-

druck und Betriebstemperatur festliegen. Die Kosten der schlüsselfertigen Anlage ergeben sich durch Multiplikation aus den Kosten für die Hauptkomponenten mit einem Faktor, dem so genannten Lang-Faktor:

$$J = \sum J_{Hauptapp.} \cdot f_L \quad (7.1)$$

Aus der Analyse einer größeren Anzahl von Anlagen leitet Lang ab:

- $f_L = 3,10$ für Aufbereitungsanlagen im Bereich Steine und Erden,
- $f_L = 3,63$ für einfache Chemieanlagen,
- $f_L = 4,74$ für komplexe Chemieanlagen.

Diese Methode wird von allen Planungsingenieuren angewendet, wobei die Zuverlässigkeit steigt, wenn die Faktoren für genauer definierte Anlagentypen vorliegen. Tabelle 7.1 zeigt, aus welchen Einzelposten sich der Lang-Faktor zusammensetzt und welchen Wert er im Mittel für die BASF AG Anlagen annimmt [8].

Tabelle 7.1. Aufschlüsselung des „Lang-Faktors“ auf die Hauptkostenträger

Kostenträger		Lang-Faktor
Maschinen und Apparate		1,00
Rohrleitungsmaterial		0,33
Elektrik (Material)		0,25
Energieversorgung	0,04	
Elektronische Einrichtungen	0,16	
Elektromotoren	0,05	
Leittechnik (Material)		0,39
Sensoren, Aktoren	0,30	
Kabel und Leitungen	0,09	
Bauarbeiten		0,59
Fundamente, Gebäude	0,53	
Straßen, Kanalisation	0,06	
Apparate Isolation		0,16
Anstrich		0,03
Heizung, Klimatechnik, Brandschutz		0,06
Montage		1,05
Gerüste, Schweißüberwachung	0,06	
Maschinen und Apparate	0,12	
Rohrleitungen	0,59	
Elektrotechnik	0,13	
Leittechnik	0,13	
Baustelleneinrichtungen	0,02	
		3,86

7.1.2 Ermittlung der Kosten für die Hauptaggregate

Die Kosten für die Hauptaggregate können aufgrund von Unterlagen, wie sie in Planungsabteilungen gesammelt und laufend aktualisiert werden, sehr genau geschätzt werden, sobald die verfahrenstechnische Auslegung erfolgt ist. Abbildung 7.1 zeigt beispielhaft ein Diagramm zur Kostenbestimmung von Lagerbehältern.

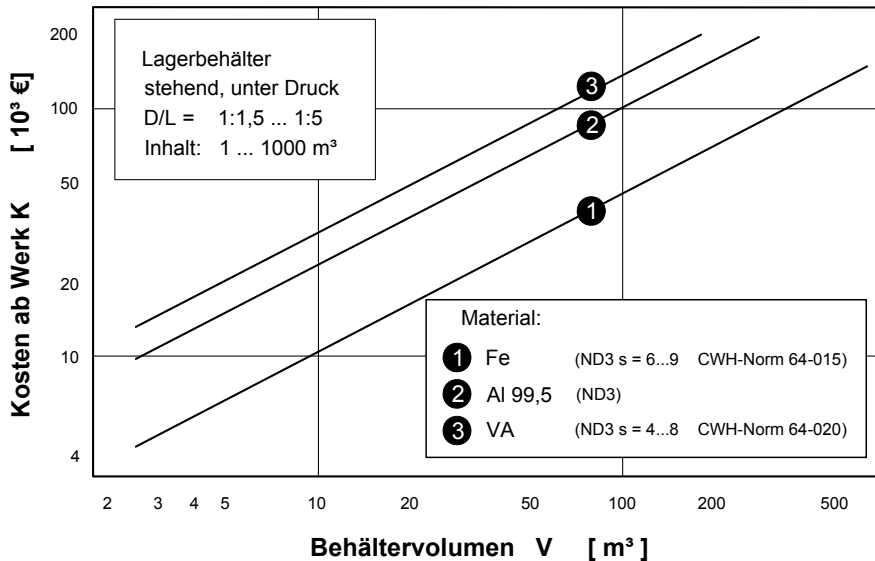


Abb. 7.1. Einfluss von Kapazität und Werkstoff auf die Kosten von Behältern

Solche Kostendiagramme basieren prinzipiell auf Kosten in der Vergangenheit. Gegenwärtige oder zukünftige Kosten müssen daher noch durch einen Inflations-/Deflationsindex korrigiert werden. Solche Indexzahlen werden jährlich in vielen Fachzeitschriften veröffentlicht. Ein Beispiel zeigt Tabelle 7.2 [2, 3].

Tabelle 7.2. Entwicklung der Kosten (Kostenindex CEI) im Zeitraum 1950 – 2004 [2, 3]

Jahr	CEI	Jahr	CEI	Jahr	CEI
1950	73,9	1972	132,3	1989	355,4
1953	84,7	1973	144,1	1990	357,6
1955	88,3	1974	164,4	1991	361,3
1958	99,7	1975	182,4	1992	358,2
1959	101,8	1976	192,1	1993	359,2
1960	102,0	1977	204,1	1994	368,1
1961	101,5	1978	218,8	1995	381,1
1962	102,0	1979	238,7	1996	381,7
1963	102,4	1980	261,2	1997	386,5
1964	103,3	1981	297,0	1998	389,5
1965	104,2	1982	314,0	1999	390,6
1966	107,2	1983	316,9	2000	394,1
1967	109,7	1984	322,7	2001	394,3
1968	113,6	1985	325,3	2002	395,6
1969	119,0	1986	318,4	2003	402,0
1970	125,7	1987	323,8	2004	444,2
1971	132,3	1988	342,5		

7.1.3 Verbesserte Faktormethode nach Miller

Ein prinzipieller Nachteil der Verwendung von Lang-Faktoren ist, dass die Einflüsse von

- Werkstoff,
- Zustandsbedingungen im Apparat (Druck, Temperatur) und
- Kapazität

nicht ausreichend berücksichtigt werden. Im Allgemeinen muss man davon ausgehen, dass der Faktor für ein und denselben Anlagentyp abnimmt, wenn beispielsweise die Anlagenkapazität steigt oder wertvollere Werkstoffe verwendet werden, da wesentliche Posten im Zuschlagsfaktor - z.B. die Prozessleittechnik - hiervon unberührt bleiben.

Miller [7] konnte beweisen, dass die oben genannten Einflüsse auf den Gesamtfaktor durch *eine Größe* erfasst werden können, dem mittleren Apparate- und Maschinenwert. Dieser ergibt sich aus der Summe der Kosten dividiert durch die Anzahl der Hauptapparate. Im Unterschied zu Lang, wonach für einen Anlagentyp $f_L = \text{const.}$ gelten soll, ist bei Miller dieser Faktor nicht konstant:

$$f_M = f_M \left(\frac{\sum J_{\text{Hauptapp.}}}{N_{\text{Hauptapp.}}} \right). \quad (7.2)$$

Abbildung 7.2 zeigt das Ergebnis einer Analyse von 104 Anlagen mit Gesamtkosten zwischen 0,5 Mill. € und 50 Mill. € der BASF AG (schlüsselfertig, ohne Ingenieurkosten) [8].

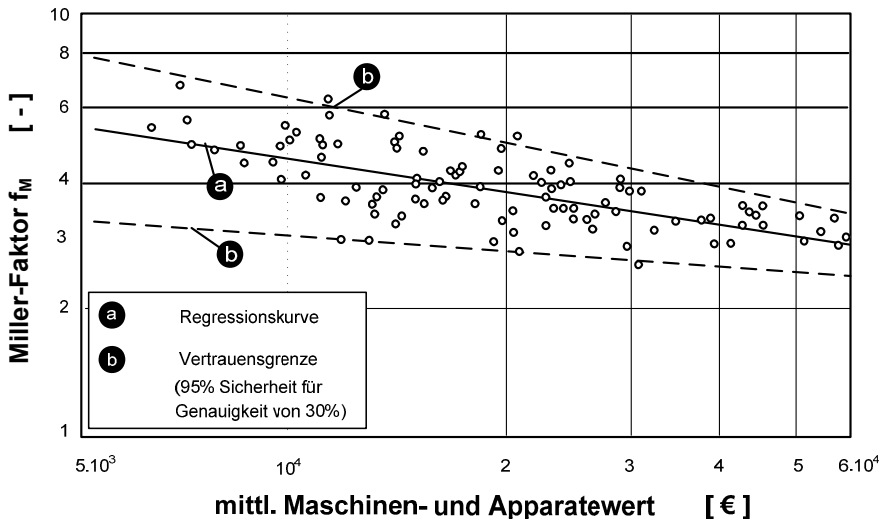


Abb. 7.2. Einfluss des mittleren Apparatwertes auf den „Lang“-Faktor (Methode von Miller) [8]

Ingenieurkosten werden hier ausgeschlossen, weil speziell im Falle eines großen Chemiekonzerns mit eigenem Planungsbüro die Planungskosten davon abhängen, ob Planung und Abwicklung durch einen Kontraktor oder durch das eigene Planungsbüro durchgeführt werden. Neben der Regressionskurve sind die Vertrauensgrenzen für $\pm 30\%$ Genauigkeit und für eine statistische Sicherheit von 95 % eingezeichnet. Benutzt man die Regressionskurve, so kann man also bei 95 von 100 Schätzungen eine Genauigkeit von mindestens $\pm 30\%$ erwarten.

7.1.4 Kapazitätsmethode

Die Tatsache, dass mit steigender Kapazität die spezifischen Kosten sinken, bestimmt fundamental das Denken und Handeln jeder Industriegesellschaft. Ob Kraftwerke, Anlagen für Grundprodukte (z.B. Ammoniak, Brot) oder Rohöltanker – in jedem Bereich ist zu erkennen, dass die Größe einer Einheit in der Vergangenheit aufgrund von Kostenvorteilen ständig gewachsen ist. Gleichzeitig

wächst damit stets das Risiko. Daher ist zu fragen, ob eine weitere Vergrößerung – selbst wenn sie technisch machbar scheint – vertretbar ist.

Das Sinken der spezifischen Kosten mit steigender Kapazität ist u.a. für das Sinken des modifizierten "Lang"-Faktors in Abb. 7.2 mit steigendem mittleren Apparatwert verantwortlich, kann aber auch direkt zu Kostenschätzungen herangezogen werden. Die Schätzmethode setzt voraus, dass Kosten für eine Anlage (oder ein Aggregat) auch für eine andere Kapazität bekannt sind. Die Kosten ermitteln sich generell nach einer Beziehung der Art

$$J = C B^m \tag{7.3}$$

mit B als geeignetem Kapazitätsmaß und

$$0,5 \leq m \leq 1. \tag{7.4}$$

Die Beziehung gilt gleichermaßen für einzelne Aggregate (vgl. Abb. 7.1) wie für ganze Anlagen. Die Zuverlässigkeit der Methode hängt dabei wesentlich davon ab, wie gut die Annahme hinsichtlich Vergleichbarkeit zutrifft.

Dass der Wert des Exponenten im Mittel bei $m \approx 2/3$ liegen muss, ist für eine große Gruppe von Apparaten, auch Gebäuden, sofort einsichtig. Die Kapazität von Lagertanks beispielsweise ist proportional zum Volumen, während die Kosten proportional zur Oberfläche sind:

$$J \sim A \sim D^2 \tag{7.5}$$

$$V \sim D^3 \tag{7.6}$$

$$J \sim V^{2/3}. \tag{7.7}$$

Tabelle 7.3 [12] stellt beispielhaft die Kapazitätsmaße B sowie die Degressionskoeffizienten m für eine Reihe von Einzelaggregaten zusammen.

Tabelle 7.3. Degressionskoeffizient für wesentliche Anlagenkomponenten

Prozesseinheit	Kapazitätsmaß B	Degressionskoeffizient m
Rührer	P [kW]	0,50
Kompressoren	P [kW]	0,75
(Kolben-, Zentrifugal-)		
Wärmeübertrager	A [m ²]	0,60
Pumpen	P [kW]	0,60
Lagerbehälter	V [m ³]	0,70
Kolonnen	V [m ³]	0,70

Selbstverständlich müssen auch bei Anwendung der Kapazitätzmethode die Basisdaten über Kostenindizes aktualisiert werden. Abbildung 7.3 enthält beispielhaft Kostendiagramme für RO-Membrananlagen zur Gewinnung von Trinkwasser aus Brack- bzw. Meerwasser. Die Diagramme basieren auf einer Kostenanalyse einer Vielzahl von Anlagen aus den Jahren 1985 - 2006, selbstverständlich unter Berücksichtigung eines Kostenindex (Tabelle 7.4 und Tabelle 7.5) [2, 3, 11, 13].

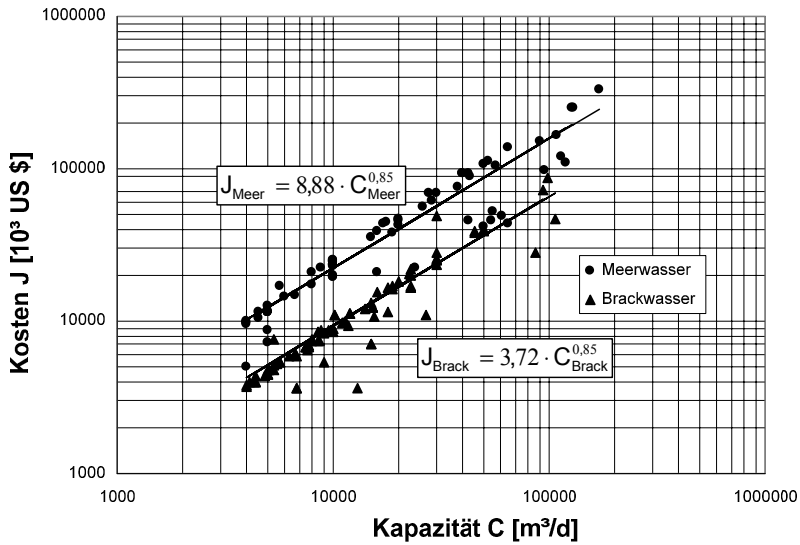


Abb. 7.3. Einfluss der Kapazität auf die Kosten schlüsselfertiger Umkehrosmoseanlagen

Tabelle 7.4. Kosten von Brackwasser-Umkehrosmoseanlagen [13, 14]

Brackwasser – Umkehrosmose					
Nr.	Kapazität [m^3/d]	Standort	gepl. Inbetriebn.	Investitionskosten [$10^3 \text{ US \$}$]	
1	4.361	USA	2001	3.950	
2	5.000	Saudi-Arabien	2003	4.430	
3	6.813	USA	2002	3.600	
4	8.000	Spanien	2000	7.320	
5	9.084	USA	2000	8.170	
6	10.000	China	2001	8.870	
7	10.220	USA	2003	11.000	
8	11.400	USA	2000	9.890	
9	15.000	USA	2001	7.000	
10	15.140	USA	2001	12.420	
11	17.924	Taiwan	2000	11.380	
12	22.710	Saudi-Arabien	2001	16.780	
13	26.727	USA	2000	10.900	
14	30.000	Barbados	2000	24.650	
15	30.280	USA	2000	48.000	
16	45.420	USA	2000	37.250	
17	50.000	Turkmenistan	2000	38.290	
18	50.000	Saudi-Arabien	2002	40.110	
19	86.600	USA	2000	28.200	
20	93.600	Iran	2002	72.940	
21	145.000	Jordan	2005	125.000	
22	153.000	Saudi-Arabien	2004	102.750	

Tabelle 7.5. Kosten von Meerwasser-Umkehrosmoseanlagen [13, 14]

Meerwasser – Umkehrosmose				
Nr.	Kapazität [m ³ /d]	Standort	gepl. Inbetriebnahme	Investitionskosten [10 ³ US \$]
1	5.000	UK	2000	7.288
2	5.000	Spanien	2000	11.405
3	5.000	Spanien	2001	11.507
4	5.000	Spanien	2001	11.405
5	5.000	Spanien	2001	11.400
6	5.000	Cap Verde	2002	11.400
7	5.000	Spanien	2002	11.400
8	5.000	Spanien	2003	11.400
9	6.700	Spanien	2001	14.637
10	10.000	Turkmenistan	2000	23.080
11	10.000	Ägypten	2002	19.699
12	20.000	Spanien	2000	46.031
13	26.000	Spanien	2002	56.600
14	28.800	Spanien	2002	61.390
15	37.850	USA	2003	75.630
16	50.000	Spanien	2001	41.606
17	50.000	Spanien	2001	107.781
18	52.000	Chile	2002	113.200
19	54.000	Zypern	2001	45.426
20	60.460	Saudi-Arabien	2003	48.500
21	65.000	Spanien	2000	43.529
22	65.000	Spanien	2001	138.540
23	82.000	Israel	2006	60.000
24	94.625	USA	2003	98.000
25	108.000	Kuwait	2001	164.544
26	113.636	Trinidad To.	2002	120.060
27	120.000	Spanien	2001	110.055
28	128.690	Mexiko	2004	251.000
29	170.000	VAE	2004	334.740
30	395.000	Israel	2004	205.000

7.2 Laufende Kosten – Wirtschaftlichkeit

Die Ermittlung der Betriebskosten erfolgt meist unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für die zu tätigen Investitionen. Zur übersichtlichen Darstellung können die gesamten laufenden Kosten einer Anlage in zwei charakteristische Kostenarten unterteilt werden:

- fixe Kosten,
- variable Kosten.

Im Gegensatz zu den Investitionskosten lassen sich laufende Betriebskosten unterschiedlicher Membranprozesse nicht nach allgemeinen Ansätzen ermitteln. Hier kommt es vielmehr auf die standortspezifischen Randbedingungen an, die für den Bau und Betrieb der Anlage relevant sind. In diesem Zusammenhang kommt die Tatsache erschwerend hinzu, dass die Betriebskostenpositionen teilweise voneinander abhängig sind. Man kann beispielsweise bei überströmten Membransystemen durch Inkaufnahme höherer Energiekosten in gewissem Umfang geringere Kosten für Chemikalien erzielen. Trotzdem wird im Folgenden der Versuch unternommen, die Einzelpositionen einer „Standardbetriebskostenrechnung“ für Membranprozesse ansatzweise vorzustellen. An einem für Membranprozesse typischen Beispiel wird gezeigt, wie die Ermittlung von spezifischen Produktkosten bzw. die Wirtschaftlichkeitsberechnung durchgeführt wird.

7.2.1 Fixe Betriebskosten

Als fixe Betriebskosten werden solche Kosten betrachtet, welche unabhängig von der Tatsache anfallen, ob sich die Anlage in Betrieb befindet oder nicht. Diese sind neben den unten näher beschriebenen Kapitalkosten – auch Kapitaldienst genannt – insbesondere Kosten für Versicherung, Konservierung, produktionsunabhängige Instandhaltung, Personal, Membranersatzkosten u.ä.

Kapitalkosten

Die Kapitalkosten stellen eine sehr wichtige Fixkosten-Position dar. In der Literatur sind häufig die Begriffe *"Investitionskosten"* und *"Kapitalkosten"* nicht streng unterschieden. Hier sollen unter Investitionskosten die Mittel zum Kauf bzw. Bau einer Anlage verstanden werden und unter Kapitalkosten die jährlich anfallenden Kosten für die Bereitstellung dieser Mittel. Die Kapitalkosten sind unabhängig von der Tatsache zu ermitteln, ob das Kapital für den Bau der Anlage bereits vorhanden ist oder als Darlehen durch ein Kreditinstitut finanziert werden muss. Für eine marktwirtschaftliche Betriebskostenermittlung muss es in jedem Falle zu marktüblichen Bedingungen als geliehen angesehen werden und daher

- verzinst und
- getilgt bzw. abgeschrieben (zurückgestellt)

werden. Hieraus berechnet sich die jährliche Belastung, d.h. die Kapitalkosten, zu

$$K = r J \quad (7.8)$$

mit

$$r = \frac{q^n \cdot (q - 1)}{q^n - 1} \quad (7.9)$$

und

$$q = 1 + z. \quad (7.10)$$

In diesen Gleichungen ist z der Zinssatz und n der Abschreibungszeitraum, der im Allgemeinen nicht mit der tatsächlichen Lebensdauer einer Anlage oder eines Aggregates übereinstimmt, sondern als wirtschaftliche Lebensdauer abgeschätzt wird.

In der Praxis werden die Kapitalkosten für die Anlagentechnik und für die Bautechnik unterschiedlich ermittelt. Während der Anlagentechnik ein kürzerer Abschreibungszeitraum zugrunde liegt, werden die Investitionen für den bautechnischen Teil der Anlage über einen deutlich längeren Zeitraum abgeschrieben. Für die Membranprozesse werden üblicherweise folgende Abschreibungszeiträume angesetzt:

- Anlagentechnik 10 Jahre,
- Bautechnik (Gebäude) 20 Jahre,

wobei im konkreten Fall die spezifischen Randbedingungen der zu planenden Anlage zu berücksichtigen sind. Bei einem angenommenen Zinssatz von 8 % pro Jahr ergeben sich somit:

$$K_{AT} = 0,149 J_{AT} \text{ [€/a] für die Anlagentechnik und}$$

$$K_{BT} = 0,102 J_{BT} \text{ [€/a] für die Bautechnik (Gebäude).}$$

Wartung und Reparatur

Die Kostenposition „Wartung und Reparatur“ ist für den Erhalt der Funktionsfähigkeit einer Membrananlage unerlässlich. In gewissen Abständen müssen Wartungs- und Reparaturarbeiten durchgeführt werden. Über die regelmäßigen Funktionskontrollen der Anlagenteile hinaus müssen auch diverse Verschleißteile ausgetauscht und Messeinrichtungen kalibriert werden, bevor es zu einem ungeplanten Anlagenausfall kommt.

Die Wartungs- und Reparaturkosten hängen sehr stark von dem jeweiligen Prozess und der Prozessführung ab. Zur Abschätzung dieser Kosten werden in der Praxis dennoch Ansätze angewandt, die sich nach den Investitionskosten für die Anlage orientieren. Als Anhaltswerte können folgende Prozentsätze angesetzt werden, die für einen konkreten Membranprozess unter Berücksichtigung der spezifischen Einsatzbedingungen und der Daten aus vergleichbaren Anlagen nach oben bzw. nach unten zu korrigieren sind.

$$(W + R)_{AT} = 0,03 J_{AT} \text{ [€/a] für die Anlagentechnik und}$$

$$(W + R)_{BT} = 0,01 J_{BT} \text{ [€/a] für die Bautechnik (Gebäude).}$$

Versicherung

Je nach Größe und Anwendungsfall eines Membranprozesses kann es sinnvoll sein, die Anlage selbst und die entsprechenden Bauteile gegen Schäden und Fol-

geschäden versichern zu lassen. Somit wandelt sich das Risiko für die getätigten Investitionen aus Schäden in eine laufende Kostenposition um. Auch die jährlichen Versicherungskosten können über einen Prozentansatz aus den Investitionskosten ermittelt werden. Die Kosten der Versicherung können jährlich bis zu 1 % der Investitionskosten betragen. Als Anhaltswert für die erste Abschätzung kann jedoch 0,5 % der Investitionskosten angesetzt werden.

Membranersatzkosten

Viele Membranprozesse haben es gemeinsam, dass die eingesetzten Membranen zum Teil eine deutlich geringere Lebensdauer haben als die sonstige Anlagentechnik. Da die Kosten des Membranersatzes in hohem Maße zu Buche schlagen, ist es sinnvoll, diese nicht in der Position Wartung und Reparatur zu berücksichtigen, sondern in einer gesonderten Kostenposition. Die Kosten des Membranersatzes hängen in erster Linie nicht direkt von den Gesamtinvestitionen, sondern von der installierten Membranfläche ab. Eine genauere Ermittlung der jährlichen Membranersatzkosten sollte daher über die Membranfläche und über die vom Hersteller garantierte, realistische Lebensdauer der Membranen erfolgen. Für eine Standardbetriebskostenrechnung sind die periodisch auftretenden Membranersatzkosten inklusive der Nebenkosten z.B. für die funktionsfähige Montage auf ein Jahr umzurechnen. Zur höheren Genauigkeit sind die eventuell unterschiedlichen oder verschieden eingesetzten Membranstufen innerhalb eines Membranprozesses getrennt zu betrachten, da diese sehr oft unähnlich belastet werden und somit eine sehr ungleichartige Lebensdauer aufweisen können.

Personalkosten

Membrananlagen werden häufig für einen vollautomatischen Betrieb geplant und gebaut. Auch ein vollautomatischer Betrieb erlaubt es allerdings nicht, die Anlage ganz ohne Personal zu fahren. Je nach Prozesstechnik und erforderlicher Verfügbarkeit ist ein Mindestmaß an Personal für den Betrieb von Membrananlagen erforderlich. Bei der Ermittlung der jährlichen Personalkosten sind nicht nur die für den Betrieb erforderliche Anzahl und Qualifikation der Mitarbeiter, sondern auch Reserven für Urlaub und Krankheit, Wochenenden und Feiertage mit zu berücksichtigen.

Analytik

Je nach Prozessführung kann es erforderlich sein, für interne oder auch für externe Zwecke die Qualität des Produktes aus einer Membrananlage festzustellen und zu dokumentieren. Die Höhe der jährlichen Analysenkosten hängt von der Anzahl, Häufigkeit und dem Einheitspreis für die zu analysierenden Parameter ab.

7.2.2 Variable Betriebskosten

Unter variablen Betriebskosten werden solche Kostenarten verstanden, die mit der Produktion direkt gekoppelt sind. Die sind z. B. Chemikalien und Betriebsstoffe, elektrische bzw. thermische Energie, Entsorgungskosten von Reststoffen und Nebenprodukten u.ä.

Chemikalien und Hilfsstoffe

Kaum eine Membrananlage kommt ohne Chemikalien und Hilfsstoffe aus. Je nach Einsatzfall können dabei die Kosten für die Betriebsstoffe gewichtig ausfallen. Bei der Betriebskostenermittlung setzt man häufig marktübliche, spezifische Preise an. Hierbei ist zu beachten, dass die Preise teilweise stark von der Abnahmemenge abhängen. Die notwendigen Mengen an Betriebsstoffen lassen sich nicht immer bereits in der Planungsphase einer Membrananlage exakt ermitteln. Die tatsächlichen Mengen der einzusetzenden Chemikalien und Hilfsstoffe ergeben sich oft erst bei realen Betriebsbedingungen. Der Hilfsstoffbedarf hängt außerdem mit den gestellten Bedingungen am Zulauf- und mit der geforderten Ablaufqualität des Produktstromes stark zusammen. Generell gilt, dass bei einer hohen Reinheit des Produktstromes der Hilfsstoffbedarf teilweise extrem ansteigt und damit deutlich höhere Betriebskosten anfallen können.

Energie

Alle druckgetriebenen Membranverfahren benötigen mechanische Energie, die meist in Form von elektrischer Energie zur Verfügung gestellt wird. Aber auch andere Membranverfahren, wie z.B. die Elektrodialyse, brauchen elektrische Energie zur Erzeugung eines elektrischen Feldes und für den Antrieb von Pumpen. Je nach Verfahren können die Energiekosten bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit eines Membranverfahrens eine entscheidende Rolle spielen. Trotz der technischen Eignung für eine bestimmte Aufgabenstellung kann ein Membranverfahren aufgrund der zu hohen Energiekosten zugunsten der Alternativverfahren ausscheiden. Bei druckgetriebenen Membranverfahren kommt thermische Energie in der Haupttrennstufe selten zum Einsatz. In der Peripherie der Membrananlage können jedoch große Mengen an thermischer Energie, z.B. zur Eindampfung von Konzentraten aus einer Membranstufe erforderlich sein. Die Konditionen, zu denen diese Energien bezogen werden können, hängen stark von der Abnahmemenge ab. Für eine Standardbetriebskostenrechnung kann der Preis für elektrische Energie zwischen 0,05 - 0,15 €/kWh angenommen werden. Für die Kosten des eventuell erforderlichen Prozessdampfes (z.B. bei 10 bar und 180 °C) kann ein spezifischer Preis von ca. 15 bis 25 €/t-Dampf angesetzt werden, wobei die tatsächlichen Kosten der thermischen Energie je nach der Art und der Größe der Dampferzeugung sowie nach der eingesetzten Energieträger stark variieren können.

Reststoff- und Nebenstromentsorgung

Membranverfahren haben es gemeinsam, dass sie häufig als Trennverfahren eingesetzt werden. Die Trennung eines Gemisches führt neben einem gewünschten Produktstrom (Permeat oder Konzentrat) auch zu einem oft unerwünschten Nebenstrom, der möglichst kostengünstig entsorgt werden muss. Bei Meerwasserentsalzungsanlagen ist das beispielsweise das Konzentrat (Brine), welches wieder ins Meer zurückgeführt werden kann. Bei der Entsorgung oder Wertstoffgewinnung aus Abwässern kann die Entsorgung des Nebenstroms hingegen derart ins Gewicht fallen, dass insgesamt das Membranverfahren aus wirtschaftlichen Gründen in Frage gestellt wird. Ein zuverlässiger Verfahrensvergleich bedarf es daher, die Bilanzgrenzen des Verfahrens nicht nur um die Membrananlage selbst, sondern auch um die gesamte Peripherie der Membrananlage mit Vor- und Nachbehandlung zu legen.

7.3 Spezifische Kosten

Als spezifische Kosten werden diejenigen Kosten betrachtet, die zur Erzeugung von einer Einheit des Zielproduktes – diese kann u.U. sowohl das Permeat oder Konzentrat aus einer Membrananlage sein – erforderlich sind. Aus dieser Definition können somit die spezifischen Kosten formuliert werden zu:

$$\text{Spezifische Kosten} = \text{Gesamtkosten pro Jahr} / \text{Jahresproduktion.} \quad (7.11)$$

Zum Zwecke der besseren Vergleichbarkeit verschiedener Verfahren ist es sinnvoll, auf Standard-Kostenansätze zurückzugreifen, so dass standortspezifische Vor- und Nachteile nicht in die Bewertung der Verfahrenstechniken einfließen können.

In Tabelle 7.6 ist, aufbauend auf den Kostenansätzen aus den Kapiteln 7.1 und 7.2, ein Schema für eine Standardbetriebskostenrechnung dargestellt. Für vergleichende Berechnungen bietet sich diese schematische Darstellung der Kosten an, um Informationen verständlich wiederzugeben. Aus diesem Grunde ist eine vereinheitlichte Kostenwiedergabe, entsprechend der hier aufgezeigten Standardbetriebskostenrechnung, für alle Beteiligten eines Projektes mit Membrananlage, z.B. Betreiber, Planer und Anlagenbauer, hilfreich [8].

7.3.1 Meerwasserentsalzung mittels Umkehrosmose zur Kesselspeisewassererzeugung

Nachdem in den Kapiteln 7.1 und 7.2 die unterschiedlichen Kostenarten für eine Betriebskostenermittlung erläutert wurden, wird sie an einem konkreten Beispiel, der Meerwasserentsalzung mittels Umkehrosmose, vorgestellt.

Die Bedeutung der Umkehrosmose auf dem Gebiet der Meerwasserentsalzung nimmt in den letzten Jahren ständig zu. Neben thermischen Alternativverfahren,

wie z.B. MSF oder MED, wird sie zunehmend zur Entsalzung von Meerwasser eingesetzt (s. Kap. 8). Nicht nur eine Großzahl von kleinen Umkehrosmoseeinheiten zur Deckung des Trinkwasserbedarfs auf Schiffen, sondern auch viele große Meerwasserentsalzungsanlagen sind heute mit Umkehrosmosemodulen bestückt, (s. Tabelle 7.5). Ein weiteres Einsatzgebiet der Umkehrosmose stellt inzwischen auch die Bereitstellung des Kesselspeisewassers in thermischen Kraftwerken dar. Sowohl aus Flusswasser, als auch aus Meerwasser kann mit Hilfe einer Umkehrosmoseanlage Kesselspeisewasser mit einer, für eine Kraftwerkdampfperzeugung notwendigen, Qualität produziert werden. Insbesondere, wenn sich der Standort eines Kraftwerkes wegen Kühlwasser in Küstennähe befindet, bieten sich die Umkehrosmose zur Bereitstellung von Trink-, Brauch- und Kesselspeisewassers im Kraftwerk an.

Im Folgenden wird eine solche Anlage kurz beschrieben und auf die Ermittlung ihrer Betriebskosten eingegangen. Es handelt sich dabei um eine zweistufige Umkehrosmoseanlage, die 70 m³/h Trinkwasser und 77 m³/h Kesselspeisewasser aus Meerwasser produzieren kann. Aufgrund der geforderten hohen Verfügbarkeiten in Kraftwerken darf die Anlage für Kesselspeisewasser im Kraftwerksbetrieb keinen zusätzlichen Engpass darstellen. Alle erforderlichen Wartungs- und Reparaturarbeiten einer solchen Umkehrosmoseanlage müssen ohne Einschränkung des Kraftwerksbetriebes ausgeführt werden können. Diese Forderung ist bei der hier betrachteten Umkehrosmoseanlage dadurch erfüllt, dass die Anlage in Bezug auf ihre Leistung um 50 % überdimensioniert und dreistrassig ausgeführt ist. Das bedeutet, dass die Anlage aus drei gleichen, parallel geschalteten Straßen besteht, die jeweils eine Leistung von 50 % der gesamten erforderlichen Leistung besitzen. Für den Normaltrieb reichen also nur zwei der drei Straßen, während die dritte Straße als Reserve bereitgehalten wird.

Die erste Umkehrosmosestufe arbeitet mit einer Ausbeute von 40 % und liefert aus einem Meerwasser mit einem Gesamtsalzgehalt TDS (total dissolved solids) von ca. 35.000 mg/l die erforderliche Trinkwassermenge von 70 m³/h sowie den Zulauf zur zweiten Umkehrosmosestufe, die mit einer Ausbeute von 80 % arbeitet. Während das Konzentrat der zweiten Stufe in die erste Umkehrosmosestufe zurückgeführt wird, kann das Konzentrat aus der ersten Umkehrosmosestufe wieder ins Meer eingeleitet werden. Das Meerwasser muss vor dem Eintritt in die erste Umkehrosmosestufe zum sicheren Betrieb der Umkehrosmose vorbehandelt werden. Eine hinreichende Vorbehandlung, bestehend aus Mehrschichtfiltern, Dosiereinrichtungen für Chemikalien und Kerzenfiltern, ist hier vorgesehen.

In Tabelle 7.6 sind, entsprechend der in Kapitel 7.2 vorgestellten tabellarischen Betriebskostenrechnung, die fixen und variablen Betriebskosten für die oben beschriebene zweistufige Umkehrosmoseanlage zur Meerwasserentsalzung ermittelt. Zur Abschätzung der Investitionskosten dienen dabei neben den einschlägigen Angeboten der Herstellerfirmen auch die in Kapitel 7.1 beschriebenen Methoden. Sinnvollerweise wird bei den Investitionskosten nicht nur zwischen Anlagentechnik und Bautechnik unterschieden, sondern auch zwischen Anlagentechnik und Membranmodulen. Dadurch ist eine bessere Aufteilung der Kapitalkosten und jährlichen Kosten durch Membranersatz

möglich. Für die Abschätzung der Investitionen für die Montage und Inbetriebnahme der Anlage ist ein Zuschlag von 20 % vorgesehen.

Bei der Ermittlung von Betriebskosten wird zwischen fixen und variablen Betriebskosten unterschieden. Die fixen Betriebskosten werden in hohem Maße durch die Kapitalkosten verursacht, die hier mit einem Zinssatz von 8 % pro Jahr und einen Abschreibungszeitraum von 10 Jahren für die Anlagentechnik bzw. 20 Jahren für die Bautechnik berücksichtigt sind. Im Vergleich zu den Kapitalkosten spielen hier die weiteren fixen Kostenpositionen für Wartung, Membranersatz oder Personal eine untergeordnete Rolle.

Bei den variablen Betriebskosten stellt die elektrische Energie die höchste Kostenposition dar. Selbst wenn in einem Kraftwerk niedrigere Stromgestehungskosten möglich sind, muss eine reale Betriebskostenrechnung auf den erzielbaren Marktpreis für die elektrische Energie basieren, da man sonst für den nicht verbrauchten Strom entsprechende Erlöse einnehmen kann.

Bei der Ermittlung der spezifischen Produktionskosten wird hier die Summe der beiden Produktströme, Trinkwasser aus der ersten RO-Stufe und Kesselspeisewasser aus der zweiten RO-Stufe, berücksichtigt. Aus den gesamten jährlichen Kosten von etwa 1,9 Mio. €/a und einer Gesamtproduktwassermenge von ca. 1,3 Mio. m³/a ergeben sich spezifische Wassergestehungskosten von ca. 1,44 €/m³. Diese Zahl ist nun ein Maß für den Vergleich der Wirtschaftlichkeit der Alternativverfahren, wie z.B. MSF bzw. MED zur Meerwasserentsalzung. Die Betriebskostenrechnung eines günstigeren Verfahrens, die unter Berücksichtigung der gleichen Eingabeparametern ermittelt werden soll, muss also geringere spezifische Kosten als die hier beschriebene Umkehrosmose ermöglichen können.

Tabelle 7.6 zeigt tabellarisch die Ermittlung der spezifischen Kosten für die Kesselspeisewassererzeugung mittels zweistufiger Umkehrosmose aus dem Meerwasser.

Tabelle 7.6. Tabellarische Betriebskostenrechnung für eine 2-stufige Umkehrosmoseanlage

2-stufige Umkehrosmose mit Vorbehandlung				
Permeatleistung 1	70,0 m³/h		1.680 m³/d	613.200 m³/a
Permeatleistung 2	77,0 m³/h		1.848 m³/d	674.520 m³/a
Ausbeute 1.Stufe	40 %	Summe	3.528 m³/d	1.287.720 m³/a
Ausbeute 2.Stufe	80 %			
Zulauf	396,4 m³/h	=	9.513 m³/d	= 3.472.245 m³/a
Konzentrat	249,4 m³/h	=	5.985 m³/d	= 2.184.525 m³/a
Betriebsstunden	8.760 h/a		Verfügbarkeit = 100%	
Investitionskosten				
Investitionskosten Membranmodule				350.000 €
Investitionskosten restliche Anlagentechnik				4.000.000 €
Investitionskosten Bautechnik				500.000 €
Zuschlag für Montage und Inbetriebnahme	20 %			970.000 €
Summe Investitionskosten				5.820.000 €
Fixe Kosten				
Kapitaldienst Anlagentechnik (AT)				792.680 €/a
Abschreibung [a]: 10	Zinssatz [%]: 8	r [-]: 0,149		
Kapitaldienst Bautechnik (BT)				50.926 €/a
Abschreibung [a]: 20	Zinssatz [%]: 8	r [-]: 0,102		
Wartung + Reparatur Anlagentechnik	3 % von Invest AT			120.0000 €/a
Wartung + Reparatur Bautechnik	1 % von Invest BT			5.000 €/a
Membranersatz	3 Jahre Garantie			116.666 €/a
Personal				80.000 €/a
Kosten [€/Person/a]:	40.000	Personal [Personen]: 2		
Summe fixe Kosten				1.165.272 €/a
Spezifische Fixkosten				0,905 €/m³
Variable Kosten				
Chemikalien und Hilfsstoffe	0,125 €/m³ Permeat			160.965 €/a
Energie (elektrisch)				525.600 €/a
spez. Kosten [€/kWh]: 0,08		Verbrauch [kW]: 750		
Reststoff- bzw. Nebenstromentsorgung				0 €/a
Summe variable Kosten				686.565 €/a
jährliche Gesamtkosten (fixe und variable Kosten)				1.851.838 €/a
spezifische Kosten (produktbezogen)				1,44 €/m³

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

A	$[m^2]$	Oberfläche Lagertank
B	$[-]$	Kapazitätsmaß, z.B. Volumen
C	$[-]$	Proportionalitätsfaktor
D	$[m]$	Durchmesser Lagertank
f	$[-]$	"Lang"-faktor
J	$[€]$	Investitionskosten
K	$[€/a]$	Kapitalkosten
k	$[€/m^3]$	spezifische Kosten
m	$[-]$	Degressionskoeffizient
N	$[-]$	Apparateanzahl
n	$[a]$	Abschreibungszeitraum
q	$[1/a]$	Zinssatz plus 1
R	$[€/a]$	Reparaturkosten
r	$[1/a]$	Annuität
W	$[€/a]$	Wartungskosten
V	$[m^3]$	Lagertankvolumen
z	$[1/a]$	Zinssatz

Indizes

L	"Lang"
M	modifizierter "Lang"

Abkürzungen

MED	Multiple effect distillation
MSF	Multi-stage flash distillation

Literatur

1. Baumann HC (1964) Fundamentals of Cost Engineering in the Chemical Industry. Chapman + Hall, New York
2. Chemical Engineering Plant Cost Index (CEI) (3 May 2002) Chem Eng Magazine
3. Chemical Engineering Plant Cost Index (CEI) (December 2006) Chem Eng Magazine
4. Höges U (1990) Untersuchungen zur Abschätzung der Investitionskosten von Umkehrosmoseanlagen. Studienarbeit, RWTH Aachen

5. Kölbel H, Schulze, J (1960) Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie. Springer Verlag, Berlin
6. Lang HJ (June 1948) Chem Eng : 112
7. Miller CA (Sept 1965) Chem Eng: 226
8. Prinzing P, Rödl R, Aichert D (1985) Chem Ing Téch 57: 8
9. Rautenbach R (1997) Membranverfahren. Tagungsband, Aachen
10. Rautenbach R (1993) Vorlesungsumdruck Anlagenplanung. RWTH Aachen
11. Riegel T (1991) Untersuchungen zur Kostenkalkulation von diskontinuierlichen Umkehrosmoseanlagen. Studienarbeit, RWTH Aachen
12. Schulze J, Hassan A (1981) Methoden der Material- und Energiebilanzierung bei der Projektierung von Chemieanlagen. Verlag Chemie, Weinheim
13. Wangnick K (2001) 2002 IDA Worldwide Desalting Plants Inventory Report No 17
14. Wangnick K (2004) 2004 IDA Worldwide Desalting Plants Inventory Report No 18

8 Umkehrosmose

8.1 Einleitung

Die Umkehrosmose (Reverse Osmosis) hat ihre Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit in der Meer- und Brackwasserentsalzung vielfach bewiesen. Seit Einführung von Membranen mit sehr gutem Salzurückhaltevermögen, hoher Selektivität und Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln, findet die Umkehrosmose auch zunehmend Einsatz bei der Aufarbeitung von organisch und anorganisch belasteten Abwässern, wie sie bei industriellen Prozessen anfallen.

Beim heutigen Stand der Technik ist dabei in allen Fällen Wasser die bevorzugt permeierende Komponente, doch ist in Zukunft wohl auch mit einem Einsatz im Bereich der Trennung rein organischer Mischungen zu rechnen.

Modulkonstruktionen, die für die Umkehrosmose in Betracht kommen, wurden in Kapitel 5 besprochen. Ebenso wurde im Kapitel 2 schon einiges zu Umkehrosmosemembranen gesagt. Es scheint daher an dieser Stelle ausreichend, in Tabelle 8.1 einige wichtige Membranen mit charakteristischen Werten beispielhaft zusammenzustellen. Die aufgeführten Membrankonstanten A und B werden zur Berechnung des Wasser- und Salzflusses mit Hilfe des Lösungs-Diffusionsgesetzes verwendet. Die angegebenen Werte beziehen sich auf das System $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, gemessen bei $w_{\text{SF}} = 1 \text{ g NaCl/l}$, $\Delta p = 3 \text{ MPa}$ und $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei der Umkehrosmose ist die Triebkraft für den Transport einer Komponente " i " primär die Nettodruckdifferenz $\Delta p - \Delta \pi_i$. Eine Aufkonzentrierung auf der Hochdruckseite, die ja unmittelbar mit dem Ziel des Prozesses zusammenhängt, endet, wie in Kapitel 1 diskutiert, also spätestens dann, wenn aufgrund des gleichzeitig ansteigenden osmotischen Druckes auf der Hochdruckseite die Nettodruckdifferenz Null wird. Insbesondere gilt dies für das Anlagenende, d.h. den Ort der höchsten feedseitigen Konzentration. Konstruktiv liegt bei den meisten Modulen die Grenze hier bei $\Delta p = 80 \text{ bar}$, doch sind auch Kissenmodule bei transmembranen Druckdifferenzen von $\Delta p = 200 \text{ bar}$ im Einsatz. Höhere Druckdifferenzen verbieten sich bei den heute verfügbaren Membranen aufgrund der dann sehr stark zunehmenden Membrankompaktierung.

Tabelle 8.1. Auswahl einiger Umkehrosmose-Membranen

Hersteller	Membran	Rückhalt [%]	Permeatflus s [l/m ² h]	A [m/sMPa]·10 ⁻⁶	B [m/s]·10 ⁻⁶
GE Water Osmonics	CE	97,7	31,9	3,03	0,211
	CG	92,0	81,5	7,73	1,960
	SE	99,3	20,5	1,94	0,038
	SG	99,1	82,0	7,79	0,210
Dow- FilmTec	FT 30 BW	99,0	74,6	7,09	0,208
	FT 30 SW	99,2	35,3	3,36	0,083
Nitto	NTR-759 HR	99,7	95,0	9,03	0,063
Aquious PCImem	AFC 99	97,5	28,3	2,69	0,198
	CDA 16	86,27	26,35	2,49	1,160
Toray	UTC 70 L	99,7	119,7	11,30	0,099
	UTC 80	99,4	27,6	2,62	0,043

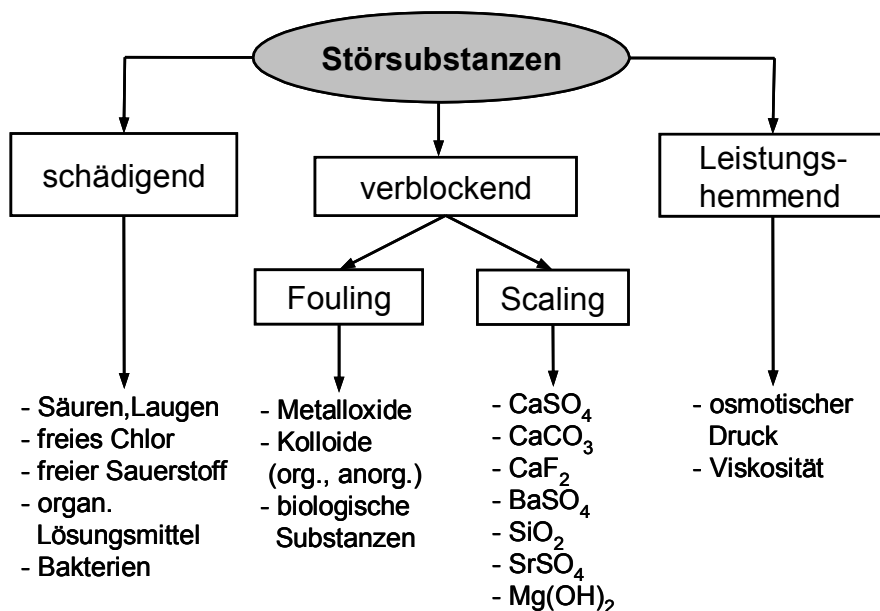
**Abb. 8.1.** Begrenzung der Umkehrosmose durch Störsubstanzen

Tabelle 8.2. Membranschädigende Bedingungen

	Celluloseacetat- membran CA	Polyamid- membran PA	Kompositmembran
pH-Wert	3 ... 7	4 ... 11	3 ... 11 (4 ... 6)
freies Chlor	< 1 mg/l	pH < 8: < 0,1 mg/l pH > 8: < 0,25 mg/l	z.T. beständig
Bakterien	unbeständig	beständig	beständig
freier Sauerstoff	beständig	beständig	z.T. beständig

Zwei andere Phänomene können aber schon weit vorher die Aufkonzentrierung begrenzen:

- Die Annäherung an eine kritische Konzentration hinsichtlich einer Membranverblockung (Sättigungskonzentration einer anorganischen Komponente wie CaSO_4 oder Phasenumschlagskonzentration für organisch-wässrige Systeme),
- die Annäherung an kritische Konzentrationen hinsichtlich chemischer Beständigkeit.

Im Folgenden sollen die den Prozess begrenzenden Faktoren sowie Möglichkeiten zu deren Kontrolle besprochen werden und zwar zunächst im Hinblick auf eine Membranschädigung (Abb. 8.1), danach im Hinblick auf eine Membranverblockung. Tabelle 8.2 gibt einige allgemeine Hinweise zur Beständigkeit von Membrantypen im Hinblick auf pH-Wert, Oxidationsmittel und Bakterien.

8.2 Membranbeständigkeit

8.2.1 Hydrolyse

Celluloseacetatmembranen (CA) unterliegen einer Hydrolyse, da Celluloseacetate als Ester der Essigsäure in Wasser instabil sind. Bei der Hydrolyse entstehen i.A. Säure und Alkohol. Im Fall von CA-Membranen reduziert sich der Acetylgehalt und es entsteht Essigsäure. Die Reaktion läuft im sauren und im alkalischen Bereich schneller ab (Abb. 8.2). Daher existiert ein Minimum, welches durch entsprechende Einstellung des pH-Wertes der Rohlösung eingehalten werden sollte.

Die Membrankonstanten A und B des Lösungs-Diffusionsmodells ändern sich gemäß Gl. (8.1) und (8.2) [25] mit der Zeit t . K_H ist die Geschwindigkeitskonstante für die Hydrolysereaktion. Die Hydrolyse macht sich durch einen Anstieg von Wasser- und Salzfluss bemerkbar.

$$A = A_0 \exp(10,7 \cdot K_H \cdot f) \quad (8.1)$$

$$B = B_0 \exp(29,6 \cdot K_H \cdot f) \quad (8.2)$$

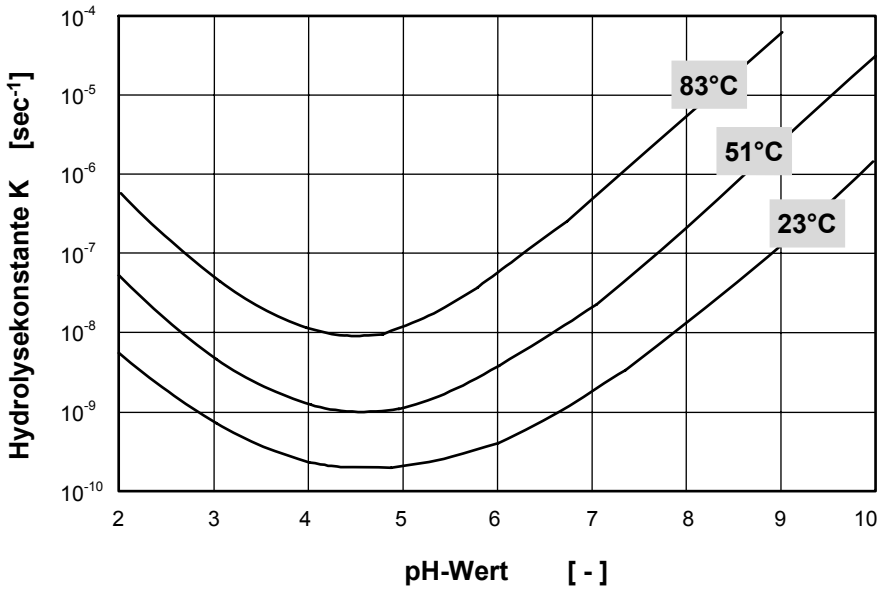


Abb. 8.2. Hydrolyse von Celluloseacetat

Abbildung 8.3 zeigt die Zunahme des Salzflusses mit der Zeit.

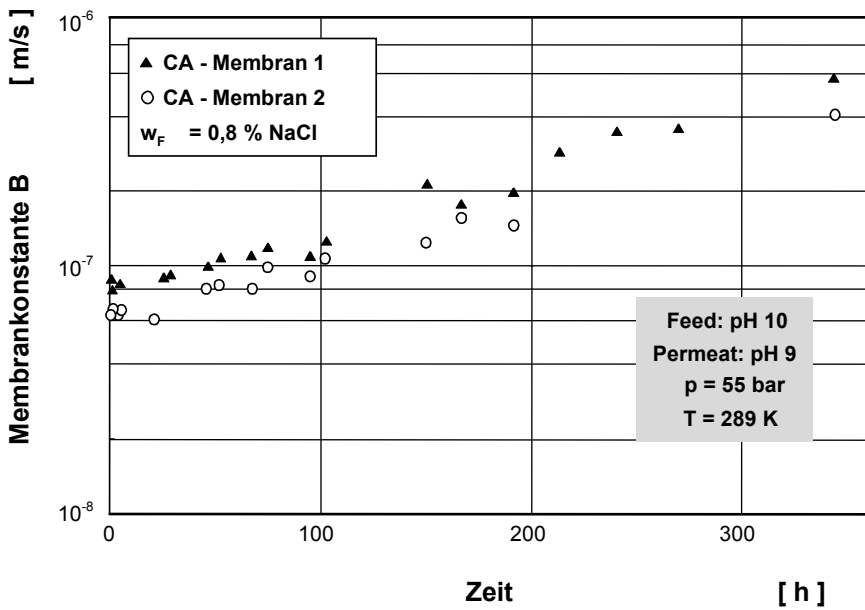


Abb. 8.3. Anstieg des B -Wertes mit der Zeit für 2 CA-Membranen [1]

Definiert man die Lebensdauer als die Zeit, die vergeht, bis sich der B-Wert verdoppelt hat, so ergeben sich für unterschiedliche pH-Werte folgende Richtwerte (Tabelle 8.3).

Tabelle 8.3. Einfluss des pH-Wertes auf die Lebensdauer von CA-Membranen

pH-Wert	Lebensdauer
4 - 5	4 Jahre
6	2,5 Jahre
1 und 9	wenige Tage

8.2.2 Beständigkeit gegen freies Chlor

Die Frage, ob RO-Membranen gegenüber freiem Chlor empfindlich sind oder nicht, ist von großer Bedeutung im Zusammenhang mit der Meerwasserentsalzung, da hier das Rohwasser zur Abtötung von Algen etc. mit Chlor behandelt werden muss. Bei diesem Entkeimungsvorgang wird freies Chlor aufgezehrt. Es ist aber nicht damit zu rechnen, dass das behandelte Rohwasser chlorfrei in die Anlage gelangt.

Sollen Membranen zum Einsatz kommen, die nicht gegen freies Chlor beständig sind, so muss in einer weiteren Vorbehandlung restliches Chlor durch

- Adsorption an Aktivkohle oder
- Zugabe von NaHSO_3

gebunden werden.

Eine Reihe von Membranen ist gegen freies Chlor gar nicht oder nur sehr bedingt beständig, wie Tabelle 8.4 zeigt. Bei Polyamid spielt zusätzlich der pH-Wert eine Rolle.

Tabelle 8.4. Chlorbeständigkeit verschiedener Membranen

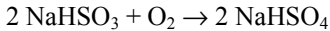
Membran	Chlorbeständigkeit
Celluloseacetat	bis 1 mg/l
Polyamid	pH < 8: bis 0,1 mg/l pH > 8: bis 0,25 mg/l
Kompositmembranen::	
FT 30 (Dow)	< 0,1 mg/l
GE GK GH GM (GE Osmonics)	< 1000 ppm h

8.2.3 Empfindlichkeit von Membranen gegenüber Sauerstoff und Ozon

Gegen Ozon, das stärkste Oxidationsmittel, ist keine Membran beständig, wie Abb. 8.4 und Abb. 8.5 zeigen [12]. Polyamidmembranen sind hier noch empfindlicher als CA-Membranen. Während ein Ozonproblem selten existiert, eventuell

im Zusammenhang mit einer Abwasserbehandlung durch Hybridverfahren, die u.a. eine Ozonierung und eine Membranstufe enthalten, ist mit gelöstem Sauerstoff im Zulauf einer Umkehrosmose prinzipiell immer zu rechnen.

Die Beständigkeit bzw. Empfindlichkeit der Membranen gegenüber gelöstem Sauerstoff war in der Vergangenheit ein Problem, da insbesondere die auf hohes Rückhaltevermögen und hohe Leistung hin entwickelten Kompositmembranen in der Meerwasserentsalzung sehr empfindlich reagierten. Hier musste durch Dosieren von ca. 60 ppm Natriumbisulfit der gelöste Sauerstoff nach der Summenformel



umgesetzt werden. Heute ist gelöster Sauerstoff jedoch kein Problem mehr für Kompositmembranen.

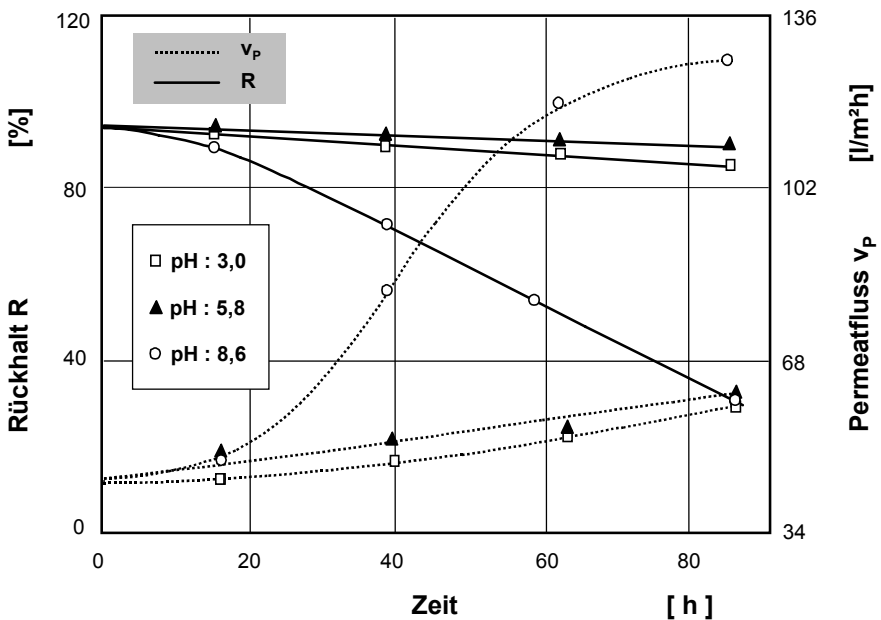


Abb. 8.4. Leistungsabnahme einer CA-Membran bei 0,3 ppm Ozon und verschiedenen pH-Werten

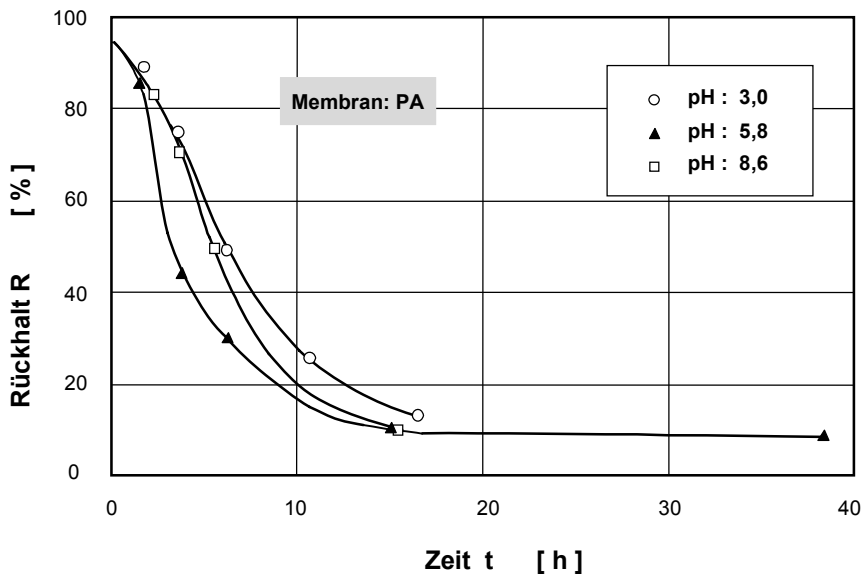


Abb. 8.5. Abnahme des Rückhaltevermögens einer Polyamidmembran bei 0,3 ppm Ozon

8.2.4 Beständigkeit gegen Lösungsmittel

Polymer- und speziell Kompositmembranen sind gegen organische Lösungsmittel sehr viel beständiger als Celluloseacetatmembranen. Es gibt aber eine Reihe von Verbindungen, die auch diese Membranen schädigen. So führte z.B. das Einlegen von Membranen in eine wässrige Vinylacetatlösung mit einer Konzentration von 2 Gew.-% nach drei Wochen zu einer irreversiblen Membranschädigung, die sich in den veränderten Werten von Wasserfluss und Rückhaltevermögen nach Tabelle 8.5 im Standardsalztest ausdrücken.

Tabelle 8.5. Membranschädigung durch Vinylacetat, Standard-NaCl-Test vor und nach dem Einlegen [31]

Membran	vorher		nachher		Randbedingunge n
	$\dot{m}_P''$ [l/m ² h]	R [-]	$\dot{m}_P''$ [l/m ² h]	R [-]	
Membran 1*	52,3	0,97	28,7	0,30	NaCl/H ₂ O $w_F = 5000$ ppm $\Delta p = 30$ bar $T = 298$ K
Membran 2	39,0	0,99	105,6	0,03	
Membran 3**	40,2	0,95	99,2	0,21	
Membran 4	50,6	0,93	3,4	0,03	

* Dow FT30, ** Aramid-Membran

Interessant ist, dass zwar die Selektivität bei allen getesteten Membranen stark, bzw. völlig verloren ging, jedoch die Auswirkungen der Vinylacetatlösung auf den Fluss unterschiedlich sind. Hier ist bei einigen Membranen ein Anstieg, bei anderen aber auch eine Abnahme zu verzeichnen.

Nach eigenen weiteren Experimenten scheinen Acetate wie Ethyl- und Butylacetate die RO-Membranen irreversibel zu schädigen, wenn auch bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Weil hinsichtlich der Lösungsmittelbeständigkeit noch sehr wenige verlässliche Daten in der Literatur zu finden sind, ist bei jedem anstehenden Trennproblem auch ein Beständigkeitstest einzuplanen.

Da die Beständigkeit gegen schädliche Stoffe im Allgemeinen konzentrationsabhängig ist und viele organisch-wässrige Systeme Mischungslücken aufweisen, muss in der Praxis ferner darauf geachtet werden, dass beim Arbeiten im erlaubten Grenzbereich bei Anlagenstillständen die Module gespült werden.

8.3 Osmotischer Druck

Die osmotische Druckdifferenz kann bei den wichtigsten einstufigen RO-Prozessen wegen des meist vernachlässigbar geringen osmotischen Druckes des Permeats praktisch allein durch

$$\pi_{H_2O,F} = \beta R T c_{S,F} \quad (8.3)$$

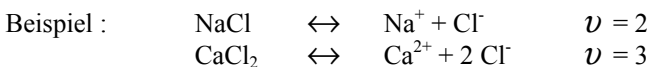
mit

$$\beta = 1 + \alpha \cdot (\nu - 1)$$

α : Dissoziationsgrad

ν : stöchiometrischer Koeffizient der Dissoziations"reaktion"

berechnet werden [14].



Diese lineare Beziehung nach Gl. (8.3), die für verdünnte Lösungen direkt aus der thermodynamischen Definition des osmotischen Druckes

$$\pi_i = - \frac{R T}{\tilde{V}_i} \ln a_i \quad (8.4)$$

(s. Kap. 1.4) abgeleitet werden kann, wird im weiteren Verlauf in der modifizierten Form

$$\pi_{H_2O} = b w_S \quad (8.5)$$

benutzt, mit beispielsweise $b = 8 \text{ bar/Gew.-%}$ als osmotischem Koeffizient für Kochsalz.

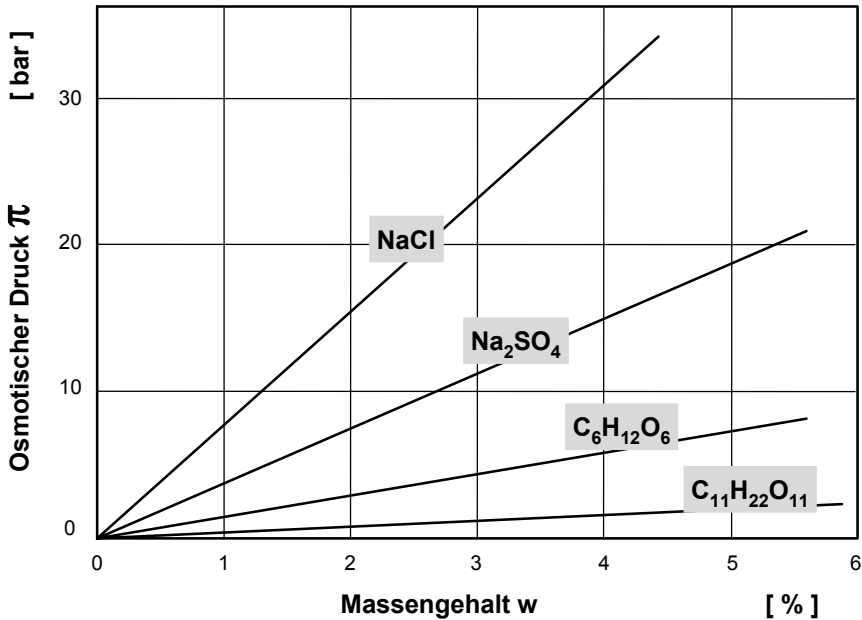


Abb. 8.6. Osmotische Drücke verschiedener Lösungen

Wie Abb. 8.6 zeigt, gilt der lineare Zusammenhang auch im Bereich technisch interessanter Konzentrationen.

8.4 Viskositätseinfluss

Insbesondere beim Einsatz der Umkehrosmose im Bereich der Lebensmittel- und Getränkeindustrie begegnet man häufig Systemen, deren Fließfähigkeit bei Wasserentzug, d.h. Aufkonzentration, stark nachlässt. Beispiele hierfür sind Tomatensaft, Milch, Kartoffelstärkewasser und Hühnereiweiß. Dabei handelt es sich in der Regel um rheologische Systeme, deren Fließverhalten streng genommen nicht durch eine Viskosität η allein zu beschreiben ist.

In die Kennzahlen

$$\text{Re} = \frac{\rho v d}{\eta}$$

und

$$\text{Sc} = \frac{\eta}{\rho D}$$

ist dann eine scheinbare Viskosität einzusetzen, die in geeigneter Form aus der Fließkurve zu ermitteln ist [31].

Im Folgenden soll diskutiert werden, wie sich für newtonsche Flüssigkeiten der Stoffübergang und die Reibungsdruckverluste im Modul mit der Viskosität ändern. Vorzugsweise werden im Bereich der Lebensmittel- und Getränkeindustrie Rohr- und Plattenmodule eingesetzt.

Laminarer Bereich: Im laminaren Bereich gelten für den Stoffübergang an der Membran (s. Kap. 5)

$$\text{Sh} = C_1 \cdot \left(\text{Re} \cdot \text{Sc} \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{1/3} \quad (8.6)$$

und für den Strömungswiderstand

$$\begin{aligned} \zeta \cdot \text{Re} &= C_2 \quad \text{z.B. } C_2 = 64 \quad \text{für das Rohr} \\ &= 96 \quad \text{für den Rechteckkanal} \\ B &\gg H \end{aligned}$$

Bei newtonschen Flüssigkeiten hat demnach wegen $\text{Re} \cdot \text{Sc} \neq f(\eta)$ die Viskosität primär keinen Einfluss auf den Stoffaustausch.

Zu beachten ist aber, dass der Diffusionskoeffizient von Lösungen gemäß der Stokes-Einstein-Beziehung

$$\eta D = \text{konst} \quad (8.7)$$

mit zunehmender Viskosität abnimmt. Der Stoffaustauschkoeffizient sinkt also letztlich gemäß

$$k \sim \eta^{-2/3} \quad (8.8)$$

mit steigender Viskosität.

Der Strömungswiderstand, d.h. der Druckverlust steigt im laminaren Bereich mit zunehmender Viskosität gemäß

$$\Delta p \sim \eta. \quad (8.9)$$

Turbulenter Bereich: Im turbulenten Bereich $3 \cdot 10^3 < \text{Re} < 10^5$ gelten für den Stoffübergang

$$\text{Sh} = C_3 \text{Re}^{3/4} \text{Sc}^{1/3} \quad (8.10)$$

und für die Widerstandscharakteristik

$$\xi = C_4 \text{Re}^{-1/4}, \quad (8.11)$$

z.B. $C_4 = 0,3164$ im Bereich $2300 < \text{Re} < 10^5$ beim Rohr.

Hieraus folgt letztlich $k \sim \eta^{-13/12}$ und $\Delta p \sim \eta^{1/4}$, d.h. der Stoffaustausch sinkt stark mit steigender Viskosität, während der Druckverlust mit steigender Viskosität schwach zunimmt.

Einige Stoffsysteme, bei denen der osmotische Druck bzw. die Viskosität die Begrenzung bilden, sind in Tabelle 8.6 zusammengestellt.

Tabelle 8.6. Begrenzende Faktoren für die Umkehrosmose

Produkt	Begrenzender Faktor
Natriumchlorid (NaCl) Trinkwasser aus Meerwasser Kupfersulfat (CuSO ₄) Zucker (Saccharose) Zucker (Glukose)	Osmotischer Druck
Sulfitablauge (NH ₄ Base) Molke Milch Eiweiß Kaffee	Viskosität

8.5 Membranverblockung infolge von Kristallisation (Scaling)

Auch bei der Umkehrosmose tritt als Folge der selektiven Wirkung der Membran eine Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe an der Membran auf (Konzentrationspolarisation, s. auch Kap. 4). Dies führt bei suspendierten Schmutzstoffen direkt zu einer Deckschichtbildung (Fouling). Bei gelösten Inhaltsstoffen beginnt diese Deckschichtbildung erst nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze (Scaling).

Während Fouling stets in den ersten Elementen einer Umkehrosmoseeinheit beginnt (Filtereffekt), beginnt Scaling in den letzten Elementen der Anlage, d.h. am Ort höchster Konzentration.

Abbildung 8.7 zeigt eine REM-Aufnahme einer Membran (FT 30 von Dow-FilmTec [1]), die bewusst zur Aufkonzentrierung einer wässrigen Lösung über die Löslichkeitsgrenze einer Komponente hinaus benutzt wurde. Hier war Kieselsäure der Deckschichtbildner. Das Bild gibt einen guten Eindruck von der Kompaktheit der Schicht, die den Permeatfluss bis auf ca. 10 % des Ursprungswertes absenkte.



Abb. 8.7. REM-Aufnahme einer mit Kieselsäure verschmutzten Membran

Wenn auch durch Spülen mit Säure (Zitronensäure) Deckschichten von der Membran in vielen Fällen abgelöst werden können, so ist es bei Wickel- und Hohlfasermembranen sehr schwierig und meist sogar unmöglich, den Kristallschlamm aus dem Modul herauszuspülen.

Scaling muss daher vermieden werden - entweder durch

- chemische Umwandlung, Entfernung oder Stabilisierung der Substanzen, oder durch
- Begrenzung der Aufkonzentrierung derart, dass auch an der kritischen Stelle höchster Konzentration, d.h. am Modul- bzw. Anlagenausgang, die Sättigungskonzentration für keinen der gelösten Wasserinhaltsstoffe erreicht wird.

Zur Abschätzung der Grenze der Aufkonzentrierung bzw. zur Abschätzung der erforderlichen Rohwasservorbehandlung müssen folgende Werte der Wasseranalyse unbedingt berücksichtigt werden:

- Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Gesamtsalzgehalt,
- Säure/Basekapazität (m-, p-Wert),
- Konzentrationen an Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} ,
- Konzentrationen an Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} (aus m- und p-Wert),
- Konzentrationen an SiO_2 , freiem Cl_2 , O_2 und CO_2 (aus m- und p-Wert).

Unterlagen zur Berechnung der Löslichkeitsgrenze bzw. der maximal möglichen Konzentration im Modul sind für die wichtigsten Wasserinhaltsstoffe der Literatur zu entnehmen [1, 6, 7, 16, 20, 30, 33].

Generell gilt für die wichtigsten Scalingbildner CaSO_4 und BaSO_4 , dass deren Löslichkeitsprodukte durch die Anwesenheit von Chloriden und/oder Organika zu deutlich höheren Werten als dem der binären Lösung verschoben werden. Für Wasserzusammensetzungen, wie sie bei Brunnenwasser, Brackwasser und Meerwasser vorliegen, existieren empirische Rechenmodelle, z.B. Stiff-Davis [23] und

Marshall-Slusher [29], die es gestatten, auf Basis der Wasserzusammensetzung die Löslichkeitsgrenzen der Härtebildner zu berechnen.

Beispiel: Berechnung der maximal zulässigen Wasserausbeute bei CaSO_4 als erste ausfallende Substanz

Gegeben: Ca^{2+} -Konzentration im Rohwasser: $c_{\text{Ca}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

SO_4^{2-} -Konzentration im Rohwasser: $c_{\text{SO}_4} = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Löslichkeitsprodukt [11]: $K \equiv c_{\text{Ca}} \cdot c_{\text{SO}_4} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
für $T = 10^\circ\text{C}$

Die höchste Konzentration im Modul folgt aus Rohwasserkonzentration und Ausbeute ϕ über die Stoffbilanz:

$$c_R = \frac{c_F}{1-\Phi} - \frac{\Phi c_P}{1-\Phi} \quad (8.12)$$

Bedingung für einen sicheren Betrieb ist:

Löslichkeitsprodukt $K \geq$ aktuelles Ionenprodukt IP .

Damit folgt die maximal mögliche Wasserausbeute ϕ_{max} über den Zusammenhang

$$K \geq \frac{c_{\text{Ca},F}}{1-\Phi} \cdot \frac{c_{\text{SO}_4,F}}{1-\Phi} \quad (8.13)$$

und damit

$$\Phi_{\text{max}} = 0,8925.$$

Wesentliche Maßnahmen sind beispielsweise gegen CaSO_4 Scaling:

- Begrenzung bzw. Zurücknahme der Aufkonzentrierung, so dass CaSO_4 -Ausfällungen auf jeden Fall vermieden werden,
- Enthärtung (Austausch Ca^{2+} gegen Na^+),
- Fällung ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$),
- Stabilisierung durch Polyphosphate, Phosphonate, Polyacrylsäure

und gegen CaCO_3 Scaling:

- Säuredosierung ($\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow$),
- Fällung,
- Enthärtung (Austausch Ca^{2+} gegen Na^+).

Zur Stabilisierung, insbesondere von CaCO_3 , wurde in der Vergangenheit gerne Schwefelsäure eingesetzt. Insbesondere wegen der pH-Wert-Limitierung von Celluloseacetatmembranen war Säure lange Zeit das bevorzugte Antiscalingsmittel. Heute basieren die meisten Antiscalants entweder auf Phosphonat- oder Polymerchemie und werden unter verschiedenen Handelsnamen vertrieben. Einige Anlagen werden jedoch auch weiterhin mit Säuren bzw. Natriumhexametaphosphat als preiswerte Alternative betrieben.

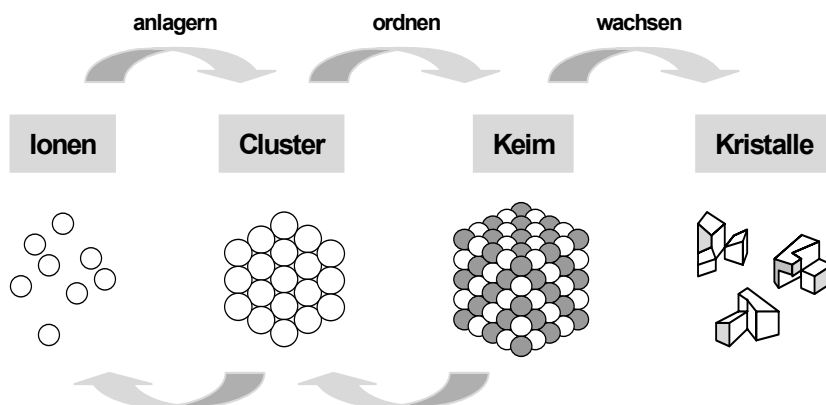


Abb. 8.8. Stufen der Kristallisation

Allgemein wird die Bildung von Salzkristallen, wie in Abb. 8.8 gezeigt, in drei Stufen unterteilt. In einer ersten Stufe fangen bis zu 1000 Ionen an, sich eng aneinander zu lagern. Diese Cluster in der Grenzschicht zur Membran sind sehr instabil und durch Zusammenlagerung und Zerfall gekennzeichnet.

In der zweiten Stufe werden die Cluster größer und geordneter. Die daraus hervorgehenden Kristallkeime können zwar weiterhin wieder zerfallen, sind jedoch im Vergleich zur ersten Stufe deutlich stabiler.

In der irreversiblen dritten Stufe werden Kristalle gebildet. Diese Kristalle wachsen, bis die Löslichkeitsgrenze wieder unterschritten wird. Scaling entwickelt sich unabhängig vom vorliegenden Scalingbildner auf diese Weise. Unterschiede bestehen jedoch bei den Löslichkeitsprodukten. Effektive Antiscalants stören mindestens eine dieser Kristallisationsstufen. Die Mechanismen der Antiscalants können in Löslichkeitsgrenz-, Verformungs-, Dispersions- und Chelateffekte unterteilt werden.

Produkte, die die Zusammenlagerung von Ionen verhindern, erweitern die Löslichkeitsgrenze oder verhindern die Fällung. Diese Substanzen wirken typischerweise auf den Anlagerungs- und Ordnungsprozess der Kristallisation.

Einige Polymere mit einem Molekulargewicht unter 5000 g/mol sind in der Lage, Kristallkeime zu verformen oder die Kristallbeschaffenheit zu verändern. Die daraus folgende ungleichmäßige Kristallstruktur hemmt weiteres Kristallwachstum. Einige dieser Polymere zeigen zusätzlich einen Effekt auf die Löslichkeitsgrenze oder haben dispergierende Eigenschaften.

Dispergiermittel adsorbieren an der Kristalloberfläche und bauen eine Oberflächenladung auf. Zur Erzielung einer ausreichenden Oberflächenladung muss eine durchgehende Adsorbatschicht gebildet werden. Die Molmasse des Dispergiermittels liegt bei über 20 kD.

Die Wirkung der Komplex- bzw. Chelatbildner beruht auf der Komplexbildung der freien mehrwertigen Kationen, deren Konzentration dadurch verringert wird. Der Chelatbildner konkurriert also mit dem Salz-Anion um die freien Kationen.

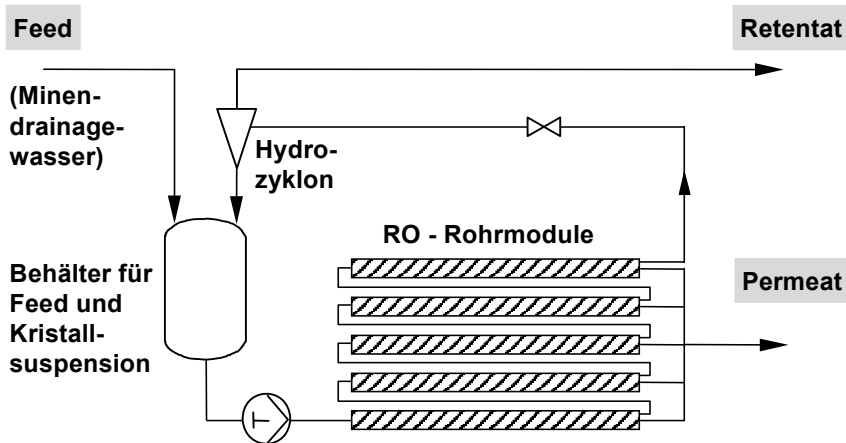


Abb. 8.9. Fließbild der RO-Anlage mit Seeding-Technik [17]

Die Wirkung ist nicht auf die an der Löslichkeitsgrenze befindlichen Stoffe beschränkt, so dass unter Umständen stark überdosiert werden muss [5].

Ein völlig anderer Weg, das Problem zu lösen, ist der Betrieb der Umkehrosmose mit Seeding-Technik [15]. Dies setzt allerdings die Verwendung von Modulen mit offenen Feedkanälen voraus. Praktische Erfahrungen mit dieser Technik, die schon länger erfolgreich zur Verhinderung von Verkrustungen in Wärmetauschern angewendet wird, liegen für das System "Gips-Wasser" vor [17].

Abbildung 8.9 zeigt das Fließbild einer Pilotanlage, in der CaSO_4 -haltiges Abwasser aus einer Mine in Südafrika aufgearbeitet wurde. Eine 3 – 10 %ige Gips suspension wurde hier im Kreis gepumpt, so dass die Übersättigung an den feinen Gipskristallen abgebaut werden konnte. Die Celluloseacetatmembranen waren auch nach einem Dauerbetrieb von 500 h nicht durch die Gipskristalle beschädigt.

8.6 Membranverblockung infolge Verschmutzungen (Fouling)

Deckschichtbildung durch eingeschleppte (oft trotz sehr sorgfältiger Vorbehandlung nicht entfernte) suspendierte bzw. kolloidal gelöste Stoffe oder durch biologisches Wachstum ist in der Praxis das größte Problem, das einem betriebs-sicheren Einsatz der Umkehrosmose im Wege steht. Die sich während des Betriebes bildende Deckschicht ist in ihrer Dicke kaum messbar, stellt aber für die permeierende Komponente einen erheblichen zusätzlichen Widerstand dar. Im Allgemeinen sinkt der Permeatfluss auf einen von Null verschiedenen stationären Endwert ab, woraus geschlossen werden muss, dass neben dem konvektiven Antransport der Deckschichtbildner auch mindestens ein Rücktransportmechanismus wirksam ist [17].

Ein besonders wichtiger Teil des Foulings ist das Biofouling. Ein wesentlicher Teil der Betriebskosten geht indirekt oder direkt auf das Biofouling und zugehörige Gegenmaßnahmen zurück. Bei Biofouling lagern sich Mikroorganismen aus dem Rohwasser auf der Membran ab und bilden dort Schleimsubstanzen (extrazelluläre Substanzen, „EPS“), in die sie sich einbetten. Dieser Biofilm erhöht den transmembranen Druckabfall, kann die Konzentrationspolarisation verstärken und führt zu einer Erhöhung des Reibungswiderstandes. Da Biofilme in allen nichtsterilen Systemen unvermeidlich sind, muss eine Abnahme des Permeatstroms um bis zu 10 % toleriert werden.

Zur Entfernung von Biofilmen muss die mechanische Stabilität des Biofilms geschwächt werden (z.B. durch Oxidantien oder Biodispersatoren) und damit zum Abtragen durch Scherkräfte zugänglich gemacht werden. Ein reines Abtöten des Biofilms durch Biozide kann kurzfristig zu einer höheren Permeabilität führen, längerfristig kann es dagegen kontraproduktiv sein, da der abgetötete Biofilm eine hervorragende Aufwuchsfläche für weiteres Biofouling bietet [10].

Bei dem Versuch, die Deckschichtbildung mathematisch zu modellieren, sind zwei Richtungen erkennbar:

- ausgehend von der Filmtheorie und
- ausgehend von der Filtrationstheorie (s. auch Kap. 4).

Beide Ansätze gehen aber davon aus, dass der Vorgang der Deckschichtbildung rein mechanischer Art ist, d.h. sowohl Aufbau als auch Abtragung nur durch die Hydrodynamik kontrolliert werden.

Wäre diese Annahme uneingeschränkt gültig, so könnte jede Deckschicht durch Aufbringung hoher Scherkräfte abgetragen werden. In der Praxis zeigt sich aber, dass der ursprüngliche Permeatfluss auch bei hohen Wandschubspannungen nicht erreicht wird [9]. Dies kann z.B. seinen Grund in Wechselwirkungskräften zwischen Membran und Deckschichtbildner haben.

Für einen sicheren Betrieb von RO-Anlagen ist es deshalb zwingend notwendig, durch praxisnahe Versuche mit dem Realsystem "vorfiltriertes Rohwasser - Original Membran" das Verhalten hinsichtlich Fouling zu studieren.

Dabei ist zu fordern, dass die Strömungsbedingungen im Test denen der späteren Anlage entsprechen. So stellt z.B. ein Versuch in einem Flachkanal mit eingelegtem Spacer eine gute Simulation für einen Wickelmodul dar.

Weit verbreitet zur Bestimmung des Foulingpotenzials ist der Kolloidindex KI (auch Silt-Density-Index (SDI) genannt) [2]. Dieser Index wird aus Filtrationsversuchen mit einer nicht-überströmten Porenmembran bei geringer Druckdifferenz gewonnen.

Er ist damit prinzipiell nur aussagekräftig, wenn es sich bei den potentiellen RO-Deckschichtbildnern um abfiltrierbare Substanzen handelt. Selbst dann aber sind aufgrund der Bestimmungsmethode Überraschungen nicht auszuschließen.

Der Test, der im Folgenden erläutert wird, hat seine Berechtigung bei der Meerwasserentsalzung dort, wo feine suspendierte Partikel für die Deckschichtbildung verantwortlich sind (Biofouling werde hier ausgeklammert) und wo

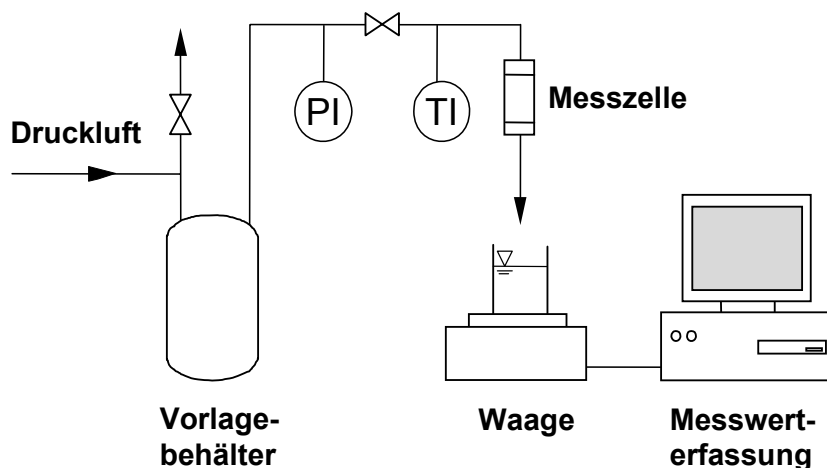


Abb. 8.10. Versuchsanordnung zur Bestimmung des SDI

diese Stoffe hinsichtlich Zusammensetzung und Form immer ähnlich sind. Abbildung 8.10 zeigt den Aufbau einer Versuchsanlage zur SDI-Messung.

In Tabelle 8.7 sind die Definition des SDI sowie die Randbedingungen, die während der Messung einzuhalten sind, angegeben.

Abbildung 8.11 zeigt, wie der SDI aus Filtrationskurven bestimmt wird. Das Bild lässt einen der wesentlichen Nachteile des SDI erkennen. Aufgrund der Definition können zwei unterschiedliche Filtrationskurven den gleichen SDI-Wert liefern.

Tabelle 8.7. Definition des SDI

Definition des Silt-Density-Index SDI	Bedingung $V_1 = V_2$
$\text{SDI}_{15(5)} = \frac{(1 - t_1/t_2) \cdot 100}{T_{15(5)}} \quad [\% \text{min}^{-1}]$	$V_{1,2} = 500 \text{ ml}$ bei $T = 15 \text{ min}$ $V_{1,2} = 100 \text{ ml}$ bei $T = 5 \text{ min}$
$(1 - t_1/t_2) \cdot 100$ Prozentuale Verblockung t_1 Filtrationszeit für Volumen V_1 t_2 Filtrationszeit für Volumen V_2 $T_{15(5)}$ Testzeit (Filterbelegzeit ab Start bis Beginn der Zeitmessung t_2) $T_{15} = 15 \text{ min}$; $T_5 = 5 \text{ min}$	Druck: $p = 2 \text{ bar} \pm 5\%$ Filter: $0,45 \mu\text{m}$ Porendurchmesser Filterfläche: 1350 mm^2

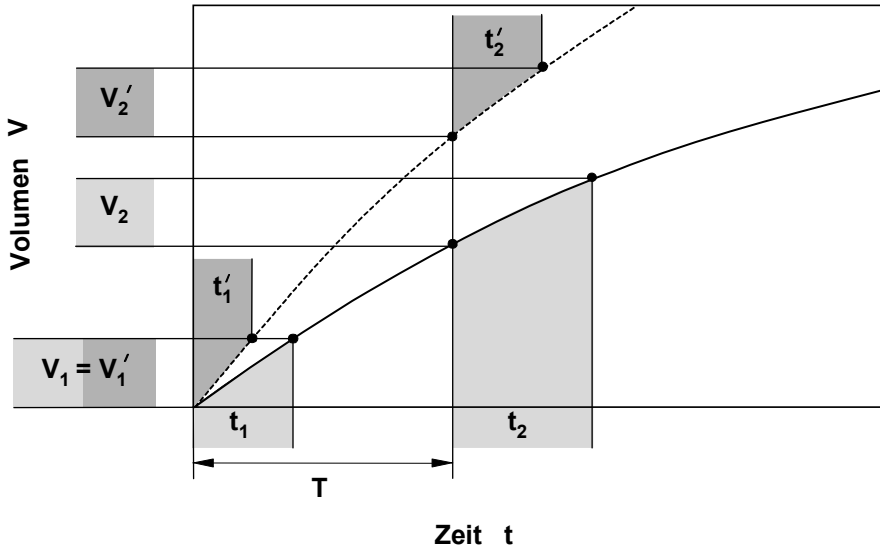


Abb. 8.11. Konstantes Verhältnis t_1/t_2 aus zwei unterschiedlichen Filtrationskurven [24].

Vorbehandlungsmaßnahmen zur Verhinderung von Fouling bei der Umkehrosmose sind [3, 21, 26, 27, 28]:

- Filtration im Sand- oder Mehrschichttiefbett, meist in Verbindung mit Flockung,
- Feinfiltration mit Hilfe von Filterkerzen,
- Mikrofiltration oder Ultrafiltration und
- Flotation.

Statt aufwendiger Vorbehandlung von Wasser mit hohem Foulingpotenzial wurde versucht, Rohrmodulanlagen quasi-kontinuierlich mittels Schaumgummibällchen zu reinigen. Diese Methode ist bei der Reinigung von Wärmeaustauschern erfolgreich und entsprechend verbreitet [4]. In der Umkehrosmose erwies sich der Einsatz von solchen Schaumgummibällchen aber als nicht praktikabel: Da nicht verhindert werden kann, dass sich feinste Feststoffpartikel oder Kristalle auf der Oberfläche der an sich weichen Bälle festsetzen, wird die Membranstandzeit durch Erosion unzulässig verkürzt.

Eine Ablösung der Schmutzschichten erfolgt in aller Regel durch eine chemische Reinigung. In Tabelle 8.8 sind einige Reinigungschemikalien angegeben. Wie die Tabelle zeigt, haben sich für verschiedene Schmutz- bzw. Deckschichtstoffe unterschiedliche Chemikalien bewährt.

Tabelle 8.8. Beispiele für Reinigungschemikalien und ihre Anwendungen

Deckschichtsubstanz	Reinigungsmittel	Bedingung
Calciumscaling Metalloide Anorganische Kolloide	Zitronensäure	1-2%; pH 4 einstellen mit NH ₄ OH
Calciumscaling	EDTA	1-2%; pH 7 einstellen mit NH ₄ OH oder NaOH
Organisches Material Bakterien	Anionisches Tensid, z.B. Natriumlaurylsulfat	0,1-1%; pH 7 einstellen mit H ₂ SO ₄ oder NaOH
Bakterien	Formaldehyd	0,1 –1%

8.7 Membranflächen-, Leistungs- und spezifischer Energiebedarf

Die Berechnung der für ein Trennproblem erforderlichen Membranfläche wird in Kapitel 6 für alle Verfahren, also auch für die Umkehrosmose, diskutiert.

Auch der Leistungsbedarf und der spezifische Energieverbrauch der Umkehrosmose können leicht abgeschätzt werden. Bei größeren Meerwasseranlagen, die

- aufgrund der relativ geringen Ausbeuten eine Energierückgewinnung in Form einer Entspannungsturbine aufweisen und
- keine internen Zirkulationspumpen enthalten,

berechnet sich die Leistung beispielsweise zu

$$P = \frac{\dot{m}_F}{\rho_F} \Delta p_{F\alpha} \cdot \frac{1}{\eta_P} - \frac{\dot{m}_R}{\rho_R} \Delta p_{F\omega} \eta_T. \quad (8.14)$$

Mit $\rho_F \approx \rho_R$ und der Ausbeute

$$\Phi = \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_F}$$

folgt für den spezifischen Energiebedarf

$$P' \equiv \frac{P}{\dot{m}_P} = \frac{\Delta p_{F\alpha}}{\Phi \rho_F} \cdot \left(\frac{1}{\eta_P} - (1 - \Phi) \cdot \frac{\Delta p_{F\omega}}{\Delta p_{F\alpha}} \eta_T \right). \quad (8.15)$$

Bei Anlagen ohne Energierückgewinnung entfällt der 2. Term der Klammer.

Unter Vernachlässigung der Reibungsdruckverluste ergibt sich für das Verhältnis des spezifischen Energiebedarfs einer Anlage mit und ohne Energierückgewinnung die einfache Beziehung

$$\frac{P'}{P_0} = 1 - (1 - \Phi) \eta_T \eta_P . \quad (8.16)$$

Die Gleichung lässt erkennen, warum im Allgemeinen Meerwasseranlagen, die bei Ausbeuten zwischen $\phi = 30\%$ und $\phi = 50\%$ arbeiten, mit Energierückgewinnungsturbinen ausgerüstet sind, Brackwasseranlagen, die bei Ausbeuten von $\phi = 70\%$ arbeiten, jedoch nicht unbedingt.

Selbstverständlich kann letztlich nur eine Kostenrechnung zeigen, ob der Einsatz der Entspannungsturbine lohnend ist. Inzwischen sind auch kleine Pumpe/Turbine Kombinationen verfügbar, die häufig für Wasseraufbereitungsanwendungen in Ferienanlagen zum Einsatz kommen. Die Pumpe/Turbine-Kombinationen sind ähnlich aufgebaut wie die Abgasturbolader von Automobilen und sparen so die Umwandlung von mechanischer in elektrische Energie.

Eine neue Generation von Energierückgewinnungsanlagen überträgt die Energie aus dem Retentatstrom direkt auf den Feedstrom. Hierbei werden die Wandlungsverluste vermieden.

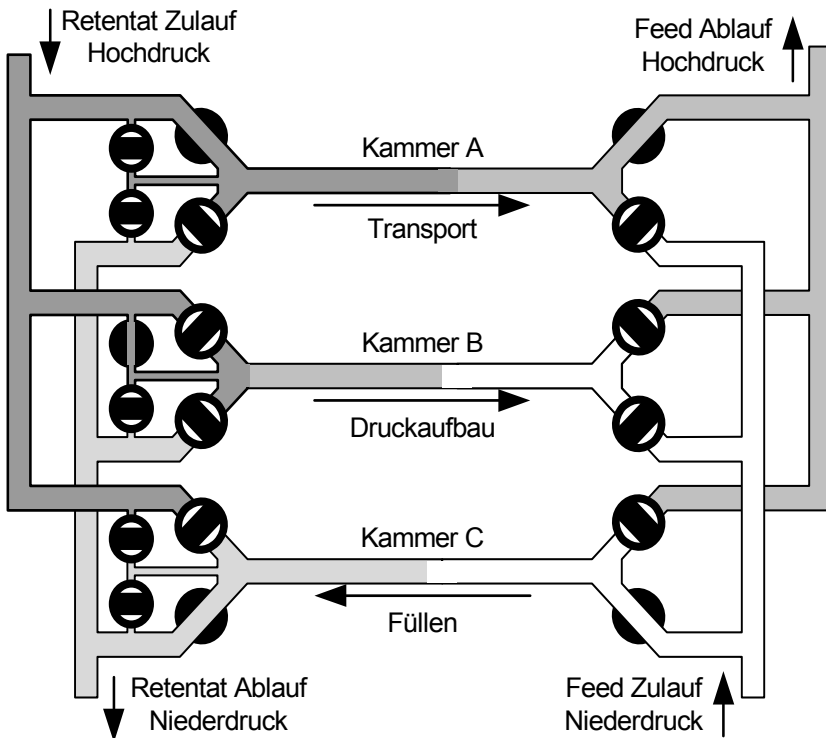


Abb. 8.12. Funktionsprinzip Druck- bzw. Arbeitsaustauscher

Die Rückgewinnungsrate bezogen auf den Energiegehalt des Retentats steigt von ca. 60 – 70 % bei der Pumpe/Turbine-Kombination auf 96 – 98 %. Abbildung 8.12 zeigt das Funktionsprinzip einer derartigen Anlage.

Kennzeichen derartiger Anlagen sind zwei oder drei längliche Druckrohre, die an den Enden mit je einem Hoch- bzw. Niederdruckventil der Feedleitung bzw. der Retentatleitung angeschlossen sind. Durch Öffnen z.B. des hochdruckseitigen Retentatventils wird das zuvor bei niedrigem Druck mit frischen Feed befüllte Druckrohr auf hohen Druck gebracht. Mit dem Öffnen des ebenfalls hochdruckseitigen Feedventils wird das frische Feed durch Retentat verdrängt und somit der Anlage bei Retentatdruck zugeführt (Abb. 8.12, Kammer A). Zur Aufrechterhaltung des Arbeitsdrucks $p_{F,\alpha}$ muss eine Pumpe eingesetzt werden. Im nächsten Arbeitstakt wird nun die mit Retentat gefüllte Kammer entleert und wieder mit frischem Feed befüllt (Abb. 8.12, Kammer C). Die dritte Kammer, falls vorhanden, dient der Optimierung der kontinuierlichen Förderung und des Druckausgleichs beim Umschalten von niedrigem auf hohen Druck (Abb. 8.12, Kammer B) [11].

Optimale Wasserausbeute bei der Meerwasserentsalzung

Die hier diskutierten Beziehungen zum spezifischen Energiebedarf von einstufigen Anlagen mit Entspannungsturbine und ohne Umwälzpumpen lassen die Frage aufkommen, ob im Hinblick auf den spezifischen Energiebedarf ein optimaler Wert für die Wasserausbeute existiert.

Berücksichtigt man, dass die von der Hochdruckpumpe aufzubringende Druckerhöhung $\Delta p_{F\alpha}$ so groß sein muss, dass auch am Anlagenende, d.h. bei Retentatkonzentration noch eine positive Triebkraft vorhanden sein muss, d.h. dass gelten muss

$$\Delta p_{F\alpha} > \Delta \pi_{\omega} \quad (8.17)$$

bzw.

$$\Delta p_{F\alpha} = k b \cdot (w_R - \bar{w}_p) \sim k b w_R \quad \text{mit } k > 1,$$

so folgt mit dem zu

$$R_{tot} \equiv 1 - \frac{\bar{w}_p}{w_{F\alpha}} \quad (8.18)$$

definierten Anlagenrückhaltevermögen und mit der integralen Stoffbilanz

$$w_{F\alpha} - w_R = \Phi \cdot (\bar{w}_p - w_R) \quad (8.19)$$

$$\frac{w_R}{w_{F\alpha}} = 1 + \frac{\Phi R_{tot}}{1 - \Phi} \quad (8.20)$$

aus Gl. (8.15)

$$P' = \frac{k b w_{F\alpha}}{\Phi \rho_F} \cdot \left(1 + \frac{\Phi R_{\text{tot}}}{1 - \Phi} \right) \cdot \left(\frac{1}{\eta_P} - (1 - \Phi) \cdot \frac{\Delta p_{F\omega}}{\Delta p_{F\alpha}} \eta_T \right). \quad (8.21)$$

1. Fall: $\eta_T = 0$ (keine Energierückgewinnung)

In diesem Fall folgt aus

$$\frac{dP'}{d\Phi} = 0 \quad (8.22)$$

unabhängig vom Wirkungsgrad der Hochdruckpumpe η_P :

$$\Phi_{\text{OPT},1} = \frac{1}{1 + R_{\text{tot}}^{1/2}}, \quad (8.23)$$

d.h. für $R_{\text{tot}} \sim 1$ beträgt die Ausbeute $\Phi_{\text{OPT},1} \sim 0,5$.

2. Fall: $\eta_P, \eta_T \neq 0$

$$\frac{\Delta p_{F\omega}}{\Delta p_{F\alpha}} = 1$$

In diesem Fall folgt

$$\Phi_{\text{OPT},2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R_{\text{tot}}}{1 - \eta_P \eta_T} \right)^{1/2}}. \quad (8.24)$$

Beispielsweise folgt mit $\eta_T = \eta_P = 0,8$

$$R_{\text{tot}} \sim 1$$

$$\Phi_{\text{OPT},2} = 0,375.$$

Für den Fall der Verwendung der neuartigen Druckaustauscheranlagen besteht ebenfalls ein Energieminimum. Dieses Energieminimum ergibt sich aus der Tatsache, dass bei einer Reduzierung der Ausbeute der Salzgehalt am Anlagenaustritt reduziert wird und somit ein niedrigeres Druckniveau eingestellt werden kann. Auf der anderen Seite führt aber eine geringere Ausbeute zu einem Anstieg der Druckverluste in den Membranmodulen und der Druckaustauscheranlage [8].

8.8 Beispiele für den Einsatz der Umkehrosmose

In Tabelle 8.9 sind einige Beispiele für den erfolgreichen Einsatz der Umkehrosmose aufgeführt.

Tabelle 8.9. Beispiele für Anwendungen der Umkehrosmose**Umkehrosmose: Anwendungsbeispiele**

- Aufkonzentrierung von ϵ -Caprolactamlösung
- Aufkonzentrierung von CaSO_4 -haltigem Minendrainagewasser (Seeding)
- Entwässerung photographischer Spülwässer zur Rückgewinnung von Silber
- Rückgewinnung von Soda aus Drainagewasser im Steinkohlebergbau
- Reinigung von Textilfärbereiabwasser (Baumwolle-Polyesterfärbung)
- Rückgewinnung von Natriumsulfat aus der Kunstseideproduktion
- Konzentrierung von Zellstoffwaschwasser
- Reinigung von Ultrafiltrationspermeat der Elektrotauchlackierung
- Aufkonzentrierung von Deponiesickerwasser
- Enthärtung (z.B. Kesselspeisewasser)
- Konzentrierung von Sulfitablauge
- Reinigung von Bleichereiabwässern
- Rückgewinnung von Phosphorsäure
- Aufkonzentrierung lösemittelhaltiger Abwässer

8.8.1 Beispiel: Rückgewinnung von ϵ -Caprolactam (ϵ -Cap.)

ϵ -Caprolactam ist der Ausgangsstoff zur Herstellung von Polyamid 6 mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$ ($M = 113,69 \text{ g/mol}$). Bei der Nylon-6-Produktion fällt ein Abwasserstrom mit 5 Gew.-% ϵ -Caprolactam an. Das Ziel, eine möglichst hochkonzentrierte ϵ -Cap. Lösung zu erhalten, kann allein mit Umkehrosmose nicht erreicht werden, da der osmotische Druck die Ausbeute limitiert.

Eine 20 %-ige ϵ -Cap. Lösung hat bei 35°C etwa 45 bar osmotischen Druck, so dass die maximal erreichbare Ausbeute bei etwa 75 % liegt. In dem hier betrachteten Beispiel [5] fallen täglich 254 m^3 ϵ -Cap. Lösung an, so dass ein Konzentratstrom von $63,5 \text{ m}^3/\text{d}$ weiter aufkonzentriert werden müsste, z.B. durch Eindampfung. Außerdem wäre eine aufwendige Vorbehandlung notwendig, da das Prozesswasser starke Membranverschmutzung verursacht. Man hat sich aus genannten Gründen in diesem Fall für eine Schaltung entsprechend Abb. 8.13 entschieden. Hier wird die Eindampfung vor die Umkehrosmose geschaltet; das so gewonnene ϵ -Cap. kann im Nylon-6-Prozess wieder verwendet werden.

Das Kondensat - es enthält noch ca. 0,1 % ϵ -Cap. - wird in einer RO-Stufe auf 5 % aufkonzentriert und wieder der Eindampfstufe zugeführt. Da die ϵ -Cap. Verluste so klein wie möglich sein sollen, muss die Membran für diese Komponente ein hohes Rückhaltevermögen aufweisen. Aus diesem Grund wurde die Membran PEC-1000 von Toray gewählt.

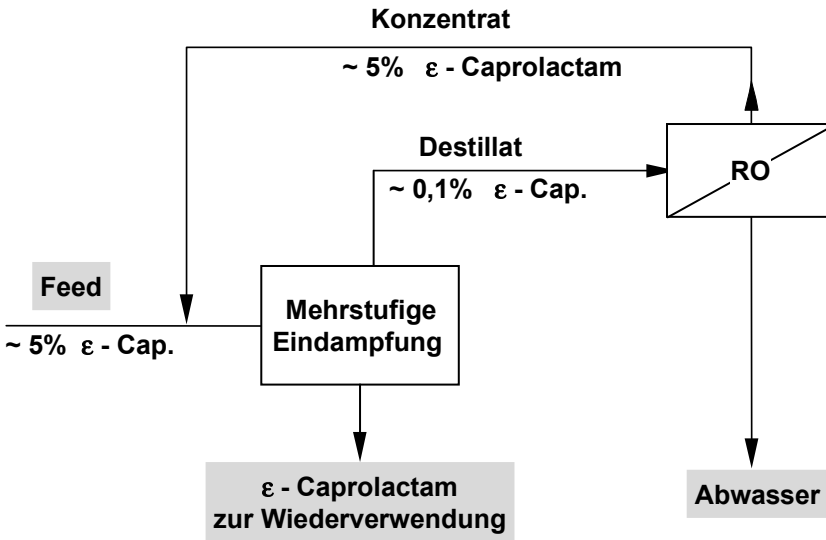


Abb. 8.13. Fließbild der ϵ -Cap. Rückgewinnung [4]

Abbildung 8.14 zeigt Versuche mit synthetischen und realen ϵ -Cap.-Lösungen einer Pilotanlage. Im realen Prozesswasser sind offensichtlich Stoffe enthalten, die Membranfouling verursachen. An dieser Anlage wurde auch die optimale Reinigungslösung ermittelt. Mit Natriumlaurylsulfat konnte der Fluss wieder auf 89 % seines Anfangswertes angehoben werden.

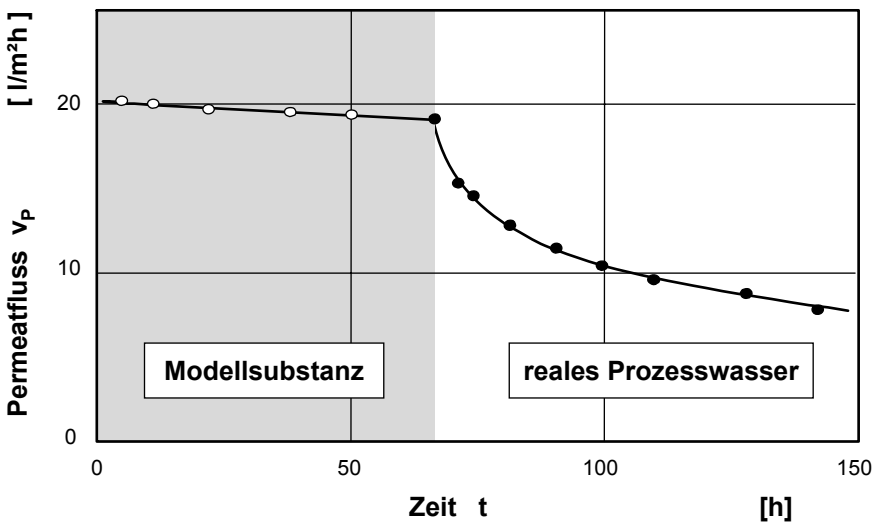


Abb. 8.14. Versuche mit synthetischer und realer ϵ -Cap. Lösung

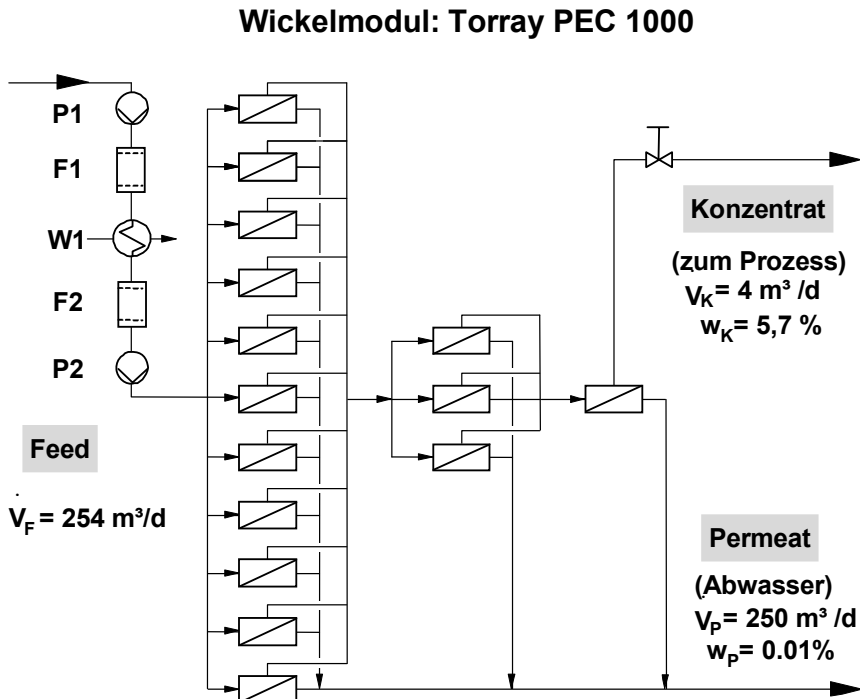


Abb. 8.15. Fließbild der RO-Anlage

Das Fließbild der Hauptanlage zeigt Abb. 8.15. Die Anlage ist mit 15 Druckrohren ausgerüstet, die jeweils vier 8"-Wickelmodule enthalten. Die Ausbeute beträgt 98,4 %, das Rückhaltevermögen für ε -Cap. liegt über 99 %.

Mit Hilfe einer Inertgasatmosphäre konnten die für den Einsatz dieser Membran erforderliche Maximalkonzentration an gelöstem Sauerstoff von 1 ppm gewährleistet werden. Die sonst übliche Natriumbisulfid-Dosierung konnte hier nicht eingesetzt werden, da sie den Nylon-6-Produktionsprozess nachteilig beeinflusst. Die gesamte Anlage arbeitet seit 1983 kontinuierlich.

Das eben diskutierte Beispiel zeigt, dass die Umkehrosmose erfolgreich zur Aufarbeitung von Prozess- und Abwässern eingesetzt werden kann. Versuche mit dem jeweiligen Stoffsystem sind vor dem Bau einer technischen Anlage jedoch nach wie vor unerlässlich. Es wird auch ein weiterer Vorteil der Umkehrosmose deutlich:

Bei der Abwasserbehandlung durch Fällung oder biologische Verfahren ist eine Wiederverwendung von Stoffen nicht möglich. Es fällt ein wertloser Schlamm an, der Deponiekosten verursacht.

Bei Membranverfahren werden der Rohlösung keine Chemikalien zugesetzt, es tritt also während der Aufkonzentrierung keine stoffliche Veränderung auf. Im hier besprochenen Beispiel erhält man sogar für rückgeführtes ε -Cap noch eine Gutschrift. Man sieht aber an dem Beispiel auch, dass die Umkehrosmose allein

meist nicht zur vollständigen Lösung eines Trennproblems ausreicht, vielmehr wird durch Hintereinanderschalten verschiedener Trennverfahren die günstigste Lösung erreicht, z.B. Eindampfung - Umkehrosmose.

8.8.2 Beispiel: Reinigung von Deponiesickerwasser

Nach dem Wasserhaushaltsgesetz ist Deponiesickerwasser dem Abwasser gleichgestellt und muss daher nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik gereinigt werden, bei Anwesenheit von "gefährlichen Stoffe" nach dem Stand der Technik. Die einzuhaltenden Grenzwerte für das gereinigte Wasser sind im 51. Anhang zur Abwasserverordnung festgelegt, die die Anforderungen des § 7a WHG konkretisiert.

Die Inhaltsstoffe von Sickerwasser und die entsprechenden Einleitgrenzwerte sind am Beispiel der Deponie Ihlenberg in Tabelle 8.10 dargestellt.

Tabelle 8.10. Zusammensetzung von Deponiesickerwasser

Parameter	Einheit	Nov. 1991	Sep. 1993	51. Anhang
pH	[-]	8,4	7,8	-
Leitfähigkeit	[mS/cm]	17,7	20,4	-
BSB	[mg/l]	185	100	20
CSB	[mg/l]	5498	2619	200
NH ₄	[mg/l]	628	794	50 (70 N _{Ges})
Nitrat	[mg/l]	0,33	3,2	-
AOX	[mg/l]	-	1,5	0,5
Phosphat	[mg/l]	2,5	11	-
halog. Lösemittel	[mg/l]	-	-	-
Quecksilber (Hg)	[mg/l]	0,0005	<0,001	0,05
Cadmium (Cd)	[mg/l]	0,001	<0,01	0,1
Zink (Zn)	[mg/l]	0,01	0,13	2
Natrium (Na)	[mg/l]	3450	3284	-
Arsen (As)	[mg/l]	<0,002	0,58	0,1
Chlorid (Cl)	[mg/l]	4220	4040	-
Sulfat (SO ₄)	[mg/l]	3420	3210	-
Calcium (Ca)	[mg/l]	190	199	-
Nickel (Ni)	[mg/l]	<0,28	0,2	0,5
Chrom (Cr)	[mg/l]	0,02	0,4	0,5
Blei (Pb)	[mg/l]	0,02	0,01	0,5
Kupfer (Cu)	[mg/l]	0,07	0,05	0,5

CSB – Chemischer Sauerstoffbedarf

BSB – Biologischer Sauerstoffbedarf

AOX – Adsorbierbare organische Halogenverbindungen

Anlagen zur Sickerwasser-Behandlung bestehen meist aus Kombinationen mehrerer Verfahren, wie z.B. biologischer Abwasserbehandlung, Membranverfahren oder thermischen Verfahren, da meist mit einem einzelnen Verfahren nicht das gewünschte Ergebnis erzielt werden kann.

Da es auf der Deponie Ihlenberg genehmigt ist, das Konzentrat des Aufbereitungsprozesses nach einer Immobilisierung mit Flugasche und Zement auf dem Deponiekörper abzulagern, genügt für die Sickerwasserbehandlung in Ihlenberg eine 2-stufige Umkehrosmose. Diese ist in der ersten und zweiten Stufe mit DT-Modulen ausgerüstet. Der Aufbau der ersten Umkehrosmosestufe ist in Abb. 8.16 schematisch dargestellt.

Zur Vorbehandlung wird das aus dem Speicherbecken kommende Rohsickerwasser mittels Kiesfiltern vorgereinigt und der pH-Wert mit Schwefelsäure auf den Wert 6,5 eingestellt.

Wie Abb. 8.16 zeigt, besteht die Ihlenberger Anlage aus verschiedenen Druckstufen. Neben der 60-bar-Anlage werden hier zur weiteren Aufkonzentrierung des Sickerwassers Druckstufen bis zu 200 bar eingesetzt. Das Permeat aller Blöcke wird über den Permeatspeicher der zweiten Umkehrosmosestufe zugeführt.

Am Beispiel der 60-bar-Anlage soll der Aufbau der einzelnen Umkehrosmoseanlagen verdeutlicht werden (Abb. 8.17).

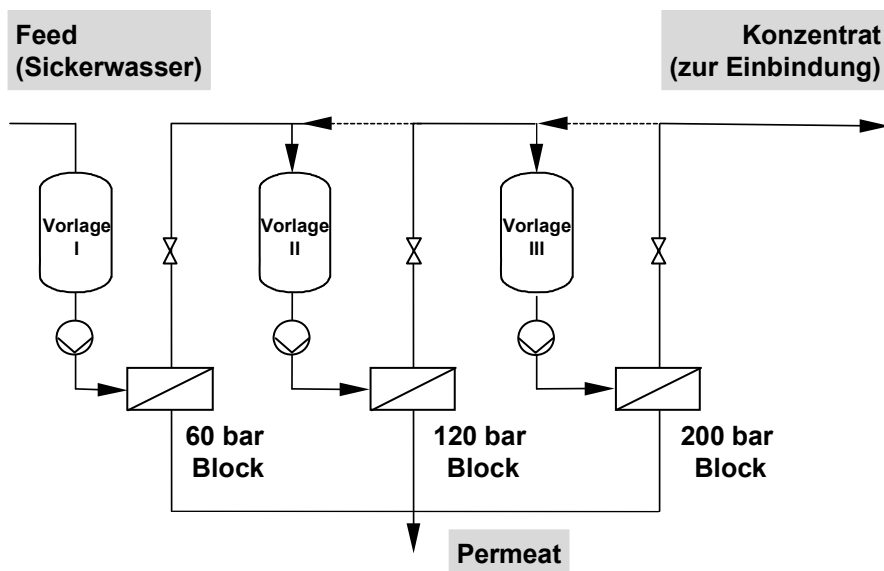


Abb. 8.16. Sickerwasseraufbereitungsanlage Ihlenberg, 1. Umkehrosmosestufe

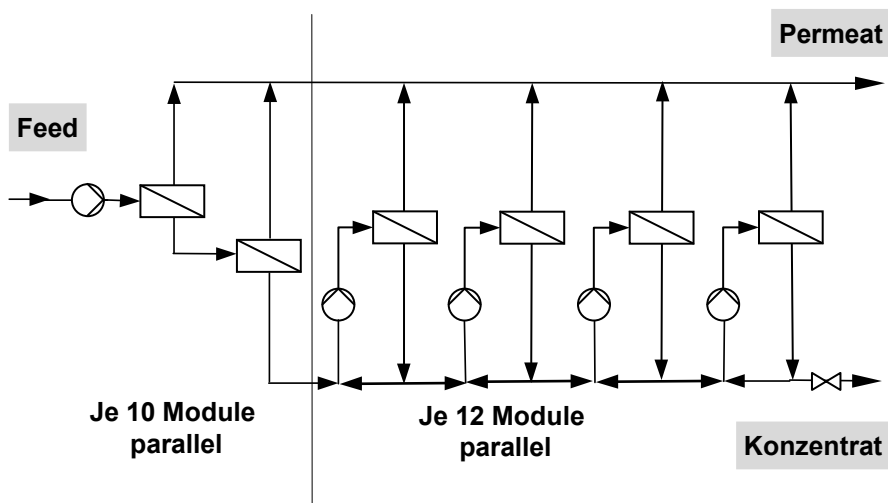


Abb. 8.17. Verschaltung der 60-bar-Anlage

Die beiden ersten Blöcke mit jeweils 10 parallelen Modulen sind in Reihe geschaltet. Die letzten vier Blöcke mit jeweils zwölf parallelen Modulen arbeiten im Umlaufbetrieb, um auch bei höheren Ausbeuten eine ausreichende Anströmung der Module zu gewährleisten.

Betriebsergebnisse

Permeatflüsse

Die Permeatflüsse betragen in der 60 bar Anlage im Mittel über 2 Jahre etwa $11 \text{ kg/m}^2\text{h}$. Die Flüsse der Hochdruckstufen nehmen aufgrund der steigenden Feed-Leitfähigkeiten und damit steigenden osmotischen Drücken von Block zu Block ab. Die 80 und 120 bar Stufen weisen Flüsse von ca. $7 - 9 \text{ kg/(m}^2 \text{ h)}$ auf, die der 200 bar Hochdruckanlagen liegen dagegen bei $5 \text{ kg/(m}^2 \text{ h)}$.

Rückhalte

Die Einleitgrenzwerte des 51. Anhangs können auf der Deponie Ihlenberg bereits alle einstufig eingehalten werden (Tabelle 8.11).

Die Permeatstufe (2. RO-Stufe) wird in diesem Fall notwendig, da auf der Deponie Ihlenberg z. Zt. noch über die Grenzwerte des 51. Anhangs hinausgehende, besondere Anforderungen vorliegen.

Tabelle 8.11. Analyseergebnisse des Permeates der 1- RO-Stufe in Ihlenberg

Parameter	Einheit	Feed	Permeat	Rückhalt	51. Anhang
pH	[-]	8	6	-	-
Leitfähigkeit	[mS/cm]	19,07	0,38	98,03	-
BSB	[mg/l]	122	1	99,16	20
CSB	[mg/l]	4124	20	99,52	200
NH ₄	[mg/l]	577	8	98,54	50 (70N _{Ges})
Chlorid (Cl)	[mg/l]	4343	71	98,36	-
Sulfat (SO ₄)	[mg/l]	3345	21	99,37	-
Calcium (Ca)	[mg/l]	182	3	98,62	-
Quecksilber (Hg)	[µg/l]	1	<0,5*	-	50
Cadmium (Cd)	[µg/l]	5	1	79,66	100
Chrom (Cr)	[µg/l]	111	20	81,95	500
Blei (Pb)	[µg/l]	23	7	70,43	500
Kupfer (Cu)	[µg/l]	276	29	89,41	500

* unterhalb der Nachweisgrenze

Energieverbrauch

Die 60 bar Anlagen sind mit Hochdruck- und Umwälzpumpen ausgestattet, so dass sich hier ein sehr niedriger spezifischer Strombedarf von ca. 5 kWh/t Permeat ergibt. Da für den Hochdruckbetrieb noch keine geeigneten Umwälzpumpen erhältlich sind, muss die Umwälzung mit Hilfe der Hochdruckpumpen erzeugt werden, so dass der Energiebedarf für die 120 - 200 bar Anlagen je nach Druckniveau zwischen 15 und 39 kWh/t Permeat beträgt. Umgerechnet auf das produzierte Gesamtpermeat ergibt sich für die Gesamtanlage jedoch ein Energiebedarf von nur etwa 10 kWh/t Permeat.

Kostenrechnung

Die Betriebskostenrechnung ist unterteilt in Kosten der 60 bar Anlage (Container-Anlagen), der Hochdruckanlage I (80 und 120 bar) und der Hochdruckanlage II (120 und 200 bar). Bei der Ermittlung der spezifischen Aufarbeitungskosten wurde von folgenden Voraussetzungen ausgegangen (Tabelle 8.12):

Tabelle 8.12. Grundlagen der Kostenrechnung

Membranstandzeit:	60 bar	3 Jahre
	120 bar	2 Jahre
	200 bar	1 Jahr
Abschreibungsdauer Anlagentechnik		10 Jahre
Abschreibungsdauer Bautechnik		20 Jahre
Zinssatz		8 %
Jährliche Wartungskosten in % der Investsumme		3 %
Personalkosten pro Mannjahr		30.000 €
Personal Containeranlagen		3 Pers.
Personal Hochdruckanlagen		3 Pers.
Preis Schwefelsäure (96%)		0,30 €/l
Preis Reiniger (alkalisch)		4 €/l
Strompreis		0,105 €/kWh

Es ergeben sich damit folgende Betriebskosten (Tabelle 8.13):

Tabelle 8.13. Betriebskostenrechnung

1993	Einheit	60 bar	120 bar	200 bar	Gesamt
Zulaufmenge	[m³/a]	204369			204369
Permeatmenge	[m³/a]	125433	42928	14128	182489
Investkosten					
Anlagentechnik gesamt	[€]	1538520	1339150	1334000	4211670
Bautechnik gesamt	[€]	110000	100400	89820	300220
Investkosten gesamt	[€]	1648520	1439550	1423820	4511890
Festkosten jährlich					
Anlagentechnik	[€/a]	229240	199534	198766	627539
Bautechnik	[€/a]	11198	10221	9144	30563
Membranersatz	[€/a]	148014	137905	146880	432800
Wartung AT und BT	[€/a]	49456	43187	42715	135357
Personal	[€/a]	90000	45000	45000	180000
Festkosten gesamt	[€/a]	527908	435847	442504	1406257
variable Kosten					
Schwefelsäure (96%)	[€/a]	55180	0	0	55180
A-Reiniger	[€/a]	110573	233031	118537	462141
Strom	[€/a]	67653	68834	58149	194636
variable Kosten gesamt	[€/a]	233406	301865	176686	711957
Kosten incl. BT					
Kosten einjährig	[€/a]	761313	737712	619190	2118214
spez. Gesamtkosten	[€/m³ _{sw}]	3,73			10,37
spez. Gesamtkosten	[€/m³ _p]	6,07	17,19	43,83	11,62

8.9 Aufgabe: Auslegung einer Meerwasserentsalzungsanlage

Im Folgenden soll beispielhaft eine RO-Meerwasseranlage, die Anlage von Las Palmas, Gran Canaria, diskutiert und nachgerechnet werden.

Abbildung 8.18 zeigt das Fließbild der Anlage, Abb. 8.19 gibt eine Vorstellung von ihrer Größe.

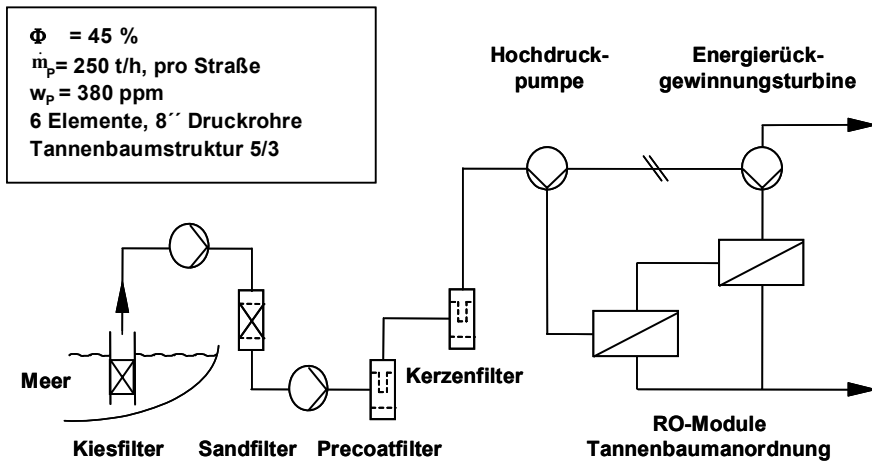


Abb. 8.18. Fließbild der „Las-Palmas“-Anlage

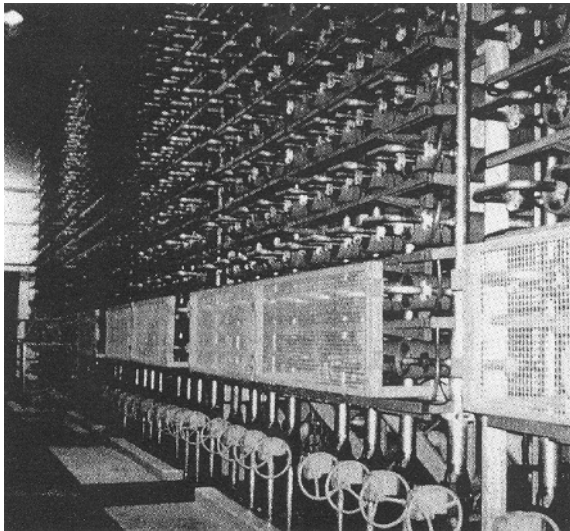


Abb. 8.19. Entsalzungsanlage von Las Palmas

Die Auslegungsgrößen der Anlage sind in Tabelle 8.14 angegeben:

Tabelle 8.14. Auslegungsgrundlage für die Meerwasserentsalzungsanlage Las Palmas

Kapazität	t/d	36.000
Anzahl der Anlagenstränge	-	6
Anlagenverfügbarkeit f	-	0,9
Salzkonzentration im Feed	ppm	40.000
Max. Konzentration im Feed	ppm	400
Ausbeute Φ	%	45
Temperatur	°C	20
Membran	-	FT 30 HR

Auf dieser Grundlage sind die folgenden Größen zu berechnen:

- erforderliche Pumpen-Druckdifferenz $\Delta p_{F\alpha}$
- Membranfläche A_M ,
- mittlere Permeatkonzentration $\bar{w}_P$,
- spezifischer Energieverbrauch.

Berechnung der erforderlichen Pumpen-Druckdifferenz

Aus der Massen- und Stoffbilanz ergibt sich die Retentat-Konzentration mit

$$\begin{aligned}
 R_{tot} &= 1 - \frac{\bar{w}_P}{w_{F\alpha}} \\
 &= 1 - \frac{400}{40.000} = 0,99
 \end{aligned} \tag{8.25}$$

zu

$$\begin{aligned}
 \frac{w_R}{w_{F\alpha}} &= 1 + \frac{\Phi R_{tot}}{1 - \Phi_{tot}} = 1,81 \\
 w_R &= 7,24\% .
 \end{aligned} \tag{8.26}$$

Die transmembrane Druckdifferenz muss nun so festgelegt werden, dass auch beim höchsten auftretenden osmotischen Druck noch eine Triebkraft vorliegt. Der maximale osmotische Druck herrscht auf der Konzentratseite. Dieser bestimmt sich über

$$\Delta \pi_{W_\omega} \approx b_W w_R \tag{8.27}$$

mit $b_w = 8 \text{ bar/Gew.}\%$ zu

$$\Delta \pi_{W_\omega} = 8 \frac{\text{bar}}{\text{Gew.}\%} \cdot 7,24 \text{ Gew.}\% = 57,9 \text{ bar} . \tag{8.28}$$

Mit der prinzipiell frei wählbaren Festlegung, dass die einzustellende transmembrane Druckdifferenz auf der Konzentratseite der Membrananlage etwa

$$\Delta p_{\omega} \approx 1,1 \Delta \pi_{w_{\omega}} \quad (8.29)$$

betragen sollte, ergibt sich

$$\Delta p_{\omega} = 63,7 \text{ bar}.$$

Mit einem an dieser Stelle der Auslegungsrechnung geschätzten feedseitigen Druckverlust der Gesamtanlage von

$$\Delta p_{\text{Reibung}} \approx 5 \text{ bar}$$

ergibt sich eine einzustellende Druckdifferenz am Anlageneingang von:

$$\Delta p_{F\alpha} = 68,7 \text{ bar}.$$

Aufgrund von zusätzlichen Druckverlusten durch Ventile, Durchflussmessgeräte und Verbindungen zwischen Hochdruckpumpe und Modulen muss daher die Pumpe für eine Druckerhöhung von etwa 70 bar ausgelegt werden.

Bestimmung der Membranfläche

Die erforderliche Membranfläche soll hier unter Verwendung von Mittelwerten für die transmembrane Druckdifferenz und die Konzentrationen sowie unter Verwendung des 2-parametrischen Lösungsdiffusionsmodells abgeschätzt werden. Dabei soll entsprechend den Ausführungen in Kapitel 6 für die transmembrane Druckdifferenz das arithmetische Mittel und für die Konzentrationen das logarithmische Mittel verwendet werden.

Aus

$$\dot{m}_P \sim \dot{m}_{H_2O} = A_M f A \rho_w \cdot (\overline{\Delta p} - \overline{\Delta \pi_w}) \quad (8.30)$$

folgt mit

$$A = 2,15 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}}{\text{s bar}} \quad (\text{FT30HR})$$

und

$$\overline{\Delta p} = \frac{\Delta p_{\alpha} + \Delta p_{\omega}}{2} = 66,2 \text{ bar} \quad (8.31)$$

und

$$\begin{aligned} \overline{\Delta \pi_{H_2O}} &= b_w \overline{w_S} = b_w \cdot \frac{w_R - w_{F\alpha}}{\ln \frac{w_R}{w_{F\alpha}}} \\ &= 8 \frac{\text{bar}}{\text{Gew.}\%} \cdot 5,46 \text{ Gew.}\% = 43,7 \text{ bar} \end{aligned} \quad (8.32)$$

eine mittlere treibende Druckdifferenz von

$$\overline{\Delta p} - \overline{\Delta \pi_{H_2O}} = 66,2 \text{ bar} - 43,7 \text{ bar} = 22,5 \text{ bar}$$

und eine Membranfläche pro Anlagenstrang von

$$A_M = 15950 \text{ m}^2.$$

Die so berechnete Membranfläche berücksichtigt nicht die Konzentrationspolarisation, vor allem aber nicht eine Leistungsminderung infolge Fouling. Insbesondere Fouling muss durch einen deutlichen Sicherheitszuschlag berücksichtigt werden. Installiert wurden dementsprechend in der Anlage $N = 720$ Wickelmodule mit $27,3 \text{ m}^2 / \text{Element}$, d.h. insgesamt 19656 m^2 pro Anlagenstrang.

Anordnung der Module

Die Module werden in einer Tannenbaumstruktur angeordnet. Dabei sind hier im ersten Block 75 Druckrohre parallel angeordnet, ausgerüstet mit je 6 Wickel-elementen in Reihe. Im zweiten Block wird das Konzentrat des 1. Blockes in 45 parallel geschaltete Druckrohre geleitet, ebenfalls mit jeweils 6 Elementen ausgestattet.

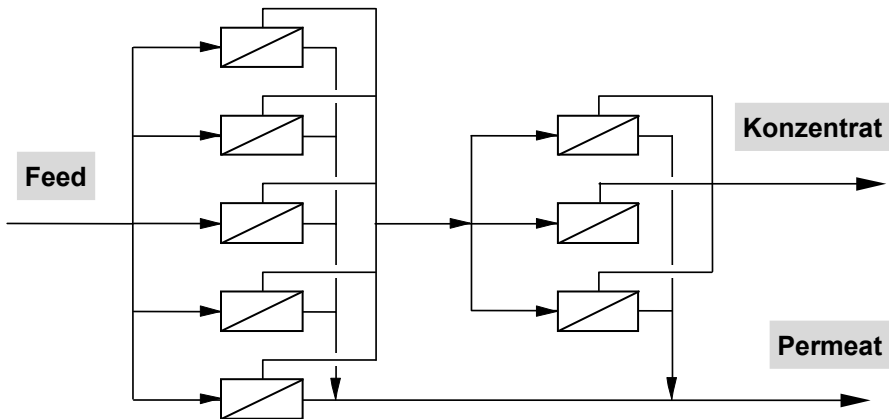


Abb. 8.20. Anordnung der Module

Mittlere Salzkonzentration im Permeat

Der mittlere Salzgehalt des Permeats folgt näherungsweise unter Verwendung von Mittelwerten aus dem 2-parametrischen Lösungsdiffusionsmodell und mit

$$w_{sp} = \frac{\dot{m}_S''}{\dot{m}_S'' + \dot{m}_W''} \sim \frac{\dot{m}_S''}{\dot{m}_W''} \quad (8.33)$$

(frei abfließendes Permeat, s. Kap. 3) zu

$$\overline{w_{SP}} = \frac{B^* \overline{w_{SF}}}{A \rho_W \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W)} = 329 \text{ ppm}$$

mit $A = 2,15 \cdot 10^{-7} \text{ m/(s bar)}$ und $B^* = 2,92 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$ (FT 30 HR).

Spezifischer Energiebedarf

Der Energiebedarf der Anlagen mit Energierückgewinnung folgt aus Gl. (8.15):

$$\frac{P}{\dot{m}_P} = \frac{\Delta p_{F\alpha}}{\Phi \rho_F} \cdot \left(\frac{1}{\eta_P} - (1 - \Phi) \eta_T \cdot \frac{\Delta p_{F\omega}}{\Delta p_{F\alpha}} \right). \quad (8.15)$$

Mit $\Delta p_{F\alpha} = 70 \text{ bar}$ und $\Delta p_{F\omega} = 63,7 \text{ bar}$, einem Pumpenwirkungsgrad von $\eta_P = 0,8$ und einem Turbinenwirkungsgrad von $\eta_T = 0,7$ ergibt sich ein spezifischer Energiebedarf von $3,9 \text{ kWh/t Permeat}$. Für jede der 6 Anlagenstränge resultiert daraus eine zu installierende Leistung von

$$P = P' \cdot \frac{\dot{m}_P}{f} = 1080 \text{ kW}$$

Beachte: Dies ist nur der spezifische Verbrauch im Hochdruckteil der Anlage, der Gesamtbedarf liegt wegen der notwendigen Förderpumpen etc. im Bereich der Wasservorbehandlung höher.

8.9.1 Kostentwicklung der Trinkwassergewinnung aus Meerwasser

Ausgehend von RO-Anlagen in den frühen neunziger Jahren mit Behandlungskosten von ca. $1 \text{ \$/m}^3$ sind diese bis heute dramatisch gesunken und werden voraussichtlich noch weiter sinken können. Zur Kostensenkung haben neben technologischen Entwicklungen auch die weltweite Entwicklung zu niedrigeren Zinssätzen, Änderungen im Projektmanagement, der intensive Wettbewerb unter Anlagenbauern sowie der Trend zu größeren Anlagen beigetragen. Abhängig von den wirtschaftlichen und gesetzlichen Rahmenbedingungen können zum gegenwärtigen Zeitpunkt bei Großanlagen wie der im Jahr 2005 in Betrieb genommene Anlage in Ashkelon (Israel) (Jahreproduktion von 100 Mt) Kosten von $0,527 \text{ \$/m}^3$ für den Abnehmer erreicht werden [21].

Diese Preise wurden für das BOT Projekt (Built Operate Transfer) der Meerwasserentsalzungsanlage in Ashkelon im Vertrag zwischen Auftraggeber und Betreiber der Anlage festgesetzt.

Weitere Kostenreduzierungen sind in Zukunft vor allem durch verbesserte Vorbehandlungsmethoden zu erwarten. Ultrafiltrationsmembranen werden zunehmend zur Vorbehandlung von RO Feedwasser eingesetzt. Durch eine höhere Qualität des RO Feeds (niedrigerer SDI) sind höhere Ausbeuten und Flüsse zu erreichen, was sich insgesamt in niedrigeren Produktionskosten niederschlägt. Sinkende Preise der UF Membranen werden diesen positiven Effekt noch weiter verstärken.

8.10 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde dargelegt, welche Faktoren den Betrieb und den Arbeitsbereich einer Umkehrosmose beeinflussen (Abb. 8.21).

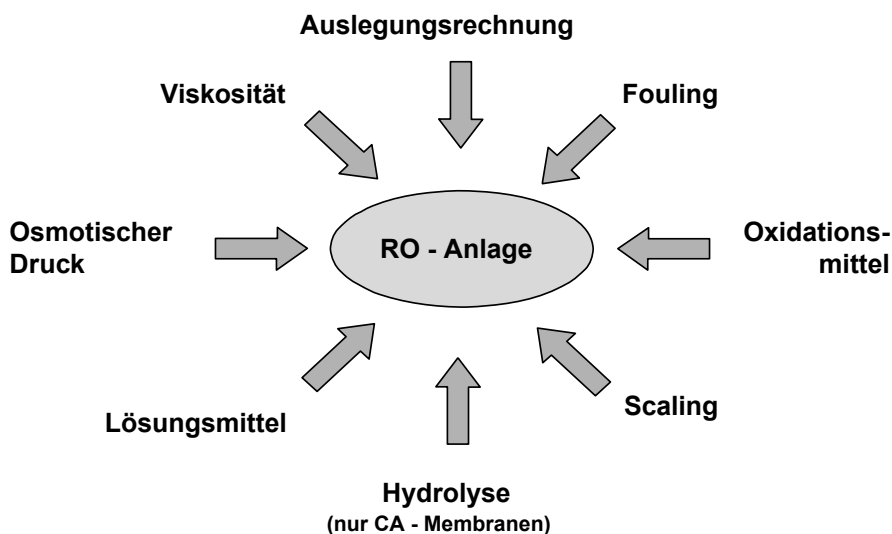


Abb. 8.21. Vorüberlegungen zum Bau einer RO-Anlage

Die Frage, ob ein Trennproblem durch Umkehrosmose gelöst werden kann, ist bei neuen Anwendungsfällen nicht ohne Versuche zu beantworten. Dabei sollte nach einem Schema gemäß Abb. 8.22 vorgegangen werden, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Insbesondere bei Abwässern reicht auch die Analyse des Rohwassers nicht aus, weil hier im hohen Maße Summenparameter wie CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf), ADR (Abdampfrückstand) und AOX (Adsorbierbare halogenierte Kohlenwasserstoffe) zur Charakterisierung herangezogen werden. Hinter solchen Summenparametern können sich aber auch Komponenten verbergen, die für die Membran schädlich sind.

Die Analyse sowie die Definition des Trennproblems - z.B. geforderte Reinheiten - lassen aber meist eine Vorauswahl von Membranen aufgrund von Herstellerangaben zu. Mit den so ausgewählten Membranen sollten dann Vorversuche an Testzellen erfolgen, um Rückhaltevermögen und Beständigkeit zumindest bei einer Konzentration zu prüfen und darüber hinaus einen relativen Vergleich der Membranen untereinander hinsichtlich Leistung (Fluss) durchzuführen.

Ist auf dieser Basis die Entscheidung für eine Membran gefunden, müssen im nächsten Schritt Versuche an Realmodulen durchgeführt werden. Die Hydrodynamik des Realmoduls weicht oft so stark von der normalen Rundplatten-Testzelle ab, dass eine Übertragung der Ergebnisse bezüglich Flussabfall nicht möglich ist.

Bei Versuchen an Realmodulen sollten auch Vorbehandlungsschritte und Reinigungschemikalien getestet werden, da auch für die Auslegung der Vorbe-

handlungsanlagen Versuchsdaten mit dem jeweiligen Stoffsystem vorliegen sollten. Wenn diese Pilotversuche erfolgreich beendet wurden, kann die Auslegung der Hauptanlage und eine Kostenrechnung durchgeführt werden.

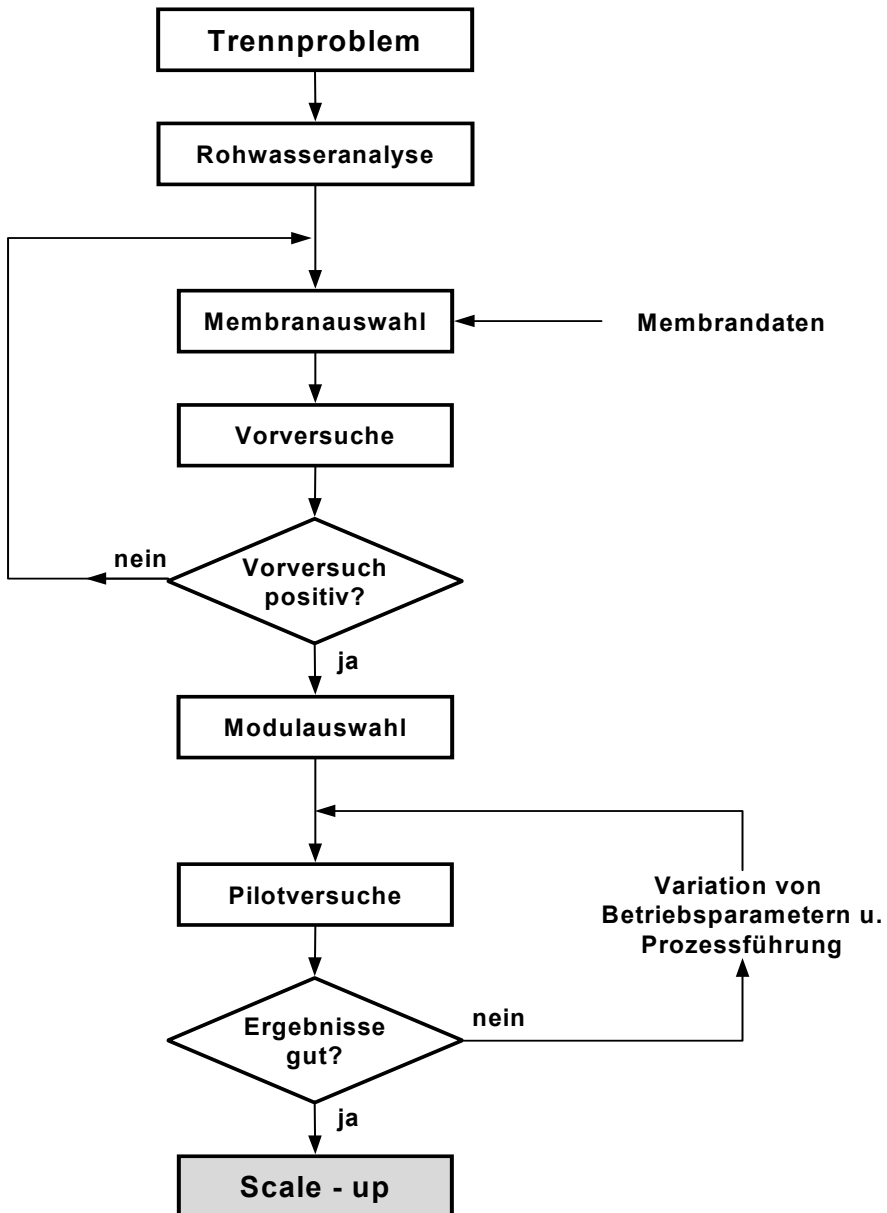


Abb. 8.22. Ablaufschema zur Abschätzung der Einsatzmöglichkeiten der Umkehrosmose

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

A	[m ²]	Fläche
A	[m ³ /(m ² s bar)]	Membrankonstante (LDM)
b	[(bar m ³)/kg]	osmotischer Koeffizient
B	[m/s]	Membrankonstante, flächenspezifischer Volumenstrom (LDM)
c	[kmol/m ³]	molare Konzentration
d	[m]	Durchmesser
f	[-]	Verfügbarkeit
k	[€/m ³]	spez. Kosten
k	[-]	Faktor
LF	[mS/cm]	Leitfähigkeit
$\dot{m}''$	[kg/(m ² s)]	flächenspezifischer Massenstrom
n	[Jahre]	Abschreibungszeitraum
p	[bar]	Druck
P	[KW]	Leistung
P'	[KWh / t]	spezifischer Energiebedarf
R	[-]	Rückhaltevermögen
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
w	[-]	Massenanteil
η	[-]	Wirkungsgrad
μ	[kJ/kmol]	chemisches Potenzial
π	[bar]	osmotischer Druck
ρ	[kg/m ³]	Dichte
ϕ	[-]	Ausbeute

Indizes

F	Feed
ges	gesamt
i	Komponente i
max	maximal
Mod	Modul
P,p	Permeat
R	Retentat
S	Salz
T	Turbine

tot W	gesamt Wasser
α	Eintritt
ω	Austritt

Literatur

1. Axt G (1961) Die Kohlensäure-Gleichgewichte in Theorie und Praxis. Vom Wasser, Band XXVIII, Verlag Chemie
2. Babcock (1982) Handbuch Wasser. 6. Auflage, Vulkan-Verlag Essen
3. Burkert H, SMA C, Flockungsmittel in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Band 11, S. 581-586
4. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. S 852
5. Darton E.G. (2000) Membrane chemical research: centuries apart. Desalination 132: 121 – 131
6. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38409 H3 / H5 / H41 / H43
7. Deutsche Normen (1966) Korrosion der Metalle. DIN 50930, Jan 1966
8. Drablos L (2001) AqualyngTM – a new system for SWRO with pressure recuperation. Desalination 139:149 – 153
9. Dupont Des Nemours and Co. (1977) Determination of Silt Density Index (SDI). Technical Bulletin, Number 491
10. Flemming H-C (1995) Biofouling bei Membranprozessen. Springer Verlag: 1 – 162
11. Geisler P, Krumm W, Peters TA (2001) Reduction of the energy demand for Seawater RO with pressure exchange system PES. Desalination 135:205 – 210
12. Glater J et al. (1983) Reverse Osmosis Membrane Sensitivity to Ozone and Halogen Desinfectants. Desalination 48 : S 1-16
13. Glueckstern P, Priel M (2002) Potential Cost Reduction of Seawater Desalination. Berichte aus dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH 37a:629 – 637
14. Handbook of Chemistry and Physics. 61th Edition
15. Harries R C (1985) A Field Trial of Seeded Reverse Osmosis for the Desalination of a Scaling - Type Mine Water. Desalination, 56: 227-236
16. Hörnig H E (1978) Seawater and Seawater Distillation. Vulkan-Verlag, Essen
17. Janisch I (1987) Zum Problem der Membranverschmutzung bei der Umkehrosmose. Dissertation, RWTH Aachen
18. Kopp W (Jan 1987) Nitratentfernung aus Grundwässern bei gleichzeitiger, rückstandsarmer Entsorgung der anfallenden Konzentrate. Dissertation, RWTH Aachen
19. Lacey R E, Loeb S (1972) Industrial Processing with Membranes, Wiley-Interscience. S 144 ff.
20. Liebig W, Grundlagen der biologischen Abwasserreinigung am Beispiel einer Anlage für hochbelastete Abwässer eines Chemiewerkes. Chem Exp Didakt 1, 239-246
21. Lokiec F, Kronenberg G (2003) South Israel 100 million m³/y seawater desalination facility: build, operate and transfer (BOT) project, Desalination 156:29-37
22. Marquardt K, Flocculation, Precipitation, Sedimentation and Floating for Use as Pre-treatment Stages. GVC/VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieur-

- wesen, Sea water Desalination - Water Pretreatment and Conditioning, Taprogge GmbH, Wetter/Deutschland
23. Marshall W L, Slusher R (1968) J Chem Eng Data 13, S. 83
24. Mc Nulty K J, Goldsmith R L, Gollan A Z (1977) Reverse Osmosis Field Test: Treatment of Watts Nickel Rinse Waters. US NTIS-Rep PB-266919
25. Merten (1966) Desalination by Reverse Osmosis. The MIT Press, S 150 ff
26. Müller E, Mechanische Trennverfahren. Band I, Grundzüge der Verfahrenstechnik, Otto Salle Verlag / Verlag Sauerländer
27. Nakagawa Y et al (1985) Concentration and Recovery of ϵ -Caprolactam from the Process Waste Stream in Reverse Osmosis and Ultrafiltration. (ACS Symposium Series 281), S 283
28. Orlicen A F, Mackl D E, Kindemann D E, Filtration. Dechema Erfahrungsaustausch
29. O'Neal T M et al (1981) Achieving High Recovery from Brackish Water with Seeded Reverse Osmosis Systems. 42nd Annual Meeting Int Water Conf, Pittsburgh
30. Permasep Engineering Manual. PuPont Company (1983) Polymer Products Dept Permasep Products, Wilmington
31. Rautenbach R, Gröschl A (Febr 1988) Umkehrosmose zur Trennung organisch-wässriger Lösungen. Dechema Ausschuss "Membrantechnik", 4. Sitzung, Frankfurt
32. Schümmer P (1970) Chem-Ing-Tech 42 1239
33. Schuler P, Degner R, Wissenschaftl Techn Werkstätten GmbH (1982) Kleines Handbuch über die photometrische CSB-Bestimmung und Analysen von Wasserinhaltsstoffen. Permasep Products / Engineering Manual

9 Nanofiltration

9.1 Abgrenzung zur Umkehrosmose und Ultrafiltration

Die Nanofiltration (NF) ist wie die Umkehrosmose (RO) und die Ultrafiltration (UF) ein druckgetriebenes Membranverfahren zur Aufbereitung wässriger Lösungen.

Im Hinblick auf die Abtrennung organischer Komponenten aus wässrigen Lösungen (Abb. 9.1) liegt die Nanofiltration zwischen der Umkehrosmose und der Ultrafiltration. Während die Umkehrosmose bereits organische Komponenten mit einer Molmasse von $M = 150$ kg/kmol nahezu vollständig zurückhält, werden von Nanofiltrationsmembranen nennenswerte Rückhaltevermögen erst oberhalb einer Molmasse von $M = 200$ kg/kmol erzielt.

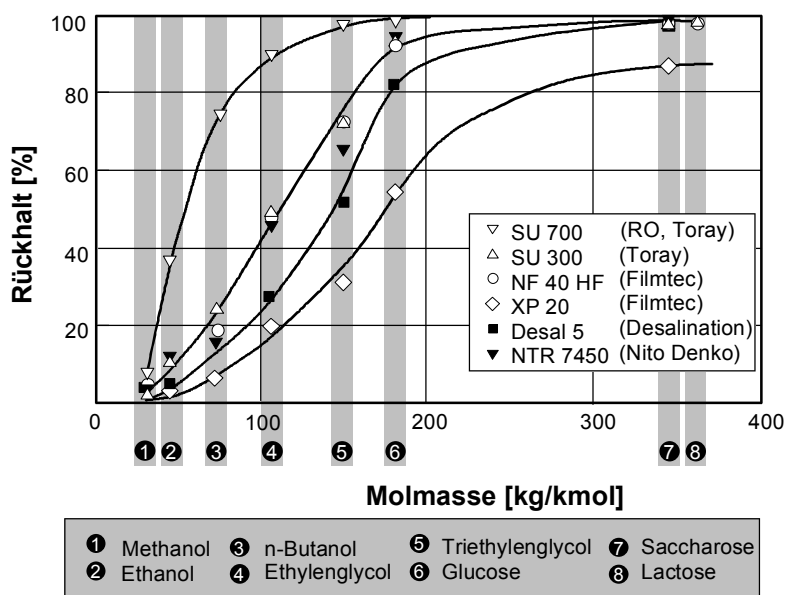


Abb. 9.1. Rückhalt von NF-Membranen für organische Inhaltsstoffe [22] ($\Delta p = 1$ bar, $\vartheta = 25$ °C, $c_F = 200$ mOsmol/l)

Der Begriff Nanofiltration rührt daher, dass einem Molgewicht von 200 kg/kmol eine Molekülgröße von etwa 10 Angström oder einem Nanometer entspricht.

Die aufzuprägende transmembrane Druckdifferenz liegt bei der Nanofiltration mit 3 bis 30 bar unterhalb der Werte, die bei Umkehrosomosemembranen zur Erzielung gleicher Flüsse notwendig sind. Wegen dieser Eigenschaft wird die Nanofiltration im Englischen auch "low pressure reverse osmosis" oder "loose reverse osmosis" genannt. Abbildung 9.2 ordnet die Nanofiltration (NF) hinsichtlich Betriebsdruck und Trenngrenze qualitativ zwischen den Verfahren der Umkehrosomose (RO) und Ultrafiltration (UF) ein.

Eine Besonderheit der Nanofiltrationsmembranen ist ihre Ionenselektivität: Salze mit einwertigen Anionen können die Membran in hohem Maße (allerdings nicht ungehindert) passieren, während Salze mit mehrwertigen Anionen (z.B. Sulfate und Carbonate) in weit höherem Maße zurückgehalten werden. *Die Permeabilität eines Salzes wird wesentlich durch die Wertigkeit des Anions bestimmt.*

Basierend auf Reihenuntersuchungen zahlreicher NF-Membranen lässt sich sagen, dass für Anionen der Rückhalt in der Reihenfolge NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} zunimmt. Bei den Kationen steigt der Rückhalt in der Reihenfolge H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} .

Diese Ionenselektivität der Nanofiltration basiert auf negativen Ladungsgruppen auf bzw. in der Membran, die über elektrostatische Wechselwirkungen mehrwertige Anionen an der Permeation hindern. Mögliche Ladungsdichten liegen nach Literaturangaben zwischen 0,5 und 2 meq/g [11,13]. Die tatsächliche Größe dieses Wertes fällt für kommerzielle Membranen unter das Betriebsgeheimnis der Hersteller.

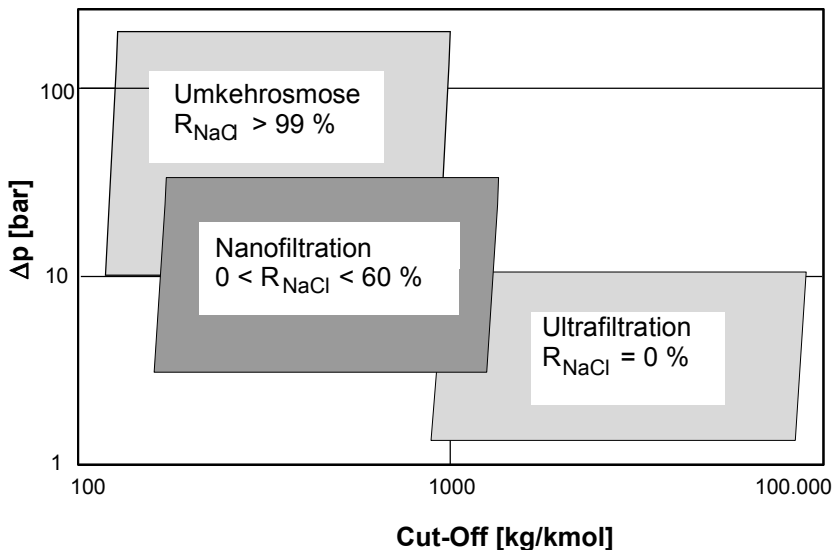


Abb. 9.2. Einordnung der Nanofiltration bzgl. Betriebsdruck und Trenngrenze

Typische Ladungsträger sind z.B. $-\text{COOH}$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen [1,18], die

- durch chemische Behandlung des Membranpolymers,
- durch Zugabe eines geladenen Polymers oder aber
- durch Aufpolymerisation von geladenen Monomeren

auf die Membran gebracht werden.

9.2 Kommerzielle NF-Membranen, Einsatzgebiete

Die ersten Membranen mit Nanofiltrationseigenschaften wurden als Weiterentwicklungen asymmetrischer Umkehrosmose- und Ultrafiltrationsmembranen aus Celluloseacetat Anfang der sechziger Jahre hergestellt. Diese Membranen wurden zunächst als „offene“ Umkehrosmose- bzw. „enge“ Ultrafiltrationsmembranen bezeichnet. Ab der zweiten Hälfte der achtziger Jahre war ein breites Spektrum leistungsfähiger und beständiger Kompositmembranen kommerziell erhältlich und das neue Membranverfahren hatte sich unter dem von der Firma FilmTec eingeführten Namen Nanofiltration etabliert.

Tabelle 9.1 gibt einen exemplarischen - nicht vollständigen! - Überblick über derzeit verfügbare Nanofiltrationsmembranen (Stand 04/2006). Ähnlich wie bei der Umkehrosmose versuchen die Membranhersteller, ihre Membranen durch Angaben zur Permeation von Kochsalzlösungen zu beschreiben.

Man entnimmt dieser Zusammenstellung, dass NF-Membranen

- ähnlich wie Umkehrosmosemembranen größtenteils mehrschichtig aufgebaut sind,
- auch bei hohen Kochsalzkonzentrationen und niedrigen Drücken im Vergleich zur Umkehrosmose hohe Flüsse aufweisen,
- die Rückhaltewerte für NaCl stark variieren, jedoch deutlich niedriger als bei RO-Membranen sind.

Seit einiger Zeit sind keramische Nanofiltrationsmembranen kommerziell erhältlich. Diese Membranen zeichnen sich durch eine exzellente chemische und thermische Stabilität aus. Allerdings liegen die Trenngrenzen dieser Membranen noch oberhalb von 400 g/mol und damit deutlich über der enger Nanofiltrationsmembranen. Aus den Membraneigenschaften ergeben sich folgende, typische Anwendungsbereiche der Nanofiltration:

- Rückhalt mehrwertiger Anionen bei Permeation der einwertigen Ionen, z.B.
 - Enthärtung von Prozess- oder Trinkwasser [3,4],
 - Entlastung von Ionentauschern oder nachgeschalteten RO-Einheiten [7],
- Rückhalt organischer Verbindungen bei Permeation der einwertigen Salze, z.B.
 - Reinigung von Trinkwasser [8,27],
 - Entfärbung von Abwässern der Textil- und Zellstoffindustrie [9],
 - Entsalzung von Molke bei Rückhalt von Lactose und Proteinen [5,20],
 - Entsalzung von tensidhaltigem Abwasser [14].

Tabelle 9.1. Kommerzielle NF-Membranen (Fluss, Rückhalt für NaCl/H₂O) [12]

Her- steller	Memb- ran	aktive Schicht/ Stütz- schicht	pH	p_{max} [bar]	ϑ_{max} [°C]	R [%]	Fluss [l/m ² h]	Testbed. [°C, g/l, bar]
Aqui- ous	AFC40	k.A.	1,5-9,5	60	60	60	k.A.	k.A.
Dow Filmtec	NF 90	PA / k.A.	3-10	41	45	85- 95	32	25; 2; 4,8
Dow Filmtec	NF 270	PA / k.A.	3-10	41	45	40- 60 ^a	63 ^a	25; 0,5; 4,8
Ge Osmo- nics	GE PES	PES / k.A.	k.A.	k.A.	130	k.A.	k.A.	k.A.
HITK	TiO ₂	TiO ₂ / Al ₂ O ₃	0-14	k.A.	100	25	200	k.A.
Hydra- nautics	ESNA1	k.A.	3-10	41,4	45	90	k.A.	25; 0,5; 5,2
Koch	MPS-34	k.A.	0-14	35	70	35	60 ^b	30; 50; 30
Koch	MPS-36	k.A.	1-13	35	70	10	200 ^b	30; 50; 30
Micro- dyn- Nadir	NP010	PES / k.A.	1-14	k.A.	95	10	>200 ^b	20; k.A.; 40
Micro- dyn- Nadir	NP030	PES / k.A.	1-14	k.A.	95	30	>40 ^b	20; k.A.; 40
Nitto Denko	ES15-D	k.A.	6-8	41	40	99,5	42	25; 0,5; 7
Norit	NF50 M10	PA/PES	4-10	7	40	35	k.A.	25; 3,5; 6
Toray	SU-610	PA / k.A.	3-8	41	45	55	27	25; 0,5; 3,5
Orelis	Kerasep	ZrO ₂ ,TiO ₂ / Al ₂ O ₃	0-14	10	100	k.A.	k.A.	k.A.

^a für Ca Cl₂, ^b Reinwasserfluss

- Rückhalt organischer Verbindungen bei Permeation der ein- und zweiwertigen Salze, z.B.
 - Aufkonzentrierung von natürlichen Wirkstoffen [19],
- Trennung von nieder- und höhermolekularen Inhaltsstoffen in wässrigen Lösungen, z.B.
 - Weinentalkoholisierung [23],

- Rückhalt von schwer abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen vor einer biologischen Reinigungsstufe [17,24].

Beispielhaft zeigt Abb. 9.3 eine in einem Schweizer Chemiekonzern installierte Anlage zur Aufarbeitung eines Abwassers aus der Produktion von Textilfarbstoffen.

Prozesse zur Herstellung von Textilfarbstoffen enthalten als letzte Stufe einen Aussalzprozess. Nach Abtrennung der Farbstoffe fällt ein Abwasser an, das neben einer hohen Salzfracht selbstverständlich auch Farbstoffe enthält. Eine Behandlung mittels Umkehrosmose verbietet sich wegen des hohen osmotischen Drucks, wäre aber auch dann insofern problematisch, als dass ein Konzentrat anfallen würde, das sowohl Salze als auch die Organika enthält. Hier kann die Eigenschaft der Nanofiltration ausgenutzt werden, zwischen den niedermolekularen Salzen und den höhermolekularen Farbstoffen unterscheiden zu können.

Die Anlage ist wegen des hohen Foulingpotenzials des Rohwassers mit Rohrmodulen ausgerüstet. Diese arbeitet bei einem volumetrischen Konzentrationsfaktor von $CF_v=10$ und hat einen Durchsatz von im Mittel ca. $16 \text{ m}^3/\text{h}$ Rohwasser. Die installierte Membranfläche beträgt 960 m^2 . Die Anlage ist seit 1990 in Betrieb. Das Konzentrat der Anlage wird, da es sich um Mischabwasser handelt, einer Nassoxidation zugeführt, das salzbeladene Permeat wird in den Vorfluter abgelassen. Neben der Verringerung der Reststoffmenge hat die Behandlung mittels Nanofiltration hier den Vorteil, dass durch die Abtrennung der Salze (NaCl) das Korrosionspotenzial in der Nassoxidation drastisch verringert wird.



Abb. 9.3. Nanofiltrationsanlage zur Aufbereitung eines Abwassers aus der Textilproduktion, Lieferant: Membrane Products, Rehovot, Israel

9.3 Berechnung des Trennverhaltens von NF-Membranen

Im Falle wässriger Lösungen von elektrisch neutralen, organischen Komponenten können Fluss und Selektivität bzw. die Partialflüsse mit den gleichen Beziehungen beschrieben werden, wie sie für die Umkehrosmose aus dem Lösungs-Diffusionsmodell abgeleitet worden sind (s. Kap. 3).

Im Gegensatz zur Umkehrosmose treten bei der Aufarbeitung von ionogenen Lösungen mit NF-Membranen jedoch elektrische Effekte auf, die durch die negativen Festladungen bedingt sind. Insbesondere ist das Rückhaltevermögen gegenüber ein- bzw. zweiwertigen Anionen stark unterschiedlich. Die Modellierung des Trennverhaltens von NF-Membranen ist für ionogene Lösungen deshalb komplexer als bei der Umkehrosmose. Das Lösungs-Diffusions-Modell kann diese Effekte nicht modellieren. Hier erweist sich das Modell der mikroporösen Membran - nicht zu verwechseln mit dem Modell der porösen UF-Membran - als leistungsfähiger. Bei den technisch relevanten Systemen mit einer Vielzahl von Ionen sind aber der Vorausberechnung des Trennverhaltens enge Grenzen gesetzt.

Ähnlich wie bei der Ultrafiltration erfordert daher der technische Einsatz von NF-Membranen Vorversuche, die möglichst nahe am späteren Arbeitspunkt durchgeführt werden müssen.

Eine Alternative zu diesem auf physikalischen Überlegungen basierenden Modell ist die Modellierung des Stofftransports mit Hilfe neuronaler Netze [16].

Im Folgenden soll jedoch das Modell der mikroporösen Membran theoretisch behandelt werden, da es zum Verständnis der physikalischen Vorgänge besser geeignet ist. Mit Hilfe dieses Modells kann der Einfluss von Konzentrations- und Druckänderungen diskutiert werden und eine Eignung des Verfahrens für ein gegebenes Trennproblem abgeschätzt werden. Die theoretischen Überlegungen sollen durch die Diskussion experimenteller Ergebnisse ergänzt werden.

9.4 Donnan-Effekt

Benutzt man Nanofiltrationsmembranen zur Entsalzung von Lösungen, die ein- und mehrwertige Anionen enthalten, so tritt der Donnan-Effekt auf, den Abb. 9.4 zeigt.

Dargestellt ist der Rückhalt für Chlorid und Natrium, wenn zu einer 0,05 molaren Lösung von Natriumchlorid stufenweise Natriumsulfat hinzugefügt wird und somit ein System von drei Ionen vorliegt. Der gezeigte Verlauf des Rückhaltes wurde bei 25 °C und einem Feeddruck von 20 bar ermittelt.

Man erkennt, dass der Rückhalt für das einwertige Chloridanion mit zunehmender Konzentration des zweiwertigen Sulfatanions abfällt und sogar negative Werte annimmt. Ein negativer Rückhalt bedeutet, dass das *Chloridanion gegen seinen Konzentrationsgradienten* permeiert und im Permeat eine höhere Chloridkonzentration als im Feed vorliegt.

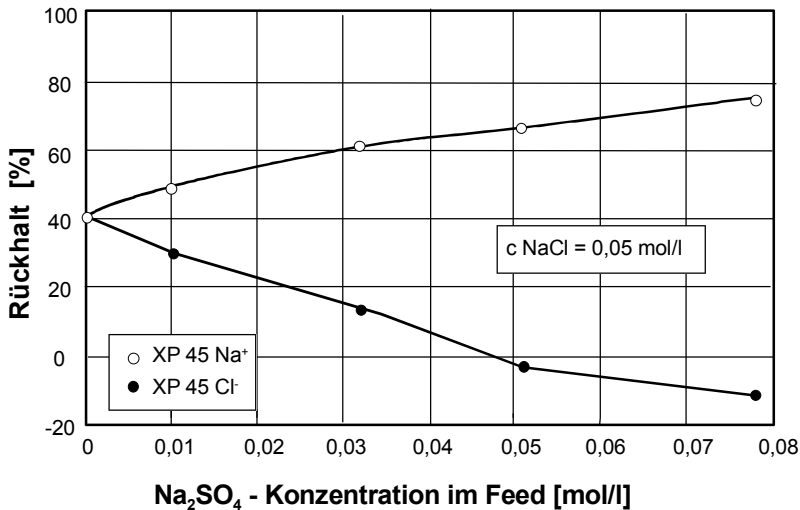


Abb. 9.4. Rückhalt von Na⁺ und Cl⁻ bei Anwesenheit von SO₄²⁻ [26]

Bei Prozessen, in denen die Permeation einwertiger Anionen erwünscht ist - wie z.B. bei der Wasserenthärtung oder der Entsalzung von Lösungen - ist dieser Effekt von Vorteil, da die Permeation der Anionen beschleunigt wird und zusätzlich die zu überwindende osmotische Druckdifferenz erniedrigt wird.

Zur Erklärung dieses Effektes wird in einem Gedankenexperiment das Gleichgewicht über einer Membran betrachtet, die für zweiwertige Anionen undurchlässig, für einwertige Anionen und Kationen dagegen durchlässig ist. Wie in dem oben gezeigten Experiment wird in der mit I bezeichneten Phase zunächst NaCl eingewogen und nach Einstellen des Gleichgewichtes zu dieser Phase stufenweise Na₂SO₄ zugegeben.

Zur Beschreibung des Donnan-Gleichgewichtes [6] wird das elektrochemische Potenzial η_j benötigt [15]:

$$\eta_j = \mu_j + z_j F \varphi. \quad (9.1)$$

Das elektrochemische Potenzial unterscheidet sich von dem bekannten chemischen Potenzial durch den additiven Term $z_j \cdot F \cdot \varphi$, der den Einfluss eines elektrischen Feldes auf die permeierenden Ionen erfasst.

z_j ist die Ladungszahl der betrachteten Komponente, F ist die als Faraday-Konstante bekannte Ladungsmenge pro mol einer einfach geladenen Komponente. φ wird das innere Potenzial der Phase genannt und hat die Dimension einer elektrischen Spannung. Für neutrale Komponenten entspricht wegen $z_j = 0$ das elektrochemische Potenzial dem bekannten chemischen Potenzial.

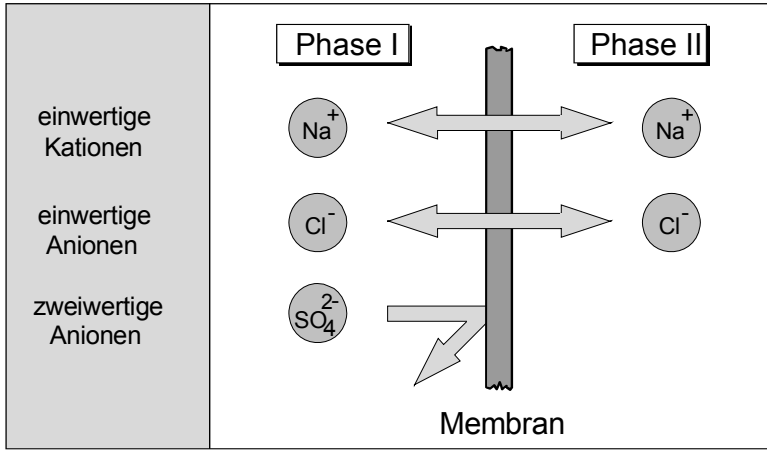


Abb. 9.5. Donnan-Gleichgewicht über einer ionenselektiven Membran

Im Gegensatz zum bereits behandelten stofflichen Gleichgewicht zwischen neutralen Komponenten, bei dem die chemischen Potentiale der jeweiligen Komponenten gleich sind, muss im Gleichgewicht geladener Komponenten das elektrochemische Potenzial für jede permeierende Komponente gleich groß sein:

$$\eta_j^I = \eta_j^{II}. \quad (9.2)$$

Im Gleichgewicht erfüllen die permeierenden Na^+ - und Cl^- -Ionen die Gleichgewichtsbedingung nach Gl. (9.2):

$$\mu_{\text{Na}}^I - \mu_{\text{Na}}^{II} = z_{\text{Na}} F \Delta\varphi \text{ bzw.} \quad (9.3)$$

$$\mu_{\text{Cl}}^I - \mu_{\text{Cl}}^{II} = z_{\text{Cl}} F \Delta\varphi. \quad (9.4)$$

Mit der Berechnungsgleichung für das chemische Potenzial

$$\mu_j(T, p, x) = \mu_{j,0}(T, p_0) + \Re T \ln a_j(T, p_0, x) + \tilde{V}_j \cdot (p - p_0) \quad (9.5)$$

folgt bei Vernachlässigung des Druckterms durch Subtraktion von (9.3) und (9.4):

$$\Re T \ln \left(\frac{a_{\text{Na}}^I}{a_{\text{Na}}^{II}} \right)^{\frac{1}{z_{\text{Na}}}} - \Re T \ln \left(\frac{a_{\text{Cl}}^I}{a_{\text{Cl}}^{II}} \right)^{\frac{1}{z_{\text{Cl}}}} = 0 \quad (9.6)$$

$$\text{bzw.} \left(\frac{a_{\text{Na}}^I}{a_{\text{Na}}^{II}} \right)^{\frac{1}{z_{\text{Na}}}} \cdot \left(\frac{a_{\text{Cl}}^{II}}{a_{\text{Cl}}^I} \right)^{\frac{1}{z_{\text{Cl}}}} = 1. \quad (9.7)$$

Für gelöste Inhaltsstoffe ist der Bezugszustand des elektrochemischen Potentials die ideale Verdünnung dieser Komponente. Der Zustand der idealen Verdünnung wird bei niedrigen Konzentrationen erreicht [10]:

$$x_j \rightarrow 0 : \gamma_j \rightarrow 1 \quad \text{und} \quad a_j = \gamma_j x_j \rightarrow x_j. \quad (9.8)$$

Bei geringen Molanteilen sind Stoffmengenanteil x_j und Konzentration c_j proportional zueinander. Ersetzt man die Aktivitäten der Einzelionen in Gl. (9.7) im Falle der idealen Verdünnung durch ihre Konzentrationen und berücksichtigt man im gegebenen Beispiel, dass $z_{Na} = +1$ und $z_{Cl} = -1$ gilt, so folgt für das Konzentrationsverhältnis im Gleichgewicht:

$$c_{Na}^I c_{Cl}^I = c_{Na}^{II} c_{Cl}^{II} \quad \text{bzw.} \quad \frac{c_{Na}^I}{c_{Na}^{II}} = \frac{c_{Cl}^{II}}{c_{Cl}^I}. \quad (9.9)$$

Für das gegebene Beispiel stehen die Konzentrationen der permeierenden Natrium- und der Chloridionen im umgekehrten Verhältnis zueinander. Die Sulfatkonzentration geht in Gl. (9.9) nicht ein, da die Sulfationen nicht permeieren und am Gleichgewicht nicht teilnehmen.

Frage:

Welche Ionenverteilung ergibt sich für ein System nach Abb. 9.5 im Donnan-Gleichgewicht, wenn auf der linken Seite folgende Mengen eingewogen werden ($V_I = V_{II}$):

- a) 0,1 mol/l NaCl,
- b) 0,1 mol/l NaCl + 0,1 mol/l Na₂SO₄ ?

Lösung

- (1) Bilanzen für Na⁺
- (2) Bilanzen für Cl⁻
- (3) Elektroneutralität für Phase II
- (4) Gleichgewichtsbedingung n. Gl. (9.9)
- (1), (2) und (3) in (4) liefert das in Tabelle 9.2 zusammengestellte Ergebnis.

Der Vergleich der beiden Ergebnisse zeigt, dass im Fall b) Chloridionen *gegen ihren Konzentrationsgradienten* aus Phase I in Phase II gewandert sein müssen.

Durch Zugabe von Natriumsulfat in Phase I wird das Verhältnis zwischen den Natriumkonzentrationen in Phase I und Phase II vergrößert. Damit Gl. (9.9) weiterhin erfüllt ist, muss sich zur Einstellung des Gleichgewichtes das Verhältnis zwischen den Chloridkonzentrationen in Phase II und Phase I ebenfalls vergrößern. Da bei Zugabe von Natriumsulfat Chloridionen zum Einstellen des neuen Gleichgewichtes aus Phase I gegen ihren Konzentrationsgradienten in die Phase II wandern, wird dieser Vorgang *Pump- oder Donnanefekt* genannt.

Tabelle 9.2. Ionenverteilung im Donnan-Gleichgewicht

Einheit	Phase I ($t = 0$)	Phase I ($t \rightarrow \infty$)	Phase II ($t \rightarrow \infty$)
a) Mol/l Na^+	0,1	0,05	0,05
Mol/l Cl^-	0,1	0,05	0,05
b) Mol/l Na^+	0,3	0,225	0,075
Mol/l Cl^-	0,1	0,025	0,075
mol/l SO_4^{2-}	0,1	0,1	0

Die Triebkraft für diesen Pumpeffekt ist letztlich die durch Zugabe von Natriumsulfat vergrößerte Konzentrationsdifferenz der Natriumionen über der Membran. Aufgrund dieser vergrößerten Konzentrationsdifferenz permeieren die Natriumionen verstärkt und ziehen zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität die Chloridionen mit.

9.5 Druck- und konzentrationsabhängiger Rückhalt

Bei Umkehrosmosemembranen ist nach dem zwei-parametrischen Lösungs-Diffusions-Modell der Rückhalt für einen vorgegebenen transmembranen Fluss von der Konzentration unabhängig. Mit zunehmendem Druck und transmembranem Fluss steigt nach diesem Modell der Rückhalt asymptotisch bis auf 100% an. In Abb. 9.6 ist dieses Verhalten für eine Lösungs-Diffusions-Membran mit der Membrankonstanten $B = 0,05$ m/s dargestellt. Im gleichen Diagramm ist als Messung aufgetragen, wie sich im Vergleich hierzu der Rückhalt einer NF-Membran verhält.

Man erkennt, dass der Rückhalt der NF-Membran wie bei einer Lösungs-Diffusions-Membran mit steigendem Fluss (bzw. steigender transmembraner Druckdifferenz) unterproportional wächst. Im Unterschied zur Umkehrosmose gilt jedoch, dass der Rückhalt

- einem asymptotischen Grenzwert zustrebt, der von der eingewogenen Feedkonzentration abhängt und deutlich unter 100% liegt und
- bei vorgegebenem Fluss mit zunehmender Konzentration fällt.

Diese Effekte sind typisch für NF-Membranen und wurden im Rahmen der bisher durchgeführten Versuche auch bei anderen Salzen immer wieder bestätigt. Sie sind durch eine Kopplung von Wasser- und Salzfluss durch die Membran zu erklären, d.h. eine Drucksteigerung bewirkt nicht nur eine Zunahme des Wasserflusses (wie beim zwei-parametrischen Lösungs-Diffusions Modell), sondern auch eine Zunahme des Salzflusses.

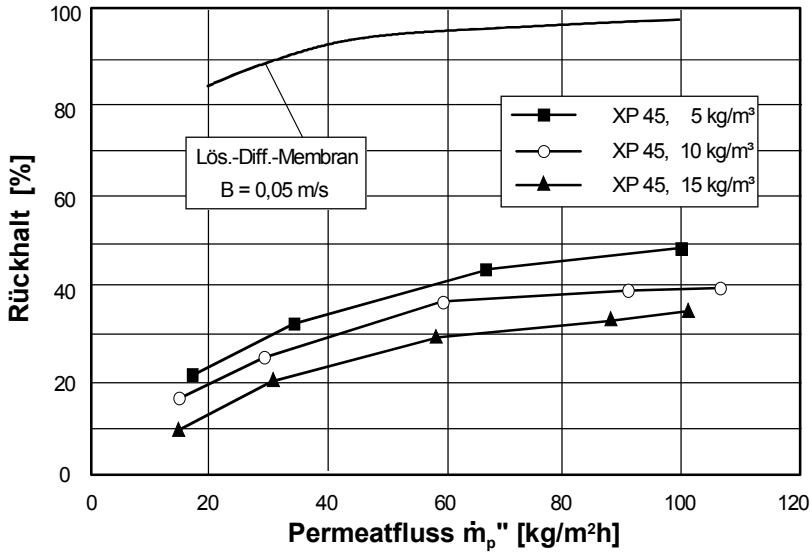


Abb. 9.6. NaCl-Rückhalt bei 25 °C in Abhängigkeit von Fluss und Konzentration für XP45

Diese Kopplung erklärt sich beim Modell der mikroporösen Membran durch eine Überlagerung von konvektivem und diffusivem Transport des Salzes. Die diesen Effekt beschreibende Transportgleichung ist *die erweiterte Nernst-Planck'sche Gleichung* [25], nach der der konvektive Transport durch die Porenströmung $\dot{V}''$ und der diffusive Fluss durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials erfolgt:

$$\begin{aligned} \dot{n}_j'' = & c_j^M \dot{V}'' - c_j^M D_j^M \left(\frac{1}{c_j^M} \frac{dc_j^M}{dx} + \frac{d \ln x_j^M}{dx} \right) - \\ & c_j^M D_j^M \frac{z_j F}{\Re T} \frac{d\varphi^M}{dx} - c_j^M \frac{D_j^M}{\Re T} \left(\tilde{V}_j - \frac{M_j}{M_w} \tilde{V}_w \right) \frac{dp^M}{dx} \end{aligned} \quad (9.10)$$

Bei Vernachlässigung der Druckdiffusion und der Ortsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten ergibt sich die gebräuchliche Form (9.11), bei der klar wird, dass der Salzfluss durch den Porenfluss, den Konzentrationsgradienten sowie durch ein elektrisches Feld verursacht werden kann:

$$\dot{n}_j'' = c_j^M \dot{V}'' - D_j^M \cdot \left(\frac{dc_j^M}{dx} \right) - c_j^M D_j^M \cdot \frac{z_j F}{\Re T} \cdot \frac{d\varphi^M}{dx}. \quad (9.11)$$

Die einzelnen Ionenflüsse sind dabei über die Elektroneutralitätsbedingung

$$\sum_j z_j \dot{n}_j'' = 0 \quad (9.12)$$

gekoppelt, so dass eine Berechnung des Ionenflusses für ein System mit mehreren Ionen die Lösung eines Systems gekoppelter Differentialgleichungen erfordert, wobei zahlreiche Stoffwerte unbekannt sind und zusätzliche Annahmen über das Gleichgewicht zwischen Porenflüssigkeit und Außenlösung sowie über das elektrische Feld in der Pore erforderlich sind.

Die erweiterte Nernst-Planck'sche Gleichung ist im Prinzip eine brauchbare Grundlage für die Modellierung des Stofftransportes bei der Nanofiltration von Salzlösungen. Der praktische Nutzen ist aber gering, da das zu lösende Gleichungssystem schon im einfachsten Fall einer binären Mischung und bei isothermen Bedingungen sieben (!) Parameter enthält.

Zwar gibt es Bemühungen diese Parameter durch theoretische Überlegungen kombiniert mit Versuchen mit einfachen Stoffsystemen zu bestimmen [2], aber diese Ansätze haben aufgrund ihrer Komplexität bisher noch keine praktische Bedeutung erlangt.

Der Wert der Beziehungen liegt deshalb mehr darin, die ablaufenden Transportvorgänge qualitativ verständlich zu machen und Tendenzen im Trennverhalten erkennen zu lassen.

9.5.1 Druckabhängigkeit

Bei niedrigen transmembranen Flüssen wird der konvektive Ionentransport diffusiv verstärkt, da sich die entsprechenden Terme der Gl. (9.11) aufaddieren. Der Salzfluss wird gegenüber dem konvektiven Wasserfluss verstärkt. Resultierend ist der Salzgehalt im Permeat hoch und der Rückhalt niedrig.

Mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz und zunehmendem Fluss wird in Gl. (9.11) der diffusive Transportterm klein gegenüber dem konvektiven Term. Der Wasserfluss nimmt gegenüber dem Salzfluss zu, d.h. die Permeatkonzentration sinkt und der Rückhalt steigt.

Im asymptotischen Fall kann der diffusive Transport gegenüber dem konvektiven vernachlässigt werden. Aus Gl. (9.11) wird dann:

$$\dot{n}_j'' = c_j^M \dot{V}'' - c_j^M D_j^M \cdot \frac{z_j F}{\Re T} \cdot \frac{d\phi^M}{dx} \quad (9.13)$$

Die Permeatkonzentration wird nun durch die Poreneintrittskonzentration festgelegt, wobei sich die einzelnen Ionen über den zweiten Term in Gl. (9.13) gegenseitig beschleunigen bzw. bremsen, und zwar so, dass insgesamt beim Ionentransport kein Strom fließt.

Die Abb. 9.7 und 9.8 veranschaulichen diese Zusammenhänge. Gezeigt ist beispielhaft ein theoretisch berechneter Konzentrationsverlauf für Chlorid in einer 1 μm -dicken Membran. Für die Abbildungen wurde angenommen:

- Feedkonzentration $c_{f,\text{NaCl}} = 1 \text{ mol/l}$,
- Porosität der Membran $\varepsilon = 0,7$,
- Beweglichkeiten der Ionen $D_{\text{Na}}/RT = D_{\text{Cl}}/RT = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol s/kg}$,
- Festionenkonzentration $X = 5 \text{ mol/l}$ (s. Abschn. 9.5.2),
- Festionenwertigkeit $\omega = -1$,
- ideales Donnan-Gleichgewicht auf beiden Seiten der Membran,
- Kolbenströmung in Poren gleichen Durchmessers,
- konstanter Gradient des elektrischen Feldes in der Membran,
- Vernachlässigung elektrischer Doppelschichten (s. Abschn. 9.5.2)
- Gültigkeit von Gl. (9.11).

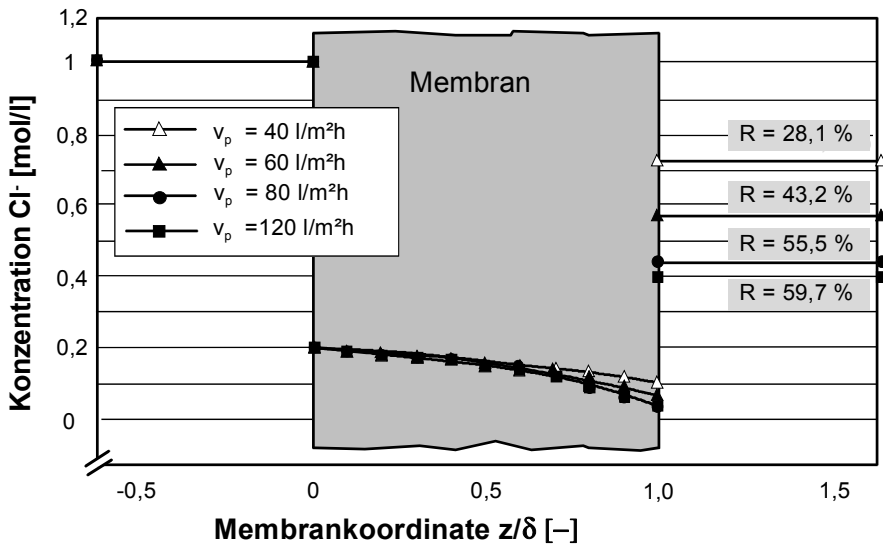


Abb. 9.7. Konzentrationsverlauf über der Membran für verschiedene Permeatflüsse

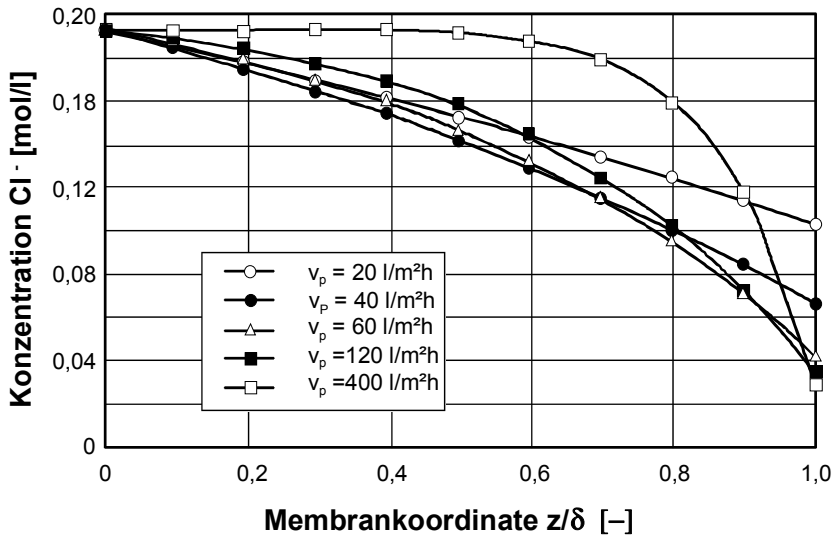


Abb. 9.8. Konzentrationsverlauf in der Membran für verschiedene Permeatflüsse

Durch das Donnan-Gleichgewicht ist die Konzentration des Chloridions im Poreneintritt vorgegeben. Mit zunehmendem transmembranen Fluss wird der Rückhalt größer, d.h. die Porenaustrittskonzentration sinkt. Der asymptotische Grenzwert liegt im gezeigten Beispiel bei 62,8 %.

Interessant ist der in Abb. 9.8 zu erkennende, gekrümmte Konzentrationsverlauf in der Membran:

- Die Poreneintrittskonzentration ist vom Fluss unabhängig und wird durch das Donnan-Gleichgewicht vorgegeben.
- Die Porenaustrittskonzentration sinkt hingegen mit zunehmendem Fluss, d.h. der Rückhalt der Membran steigt mit zunehmendem Fluss.
- Bei geringem Porenfluss erfolgt der Salzfluss rein diffusiv und ist somit proportional zum Konzentrationsgradienten. Da im stationären Fall der Salzfluss in jedem Querschnitt konstant ist, muss ein konstanter Konzentrationsgradient vorliegen, d.h. die Konzentration fällt linear von der Poreneintritts- auf die Porenaustrittskonzentration.
- Mit größerem Porenfluss wird das Salz zum Teil konvektiv transportiert. Da der Wasserfluss ebenfalls in jedem Membranquerschnitt gleich groß ist, ist der konvektive Salzfluss bei hoher Konzentration (z.B. im Poreneintritt) größer als bei niedriger Konzentration (z.B. im Porenaustritt). Um dennoch einen insgesamt konstanten Salzfluss in jeder Membranebene zu erzielen, muss im stationären Fall die Abnahme des konvektiven Transportes durch eine Zunahme des diffusiven Transportes ausgeglichen werden. Das bedeutet aber, dass der Konzentrationsgradient mit fallender Konzentration zunehmen muss. Es ergibt sich der in Abb. 9.8 gezeigte, nach unten gekrümmte Kurvenverlauf.

- Bei sehr hohen Permeatflüssen, d.h. nahe am asymptotischen Rückhalt, liegt die Differenz zwischen Poreneintrittskonzentration und Porenaustrittskonzentration fest. Mit zunehmendem Fluss steigt die absolute Abnahme des konvektiven Salzflusses längs der Pore. Um diese gestiegene Abnahme auszugleichen, muss der diffusive Transport mit Zunahme des Flusses steigen. Dies ist nur durch einen höheren Konzentrationsgradienten möglich. Aus diesem Grund fällt die Porenkonzentration bei größerem Fluss immer später und immer steiler auf die Porenaustrittskonzentration ab.

9.5.2 Konzentrationsabhängigkeit

Die Konzentrationsabhängigkeit des Rückhalts wird unter anderem durch das Donnan-Gleichgewicht bewirkt. Je höher die Ionenkonzentration in der Feedlösung ist, desto höher ist nach dem Donnan-Gleichgewicht die Konzentration in der Pore und damit letztlich auch im Permeat, d.h. der Rückhalt der Membran fällt mit zunehmender Konzentration.

Ein weiterer Effekt, der die Konzentrationsabhängigkeit des Rückhaltes bewirkt, ist die Abschirmung der Festionen durch die beweglichen Ionen. Abbildung 9.9 zeigt schematisch, dass die negativ geladene Porenwand zu einer elektrischen Doppelschicht in der Pore führt.

Positiv geladene Ionen werden in der Nähe der Wand angereichert. Durch die Wechselwirkung zwischen elektrischen Kräften und der thermischen Eigenbewegung der Ionen bildet sich eine Ionenverteilung aus, durch welche die Ladung der negativen Festionen zum Porennern abgeschirmt wird. Je höher die Konzentration der beweglichen Ionen ist, desto stärker ist die Ladungsabschirmung, d.h. der Einfluss der Festionen nimmt ab. Resultierend können mit zunehmender Feedkonzentration mehr Anionen in die Membran eindringen und der Rückhalt der Membran sinkt [21].

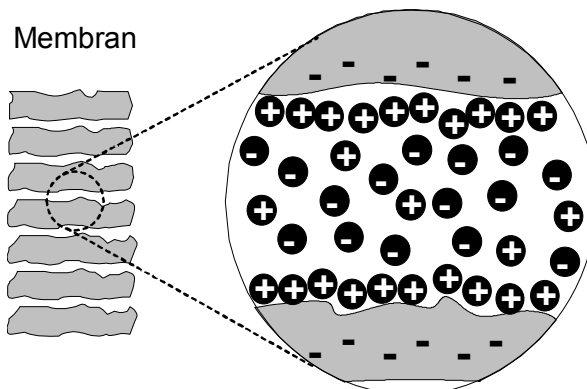


Abb. 9.9. Elektrische Doppelschicht in einer Pore mit negativ geladenen Wänden

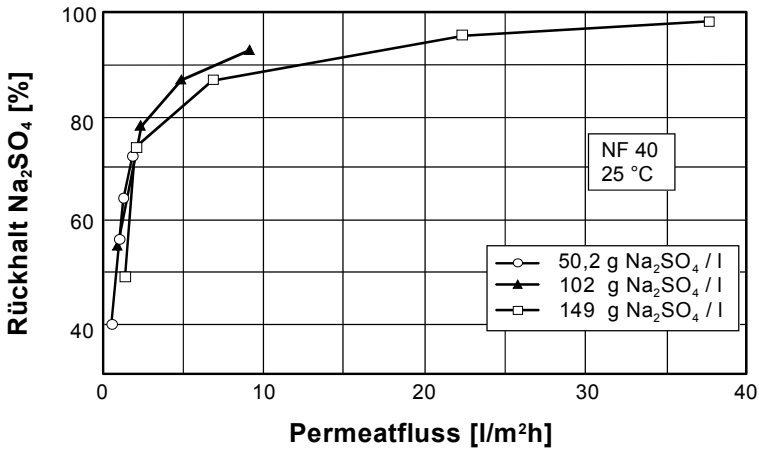


Abb. 9.10. Rückhalt von Na_2SO_4 in Abhängigkeit vom transmembranen Fluss

Bei ausreichend hohen Konzentrationen sinkt deshalb auch für das Sulfatanion der Rückhalt in Nanofiltrationsmembranen, wie Abb. 9.10 zeigt.

Mehrwertige Kationen (z.B. Schwermetallionen) werden im Vergleich zu einwertigen Kationen (Na^+ , K^+) in geringerem Maße zum Ladungsausgleich in der Membran angereichert. Als Folge davon ist der Rückhalt von NF-Membranen für mehrwertige Kationen höher als für einwertige.

9.6 Vergleich von NF und RO

Zur Behandlung von Abwässern mit einem hohen Gehalt an biologisch schwer abbaubaren Substanzen müssen klassische biologische Reinigungsstufen lange Verweilzeiten erlauben, d.h. große Beckenvolumina aufweisen. Dies ist kostenintensiv und oft aus Platzgründen nicht möglich. Eine entsprechend Abb. 9.11 ausgeführte Kombination aus Bioreaktor und Nanofiltration mit Rückführung des Konzentrates in den Bioreaktor kann hier zu völlig neuen Problemlösungen führen, weil die Nanofiltration in der Lage ist, nicht abgebaute organische Substanzen

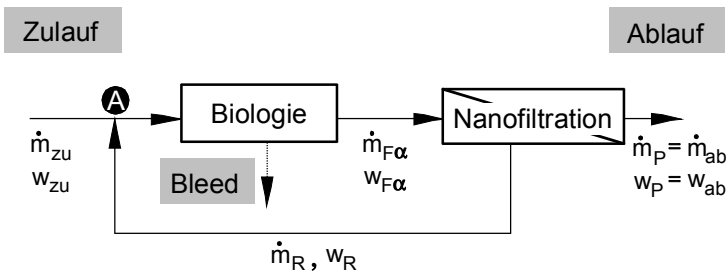


Abb. 9.11. Kreislauf Biologie / Nanofiltration

zurückzuhalten, während Abbauprodukte und niedermolekulare Salze mit dem Wasser die Membran passieren.

Führt man das Konzentrat der Nanofiltration in den Bioreaktor zurück, so sind hydraulische Verweilzeit und die Verweilzeit der schwer abbaubaren Komponenten im Gegensatz zur klassischen Biologie entkoppelt. Die Biologie arbeitet jetzt bei deutlich höheren Konzentrationen an schwer abbaubaren Substanzen als im Rohwasser vorliegend, wodurch nicht nur deren Verweilzeit angehoben wird, sondern auch die Abbaugeschwindigkeit. Diese steigt nach dem Modell von Monod mit steigender Konzentration an, und zwar solange, bis eine Hemmung durch toxische Substanzen auftritt. Eigene Versuche im Pilotmaßstab über mehrere Monate konnten die Richtigkeit dieser Überlegungen bestätigen: durch die Rückführung erhöhte sich der Abbaugrad gegenüber reinem Durchlaufbetrieb um absolut 9 – 17 %.

Mit den schwer abbaubaren organischen Stoffen werden im Bioreaktor aber auch nicht abbaubare Organika und höherwertige Salze, insbesondere Sulfate aufkonzentriert, da diese ebenfalls weitgehend zurückgehalten werden. Chlorid passiert die Membran - wie diskutiert - in hohem Maße.

Weil sich Umkehrosmose und Nanofiltration in vieler Hinsicht sehr ähnlich sind, ist nun zu fragen, ob auch die Kombination Bioreaktor - Umkehrosmose sinnvoll ist.

In diesem Zusammenhang muss abgeschätzt werden, wie hoch sich die Konzentrationen nicht abbaubarer Verbindungen im System einstellen bei

- Nanofiltrationsmembranen,
- Umkehrosmosemembranen,

wenn das System entsprechend Abb. 9.11 ohne "Bleed", d.h. ohne Ausschleusung eines Teilstromes - über den Überschussschlamm beispielsweise - betrieben wird. Dabei soll vereinfachend ein konstantes lokales Membranrückhaltevermögen, d.h.

$$R = 1 - \frac{w_P}{w_F} = \text{const.} \quad (9.14)$$

vorausgesetzt werden. Dies trifft in guter Näherung für Salze bei der Umkehrosmose zu. Bei der Nanofiltration trifft diese vereinfachende Annahme beispielsweise für Sulfate allgemein, d.h. bei binären oder Mehrkomponentenmischungen und bedingt bei Chloriden in binärer wässriger Lösung zu, jedoch nicht bei Chloriden in Anwesenheit von Sulfaten (Donnan-Effekt) (Abb. 9.4).

Die Bilanzen um den Punkt A (Vereinigung von Zulauf- und Rückführstrom) lauten für einen inerten Stoff:

$$\dot{m}_{zu} + \dot{m}_R - \dot{m}_{F\alpha} = 0 \text{ (Massenbilanz)}, \quad (9.15)$$

$$\dot{m}_{zu} w_{zu} + \dot{m}_R w_R - \dot{m}_{F\alpha} w_{F\alpha} = 0 \text{ (Stoffbilanz)}. \quad (9.16)$$

Im stationären Betrieb gilt:

$$\dot{m}_{zu} = \dot{m}_P \quad (9.17)$$

und

$$w_{zu} = w_P. \quad (9.18)$$

In der Wasseraufbereitung wird die Wasserausbeute η_w der Membranstufe gleich dem Splitfaktor Φ gesetzt, da aufgrund des großen Überschusses an Wasser $\dot{m} \approx \dot{m}_{Wasser}$ ist. Es folgt mit

$$\Phi = \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_{F\alpha}} = 1 - \frac{\dot{m}_R}{\dot{m}_{F\alpha}} \quad (9.19)$$

für das gesuchte Konzentrationsverhältnis

$$\frac{w_R}{w_{zu}} = \frac{1}{1 - \Phi} \left(\frac{w_{F\alpha}}{w_P} - 1 \right) + 1. \quad (9.20)$$

Mit

$$\frac{w_P}{w_{F\alpha}} = \frac{1 - \frac{w_R}{w_{F\alpha}} \cdot (1 - \Phi)}{\Phi} \quad (9.21)$$

und

$$\frac{w_{F\alpha}}{w_R} = (1 - \Phi)^R \quad (9.22)$$

folgt damit schließlich

$$\frac{w_R}{w_{zu}} = \frac{\Phi}{1 - \Phi} \cdot \left(\frac{1}{(1 - \Phi)^{R-1} - 1} \right). \quad (9.23)$$

Gleichung (9.23) und die Abb. 9.12 zeigen deutlich, dass die Konzentration an bevorzugt zurückgehaltenen Substanzen im System mit steigendem Membranrückhalt und steigender Ausbeute zunimmt. Für das in nahezu allen Abwässern enthaltene Chlorid beträgt das Verhältnis beim Einsatz von Umkehrosmosemembranen ($R_{Cl} = 99\%$) und einer Ausbeute $\phi = 80\%$ $w_R/w_{zu} = 247$. Für Nanofiltrationsmembranen ($R_{Cl} < 50\%$) beträgt dieses Verhältnis bei einer Ausbeute von $\phi = 80\%$ im schlechtesten Falle nur $w_R/w_{zu} = 3,2$.

Entsprechend diesem Verhältnis steigen

- osmotischer Druck und
- die Gefahr von Scaling infolge Überschreitens von Löslichkeitsgrenzen.

Für die Annahme, dass bei der Umkehrosmose die Nettotriebkraft noch $\Delta p - \Delta \pi = 10$ bar betragen soll, ergeben sich damit maximale NaCl-Konzentrationen (Tabelle 9.3) die im Zulauf nicht überschritten werden dürfen, wenn der osmotische Druck begrenzender Faktor ist.

Diese Grenze, berechnet über

$$\Delta p - \Delta \pi = \Delta p - b \cdot (w_R - w_{P\omega}) = \Delta p - b R w_R \quad (9.24)$$

mit $b = 8$ bar / Gew.-% NaCl ist für die Umkehrosmose so niedrig, dass sich die Kombination Bioreaktor - Umkehrosmose bei der Mehrzahl chloridhaltiger Abwässer verbietet während der osmotische Druck für die Nanofiltration selten zum begrenzenden Faktor wird.

Ähnlich verhält sich die Situation hinsichtlich des Härtebildners CaSO_4 . Die Löslichkeitsgrenze für diesen Härtebildner liegt im binären System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei 2 g/l ($T = 25^\circ\text{C}$). Durch Zugabe von Antiscalingsmitteln oder in Gegenwart von anderen Salzen wie NaCl kann diese Grenze angehoben werden. Dies kann aber bei der komplexen Zusammensetzung der meisten Abwässer jedoch nur durch Experimente quantifiziert werden und soll daher hier nicht berücksichtigt werden. Welche maximalen Konzentrationen im Zulauf zulässig sind, ist für Umkehrosmosemembranen ($R_{\text{CaSO}_4} > 99,8 \%$) und Nanofiltrationsmembranen ($R_{\text{CaSO}_4} > 96 - 98 \%$) aus Tabelle 9.4 zu entnehmen. Die extrem niedrige Calciumsulfatkonzentration von 1,6 mg/l bei der Umkehrosmose verbietet hier praktisch ihren Einsatz, im Gegensatz zur Kombination Bioreaktor - Nanofiltration, wo Zulaufkonzentrationen bis zu 30 mg/l CaSO_4 zulässig sind.

Tabelle 9.3. Begrenzung der Chloridzulaufkonzentration durch den osmotischen Druck

		Umkehrosmose	Nanofiltration
Arbeitsbereich Abwasser	[bar]	20-80	5-40
Max. zulässiger osmotischer Druck	[bar]	20-40	5-20
Rückhalt Chlorid	[%]	99	50
Max. zulässige Chloridkonz. Rücklauf	[g/l]	22-50	12-50
Konzentrationsüberhöhung w_R/w_{zu} ($\Phi = 0,8$)	[-]	247	3,2
Max. zulässige Chloridkonz. Zulauf Gesamtanlage	[g/l]	0,1-0,2	3,8-15

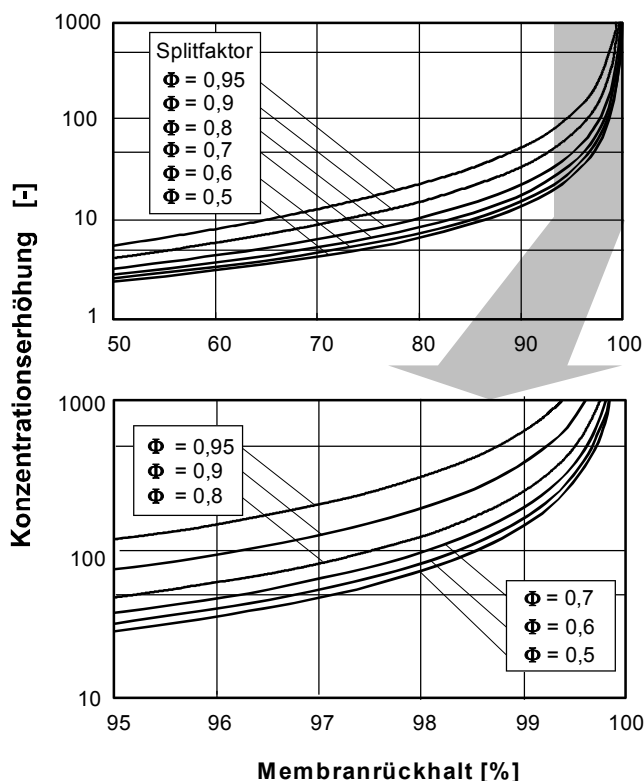


Abb. 9.12. Einfluss der Membranelektivität und der Ausbeute auf die Aufkonzentrierung bevorzugt zurückgehaltener Substanzen im Kreislauf Biologie - Nanofiltration

Das Beispiel verdeutlicht unter anderem den großen Unterschied zwischen $R = 96 - 98 \%$ und $R = 99,8 \%$. Ein Rückhaltevermögen der Nanofiltration von $R_{\text{CaSO}_4} = 96 \%$ ist zwar hoch im Verhältnis zum Rückhaltevermögen für NaCl, aber niedrig im Verhältnis zum Rückhaltevermögen der Umkehrosmose.

Tabelle 9.4. Begrenzung der CaSO_4 -Zulaufkonzentration durch die Löslichkeitsgrenzen

		Umkehrosmose	Nanofiltration
Löslichkeitsgrenze CaSO_4	[g/l]	2,0	2,0
Rückhalt Sulfat	[%]	>99,8	96-98
Konzentrationsüberhöhung w_R/w_{zu} ($\Phi = 0,8$)	[-]	>1240	60-120
Max. zulässige Konzentration CaSO_4 im Zulauf Gesamtanlage	[mg/l]	<1,6	16-33

9.7 Zusammenfassung

Das Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Für Anionen steigt der Rückhalt in der Reihenfolge NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} an.
- Bei den Kationen steigt der Rückhalt in der Reihenfolge H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} .
- Mehrwertige Anionen wie Sulfat und Carbonat werden wegen der negativen Ladung der Membran aus der Membran ausgeschlossen. Erst bei sehr hohen Konzentrationen wird die Membranladung soweit abgeschirmt, dass auch diese Ionen in die Membran eindringen und permeieren können.
- Mehrwertige Kationen werden in höherem Maße als einwertige zurückgehalten, da die zur Abschirmung der Festionen nötige Konzentration der Kationen in den Membranporen bei höherer Wertigkeit geringer ist.
- Bei ternären Systemen (ein Kation, zwei Anionen) "verdrängt" das weniger gut permeierende Anion das leichter permeierende in Richtung des Donnan-Gleichgewichtes. Insbesondere für Nitrat und Chlorid werden in Anwesenheit von Sulfat negative Rückhaltewerte ermittelt, d.h. aufgrund elektrischer Wechselwirkungen permeieren diese Ionen entgegen ihrem Konzentrationsgradienten.
- Mit zunehmender Konzentration nimmt der Rückhalt der Membranen im Allgemeinen ab. Dies lässt sich durch ein Donnan-Gleichgewicht zwischen Feed- und Membranflüssigkeit sowie durch eine verbesserte Abschirmung der Festionen erklären.
- Mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz nimmt der Rückhalt zu und strebt einem Grenzwert entgegen.

Die genannten Effekte lassen sich - unter geeigneten Annahmen - mit Hilfe der erweiterten Nernst-Planck-Gleichung (Modell der mikroporösen Membran) modellieren. Allerdings sind der Vorausberechnung von Salzflüssen mit Hilfe dieser Gleichung enge Grenzen gesetzt.

Der Wasserfluss ist bei der Nanofiltration wie bei der Umkehrosmose proportional zur Nettodruckdifferenz über der Membran und lässt sich somit bei bekanntem osmotischen Druck des Feeds leicht abschätzen.

Bei der Aufarbeitung organischer, neutraler Komponenten entfallen die elektrischen Wechselwirkungen. Solche Inhaltsstoffe werden entsprechend ihrer Größe oberhalb eines Molgewichtes von 200 g/mol vollständig zurückgehalten, während kleinere Moleküle entsprechend ihrer niedrigeren Molmasse permeieren können. Für organische Stoffe hat sich gezeigt, dass das erweiterte Lösungs-Diffusions-Modell auf Basis weniger Messwerte eine gute Berechnung des Trennverhaltens von NF Membranen erlaubt.

Für diese Systeme gilt:

- Der Rückhalt wächst mit zunehmender Molmasse,
- steigt bei gegebener Feedkonzentration mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz und
- sinkt bei gegebenem Druck mit steigender Konzentration.

Für die technische Auslegung einer NF-Anlage müssen - ähnlich wie bei Umkehrosmose und Ultrafiltration - Versuche mit der Realsubstanz im technischen Modul durchgeführt werden.

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

a	[-]	Aktivität
b	[bar/Gew.-% Salz]	Van't Hoff'sche Konstante
c	[kmol/m ³]	molare Konzentration
CF_v	[-]	Konzentrationsfaktor
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
F	[96500 C/mol]	Faradaykonstante
$\dot{m}$	[kg/h]	Massenstrom
M	[kg/kmol]	Molmasse
$\dot{n}''$	[kmol/(m ² s)]	flächenspezifischer Stoffmengenstrom
p	[bar]	Druck
$\mathfrak{R}$	[kJ/(kmol K)]	allgemeine Gaskonstante
R	[-]	Rückhaltevermögen
T	[K]	Temperatur
$\tilde{V}$	[m ³ /kmol]	partiell molares Volumen
$\dot{V}''$	[m/s]	spezifischer Volumenstrom
w	[-]	Massenanteil
x	[-]	Stoffmengenanteil
x	[m]	Laufkoordinate
z	[-]	Ladungszahl
γ	[-]	Aktivitätskoeffizient
ε	[-]	Porosität
η	[kJ/kmol]	elektrochemisches Potenzial
ϑ	[°C]	Temperatur
μ	[kJ/kmol]	chemisches Potenzial

π	[bar]	osmotischer Druck
φ	[V]	inneres Potenzial
Φ	[-]	Ausbeute
ω	[-]	Festionenanteil

Indizes

F	Feed
j	Komponente j
M	Membran
P	Permeat
R	Retentat
zu	Zulauf
ab	Ablauf
W	Wasser
α	Eingang Membranstufe
ω	Ausgang Membranstufe

Literatur

1. Bartels et al Treatment of Water. United States Patent No 4.872.991
2. Bowen WR, Mukhtar H (1996) Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes. J Mem Sci 122: 263-274
3. Braun G, Niefind H-J (1988) Nanofiltration - zukünftige Möglichkeit der Wasseraufbereitung. Brauindustrie 1/1988: 16-21
4. Cadotte J et al (1988) Nanofiltration Membranes Broaden the Use of Membrane Separation Technology. Desalination 70: 77-88
5. DESALINATION SYSTEMS INC. Removal of Salt from Salt Whey with the DESAL-5 Membrane. Desalination Technical Bulletin 108
6. Donnan FG (1925) The Theory of Membrane Equilibria. Chemical Reviews 1/1925
7. DOW Chemical Company Combined Membrane and Sorption Process for Selective Ion Removal. European Patent Application: EP 253287
8. Duranceau SJ, Taylor JS (1989) SOC Rejection by Nanofiltration. Proc Ann Conf, Am Water works Assoc: 1375
9. Fritsch J (1993) Untersuchungen der Aufbereitung von Abwässern aus Textilbleiche-reien mittels Nanofiltration. amk-preprints 1993: 53-64, GVC Düsseldorf
10. Haase R (1987) Transportvorgänge. Steinkopff Verlag, Darmstadt
11. Ikeda K et al (1988) New Composite Charged Reverse Osmosis Membrane. Desalination 68:109-119
12. IVT-Membranatlas IVT-Aachen
13. Jitsuhara I, Kimura S (1983) Structure and Properties of Charged Ultrafiltration Membranes of Sulfonated Polysulfone. J Chem Eng Japan 16, No 5
14. Klukas K (1993) Rückgewinnung von Tensiden aus salzhaltigen Industrieabwässern. amk-preprints 1993: 197-212, GVC Düsseldorf

15. Kortüm G (1972) Lehrbuch der Elektrochemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße
16. Lohscheidt M (1999) Neuronale Netze in einem Managementsystem der Membrantechnik. Dissertation IVT Aachen, Shaker Verlag, ISBN 3-8265-6188-0
17. Malisz J (1993) Reinigung von hochbelasteten Abwässern mit einer Nanofiltrationsanlage. amk-preprints 1993: 231-244, GVC Düsseldorf
18. Mickley MC (1985) A Charged Ultrafiltration Membrane Process for Water Softening. JDA-Journal 1,1
19. Mirza S (2003) The use of highly charged membranes for the nanofiltration of di-valent ions. amk-preprints 2003: OP21, GVC Düsseldorf
20. Pepper D (1988) RO-Fractionation Membranes. Desalination 70: 89-93
21. Probst RF et al (1973) Brackish Water Salt Rejection by Porous Hyperfiltration Membranes. Desalination 13: 303-316
22. Rautenbach R, Gröschl A (1990) Separation Potential of Nanofiltration Membranes. Desalination 77: 73-84
23. Rautenbach R, Schneider G Membranverfahren zur Weinentalcoholisierung. Studie, IVT Aachen
24. Samhaber WM et al (1993) Industrielle Nanofiltration zur Vorbehandlung von chemischen Abwässern. amk-preprints 1993: 65-82, GVC Düsseldorf
25. Schlögl R (1964) Stofftransport durch Membranen. Steinkopff Verlag, Darmstadt
26. Schneider G (1994) Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen. Dissertation IVT Aachen; Shaker Verlag, ISBN 3-86111-810-6 (dort findet sich zusätzliche, weiterführende Literatur)
27. Watson BM, Hornburg CD (1989) Low-Energy Membrane Nanofiltration for Removal of Color, Organics and Hardness from Drinking Water Supplies. Desalination 72:11-22

10 Ultrafiltration und Mikrofiltration

10.1 Verfahrensbeschreibung

Ultra- und Mikrofiltration sind druckgetriebene Membranverfahren. Bezüglich des Trennbereichs, d.h. der Größe der abzutrennenden Partikel bzw. Moleküle, schließen sie die Lücke zwischen Umkehrosmose und Nanofiltration einerseits und Filtration andererseits (Abb. 10.1).

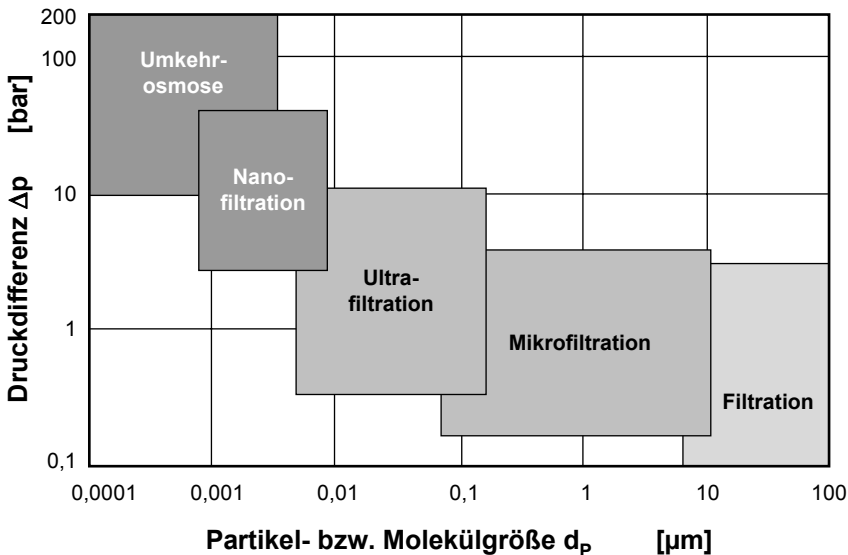


Abb. 10.1. Zuordnung der druckgetriebenen Membranverfahren

Der Arbeitsbereich der Ultrafiltration liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 10 bar transmembraner Druckdifferenz, bei der Mikrofiltration zwischen 0,3 und 3 bar. Nicht nur die Partikelabmessungen, sondern auch die Molekül- bzw. Kolloidge-stalt sowie Wechselwirkungen zwischen Membran und den zurückgehaltenen Komponenten sind für die in Abb. 10.1 dargestellte Einordnung von Bedeutung. Zudem können die Trennschnitte der Membranen mehr oder weniger scharf ausgebildet sein, so dass sich die Einsatzbereiche z. T. erheblich überschneiden und eine klare Trennung nur willkürlich erfolgen kann.

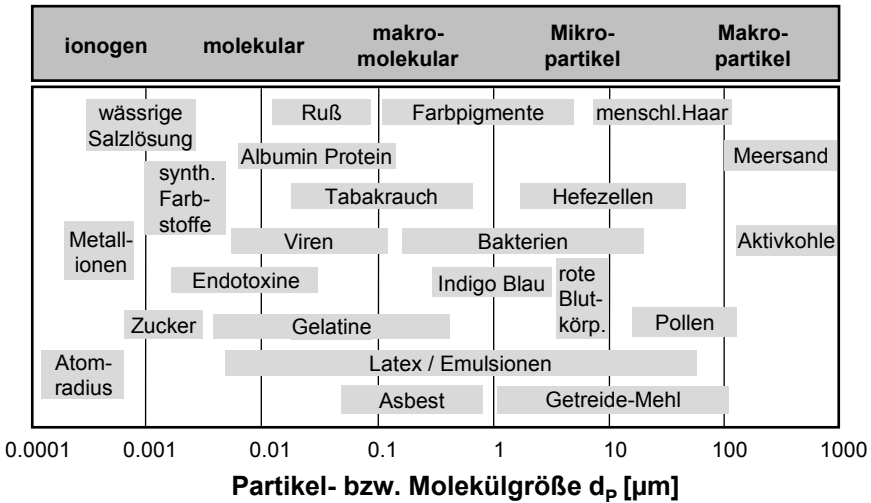


Abb. 10.2. Größenordnung unterschiedlicher Stoffe

In Abb. 10.2 ist der Versuch unternommen worden, die Einteilung der Membranfiltrationsverfahren anhand allgemein bekannter Stoffe zu veranschaulichen. Den Verfahren Ultra- und Mikrofiltration liegt das Prinzip eines einfachen porösen Filters zugrunde. Teilchen, wie beispielsweise Bakterien, die größer sind als die Porenweite der Membran, werden vollständig zurückgehalten.

Wie bei allen Filtrationsprozessen, so tritt auch bei der Ultra- und Mikrofiltration der Effekt auf, dass sich zurückgehaltene Stoffe ähnlich einem Filterkuchen auf der Membran ablagern. Die zusätzliche Filtrationswirkung der so entstehenden Deckschicht sowie die Adsorption kleinerer Substanzen an größeren Partikeln bewirkt einen Rückhalt auch für Teilchen, deren Durchmesser kleiner als der Porendurchmesser ist. So werden beispielsweise die im Vergleich zu Bakterien wesentlich kleineren Viren zu einem hohen Prozentsatz auch bei der Verwendung von Mikrofiltrationsmembranen zurückgehalten, obwohl die Größe der Membranporen keinen Rückhalt erwarten lässt. Ein vollständiger Rückhalt von Viren erfordert jedoch die Verwendung von Ultrafiltrationsmembranen, die aufgrund ihrer Porengröße eine unüberwindbare Barriere gegenüber Viren darstellen (s. Abb 10.1 und Abb. 10.2).

Anhand dieses Beispiels wird bereits deutlich, dass eine Deckschichtbildung stets die Verschiebung des effektiven Trennschnittes in Richtung kleinerer Partikeldurchmesser während des Anlagenbetriebs zur Folge hat. Häufig sind sogar Struktur und Dicke der sich auf der Membran bildenden Deckschicht für die Lage des effektiven Trennschnittes von größerer Bedeutung als die Membran selbst. In extremen Fällen kann aus einem Mikrofiltrationsprozess durch die Deckschichtbildung ein Ultrafiltrationsprozess werden.

In den meisten Anwendungsfällen der Ultrafiltration und praktisch allen Anwendungen der Mikrofiltration findet eine derartige Deckschichtbildung statt. Eine mäßige Deckschichtbildung ist bei der Mikrofiltration häufig sogar erwünscht,

da hierdurch die Gefahr einer inneren Membranverblockung durch sehr kleine Partikel verringert werden kann. In diesen Fällen besitzt die Membran selbst nur noch eine Trägerfunktion ähnlich dem porösen Stützgerüst einer Kompositmembran der Umkehrosmose (s. auch deckschichtkontrollierter Stofftransport).

Trotz der Vorbehalte bezüglich der Verfahrenseinordnung können für Ultra- und Mikrofiltration einige typische Einsatzbereiche unterschieden werden:

- Mikrofiltration: Konzentrierung von Suspensionen.
- Ultrafiltration: Fraktionierung von niedermolekularen gelösten Stoffen und Makromolekülen.

Ein klarer Trennschnitt bei der Ultrafiltration erfordert in diesem Zusammenhang, dass die Molekulargewichte der zu fraktionierenden Stoffe sich mindestens um eine Größenordnung unterscheiden, wie z.B. für die Trennung von Proteinen (Konzentrat) und Salz/Laktose (Permeat) aus Molke (Feed) [46]. In vielen Fällen wird auch die Ultrafiltration zum vollständigen Feststoffrückhalt und damit zur Konzentrierung von Suspensionen eingesetzt.

10.2 Membranen in der Ultra- und Mikrofiltration

In der Ultra- und Mikrofiltration eingesetzte Membranen sind ausschließlich Porenmembranen. Ob ein Partikel von der Membran zurückgehalten wird, hängt neben den Betriebsbedingungen vor allem von seiner Größe und Struktur relativ zur Größe und Struktur der Membranporen ab (vgl. Abb. 10.3). Im Gegensatz zu den dichten Lösungs-Diffusions-Membranen der Umkehrosmose, die nur den diffusiven Transport der übergehenden Komponenten zulassen, findet in Porenmembranen ein vorzugsweise konvektiver Stofftransport statt. Porengröße und Porengrößenverteilung bestimmen dabei die Lage des membrantypischen Trennschnitts.

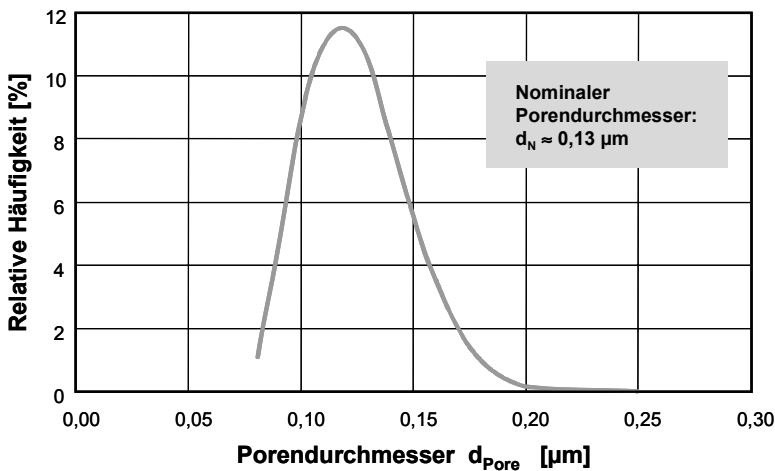


Abb. 10.3. Porengrößenverteilung einer Mikrofiltrationsmembran

10.2.1 Mikrofiltrationsmembranen

Die Porengröße von Mikrofiltrationsmembranen liegt im Mikrometerbereich ($\sim 0,08 \mu\text{m}$ bis $\sim 10 \mu\text{m}$). Die Porengrößenverteilung der Membranen weist dabei ein mehr oder weniger breites Spektrum auf. Charakterisiert werden Mikrofiltrationsmembranen durch Angabe des nominalen Porendurchmessers, welcher dem Durchmesser eines charakteristischen Partikels entspricht. Üblicherweise werden hierfür Partikel ausgewählt, welche durch die Membran zu 95 bzw. 98 % zurückgehalten werden [39]. Abbildung 10.3 zeigt die Porengrößenverteilung einer kommerziell erhältlichen Mikrofiltrationsmembran mit einem nominalen Porendurchmesser von etwa $0,13 \mu\text{m}$.

Der spezifische Strömungswiderstand von Mikrofiltrationsmembranen ist aufgrund der Porengröße relativ gering. In praktischen Anwendungsfällen ist er gegenüber dem Widerstand der sich ausbildenden Deckschicht zu vernachlässigen, was für Ultrafiltrationsmembranen nicht generell gilt. Aus diesem Grund sind für Mikrofiltrationsmembranen keine sehr dünnen Membrandicken und damit auch keine asymmetrischen Membranen erforderlich. Viele Mikrofiltrationsmembranen weisen daher eine symmetrische Struktur auf (Abb. 10.4).

Häufig verwendete Werkstoffe für Mikrofiltrationsmembranen sind Polypropylen und PTFE, aber auch Celluloseester, Polyamid, Polysulfon, PVDF und Polycarbonatverbindungen werden zur Membranherstellung verwendet. Sowohl für die Ultra- als auch für die Mikrofiltration stehen seit einigen Jahren neben den organischen Polymerwerkstoffen eine Reihe anorganischer Sinterwerkstoffe zur Verfügung. Neben keramischen Werkstoffen (Aluminium- und Zirkoniumoxid) werden Glas, Aluminium, Edelstähle und faserverstärkter Kohlenstoff verwendet. All diese Materialien zeichnen sich durch besonders gute mechanische Eigenschaften sowie hohe thermische und chemische Resistenz aus [25, 52].

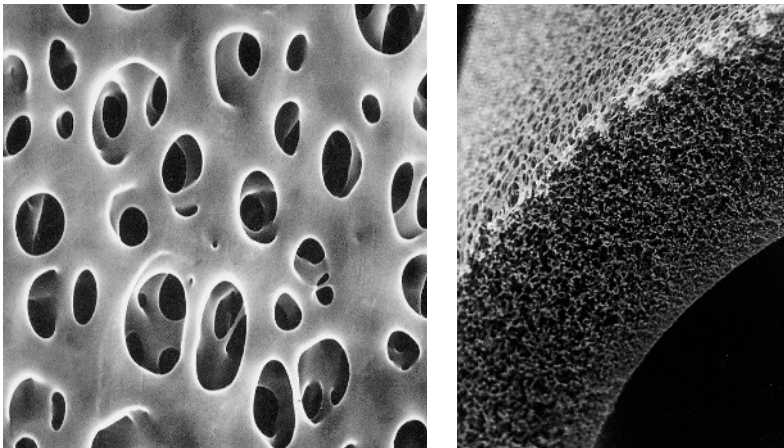


Abb. 10.4. Symmetrische Polysulfonmembran der Mikrofiltration

10.2.2 Ultrafiltrationsmembranen

Da die Porengrößenverteilungen von Ultrafiltrationsmembranen aufwendig zu bestimmen sind und zudem die Partikelabmessungen der von der Ultrafiltration separierten Stoffe meist unbekannt, in jedem Fall aber für den Anwender sehr unanschaulich sind, wählt man hier als charakteristische Größe das Molekulargewicht der zurückgehaltenen Komponenten.

Die Darstellung der membrantypischen Trenncharakteristik erfolgt in der Form des Rückhaltevermögens für unterschiedliche Molekulargewichte $R = f(M)$. Sie entspricht der Fraktionsabscheidekurve, wie sie zur Charakterisierung von Sieben und Sichern in der mechanischen Verfahrenstechnik gebräuchlich ist. Abbildung 10.5 stellt eine derartige Trennkurve für eine typische Ultrafiltrationsmembran dar.

Da die Bestimmung der Porengrößenverteilung sehr aufwendig ist, begnügt man sich zur Charakterisierung der Membranen meist mit der Angabe der Grenze, bei der 90 % (oder 95 %) der Moleküle einer bestimmten Molmasse zurückgehalten werden (molecular weight cut-off). Während der Bestimmung der molekularen Trenngrenze ist darauf zu achten, dass keine Deckschichtbildung auf der Membran stattfindet, da nicht die Trenncharakteristik der Deckschicht, sondern die der Membran bestimmt werden soll.

Wegen des Einflusses der Molekülstruktur und der stoffspezifischen Wechselwirkungen zwischen Membran und zurückgehaltener Komponente darf eine solche molekulare Trenngrenze nicht als absolutes Maß für die Trenneigenschaft der betrachteten Membran angesehen werden. Sie ist vielmehr als qualitative Hilfe bei der Auswahl der Membran für ein konkretes Trennproblem zu verstehen. Typische molekulare Trenngrenzen für Ultrafiltrationsmembranen liegen zwischen ca. 1000 und ca. 100.000 Da.

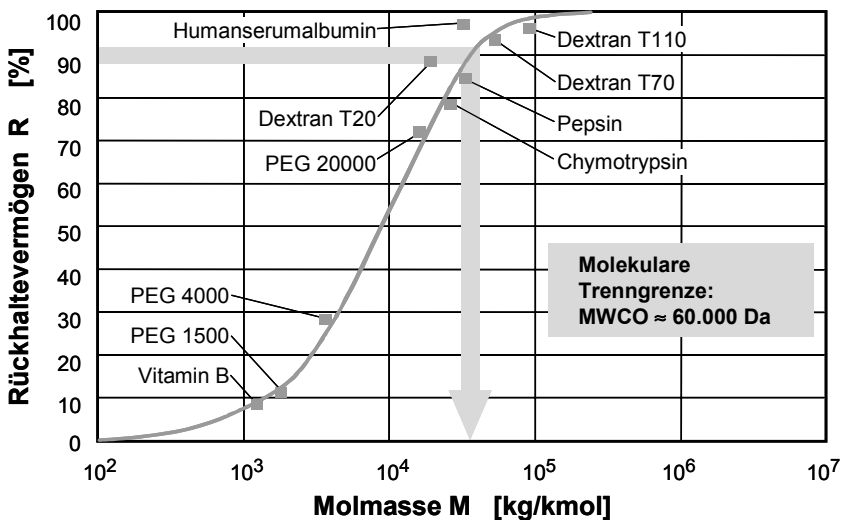


Abb. 10.5. Molekulare Trenngrenze einer Ultrafiltrationsmembran

Tabelle 10.1. Aufbau und Eigenschaften von Ultrafiltrationsmembranen

Struktur	Aktive Schicht	Stützschiicht	pH-Bereich	T_{max} [°C]	MWCO [kDa]	Chlor Beständig-keit
Organische Membranen						
asym./comp.	PS	PP / Polyester	1–13	90	1–500	mittel
asym./comp.	PES	PP / Polyester	1–14	95	1–300	mittel
composite	PAN	Polyester	2–10	45	10–400	hoch
asymmetrisch	PP	PP	4–10	60	1–500	gering
asym./comp.	CA	CA / PP	3–7	30	1–50	hoch
composite	PVDF	PP	2–11	70	50–200	hoch
Anorganische Membranen						
composite	Zirkoni-umoxid	Kohlenstoff	0–14	350	10–300	hoch
composite	Al ₂ O ₃ / TiO ₂	modifiziertes Al ₂ O ₃ / TiO ₂	0–14	400	10–300	hoch

Tabelle 10.1 fasst einige der häufig eingesetzten Werkstoffe für Ultrafiltrationsmembranen zusammen. Hervorzuheben sind Polyvinylidenfluorid (PVDF), welches sich insbesondere durch gute Lösungsmittelverträglichkeit auszeichnet, sowie Polyethersulfon (PES), welches wesentlich engere Porengrößenverteilungen zulässt als Polysulfon.

Im Bereich der Ultrafiltration werden die asymmetrischen Membranen nach dem Prinzip des Phaseninversionsprozesses mit einer grobporösen Stützschiicht und einer feinporösen trennaktiven Schicht hergestellt (Abb. 10.6). Die Oberflächenporosität der aktiven Schicht liegt hier deutlich unterhalb von zehn Prozent.

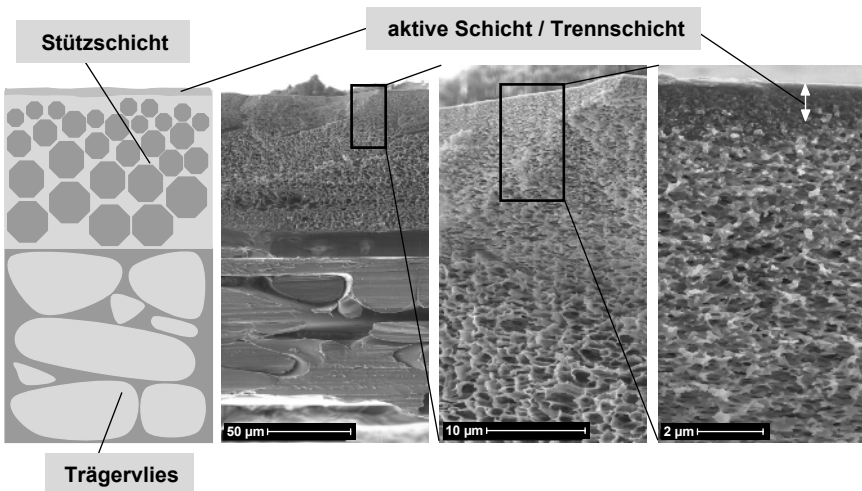


Abb. 10.6. Aufbau einer asymmetrischen Membran

Bei asymmetrischen anorganischen Membranen besteht ähnlich wie bei den Kompositmembranen der Umkehrosmose die "aktive Schicht" aus einem anderen Werkstoff als dem Trägerwerkstoff.

Tabelle 10.1 zeigt die Vorteile von anorganischen Membranen, die im Wesentlichen in der hohen Temperaturbeständigkeit liegen. Damit werden diese Membranen besonders interessant für die Pharma- und Lebensmittelindustrie. Darüber hinaus haben anorganische Membranen im Gegensatz zu organischen Membranen meist eine hohe Lösungsmittelbeständigkeit. Zu beachten ist jedoch, dass meist nicht die anorganische Membran selbst, sondern die bei der Modulkonstruktion erforderlichen Dichtungen aus organischem Material die Grenze der thermischen und chemischen Beständigkeit diktiert.

10.3 Prozessführung und Modulsysteme

Zentrales Problem bei der Ultra- und Mikrofiltration ist die Gewährleistung eines hohen Permeatflusses. Dem entgegen steht der Effekt, dass sich die von der Membran zurückgehaltenen Stoffe ähnlich einem Filterkuchen auf der Membran ablageren. Die so entstehende Deckschicht auf der Membran bildet einen zusätzlichen Strömungswiderstand und es kommt zum Absinken des Permeatflusses durch die Membran, sofern die transmembrane Druckdifferenz konstant gehalten wird. Aufgabe der Verfahrenstechnik und Prozessführung ist es, den negativen Effekt der Permeatflussabnahme mit möglichst geringem Energieaufwand und gleichzeitig hoher Betriebssicherheit zu reduzieren.

Bei der Ultra- und Mikrofiltration wird grundsätzlich zwischen statischem Betrieb (Dead-End-Filtration), dynamischem Betrieb (Cross-Flow-Filtration) und dem Betrieb von getauchten Membranen unterschieden. Die Art der Prozessführung ist dabei unter anderem abhängig von dem Gehalt an Feststoffen in der zu filtrierenden Suspension, von der Trennaufgabe sowie von dem zu verarbeitenden Stoffsystem. So lässt sich die Dead-End-Filtration lediglich bei niedrigen Feststoffgehalten einsetzen. Eine Trennaufgabe wie die Fraktionierung kann z.B. nur mit Hilfe der Cross-Flow-Filtration geleistet werden.

10.3.1 Dead-End-Betrieb

Im Dead-End-Betrieb wird die Membran von dem zu filtrierenden Medium - ähnlich einem Kaffeefilter - orthogonal durchströmt, d.h. das Modul wird während der Filtration als Zwei-End-Modul betrieben. Alle zurückgehaltenen Teilchen lagern sich auf der Membran ab. Die so entstehende Deckschicht bildet einen zeitlich anwachsenden Strömungswiderstand, und es kommt zur Abnahme des Permeatflusses durch die Membran (Abb. 10.7). Damit der Permeatfluss nicht völlig zum Erliegen kommt, muss das Modul nach einem Filtrationsintervall gespült, d.h. die auf der Membran abgelagerte Deckschicht entfernt werden. Der Dead-End-Betrieb ist demnach typischerweise ein diskontinuierlicher Prozess.

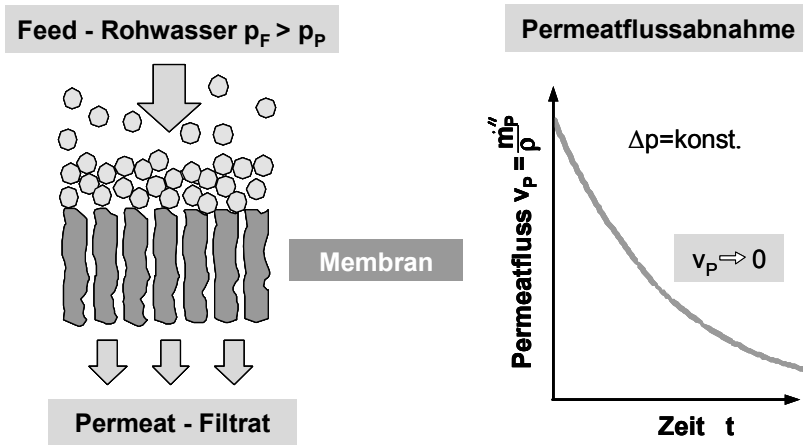


Abb. 10.7. Schematische Darstellung des Dead-End-Betriebs

Der Effekt der Permeatflussabnahme aufgrund der Deckschichtbildung während des Filtrationsintervalls ist in vielen Fällen unerwünscht. Daher wird die Permeatflussabnahme häufig durch eine Regelung des Feeddruckes kompensiert. Der Bereich der Feeddruckvariation liegt dabei etwa zwischen 0,5 und 2,5 bar. Erreicht der Feeddruck einen Maximalwert, so setzt die Modulspülung ein (Abb. 10.8).

Vorteil des Dead-End-Betriebes ist dessen geringer spezifischer Energiebedarf. Abgesehen von der Energie für Modulspülungen wird die Energie lediglich zur Druckerhöhung im Feed benötigt. Sie berechnet sich nach Gl. (10.1), durch welche der Pumpenwirkungsgrad η_P sowie die Ausbeute ϕ des Prozesses in die Berechnung eingehen

$$P'' = \frac{1}{\eta_P} \cdot \frac{1}{\phi} p_F + P''_{(\text{Modulspülungen})} \quad (10.1)$$

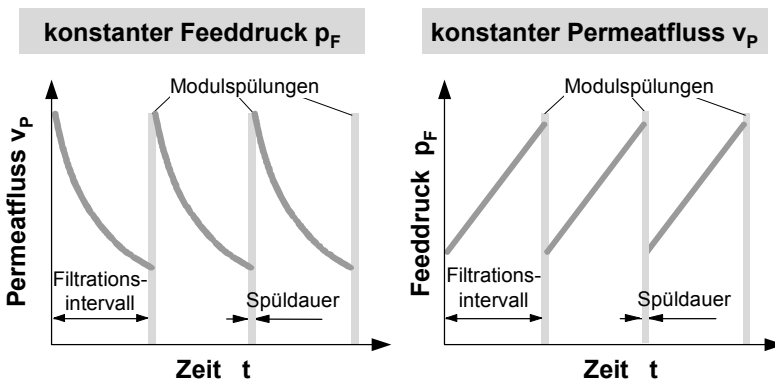


Abb. 10.8. Filtrationsintervalle beim Dead-End-Betrieb

Der Energiebedarf im Dead-End-Betrieb liegt in der Größenordnung von 0,1 bis 0,5 kWh/m³ Permeat. Damit ist der Energiekostenanteil an den Betriebskosten gering. Der geringe Energiebedarf sowie die Entwicklung preisgünstiger Module eröffnen der Dead-End-Filtration Anwendungsfelder wie bspw. die Entkeimung von Trinkwasser. Voraussetzung für das Funktionieren eines Dead-End-Betriebs ist jedoch ein sehr geringer Feststoffgehalt der zu filtrierenden Suspension.

Modulspülungen - Feststoffaustrag

Eine oft angewandte Methode zum intervallmäßigen Deckschichtabtrag ist die Permeatrückspülung (Abb. 10.9). Für ein kurzes Zeitintervall wird durch eine permeatseitige Druckerhöhung eine Flussumkehr durch die Membran erzwungen, welche ein Abplatzen der Deckschicht bewirkt. Im Anschluss werden in einigen Systemen durch eine zweiphasige Überströmung mit Luft und Wasser (Luft-Wasser-Spülung, auch Airpulsing¹ oder Airflush¹) hohe Wandschubspannungen auf die Membran gebracht, um den Deckschichtabtrag zu unterstützen. Durch eine kurze Cross-Flow-Spülung am Ende der Spülung werden die abgelösten Stoffe aus dem Modul ausgetragen. Die Membran ist nun wieder deckschichtfrei und ein erneutes Filtrationsintervall kann beginnen. Da die Membranen in der Regel nicht über lange Zeit vollständig freigespült werden können, ist neben der Permeatrückspülung von Zeit zu Zeit eine chemische Reinigung der Membran erforderlich.

Nachteil der Permeatrückspülungen ist der Verlust von Filtrat während jeder Spülung und damit verbunden ein Absinken der Ausbeute des Gesamtprozesses.

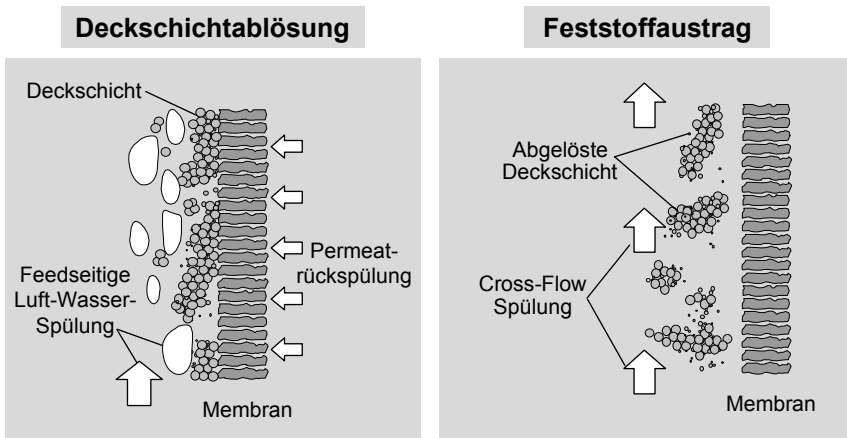


Abb. 10.9. Möglichkeiten zur Modulspülung

¹ Airpulsing bzw. Airflush sind Bezeichnungen der Firmen Rochem UF-Systeme GmbH, Hamburg (D), respektive Norit/X-Flow, Enschede (NL), für die von ihnen entwickelten Luft-Wasser-Spülungen.

Voraussetzung für die Anwendung einer Permeatrückspülung ist die Verwendung von permeatseitig druckstabilen Modulen. Typische Module für den Dead-End-Betrieb mit permeatseitiger Rückspülung sind Kapillarmodule mit Faserdurchmessern um 1 mm (s. Abb. 5.13).

Die Grenzen für die Erhöhung der Packungsdichte liegen in der Aufnahmekapazität der Module gegenüber Feststoffen. Hohe Packungsdichten werden durch eine Vielzahl dicht nebeneinander angeordneter Membranen geringer Abmessung realisiert, so dass für die Deckschichtbildung weniger Raum zur Verfügung steht. Dementsprechend steigt die Gefahr einer Modulverblockung mit zunehmender Packungsdichte. Zudem wird der sichere Austrag der Feststoffe aus dem Modul mit zunehmender Packungsdichte schwieriger. Für jeden Anwendungsfall muss daher ein Kompromiss zwischen der Packungsdichte des Moduls einerseits und der Feststoffbeladbarkeit bzw. dem sicheren Feststoffaustrag andererseits gefunden werden.

An dieser Stelle werden auch die Grenzen der Dead-End-Technik deutlich. Steigt der Feststoffgehalt im zu filtrierenden Gemisch, so werden die Filtrationsintervalle kleiner und es steigt die Gefahr der Modulverblockung. Dadurch werden häufigere Rückspülungen erforderlich. Da jede Rückspülung Energie kostet und gleichzeitig einen Permeatverlust darstellt, sinkt die Ausbeute und steigt der Energieverbrauch des Prozesses mit steigendem Feststoffgehalt. Bei höheren Feststoffgehalten wird die Dead-End-Technik daher ineffektiv und der Cross-Flow-Betrieb zunehmend attraktiver. Der Zusammenhang zwischen den Filtrationseigenschaften und dem Feststoffgehalt ist qualitativ in Abb. 10.10 dargestellt.

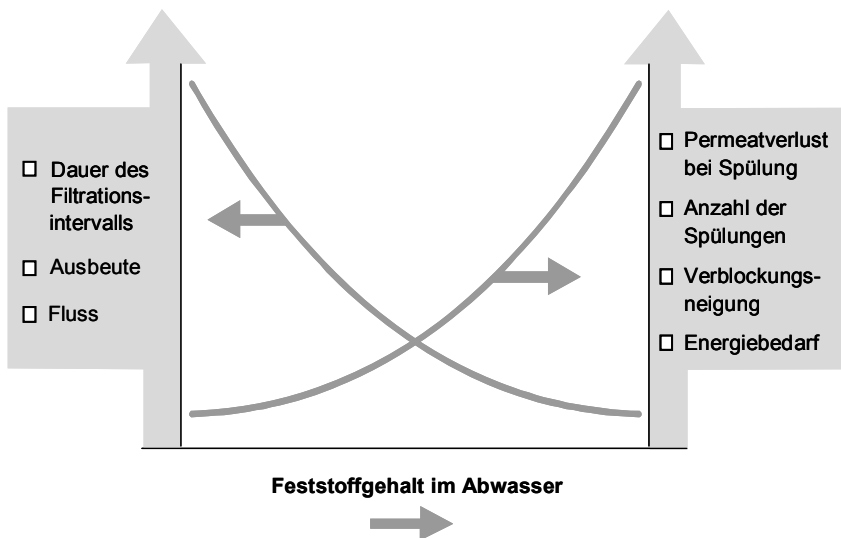


Abb. 10.10. Filtrationseigenschaften in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes im Abwasser

10.3.2 Cross-Flow-Betrieb

Im Gegensatz zum Dead-End-Betrieb realisiert die dynamische Filtration oder auch Cross-Flow-Filtration (Querstromfiltration) eine membranparallele Überströmung der Membran auf der Feedseite. Auch bei der Querstromfiltration lagern sich in der Regel Partikel als Deckschicht auf der Membran ab. Aufgabe der Membranüberströmung ist daher die Kontrolle der Deckschichtbildung auf der Membran (Abb. 10.11). Mit der Überströmung werden Scherkräfte an der Oberfläche der Membran erzeugt und abgelagerte Partikel können aus der Deckschicht in die Kernströmung zurückgeführt werden.

Ist bei einem Stoffsystem ein solcher teilweiser Abtrag der Deckschicht durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten möglich, so spricht man von einer reversiblen Deckschichtbildung. Solche Systeme verhalten sich nach einer Einlaufphase stationär, d.h. Ablagerung und Mitreißen der Partikel stehen im Gleichgewicht, so dass sich eine konstante Deckschichtdicke und damit ein stationärer Permeatfluss einstellen.

Es gibt ebenso Fälle, in denen der Permeatfluss stetig absinkt. Dies kann z.B. mit Strukturänderungen der Deckschicht durch Einlagerung von feinen Partikeln in den zwischen größeren Partikeln gebildeten Hohlräumen erklärt werden. Solche Systeme erfordern - wie auch der Dead-End-Betrieb - eine periodische Abtragung der Deckschicht, z.B. durch Permeatrückspülung. In diesen Fällen spricht man von einer irreversiblen Deckschichtbildung.

Nachteil der Fahrweise im Cross-Flow-Betrieb ist der hohe Energiebedarf, der für die Membranüberströmung erforderlich ist. Abbildung 10.12 zeigt einen Vergleich des Energieverbrauchs zwischen Cross-Flow- und Dead-End-Betrieb. Der hohe Energieaufwand bei der Cross-Flow-Technik resultiert aus dem feedseitigen Druckverlust Δp_{CF} über der Membran, hervorgerufen durch die hohe Überströmungsgeschwindigkeit v_{CF} .

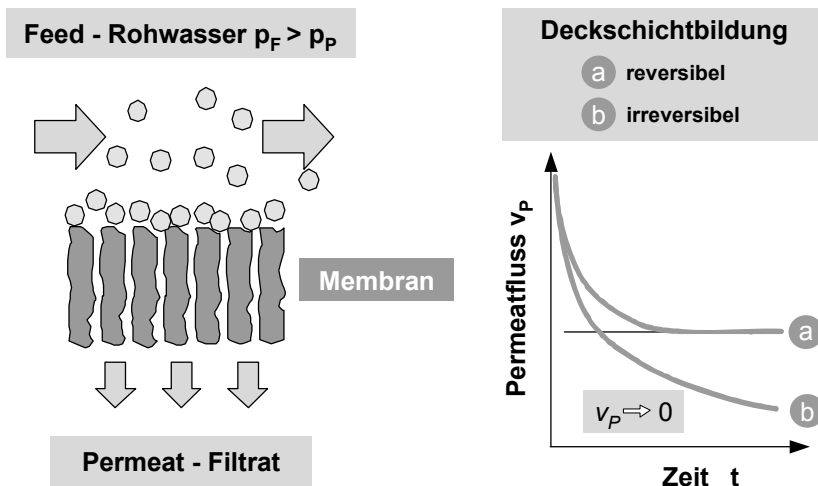


Abb. 10.11. Schematische Darstellung des Cross-Flow-Betriebs

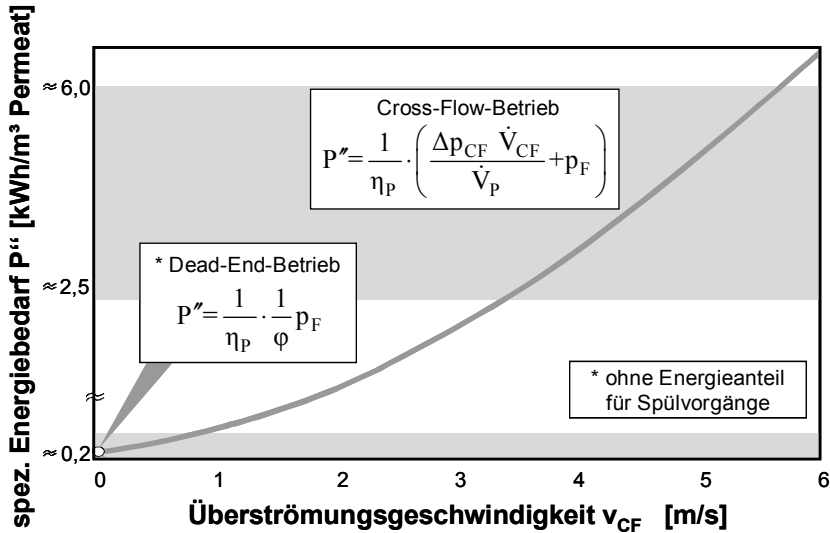


Abb. 10.12. Energiebedarf beim Cross-Flow- und Dead-End-Betrieb

Der gesamte Energiebedarf für den Cross-Flow-Betrieb berechnet sich nach Gl. (10.2). Zum Anteil für den feedseitigen Druckverlust muss der Anteil für die filtrationsbedingte Feeddruckerhöhung hinzugerechnet werden. Dieser ist jedoch in der Regel im Vergleich zum Anteil für die Cross-Flow-Strömung in erster Näherung zu vernachlässigen.

$$P'' = \frac{1}{\eta_P} \cdot \left(\frac{\dot{V}_{CF} \Delta p_{CF}}{\dot{V}_P} + p_F \right) \quad (10.2)$$

Die entscheidende Kraft für das Herauslösen der Partikel aus der Deckschicht ist die Kraft der Strömung unmittelbar an der Deckschicht in Form der dort herrschenden Wandschubspannung. Bei Systemen mit reversibler Deckschichtbildung bewirkt eine Erhöhung der Scherkräfte an der Membranoberfläche - beispielsweise durch eine Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit - eine dauerhafte Permeatflusssteigerung (Abb. 10.13).

Interessant ist, dass viele Stoffsysteme erst ab einer bestimmten Mindestwandschubspannung das Verhalten einer reversiblen Deckschichtbildung zeigen. Ist die Wandschubspannung zu gering, so findet bei diesen Systemen eine irreversible Verblockung der Membran statt. Ein typisches Beispiel für ein Stoffsystem mit diesen Eigenschaften ist die Ultra- oder Mikrofiltration zur Abtrennung der Biomasse in Membranbelebungsanlagen.

Höhere Wandschubspannungen können grundsätzlich über zwei verschiedene Effekte erzielt werden:

- Steigerung der feedseitigen Überströmungsgeschwindigkeit;
- Reduzierung des feedseitigen hydraulischen Durchmessers.

Ausgangszustand**Steigerung der Wandschubspannung**

$$\text{Wandschubspannung} \quad \tau \sim \frac{d v_F}{d y} \bigg|_{y=\frac{d_h}{2}} \sim \frac{1}{\tan \alpha}$$

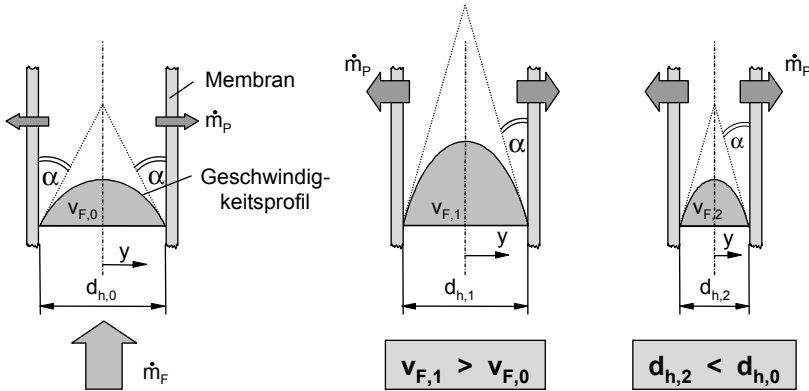


Abb. 10.13. Erhöhung der Scherkräfte an der Membranoberfläche

Bei der Festlegung der feedseitigen Einstömgeschwindigkeit für einen speziellen Anwendungsfall der deckschichtbildenden Querstromfiltration muss stets ein Kompromiss gefunden werden zwischen der Permeatflusssteigerung durch die Geschwindigkeitserhöhung einerseits und dem dazu erforderlichem Energieaufwand andererseits.

Auch die Steigerung der Wandschubspannung und damit des Permeatflusses durch die Wahl kleinerer hydraulischer Durchmesser des Feedkanals ist begrenzt. Zwar erhöht sich mit geringeren Feedkanalabmessungen die Packungsdichte im Modul, gleichzeitig steigt jedoch in starkem Maße die Verblockungsneigung. Es besteht demnach stets ein Optimierungsbedarf hinsichtlich der Modulgeometrie.

Systeme mit rotierenden Einbauten

Ein weiteres Verfahren, um hohe Scherkräfte zu erzielen, stellen Module mit rotierenden Einbauten dar. Diese Module besitzen einen zusätzlichen Freiheitsgrad, da die Wandschubspannung über die Rotordrehzahl gesteuert wird und nicht an die Strömungsgeschwindigkeit der Feedsuspension gekoppelt ist. Auf diese Weise lassen sich Überströmungsgeschwindigkeiten von mehr als 12 m/s und damit hohe Wandschubspannungen erreichen, so dass unter vergleichbaren Filtrationsbedingungen die zu erwartenden Permeatflüsse deutlich höher liegen [22, 42].

Am Markt sind drei unterschiedliche Konstruktionsweisen erhältlich. Im ersten Fall sind die Membranen fest installiert und werden von Rotoren überstrichen. Rotieren hingegen die Membranen in der Suspension, so kommen entweder Strömungsbrecher zum Einsatz oder zwei Membranscheiben rotieren gegenläufig in kurzer Distanz zueinander. Im Fall der rotierenden Einbauten und bei langsam ro-

tierenden Membranen auf Trägerscheiben können Polymermembranen verwendet werden, andernfalls kommen Keramikmembranen zum Einsatz.

10.3.3 Getauchte Membranen

Bei getauchten Systemen werden die Membranen direkt in die Becken mit dem zu filtrierenden Medium eingetaucht. Modulgehäuse wie beispielsweise Druckrohre sind daher nicht erforderlich. Die Realisierung der Triebkraft des Prozesses erfolgt in diesem Betriebskonzept durch das Anlegen eines permeatseitigen Unterdrucks (Abb. 10.14). Prinzipiell können die meisten Modulsysteme im getauchten Betrieb eingesetzt werden. Neben weiteren Systemen kommen vor allem getauchte Platten- und Kapillarmodule zum Einsatz.

Die Deckschichtkontrolle wird bei getauchten Membransystemen durch den Eintrag von Luft in die Becken direkt unterhalb bzw. innerhalb der Module gewährleistet. Die aufsteigenden Luftblasen bewirken neben der Scherkraftwirkung auf der Membran bei den Kapillarsystemen eine leichte Bewegung der Kapillaren, welche die Verblockungsneigung der Systeme zusätzlich reduziert. Diese Maßnahme allein reicht jedoch nicht, um die Deckschicht dauerhaft zu kontrollieren. Daher werden die Membranen in kurzen Intervallen zurückgespült bzw. wird, wie beispielsweise bei Plattenmodulen, lediglich der permeatseitige Unterdruck abgestellt (Relaxation).

Das Betriebsverhalten der getauchten Systeme gleicht daher dem Dead-End-Betrieb. Wird die Triebkraft konstant gehalten, lässt sich der Permeatfluss in Form des in der linken Bildhälfte der Abb. 10.8 dargestellten Kurvenverlaufes beschreiben. In der Regel wird jedoch die Triebkraft des Prozesses entsprechend angepasst, d.h. der Druckverlauf folgt einer Sägezahnkurve gemäß der Darstellung in der rechten Bildhälfte. Im Gegensatz zum Dead-End-Betrieb können mit getauchten Membranen auch Wässer mit hohen Feststoffgehalten aufbereitet werden. Ein

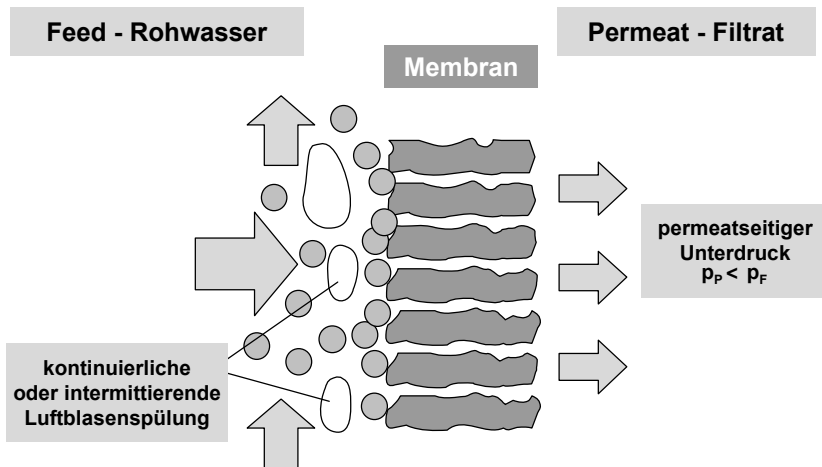


Abb. 10.14. Betriebsweise der getauchten Membransysteme

Beispiel dafür ist der Einsatz von getauchten Systemen zur Feststoffabtrennung in Membranbelebungsanlagen.

Bei hohen Feststoffgehalten sind die Filtrationsintervalle jedoch relativ kurz und liegen im Bereich von ca. 5 bis 10 Minuten. Der Anteil der Modulspülungen am Gesamtbetrieb ist damit höher als bei klassischen Dead-End-Anwendungen. Dementsprechend liegt der Energiebedarf der getauchten Membransysteme mit ca. 0,3 - 0,7 kWh/m³ Permeat etwas über dem der Dead-End-Systeme. Im Vergleich zu den Cross-Flow-Systemen ist der Energiebedarf jedoch deutlich geringer.

Nachteil der getauchten Systeme ist das geringe Permeatflussniveau, welches im Bereich von 10 - 30 l/(m² h) liegt, woraus ein hoher Membranflächenbedarf resultiert. Für den niedrigen Permeatfluss gibt es zwei physikalische Gründe. Zum einen ist die transmembrane Triebkraft aufgrund des einschränkenden permeatseitigen Unterdrucks gering, zum anderen - und das ist der entscheidende Grund - reicht die Scherkraftwirkung aufgrund der aufsteigenden Luftblasen bei höheren Permeatflüssen nicht aus, um die Deckschichtbildung auf der Membranoberfläche zu kontrollieren. Zum Vergleich sei an dieser Stelle angemerkt, dass die wesentlich höheren Permeatflüsse beim Cross-Flow-Betrieb aus einer Membranüberströmung von ca. 3 - 6 m/s resultieren.

10.4 Modellierung des Stofftransportes bei der Ultra- und Mikrofiltration

Für die Auslegung und den Betrieb von Membranprozessen sind Methoden zur Vorhersage von Trenn- und Flussleistung von grundlegender Bedeutung. Um das Ziel einer quantitativen Prädiktionsmethode zu erreichen, werden empirische und theoretische Ansätze verfolgt. Den theoretischen Ansätzen liegen Modelle zum Stofftransport zu Grunde, die neben der Leistungsvorhersage auch dem Verständnis der ausschlaggebenden Vorgänge dienen.

Modellierungsansätze zum Stofftransport bei der Ultra- und Mikrofiltration liegen mittlerweile für unterschiedlichste Randbedingungen vor [4]. Beispielsweise finden stationäre Bedingungen wie die Dead-End-Filtration mit Rückspülung ebenso Berücksichtigung wie überlagerte elektrische Felder [2, 43]. Diese Modelle berücksichtigen in Teilen neben den hydrodynamischen und thermodynamischen Randbedingungen auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Partikel und Membranen und damit die jeweils auftretenden Wechselwirkungen. Trotz der Beschränkung auf einfache Partikelsysteme ergibt sich aufgrund der Vielzahl der zu berücksichtigenden Parameter rasch ein hohes Maß an Komplexität. Beim Übergang auf reale Stoffsysteme erweisen sich die Modelle oftmals als nicht allgemeingültig und wenig praktikabel [2], für die Voraussagbarkeit von Permeatflüssen ergeben sich deutliche Grenzen. Auch bei der irreversiblen Deckschichtbildung erfordert die Beschreibung des Stofftransportes die Berücksichtigung einer großen Anzahl individueller Betriebs- und Stoffparameter. Eine Modellierung ist in diesem Fall aufgrund der großen Zahl an experimentell anzupassenden Parametern nicht sehr sinnvoll [47, 54].

An dieser Stelle sollen daher lediglich die für das Verständnis der Stofftransportvorgänge grundlegenden Gleichgewichtsmodelle für die Cross-Flow-Filtration vorgestellt werden. In den folgenden Ausführungen bezieht sich der Begriff „Deckschichtbildung“ daher stets auf die reversible Deckschichtbildung der Cross-Flow-Filtration.

Nach einer Einlaufphase, in welcher der Permeatfluss infolge des Deckschichtaufbaus zunächst abnimmt, stellt sich ein stationärer Zustand ein (Abb. 10.15). Die Größe des stationären Permeatflusses steigt i.A. mit steigender Temperatur, mit steigender Feedüberströmung und mit abnehmender Feedkonzentration.

Im Gleichgewichtsfall müssen die mit dem Permeat zur Membran transportierten, aber zurückgehaltenen Komponenten wieder in den Strömungskern zurücktransportiert werden. Für den Fall eines 100%-igen Rückhaltes der Membran bezüglich der Komponente S bedeutet dies:

$$\dot{m}_{S_{zu}}'' = \dot{m}_{S_{ab}}'' \quad (10.3)$$

Dieser Rücktransport kann auf diffusiven oder auf hydrodynamischen Effekten beruhen (Abb. 10.16). Diffusive Effekte entstehen durch die Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Komponenten an der Membran. Hydrodynamische Effekte resultieren aus einer Scherkraft aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten an der Deckschicht.

Grundsätzlich sind für den Rücktransport abgelagerter Partikel beide Effekte von Bedeutung. Der Einfluss der Diffusion bzw. Hydrodynamik auf den Permeatfluss ist allerdings in Abhängigkeit von der Partikel- bzw. Molekülgröße unterschiedlich groß.

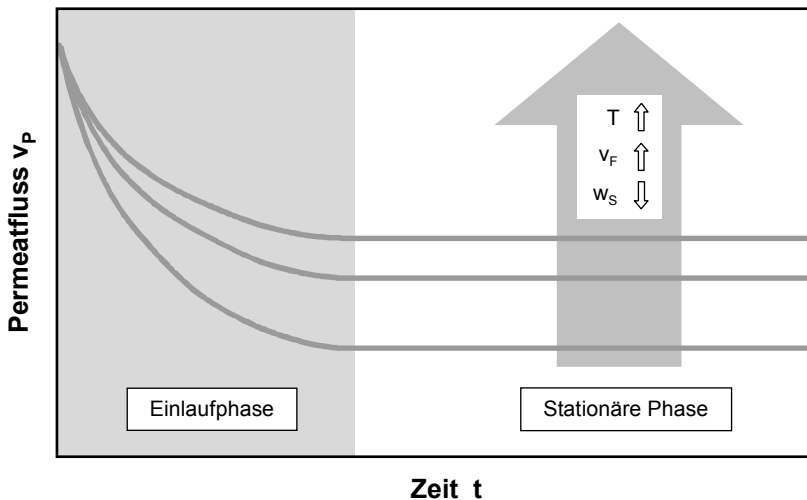


Abb. 10.15. Zeitlicher Verlauf des Permeatflusses bei reversibler Deckschichtbildung

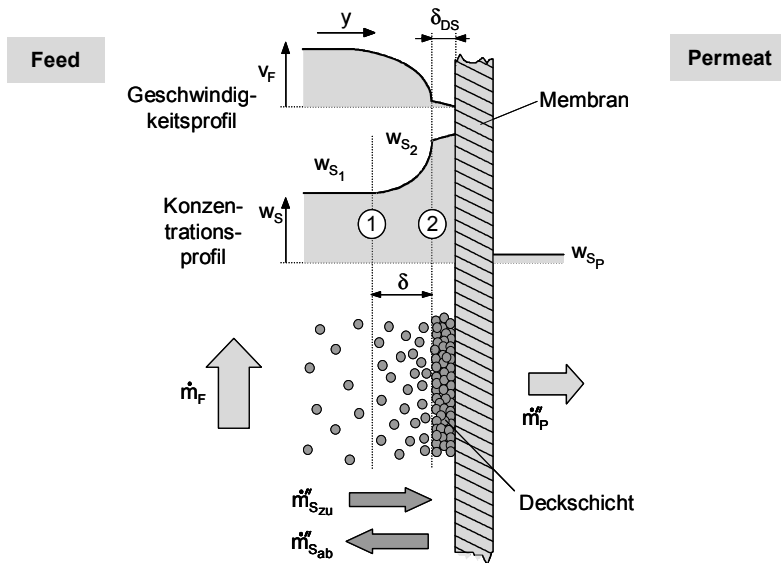


Abb. 10.16. Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofil vor der Membran

Im Bereich der Ultrafiltration dominieren diffusive Effekte den Stofftransport. Hier nimmt der Permeatfluss mit steigender Molekülgröße ab. Bei Partikelgrößen $> 0,1 \mu\text{m}$ überwiegen hydrodynamische Effekte und es kommt zu einem Anstieg des Permeatflusses mit der Partikelgröße.

Die unterschiedlichen Einflüsse hydrodynamischer und diffusiver Effekte führen zu dem allgemein beobachteten Minimum des Permeatflusses im Überschneidungsbereich von Ultra- und Mikrofiltration bei einer Partikelgröße von etwa $0,1 \mu\text{m}$ (Abb. 10.17) [17, 51]. Zur Beschreibung der physikalischen Vorgänge bei der deckschichtbildenden Quersstromfiltration wurden unterschiedliche Modelle entwickelt, von denen jedes einen eingeschränkten Gültigkeitsbereich besitzt.

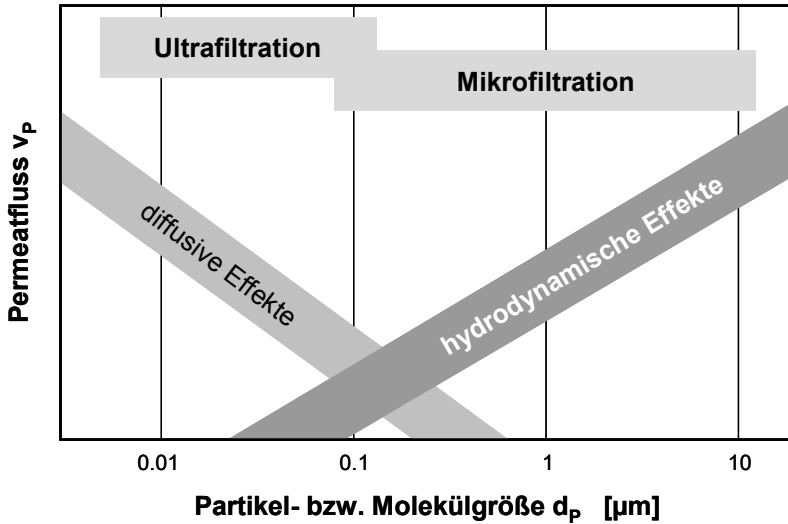


Abb. 10.17. Einfluss diffusiver und hydrodynamischer Effekte auf den Permeatfluss

Der überwiegende Teil der bekannten Modelle lässt sich je nach zugrunde liegendem physikalischen Effekt den Diffusionsmodellen oder hydrodynamischen Modellen zuordnen. Viele der in Abb. 10.18 aufgeführten Modelle wurden mehrfach erweitert oder ergänzt.

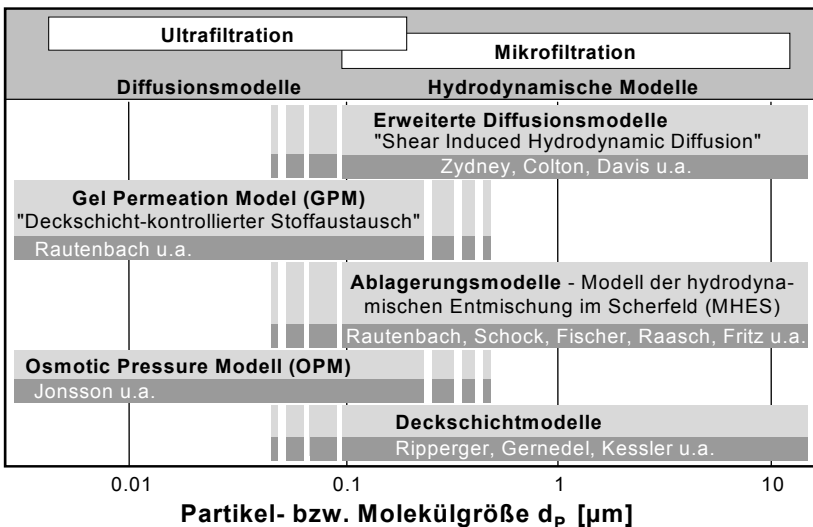


Abb. 10.18. Stofftransport-Modelle in der Ultra- und Mikrofiltration

10.4.1 Diffusionsmodelle

Diffusionsmodelle basieren auf den Beziehungen zur Konzentrationspolarisation bei Membranverfahren. Aufgrund des Rückhaltevermögens der Membran entsteht eine Konzentrationsüberhöhung der abgetrennten Komponenten zur Membran hin. Dieser Konzentrationsgradient entspricht bei den Diffusionsmodellen der Triebkraft für den diffusiven Rücktransport der Stoffe in die Kernströmung [5, 45, 46].

Im Kapitel 4 wurde die Filmtheorie bereits vorgestellt. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse noch einmal zusammengefasst. Aus der Integration der Stoffbilanz über die feedseitige Konzentrationsgrenzschicht folgt mit den Annahmen

- stationäre Verhältnisse,
- Vernachlässigung membranparalleler Konzentrationsgradienten,
- keine Quellen und Senken, d.h. keine chemischen Reaktionen,
- konstante Stoffwerte in der Grenzschicht
- sowie vollständiger Rückhalt (kann bei der Ultrafiltration oft vorausgesetzt werden)

für den Permeatfluss nach Abb. 10.16:

$$v_P = \frac{\dot{m}_P''}{\rho_F} = k \ln \left(\frac{w_{S2}}{w_{S1}} \right). \quad (10.4)$$

In dieser Beziehung sind die Konzentrationsgrenzschichtdicke δ und der Diffusionskoeffizient D_{SW} zu einem Stoffübergangskoeffizienten k zusammengefasst:

$$k = \frac{D_{SW}}{\delta}. \quad (10.5)$$

Dieser kann mit hinreichender Genauigkeit mit Hilfe der bekannten Stoffübergangsgesetze berechnet werden:

$$\text{Sh} = \frac{k d_{hyd}}{D_{SW}} = C \text{Re}^i \text{Sc}^j. \quad (10.6)$$

Diese Überlegungen haben gezeigt, dass auch bei den Diffusionsmodellen eine bessere Hydrodynamik in Form einer größeren Re-Zahl eine Permeatflusssteigerung zur Folge hat. Diffusionskoeffizienten für Partikel und Kolloide werden mit der Stokes-Einstein-Beziehung abgeschätzt. Für kugelförmige Partikeln mit einem Durchmesser d_p gilt:

$$D = \frac{C_{SE} T}{3 \pi \eta d_p}. \quad (10.7)$$

Die damit berücksichtigte Diffusion hat ihren Ursprung in der Brownschen Molekularbewegung. Die Intensität der Partikelbewegung hängt entsprechend Gl. (10.7) von der Temperatur und der Partikelgröße ab. Hierin liegt auch die Be-

gründung für die Abnahme der Rücktransportrate und des Permeatflusses mit zunehmender Partikelgröße bei den Diffusionsmodellen.

Gel Permeation Model / Deckschichtkontrollierter Stoffaustausch

Nach Gl. (10.4) nimmt die Konzentration zurückgehaltener gelöster Komponenten an der Membranoberfläche mit steigendem Permeatfluss zu. Wird der Maximalwert - die Sättigungskonzentration - erreicht, so kommt es zum Ausfallen der gelösten Inhaltsstoffe und zur Bildung einer Deckschicht auf der Membran. In diesem Fall ist häufig zu beobachten, dass sich bei vorgegebenem Strömungszustand der Permeatfluss unabhängig von der transmembranen Druckdifferenz und vom Membrantyp auf einen konstanten Endwert einstellt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 10.19 am Beispiel des Permeatflusses in einer Rührzelle für unterschiedliche transmembrane Druckdifferenzen und Membranen dargestellt.

Zeitlich gesehen wächst die Deckschicht so lange an, bis sich für den Permeatfluss ein Gleichgewichtswert eingestellt hat. Erhöht man die transmembrane Druckdifferenz, kann sich kurzzeitig ein höherer Fluss einstellen, bis sich durch weiteres Ausfallen der nun verstärkt antransportierten löslichen Inhaltstoffe die Deckschichtdicke erhöht und der alte Gleichgewichtszustand wieder einstellt. Eine dauerhafte Flusssteigerung durch Druckerhöhung ist also nicht möglich. Abbildung 10.20 stellt diesen Vorgang für einen idealisierten reversiblen Deckschichtaufbau dar.

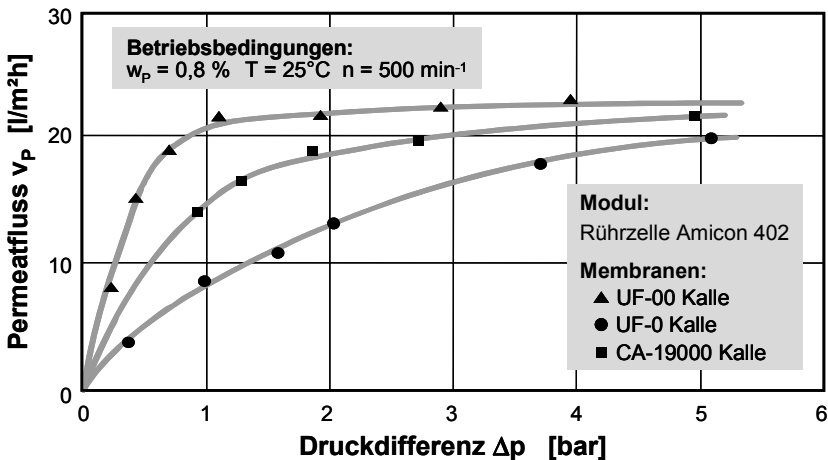


Abb. 10.19. Deckschichtkontrollierter Stoffaustausch

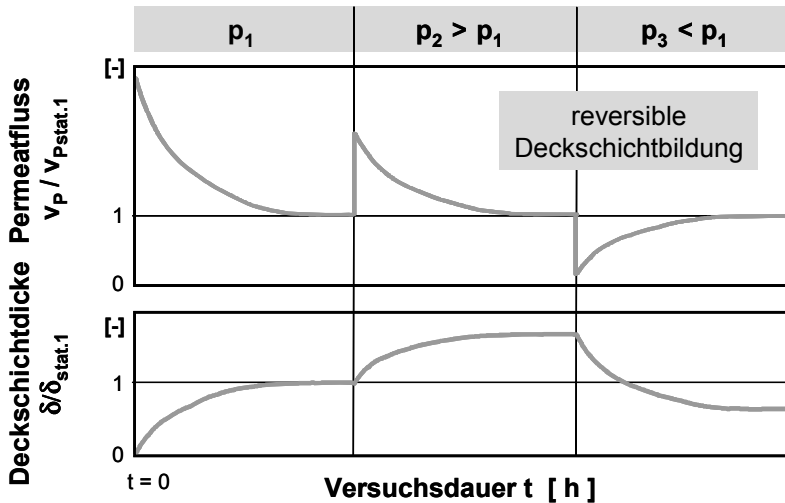


Abb. 10.20. Idealisierter zeitlicher Verlauf von Permeatfluss und Deckschichtdicke bei deckschichtkontrolliertem Stoffaustausch

Das in Abb. 10.20 dargestellte Verhalten ist nachvollziehbar, wenn man die Beziehung für das Konzentrationsprofil vor der Membran - angewendet auf die zum Ausfällen neigende Komponente - betrachtet. Bei idealem Rückhaltevermögen der Membran, was insbesondere für die zum Ausfällen neigenden makromolekularen Komponenten quantitativ zutrifft, folgt aus Gl. (10.4):

$$\left(\frac{v_P}{k} \right)_{\max} = \ln \left(\frac{w_{SG}}{w_{S1}} \right) \quad (10.8)$$

mit w_{SG} als maximal erreichbarer Konzentration (Sättigungskonzentration der Komponente S). Gemäß Gl. (10.8) kann der Lösungsmittelfluss v_P aber nur durch Verbesserung der Strömungsbedingungen über den Stoffübergangskoeffizienten gesteigert werden.

Abbildung 10.21 zeigt am Beispiel der Ultrafiltration von Sauermolke, wie bei deckschichtkontrolliertem Stoffaustausch durch die Verbesserung der Strömungsbedingungen (hier: Erhöhung der Rührerdrehzahl in der Testzelle) der Permeatfluss erhöht werden kann. Die Abbildung lässt darüber hinaus erkennen, dass der Fluss in jedem Falle Null wird, wenn die Sättigungsgrenze erreicht ist.

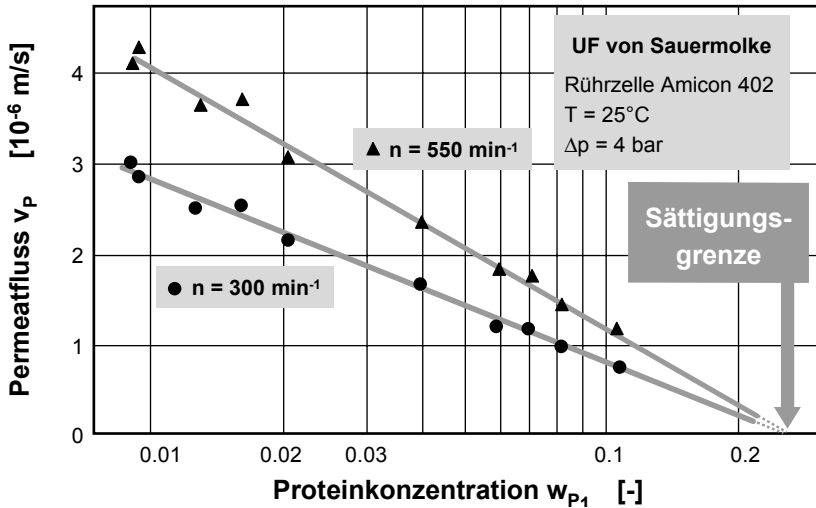


Abb. 10.21. Konzentrationsabhängigkeit des Permeatflusses bei deckschichtkontrolliertem Stoffaustausch

In der Praxis hat sich gezeigt, dass die nach der Modellvorstellung stoffspezifische Grenzkonzentration w_{SG} in vielen Fällen keine reine Stoffgröße ist, sondern von den Betriebsbedingungen des Filtrationsprozesses abhängt. Diese Beobachtungen führten zur Einführung eines konkurrierenden Denkansatzes, des "osmotic pressure model".

Osmotic Pressure Model

Dieses Modell geht davon aus, dass auch bei hoher Konzentrationspolarisation keine Deckschicht gebildet wird, sondern dass in diesem Falle auch makromolekulare Lösungen einen signifikanten osmotischen Druck ausüben können, der für die Filtratflussbegrenzung verantwortlich ist [5, 45]. Abbildung 10.22 zeigt exemplarisch, dass die osmotischen Drücke dieser Stoffe tatsächlich die Größenordnung der Betriebsdrücke der Ultrafiltration erreichen können.

Der Permeatfluss wird formal analog zur Umkehrosmose beschrieben durch:

$$v_P = \frac{\Delta p - \Delta \pi_W}{R_M} \quad (10.9)$$

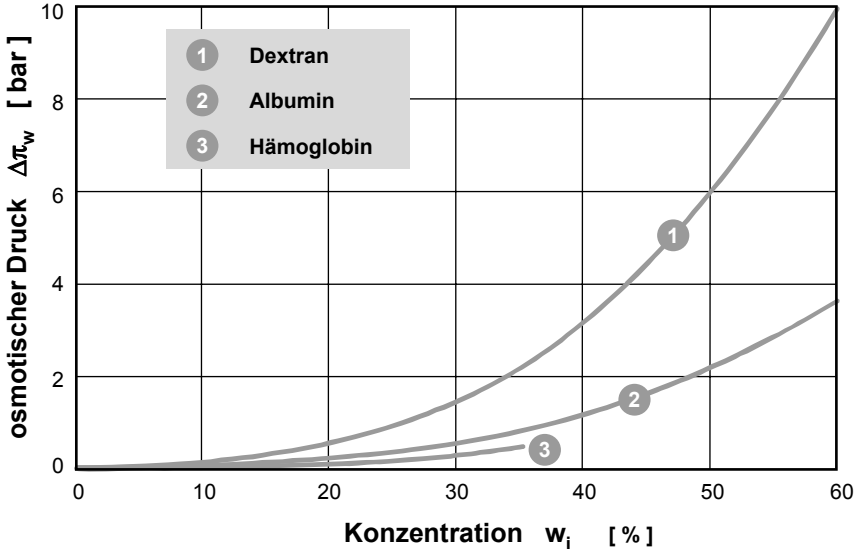


Abb. 10.22. Osmotischer Druck makromolekularer Lösungen

Nimmt man auch hier ein ideales Rückhaltevermögen der Membran für die gelöste Komponente an ($w_{Sp} = 0$, $\pi_{wP} = 0$), so erhält man mit einem nichtlinearen Ansatz für die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes²

$$\pi_w = a w_{S2}^n \quad (10.10)$$

und der Gleichung für das Konzentrationsprofil

$$w_{S2} = w_{S1} \exp\left(\frac{v_P}{k}\right) \quad (10.11)$$

schließlich eine implizite Beziehung für den Permeatfluss

$$v_P = \frac{\Delta p - a \left[w_{S1} \exp\left(\frac{v_P}{k}\right) \right]^n}{R_M} \quad (10.12)$$

Typische Werte des Exponenten liegen bei $n \approx 2$. Aus dem exponentiellen Charakter der Konzentrationspolarisation sowie der überproportionalen Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration ist leicht zu ersehen, dass mit

² Der Gültigkeitsbereich des linearen van't Hoff'schen Gesetzes für verdünnte Lösungen ist in diesem Fall deutlich überschritten.

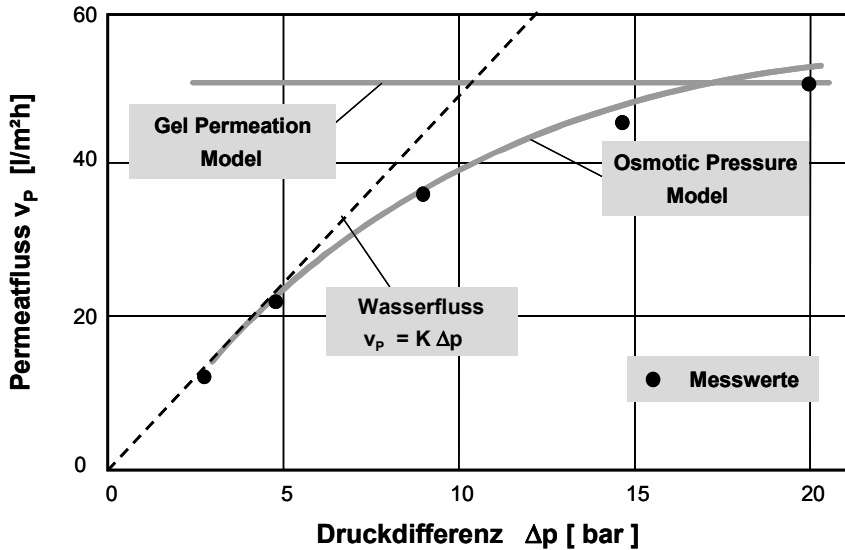


Abb. 10.23. Effektivität der Druckerhöhung nach dem OPM

ansteigendem Permeatfluss ein zunehmender Anteil der anliegenden statischen Druckdifferenz Δp durch die osmotische Druckdifferenz kompensiert wird und damit nicht mehr zum Stoffübergang beitragen kann. Dies drückt sich grafisch in einem Einmünden des zunächst druckabhängigen Permeatflusses in den druckunabhängigen (im vorherigen Modell als deckschichtkontrollierten Bereich bezeichneten) Ast der Kurve $v_p(\Delta p)$ aus (s. Abb. 10.23). Das "osmotic pressure model (OPM)" beschreibt demnach den Übergangsbereich zwischen reinem Lösungsmittelfluss und vollständig deckschichtkontrolliertem Fluss besonders gut.

Die bisher abgeleiteten Beziehungen zur Berechnung des Permeatflusses liefern sowohl bei der Umkehrosmose als auch bei der Ultrafiltration relativ niedermolekularer Lösungen ausgezeichnete Ergebnisse - Rechnung und Experiment stimmen sehr gut überein. Für makromolekulare Lösungen stellt man jedoch Diskrepanzen zwischen dieser Theorie und dem Experiment in der Größenordnung von zehn Prozent fest; die vorausberechneten Permeatflüsse sind zu klein. Dabei stellen sich immer dann keine befriedigenden Ergebnisse ein, wenn hohe Wandkonzentrationen vorliegen und damit große Konzentrationsunterschiede zwischen der membrannahen Zone und dem Kern der Strömung herrschen. Mit hoher Wandkonzentration ändern sich demnach die Stoffwerte in der Konzentrationsgrenzschicht.

Unter Berücksichtigung konzentrationsabhängiger Stoffwerte erhöhen sich die aus den Stoffübergangskoeffizienten berechneten Permeatflüsse gegenüber dem Fall, in welchem die Stoffwerte innerhalb der Grenzschicht gleich den Stoffwerten in der Kernströmung gesetzt werden [34]. Die in der Literatur oft beschriebene Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bei der Ultrafiltration makromole-

kularer Lösungen ist daher weniger der Filmtheorie selbst anzulasten als vielmehr der Vernachlässigung der Variation der Stoffwerte.

10.4.2 Hydrodynamische Modelle

Bei Partikeldurchmessern $> 0,1 \mu\text{m}$ versagen die in Abschnitt 10.4.1 abgeleiteten Beziehungen. Im Experiment werden höhere Permeatflüsse gemessen als unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Stoffwerte errechnet. Abbildung 10.24 zeigt beispielhaft, dass dieser Unterschied mehr als eine Größenordnung betragen kann.

Noch signifikanter ist die Tatsache, dass sich für größere Partikel der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Stofftransport qualitativ von den Angaben der aus Analogiebetrachtungen abgeleiteten Stoffübergangsgesetze unterscheidet. In den Stoffübergangsgesetzen für die turbulente Rohrströmung beispielsweise variieren die Exponenten der Reynoldszahl und Schmidtzahl quellenabhängig geringfügig, in jedem Falle ist der Exponent der Reynoldszahl kleiner als eins. Experimente mit Partikeln im kolloidalen Bereich ergeben hingegen eine überproportionale Abhängigkeit des Permeatflusses von der Reynoldszahl [51, 54].

Für kolloidale Gemische können demnach die Entmischungserscheinungen vor der Membran nicht mehr mit molekularen Transportvorgängen, d.h. mit der Diffusion, erklärt werden, so dass die bisher vorgestellten Modelle nicht auf das Membranverfahren Mikrofiltration angewendet werden können. Hier spielen hydrodynamische Effekte die dominierende Rolle.

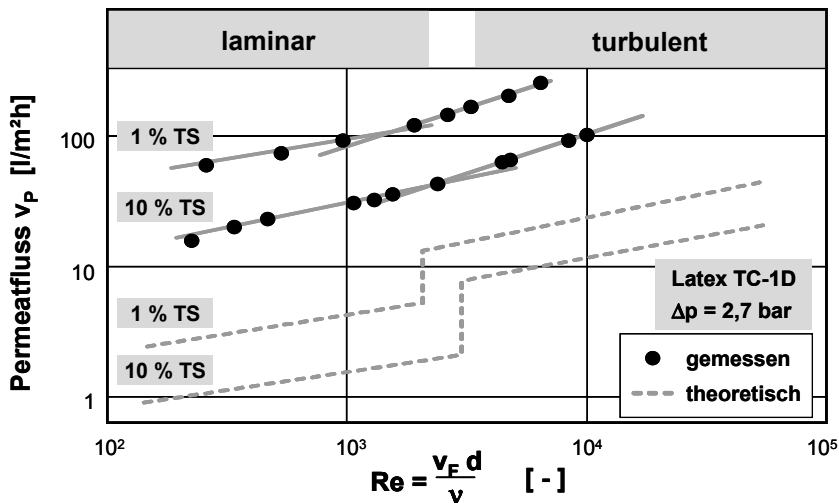


Abb. 10.24. Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bei der Ultrafiltration kolloidaler Suspensionen

Zentrale Größe aller hydrodynamischen Modelle ist eine membranparallele Kraft aufgrund der Überströmung, die für den Rücktransport der abgetrennten Stoffe in die Kernströmung verantwortlich ist. Hier geht stets das Geschwindigkeitsprofil in der Nähe der Deckschicht und die damit verbundene Scherkraft, allgemein als Wandschubspannung bezeichnet, in die Modellbildung mit ein. Je nach Art der Integration dieser membranparallelen Kraft in die Stofftransportmodellierung werden drei verschiedene Modelltypen unterschieden:

- Erweiterte Diffusionsmodelle,
- Ablagerungsmodelle und
- Deckschichtmodelle.

Erweiterte Diffusionsmodelle

In den Kapiteln zur Beschreibung der Diffusionsmodelle wurde gezeigt, dass der von der Brownschen Molekularbewegung herrührende Diffusionskoeffizient und damit auch der Permeatfluss mit steigender Partikelgröße abnehmen. Die erweiterten Diffusionsmodelle führen daher eine so genannte "shear-induced hydrodynamic diffusion" über einen effektiven Diffusionskoeffizienten ein [13, 48, 57]:

$$D_{eff} = \frac{B d_P^2 \tau_W}{\eta} f(W_{S_1}) . \quad (10.13)$$

Der gemäß Gl. (10.13) definierte effektive Diffusionskoeffizient ist von der Wandschubspannung τ_W und von der Partikelgröße abhängig. Im Gegensatz zur klassischen Diffusion steigen nach dieser Modellvorstellung der Rücktransport und damit der Permeatfluss mit steigender Partikelgröße.

Über eine konzentrationsabhängige Funktion können eine Vielzahl experimenteller Werte mit diesem Modell angepasst werden. Nachteilig ist allerdings, dass diese Art der Modellbildung nicht von physikalischen Effekten ausgeht, sondern rein empirisch vorgeht [3].

Ablagerungsmodelle

Der überwiegende Teil der Ablagerungsmodelle geht von einer Kräftebilanz an einem Einzelpartikel auf der Membranoberfläche aus (Abb. 10.25).

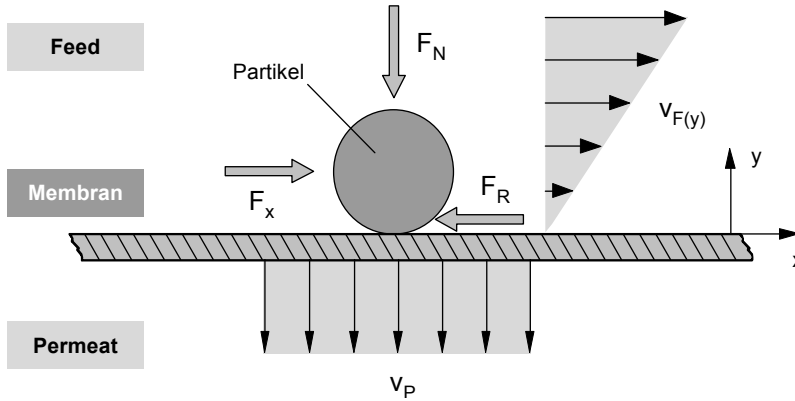


Abb. 10.25. Strömungsverhältnisse an einem Kolloid

Das Modell der hydrodynamischen Entmischung im Scherfeld setzt dabei eine membranparallele Schleppkraft der Hauptströmung F_x und eine Haftkraft F_R , die proportional der vom Permeatfluss auf das Partikel ausgeübten membranorthogonalen Schleppkraft F_N wirkt, ins Gleichgewicht. Falls die Haftkraft kleiner ist als die membranparallele Schleppkraft, wird das Teilchen fortgetragen, andernfalls abgelagert. Kleine Partikel werden somit eher abgelagert als größere [51].

Andere Ablagerungsmodelle gehen von der Betrachtung der Verhältnisse abgelagerter Partikel in der Masche eines Siebes [18, 19] bzw. von der Ermittlung der Filterkuchendicke über eine kritische Fließgeschwindigkeit [5, 40] aus. Ein weiteres Modell (Abscheidegesetz zur Querstromfiltration) beschreibt über eine Bilanz der potentiellen und kinetischen Energien vor der Membran die Wahrscheinlichkeit für die Ablagerung eines Partikels bestimmter Größe auf der Membran [21]. Bei diesem Modell spielen hydrodynamische und diffusive Effekte eine Rolle, so dass es auf den gesamten Bereich der Ultra- und Mikrofiltration anwendbar ist.

Der hydraulische Widerstand der sich ausbildenden Deckschicht wird bei den Ablagerungsmodellen nicht explizit erfasst. Er ist nur indirekt in den aus Experimenten abgeleiteten Anpassungsparametern enthalten, was einen Nachteil jener Modelle darstellt.

Deckschichtmodelle

Deckschichtmodelle gehen von dem Zusammenhang zwischen Filtratfluss und den Strömungswiderständen in Deckschicht und Membran aus:

$$v_P = \frac{\Delta p}{\eta_P (R_M + R_{DS})}. \quad (10.14)$$

Als entscheidende Größe geht der Strömungswiderstand der Deckschicht R_{DS} in Gl. (10.14) ein. Hierfür existieren empirische Beziehungen zur Beschreibung dieses Deckschichtwiderstandes in der Form:

$$R_{DS} = \frac{\eta_F w_{S_1}}{\tau_W \rho} F(\Delta p). \quad (10.15)$$

Die Anpassung an Messwerte geschieht dabei über den differenzdruckabhängigen Faktor F [24]. Der Widerstand der Membran R_M kann im Vergleich zum Deckschichtwiderstand R_{DS} in vielen Fällen vernachlässigt werden.

Eine Weiterentwicklung des Deckschichtmodells geht von der Gleichsetzung der Terme für den konvektiven Hintransport zur Membran und den hydrodynamischen Rücktransport in die Kernströmung aus, worüber die Deckschichtdicke bestimmt werden kann. Damit lässt sich der Deckschichtwiderstand in einen auf die Dicke bezogenen spezifischen Deckschichtwiderstand umformen, der schließlich über die Carman-Kozeny-Gleichung abgeschätzt werden kann [48].

10.5 Membranfouling

Mit der Beaufschlagung einer Ultra- oder Mikrofiltrationsmembran mit der zu filtrierenden Suspension kommt es zu einer Absenkung des Permeatflusses im Vergleich zum Reinwasserfluss. Im vorherigen Kapitel wurde bereits der Einfluss der Konzentrationspolarisation der zurückgehaltenen Komponenten diskutiert. Im realen Betrieb von Ultra- und Mikrofiltrationsanlagen kommt es darüber hinaus oftmals zu einer Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit des Moduls, die ihre Ursachen in Verschmutzungen oder Änderungen der Materialeigenschaften haben (Abb. 10.26).

In welchem Zeithorizont sich die Änderung der Modulleistung vollzieht, wird vom verwendeten Membranmodul sowie von den Betriebs- und Zulaufparametern bestimmt (Abb. 10.27). Diese über die reversible Deckschicht hinausgehenden Effekte und ihre Auswirkungen auf die gesamte Anlagenleistung entscheiden nicht selten über die Wirtschaftlichkeit der Anwendung. Insbesondere in der Abwasserbehandlung und Wasseraufbereitung stellen offene Fragen zum Membranfouling

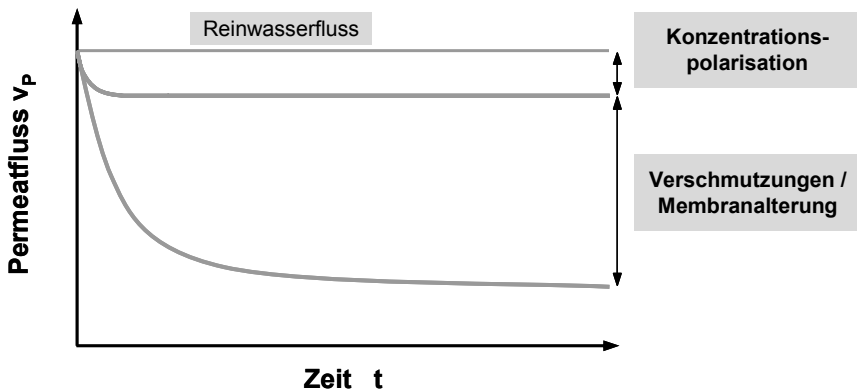


Abb. 10.26. Permeatfluss eines Ultra-/Mikrofiltrationsmoduls als Funktion der Zeit

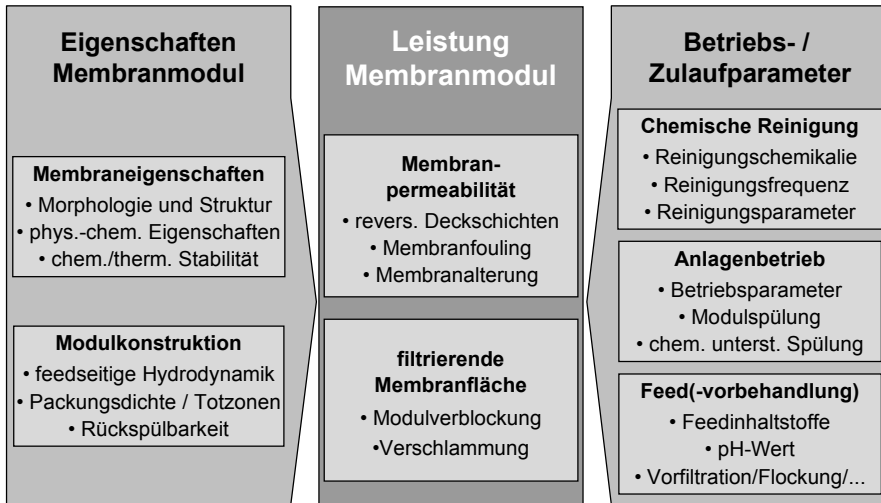


Abb. 10.27. Einflussfaktoren auf die Leistungsfähigkeit eines Membranmoduls

und zu entsprechenden Reinigungsstrategien weiterhin die wesentliche Herausforderung für die Membranverfahren dar.

Die Leistungsfähigkeit eines Membranmoduls kann als das Produkt aus der Membranpermeabilität und der aktuell an der Filtration beteiligten Membranfläche interpretiert werden. Eine dauerhafte Verschmutzung der Membran (engl. Fouling) ist oftmals die Ursache für einen drastischen Verlust an Membranpermeabilität. Verschmutzungen der Membran können z.T. durch die Modulspülung oder durch chemische Reinigungen beseitigt werden. Beim Einsatz von Reinigungschemikalien ist wiederum zu bedenken, dass diese die Membran angreifen und dadurch eine vorzeitige Membranalterung herbeiführen können. Diese Veränderung der Membraneigenschaften kann sowohl in Bezug auf den Fluss als auch im Hinblick auf die Trenneigenschaft der Membran einen Leistungsverlust nach sich ziehen.

Eine nicht zu unterschätzende Gefahr für die Funktionalität eines Membranmoduls ist die Behinderung des Stofftransportes im Feedkanal. Die im verblockten Feedbereich gelegene Membran nimmt nicht mehr an der Filtration teil, wodurch sich die effektiv filtrierende Membranfläche verringert. Modulverblockungen durch eine zu hohe Feststoffbeladung, Verzopfungen durch faserige Stoffe oder die Ansammlung von Partikeln in schlecht durchströmten Bereichen (Verschlämmung) schränken entsprechend der nicht an der Filtration beteiligten Membranfläche die Filtrationsleistung des Moduls ein.

Die feedseitigen hydrodynamischen Verhältnisse spielen darüber hinaus eine wichtige Rolle bei der Verringerung der Konzentrationspolarisation mit ihrem Einfluss auf das Fouling. So unterliegen Adsorptionsvorgänge den Konzentrationen direkt an der Membran. Auch die Überwindung der ladungsbedingten Abstoßung kolloidal gelöster Stoffe und die damit verbundene Bildung von Gelschichten kommt erst durch eine entsprechende Aufkonzentrierung zustande.

Die generelle Bedeutung der Modulkonstruktion und ihr Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des gesamten Prozesses wurden bereits in Kapitel 5 behandelt. Auf die Möglichkeiten zur Gestaltung des Anlagenbetriebs wurde in Kapitel 10.3 eingegangen. Die wichtigsten Aspekte zum Membranfouling werden im Folgenden erläutert.

Allgemein wird unter "Fouling" eine leistungsmindernde Verschmutzung von Oberflächen in technischen Anlagen verstanden. Eine einheitliche Definition zum Begriff Fouling in der Membrantechnik gibt es nicht, da jeweils unterschiedliche Effekte und Mechanismen dazu gezählt werden. An dieser Stelle werden alle leistungsmindernden Verschmutzungen der Membran unter dem Begriff Fouling zusammengefasst. Darunter fällt jedoch nicht die bei der Filtration hervorgerufene Konzentrationspolarisation bzw. die Ausbildung einer reversiblen Deckschicht³.

Liegt die Leistung einer Membran im normalen Prozessbetrieb verschmutzungsbedingt niedriger als aufgrund der reversiblen Deckschichtbildung zu erwarten gewesen wäre bzw. sinkt die Leistung stetig ab, ist in der Regel Fouling die Ursache. Charakteristischer Weise werden die zur Entfernung des Foulings benötigten mechanischen Spülungen und chemischen Reinigungen außerhalb des normalen Filtrationsbetriebes durchgeführt [56]. Die dadurch entfernbaren Verschmutzungen werden als *reversibles Fouling* aufgefasst. Verschmutzungen, die sich im Rahmen der anlagen- und anwendungsbedingten Grenzwerte für die mechanische oder chemische Reinigung nicht entfernen lassen, stellen *irreversibles Fouling* dar.

Das Fouling poröser Membranen kann hinsichtlich unterschiedlicher Mechanismen bzw. Phänomene klassifiziert werden. Dabei wird unterschieden zwischen irreversiblen Deckschichten, sterischer Porenverblockung, Porenverengung durch Adsorption innerhalb der Porenstruktur und Biofouling. Abhängig von der jeweiligen Anwendung tragen charakteristische Stoffklassen bzw. Substanzen zum Fouling bei. Sind für eine Filtrationsaufgabe die ausschlaggebenden Foulingphänomene und -verursacher bekannt, können Membranauswahl, Feedvorbehandlung, Reinigungsstrategie sowie Betriebsparameter gezielt drauf abgestimmt werden.

10.5.1 Foulants

Wo Fluide natürlichen Ursprungs filtriert werden, findet man oftmals zahlreiche unterschiedliche organische Substanzen als Verschmutzungen auf der Membran. Wichtige Vertreter sind die in Gewässern enthaltenen natürlichen organischen

³ Der ursprünglich für Cross-Flow-Verfahren entwickelte Begriff der reversiblen Deckschicht soll hier auch auf andere Betriebsweisen ausgeweitet werden. Ausschlaggebend für die Begrifflichkeit der reversiblen Deckschicht ist, dass die Deckschicht durch die hydrodynamischen Bedingungen im normalen Prozessablauf, der bei der Dead-End-Filtration z.B. die intervallmäßige Spülung mit einbezieht, kontrolliert und die Membran dauerhaft gesehen auf einem konstanten Leistungsniveau gehalten werden kann.

Substanzen (NOM). Neben molekularen Bruchstücken von Pflanzen, Algen und Mikroorganismen zählen die Huminstoffe zu den NOM [27].

Insbesondere bei der Ultra- und Mikrofiltration von biologisch behandelten Abwässern treten oftmals Probleme mit der Stoffgruppe der so genannten extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) auf. Dabei handelt es sich um schleimige Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen, die z.B. in Membranbioreaktoren in der biologischen Abwasserreinigung in höheren Konzentrationen suspendiert vorliegen [49]. Eine weitere mögliche Ursache von EPS-Akkumulation auf der Membran ist die Biofilmbildung. Dabei besiedeln Mikroorganismen die Membran und betten sich in eine Matrix von EPS ein.

Auch die vorwiegend in industriellen Prozessen anfallenden Stoffe wie Proteine, Polysaccharide oder Öle und Fette gehören zu den organischen Foulants. Bei Kolloiden mit vergleichbarer oder kleinerer Größe als die Membranporen kann es zur Porenverblockung kommen.

Metallhydroxid- und Metalloxidpartikel tendieren zur Agglomeration und setzen sich unter Bildung einer Gelschicht auf der Membranoberfläche ab, sofern die Konzentration über den Punkt ihrer ladungsbedingten Stabilität hinaus steigt [14].

Scaling im klassischen Sinne - die Kristallbildung übersättigter Salzlösungen - tritt bei der Ultra- und Mikrofiltration aufgrund des nicht vorhandenen Rückhaltes gegenüber diesen Stoffen nicht auf. Elektrolyte im Feed können jedoch einen großen Einfluss auf das Foulingverhalten anderer Substanzen nehmen. Bei hoher Ionenstärke sind die elektrischen Ladungsschichten um Festkörper komprimiert, was bei negativ geladenen Partikeln zu einer verminderten Abstoßung von einer negativ geladenen Membran führt. In erster Linie spielen mehrwertige Kationen (z.B. Calcium) als so genannte Ladungsbrücken zwischen Membran und negativ geladenen Foulants eine wichtige Rolle [30, 33, 50].

Stark hydrophobe Substanzen wie z.B. bestimmte Entschäumer (Silikonöl) können bereits in geringen Konzentrationen hochproblematisch sein [37], da sie auf Grund einer oftmals irreversiblen Adsorption dauerhaft die Membran verblocken. Ähnliches gilt für positiv geladene Makromoleküle wie kationische Tenside oder Flockungshilfsmittel [54]. Auch diese Substanzen adsorbieren auf den zu meist negativ geladenen Membranen weitgehend irreversibel.

10.5.2 Foulingmechanismen und -phänomene für poröse Membranen

Charakteristisch für alle Arten von Fouling, wie sie in Abb. 10.28 dargestellt sind, sind physikalisch-chemische Wechselwirkungen zwischen den zurückgehaltenen Stoffen untereinander sowie zwischen einem zurückgehaltenen Stoff und der Membran. Diese Wechselwirkungen sorgen für eine Haftung der Partikel untereinander bzw. an der Membran, die eine Entfernung der Verschmutzung durch die hydrodynamischen Bedingungen im Normalbetrieb der Anlage verhindern. Eine ausführliche Beschreibung der für das Fouling wichtigen Wechselwirkungen ist Zeman und Zydney [56] zu entnehmen.

Der Adsorption nicht membrangängiger Makromoleküle auf der Membranoberfläche kommt eine besondere Bedeutung zu. Erstens lagern sich diese Makromo-

leküle bevorzugt am Porenmund ab und versperren die Porenöffnung [6]. Sie sorgen damit für einen erheblichen Permeabilitätsabfall direkt zu Beginn der Filtration mit einer neuen Membran. Zweitens bildet die Schicht adsorbierter Makromoleküle eine sekundäre Oberfläche mit gegenüber der ursprünglichen Membran veränderten Eigenschaften [50]. Das Foulingverhalten der Feedinhaltsstoffe wird dann nicht mehr von den ursprünglichen Membraneigenschaften, sondern von den Wechselwirkungen mit den adsorbierten Makromolekülen bestimmt.

Im Laufe der Filtration können sich vor der Membran Schichten mit zurückgehaltenen Substanzen ausbilden, die sich aufgrund von Partikelwechselwirkungen nicht von der Überströmung der Membran kontrollieren lassen. Durch die *Einlagerung kleinerer Partikel*, Umlagerungen zu Gunsten einer besseren Haftung an der Membranoberfläche oder einer Komprimierung kann die Deckschicht zusätzlich kompaktieren und damit zunehmend undurchlässiger werden.

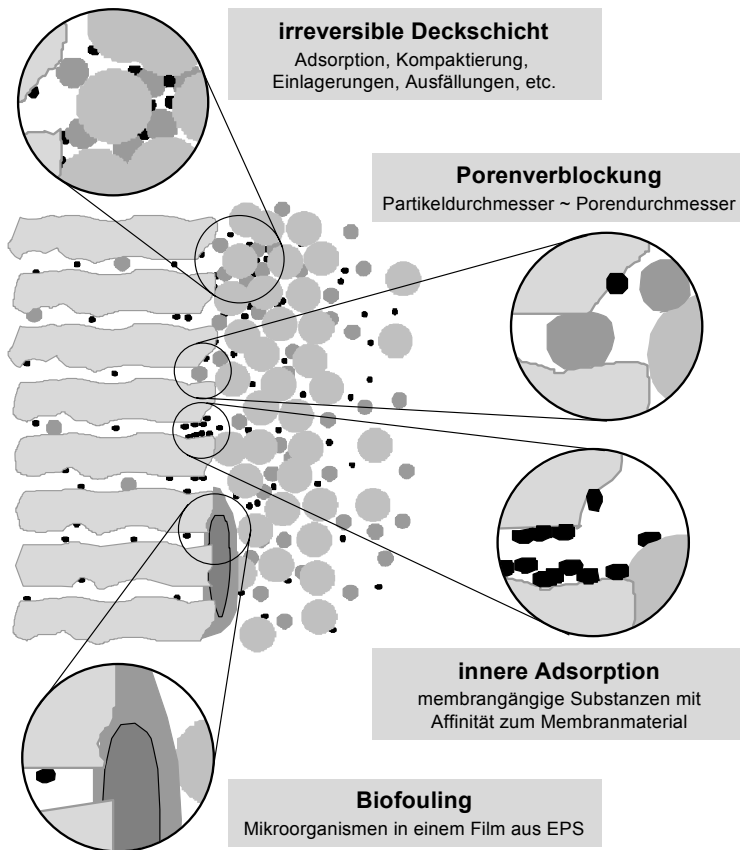


Abb. 10.28. Potentielle Foulingmechanismen bei der Filtration mit porösen Membranen

Auch gelartige Schichten wie etwa durch die Aufkonzentrierung von kolloidalen Metallhydroxiden treten auf.

Eine *sterische Porenverblockung* kommt durch Partikel im Größenbereich der Membranporen zustande. Die Partikel werden im Porenmund abgelagert und verhindern so den Fluss durch die Pore. Diese Art Fouling tritt insbesondere zu Beginn der Filtration mit einer noch nicht verblockten Membran auf. Dabei werden die größten Poren zuerst verblockt, was zu einem starken Flussabfall zu Filtrationsbeginn führt [7].

Durch die *innere Adsorption*, d.h. die Ablagerung membrangängiger Makromoleküle innerhalb der Membranporen, kommt es zu einer Verengung des effektiven Porendurchmessers und damit zu einem höheren Filtrationswiderstand der Membran [29, 32, 41].

Die jeweilige Bedeutung der einzelnen zum Fouling beitragenden Phänomene (sterische Porenverblockung, äußere und innere Adsorption) lässt sich nur schwer bestimmen. Der akkumulierte Leistungsverlust durch alle drei Phänomene kann jedoch erheblich sein. Beispielsweise wurde für zwei Ultrafiltrationsmembranen in der Oberflächenwasseraufbereitung ein Rückgang der Permeabilität durch Porenverblockung zwischen 30 und 76 % gemessen [27].

Die Verursacher von *Biofouling* sind lebende und sich auf der Membranoberfläche vermehrende Mikroorganismen. Diese können beispielsweise originär aus dem Feed stammen. Insbesondere bei der Wasseraufbereitung kann davon ausgegangen werden, dass immer lebende Organismen im Zulauf vorhanden sind, welche sich während der Filtration auf der Membran ablagern. Unter günstigen Bedingungen (Wärme, ausreichend Nahrung, geringe mechanische Belastung) vermehren sich die Mikroorganismen und betten sich in eine Matrix aus ausgeschiedenen Stoffwechselprodukten (EPS) ein. Die EPS sorgen für die Haftung der Mikroorganismen an der Membranoberfläche sowie für die mechanische und chemische Stabilität des Biofilms. Erreicht der Biofilm eine gewisse Dicke und schränkt die Filtrationsleistung zusehends ein, spricht man von Biofouling.

Biofilmbildung lässt sich in aquatischen Systemen nie ganz verhindern [20]. Ziel ist daher die Kontrolle der Biofilmbildung. Bei porösen Membranen ist es im Gegensatz zu den dichten Membranen möglich, den Biofilm nicht nur von der Feedseite aus anzugreifen, sondern ihn mit Hilfe der Rückspülung periodisch von der Membranseite her einer mechanischen Belastung auszusetzen. Zudem sind die meisten porösen Membranen relativ beständig gegenüber Desinfektionschemikalien wie Chlor. Durch den Einsatz von Rückspülungen, in regelmäßigen Abständen, gegebenenfalls auch durch die Zudosierung von aktivem Chlor verstärkt, lassen sich Biofilme vergleichsweise gut kontrollieren. Zudem werden zur Ultra- und Mikrofiltration in der Wasseraufbereitung zumeist todzonenarme Rohr-, Kapillar- oder Flachmembranmodule eingesetzt. Die Bedeutung von Biofouling bei der Ultra- und Mikrofiltration dürfte somit geringer einzuschätzen sein als bei der Umkehrosmose.

10.5.3 Einfluss der Membraneigenschaften auf das Foulingverhalten

Neben den unmittelbar an der Membran herrschenden Betriebsbedingungen und der Zusammensetzung des Feeds haben die Membraneigenschaften einen erheblichen Einfluss auf das Fouling. Ausführliche Beschreibungen zu den Eigenschaften poröser Membranen und deren Bestimmungsmethoden finden sich bei Gekas et.al. und Cuperus [8, 23]. Tabelle 10.2 fasst die wichtigsten foulingbestimmenden Eigenschaften zusammen.

Struktureigenschaften wie Oberflächenrauigkeit und -porosität beeinflussen die Hydrodynamik direkt an der Membranoberfläche und die Ablagerung von Foulingsubstanzen. Für eine geringe Oberflächenporosität verlaufen die Partikeltrajektorien vorwiegend in die Poren, zurückgehaltene Stoffe werden somit bevorzugt in der Nähe der Porenmündung abgelegt. Die Porengrößenverteilung entscheidet darüber, welche Substanzen zur inneren Adsorption und sterischen Porenverblockung beitragen können und welche zurückgehalten werden.

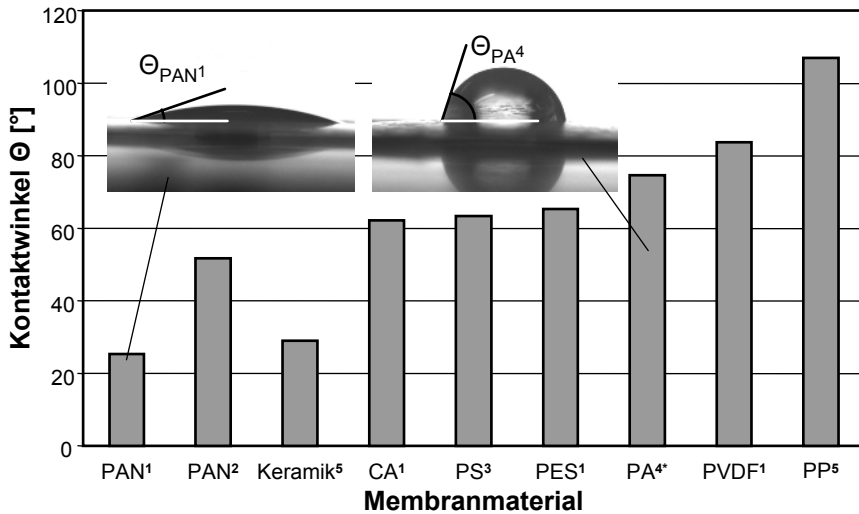
Während die morphologischen Membraneigenschaften insbesondere über die Hydrodynamik und den Rückhalt Einfluss auf das Fouling nehmen, entscheiden die *chemisch-physikalischen Eigenschaften* über die Wechselwirkungskräfte zwischen der Membran und den Feedsubstanzen. Das Membranpolymer mit seinen Copolymeren Beimischungen (engl. Blend) und gegebenenfalls eine Oberflächenmodifizierung bringen bestimmte funktionelle Gruppen auf der Membranoberfläche mit sich. Diese aktiven Gruppen sind verantwortlich für elektrostatische Kräfte, hydrophobe Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) oder Wasserstoffbrücken zwischen Membran und Foulant und sind somit ausschlaggebend für die Anlagerung an die Membranoberfläche sowie die Bindungsstärke.

Für die Anhaftung von Fetten sind hydrophobe Wechselwirkungen ausschlaggebend. Im Fall von NOM-Fouling wird davon ausgegangen, dass hydrophobe Wechselwirkungen und elektrostatische Abstoßung für das Fouling entscheidend sind [38]. Bei der Adhäsion von Biofilmen kommt neben den Wasserstoffbrücken den hydrophoben Wechselwirkungen eine maßgebende Rolle zu [20].

Die *Hydrophobie* von Festkörperoberflächen wird üblicherweise mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung bewertet. Dabei wird ein Tropfen Wasser auf der ebenen Membranoberfläche platziert und der sich einstellende Winkel zwischen Tropfen und der benetzten Oberfläche bestimmt.

Tabelle 10.2. Foulingbestimmende Eigenschaften poröser Membranen

Morphologische Eigenschaften	Chemisch-Physikalische Eigenschaften
Porengröße / Porengrößenverteilung	Membranmaterial (Blend) / funktionelle Gruppen an der Membranoberfläche
Oberflächenrauigkeit	
Oberflächenporosität	Hydrophilie / Hydrophobie
Porengeometrie / Tortousität	Oberflächenladung



^{1,4} Eigene Messungen mit Membranen der Firmen: ¹ Osmonics Inc., Minnetonka, USA;

² GMT GmbH, Rheinfelden, D; ³ DSS AS, Nakskov, DK; ⁴ Hoechst AG, Frankfurt, D*;

⁵ Daten aus [11.5]

* Membran (Polyamid) nicht mehr erhältlich

Abb. 10.29. Hydrophilie bzw. Hydrophobie von verschiedenen Membranen dargestellt an Hand von Werten aus der Kontaktwinkelmessung

Je hydrophober die Oberfläche, desto mehr perlt das Wasser ab und desto größer ist der Kontaktwinkel. In Abb. 10.29 sind Ergebnisse aus Kontaktwinkelmessungen mit unterschiedlichen Membranen dargestellt.

Grundsätzlich sind die meisten Polymere stark hydrophob. Durch Beimischungen und Oberflächenmodifizierungen, z.B. durch Oxidation der funktionellen Gruppen, werden die Membranen hydrophilisiert. In Abb. 10.29 werden beispielhaft die stark unterschiedlichen Eigenschaften von zwei PAN-Membranen von verschiedenen Herstellern dargestellt.

Zwei hydrophobe Festkörper können in Wasser durch Anlagerung ihrer Oberflächen einen thermodynamisch günstigeren Zustand erreichen. Ein hydrophober Stoff ist also bestrebt, sich an eine hydrophobe Membran anzulagern. Zwischen den beiden Substanzen herrschen van-der-Waals-Kräfte oder hydrophobe Wechselwirkungen.

Dem stehen oftmals *elektrostatische Wechselwirkungen* gegenüber. Viele natürliche Substanzen und Kolloide tragen bei neutraler Umgebung eine negative Ladung. Um eine möglichst große Abstoßung zu erzielen, haben die meisten Polymere membran daher im neutralen Milieu eine negative Oberflächenladung [44].

Wie stark sich eine geladene Oberfläche auf benachbarte Partikel auswirken kann, ist abhängig von der Abschottung durch Gegenionen in der umgebenden Flüssigkeit. Die Ansammlung von Ladungsträgern in der Grenzschicht an der Membran sorgt für ein Potenzial gegenüber der Umgebung.

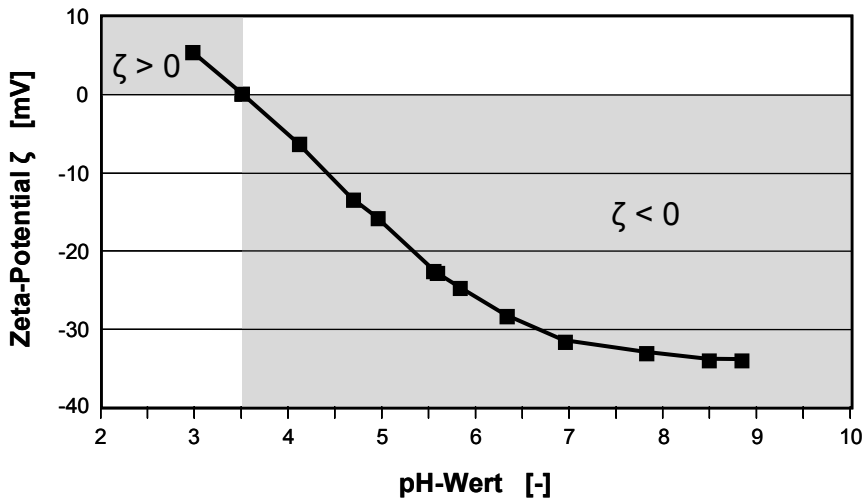


Abb. 10.30. pH-Abhängigkeit des Zeta-Potenzials (PS-Membran der Fa. Sepro Inc., Oceanside CA, USA)

Da man die Ladung der Membranoberfläche nicht direkt messen kann, wird als Messgröße das Potenzial an der Schergrenze, das so genannte Zeta-Potenzial (ζ -Potenzial) verwendet.

Die Oberflächenladung einer Membran rührt von der Ionisation einzelner funktioneller Gruppen sowie von der Adsorption von Ionen oder sonstiger geladener Moleküle her. Da die Ionisation vom pH-Wert abhängt, ist auch die Stärke der negativen Ladung der Membran eine Funktion des pH-Wertes.

Abbildung 10.30 zeigt das gemessene Zeta-Potenzial einer Polysulfonmembran (MWCO = 20 kD) in Abhängigkeit vom pH-Wert. Im neutralen und im alkalischen Bereich trägt die Membran eine negative Ladung, für sehr kleine pH-Werte wird das Zeta-Potenzial hingegen positiv. Der isoelektrische Punkt einer Polymembranen liegt zwischen pH = 2 und pH = 4, für keramische Membranen auch darüber (Beispiel: Al_2O_3 -Membran $\text{pH}_{\text{isoelect.}} = 4,4$) [56].

Über die adsorptive Anhaftung von Foulants an der Membranoberfläche entscheiden demnach insbesondere elektrostatische Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen. Eine Beeinflussung der resultierenden Kräftebilanz von der Anziehung hin zur Abstoßung und damit eine Entfernung des Fouling ist für ein gegebenes System nur über die chemischen Umgebungsbedingungen möglich.

10.6 Chemische Reinigung

Die chemische Reinigung ist ein integraler Bestandteil der druckgetriebenen Membranverfahren. Reinigungserfolg und -aufwand in Form von Kosten für die Reiniger, Wärme und Konzentratsorgung, Personalaufwand und Anlagenverfügbarkeit haben einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und die Wirt-

schaftlichkeit der Anwendung. Im Allgemeinen verläuft die Reinigung in mehreren Schritten. Der Entleerung der Anlage⁴ folgen mehrere chemische Reinigungsschritte, gegebenenfalls abgeschlossen durch eine Desinfektion. Falls erforderlich werden darüber hinaus zwischen den einzelnen Schritten oder am Ende der Reinigungsprozedur Verschmutzungs- bzw. Reinigerreste mit einer Klarwasserspülung aus der Anlage ausgetragen. Neben den in regelmäßigen Abständen durchgeführten „Maintenance“-Reinigungen sind so genannte „Recovery“-Reinigungen vorgesehen, wofür die Membranmodule ggf. ausgebaut und in speziellen Vorrichtungen intensiv gereinigt werden

Die Effektivität einer Reinigung hängt von der Reinigungszeit, der chemischen Aktivität der Reinigerlösung, der Temperatur sowie den hydrodynamischen Verhältnissen an der Membran ab. Die chemische Aktivität wird beeinflusst durch die Wahl der Reinigungschemikalie, die Dosierung sowie die Qualität des Wassers für die Reinigerlösung. Auch die Temperatur hat einen erheblichen Einfluss. Hohe Temperaturen steigern nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern erhöhen zusätzlich die Diffusionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit vieler Stoffe in Wasser. Eine möglichst hohe Überströmung der Membran ist empfehlenswert, um den Stofftransport zu verstärken und die Schmutzstoffe ausreichend zu dispergieren. Außerdem sollte während der Reinigung nicht filtriert werden [35].

Aufgabe der chemischen Reinigung ist die Entfernung der unterschiedlichsten Foulingphänomene und die Ermöglichung eines Austrags der Foulingsubstanzen ohne neuerliche Anhaftung. Einige Anwendungen machen darüber hinaus eine regelmäßige Desinfektion der Membrananlage erforderlich. Entsprechend dieser komplexen Aufgabe kommen unterschiedliche Chemikalien (Tabelle 10.3) zum Einsatz, die notwendige Reinigungsmechanismen bewirken. Zu den wichtigsten Mechanismen gehören [56, erweitert]:

- Beeinflussung von Membraneigenschaften wie Zeta-Potenzial oder Hydrophilität der Membran, um die elektrostatischen Abstoßungskräfte zu erhöhen bzw. hydrophobe Wechselwirkungen zu vermindern,
- die chemische Modifikation der Foulingsubstanzen, z.B. Verseifung von Fetten und Ölen, Oxidation oder Spaltung von Proteinen, Komplexierung von zweiwertigen Kationen, Rücklösung von Metalloxiden durch entsprechende Säuren,
- die Ablösung der Foulingsubstanzen von der Membran, z.B. durch konkurrierende Adsorption von Tensiden,
- die Lösung der Foulingsubstanzen in der Reinigungsflüssigkeit, z.B. durch die Erhöhung der Löslichkeit, durch Dispergierung oder Emulgierung,
- die Abtötung von Mikroorganismen.

⁴ In einigen Fällen wird eine chemische Reinigung auch bei befüllter Anlage durchgeführt. Die Reinigung einer nicht befüllten Anlage „gegen Luft“ wird als „on-air“-Reinigung bezeichnet.

Tabelle 10.3. Arten und Verwendung von Reinigungschemikalien [nach 38 und 53, erweitert]

Kategorie	Verwendungszweck	Beispiele (in Klammern typische Anwendungskonzentrationen)
Alkalisch	Hydrolyse, Lösung	NaOH (0,5-1 %)
Sauer	Lösung, Hydrolyse	Zitronensäure, Salpetersäure (0,3-0,5 %)
Oxidierend / Desinfizierend	Oxidation, Desinfektion	NaOCl (20-200 ppm), H ₂ O ₂ (0,1 %)
Komplexbildner	Komplexbildung	Zitronensäure, EDTA (0,5-1 %)
Tenside	Emulgierung, Dispergierung, Oberflächenkonditionierung	anionische Tenside
Enzyme	Protein-, Fettspaltung,	Proteasen, Lipasen

Alkalische Reiniger werden hauptsächlich zur Entfernung von organischem und biologischem Fouling verwendet. Ihre Wirkung erstreckt sich sowohl auf die Foulingsubstanzen als auch auf die Membran. Wie aus Abb. 10.30 hervorgeht bringt eine alkalische Umgebung eine stark negative Ladung der Membran mit sich, was für negativ geladene Foulungskomponenten eine stärkere Abstoßung bedeutet. Auch Foulingsubstanzen wie z.B. Huminsäuren liegen bei höheren pH-Werten stärker geladen vor. Proteine und Polysaccharide werden in alkalischer Umgebung hydrolysiert, Fette und Öle werden verseift und bilden wasserlösliche Mizellen. Zudem führt ein hoher pH-Wert auf Grund der Abstoßung der negativ geladenen funktionellen Gruppen bei vielen natürlichen Molekülen zu gestreckten, linearen Konfigurationen [38]. Bei den Foulingschichten führt dies zu einer aufgelockerten Struktur.

Saure Reiniger kommen zum Einsatz, um anorganische Ausfällungen wie metallische Hydrogele aufzulösen. Zur Entfernung von Eisenoxiden ist Zitronensäure besonders effektiv, da diese einen Komplex mit dem Eisen bildet. Einige organische Komponenten wie Polysaccharide oder Proteine werden auch von Säuren hydrolysiert. Außerdem verbessern Säuren oder *Komplexbildner* die Membranreinigung durch die Entfernung von divalenten Ionen wie Calcium.

Die *Oxidation* erzeugt wie bei der Oberflächenmodifikation von Membranen auch bei organischen Foulingsubstanzen funktionelle Gruppen, welche die Hydrophilität der Substanz erhöhen und damit die Adhäsion an der Membran verringern. Oftmals werden oxidierende Reiniger in alkalischer Lösung eingesetzt. Erstens können die durch die Lauge gelockerten Strukturen besser von den oxidativen Chemikalien angegriffen und entfernt werden. Zweitens kann unter Verwendung von Chlor oder Wasserstoffperoxid die oxidierende Wirkung gegenüber den Membranen und anderen Anlagenkomponenten besser kontrolliert werden [38].

Wasserstoffperoxid, Peressigsäure und Hypochlorit sind sowohl zur Oxidation als auch zur *Desinfektion* sehr effektiv einsetzbar. Ebenso kommt ihnen bei der Entfernung von Biofilmen eine wichtige Rolle zu, da die Schwächung der Biofilmmatrix eine Voraussetzung für die Ablösung von der Membran darstellt. Dennoch muss die Beständigkeit der Membran gegenüber freiem Chlor und freiem Sauerstoff gegeben sein. Für weniger beständige Membranen kann Natriummetabisulfit zur Desinfektion eingesetzt werden. Keramische und einige Polymermembranen können auch mit Wasserdampf sterilisiert werden, was vor allem in der Biotechnologie zum Einsatz kommt.

Tenside können mit ihrer hydrophil/hydrophoben Doppelstruktur gleichermaßen die Membran wie die Foulingsubstanzen konditionieren und dabei die hydrophoben Wechselwirkungen deutlich reduzieren. Damit kommt ihnen bei der Verschiebung der Kräftebilanz hin zur Abstoßung zwischen Membran und Schmutzpartikel eine große Bedeutung zu. Feststoffe können außerdem dispergiert, Fette und Öle emulgiert werden. Bei der Verwendung oberflächenaktiver Substanzen in Membrananlagen ist jedoch Vorsicht geboten. Kationische, nichtionische und amphotere Tenside können bei einigen Membranen durch Adsorption zu einer irreversiblen Membranverblockung führen [53].

Enzymatische Reiniger kommen vorwiegend bei Membranen zum Einsatz, die nur eine geringe chemische Stabilität aufweisen und somit eine Anwendung der bisher vorgestellten Reiniger nicht zulassen. Dabei ist zu beachten, dass Reiniger auf Enzymbasis in der Regel wesentlich teurer sind, längere Reinigungszeiten benötigen und aufgrund ihrer Formulierung nur spezifische Verschmutzungen angreifen können.

Nicht vergessen werden darf der Hinweis auf die Gefahr einer Membranschädigung durch Reiniger bei Polymermembranen. Eine Schädigung der Polymermatrix führt zu einer Beeinträchtigung der mechanischen Stabilität und damit zu einer verkürzten Membranstandzeit. Eine Auswaschung von Copolymeren sowie eine dauerhafte Änderung der funktionellen Gruppen an der Membranoberfläche ziehen eine Verschlechterung der chemisch-physikalischen Materialeigenschaften und damit eine höhere Foulingneigung nach sich. Diese negativen Auswirkungen auf die Eigenschaften der Membran werden als Membranalterung bezeichnet.

Chemisch unterstützte Modulspülung

Im Dead-End-Betrieb werden während der Modulspülung häufig Chemikalien zur Unterstützung der Spüleffektivität oder zur Biofoulingkontrolle zudosiert. Die Zudosierung geschieht feedseitig oder während der Rückspülung der Membranen (chemisch unterstützte Rückspülung). Als Beispiel für die Unterstützung der Spüleffektivität sei die Kombination aus Flockung und Ultrafiltration angeführt. Die oft als Flockungsmittel zugegebenen Metalloxide führen zu einer gelartigen Deckschicht, die sich mechanisch kaum, mit einer sauren Lösung aber gut entfernen lässt. Ein Beispiel für die Biofoulingkontrolle ist die Wasseraufbereitung mit CA-Membranen. Durch eine Chlordosierung während der Rückspülung wird die Membran regelmäßig desinfiziert und so vor mikrobiologischer Zersetzung bewahrt.

Zu bedenken ist, dass durch die chemisch unterstützte Spülung unter Umständen ein speziell zu behandelndes Konzentrat anfällt und außerdem die erforderliche Einwirkzeit der Chemikalien als Filtrationszeit verloren geht. Der Aufwand ist nur dann gerechtfertigt, wenn Fouling ansonsten eine hohe Reinigungsfrequenz notwendig machen würde und sich die Verschmutzungen durch den Einsatz der Chemikalien besonders gut entfernen lassen. Um den Aufwand zu begrenzen, wird bei weitem nicht jede Modulspülung chemisch unterstützt durchgeführt. Eine geeignete Reinigungsfrequenz ist den jeweiligen Betriebsbedingungen anzupassen.

10.7 Anwendungen in der Abwasserbehandlung und Wasseraufbereitung

Wie aus Tabelle 10.4 hervorgeht, haben sich Ultra- und Mikrofiltration in vielen industriellen Anwendungen etabliert.

Durch die Senkung der Betriebs- und Investitionskosten werden Ultra- und Mikrofiltration zunehmend auch in der Abwasserbehandlung und Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Dabei kommen grundsätzlich unterschiedliche Konzepte zur Integration der Membrantechnik in Betracht. Zur Erweiterung einer bestehenden Anlage kommt Membrantechnik am Ende der konventionellen Verfahrenskette als Ergänzung der bestehenden Systeme zum Einsatz. Andere Verfahrensstrategien basieren auf dem Einsatz der Membranfiltration zu Beginn der konventionellen Verfahrenskette und ermöglichen den Wegfall weiterführender Aufbereitungsstufen.

Tabelle 10.4. Wichtige industrielle Einsatzbereiche der Ultra- und Mikrofiltration

Umwelttechnik

- Sickerwasseraufbereitung in Kombination mit biologischen Verfahren
- Vorreinigung für Umkehrosmose-Anlagen
- Konzentrierung von Wasserlack aus Spritzkabinenwasser

Metallverarbeitende Industrie

- Standzeitverlängerung von Elektrotauchlackbädern
- Aufkonzentrierung von Öl/Wasser-Emulsionen
- Aufarbeitung von Entfettungsbädern

Pharmazeutische Industrie

- Reinigung von Antibiotika
- Konzentrieren, Separieren und Reinigen von Impfstoffen und Enzymen

Lebensmittelindustrie

- Konzentrierung von Gelatine und Hühnereiweiß
 - Konzentrieren von Fruchtsäften
 - Reinigung und Aufkonzentrierung von Proteinen
 - Klärfiltration von Wein und Bier
-

10.7.1 Einsatzkonzepte

Mikrofiltrationsmembranen stellen mit Porengrößen unterhalb von $0,2\ \mu\text{m}$ eine absolute Barriere gegenüber Bakterien dar. Der Betrieb hat jedoch gezeigt, dass selbst die eine Größenordnung kleineren Viren mit Hilfe von Mikrofiltrationsmembranen zu einem großen Anteil zurückgehalten werden. Dies liegt zum einen an der Filtrationswirkung des sich während der Filtration auf der Membran bildenden Filterkuchens, zum anderen an der Tatsache, dass Viren bevorzugt an größeren Partikeln adsorbieren. Ein vollständiger Rückhalt von Viren kann jedoch nur durch eine Ultrafiltrationsmembran gewährleistet werden, siehe Abb. 10.31.

Der Rückhalt von Ultrafiltrationsmembranen gegenüber Kolloiden sowie Makromolekülen ist im Bereich der kommunalen Abwasserbehandlung und Trinkwasseraufbereitung von untergeordneter Bedeutung. Die interessante Größe ist hier der Feststoffgehalt des zu filtrierenden Wassers. Dieser gilt als Summenparameter für suspendierte Partikel aller Art. Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen haben bezüglich des Feststoffgehaltes im Wasser einen nahezu vollständigen Rückhalt und sind aus verfahrenstechnischer Sicht prinzipiell sehr ähnlich. Daher wird im Folgenden häufig nur von Ultrafiltration gesprochen, wobei die Aussagen auf die Mikrofiltration weitgehend übertragbar sind.

Neben der Barrierewirkung der Ultra- und Mikrofiltration, die auch bei Belastungsspitzen im Rohwasser einen wirkungsvollen Keimrückhalt garantiert, liegt der zweite Anwendungsvorteil der Membranfiltration in der Möglichkeit der Aufkonzentrierung von Suspensionen. Dies ist vor allem bei der biologischen Abwasserreinigung von Interesse, wo die Feststoff- bzw. Biomassekonzentration ein Maß für die Leistungsfähigkeit des Prozesses darstellt. Daher können biologische Stufen der kommunalen Abwasserreinigung in Kombination mit einer Membranfiltration mit kleineren Belebungsbecken bei gleicher biologischer Reinigungsleistung durch Aufkonzentrierung der Biomasse realisiert werden (s. Abb. 10.31).

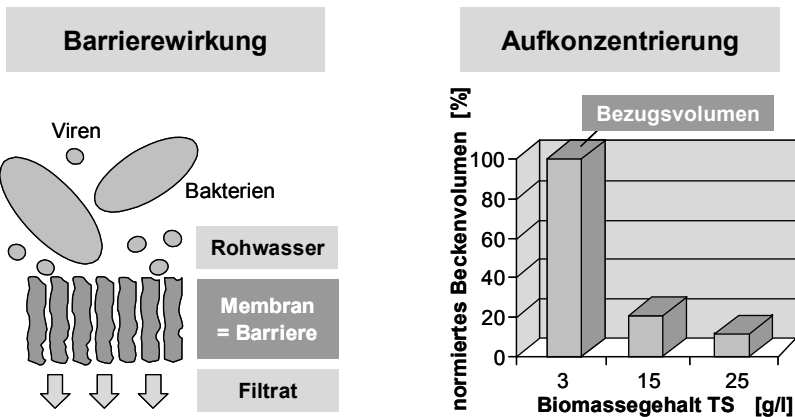


Abb. 10.31. Verfahrensvorteile der Membranultrafiltration

Trinkwasseraufbereitung

Der Vorteil der Membranfiltration in der Trinkwasseraufbereitung liegt in der Barrierewirkung der Membran gegenüber Keimen. Aufgrund der besseren Virenabtrennung wird sich die Ultrafiltration in diesem Bereich langfristig gegenüber der Mikrofiltration durchsetzen. Abbildung 10.32 zeigt eine prinzipielle Verfahrenskombination zur Aufbereitung von Trinkwasser sowie die möglichen Konzepte zum Einsatz der Ultrafiltration.

Zur Gewinnung von Trinkwasser werden häufig Oberflächenwässer verwendet. Nach einer Vorbehandlung zur Entfernung von Verunreinigungen und zur Stabilisierung des Wassers über Flockung, Fällung und Sedimentation schließen sich zwei oder mehrere Filterstufen an. Diese sind so bemessen, dass sie bei normalen Witterungsverhältnissen eine ausreichende Reinigung des Wassers aus hygienischer Sicht gewährleisten. In Zeiten starker Niederschläge steigt jedoch die Keimfracht im Zulauf zur Trinkwasseraufbereitung z. T. derart deutlich an⁵, dass der geforderte Rückhalt zur Einhaltung mikrobiologischer Parameter nicht immer mit ausreichender Sicherheit gewährleistet werden kann. Grund hierfür ist die fehlende Barrierewirkung einer konventionellen Wasseraufbereitung.

Der Einsatz der Ultrafiltration gewährleistet hingegen eine sichere Barriere gegenüber mikrobiologischen Verunreinigungen wie auch bezüglich der Belastungsspitzen im Zulauf. Die einfachste Möglichkeit für den Einsatz einer Ultrafiltration bietet sich am Ende der konventionellen Verfahrenskette als Erweiterung bestehender Wasserwerke. Aufgrund der bereits sehr guten Wasserqualität sind die Betriebskosten der Ultrafiltration an dieser Stelle gering (s. Konzept 1, Abb. 10.32).

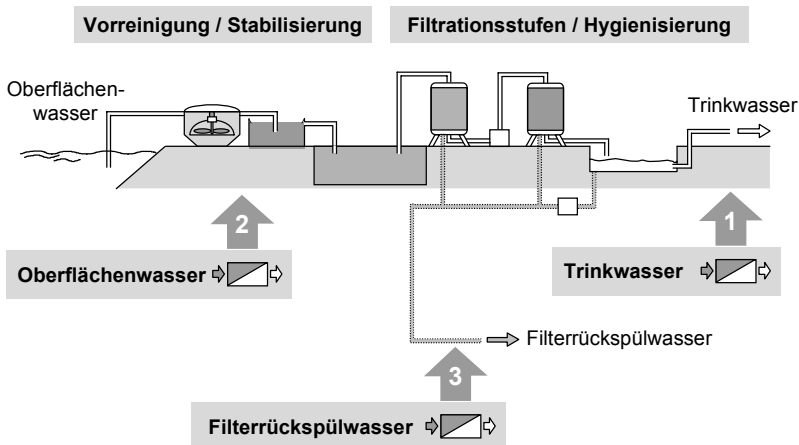


Abb. 10.32. Einsatzkonzepte der Membranfiltration in der Trinkwasseraufbereitung

⁵ Durch hohe Niederschläge und damit verbunden gesteigertem Oberflächenabfluss bzw. erhöhter Grundwasseranreicherung in Karstgebieten kann es zu einer verstärkten mikrobiologischen Verunreinigung der Rohwasser-Ressourcen zur Trinkwasseraufbereitung kommen.

Nach Abstimmung der Vorbehandlungsschritte kann die Ultrafiltration in der Verfahrenskette auch weiter nach vorn rücken, wobei die nachfolgenden Aufbereitungsschritte entfallen (s. Konzept 2, Abb. 10.32). Trotzdem ist ein solches Konzept nicht zwangsläufig das wirtschaftlichere, da die Betriebskosten der Ultrafiltration bei schlechterer Wasserqualität im Zulauf steigen. Je weiter die Ultrafiltration an den Anfang der Verfahrenskette rückt, desto höher werden in der Regel die spezifischen Betriebskosten. Für jeden Anwendungsfall ist daher aus wirtschaftlicher Sicht das optimale Konzept für den Einsatz der Ultrafiltration neu zu ermitteln. Ein entscheidendes Kriterium ist dabei die Frage, ob es sich um die Erweiterung eines bestehenden Wasserwerkes oder um den Neubau einer Anlage handelt.

Eine wirtschaftlich interessante Aufgabenstellung bietet der Einsatz der Membranfiltration zur Aufbereitung von Filtrerrückspülwasser aus der Spülung der konventionellen Filter (s. Konzept 3, Abb. 10.32). Dieses Einsatzkonzept ist nicht nur für die Trinkwassergewinnung aus Oberflächenwasser sondern auch für Grundwasserwerke von Interesse. Konventionelle Wasserwerke verbrauchen bis zu 10 % des ins Netz eingespeisten Produktes als Filtrerrückspülwasser. Die Aufbereitung des Filtrerrückspülwassers ist interessant für Wasserwerke,

- die durch die Rückgewinnung anfallende Entsorgungskosten einsparen können
- und / oder deren Rohwasserressourcen begrenzt sind und die Wiederverwendung des Filtrerrückspülwassers eine bessere Ausnutzung der Anlagenkapazität bedeutet.

Eine Rückführung des Filtrerrückspülwassers in den Prozess der Trinkwasseraufbereitung erfordert heute die sichere Entfernung von Mikroorganismen und Parasiten. Dazu bietet die Membranfiltration eine qualitativ bessere Alternative als optimierte konventionelle Verfahren. Aufgrund der geringeren Anlagenkapazität sind die Membrananlagen deutlich kleiner als im Fall 1 und 2 und können nicht selten in bestehenden Gebäuden untergebracht werden.

Kommunale Abwasserbehandlung

Herzstück jeder kommunalen Abwasserbehandlung ist die biologische Stufe, in welcher Mikroorganismen die Schadstofffracht des Abwassers verstoffwechseln und auf diese Weise den wesentlichen Teil der Abwasserreinigung leisten. Aufgabe der Verfahrenstechnik ist neben der Gewährleistung optimaler Betriebsbedingungen die möglichst vollständige Abtrennung der Biomasse vom gereinigten Abwasser. Die damit verbundene Fest-Flüssig-Phasentrennung ist in vielen Fällen der leistungsbestimmende Schritt kommunaler Abwasserreinigungsanlagen.

Die Trennung von Biomasse und biologisch gereinigtem Abwasser geschieht in der konventionellen kommunalen Abwasserbehandlung in der Regel über das Verfahren der Sedimentation. Nachteil dieses Verfahrens ist neben dem hohen Platzbedarf dessen nicht vollständiger Rückhalt der Biomasse. Auch eine nachgeschaltete Sandfiltration vermag dieses Problem nicht vollständig zu lösen. Bei den üblichen Methoden der kommunalen Klärtechnik gelangen daher in der Regel pathogene Krankheitserreger - wie Bakterien, Viren oder Parasiten - durch die Ab-

wassereinleitung in den Vorfluter. Die Barrierewirkung der Ultrafiltration verspricht hier prinzipiell die Lösung des Problems. Auch bei der Abwasserreinigung gibt es unterschiedliche Einsatzkonzepte für die Integration der Membranfiltration. Diese werden in Abb. 10.33 schematisch dargestellt.

Besteht die Aufgabe darin, eine bestehende Kläranlage bezüglich der Keimelimination zu erweitern, bietet sich auch hier eine nachgeschaltete Membranfiltration an (s. Konzept 1, Abb. 10.33). In diesem Fall wird lediglich die Barrierewirkung der Membran ausgenutzt. Aufgrund des geringen Feststoffgehaltes im bereits vorgeklärten Wasser kann die Membranfiltration hier mit hoher Filtrationsleistung und vergleichsweise geringen Betriebs- und Investitionskosten gefahren werden. Bei Kombination der Membranfiltration mit einer vorgeschalteten Fällung lassen sich neben dem Keimrückhalt zudem extrem niedrige Phosphatkonzentrationen im Ablauf realisieren [1].

Das zweite Konzept zur Einbindung der Membranfiltration in die biologische Abwasserreinigung kombiniert die Membranstufe direkt mit der Biologie (s. Konzept 2, Abb. 10.33). Dadurch entfällt die komplette konventionelle Nachklärung bestehend aus Sedimentation und eventuell nachgeschalteten Aufbereitungsschritten. Vorteil dieses Konzeptes ist neben dem vollständigen Keimrückhalt die Möglichkeit der Aufkonzentrierung der Biomasse.

Der Biomasse- oder Feststoffgehalt einer Biologie gilt als Maß für die volumenspezifische Reinigungsleistung des Prozesses. Bei üblichen Abwasserbiologien ist der Biomassegehalt bedingt durch die nachgeschaltete Sedimentation auf ca. 3–5 g/l begrenzt. Durch den Einsatz der Membranfiltration sind dagegen wesentlich höhere Konzentrationen bis zu 25 g/l realisierbar. Die höhere volumenspezifische Leistung des Prozesses führt bei gegebener Anlagenkapazität zu kleineren Belebungsbecken (s. Abb. 10.31). Alternativ zur starken Aufkonzentrierung des Belebtschlammes kann der Vorteil einer reduzierten Überschussschlammproduktion genutzt werden [28]. Die Kombination von Belebung und Membranfiltration bietet also eine Reihe verfahrenstechnischer Vorteile für den Gesamtprozess der kommunalen Abwasserbehandlung.

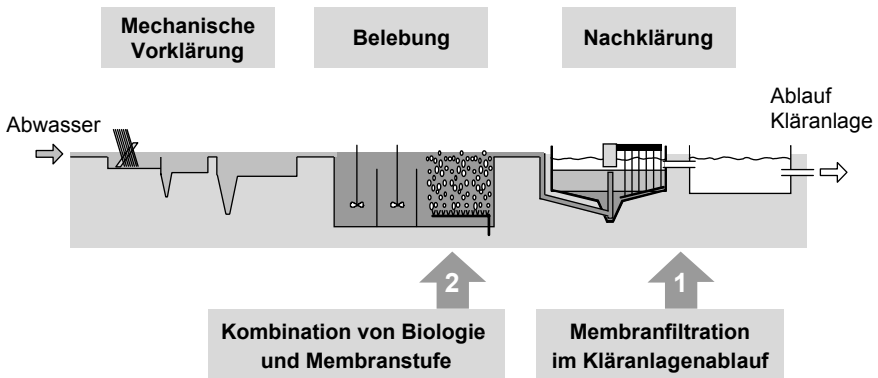


Abb. 10.33. Einsatzkonzepte der Membranfiltration in der kommunalen Abwasseraufbereitung

Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes in der Biologie ist der Betrieb dieses so genannten Membranbioreaktors (MBR) aufwendiger als der Betrieb der Membranstufe gemäß dem Konzept 1. Gelingt es jedoch, die Betriebskosten der Membranstufe an dieser Stelle deutlich zu senken, ist insgesamt ein Einsparpotenzial für den gesamten Prozess der kommunalen Abwasserbehandlung zu erwarten.

Zur Realisierung des Konzeptes 2 (Kombination aus Biologie und Membranfiltration) gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten (s. Abb. 10.34). Der klassische und in der industriellen Abwasserreinigung bereits langjährig erprobte Weg geht von einer externen Installation der Membrananlage aus. Über eine Druckpumpe wird das Abwasser der Membranstufe zugeführt. Aufgrund des höheren Drucks im Abwasser permeiert ein Teil des Wassers durch die Membran und wird als Filtrat (Permeat) abgeführt. Die Aufkonzentrierung der Biomasse geschieht in diesem Fall über die Rückführung des Konzentrates aus der Membranstufe.

Die zweite Möglichkeit der Kombination von Biologie und Membranstufe ist eine in die Belebung integrierte Membranfiltration. Dabei werden die Membranen in die Belebungsbecken eingetaucht. Die erforderliche transmembrane Druckdifferenz wird in diesem Fall über einen permeatseitigen Unterdruck erzeugt. Welches Konzept für einen konkreten Anwendungsfall wirtschaftlich optimal ist, kann letztlich nur in einem Kostenvergleich unter Berücksichtigung der jeweiligen Randbedingungen ermittelt werden.

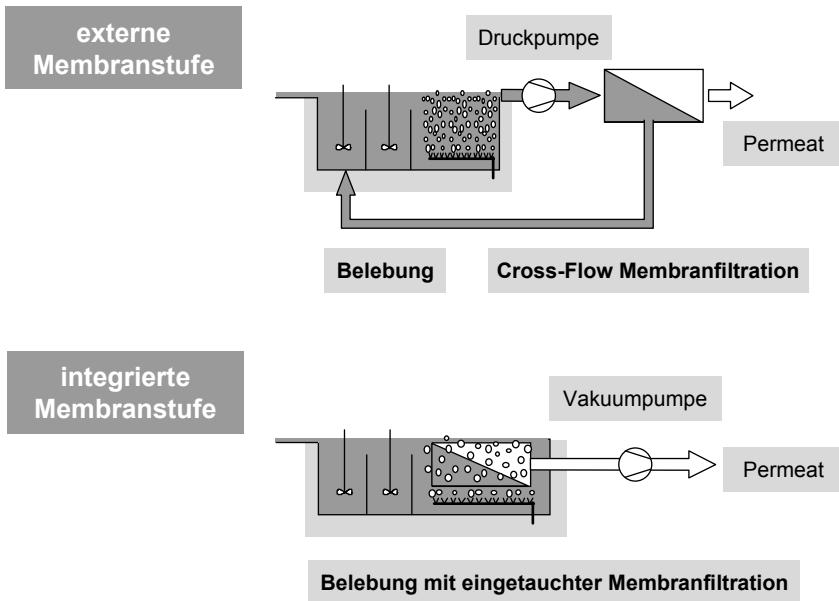


Abb. 10.34. Kombination von Biologie und Membranstufe

10.7.2 Anwendungsbeispiele aus der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung

Im Folgenden werden die zur Auslegung von Ultra- und Mikrofiltrationsprozessen in der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung relevanten Vorüberlegungen anhand von zwei Beispielen erläutert. Die dort aufgeführten Vor- und Nachteile der betrachteten Verfahrensvarianten hängen von den jeweiligen Randbedingungen ab und sind somit nicht direkt auf andere Anwendungsbeispiele übertragbar. Die Vorgehensweise zur Bewertung unterschiedlicher Verfahrensstrategien kann jedoch in ähnlicher Form auch auf andere Problemstellungen angewandt werden.

Ultrafiltrationsanlage zur Aufbereitung von Trinkwasser

Ende 2005 wurde die Erweiterung der Trinkwasseraufbereitungsanlage (TWA) Roetgen der WAG Wassergewinnungs- und -aufbereitungsgesellschaft Nordeifel mbH um eine zweistufige Ultrafiltration abgeschlossen. Neben einer Filtration des geflockten Rohwassers (s. Konzept 2, Abb. 10.32) wird eine zusätzliche Membranstufe eingesetzt, um die anfallenden Spülwässer aufzubereiten und in den Prozess zurückzuführen (s. Konzept 3, Abb. 10.32). Auf diese Weise konnte die Ausbeute des Gesamtprozesses auf 99 % erhöht werden. Die maximale Kapazität der Membranstufen beträgt 6.000 m³/h aufbereitetes Trinkwasser bzw. 600 m³/h zu reinigendes Spülwasser [10].

Das Rohwasser wird der Dreilägerbachtalsperre, der Kaltalsperre sowie dem Obersee der Rurtalsperre Schwammenauel entnommen und der TWA Roetgen zugeführt. Nach einer Vorfiltration⁶ wird der pH – Wert durch Zudosieren von Natronlauge oder Kohlenstoffdioxid eingestellt. Nach Zugabe des Flockungsmittels (Aluminiumsulfat) über einen regelbaren dynamischen Mischer erfolgt innerhalb der Rohrleitungen die Flockungsreaktion. In der Ultrafiltrationsstufe kommen Druckmembranen der Fa. X – Flow mit einem Kapillardurchmesser von 0,8 mm und einem nominalen Porendurchmesser von 0,02 µm im Dead-End-Betrieb zum Einsatz. In dieser Flockungsfiltration lagern sich die Flocken auf der Membran ab und stabilisieren auf diese Weise den Filtrationsbetrieb. Während eines Rückspülzyklus werden die abgelagerten Flocken zusammen mit den Störstoffen aus dem System ausgetragen. Nach dieser Membranstufe wird durch zwei Kalksteinfilterstufen⁷ eine Entsäuerung und eine Aufhärtung, gegebenenfalls aber auch eine Restenteisung sowie eine Entmanganung auf biologischem Wege sichergestellt. In einem letzten Verfahrensschritt wird ClO₂ zudosiert, um eine Desinfektion für den Transport in den Rohrleitungen vorzunehmen. Sämtliche Anlagenkomponenten sind redundant ausgeführt worden. Mit der Erweiterung der konventionellen

⁶ Optional kann Pulveraktivkohle nach der Vorfiltration zudosiert werden.

⁷ Optional kann vor den Kalksteinfilterstufen eine Aufhärtung durch CO₂ – Zugabe bzw. nach den Kalksteinfilterstufen eine Restentsäuerung durch Zugabe von Natronlauge erfolgen.

Anlage soll eine wirksame Partikelentfernung, eine weitgehende Elimination von organischen Wasserinhaltsstoffen sowie eine Entfernung von Eisen und Mangan auch bei stark schwankenden Zulaufqualitäten gewährleisten werden [10].

Im Vorfeld der Umbaumaßnahmen wurde eine umfangreiche Pilotierung zur Bewertung unterschiedlicher Verfahrensstrategien zum Einsatz der Membranfiltration innerhalb des Aufbereitungsprozesses durchgeführt. Unter anderem wurden Membranverfahren zur Filtration des geflockten Rohwassers im Hinblick auf betriebliche, verfahrenstechnische und wirtschaftliche Aspekte einander gegenübergestellt [10, 11, 12]. Im Rahmen dieser Voruntersuchungen haben sich Druckrohrsysteme und getauchte Membranmodule im Vakuumbetrieb als besonders geeignet herausgestellt und wurden daraufhin in weiterführenden Untersuchungen miteinander verglichen. Die genannten Verfahren konnten als aus wirtschaftlicher Sicht gleichwertig eingestuft werden, so dass beide Konzepte bis zur Ausschreibung geplant wurden. Letzten Endes konnte sich das Druckrohrsystem gegenüber dem getauchten Modulsystem im Wettbewerb unterschiedlicher Anbieter aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten durchsetzen und wurde in der TWA Roetgen mit einer Membranfläche von insgesamt 70.000 m² realisiert [10].

Das Permeat der zweiten Membranstufe zur Aufbereitung des chemikalienfreien⁸ Spülwassers wird in den Zulauf der ersten Membranstufe zur Filtration des geflockten Rohwassers zurückgeführt. Auch für diesen Prozess wurden unterschiedliche Verfahrensstrategien untersucht und im Rahmen einer Pilotierung bewertet. In der Behandlungsstufe kommen vertikale Druckmembranen der Fa. Inge zum Einsatz, welche einen Kapillardurchmesser von 1,5 mm aufweisen und insgesamt eine Membranfläche von 7.000 m² zur Verfügung stellen [10].

Die Investitionskosten zur Erweiterung der TWA Roetgen um eine zweistufige Membranfiltration belaufen sich auf 24 Mio. Euro netto. Die spezifischen Aufbereitungskosten der neuen Anlage inklusive des Kapitaldienstes betragen weniger als 0,1 €/m³ aufbereitetem Trinkwasser. Mit der bestehenden Anlage wird die Region Aachen mit etwa 30 Mio. m³/a Trinkwasser versorgt.

Ultrafiltrationsanlage zur Behandlung von Abwasser

Im Juli 2004 wurde vom Erftverband eine Kläranlage mit einer Kapazität von 80.000 Einwohnerwerten (EW) in Betrieb genommen, in welcher das kommunale Abwasser der Städte Kaarst, Korschenbroich und Neuss behandelt wird. Als mechanische Vorbehandlung dieses Gruppenklärwerks (GKW) Nordkanal kommt ein Grobrechen, ein Sandfang sowie ein Maschensieb⁹ mit einer Maschenweite von

⁸ Die zur Reinigung der ersten Membranstufe anfallenden sauren und alkalischen Spülwasser werden gesammelt, neutralisiert, einer Sedimentationsstufe zugeführt und schließlich in den Vorfluter abgeleitet.

⁹ Zu Beginn wurde die Anlage mit einem Sieb mit einer Spaltweite von 0,5 mm und einer Spaltlänge von 24 mm ausgestattet. Dieses wurde jedoch durch ein Maschensieb ersetzt, welches in größerem Umfang faserige Stoffe zurückhält und somit einer Verzapfung des Hohlfasermoduls vorbeugt.

1,0 mm zum Einsatz. Die in das Nitrifikationsbecken mit einem Trockensubstanzgehalt von $TS = 12 \text{ g/l}$ getauchten Hohlfasermodule der Fa. Zenon weisen einen nominalen Porendurchmesser von $d_N = 0,04 \text{ }\mu\text{m}$ sowie eine Gesamtmembranfläche von 84.400 m^2 auf (s. Konzept 2, Abb. 10.33). Es erfolgt eine Rezirkulation des mit Nitrat angereicherten Schlammes in die vorgeschaltete Denitrifikation sowie eine Entsorgung des Überschussschlammes aus der Nitrifikationsstufe, welcher einem Eindicker und einer maschinellen Entwässerung zugeführt wird. Die maximale Kapazität bei Regenwetter beläuft sich auf bis zu $2.000 \text{ m}^3/\text{h}$ Abwasser [15].

Zu Beginn der Planungsphase wurden unterschiedliche Verfahrensstrategien ausgearbeitet und hinsichtlich der Bewertungskriterien

- Raumbedarf,
- Energiebedarf
- sowie Eignung für eine Stickstoffelimination

miteinander verglichen. Getauchte Membranmodule zur Phasenseparation sind sowohl in externer Aufstellung in separaten Filterkammern wie auch integriert im Belebungsbecken betrachtet worden. Daneben wurden auch konventionelle Verfahrensweisen mit anaerober Schlammbehandlung und aerober Schlammstabilisierung untersucht. Während die im Belebungsbecken integrierten getauchten Membranmodule im Hinblick auf den Raumbedarf deutliche Vorteile aufweisen, sind extern aufgestellte Membranfiltrationseinheiten hinsichtlich der Stickstoffelimination von Vorteil. Für diese Membranbioreaktoren mit separaten Filterkammern ergeben sich geringere TS – Gehalte im Belebungsbecken, was wiederum zu größeren Anlagenvolumina, zu größeren hydraulischen Verweilzeiten und daraus resultierend zu höheren hydraulischen Pufferkapazitäten führt [15]. Im Folgenden wird auf die Investitionskosten, die Betriebskosten sowie die Jahreskosten der unterschiedlichen Konzepte in Form einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung näher eingegangen.

Seitens der Bezirksregierung Düsseldorf wurde zur Erhöhung der Betriebssicherheit die Verwendung redundanter Membranfilterstraßen gefordert. Das hat zur Folge, dass im Regelbetrieb der spezifische Membranfluß um 25 % geringer ist als unter Maximalauslastung. Die spezifischen Investitionskosten der unterschiedlichen Varianten eines Membranbioreaktors liegen mit $259 - 277 \text{ €/EW}$ unterhalb der spezifischen Investitionskosten der betrachteten konventionellen Verfahrensstrategien mit $278 - 297 \text{ €/EW}$. Dadurch ergibt sich ein geringer Kostenvorteil des Membranverfahrens gegenüber einer hinsichtlich der Ablaufqualität vergleichbaren, konventionellen Abwasserbehandlung. Wie in Abb. 10.35 dargestellt, nehmen die spezifischen Investitionskosten mit zunehmender Kapazität der Anlage ab. Das GKW Nordkanal mit insgesamt 80.000 Einwohnerwerten ist daher zur Abschätzung der Investitionskosten von Kläranlagen kleinerer Größe nicht repräsentativ [16].

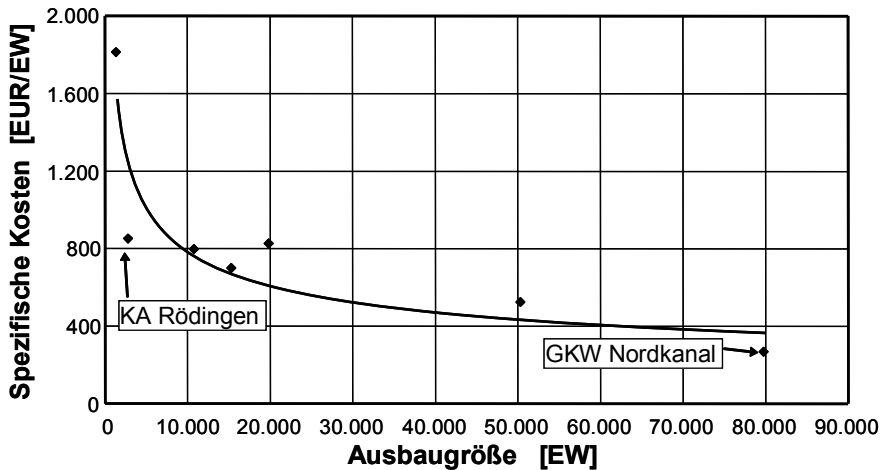


Abb. 10.35. Spezifische Investitionskosten für Kläranlagenneubauten der Jahre 1993-2003 [16]

In der vom Erftverband durchgeführten Wirtschaftlichkeitsbetrachtung fließen

- Personalkosten,
- Energiekosten,
- Unterhalts- und Wartungskosten,
- Entsorgungskosten
- sowie Kosten für Betriebsmittel und Abwasserabgabe

in die Betriebskostenrechnung ein. Während sich die spezifischen Betriebskosten eines konventionellen Verfahrens auf 0,20 €/m³ Abwasser (anaerobe Schlammbehandlung) bzw. 0,22 €/m³ Abwasser (aerobe Schlammstabilisierung) belaufen, müssen für die unterschiedlichen Ausführungen eines Membranbioreaktors 0,24 – 0,25 €/m³ Abwasser veranschlagt werden [16]. Die Unterschiede stehen hauptsächlich im Zusammenhang mit dem höheren Energieverbrauch der Membranbelebungsanlagen. Die etwas höheren Betriebskosten der Membranverfahren bedingen allerdings nur einen geringen Wettbewerbsnachteil dieser Systeme. Ausschlaggebend für den wirtschaftlichen Vergleich zu konventionellen Systemen sind viel mehr die Lebensdauer der Membranfilter und die Reinvestitionskosten.

Zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit wurde daher ein Jahreskostenvergleich nach den *Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen* des LAWA – Arbeitskreises *Kostennutzungsuntersuchungen in der Wasserwirtschaft* durchgeführt [36]. Auf Basis der Projektkostenbarwert – Methode wurden die Projektkosten gemäß den obigen Investitions- und Betriebskosten für einen Zeitraum von 25 Jahren berechnet. Hieraus konnten die spezifischen Jahreskosten eines konventionellen Verfahrens zu 0,46 €/m³ Abwasser berechnet werden. Aus dieser Betrachtung können die Membranersatzkosten in Abhängigkeit von der Membranlebensdauer bestimmt werden, ab welchen das MBR – Verfahren gegenüber dem konventionellen Verfahren wirtschaftlicher ist [16]. Ein großes Einspar-

potential stellt dementsprechend die voranschreitende Membranentwicklung (geringere Membrankosten, höhere Membranlebensdauer) wie auch die Modul- und Verfahrensentwicklung dar.

Ob eine Gleichwertigkeit konventioneller Verfahren zu einer großtechnischen Membranbelebungsanlage gegeben ist, hängt zudem von der geforderten Güte des gereinigten Abwassers ab. Durch die Verwendung einer Membranstufe kann gegenüber herkömmlichen Kläranlagen auf Nachklärbecken und unter gleichwertigen Qualitätsanforderungen häufig auf zusätzlich nachgeschaltete Filtrationsstufen bzw. Desinfektionsstufen verzichtet werden.

Auf Basis dieser Vorüberlegungen wurde ein in das Nitrifikationsbecken getauchtes Hohlfasersystem in dem GWK Nordkanal realisiert. Mit Hilfe von „Computational Fluid Dynamics“-Analysen (CFD) zur Berechnung des Strömungsfeldes innerhalb eines Membrantanks wurde zudem die Hydrodynamik des Gesamtsystems bewertet [31]. Im Zuge einer Inbetriebnahmephase unter Teillast wurden verfahrenstechnische, maschinentechnische wie auch steuerungstechnische Untersuchungen durchgeführt, ehe die bestehende alte Anlage vollständig außer Betrieb genommen wurde.

Zur Entfernung des Membranfoulings werden regelmäßig chemische Reinigungen im eingebauten Zustand gegen Luft durchgeführt. Zusätzlich erfolgen Intensivreinigungen der Membrankassetten in separaten Waschkammern. In der ersten Betriebsphase hat sich gezeigt, dass unter voller Auslastung ein spezifischer Energiebedarf von etwa $0,8 \text{ kWh/m}^3$ Abwasser erreicht werden kann. Die spezifischen Betriebskosten beliefen sich im ersten Jahr auf $0,26 \text{ €/m}^3$ Abwasser. Während die Erfahrung des Erftverbandes gezeigt hat, dass eine Hygienisierung des Wassers mittels Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen gewährleistet werden kann, ist jedoch eine Elimination organischer Spurenschadstoffe nur bedingt möglich [15].

10.8 Berechnungsbeispiel

Aufgabe 10.1: Optimierung eines Waschprozesses zur „Rein“protein-gewinnung

In einer Molkerei soll in einer 2-stufigen Ultrafiltration/Gegenstromwaschung entsprechend Abb. 10.36 aus einer Molke mit einem Proteingehalt von 1 % und einem Salz-/Laktosegehalt von 4 % ein hochwertiges Proteinkonzentrat (10 % Protein, 0,1 % Salz/Laktose) gewonnen werden.

1. Berechnen Sie alle Massenströme, Konzentrationen und Permeatflüsse sowie die in jeder Stufe erforderliche Membranfläche für einen spezifischen Wassereinsatz von $\dot{m}_6 / \dot{m}_1 = 0,5$.
2. Diskutieren Sie den Zusammenhang zwischen Wassereinsatz und erforderlicher Membranfläche. Wird für einen bestimmten Wassereinsatz die notwendige Membranfläche minimal?

3. Diskutieren Sie qualitativ, ob die Gegenstromwaschung (Rückführung des Permeates der 2. Stufe) unter Kostengesichtspunkten in allen Fällen sinnvoll ist.

Voraussetzungen:

- Gültigkeit des Deckschichtmodells, d.h.

$$v_P = k \ln \frac{w_{P_G}}{w_{P_{\text{Feed}}}}$$

- Aufgrund hoher Umwälzraten sind die Protein- und Salzkonzentrationen innerhalb einer Stufe überall gleich groß.

Auslegungsdaten:

Molkestrom	$\dot{m}_1 = 2 \text{ kg/s}$
Proteinkonzentration in Molke	$w_{P_1} = 1\%$
Salzkonzentration (Salz, Laktose) in Molke	$w_{S_1} = 4\%$
Proteinkonzentration Produkt	$w_{P_3} = 10\%$
Salz- und Laktosekonzentration im Produkt	$w_{S_3} = 0,1\%$

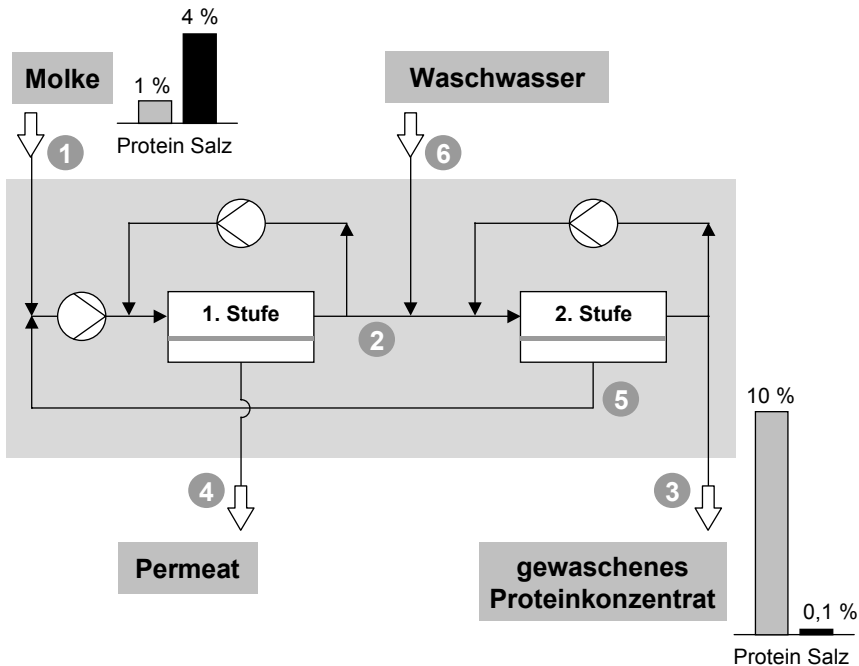


Abb. 10.36. Zweistufige Ultrafiltration mit Gegenstromwaschung

(Sättigungs-) Grenzkonzentration

$$w_{P_G} = 60 \%$$

Stoffübergangskoeffizient

$$k_1 = k_2 = 40 \text{ l}/(\text{m}^2 \text{ h})$$

Flüssigkeitsdichte

$$\rho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$$

Rückhaltevermögen für Protein

$$R_P = 1$$

Rückhaltevermögen für Salze und Laktose

$$R_S^* = 0$$

Beachten Sie den Unterschied zwischen dem Salzgehalt w_S und dem im Zusammenhang mit dem Salzurückhaltevermögen zu verwendenden Salzgehalt w_S^* (s. Abb. 10.37). Weiterhin zu beachten sind folgende Randbedingungen:

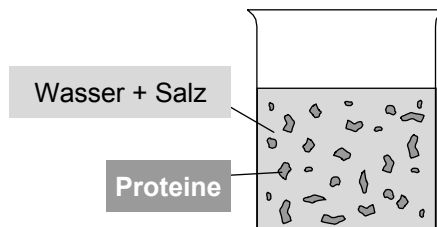
$$\text{a) } w_{P_2} \leq w_{P_G} ,$$

$$\text{b) } w_{S_4}^* \leq w_{S_1}^* .$$

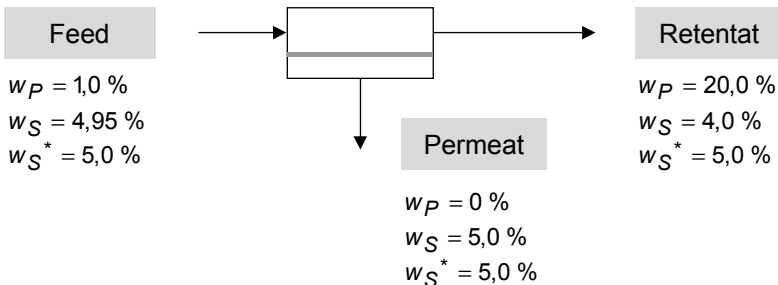
$$\dot{m}_{\text{tot}} = \dot{m}_P + \dot{m}_S + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$w_P = \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_{\text{tot}}} \quad w_S = \frac{\dot{m}_S}{\dot{m}_{\text{tot}}}$$

$$w_S^* = \frac{\dot{m}_S}{\dot{m}_S + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{w_S}{1 - w_P}$$

**Ultrafiltration:**

$$R_S^* = \frac{w_S^* \text{Feed} - w_S^* \text{Perm}}{w_S^* \text{Feed}} = 0$$

Beispiel**Abb. 10.37.** Definition der Konzentrationen

Lösung**1. Berechnung der Massenströme, Konzentrationen, Permeatflüsse und Membranflächen**

Massenbilanz, Proteinbilanz und Salzbilanz um die Gesamtanlage und die 2. Stufe liefern in Verbindung mit den Angaben

$$R_{P_1} = R_{P_2} = 1, \quad R_{S_1}^* = R_{S_2}^* = 0$$

und den Gleichungen für die Permeatflüsse in beiden Stufen

$$v_{P_1} = k_1 \ln \frac{w_{PG}}{w_{P_2}}, \quad v_{P_2} = k_2 \ln \frac{w_{PG}}{w_{P_3}}$$

die in Abb. 10.38 zusammengestellten Werte für die gesuchten Massenströme, Konzentrationen, Permeatflüsse und zu installierenden Membranflächen.

Überprüfung: Für den Fall $\dot{m}_1 = 2 \text{ kg/s}$ und $\dot{m}_6 = 1 \text{ kg/s}$ sind die Randbedingungen a) und b) erfüllt.

Massenströme und Konzentrationen							
		1	2	3	4	5	6
$\dot{m}_i$	[kg/s]	2,0	0,06	0,2	2,8	0,86	1,0
w_{P_i}	[%]	1,0	33,33	10,0	0	0	0
w_{S_i}	[%]	4,0	1,9	0,1	2,85	0,11	0
$w_{S_i}^*$	[%]	4,04	2,85	0,11	2,85	0,11	0

Permeatflüsse		
v_{P_1}	[l/m²h]	23,5
v_{P_2}	[l/m²h]	71,7
Membranfläche		
A_{M_1}	[m²]	429
A_{M_2}	[m²]	43
$A_{M_{tot}}$	[m²]	472

Abb. 10.38. Ergebnisse für den Fall $\dot{m}_6 / \dot{m}_1 = 0,5$

2. Variation der Waschwassermenge, Optimierung

Für den Grenzfall $w_{S_4}^* \rightarrow w_{S_1}^*$ ($\dot{m}_6 \rightarrow 0$) liefert die Rechnung in diesem Fall¹⁰ ein unsinniges Ergebnis ($w_{P_2} = 80,2 \% > w_{PG}$).

Für den Fall $w_{P_2} \rightarrow w_{PG}$ sind die Ergebnisse in Abb. 10.39 zusammengestellt. Danach ist der Waschwasserverbrauch gegenüber dem Auslegungsfall auf $\dot{m}_{6\min} = 0,421 \text{ kg/s}$ reduziert, so dass die Kosten für die zu installierende Membranfläche in der 1. Stufe sehr groß werden.

¹⁰ Beachte: Bei anderen Ausgangskonzentrationen kann aus der Bedingung $w_{S_4}^* \leq w_{S_1}^*$ ein sinniges Ergebnis folgen.

Massenströme und Konzentrationen							Permeatflüsse		
	1	2	3	4	5	6	v_{P_1}	[l/m ² h]	0,1
$\dot{m}_i$ [kg/s]	2,0	0,033	0,2	2,221	0,254	0,421	v_{P_2}	[l/m ² h]	71,7
w_{P_i} [%]	1,0	59,8	10,0	0	0	0	Membranfläche		
w_{S_i} [%]	4,0	1,44	0,1	3,59	0,11	0	A_{M_1}	[m ²]	>50.000
$w_{S_i}^*$ [%]	4,04	3,59	0,11	3,59	0,11	0	A_{M_2}	[m ²]	12,8
							$A_{M_{tot}}$	[m ²]	>50.000

Abb. 10.39. Ergebnisse für den Fall $w_{P_2} \rightarrow w_{P_G}$

Für sehr große Waschwasserströme ($\dot{m}_6 \rightarrow \infty$) bei vorgegebener Produktkonzentration wird die Membranfläche in beiden Stufen ebenfalls sehr groß ($A_{M_{tot}} \rightarrow \infty$), so dass zwischen diesen beiden Extremfällen ein optimaler Waschwasserstrom existiert, für den die insgesamt zu installierende Membranfläche minimal wird. Dieses Optimum folgt aus

$$\frac{d A_{M_{tot}}}{d \dot{m}_6} = 0.$$

In der Praxis lässt sich das Optimum nur über eine numerische Rechnung oder die Berechnung mehrerer Fälle für unterschiedliche Waschwasserströme und anschließender grafischer Interpolation bestimmen. Im vorliegenden Fall ergibt sich

$$\dot{m}_{6_{opt}} = 2 \text{ kg/s bzw. } \dot{m}_6 / \dot{m}_1 = 1 \text{ und } A_{M_{tot}} = 346 \text{ m}^2.$$

Zu beachten ist, dass diese Auslegung nicht notwendigerweise auch im Hinblick auf die spezifischen Aufarbeitungskosten ein Optimum darstellt. Dies hängt von den Investitionskosten, den Waschwasserkosten und von den Kosten für die Verwertung bzw. Entsorgung der Salzlösung $\dot{m}_4$ ab.

3. Vergleich Gegenstromwaschung / Anlage ohne Rückführung

Abschließend sei die im Hinblick auf die Membranfläche optimale zweistufige Anlage mit Rückführung verglichen mit dem entsprechenden optimalen Fall einer zweistufigen Anlage ohne Rückführung (Abb. 10.40).

Demnach kann mit den vorgegebenen Feed- und Produktkonzentrationen durch höheren Waschwassereinsatz ($\dot{m}_6 = 2,6 \text{ kg/s}$) die zu installierende Membranfläche gegenüber dem Fall mit Rückführung gesenkt werden. Welche der beiden Schaltungen kostengünstiger ist, kann nur im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung festgestellt werden.

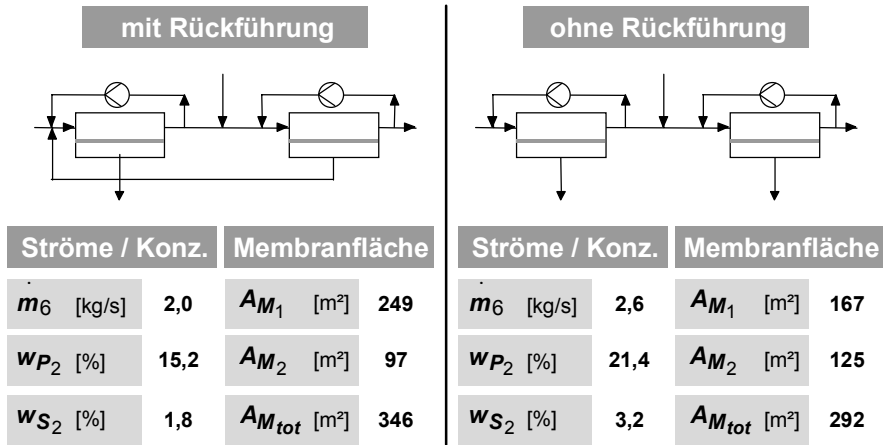


Abb. 10.40. Vergleich der Ergebnisse mit und ohne Rückführung

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

a	[-]	Parameter
A	[m ²]	Fläche
b	[(bar m ³)/kg]	osmotischer Koeffizient
B	[-]	Konstante
C	[-]	Konstante
d	[m]	Durchmesser
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
F	[N]	Kraft
i	[-]	Exponent
j	[-]	Exponent
k	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
K	[m ³ /(m ² s bar)]	Membranpermeabilität
M	[kg/kmol]	Molmasse
$\dot{m}$	[kg/s]	Massenstrom
$\dot{m}''$	[kg/(m ² s)]	flächenspezifischer Massenstrom
n	[min ⁻¹]	Drehzahl
n	[-]	Exponent
p	[bar]	Druck
P''	[kWh/m ³]	permeatspezifischer Energiebedarf
R	[-]	Rückhaltevermögen
$\mathfrak{R}$	[kJ/(kmol K)]	allg. Gaskonstante

R	$[m^{-1}]$	Strömungswiderstand
S	$[-]$	Selektivität
t	$[s]$	Zeit
T	$[K]$	Temperatur
TS	$[g/l]$	Trockensubstanzgehalt
v	$[m/s]$	Strömungsgeschwindigkeit, Volumenstromd.
$\dot{V}$	$[m^3/h]$	Volumenstrom
$\dot{V}''$	$[l/(m^2 h)]$	flächenspezifischer Volumenstrom
w	$[-]$	Massenanteil
x	$[-]$	Stoffmengenanteil
x	$[m]$	Laufkoordinate
y	$[-]$	Stoffmengenanteil
y	$[m]$	Laufkoordinate
α	$[-]$	Winkel
δ	$[m]$	Grenzschichtdicke
η	$[kg/(m s)]$	dynamische Viskosität
η	$[-]$	Wirkungsgrad
Θ	$[^\circ]$	Kontaktwinkel
ν	$[m^2/s]$	kinematische Viskosität
π	$[bar]$	osmotischer Druck
ρ	$[kg/m^3]$	Massendichte
τ	$[N/m^2]$	Schubspannung
ϕ	$[-]$	Ausbeute

Indizes

ab	von der Membran weg
CF	Cross-Flow
DS	Deckschicht
eff	effektiv
F	Feed
ges	gesamt
G	Grenz
hyd	hydraulisch
isoel.	isoelektrisch
max	maximal
M	Membran
N	Normalkraft
N	nominal
opt	optimal
P	Permeat
P	Partikel
P	Protein

P	Pumpe
R	Retentat
R	Reibung
s	solid, Feststoff
stat	stationär
S	Sättigung
S	gelöste bzw. dispergierte Substanz
SE	Stokes-Einstein
tot	total
W	Wasser
zu	zur Membran hin
α	Eintritt
ω	Austritt
0	Standard- / Referenzzustand
1-6	Zustandsbezeichnungen

Kennzahlen

$Re = \frac{v d_h}{\nu}$	Reynoldszahl
$Sh = \frac{k d_h}{D}$	Sherwoodzahl
$Sc = \frac{\nu}{D}$	Schmidtzahl

Abkürzungen

CA	Celluloseacetat
EW	Einwohnerwert
FP	Fluorpolymer
GKW	Gruppenklärwerk
PA	Polyamid / Polyaramid
PAN	Polyacrylnitril
PE	Polyethylen
PES	Polyethersulfon
PS	Polysulfon
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
TWA	Trinkwasseraufbereitungsanlage

Literatur

1. Altmann H J, Dittrich J, Gnirß R, Peter-Fröhlich A, Sarfert F (1995) Mikrofiltration von kommunalem Abwasser zur Keim- und P-Entfernung. *Korrespondenz Abwasser* 42(5) 758-769
2. Altmann J (2000) Partikelablagerung und Deckschichtbildung an überströmten Membranen. Dissertation an der TU Dresden
3. Belfort G, Davis R H, Zydney A L (1994) The Behavior of Suspensions and Macromolecular Solutions in Crossflow Microfiltration. *J Membr Sci*, 96, 1-58
4. Bowen WR, Jenner F (1995) Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review, *Advances in Colloid and Interface Science*. 56, 141-200
5. Cheryan M (1998) *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Co, Ltd, Lancaster, PA, USA
6. Cho J, Amy G, Pellegrino J (2000) Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration membrane. *J Membr Sci*, 164, 89-110
7. Cornelissen ER (1997) Membrane fouling in waste water treatment. PhD-Thesis Universität Twente (NL)
8. Cuperus FP (1990) Characterization of Ultrafiltration Membranes. PhD-Thesis Universität Twente (NL)
9. Dautzenberg W, Hagmeyer G, Gimbel R, Kiepke O (2001) Direkte Aufbereitung von Talsperrenwasser mit der Kombination Flockung / Ultrafiltration. *Bbr Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau*, Günther Wirtz, Köln
10. Dautzenberg W, Holy A (2005) Planung und Bau der größten deutschen UF-Membrananlage zur Trinkwasseraufbereitung und Spülwasserbehandlung im Wasserwerk Roetgen. Tagungsband zur 6. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik; Aachen
11. Dautzenberg W, Kiepke O, Gimbel R, Hagmeyer G, Panglisch S, Exner M, Gebel J (1998) Überprüfung der Einsatzmöglichkeiten der Membranfiltration zur großtechnischen Talsperrenwasseraufbereitung mit Pilotanlagen. Abschlussbericht zum F-+E-BMBF Forschungsvorhaben 02WT9646/0 unveröffentlicht, IWW Mühlheim
12. Dautzenberg, W, Hagmeyer G et al. (2001) Großtechnische Pilotversuche zur Aufbereitung von Talsperrenwasser mittels Membranfiltration. Abschlussbericht zum F-+E-BMBF Forschungsvorhaben 02WT9844/1 unveröffentlicht, IWW Mühlheim
13. Davis RH, Sherwood J D (1990) A similarity Solution for Steady-State Crossflow Microfiltration. *Chem Eng Sci*, 45, 3204-3209
14. Dunham SR, Kronmiller DL (1995) Membrane cleaning under the microscope - Successful cleaning means knowing the foulants. *Water Technology*, 09/95
15. Engelhardt N, Brepols C, Janot A (2005) Das Gruppenklärwerk Nordkanal nach einem Jahr Betrieb – eine Perspektive für große Membranbelebungsanlagen. Tagungsband zur 6. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik; Aachen
16. Engelhardt N, Rothe J Chr (9/2001) Sind großtechnische Membrananlagen wirtschaftlich? Erkenntnisse aus Anlagenbetrieb und Planung. Tagungsband zur 4. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik; Aachen
17. Fane A G (1984) Ultrafiltration of Suspensions. *J Membr Sci*, 20, 249-259

18. Fischer E (1987) Untersuchungen zum Trennprozess bei der Querstromfiltration. VDI Fortschritt-Berichte Reihe 3, Nr 139, VDI Verlag Düsseldorf
19. Fischer E, Raasch J (1984) Querstromfiltration. (Cross Flow Filtration.) Chem Ing Tech 56 S:573-578
20. Flemming H-C (1995) Biofouling bei Membranprozessen. Springer Verlag, Berlin Heidelberg
21. Fritz A, Pahl M H (1995) Abscheidegesetz zur Querstromfiltration in turbulenter Strömung. Veröffentlichung
22. Fukushima Y, Matsumoto K (1996) Filtration of yeast suspensions by Rotary Disk Module. Proceedings – 7th World Filtration Congress Budapest 1996
23. Gekas V, Träghard G, Hallström B (1993) Ultrafiltration Membrane Performance Fundamentals. The Swedish Foundation for Membrane Technology, Lund (S)
24. Gernedel C, Kessler H G (1981) Ultrafiltration kolloidaler Systeme und die den Widerstand Ablagerungsschicht beeinflussenden Faktoren. vt verfahrenstechnik 15, 9, 646-650
25. Gillot J, Brinkmann B, Garcera D (1986) New Ceramic Filter Media for Crossflow-Microfiltration and Ultrafiltration. Proceedings of the 4th World Filtration Congress, B-Ostende, 22.-25. April 1986, Part III, pp 6.13 - 6.20
26. Gimbel R, Hagmeyer G, Panglisch S, Schippers J (9/2001) Perspektiven der Membranfiltration zur Trinkwasseraufbereitung. Tagungsband zur 4. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik; Aachen
27. Gorenflo A (2002) Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration. Dissertation an der Universität Karlsruhe
28. Günder B, Krauth K (1998) Belebungsverfahren mit minimaler Überschussschlammproduktion. Tagungsband zur 2. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik; Aachen
29. Hanemaaijer JH, Robbertsen T, Van den Boomgaard T, Gunnink, JW (1989) Fouling of ultrafiltration membranes - The role of protein adsorption and salt precipitation. J Membr Sci (1989), 40(2), 199-217
30. Hong J, Elimelech M (1997) Chemical and Physical Aspects of NOM Fouling of Nanofiltration Membranes. J Mem Sci, 132, 159-181
31. Hunze M, Schumacher S, Brepols C, Engelhardt N, Brockmann M (2005) Die Membranbelegung der Kläranlage Nordkanal – CFD-Modellierung – Ein Tool zur Analyse der Systemverhältnisse. Tagungsband zur 6. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen
32. Jonsson G, Pradanos P, Hernandez A (1996) Fouling Phenomena in Microporous Membranes - Flux Decline Kinetics and Structural Modifications. J Membr Sci, 112, 171-183
33. Jucker C, Clark MM (1994) Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. J Membr Sci, 97, 37-52
34. Kortenbusch M (1990) Zum Stofftransport bei der deckschichtbildenden Querstromfiltration kolloidaler Suspensionen. Dissertation RWTH Aachen
35. Krack R (2000) Cleaning of Membranes in Water and Wastewater Applications. In: Membrane Technology in Water and Wastewater Treatment. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK
36. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998) Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen, Kulturbuchverlag Berlin GmbH

37. Liew MKH, Fane AG, Rogers PL (1997) Fouling of microfiltration membranes by broth-free antifoam agents. *Biotechnology and Bioengineering* 56(1), 89-98
38. Liu C, Caothien S, Hayes J, Caothuy T, Otoyoto T, Ogawa T (2001) Membrane Chemical Cleaning: From Art to Science. *Proceedings Membrane Technology Conference*, San Antonio, Texas (USA) 4.-7. März 2001
39. Mulder M (1996) *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers
40. Murkes J, Carlsson G (1988) *Crossflow Filtration, Theory and Practice*. John Wiley & Sons Ltd
41. Nilsson J-L (1989) *A Study of Ultrafiltration Membrane Fouling*. PhD-Thesis Lund University, Schweden
42. Nuortila-Jokinen J, Kuparinen A, Nystrom M (1998) Tailoring an economical membrane process for internal purification in the paper industry. *Desalination* 119(1-3), 11-19
43. Panglisch S (2001) *Zur Bildung und Vermeidung schwer entfernbare Partikelablagerungen in Kapillarmembranen bei der Dead-End Filtration*. Dissertation an der Gerhard-Mercator Universität Duisburg
44. Pihlajamäki A (1998) *Electrochemical Characterisation of Filter Media Properties and Their Exploitation in Enhanced Filtration*. PhD-Thesis Lappeenranta University of Technology, Finland
45. Porter M C (1972) Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration. *Ind Eng Chem Prod Res Develop*, 11, 233-248
46. Rautenbach R, Albrecht R (1981) *Membrantrennverfahren - Ultrafiltration und Umkehrosmose*. Otto Salle Verlag, Frankfurt
47. Rippberger S (1992) *Mikrofiltration mit Membranen, Grundlagen, Verfahren, Anwendungen*. Verlag VCH, Weinheim
48. Rippberger S (1993) Berechnungsansätze zur Crossflow-Filtration. *Chem-Ing-Tech*. 65, Nr 5, 533-540
49. Rosenberger S (2003) *Charakterisierung von belebtem Schlamm in Membranbelebungsreaktoren zur Abwasserreinigung*. Dissertation TU Berlin, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 769, VDI Verlag Düsseldorf
50. Schäfer AI (1999) *Natural Organics Removal Using Membranes*. PhD-Thesis, UNESCO Centre for Membrane Science and Technology, Sydney, Australia
51. Schock G (1985) *Mikrofiltration an überströmten Membranen*. Dissertation, RWTH Aachen
52. Strathmann H (1984) *Water and Wastewater Treatment Experience in Europe and Japan using Ultrafiltration*. In: Georges Belfort (ed.) *Synthetic Membran Processes*.
53. Trägårdh G (1989) Membrane Cleaning. *Desalination* 71, 325-335
54. Wagner J (2001) *Membrane Filtration Handbook - Practical Tips and Hints*. Osmonics Inc, Minnetonka (USA)
55. Wijmans JG, Nakao S, Smolders CA (1984) Flux Limitation in Ultrafiltration: Osmotic Pressure Model and Gel Layer Model. *J. Membr. Sci.* 20, 115 - 124
56. Zeman LJ, Zydney AL (1996) *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*. Marcel Dekker Inc, New York
57. Zydney AL, Colton C K (1972) *Ind Eng Chem Prod Res Develop*, 11, 3, 234-248

11 Elektrodialyse

11.1 Verfahrensbeschreibung

Elektrodialyse (abgekürzt ED) ermöglicht die Konzentration bzw. Abreicherung elektrisch geladener Ionen und Moleküle aus meist wässrigen Lösungen. Das Verfahren erreichte schon in den 60er Jahren kommerzielle Reife [13, 17, 39].

Zur Aufkonzentrierung oder Entfernung ionischer Komponenten aus Lösungen macht man sich die entgegen gesetzten Wanderrichtungen unterschiedlich geladener Ionen im elektrischen Gleichspannungsfeld zunutze: Gelöste Anionen (z. B. Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , etc.) wandern in Richtung der positiv geladenen Anode (+), Kationen (z. B. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , etc.) dagegen in Richtung der negativ geladenen Kathode (-), wie dies in der Abb. 11.1 a) verdeutlicht ist.

Diese Ionenwanderung kann mit Hilfe von ionenselektiven Membranen kontrolliert werden: Anionenaustauschermembranen (AAM) sind permeabel für Anionen, Kationen werden dagegen zurückgehalten. Entsprechend umgekehrtes Verhalten zeigen Kationenaustauschermembranen (KAM, Abb. 11.1 b).

Das Prinzip der konventionellen Elektrodialyse, bereits 1940 von Meyer und Strauß [20] beschrieben, ist in Abb. 11.2 dargestellt. Die abwechselnde Anordnung von An- und Kationenaustauschermembranen, die in einem Membranstapel, dem sogenannten „Stack“ angeordnet sind, teilt ein von der Salzlösung durchströmtes Volumen in einzelne hydraulisch getrennte Zellen (Kompartimente) - die Grundeinheit des Stacks bildet eine Diluat- und eine Konzentratkammer.

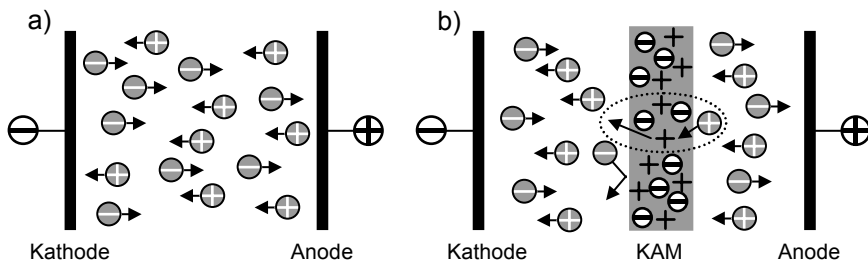


Abb. 11.1. a) Geladene Teilchen im elektrischen Feld **b)** Kontrolle der Ionenwanderung im elektrischen Feld am Beispiel einer Kationenaustauschermembran (KAM)

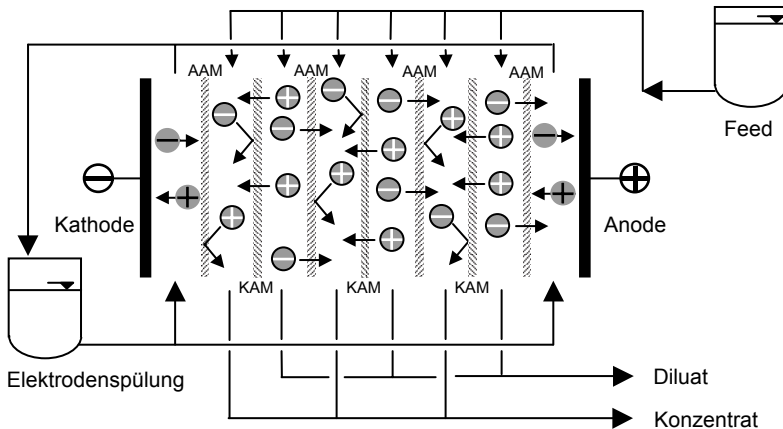
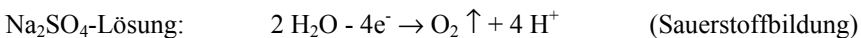
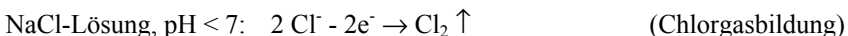
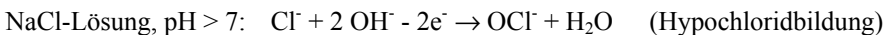


Abb. 11.2. Prinzip der Elektrodialyse

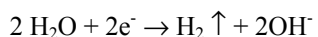
Liegt nun orthogonal zu den Membranen eine elektrische Gleichspannung an, permeieren Anionen während ihrer Wanderung durch die Anionenaustauschermembran, werden aber von der folgenden Kationenaustauschermembran zurückgehalten.

Entsprechend passieren Kationen bei entgegengerichteter Wanderrichtung die Kationenaustauschermembran und werden von der folgenden Anionenaustauschermembran zurückgehalten. Als Ergebnis findet in aufeinanderfolgenden Zellen abwechselnd eine Konzentration und Verarmung an ionischen Bestandteilen der Lösung statt. Die Zusammenführung der jeweils an Ionen verarmten bzw. konzentrierten Einzelströme liefert schließlich einen entsalzten Diluatstrom und einen (auch Retentat genannten, engl. „brine“) Konzentratstrom.

Eine Sonderstellung nehmen die beiden die Elektroden enthaltenden äußersten Kammern des Membranstapels ein. An den Elektroden findet der Übergang vom Stromtransport durch Elektronenfluss auf den ionischen Stromtransport in der Lösung, also ein Ladungsträgerwechsel, statt. Dieser ist durch Elektronenübertragung zwischen Ionen und Elektroden gekennzeichnet und stellt somit eine chemische Reaktion dar. Welche Elektrodenreaktion jeweils stattfindet, richtet sich in erster Linie nach der verwendeten Lösung. So können z. B. folgende Anodenreaktionen auftreten [30]:



An der Kathode beobachtet man meist eine Wasserstoffentwicklung gemäß



Zur Abführung der Elektrodengase und weiterer möglicher Reaktionsprodukte werden die Elektrodenkammern durch einen gesonderten Kreislauf aus einer Vorlage gespült. Hierzu wird häufig eine Na_2SO_4 -Lösung verwendet, um die unerwünschten Chlorreaktionen zugunsten der Sauerstoffentwicklung zu verhindern bzw. um die aus der Anodenspülkammer abtransportierten Kationen durch H^+ -Ionen zu ersetzen. In dieser Vorlage sind sowohl der pH-Wert als auch die Salzkonzentration konstant zu halten.

11.2 Ionenaustauschermembranen: Prinzip, Eigenschaften und Herstellung

11.2.1 Prinzip

Ionenaustauschermembranen sind Ionenaustauscher in Form dünner Filme und sind chemisch mit den Ionenaustauscherharzen verwandt. Sie bestehen aus einer Polymermatrix, die fest gebundene, positiv oder negativ geladene Gruppen (so genannte Festionen) enthält (Abb. 11.3).

Am Beispiel der Kationenaustauschermembran - Vorgänge an Anionenaustauschermembran sind analog - sei hier das Prinzip der Ionenselektivität erläutert: Eine Kationenaustauschermembran (Abb. 11.3 a) enthält eine hohe Konzentration an fest an die Polymermatrix gebundenen, negativ geladenen Gruppen (z. B. Sulfonsäurereste $-\text{SO}_3^-$). Diese negativen Ladungsträger (Festionen) sind aus Gründen

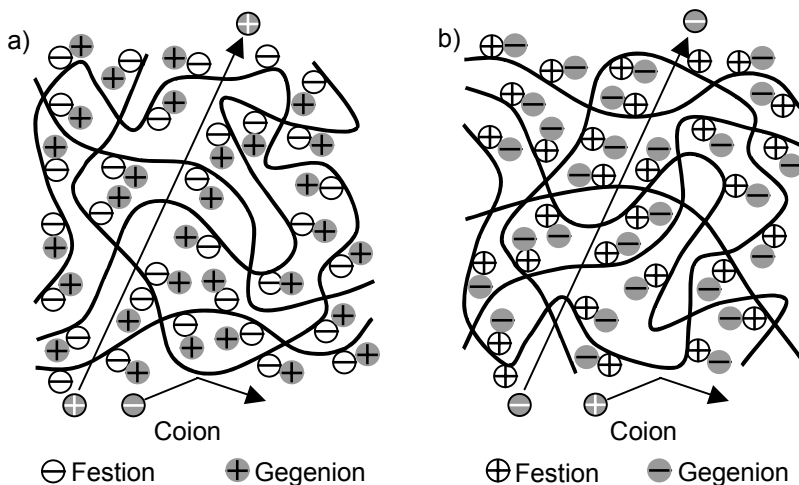


Abb. 11.3. Schematische Darstellung der ionenselektiven Membranen; **a)** Kationenaustauschermembran (KAM), **b)** Anionenaustauschermembran (AAM)

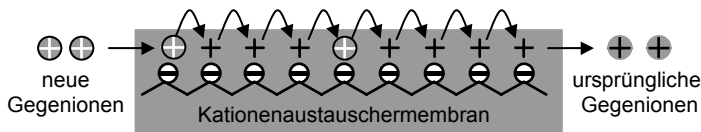


Abb. 11.4. Ionentransport durch eine ionenselektive Membran („hopping“-Mechanismus)

der Elektroneutralität stets durch mobile Gegenionen (z. B. Na^+) kompensiert. Ein Kation aus der Lösung (z. B. K^+ oder Ca^{2+}) kann in eine solche Membran nahezu ungehindert eintreten und sie nach einer bestimmten Verweilzeit passieren (Abb. 11.4).

In eine wässrige Elektrolytlösung gebracht, verhindern die Festionen in der Membran aufgrund der elektrostatischen Abstoßung das Eindringen weiterer Ionen gleicher Ladung, die als Coionen bezeichnet werden (hier Anionen). Die Konzentration beweglicher Coionen in der Membran ist daher wesentlich geringer als in der Lösung. Dieser Effekt, schon 1911 von Donnan [5] beschrieben, wird Donnan-Ausschluss genannt.

Nur Gegenionen, die wie Elektronen im Metallgitter in der Membranphase frei verschiebbar sind, können daher den Stromfluss durch die Membran unter Einfluss eines elektrischen Feldes übernehmen (wie wir später sehen werden, stellen dabei Protonen eine Ausnahme dar - sie sind aufgrund der geringen Größe und folglich hohen Diffusionskoeffizienten auch in Anionenaustauschermembranen beweglich). Die Ionenselektivität beruht somit auf dem Ausschluss von Coionen aus der Membranphase. Der Donnan-Ausschluss gilt jedoch nur dann, wenn die Festionenkonzentration der Membranphase höher ist als die Elektrolytkonzentration der umgebenden Lösung. Sobald die Ionenkonzentration der Lösung die Festionenkonzentration erreicht, können Coionen paarweise mit Gegenionen in die Membran eindringen und die Membran verliert ihre Selektivität.

Neue, noch nicht verwendete oder gründlich regenerierte Ionenaustauschermembranen befinden sich bedingt durch die Herstellung bzw. durch die Regeneration in definierter Zusammensetzung bezüglich der Gegenionen. Kurz nach dem Anfahren der Elektrodialyse treten entsprechend der Ionenaustauschkapazität ursprüngliche Gegenionen (Na^+ und Cl^-) aus der Membran in die angrenzenden Lösungen aus und werden durch neue Gegenionen ersetzt (Abb. 11.4).

11.2.2 Eigenschaften

Die hohe Ionenkonzentration in der Membran bedingt in wässriger Lösung eine Wasseraufnahme aufgrund von Osmose (Solvationseffekt der Festionen). Dieser als *Membranquellung* (engl. „membrane swelling“) bezeichnete Effekt ist für einen Ionentransport bei erwünscht geringem elektrischem Widerstand der Membran unerlässlich. Einer regelrechten Auflösung der Membran - die osmotische Druckdifferenz zwischen Membran und Lösung kann über 100 bar betragen [8] - wird durch starke kovalente Vernetzung des Matrixpolymers entgegengewirkt.

Für den praktischen Einsatz sollten Ionenaustauschermembranen folgende Eigenschaften aufweisen:

- *Hohe Selektivität bezüglich einer Ionensorte*
Die Membran sollte für Gegenionen sehr gut permeabel, für Coionen dagegen möglichst undurchlässig sein. Bei der Behandlung von Meerwasser ist außerdem zusätzlich die (Perm-)Selektivität zwischen mono- und bivalenten Ionen von großer Bedeutung.
- *geringer elektrischer Widerstand*
Die Leitfähigkeit der (gequollenen) Membran sollte möglichst hoch sein, d. h. die Gegenionen sollten eine hohe Beweglichkeit in der Membran aufweisen. Geringer Widerstand erfordert dünne Membranen.
- *hohe mechanische (Form-)Beständigkeit*
Die Membran muss auch in gequollenem Zustand ausreichend beständig gegenüber Druckschwankungen auf ihrer Vorder- und Rückseite sein; ihr Quellgrad sollte auch über weite Konzentrationsbereiche der Elektrolytlösung konstant sein. Kleine Unebenheiten werden durch „spacer“ korrigiert. Bei größeren Verformungen („Membranrunzelung“) wird Stofftransport über Membran erheblich verschlechtert.
- *hohe chemische Beständigkeit und Langzeitstabilität*
Hierzu zählen in erster Linie die Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen sowie gegenüber möglichen oxidativen Inhaltsstoffen der Lösung. Viele Ionenaustauscher neigen zum Verlust der Festionen („Ausbluten“). Daher müssen insbesondere für Reinstwassererzeugung spezielle Materialien verwendet werden.
- *uniforme Eigenschaften über die gesamte Membranfläche*
Hier zeigen homogene Membranen eine größere Uniformität als heterogene Membranen (vgl. Abschn. 11.2.3).
- *angemessene Kosten.*

Alle Forderungen sind aufgrund der teilweise enthaltenen Widersprüche nur schwer zu realisieren. So bewirkt z. B. eine hohe Festionenkonzentration (eine große Ionenaustauschkapazität) eine hohe (Perm-)Selektivität und einen geringen Widerstand, gleichzeitig sinkt durch die verstärkte Quellung die mechanische Stabilität.

Handelsübliche Ionenaustauschermembranen, die für spezielle Anwendung maßgeschneidert sind, haben meistens eine Dicke zwischen 0,1 und 0,2 mm, es gibt aber sowohl extrem dünne Membranen mit einer Dicke von 0,05 mm (Raipore, Pall RAI Research Corporation) als auch etwas dickere Membranen mit einer Dicke von bis zu 1,4 mm (Ionics).

Der elektrische Widerstand hängt von den Messbedingungen ab. Meist wird bei 25°C in einer NaCl Lösung von 0,5 mol/l und einer Stromdichte von 2 mA/cm² gemessen. Der elektrische Widerstand liegt bei den meisten Membranen im Bereich von 2 bis 20 Ω cm² [11, 19]. Es wurden jedoch Membranen mit sehr kleinen (0,2 Ω cm²) und sehr großen Widerständen (70 Ω cm²) hergestellt.

Tabelle 11.1a. Eigenschaften kommerziell erhältlicher ionenselektiver Membranen

Membrantyp Lieferform	Bezeichnung	
	KAM Na ⁺ (H ⁺)	AAM Cl ⁻ (OH ⁻)

Tabelle 11.1b. Wertebereiche für KAM und AAM

Eigenschaft	üblich	minimal	maximal
Ionenaustauschkapazität [meq/g]	1,5-2,0	0,8	2,8
Festigkeit 10 ⁵ [N/m ²]	3-6	1,3	20
Transportzahlen			
Gegenion (einwertig)	>0,98; 0,9 [†] ; 0,98 [‡]	0,45	>0,98
Gegenion (zweiwertig)	>0,98; 0,1 [†] ; 0,005 [‡]	0,28	>0,98
Coion (einwertig)	<0,02		<0,02
Coion (zweiwertig)	<0,02		<0,02
Betriebstemperatur	40-60°C	0°C	80°C
pH-Stabilität	4-9	0,1	13
Wassergehalt [Gew.-%]	25-45	10	55

†,‡ Permsselektivität für mono- bzw. bivalente Ionen

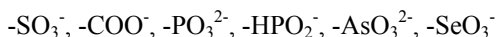
Die Tabellen 11.1a und 11.1b geben einen Überblick über weitere wesentliche Eigenschaften kommerziell erhältlicher Ionenaustauschermembranen, die die Membranen eindeutig charakterisieren [11, 22, 29, 30].

Alle Hersteller haben ihre Produkte für bestimmte Aufgaben optimiert: Bei vielen Verfahren wird eine hohe mechanische Festigkeit der Membranen benötigt, bei anderen Prozessen ist ein sehr geringer elektrischer Widerstand erwünscht (z. B. Diffusionsdialyse, s. Kap. 14), in der Biotechnologie und bei der Aufarbeitung von Lösungen mit organischen ionischen Verbindungen bevorzugt man gegen Fouling resistente Membranen. Andere Anwendungen erfordern geringe Diffusionskoeffizienten für bestimmte Spezies (z. B. für H⁺, mono- bzw. bivalente Kationen, mono- bzw. bivalente Anionen). Bei sehr aggressiven Lösungen (hoch alkalische oder stark acide Lösungen mit unter Umständen hohen Konzentrationen an organischen Lösungsmitteln) wird eine sehr hohe chemische Beständigkeit benötigt. Als Beispiel für maßgeschneiderte Membranen zur Aufarbeitung organischer Säuren, die sowohl nach der Ladung als auch nach der molekularen Masse selektiv trennen, seien die Membranen der Firma PCA-Polymerchemie Altmeier GmbH [10] erwähnt (Elektrodialysmembranen mit „cut-off“, ausgedrückt in Dalton).

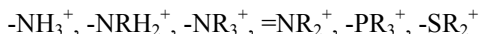
11.2.3 Herstellung von Ionenaustauschermembranen

Als Träger der ortsfesten Ladungen (Festionen) in Membranen bieten sich unter anderem folgende funktionelle Gruppen an [33]:

Kationenaustauschermembranen:



Anionenaustauschermembranen:



Trotz der Fülle an verschiedenen Herstellungsverfahren für Ionenaustauschermembranen [8] können grundsätzlich zwei Gruppen der ionenselektiven Membranen unterschieden werden: Heterogene und homogene Membranen.

Heterogene Membranen bestehen aus feinen kolloidalen Ionenaustauscherharzpartikeln ($d \sim 1 \mu\text{m}$), die in eine inerte Polymermatrix aus Polyethylen, Phenolharzen, Polyvinylchlorid o. Ä. eingebettet werden. Dieses kann z. B. durch Vermischung der Harzpartikel mit einer temperierten Polymerlösung und anschließender Verdampfung des Lösungsmittels erfolgen [33]. Ferner können heterogene Membranen durch einfaches Aufschmelzen des Matrixpolymers und Einpressen der Harzpartikel hergestellt werden. Der Anteil der Harzpartikel im Film beträgt etwa 50 - 75 Vol % [24]. Durch den unterschiedlichen Quellungsgrad von Ionenaustauscherharz und Matrixpolymer weisen derartige Membranen jedoch oft eine nur geringe mechanische Stabilität auf. Trotz der Nachteile hat man im Vergleich zu homogenen Membranen aufgrund der einfacheren Herstellung der heterogenen Membranen mehr Freiheitsgrade zur Verfügung, die einen Kompromiss zwischen den elektrischen und mechanischen Eigenschaften erlauben.

Homogene Membranen haben sich jedoch in der Praxis weitgehend durchgesetzt. Sie werden einerseits durch gezielte Polymerisation bzw. Polykondensation funktioneller Monomere (vgl. Abb. 11.5 a) oder andererseits durch die Funktionalisierung von bereits hergestellten Polymerfilmen. Ein heute sehr verbreitetes Herstellungsverfahren hierzu ist die radikalische Polymerisation von Divinylbenzol und Styrol und anschließende Modifikation durch Sulfonieren (vgl. Abb. 11.5 b). Eine weitere wichtige Modifizierungsmethode ist die Einführung der funktionellen Gruppen durch „grafting“ [32]; dabei wird ein bestehender Polymerfilm photochemisch zum Pfropfcopolymer modifiziert (vgl. Abb. 11.5 c).

Abbildung 11.6. zeigt die Einführung positiv geladener Gruppen in eine Polymerkette. Die Synthesen erfolgen hier meistens in zwei Schritten.

Homogene Membranen zeichnen sich durch eine gleichmäßige Verteilung der Ladungsträger über die Membran aus. Sie besitzen gegenüber heterogenen Membranen meist einen geringeren elektrischen Widerstand bei gleichzeitig höherer mechanischer Stabilität [3]. Der Grad der Membranquellung kann durch die Vernetzung des Polymers kontrolliert werden.

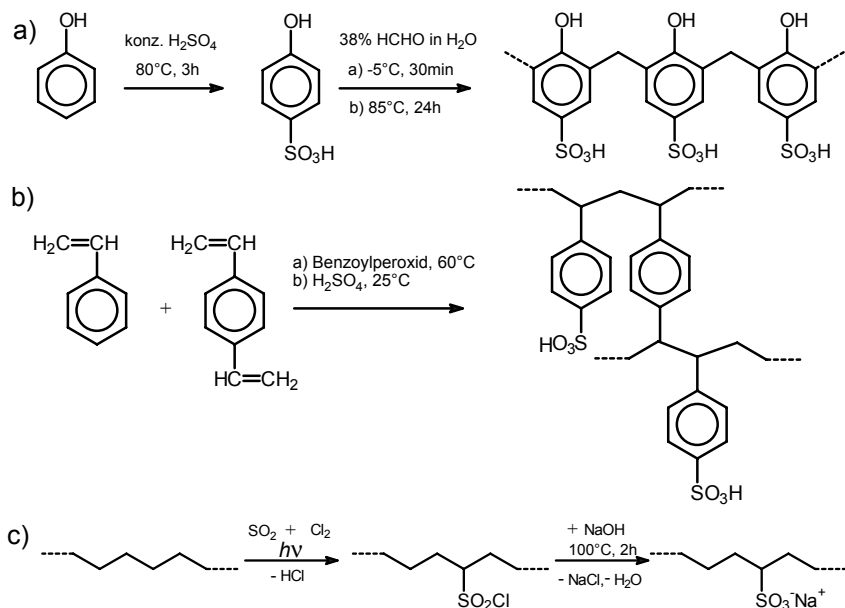


Abb. 11.5. Einige Reaktionen zur Herstellung von Kationenaustauschmembranen [3, 36]; **a)** Polymerisation funktioneller Monomere, **b)** Polymerisation mit anschließender Modifikation, **c)** Einführung der funktionellen Gruppen mittels „grafting“

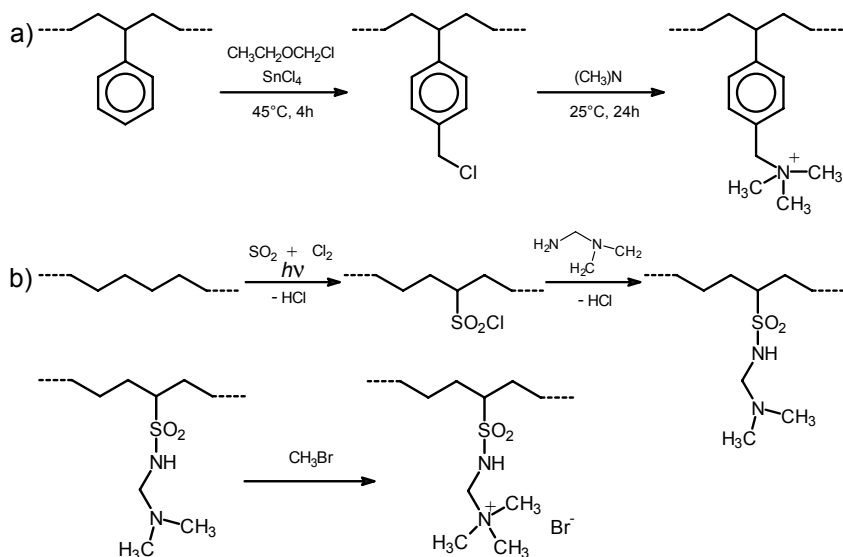


Abb. 11.6. Einige Reaktionen zur Herstellung von Anionenaustauschmembranen [36]

11.3 Aufbau und Betriebsweisen von Elektrodialyseanlagen

11.3.1 Aufbau

Das Kernstück einer ED-Anlage ist der Elektrodialysestack. Der Stack besteht im Wesentlichen aus dem Membranstapel mit bis zu 500 Zellpaaren, der zwischen zwei Spannrahmen eingespannt ist. Ein Zellpaar ist definiert als wiederholende Einheit aus jeweils einer KAM, einer Diluatkammer, einer AAM und einer Konzentratkammer. Die Spannrahmen enthalten in der Regel auch die Elektroden. Rahmendichtungen zwischen den Membranen bilden die Zellkammern aus. Gleichzeitig werden Diluat- und Konzentratstrom durch Kanäle in den Dichtrahmen zu den jeweiligen Kammern geleitet (Abb. 11.7).

Im Zellinneren sorgt jeweils ein Abstandshalter (sog. „Spacer“) für eine über den Querschnitt konstante Zelldicke. Diese sollte zur Minimierung des elektrischen Widerstandes einer Zelle möglichst gering sein, jedoch sollten sich die Membranen nicht berühren. Industrielle ED-Stacks (Tabelle 11.2) weisen häufig Membranabstände zwischen 0,5 mm und 2 mm auf. Spacer, die oft im Dichtrahmen integriert sind, ermöglichen als statische Mischer eine gute hydrodynamische Durchmischung der Flüssigkeit und vermindern zudem die Effekte der Konzentra-

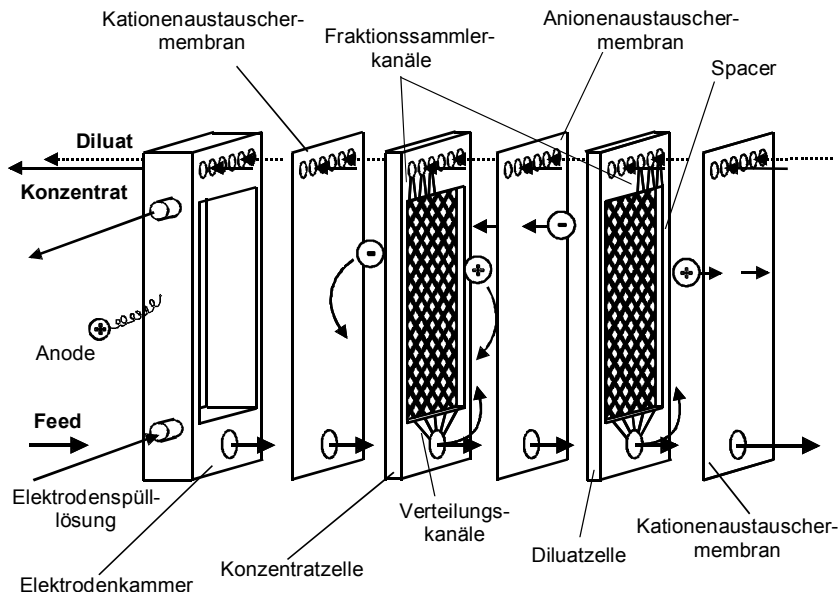


Abb. 11.7. Aufbau eines Elektrodialysestacks in der „sheet-flow“-Anordnung

Tabelle 11.2. Wichtige Kenndaten eines industriellen ED-Beispielstacks

Anzahl der Zellpaare	46
Membranoberfläche	0,5 m ² (effektive Membranfläche 0,3675 m ²)
gesamte Membranoberfläche	46,5 m ² (effektive Membranfläche 34,18 m ²)
Membranabstand	2 mm
Membranzahl	93
Membrantyp	CX101 / AX101
Elektroden	zwei Doppelelektroden für Umkehr der Polarität
Anode	mit Platin metallisiertes Titannetz
Kathode	Edelstahl (316)
maximale Diluat-/Retantat Flussrate	7 m ³ /h
Druckverlust bei maximalen Flussrate	1,8 bar
Membranabstand	1,5 mm
Spannungsabfall pro Stackgrundeinheit	2,25 V
Stromversorgung	0-400 V regelbar, spannungskonstant

tionspolarisation (somit steigt auch der Wert der Grenzstromdichte, siehe unten). Spacer vermindern die effektive Membranfläche und haben einen starken Einfluss auf den Druckverlust. In den Maschen der Spacer können sich Verunreinigungen ablagern. Deswegen ist es in der Praxis empfehlenswert, den Vorlagenstrom zu filtern, um Verstopfungen zu vermeiden.

Für die Leistungsfähigkeit von Elektrodialyseanlagen sind neben der Membranentwicklung folgende Punkte von zentraler Bedeutung:

- gleichmäßige Flüssigkeitsüberströmung der gesamten Membranfläche; hier steigen die Probleme im allgemeinen mit wachsenden Membranabmessungen,
- möglichst hohe Überströmungsgeschwindigkeit als Maßnahme zur Verringerung der Konzentrationspolarisation.

Membranabstand und Überströmungsgeschwindigkeit sind allerdings sorgfältig abzuwägen gegen den Druckverlust und die damit ansteigenden Pumpkosten.

Abbildung 11.8 zeigt zwei unterschiedliche Problemlösungen für die oben genannten Forderungen. Entsprechend der Stromführung werden diese Prinzipien als „sheet-flow“ (Variante a) bzw. „tortuous path“ (Variante b) bezeichnet. Dabei hat die häufige Flüssigkeitsumlenkung nach dem tortuous-path-Prinzip zwar den Vorteil eines guten Stoffüberganges bei jeweils nur einer Zu- und Abführung, jedoch erhöht sich hierbei drastisch der Druckverlust der Zelle.

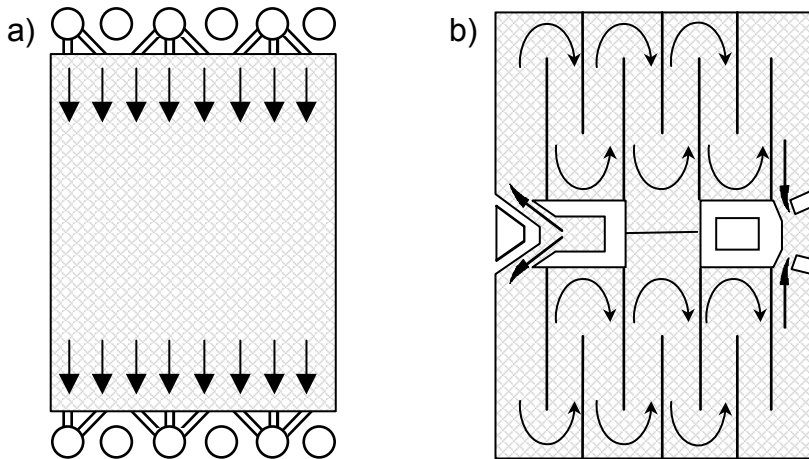


Abb. 11.8. Varianten der Flüssigkeitsführung in den Zellkammern: **a)** „sheet-flow“ **b)** tortuous path [34]

11.3.2 Betriebsweisen der Elektrodialyse

Batch-Betrieb. Die Umwälzung der Diluat- und Konzentratvorlage erfolgt so lange bis ein gewünschter Entsalzungsgrad bzw. die Endkonzentration erreicht ist (Abb. 11.9). Diese Verfahrensweise eignet sich für kleine Feedmengen. Vorteile liegen in der hohen Abreicherung unabhängig von Fluktuationen in der Zusammensetzung des Feeds. Der Nachteil liegt wie bei allen diskontinuierlichen Prozessen in den unvermeidbaren Nebenzeiten, die z. B. für die Befüllung und Entleerung der Anlage und für deren Reinigung benötigt werden. Ein weiterer Nachteil ist die aufwändigere Regelungstechnik und die notwendige Lagerung der ein- bzw. austretenden Ströme.

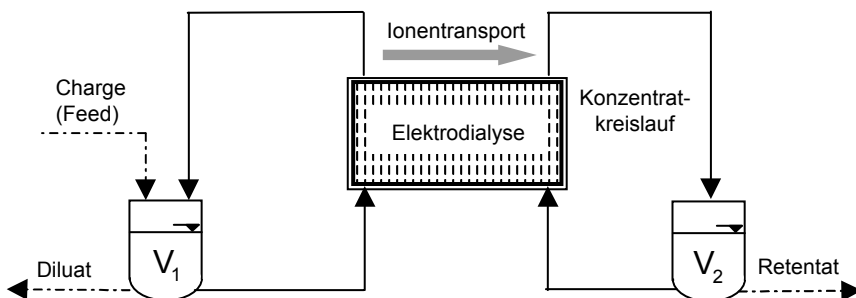


Abb. 11.9. Diskontinuierlicher (Batch)-Betrieb der Elektrodialyse ($V_1 \gg V_2$)

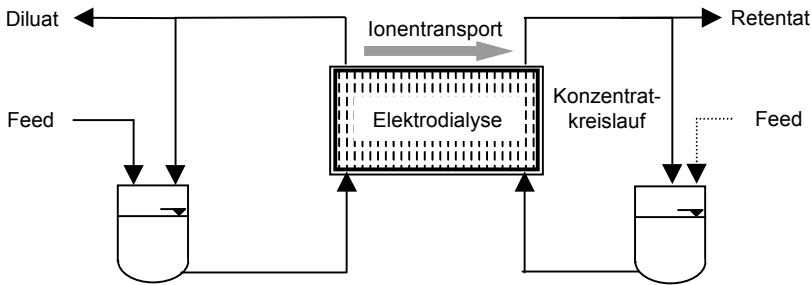


Abb. 11.10. „Feed and Bleed“-Betrieb der Elektrodialyse

Feed and Bleed-Betrieb. Hier werden Teilströme des Diluats und Retentats kontinuierlich abgeführt, wogegen die Restströme über Pufferbehälter im Kreislauf geführt werden. Wie beim Batch-Betrieb dienen diese Behälter in erster Linie zur Pufferung möglicher Konzentrationsschwankungen der Aufgabelösungen. Mit den Anlagen, die in diesem Modus betrieben werden, können mittlere bis große Lösungsmengen aufgearbeitet werden. Die Nachteile sind hohe Rückführaten in den beiden Kreisläufen und hoher spezifischer Energieverbrauch.

Kontinuierlicher Betrieb. Den vorher erwähnten Varianten steht der kontinuierliche Betrieb gegenüber, der für Aufarbeitung großer Mengen geeignet ist (Abb. 11.11). Zu den Vorteilen gehört der vergleichsweise geringe spezifische Energieverbrauch, da bei hintereinander geschalteten Stacks jeder Stack bei örtlich optimaler Stromdichte betrieben werden kann. Jedoch schlagen Schwankungen der Feedkonzentration bei dieser Betriebsweise direkt auf die Produktqualität durch. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Durchflussrate und der Demineralisierungsgrad von einander nicht unabhängig eingestellt werden können.

In den metallverarbeitenden Industriebetrieben wird häufig kontinuierliche Elektrodialyse mit einem Batchkonzentrat betrieben, da einerseits die darin aufkonzentrierte Metallsalze in den Galvanisierungsprozessen wieder eingesetzt werden oder andererseits durch anschließende elektrolytische Abscheidung als sehr reine Metalle gewonnen werden können (Abb. 11.12).

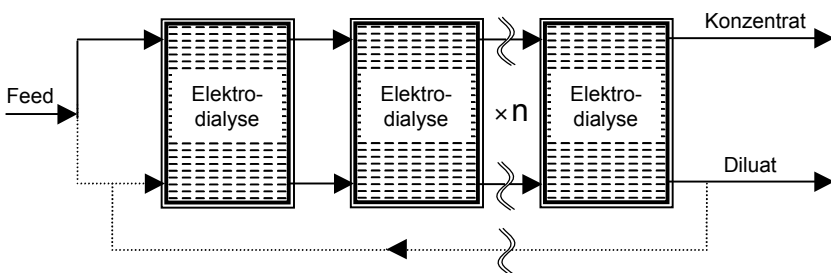


Abb. 11.11. Kontinuierlicher Betrieb der Elektrodialyse

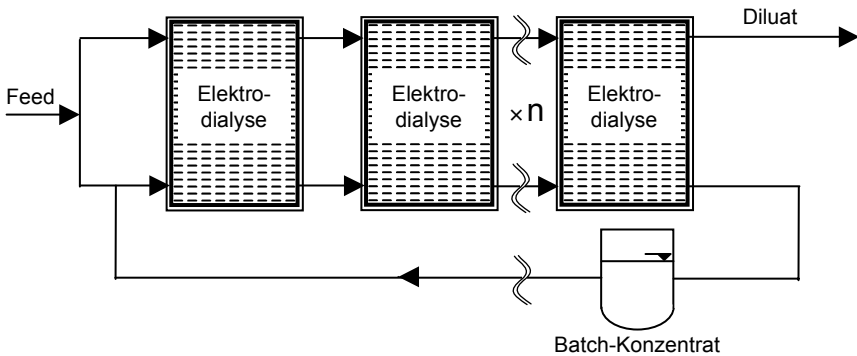


Abb. 11.12. Kontinuierlicher Betrieb der Elektrodialyse mit Batchkonzentrat

Elektrodialyse mit Polumkehr. Einen wesentlichen Fortschritt hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten der Elektrodialyse bietet die Betriebsweise mit Polumkehr (engl. „electrodialysis reversal“, EDR) [9, 14]. Hier wird von Zeit zu Zeit, entweder periodisch oder bei Erreichen einer Mindestleitfähigkeit in einer der Kammern, die Richtung des Stromflusses und damit des Ionenflusses umgekehrt (Abb. 11.13).

Gleichzeitig werden durch entsprechende Ventilsteuerung Diluat und Konzentrat durch die jeweils benachbarte Kammer geführt.

Durch diese Betriebsweise kann Scaling auf der Membran unterbunden werden. Bei extrem hohen Anreicherungen kann in der Konzentratkammer das Löslichkeitsprodukt eines Salzes überschritten werden und an der Membranoberfläche bilden sich fürs menschliche Auge häufig unsichtbare Kristallbeläge, die die Membran verblocken (Scaling) und gegebenenfalls zerstören können. Unter Um-

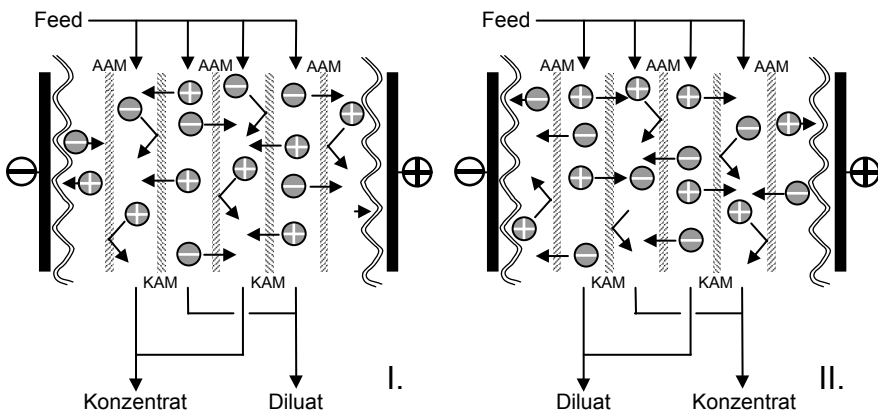


Abb. 11.13. Elektrodialyse mit Polumkehr

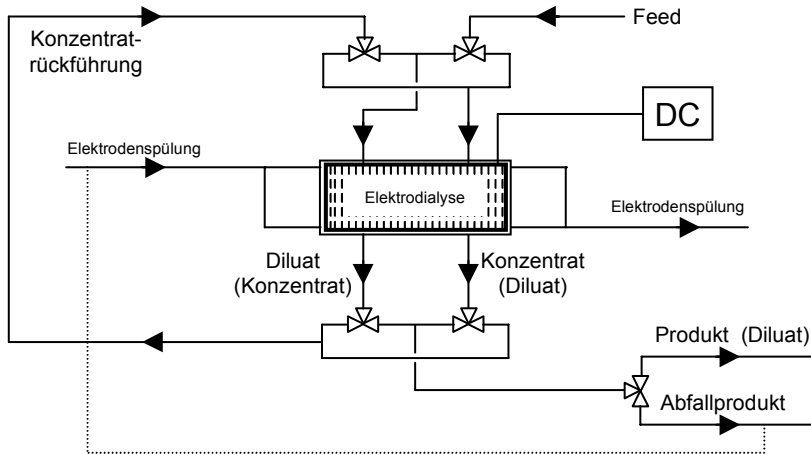


Abb. 11.14. Schaltbild einer Elektrodialyse mit Polumkehr

ständen kann auch das Fouling der Membran, also die Belagbildung durch angeschwemmte Feststoffe, durch Polumkehr rückgängig gemacht werden. Die in der Konzentratkammer gebildeten Salzkristalle befinden sich nach der Polumkehr in der Diluatkammer und lösen sich wieder auf. Vorteil dieses Verfahrens ist es, dass ohne aufwendige Vorbehandlungsmaßnahmen die Aufkonzentrierung von Krustenbildnern bis in den Bereich der Übersättigung betrieben werden kann [14, 35].

Voraussetzung hierfür ist, dass Konzentrat- und Diluatkammern sowie die Elektroden identisch ausgebildet sind und zusätzliche Verrohrung für die Vertauschung von Diluat- und Konzentratkammern installiert ist. Die komplexe Regeltechnik und Verrohrung (Abb. 11.14) machen das Verfahren teuer.

Die Leistungsfähigkeit der Elektrodialyse mit Polumkehr dokumentiert Abb. 11.15. Durch periodisches Umkehren der Stromrichtung kann die spezifische Entsalzungsleistung einer übersättigten CaSO_4 -Lösung aufrecht erhalten werden, ohne dass es langfristig zu einem Anstieg des elektrischen Widerstandes bedingt durch Krusten auf der Membran kommt.

Hochtemperatur-Elektrodialyse. Elektrodialysemembranen können bei Temperaturen bis zu 80°C verwendet werden. Der Vorteil ist der um etwa 30 % niedrigere elektrische Membranwiderstand als bei Raumtemperatur [1, 2, 6]. Als Folge können höhere Stromdichten angewendet werden, die zu kleineren Membranflächen führen. Das Verfahren kommt vor allem dann in Betracht, wenn eine kostengünstige Wärmequelle zur Verfügung steht.

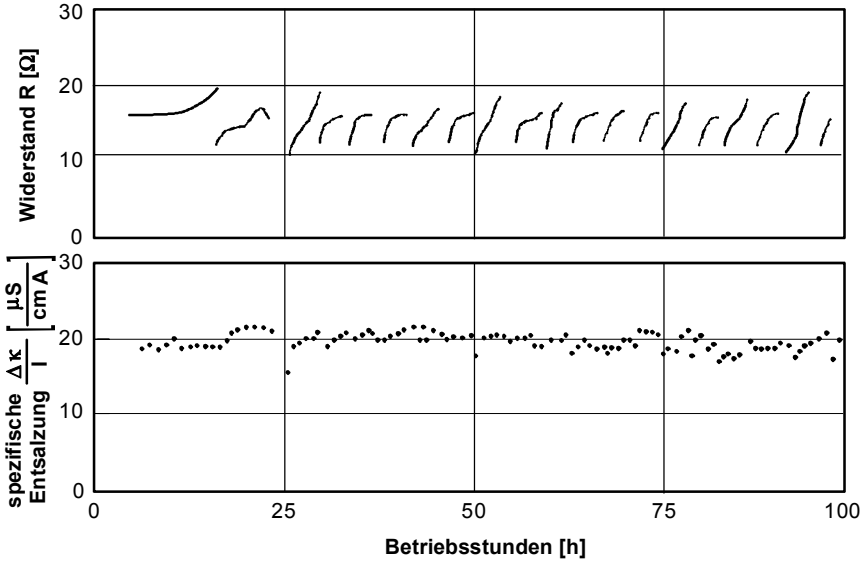


Abb. 11.15. Langzeitversuch zur Elektrodialyse mit Polumkehr [15]

11.4 Auslegung von ED-Anlagen

11.4.1 Ermittlung der erforderlichen Membranfläche

Die für eine geforderte Entsalzung notwendige Membranfläche folgt aus einer Bilanz der Ladungsart. In wässrigen Lösungen eines Elektrolyten sind die Äquivalentenmengen von An- und Kationen jeweils gleich. Dabei berechnet man die Ladungsäquivalentkonzentration einer Ionensorte aus der Summe der Produkte der Konzentration und der Wertigkeit aller Ionenarten. So gilt beispielsweise für Kationen:

$$c^+ = \sum_i z_i c_i^{z^+}, \quad (11.1)$$

wobei c^+ - Ladungsäquivalentkonzentration der Kationen [eq/l]
 z_i - Ionenwertigkeit der Kationenart i
 $c_i^{z^+}$ - molare Ionenkonzentration des Kations i [mol/l].

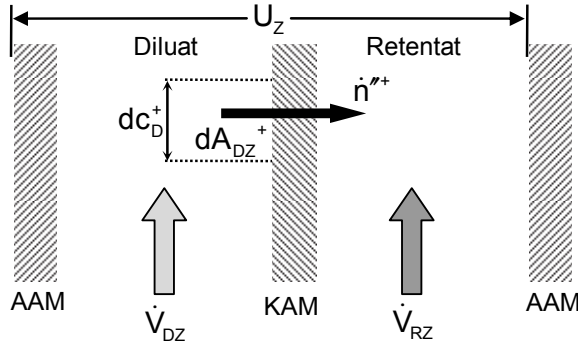


Abb. 11.16. Ladungsbilanz um eine Diluatzeile

Formuliert man die Ladungsbilanz der Kationen über ein Flächenelement der Diluatkammer (entsprechend Abb. 11.16), so ergibt sich

$$\dot{n}^{''+} dA_{DZ}^+ = -\dot{V}_{DZ} dc_D^+. \quad (11.2)$$

$\dot{n}^{''+}$ - spezifischer Äquivalentenfluss durch die Membran [eq/m²s]

A_{DZ}^+ - Kationenaustauschermembranfläche in Diluatzeile [m²]

$\dot{V}_{DZ}$ - Diluatvolumenstrom in der Kammer eines Zellpaares [l/s]

c_D^+ - Kationenäquivalentkonzentration des Diluats [eq/l]

Das Faradaysche Gesetz liefert den Zusammenhang zwischen der Stromstärke und den transportierten Ladungsäquivalenten (gemessen in eq/s):

$$I = F \dot{n}^+ \quad (11.3)$$

F - Faradaykonstante ($F = 96490$ As/eq)

I - Stromstärke [A]

$\dot{n}^+$ - Kationenäquivalentenstrom [eq/s]

Bezieht man Gl. (11.3) auf die Membranfläche, berücksichtigt dabei

$$\dot{n}^{''+} = \frac{\dot{n}^+}{A_{DZ}^+}$$

und führt einen Faktor ζ für die Stromausbeute ein, ergibt sich beim Differenzieren der Ausdruck für die so genannte Stromdichte i^+ an der Membran:

$$\frac{dI_{ges}}{dA_{DZ}^+} = i^+ = \frac{\dot{n}^{''+} F}{\zeta}. \quad (11.4)$$

Die Stromausbeute ζ berücksichtigt, dass nicht der gesamte an der Gleichstromversorgung der ED-Anlage gemessene Strom für den Transport von Salzionen aus der Diluatkammer genutzt werden kann. Vielmehr geht ein Teil des Stromes durch Verlustströme über die Zellisolierung bzw. Zuleitungskanäle verloren. Dazu muss auch der Anteil gerechnet werden, der für den Transport von H^+ und OH^- -Ionen anstatt Salzionen verwendet wird. Ferner berücksichtigt die Stromausbeute Effekte, die der erwünschten Konzentrationsänderung durch elektrokinetischen Ionentransport entgegengerichtet sind. Hierzu zählen:

- *Wassertransport aufgrund von Osmose.*
Der osmotische Druck der Konzentratkammer verursacht einen Wasserfluss aus der Diluatkammer, der einer Konzentrationssenkung entgegenwirkt [7].
- *Wassertransport aufgrund von Elektroosmose.*
Als Elektroosmose wird der durch den elektrischen Strom verursachte Wassertransport durch eine Membran bezeichnet. Dieser setzt sich aus der mit jedem Ion überführten Hydrathülle einerseits und einer viskosen Strömung in der gequollenen Membran andererseits zusammen. Die viskose Strömung entsteht aufgrund der Tatsache, dass ionenselektive Membranen nur von Gegenionen durchwandert werden können und somit eine einseitige Strömungsrichtung in der Membran vorliegt.
- *Rückdiffusion von Salzionen.*
- *nichtideale Selektivität der Membran.*
Trotz der elektrostatischen Abstoßung gelangen auch Coionen, gegebenenfalls als Ionenpaare, in die Membran und werden überführt.

Insbesondere der Wassertransport und die dadurch bedingten Verluste können für stark verdünnte Lösungen vernachlässigt werden. Bei großen Konzentrationsunterschieden zu beiden Seiten der Membran, wie dies z. B. bei der Vorkonzentrierung von Meerwasser zur Salzgewinnung der Fall ist, kann der Wasserfluss allerdings von erheblichem Einfluss sein. Je nach verwendeten Membranen werden etwa 0.5 % des Diluatvolumenstroms pro 1000 ppm des überführten Salzes mittransportiert [35]. Beim Feed-and-Bleed Betrieb wird in der Praxis, um Massenbilanzen aufrechterhalten zu können, ein Teil des Feeds direkt in die Retentatvorlage eingeleitet [27].

Für eine Anzahl N an Zellen im Stack gilt:

$$A^+ = N A_{DZ}^+ \quad \text{und} \quad \dot{V}_D = N \dot{V}_{DZ}.$$

Unter den Voraussetzungen:

- Konstanter Gesamtdiluatvolumenstrom $\dot{V}_D$ durch den Stack,
- konstante Stromausbeute ζ über den Stack und
- konstante Stromdichte i^+ über den Stack

liefert die Integration von Gl. (11.2) unter Berücksichtigung von Gl. (11.4) die erforderliche Kationenaustauschermembranfläche:

$$A^+ = \frac{\dot{V}_D F (c_{D\alpha}^+ - c_{D\omega}^+)}{\zeta i^+} \quad (11.5)$$

- mit A^+ - gesamte Kationenaustauschfläche im Stack [m^2]
 $\dot{V}_D$ - gesamter Diluatvolumenstrom im Stack [l/s]
 $c_{D\alpha}^+ - c_{D\omega}^+$ - Äquivalentkonzentrationsdifferenz der Kationen im Diluatzu- und Ablauf [eq/l].

Die Berechnung gilt sowohl für flüssigkeitsseitige Parallelschaltung als auch für die Hintereinanderschaltung der einzelnen Zellen im Stack.

Wegen der gleichen Äquivalentkonzentrationen von An- und Kationen folgt sofort die gleichzeitig notwendige Anionenaustauschermembranfläche:

$$A^+ = A^- \quad (11.6)$$

Ermittlung der Entsalzungsleistung. Die erforderliche Leistung P für die Entsalzung errechnet sich aus der angelegten Stromstärke und dem Spannungsabfall über dem Membranstapel zu

$$P = U I_{\text{ges}} = R_{\text{Stack}} I_{\text{ges}}^2 \quad (11.7)$$

Die Stromstärke kann aus der Stromdichte und der effektiven Stackquerschnittsfläche ermittelt werden. Die Stackquerschnittsfläche ist die Membranfläche nach Gl. (11.5) bezogen auf die Zellanzahl N :

$$I_{\text{ges}} = i^+ A_{DZ}^+ = i^+ \cdot \frac{A^+}{N} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\dot{V}_D \Delta c_D^+ F}{\zeta} \quad (11.8)$$

Mithilfe der pro Zellpaar gültigen Werte für Widerstand

$$R_Z = \frac{R_{\text{Stack}}}{N} \quad (11.9)$$

und Volumenstrom

$$\dot{V}_{DZ} = \frac{\dot{V}_D}{N} \quad (11.10)$$

ergibt sich die spezifische Entsalzungsleistung P' zu:

$$P' = \frac{P}{\dot{V}_D} = R_Z \dot{V}_{DZ} \cdot \frac{(\Delta c_D^+)^2 F^2}{\zeta^2} = R_Z \cdot \frac{\dot{V}_D}{N} \cdot \frac{(\Delta c_D^+)^2 F^2}{\zeta^2} \quad (11.11)$$

Während also die zu installierende Membranfläche entsprechend Gl. (11.5) unabhängig davon ist, auf wie viele Zellpaare sie verteilt wird, nimmt der spezifische Energiebedarf mit zunehmender Zellenzahl gemäß $1/N$ ab.

Der Widerstand einer Zelle bzw. eines Zellpaares kann prinzipiell entsprechend Abb. 11.17 als Reihenschaltung der Widerstände von Membranen und Zellkammern aufgefasst werden:

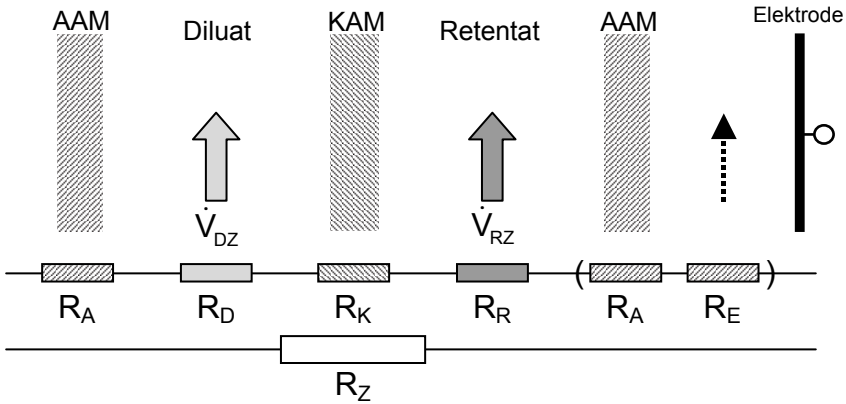


Abb. 11.17. Widerstand eines Zellpaares

$$R_Z = R_A + R_D + R_K + R_R. \quad (11.12)$$

Die Widerstände der Elektrodenspülkammer und die erste angrenzende Ionenaustauschmembran werden bei der Berechnung üblicherweise vernachlässigt.

Dabei ergeben sich die Widerstände für Diluat- und Konzentratkammern aus der jeweiligen spezifischen Leitfähigkeit κ , dem Membranabstand h und der effektiven Stackquerschnittsfläche A_{eff} :

$$R_{\text{Kammer}} = \frac{1}{\kappa_{\text{Kammer}}} \cdot \frac{h}{A_{\text{eff}}}. \quad (11.13)$$

Hier ist die effektive Stackquerschnittsfläche die exponierte Membranfläche im ED-Stack: Beim Einbau der Membran wird die nominale Fläche durch Dichtungen reduziert.

Für verdünnte Lösungen auf der Diluatseite ist in guter Näherung der gesamte Zellwiderstand gleich dem Widerstand der Diluatkammer.

Der nach Gl. (11.11) berechnete Energiebedarf berücksichtigt lediglich die Entsalzungsenergie und erhöht sich noch entsprechend des Wirkungsgrades des Gleichrichters. Die zur Förderung von Diluat, Retentat und Elektrodenspülung notwendige Pumpenenergie ist an dieser Stelle noch nicht berücksichtigt.

11.4.2 Grenzstromdichte

Im Hinblick auf geringe Investitionskosten (geringe Membranfläche) ist die Elektrodialyse nach Gl. (11.5) bei möglichst hohen Stromdichten zu betreiben. Die Stromdichte kann jedoch nicht beliebig gesteigert werden. Sie muss in jedem Fall niedriger als die Grenzstromdichte liegen, bei der Wasserzersetzung eintritt, da

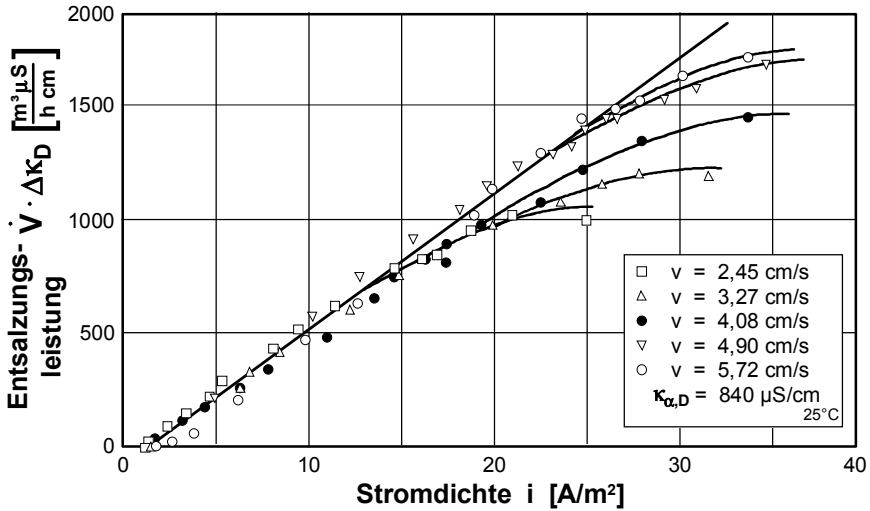


Abb. 11.18. Entsalzungsleistung bei verschiedenen Stromstärken

sich eine Steigerung über die Grenzstromdichte auf den Prozess nur noch nachteilig auswirkt (Abb. 11.18).

Die Grenzstromdichte wird von dem Ausmaß der Konzentrationspolarisation an den Membranen entscheidend mitbestimmt, die wiederum maßgeblich von den Strömungsverhältnissen im Stack beeinflusst wird.

Bei der Elektrodialyse ist die *Konzentrationspolarisation in den Diluatkammern von besonderer Bedeutung*, da hier aufgrund der Permeation der Ionen deren Konzentration zur Membranoberfläche hin abnimmt. Abbildung 11.19 zeigt schematisch die Konzentrationsverhältnisse an einer Kationenaustauschermembran bei einem angelegten elektrischen Feld. Mit steigender Stromstärke nimmt der lineare

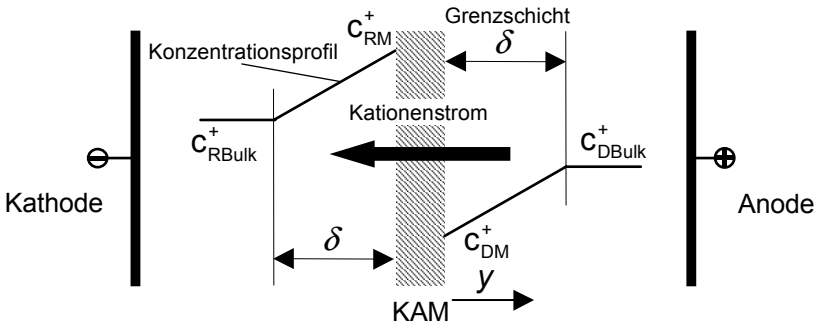


Abb. 11.19. Konzentrationspolarisation bei der Elektrodialyse

Konzentrationsgradient in dem laminaren Grenzfilm (Dicke δ) zu. Dies führt auf der Diluatseite zu einer weiteren kritischen Absenkung der Konzentration an der Membran. Auf der Konzentratseite findet eine Konzentrationsüberhöhung statt, die bei der Überschreitung von Löslichkeitsgrenzen zum Ausfallen der Salze und somit zur Belagbildung auf der Membran führen kann.

Beim Überschreiten der Grenzstromdichte stehen nicht mehr genug Ladungsträger (Salzionen) für den Stromtransport zur Verfügung und die Wasserdissoziation setzt ein. Der Stromfluss wird zunehmend von H^+ und OH^- -Ionen übernommen. Das Erreichen der Grenzstromdichte mit steigender Stromdichte macht sich bemerkbar durch:

- Abfall des pH-Wertes im Diluat (die Wasserspaltung tritt bevorzugt an Anionenaustauschermembranen auf¹),
- Anstieg des pH-Wertes im Konzentrat,
- Anstieg des elektrischen Widerstandes [23],
- Beeinträchtigung der Entsalzungsleistung (Abb. 11.18).

Bei Anwesenheit von Hydroxidbildnern (Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , etc.) können sich als Folge des Anstieges des pH-Wertes auf der den Anoden zugewandten Seite der Anionenaustauschermembranen Hydroxidbeläge bilden [25].

Die Grenzstromdichte muss experimentell für jede Anlage und jedes Trennproblem gesondert ermittelt werden. Dazu bieten sich mehrere Möglichkeiten:

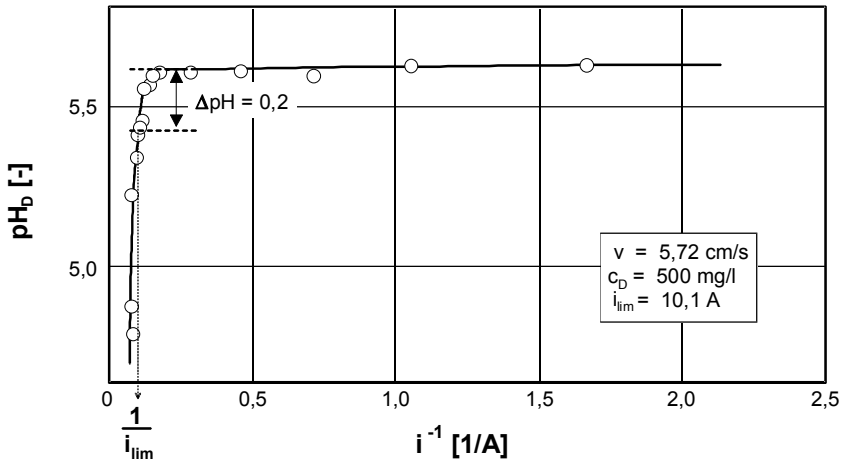


Abb. 11.20. Abfall des pH-Wertes bei Erreichen der Grenzstromdichte

¹ Die Mechanismen der Wasserdissoziation sind nach wie vor umstritten und werden noch diskutiert. Es wurden zahlreiche empirische Modelle vorgeschlagen. In diesem Zusammenhang soll der „zweite Wien-Effekt“ erwähnt werden, der eine Erhöhung des Wasserdissoziationsgrades α bzw. der Wasserdissoziationskonstante K_W zu erklären versucht. Eine gute Übersicht findet man in [16, 25].

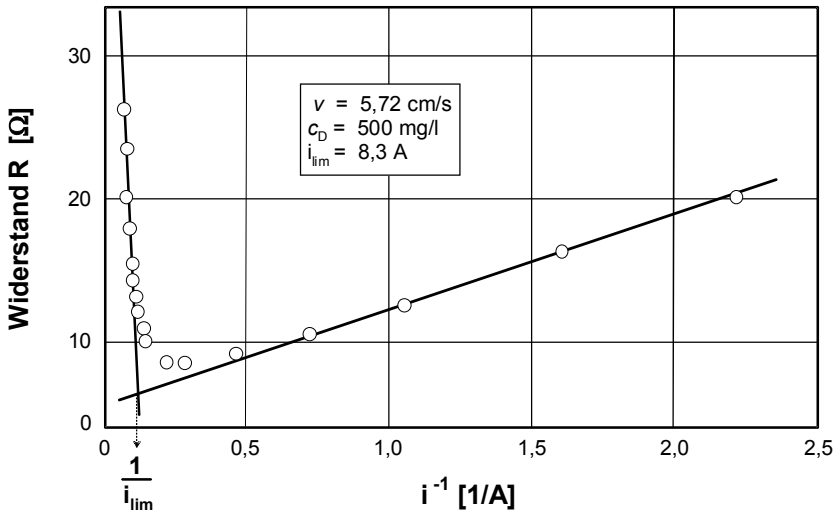


Abb. 11.21. Anstieg des Widerstandes bei Erreichen der Grenzstromdichte

1. Nach der pH-Methode definiert man die Grenzstromdichte als erreicht, wenn der pH-Wert des Diluats um 0,2 pH-Einheiten kleiner als bei verschwindend kleiner Stromdichte wird (Abb. 11.20).
2. Die Methode von Cowan und Brown [4] nutzt das charakteristische Ansteigen des elektrischen Widerstandes, nachdem die Grenzstromdichte überschritten ist. Diese ermittelt man aus dem Schnittpunkt der Asymptoten, die sich für die Auftragung des Widerstandes über der reziproken Stromstärke ergeben, wie dies in der Abb. 11.21 dargestellt ist.

Berechnung der Grenzstromdichte. Mit den Voraussetzungen:

- stationäre Verhältnisse,
- vollständige Durchmischung der Kernströmung,
- keine Wanderung von H^+ und OH^- -Ionen,
- keine Elektroosmose

liefert die differenzielle Bilanz zwischen einer beliebigen membranparallelen Fläche in der Grenzschicht (vgl. Abb. 11.19) und der Membran für den Ionentransport in der Grenzschicht der Diluatkammer

$$\dot{n}_M^{++} - \dot{n}_{\text{Diff}}^{++} - \dot{n}_{\text{el}}^{++} = 0 \quad (11.14)$$

mit $\dot{n}_M^{++} = T_M^{++} \cdot \frac{i^+}{F}$ - Ionentransport durch die Membran

$$\dot{n}_{Diff}^{''+} = -D \cdot \frac{dc^+}{dy} \quad - \quad \text{Iontentransport durch Diffusion}$$

$$\dot{n}_{el}^{''+} = T^+ \cdot \frac{i^+}{F} \quad - \quad \text{Iontentransport durch elektrischen Strom.}$$

Dabei ist D die Diffusionskonstante. Die Transportzahlen T^+ der Lösung bzw. T_M^+ der Membran sind ähnlich der Stromausbeute definiert und bezeichnen den Bruchteil des gesamten fließenden Stromes, der von Kationen getragen wird. In guten Kationenaustauschermembranen liegt der Wert für T_M^+ nahe eins. Transportzahlen sind letztlich für jede Ionenspezies immer experimentell zu bestimmen, außer es liegen Angaben des Herstellers vor, der Transportzahlen routinemäßig bestimmt (allerdings meist nur für Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} und Cl^- , SO_4^{2-}).

Die Integration von Gl. (11.14) erfolgt mit den Grenzen

$$\left. \begin{array}{l} y = 0 \rightarrow c^+ = c_{DM}^+ = 0 \\ y = \delta \rightarrow c^+ = c_{DBulk}^+ \end{array} \right\} \rightarrow i = i_{\lim},$$

da die limitierende Grenzstromdichte dann erreicht wird, wenn die Konzentration an der Membranoberfläche gleich null wird. So ergibt sich die Beziehung für die Grenzstromdichte:

$$i_{\lim}^+ = c_{DBulk}^+ \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \frac{F}{(T_M^+ - T^+)}. \quad (11.15)$$

Der Index „Bulk“ weist hier auf die Verwendung der Ionenkonzentration in der sehr gut durchmischten Kernströmung hin. Der Quotient D/δ ist hier analog zur Umkehrosmose als Stoffübergangskoeffizient k für verschwindend kleinen Wandfluss interpretierbar und ist demnach aus einer Stoffübergangsbeziehung der Art

$$\text{Sh} = \frac{k d_{hyd}}{D} = f(\text{Re}, \text{Sc}, \text{Geometrie}) \quad (11.16)$$

bestimmbar.

Dieses idealisierte Modell, das die Gl. (11.15) wiedergibt, stellt im Gegensatz zu den Konzentrationsprofilen bei Umkehrosmose, Nanofiltration und Pervaporation das Konzentrationsprofil in der Grenzschicht der Elektrodialyse als exakt linear dar.

Es wird daher zwar die Konzentrationspolarisation bei der Elektrodialyse von der gleichen Kennzahl wie bei den anderen Membranverfahren abhängen, es kann aber nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden, dass die bekannten Gesetzmäßigkeiten zur Berechnung von Stoffübergangskoeffizienten hier auch quantitativ gelten. Dies ist einleuchtend, da bei der ED kein konvektiver Fluss zur Membran vorliegt.

Experimentell haben Isaacson und Sonin [31] für übliche Elektrodialysespacer im

Bereich $300 < \text{Re} \equiv \frac{\bar{v} d_{\text{hyd}}}{\nu} < 2000$ die Beziehung

$$\text{Sh} = 1,9 \sqrt[3]{\text{Sc}} \sqrt{h/\Delta l} \sqrt{\text{Re}} \quad (11.17)$$

gefunden. Dabei sind:

- $\bar{v}$ - Leerrohrgeschwindigkeit
- h - Membranabstand
- d_{hyd} - hydraulischer Durchmesser
- ν - kinematische Viskosität
- Δl - Maschenweite des Spacergewebes,

es gilt $d_{\text{hyd}} \approx 2h$.

Die Messungen [15] mit stark unterschiedlichen Membranabständen und mit Spacern unterschiedlicher Maschenweite bestätigen die o. g. Beziehung recht gut, wie der Abb. 11.22 zu entnehmen ist. Die dort gezeigte Auftragung ergibt sich aus der Zusammenführung der Gln. (11.15) - (11.17), wobei zusätzlich die Konzentration ersatzweise durch die Leitfähigkeit κ_{DBulk} repräsentiert wird.

Die im Betrieb einzustellende Stromdichte sollte etwa 80% der limitierenden Grenzstromdichte betragen. Diese Forderung setzt einer hydraulischen Reihenschaltung mehrerer Zellen innerhalb *eines* Stacks (Abb. 11.23) Grenzen, da die Grenzstromdichte der Diluatzeile mit der geringsten Konzentration die Stromdichte des gesamten Stacks bestimmt.

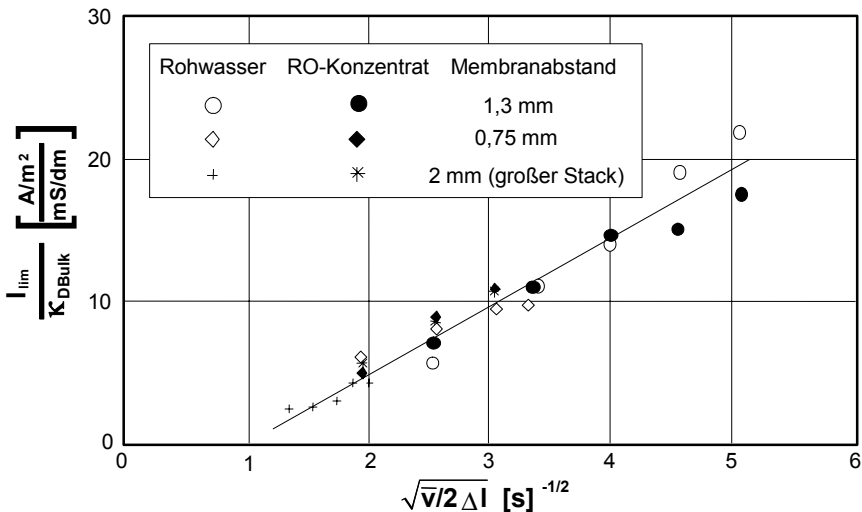


Abb. 11.22. Einfluss der Hydrodynamik und Stackgeometrie auf Grenzstromdichte [15]

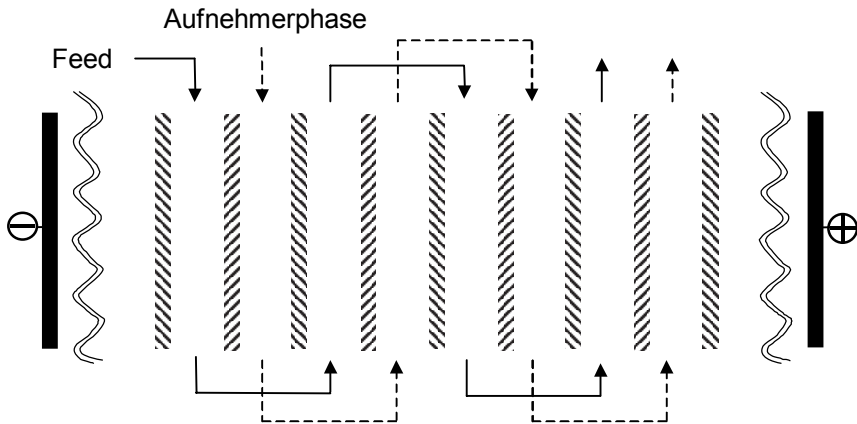


Abb. 11.23. Serielle Anordnung der Zellpaare zwischen zwei Elektroden in einem Stack

Ferner zeigt sich hier ein weiterer Vorteil kontinuierlich betriebener Anlagen: Wie schon erwähnt, kann hier die Stromdichte am besten an die sich längs des Verfahrensweges ändernde Konzentration angepasst werden, wogegen im Feed und Bleed-Betrieb die geforderte Diluatqualität die Grenzstromdichte im gesamten Stack bestimmt.

11.5 Kosten und Anwendung des Verfahrens

Die Gesamtkosten eines ED-Prozesses setzen sich im Wesentlichen aus den Membrankosten (Investition in die Anlage) und den Energiekosten (Betrieb) zusammen. Eine Analyse der im vorangegangenen Abschnitt abgeleiteten Auslegungsgleichungen zeigt, dass die Leistung eines ED-Prozesses mit zunehmender Stromdichte steigt und damit die benötigte Membranfläche sinkt. Wie bereits ausgeführt, setzt eine Steigerung der Stromdichte vor allem die Erhöhung der Grenzstromdichte voraus, die wiederum durch eine gute Durchmischung der Fluide in Membrannähe erreicht wird. Neben dem Einsatz spezieller Spacer als statische Mischer kann diese Durchmischung vor allem durch eine Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit erreicht werden. Einer sinnvollen Minimierung der Membrankosten durch Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit sind jedoch durch die dabei steigenden Energiekosten Grenzen gesetzt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 11.24 qualitativ dargestellt.

Eine quantitative Prognose und Optimierung der Kosten eines ED-Prozesses setzt gesicherte Daten bezüglich Stromausbeute, Grenzstromdichte und Druckverlustcharakteristik des eingesetzten Membranstapels voraus. Diese können nur experimentell aus Versuchen mit einigen Zellpaaren des einzusetzenden Systems (Membranen, Spacer, Stoffsystem) gewonnen werden.

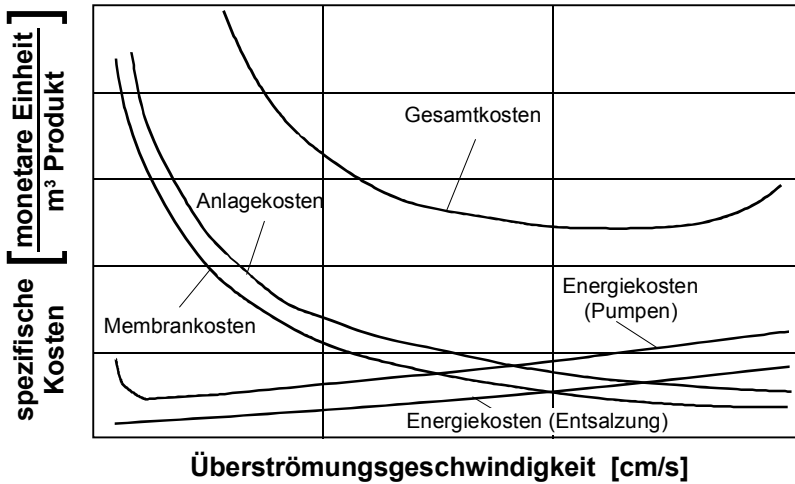


Abb. 11.24. Spez. ED-Gesamtkosten als Funktion der Überströmungsgeschwindigkeit [15]

Abbildung 11.25 zeigt eine schematische Darstellung der spezifischen Gesamtkosten der Elektrodialyse und konkurrierender Verfahren zur Wasserentsalzung relativ zur Destillation in Abhängigkeit von der Salzkonzentration der aufzuarbeitenden Lösungen.

Ein ausführlicher Vergleich wurde von Strathmann et al. [33] durchgeführt. Danach ist bei sehr geringen Konzentrationen der Ionenaustausch, bei mittleren Konzentrationen die Elektrodialyse und die Umkehrosmose und bei sehr hohen Konzentrationen die Eindampfung jeweils am günstigsten. Entsprechend wird die Elektrodialyse in der chemischen und petrochemischen Industrie zur Entsalzung

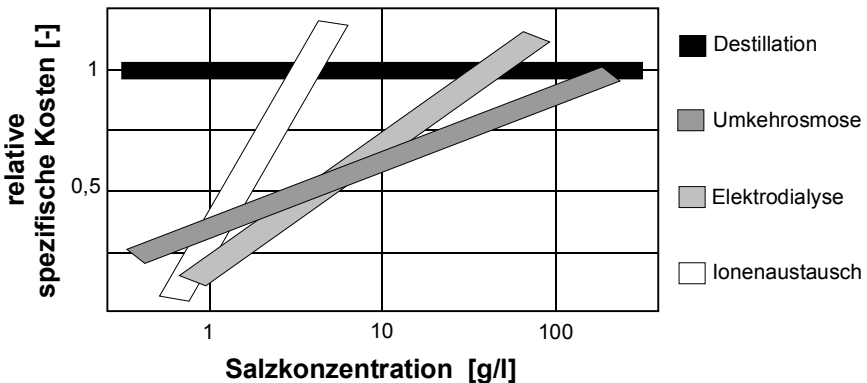


Abb. 11.25. Schematische Darstellung der spezifischen Gesamtkosten (relativ zur Destillation) in Abhängigkeit von der Salzkonzentration der aufzuarbeitenden Lösungen

wässriger oder auch organisch-wässriger Lösungen eingesetzt. Darüber hinaus ist sie bei der Gewinnung von Trinkwasser aus Brackwasser im Vergleich zur Umkehrosmose konkurrenzfähig. Bei höheren Salzgehalten als etwa 3000 ppm ist der Energiebedarf für die Entsalzung allein schon höher als der Gesamtenergiebedarf der Umkehrosmose, so dass ED-Anlagen zur Meerwasserentsalzung für die Gewinnung von Trinkwasser nicht konkurrenzfähig werden können.

Die Umkehrosmose ist einfacher im Aufbau und Betrieb als die Elektrodialyse, jedoch versagt sie bei der Konzentrierung von Lösungen, die Härtebildner und Kieselsäure aufweisen, die an der Umkehrosmosemembran zum Scaling und zu hohen osmotischen Drücken führen.

In der Tabelle 11.3 sind einige Prozesse zusammengestellt, in denen die Elektrodialyse kommerziell oder im Labormaßstab erfolgreich eingesetzt wurde.

Tabelle 11.3. Anwendungen der Elektrodialyse

Einsatzgebiet	Anwendungsbeispiel
Wassergewinnung	Trink- und Prozesswassergewinnung aus Brack- und Grundwasser
Salzgewinnung	Aufkonzentrierung von Meerwasser zur Esssalzgewinnung (NaCl)
Abwasserreinigung	Aufarbeitung von Waschwässern aus Galvanikprozessen Reinigen von Abwässern der chemischen Industrie (z. B. Schwermetallhaltige Abwässer, Nickel, Kupfer) Rückgewinnung von Beizlösungen Herstellung bzw. Rückgewinnung von Säuren und Laugen aus entsprechenden salzhaltigen Lösungen (Wasserspaltung an bipolaren Membranen – englische Abkürzung „WSED/BM“) Entfernung von Fluorid, Sulfat, Nitrat und Ammonium aus Grundwasser
Lebensmitteltechnik [37]	Milchsäurerückgewinnung aus Molkereispülwässern Entsalzung von entproteinisierter Molke (Babynahrung) Entfernung von Kaliumtartrat aus Wein und Citrat aus Fruchtsäften Inulinherstellung (Süßmittel aus Topinambursaft von der Pflanze <i>Helianthus tuberosus</i>) Aufarbeitung von flüssigen Sojaprodukten
Chemische Technologie	elektrochemische Regeneration von Ionenaustauscher-Säulen Herstellung von Periodsäure Vollentsalzung von Wasser (EDI) Elektrodialyse in nichtwässrigen Systemen (Gewinnung von Natriummethylat, MeONa) Rückführung von Dimethylisopropylamin [36] Rückgewinnung von EDTA
Biotechnologie	Abtrennung oder Konzentrierung von Aminosäuren Gewinnung schwacher org. Säuren (Essig-, Milch-, Itacon-, Salicyl-, Ascorbinsäure) aus Fermentationsbrühen (mit BM)

11.6 Verfahrensvarianten

11.6.1 Donnan-Dialyse

Elektrodialyseverfahren, bei denen eine Ionensorte durch andere ersetzt wird, werden als Donnan-Dialyse bezeichnet.

Elektrodialytische Wasserenthärtung. Neben der meist üblichen Anordnung von Anionen- und Kationenaustauschermembranen ist es bei bestimmten Aufgabenstellungen erforderlich, den Elektrodialysestack ausschließlich mit Kationenaustauschermembranen auszurüsten. So kann zum Beispiel eine elektrodialytische Wasserenthärtung in der Form durchgeführt werden, dass Ca^{2+} -Ionen kontinuierlich durch Na^{+} -Ionen ersetzt werden. Jeweils benachbarte Zellkammern werden dazu entsprechend Abb. 11.26 abwechselnd mit dem zu enthärtenden Wasser und mit einer Kochsalzlösung durchströmt [30].

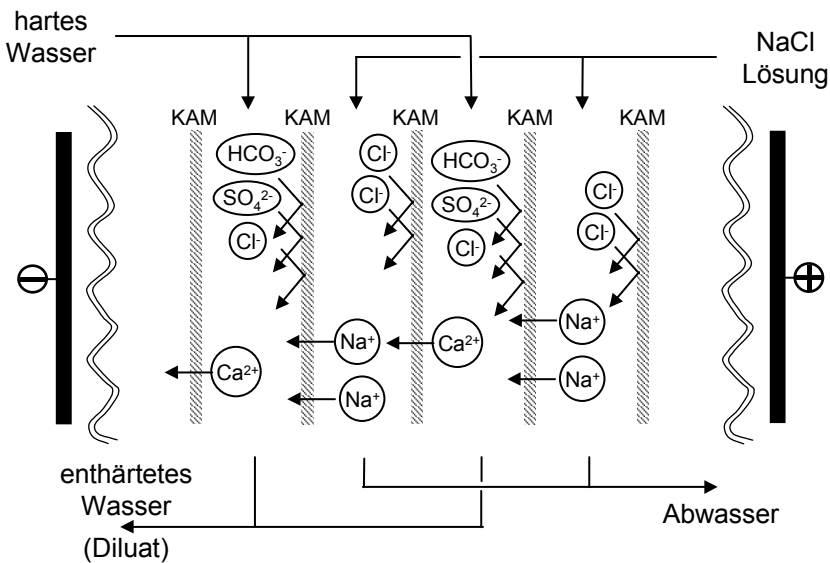


Abb. 11.26. Wasserenthärtung durch Elektrodialyse

Entsäuerung von Fruchtsäften. Analog kann ein ausschließlich mit Anionenaustauschermembranen bestückter Stack verwendet werden, um eine Anionenart gegen eine andere zu ersetzen. Eine solche Anlage wurde z. B. zur Entsäuerung von Zitronensaft eingesetzt [28, 41]. Citrationen werden hier durch Hydroxidionen ersetzt (engl. „juice sweetening“), wenn der Saft z. B. mit KOH-Lösung gemäß der Abb. 11.27 elektrodialytisch behandelt wird.

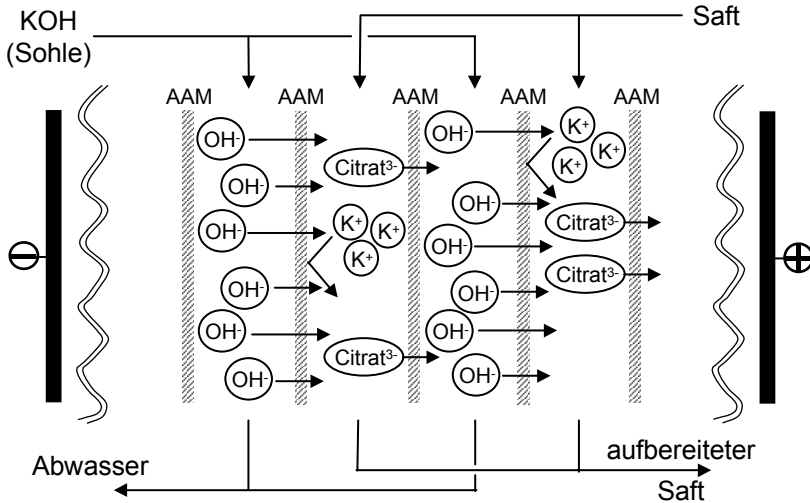


Abb. 11.27. Elektrodialytische Herabsetzung des Säuregehaltes von Fruchtsäften

11.6.2 Kombination der Elektrodialyse mit Ionenaustausch

Der Vorteil der Ionenaustauschverfahren liegt in der restlosen Entfernung von sowohl ein- als auch zweiwertigen Ionen aus sehr niedrig konzentrierten Lösungen, dagegen werden bei der Elektrodialyse bevorzugt einwertige Ionen entfernt. Außerdem gibt es beim Ionenaustausch keine limitierende Stromdichte, die wie bei der Elektrodialyse wegen der niedrigen Konzentrationen und folglich geringer Leitfähigkeit im Diluat auftritt. Mit sinkender Grenzstromdichte steigt der Bedarf an Membranfläche, was die Elektrodialyse zunehmend unwirtschaftlich macht. Der Nachteil der Ionenaustausch-Chromatografie ist wie bei allen Sorptionsverfahren die diskontinuierliche Betriebsweise: Ionenaustauscherharze müssen nach der Beladung wieder regeneriert werden. Dazu werden hochkonzentrierte (teure) Säuren und Laugen benötigt, die überstöchiometrisch eingesetzt werden müssen. Dabei fallen zusätzlich noch relativ große Mengen Regenerierabwässer an, die entsorgt und aufgearbeitet werden müssen, was zu zusätzlichen Kosten führt.

Kombiniert man beide Verfahren miteinander, können Vorteile der beiden Verfahren genutzt werden. Dabei werden sowohl das Erreichen niedriger Konzentrationen als auch kontinuierlicher Betrieb ermöglicht.

Ein kommerziell bedeutsames Beispiel dieser Verfahrenskombination ist die *Herstellung von VE-Wasser*. Dieser Prozess wird im Englischen als „electrodeionisation“, EDI, bezeichnet. Dazu werden die Diluatkammern eines Elektrodialysestacks mit einer Mischung aus Anionen- und Kationenaustauscherharzkugeln gefüllt. Der Hauptstrom des Feeds, der aus dem Permeat einer vorgeschalteten Umkehrosmose besteht, wird durch die harzgefüllten Diluatkammern geleitet,

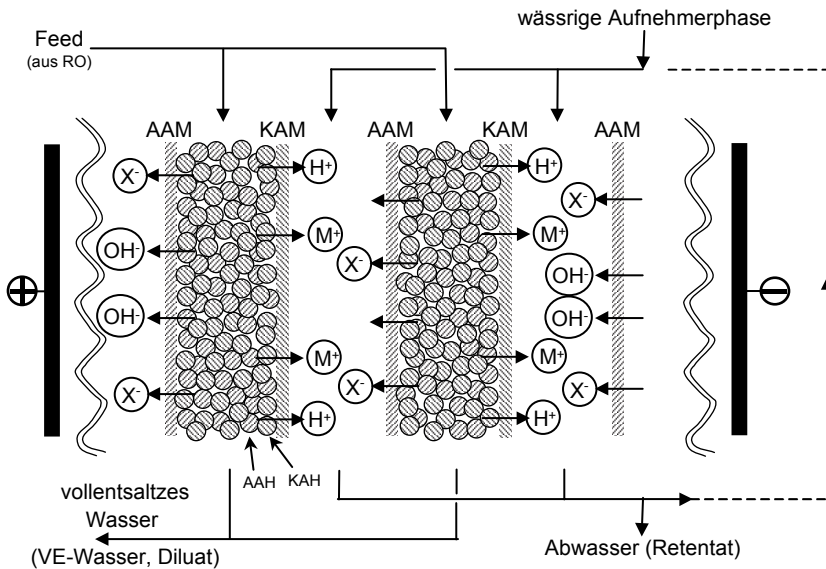


Abb. 11.28. Herstellung von VE-Wasser mittels ionentauscherharzgefüllter Diluatkammern nach dem Ionopure™-Verfahren

während nur ein kleiner Teilstrom zur Aufnahme der Ionen die Konzentratkammern durchströmt [21]. Entsprechend der Gleichgewichtsbeladung nimmt der Ionenaustauscher die Ionen aus dem Feed auf. Am Eintritt der Diluatzelle ist wegen der relativ hohen Salzkonzentrationen der Ionentransport unproblematisch und ein Teil der Ionen wird während der Durchströmung durch die angrenzende Membran abtransportiert. In der Mitte und am Kammeraustritt, bei sehr geringen Salzkonzentrationen also, tritt so wie bei bipolaren Membranen (siehe unten) an den Berührungspunkten der Kügelchen unterschiedlicher Festladungspolarität verstärkt Wasserdissoziation auf, wobei die Grenzstromdichte überschritten wird. Die entstandenen Wasserionen H^+ und OH^- regenerieren kontinuierlich das Harz und setzen die noch ans Harz gebundenen Salzionen frei, die dann in die Konzentratkammer transportiert werden. Der Nachteil des hohen elektrischen Widerstandes wird bei geringer Leitfähigkeit des Diluats durch das Harz umgangen [12]. Mit diesem Verfahren ist die Entsalzung von Wasser bis auf eine Leitfähigkeit von unter $0,1 \mu S/m$ [40] möglich, was den Anforderungen der Herstellung von Halbleitern und magnetischen Datenträgern (Festplatten) genügt.

Diese und weitere Entsalzungsvarianten, bei denen die Kammern jeweils mit nur einer Sorte der Ionenaustauscherkügelchen gefüllt sind, werden in [16] im Detail diskutiert.

11.6.3 Elektrodialyse mit bipolaren Membranen

Eine weitere interessante Verfahrensvariante der Elektrodialyse bietet die Verwendung von bipolaren Membranen. Diese ermöglichen die direkte Erzeugung von H^+ und OH^- Ionen in wässrigen Lösungen bei gegenüber der elektrolytischen Wasserspaltung wesentlich reduziertem Energieaufwand. Das Funktionsprinzip bipolarer Membranen zeigt Abb. 11.29.

Eine bipolare Membran besteht aus einem Verbund von je einer anionen- und kationenselektiven Membran. Den Übergang zwischen diesen bildet eine Wasser enthaltende Zwischenschicht, deren Dicke etwa 2 nm beträgt. Unter dem Einfluss eines elektrischen Spannungsfeldes werden zunächst eventuell vorhandene Salzionen aus der Zwischenschicht entfernt. Danach kann der Stromfluss nur noch durch die Wanderung der aus der Wasserdissoziation entstandenen Wasserionen H^+ und OH^- aufrecht erhalten werden. Entsprechend steigt bzw. sinkt der pH-Wert der Lösung neben der anionen-/kationenselektiven Schicht der bipolaren Membran. Das auf diese Weise aus der Zwischenschicht entfernte Wasser muss diffusiv aus der angrenzenden Lösung nachgeliefert werden.

Das Hauptanwendungsgebiet der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen liegt in der Erzeugung und Aufarbeitung von Säuren und Basen aus Salzlösungen. Den hierzu notwendigen Zellaufbau zur elektrodialytischen Konvertierung eines Salzes MX in die korrespondierende Säure HX und Base MOH zeigt die Abb. 11.30.

Die aufeinander folgende Anordnung von bipolarer, anionenselektiver und kationenselektiver Membran bildet 3 Zellkammern aus. Säure- und Basekammer grenzen jeweils an die bipolare Membran, während die konventionellen Ionentauschermembranen die zu entsalzende Feedlösung begrenzen.

Die derzeitige Anwendung der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen (EDBM) beschränkt sich nicht nur auf Säure-/Baseerzeugung sondern wird auch zur Vollentsalzung von Wasser und sogar zur Spaltung von Alkoholen in nicht-wässrigem Milieu eingesetzt.

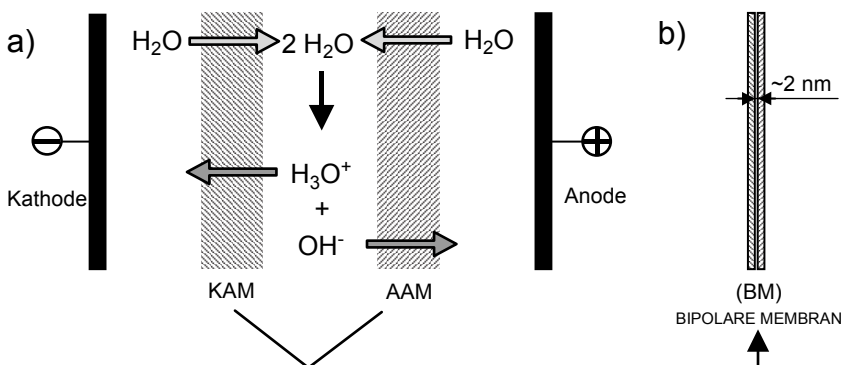


Abb. 11.29. Prinzip der Wasserspaltung mit bipolaren Membranen

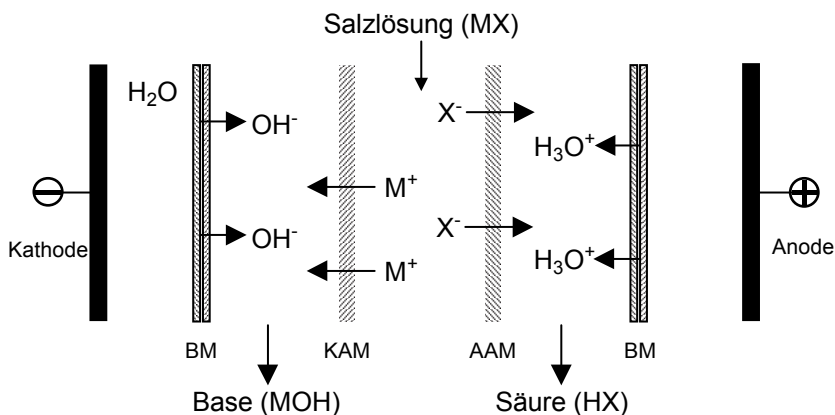


Abb. 11.30. Herstellung von Säuren und Basen mit bipolaren Membranen

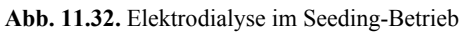
Die nichtideale Ionenselektivität der Membranen beschränkt jedoch die Qualität der Produktströme sowohl bezüglich der Konzentration (Säure max. 1-2 N, Base max. 3-6 N) als auch hinsichtlich der Reinheit [18].

Elektrodialyse in nichtwässrigen Medien. Die Anwendung bipolarer Membranen ist nicht nur auf elektrodialytische Spaltung von Wasser beschränkt, sondern kann auch auf Alkohole erweitert werden. Aus diesem relativ neuen Forschungsgebiet soll hier als ein repräsentatives Beispiel die Produktion von Natriummethylat aus wasserfreiem Methanol und Natriumacetat vorgestellt werden [36, 38]. Die praktische Verwendung von Natriummethylat, das nach den herkömmlichen Verfahren aus Methanol und metallischem Natrium oder aus Methanol und Natriumamid $NaNH_2$ hergestellt wird, ist in der organischen Synthese von Bedeutung.

Bei diesem Verfahren kommen bipolare Membranen und Kationenaustauschermembranen zum Einsatz (Abb. 11.31). In der bipolaren Membran findet die Methanolspaltung zu Protonen und Methylatanionen MeO^- (oder CH_3O^-) statt. Letztere wandern in das Methanolkompartiment. Über die Kationenaustauschermembran wandern Natriumionen aus dem Natriumacetatkompartiment in das Methanolkompartiment und bilden dort mit den Methylatanionen das Produkt. Als Nebenprodukt entsteht Essigsäure.

11.6.4 Weitere Anwendungsvarianten

Elektrodialyse im Seeding-Betrieb. Bei der Aufkonzentrierung von Härtebildnern und anderen schwer löslichen Salzen kann zwar durch Polumkehr die Belagbildung auf den Membranen kontrolliert werden, jedoch kommt es im Bereich höherer Übersättigungen zu Ausfällungen an Armaturen, Rohrleitungen und Vorlagebehältern.



Eine weitere Steigerung der Wasserausbeute ist deshalb nur bei einem gezielten Übersättigungsabbau durch Kristallisation möglich. Hierzu kann prinzipiell die Seeding-Technik eingesetzt werden, in der eine Elektrodialyseanlage mit einem Kristallisator kombiniert wird. Ein Teilstrom des Retentats wird dem Kristallisator zugeführt, der eine große Menge von suspendierten arteigenen Kristallen enthält.

Ein zentrales Problem hierbei ist, dass sich die eingebrachten Seeding-Kristalle im Stack ablageren und diesen verstopfen, so dass u. U. eine aufwendige Kristallabscheidung durch Abscheider und Filter notwendig ist.

Untersuchungen [7, 26] haben gezeigt, dass durch die Spülung des Stacks mit Luftblasen lose Kristallablagerungen entfernt und eine Verstopfung sicher verhindert werden können. Durch diese mechanische Modulreinigung ist die Einbeziehung des ED-Stacks in den Seeding-Kreislauf möglich, ohne eine aufwendige Kristallabscheidung zu installieren (Abb. 11.32). Auf eine apparative Abscheidung kann bei richtiger Auslegung der Verweilzeitverteilung im Kristallisator ebenfalls verzichtet werden.

Chloralkalielektrolyse. Die elektrolytische Produktion von Chlor und Natronlauge aus Natriumchlorid erlangte mit der Entwicklung von hochresistenten Nafionmembranen große industrielle Bedeutung. Die elektrodialytische Zelle besteht aus zwei mit Elektroden bestückten Kompartimenten, die durch eine Kationenaustauschermembran getrennt sind. Während die Chloridanionen aus dem Feed an der Anode direkt zu Chlor oxidiert werden, wandern Natriumionen durch die Kationenaustauschermembran zur Kathode hin. An der mit Wasser umspülten Kathode entstehen Hydroxidionen und es entwickelt sich Wasserstoff. Aus dem Kathodenkompartiment wird Natronlauge abgezogen.

11.7 Berechnungsbeispiel: Auslegung einer Brackwasserelektrodialyse

11.7.1 Aufgabenstellung

Mithilfe einer Anlage aus parallel geschalteten Elektrodialysestacks soll aus Brackwasser Trinkwasser gewonnen werden. Die Anlage soll entsprechend der Abb. 11.33 im Feed and Bleed-Betrieb arbeiten.

Gegeben:

Produktstrom	$\dot{V}_P$	=	0,01 m ³ /s
Produktsalzgehalt	c_P	=	0,29 g/l
Feedsalzgehalt	c_F	=	3,5 g/l
Molmasse NaCl	M	=	58 g/mol
Stromdichte	i	=	0,7773 i_{lim}

Stromausbeute	ζ	= 0,7905
Faradaykonstante	F	= 96490 As/eq
Stoffübergangskoeffizient	k	= 0,1 l/m ² s
Transportzahl	T_M^+	= 0,95
Transportzahl	T^+	= 0,45
effektiver Stackquerschnitt	A_{eff}	= 0,9 m ²

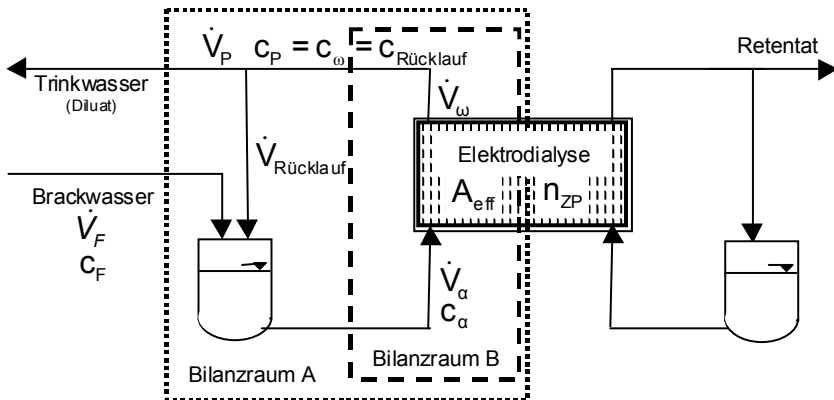


Abb. 11.33. Elektrodialyse

Zu berechnen sind:

1. Für den vorgegebenen, konstanten Stoffübergangskoeffizienten k die Grenzstromdichte unter Beachtung der Forderung, dass es an keiner Stelle der Anlage zur Wasserzersetzung kommen soll.

Membranabstand	h	= 0,5 mm
Membrankanalbreite	B	= 1 m
spezifischer Widerstand der Membranen	$r_A = r_K$	= 4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Hinweis: Gesamtdichte im System ist konstant.		

2. Die insgesamt zu installierenden Membranflächen (Anionen- und Kationenaustauschermembran).
3. Die Anzahl der parallel zu schaltenden Stacks, wenn bauartbedingt ein Stack aus $n_{ZP} = 250$ Zellpaaren besteht (pro Zellpaar liegen jeweils eine Kationen- und eine Anionenaustauschermembran vor).
4. Der Zirkulationsstrom $\dot{V}_{Rücklauf}$ und der in den Diluatraum der Elektrodialyse eintretende Strom $\dot{V}_\alpha$ für den Fall, dass die Zulaufkonzentration hier auf eine Salzkonzentration $c_\alpha = 0,9$ g/l festgelegt ist.

5. Der Widerstand eines Zellpaares. Dabei kann im Retentat näherungsweise von einer konstanten Leitfähigkeit von $\kappa_R = 70 \text{ mS/cm}$ ausgegangen werden. Die spezifische Leitfähigkeit des Diluates soll nach dem Quadratwurzelgesetz nach Kohlrausch (für NaCl, 25°C) berechnet werden:

$$\kappa = c \cdot (\Lambda_0 - A \sqrt{c}).$$

Dabei sind:

$$\begin{aligned} c &= \text{NaCl Konzentration in mol/cm}^3 \\ \Lambda_0 &= \text{Grenzleitfähigkeit} = 126,45 \text{ cm}^2/(\Omega \cdot \text{mol}) \\ A &= \text{Konstante} = 2176,5 \text{ cm}^{7/2}/\Omega \cdot \text{mol}^{3/2}. \end{aligned}$$

Aufgrund des Konzentrationsprofils in der Diluatzelle (Abnahme der Salzkonzentration entlang der Zelle) stellt sich die Frage, welche Konzentration für den Diluatraum als repräsentativ anzusehen ist. Die Bedeutung dieser Frage bei größeren Konzentrationsdifferenzen zwischen Eingang und Ausgang einer Zelle soll verdeutlicht werden, indem einmal mit dem Austrittswert (größter Zellwiderstand) und einmal mit dem arithmetischen Mittelwert gerechnet wird.

Wie groß ist der Zellpaarwiderstand bei Verwendung

- der Austritts(Produkt)konzentration?
- des arithmetischen Mittelwertes?

Wie groß sind die entsprechenden Stackwiderstände?

6. Die an jedem Stack anzulegende Spannung bei Verwendung
- der Austrittskonzentration im Diluatraum,
 - des arithmetischen Mittelwertes der Diluatkonzentration.
7. Die zu installierende Gesamtleistung P (ohne Pumpenleistung) und der spezifische Energiebedarf W_{spez} [kWh/m^3 Produkt] bei Verwendung
- der Austrittskonzentration im Diluatraum
 - des arithmetischen Mittelwertes der Diluatkonzentration
8. Es ist zu prüfen, ob bei dem durch 4. festgelegten Umlaufstrom die zulässige Fließgeschwindigkeit im Diluatraum von $v_{\text{max}} = 0,15 \text{ m/s}$ nicht überschritten wird.

11.7.2 Lösung

1. Die limitierende Stromdichte berechnet man bei der kleinsten im Stack auftretenden Ionenäquivalentkonzentration. Der Minimalwert der Salzkonzentration im Diluatraum ist als Produkthanforderung angegeben:

$$c_\omega = 0,29 \text{ g/l}.$$

Mit der Kationenäquivalentkonzentration

$$c_{\omega}^{+} = z^{+} \cdot \frac{c_{\omega}}{M} = \frac{1 \text{ eq}}{\text{mol}} \cdot \frac{0,29 \text{ g mol}}{58 \text{ l g}} = 0,005 \cdot \frac{\text{eq}}{\text{l}}$$

folgt:

$$i_{\text{lim}} = \frac{k c_{\omega}^{+} F}{T_{\text{M}}^{+} - T^{+}} = \frac{0,11 \cdot 0,005 \text{ eq} \cdot 96490 \text{ As}}{\text{m}^2 \text{s l eq} \cdot (0,95 - 0,45)}$$

$$i_{\text{lim}} = 96,49 \text{ A/m}^2.$$

2. Die Membranfläche kann man unabhängig von der hydraulischen Schaltung auf zwei gleichwertigen Wegen, entsprechend für jeden Bilanzraum (vgl. Abb. 11.33) berechnen:

$$A^{+} = \underbrace{\frac{\dot{V}_P F \cdot (c_F^{+} - c_P^{+})}{i \zeta}}_{\text{Bilanzraum A}} = \underbrace{\frac{\dot{V}_{\alpha} F \cdot (c_{\alpha}^{+} - c_{\omega}^{+})}{i \zeta}}_{\text{Bilanzraum B}}$$

mit $\dot{V}_F = \dot{V}_P$ und $\dot{V}_{\alpha} = \dot{V}_{\omega}$.

Da zur Zeit $\dot{V}_{\alpha}$ noch nicht berechnet wurde, können wir nur mit der Gleichung für den Bilanzraum A weiter arbeiten. So werden

$$c_{\omega}^{+} = c_P^{+} = 0,005 \cdot \frac{\text{eq}}{\text{l}}$$

$$c_F^{+} = z^{+} \cdot \frac{c_F}{M} = \frac{1 \text{ eq}}{\text{mol}} \cdot \frac{3,5 \text{ g mol}}{58 \text{ l g}} = 0,0603 \text{ eq/l}$$

$$i = 0,7773 \quad i_{\text{lim}} = 0,7773 \cdot 96,49 \text{ A/m}^2 = 75,00 \text{ A/m}^2$$

entsprechend eingesetzt

$$A^{+} = \frac{0,01 \text{ m}^3 \cdot 96490 \text{ As} \cdot (0,0603 - 0,005) \text{ eq} \cdot \text{m}^2 \cdot 1000 \text{ l}}{\text{s} \cdot \text{eq} \cdot \text{l} \cdot 0,7905 \cdot 75 \text{ A m}^2}$$

$$A^{+} = 900,00 \text{ m}^2.$$

Damit ergibt sich die Gesamtfläche zu

$$A^{+} = A^{-} \Rightarrow A_{\text{Gesamt}} = 1800 \text{ m}^2.$$

3. Die Anzahl der parallel zu schaltenden Stacks ergibt sich, indem die erforderliche Kationenaustauschmembranfläche durch die effektive Membranfläche aller sich im Stack befindlichen Kationenaustauschermembranen dividiert wird:

$$N_{Stack} = \frac{A^+}{A_{eff} n_{ZP}} = \frac{900 \text{ m}^2}{0,9 \text{ m}^2 \cdot 250} = 4.$$

4. Die Ermittlung des Rücklaufstromes $\dot{V}_{Rücklauf}$ und des in die Elektrolyseanlage eintretenden Stromes $\dot{V}_\alpha$ erfolgt mittels einer Massenbilanz bei konstanter Dichte:

$$\begin{aligned} \dot{V}_\alpha - \dot{V}_P - \dot{V}_{Rücklauf} &= 0 & \text{bzw. wegen } \dot{V}_P &= \dot{V}_F \\ \dot{V}_\alpha - \dot{V}_F - \dot{V}_{Rücklauf} &= 0 & \Rightarrow \dot{V}_{Rücklauf} &= \dot{V}_\alpha - \dot{V}_F \end{aligned}$$

und Stoffartbilanz (Salz):

$$\begin{aligned} c_\alpha \dot{V}_\alpha - c_F \dot{V}_F - c_{Rücklauf} \dot{V}_{Rücklauf} &= 0 \\ c_\alpha \dot{V}_\alpha - c_F \dot{V}_F - c_{Rücklauf} \cdot (\dot{V}_\alpha - \dot{V}_F) &= 0 \end{aligned}$$

und wegen $c_{Rücklauf} = c_\omega = c_P$

$$\begin{aligned} c_\alpha \dot{V}_\alpha - c_F \dot{V}_F - c_P \cdot (\dot{V}_\alpha - \dot{V}_F) &= 0 \\ c_\alpha \dot{V}_\alpha - c_F \dot{V}_F - c_P \dot{V}_\alpha + c_P \dot{V}_F &= 0 \\ \dot{V}_\alpha \cdot (c_\alpha - c_P) - \dot{V}_F \cdot (c_F - c_P) &= 0 \\ \dot{V}_\alpha = \dot{V}_F \cdot \frac{c_F - c_P}{c_\alpha - c_P} &= 0,01 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot \frac{(3,5 - 0,29) \text{ g l}}{(0,9 - 0,29) \text{ l g}} = \\ \dot{V}_\alpha &= 0,0526 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \\ \dot{V}_{Rücklauf} &= (0,0526 - 0,01) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 0,0426 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

5. Unter Zuhilfenahme der Gln. (11.12) und (11.13) können zunächst Zellpaarwiderstand R_Z und anschließend Stackwiderstand ermittelt werden:

$$\begin{aligned} R_Z &= R_A + R_D + R_K + R_R \\ R_Z &= \frac{r_A}{A_{eff}} + \frac{h}{\kappa_D A_{eff}} + \frac{r_K}{A_{eff}} + \frac{h}{\kappa_R A_{eff}}. \end{aligned}$$

Dabei sind r_A und r_K die spezifischen Widerstände der Anionen- und Kationenaustauschermembranen. Je größer die Fläche der Membran, desto kleiner wird

dabei der Membranwiderstand. Die Membranen können als Parallelschaltung mehrerer Widerstände aufgefasst werden.

$$R_{ZP} = \frac{1}{A_{eff}} \cdot \left(2r + h \cdot \left(\frac{1}{\kappa_D} + \frac{1}{\kappa_R} \right) \right)$$

$$R_{ZP} = \frac{1}{9000 \text{ cm}^2} \cdot \left(8 \text{ } \Omega \text{ cm}^2 + 0,05 \text{ cm} \cdot \left(\frac{1}{\kappa_D} + \frac{1 \text{ } \Omega \text{ cm}}{0,07} \right) \right).$$

Berechnung der Diluatleitfähigkeit κ_D nach der Kohlrausch-Beziehung:

a) Fall 1

$$c_D = c_P = 0,005 \text{ mol/l} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

$$\kappa_{D1} = c \cdot \left(\Lambda_0 - A \sqrt{c} \right) = 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot$$

$$\cdot \left(126,45 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ cm}} - 2176,5 \frac{\text{cm}^{\frac{7}{2}}}{\Omega \text{ mol}^{\frac{3}{2}}} \sqrt{5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}} \right)$$

$$\kappa_{D1} = 6,079 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

und entsprechend ist der Widerstand des Zellpaares

$$R_{ZP1} = 0,0101 \text{ } \Omega.$$

Analog zum Fall 1:

b) Fall 2

$$c'_D = \frac{c_P + c_{ED,\alpha}}{2} = \frac{(0,29 + 0,9)}{2 \cdot 58} \text{ mol/l}$$

$$c'_D = 10,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

$$\kappa_{D2} = 12,26 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

und entsprechend Widerstand des Zellpaares

$$R_{ZP2} = 0,0055 \text{ } \Omega.$$

So können Stackwiderstände in beiden Fällen berechnet werden:

$$R_{Stack1} = 250 R_{ZP1} = 2,525 \text{ } \Omega$$

$$R_{Stack2} = 250 R_{ZP2} = 1,375 \text{ } \Omega$$

6. Spannung am Stack berechnet man:

$$U_{Stack} = I R_{Stack} = i A_{eff} R_{Stack} = 0,7773 \cdot i_{lim} A_{eff} R_{Stack}$$

$$U_{Stack1} = 170,4 \text{ V}$$

$$U_{Stack2} = 92,8 \text{ V}.$$

7. Die Gesamtleistung und der spezifische Energiebedarf berechnet sich bei parallel geschalteten Stacks mit $I_{Gesamt} = \sum I_{Stack}$, da an jeder Zelle die gleiche Spannung angelegt ist und bei gleichen Widerständen der Zellen durch alle Zellen ein gleich großer Strom fließt.

$$P_{Gesamt} = U_{Stack} I_{Gesamt} = U_{Stack} i A_{eff} N_{Stack}$$

$$P_1 = 46,0 \text{ kW}$$

$$P_2 = 25,1 \text{ kW}.$$

Die spezifische Leistung berechnet man zu:

$$W_{spez} = \frac{P}{\dot{V}_D}$$

$$W_{spez1} = \frac{46,0 \text{ kW s h}}{0,01 \text{ m}^3 \cdot 3600 \text{ s}} = 1,28 \text{ kWh/m}^3$$

$$W_{spez2} = \frac{25,1 \text{ kW s h}}{0,01 \text{ m}^3 \cdot 3600 \text{ s}} = 0,697 \text{ kWh/m}^3.$$

8. Ermittlung der Überströmungsgeschwindigkeit:

$$v = \frac{\dot{V}_\alpha}{\sum A_{Spalt}} = \frac{\dot{V}_\alpha}{N_{Stack} n_{ZP} h B} = 0,1052 \text{ m/s} < 0,15 \text{ m/s}$$

$$v = \frac{\dot{V}_\alpha}{\sum A_{Spalt}} = \frac{0,0526 \text{ m}^3}{4 \cdot 250 \cdot 0,00005 \text{ m} \cdot 1 \text{ m} \cdot \text{s}}$$

$$v = 0,1052 \text{ m/s}$$

Die $v_{\max}$ von 0,15 m/s wird nicht überschritten.

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

A	$[m^2]$	Fläche
A	$[m^{7/2}/\Omega \cdot mol^{3/2}]$	Konstante (Beziehung von Kohlrausch)
B	$[m]$	Membran(kanal)breite
c	$[mol/l]$	molare Konzentration
c	$[kg/l]$	Massenkonzentration
c	$[eq/l]$	(Ladungs)äquivalentkonzentration
d	$[m]$	Durchmesser
D	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient
F	$[As/eq]$	Faradaykonstante
h	$[m]$	Membranabstand
i	$[A/m^2]$	Stromdichte
I	$[A]$	Stromstärke
k	$[m/s]$	Stoffübergangskoeffizient
K_W	$[-]$	Wasserdissoziationskonstante
n, N	$[-]$	Anzahl der Diluat- bzw. Konzentratzellen im Stack, auch Anzahl der Zellpaare im Stack, Anzahl der Elektrolyseeinheiten
$\dot{n}$	$[mol/s]$	Stoffmengenstrom
$\dot{n}''$	$[mol/m^2s], [eq/m^2s]$	flächenspezifischer Stoffmengenstrom
P	$[W]$	elektrische Leistung
P'	$[Ws/m^3]$	spezifische elektrische Leistung
r	$[\Omega m^2]$	spezifischer elektrischer Widerstand
R	$[\Omega]$	elektrischer Widerstand
T	$[-]$	Transportzahl
U	$[V]$	Spannung
v	$[m/s]$	Überströmgeschwindigkeit
$\bar{v}$	$[m/s]$	Leerrohrgeschwindigkeit
V	$[m^3]$	Volumen
$\dot{V}$	$[m^3/s]$	Volumenstrom
W	$[Ws, J]$	(elektrische) Arbeit
y	$[-]$	Laufkoordinate
z	$[-]$	Ionenwertigkeit
α	$[-]$	Wasserdissoziationsgrad
δ	$[m]$	laminare Grenzschichtdicke
Δl	$[m]$	Maschenweite des Spacers
ζ	$[-]$	Stromausbeute
κ	$[m S/cm]$	spezifische elektrische Leitfähigkeit

Λ_0	$[\text{m}^2/(\Omega \text{mol})]$	Grenzleitfähigkeit
ν	$[\text{m}^2/\text{s}]$	kinematische Viskosität

Indizes, Abkürzungen, Kennzahlen

Indizierung tiefgestellt:

A	Anionenaustauschermembran
Bulk	Kernvolumen
D	Diluat
diff	diffusiv
DK	turbulente Kernströmung des Diluats
DZ	Diluatzeile
el	elektrischer Strom oder Elektrodenraum
eff	effektiv, effektive Querschnittsfläche
F	Feed
ges	gesamt
hyd	hydraulisch
i	Ionenart i
k	Kationenaustauschermembran
Kammer	Elektrodialysekammer (Zellpaar)
lim	begrenzend, limitierend
M	Membran, an der Membran
max	maximal
P	Produkt
R	Retentat (oder Konzentrat)
Rücklauf	Elektrodialysekammer (Zellpaar)
RZ	Retentatzelle (oder Konzentratzeile)
Stack	bezogen auf Stack
spez	spezifisch
Z	bezogen auf Zellpaar
α	Eintritt, Eintrittsbedingung
ω	Austritt, Austrittsbedingung

Indizierung hochgestellt:

+	Kationenaustauschfläche oder Ladung
-	Anionenaustauschfläche oder Ladung

Abkürzungen:

AAM	Anionenaustauschermembran
AAH	Anionenaustauscherharz (Kügelchen)
BM	Bipolare Membran
DC	direct current, Gleichstromversorgungseinheit

ED	Elektrodialyse
EDI	electrodeionisation (Elektrodeionisierung)
EDR	Elektrodialyse mit Polumkehr
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
KAM	Kationenaustauschermembran
KAH	Kationenaustauscherharz (Kügelchen)
MX	Salz aus Metallkation M und Anion X
VE	vollentionisiert
WSED	water splitting with electrodialysis (Wasserspaltung durch ED)

Kennzahlen:

Re	Reynolds-Kennzahl
Sc	Schmidt-Kennzahl
Sh	Sherwood-Kennzahl

Literatur

1. Batelle-Institut (1975) Experimentalstudie über ein Verfahren zur Entsalzung von Meer- und Brackwasser mit Elektrodialyse bei höherer Temperatur unter der Ausnutzung der Abwärme von Kraftwerken. Frankfurt
2. Behret H, Binder H, Eggersdorfer R, Hample HJ, Köhling A (1979) Trennung von Salzlösungen mittels Hochtemperaturelektrodialyse. Ber Bunsenges Phys Chem 83:1094
3. Bauer B (1993) Preparation of Ion-Exchange Membranes. COMETT Advanced Course on Membrane Technology - Electromembrane Processes, Stuttgart
4. Cowan DA, Brown JH (1959) Effects of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells. Industrial Chemical Engineering 51(12)
5. Donnan FG (1911) The theory of membrane equilibrium in presence of a nondialyzable electrolyte. Z Electrochem. 17:572
6. Eggersdorfer R, Hampel HJ, Köhling A, Scherer KH (1978) Meer- und Brackwasserentsalzung mittels Hochtemperaturelektrodialyse. Chemie Ingenieur Technik 50:395
7. Habbe R (1993) Aufarbeitung krustenbildender Wässer durch Elektrodialyse mit Seeding-Technik und Luftblasenspülung, Verfahrensentwicklung und -optimierung. Dissertation, RWTH Aachen
8. Helfferich F (1995) Ion Exchange (Dover Science Books). Dover Publications (Reprint der Ausgabe 1962, McGraw Hill, New York)
9. Heller FH (1984) Electrodialysis (ED) And Electrodialysis Reversal (EDR) Technology. Ionics Inc
10. <http://www.pca-gmbh.com/membrane/specmem.html>
11. <http://phychem.kjist.ac.kr/312.pdf>
12. Johann J (1992) Elektrodialytische Regenerierung von Ionenaustauschharzen. Dissertation, Universität Stuttgart

13. Katz WE (1963) Design of Medium-to-Large Electrodialytic Water Demineralizers. *Advances in Chemistry Series* 38:158
14. Katz WE (1979) The Electrodialysis Reversal (EDR) Process. *Desalination* 28:31
15. Kopp W (1987) Nitratentfernung aus Grundwässern durch Membranverfahren bei gleichzeitiger, rückstandsarmer Entsorgung der anfallenden Konzentrate. Dissertation, RWTH Aachen
16. Kuppinger FF (1997) Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung von Elektrodialyseverfahren. Dissertation, Universität Stuttgart
17. Lacey RE, Lang EW, Huffman EL (1963) Economics of Demineralization by Electrodialysis. *Advances in Chemistry Series* 38:168
18. Mani KN (1991) Electrodialysis Water Splitting Technology. *Journal of membrane science* 58:117
19. McRae WA (1983) Electrodialysis. In: Porteous A (Hrsg) *Desalination Technology Developments and Practice*. Applied Science Publishers, London, New York
20. Meyer KM, Strauß W (1940) La perméabilité des membranes VI. Sur le passage du courant électrique a travers des membranes sélectives. *Helvetica Chimica Acta* 23:795
21. Minuth W (1992) Umweltverträgliche Wasserentsalzung, Wasseraufbereitung mit neuen CDI-Hochleistungsmodulen. *Chemie Technik* 5:60
22. Neosepta (2001) Ion Exchange Membranes. Tokuyama Soda Co. Ltd.
23. Onsager L (1934) Deviations from Ohm's law in weak electrolytes. *J Chem Phys* 2:599
24. Pusch W (1975) Ionenaustauschermembranen. *Chemie Ingenieur Technik* 47(22):914
25. Rapp HJ (1995) Die Elektrodialyse mit bipolaren Membranen - Theorie und Anwendung. (Dissertation) Stuttgart
26. Rautenbach R, Habbe R (1991) Seeding mit Luftblasenspülung in der Elektrodialyse - Ein neues Konzept zur Verhinderung von Modulverblockung und Scaling. *Aachener Membran Kolloquium*
27. Rautenbach R, Kopp W, van Opbergen G, Peters T, Hellekes R (1985) Elektrodialyse zur Nitratentfernung aus Grundwässern. *Gas und Wasserfach - Wasser Abwasser*, 126:349
28. Rickles RN (1967) *Membranes, Technology and Economic*. Noyes Development Corp. Park Ridge, NY 07656, USA
29. Selemion (1979) Water Processing System Applications. Outline of Asahi's Electrodialysis Desalination System at the Kashima Power Plant of the Tokyo Electric Power Co Ltd, Asahi Glass Information, Tokyo
30. Shaffer LH, Mintz MS (1980) Electrodialysis. In: Spiegler KS, Laird ADK (Hrsg) *Principles of Desalination*. 2. Auflage, Teil A, Academic Press, New York
31. Sonin AA, Isaacson MS (1974) Optimization of Flow Design in Forced Flow Electrochemical Systems with Special Application to Electrodialysis. *Ind Eng Chem, Process Des Develop* 13(3):241
32. Stove C, Steck AE (2002) Graft polymeric membranes and ion-exchange membrans formed therefrom. US Patent 6,359,019
33. Strathmann H (1993) Electrodialytic Membrane Processes and their Practical Application. COMETT Advanced Course on Membrane Technology - Electro-Membrane Processes, Stuttgart
34. Strathmann H (1983) Synthetic Membranes. Vortrag Nato-Seminar, Portugal
35. Strathmann H (1979) Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen. Dr Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt.

36. Strathmann H (1995) Electrodialysis and related processes. In: Noble RD, Stern SA (Hrsg) Membrane separation processes, Separations technology – principles and applications. Membrane science and technology series 2, Elsevier, Amsterdam, S 213
37. Strathmann H, Bauer B, Rapp HJ (1996) Elektromembranprozesse in der Nahrungsmittelindustrie. Dechema Jahrestagungen II:201
38. Sridhar S (1996) Electrodialysis in a non-aqueous medium: production of sodium methoxide. Journal of membrane science 113:73
39. Volckman OB (1963) Operating Experience on a Large Scale Electrodialysis Water-Demineralization Plant. Advances in Chemistry Series 38:133
40. White JL, Pavise PL, Pareth BS (1989) Demineralisation by Ionpure CDI - Performance and Applications. Ultra Pure Water, Exp
41. Zang J (1981) Membrane Processes. Ind Proc Symp, Southern Research Institute, Birmingham, Alabama, S 35

12 Pervaporation / Dampfpermeation

12.1 Verfahrensbeschreibung

Die *Pervaporation* nimmt wegen des Phasenwechsels der permeierenden Komponenten vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand und der dazu erforderlichen Verdampfungsenthalpie insofern eine Sonderstellung ein, als hier nicht nur der Stofftransport, sondern auch der Wärmetransport zu beachten ist. Abbildung 12.1 verdeutlicht das Verfahrensprinzip.

Das Ausgangsgemisch wird dem Modul bei der Pervaporation flüssig zugeführt d.h. der Feeddruck p_{Feed} ist größer als der Sattdampfdruck p_{Satt} . Dem hingegen ist bei der Dampfpermeation das Ausgangsgemisch gasförmig, der Feeddruck p_{Feed} also kleiner als der Sattdampfdruck p_{Satt} .

Die Triebkraft wird meist durch Anlegen eines permeatseitigen Vakuums erzeugt. In Sonderfällen kann die Permeatseite auch mit einem Trägermedium (Sweep) gespült werden. Diese Verfahrensführung ist nur sinnvoll, wenn das Permeat nicht zurückgewonnen werden soll oder mit dem Trägergas gemeinsam genutzt werden kann. In jedem Fall muss der Partialdruck der permeierenden Komponenten $p_{i,P}$ kleiner als der zugehörige Sattdampfdruck $p_{i,Satt}$ sein, so dass die Permeanden auf der Rückseite der Membran verdampfen. Die hierzu erforderliche Verdampfungsenthalpie wird bei der Pervaporation dem flüssigen Feedgemisch entzogen, das sich auf dem Weg durch den Modul entsprechend abkühlt.

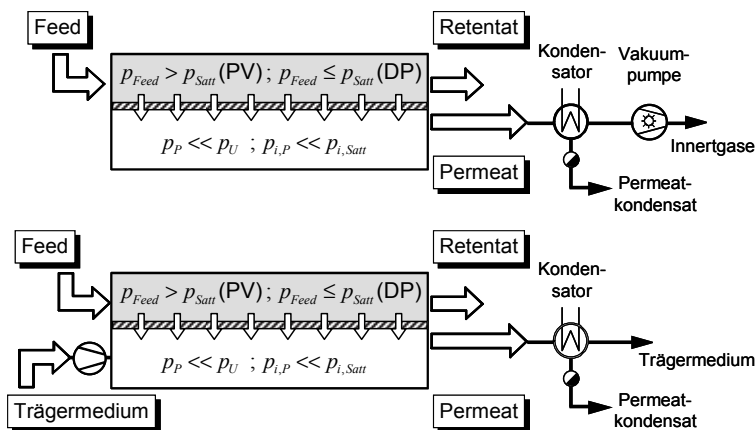


Abb. 12.1. Prinzip der Pervaporation / Dampfpermeation

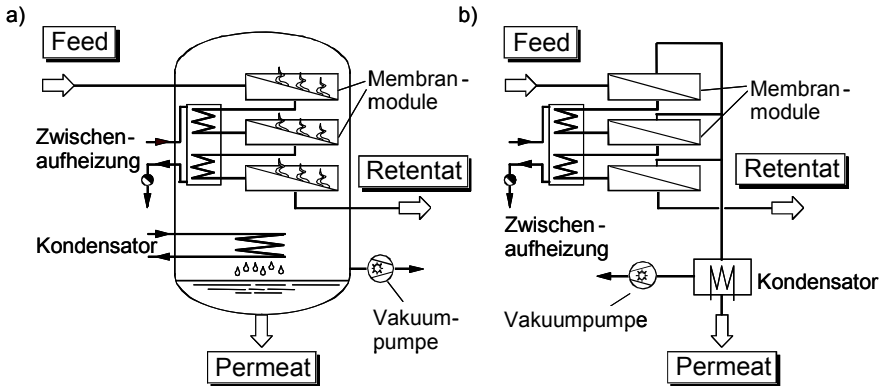


Abb. 12.2. Prinzipskizze einer technischen Pervaporationsanlage mit Vakuumglocke (a) oder direkt miteinander verrohrt (b).

Zumindest bei größeren Anteilen an Permeat kann dies wegen der sonst eintretenden Leistungseinbuße nicht hingenommen werden (vgl. Kap. 12.3). Daher sind Zwischenheizungen auf der Feedseite vorzusehen. Charakteristisch für alle Pervaporationsanlagen ist damit eine Reihenschaltung von Membranmodulen und Wärmeaustauschern entsprechend Abb. 12.2. Abhängig von der permeatseitigen Konstruktion (nach außen offener bzw. geschlossener Permeatraum) sind Module, Wärmeaustauscher und Kondensatoren unter Vakuumglocken (a) installiert oder direkt miteinander verrohrt (b).

Eine interessante Alternative zur Pervaporation stellt die *Dampfpermeation* dar, bei der das zu trennende Stoffgemisch der Membran direkt dampfförmig zugeführt wird. Trennprobleme, Membranen und - mit geringfügigen Abweichungen - auch die sich einstellenden Fluss- und Trenncharakteristiken sind identisch [9]. Im Vergleich zur Pervaporation entfällt jedoch der Phasenwechsel beim Übergang vom Feed zum Permeat, so dass das Problem der feedseitigen Temperaturabnahme nicht auftritt, Zwischenerhitzer also nicht erforderlich sind. Herrscht feedseitig Sattedampfzustand, so ist die Triebkraft der Dampfpermeation identisch mit der Triebkraft der Pervaporation im entsprechenden flüssigen Gleichgewichtszustand (s. Gl. (12.4)). Auf Überhitzung des Feeds (z.B. als Folge feedseitigen Druckverlustes) reagiert die Dampfpermeation mit Polymermembranen sehr empfindlich mit sinkenden Permeatflüssen und steigender Selektivität.

Die Dampfpermeation ist dann besonders vorteilhaft, wenn das zu trennende Gemisch schon dampfförmig vorliegt, z.B. als dampfförmiger Kopf- oder Seitenstrom einer vorgeschalteten Destillation. Zudem zeichnet sie sich durch eine im Vergleich zur Pervaporation wesentlich membranschonendere Betriebsweise aus. Hoch siedende Stoffe, die zur Belagbildung und Säuren, die zur Membranzerstörung neigen, können von der Membran ferngehalten werden. Dies setzt allerdings eine wirksame Tropfenabscheidung im Feedstrom nach der Verdampfung voraus.

Nachteilig ist vor allem die Notwendigkeit, die Dampfpermeation mit Polymermembranen möglichst genau am Sattedampfzustand zu betreiben, um Leistungseinbußen vor allem durch Überhitzung und Quellung zu vermeiden. Im Ge-

gensatz dazu erweisen sich anorganische Membranen als vergleichsweise unempfindlich und gestatten je nach Anwendungsfall sogar eine Flusssteigerung durch Dampfüberhitzung.

Wichtig für technische Anlagen ist vor allem eine druckverlustarme, direkte Abfuhr des Permeats von den Modulen zum Kondensator. Wie Abb. 12.2 sehr gut erkennen lässt, wird der Permeatdruck, d.h. letztlich die Triebkraft, in technischen Anlagen nicht etwa durch die Vakuumpumpe, sondern durch die Temperatur des Kondensators bestimmt: Die Vakuumpumpe dient lediglich zum Abzug der nicht kondensierbaren Gase (unvermeidliche Leckluft). Sind hohe Triebkräfte, d.h. niedrige Permeatdrücke erforderlich, so muss entsprechend den Dampfdruckkurven der permeierenden Komponenten die Kondensation bei Temperaturen erfolgen, die deutlich unter der Umgebungstemperatur liegen. Hierfür ist ein Einsatz von Kältemaschinen erforderlich. Dies und die zuvor besprochene Reihenschaltung von Membranmodulen und Wärmeaustauschern machen die Pervaporation zu einem aufwendigen Verfahren, verglichen etwa mit der Umkehrosmose.

Interessant sind die Pervaporation und Dampfpermeation dort, wo konventionelle Trennprozesse energetisch ungünstig arbeiten, hohen apparativen Aufwand verlangen oder aber ganz versagen. Wichtigster Anwendungsfall ist die Trennung eng siedender und / oder azeotroper Stoffsysteme, deren Aufbereitung in der Regel den Einsatz thermischer Sonderverfahren wie Zweidruck- oder Schleppmittelrektifikation erfordert.

12.2 Membranen und Module

Membranen für die Pervaporation lassen sich unterteilen in [21]:

- Hydrophile Membranen (bevorzugt permeierende Stoffe: Wasser, Methanol),
- Hydrophobe Membranen (bevorzugt permeierende Stoffe: organische Komponenten, z.B. FCKW).

12.2.1 Hydrophile Membranen

Die Entwässerung organischer Lösungsmittelgemische kann mittlerweile als Stand der Technik bezeichnet werden. Standard hierfür sind sehr selektive, lösungsmittelbeständige Kompositmembranen (Sulzer Chemtech GmbH, CM-CELFA Membrantrenntechnik). Ihre etwa 2-3 μm dicke aktive Schicht aus Polyvinylalkohol (PVA) zeigt in wässrigen Lösungen eine von der Feedkonzentration und dem Vernetzungsgrad des Polymers abhängige Quellung. Bei Einsatz neuer bzw. trockener Membranen sind Konditionierungszeiten nötig, ehe sich ein stationäres Trennverhalten einstellt.

Auf der Permeatseite wird die aktive Schicht durch eine fein poröse, 80-100 μm dicke Schicht aus Polyacrylnitril (PAN) abgestützt. Diese Stützschiicht be-

sitzt eine gemischte Porenstruktur, bei der Fingerporen in eine schwammartige Matrix eingebettet sind. Permeatseitig sind die Poren teilweise geschlossen. Anders als die aktive Schicht zeigt die Stützsicht eine nur geringe Quellung in Wasser. Ein ca. 100 µm dickes Polyestervlies dient zur Verstärkung der Membran.

Die PVA/PAN-Kompositmembran zeichnet sich durch eine hohe Selektivität für Alkohol/-Wasser-Mischungen aus. Ein großer Vorteil im Hinblick auf einen kommerziellen Einsatz ist ihre Temperaturbeständigkeit bis 130 °C. Durch Modifikationen an der aktiven Schicht, etwa den Einbau funktioneller Gruppen oder eine Variation des Vernetzungsgrades, lässt sich die Membran an veränderte Anforderungen anpassen. So sind auch säurefeste Membranen und so genannte "High flux"-Typen mit erhöhtem Fluss und verringerter Selektivität verfügbar.

Durch eine Reduzierung des Vernetzungsgrades der aktiven Schicht lassen sich PVA-Membranen für eine Abtrennung von Methanol und Ethanol aus organischen Lösungen modifizieren [17].

Seit einiger Zeit sind auch *anorganische Membranen* zur Pervaporation und Dampfpermeation verfügbar [15, 16, 23, 25, 26]. Es handelt sich um zwei verschiedene Typen von Materialien, einerseits amorphe Silica-Membranen auf einem mehrschichtigen keramischen Stützkörper, andererseits Membranen mit einer aktiven Schicht aus ineinander gewachsenen Zeolith-Kristallen auf metallischen oder keramischen Stützkörper. Die Materialeigenschaften, Herstellungsverfahren und Hersteller werden in Kapitel 2 diskutiert.

Zunächst wurden die anorganischen Membranen hier als Nischenprodukt gesehen, das primär Materialbeständigkeitsmängel der Polymermembranen abdecken sollte, etwa beim Einsatz in Membranreaktoren. Die Einsetzbarkeit bei höherer Temperatur kann aber auch zur Leistungssteigerung genutzt werden. Die Leistungsdaten dieser „Hochflussmembranen“ machen vor allem die Silicamembranen gegenüber Polymermembranen in den Standardanwendungen konkurrenzfähig, in denen die Temperatur frei gewählt werden kann (vgl. Kap. 12.5). Weitere Vorteile dieser Membranen sind die Dimensionsstabilität (kein Quellen oder Schrumpfen) und die daraus folgende Auslegungssicherheit. Dies wird besonders bei der Modul- und Anlagendimensionierung (Kap. 12.4) deutlich. Darüber hinaus weisen Zeolithmembranen hervorragende Selektivitäten auf, was sich auf schwierige Trennungen wie z.B. MeOH / Wasser positiv auswirkt.

Wesentlicher Nachteil ist in erster Linie die geringe Säurebeständigkeit einiger Zeolith-Typen: Insbesondere der hohe Al-Anteil im hydrophilen NaA-Typ macht diesen anfällig schon gegenüber geringen Säurekonzentrationen. Eine Erhöhung der Säurebeständigkeit bei gleichzeitigem Erhalt der Kristallstruktur wird durch den hohen Al-Anteil wesentlich erschwert. Der hydrophobe ZSM-5 Zeolith hingegen ist aufgrund des geringen Aluminiumanteiles säurestabil.

12.2.2 Hydrophobe Membranen

Bei hydrophoben Membranen ist zwischen Membranen zur Abtrennung von Organika aus wässrigen Lösungen und Membranen zur Trennung rein organischer Systeme zu unterscheiden. Es existiert keine Standardmembran, die mit geringfü-

gigen Modifikationen bei nahezu allen Trennproblemen eingesetzt werden kann. Vielmehr ist die Anwendbarkeit einzelner Membranen meist auf wenige Stoffsysteme beschränkt, so dass für neue Trennprobleme neue Membranen entwickelt werden müssen. Dies gilt besonders für rein organische Lösungen.

Zur Abtrennung von Organika aus wässrigen Lösungen (z.B. Ethanol, Aromate oder halogenisierte Kohlenwasserstoffe) kommen Elastomermembranen, insbesondere mit Silikon beschichtete Membranen, Polydimethylsiloxan (PDMS)-Membranen und ihre Modifikationen zum Einsatz [6, 10, 18, 29]. Darüber hinaus steht mit Polyetherblockamid (PEBA)- eine interessante Neuentwicklung mit hohen Selektivitäten bei nur geringfügig reduzierten Flüssen zur Verfügung [4]. An der Entwicklung weiterer hydrophober Elastomermembranen - etwa aus Polybutadien (BR) - wird intensiv gearbeitet.

Die mit hydrophoben Membranen erzielbaren Selektivitäten sind im Vergleich zu den Selektivitäten hydrophiler Membranen bei der Abtrennung von Wasser gering. Bei der Abtrennung von Spuren organischer Schadstoffe aus Abwasser sind, wegen der geringen Triebkräfte, große Membranflächen zu installieren. Gleichzeitig ist ein erhöhter Aufwand zur Permeatkondensation erforderlich [20]. Ein großtechnischer Einsatz der Pervaporation zur Abtrennung von Organika aus Abwasser erscheint zurzeit nur in Ausnahmefällen wirtschaftlich sinnvoll.

Zur Trennung rein organischer Lösungen sind eine große Anzahl von Polymeren untersucht worden. Ältere Arbeiten beschäftigen sich mit der Trennung von Benzol/Cyclohexan (als Referenzfall der Aromaten/Aliphaten-Trennung) mit Polyethylenmembranen, deren Trenncharakteristik durch Quell- und Tempervorgänge, einachsiges Verstrecken oder Strahlvernetzung veränderbar ist [1]. In neueren Arbeiten wird für dieses Stoffsystem der Einsatz von Kompositmembranen mit einer aktiven Schicht aus Polyurethan diskutiert, deren Fluss- und Trenncharakteristik in weiten Bereichen modifiziert werden kann [11, 19].

Vor allem im hydrophoben/organophilen Bereich versprechen anorganische Membranen Fortschritte. Einige Zeolithmembranen zeigen sowohl für Organikaabtrennung aus wässrigen Lösungen, als auch für die Trennung rein organischer Lösungen viel versprechende Permeationseigenschaften [7, 13]. Deren Aluminiumanteil ist sehr niedrig im Vergleich zu Entwässerungsmembranen, so dass ausgeprägt hydrophobe Trenneigenschaften erzielt werden.

12.2.3 Module

Die industrielle Nutzung der Pervaporation beschränkt sich bislang auf die Entwässerung von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen. In den weltweit etwa 100 in Betrieb genommenen Pervaporationsanlagen kommen vornehmlich Edelstahl-Plattenmodule entsprechend Abb. 5.19 zum Einsatz. Bei hydrodynamisch einwandfreier Auslegung gestattet ihr einfacher Aufbau eine gleichmäßige Überströmung der Membran mit mäßigen feedseitigen Polarisierungseffekten. Bei gleichzeitig geringen Permeatdruckverlusten lässt sich eine hohe effektive Nutzung der installierten Membranfläche erreichen. Wesentliche Nachteile sind

eine aufwendige Montage und Installation aufgrund der hohen Zahl erforderlicher Dichtungen, sowie die material- und arbeitsintensive Fertigung der Module [14].

Zur Reduzierung der Verfahrenskosten wird daher versucht, alternative Modultypen mit ausreichend hoher chemischer und thermischer Beständigkeit herzustellen. So wurden erste mit PVA-Membranen bestückte Wickelmodule bereits in verschiedenen organischen Medien getestet [3]. Darüber hinaus sind seit kurzem auch Kapillarmodule für Entwässerungsaufgaben in der Dampfphase kommerziell erhältlich [23]. Für die Abtrennung von Organika aus Wasser sind neben Plattenmodulen auch Kapillar- und Wickelmodule verfügbar [2, 8].

Im Bereich anorganischer Membranen werden zurzeit ausschließlich Rohrmodule eingesetzt, die in einer analogen Bauweise zu Rohrbündelwärmetauschern gefertigt sind. Die Firma Sulzer Chemtech GmbH entwickelte ein Konzept zur Reduzierung der Polarisierungseffekte durch einen isothermen Betrieb von Silica Hochflussmembranen [30] (siehe Abb. 5.9). Die außen beschichteten Membranen werden in die Rohre eines Wärmetauschers integriert. Über die Außenseite kann die benötigte Verdampfungswärme der permeierenden Komponente mittels Heizdampf oder Wärmeträgeröl direkt im Modul zugeführt werden. Die verbesserte Trennleistung überwiegt hier die höheren spezifischen Modulkosten.

12.3 Diskussion der leistungsbestimmenden Parameter

Die *Beschreibung des Prozesses* geht von den Ansätzen des Kapitels 3 aus. Die Membranen werden als dichte Membranen modelliert und mit dem Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben. Demnach ergibt sich für den Fluss jeder Komponente die Beziehung *Fluss = Triebkraft / Widerstand* gemäß:

$$\dot{m}_{p_i}'' = \frac{P_i (p_{Fi} - p_{Pi})}{\delta} \quad (12.1)$$

Hierbei ist $\dot{m}_{p_i}''$ der Fluss, P_i die intrinsische, auf das Gewicht bezogene Permeabilität [kg m/m² s bar], p_{Fi} und p_{Pi} die feed- bzw. permeatseitigen Partialdrücke sowie δ die Dicke der Membran. Der *Trennfaktor* einer Membran $\beta_{i/j}$ bestimmt sich aus dem Verhältnis der einzelnen Flüsse.

$$\beta_{i/j} = \frac{\dot{m}_{p_i}''}{\dot{m}_{p_j}''} \quad (12.2)$$

Die *Selektivität* $S_{i/j}$ einer Trennung ist üblicherweise als Verhältnis der Molanteile der Komponenten i und j in Feed und Permeat definiert:

$$S_{i/j,DP} = \frac{p_{Pi} / p_{Pj}}{p_{Fi} / p_{Fj}} = S_{i/j,Kin} \quad (12.3)$$

$$S_{i/j,PV} = \frac{p_{Pi} / p_{Pj}}{x_{Fi} / x_{Fj}} = S_{i/j,TD} \cdot S_{i/j,Kin} \cdot$$

Vergleicht man die entsprechenden Ausdrücke für Pervaporation und Dampfpermeation, so stellt man fest, dass diese auch dann nicht gleich sind, wenn man siedende Flüssigkeit und damit im Gleichgewicht stehenden gesättigten Dampf betrachtet. Während der Ausdruck für die Dampfpermeation nur die Selektivität der Membran („kinetische Selektivität“ $S_{i/j,kin}$) wiedergibt, wird bei der Pervaporation diese (identische) Selektivität des Membranprozesses noch multipliziert mit der thermodynamischen Selektivität $S_{i/j,TD}$ (entspricht der relativen Flüchtigkeit) des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts

$$S_{i/j,TD} = \frac{p_{Satt,i} / p_{Satt,j}}{x_{Fi} / x_{Fj}} \doteq \alpha_{i/j} \cdot \quad (12.4)$$

Abbildung 12.3 zeigt den Zusammenhang zwischen kinetischer und thermodynamischer Selektivität bei der Pervaporation besonders anschaulich: Bis auf den kleinen Bereich unterhalb 4% Wasser ist der Alkohol die thermodynamisch bevorzugte (flüchtigere) Komponente. Man findet aber im Permeat immer hohen Wasserüberschuss solange man durch niedrigen Permeatdruck (Verdampfung) die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in der Membran stört.

Triebkraft für den Stofftransport einer Komponente i bei der Pervaporation ist die Differenz des chemischen Potenzials $\Delta\mu_i$ auf beiden Seiten der Membran. Die mit dem Phasenwechsel verbundene Absenkung der Aktivität der Permeanden ist ausschlaggebend für die hohe Triebkraft, die bei konstanter Temperatur, idealem Gasverhalten des Permeats sowie Vernachlässigung des Einflusses der feedseitigen Drücke die folgende Form annimmt:

$$\Delta\mu_{i,PV} = \Re T_F \ln \frac{x_i \gamma_{iF} p_{si}(T_F)}{y_{iP} p_P} \cdot, \quad (12.5)$$

$$\Delta\mu_{i,DP} = \Re T_F \ln \frac{x_i p_F}{y_{iP} p_P} \cdot$$

Demnach kann die Triebkraft gesteigert werden durch eine

- Erhöhung der Feedkonzentration,
- Erhöhung der Feedtemperatur und
- Absenken des Permeatdruckes.

Die Abbildungen 12.3 und 12.4 zeigen sehr anschaulich den *Einfluss des permeatseitigen Druckes*. Fluss und Selektivität sinken mit steigendem Permeatdruck.

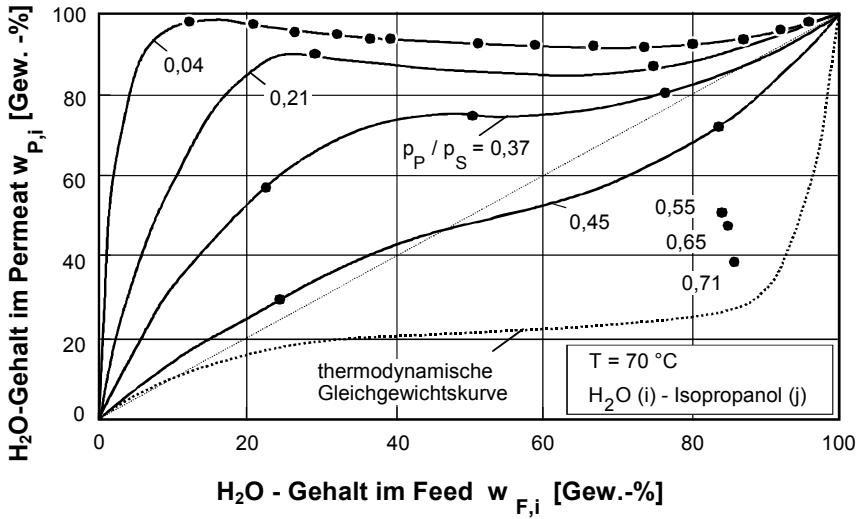


Abb. 12.3. Einfluss des Permeatdruckes auf die Trennschärfe einer PVA/PAN-Kompositmembran (Sulzer Chemtech GmbH)

Für $p_P / p_S = 1$ ist der Fluss Null und die Trenncharakteristik der Pervaporation identisch mit der thermodynamischen Gleichgewichtskurve.

Da die Triebkraft mit steigendem Partialdruck absinkt, und der Druckverlust mit sinkendem Absolutdruck ansteigt, ist der Strömung des Permeats in der porösen Stützschiicht und im Permeatraum besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

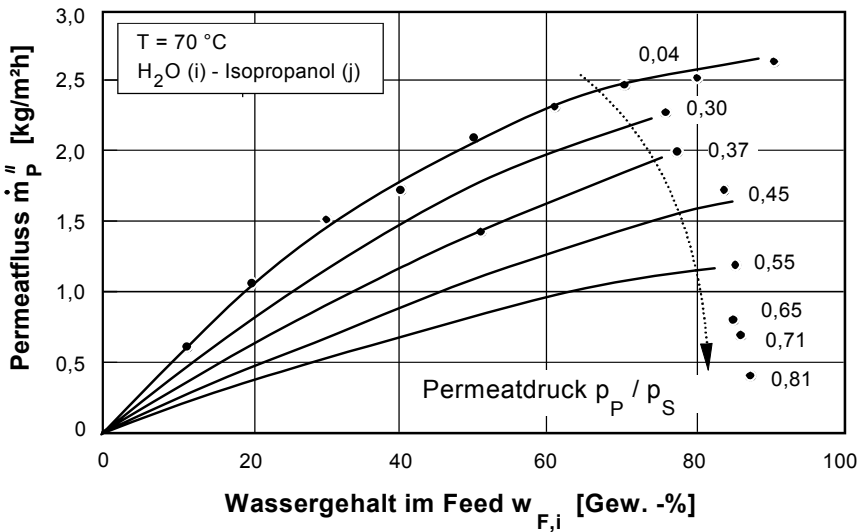


Abb. 12.4. Einfluss des Permeatdruckes auf die Permeatflüsse einer PVA/PAN-Kompositmembran (Sulzer Chemtech GmbH)

Wie schon in Abb. 4.10 (Abschn. 4.1.3.2) gezeigt, ist eine weitere Senkung des Permeatdrucks nicht geeignet diese Probleme zu lösen, die beispielsweise in Hochflussmembranen besonders ausgeprägt sind.

Wie bereits dargelegt, ist die Verdampfung der permeierenden Komponenten auf der Rückseite der Membran charakteristisch für die Pervaporation. Der daraus resultierende *Temperaturabfall in Strömungsrichtung* kann bei Vernachlässigung von Mischungswärmen und für $T_p \sim T_R$, $\Delta h_v \neq f(T)$, $c_{pi} \neq f(T)$ aus der Energiebilanz näherungsweise zu

$$\Delta T_F = T_{Fa} - T_R = \frac{\dot{m}_p \Delta h_v}{\dot{m}_{Fa} c_{pFa}} \quad (12.6)$$

bestimmt werden.

Wegen der hohen Verdampfungsenthalpie des Wassers ist der Abfall bei der Lösemittelentwässerung besonders groß. Ein Wassergehalt von 10 Gew.% in Isopropanol ergibt z.B. bei vollständiger Entwässerung eine Abkühlung von etwa 100 K. Abb. 12.5 verdeutlicht am Beispiel der n-Butanolentwässerung, wie empfindlich der örtliche Permeatfluss der Pervaporation auf Temperaturänderungen reagiert. Die Stärke des Temperatureinflusses wird über die Aktivierungsenergie in einem Arrheniusansatz angegeben (s. Gl. (12.7)). Als Daumenregel gilt: *Eine Erhöhung der Temperatur um 20° verdoppelt den Permeatfluss.*

Gleichung 12.6 zeigt zwei Abhilfen zur Minimierung der Temperaturänderung auf, zum einen die Senkung des pro Stufe verdampften Permeatstroms und zum anderen die Erhöhung des umgepumpten Feedstroms. Die erste Lösung erfordert ein teures vielstufiges System mit Zwischenwärmetauschern, die zweite ist nur auf den ersten Blick vorteilhaft:

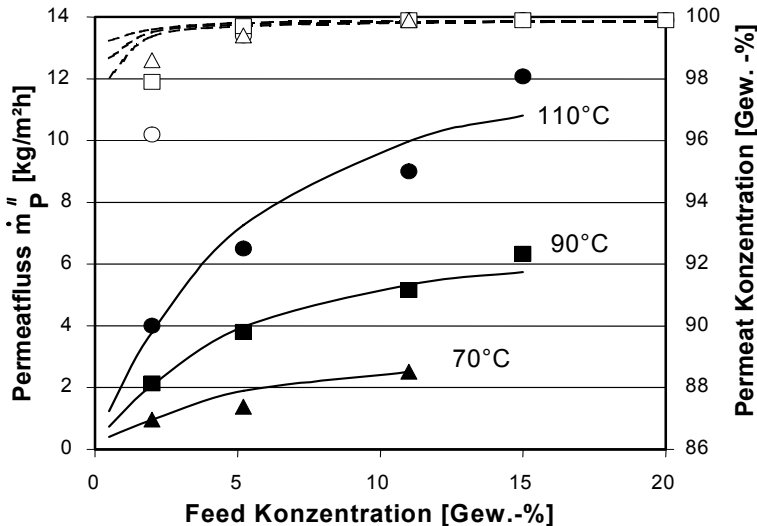


Abb. 12.5. Einfluss der Feedtemperatur auf den Permeatfluss mit einer A-Typ Zeolith Membran (Mitsui) zur Butanolentwässerung

Durch einen hohen Kreislaufstrom wird die mittlere feedseitige Konzentration - d.h. die Triebkraft - gesenkt und die benötigte Membranfläche erhöht. Ein einstufiges System mit hoher Umpumprate muss dann feedseitig fast mit der Ablaufkonzentration betrieben werden („idealer Rührkessel“).

Einen anderen Ansatz verfolgt das bereits erwähnte isotherme SMS[®]-Modul der Fa. Sulzer-Chemtech (s. auch Kap. 12.2 und Abb. 5.9). Hier wird durch die direkte Wärmezufuhr im Modul versucht, den axialen Temperaturgradienten zu minimieren.

12.3.1 Leistungsminderung durch Polarisisationseffekte

Bei den anorganischen *High-flux-Membranen* treten, verstärkt durch den hohen Permeatfluss, Polarisisationseffekte an der Membran auf. Es bilden sich Temperatur- und Konzentrationsgradienten nicht nur axial, sondern auch membranorthogonal aus, die die Triebkraft für die Permeation mindern. Berechnungen haben ergeben, dass die Wirkungsgradverluste durchaus mehr als 50% erreichen können. Die Abb. 12.6 zeigt den Anteil der Flussreduktion durch Temperatur- und Konzentrationspolarisation bei Low- und High-flux-Membranen. Es ist Aufgabe der Modulkonstruktion und Prozessführung diese Leistungseinbußen zu minimieren.

Den größten Stoff- und Wärmetransportwiderstand stellt die laminare Unterschicht der Strömung an der Membran dar. Die Reduzierung der Widerstände durch Erhöhung der Turbulenz mittels Umlenkblechen oder höheren Reynoldszahlen erkaufte man jedoch durch einen höheren Druckverlust. Hier stehen die *Energiekosten* den *Membrankosten* als *Optimierungsproblem* gegenüber.

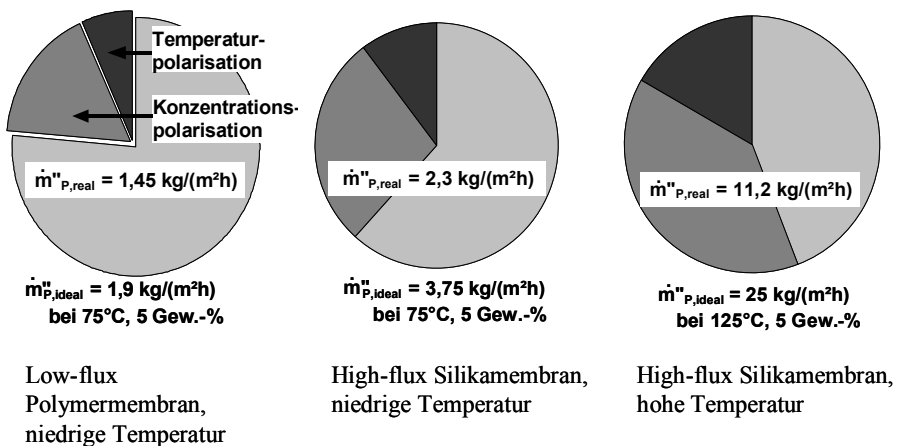


Abb. 12.6. Anteil der Flussreduktion durch Temperatur- und Konzentrationspolarisation bei Low- und High-flux-Membranen

12.4 Verfahrensauslegung

Auslegung und Simulation von Modulen und Anlagen erfordern neben einer Berechnung des Stofftransports in der Membran die Bilanzen für Masse, Stoffart und Energie, die wegen der sich längs der Verfahrensstrecke ändernden Größen (z.B. Konzentration, Temperatur und Massenstrom) sowohl für die Feedseite als auch für die Permeatseite differentiell formuliert werden müssen.

In der Praxis sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Modulauslegung und -optimierung,
- Anlagenauslegung und -simulation.

Bei der Modulauslegung muss die Rechnung feedseitig und permeatseitig die Änderungen von Massenstrom, Konzentration, Druck und Temperatur berücksichtigen und mit dem örtlichen Stoffübergang verknüpfen. Dabei zeichnet sich eine optimale Modulgeometrie für die Pervaporation im Sinne eines Kompromisses vor allem aus durch:

- geringe permeatseitige Druckverluste,
- geringe feedseitige Konzentrationspolarisation,
- geringe spezifische Herstellkosten.

Eine Anlagenauslegung andererseits kann optimierte, d.h. permeatseitig druckverlustarme und feedseitig ordnungsgemäß durchströmte Module voraussetzen und daher durchaus mit einem im Modul konstanten Permeatdruck und vernachlässigbarer Konzentrationspolarisation rechnen.

Leider unterscheiden sich viele der für die Auslegung von Polymermembran-Anlagen geltenden Aussagen so diametral von denen, die für anorganische Membranen zutreffen, dass zwei separate Betrachtungen von Nöten sind.

Bei der *Pervaporation mit Polymermembranen* ist die Modellierung des lokalen Stofftransportes in der Membran außerordentlich schwierig: Vereinfachende Annahmen, die bei der Gaspermeation und Umkehrosmose wässriger Lösungen zu brauchbaren Modellen mit wenig freien Parametern führen, erweisen sich als nicht zutreffend. Der wesentliche Grund hierfür liegt im Verfahrensprinzip und der daraus resultierenden stark anisotropen Quellung der aktiven Schicht: Feedseitig ist die Membran in Kontakt mit einer Flüssigkeit (oder mit Sattedampf bei der Dampfpermeation), während die Rückseite aufgrund des Abdampfens von Permeat nahezu trocken ist.

Für die Zwecke der Moduloptimierung und Anlagenauslegung sind daher Pervaporationsexperimente mit dem realen System "Membran-Stoffsystem" unabdingbar, da nur so Realeffekte (z.B. Kopplungseffekte) mit erfasst werden. Dabei sollte der sinnvolle Konzentrationsbereich abgedeckt werden. Eine intensivere Untersuchung des Einflusses des Permeatdrucks ist dann erforderlich, wenn sehr

niedrige Restkonzentrationen angestrebt werden. Da der Druckverlust aber konstruktionsbedingt stark variiert, ist die Aussagekraft von Laborversuchen gering.

Die Temperaturabhängigkeit der Partialflüsse kann recht gut über einen einparametrischen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden, so dass es meist genügt, die Membrancharakteristik bei einer konstanten Temperatur zu vermessen und wenige weitere Versuche zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von Fluss und Selektivität durchzuführen. Die lokal gültigen Zusammenhänge

$$\dot{m}_{p_i}'' = \dot{m}_{p_i}''(w_{F_i}, T_{F,0}, P_{P,0}) \quad (12.7)$$

und

$$\dot{m}_{p_i}''(T) = \dot{m}_{p_i}''(T_0) \cdot \exp \left[\frac{E_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_F} \right) \right], \quad (12.8)$$

ermöglichen zusammen mit den feedseitigen Bilanzen für Masse, Stoff und Energie und der Annahme freien Permeatabflusses eine Anlagenauslegung.

Die Vorteile dieses rein empirischen Transportmodells liegen vor allem in der einfachen und gleichzeitig genauen Wiedergabe der Messergebnisse. Der experimentelle Aufwand zur Bestimmung der erforderlichen Parameter ist relativ gering. In vielen Fällen reichen ca. fünf Messpunkte bei konstantem Permeatdruck aus, um das Membranverhalten im vorgegebenen Parameterbereich ausreichend genau zu beschreiben. Der für die Berechnung der örtlichen Trenncharakteristik erforderliche Rechenalgorithmus ist darüber hinaus sehr einfach. Dieses Modell hat dort seine Grenzen, wo die getroffenen Annahmen ungültig werden, z.B. bei Modulen, in denen die permeatseitigen Druckverluste nicht zu vernachlässigen sind. Extrapolationen in experimentell nicht abgesicherte Bereiche sind nicht zulässig. Im Vergleich dazu erfordert ein semiempirisches Modell zur Beschreibung der Koppelungseffekte 9 Parameter, die aber ebenfalls keinen universellen Charakter besitzen und in der Praxis sogar einen höheren Versuchsaufwand voraussetzen [27].

Geht man von einer idealisierten Zeolithmembran als typische *anorganische Membran* aus, so sollte diese nicht quellen oder schrumpfen und nur die permeierende Komponente in das Kristallgitter aufnehmen. Konsequenterweise ergäbe sich eine unendlich hohe Selektivität und ein *Fluss, der nur von der Triebkraft des permeierenden Stoffs abhängt*. Alle Organikaentwässerungen müssten dann mit der gleichen Transportgleichung beschrieben werden können, die neben der Triebkraft $\Delta\mu_{H_2O}$ nur noch den Membranwiderstand enthielte, der wiederum allenfalls von der Temperatur abhängen dürfte. Betrachtet man Abb. 12.9 und Tabelle 12.2, so stellt man fest, dass dies für zahlreiche Stoffsysteme und Membranen tatsächlich zutrifft, dass man also sämtliche Entwässerungen mit vertretbarer Genauigkeit und noch zu diskutierenden Einschränkungen ohne ein einziges zusätzliches Experiment auslegen könnte. Vereinfachend kommt hinzu, dass die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei anorganischen Membranen offensichtlich weit weniger ausgeprägt ist als die der Triebkraft und dass sich für ausreichend niedrigen Permeatdruck eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Fluss und dem hier als Triebkraft verwendeten Wasserdampfpartialdruck ergibt. Für den (hier konstanten) Quotienten Q_i aus partiellem Fluss und Partialdruckdifferenz wird

fälschlich z.T. die Bezeichnung Permeabilität, korrekt aber die Bezeichnung Permeanz verwendet,

$$Q_i = \frac{\dot{m}_{Pi}''}{\Delta p_i}. \quad (12.9)$$

Während die Permeanz die jeweils benutzte Membran charakterisiert, stellt die Permeabilität, die man als Quotient aus Permeanz und Dicke der aktiven Schicht erhält, eine Materialeigenschaft dar. In der Dampfpermeation ist die Partialdruckdifferenz direkt angebbar, in der Pervaporation muss sie über das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht berechnet werden:

$$\Delta p_{i,PV} = x_{iF} \gamma_i \quad p_{iS} - y_{iP} p_P, \quad (12.10a)$$

$$\Delta p_{i,DP} = x_{iF} \quad p_F - y_{iP} p_P. \quad (12.10b)$$

Einsetzen der Gleichung (12.9 in (12.10b) liefert die Transportgleichung für die hydrophile Pervaporation bzw. Dampfpermeation mit anorganischen Membranen:

$$\dot{m}_{Pi,PV}(T_F) = Q_{i,0} \cdot (x_{iF} \cdot \gamma_i \cdot p_{iSF} - y_{iP} \cdot p_P), \quad (12.11)$$

$$\dot{m}_{Pi,DP}(T_F) = Q_{i,0} \cdot (x_{iF} \cdot p_F - y_{iP} \cdot p_P). \quad (12.12)$$

Diese Gleichungen könnte man durch Ansetzen einer Temperaturabhängigkeit der Permeabilität z.B. nach Arrhenius (Gl. (12.8)) erweitern. Im Falle der Entwässerung mit hydrophilen Membranen ist die Temperaturabhängigkeit der Permeanz aber sehr gering. Zudem deutet die Theorie des Transportes auf ein Flussmaximum, da zwar die Beweglichkeit mit der Temperatur zunimmt, die Sorbatkonzentration im Zeolith aber abnimmt (vgl. Kap. 3).

Die Gleichungen reflektieren die in Abb. 12.9 dargestellte Konstanz der Permeanz (Proportionalität von Fluss und Triebkraft), solange der Permeatterm gegenüber dem Feedterm des Partialdruckes vernachlässigt werden kann.

In der Praxis ist die Einhaltung dieser Bedingung allerdings u.U. mit erheblichen Kosten für die Kälterzeugung verbunden, die zur Kondensation des Permeats bei niedrigem Druck erforderlich ist. Der Permeatdruck muss daher vielmehr als *Designparameter* (= frei wählbar) angesehen werden. Der zweite Parameter, der eine ähnlicher Rolle spielt, ist die axiale Temperaturdifferenz ΔT_{Mod} auf der Feedseite bzw. - im Falle baugleicher Module - die optimale Modulfläche A_{Mod} .

Sowohl für den Fall gleicher axialer Temperaturdifferenz zwischen jeweils zwei Wärmeaustauschern als auch für den Fall gleicher installierter Membranfläche zwischen zwei Wärmeaustauschern sinkt die insgesamt zu installierende Membranfläche mit steigender Zahl der seriell geschalteten Membran/Wärmetauschereinheiten, während die Kosten für Wärmetauscher und Verrohrung zunehmen (Abb. 12.7). Der Grenzwert der minimal benötigten Membranfläche wird bei unendlicher Stufenzahl erreicht (theoretischer Fall des isothermen Betriebes).

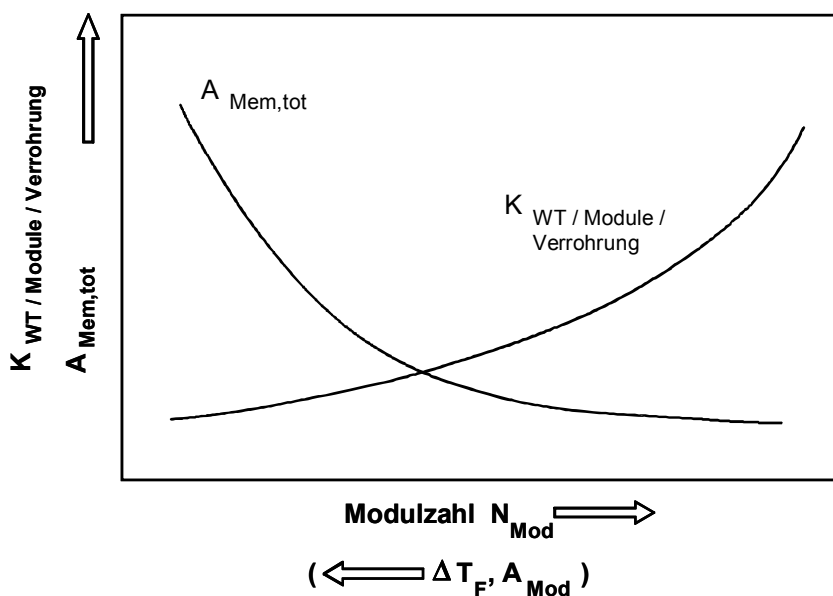


Abb. 12.7. Membranfläche und spez. Kosten für Wärmetauscher, Module und Verrohrung als Funktion der Stufenzahl bzw. der feedseitigen Temperaturabnahme

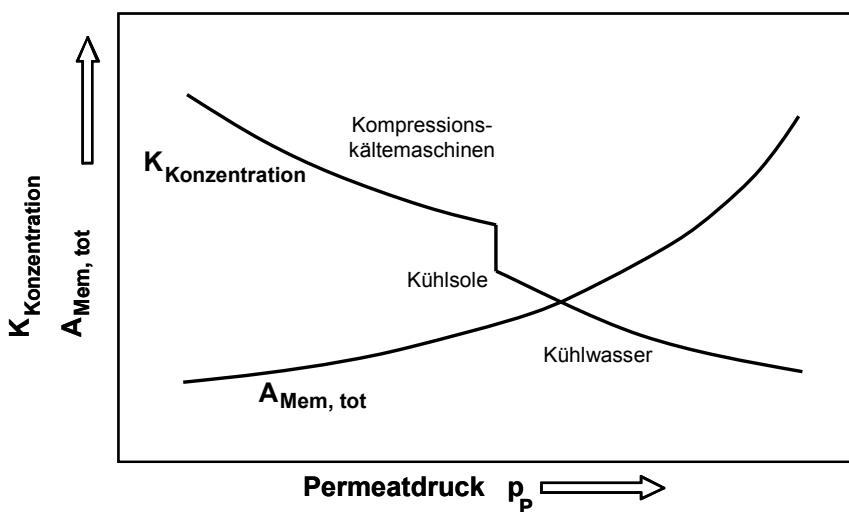


Abb. 12.8. Membranfläche und spezifische Kondensationskosten als Funktion des eingestellten Permeatdruckes

Den Einfluss des Permeatdruckes auf die zu installierende Membranfläche und auf die Kosten für die Kondensation zeigt qualitativ Abb. 12.8. Hier nimmt - für konstant gehaltene andere Werte (z.B. axiale Temperaturdifferenz) - die zu installierende Membranfläche mit steigendem Permeatdruck, also abnehmender Triebkraft, zu, während die Kosten für die Kondensation, bestimmt durch Kälteenergie und Kondensatorgröße, mit steigender Kondensatortemperatur abnehmen. Dabei sind sprunghafte Änderungen dann zu erwarten, wenn beispielsweise statt Kälteenergie, bereitgestellt durch eine Kompressionskältemaschine, Kühlwasser eingesetzt werden kann. Zu betonen ist, dass der insgesamt zu übertragende (zuzuführende bzw. abzuführende) Wärmestrom in den hier diskutierten Fällen konstant bleibt.

12.5 Anwendungsbeispiele

Tabelle 12.1 vermittelt anhand ausgewählter Anwendungsbeispiele einen Eindruck, wie vielseitig die Pervaporation bei der Aufbereitung organischer und wässriger Lösungen eingesetzt werden kann.

Trotz der großen Zahl an Forschungsprojekten auf dem Gebiet der Pervaporation ist jedoch bislang nur die Entwässerung organischer Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische zur industriellen Anwendung gekommen.

Die ursprünglich mit einer Membranfläche von 2100 m² ausgeführte Pervaporationsanlage in Betheniville hat 1988 ihren Betrieb aufgenommen und wird zur Absolutierung von Bioalkohol eingesetzt [5]. Bei einer Zulaufkonzentration von 5 Gew.-% Wasser werden pro Stunde 5 Tonnen Ethanol mit einer Reinheit von 2000 ppm Wasser erzeugt. Dies entspricht einem Wasserentzug von 240 kg/h. Bei verringertem Durchsatz sind allerdings auch Retentatkonzentrationen von weniger als 500 ppm möglich. Die Stärke der Pervaporation und Dampfpermeation liegt in der selektiven Entwässerung komplexer azeotroper Mehrkomponentengemische. Sind die Komponenten einer wässrigen Lösung in Bezug auf Wasser sowohl Schwer- als auch Leichtsieder und bilden zudem mit Wasser Azeotrope, so ist eine rein destillative Trennung nur unter hohem energetischen und apparativen Aufwand möglich. Demgegenüber erlaubt die Pervaporation einen selektiven Entzug des Wassers aus der Vielkomponentenmischung. Das größte Anwendungspotenzial der Pervaporation und Dampfpermeation liegt vor allem in der Kombination mit anderen Prozessschritten (*Hybridprozess*) wie der chemischen Reaktion (*Membranreaktor*) oder der Rektifikation, wo die Trennung engsiedender und azeotropbildender Stoffsysteme den Einsatz von thermischen Sonderverfahren (Zwei-druck-, Azeotrop- oder Schlepplmittelrektifikation) erfordert, die energetisch und verfahrenstechnisch aufwendig sind.

Tabelle 12.1. Anwendungsbeispiele der Pervaporation

Trennproblem	Anwendungsbeispiel
Organisch-wässrige Systeme	
Abtrennung von Wasser Polyvinylalkohol NaA-Zeolith T-Zeolith Amorphes Silika	• Entwässerung von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen (Alkohole, organische Säuren, Ketone, Äther, Ester etc.) • Steigerung des Umsatzgrades chemischer Reaktionen (Herstellung von Ethyl- und Butylacetat, Dimethylharnstoff)
Abtrennung organischer Stoffe Polydimethylsiloxan Polyetherblockamid Polybutadien NaY-Zeolith ZSM-5-Zeolith Silicalit-1-Zeolith	• Bierentalkoholisierung • Abtrennung von Ethanol aus Fermentationsbrühen • Aufbereitung von Abwässern, die unerwünschte organische Stoffe erhalten (arom. und halogenisierte Kohlenwasserstoffe) • Aromarückgewinnung in der Lebensmittelindustrie
Trennung organischer Gemische	
Abtrennung von Alkohol Polyvinylalkohol NaY-Zeolith Amorphes Silika	• Abtrennung von Methanol aus Kohlenwasserstoffen (MTBE-Synthese, Dimethylcarbonat Herstellung) • Abtrennung von Ethanol aus Kohlenwasserstoffen (ETBE-Synthese)
Sonstige Trennprobleme NaY-Zeolith ZSM-5-Zeolith Silicalit-1-Zeolith	• Aromaten / Paraffinetrennung • Isomerentrennung

12.5.1 Leistungsvergleich anorganischer Membranmaterialien

Verschiedene Membranmaterialien wurden zur Entwässerung organischer Lösungsmittel bei stets gleichen Bedingungen untersucht. Die getesteten Stoffsysteme lassen sich in die Gruppen von Alkohole, Glykole, Ketone, Ether, Nitrile, Ester, und Carbonsäuren zusammenfassen.

In Tabelle 12.2 sind die gemittelten Werte der Flüsse von vier verschiedenen anorganischen Membranen (Zeolithe Typ A und T sowie zwei Silikamembranen) angegeben.

Tabelle 12.2. Gemittelte Wasser- und Lösungsmittelpermeanzen nach Klassen geordnet [23].

Komponente [-]	Wasser / Lösungsmittel Permeanz [kg/m ² hbar]			
	A-Zeolith (Mitsui)	T-Zeolith (Mitsui)	Silica (ECN)	Silica (Pervatech)
Alkohole	7,04 / 0,040	5,81 / 0,101	12,9 / 0,409	9,35 / 0,346
Glykole	3,41 / 0,232	0,52 / 0,002	2,41 / 0,814	2,50 / 0,018
Ketone	10,1 / 0,051	8,75 / 0,055	18,5 / 0,264	25,7 / 0,440
Ether	10,8 / 0,005	6,76 / 0,014	18,6 / 0,240	14,8 / 0,019
Nitrile	10,0 / 0,137	3,64 / 0,021	8,91 / 1,047	12,7 / 0,808
Amine	5,97 / 0,008	3,69 / 0,017	7,19 / 0,113	4,58 / 0,001

Folgende Schlussfolgerungen lassen sich ziehen:

- Die Flüsse liegen weit über denen von Polymermembranen.
- Die Selektivitäten sind in allen Fälle außer bei sehr geringem Wasserfluss (Hochsieder) hoch.

Abbildung 12.9 zeigt eine Zusammenfassung der Flussmessungen für eine anorganische Silikamembran. Der Wasserfluss der Mehrzahl der Stoffsysteme kann mit einem sehr einfachen Ansatz mit konstanter Permeanz beschrieben werden. Höhere Flüsse weisen Esther und Ketone, niedrigere die Glykole auf.

Mögliche Erklärungen für den deutlich niedrigeren Fluss in Mischungen Wasser / Glykol sind die relativ hohe Viskosität (-> Polarisation) und der niedrige Dampfdruck der Glykole, die beim Eindringen durch Mesoporen (Fehlstellen) in die Stützschiicht diese für den Wassertransport blockieren könnten.

Der Vergleich der NaA Zeolithmembran mit denen aus Silika und PVA/PAN zeigt, dass mit den Zeolithen so hohe Selektivitäten erreicht werden können, wie mit keinem anderen Membranmaterial. Begründet liegt dies in dem durch die gleichmäßige Gitterstruktur verursachten Molsiebeffekt und der extrem starken hydrophilen Wechselwirkung der Zeolithe (Ionentauscher!).

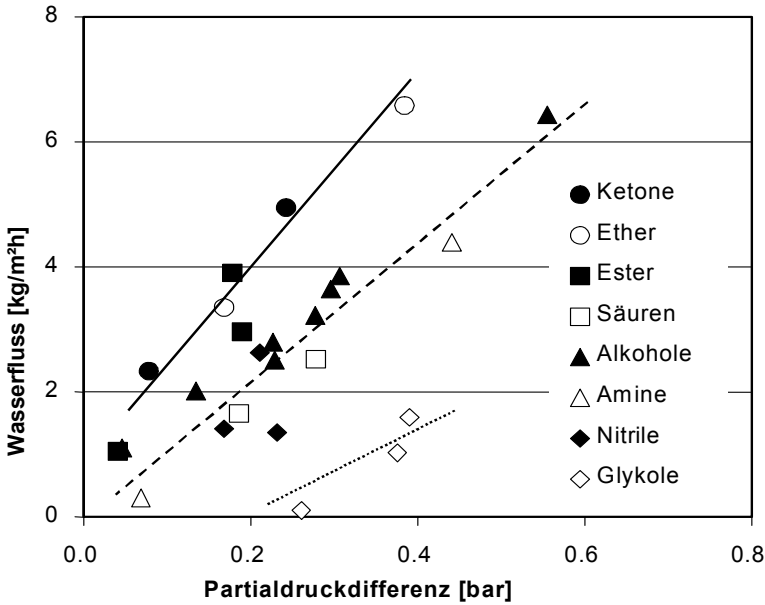
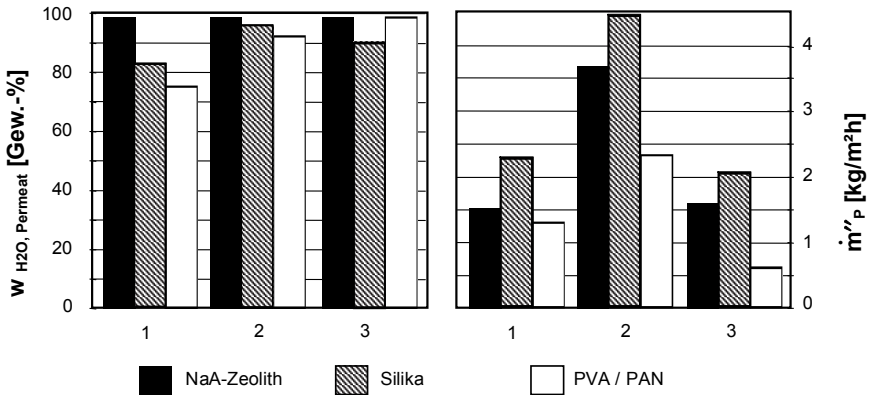


Abb. 12.9. Wasser-Partialfluss über die Partialdruckdifferenz für eine Silika Membrane der Fa. ECN, bei 10 Massen-% Wasser, Permeatdruck von 20 mbar und Feedtemperaturen unter dem Siedepunkt bei Umgebungsdruck [23].



1) PV: 10 % H₂O in Methanol bei T_{Feed} = 90° C, p_{Permeat} = 25 mbar
 2) PV: 10 % H₂O in Ethanol bei T_{Feed} = 90° C, p_{Permeat} = 30 mbar
 3) DP: 10 % H₂O in Isopropanol bei T_{Feed} = 82° C, p_{Permeat} = 25 mbar

Abb. 12.10. Permeatreinheit und -fluss von NaA, Silika und PVA/PAN Membranen

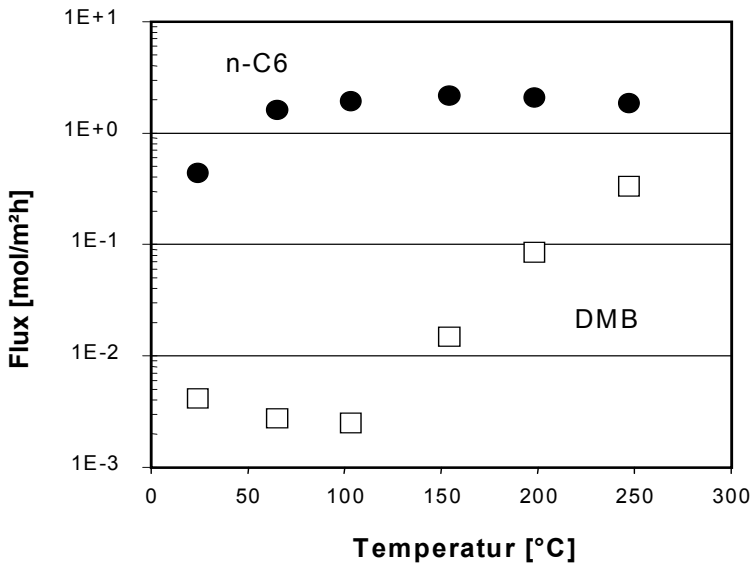


Abb. 12.11. Permeatfluss einer 1:1 Dampfmischung von n-Hexan (n-C₆) und 2,2 Dimethylbutan (DMB) durch eine H-ZSM-5 Membran als Funktion der Temperatur

Die form-selektiven Eigenschaften der Zeolithe können auch dazu genutzt werden Isomere zu trennen. Abbildung 12.11 zeigt die Permeatflüsse der Dampfpermeation von n-Hexan (n-C₆) und 2,2 Dimethylbutan (DMB). Die Trennung erfolgt hier auf Grund der unterschiedlichen kinetischen Durchmesser der Moleküle. Das lineare n-Hexan besitzt einen kinetischen Durchmesser von 0,43 nm, während der des DMB wegen seiner zweifachen Verzweigung 0,63 nm beträgt.

Das Maximum des n-C₆-Flusses beruht auf den konkurrierenden Effekten von höherer Mobilität und niedrigerer Bedeckung der inneren Oberfläche mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten wird erwartet, wenn die Aktivierungsenergie für die Diffusion kleiner ist als für die Adsorption. Aufgrund seines kinetischen Durchmessers passt das DMB-Molekül kaum in eine ZSM5-Pore. Folglich ist auch die Diffusivität des DMB innerhalb der Pore gering. Der gemessene Fluss kann daher nur an den interkristallinen Fehlstellen der Membran auftreten. Er nimmt mit der Temperatur zu.

12.5.2 Hybridprozess Pervaporation/Destillation

Wird die Pervaporation in einem Hybridprozess mit der Destillation zur Azeotropspaltung eingesetzt, so kommt ihr wie in Abb. 12.12 dargestellt folgende Aufgaben zu:

- Überwindung eines Azeotrops in mittlerer Konzentrationslage (a)
- Überwindung des Azeotrops und Erreichen der Produktspezifikation bei einem Azeotrop in Konzentrationsrandlagen (b)

- Verringerung der Stufenzahl bei engsiedenden Systemen und Kolonnen mit ausgeprägtem Pinch-Point (c).

Bei der Auslegung und Optimierung solcher Prozesse lassen sich als wichtige Größen identifizieren:

- für die Rektifikation
 - Stufenzahl
 - Rücklaufverhältnis
- für die Pervaporation
 - Modulanzahl
 - Permeatdruck ($\rightarrow$ Kondensationsniveau)
- für den Gesamtprozess
 - Konzentrationen an den Schnittstellen / Lage der Rückführungen und Entnahmestellen.

Nachfolgend werden Beispiele vorgestellt, die die Vorgehensweise bei der Prozessoptimierung und das wirtschaftliche Potenzial des Einsatzes von Hybridprozessen demonstrieren.

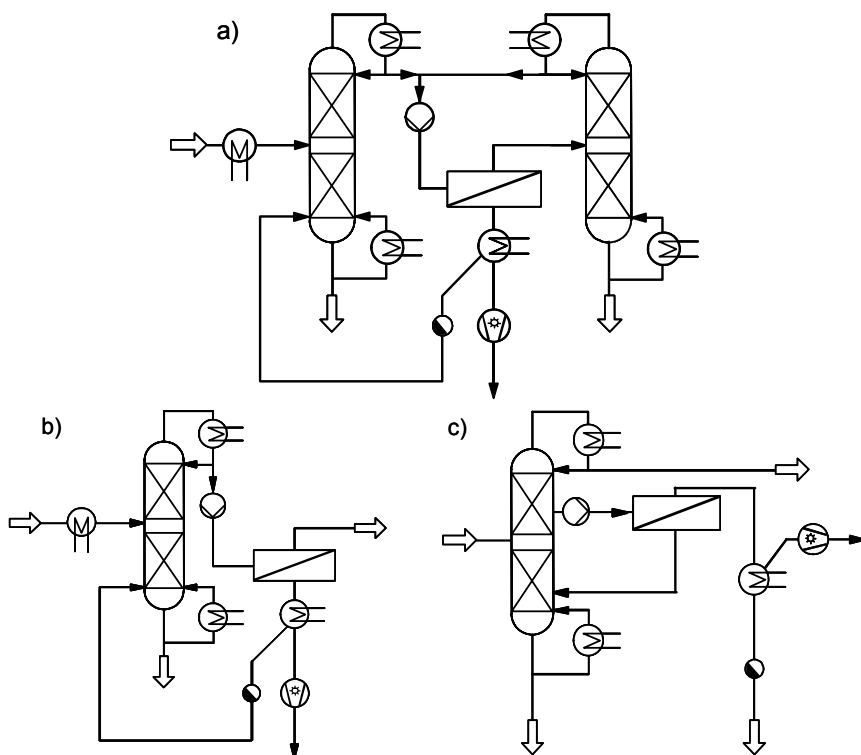


Abb. 12.12. Verfahrensvarianten beim Einsatz der Pervaporation

Isopropanolabtrennung aus Abwässern im Batchbetrieb

In der chemischen Industrie werden vielfach diskontinuierlich betriebene Anlagen zur Produktion oder Aufbereitung kleiner und mittlerer Mengen eingesetzt. Im vorliegenden Beispiel wird der Einsatz einer Kombination aus Batch-Destillation und Dampfpermeation zur batchweisen Aufbereitung von 5 t/d Abwasser mit einer Isopropanolkonzentration von 27 Gew.-% beschrieben. Rahmenbedingungen für den in Abb. 12.13 dargestellten Prozess sind dabei eine

- Isopropanolkonzentration in der Vorlage unter 1 Gew.-% am Ende des Batches,
- Wasserkonzentration von weniger als 0.2 Gew.-% im abgezogenen Isopropanol (Produktspezifikation zur Gutschrift).

Die Destillation wird während des gesamten Zyklus mit variablem Rücklaufverhältnis betrieben, so dass am Kopf das Destillat konstant mit einer azeotropen Zusammensetzung von etwa 14 Gew.-% Wasser anfällt. Unter Berücksichtigung der bei diskontinuierlichen Prozessen unvermeidbaren Nebenzeiten wird eine Permeationszeit von 20 Stunden angesetzt. Die restliche Zykluszeit von 24 h wird für Befüllen, Entleeren sowie Anfahren der Anlage benötigt.

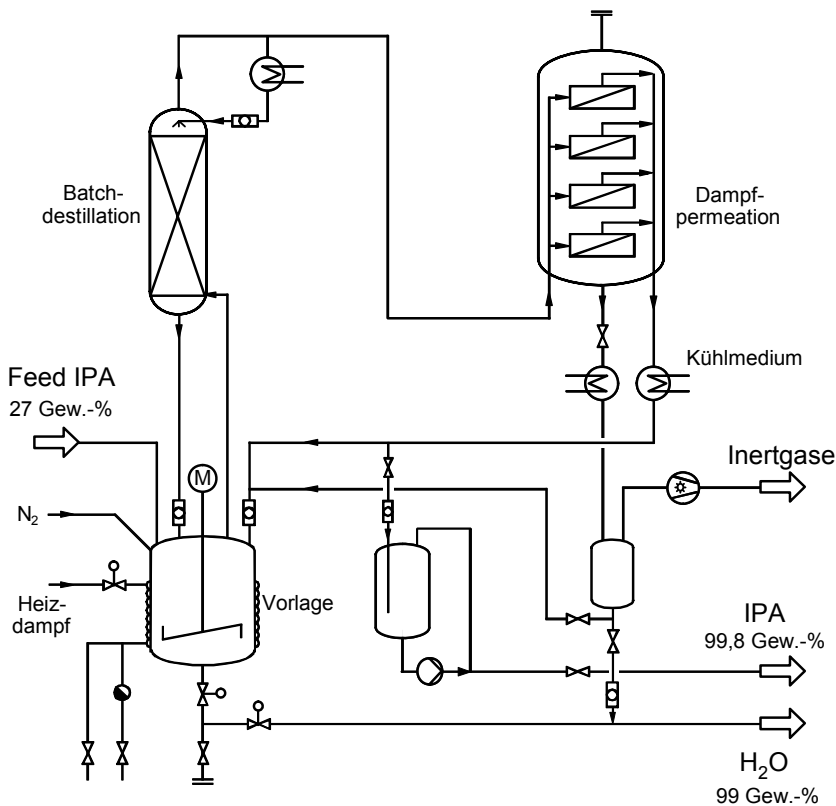


Abb. 12.13. Hybridprozess Dampfpermeation/Batch-Destillation zur Abwasseraufbereitung

Tabelle 12.3. Verfahrensvergleich

Verfahrensvariante	Batch-Destillation / Verbrennung	Batch-Destillation / Dampfpermeation
Investitionssumme	610.000 €	1.200.000 €
Abwasserkosten	19.100 €/a	20.100 €/a
Thermische Verbrennung (350 €/t)	184.100 €/a	-
Gutschrift für IPA (500 €/t)	-	230.000 €/a
Jährliche Belastung Zins- satz: 10%, Abschreibung: (5a)	491.050 €/a (incl. Verbrennung und Abwasseraufbereitung)	473.550 €/a (incl. Abwasseraufberei- tung, ohne Gutschrift für IPA)
Einsparpotenzial	248.950 €/a	496.400 €/a
Basis: Direkte Einleitung in Biologie – 740.000 €/a (650 €/t CSB)		

Ein Kostenvergleich der Aufbereitungs- und Entsorgungsvarianten

- Abwasserreinigung durch Batch-Destillation, Verbrennung des anfallenden Isopropanols und
- Hybridprozess zur Abwasserreinigung (Gutschrift für das zurückgewonnene, sehr reine Isopropanol)

beweist eindeutig das wesentlich höhere Einsparungspotenzial des Hybridprozesses. Bezugspunkt für die ermittelte Kostenersparnis in Tabelle 12.3 ist dabei die direkte Einleitung des Rohabwassers in eine biologische Aufbereitung, wobei in erster Linie die hohe CSB-Belastung als Kostenfaktor anzusetzen ist.

Methanolabtrennung aus Prozessströmen der Dimethylcarbonatsynthese

Die Methanolabtrennung bei der Dimethylcarbonat-Synthese (DMC) erfolgt konventionell mittels Zweidruckdestillation. In Abb. 12.14 ist der Hybridprozess skizziert, in dem das Destillat, das die Rektifikationskolonne zur Abtrennung des Schwertsieders mit azeotroper Zusammensetzung (ca. 65 Gew.-% Methanol) verlässt, in einer nachgeschalteten Pervaporation aufbereitet wird. Die Rückführung des Retentats erfolgt als Seitenstrom in die Kolonne, während das Permeat, das mit einer Reinheit von etwa 95 Gew.-% Methanol anfällt, aus dem Aufbereitungsprozess abgezogen und in den Syntheseprozess zurückgegeben wird. In der Pervaporationseinheit kommen plasmapolymersierte Membranen der Sulzer Chemtech GmbH zum Einsatz, welche sich durch überdurchschnittliche Flusswerte bei sehr guter Selektivität auszeichnen (Abb. 12.15).

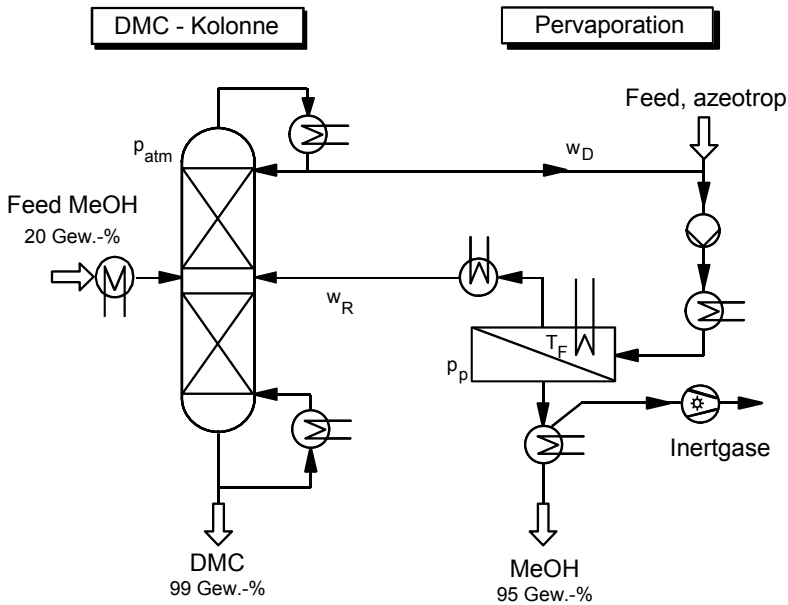


Abb. 12.14. Hybridprozess Pervaporation/Rektifikation zur Methanol/DMC-Trennung [27]

Die in Abb. 12.15 dargestellten Optimierungsrechnungen zur Hybridprozessauslegung zeigen, dass der Abzug von hochkonzentrierten, d.h. nahezu azeotropen Destillatströmen nicht erforderlich ist. Vielmehr erlauben die hohen Permeatflüsse der Pervaporation moderate Destillatkonzentrationen, was relativ niedrige Rücklaufverhältnisse und eine reduzierte Stufenzahl ermöglicht. Dabei stellt sich heraus, dass in Abhängigkeit der Zulaufkonzentration eine unterschiedlich hohe Kostenersparnis erzielt werden kann.

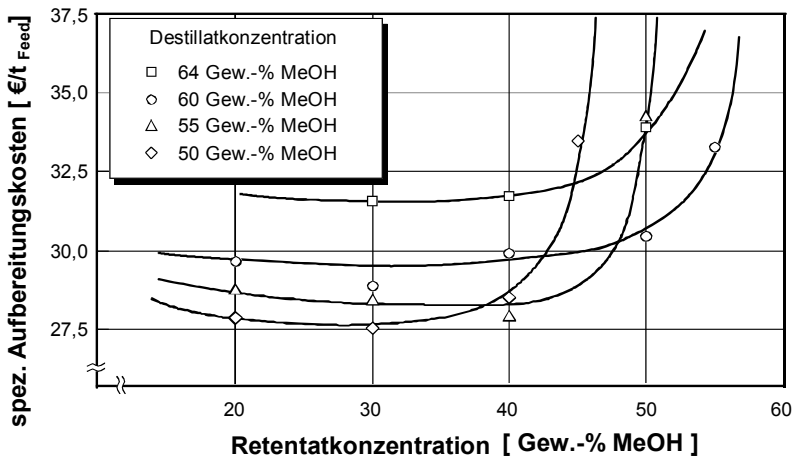


Abb. 12.15. Ermittlung der optimalen Destillatkonzentration ($w_{\text{Feed}} = 20\text{Gew.}\% \text{ Methanol}$)

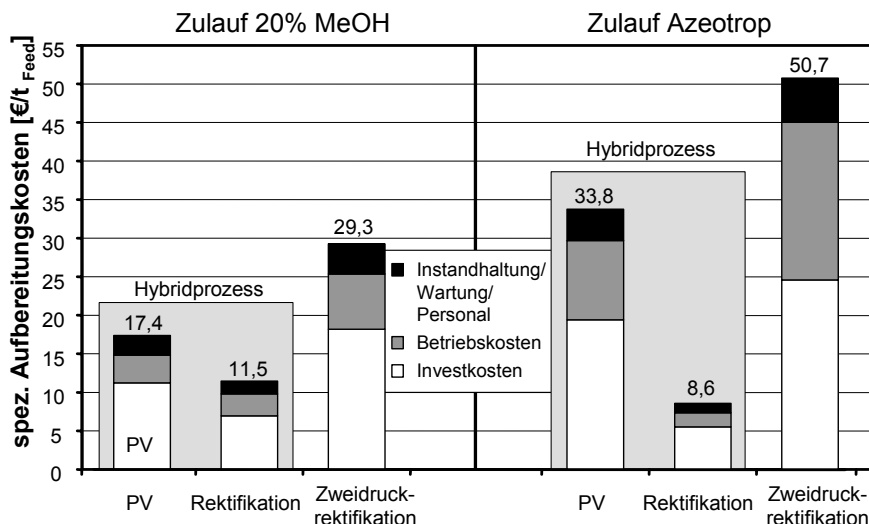


Abb. 12.16. Verfahrensvergleich der spezifische DMC Aufbereitungskosten für 20 %-igen und azeotropen Methanolgehalt im Feed

Der Kostenvergleich in Abb.12.20 zeigt für den Hybridprozess aufgrund des geringeren spezifischen Energiebedarfs deutlich Vorteile gegenüber der konventionell eingesetzten Zweidruckrektifikation.

Bei einer Feedkonzentration von 20 Gew.-% Methanol kann bei gleichen Investitionskosten, ein Einsparpotenzial von etwa 5% der Gesamtkosten erzielt werden aufgrund der im Vergleich um 15 % geringeren Betriebskosten. Deutlichere Unterschiede stellen sich bei der Aufbereitung des azeotropen Feedgemisch ein. Bei erneut ähnlichen Investitionskosten reduzieren sich die Gesamtkosten um mehr als 15 % gegenüber der konventionellen Zweidruckrektifikation. Hierfür ist vor allem die Reduzierung des Energiebedarfs verantwortlich für die um 40 % geringeren Betriebskosten des Hybridprozesses.

Integration der PV und DP in den Herstellungsprozess von Methyltertiärbutylether (MTBE)

Neben der Reaktionsführung kommt innerhalb der Produktion des Kraftstoffadditivs MTBE der Aufbereitung des Synthesegemisches eine zentrale Bedeutung zu. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, bei der Isobuten nahezu vollständig mit im Überschuss eingesetztem Methanol zu MTBE umgesetzt wird. Mit der Forderung nach hohen Produktreinheiten ergibt sich für den Aufbereitungsschritt die Aufgabe, das zur Azeotropbildung neigende Methanol abzutrennen. Im konventionellen Verfahren der Firma Degussa-Hüls ist den in Reihe geschalteten Reaktoren (a) eine Produktaufbereitung bestehend aus zwei Hochdruckkolonnen (b, c) zur Abtrennung des überschüssigen C4- Schnittes und des Produktes MTBE nachgeschaltet. Am Kopf der ersten Hochdruckkolonne (b) (6 bar) fällt das Überschussmethanol in annähernd azeotroper n-Buten/Methanol -

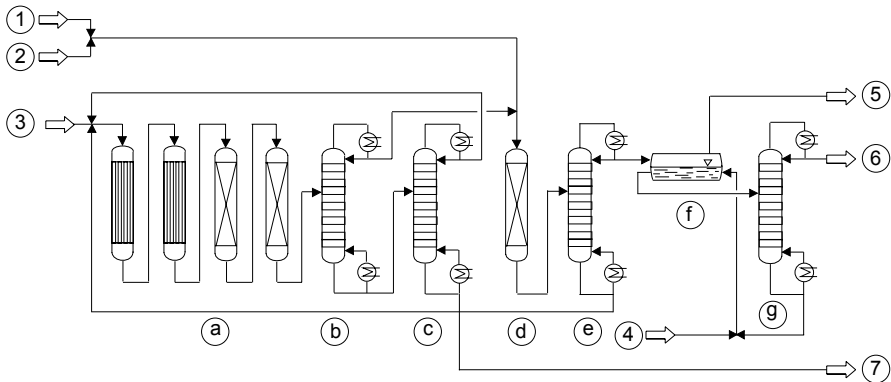


Abb. 12.17. Methanolabtrennung aus Produktströmen der MTBE-Herstellung

Mischung in einem Mengenverhältnis von 3:2 im Destillat und Sumpf an. Das Destillat wird in einem weiteren Reaktor (d) mit Frischmethanol (1) und einem 2. Raffinatstrom (2) weitestgehend zu MTBE umgesetzt.

Das Sumpfprodukt der Kolonne (b) besteht aus MTBE mit einem Restmethanolgehalt. Es wird daher der Einsatz einer zweiten Hochdruckkolonne (c) (12 bar) notwendig, um reines MTBE (7) darstellen zu können. Die Reaktionsprodukte aus den Nachreaktor (d) werden in einer weiteren Kolonne (e) (6 bar) aufbereitet. Das Raffinat mit 80 Gew.-% Methanol wird, wie das Kopfprodukt von (c), in den Prozess zurückgeführt. Das wiederum azeotrope n-Buten/Methanol Kopfprodukt aus (e) muss anschließend in einem dreistufigen Gegenstromwaschprozess (f) mit Wasserrückgewinnung (g) aufbereitet werden.

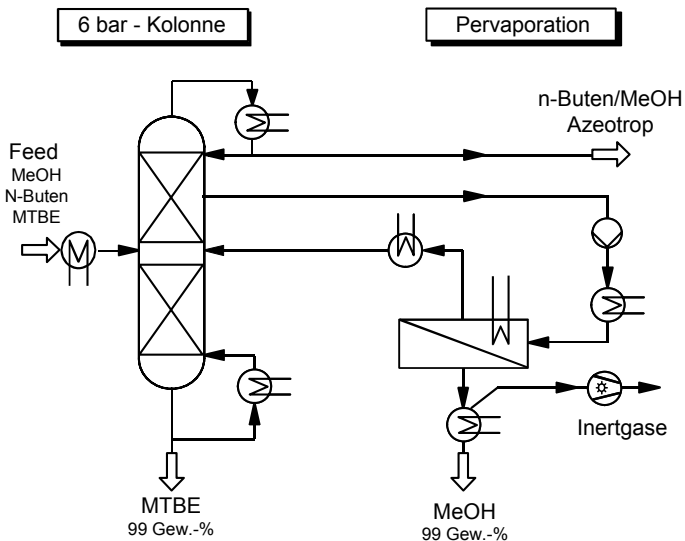


Abb. 12.18. Seitenstromaufbereitung durch Pervaporation

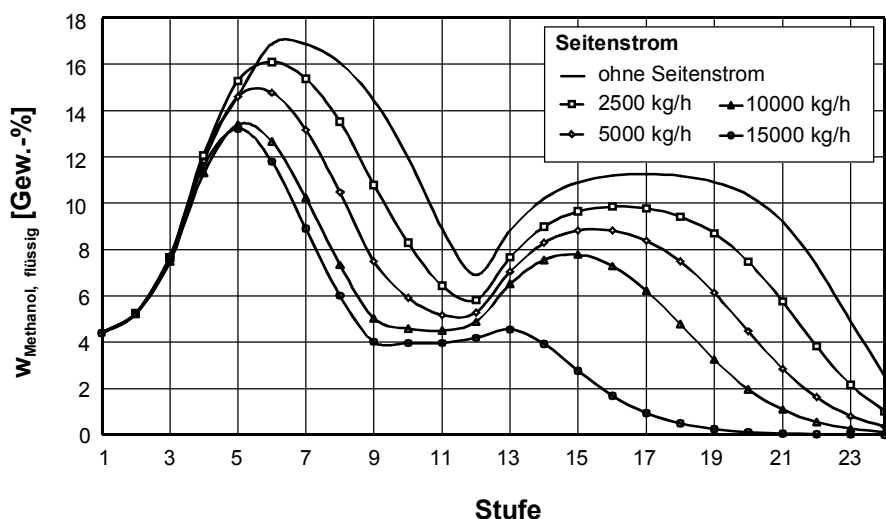


Abb. 12.19. Konzentrationsprofile für variable Seitenstromaufbereitung

Es wird ein leichtfeuchter n-Butenstrom (5) und ein mit ca. 3 Gew.-% Wasser belasteter Methanolstrom (6) abgeführt. Die gem. Abb. 12.18 vorgeschlagene Verfahrensvariante beinhaltet den Ersatz der teuren Hochdruckkolonne (c) durch eine Verschaltung der Kolonne (b) mit einer Pervaporation/Dampfpermeation als Seitenstromaufbereitung. Diese Variante nutzt gezielt die thermodynamischen Besonderheiten des Konzentrationsprofils in der ersten Kolonne aus: Auffällig in Abb. 12.19 sind ein deutliches Konzentrationsmaximum von ca. 17 Gew.-% Methanol im Verstärkungsteil der Kolonne und ein zweites von etwa 11 Gew.-% im Abtriebsteil.

Wird aus dem Verstärkungsteil der kolonneninterne Flüssigstrom teilweise abgezogen und mittels Pervaporation an Methanol abgereichert, so verschwindet mit steigender Seitenstrom-Entnahme das Konzentrationsmaximum im Abtriebsteil nahezu, während sich im Verstärkungsteil verhältnismäßig wenig ändert. Aus Abb. 12.19 wird ersichtlich, dass die Destillatqualität unverändert bleibt, während im Sumpf die Konzentration an MTBE konstant zunimmt. Auf diese Weise wird die energieintensive zweite Hochdruckkolonne überflüssig.

Das Einsparpotenzial des Hybridprozesses gegenüber dem konventionellen Prozess liegt bei gut 10%. Diese Kostenersparnis kann auf knapp 25% erhöht werden, wenn statt der Pervaporation im Verstärkungsteil eine Dampfpermeation im Abtriebsteil der Kolonne eingesetzt wird. Da hier wesentlich höhere Feedtemperaturen (ca. 110°C) zur Verfügung stehen, kann durch die erhöhte Triebkraft Membranfläche eingespart werden. Zusätzlich besitzt die Dampfpermeation den Vorteil, dass sich das Feed entlang der Membran nicht abkühlt, so dass auf einem konstanten Temperaturniveau getrennt werden kann. Mit der plasmapolymersierten Membran, die wie bei der DMC-Synthese auch zur Untersuchung der Seitenstrompervaporation eingesetzt wurde, ist diese Verfahrensvariante aufgrund der mangelnden Temperaturbeständigkeit allerdings nicht möglich. Es bietet sich jedoch seit kurzer Zeit mit einer NaY-Membran eine Zeolithmembran an [13], die

vergleichbare Trennleistungen und eine wesentlich höhere Temperaturstabilität zeigt.

Abbildung 12.20 zeigt das Ergebnis der Kostenrechnung der 3 untersuchten Verfahrensvarianten. Die Kostenermittlung wurde dabei nach der Methode von Lang durchgeführt. Für die Zeolithmembran wurde entsprechend dem modularen Aufbau Investitionskosten von 3000 €/m² installierter Membranfläche im Modul angenommen. Aus dem Kostenvergleich ist ersichtlich, dass die Energieeinsparung durch geringeren Betriebsmitteleinsatz für den Hybridprozesses mit Seitenstrompervaporation auch hier die wesentliche Rolle bei der Kostenreduzierung spielt. Eine Einsparung von bis zu 15 % gegenüber dem konventionellen Prozess ist hier möglich. Es sei noch erwähnt, dass hier die Kosten des gesamten zweiten Teils der Aufbereitung (d-g, vergl. Abb. 12.17) sowie der Reaktorkaskaden (a) nicht berücksichtigt worden ist, da der Hybridprozess nur geringen Einfluss auf diese Prozessbereiche besitzt. Folglich müssten für die Berechnung der Gesamtkosten diese auf alle drei Varianten aufaddiert werden.

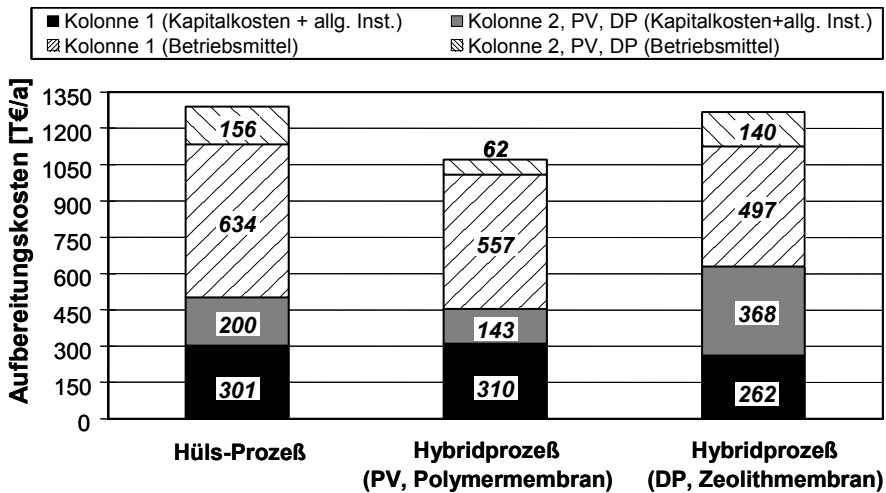


Abb. 12.20. Vergleich der Aufbereitungskosten der drei untersuchten Verfahrensvarianten

12.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Pervaporation ist wegen des Phasenwechsels und der relativ geringen Permeatflüsse ein verfahrenstechnisch aufwendiges und somit teures Membranverfahren. Die vom thermodynamischen Dampf-Flüssig-Gleichgewicht unabhängige, hohe Selektivität der Pervaporation erlaubt einen wirtschaftlichen Einsatz aber dort, wo traditionelle thermische Trennverfahren ebenfalls apparativ aufwendig sind, energetisch ungünstig arbeiten oder ganz versagen. Aufgrund ihrer speziellen Verfahrensmerkmale empfiehlt sich die Pervaporation zur Überwindung begrenz-

ter Konzentrationsdifferenzen, z.B. als Endstufe einer Komponententrennung oder als Ergänzung destillativer Verfahren zur Azeotropbrechung.

Der derzeit wichtigste und interessanteste Einsatzbereich der Pervaporation ist die Aufarbeitung azeotroper und/oder engsiedender Gemische. Hier weist die Pervaporation gegenüber destillativen Sonderverfahren wie Extraktiv-, Azeotrop- und Zweidruckrektifikation folgende Vorteile auf:

1. Schleppmittelfreie Stofftrennung,
2. niedriger spezifischer Energiebedarf bei moderaten Temperaturen (dies gilt insbesondere dann, wenn der abzutrennende Stoff ein Hochsieder in Bezug auf die anderen Gemischkomponenten ist) und
3. kompaktere Bauweise bei kleinen und mittleren Anlagenkapazitäten.

Dabei werden sowohl Pervaporation, als auch die verwandte Dampfpermeation nicht als stand-alone Prozess, sondern vor allem in Kombination mit anderen Prozesseinheiten wie der Rektifikation und chemischen Reaktion am effektivsten und wirtschaftlichsten eingesetzt.

Zurzeit stehen Pervaporation und Dampfpermeation noch am Anfang ihrer kommerziellen Nutzung, da lange Zeit nur ein geeigneter Membrantyp für den technischen Einsatz zur Verfügung stand. Die mit dieser hochselektiven, hydrophilen Membran bestückten Anlagen werden zur Entwässerung azeotroper Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische eingesetzt. Mit der Entwicklung von Membranen zur Aufbereitung organisch belasteter Prozesswasserströme oder methanolhaltiger organischer Gemische zeichnen sich jedoch weitere technisch wie wirtschaftlich interessante Anwendungsmöglichkeiten der Pervaporation ab. Intensive Entwicklungsarbeiten im Bereich anorganischer Zeolithmembranen lassen die Pervaporation in Betriebsbereiche vorstoßen (vor allem hohe Temperaturen), die Polymermembranen bisher verschlossen blieben.

Neben der Notwendigkeit der Entwicklung von leistungsfähigeren Membranen (insbesondere im Bereich der Organikatrennung) ergeben sich aus der Sicht des Ingenieurs vor allem die Forderung nach Weiterentwicklung technischer Module zur Einsparung von Investitionskosten, sowie die Herausforderung der Prozessentwicklung im Hinblick auf den optimalen Einsatz der Pervaporation und Dampfpermeation.

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

a	[-]	Aktivität
A	[m ²]	Fläche
c_p	[kJ/kg K]	Wärmekapazität
E	[kJ/kmol]	Aktivierungsenergie
$f(\dots)$	[-]	Funktion von ...

gew.-%	[-]	Gewichtsprozent
h	[kJ/kg]	Enthalpie
$\dot{m}$	[kg/h]	Massenstrom
$\dot{m}''$	[kg/m ² h]	flächenspezifischer Massenstrom
$\dot{n}''$	[kmol/m ² h]	flächenspezifischer Molenstrom
p	[bar]	Druck
P	[kmol/m h bar]	intrinsische Permeabilität
Q	[kg/m ² h bar]	Permeanz
$\mathfrak{R}$	[J/kmol K]	allgemeine Gaskonstante
S	[-]	Selektivität
T	[K, °C]	Temperatur
w	[-]	Massenbruch
x	[-]	Molenbruch
y	[-]	Molenbruch
$\alpha_{i/j}$	[-]	relative Flüchtigkeit
β	[-]	Trennfaktor
γ	[-]	Aktivitätskoeffizient
δ	[m]	Membrandicke
Δ	[-]	Differenz
Δh_V	[kJ/kg]	Verdampfungsenthalpie
$\Delta\mu$	[kJ/kmol]	Differenz des chem. Potentials, Triebkraft

Indizes

DP	Dampfpermeation
F	Feed
H	Zwischenerhitzung
ideal	Idealzustand
i, j, k	Komponente i, j, k
Kin	Kinetisch
L	liquid
M, Mem	Membran
Mod	Modul
P	Permeat
PV	Pervaporation
R	Retentat
real	Realzustand
Satt	Sattdampfzustand
tot	total
TD	Thermodynamisch
W	Wasser
WT	Wärmetauscher

α	Eintritt
ω	Austritt
0	Standard-, Referenzzustand

Literatur

1. Albrecht R (1983) Pervaporation - Beiträge zur Verfahrensentwicklung. Dissertation, RWTH Aachen
2. Baker R W, Wijmans J G, Blume I (1990) The Separation of Dissolved Organics from Water by Pervaporation. *J Mem Sci* 49: 253-286
3. Bartels C, Kablaoui M, Reale J, Shah V (1992) Industrial Considerations in Technology Development. Proceedings 6th Int Conf on Pervaporation Processes in the Chem Ind, Ottawa, September 1992 Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
4. Böddeker K W, Bengtson G, Bode E (1989) Selektive Separation von Schwersiedern aus Wasser durch Pervaporation. 2. Aachener Membran Kolloquium, 14.-16. März 1989, Aachen
5. Brüscke H E A (1989) PV-Großanlage zur Absolutierung von Bioalkohol. 2. Aachener Membran Kolloquium, 14.-16. März 1989, Aachen
6. Brüscke H E A, Schneider W (1991) Modified PDMS-Membranes for Solvent Removal from Water. Proceedings 5th Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Heidelberg, März 1991 Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
7. Funke H H, Argo A M, Baertsch C D, Falconer J L, Noble R (1996) Separation of Close-boiling Hydrocarbons with Silicalite Zeolite Membranes. *J Chem Soc, Faraday Trans* 92, 13: 2499-2502
8. Gudernatsch W, Kimmerle K (1991) New Capillary Modules for Pervaporation. Proceedings 5th Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Heidelberg, März 1991 Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
9. Helmus F (1994) Dampfpermeation - Trennvermögen, Prozessentwicklung und Einsatzmöglichkeiten. Dissertation, RWTH Aachen
10. Hino T, Ohya H, Hara T (1991) Removal of Halogenated Organics from their Aqueous Solutions by Pervaporation. Proceedings 5th Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Heidelberg, März 1991 Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
11. Hsieh K H, Tsai C C, Tseng S M (1990) Vapor and Gas Permeability of Polyurethane Membranes. Part I. Structure- Property Relationship. *J Mem Sci*, 49: 341-350
12. Hömmerich U (1998) Pervaporation und Dampfpermeation mit Zeolithmembranen. Dissertation, RWTH Aachen, Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag Aachen
13. Kita H, Inoue T, Asamura H, Tanaka K and Okamoto K (1997) NaY Zeolite Membrane for the Pervaporation Separation of Methanol-Methyl-tert-Butyl Ether Mixtures. *Chem Commun* 45-46
14. Klatt S (1993) Zum Einsatz der Pervaporation im Umfeld der chemischen Industrie. Dissertation, RWTH Aachen
15. Kölsch P, Noack M, Caro J (1999) Mikroporöse temperaturbeständige anorganische Membranen auf Keramikbasis und deren Einsatzmöglichkeiten. 7. Aachener Membran Kolloquium, 9.-11. März. 1999, Aachen

16. Kondo M, Komori, H, Kita, K, Okamoto (1997) Tubular-type Pervaporation Module with Zeolite NaA Membrane. *J Mem Sci* 133: 133-141
17. Maus E, Brüschke H E A (1998) Entfernung von Methanol und Ethanol aus nicht-wässrigen Systemen. DEHEMA-Jahrestagungen, Wiesbaden
18. Nijhus H N, Mulder M H V, Smolders C A (1988) Selection of Elastomeric Membranes for the Removal of Organic Components from Water. *Proceedings 3rd Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Nancy, September 1988* Ed.: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA/
19. Ohst H, Hildenbrand K, Dhein R (1991) Polymer Structure/Properties-Correlation of Polyurethane PV-Membranes for Aromatic/-Aliphatic Separation. *Proceedings 5th Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Heidelberg, März 1991*, Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
20. Rautenbach R, Klatt S (1991) Treatment of Phenol Contaminated Waste Water by a RO-PV Hybrid Process. *Proceedings 5th Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Heidelberg, März 1991* Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
21. Rautenbach R, Klatt S, Vier J (1992) State of the Art of Pervaporation - 10 Years of Industrial PV. *Proceedings 6th Int Conf on Pervaporation Processes in the Chem Ind, Ottawa* Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
22. Sano T, Ejiri S, Yamado K, Kawakami Y, Yanagishita H (1997) Separation of Acetic Acid - Water Mixtures by Pervaporation through Silicalite Membrane. *J Mem Sci* 123: 225-233
23. Sommer S (2002) Pervaporation and Vapor Permeation with Microporous Inorganic Membranes, Dissertation, RWTH Aachen
24. 2S - Sophisticated Systems Ltd (2001) Firmeninformation. 1415 Windsor St. NW, Calgary AB, T2N 3X4, Canada
25. van Heen H M, van Delft Y C, Engelen C W R, Pex P P A C (1999) Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes. 7. Aachener Membran Kolloquium, 9.-11. März 1999, Aachen
26. Velterop F (2002) Industrial applications of ceramic pervaporation membranes. 10. Kolloquium Trends der Membrantechnik, 29.-30. März 2002, Stuttgart
27. Vier J (1995) Pervaporation azeotroper wässriger und rein organischer Stoffgemische - Verfahrensentwicklung und -integration. Dissertation, RWTH Aachen
28. Waldburger R M, Widmer F (1996) Membrane Reactors in Chemical Production Processes and the Application to the Pervaporation-Assisted Esterification. *Chem Eng Technol* 19: 117-126
29. Wijmans J G, Koschemecat J, Davidson J R, Baker R W (November 1990) Treatment of Organic-Contaminated Wastewater Streams by Pervaporation. *Environmental Progress* (Vol. 9, No. 4)
30. Wynn N (2000) Dehydration with Silica Pervaporation Membranes. *Sulzer Technical Review*

13 Gaspermeation

13.1 Einleitung

Für Gastrennungsaufgaben mit moderaten Anforderungen an Reinheit und Menge ist die Membrantechnik inzwischen Stand der Technik. Gegenüber den klassischen Verfahren wie

- Rektifikation bei tiefen Temperaturen,
- physikalische oder chemische Absorption,
- Adsorption an Aktivkohle oder Zeolithen,

hat die Gaspermeation (GP) den Vorteil einer einfachen, flexiblen und möglicherweise sogar mobilen Anlagenkonzeption mit geringem Platzbedarf, welche sich oftmals zudem durch geringe Investitionskosten und einen niedrigen Energiebedarf auszeichnet. Die in der Membrantechnik eingesetzten Apparate sind kompakt und stellen nur geringe Anforderungen an die Prozessregelung. Für höchste Reinheiten und große Verarbeitungsmengen ist jedoch nach wie vor die kryogene Gastrennung konkurrenzlos. Aus theoretischer Sicht ist der wesentliche Faktor für die Konkurrenzfähigkeit der Membrantechnologie zunächst die Selektivität der eingesetzten Membran, welche die Produktausbeute und damit den Energiebedarf des Verfahrens bestimmt.

Die Trennung bzw. selektive Anreicherung von Komponenten eines Gasgemisches ist die Folge einer kinetischen Selektivität der Membran. Die effektive Transportgeschwindigkeit ist dabei eine Funktion des Membranmaterials, der Gasart und der Prozessparameter zu beiden Seiten der Membran. Grundsätzlich sind zur Membranfertigung alle Materialien geeignet, welche sich zu ausreichend dünnen und stabilen Filmen verarbeiten lassen. Dies umfasst sowohl Polymere als auch anorganische Werkstoffe wie z.B. Metalle, Glas und Keramik.

Der Grundstein für einen breiten, wirtschaftlichen Einsatz der Technik wurde in den 1970er Jahren durch die Entwicklung asymmetrischer Membranen gelegt, deren Trennwirkung auf dem Lösungs-Diffusionsmechanismus beruht [2, 24]. Die erste kommerziell erfolgreiche Anwendung der Gaspermeation gelang 1980 der Firma Permea/Monsanto mit der H_2 -Rückgewinnung aus Purgegasen mittels einer beschichteten Polysulfon-Membran.

Durch diesen Erfolg ermutigt, kommerzialisierten Mitte der 1980er mehrere Firmen (z.B. Cynara, Separex, A/G Tech.) Celluloseacetat-Membranen zur CO_2 -

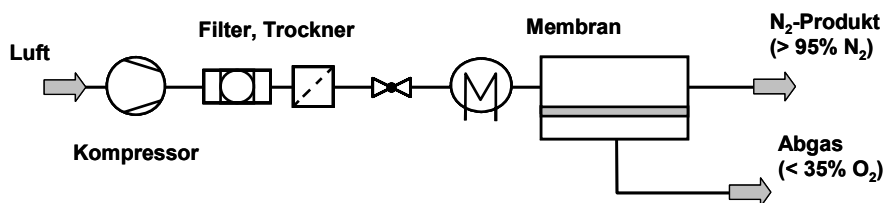


Abb. 13.1. Inertgaserzeugung mittels Gaspermeation

Abtrennung aus Erdgas. Das dritte wichtige Segment des Gaspermeationsmarktes – die N_2 -Anreicherung – wurde zu Beginn der 90er Jahre durch Firmen wie Generon, Praxair und DuPont/Medal erschlossen. Inzwischen ist die Gastrennung mit Membranen ein stark wachsender Markt, dessen Größe im Jahre 2000 weltweit ca. 155 Mio. US-\$ betrug. Für das Jahr 2010 wird ein Marktvolumen von ca. 340 Mio.-\$ prognostiziert [5].

Die geringe Komplexität einer Gaspermeationsanlage verdeutlicht Abb. 13.1 anhand der N_2 -Anreicherung aus Umgebungsluft. Neben dem Membranmodul und dem Verdichter zur Triebkrafterzeugung sind nur wenige zusätzliche Apparate zur Gasvorbehandlung (Filter, Trockner) und u.U. Temperatureinstellung erforderlich.

13.2 Trennmechanismen von GP-Membranen

Hinsichtlich des Trennmechanismus unterscheidet man die Gastrennung durch poröse, mikroporöse und dichte Membranen (Abb. 13.2). Im Folgenden werden die einzelnen Mechanismen näher erläutert.

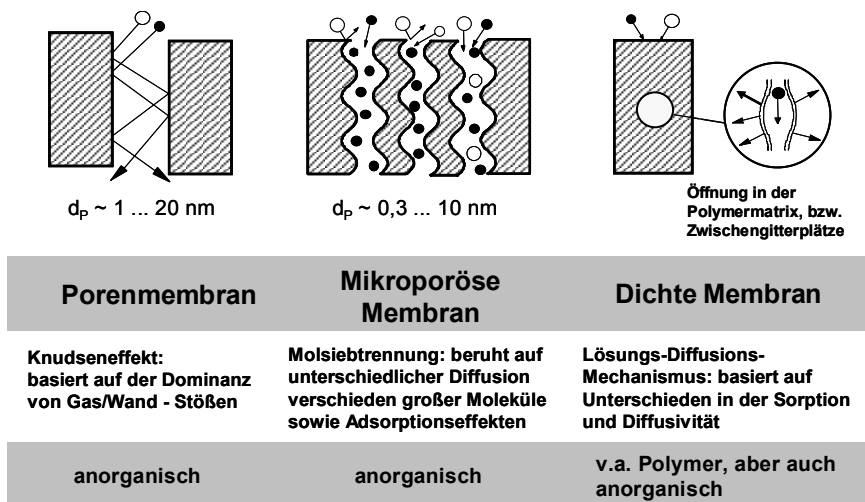


Abb. 13.2. Trennmechanismen der Gaspermeation

13.2.1 Stofftransport in porösen Membranen

In porösen Medien können – abhängig von Porengröße, -beschaffenheit und Gasart – verschiedene Transportmechanismen auftreten (vgl. Kap. 3.4). Bei sehr kleinen Poren erfolgt der Transport nahezu ausschließlich durch Knudsendiffusion, bei größeren Poren wird eine laminare, viskose Strömung vorherrschen. Zwischen diesen beiden Grenzfällen gibt es einen Übergangsbereich, in dem beide Transportmechanismen auftreten.

Im Falle $Kn \gg 1^1$, dem sog. Knudsenbereich, gilt für den spezifischen Molfluss durch die Membran (charakterisiert durch d_p , ε , τ , δ) unter Annahme einer glatten Porenoberfläche:

$$\dot{n}_k^* = \frac{4 \varepsilon d_p}{3 \tau \sqrt{2 \pi R T M_k}} \cdot \frac{\Delta p_k}{\delta} \quad (13.1)$$

Der Molfluss einer jeden Komponente k ist proportional zur Differenz der Partialdrücke p_k und umgekehrt proportional zur Wurzel der Molmasse M_k . Die Permeabilität ist bei der Knudsendiffusion folglich druckunabhängig; sie sinkt allerdings mit steigender Temperatur. Aus der allgemeinen Definition der Selektivität σ_{ij} für ein binäres Gemisch

$$\sigma_{ij} = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \quad (13.2)$$

folgt mit $p_{Pi,j} \rightarrow 0$ für den *idealen Trennfaktor* α unter Verwendung von Gl. (13.1):

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}. \quad (13.3)$$

Selbst der bestenfalls mögliche Trennfaktor poröser Membranen ist demnach sehr gering. Er nimmt beispielsweise für das System O_2/N_2 den Wert 0,935 an. Dabei ist zu bedenken, dass mit steigender transmembraner Druckdifferenz der Bereich reiner Knudsendiffusion verlassen wird. Hier wird der Schlupf (zunehmender laminarer, viskoser Anteil am Gesamtfluss in den Poren) größer und damit die Selektivität noch kleiner. Daher müssen in jedem einzelnen Fall der mit wachsender Druckdifferenz steigende Fluss und die gleichzeitig abnehmende Selektivität gegeneinander abgewogen werden.

Aufgrund der niedrigen Selektivitäten sind Knudsen-Membranen grundsätzlich technisch unbedeutend und werden sicher auch in naher Zukunft keinen signifikanten Marktanteil gewinnen. Jedoch werden in jüngster Zeit verstärkt Einsatzmöglichkeiten von „Knudsen-selektiven“ anorganischen Membranen in Verbindung mit Membranreaktoren diskutiert [14].

¹ Definition und Herleitung der Kn-Zahl inkl. weiterer Details zur Transportmodellierung befinden sich in Kap. 3.4.

Auch spielt die Knudsendiffusion beim Einsatz von dichten Membranen eine Rolle. Sie tritt einerseits an unerwünschten Fehlstellen der aktiven Schicht auf und führt in der Folge zu einer Verschlechterung des integralen Trennergebnisses eines Moduls². Zudem können die Transportvorgänge in der porösen Stützschiicht der Membran durch Knudsendiffusion beeinflusst sein.

13.2.2 Stofftransport in mikroporösen Membranen

Mikroporöse Membranen sind ausnahmslos anorganisch und weisen Porenabmessungen kleiner als Knudsenmembranen bzw. im Bereich der Molekülabbmessung auf. Entweder liegen amorphe (z.B. SiO_2) oder kristalline (Zeolithe) mikroporöse Schichten vor. Zusätzlich treten in der Realität immer Mesoporen (nm-Bereich) an den Kontaktstellen der mikroporösen Bereiche auf. In den Mesoporen dominieren die bereits zuvor diskutierten Mechanismen (vgl. Kap. 2)

Der entscheidende Trennmechanismus der mikroporösen Membranen liegt im Molsiebeeffect. Ob ein partieller oder totaler Molsiebeeffect vorliegt, wird primär über das Verhältnis von Molekül- zu Porendurchmesser festgelegt (vgl. Kap. 3.4). Zusätzlich bzw. überlagert kann es aufgrund der geringen Porenabmessungen und hoher Adsorptionskräfte innerhalb der Poren in ausreichend großen Poren zum Phänomen der mehrschichtigen Oberflächensorption und -diffusion bzw. zur *Kapillarkondensation* kommen.

Aufgrund der Komplexität der Stofftransportmechanismen in mikroporösen Membranen sei jedoch an dieser Stelle vollständig auf eine Wiedergabe von Modell-Gleichungen verzichtet. Dies erfolgt eingehender in Kapitel 3.4.

13.2.3 Stofftransport in dichten Membranen

Obwohl poröse und mikroporöse Membranen durchaus in jüngster Vergangenheit an Bedeutung gewinnen konnten, gilt jedoch nach wie vor, dass alle wesentlichen Anwendungen der Gaspermeation auf Membranen basieren, bei denen der Lösungs-Diffusions-Mechanismus den Transportvorgang bestimmt. Wie bereits in Kapitel 3 gezeigt wurde, lässt sich aus der Integration des verallgemeinerten Fick'schen Ansatzes

$$\dot{n}_k'' = -c_{km} \cdot \frac{D_{kM,0}}{\Re T} \cdot \frac{\partial \mu_{kM}}{\partial z} \quad (13.4)$$

über die Lösungs-Diffusionsschicht (aktive Schicht) mit den Voraussetzungen

- keine Kopplung zwischen den Permeatflüssen,
- Gleichheit des chemischen Potentials des permeierenden Gases an jeweils beiden Phasengrenzen der aktiven Schicht ($\mu_k = \mu_{k,M}$),

² Größere Fehlstellen mit viskoser Strömung wirken sich noch schlechter auf das integrale Trennergebnis aus (vgl. auch Kap. 3.4).

- Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für die Sorption/Desorption

eine lineare Stofftransportbeziehung ableiten:

$$\dot{n}_k'' = Q_k \cdot (x_k p_F - y_k p_P). \quad (13.5)$$

Der Fluss eines Gases durch eine Membran ist also proportional der Partialdruckdifferenz. Die auf die Membrandicke bezogene Permeabilität Q_k ist eine stoff- und membranspezifische Größe, die im Versuch ermittelt werden muss. Sie ist im Allgemeinen proportional zur Diffusivität D_k und zur Löslichkeit S_k der Komponente k in der Membran und umgekehrt proportional zur Membrandicke δ :

$$Q_k \sim \frac{D_k S_k}{\delta}. \quad (13.6)$$

Während das Produkt aus Löslichkeit und Diffusionskoeffizient, die sog. intrinsische Permeabilität P_k , eine materialspezifische Eigenschaft ist, charakterisiert Q_k eine konkrete, technisch einsetzbare Membran und ist deshalb die relevante Größe für die technische Beurteilung eines Membranprozesses³.

Für den *idealen Trennfaktor* α folgt aus der allgemeinen Definition der Selektivität σ_{ij} für ein binäres Gemisch unter Voraussetzung frei abfließenden Permeats mit $p_P \rightarrow 0$:

$$\alpha_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j}. \quad (13.7)$$

13.3 Membranwerkstoffe

Anhand der Ausführungen zum Stofftransport in Lösungs-Diffusionsmembranen ist zu folgern, dass leistungsfähige Membranen sich dadurch auszeichnen, dass das Produkt aus Löslichkeit und Diffusivität im Membranpolymer – bzw. die intrinsische Permeabilität – für eine Komponente einer Mischung möglichst groß und für die andere(n) Komponente(n) der zu trennenden Mischung möglichst klein sein sollte. Außerdem muss die Dicke δ der aktiven Schicht minimiert werden [22, 34].

Die Selektivität der Membran setzt sich dabei zusammen aus einer *Mobilitätsselektivität*, gekennzeichnet durch den Quotienten der Diffusionskoeffizienten der permeierenden Komponenten im Polymerwerkstoff, und einer *Löslichkeitsselektivität*, gekennzeichnet durch den Quotienten der Löslichkeitskoeffizienten. Die gleichen Aussagen gelten im Wesentlichen ebenfalls für mikroporöse Membranen, da auch in diesen Fällen beide Mechanismen – Sorption und Diffusion – zum Tragen kommen.

³ Die intrinsische Permeabilität wird in diesem Kapitel nur selten erwähnt. Q_k wird in Folge stets als "Permeabilität" verwendet und in $\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ bzw. $\text{m}^3_{\text{N}}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ angegeben. Für die Umrechnung in die Einheit GPU (Gas Permeation Unit) gilt: $1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3_{\text{N}}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg}) = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3_{\text{N}}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$. Der Normzustand (Index N) ist 1 atm und 0°C.

13.3.1 Polymerwerkstoffe

Die Geschwindigkeit des Stofftransportes wird gleichermaßen von der eingesetzten Membran wie auch von den beteiligten Molekülen des Stoffgemischs beeinflusst. Im Hinblick auf den Lösungs-/Diffusions-Mechanismus gilt dabei für den Transport von (löslichen) Komponenten in Polymeren, dass mit steigender Molekülgröße – d.h. im Allgemeinen mit dem kritischen Volumen – die Beweglichkeit des Permeanden und damit der Diffusionskoeffizient abnimmt. Zudem ist wichtig, wie groß und zahlreich die Zwischenräume im Polymer („Free Volume“, vgl. Kap. 2 und 3) sind [8].

Die Löslichkeit von Gasen bzw. Dämpfen in Polymermembranen ist dagegen stark abhängig von den jeweiligen Gas/Membran-Wechselwirkungen. Ein Maß für die relative Löslichkeit zweier Gase ist durch ihre Siedepunkte bzw. kritischen Temperaturen gegeben: je höher der Siedepunkt desto besser die Löslichkeit. Oder anders ausgedrückt: kondensierbare Gase sind erheblich besser löslich als Permanentgase [13]. Diese Abhängigkeit der Diffusion und Löslichkeit ist in Abb. 13.3 beispielhaft für Silikonkautschuk (PDMS) und Polysulfon (PSF) als Funktion des kritischen Volumens bzw. der kritischen Temperatur dargestellt.

Sowohl Diffusion als auch Löslichkeit können je nach Größe des Permeanden und Zustand des Polymers über mehrere Größenordnungen variieren. Prinzipiell ist zu unterscheiden zwischen Membranen aus Polymeren, die sich im Arbeitsbereich des Prozesses (Betriebstemperatur) im „Glaszustand“ befinden, wie beispielsweise Polysulfon und Polyetherimid und Membranen aus Polymeren, die sich im „gummiähnlichen“ Zustand befinden, wie beispielsweise Silikonkautschuk (vgl. Kap. 2). Je nach Polymerzustand dominiert nun die Mobilitäts- oder die Löslichkeitsselektivität die Trennwirkung der Membran. Dies soll im Folgenden diskutiert werden.

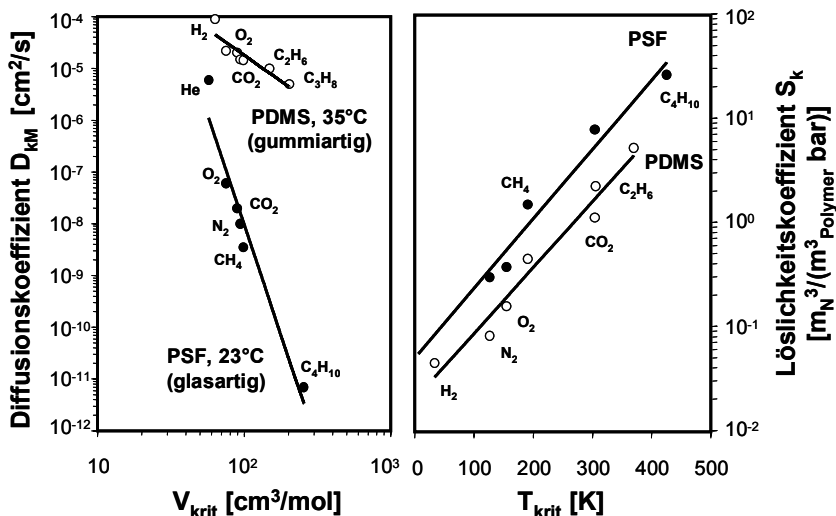


Abb. 13.3. Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten verschiedener Gase und Dämpfe in Silikonkautschuk (35°C) und Polysulfon (23°C) [13]

Hinsichtlich der beiden Transportmechanismen gilt verallgemeinernd, dass sich der Löslichkeitskoeffizient zwischen gummi- und glasartigen Polymeren nur wenig unterscheidet. Wesentlicher Einflussfaktor auf die Sorption ist unabhängig vom Polymer die Molekülgröße. Erhebliche Unterschiede bestehen jedoch in Bezug auf die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Das Niveau der Diffusion ist in „eingefrorenen“ glasartigen Polymeren gegenüber der gummiartigen Polymerstruktur deutlich erniedrigt (Größenordnungen kleiner!) und zudem ist der Molekülgrößeneinfluss des Permeanden wesentlich stärker ausgeprägt [13]. Dies machen die unterschiedlichen Geradensteigungen in Abb. 13.3 links deutlich.

In der Summe führt dies dazu, dass in glasartigen Polymeren der Einfluss der Diffusion gegenüber der Sorption dominiert. Letztlich werden hier kleinere Moleküle aufgrund der erheblich besseren Diffusion – trotz geringerer Löslichkeit – bevorzugt transportiert. Im Gegensatz hierzu bestimmt in gummiähnlichen Membranen die Löslichkeit maßgeblich das Permeationsverhalten; letztlich werden große Gasmoleküle bevorzugt transportiert, obwohl deren Diffusionskoeffizient geringer ist [34, 13]. Grundsätzlich gilt zudem, dass insgesamt das Niveau der Permeation in gummiartigen Membranen deutlich höher ist als in glasartigen, was im Wesentlichen darauf zurückzuführen ist, dass die Diffusionskoeffizienten in diesem Membrantyp deutlich höher sind als bei glasartigen Membran, vgl. Abb. 13.3 links.

Dieses prinzipiell unterschiedliche Verhalten von glasartigen und gummiähnlichen Membranen zeigt Abb. 13.4 für je ein Beispiel und für eine Reihe von Substanzen unterschiedlicher Molmasse.

In Bezug auf die Permeabilität verhalten sich die Polymermembranen der jeweiligen Gruppe zumindest qualitativ ähnlich: so besitzen die Membranen im Glaszustand alle hohe Permeabilitäten für Wasserdampf, Helium und Wasserstoff, dagegen sind sie beispielsweise wenig permeabel für Stickstoff und Methan und höhere Kohlenwasserstoffe. Die Lösungs-Diffusionsmembranen aus gummiähnlichen Polymeren zeichnen sich demgegenüber alle durch hohe Permeabilitäten für organische Lösungsmittel im Vergleich zu Permanentgasen wie O_2 oder N_2 aus und eignen sich daher beispielsweise zur Abtrennung von Lösungsmittel aus Abluft. Auch gummiartige Membranen haben sehr hohe Permeationsraten für Wasserdampf.

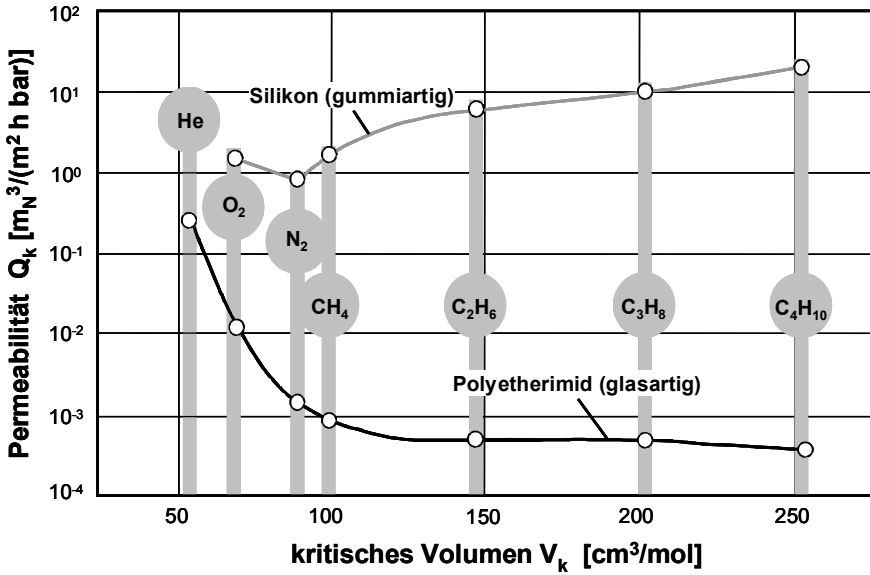


Abb. 13.4. Permeabilitäten einer Silikon- bzw. Polyetherimidmembran für Substanzen unterschiedlicher Molmasse [8]

Trotz der riesigen Vielfalt an bekannten Polymeren bzw. Polymer-Blends und der großen Fortschritte, welche auf dem Gebiet der Polymerverarbeitung erreicht wurden, werden interessanterweise aktuell über 90 % des Gaspermeationsmarktes von nicht mehr als 9 Polymeren bedient [6]. Die wichtigsten Vertreter der glasartigen Werkstoffe sind Polysulfon, Polyimid, Polyamid, Polycarbonat, Celluloseacetat und Polyphenylenoxid. Silikone wie Polydimethylsiloxan und Polyoctylmethylsiloxan stellen die einzigen bedeutenden gummiartigen Werkstoffe dar.

Temperaturabhängigkeit der Permeabilität

Im Idealfall ist die Permeabilität einer Gasspecies Q_k – abgesehen von der Membrandicke – nur von der Temperatur abhängig. Die Druckabhängigkeit ist insbesondere für permanente Gase oft vernachlässigbar. Da sowohl die Löslichkeit als auch der Diffusionskoeffizient einer Komponente in Polymermembranen temperaturabhängig sind, weisen auch die Permeabilitäten der Komponenten und die Selektivität des Gemisches eine Temperaturabhängigkeit auf. Im Allgemeinen kann dies durch einen Arrheniusansatz beschrieben werden [31, 20]:

$$D_k(T) = D_{k0} \exp \left[-\frac{E_a}{\mathfrak{R}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (13.8)$$

$$S_k(T) = S_{k0} \exp \left[-\frac{\Delta H_L}{\mathfrak{R}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (13.9)$$

Mit Gl. (13.6) folgt daraus

$$Q_k(T) = Q_{k0} \exp \left[-\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{mit } E = E_a + \Delta H_L. \quad (13.10)$$

Dabei bedeuten E_a die Aktivierungsenergie für die Diffusion und ΔH_L die Lösungswärme. Der Parameter E beschreibt folglich eine Art Aktivierungsenergie für die Permeation eines Gases durch die Membran. Im Gegensatz zur diffusiven Aktivierungsenergie E_a , die stets positiv ist, kann die Lösungswärme ΔH_L abhängig vom Einsatzgas sowohl negative als auch positive Werte annehmen. Für permanente Gase ist die Lösungswärme eine eher hypothetische Größe und sehr klein. Die Aktivierungsenergie E für die Permeabilität wird somit positiv, die Permeabilität steigt folglich mit der Temperatur. Für leicht kondensierbare Gase (Dämpfe) nimmt die Lösungswärme hohe negative Werte an, so dass die Aktivierungsenergie E negativ werden kann. Die Permeabilität sinkt dann mit der Temperatur. Dieses typische Verhalten von permanenten und kondensierbaren Gasen illustriert Abb. 13.5. Für beide Gastypen sinkt im Allgemeinen die Selektivität mit zunehmender Temperatur, egal ob glasartiges oder gummiähnliches Membranmaterial. Man erkennt, dass die Temperatur in Grenzen einen Regelparame-ter für das Membranverhalten darstellt.

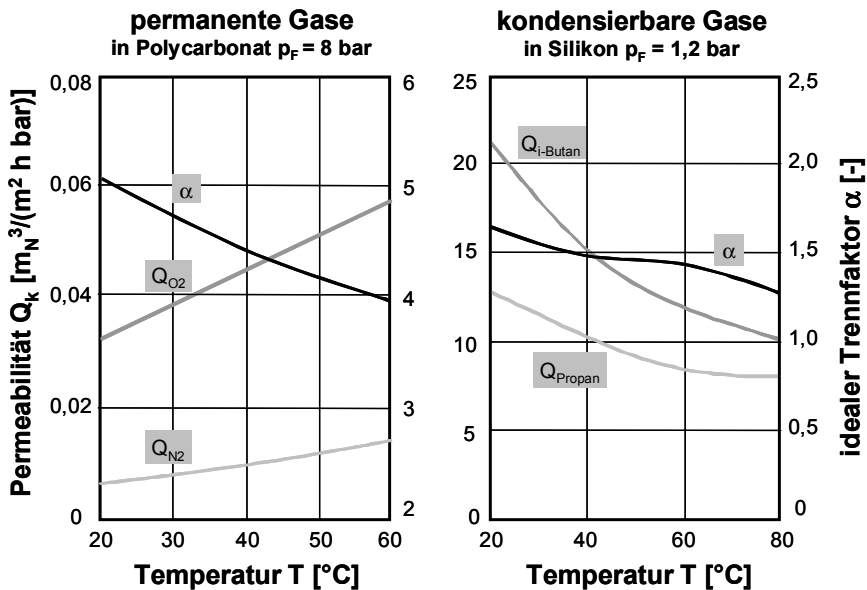


Abb. 13.5. Temperaturabhängigkeit der Permeabilität für Gase und Dämpfe

Druckabhängigkeit der Permeabilität

Entsprechend dem einfachen Lösungs-Diffusions-Modell ist die Permeabilität unabhängig von Druck und Konzentration. Für ideale permanente Gase ist dies i.d.R. gültig und es wird von den meisten Autoren eine nahezu druckunabhängige Rein-
stoffpermeabilität sowohl in glasartigen als auch in gummiartigen Membranmaterialien festgestellt. Auch eigene Messungen in gummiartigen PDMS-Flachmembranen zeigen im Bereich zwischen 2 und 50 bar keine nennenswerte Druckabhängigkeit der Permeabilität. Für Gase und Dämpfe mit ausgeprägtem Realgasverhalten ist jedoch häufig eine deutliche Druckabhängigkeit messbar.

Für kondensierbare Gase in gummiartigen Membranen existiert ein progressiver Zusammenhang zwischen Fluss und Triebkraft – d.h. die Permeabilität steigt mit dem Druck an. In glasartigen Membranen wird häufig eine degressive Abweichung beobachtet – d.h. eine mit dem Druck abfallende Permeabilität. Dies ist im Wesentlichen auf das Lösungsverhalten des Polymers zurück zu führen. Das Lösungsverhalten realer Gase weicht im Allgemeinen vom linearen *Henry*-Verhalten ab, die Adsorptionsisothermen sind meist nicht linear [37]. Dies wurde bereits eingehend in Kapitel 3.3 behandelt.

Zusätzlich kann es im Betrieb zu einer Beeinflussung der Membranleistung von der Zusammensetzung bzw. der Anwesenheit bestimmter Gaskomponenten kommen. So beobachtet man oftmals eine große Diskrepanz der effektiven Individualpermeabilitäten im Gemisch von den vorher ermittelten Reingaspermeabilitäten. Diese Kopplungseffekte führen i.d.R. zu einer *Beschleunigung* der „langsameren“ Komponente durch die „Schnellere“ und umgekehrt [34, 35].

Zudem ist bekannt, dass Komponenten mit einer hohen Löslichkeit in der Membran (z.B. CO₂, Kohlenwasserstoffe) zu einer z.T. erheblichen Veränderung der Trenneigenschaften führen. In der Regel ist das Ergebnis ein Verlust an Selektivität gegenüber dem Resultat von Reingasexperimenten. Durch die Erhöhung des freien Volumens wird das Polymer „gummiartiger“, d.h. Unterschiede im Diffusionskoeffizienten werden geringer. Man spricht von einer *Plastifizierung* des Membranmaterials [41]. Dieser Effekt kann insbesondere in glasartigen Membranen – mit deren gewünschter Klassierung entsprechend der Diffusivität – zu erheblichen Selektivitätseinbussen im Betrieb führen (vgl. ebenfalls Kap. 3.3).

Abschließend zeigt Tabelle 13.1 eigene Messdaten mit einem Hohlfasermodul der Fa. Ube. Als Membranwerkstoff wird aromatisches Polyimid eingesetzt, was zur Gruppe der glasartigen Polymere gehört. Neben der grundsätzlichen Tendenz der Permeabilität als Funktion der Molekülgröße ist zudem die Temperaturabhängigkeit in Form des (E/R) -Wert zu erkennen, vgl. Gl. (13.10). Auffällig ist die nahezu von der Temperatur unabhängige Wasserdampfpermeabilität im Untersuchungsbereich. Eine signifikante Druckabhängigkeit konnte in den Experimenten für keine der Gaskomponenten festgestellt werden.

Tabelle 13.1. Permeabilitäten eines Hohlfasermoduls der Fa. Ube, Typ B-H, Temperaturbereich: 25 – 100°C, Druckbereich im Feed: bis 10 bar

Gaskomponente	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	N ₂
Q _{Mischgas} [m _N ³ /(m ² h bar)]	4,9	1,35	0,45	0,045	0,025
(E/R) [K]	~ 0	2130	1140	2400	1740

Maßnahmen zur Steigerung der Polymerselektivität

Leistungsfähige Membranen zeichnen sich also dadurch aus, dass das Produkt aus Löslichkeit und Diffusivität im Membranmaterial für eine Komponente einer Mischung möglichst groß und für die andere(n) Komponente(n) der zu trennenden Mischung möglichst klein ist. Aufgrund des im Allgemeinen gegenläufigen Einflusses der Molekülgröße auf den Diffusionskoeffizienten und die Löslichkeit in Polymeren sind jedoch die mit Polymeren erreichbaren Selektivitäten limitiert und nehmen oftmals nur geringe Zahlenwerte ein.

Eine umfangreiche Analyse von ROBESON [26] zeigt, dass es darüber hinaus eine inverse Korrelation von Permeabilität und Selektivität für Polymermembranen gibt: Hochselektive Membranen besitzen i.d.R. eine geringe Permeabilität, während hochpermeable Membranen zumeist nicht sehr selektiv sind (s. Abb. 13.6). Für verschiedene Gasmische (z.B. O₂/N₂, CO₂/CH₄) stellte ROBESON eine obere Grenze für das Verhältnis von Permeabilität und Selektivität fest, welche die derzeitigen Einsatzgrenzen von Polymermembranen wesentlich bestimmt.

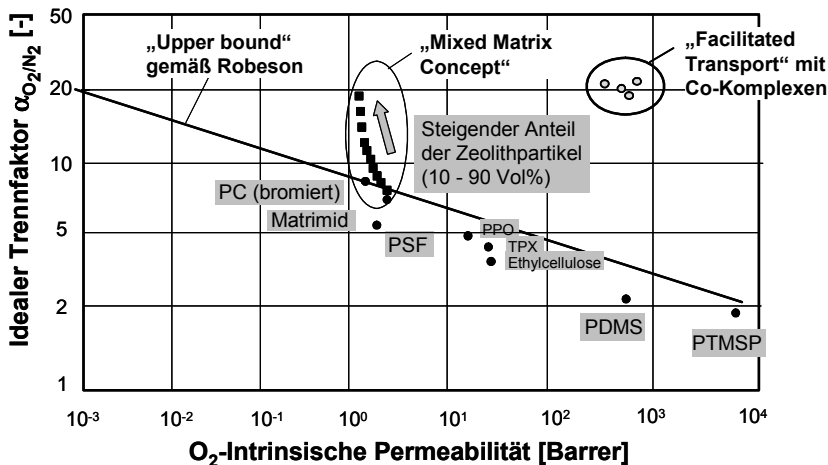


Abb. 13.6. Intrinsische Permeabilität⁴ und Selektivität von Polymeren für das Gemisch O₂/N₂ [26, 19, 5]

⁴ Die intrinsische Permeabilität P wird i.d.R. in Barrer angegeben, es gilt:

1 Barrer = 1 = 10^{-10} cm³_N cm/(cm² s cmHg) = $7,6 \cdot 10^{-18}$ m³_N m/(m² s Pa)

Im Allgemeinen sind Werkstoffe, die im glasartigen Zustand vorliegen, selektiver als gummiartige Polymere [18]. Trotz umfangreicher Forschungsaktivitäten verschieben sich diese Grenzen nur sehr langsam. Es ist also nicht damit zu rechnen, dass in näherer Zukunft Lösungs-Diffusions-Membranen bzw. Polymere mit signifikant besseren Selektivitäten gefunden werden können.

Deutlich bessere Selektivitäten können wahrscheinlich nur durch die Nutzung des Molekularsiebprinzips – z.B. durch den Einsatz von Zeolithen oder Carbon Molecular Sieves (CMS) – erzielt werden.

Beispielsweise ist man sich für die Sauerstoff/Stickstofftrennung heute einig, dass eine signifikante Verbesserung der Membranselektivität nur über einen solchen diffusionskontrollierenden Faktor möglich ist. Im Falle eines Einsatzes von NaA-Zeolithen wandert der Sauerstoff z.B. bevorzugt durch die Gitteröffnung, während die Diffusion für den Stickstoff erheblich erschwert ist.

Im Gegensatz zu homogenen, anorganischen Molekularsieb-Membranen, verfolgt man beim so genannten „*Mixed-Matrix*“-Konzept die Idee einer Symbiose der hervorragenden Trenneigenschaften der Molekularsiebe mit den fertigungs- und verfahrenstechnischen Vorteilen (z.B. Kosten, Druckstabilität) von Polymermembranen. Molekularsiebpartikel werden im polymeren Matrixmaterial dispergiert, welches seinerseits anschließend als aktive Schicht auf eine Trägermembran aufgebracht werden kann (vgl. Kap. 2).

Zur Erzielung einer nennenswerten Verbesserung der Selektivität (z.B. Vermeidung von Bypasseffekten am Zeolithpartikel), müssen Permeabilität und Selektivität des Matrixmaterials auf den Füllgrad und die Transporteigenschaften der verwendeten Molekularsiebe abgestimmt sein. Zur O₂-Abtrennung besteht z.B. eine sehr gute Kombination aus NaA-(4A)-Zeolithpartikeln und dem Polymer Matrimid® [19]. Der Effekt eines steigenden Zeolith-Füllgrades auf die integralen Membraneigenschaften zeigt Abb. 13.6. Bisher leidet dieses viel versprechende Konzept allerdings noch an mangelndem Kontakt zwischen Polymermatrix und den inkorporierten Partikeln. Eine kommerzielle Herstellung von Membranen – optimalerweise als Hohlfaser – gelang noch nicht.

Eine weitere Alternative zur Steigerung der Selektivität von bekannten polymeren Lösungs-Diffusions-Membranen stellt das Konzept der *Carrier-Membranen* bzw. des *Facilitated Transport* Mechanismus dar. Zur physikalischen Trennung des Matrix-Polymers tritt hier die Nutzung eines hochselektiven chemischen Reaktionsschrittes im Gastransport hinzu. Die zu transportierende Gaskomponente wird nach der Sorption in die Matrix auf der Feedseite chemisch an eine Träger-substanz (Carrier) gebunden, durch die Membran transportiert und auf der Permeatseite letztlich wieder freigesetzt [10]. Die Reaktion zwischen dem permeierenden Gas und der in der Membran befindlichen reaktiven Gruppe muss dazu vollständig reversibel sein, so dass der Permeand unverändert die Membran passiert. Weitere Angaben hierzu finden sich in Kapitel 2.

In der Literatur wird eine Vielzahl von untersuchten Anwendungen vorgestellt. Als Beispiele seien hier die Alken/Alkantrennung mit einer stark erhöhten Alken-Permeation durch immobilisierte Silbersalze [10], die bevorzugte Transportvermittlung von Kohlenmonoxyd durch Kupfersalze und die signifikante Verbesserung der Sauerstoffpermeabilität durch Zusatz von Kobaltkomplexen genannt [5]

(s. Abb. 13.6). Wesentlicher Nachteil aller bisher gefertigten „Facilitated Transport“-Membranen ist jedoch die mangelnde physikalische und chemische Beständigkeit der Carrier. Die dokumentierten Standzeiten reichen von wenigen Tagen bis maximal einigen Wochen.

Geht man trotz aller Bemühungen der Materialwissenschaftler davon aus, dass die besten technisch verfügbaren Membranen auch in der Zukunft durch die von ROBESON ermittelten oberen Grenzen beschrieben sind, bleibt die Aufgabe für den Ingenieur, den Membranaufbau, das Modul und den Gesamtprozess so zu gestalten, dass die Trenneigenschaften des Materials der selektiven Schicht optimal zur Geltung kommen. Während der ideale Trennfaktor eines Polymers die obere Grenze der Selektivität eines Prozesses darstellt, ist die intrinsische Permeabilität weniger bestimmend für die technische Anwendung. Durch dünne Trennschichten und dicht gepackte Trenneinheiten (Module) kann auch mit einem niedrigerpermeablen Polymer die spezifische Produktivität eines Membranprozesses konkurrenzfähig sein.

Aufbau und Herstellung von geeigneten Membranen

Für den wirtschaftlichen Einsatz der Gaspermeation sind die Flüsse durch symmetrische Polymermembranen viel zu klein, und zwar auch dann, wenn Module mit hoher Packungsdichte eingesetzt werden. Die Gaspermeation wurde daher – in gleicher Weise wie die Umkehrosmose – erst in dem Moment interessant, als es gelang, den Permeatfluss durch asymmetrische Membranen bei annähernd gleicher Selektivität um Faktor 100 zu verbessern.

Bei heutigen Polymermembranen für die Gaspermeation ist die dichte (aktive) Trennschicht nur 0,05 bis 0,5 μm dünn [27]. Die mechanische Stabilisierung wird durch eine poröse Stützschiicht mit einer Dicke von 30 bis 200 μm gewährleistet. Die Größe der Poren in der Stützschiicht nimmt im Allgemeinen mit zunehmendem Abstand von der aktiven Schicht zu. Dieser asymmetrische Aufbau gilt ebenfalls für anorganische Werkstoffe.

Es existieren dabei sowohl Polymermembranen mit kapillarförmigen Poren als auch solche mit einer schwammartigen Struktur. Grundsätzlich lassen sich zwei Möglichkeiten zur Herstellung unterscheiden:

Integral-asymmetrische Membranen bestehen aus einem einzigen Werkstoff: die asymmetrische Struktur wird durch geeignete Fällungsbedingungen beim Spinnprozess erzeugt [22]. Naturgemäß ist der Übergang von aktiver Schicht zur Stützschiicht bei diesen Membranen fließend, d.h. es lässt sich keine eindeutige Dicke der aktiven Schicht angeben. In der Praxis wird eine hypothetische Schichtdicke häufig aus Permeationsmessungen durch den Vergleich mit der intrinsischen Permeabilität des Polymers ermittelt.

Bei *Kompositmembranen* bestehen die Stützschiicht und die aktive Schicht aus unterschiedlichen Werkstoffen. Der Vorteil dieser Herstellungsmethode ist die optimale Abstimmung der Eigenschaften von aktiver Schicht und Stützschiicht auf das jeweilige Trennproblem. Häufig ist es jedoch schwierig, sehr dünne, dichte Schichten auf eine bestehende poröse Unterstruktur aufzubringen. In einigen Fällen werden daher mehr als zwei Schichten zur Herstellung einer optimalen Memb-

ran laminiert [18]. Diese mehrschichtige Kompositmembran besteht dann aus der mikroporösen Stützschiicht und einer glatten hochpermeablen und niederselektiven Zwischenschicht auf der die selektive Trennschicht möglichst dünn und defektfrei aufgetragen werden kann. Je nach Anwendung wird eventuell noch eine vierte Schicht aufgetragen. Diese soll die selektive Trennschicht ggf. gegen Abrieb schützen und chemisch beständiger machen [6].

Zu beachten ist, dass insbesondere im Fall der Gaspermeation die Selektivität der Membran in sehr empfindlicher Weise von der Anzahl und Größe der Fehlstellen in der aktiven Schicht abhängt. Die Gefahr von Fehlstellen steigt dabei mit der Reduzierung der Dicke der aktiven Schicht. Wie prinzipiell in der Gaspermeation das Problem, dünne und gleichzeitig fehlerstellenfreie Membranen zu produzieren, angegangen wird, zeigt Abb. 13.7.

Mit diesem Konzept einer silikonbeschichteten Membran gelang der Fa. Permea (jetzt Air Products) der entscheidende Durchbruch in der Gaspermeation. Diese, zur Trennung von Permanentgasen (H_2/CO) entwickelte Membran (*Prism-Modul*) ist im Prinzip eine homogene, asymmetrische (Phaseninversions-) Membran aus dem sehr selektiven Material Polysulfon. Weil es jedoch nicht möglich ist, die aktive Schicht ausreichend fehlerstellenfrei herzustellen, ist die Membran mit einem hinsichtlich der Permanentgase wenig selektiven, aber gut permeablen Material beschichtet (*Silikon = gummiartig!*).

Im Gegensatz zu einer echten Kompositmembran besteht also hier die wesentliche Aufgabe der Beschichtung darin, Fehlstellen zu verschließen, während das „*Trägermaterial*“ die eigentliche Trennung übernimmt. In solchen Fehlstellen (Pinholes) käme es ansonsten zu nieder-selektivem Knudsenfluss oder gar zu unselektivem viskosen Gasfluss, was das Trennergebnis erheblich verschlechtern würde.

Durch die Silikonbeschichtung kann die Unempfindlichkeit gegen Fehlstellen stark gesteigert werden, wobei gleichzeitig die Selektivität und Permeabilität im Vergleich zur idealen Basismembran nur geringfügig abnehmen. Es wird im Wesentlichen der unselektive Fluss der Fehlstellen durch den in Reihe geschalteten Widerstand der Silikonschicht herabgesetzt.

Die positive Wirkung der Beschichtung verdeutlicht Abb. 13.7. Erst bei einem signifikant höheren Anteil der Oberflächenporen⁵ kommt es zu einem Einbruch der Membranselektivität. Der ideale Trennfaktor des Polysulfons für das Gasgemisch H_2/CO wird durch die Beschichtung nur geringfügig von 40 auf ca. 35 gesenkt (vgl. auch Kap. 3.1).

⁵ In Abb. 13.7 stellt die Oberflächenporosität ein Maß für die Häufigkeit bzw. das Ausmaß der Fehlstellen (Pinholes) dar.

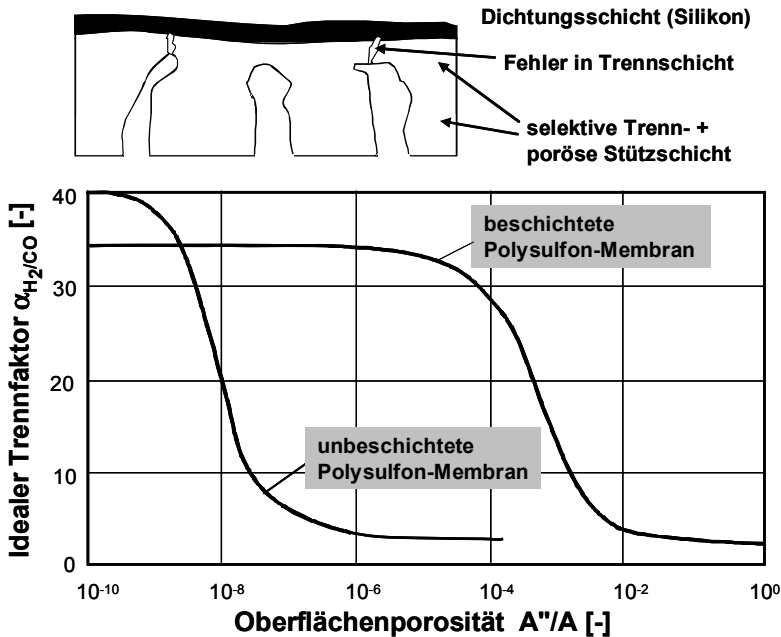


Abb. 13.7. Aufbau einer beschichteten Membran und die erzielte Erhöhung des idealen Trennfaktors als Funktion der Oberflächenporosität der aktiven Schicht, eingesetzt im Prism-Separator der Fa. Monsanto/Air Products

13.3.2 Anorganische Werkstoffe

Polymere Lösungs-Diffusions-Membranen stellen nach wie vor den Standardwerkstoff der industriellen Gaspermeation dar. Durch ausgereifte Fertigungsverfahren können Polymere zu kostengünstigen Modulen in verschiedensten Ausführungen mit z.T. angepassten Trenneigenschaften verarbeitet werden. Jedoch weisen Polymere – wie bereits eingehend erläutert – mehrere Nachteile bzw. Limitierungen auf:

- Alle Komponenten permeieren mittels identischer, physikalischer Transportmechanismen. Daher sind nur begrenzte Selektivitäten möglich.
- Selektivität und Permeabilität verhalten sich invers, was oft zu großen erforderlichen Membranflächen führt, insbesondere bei hochselektiven Materialien.
- Die Temperatur- und Chemiestabilität ist oftmals stark limitiert. Darüber hinaus führen Quellung und Plastifizierung des Polymers zu erheblichen Leistungseinbußen und erfordern daher ggf. eine aufwändige Vorbehandlung des Feedstroms (z.B. Entfernung höherer KW).

Anorganische Membranen versprechen v.a. in den beiden letzten Punkten signifikante Verbesserungen. Sie sind bis zu hohen Temperaturen stabil und können auch unter extremen chemischen Bedingungen eingesetzt werden. Aufgrund ihres weitestgehend inerten Verhaltens spielt zudem Membranquellung keine Rolle, was ein deutlich flexibleres Einsatzspektrum zur Folge hat. Durch die Einbindung von selektiv wirksamen chemischen Teilschritten bzw. die Nutzung des Molsieb-effektes können hohe Selektivitäten bei gleichzeitig hohem Fluss erzielt werden. Realisierte Membranen sind entweder aus

- mikroporösen Werkstoffen: z.B. Kohlenstoff, Zeolithe, amorphes SiO_2 ,
- dichten Werkstoffen: z.B. Metalle (PdAg , V) oder Keramiken (Perowskite).

Anorganische Membranen zur Gastrennung sind ausnahmslos asymmetrische Membranen mit mehrschichtigem Aufbau, da funktionstüchtige Trennschichten (dicht oder mikroporös) stets einen hohen Anspruch an die jeweilige Trägerschicht stellen (vgl. auch Kap. 2).

Dichte Membranen

Eine besondere Gruppe stellen die porenfreien, dichten *Metallmembranen* dar. Diese Membranen sind aufgrund des chemischen Teilschritts der H_2 -Dissoziation nahezu ideal selektiv und werden daher kommerziell für die Herstellung von hochreinem Wasserstoff (Verunreinigungen < 1 ppm) – so wie bei der Halbleiterfertigung benötigt – eingesetzt. Als Membranwerkstoffe werden bisher bevorzugt Palladium sowie die Legierungen $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$ oder $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$ eingesetzt. Die Legierungen haben den Vorteil, dass sie im Vergleich zu reinem Pd eine niedrigere Versprödungsneigung aufweisen. Die Versprödung ist eine Folge der Geometrieänderung des Kristallgitters aufgrund der H_2 -Sorption. Das Ausmaß dieser Gitteränderung ist zusätzlich eine Funktion der Betriebstemperatur [29]. Weitere Angaben zu Aufbau und Herstellung finden sich in Kapitel 2.4.3.

Solange die Festkörperdiffusion der limitierende Schritt ist, gilt, dass der Fluss in einer Metallmembran aufgrund des Dissoziationsschritts proportional zur Differenz der Partialdruckwurzeln $-\Delta(p_{\text{H}_2}^{0,5})$ – ist. Man spricht vom *Sieverts'schen Gesetz*. Dies steht im Gegensatz zu polymeren Lösungs-Diffusions-Membranen, bei denen die Partialdruckdifferenz $-\Delta p_k$ – die Triebkraft darstellt, vgl. Gl. (13.5) [33, 29].

Abweichend vom Sieverts-Gesetz werden jedoch insbesondere an sehr dünnen Membranschichten ($< 5 \mu\text{m}$) und bei niedrigen Temperaturen Exponenten des Partialdruckeinflusses im Bereich $0,5 < n < 1$ ermittelt. Dies signalisiert eine steigende Bedeutung der Oberflächeneffekte in der Permeation: letztlich limitieren Adsorption und Desorption das Niveau der Wasserstoffpermeation und nicht mehr die Festkörperdiffusion.

In Tabelle 13.2 sind Leistungsdaten einer $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$ -Membran in Form der intrinsischen Permeabilität und des ermittelten Exponenten der Triebkraftabhängigkeit als Funktion der Betriebstemperatur wiedergegeben.

Tabelle 13.2. Experimentell ermittelte intrinsische Permeabilitäten P und Exponenten n einer Flachmembran und eines kommerziellen Rohrmembranmoduls aus $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$, intrinsische Permeabilität P in $10^{-4} \text{ m}_\text{N}^3\text{m}/(\text{m}^2 \text{ h bar}^n)$, ermittelt anhand von H_2 -Reinstoffmessungen

$T [^\circ\text{C}]$	Flachmembran/ (25 μm dick) [29]		Rohrmembranmodul, Johnson-Matthey/UK	
	P	$n [-]$	P	$n [-]$
300	2,301	0,71	1,391	0,70
330	2,239	0,70		
350			1,446	0,70
360	3,153	0,61		
390	4,535	0,51		
400			1,618	0,69
450	5,392	0,50		

Es handelt sich hier um Reingasexperimente mit einer 25 μm -Membranfolie von Poschmann [29] und eigene Messungen anhand eines Rohrmembranmoduls der Fa. Johnson-Matthey/UK. Man erkennt, dass es je nach Herstellungsverfahren der Metallschicht bzw. der Membranstruktur zu erheblichen Unterschieden im H_2 -Transport kommen kann.

Sowohl die intrinsische Permeabilität als auch der Exponent weisen z.T. große Unterschiede auf. Bemerkenswert ist jedoch die gegenüber Polymermembranen um den Faktor 10 bis 100 erhöhten Flüsse. Hinsichtlich der erzielbaren Permeatreinheit gilt, dass kommerziell Metallmembranen verfügbar sind, welche trotz geringer Schichtdicken eine ausreichende Fehlstellenfreiheit gewährleisten.

Die Möglichkeiten, welche der Einsatz alternativer Metalle oder Legierungen bietet, zeigt Tabelle 13.3. Für die Referenztemperatur $T = 360^\circ\text{C}$ ist ein Vergleich der experimentell in Reingastests ermittelten Permeabilitäten dargestellt. Eine herausragend hohe Permeationsrate für Wasserstoff ist durch den Einsatz von beschichteten Vanadiumfolien möglich. Die Beschichtung mit Palladium ist erforderlich, um eine Oxidation der Vanadiumoberfläche zu verhindern, was zu einer erheblichen Herabsetzung der Permeabilität führen würde. Obwohl weiterhin der Einsatz von Edelmetall erforderlich ist, zeichnet sich dieser Kompositaufbau im Vergleich zu einer „konventionellen“ homogenen Palladiummembran dennoch durch eine erhebliche Material- und damit Kostenersparnis aus.

Tabelle 13.3. Vergleich unterschiedlicher Metallmembranen zur Wasserstoffabtrennung, intrinsische Permeabilität P in $10^{-4} \text{ m}_\text{N}^3\text{m}/(\text{m}^2 \text{ h bar}^n)$, H_2 -Reingasmessungen bei 360°C , einheitlich mit Exponent $n = 0,5$ [29]

$\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$ -Folie (25 μm)	$\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$ -Folie (25 μm)	Pd-beschichtete Vanadium-Folie (0,5 / 40 / 0,5 μm)
3,153	3,759	13,79

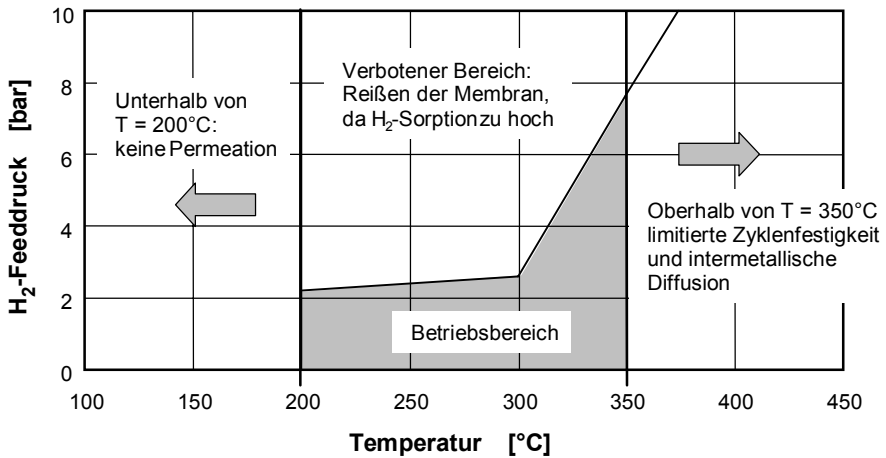


Abb. 13.8. Möglicher Betriebsbereich einer mit Pd beschichteten Vanadiummembran, Limitierung durch Temperatur und H_2 -Partialdruck [29]

Allerdings ist der mögliche Betriebsbereich einer Vanadiummembran sowohl hinsichtlich der Einsatztemperatur als auch des zulässigen Wasserstoffpartialdrucks limitiert. Dies ist in Abb. 13.8 dargestellt. Unterhalb einer Mindesttemperatur von $200^{\circ}C$ ist kein Betrieb der Membran möglich. Analog zur Situation einer homogenen Palladiummembran führt hier die wasserstoffinduzierte Expansion zu einer irreversiblen Schädigung der Metallschicht. Oberhalb von $350^{\circ}C$ zeigen die Messungen von Poschmann [29] eine stark limitierte Zyklenfestigkeit und es kommt verstärkt zu einer intermetallischen Diffusion zwischen Basismaterial und Beschichtung, wodurch die Permeationsrate der Membran gesenkt wird.

Über den gesamten zulässigen Temperaturbereich hinweg ist aber zusätzlich der mögliche Partialdruck des Wasserstoffs im Feed limitiert. Eine zu hohe Wasserstoffaufnahme führt auch dann zu einer Beschädigung der Membran infolge der Gitterexpansion.

Für fast alle technischen Anwendungen sind Metallmembranen jedoch aufgrund des hohen Materialpreises (noch) zu teuer. Aktuelle Forschungsaktivitäten sind darauf ausgerichtet, dünnere Membranen herzustellen, was eine direkte Materialersparnis und gleichzeitig einen höheren Fluss zur Folge hat. Auch ist die Zyklenfestigkeit (Temperatur) für viele Anwendungen noch nicht ausreichend. Insbesondere der Einsatz zur optimierten Prozessführung von Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen im Membranreaktor stellt einen Forschungsschwerpunkt dar. Wesentliche Impulse kommen aktuell aus dem Gebiet der mobilen Brennstoffzellensysteme mit on-board Kraftstoff-Reforming (vgl. Kap. 13.7).

Dichte Membranen: Perowskite

Als zweiter wichtiger porenfreier Typ von anorganischen Membranen sind *Keramik*-Materialien zu nennen. Aktuelle Forschungsarbeiten konzentrieren sich beson-

ders auf Keramiken mit Perowskitstruktur. Aufgrund ihrer einmaligen Eigenschaft sowohl Sauerstoffionen als auch Elektronen transportieren zu können, werden diese gemischtleitenden Materialien als „*Mixed Ionic Electronic Conductors*“ (MIEC) bezeichnet. Analog zum Fall der Metallmembran gliedert sich der Transport in Einzelschritte, wobei die elektrochemische, dissoziative Reduktion des O_2 an der Feedoberfläche und die Ionenleitfähigkeit (O^{2-} -Leitung) das ideale selektive Verhalten begründen. Eine detailliertere Darstellung zum allgemeinen Aufbau von Perowskiten findet sich in Kapitel 2. Danach können Perowskite aus einer Vielzahl möglicher Elementkombinationen in unterschiedlichen stöchiometrischen Anteilen aufgebaut sein; die intrinsische O_2 -Permeabilität eines Perowskiten kann schon bei geringen Abweichungen dieser Anteile sehr stark schwanken. Die Suche nach der höchst permeablen Elementpaarung in optimalen Anteilen bestimmt die Perowskitforschung zur Zeit.

Meist wird der totale Permeationsfluss durch Perowskite jedoch noch durch die zu hohen Membrandicken limitiert. Technologisch anwendbare Permeationsraten von minimal $1 \text{ l}_N/\text{m}^2/\text{s}$ erfordern für übliche Partialdruckdifferenzen (0,2 bar) geringe Membrandicken kleiner als $10 \text{ }\mu\text{m}$ und hohe Diffusionskoeffizienten D größer als $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [31].

Darüber hinaus müssen die für die Sauerstoffstrennung einzusetzenden Materialien unter den extremen Einsatzbedingungen ($300 < T < 1400 \text{ }^\circ\text{C}$, ca. $0 \text{ bar} < p_{O_2} < 10 \text{ bar}$, $\Delta p < 20 \text{ bar}$) mechanisch und chemisch langzeitstabil sein. Die mechanische Festigkeit untergliedert sich dabei in die rein mechanischen Festigkeitsparameter [2] wie Elastizitätsmodul und Bruchfestigkeit, die thermische Wechselbeständigkeit (Kenngröße: thermischer Ausdehnungskoeffizient) und die materialspezifischen Spannungen, die von der O_2 -Partialdruckdifferenz über die Membran und Gefügeveränderungen aufgrund Temperatureinwirkungen [2, 28] wesentlich bestimmt werden.

Die verwendeten Membranmaterialien müssen weiterhin mit allen in direktem Kontakt stehenden Werkstoffen kompatibel sein, d.h. es dürfen beispielsweise innerhalb üblicher Standzeiten und Anwendungstemperaturen keine Reaktionen mit dem Trägermaterial oder Phasenzersetzungs-/umwandlung auftreten. Je nach Einsatzbedingungen - z.B. Betrieb unter stark reduzierenden bzw. oxidierenden Bedingungen im Membranreaktor - muss die Phasenstabilität im entsprechenden O_2 -Partialdruckbereich gegeben sein [12, 21].

Eine in der Literatur häufig zu findende Gleichung zur Beschreibung der Sauerstoffdiffusion durch eine Perowskitmembran ist die so genannte Wagner-Gleichung [9, 15].

$$\dot{n}_{O_2}'' = \frac{l}{16 F^2 \delta} \int_{\mu_{Mem O_2, S}}^{\mu_{Mem O_2, F}} \frac{\sigma_{El} \sigma_{O_2-}}{\sigma_{El} + \sigma_{O_2-}} d \ln \mu \quad (13.11)$$

Hierbei lässt sich der Permeationsfluss $\dot{n}_{O_2}''$, auch Sauerstoffflussdichte genannt, in Abhängigkeit der Membrandicke und der chemischen Potentiale $\mu_{O_2, F}$ bzw. $\mu_{O_2, S}$ an der feed- bzw. sweepseitigen Membranoberfläche beschreiben. Die Wagner-Gleichung berücksichtigt keine Sorptions- oder Desorptionswiderstände, da

sie von einer Flusslimitierung durch die Diffusionswiderstände ausgeht. Gleichung (13.11) lässt sich noch weiter vereinfachen: Es kann angenommen werden, dass die Elektronenleitfähigkeit σ_{El} viel größer als die Ionenleitfähigkeit σ_{O_2} ist, also die Diffusion der Sauerstoffionen der geschwindigkeitslimitierende Teilschritt für die Permeation ist (eine solche Limitierung ist bei hoher Schichtdicke der Membran zu erwarten).

- $\sigma_{El} \gg \sigma_{O_2}$.

Weitere Annahmen sind, dass die Ionenleitfähigkeit unabhängig vom chemischen Potenzial und über einen Arrhenius-Ansatz beschreibbar ist. Die Differenz der chemischen Potenziale ist weiterhin in Abhängigkeit der Aktivitäten und so in Abhängigkeit der Sauerstoffpartialdrücke beschreibbar [9, 15].

- $\sigma_{O_2} \neq f(\mu)$
- $\Delta\mu = \mathcal{R} T \ln(p_{O_2,F} / p_{O_2,S})$
- $\sigma_{O_2} = \sigma_{O_2,0} \exp(-E_A/(\mathcal{R}T))$

Mit der so vereinfachten Wagner Gleichung kann die Sauerstoffflussdichte hinreichend genau beschrieben werden [38].

$$\dot{n}_{O_2}'' = C_{Wagner} \frac{T}{\delta} \exp\left(-\frac{K_{Wagner}}{T}\right) \cdot \ln \frac{p_{O_2,F}}{p_{O_2,S}} \quad (13.12)$$

Sie ist demnach abhängig von der Temperatur und dem logarithmierten Partialdruckverhältnis des Sauerstoffs über die Membran. Die Konstante C_{Wagner} beinhaltet die Ionenleitfähigkeit und K_{Wagner} eine Aktivierungsenergie der Ionenleitung. Sie sind experimentell zu bestimmen und hängen vom eingesetzten Perowskiten ab. Die Ionenleitfähigkeit σ_{O_2} steigt signifikant ab 700°C, so dass technisch interessante Flüsse erst ab dieser Temperatur erreicht werden.

Bei geringeren Schichtdicken wird die Wagner-Gleichung zunehmend ungenau, da Sorption und Desorption permeationslimitierend werden. Ein Maß dafür, ob in einem Perowskitmaterial der Diffusions- oder Sorptionswiderstand überwiegt ist die so genannte charakteristische Membrandicke. Bouwmeester gibt eine mittlere charakteristische Membrandicke von ca. 0,1 mm an [34]. Die charakteristischen Membrandicken bekannter Perowskite liegen jedoch in einem weiten Bereich zwischen 2 nm und 1 mm [34]. Für jeden Anwendungsfall muss daher die Anwendbarkeit der Wagner-Gleichung überprüft werden.

Die zum derzeitigen Stand der Technik erreichbaren Flüsse für die Reinstsauerstoffgewinnung sind in Tabelle 13.4 zusammengefasst. Es ist auffällig, dass sich die Sauerstoffflüsse der untersuchten Perowskite z.T. stark unterscheiden. Dies lässt auf einen großen Einfluss der Perowskitstruktur schließen. Leider werden die Versuchsbedingungen in der Literatur nicht immer und auch nicht einheitlich spezifiziert.

Tabelle 13.4. Sauerstofffluss bei Partialdrücken $p_{O_2,F} = 0,21$ atm und Helium als Sweepgasstrom von 30 ml_N/min [34]

Membran	Temp	Dicke δ	Scheibenfläche	O ₂ -Fluss $\dot{n}''_{O_2}$
	[°C]	[mm]		[μmol/(cm ² s)]
Gd _{0,6} Sr _{0,4} Co O _{3-δ}	820	1,5	$A = 314,16 \text{ mm}^2$	1,07
La _{0,6} Sr _{0,4} Co O _{3-δ}	820	1,5	$A = 314,16 \text{ mm}^2$	0,47
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Mn _{0,2} O _{3-δ}	865	1,5	$A = 314,16 \text{ mm}^2$	0,33
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Cu _{0,2} O _{3-δ}	865	1,5	$A = 314,16 \text{ mm}^2$	1,32
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,4} Fe _{0,6} O _{3-δ}	850	1	$A = 78,54 \text{ mm}^2$	0,12
SrCo _{0,4} Fe _{0,6} O _{3-δ}	850	1	$A = 78,54 \text{ mm}^2$	1,49
La _{0,8} Sr _{0,2} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	850	1	$A = 78,54 \text{ mm}^2$	1,06
SrCo _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	850	1	$A = 78,54 \text{ mm}^2$	2,11

In naher Zukunft wird ein erhebliches Anwendungspotenzial – v.a. als Membranreaktor – prognostiziert [38] (s. Kap. 13.7). Im Membranreaktor werden durch das direkte Abreagieren des Sauerstoffs auf der Sweepseite deutlich höhere Partialdruckverhältnisse erzielt, die den Permeatfluss ansteigen lassen.

Alternative Werkstoffe zu den gemischtleitenden Keramiken wie Perowskiten sind das Yttrium-stabilisierte Zirkonoxid (YSZ) und CeO₂ (s. Kap. 2).

Poröse und mikroporöse Membranen

Aufgrund der geringen Selektivität poröser Knudsenmembranen sind hier selbst mäßige Anreicherungen nur durch mehrstufige Kaskaden zu erreichen. Eine Wirtschaftlichkeit ist dann in aller Regel nicht gegeben. Der Einsatz ist daher nur dort zu vertreten, wo Alternativverfahren nicht zur Verfügung stehen. Das bekannteste Beispiel für eine solche Anwendung ist die Urananreicherung im gasförmigen Zustand.

Aus fertigungstechnischer Sicht stellen mikroporöse Werkstoffe eine Weiterentwicklung der Knudsenmembranen dar. Aufgrund der hohen Selektivität, die insbesondere mit Molekularsieben erreicht werden kann, sind diese Membranen ein wesentlicher aktueller Forschungsschwerpunkt. Problematisch ist derzeit noch die automatisierte Beschichtung unter Vermeidung von Mesoporen und die mechanische Stabilität bzw. Robustheit der Membranen.

Ein Molekularsieveffekt – partiell oder total – kann nur erreicht werden, wenn die maximale Porengröße der aktiven Schicht deutlich unterhalb 1 nm liegt. Derartig kleine Poren mit einer sehr schmalen Verteilung können insbesondere mit zeolithbeschichteten Membranen erzielt werden [7, 23, 17]. Da Zeolithkristalle bereits industriell in einer großen Vielfalt zur Verfügung stehen, bietet sich prinzipiell die Möglichkeit, anwendungsspezifisch optimierte Membranen zu fertigen (Porengröße, chemische Beständigkeit, Polarität usw.). Kohlenstoffbasierte Materialien können ebenso durch die Prozessführung während der Herstellung in ihrer Struktur und Porengröße kontrolliert werden.

Tabelle 13.5. Gemessene Permeabilitäten Q_k in $\text{mN}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$, Reingasscreening

Gaskomponente	H ₂	He	CO ₂	CO	N ₂
SiO ₂ -Rohrmembran @ 290°	6,30	6,19	0,76	-	0,61
Karbon-Hohlfaser @ 90°C	0,606	0,253	0,148	0,012	0,007

Bisher sind noch keine „echten“ Molsiebmembranen für den technischen Einsatz zur Gastrennung erhältlich, da die Mesoporen stets das effektive Trennergebnisse massiv herabsetzen. Selektive Membranen sind nur im Labormaßstab verfügbar und weisen dann meist unakzeptabel niedrige Permeabilitäten auf. Eigene Messungen mit Prototypen besitzen bzgl. Permanentgase i.d.R. Trennfaktoren, welche unterhalb einer Knudsenselektivität liegen. Jedoch werden Dämpfe wie z.B. Wasser deutlich bevorzugt transportiert. Zudem zeigen Silika-Rohrmembranen des Herstellers ECN/NL und Karbonhohlfasern des Herstellers CML/ISR in eigenen Untersuchungen mit wasserstoffreichen Gasen Selektivitäten, welche z.T. deutlich besser als Knudsen sind, bei gleichzeitig hohen Permeabilitäten.

Eine Übersicht über die experimentell ermittelten Permeabilitäten gibt Tabelle 13.5. Insbesondere im Fall der Kohlenstoffmembran gilt, dass die Permeabilitäten und Selektivitäten im Gemischversuch signifikant geringer sind. Zudem konnte über den gesamten Versuchszeitraum eine stetige Abnahme der Flussleistung festgestellt werden, was durch ein zunehmendes Blockieren der Mikroporen durch adsorbierte Gaskomponenten erklärt werden kann. Eine thermische Regeneration der Membran ist jedoch möglich.

Fazit zu anorganischen Membranen zur Gastrennung

Bisher werden mikroporöse Membranen technisch nicht zur Gastrennung eingesetzt. Anwendungen gibt es jedoch bereits im Bereich der Pervaporation. Wenn die Herstellungsprobleme (v.a. Fehlstellenfreiheit!) in den nächsten Jahren gelöst werden können, kann die hohe Selektivität und die gute thermische und chemische Beständigkeit dieser anorganischen Membranen zu einer signifikanten Erweiterung des Einsatzgebietes der Gaspermeation führen. Die Grenzen der Anwendungen werden beim Einsatz anorganischer Membranen aber weniger durch die Membran als vielmehr durch Dichtungen und Einklebungen festgelegt. Die Lösung der Dichtungsproblematik – eingeschränkte(re) thermische und chemische Stabilität – sieht man in der Entwicklung vollkeramischer Module, wodurch zudem die spezifischen Modulkosten signifikant gesenkt werden könnten. Dennoch bestehen auch bei anorganischen Werkstoffen chemische Limitierungen (pH-Wert) und eine eingeschränkte hydrothermale Stabilität kann die Einsatztemperatur begrenzen (v.a. SiO₂). Aufgrund der sehr hohen spezifischen Kosten und der oftmals nur mäßigen Packungsdichten von Modulen mit anorganischen Membranen, ist nicht damit zu rechnen, dass existierende Polymermembranen durch anorganische Materialien verdrängt werden. Vielmehr können neue Anwendungsfelder erschlossen werden. Insbesondere der Einsatz in der Reaktionstechnik – optimalerweise als Membranreaktor – wird durch die Weiterentwicklung der anorganischen Membranen interessant.

13.4 Modulkonstruktionen

Neben der Verfügbarkeit einer guten Membran ist für den technischen Prozess vor allem auch die optimale Ausnutzung der Trenneigenschaften dieser Membran erforderlich. Dazu müssen sowohl die Konstruktion des Membranmoduls als auch die Betriebsbedingungen optimal auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden. An die Modulkonstruktion sind die folgenden, allgemeinen Anforderungen zu stellen:

- Hohe Packungsdichte,
- gleichmäßige Strömungsführung (keine Totzonen, keine Kanalbildung),
- mechanische, thermische, chemische Stabilität,
- geringer Druckverlust (im Feed und Permeat),
- kostengünstige Fertigung.

Für verschiedene Membranprozesse und Anwendungsfälle sind jeweils unterschiedliche Gesichtspunkte von wesentlicher Bedeutung. Deshalb gibt es unterschiedliche Modulbauformen, welche die Anforderungen mehr oder weniger gut erfüllen. Die gebräuchlichsten Modulbauformen für Polymermembranen sind: Hohlfasermodule, Kapillarmodule, Rohrmodule, Wickelmodule, Plattenmodule und Kissenmodule.

Da für die Gaspermeation Membranreinigungsprobleme i.d.R. keine Rolle spielen, liegt das Hauptinteresse bei der Modulgestaltung in der Erzielung einer möglichst großen Packungsdichte (Verhältnis von installierter Membranfläche zu Modulvolumen) sowie in einer kostengünstigen Fertigung der Module. Daher kommen im Wesentlichen Hohlfaser- bzw. Kapillarmodule aber auch Wickelmodule oder Kissenmodule zum Einsatz. Im Fall der anorganischen Membranen stellt das Rohrmembrankonzept bzw. der Einsatz von Mehrkanalelementen bisher den Stand der Technik dar. Allerdings wird verstärkt an keramischen Hohlfasern geforscht. Erste Prototypen solcher Membranen mit Außendurchmessern $< 100 \mu\text{m}$ existieren bereits.

13.4.1 Hohlfasermodul / Kapillarmodul

Aufgrund der geringen Flussdichten bekannter Polymere werden für viele industrielle Gastrennanwendungen (Inertgaserzeugung, H_2 -Rückgewinnung) sehr große spezifische Membranflächen erforderlich. Zur ökonomischen Realisierung sind daher Membranmodule mit hohen Packungsdichten und niedrigen spezifischen Kosten zwingend erforderlich. Beide Kriterien werden optimal von Hohlfasermodulen erfüllt. Die technisch realisierbaren Packungsdichten sind oftmals deutlich größer als $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Darüber hinaus bieten Hohlfasermodule die Möglichkeit einer weitgehend optimalen Strömungsführung von Feed und Permeat. Hohlfasermodule werden immer dann eingesetzt, wenn auch bei hohen Produktreinheiten eine konkurrenzfähige

ge Ausbeute erzielt werden muss (z.B. bei der Stickstoffanreicherung). Die Membranen liegen in Form von druckstabilen sehr dünnen Röhren vor. Sie werden entweder axial parallel oder, falls echte Hohlfasern ($d_{\text{außen}} \sim 50\text{-}500\ \mu\text{m}$) zur Verfügung stehen, auch in Form einer Helix zusammengefasst. Dabei existieren entsprechend Abb. 13.9 sowohl Module, bei denen der Feed auf der Außenseite der Fasern strömt (insbesondere für Hochdruckanwendungen z.B. H_2 - oder CO_2 -Abtrennung), als auch Module, bei denen der Feed innerhalb der Hohlfasern geführt wird.

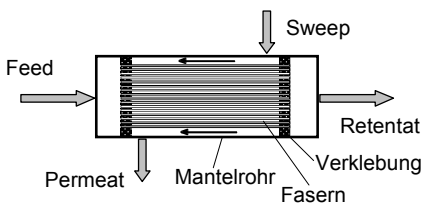
Mit den Konstruktionen B1 und B2 kann makroskopisch Gegen- oder Gleichstromführung von Feed und Permeat realisiert werden. Bei der Variante B3 strömt das Feedgas (radial von außen nach innen) im Kreuzstrom zum Permeat. Der wesentliche Vorteil der Feedströmungsführung im Mantelraum ist die hohe Druckstabilität von kleinen Hohlfasern bei Belastung von außen. In der Praxis ist allerdings die Realisierung einer gleichmäßigen Strömung im Mantelraum bei allen Bauformen ein großes Problem, was nicht zuletzt an einer Vielzahl von Patenten zur Verbesserung der Strömungsführung ablesbar ist. Nahezu alle Module, die für die Luftzerlegung eingesetzt werden, führen den Feed daher im Lumen der Fasern (Variante A), denn insbesondere bei hohen Anreicherungen hat jede Kanalbildung drastische Auswirkungen [27, 35]. Dies gilt ebenso für Module zur Drucklufttrocknung.

Die Vorteile sind:

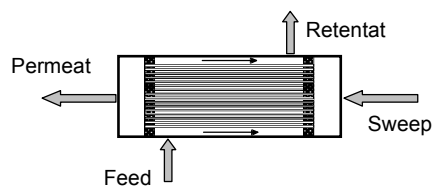
- Eine leistungsmindernde Kanalbildung auf der Feedseite wird vermieden, da eine definierte Strömung im Faserinneren vorliegt.
- Der Einfluss von Druckverlusten ist im Allgemeinen geringer, wenn das Permeat im Mantelraum strömt.

Den Strömungsvarianten entsprechend kann auch der Aufbau der jeweils eingesetzten Hohlfasern unterschiedlich sein. Ursprünglich war bei allen Modulen die

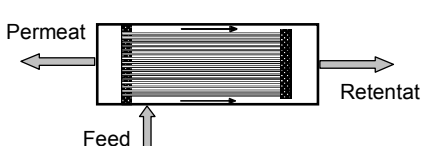
A. Feed innerhalb der Fasern



B1. Feed im Mantelraum



B2. Feed im Mantelraum



B3. Feed im Mantelraum

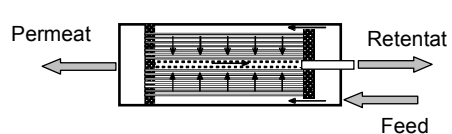


Abb. 13.9. Aufbau und Strömungsführung von Hohlfasermodulen zur Gastrennung

aktive Schicht der Feedseite zugewandt, um den Einfluss des Transportwiderstandes der porösen Stützschicht zu minimieren. Bei Membranverfahren zur Trennung von Flüssigkeiten (Umkehrosmose, Pervaporation) ist diese Anordnung unerlässlich, da das Trennpotenzial der Membranen sonst durch die schlechte Diffusion in der Stützschicht vermindert wird. Bei der Gastrennung werden inzwischen allerdings zumeist feedseitig innen durchströmte Hohlfasern mit einer außen liegenden (zur Permeatseite gewandten) aktiven Schicht eingesetzt. Entscheidender Vorteil ist die Tatsache, dass bei gleichem Faserdurchmesser eine erheblich größere aktive membranfläche zur Verfügung steht. Es muss allerdings sichergestellt sein, dass die Stützschicht keinen signifikanten Diffusionswiderstand darstellt. Ein solcher Widerstand kann nämlich den Rücktransport der schlechter permeierenden Gaskomponenten in die Feedströmung erschweren und so Konzentrationspolarisation hervorrufen. Permeatseitig spielt Konzentrationspolarisation eine weniger wichtige Rolle, da das Gas näherungsweise als frei abfließendes Permeat abgezogen werden kann. Wenn idealer Gegenstrom – und damit Kolbenströmung im Permeatraum – gefordert ist, kann jedoch auch bei innen durchströmten Hohlfasern eine etwaige Kanalbildung im Mantelraum schädlich sein. Hinzu kommt in realen Modulen die nachteilige Beeinflussung der Trennleistung aufgrund blockierter Fasern oder fertigungsbedingter Streuung der Fasergeometrie.

Tabelle 13.6 zeigt beispielhaft charakteristische Geometrie- und Strömungsdaten kommerzieller Hohlfasermodule der Firmen Generon-IGS zur O_2/N_2 -Trennung und UBE Industries zur CO_2/CH_4 -Trennung.

Tabelle 13.6. Kenndaten von Hohlfasermodulen der Firmen UBE und Generon-IGS [40]

Modul	UBE	Generon-IGS
Einsatzgebiet	Erdgasaufbereitung	Luftzerlegung
Feedströmung	Außen	Innen
Feeddruck	~ 30 bar	~ 10 bar
Permeatdruck	~ 1 bar	~ 1 bar
Reynoldszahl ~ Feed	200 – 1000	3 – 25
Reynoldszahl ~ Permeat	30 – 70	0 – 5
Druckverlust ~ Feed	< 2 bar	< 1 bar
Druckverlust ~ Permeat	1 – 5 bar	< 0,4 bar

13.4.2 Wickelmodul

Spiralwickelmodule (s. Kap. 5) wurden auch für die Gaspermeation adaptiert, werden jedoch für diese Anwendung seltener eingesetzt. Sie kommen insbesondere dann zum Einsatz, wenn sich zur Gastrennung geeignete Polymere schlecht zu Hohlfasern spinnen lassen. Neben dem Vorteil einer relativ einfachen und kostengünstigen Herstellung [18], zeichnen sich Wickelmodule durch eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Hohlfasermodulen aus.

Dies ist insbesondere bei der Existenz von kondensierbaren Gaskomponenten (Dämpfe, höhere Kohlenwasserstoffe) von erheblicher Bedeutung. Wickelmodule sind im Vergleich zu Hohlfasermusername weniger anfällig gegen Pfropfenbildung durch Kondensat und auch Plastifizierungseffekte wirken sich deutlich weniger negativ auf die Langzeitstabilität der Membran aus. Diese Vorteile kommen v.a. bei der CO_2/CH_4 -Trennung oder bei der Abtrennung organischer Dämpfe aus Abluft zur Geltung. Gerade Erdgasanwendungen sind durch relativ hohe Gehalte an höheren Kohlenwasserstoffen und stark schwankendem Durchsatz charakterisiert [5]. Auch bei Anwendungen in Raffinerien können erhebliche Schwankungen hinsichtlich Zusammensetzung und Volumenstrom auftreten.

Insbesondere die Druckverluste im Permeat können durch grobe Spacer und kurze Strömungswege minimiert werden. Die mit einem Wickelmodul maximal erreichbare Packungsdichte liegt etwa bei $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

13.4.3 Kissenmodul

Kissenmodule werden in der Gaspermeation bisher nur in Spezialfällen, z.B. zur Abtrennung organischer Dämpfe, eingesetzt. Mit ihnen können ebenfalls kurze Permeatströmungswege realisiert werden, was sich günstig auf den Druckverlust auswirkt. Letzteres ist vor allem bei Vakuumbetrieb entscheidend. Die mit einem Kissenmodul typischerweise erreichbare Packungsdichte liegt nur zwischen 200 und $400 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Allerdings führt dies dennoch bei vielen Anwendungen nicht zu großen Modulen, da gerade in der Abtrennung von Lösungsmitteln und Dämpfen sehr hohe Permeabilitäten für die Organika vorliegen.

13.5 Lokale Trenncharakteristik

13.5.1 Trennung von Binärgemischen

Wie dargelegt, kann der lokale Stofftransport bei der Trennung von Mischungen permanenter Gase mit dichten Polymermembranen in vielen Fällen mit ausreichender Genauigkeit durch die lineare Beziehung Gl. (13.5) erfasst werden. Am Beispiel der binären Mischung werden im Folgenden die Gleichungen zur Beschreibung der lokalen Trenncharakteristik abgeleitet. Aufgrund des komplexen asymmetrischen Aufbaus der Membran müssen dazu zunächst einige Annahmen bzgl. der Konzentrationsverhältnisse vor und hinter der Membran getroffen werden.

- *Erstens:* Die Konzentrationspolarisation vor der Membran sei vernachlässigbar. (Eine Abschätzung des Einflusses erfolgt in Kap. 4).
- *Zweitens:* Der Druckverlust in der porösen Stützschiicht sei vernachlässigbar. Dies gilt zumindest bei der klassischen Gaspermeation, wo die Triebkraft durch

einen hohen Druck auf der Feedseite realisiert wird. Beim Betrieb mit Vakuum auf der Permeatseite ist diese Annahme zu prüfen.

- *Drittens:* Es gilt der Fall des *frei abfließenden Permeats*. Dies bedeutet, dass das Trennergebnis unabhängig von der Strömungsführung ist (vgl. ebenfalls Kap. 4). Es gilt dann:

$$y_i = \frac{\dot{n}_i''}{\dot{n}_i'' + \dot{n}_j''} = y_i^* \quad (13.13)$$

Mit diesen Annahmen lässt sich für ein binäres Gemisch die örtliche Permeatzusammensetzung aus der örtlichen hochdruckseitigen Konzentration (Molanteil), dem örtlichen Feed- und Permeatdruck sowie den Permeabilitäten der Membran berechnen. Da binäre Gemische durch die Angabe einer Konzentration festgelegt sind, wird im Folgenden nur die schneller permeierende Komponente betrachtet und der Index "i" fallengelassen ($x_i = x$, $y_i = y$). Mit Gl. (13.13) unter Verwendung von Gl. (13.5) für beide Komponenten folgt nach Umrechnung

$$y^* = \frac{1}{2} \cdot \left[1 + \phi \cdot \left(x + \frac{1}{\alpha - 1} \right) \right] - \sqrt{\left[\frac{1}{2} \cdot \left[1 + \phi \cdot \left(x + \frac{1}{\alpha - 1} \right) \right] \right]^2 - \frac{\alpha \phi x}{\alpha - 1}} = y(x, \alpha, \phi) \quad (13.14)$$

mit den z.T. lokal veränderlichen Einflussfaktoren Feedmolanteil x und

$$\phi = \frac{p_F}{p_P} \geq 1 \quad \equiv \quad \text{Druckverhältnis}$$

$$\alpha = \frac{Q_i}{Q_j} \geq 1 \quad \equiv \quad \text{idealer Trennfaktor.}$$

Die Auswertung von Gl. (13.14) ist in Abb. 13.10 dargestellt. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die Trenncharakteristik mit zunehmendem Druckverhältnis ϕ sowie mit zunehmendem Trennfaktor α verbessert wird. Weiterhin wird deutlich, dass eine Membran über den gesamten Konzentrationsbereich selektiv für die schneller permeierende Komponente wirkt. Dies gilt auch dann, wenn diese Komponente nur noch in Spuren (ppm-Bereich) vorliegt. Die mögliche Anreicherung ist dann allerdings sehr beschränkt.

Es ist festzuhalten, dass selbst mit einer ideal selektiven Membran ($\alpha \rightarrow \infty$) nicht unbegrenzt aufkonzentriert werden kann. Die oberen Grenzen der möglichen Aufkonzentrierung für die Grenzfälle $\alpha \rightarrow \infty$ und $\phi \rightarrow \infty$ lassen sich aus Gl. (13.14) ableiten:

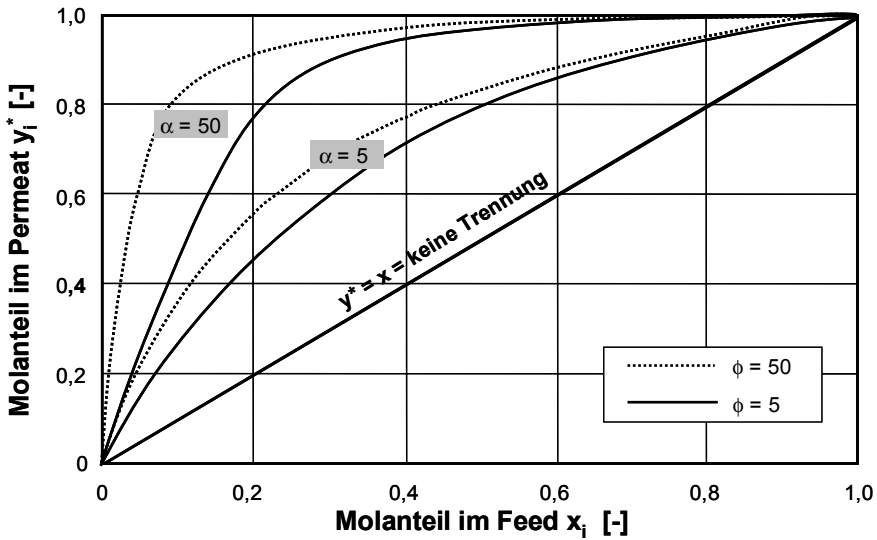


Abb. 13.10. Lokale Trenncharakteristik für ein binäres Gemisch

$$\phi \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad y = \frac{\alpha x}{1 - x + \alpha x} \quad (13.15)$$

$$\alpha \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad y = \phi x \quad (13.16)$$

In Abb. 13.11 ist die Auswertung dieser beiden Gleichungen visualisiert. Eine ideale Trennung ist demnach nur mit einer ideal selektiven Membran bei unendlich großem Druckverhältnis möglich. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass auch mit ideal selektiven Membranen bei kleinen Druckverhältnissen keine vollständige Anreicherung zu erreichen ist, insbesondere nicht für geringe Feedkonzentrationen. Gl. (13.16) beschränkt den Anreicherungsfaktor auf die Größe des Druckverhältnisses, da die Triebkraft für den Stofftransport dann zu Null wird, vgl. Gl. (13.5), Gleichheit der Partialdrücke.

Aus den Abb. 13.10 und Abb. 13.11 lassen sich einige wichtige Schlussfolgerungen zum Membraneinsatz ableiten. Ein *retentatseitiges* Produkt kann theoretisch mit jeder Membran (einzige Voraussetzung: $\alpha > 1$) bei jedem Druckverhältnis ($\phi > 1$) beliebig weit aufkonzentriert werden, da die Membran auch bei geringen Konzentrationen der bevorzugt permeierenden Komponente immer noch selektiv ist (z.B. für den Sauerstoff bei der Stickstoffanreicherung aus Luft). Die lokale Konzentration auf der Permeatseite ist immer größer als die Konzentration auf der Feedseite. Allerdings ist eine hohe Reinheit auch in diesem Fall nur auf Kosten der Ausbeute möglich.

Andererseits ist die mit Membranverfahren einstufig erreichbare Reinheit eines *permeatseitigen* Produktes durch die Selektivität der Membran *und* das Druckverhältnis gleichermaßen begrenzt.

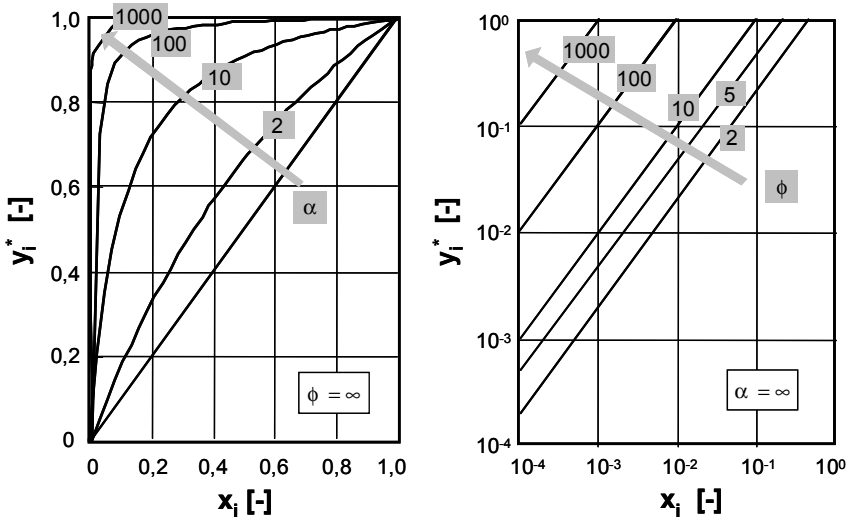


Abb. 13.11. Grenzen der Trenncharakteristik für $\alpha \rightarrow \infty$ und $\phi \rightarrow \infty$

In Abb. 13.12 sind beispielhaft die Grenzen für die Sauerstoffanreicherung aus Luft genauer definiert. Bei technisch realistischen Größen von $\alpha = 6$ und $\phi = 10$ beträgt die erreichbare Sauerstoffkonzentration ca. $y_{O_2} = 55$ Mol-%. Die Luft wurde in der Berechnung als binäres O_2/N_2 -Gemisch mit einer O_2 -Konzentration $x_{O_2} = 21$ Mol-% betrachtet. Selbst bei einem unendlichem Druckverhältnis könnte man mit dieser Membran maximal 61 Mol-% Sauerstoff im Permeat erzielen.

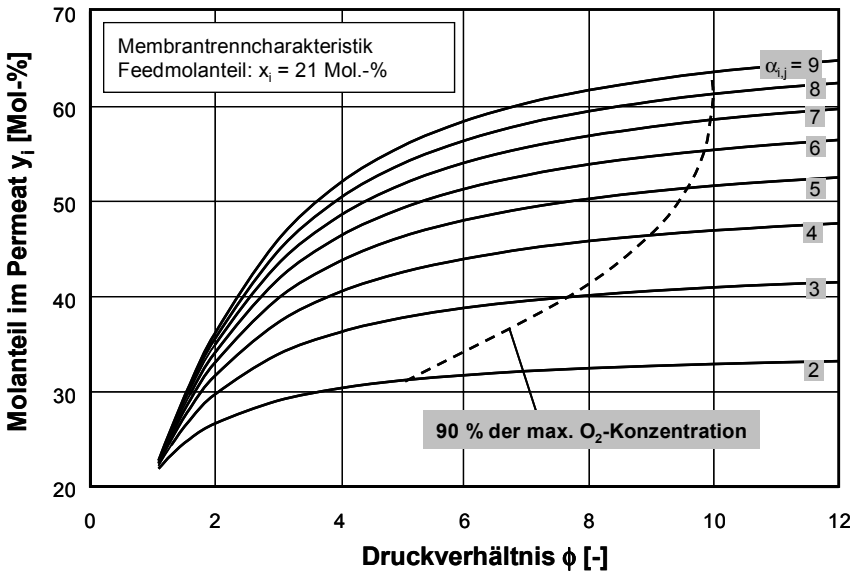


Abb. 13.12. Maximaler, einstufig erreichbarer Sauerstoffanteil im Permeat, Feed = Luft

Die gestrichelte Linie verbindet die Punkte, bei denen 90 % der maximalen Sauerstoffkonzentration erreicht wird. Der Bereich links von dieser Linie wird im Wesentlichen vom Druckverhältnis bestimmt, rechts davon befindet man sich im selektivitätskontrollierten Bereich. Man sieht, dass mit selektiven Membranen ein hohes Druckverhältnis ausgenutzt werden kann, während bei wenig selektiven Membranen auch ein kleineres Druckverhältnis ausreichend ist. Zumindest führt eine Erhöhung des Druckverhältnisses dann nicht zu einem „reineren“ Produkt. Als Faustregel gilt, dass das Druckverhältnis in der Größenordnung des idealen Trennfaktors liegen sollte ($\alpha \sim \phi$).

13.5.2 Mehrkomponentengemische

Alle bisherigen Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf binäre Gasgemische. Für ein Mehrkomponentengemisch lässt sich nun der lokal produzierte Permeatmolanteil y_i^* nicht mehr analytisch aus Gl. (13.14) gewinnen. Diese muss vielmehr iterativ aus der folgenden impliziten Gleichung (Summe aller Molanteile ergeben 1) bestimmt werden:

$$1 - \sum_{i=1}^n \frac{x_i y_i^* \cdot \frac{Q_i}{Q_l}}{x_l - y_l^* \cdot \frac{p_P}{p_F} \cdot \left(1 - \frac{Q_i}{Q_l}\right)} = 0. \quad (13.17)$$

Alle weiteren Molanteil im Permeat bestimmen sich dann zu

$$y_i^* = \frac{x_i y_l^* \cdot \frac{Q_i}{Q_l}}{x_l - y_l^* \cdot \frac{p_P}{p_F} \cdot \left(1 - \frac{Q_i}{Q_l}\right)}. \quad (13.18)$$

Das zugehörige vollständige lokale Differentialgleichungssystem zur Modul- und Anlagenberechnung kann nur noch numerisch gelöst werden [11]. Vorhandene Simulationswerkzeuge (z.B. *USRGP* [25]) erreichen dies iterativ unter Verwendung von Lösungsalgorithmen (z.B. Newton) und ggf. zulässigen Vereinfachungen in einer diskretisierten Vorgehensweise entlang der Membran.

Zur vereinfachten Auslegungsrechnung kann ein Mehrkomponentengemisch jedoch auch auf ein quasibinäres System zurückgeführt werden. Dabei werden die schneller und die langsamer permeierenden Stoffe zu jeweils einer Klasse zusammengefasst. Bei der binären Rechnung ist dann mit gewichteten Mittelwerten für die Permeabilitäten zu rechnen. Beispielhaft gilt dann für ein 4-Komponentengemisch ($Q_1 > Q_2 \gg Q_3 > Q_4$):

$$\bar{Q}_{12} = \frac{x_1 Q_1 + x_2 Q_2}{x_1 + x_2} \quad (13.19)$$

$$\bar{Q}_{34} = \frac{x_3 Q_3 + x_4 Q_4}{x_3 + x_4} \quad (13.20)$$

Dennoch gehen bei der quasibinären Rechnung die Informationen der einzelnen Komponente verloren. Darüber hinaus lässt sich zeigen, dass für viele Fälle die Abweichungen erheblich sind, so dass die Anwendung dieser Gleichungen auf Vorplanungszwecke beschränkt bleiben sollte.

13.5.3 Joule-Thomson-Effekt

Zu den, bereits in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen, leistungsmindernden Effekten wie Druckverlust, Konzentrationspolarisation und axiale Rückvermischung tritt bei der Gaspermeation der Joule Thomson-Effekt. Da die Permeation den Übertritt von einem hohen auf ein niedriges Druckniveau darstellt, wird sie thermodynamisch als Drosselung angesehen. Bei Gasen mit deutlich von Null verschiedenem, positivem Joule-Thomson-Koeffizient

$$\mu = -\frac{\beta}{C_p} = \frac{dT}{dp} \left(\beta = \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T, C_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p \right) \quad (13.21)$$

wie z.B. CO_2 und großen transmembranen Druckdifferenzen führt dies zu merklichen örtlichen Temperaturabsenkungen. Als Konsequenz ergeben sich aufgrund des Temperatureinflusses auf die Permeabilitäten ggf. Leistungseinbußen im Vergleich zum isothermen Fall. Zudem kann es während des Betriebs im Feed zur unerwünschten Kondensation von Dampfkomponenten kommen, was im erheblichen Maße die Membranstabilität bzw. -selektivität herabsetzen würde (Fouling, Plastifizierung).

Bei der Drosselung über eine Membran kann prinzipiell nicht von einem isenthalpen Vorgang ausgegangen werden. Der durch die Abkühlung hervorgerufene Temperaturgradient – vom Feed zum Permeat – verursacht einen Wärmefluss, so dass die Drosselung vom isenthalpen Vorgang abweicht. Zur Abschätzung des membranorthogonalen Temperaturprofils wird an dieser Stelle das mathematisch einfachere *Reinstoffsystem* betrachtet. Es wird vorausgesetzt, dass Wärme vom Feedraum in die Membran abgegeben werden kann, entsprechend dem Wärmeübergangskoeffizienten an der Feedseite der Membran α_a und der Temperaturdifferenz der Feedgrenzschicht ($T_F - T_a$).

Die Abb. 13.13 zeigt die relevanten Energieströme der Energiebilanz und beispielhaft das resultierende radiale Temperaturprofil. Es sind sowohl konvektive als auch konduktive Wärmeströme zu berücksichtigen, was gleichermaßen für den Feedraum und die Membran gilt. Die differentielle Energiebilanz führt mit den

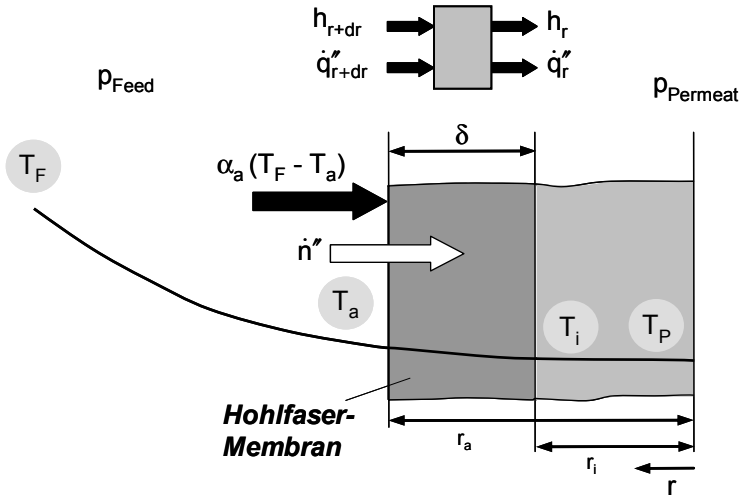


Abb. 13.13. Radiale Energiebilanz am Membranelement (Hohlfaser, nur aktive Schicht)

Vorraussetzungen, dass frei abfließendes Permeat vorliegt, dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet und dass die Stoffgrößen des Permeats über die Membran hinweg konstant sind unter Verwendung des dimensionslosen Radius $\bar{r} = (r_a - r) / \delta$ zu folgendem Temperaturverlauf in der Membran:

$$\vartheta(\bar{r}) = \frac{J_2}{J_1} e^{J_1 \cdot (\bar{r}-1)} - \left[\frac{\frac{J_2}{J_1} \cdot (J_3 e^{-J_1} + 1) + J_2 \cdot \left(J_3 \cdot \frac{r_a}{\delta} + \frac{r_i}{\delta} \right) + J_2}{J_3 + 1} \right] - J_2 \cdot \left(\bar{r} - \frac{r_a}{\delta} \right) \quad (13.22)$$

$$\text{mit} \quad \vartheta(\bar{r}) = \frac{T_F - T(\bar{r})}{T_F} \quad (13.23)$$

$$J_1 = \frac{\dot{n}'' C_{p,P} \delta}{\lambda_{Mem}} \equiv \text{Konvektion / Wärmeleitung} \quad (13.24)$$

$$J_2 = \frac{\beta_P \Delta p}{T_F C_{p,P}} \equiv \text{Maß für das Abköhlpotenzial} \quad (13.25)$$

$$J_3 = \frac{\alpha_P}{\dot{n}'' C_{p,P}} \equiv \text{Maß für die Isenthalpie der Drosselung} \quad (13.26)$$

Die dimensionslosen Temperaturen $(T_F - T_P) / T_F$ und $(T_F - T_a) / (T_F - T_P)$ sind in Form von Kennfeldern in Abb. 13.14 dargestellt. Die Daten, die der Berechnung

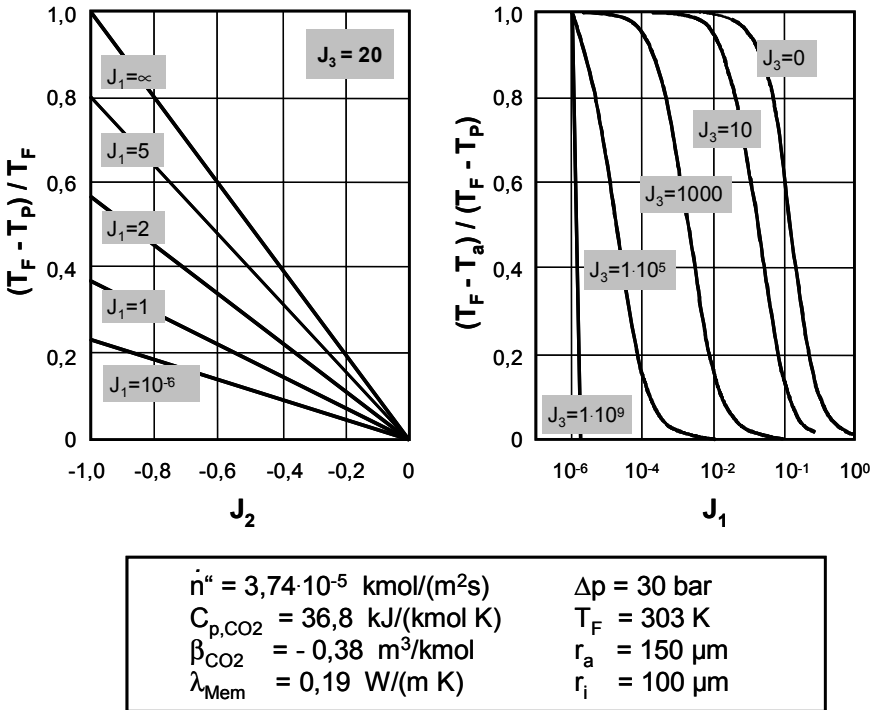


Abb. 13.14. Kennfelder für das membran-orthogonale Temperaturprofil

zugrunde liegen, entsprechen einer Permeation von CO_2 durch eine glasartige Membran. Der absolute Temperaturabfall $(T_F - T_P)$ ist nur im geringen Umfang abhängig von J_3 , die Aufteilung des Temperaturabfalls zwischen Feedgrenzschicht $(T_F - T_a)$ und Membran ist demgegenüber gänzlich unabhängig von J_2 , Gl. (13.25). Folgende Aussagen lassen sich aus den Kennfeldern gewinnen:

- Die Temperaturabsenkung und damit der Einfluss des JTE ist für $|J_2| < 0,01$ unbedeutend.
- Im Allgemeinen entspricht die Membrantemperatur der Permeattemperatur, nur für $J_1 > 10^{-3}$ und gleichzeitig $J_3 > 10^3$ kann auch ein Gradient in der Membran relevant sein.

Wesentlicher als das membranorthogonale Temperaturprofil ist die Änderung der Temperatur im Modul entlang der Membran. Denn durch die Wärmeabgabe vom Feed ans Permeat sinken axial die Retentattemperatur und damit auch die Permeattemperatur. Zur Abschätzung der axialen Temperaturverteilung wird auch hier ein Reinstoffsystem bei frei abfließendem Permeat betrachtet. Für den Sonderfall konstanter Stoffwerte und ohne Berücksichtigung von Druckverlusten oder äußeren Wärmeströmen ergeben sich folgende dimensionslose Darstellungen für

die Verläufe von Retentat- und lokaler Permeattemperatur unter Verwendung einer dimensionslosen Lauflänge $\bar{z} = \frac{z}{l}$:

- Retentat:
$$\frac{T_F - T_R(\bar{z})}{\mu(p_F - p_P)} = \frac{\frac{St}{\Theta}}{\frac{St}{\Theta} + 1} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - \Theta \bar{z}}\right) \quad (13.27)$$

- Permeat:
$$\frac{T_F - T_P(\bar{z})}{\mu(p_F - p_P)} = \frac{1}{\frac{St}{\Theta} + 1} \cdot \left[\frac{St}{\Theta} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - \Theta \bar{z}}\right) + 1 \right] \quad (13.28)$$

mit $\Theta = \frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_F} \equiv \text{Splitfaktor} \quad (13.29)$

$$St = \frac{k A_M}{C_{p,F} \dot{n}_F} \equiv \text{Stantonzahl.} \quad (13.30)$$

Die Stantonzahl kann als Verhältnis von diffusivem Wärmestrom durch die Membran zu konvektivem Feedenthalpiestrom in axialer Richtung interpretiert werden. Der Wärmedurchgangskoeffizient k kann bei frei abfließendem Permeat – unter der Annahme, dass keine Wärme aus der Membran in das Permeat transportiert wird – aus $1/k = (1/\alpha_a + \delta/\lambda_{Mem})$ berechnet werden.

Auf der Basis der dargestellten Kennzahlen und Kennfelder kann eine vollständige Abschätzung des JTE-Einflusses durchgeführt werden. Eine solche Abschätzung ist in Tabelle 13.7 für zwei Beispiele – Deponiegasaufbereitung mit dem UBE-Modul und Luftzerlegung mit dem Generon-Modul (Moduldaten s. Tabelle 13.6) – dargestellt. Die kleinen Temperaturabsenkungen im Permeat und Retentat zeigen, dass der JTE bei der Luftanwendung vernachlässigbar ist. Deutlich höhere Abkühlungen ergeben sich bei der Deponiegasanwendung, die bei einer genauen Auslegung berücksichtigt werden müssen. In beiden Fällen entspricht die Membrantemperatur der Permeattemperatur.

Diese Aussage gilt generell für CO₂-Anwendungen insbesondere in Zusammenhang mit hohen Druckverhältnissen zur Permeation (z.B. Erdgasbehandlung). Für die Anlagenauslegung kann der JTE daher gerade in solchen Anwendungen von Bedeutung sein, allerdings ist sein Einfluss im Allgemeinen deutlich niedriger als der des Druckverlustes. Die Abb. 13.15 verdeutlicht dies am Beispiel der Deponiegasaufbereitung (ebenfalls CO₂-Abtrennung). In der Praxis muss der JTE auch deshalb bereits im Vorfeld abgeschätzt werden, da bei Gasen nahe dem kritischen Punkt bei zu großer Abkühlung die Gefahr der Kondensation besteht.

Tabelle 13.7. Abschätzung des JTE bei der Deponiegasaufbereitung und N₂-Anreicherung

			Deponiegas	Luft
Stoffwerte	$\dot{n}_{Perm}^*$	[kmol/(m ² s)]	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$
	$C_{p,P} \approx C_{p,F}$	[kJ/(kmol K)]	38,2	29,3
	β_P	[m ³ /kmol]	-0,343	-0,0512
	M_P	[kg/kmol]	42	30
	λ_{Mem}	[W/(m K)]	0,19	0,19
	α_A	[W/(m ² K)]	7	7
	k	[W/(m ² K)]	6,98	6,99
	r_a	[μm]	200	70
	r_i	[μm]	100	45
Anlage	$\dot{n}_F^*$	[m ³ /h]	220	35
	x_F	[Mol-%]	45 (CO ₂)	21 (O ₂)
	T_F	[°C]	50	40
	A_M	[m ²]	135	280
	Δp	[bar]	30	10
	y	[-]	7,6 (CH ₄)	43 (O ₂)
	Θ	[-]	0,43	0,37
	$J_1 = \frac{\dot{n}^* C_p \delta}{\lambda}$	[-]	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	$J_2 = \frac{\beta \Delta p}{T_F C_p}$	[-]	-0,084	$-5,5 \cdot 10^{-3}$
Kennzahlen	$J_3 = \frac{\alpha_a}{\dot{n}^* C_p}$	[-]	21	419
	$St = \frac{k A_M}{C_{p,F} \dot{n}_F^*}$	[-]	9,2	154
	$T_F - T_P$	[K]	1,23	$4,17 \cdot 10^{-3}$
Lokal	$\frac{T_F - T_a}{T_F - T_P}$	[-]	0,998	0,9995
Ergebnisse	$T_F - T_R$	[K]	14,5	0,8
Modul	$T_F - T_{P_\omega}$	[K]	7,8	0,4
	$\bar{T}_M = T_{P_\omega}$	[°C]	42,2 ($T_F=50^\circ\text{C}$)	39,6 ($T_F=40^\circ\text{C}$)

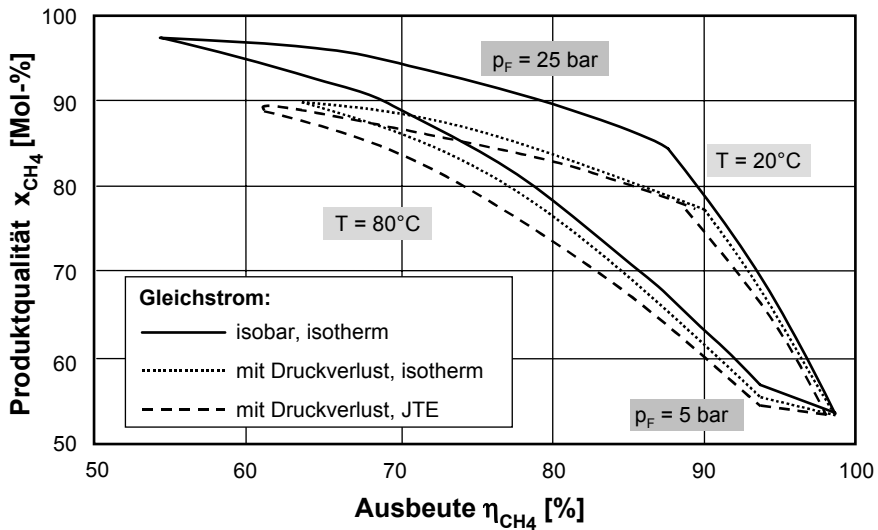


Abb. 13.15. Einfluss des JTE im Vergleich zum Druckverlusteinfluss

13.6 Modul- und Anlagenauslegung

13.6.1 Kennfelder

Wie im Kapitel 6 dargelegt, reicht die Kenntnis des örtlichen Stofftransportes durch die Membran für die Modul- / Anlagenauslegung nicht aus, weil sich die wesentlichen Größen wie Volumenstrom, Konzentration, Druck und Temperatur in Richtung der Feed- und Permeatströmung kontinuierlich ändern. Zur genauen Auslegung müssen daher, wie beschrieben, die entsprechenden Bilanzen in differentieller Form aufgestellt und in Verbindung mit der lokal gültigen Transportbeziehung für die vorliegenden Randbedingungen numerisch gelöst werden.

In Kapitel 6 sind Näherungsmethoden zur Lösung der entsprechenden Gleichungen angegeben, die auf einzelne Module, aber auch auf eine gesamte einstufige Anlage angewendet werden können. Die dort behandelten Näherungsmethoden setzen voraus, dass leistungsmindernde Effekte wie Konzentrationspolarisation und Druckverluste vernachlässigt werden können. Der Einfluss dieser Effekte lässt sich durch dimensionslose Kennzahlen beschreiben [40]. Diese Kennzahlen sind in Tabelle 13.8 aufgeführt. Zusätzlich sind für Hohlfasermodule die Bedingungen angegeben, unter denen diese Effekte zu vernachlässigen sind.

Tabelle 13.8. Voraussetzungen für eine einfache Modul-/ Anlagenauslegung [40]

Effekt	Kennzahl	Bedingung
	Feed innen:	
Druckverlust	$K_f = 128 \cdot \frac{L^2 \eta Q_i}{d_i^3} \cdot \frac{p_N T}{p_{p,\omega} T_N}$	$K_f < 0,1$
	Feed außen:	
Konzentrations-Polarisation	$K_f = 128 \cdot \frac{d_a L^2 \eta Q_i}{d_i^4} \cdot \frac{p_N T}{p_{p,\omega} T_N}$	$Pe < 0,1$
	$Pe = \frac{Q_i p_F}{\beta} \cdot \frac{p_N T_F}{p_F T_N}$	
Axiale Diffusion	$Bo = \frac{\dot{V}_F L}{D_{ax} A_Q} \cdot \frac{p_N T_F}{p_F T_N}$	$Bo < 100$
Joule-Thomson-Effekt	$J_i = \frac{\mu_i \Delta p}{T_F}$	$ J_i < 0,01$

Unter diesen Voraussetzungen können die möglichen Betriebspunkte eines Membranmoduls oder auch einer ganzen Anlage übersichtlich in Kennfeldern dargestellt werden. Die Trennleistung der betrachteten Einheit

- Modul
- Anlagenabschnitt
- Gesamtanlage

ist dann vollständig festgelegt durch die Kennzahlen

$$\text{Permeationszahl} \quad \Pi = \frac{Q_l A_M p_{F,\alpha}}{\dot{n}_{F,\alpha}} \quad (13.31)$$

sowie idealer Trennfaktor $\alpha = \frac{Q_i}{Q_j}$ und Druckverhältnis $\phi = \frac{p_{F,\alpha}}{p_{p,\omega}}$.

Ein Kennfeld, das die Trennleistung eines Membranmoduls für die Stickstoffanreicherung wieder gibt, ist in Abb. 13.21 abgebildet.

13.6.2 Mittelwertrechnung

Eine noch stärker vereinfachende Methode zur Anlagenauslegung für binäre Systeme ist die Annahme vollständig durchmischter Feed- und Permeaträume (vgl. Kap. 5). In diesem Fall sind die Gln. (13.5) und (13.14) unter Verwendung geeigneter Mittelwerte (logarithmisch oder arithmetisch) für die Konzentrationen auf der Feed- und Permeatseite ausreichend, um die Auslegungsgrößen – Membran-

fläche und Permeatvolumenstrom – zu bestimmen. Die realen und gemittelten Konzentrationen sind in Abb. 13.16 dargestellt. Als Beispiel zur Veranschaulichung dieser Methode dient die Übungsaufgabe 13.2.

Es muss allerdings erneut betont werden, dass diese Methode lediglich zur Übersichtsrechnung herangezogen werden sollte. Eine detaillierte, exakte Auslegung mittels Simulationsprogrammen stellt heute kein Problem mehr dar. Nur mit einer differentiellen Betrachtung des Stofftransportes und der jeweiligen Stoff-Impuls- und Energiebilanz in den beiden Modulkammern kann der Einfluss der axial veränderlichen Profile im Feed (v.a. Konzentration!) und damit auch im Permeat erfasst werden.

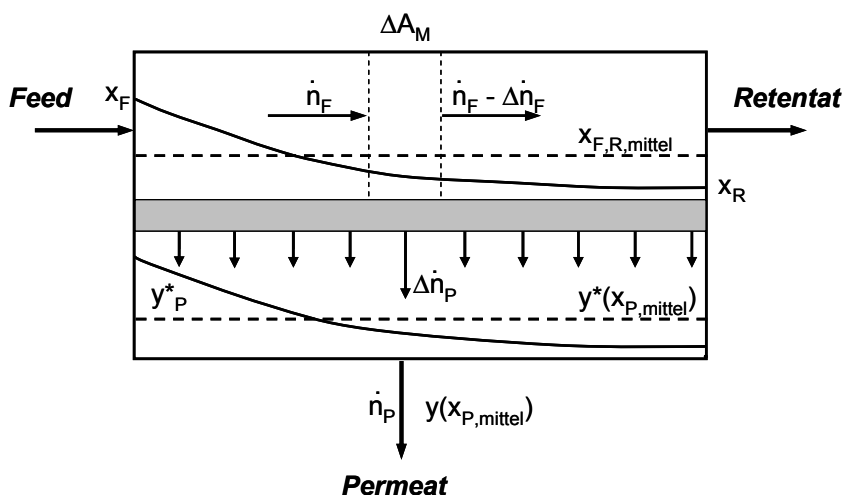


Abb. 13.16. Konzentrationsprofil in einem 3-End-Modul inkl. geeigneter Mittelwerte

13.7 Anwendungsbeispiele

Die Gaspermeation gehört inzwischen für einige Trennprobleme zum Stand der Technik und ist z.B. für die Wasserstoffrückgewinnung aus Purgegasströmen bei Methanol- und Ammoniaksynthesen, für die Abtrennung von Sauerstoffkomponenten (CO_2 , SO_2) aus Biogas oder schwachem Erdgas und bei der Stickstoffanreicherung aus Umgebungsluft das Verfahren der Wahl. Auch die Rückgewinnung von Lösungsmitteln, Kohlenwasserstoffdämpfen (z.B. Benzin) oder Monomeren (z.B. Alkene) aus Abluftströmen sind inzwischen etablierte Einsatzbeispiele.

In naher Zukunft wird insbesondere der Markt der Wasserstoffrückgewinnung in Raffinerien (Abb. 13.17) weiter wachsen. Steigende Qualitätsanforderungen an die Kraftstoffproduktion (katalytisch hydrierende Entschwefelung) führen zu einem erhöhten Bedarf an Wasserstoff, wobei nicht notwendigerweise hohe Reinheiten erforderlich sind. Dies ist daher ein ideales Einsatzgebiet für die Membran-

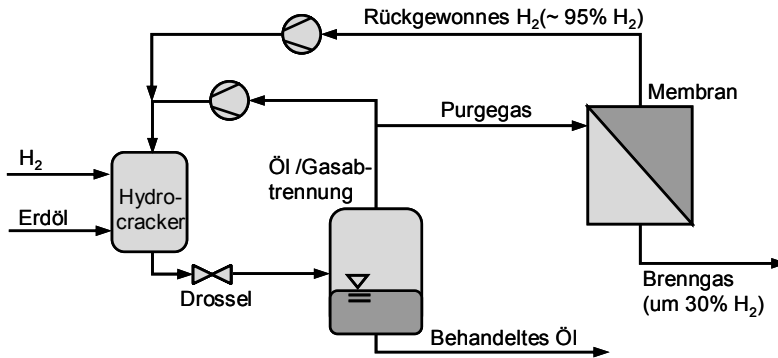


Abb. 13.17. H_2 -Rückgewinnung aus Hydrocracker-Purgegas [5]

technik. Allerdings muss durch eine angepasste Prozessführung eine Kondensation von höheren Kohlenwasserstoffen im Modul vermieden werden, um die Gefahr der Membranplastifizierung mit Verlust der Selektivität zu minimieren. Dies kann durch eine Anhebung des Temperaturniveaus erfolgen. Die Vorteile des Membranverfahrens sind v.a. die wesentlich niedrigeren Investitionskosten und der geringere Platzbedarf.

Ein relativ neues Anwendungsgebiet der Membrantechnik ist die Drucklufttrocknung auf Taupunkte im Bereich von -30 bis 0°C . Diese Anwendung ist noch nicht fest im Markt etabliert, es wird jedoch durch Membran- und Prozessoptimierung auch zukünftig ein starkes Wachstum auf diesem Gebiet geben (s. Abb. 13.18). Der Drucktaupunkt gibt dabei direkt den Wasserdampfpartialdruck im Retentat (Produkt!) wieder. Zur Erzielung dieser niedrigen H_2O -Konzentrationen (wenige mbar) wird ein Teilstrom des Produkts entspannt und im Gegenstrom als Sweepgas im Permeat eingesetzt. Ansonsten wäre die Effizienz des Moduls massiv durch das Druckverhältnis limitiert und die prinzipiell hohe Membranselektivität wäre nicht nutzbar. Dies erfordert jedoch Module mit einer optimalen Strömungsführung und zudem Membranen, deren Stützschiicht nur einen geringen Diffusionswiderstand darstellt. Der Fall eines „frei abfließenden“ Permeats wäre für das Verfahren äußerst ungünstig. Es werden nahezu ausschließlich Hohlfasermodule mit dem Feed im Lumen verwendet.

Die Entfeuchtung und Konditionierung (Dewpointing: Abtrennung von kondensierbaren Kohlenwasserstoffen) von Erdgas ist eine weitere Anwendung, die in nächster Zeit zur technischen Reife kommen könnte. Off-Shore Pilot-Versuche haben die prinzipielle Machbarkeit erwiesen, problematisch sind derzeit noch die Stabilität der Membran gegenüber eventueller Kondensation bzw. Plastifizierung sowie die generell noch zu hohen Erdgasverluste durch die Membran. Allerdings ist oftmals die Selektivität des Verfahrens nicht durch die Trenneigenschaft der Membran, sondern durch das verfügbare Druckverhältnis limitiert, was v.a. bei einer einstufigen Membrananlage ohne teilweise Permeatrückführung zu hohen Methanverlusten führt. Der Trade-Off zwischen gesteigerter Anlagenkomplexität und

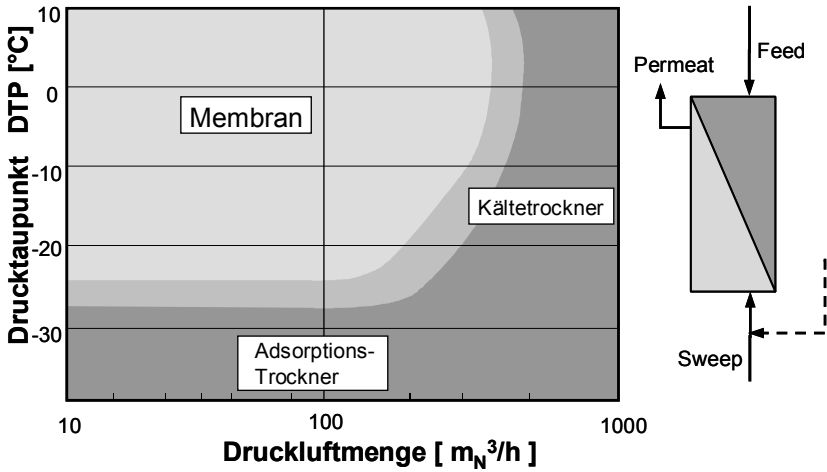


Abb. 13.18. Einsatz der Gaspermeation zur Drucklufttrocknung, Alternativverfahren [1]

erhöhter Methanausbeute muss im Einzelfall geprüft werden. In anderen Gebieten, wie z.B. der N_2 -Abtrennung aus Erdgas, sind deutlich bessere als die heute verfügbaren Membranen erforderlich, um einen Einsatz der Gaspermeation sinnvoll erscheinen zu lassen.

Ein weiterer Anwendungsfall, der in Zukunft an Bedeutung gewinnen wird, ist der Einsatz der Gaspermeation in mobilen Brennstoffzellensystemen (s. Abb. 13.19). Motivation für den Einsatz von Brennstoffzellen als Antriebsquelle im Verkehrsbereich sind die prinzipiell hohen energetischen Wirkungsgrade der Brennstoffzelle sowie die klaren Vorteile in Bezug auf lokale Schadstoff- und Lärmemission solcher Antriebskonzepte. Interessant sind Brennstoffzellenfahrzeuge daher für den Einsatz in Ballungszentren und im lokalen Flottenverkehr, wo sich besonders der Vorteil des hohen Wirkungsgrads im Teillastbereich auszahlt. Auf Basis flüssiger Kraftstoffe ergeben sich zur Generierung eines H_2 -reichen Gasstroms das Betriebskonzept der Methanolreformierung oder der autothermen Reformierung von Benzin oder Diesel.

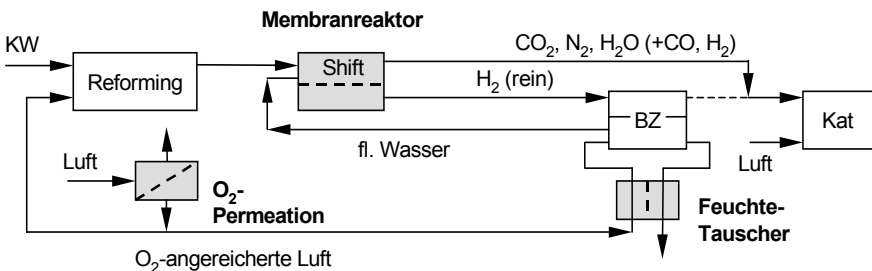


Abb. 13.19. Einsatz der Gaspermeation in einem PEM-BZ-System

In beiden Fällen der „on-board“-Generierung ist eine weitere Aufbereitung des H_2 -reichen Gasstroms zwingend erforderlich. Eine H_2 -PEM-Brennstoffzelle (Polymer Elektrolyt Membran) erfordert insbesondere sehr geringe CO-Gehalte (< 100 ppm) im Eduktgas. Die der Reformierung nachgeschaltete Shiftstufe liefert in allen Fällen keinen vollständigen CO-Umsatz. Dies macht eine CO-Feinreinigung erforderlich. Die Vorteile der Gaspermeation gegenüber den katalytischen Verfahren sind v.a. die einfachere Regelung und das günstigere Betriebsverhalten unter transients Gasbelastung (Lastwechsel). Zum derzeitigen Stand der Technik ist die hohe Reinheit einstufig nur mit Metallmembranen zu erreichen. Neben der CO-Abtrennung, ergeben sich weitere interessante Einsatzmöglichkeiten der Gaspermeation innerhalb eines Brennstoffzellensystems. Dies sind:

- Anreicherung des Sauerstoffgehalts in der Systemzuluft und
- Unterstützung der Wasserrückgewinnung aus dem Kathodenabgas.

Der wesentliche Vorteil der O_2 -Anreicherung liegt in der Senkung des Inertgasstroms (N_2), was die Zelle als solche und mögliche Oxidationsstufen des Systems gleichermaßen betrifft. Neben einer möglichen Reduzierung der Leitungsquerschnitte und einer Verbesserung der Betriebscharakteristik der oxidativen Verfahrensschritte (z.B. Kathode, Katalytbrenner), wirkt sich der verringerte Gasstrom besonders vorteilhaft auf das Wassermanagement des Systems aus. Es wird weniger Wasserdampf mit den Abgasströmen aus dem Prozess ausgetragen.

Es muss stets genügend Wasser im System vorhanden sein, um einerseits die Elektrolytmembran ausreichend zu befeuchten und andererseits den Reformier bzw. die Shiftstufen zu versorgen. Ziel ist die Installation einer effizienten Wasserrückgewinnung aus dem Kathodenabgas, um das Wasser im geschlossenen Kreislauf der Anodenseite wieder zuzuführen und einen wasserautarken Betrieb des BZ-Systems zu gewährleisten [16]. Diese Aufgabe kann ein Gegenstrom-Membranmodul erfüllen.

Zum Schluss sei auf das massive, aktuelle Bemühen in Nordamerika verwiesen, neue anorganische Werkstoffe in Form von Perowskiten zur technischen Reife zu führen. Derartige Membranen wären ideal selektiv für Sauerstoff und könnten in den Erdgasfeldern „on-site“ große kryogene Luftzerlegungsanlagen ersetzen, welche derzeit ein erhebliches Gefahrenpotenzial darstellen. Der so gewonnene Sauerstoff könnte direkt zur oxidativen Herstellung von Synthesegas (partielle Oxidation) oder zur direkten Verflüssigung von Erdgas (*Oxidative Coupling of Methane*) eingesetzt werden; das bestehende Erdöl-Pipelinennetz wäre zum Transport des Erdgases geeignet [39]. Die Einsatzmöglichkeiten für Perowskite erstrecken sich über eine weite Spanne: von small-case Anwendungen wie die Sauerstoffpumpe in der Medizintechnik bis zu large-scale Anwendungen wie Verbrennungsprozesse, Kohlevergasung, -verbrennung oder in der Stahlerzeugung. Die Entwicklung geeigneter Membranen könnte eventuell den derzeitigen Status der kryogenen Luftzerlegung, der Druckwechseladsorption (PSA) und Polymermembranen in der kommerziellen Anwendung verändern [34].

Weitere mögliche Anwendungsfelder für oxidkeramische Membranen sind in der chemischen Industrie zu finden. So die Partialoxidation von leichten Kohlenwas-

serstoffen, wie z.B. die Umsetzung von Erdgas in Ethan/Ethen und Synthesegas, und die Reststoffreduzierung bzw. -rückgewinnung.

Die FuE-Aktivitäten auf dem Gebiet der Perowskite haben sich in den letzten Jahren sehr intensiviert. Insbesondere in den USA haben sich die Patentaktivitäten, unterstützt durch großvolumige Förderungen durch das U.S. Department of Energy, deutlich verstärkt. Zu erwähnen sind hier die Konsortien um Air Products und Praxair/BP. Für Europa sind die Verbundprojekte Azep, an dem unter anderem Norsk Hydro und Alstom beteiligt sind, Cermox und Oxycoal zu nennen.

Tabelle 13.9. Anwendungsgebiete für die Gaspermeation

Gaskomponenten	Einsatzgebiet/ Trennaufgabe	Bemerkungen & technische Probleme
H ₂ /N ₂	H ₂ -Rückgewinnung bei Ammoniak-Synthese	Technisch eingesetzt, aber kondensierbare Dämpfe (z.B. NH ₃) müssen entfernt werden
H ₂ /CH ₄	H ₂ -Rückgewinnung bei Raffinierung	Technisch eingesetzt, aber kondensierbare KW-Dämpfe sind störend (Fouling, Plastifizierung bei KW-Kondensation)
H ₂ /CO	Methanol-Synthesegaseinstellung	Technisch eingesetzt, aber ggf. muss Methanol vorher entfernt werden
O ₂ /N ₂	Inertgasherstellung	Technisch eingesetzt für moderate Menge + Reinheit (bis ca. 5000 m ³ /h und 99 % N ₂)
O ₂ /N ₂	O ₂ -angereicherte Luft für Oxidationsprozesse oder medizinische Anwendung	Möglich bis zu ca. 60 % O ₂ mit Polymermembranen (Frage der Wirtschaftlichkeit)
CO ₂ /CH ₄	Erdgas- / Biogasaufbereitung, Heizwerteinstellung	Technisch eingesetzt, aber Vorreinigung nötig, besserer Trennfaktor wünschenswert für höhere Methanausbeute
CO ₂ /CH ₄	CO ₂ -Rückgewinnung bei Enhanced Oil Recovery	Technisch eingesetzt, aber Vorreinigung nötig, höherer Trennfaktor wünschenswert für höhere Methanausbeute
H ₂ O/CH ₄ KW/CH ₄	Erdgastrocknung und/oder Abtrennung höherer KW (Dewpointing)	Möglich, die Methanverluste sind jedoch oft noch zu hoch, i.d.R. ist der Prozess limitiert durch das Druckverhältnis
H ₂ O/Luft	Drucklufttrocknung	Technisch eingesetzt, wirtschaftliche Probleme bereitet der Luftverlust durch den internen Sweepstrom
KW/Luft	Lösemittel-/Benzindampfrückgewinnung	Technisch eingesetzt, Probleme bereitet die Konzentrationspolarisation und der Explosionsschutz im Permeat
CH ₄ /N ₂	Erdgasaufbereitung bei niedriger Qualität	Derzeitige Membranen haben keine genügende Selektivität, um Methanverluste in Grenzen zu halten
He/KW	Heliumgewinnung aus Erdgas	Möglich, aber die geringe Feedkonzentration erfordert mehrstufigen Prozess
He/N ₂	Heliumrückgewinnung aus Tauchluftgemisch	Möglich, jedoch sehr kleiner Markt

Die technischen Herausforderungen sind groß, da man hochtemperaturbeständige Module mit dünnen (1–5 μm), defektfreien Perowskitschichten herstellen muss, welche zudem den Risiken im Reaktionsraum hinsichtlich Vergiftung und Verschmutzung der Membranschicht gewachsen sein müssen. Weltweit werden verschiedene Modulkonzepte verfolgt, vor allem Rohrbündel, Waben- und Plattenmodule.

Tabelle 13.9 zeigt zusammenfassend den derzeitigen Stand der Technik und Forschung in der Gaspermeation. Die angegebenen Gaskomponenten geben jeweils die wesentlichen Feedkomponenten wieder, wobei das zuerst genannte Gas bevorzugt permeiert. Die wichtigen Anwendungen – Generierung von Inertgas und Rückgewinnung von Lösungsmitteln – werden im folgenden Kapitel detaillierter dargestellt. Auf den Einsatz der Gaspermeation zur H_2/CO -Trennung geht Übungsaufgabe 13.2 ein.

13.7.1 Stickstoffanreicherung

Bei der Inertgaserzeugung aus Umgebungsluft hat sich die Gaspermeation inzwischen neben den klassischen Verfahren Tieftemperaturdestillation und Druckwechseladsorption (PSA) etabliert. In Abb. 13.20 wird der Bereich veranschaulicht, in dem der on-site Membraneinsatz heute das wirtschaftlich günstigste Verfahren darstellt. Der Bereich ist durch niedrigere bis mittlere Volumenströme und Reinheiten (10 – 5.000 $\text{m}_\text{N}^3/\text{h}$) charakterisiert (95 – 99,5 Mol-%). Diese Abgrenzung wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die Gaspermeation gerade in diesem Fall ein relativ unscharfes Trennverfahren (Selektivität im Bereich 2 – 7) ist und deshalb hohe Reinheiten nur unter Inkaufnahme sehr geringer N_2 -Ausbeuten

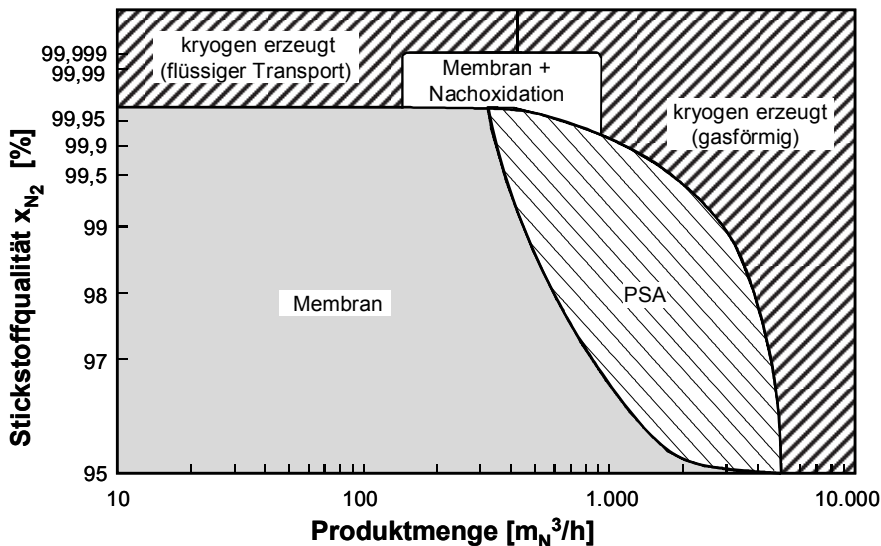


Abb. 13.20. Verfahrensvergleich für die Stickstoffproduktion [30]

Tabelle 13.10. Selektivität und Permeabilität verschiedener Polymermembranen bzgl. O₂/N₂-Trennung [4]

Firma	Material	Id. Trennfaktor α [-]	Intr. Permeabilität P_{O_2} [Barrer]
Aquilo B.V. (Parker Hannifin)	Polyphenylenoxid (PPO)	5	16,8
Du Pont Medal (Air Liquide)	Polyaramid (PA)	6 – 7	3,1
Generon IGS (Messer)	Tetra-Bromo- Polycarbonat	6 – 7	1,36
IMS (Praxair)	Matrimid®	6 – 7	2,13
GKSS-Lizenznehmer	Polydimethylsiloxan (PDMS)	2,2	600
Permea Monsanto (Air Products)	Polysulfon (PSF)	4 – 5	1,4
UBE Industries	Polyimid (PI)	5,5	7,9

darstellbar sind, was die Wirtschaftlichkeit in diesen Fällen stark herabsetzt.

Membranmodule für die Luftzerlegung werden mittlerweile von vielen Herstellern angeboten, wobei der Markt von den klassischen Gaserzeugern dominiert wird. Tabelle 13.10 gibt einen Überblick über die bekannten Hersteller von Modulen zur Luftzerlegung mit Angabe des verwendeten Materials, der Selektivität und der Sauerstoffpermeabilität (soweit bekannt). Man erkennt, dass Membranen, die eine hohe Permeabilität aufweisen, nur wenig selektiv sind, während Membranen, die eine hohe Selektivität erreichen, nur eine geringe Permeabilität aufweisen.

Die Festlegung einer optimalen Membran für die Stickstoffanreicherung ist nicht einfach. Da das Produkt retentatseitig anfällt, ist nämlich jede gewünschte Stickstoffkonzentration mit jeder beliebigen Membran erzielbar. Allerdings ergeben sich je nach Anwendungsspezifikation unterschiedliche spezifische Produktkosten. Beispielhaft ist in Abb. 13.21 die erreichbare Ausbeute für drei verschiedene Membranmaterialien aufgetragen, welche das aktuelle Spektrum der verfügbaren Membranen von - „Hochfluss-“ zu „Hochselektivitätsmembran“ wiedergeben. Die charakteristischen Membrandaten zur Berechnung finden sich in Tabelle 13.11.

Die Ausbeute η ist allgemein definiert als das Verhältnis der Wertstofffracht im Produktstrom zur Wertstofffracht im Feedstrom. Demnach ergibt sich für ein retentatseitig anfallendes Produkt wie stickstoffangereicherte Luft folgende Definition für die Ausbeute:

$$\eta = \frac{x_R \dot{n}_R}{x_F \dot{n}_F} \quad (13.32)$$

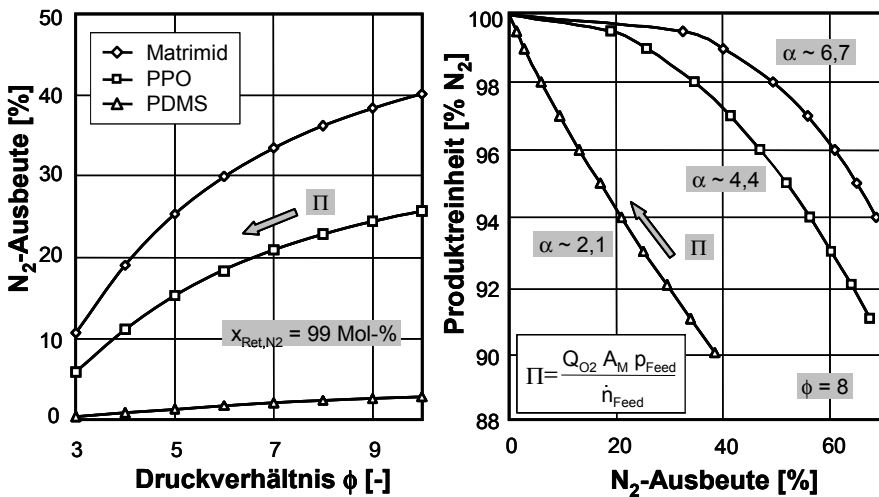
Tabelle 13.11. Charakteristische Membrandaten der theoretischen Betrachtung

Material	Idealer Trennfaktor α [-]	Permeabilität Q_{O_2} [$m_N^3/(m^2 \cdot h \cdot bar)$]
Matrimid®	6,7	0,05
Polyphenylenoxid (PPO)	4,4	0,3
Polydimethylsiloxan (PDMS)	2,1	3,2

Es zeigt sich, dass niedrig selektive Membranen (z.B. PDMS) einstufig nur sehr geringe Ausbeuten zulassen. Dies ist besonders stark für hohe geforderte Retentatreinheiten ausgeprägt. Allgemein sinkt die Ausbeute des Verfahrens mit zunehmender Produktqualität und steigt mit der Bereitstellung eines erhöhten Druckverhältnisses. Die mögliche Ausbeute bei gewünschter N_2 -Reinheit (Abb. 13.21 links) bzw. die Ausbeute-Reinheit-Charakteristik (Abb. 13.21 rechts) wird alleine durch die Membranselektivität und das Druckverhältnis bestimmt. Die mit gegebenem Feedvolumenstrom dafür notwendige Membranfläche kann über die Permeationskennzahl Π ausgerechnet werden. Diese werden als Isolinien im Kennfeld eingetragen (in Abb. 13.21 nur angedeutet).

Nun ist bei der Inertgaszerzeugung aus Umgebungsluft die Ausbeute an sich nicht relevant, da Luft als Feedstrom "unbegrenzt" zur Verfügung steht. Wichtige Kriterien zur Anlagen- bzw. Membranoptimierung sind die erforderliche Membranfläche und der Energiebedarf. Der Energiebedarf hängt jedoch wesentlich mit der Ausbeute zusammen, da bei einer geringen Ausbeute ein großer Teil des Feedstroms nutzlos verdichtet wird und auf die Niederdruckseite permeiert.

Abb. 13.22 links veranschaulicht diesen Zusammenhang und zeigt, dass der spezifische Energiebedarf für hochselektive Membranen (Matrimid®) am kleinsten ist. Aus dieser Abbildung wird weiterhin deutlich, dass bezüglich des Druck-

**Abb. 13.21.** Erreichbare Ausbeuten unterschiedlicher Polymermembranen

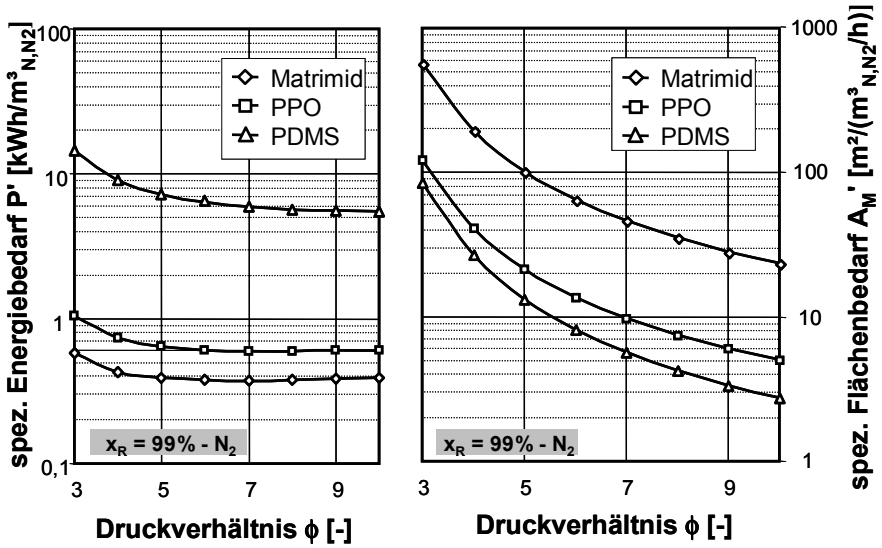


Abb. 13.22. Der spezifische Energie- und Membranflächenbedarf für eine konstante Produktkonzentration

verhältnisses der Energiebedarf ein schwach ausgeprägtes Minimum hat. Diese Tatsache ist durch die starke Steigerung der Ausbeute bei Erhöhung von ϕ zu erklären (s. auch Abb. 13.21 links). Dies kompensiert zunächst in der spezifischen Betrachtung den steigenden Leistungsbedarf der Feedkompression mit höherem Eingangsdruck ins Modul und führt so zum Minimum. Den Rechnungen liegt eine polytrope Verdichtung ($\eta_{Komp} = 0,72$) ohne energetische Nutzung des Retentatdrucks mittels einer Entspannungsturbine zugrunde.

Mit steigendem Druckverhältnis reduziert sich auf jeden Fall die erforderliche Membranfläche (s. Abb. 13.22 rechts), ohne erheblich mehr Energie aufwenden zu müssen. Dies ist insbesondere bei den glasartigen Polymeren von Bedeutung, da deren spezifischer Flächenbedarf sehr hoch ist. Gemeinsam mit dem Feeddruck wird der Flächenbedarf des Verfahrens im Wesentlichen durch die O_2 -Permeabilität bestimmt ($A_M' = f(Q_{O_2})$); dies geht insbesondere aus der Definition der Permeationskennzahl hervor. Die PDMS-Membran zeigt aufgrund der hohen Permeabilität den niedrigsten produktspezifischen Wert. Zusammenfassend lässt sich für die N_2 -Anreicherung also feststellen:

- Theoretisch ist jede beliebige Produktreinheit mit jeder beliebigen Membran einstufig erreichbar.
- Hochselektive Membranen ermöglichen eine größere Ausbeute und damit einen geringeren Energieverbrauch.
- Da eine hohe Selektivität i.A. mit einer geringeren Permeabilität erkauft wird, ist jedoch bei diesen Membranen eine größere Membranfläche erforderlich.
- Für jede Membran gibt es ein optimales Druckverhältnis bezüglich des Energie- und Membranflächenbedarfs bzw. der spezifischen Kosten.

Diese Feststellungen lassen erkennen, dass mit unterschiedlichen Membranen, Modulen und Verfahrensauslegungen durchaus dasselbe Resultat (Reinheit und Ausbeute) erreicht werden kann. Für einen Vergleich sind letztlich nur die Kosten pro Kubikmeter Produkt entscheidend. Deshalb sind in Abb. 13.23 die spezifischen Produktkosten in Abhängigkeit von O_2 -Permeabilität und idealem Trennfaktor der Membran aufgetragen.

Zur Kostenrechnung wurde die Strukturmethode eingesetzt. Dabei werden die Hauptapparate (Membranmodule, Filter, Trockner, Kompressor) über eine geeignete Preisdegression abgeschätzt. Die restlichen Kosten werden in Form von Nebenpositionen berücksichtigt, wobei diese Positionen mit Hilfe von Zuschlagfaktoren ermittelt werden. Die der Kostenrechnung zugrunde liegenden Daten sind Tabelle 13.12 zu entnehmen. Da die durch die Membran verursachten Nebenkosten gering sind, werden zur Bestimmung der Nebenpositionen N_i nur die Verdichter- und Filterkosten als Basis herangezogen. Der limitierten Standzeit der Membran wurde durch eine entsprechend verkürzte Abschreibungsdauer Rechnung getragen.

Bei diesem Kostenvergleich wurde vereinfachend für alle Membranen ein Preis von 15 €/m^2 und ein Druckverhältnis von $\phi = 11$ berücksichtigt. Das ist zwar aus den oben angegebenen Gründen – jede Membran erfordert ein optimales Druckverhältnis – nicht ganz korrekt, die qualitativen Zusammenhänge werden in Abb. 13.23 jedoch richtig wiedergegeben. Aus der Abbildung wird deutlich, dass bei der weiteren Membranentwicklung sowohl die Selektivität als auch die Permeabilität verbessert werden muss. Wie man an den Abständen der Isokostenlinien sieht, lassen sich signifikante Kosteneinsparungen allerdings nicht mehr in dem Maße erzielen, wie dies bei früheren Membranentwicklungen möglich war. Der

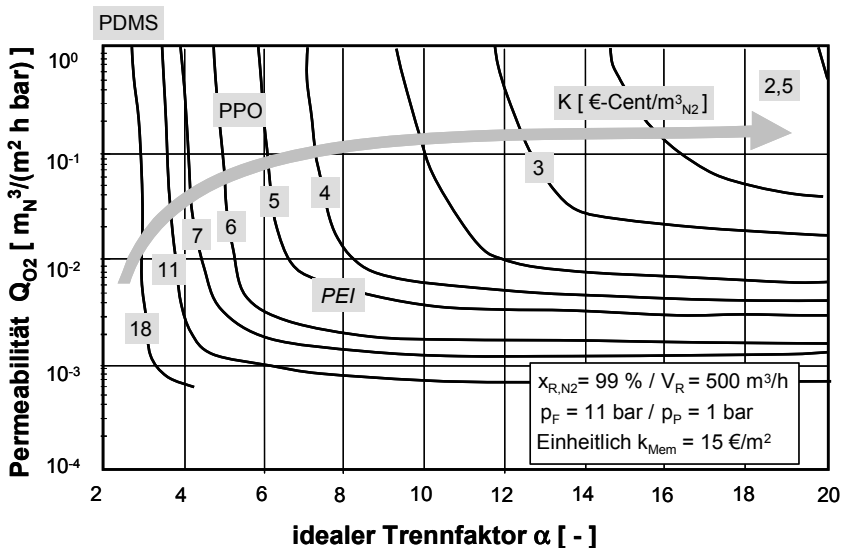


Abb. 13.23. Entwicklungsmöglichkeiten bei der Stickstoffproduktion

geringe Kostenvorteil zukünftiger selektivitäts- und flussgesteigerter Membranen darf deshalb nicht durch gesteigerte Membranpreise aufgehoben bzw. ins Gegenteil verkehrt werden.

Tabelle 13.12. Zusammenstellung von Investitions- und Betriebskosten

Abk.	Investitionskosten		
	Hauptapparate		
H1	Membranmodule	15 €/m ²	
H2	Filter u. Kältetrockner	$60 \cdot V_{\text{Feed}}^{0,7433}$ €	mit V_{Feed} in m ³ /h
H3	Verdichter	$1130 \cdot P_{\text{Komp}}^{0,7312}$ €	mit P_{Komp} in KW
	Nebenpositionen	Zuschlagfaktoren (%)	%-von
N1	Montage der Apparate	5	H2 + H3
N2	Rohrleitungsmaterial	12	H2 + H3
N3	Montage der Rohrleitungen	50	N2
N4	Isolierung und Anstrich	8	H2 + H3
N5	Elektrotechnisches Material	5	H2 + H3
N6	Montage elektrotechn. Mat.	55	N5
N7	Mess- und Regeltechnik	18	H2 + H3
N8	Montagematerial M&R	20	N7
N9	Montage M&R	45	N7
N10	Gebäude u. Apparategerüst	10	H2 + H3
N11	Baunebenkosten	8	H2 + H3
N12	Planung und Abwicklung	10	D
D	Direkte Anlagenkosten	$H1 + H2 + H3 + \sum N_{i=1-11}$	
IK	Investitionskosten	D + N12	
	Betriebskosten		
t _B	Jährliche Betriebsdauer	8.000 h/a	
Z _M	Standzeit der Module	4 a	
K _S	Strompreis	0,08 €/kWh	
K _P	Personalkosten	40.000 €/a	
n _A	Zahl der Arbeitskräfte	0,152	
	Kostenfaktor:		
f ₁	- Instandhaltung Anlage	3 %	
f ₂	- Instandhaltung Gebäude	1 %	
f ₃	- Versicherung und Verwaltung	0,5 %	
q	Zinssatz	9 %; q = 1,09	
z	Abschreibungsdauer	8 a	
KD	Kapitaldienst	$18 \% ; KD = q^z(q-1)/(q^z-1)$	
B1	Modulersatz	verkürzte Abschreibung!	
B2	Elektrische Energie	$t_B \cdot K_s \cdot \text{Verdichterleistung } P_v \cdot 1,01$	
B3	Personal	$n_A \cdot K_P$	
	Instandhaltung:		
B4	- Anlage	f ₁ von (D - N10)	
B5	- Gebäude	f ₂ von (H1 + H2 + H3)	
B6	- Versicherung und Verwaltung	f ₃ von (H1 + H2 + H3)	
B7	Abschreibung	KD von IK	
BK	Betriebskosten	$\sum B_{i=1-7}$	

13.7.2 Lösemittelrückgewinnung aus Abluft

In vielen Prozessen entstehen Abluftströme, die mit Lösemitteln oder anderen organischen Dämpfen beladen sind. Aus folgenden Gründen kann eine Behandlung dieser Abluftströme erforderlich sein:

- Erstens kann die Notwendigkeit bestehen, vorgeschriebene Grenzwerte an Schadstoffen in der Abluft einzuhalten (z.B. TA Luft).
- Zweitens stellen Lösemittel oft Wertstoffe dar, so dass auch aus wirtschaftlichen Gründen eine Abtrennung und Rückgewinnung sinnvoll sein kann.

Übliche Verfahrensstufen hierfür sind die Adsorption, die thermische Nachverbrennung und die Kondensation. Zu diesen klassischen Grundoperationen ist die Gaspermeation getreten, seitdem Membranen entwickelt worden sind, die eine höhere Permeabilität für organische Dämpfe als für Permanentgase aufweisen. Die in einem solchen Fall für die Prozessauslegung maßgebenden Gesichtspunkte sollen am Beispiel der Abtrennung und Rückgewinnung von Dimethyl-Isopropylamin (DMIA) besprochen werden.

DMIA dient als Katalysator bei der Aushärtung der Kunstharze, die bei der Herstellung von Gießkernen als Kleber für den Formsand eingesetzt werden. Das DMIA wird beim Gießen nicht chemisch umgesetzt und gelangt gasförmig in die Abluft der Kernformmaschine. Im betrachteten Beispiel fällt ein Abluftstrom von 1000 m³/h bei 35°C mit einer DMIA-Konzentration von $x_{DMIA} = 1$ Vol.-% an.

Bei nahezu allen zur Abtrennung von Organika aus Luft entwickelten Membranen besteht die aktive Schicht aus Polydimethylsiloxan oder Polyoctylmethylsiloxan. Die Stützstruktur kann aus Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetherimid o.ä. sein. Im vorliegenden Fall kommen innen durchströmte Kapillarmembranen zum Einsatz. Prinzipiell ist natürlich auch ein Kissenmodul einsetzbar. Der ideale Trennfaktor $\alpha = Q_{DMIA}/Q_{N_2}$ beträgt bei verfügbaren, technischen Membranen ca. 100.

Da die Organika bevorzugt permeieren, ist im Prinzip eine Reinigung der feedseitig strömenden Abluft bis auf die von der TA-Luft geforderten Grenzwerte in einer einstufigen Anlage möglich. Die Triebkraft ist allerdings bei den geringen Feedkonzentrationen so klein, dass dieses Ziel nur mit unwirtschaftlich großen Membranflächen erreicht werden kann. Daher wird bei der Abluftbehandlung eine Membranstufe meistens nicht allein, sondern in Verbindung mit anderen Verfahren wie der Nachverbrennung oder der Adsorption eingesetzt. Das Membranverfahren kann vor allem dann wirtschaftlich sein, wenn nicht nur eine Abluftreinigung sondern auch eine Rückgewinnung des Lösemittels angestrebt wird.

Im vorliegenden Fall soll in der Membranstufe eine DMIA-Rückgewinnungsrate von 50 % erreicht werden, die Restbeladung der Abluft von 0,5 Vol.-% DMIA wird durch eine nachgeschaltete Säurewäsche entfernt. Die Rückgewinnung des flüssigen Lösemittels wird durch eine Kondensation im angereicherten Permeat der Membranstufe verwirklicht. Abb. 13.24 zeigt das Fließbild der Rückgewinnungsanlage.

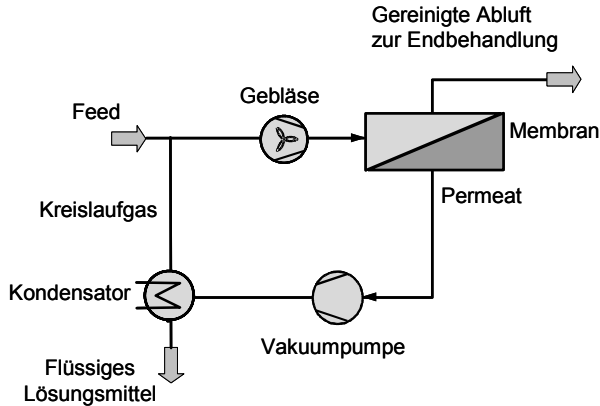


Abb. 13.24. Fließbild einer Membrananlage zur Lösungsmittelrückgewinnung

Im Gegensatz zu den schon besprochenen Beispielen zur Trennung von Permanentgasen wird hier die Triebkraft für den Stofftransport durch Anlegen von Vakuum auf der Permeatseite realisiert. Aufgrund der hohen Selektivität gehen in dieser Anwendung nur ca. 3 Vol.-% des Feedstroms ins Permeat, wo sich eine stark mit DMIA angereicherte Luft ($y_{DMIA} \sim 35$ Vol.-%) ergibt. Dies begründet die energetischen Vorteile des Saugbetriebs zur Generierung des transmembranen Druckverhältnisses. In der hier dargestellten Konfiguration verdichtet die Vakuumpumpe das Permeat auf Umgebungsdruck, so dass das DMIA aufgrund der Druckerhöhung bereits bei moderaten Temperaturen auskondensiert werden kann. Da nur geringe Mengen Lösungsmittel abgetrennt werden müssen und somit im Permeat anfallen, ist in diesem Fall eine Kompression des gesamten Permeats ökonomisch möglich. Alternativ wäre eine vorgeschaltete (Tieftemperatur-) Kondensation analog zum Pervaporationsbetrieb möglich.

Das kondensierte Lösungsmittel kann im Herstellungsprozess wieder verwendet werden, während der verbleibende Luftstrom, der entsprechend dem Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht im Kondensator noch DMIA enthält, vor die Membranstufe zurückgeführt wird. Die folgenden Diagramme zeigen den Einfluss der wesentlichen Betriebsparameter

- Kondensationstemperatur T_K ,
- Druckverhältnis $\phi = p_F/p_P$

auf den spezifischen Stromverbrauch, die zu installierende Membranfläche und die Größe der Vakuumpumpe (Ansaugvolumenstrom). Zu beachten ist, dass bei der Ermittlung des Stromverbrauches nur die Vakuumpumpe und die Kälteanlage berücksichtigt worden sind. Der Energiebedarf des Gebläses auf der Feedseite ist demgegenüber zu vernachlässigen. Die Abb. 13.25 lässt deutlich den gegenläufigen Einfluss von Kälteanlage und Vakuumpumpe erkennen.

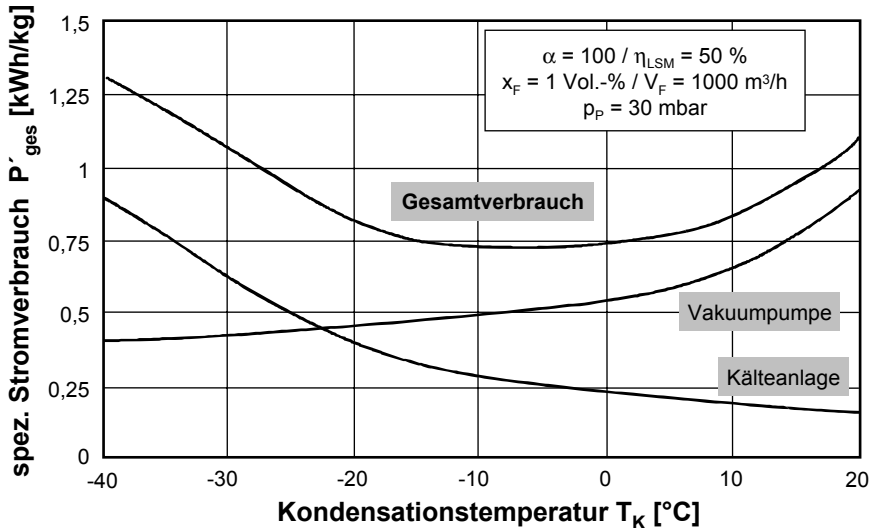


Abb. 13.25. Spezifischer Stromverbrauch der Vakuumpumpe und der Kälteanlage

Für eine bestimmte abzutrennende Lösemittelmenge ist bei niedrigen Kondensationstemperaturen eine große Kälteleistung bei geringerer Leistung der Vakuumpumpe nötig. Bei höheren Kondensationstemperaturen nimmt zwar die benötigte Kälteleistung ab, da die Kältemaschine eine bessere Leistungszahl aufweist. Dafür muss jedoch mehr Energie für die Vakuumpumpe aufgewendet werden, da der Permeatvolumenstrom durch Erhöhung der Membranfläche gesteigert werden muss. Nur so kann trotz erschwelter Kondensation noch die geforderte Rückgewinnungsrate erreicht werden. Für den betrachteten Fall ergibt sich ein Minimum für den Gesamtenergiebedarf bei einer Kondensationstemperatur zwischen 0 und -10°C .

Dabei ist, wie Abb. 13.26 zeigt, die genaue Lage des Minimums der benötigten Gesamtleistung stark vom Permeatdruck abhängig: mit zunehmender Triebkraft (= abnehmender Permeatdruck) verlagert sich das Minimum zu steigenden Kondensationstemperaturen und insgesamt nach unten! Mit Steigerung des Druckverhältnisses erhöht sich der Lösungsmittelgehalt des Permeats deutlich, so dass trotz eines verringerten Umwälzstroms (= kleinere Membranfläche) auf der Permeatseite gleichzeitig höhere Kondensationstemperaturen genügen, um dennoch die geforderte Rückgewinnungsrate zu erfüllen. Aufgrund der hohen Selektivität ($\alpha = 100$) kann hier auch ein hohes Druckverhältnis von 100 bis 200 effektiv das Trennergebnis verbessern. Ein zu hoher Permeatdruck würde sogar dazu führen, dass der Prozess durch das Druckverhältnis limitiert ist.

Die Investitionskosten werden im Wesentlichen von der Membranfläche und der Größe der Vakuumpumpe bestimmt. Ein Maß für die Größe der Vakuumpumpe ist der Ansaugvolumenstrom. Deshalb ist in Abb. 13.27 der Einfluss des Permeatdruckes auf die für die Trennung benötigte Membranfläche und den Ansaugvolumenstrom der Vakuumpumpe dargestellt. Während die erforderliche

Membranfläche mit zunehmender Triebkraft sinkt, wächst die erforderliche Größe der Vakuumpumpe stetig an. Ursache ist die Abnahme der Dichte im Permeatstrom. Ein Permeatdruck kleiner als 20 mbar ist aufgrund der dann sehr großen Vakuumpumpe im technischen Einsatz kaum sinnvoll.

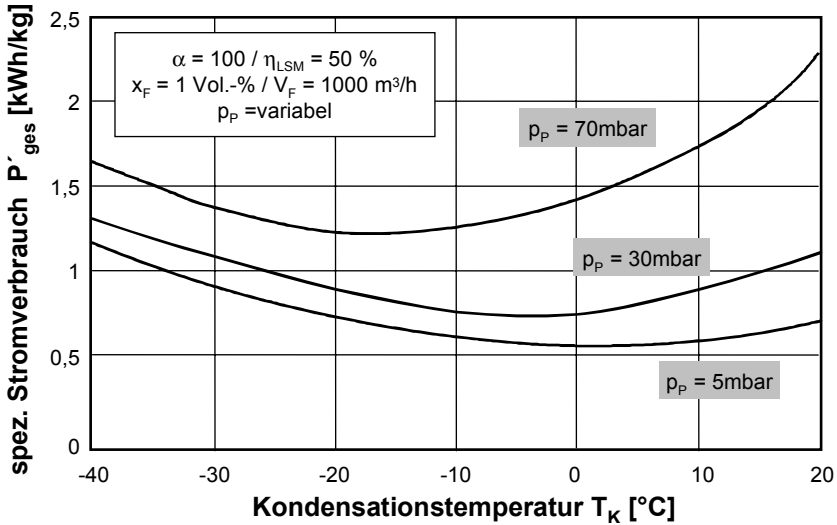


Abb. 13.26. Einfluss des Permeatdrucks auf den spezifischen Stromverbrauch

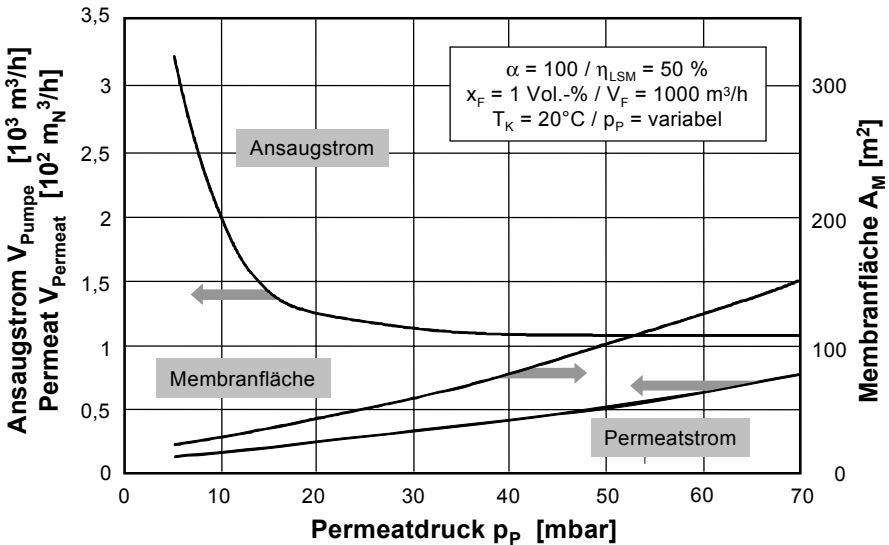


Abb. 13.27. Einfluss des Permeatdrucks auf die Saugleistung

Tabelle 13.13. Kostenabschätzung für zwei unterschiedliche Anlagenkonzepte

Rückgewinnungsrate	50 %	95 %
Kapitalkosten:		
Membran	30.000 €	145.000 €
Vakuumpumpstand	82.500 €	240.000 €
Kondensator	2.500 €	5.000 €
Kälteaggregat	15.000 €	35.000 €
Σ Kapitalkosten	130.000 €	425.000 €
„Lang“-Faktor	3	3
Gesamtinvestitionskosten	390.000 €	1.275.000 €
Betriebskosten:		
Strombedarf	0,86 kWh/kg	1,55 kWh/kg
Σ Stromkosten	0,07 €/kg	0,12 €/kg
Ausbeute	19,4 kg/h	36,9 kg/h
Σ Stromkosten	1,25 €/h	4,25 €/h
Gewinn / Verluste:		
Gutschrift (8 €/kg)	146 €/h	277 €/h
Gewinn	144 €/h	272 €/h
Jährlicher Gewinn (Betriebszeit 3300 h/a)		
	475.000 €	900.000 €
Amortisationszeit	0,9 Jahre	1,6 Jahre

Tabelle 13.13 zeigt schließlich das Ergebnis von Kostenberechnungen für den Fall einer 50 %-igen bzw. 95 %-igen Rückgewinnung des DMIA aus der betrachteten Abluft. Die wesentlich höheren Investitionskosten aber auch der höhere spezifische Stromverbrauch bei einer Rückgewinnungsrate von 95 % führen dazu, dass die Anlage mit der geringeren Rückgewinnung aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten günstiger erscheint.

Diese Kostenrechnung soll beispielhaft die alternative Vorgehensweise zur Strukturmethode veranschaulichen. Natürlich kann die Entscheidung über die Prozessauslegung nur unter Berücksichtigung aller Randbedingungen in jedem Einzelfall getroffen werden. Insbesondere der Preis des Lösungsmittels ist ein wesentlicher Einflussfaktor.

Zusammenfassend lässt sich für die Lösungsmittelabtrennung feststellen:

- Obwohl prinzipiell jede beliebige Retentatreinheit technisch möglich ist, ist eine Reinigung von Abluft bis auf TA Luft i.d.R. mit einer stand-alone Membrananlage nicht wirtschaftlich.
- Optimalerweise erfolgt der Membraneinsatz im Hybridprozess in Kombination mit einer Adsorption (PSA) oder Absorption.
- Mögliche Verfahren einer Abgasnachbehandlung sind die Verbrennung oder katalytische Zersetzung.

- Wirtschaftlich ist die Rückgewinnung von Lösungsmitteln oder Dämpfen, insbesondere bei hohen Feedbeladungen und nur mäßigen Reinheiten (z.B. Benzindampfrückgewinnung).
- Bei geringer Feedbeladung ist die Rückgewinnung nur in Verbindung mit hohen Lösungsmittelpreisen wirtschaftlich, wobei ebenfalls die Rückgewinnung im Vordergrund steht und nicht die Abluftreinheit (z.B. Monomer-Rückgewinnung in der PVC- oder PP-Herstellung).
- Es existieren eine Vielzahl von Anlagen, deren Amortisationszeiten oftmals unter 1 Jahr liegen [36].

13.8 Berechnungsbeispiele

Aufgabe 13.1: vereinfachte Stofftransportbeziehung der Gaspermeation

Zeigen Sie, dass aus der verallgemeinerten Fick'schen Beziehung

$$\dot{n}_k'' = -c_{k,M} \cdot \frac{D_{k,0}}{RT} \cdot \frac{d\mu_k}{dz} = -c_{k,M} D_{k0} \cdot \frac{d}{dz} \ln \left(\frac{f_k}{f_{k0}} \right)$$

mit den vereinfachenden Annahmen

- keine Kopplung der Flüsse
- Gesamtkonzentration der Membran ist konstant ($c_M = \text{const.}$)
- Fugazitätskoeffizient in der Membran ist konstant ($\varphi_k = \bar{\varphi}_k = \text{const.}$)
- Phasengleichgewicht an jeweils beiden Seiten der Membran ($\mu_k = \mu_{k,M}$)

die lineare Beziehung

$$\dot{n}_k'' = Q_k \cdot (p_{kF} - p_{kP})$$

mit

$$Q_k = \frac{D_{k0} S_{kH}}{\delta}$$

folgt, wenn eine gemäß $c_{k,M} = S_{kH} p_k$ definierte Löslichkeit S_{kH} verwendet wird.

Lösung:

$$\dot{n}_k'' = -c_{k,M} \cdot \frac{D_{k0} f_{k0}}{f_k f_{k0}} \cdot \frac{df_k}{dz} = -c_{k,M} \cdot \frac{D_{k0}}{\varphi_k p_k} \cdot \frac{d(\varphi_k p_k)}{dz}$$

$$\dot{n}_k'' = -\frac{D_{k0} S_{kH}}{\bar{\varphi}_k} \bar{\varphi}_k \cdot \frac{dp_k}{dz}$$

$$\dot{n}_k'' = \frac{D_{k0} S_{kH}}{\delta} \cdot (p_{kF} - p_{kP}) \cdot$$

Aufgabe 13.2: Auslegung einer Gaspermeation mit Hilfe der Mittelwertrechnung

Für das in Abb. 13.28 dargestellte Verfahrensfliessbild soll das bei 24 bar (nach der CO₂-Wäsche) aus dem Steam Reforming Prozess anfallende H₂/CO-Gemisch mit einem Verhältnis $x_{H_2}/x_{CO} = 3,1$ durch Gaspermeation derart abgereichert werden, dass für eine nachfolgende Oxosynthese (Herstellung von Alkoholen oder Aldehyden) ein Rohgas im richtigen Verhältnis bereitsteht. Das wasserstoffreiche Permeat soll in einer Methanolsynthese Verwendung finden, wodurch sich eine Mindestanforderung an die Permeatqualität ergibt ($y_{H_2} > 0,95$). Führen Sie eine überschlägige Anlagenauslegung mit Hilfe der Mittelwertrechnung (s. Abschn. 13.6.2) durch.

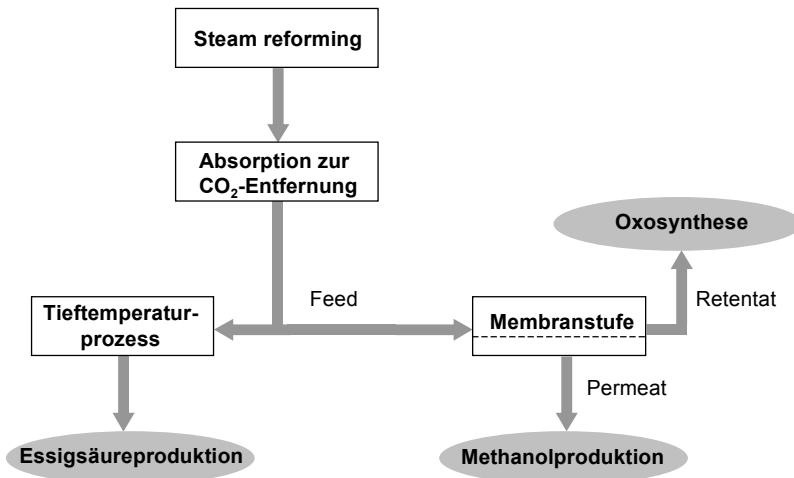


Abb. 13.28. Aufbereitung von H₂/CO-Synthesegas

Gegeben:

$$p_{Fa} = 24 \text{ bar} \sim p_{Fw}$$

$$p_{Pw} = 1 \text{ bar}$$

$$\dot{n}_{F,\alpha} = 3000 \text{ m}_N^3/\text{h}$$

$$Q_{H_2} = 0,5 \text{ m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$$

$$Q_{CO} = 0,0167 \text{ m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$$

$$x_{H_2}/x_{CO} \Big|_{Fa} = 3,1$$

$$x_{H_2}/x_{CO} \Big|_{Fw} = 1,3$$

$$\Rightarrow \alpha = 30$$

$$\Rightarrow x_{Fa,H_2} = 0,756$$

$$\Rightarrow x_{Fw,H_2} = 0,565$$

Die Rechnung wird nun sowohl mit der Feed- als auch mit der Retentatkonzentration durchgeführt, um den möglichen Bereich der Wasserstoffkonzentration im Permeat abzuschätzen. Für den bestenfalls erreichbaren H_2 -Gehalt folgt mit Gl. (13.14), wenn man $x_{H_2} = x_{F\omega}$, $y_{H_2} = y_{\omega}$ und die gegebenen Werte einsetzt:

$$y_{H_2,max} = y_{\omega,max} = 0,989$$

Für den einstufig mindestens erreichbaren H_2 -Gehalt im Permeat folgt aus derselben Gleichung mit Einsetzen von $x_{H_2} = x_{F\omega}$:

$$y_{H_2,min} = y_{\omega,min} = 0,973$$

Man erkennt, dass die Mindestanforderung an den H_2 -Gehalt über die gesamte Membran hinweg trotz erforderlicher Abreicherung im Retentat erreicht wird. Dies bedeutet, dass in jedem Fall eine ausreichende integrale Permeatqualität in der Trennstufe erzielt werden kann. Für die im (ungünstigsten) Fall erforderliche Membranfläche folgt aus der Stoffbilanz um das Modul und Gl. (13.5) mit $x_k = x_{F\omega}$, $y_k = y_{H_2,min}$ und $Q_k = Q_{H_2}$:

$$A_{Mem} = 217 \text{ m}^2$$

Für den Fall der arithmetischen Mittelung der Feedkonzentration ergibt sich ohne Berücksichtigung von Druckverlusten mit $x_{H_2} = x_{F,R,m} = 0,6605$ und $y_{H_2} = y_{\omega}$:

$$y_{H_2,m} = y_{\omega,m} = 0,982 \text{ und } A_{Mem} = 181 \text{ m}^2$$

Demgegenüber liefert die numerische Anlagenberechnung unter Zugrundelegung von frei abfließendem Permeat, Gleichstrom und unter Berücksichtigung von permeatseitigen Druckverlusten:

$$y_{H_2} = 0,983$$

$$A_{Mem} = 176 \text{ m}^2.$$

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

A	$[\text{m}^2]$	Fläche
c	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$	molare Konzentration
c_p	$[\text{kJ}/(\text{kmol K})]$	molare spezifische Wärmekapazität
d	$[\text{m}]$	Durchmesser
D	$[\text{m}^2/\text{s}]$	Diffusionskoeffizient
E, E_a	$[\text{J}/\text{kmol}]$	Aktivierungsenergie
f	$[\text{bar}]$	Fugazität
F	$[96500 \text{ C}/\text{mol}]$	Faradaykonstante
h	$[\text{kJ}/\text{mol}]$	molare spezifische Enthalpie
k	$[\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})]$	Wärmedurchgangskoeffizient

L	[m]	Länge
M	[kg/kmol]	Molmasse
$\dot{n}$	[kmol/s]	Molstrom
$\dot{n}''$	[kmol/(m ² s)]	flächenspezifischer Molstrom
p	[bar]	Druck
P	[Barrer]	intrinsische Permeabilität
Q	[kmol/(m ² h bar)]	Permeabilität
q''	[W/m ²]	flächenspezifischer Wärmestrom
r	[m]	Radius
$\mathfrak{R}$	[kJ/(kmol K)]	allgemeine Gaskonstante
S	[kmol/(m ³ bar)]	Sorptionskoeffizient (Henry)
T	[K]	Temperatur
x	[-]	Molanteil im Feed/Retentat
y	[-]	Molanteil im Permeat
y^*	[-]	lokal produzierte Molanteil
z	[m]	Laufkoordinate
α	[-]	(id.) Trennfaktor
α	[W/(m ² K)]	Wärmeübergangskoeffizient
β	[kJ/(kmol bar)]	Druckabhängigkeit der Enthalpie
β	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
δ	[m]	Membrandicke
ε	[-]	Membranporosität
η	[kg/(m s)]	dynamische Viskosität
η	[-]	Ausbeute
η	[-]	Wirkungsgrad
λ	[W/(m K)]	Wärmeleitfähigkeit der Membran
μ_i	[kJ/kmol]	chemisches Potenzial
μ	[K/bar]	Joule-Thomson-Koeffizient
σ_{ij}	[m]	Prozessselektivität
τ	[-]	Tortuosität
ϕ	[-]	Druckverhältnis
φ	[-]	Fugazitätskoeffizient

Indizes

a	außen
F	Feed
ges	gesamt
G	Gas
H	Henry
i	innen
i, j, k	Komponente i, j, k

m	mittlere
M, Mem	Membran
Mod	Modul
N	Normzustand: 1 atm, 0°C
P	Permeat
P	Pore
R	Retentat
S	Sweep
α	Eintritt
ω	Austritt
0	Standard-, Referenzzustand

Kennzahlen

Bo	Bodensteinzahl, Axialdispersion
J	Joule Thomson Kennzahlen
K_f	Druckverlustkennzahl
Kn	Knudsenzahl
Pe	Pecletzahl
St	Stantonzahl
Π	Permeationszahl

Literatur

1. Aquilo-Parker Gas Separation BV, Etten-Leur/NL (1996) Produktbroschüre zu "Dry-point" Membrantrockner
2. Atkinson A (1997) J. Europ. Ceram. Soc. 17, 1523
3. Atkinson A, Ramos T M G M (2000) Solid State Ionics 129, 259Baker RW (1991) Membrane Separation Systems - Recent Developments and Future Directions. Noyes Data Corporation, Park Ridge
4. Baker RW (2000) Membrane Technology and Applications. McGraw-Hill, New York
5. Baker RW (2001) Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. Preprint des Aachener Membran Kolloquium (27.-29.3.2001), Aachen, S 318 ff
6. Baker RW (2002) Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. Ind.Eng.Chem.Res. 41: 1393-1411
7. Bakker JW, Kapteijn F, Poppe J, Moulijn JA (1996) Permeation Characteristics of a Metal Supported Silicalite-1 Zeolite. Membrane. J Membr Sci 117:57-78
8. Behling RD, Ohlrogge K, Peinemann KV (1989) Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Abluft mit Hilfe von Membranen. Preprint des Aachener Membran Kolloquium (14.-16.3.1989), Aachen
9. Burggraaf A J, Cot L, Bouwmeester H J M (1996) Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Elsevier Science B. V.

10. Buschatz H, Dageförde B, Jakoby K, Peinemann KV, Paul D (2001) Hochselektive Stofftrennung mit Carriermembranen – Stand der Entwicklung und Erwartungen. *Chem Ing Tech* 73:297–303
11. Ehresmann HE (1990) Untersuchungen zur Methananreicherung von Biogas durch Gaspermeation. Dissertation, RWTH Aachen
12. Gharbage B, Henault M, Pagnier T, Hammou A (1991) *Materials Research Bulletin* 26, 1001
13. Ghosal K, Chern RT, Freemann BD, Daly WH, Negulescu I (1996) *Macromolecules* 29:4360–4369
14. Julbe A, Farruseng D, Guizard C (2001) Porous Ceramic Membranes for Catalytic Reactors: Overview and Ideas. *J Membr Sci* 181:3–20
15. Kharton V V, Yaremchenko A A, Kovalevsky A V, Viskup A P, Naumovich E N, Kerko P F (1999) Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes, *Journal of Membrane Science* 163, 307–317
16. Klinkhammer B, Melin T (2001) Einsatzmöglichkeiten der Gaspermeation in mobilen Brennstoffzellenkonzepten. *Proceedings des Aachener Membran Kolloquium* (27.-29.3.2001), Aachen
17. Koros WJ, Jones C, Geizler V (1995) Molecular-Sieve Carbon Hollow Fibre Membranes from Polyimide Precursors. *Proceedings of the 7th North American Membrane Annual Meeting*, Portland
18. Koros WJ, Fleming GK (1993) Membrane-based Gas Separation. *J Membr Sci* 83:1–80
19. Koros WJ, Mahajan R (2000) Pushing the Limits on Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies? *J Membr Sci* 175:181–196
20. Lacey RE, Loeb S (1972) *Industrial Processing with Membranes*. John Wiley & Sons, New York
21. Miura N, Okamoto Y, Tamaki J, Morinaga K, Yamazoe N (1995) *Solid State Ionics* 79, 195
22. Mulder M (1998) *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
23. Noble RD, Gokhale YV, Falconer JL (1995) Single Gas Permeation through Silicalite-1 Membranes. *Proceedings of the 7th North American Membrane Annual Meeting*, Portland
24. Pandey P, Chauhan RS (2001) Membranes for Gas Separation. *Prog Polym Sci* 26:853–893
25. Rautenbach R, Knauf R, Struck A, Vier J (1996) Simulation and Design of Membrane Plants with AspenPlus. *Chem Eng Technol* 19:391–397
26. Robeson LM (1991) Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes. *J Membr Sci* 62:165–185
27. Roman IC (1996) Membranes for Nitrogen Generation: Recent Advances and Impact on other Gas Separations. *Proceedings of the 8th North American Membrane Annual Meeting*, Portland
28. Pei S, Kleefish M S, Kobylinski P, Faber J, Udovich C A (1995) *Catalysis Letters*, 201
29. Poschmann T (2000) Metallmembranen zur Wasserstoffseparation in Brennstoffzellensystemen für mobile Anwendungen. Dissertation, RWTH Aachen
30. Prasad R (1994) Evolution of Membranes in Commercial Air Separation. *J Membr. Sci* 94:225–248
31. Rohland B (1991) *Materials Science Forum* 76, 149

32. Schulz G, Werner U (1983) Temperaturabhängigkeit der Gaspermeation bei Löslichkeitsmembranen. *Chem Ing Tech* 55:709–710
33. Sieverts A (1929) Die Aufnahme von Gasen durch Metalle. *Z. Metallkunde* 21:37 ff
34. Sirkar KK, Ho WS (1992) *Membrane Handbook*. Van Nostrand Reinhold, New York
35. Struck A (1998) Untersuchung und Optimierung von Hohlfasernmodulen für die Stickstoffanreicherung durch Gaspermeation. Dissertation, RWTH Aachen
36. Stürken K (1998) Recovery of Organic Vapors from Process Streams. Vortrag im Rahmen der Veranstaltung „Membrane Technology in the Chemical Industry“ (24./25.6.1998). GKSS, Geesthacht
37. Toshima N (1992) *Polymers for Gas Separation*. VCH publishers, New York
38. Tsai C Y, Dixon A G, Moser W R, Ma Y H (1997) Dense Perovskite Membrane Reactors for Partial Oxidation of Methane to Syngas, *Ceramics Processing*, Vol. 43, No. 11A, 2741-2750
39. Venkataraman VK, Guthrie HD, Avellanet RA, Driscoll DJ (1998) Overview of U.S. DOE's Natural Gas-to-Liquids RD&D Program and Commercialization Strategy. *Studies in Surface Science and Catalysis* 119:913–918
40. Welsch K (1992) Gaspermeation – Membranwerkstoffe, Stofftransport und Anwendungsbeispiele. Dissertation, RWTH Aachen
41. Wesseling M, Schoeman S, Boomgard T, Smolders CA (1991) Plasticization of Gas Separation Membranes. *Gas Sep & Purif* 5:222 ff

14 Membrankontaktoren

14.1 Einleitung

Membrankontaktoren sind neuartige Apparate zur Durchführung von Extraktions-, Stripp- oder Absorptionsprozessen. Beide im Stoffaustausch befindlichen Fluide werden, getrennt von einer porösen Membran, aneinander vorbeigeführt. Der hieraus resultierende, für den Membrankontaktor charakteristische dispersionsfreie Phasenkontakt bietet im Vergleich zu herkömmlichen Kontaktoren wie z.B. Kolonnen oder Mixer-Settler-Kaskaden eine Reihe interessanter Vorteile (s. Kap. 14.2.2).

In diesem Kapitel wird das Funktionsprinzip von Membrankontaktoren beschrieben und ein Leistungsvergleich zu konkurrierenden Apparaten gezogen. Darüber hinaus werden die wichtigsten Auslegungsheuristiken und -gleichungen diskutiert.

Abschließend wird ein Überblick über die wesentlichen Anwendungen dieser jungen Trenntechnik gegeben, wobei auch die artverwandten Verfahren Pertraktion, Diffusionsdialyse und Membrandestillation vorgestellt werden.

14.2 Verfahrensprinzip

Kontaktoren werden eingesetzt, wenn ein direkter Stoffaustausch zwischen nicht mischbaren fluiden Phasen erreicht werden soll. Der Kontaktor hat dabei die Aufgabe, eine für das Trennproblem ausreichend große Phasengrenzfläche zu erzeugen. In herkömmlichen Kontaktapparaten wird diese durch Dispergierung der Phasen ineinander bewirkt – beispielsweise durch ein Rührwerk, mit Hilfe von Siebböden oder einer Füllkörperschüttung.

Bei Membrankontaktoren wird der Phasenkontakt in der Wand einer porösen Membran hergestellt (Abb. 14.1). Die Phasen bleiben hierbei unvermischt, man spricht daher von einem *dispersionsfreien Kontaktapparat*.

Die Phasentrennung beruht auf der gezielten Immobilisierung der Phasengrenzfläche innerhalb der Membran. Dies erfordert die Auswahl eines Membranwerkstoffs, der bevorzugt von einer der beiden Phasen benetzt wird. Diese Phase flutet die Membranporen und hindert die nicht-benetzende Phase am Eintritt in die Membran. Ein statischer transmembraner Gegendruck Δp verhindert das Austreten

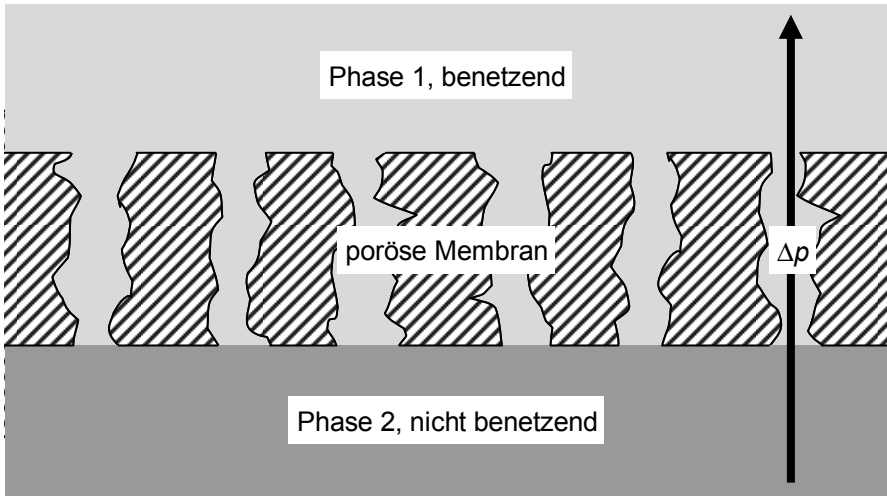


Abb. 14.1. Phasentrennung und Phasenkontakt in einem Membrankontaktor

der benetzenden Phase aus den Membranporen und sichert auf diese Weise innerhalb des gesamten Moduls die Trennung beider Phasen.

Triebkraft für den Stoffübergang ist ein Konzentrationsgefälle der übergehenden Komponente. Aufgrund der unterschiedlichen Gleichgewichtskonzentrationen der Übergangskomponente in Abgeber- und Aufnehmerphase (Verteilungskoeffizient) muss hier exakter ausgedrückt von der Differenz des chemischen Potentials gesprochen werden.

14.2.1 Abgrenzung von anderen Membranprozessen

Membrankontaktoren sind eine logische Ergänzung der Membranapparate. Unterscheidet man die Membranverfahren nach dem Mechanismus des Stofftransportes, so lassen sich zwei große Gruppen definieren: Die Membranverfahren mit diffusivem Stofftransport durch eine nicht-poröse Membran (Gaspermeation, Pervaporation, Umkehrosmose) und die Membranverfahren mit konvektivem Stofftransport durch eine poröse Membran (Ultra-, Mikrofiltration). Membrankontaktoren stellen den dritten denkbaren Fall dar, nämlich den des *diffusiven Stofftransportes durch eine poröse Membran*.

Zugleich unterscheiden sich Membrankontaktoren grundsätzlich von allen anderen Membranapparaten, da hier keine spezifische Trenneigenschaft der Membran wie Selektivität oder Cut-Off genutzt wird. Vielmehr dient die Membran allein der Stabilisierung der Phasengrenzfläche, spielt also gewissermaßen eine passive Rolle. Trotz dieses Unterschiedes haben Membrankontaktoren in der Auslegung und im Betrieb weitgehende Gemeinsamkeiten mit herkömmlichen Membranverfahren. Sie können daher im erweiterten Sinn zu den Membranverfahren gezählt werden.

14.2.2 Vergleich mit klassischen Kontaktapparaten

Membrankontaktoren konkurrieren mit klassischen Kontaktapparaten wie Mixer-Settler-Kaskaden, Füllkörper- oder Bodenkolonnen und Sprühtürmen. Im Vergleich zu diesen bieten sie eine Reihe prinzipieller Vorteile [8, 14, 25]:

- Die Mengenströme beider Phasen sind unabhängig voneinander, das Phasenverhältnis somit frei wählbar. Diese Eigenheit ist besonders förderlich für Anwendungen, bei denen ein außergewöhnlich hohes oder ein sehr niedriges Verhältnis von Feed zu Lösungsmittel sinnvoll ist – beispielsweise um den Verbrauch eines teuren Extraktionsmittels oder die Kosten einer anschließenden Aufreinigung zu minimieren. Im Gegensatz dazu sind Kolonnen in solchen Fällen einer Begrenzung durch Flutung oder Austrocknung unterworfen.
- Da die Phasen nicht ineinander dispergiert werden, entfällt die Notwendigkeit einer nachgeschalteten Stufe zur Phasentrennung. Darüber hinaus besteht keine Gefahr der Bildung einer stabilen Emulsion und auch eine Dichtedifferenz der kontaktierten Phasen ist zum Betrieb des Apparates nicht erforderlich. Vielmehr kann der Membrankontaktor in beliebiger Lage und Richtung durchströmt werden.
- Die Phasengrenzfläche ist wohl definiert und konstant. Diese Unabhängigkeit vom Phasenverhältnis erlaubt eine erheblich sicherere Vorhersage der Leistung des Apparates. Demgegenüber ist die Grenzfläche bei dispergierenden Kontaktoren sehr schwierig zu bestimmen, da die Tropfen- bzw. Blasengrößenverteilung in bedeutendem Maße von den Betriebsbedingungen sowie den Fluideigenschaften abhängt.
- Zur Grenzflächenerzeugung wird keine Energie dissipiert (Energiekosten, Kühlung).
- Die modulare Bauweise der Membrankontaktoren ermöglicht zum einen ein problemloses Scale-up. Zum anderen erlaubt eine Parallelschaltung die flexible Behandlung eines großen Durchsatzbereichs durch einfaches Zu- oder Abschalten von Modulen.
- Durch den Einsatz eines Membrankontaktors in Kombination mit gleichgewichtsbestimmten Reaktionen kann eine Umsatzsteigerung durch selektive Produktabtrennung erzielt werden (s. Kap. 15).
- Der Membrankontaktor bedarf keinerlei beweglicher Teile.

Obwohl Membrankontaktoren mit jeder Membraneometrie verwirklicht werden können, werden heute wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche vornehmlich Kapillar- und Hohlfasermembranen verwendet. Hierdurch ergeben sich zwei weitere Vorteile gegenüber klassischen Kontaktoren:

- Es sind sehr hohe volumenspezifische Phasengrenzflächen von 5 000 bis zu 30 000 m²/m³ realisierbar [31]. Diese Werte liegen um einen Faktor von etwa 30 über denen, die mit konventionellen Gasabsorbern erreichbar sind und um einen Faktor von 500 über denen gewöhnlicher Extraktionskolonnen [8]. Die hiermit in engem Zusammenhang stehende Effektivität eines Stoffaustauschapparates wird häufig als „Höhe einer Übertragungseinheit“ (engl.: „height of

transfer unit“) HTU ausgedrückt. Diese liegt folglich für die bedeutend effizienteren Membrankontaktoren um Größenordnungen niedriger.

- Die im Faserinneren (Lumen) geführte Phase erfährt keine Rückvermischung. Aus diesem Grund sind für die Lumenphase ausgesprochen hohe Reinheiten möglich. Ein Beispiel hierfür ist die Reinstwasser-Entgasung für die Mikroelektronik-Industrie, eine Anwendung, in der mit Membrankontaktoren geforderte Sauerstoffgehalte von < 1 ppb realisiert werden [19].

Diese Vorteile ermöglichen den Bau von sehr kompakten Kontaktapparaten mit vielen theoretischen Trennstufen (s. Kap. 14.5.2). Darüber hinaus ergibt sich aus dem ersten und dritten Punkt ein einzigartiger Vorteil, der genauere Betrachtung verdient: Die Bedeutung der Unabhängigkeit der Kontaktfläche vom Volumenstromverhältnis der eingesetzten Phasen soll hier am Beispiel der Flüssigextraktion verdeutlicht werden. Analog gilt jedoch dasselbe für die Gasabsorption. In der Flüssigextraktion ist die Aufbereitung des Extraktionsmittels häufig der kostenintensivste Schritt. Es wird daher angestrebt, die aufzubereitende Menge möglichst gering zu halten. Hierzu werden Extraktionsmittel mit möglichst großem Verteilungskoeffizienten (Lösungsvermögen) eingesetzt mit dem Ziel, diese möglichst hoch zu beladen. Im Extraktionsapparat führt dies aber zu einem Volumenstromverhältnis zwischen Feed und Extraktionsmittel, das deutlich über eins liegt, und folglich zu einem erheblichen Verlust an Austauschfläche. Hier ist also bei der Auslegung ein Kompromiss zwischen Extraktionsleistung und Aufbereitungskosten des Extraktionsmittels zu finden. Der Membrankontaktor bietet dagegen bei jedem Phasenverhältnis eine konstante und sehr große volumenspezifische Austauschfläche, so dass der Prozess deutlich wirksamer in punkto Minimierung der Regenerationskosten optimiert werden kann.

Zu den wichtigsten Nachteilen von Membrankontaktoren gehören folgende Punkte:

- Die Membran verkörpert einen zusätzlichen Transportwiderstand. Allerdings ist der Anteil der Membran am Gesamtwiderstand keineswegs immer von Einfluss und hängt in starkem Maße auch von der Betriebsweise ab.
- Bei längerem Betrieb kann es zur Änderung der Benetzungseigenschaften der Membran kommen, beispielsweise durch Anlagerung von Tensiden. Hierdurch ist eine unerwünschte Phasenvermischung innerhalb des Kontaktors möglich.
- Bei Feststoff-beladenen Strömen besteht die Gefahr der Modulverblockung. Einerseits können die Partikel zur Verstopfung der Fasern führen, andererseits aber auch durch Ablagerung in Gebieten niedriger Strömungsgeschwindigkeit (Totraumzonen) die Strömungsverhältnisse im Modulmantelraum erheblich beeinträchtigen. Dies erfordert die Vorschaltung einer zusätzlichen Trenneinheit (Filtration) vor den Membrankontaktor.
- Bei Hohlfasermodulen können im Modulmantelraum Maldistributionseffekte wie Bachbildung, Randgängigkeit, Totraumzonen oder Kurzschlussströmungen auftreten, die die Effektivität des Apparates deutlich herabsetzen. Entwicklungen im Bereich der Modulkonstruktion [8] haben dieses Problem aber bereits angegangen und werden den Effizienzverlust weiter minimieren (s. Kap. 14.4).

- Membranen haben eine begrenzte Lebensdauer, die Kosten eines periodischen Ersatzes müssen daher Berücksichtigung finden.
- An die Pottingmaterialien (z.B. Epoxid- oder Polyurethanharz) sind besondere Anforderungen geknüpft, da sie gegenüber den in vielen Anwendungen eingesetzten organischen Lösungsmitteln chemisch resistent sein müssen.
- Druckverlustbeschränkungen zur Sicherstellung der Phasentrennung führen zu einer Limitierung der erreichbaren Anzahl theoretischer Trennstufen (s. Kap.14.5).

Die genannten Nachteile sind größtenteils beherrschbar und werden mehr als aufgewogen durch die Vielzahl der dargestellten Vorteile.

14.3 Membranen

Grundsätzlich eignen sich alle mikroporösen Membranen (s. Kap. 10.2) zum Bau von Membrankontaktoren. Die Phasentrennung gelingt jedoch dann besonders sicher, wenn Membranen mit möglichst kleinen Poren verwendet werden, da in diesem Fall die zu benetzende Porenoberfläche besonders groß ist. Wie in Kapitel 14.5 gezeigt wird, steigt der Durchbruchdruck für die nicht-benetzende Phase proportional mit kleiner werdendem Porenradius. Daher sind vor allem Ultrafiltrationsmembranen mit ihren Porendurchmessern von $d_p < 0,01 \mu\text{m}$ für den Einsatz in Kontaktoren sinnvoll.

Neben der chemischen Beständigkeit ist die Benetzungseigenschaft des Membranmaterials ein weiteres wesentliches Auswahlkriterium. Diese sollte so gewählt werden, dass die Membran bevorzugt von einer der beiden Phasen benetzt wird, also entweder möglichst hydrophil oder möglichst hydrophob ist. Zu bedenken ist allerdings die verstärkte Neigung hydrophober Membranen zu Fouling (s. Kap. 10.5) in wässrigen Systemen. Ungeeignet sind hydrophil beschichtete Membranen aus hydrophobem Werkstoff, da es bei der Phasentrennung auf eine durchgehend gleiche Benetzungsqualität der Membran ankommt. Ebenso ungeeignet sind doppelt asymmetrische Membranen, da diese einen erhöhten Transportwiderstand bewirken, ohne einen nennenswerten Vorteil zu bieten.

Wie bereits erwähnt, werden aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche vor allem Kapillar- und Hohlfasermembranen in Kontaktoren eingesetzt. Der Erhöhung der spezifischen Oberfläche sind jedoch Grenzen gesetzt: Je dünner der Kapillarquerschnitt ist, desto größer ist der Druckverlust in der Lumenphase und umso größer ist auch die Verblockungsgefahr durch suspendierte Feststoffpartikel.

14.4 Modulkonstruktionen

Zwar lassen sich konzentrationsgetriebene Stoffaustauschprozesse mit einer Vielzahl unterschiedlicher Modulkonfigurationen realisieren, doch haben insbesondere aufgrund ihrer großen Packungsdichte Kapillar- und Hohlfasermodule größte Be-

deutung erlangt. Die wesentlichen Anforderungen, die an ein Kontaktormodul geknüpft sind, lauten:

- Hohe Packungsdichte, d.h. große volumenspezifische Membranfläche,
- minimierte Trennleistungsverluste durch optimierte Strömungsführung,
- chemische Resistenz der Membranen sowie aller Modulkomponenten wie z.B. Modulgehäuse und Einharzmaterial, die mit den Fluiden in Kontakt kommen,
- kostengünstige Fertigung,
- geringe Druckverluste.

Der letztgenannte Punkt ist zwar für Membrankontaktoren weniger bedeutsam als etwa für die Gaspermeation oder Pervaporation. Dennoch limitiert ein maximal zulässiger Druckverlust die hydraulische Belastung des Kontaktors, da ein Überschreiten der erlaubten Grenzen z.B. durch zu hohe Volumenströme zur Phasenvermischung führt (s. Abschn. 14.5.5).

Hauptaugenmerk der Moduloptimierung gilt der Strömungsführung im Modulmantelraum, da die Minimierung von Maldistributionseffekten wie Bachbildung, Totraumzonen und Randgängigkeit in erheblichem Maße zur Effizienzsteigerung der Stoffaustauschleistung beitragen kann. Gerade die konzentrationsgetriebenen Transportprozesse erfordern eine strikte Gegenstromführung, denn Rückvermischung und uneinheitliche Strömungsverhältnisse führen direkt zu Triebkraftverlusten und Leistungseinbußen.

Das weitaus bekannteste und für industrielle Anwendungen am häufigsten eingesetzte Modul ist der in Abb. 14.2 dargestellte Liqui-Cel[®] Kontaktor der Firma Membrana GmbH (Charlotte, NC; Celgard Inc., ehem. Hoechst Celanese Group).

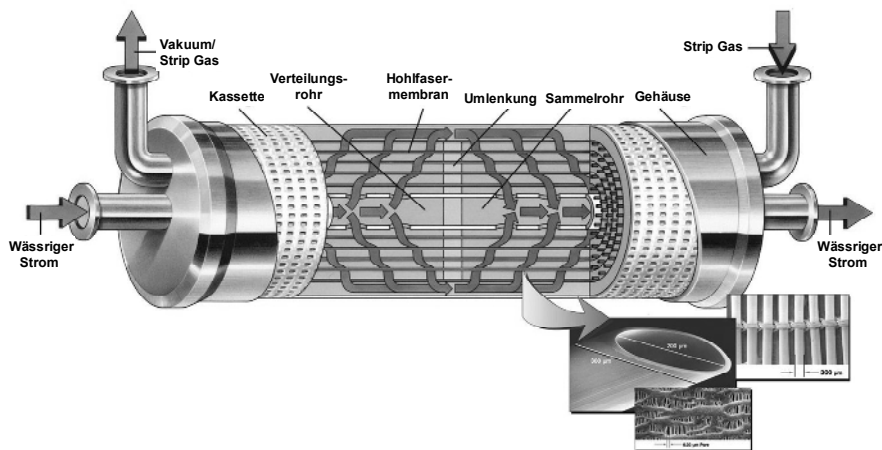


Abb. 14.2. Liqui-Cel[®] Membrankontaktors

Dieses 4-End-Modul soll hier als Beispiel für verschiedene konstruktive Maßnahmen zur Optimierung der hydrodynamischen Verhältnisse im Mantelraum dienen. Das zentral verlaufende Sammel- und Verteilungsrohr erzwingt in Kombination mit dem Wehr (Umlenkbarriere) eine Kreuzgegenstromführung der Phasen und sorgt somit für verbesserte Stoffaustauschbedingungen auf der Faseraußenseite sowie gleichzeitig für eine Minimierung von Bypass-Strömen. Darüber hinaus sind die Hohlfasern zu einer Art Matte miteinander verwebt und um das Zentralrohr gewickelt. Dies garantiert die Umspülung jeder einzelnen Faser und einheitliche Faserabstände zueinander, wodurch gleichförmigere Strömungsverhältnisse (Vermeidung von Rückvermischung) realisiert werden.

Tiefer soll an dieser Stelle nicht auf Modulkonstruktion und -optimierung eingegangen werden. Vielmehr sei auf das Kapitel 5 verwiesen sowie im Besonderen auf die Veröffentlichung von Gabelman und Hwang [8], in der eine Zusammenstellung kommerziell erhältlicher Module für industrielle Anwendungen und verschiedene Konzepte der konstruktiven Optimierung wiedergegeben sind.

14.5 Auslegung von Membrankontaktoren

Die Auslegung von Membrankontaktoren wird durch zwei Forderungen bestimmt:

1. Erfüllung der Trennaufgabe
2. Sicherstellung der Phasentrennung

Die erste Forderung führt zur Frage nach der benötigten Membranfläche bzw. Gesamtlänge des Kontaktors. Die hierzu benötigten Gleichungen werden in Abschnitt 14.5.2 diskutiert.

Die zweite Forderung ist dann erfüllt, wenn die zulässige transmembrane Druckdifferenz an jeder Stelle des Membranmoduls eingehalten wird. Dies führt zu einer notwendigen Beschränkung der hydraulischen Belastung des Moduls, die in Abschnitt 14.5.5 erörtert wird.

Zunächst aber werden allgemeine Heuristiken zur Auslegung von Membrankontaktoren vorgestellt.

14.5.1 Auslegungsheuristiken

Bei der Auslegung eines Membrankontaktors sind eine Reihe einfacher Regeln zu beachten, die unmittelbar einsichtig sind:

- Der Membranwerkstoff ist so zu wählen, dass die Membran von der Phase mit den günstigeren Stofftransporteigenschaften benetzt wird. In der Regel ist dies bei gas-flüssig Systemen die Gasphase, bei flüssig-flüssig Systemen die Phase mit dem höheren Lösungsvermögen.
- Zur Minimierung des Anlagenvolumens sollten Hohlfasermembranen mit möglichst kleinem Durchmesser verwendet werden. Der Verringerung des Faser-

durchmessers sind allerdings durch suspendierte Feststoffe und Druckverlust Grenzen gesetzt.

- Sind besonders hohe Abreicherungsgrade zu erzielen, ist die Abgeberphase im Lumen eines Hohlfaserkontakts aufzugeben, da hier im Gegensatz zum Mantelraum keine Toträume und Rückvermischungen auftreten.
- Wenn möglich, sollte der geschwindigkeitslimitierende Transportschritt an der Außenseite der Hohlfasermembran liegen, da hier die Stoffaustauschfläche größer ist als auf der Faserinnenseite.
- Enthält eine der beiden Phasen Feststoffe, sollte sie im Lumen des Hohlfasermoduls geführt werden, da es im Mantelraum infolge von Totzonen zu Sedimentierung und Verblockung kommen kann. Generell empfiehlt sich jedoch die Abtrennung suspendierter Partikel vor dem Membrankontaktor.

14.5.2 Auslegungsgleichungen

Da Membrankontaktoren häufig in Konkurrenz zu Boden- und Füllkörperkolonnen stehen, liegt es nahe, sie mit ähnlichen Mitteln zu beschreiben. Bei Kolonnen hat sich das von Chilton und Colburn [5] vorgeschlagene HTU/NTU-Prinzip¹ durchgesetzt. Hierbei wird die benötigte Kolonnenhöhe l aus dem Produkt der Höhe einer „Übertragungseinheit“ (HTU) und der benötigten Anzahl von „Übertragungseinheiten“ (NTU) gebildet:

$$l = \text{HTU} \cdot \text{NTU}. \quad (14.1)$$

Aus den Stoffbilanzen für einen beliebigen Kontaktapparat können Beziehungen für HTU und NTU hergeleitet werden. Trifft man dabei folgende Annahmen:

- stationäres System,
- axiale Strömung,
- Gegenstrombetrieb,
- stark verdünntes Stoffsystem,

und bezeichnet die Abgeberphase mit „1“ und die Aufnehmerphase mit „2“, so erhält man:

$$l = \underbrace{\frac{\bar{u}_1}{K_{ges,1} \cdot a}}_{\text{HTU}} \cdot \underbrace{\left[\frac{1}{1 - H_{12} \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_2}} \cdot \ln \left(\frac{C_{1\alpha} - H_{12} \cdot C_{2\omega}}{C_{1\omega} - H_{12} \cdot C_{2\alpha}} \right) \right]}_{\text{NTU}}. \quad (14.2)$$

¹ HTU: height of transfer unit, NTU: number of transfer units

Hierin ist der Term vor der Klammer als HTU aufzufassen, welcher ein Maß für die Effizienz des Kontaktors darstellt, während der Ausdruck in eckigen Klammern als NTU die Schwierigkeit der Trennaufgabe widerspiegelt [25]. Der Stoffdurchgangs- oder auch Gesamttransportkoeffizient $K_{ges,l}$ ist bezogen auf die Abgeberphase formuliert (s. Anhang B). Die Herleitung dieser Beziehung ist im Anhang A zusammengefasst.

Für den Fall, dass der Partitionskoeffizient H_{12} sehr klein ist und/oder die Aufnahmephase im Überschuss eingesetzt wird, kann Gl. (14.2) vereinfacht werden zu:

$$l = \frac{\bar{u}_1}{K_{ges,l} \cdot a} \cdot \ln \left(\frac{C_{1\alpha}}{C_{1\omega}} \right). \quad (14.3)$$

Beide Lösungen sind noch unabhängig von der verwendeten Membran und der Ausführung des Membranmoduls. Die Auswirkung dieser und anderer Einflussgrößen sind im Gesamttransportkoeffizienten $K_{ges,l}$ zusammengefasst, welcher aus der Betrachtung der Stofftransportvorgänge an der Membran gewonnen werden kann.

14.5.3 Stofftransportvorgänge in Membrankontaktoren

Der Stofftransport in Membrankontaktoren erfolgt in der Regel in drei Schritten (Abb. 14.3):

1. Transport aus der Abgeberphase an die Membranwand ①,
2. Transport durch die Membranporen ② und
3. Transport von der Membran in die Aufnehmerphase ③.

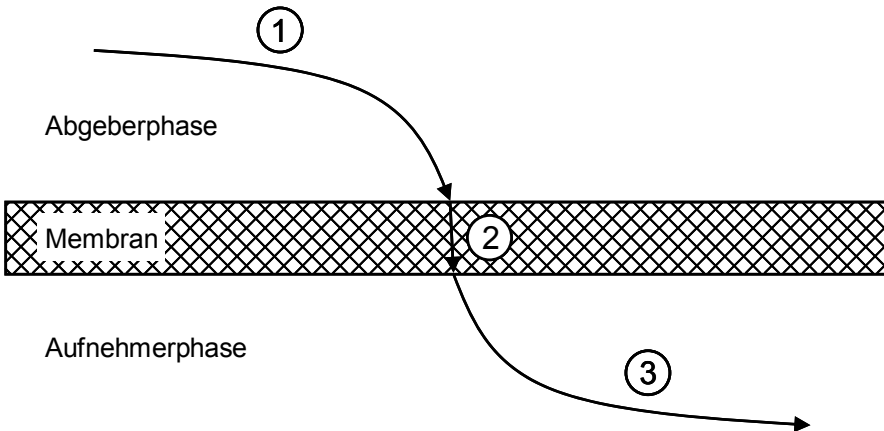


Abb. 14.3. Stofftransportschritte in Membrankontaktoren

Der Stofftransport der einzelnen Schritte kann rein konvektiv, rein diffusiv oder aus einer Kombination beider Transportmechanismen resultieren. Um diese unterschiedlichen Fälle einheitlich beschreiben zu können, bedient man sich der Formulierung mittels Stofftransportkoeffizienten, die den Transport an einer Grenzfläche erfassen.

Stoffübergang

Betrachtet man den Stofftransport nur auf einer Seite einer Grenzfläche, so spricht man von Stoffübergang. Als Grenzflächen werden Phasengrenzen und andere flächige Diskontinuitäten im Fluid, wie z.B. die Oberfläche einer gefluteten porösen Membran, bezeichnet. Zur quantitativen Beschreibung des Stofftransportes an einer Grenzfläche (Abb. 14.4) führt man den Stoffübergangskoeffizienten k ein, welcher in der Literatur der Stoffübertragung auch häufig mit β bezeichnet wird [20].

Zwei Annahmen werden getroffen:

1. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Fluss und der Triebkraft, welche durch den Stoffübergangskoeffizienten k als Proportionalitätsfaktor ausgedrückt wird. Die Triebkraft wird je nach System als Konzentrations-, Molenbruch- oder Partialdruckgefälle formuliert.
2. Die Triebkraft wird als Differenz zwischen dem Wert an der Phasengrenze und dem Wert in der sog. Kernströmung („bulk“) geschrieben. Kernströmung bedeutet, dass hier durch Mischungseffekte (z.B. Turbulenz) eine einheitliche Konzentration vorherrscht, während im Bereich der Grenzschicht ein Konzentrationsprofil und laminare Strömungsverhältnisse vorliegen. Innerhalb der Grenzschicht findet daher allein diffusiver Stoffaustausch statt. Dabei ist die Ausdehnung der Grenzschicht im Allgemeinen dadurch definiert, dass 99 % des Wertes der Kernströmung erreicht sind (im Fall eines in Richtung zur Phasengrenze abfallenden Gradienten) [20].

Die Ausführungen unter 2. zeigen, dass in den Stoffübergangskoeffizienten k sowohl der Diffusionskoeffizient als auch indirekt über die Grenzschichtdicke die Strömungsverhältnisse einfließen.

Es ergeben sich die gleichwertigen Formulierungen:

$$\begin{aligned}
 \dot{n}'' &= k_C \cdot (C_1 - C_{12}) \\
 &= k_x \cdot (x_1 - x_{12}) \\
 &= k_p \cdot (p_1 - p_{12}).
 \end{aligned}
 \tag{14.4}$$

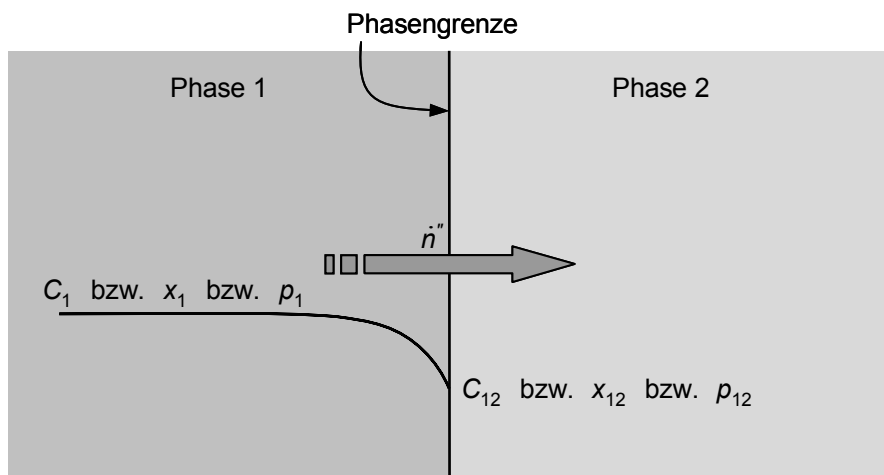


Abb. 14.4. Stofftransport an einer Grenzfläche

Bemerkungen:

1. Zu beachten ist, dass sich die Transportkoeffizienten in Betrag und Dimension unterscheiden:

$$[k_C] = \frac{\text{m}}{\text{s}} ; [k_x] = \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} ; [k_p] = \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} . \quad (14.5)$$

Sie lassen sich ineinander umrechnen mit:

$$k_C = \frac{M}{\rho} \cdot k_x = \frac{M}{\rho} \cdot p_{\text{ges}} \cdot k_p . \quad (14.6)$$

2. Alle Informationen über die Diffusivität des transportierten Stoffes, die Strömungsbedingungen an der Phasengrenze und die lokale Geometrie sind in den Transportkoeffizienten enthalten. Der Wahl einer geeigneten Korrelation für den Transportkoeffizienten kommt daher wesentliche Bedeutung zu (s. Abschn. 14.5.4). Gleichzeitig ist für eine präzise Beschreibung des Stoffübergangs die Genauigkeit der in der Korrelation enthaltenen Stoffdaten (Diffusionskoeffizient, Viskosität) entscheidend.
3. Die Triebkraftgrößen, sprich Konzentrationen an der Phasengrenzfläche sind zunächst unbekannt und experimentell unzugänglich. Sie müssen daher aus der Formulierung eliminiert werden.

Stoffdurchgang

Im Gegensatz zum Stoffübergang bezeichnet der Stoffdurchgang den Stofftransport über Grenzflächen hinweg. Wie bereits erläutert, lässt sich der Gesamttransport bei Membrankontaktoren aufgrund der in der Regel vorhandenen zwei Grenzflächen in drei Schritte aufteilen (Abb. 14.3). Um den Stoffdurchgang zu beschreiben, werden die Transportgleichungen für jeden Transportschritt formuliert und miteinander verknüpft.

Dies wird im Anhang B am Beispiel des Stoffdurchgangs von einer Gasphase in eine Flüssigkeit in einem Membrankontaktor verdeutlicht. Wie dort ausführlich hergeleitet wird, erlaubt es die Verknüpfung der einzelnen Transportgleichungen, den Stoffstrom schließlich kompakt zu formulieren und die Triebkraft lediglich durch die Konzentrationen in den Kernströmungen beider kontaktierenden Fluide auszudrücken:

$$\dot{n}'' = K_{ges,g} \cdot (C_1 - H_{23} \cdot C_3). \quad (14.7)$$

Hierin ist mit H_{23} der Verteilungskoeffizient bezeichnet, während $K_{ges,g}$ den auf die Gasseite bezogenen Gesamttransportkoeffizienten darstellt. Als Kehrwert formuliert erhält man den Gesamtwiderstand ($1/K_{ges,g}$), der sich additiv aus den Einzelwiderständen der beiden Grenzschichten und der porösen Membran ergibt:

$$\frac{1}{K_{ges,g}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{H_{23}}{k_3}. \quad (14.8)$$

Es bleibt die Aufgabe, die Werte der Transportkoeffizienten der einzelnen Transportschritte zu bestimmen.

14.5.4 Korrelationen für Transportkoeffizienten

Zur Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten K_{ges} müssen die Transportkoeffizienten der einzelnen Transportschritte bekannt sein. In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen zu diesem Thema, in denen eine Vielfalt an Korrelationen vor allem für den mantelseitigen Stoffübergang angegeben wird. So ist z.B. in [8] eine umfangreiche Zusammenfassung an Korrelationen für verschiedene Membraneometrien, Modulausführungen und Strömungsbedingungen aufgeführt. Einige der Beziehungen sind anhand theoretischer Betrachtungen hergeleitet, die meisten allerdings sind empirischer Natur und daher nur bedingt anwendbar.

Die Qualität dieser Korrelationen wird maßgeblich von den Strömungsverhältnissen beeinflusst. Sind die hydrodynamischen Bedingungen eines Transportschrittes wohl definiert, so lassen sich sehr genaue Korrelationen angeben, die in guter Übereinstimmung mit Theorie und Experiment stehen. Solche Strömungsbedingungen bestehen beispielsweise im Inneren von Hohlfasermembranen (lami-

nare Rohrströmung), aber auch in der Wand einer porösen Membran (keine Strömung, reine Diffusion).

Bei unregelmäßigen hydrodynamischen Bedingungen, wie sie etwa durch transiente Strömung, Bachbildung, Totzonen oder Rückvermischung entstehen, sinkt die Qualität der Korrelationen. Solche uneinheitlichen Strömungszustände herrschen etwa an Flachmembranen sowie im Mantelraum von Hohlfaser- und Kapillarmodulen. Um die Genauigkeit der Beziehungen in diesem Fall zu erhöhen, können sie experimentell an den jeweiligen Modultyp angepasst werden.

Eine allgemeine Form der Stoffübergangsgesetze kann durch folgende Kennzahlbeziehung wiedergegeben werden [8]:

$$\text{Sh} = \text{Re}^\alpha \cdot \text{Sc}^\beta \cdot f(\text{Geometrie}) \quad \text{mit} \quad \text{Sh} = \frac{k \cdot d}{D}. \quad (14.9)$$

Der Transportkoeffizient k ist in der dimensionslosen Sherwood-Zahl Sh enthalten, welche sich in den meisten Fällen als Funktion der Reynolds-Zahl Re , der Schmidt-Zahl Sc und der geometrischen Verhältnisse darstellen lässt. In Tabelle 14.1 sind einige der wichtigsten Korrelationen zusammengestellt.

Tabelle 14.1. Stofftransportkorrelationen für Membrankontaktoren

Transportschritt	Korrelation	Bemerkung
<u>Hohlfaser- und Kapillarmembranen</u>		
a) Laminare Strömung im Faserlumen	$\frac{k \cdot d_i}{D} = 1,62 \cdot \left(\frac{d_i^2 \cdot u}{l \cdot D} \right)^{\frac{1}{3}}$	Lévéque-Lösung, theoretisch und experimentell gesichert [6, 8, 25]
b) Nicht-poröse Membran	$k = \frac{D \cdot H_M}{\delta}$	D ist der Diffusionskoeffizient der permeierenden Komponente im Membranmaterial [25]
c) Geflutete poröse Membran	$k = \frac{D}{\delta} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right)$	[25]
d) Parallelströmung auf Faseraußenseite	$\frac{k \cdot d_{hyd}}{D} = 1,25 \cdot \left(\frac{d_h^2 \cdot \bar{u}}{l \cdot v} \right)^{0,93} \cdot \left(\frac{v}{D} \right)^{0,33}$	[6, 8]
e) Kreuzstrom	$\frac{k \cdot d_a}{D} = 1,4 \cdot \left(\frac{d_a \cdot \bar{u}}{D} \right)^{\frac{1}{3}}$	Zuverlässig, falls keine Bachbildung auftritt [25]
<u>Flachmembranen</u>		
f) Laminar überströmte Platte	$\frac{k \cdot L}{D} = 0,646 \cdot \left(\frac{L \cdot u_\infty}{v} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{v}{D} \right)^{\frac{1}{3}}$	Theoretisch sehr gut fundiert [6]
g) Turbulente Strömung zwischen zwei parallelen ebenen Platten	$\frac{k \cdot d_{hyd}}{D} = 0,026 \cdot \left(\frac{d_{hyd} \cdot \bar{u}}{v} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{v}{D} \right)^{\frac{1}{3}}$	Hydr. Durchmesser ergibt sich aus der Spaltweite [6] $d_{hyd} = [2/\pi] \cdot \delta_{Spalt}$

14.5.5 Druckverlust und transmembraner Druck

Wie eingangs erläutert, wird die Phasentrennung in Membrankontaktoren durch ein Zusammenspiel von Benetzungseigenschaften und transmembranem Druck erreicht. Dieser darf einen Mindestwert nicht unterschreiten, da ansonsten die benetzende Phase aus der Membran austritt. Ebenso darf ein Maximalwert nicht überschritten werden, da andernfalls die nicht-benetzende Phase durch die Membran hindurchbricht. Aus diesem Grund wird dieser kritische Maximaldruck auch als *Durchbruchdruck* bezeichnet. Er hängt vom Stoffsystem, dem Membranwerkstoff und der Porengröße ab und kann mit Hilfe der Young-Laplace Gleichung berechnet werden [8, 25]:

$$\Delta p = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{d_{\text{Pore}}} \quad (14.10)$$

In dieser Gleichung erfasst der Kontaktwinkel θ das Benetzungsverhalten der Membran. Ein größerer Kontaktwinkel bedeutet eine stärkere Polaritätsdifferenz zwischen Fluid und Membran und somit eine schlechtere Benetzbarkeit des Membranmaterials. Diese führt zu geringeren Durchbruchdrücken, da die Verdrängung der in den Poren befindlichen Phase weniger Energie erfordert. Die in Gl. (14.10) enthaltene Grenzflächenspannung γ gilt für die Kontaktierung zweier Flüssigphasen und ist im Fall eines gas-flüssig-Systems durch die Oberflächenspannung σ zu ersetzen. Die antiproportionale Abhängigkeit vom Porendurchmesser zeigt, dass die Phasentrennung umso sicherer gelingt, je kleiner die Porengröße gewählt wird.

Werte des maximal zulässigen Transmembrandrucks können für eine hydrophobe Membran und ein organisch-wässriges flüssig-flüssig-System bei bis zu 18 bar [23] – und damit um etwa ein bis zwei Größenordnungen über dem zulässigen Mindestdruck – liegen. Eine andere Untersuchung stellte dagegen bei einem weniger stabilen System mit hydrophiler Membran einen Phasendurchbruch bereits bei 0,8–2,5 bar fest [24].

Trotz der Bemühungen, den Durchbruchdruck aus den Grenzflächenspannungen des Systems zu berechnen, werden in der Praxis die Benetzungseigenschaften der Membran so maßgeblich bereits von kleinen Spuren stets vorhandener Tenside beeinflusst, dass nur unzureichende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht. Es empfiehlt sich daher, Mindest- und Maximalwert des transmembranen Druckes an einem Modul selbst zu messen. Auch hier bleibt folglich nur die experimentelle Untersuchung am technischen System. Als Anhaltswert kann unter den genannten Vorbehalten ein Bereich des transmembranen Drucks von 0,2–0,5 bar angegeben werden.

Sind die Schranken des transmembranen Druckes bekannt, kann die maximal zulässige hydraulische Belastung des Moduls ermittelt werden. Hierbei ist zwischen Gegenstrombetrieb (Abb. 14.5) und Gleichstrombetrieb (Abb. 14.6) zu unterscheiden.

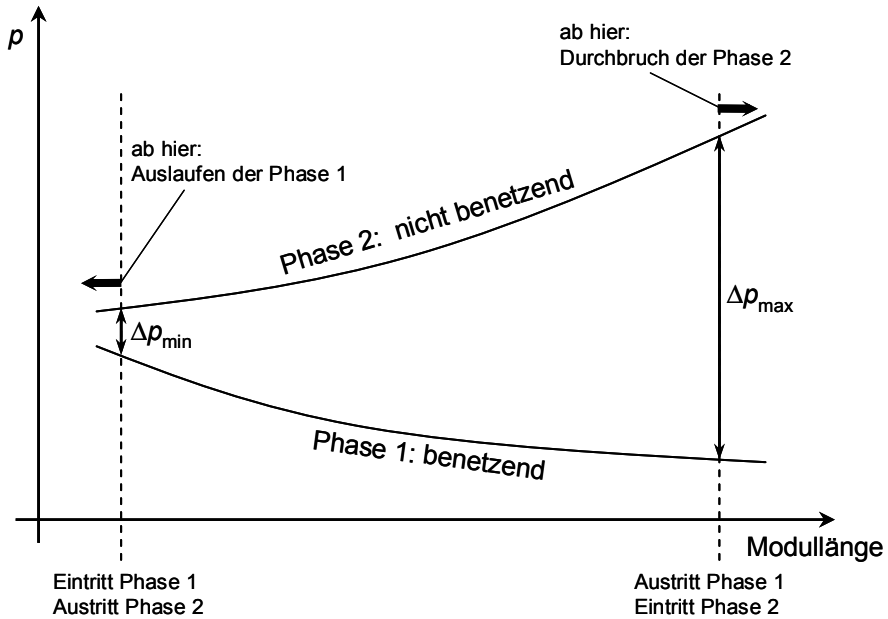


Abb. 14.5. Betrachtung des transmembranen Drucks anhand der Druckverläufe in Abgeber- und Aufnehmerphase bei Gegenstrombetrieb

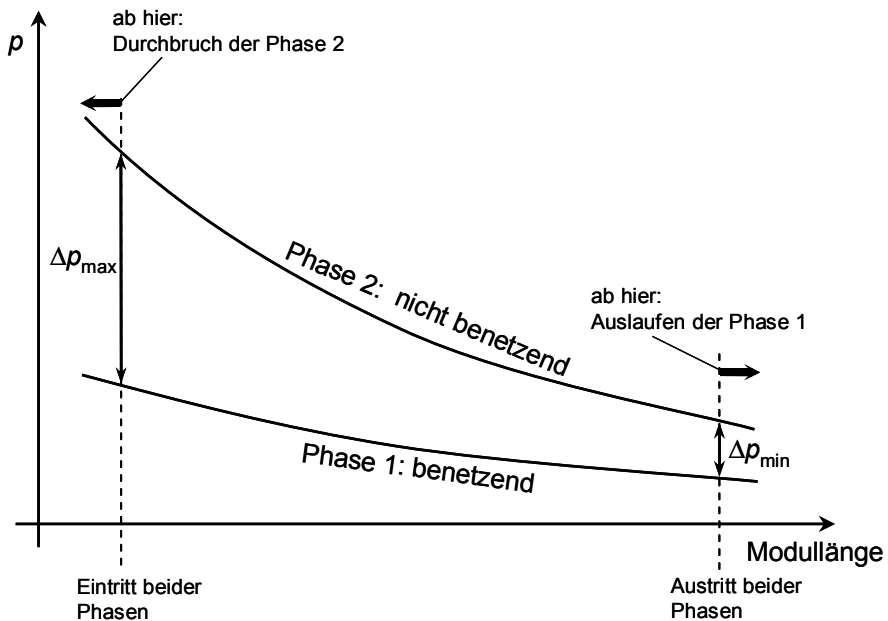


Abb. 14.6. Betrachtung des transmembranen Drucks anhand der Druckverläufe in Abgeber- und Aufnehmerphase bei Gleichstrombetrieb

Für ein gegebenes Modul, dessen Druckverlustcharakteristik (z.B. Herstellerangaben) bekannt ist, kann nun die maximale hydraulische Belastung, d.h. die maximal zu behandelnden Volumenströme pro Modul, bestimmt werden.

14.5.6 Auslegungsbeispiel

Strippung von VOCs aus Abwasser mittels Membrankontaktor

Ein mit flüchtigen organischen Komponenten (VOCs) belasteter Prozesswasserstrom (Index W) ist zu reinigen. Hierzu wird eine Strippung mit Luft (Index L) in einem Membrankontaktor durchgeführt.

Daten und Vorgaben:

- Die Strippluft wird in ausreichendem Überschuss eingesetzt: $\dot{V}_L = 5 \cdot \dot{V}_W$.
- Der Partitionskoeffizient der VOCs zws. Wasser und Luft beträgt $H = 1/30$.
- Diffusionskoeffizient der VOCs in

Wasser	$D_W = 8,90 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Luft	$D_L = 7,54 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
- Kinematische Viskosität bei 20°C von

Wasser	$\nu_W = 1,006 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Luft	$\nu_L = 15,31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
- Es wird ein Hohlfasermodul vom Typ Liqui-Cel® Extra-Flow 2.5x8 (s. Abb. 14.2) mit folgenden Daten eingesetzt:

Mantelrohrinnendurchmesser	$d_M = 6,65 \text{ cm}$
aktive Membranlänge	$l = 20,3 \text{ cm}$
Faseranzahl	$N = 7300$
Faserinnendurchmesser	$d_i = 220 \text{ }\mu\text{m}$
Membrandicke	$\delta = 40 \text{ }\mu\text{m}$
Porosität	$\varepsilon = 40 \text{ }\%$
Tortuosität	$\tau = 2,25$
Membranmaterial	Polypropylen (hydrophob)
- Die Druckverlustcharakteristik für die flüssige Durchströmung des Mantelraums ist in Abb. 14.7 gegeben. Der Druckverlust der Gasströmung ist vernachlässigbar.
- Vorversuche haben gezeigt, dass eine stabile Phasentrennung im Bereich $0,1 \leq \Delta p \leq 0,8 \text{ bar}$ gewährleistet ist.

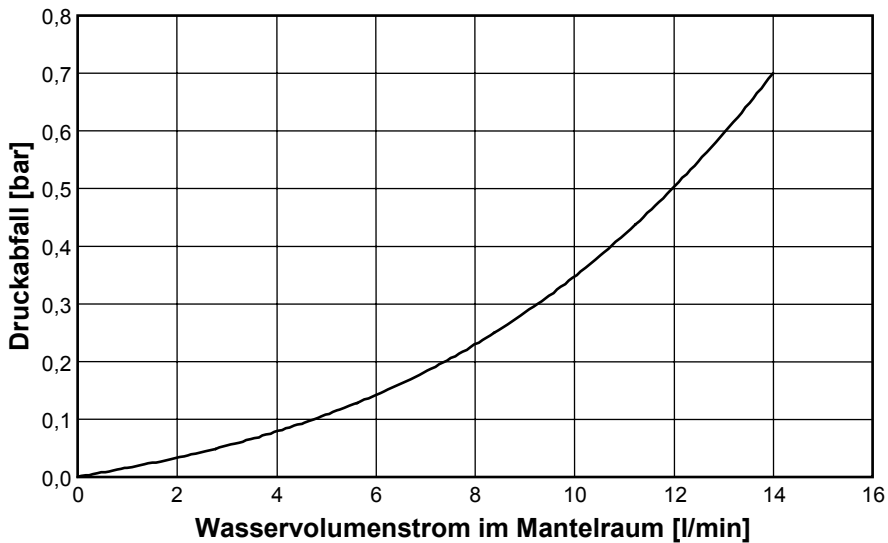


Abb. 14.7. Druckverlustcharakteristik des verwendeten Moduls

Fragen:

1. Welche Phasenführung ist zu wählen?
2. Welcher Volumenstrom des Prozesswassers kann maximal eingesetzt werden?
3. Welche prozentuale Abreicherung der VOCs wird im Modul erreicht, wenn dieses bei maximaler hydraulischer Belastung betrieben wird?

Lösung:

Zu 1) Beim Stoffaustausch zwischen Gas und Flüssigkeit ist der Stofftransport in der flüssigen Phase in der Regel um Größenordnungen langsamer als im Gas (s. Diffusionskoeffizienten). Dieser Schritt ist also der limitierende Transportschritt und muss zur Leistungssteigerung optimiert werden.

Dies kann bereits durch eine sinnvolle Wahl der Phasenführung geschehen: Im Mantelraum (Faseraußenseite) herrschen günstigere Transportbedingungen (Turbulenz, Queranströmung) als im Lumen (Faserinnenraum) der Hohlfasern. Außerdem entsteht der Phasenkontakt auf der Membranaußenseite, wo die Kontaktfläche größer ist als sie auf der Membraninnenseite wäre. Daher wird die flüssige Phase im Mantelraum und die Strippflut im Lumen eingesetzt.

Beide Phasen werden im Gegenstrom aneinander vorbeigeführt, da diese Betriebsweise zum einen hinsichtlich Stofftransportleistung dem Gleichstrom überlegen ist. Zum anderen ergeben sich aufgrund des vernachlässigbaren gaseitigen Druckverlustes keine Nachteile hinsichtlich Einhaltung der transmembranen Druckdifferenz.

Zu 2) Bei vernachlässigbarem gaseitigen Druckverlust ist allein der Druckverlust auf der Flüssigseite limitierend. Beim Eintritt des aufzubereitenden Prozesswassers in den Kontaktor muss der transmembrane Druck weniger als 0,8 bar betragen, um einen Durchbruch der Wasserphase ins Faserinnere zu vermeiden. Beim Austritt der wässrigen Phase aus dem Modul darf ein Differenzdruck von 0,1 bar nicht unterschritten werden, um einen Austritt der Strippluft in den Mantelraum zu verhindern.

Der Prozesswasserstrom darf folglich gerade so groß gewählt werden, dass ein Druckverlust von 0,7 bar bei Durchströmung des Modulmantelraums nicht überschritten wird. Aus der Druckverlustkurve entnimmt man die entsprechende maximale hydraulische Belastung von 14 l/min.

Das Modul kann mit jeglichen Volumenströmen betrieben werden, die unterhalb dieses Maximalwertes liegen. Dies würde dazu führen, dass eine geringere Endkonzentration der VOCs, also ein größerer Abreicherungsgrad, erzielt würde. Laut Aufgabenstellung soll aber die maximale hydraulische Belastung als Betriebspunkt gewählt werden. Der Gasvolumenstrom beträgt folglich 70 l/min.

Zu 3) Zunächst werden die Stofftransportkoeffizienten der drei Transportschritte bestimmt. Hierzu ist sowohl die mittlere Geschwindigkeit der Strippluft im Faserinneren zu berechnen:

$$\bar{u}_L = \frac{\dot{V}_L}{N \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_i^2} = 4,204 \frac{\text{m}}{\text{s}}, \quad (14.11)$$

als auch die Leerrohrgeschwindigkeit der durch den Mantelraum strömenden wässrigen Phase:

$$\bar{u}_W = \frac{\dot{V}_W}{\frac{\pi}{4} \cdot d_M^2} = 0,067 \frac{\text{m}}{\text{s}}. \quad (14.12)$$

Nun können die Transportkoeffizienten mit Hilfe der Korrelationen aus Tabelle 14.1 ermittelt werden. Für den lumenseitigen Stofftransport in der Gasphase ist aus der mittleren Gasgeschwindigkeit zunächst die Reynoldszahl zu berechnen, um zu prüfen, ob die nur für laminare Strömung geltende L  v  que-Lösung anwendbar ist:

$$\text{Re} = \frac{\bar{u}_L \cdot d_i}{\nu_L} = 60,4. \quad (14.13)$$

Die Strömungsverhältnisse im Faserinneren sind folglich laminar, der lumenseitige Stoffübergangskoeffizient ergibt sich somit zu:

$$k_{Lumen} = 1,62 \cdot \frac{D_L}{d_i} \cdot \left(\frac{d_i^2 \cdot \bar{u}_L}{l \cdot D_L} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,83 \frac{\text{cm}}{\text{s}}. \quad (14.14)$$

Der Stofftransportkoeffizient in der gasgefüllten porösen Membran beträgt:

$$k_{Membran} = \frac{D_L}{\delta} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) = 3,35 \frac{\text{cm}}{\text{s}}, \quad (14.15)$$

während sich der Transportkoeffizient für die Membranaußenseite (Kreuzstrom) berechnet zu:

$$k_{Mantel} = 1,4 \cdot \frac{D_W}{d_a} \cdot \left(\frac{d_a \cdot \bar{u}_W}{D_W} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,012 \frac{\text{cm}}{\text{s}}. \quad (14.16)$$

Wie erwartet ist der mantelseitige Transportkoeffizient erheblich kleiner als die Koeffizienten der beiden Transportschritte in der Gasphase, der Stofftransport wird folglich vom flüssigseitigen Stoffübergang im Mantelraum bestimmt. Dieser Größenunterschied ist sogar noch deutlicher, da korrekterweise die Transportwiderstände verglichen werden müssen. Hier fließt zusätzlich der Verteilungskoeffizient (Henrykoeffizient $H = 1/30$) ein, der die Widerstände in der Gasphase aufgrund der höheren Aufnahmekapazität für die VOCs gegenüber dem in der Flüssigphase noch weiter absenkt bzw. vernachlässigbar klein werden lässt (s. Anhang B, Gl. (14.47)):

$$K_{ges,W} = \frac{\frac{1}{d_a}}{\frac{H}{d_i \cdot k_{Lumen}} + \frac{H}{d_{lm} \cdot k_{Membran}} + \frac{1}{d_a \cdot k_{Mantel}}} \approx k_{Mantel} = 0,012 \frac{\text{cm}}{\text{s}}. \quad (14.17)$$

Mit Hilfe des Gesamttransportkoeffizienten ist nun der erzielbare Abreicherungsgrad bestimmbar. Da das Stripppgas im Überschuss eingesetzt wird, kann die vereinfachte Auslegungsgleichung (14.3) verwendet werden:

$$l = \frac{\bar{u}_W}{K_{ges,W} \cdot a} \cdot \ln \left(\frac{C_{W\alpha}}{C_{W\omega}} \right). \quad (14.18)$$

Die spezifische Oberfläche des Moduls (gebildet mit der aktiven Faserlänge) beträgt:

$$a = \frac{\pi \cdot d_a \cdot l \cdot N}{\frac{\pi}{4} \cdot d_M^2 \cdot l} = 1981 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}. \quad (14.19)$$

Damit ergibt sich schließlich der bei maximalen Volumenströmen erzielbare Abreicherungsgrad η zu:

$$\eta = 1 - \frac{C_{W\omega}}{C_{W\alpha}} = 1 - \exp\left(-\frac{l \cdot K_{ges,W} \cdot a}{\bar{u}_W}\right) = 50,5\% \quad (14.20)$$

Würde man den Kontaktor nicht mit maximalem Durchsatz betreiben, so könnten deutlich höhere Abreicherungsgrade erzielt werden. Beispielsweise würde ein Prozesswasserstrom von 5 l/min zu einem η von etwa 75 % und ein Strom von 1 l/min sogar zu einer Abreicherung der Organika von über 98 % führen. Bleibt man bei maximalem Prozesswasserstrom, so sind höhere Abreicherungsgrade nur durch Reihenschaltung der Kontaktormodule zu erzielen.

14.6 Anwendungen

Die Vielseitigkeit von Membrankontaktoren kann anhand der unzähligen Anwendungen abgelesen werden, die bislang größtenteils im Labormaßstab erprobt wurden. In der folgenden Auflistung sind einige Beispiele herausgegriffen:

- Abtrennung stark verdünnter Metallionen aus Lösungsmittel- und Abwasserströmen [28, 30, 32].
- Rückgewinnung einer Vielzahl flüchtiger organischer Verunreinigungen in der Abwasser- und Prozesswasseraufbereitung (u.a. 2-Chlorphenol, Benzol, Nitrobenzol, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Acrylnitril) [8, 14].
- Eine ganze Bandbreite von Stoffen (CO_2 , NO_2 , NO_x , Br_2 , H_2S , I_2 , N_2 , NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Essigsäure, HCl , Milchsäure, Ethan, Ethen, VOCs) wurden in Stripp- und Gasabsorptions-Prozessen ausgetauscht [8]. Ein potenzielles Anwendungsfeld bietet hierbei die Rauchgasentschwefelung (Reaktiv-Absorption von SO_2 mit Na_2SO_3) und die Paraffin-Olefin Trennung. Sehr interessant ist auch die Kombination von Strippung und Absorption in einem einzigen kompakten Apparat (flüssig-flüssig Kontaktor mit gasgefüllten Poren) [8, 14].
- In der präparativen und pharmazeutischen Chemie können Hohlfasersysteme zur Aufbereitung von Produkten mit hoher Wertschöpfung verwendet werden, beispielsweise zur Auftrennung von Enantiomeren [7, 22] oder zur Anreicherung von Wirkstoffen [3, 9].
- In der Biotechnologie ist der Einsatz von Membrankontaktoren zur Begasung von Säugetierzellkulturen [11], als Matrix zur Immobilisierung von Biokatalysatoren [10], zur Herstellung monoklonaler Antikörper [17] sowie zur Verwirklichung von organisch-wässrigen Zweiphasenfermentern [29] möglich.

Eine umfangreichere und stärker detaillierte Auswahl von flüssig-flüssig-Extraktionen sowie Absorptions- und Strippungsprozessen aus unterschiedlichsten Bereichen wurde von Gabelman und Hwang zusammengestellt [8]. Um den Rahmen dieses Kapitels nicht zu sprengen, seien neben oben genannten Anwendungen im Labor- und Pilotmaßstab lediglich die wesentlichen kommerziellen Anwendungen vorgestellt (s. Kap. 14.6.4). Sie sollen exemplarisch die Ausnutzung der speziellen Vorzüge der Membrankontaktoren verdeutlichen.

Alle bisherigen Ausführungen dieses Kapitels galten der „klassischen Variante“ der Membrankontaktoren. Diese lässt sich durch die Merkmale einer offenporigen, passiven Membran und eines rein konzentrationsgetriebenen Prozesses eindeutig von artverwandten Verfahren abgrenzen, die im erweiterten Sinne ebenfalls den Membrankontaktoren zugeordnet werden können. Zu den verwandten Prozessen zählen die Pertraktion und die Diffusionsdialyse, die zwar ebenfalls durch einen konzentrationsgetriebenen Stoffaustausch charakterisiert sind, aber dichte und damit selektive Membranen einsetzen. Auch die Membrandestillation unterscheidet sich von den klassischen Membrankontaktorprozessen, da die Membran zwar offenporig und in der Regel unselektiv bleibt, die Triebkraft aber in Form eines Temperaturprofils von außen aufgeprägt wird.

Aufgrund ihrer Ähnlichkeit und generellen Zugehörigkeit zum Membrankontaktor werden die Pertraktion, die Diffusionsdialyse und die Membrandestillation im Folgenden kurz vorgestellt.

14.6.1 Pertraktion

Die Pertraktion ist die Kombination eines Permeations- und eines Extraktionsprozesses. Triebkraft des Stoffaustausches ist die transmembrane Differenz des chemischen Potenzials der übergehenden Komponente [26]. Die Membran weist im einfachsten Fall eine dichte Struktur auf, sie kann aber auch mit einer selektiven Flüssigkeit gefüllte Poren besitzen oder aber als Kompositmembran aufgebaut sein, bei der eine poröse Stützstruktur mit einer dichten, sehr dünnen und selektiven Beschichtung versehen ist (s. Kap. 2).

Ein interessantes Anwendungsbeispiel für den letztgenannten Fall ist die Reaktivextraktion von Phenol aus wässriger Phase in einem Membrankontaktor bzw. Pertraktor mit silikonbeschichteten Membranen. Die Entfernung von Phenol aus wässrigen Medien stellt aufgrund des geringen Dampfdrucks, der niedrigen Molmasse und der Polarität des Phenols ein verfahrenstechnisches Problem dar. Die Flüssigextraktion in einem Membranpertraktor verspricht eine attraktive Lösung zu sein, da sie den Einsatz von Natronlauge als Aufnehmerphase erlaubt (Abb. 14.8). Hierbei wird das Phenol nach Permeation durch die PDMS-Beschichtung in einer schnellen Reaktion zu Natriumphenolat umgesetzt, so dass stets ein hohes treibendes Konzentrationsgefälle über die Membran erhalten bleibt.

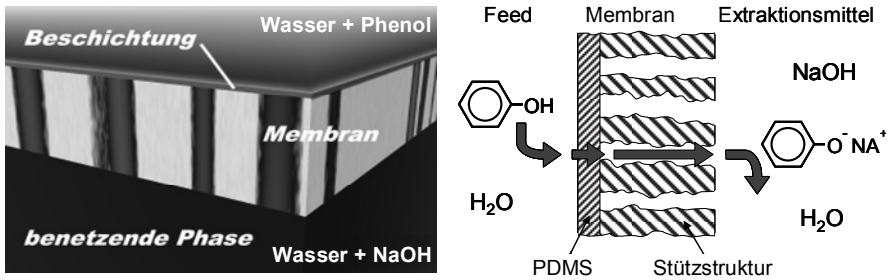


Abb. 14.9. Phenolextraktion über eine silikonbeschichtete Membran

Die Silikonbeschichtung der porösen, als Stützschicht fungierenden Membran hat dabei zwei Funktionen. Zum einen trennt sie die beiden wässrigen, im Stoffaustausch stehenden Phasen, zum anderen sorgt sie für eine selektive Permeation der Phenolmoleküle, während die Ionen der Lauge zurückgehalten werden.

Optimierungen der beschichteten Hohlfasern hinsichtlich minimaler Schichtdicken und guter Permeabilität des Silikonmaterials für Phenol haben in Einzelfaseruntersuchungen zu Transportkoeffizienten geführt, die eine gleiche Größenordnung wie solche offenporiger Membrankontaktoren erreichen ($K_{ges} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ m/s [18]).

14.6.2 Diffusionsdialyse

Die Diffusionsdialyse ist ein konzentrationsgetriebenes Verfahren, bei welchem ionenselektive Membranen zur Stofftrennung eingesetzt werden. Im Gegensatz zur Elektrodialyse (s. Kap. 11) resultiert der Ionentransport also nicht aus einem von außen aufgeprägten elektrischen Feld, sondern allein aus einem Gradienten im chemischen Potenzial über die Membran. Auch finden in einer Apparatur ausschließlich Membranen gleichen Typus, d.h. gleicher Selektivität, Verwendung. Im Fall der Säuredialyse sind dies Anionentauschermembranen, während im Fall der Basen- oder Laugendialyse Kationentauschermembranen eingesetzt werden.

Da in Kapitel 11 dieses Buchs ausführlich auf Struktur und Eigenschaften von Ionenaustauschermembranen eingegangen wird, sei an dieser Stelle lediglich folgendes kurz in Erinnerung gerufen: Ionenaustauschermembranen sind selektiv gegenüber Ionen hinsichtlich deren Ladungsart. So lassen beispielsweise Anionentauschermembranen bevorzugt Anionen permeieren, Kationen dagegen werden zurückgehalten. Allerdings kann bei der Diffusionsdialyse Elektroneutralität nur gewahrt bleiben, wenn entweder Ionen gleicher Ladung in die entgegengesetzte Richtung permeieren oder wenn die gleiche Menge an entgegen gesetzter Ladung in gleicher Richtung über die Membran transportiert wird.

Hieraus ergeben sich zwei verschiedene Verfahrensvarianten. Zum einen bietet sich die Möglichkeit, eine bestimmte Ionensorte aus Gründen der Elektroneutralität quasi aus der Feedphase „auszutreiben“. Hierbei stellt man ein sehr hohes Konzentrationsgefälle für eine Ionensorte von der Aufnehmerphase in Richtung

der Feedseite ein. Die in die Feedphase permeierenden Ionen erhöhen hierdurch die Triebkraft für die Permeation der abzutrennenden, gleichgeladenen Ionen in die Aufnehmerphase. Die Ionentauschermembran wird also in beiden Richtungen durchwandert und zwar so, dass die gleiche Ladungsmenge auf die eine wie auf die andere Seite transportiert wird. Dieser Fall des Ionenaustauschs zwischen den beiden Phasen wird auch als *Donnan Dialyse* bezeichnet und findet insbesondere bei der Wasserenthärtung sowie der Entsäuerung von Fruchtsäften Anwendung.

Bereits im Jahre 1967 beschrieb Wallace dieses Prinzip [2]. Er nutzte 2 molare Salpetersäure auf Seiten der Aufnehmerphase, um Uranyl-Ionen (UO_2^{2+}) aus einer neutralen Feedlösung unter Verwendung von Kationenaustauschermembranen zu separieren. Er erzielte einen Abreicherungsgrad von 98 % und realisierte eine 28-fache Aufkonzentrierung des Uranyl-nitrats in der Aufnehmerphase im Vergleich zum Feed.

Bei der zweiten, gängigeren Variante wird die Membran lediglich in einer Richtung permeiert. Hauptanwendungen sind die *Säure- und Laugendialyse*. Im Fall der Säuredialyse werden Anionentauschermembranen eingesetzt, die die aufzubereitende Säure/Salzlösung mit reinem Wasser im Gegenstrom „kontaktiert“. Die Anionen der Säure wandern in die Aufnehmerphase und „schleppen“ dabei die kleinen, sehr beweglichen H^+ -Ionen mit. So bleibt Elektroneutralität gewahrt und die freien Säuren können relativ ungehindert ins Wasser diffundieren, während sonstige Kationen von der Membran zurückgehalten werden, so dass die Metallsalze in der Feedlösung verbleiben.

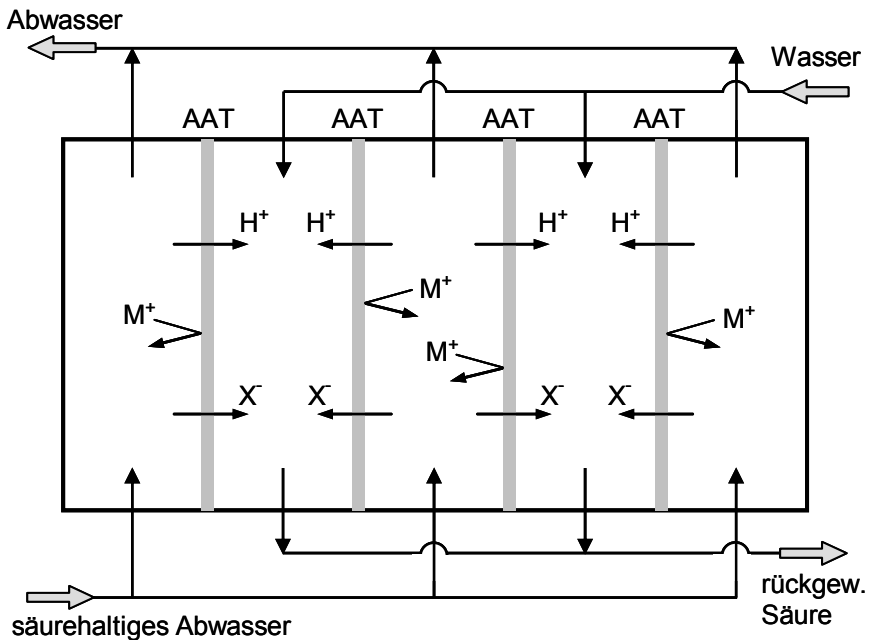


Abb. 14.10. Prinzipskizze der Säuredialyse; AAT: Anionenaustauscher-Membran, H^+ : Proton, M^+ : Metallkation, X^- : Säureanion

Abbildung 14.10 gibt die prinzipielle Anordnung der Membranen und Strömungswege wieder. Dieser Aufbau entspricht der Verwendung von Flachmembranen, die in einem sog. Stack (Membranstapel) jeweils die Konzentrat- und die Diluatkammer voneinander trennen. Im Gegensatz zur Elektrodialyse können aber ebenso gut Hohlfasermembranen eingesetzt werden. Diese bieten insbesondere hinsichtlich Packungsdichte und Einfachheit der Modulkonstruktion Vorteile.

In analoger Weise funktioniert die Basendialyse. Hierbei werden Kationentauschermembranen eingesetzt, die einen hohen Rückhalt für Anionen aufweisen, gegenüber Hydroxidionen aber wenig selektiv sind. Dies ermöglicht beispielsweise die selektive Abtrennung von Laugen aus verbrauchten Waschwässern [4].

14.6.3 Membrandestillation

Die Membrandestillation ist ein thermisch getriebener Prozess. Eine (mikro)poröse Membran, die von den Prozesslösungen nicht benetzt wird, trennt dabei zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Temperatur. Die Temperaturdifferenz bewirkt ein transmembranes Dampfdruckgefälle der flüchtigen Komponente(n) und führt somit zum Transport durch die gasgefüllten Membranporen.

Um die Membrandestillation exakt von anderen Prozessen wie beispielsweise der Pervaporation abzugrenzen und genau zu definieren, sind im Folgenden alle charakterisierenden Merkmale aufgeführt [27]:

- Die Membran ist porös.
- Das Membranmaterial wird von den Prozessflüssigkeiten nicht benetzt.
- Innerhalb der Membranporen findet keine Kapillarkondensation statt.
- Es wird ausschließlich Dampf durch die Poren transportiert.
- Die Membran darf das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht der Komponenten in den Prozessströmen nicht verändern.
- Mindestens eine Seite der Membran steht in direktem Kontakt zu einer Prozessflüssigkeit.
- Für jede Komponente ist die Triebkraft des Prozesses ein Partialdruckgradient in der Dampfphase.

Zwar nimmt die Membran als Barriere zwischen den Phasen – wie für klassische Membrankontaktoren üblich – eine passive Rolle ein. Die Selektivität der Membrandestillation wird folglich allein durch das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht bestimmt. Korrekterweise muss aber darauf hingewiesen werden, dass der Stofftransport stets aus einer Kombination von Molekül-Molekül Kollisionen und Molekül-Wand Stößen resultiert (s. Kap. 3: Dusty Gas Model, Knudsen Diffusion). Der Einfluss der Porenwand ist aber in der Regel unbedeutend. Eine Ausnahme stellt die Vakuum-Membrandestillation dar, da hier aufgrund des geringen Drucks die freie Weglänge der permeierenden Moleküle in den Bereich der Membranporenweite kommen kann. Der Einfluss der Molekül-Wand Interaktion kann dadurch dominant werden und der Membran selektive Eigenschaften verleihen.

Zumeist bleibt die Membran jedoch passiv und unselektiv. Dennoch sind an ihre Eigenschaften viele Anforderungen gestellt. So kommt den Benetzungseigenschaften, der Porengröße und -verteilung hinsichtlich der Sicherstellung der Phasentrennung ebenso eine wesentliche Bedeutung zu wie der Wandstärke, der Porosität und Tortuosität der Membran in Bezug auf die realisierbaren Flussleistungen. Bei der Behandlung wässriger Systeme werden vornehmlich die besonders hydrophoben und chemisch resistenten Materialien Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) eingesetzt. Wie aus der Young-Laplace-Gleichung (Gl. (14.10)) hervorgeht, beeinflusst aber auch die Porengröße der Membran maßgeblich deren Benetzbarkeit. Um einen unerwünschten Phaseneintritt in die Membran zu verhindern, sollten demnach insbesondere große Poren und so genannte Pinholes vermieden sowie im Bereich größerer Porenabmessungen auf eine enge Verteilung geachtet werden. Verwendung finden Mikrofiltrationsmembranen, deren mittlere Porengröße zwischen 0,1 und 3 μm , vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,45 μm liegt [26].

Um große transmembrane Flüsse zu erzielen, sind hohe Porositäten ($> 70\%$) und dünne Wandstärken anzustreben, wobei aber die mechanische Festigkeit der Membran bei den höheren Betriebstemperaturen gewahrt bleiben muss.

Prinzipiell können sowohl Flach- als auch Hohlfasermembranen für die Membrandestillation eingesetzt werden. Allerdings ist hier in Bezug auf die Art der Aufprägung der transmembranen Druckdifferenz zu differenzieren, denn die verschiedenen Möglichkeiten zur Realisierung der Triebkraft haben zu einigen unterschiedlichen Verfahrensvarianten geführt, welche in Abb. 14.11 illustriert sind.

Steht das Permeat in direktem Kontakt mit der Membran, spricht man von „Direct Contact Membrane Distillation“ (DCMD). Diese am einfachsten zu betreibende Art der Membrandestillation erfordert den geringsten apparativen Aufwand. Sie eignet sich am besten für Anwendungen, in denen Wasser die vornehmlich permeierende Komponente ist, wie beispielsweise die Entsalzung oder Aufkonzentrierung wässriger Lösungen (z.B. Fruchtsäfte, Blut, Abwasser) [15].

Entscheidender Nachteil der DCMD ist die relativ geringe Wärmeeffizienz, die aus einem durch Wärmeleitung transportierten Wärmestrom von der beheizten Feedseite zum Permeat resultiert.

Eine Lösung dieses Problems verkörpert die „Air Gap Membrane Distillation“ (AGMD). Hierbei wird zwischen Membran und Kondensatoberfläche ein Luftspalt (engl.: „air gap“) gebracht, um den Wärmeleitungswiderstand in ausreichendem Maße heraufzusetzen. Allerdings geht mit der Erhöhung des Wärmeleitungswiderstandes eine Steigerung des Stofftransportwiderstandes einher, was sich in niedrigeren Flüssen niederschlägt. Der Luftspalt verleiht dieser Art der Membrandestillation aber ein erheblich breiteres Anwendungsspektrum, da der Kondensatstrom nur mit einer gekühlten Oberfläche, nicht aber mit der Membran in Kontakt steht. Dies ermöglicht im Gegensatz zur DCMD die Abtrennung flüchtiger Komponenten aus einem wässrigen Feedstrom (z.B. Ethanol, Salzsäure, Propionsäure) [15].

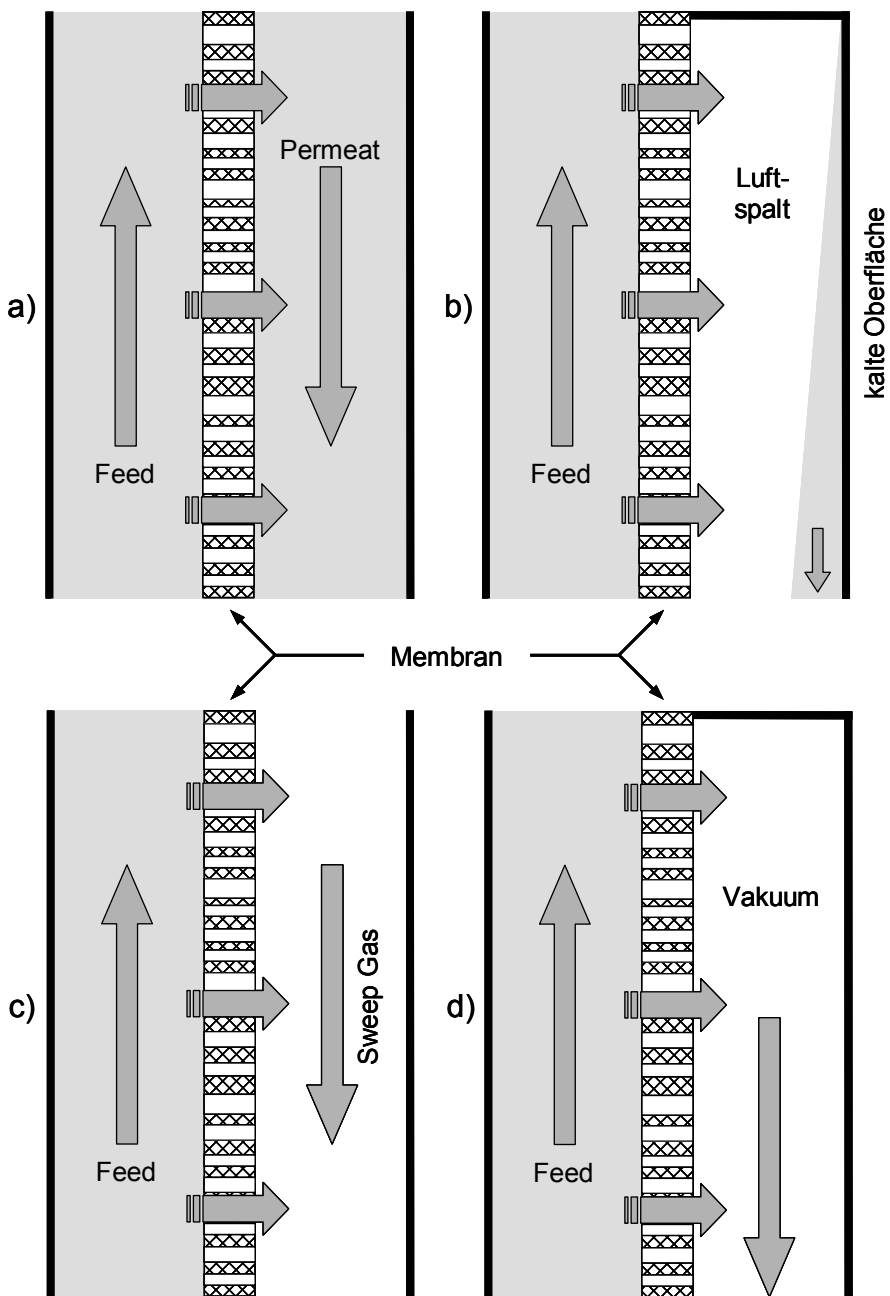


Abb. 14.11. Verschiedene Varianten der Membrandestillation: **a)** DCMD: direct contact membrane distillation, **b)** AGMD: air gap membrane distillation, **c)** SGMD: sweep gas membrane distillation, **d)** VMD: vacuum membrane distillation

Eine Kombination des niedrigen Wärmeverlustes durch Wärmeleitung bei der AGMD mit den geringen Stofftransportwiderständen bei der DCMD ist der „Sweep Gas“ Prozess (SGMD). Anstelle des unbewegten Luftspalts wird die Membran permeatseitig nun mit einem Spülgas (z.B. Luft) überströmt. Die Kondensation des Permeats erfolgt in einem externen Kondensator, der allerdings große Volumenströme mit sehr geringen Permeatanteilen bearbeiten muss [15].

Bei der Vakuum-Membrandestillation (VMD) erzeugt ein niedriger Druck auf der Permeatseite eine höhere Triebkraft. Das Permeat wird wie bei der SGMD aus dem Modul abgesaugt und extern kondensiert. Diese Variante der Membrandestillation ist der Pervaporation sehr ähnlich, durch die Verwendung von unselektiven, offenporigen Membranen jedoch eindeutig abgegrenzt. Im Vergleich zu den anderen Arten der Membrandestillation ist der Wärmeverlust durch die Membran aufgrund von Wärmeleitung vernachlässigbar. Auf der anderen Seite ist aber hinsichtlich eines Phaseneintritts in die Membranporen wegen der mechanischen Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite besondere Vorsicht geboten. Die VMD findet in erster Linie bei der Abtrennung flüchtiger Komponenten aus verdünnten, wässrigen Prozesslösungen Anwendung [15].

Im Vergleich zu konventionellen Verfahren wie Umkehrosmose und Destillation zeichnet sich die Membrandestillation durch verschiedene Vorteile aus:

- Die hohe volumenspezifische Phasengrenzfläche erlaubt sehr kompakte Anlagen. Im Vergleich zur Destillation ist der gesamte Dampfraum in den Membranporen immobilisiert.
- Durch die räumliche Trennung der Phasen entfallen bekannte Probleme wie Mitreißen und Flutung.
- Die Betriebstemperaturen (60–90°C) liegen unterhalb der Siedetemperatur der Prozessflüssigkeiten, daher stellt die Membrandestillation – wie auch die Vakuumdestillation und -rektifikation – ein vergleichsweise energiesparendes thermisches Trennverfahren dar. Dies erlaubt die Verwendung von Niedertemperatur- oder Abwärmeströmen sowie alternativer Energiequellen wie Solar- oder geothermischer Energie. Die niedrigen Betriebstemperaturen machen die Membrandestillation gleichzeitig in der Nahrungsmittelindustrie sowie im Bereich medizinischer Anwendungen attraktiv.
- Im Vergleich zu den druckgetriebenen Membranprozessen sind aufgrund der geringen Betriebsdrücke Vorteile hinsichtlich Betriebssicherheit und Investitionskosten zu sehen. Bedeutender aber ist das Rückhaltevermögen gegenüber Salzen, Makromolekülen, Zellen, Kolloiden und anderen nicht flüchtigen Komponenten von (theoretisch) 100 % und die Unabhängigkeit der Produktqualität von der Feedkonzentration. Auch die transmembranen Flüsse sind in erheblich geringerem Maße von der Feedkonzentration abhängig.
- Da die Membran lediglich die Stabilisierung der Phasengrenze bewerkstelligt, jedoch keine selektiven Eigenschaften aufweisen muss, ist die Verwendung chemisch resistenter Polymere wie PP, PTFE und PVDF möglich. Gleichzeitig stellt Fouling im Gegensatz zur Umkehrosmose ein geringeres Problem dar.

Die genannten Vorzüge legen nahe, dass die Membrandestillation in verschiedenen Bereichen eine attraktive Verfahrensalternative darstellen kann. In der Literatur [16, 21] werden an erster Stelle Anwendungen gesehen, in denen Wasser die permeierende Komponente ist. Hierbei kann das Produkt als Permeat anfallen, wie beispielsweise bei der Reinstwassererzeugung in der Halbleiterindustrie, bei der Kesselspeisewasserproduktion für Kraftwerke oder der Meerwasserentsalzung [21]. Liefert das Retentat das gewünschte Produkt, so handelt es sich um Aufkonzentrierungen von wässrigen Lösungen. Potenzielle Anwendungen für diesen Fall sind in der Abwasseraufbereitung und der Konzentrierung von Salzen und Säuren [21] sowie von Fruchtsäften und Blut zu sehen [15].

Darüber hinaus werden von Mulder [21] die Gewinnung von flüchtigen Bioprodukten wie Ethanol, Butanol, Aceton oder aromatischen Verbindungen aus Fermentationsbrühen sowie die Abtrennung von flüchtigen organischen Komponenten wie chlorierten Kohlenwasserstoffen oder Aromaten aus wässrigen Lösungen als mögliche Anwendungen benannt.

Trotz der genannten Vorzüge konnte sich die Membrandestillation bisher allerdings nicht auf dem Markt etablieren. Ursache hierfür sind zum einen fehlende fundierte Aussagen zum Langzeitverhalten und zu Instandhaltungskosten [15]. Zum anderen sind für großtechnische Anwendungen wie z.B. die Meerwasserentsalzung, bei welchen die möglichen Energieeinsparungen signifikant wären, die Hohlfaser-Kontaktor-Module zu teuer verglichen mit den preiswerten und betriebssicheren Umkehrosmose-Modulen [2].

14.6.4 Kommerzielle Anwendungen

Membrankontaktoren treten nicht an, um herkömmliche Kontaktapparate zu verdrängen. Vielmehr gilt es, ihren Einsatz dort zu erwägen, wo ihre spezifischen Vorteile in besonderem Maße genutzt werden können. Dies sind beispielsweise Anwendungen mit kleinen bis mittleren Volumenströmen, die dezentral, unter beengten Platzverhältnissen oder sogar mobil erfolgen sollen. Aufgrund des dispersionsfreien Phasenkontakts wird diese junge Technologie auch bei der Behandlung von Systemen überzeugen, die zur Schaumbildung neigen oder eine geringe Dichtedifferenz aufweisen. Vor allem aber sollte der Einsatz von Membrankontaktoren dann geprüft werden, wenn eine Fahrweise mit stark unterschiedlichem Phasenverhältnis lohnend ist, z.B. für den Fall, dass die Nachbehandlung der Aufnehmerphase den Prozess wirtschaftlich dominiert. Hier können sie einzigartige Vorteile bieten.

Ein Beispiel ist die Flüssigextraktion von 1-Hexanol aus einem wässrigen Strom. Als Extraktionsmittel dient 1-Oktanol, welches ein mehr als 100-fach höheres Lösungsvermögen für Hexanol bietet als die Wasserphase ($\log P_{(o/w)} = 2,03$). Im Gegensatz zu herkömmlichen Kontaktoren bietet der Membrankontaktor aufgrund seiner *Unabhängigkeit vom Phasenverhältnis* die Möglichkeit, diesen hohen Partitionskoeffizienten durch eine drastische Reduzierung der aufzubereitenden Lösungsmittelmenge lohnend auszunutzen.

Als künstliche Niere (Hämodialyse) und künstliche Lunge (Blutoxygenation) haben sich die Membrankontakoren in der Medizintechnik als Stand der Technik etabliert, da hier ihre *hohe spezifische Stoffaustauschfläche* einen essenziellen Vorteil darstellt. Die für die Blutwäsche heutzutage eingesetzten Dialysatoren sind fast ausschließlich als Hohlfasermodule ausgeführt. Mehr als 10 000 Hohlfasern mit Innendurchmessern von etwa 200 μm realisieren pro Dialysator eine Membranfläche von 1–2 m^2 . Lediglich 60–100 ml Blut sind nötig, um den Dialysator zu füllen. Die offenporigen Fasern werden lumenseitig vom Blut durchströmt, während eine isotonische Salzlösung im Modulmantelraum geführt wird. Die Porengröße ist so eingestellt, dass wesentliche Bestandteile im Blut verbleiben und nur die toxischen Komponenten abgetrennt werden.

Die große Anzahl der nur ein bis zweimal verwendeten Dialysatoren erlaubt extrem niedrige Produktionskosten von etwa US-\$15 pro Stück. Bei einer Anzahl von weltweit etwa 100 Millionen Dialyseprozeduren pro Jahr resultiert ein Markt von US-\$1,3 Milliarden [1].

Im Gegensatz zur Diffusionsdialyse (s. Kap. 14.6.2) sind die Membranen bei der (Hämo-)Dialyse offenporig. Da auf beiden Seiten der Membran wässrige Phasen vorliegen, besteht die Möglichkeit, durch Einstellung moderater transmembraner Druckdifferenzen gezielte konvektive Wasserflüsse in der Regel von der Blut- zur Dialysatseite zu realisieren, um zusätzlich den Wasserhaushalt des Patienten zu regulieren. Darüber hinaus ist möglichst ausschließlich für die toxischen Komponenten eine Triebkraft einzustellen. Wichtige Blutinhaltsstoffe wie z.B. Vitamine, Salze oder Eiweiße sollten daher in der Aufnehmerphase etwa in gleichen Konzentrationen vorliegen wie im Blut selbst oder müssen dem Patienten anschließend beispielsweise in Form von Tabletten wieder zugeführt werden. Bei der Entalkoholisierung von Bier durch Dialyse ist der gleichen Problematik zu begegnen, da möglichst selektiv der Alkohol abzutrennen ist, ohne Geschmacks- und Inhaltsstoffe aus dem Produkt zu verlieren.

Blutoxygenatoren werden bei Operationen benötigt, wenn die normale Lungenfunktion des Patienten aussetzt. Erstmals 1980 eingesetzt, eroberten Membran-oxygenatoren schnell den Markt und werden heute nahezu ausschließlich als künstliche Lunge verwendet. Das Modul ist mit hydrophoben Polyolefin-Fasern bestückt und wird mit etwa dem 10-fachen Blutvolumen pro Zeit (2–4 l/min) durchströmt wie ein Hämodialysemodul. Um gute Stofftransportbedingungen sowie geringe Druckverluste zu gewährleisten, werden die Fasern in der Regel außen umströmt. Ein Modul kostet etwa \$500 bis \$600, der Markt liegt bei circa \$500 Millionen pro Jahr [1]. Abbildung 14.12 zeigt die Strömungswege innerhalb eines aufgeschnittenen Blutoxygenators [12]. Das Modul fungiert gleichzeitig als Wärmetauscher, um während der Operation die Körpertemperatur des Patienten zu senken.

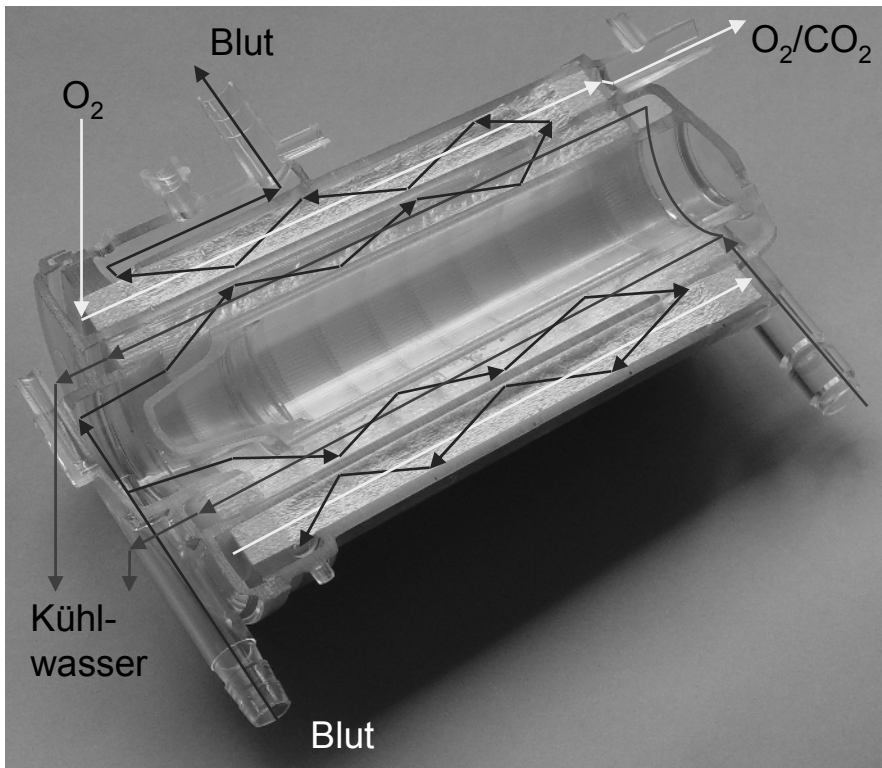


Abb. 14.12. Strömungswege innerhalb eines Blutoxygenators

Darüber hinaus sind Membrankontaktoren in der Getränkeindustrie als Be- und Entgasungsapparate nicht mehr wegzudenken. Anwendungen sind hier die Karbonisierung von Getränken, der Austausch von CO₂ durch N₂ bei der Bierproduktion, um dichtere Schaumkronen zu realisieren, sowie die Reduzierung des Sauerstoffgehalts im Bier zur Erhaltung des Geschmacks [8, 19]. Klaassen, Feron und Jansen [14] zeigen den wirtschaftlichen Einsatz von Membrankontaktoren in der chemischen Industrie bei der Rückgewinnung aromatischer Komponenten aus Abwasser und in der Galvanik-Industrie bei der selektiven Abtrennung von Metallionen (Eisen und Zink) zur Verlängerung der Standzeiten von Passivierungsbädern auf. Als industrielle Applikationen im Bereich der Absorptionsprozesse werden insbesondere die Ammoniak-Rückgewinnung, die Rauchgasentschwefelung und die CO₂-Abtrennung vorgeschlagen [14].

Weitere kommerzielle Anwendungen umfassen die Be- und Entfeuchtung von Gasströmen, die Behandlung von Kesselspeisewasser, die Kohlendioxid-Strippung aus Anionenaustauscher-Feedströmen, um die Lebensdauer der Ionentauscher-Betten zu verlängern, und Entgasungsanlagen zur Reinstwassererzeugung für die Halbleiterherstellung in der Elektronikindustrie [8, 19].

14.7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wird eine alternative Technologie zur Durchführung von Extraktions-, Stripp- und Absorptionsprozessen vorgestellt: der Membrankontaktor. Seine besondere Eigenheit ist es, mit Hilfe einer porösen Membran eine Grenzfläche zwischen zwei Phasen zu realisieren, d.h. diese Fluide zwar miteinander zu kontaktieren, aber dennoch räumlich getrennt aneinander vorbei zu führen (dispersionsfreier Apparat). Im Leistungsvergleich zu konventionellen Kontaktoren wie Boden- oder Füllkörperkolonnen, Mixer-Settler-Kaskaden, Blasen-säulen oder Sprühtürmen lässt dies eine gezielte, unabhängige Phasenführung zu und ermöglicht die Behandlung problembehafteter Fluidsysteme (geringe Dichtedifferenzen, Schaumbildung).

Nach einem Überblick zu typischen Membranen und Modulen werden die wesentlichen Gleichungen zur Auslegung eines Membrankontaktors hergeleitet, gängige Stofftransportkorrelationen zusammengefasst und an einem Anwendungsbeispiel vorgestellt.

Resümierend kann festgehalten werden, dass der Membrankontaktor eine junge, effiziente Technologie ist, die bislang allerdings nur zögernd im technischen Maßstab eingesetzt wird. Zu den Ausnahmen gehören die genannten kommerziellen Anwendungen in der chemischen Industrie, in der Galvanik- und Getränkeindustrie, die Bereitstellung von hochreinem Kesselspeisewasser, die Erzeugung von Reinstwasser für die Chipherstellung und die medizintechnischen Applikationen, wo Membrankontaktoren inzwischen Stand der Technik sind. Die Verschiedenheit allein dieser Anwendungen zeigt aber bereits die Vielseitigkeit der membranbasierten Kontaktapparate. Darüber hinaus ist in der vielfältigen wissenschaftlichen Literatur über diese Technologie die erfolgreiche Erprobung zahlreicher weiterer Anwendungen im Labormaßstab dokumentiert worden (s. Kap. 14.6).

Es ist daher zu erwarten, dass sich Membrankontaktoren in diesen und weiteren Einsatzgebieten in den nächsten Jahren zu echten Verfahrensalternativen entwickeln werden.

Anhang A: Herleitung der allgemeinen Transportgleichung

Zur Modellierung eines Membrankontaktors ist der Molenstrom über die Membran mit dem konvektiven Stofftransport im durchströmten Kontaktor zu verknüpfen. Dies gelingt durch Aufstellen einer Stoffbilanz, wobei folgende Annahmen einfließen sollen:

- Stationäres System,
- axiale Strömung,
- Gegenstrombetrieb,
- stark verdünntes Stoffsystem.

Weitere Annahmen, etwa über die verwendete Membrangeometrie oder das Stoffsystem, werden noch nicht getroffen. Ein solches System ist in Abb. 14.13 dargestellt.

Bezeichnungen: Die Abgeberphase – auch Feed genannt – erhält hier den Index 1, die Aufnehmerphase den Index 2. Die Konzentration des gelösten Stoffes der von der Abgeber- an die Aufnehmerphase übertragen werden soll, wird mit „ C “ bezeichnet, wobei „ α “ den Zustand eines eintretenden Stoffstroms und „ ω “ den eines austretenden Stoffstromes indiziert.

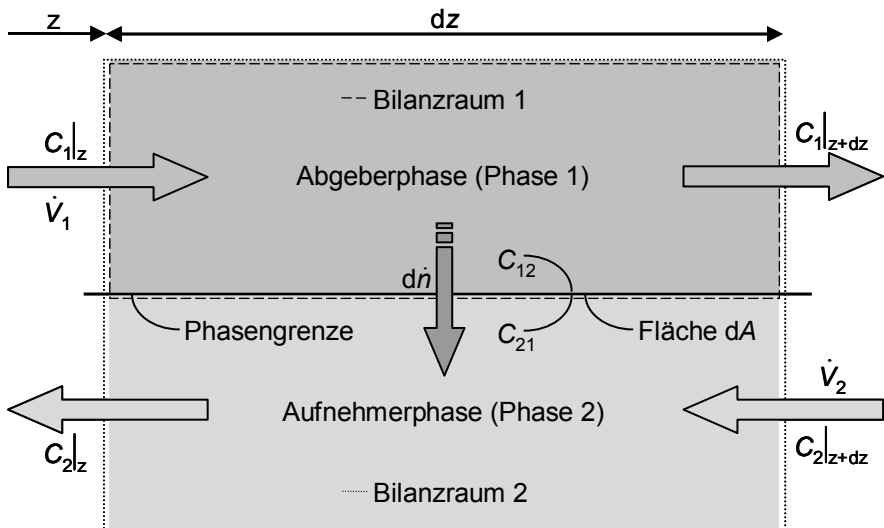


Abb. 14.13. Stoffbilanz an der Phasengrenze für ein differenzielles Element eines allgemeinen Kontaktapparates

Die Stoffbilanz liefert die im differenziellen Bilanzelement übergehende Stoffmenge:

$$\begin{aligned} d\dot{n} &= \dot{V}_1 \cdot (C_1|_z - C_1|_{z+dz}) \\ &= \dot{V}_2 \cdot (C_2|_z - C_2|_{z+dz}) \\ &= K_{ges,1} \cdot dA_M \cdot (C_1 - H_{12} \cdot C_2). \end{aligned} \quad (14.21)$$

Hierbei beschreibt der Partitionskoeffizient H_{12} das Verhältnis der an der Phasengrenze im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen:

$$H_{12} = \frac{C_{12}}{C_{21}}. \quad (14.22)$$

Unter Verwendung von Gl. (14.21) liefert die Stoffbilanz für Bereich 1:

$$\dot{V}_1 \cdot (C_1|_z - C_1|_{z+dz}) = K_{ges,1} \cdot dA_M \cdot (C_1 - H_{12} \cdot C_2). \quad (14.23)$$

Mit Hilfe der Taylorreihenentwicklung erhält man hieraus:

$$0 = \dot{V}_1 \cdot \frac{\partial C_1}{\partial z} dz + K_{ges,1} \cdot dA_M \cdot (C_1 - H_{12} \cdot C_2). \quad (14.24)$$

Bevor diese Gleichung integriert werden kann, ist die Konzentration C_2 als Funktion von C_1 zu ersetzen. Den Zusammenhang zwischen C_2 und C_1 liefert die Stoffbilanz für Bilanzraum 2:

$$\dot{V}_1 \cdot (C_1|_z - C_1|_{z+dz}) = \dot{V}_2 \cdot (C_2|_z - C_2|_{z+dz}). \quad (14.25)$$

Als Differenzialgleichung erhält man hieraus:

$$\dot{V}_1 \cdot \frac{dC_1}{dz} = \dot{V}_2 \cdot \frac{dC_2}{dz}. \quad (14.26)$$

Die Integration von $z = 0$ bis zur einer beliebigen Stelle z führt zu:

$$C_2(z) = C_{2\omega} + \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_2} \cdot (C_1(z) - C_{1\alpha}). \quad (14.27)$$

Eingesetzt in Gl. (14.24) ergibt sich nach Separation der Variablen:

$$\int_0^{A_M} dA_M = -\frac{\dot{V}_1}{K_{ges,1}} \int_{C_{1\alpha}}^{C_{1\omega}} \frac{dC_1}{C_1 - H_{12} \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_2} \cdot C_1 - H_{12} \cdot C_{2\omega} + H_{12} \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_2} \cdot C_{1\alpha}}. \quad (14.28)$$

Diese Art eines Integrals ist recht einfach zu lösen. Unter Einbeziehung der Gesamtmassenbilanz:

$$\dot{V}_2 \cdot (C_{2\alpha} - C_{2\omega}) = \dot{V}_1 \cdot (C_{1\omega} - C_{1\alpha}) \quad (14.29)$$

erhält man für die erforderliche Membranfläche:

$$A_M = \frac{\dot{V}_1}{K_{ges,1}} \cdot \frac{1}{1 - H_{12} \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_2}} \cdot \ln \left[\frac{C_{1\alpha} - H_{12} \cdot C_{2\omega}}{C_{1\omega} - H_{12} \cdot C_{2\alpha}} \right]. \quad (14.30)$$

Führt man das Verhältnis von Membranfläche zum Anlagenvolumen – die spezifische Oberfläche a – ein:

$$a = \frac{A_M}{A_Q \cdot l} \quad (14.31)$$

sowie die Leerrohrgeschwindigkeit $\bar{u}_1$:

$$\bar{u}_1 = \frac{\dot{V}_1}{A_Q} \quad (14.32)$$

mit der senkrecht zur Strömungsrichtung orientierten Querschnittsfläche A_Q , so geht aus Gl. (14.30) die bereits in Abschnitt 14.5.2 formulierte Gl. (14.2) für die erforderliche Länge des Kontaktors hervor:

$$l = \frac{\bar{u}_1}{K_{ges,1} \cdot a} \cdot \left[\left(\frac{1}{1 - H_{12} \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_2}} \right) \cdot \ln \left(\frac{C_{1\alpha} - H_{12} \cdot C_{2\omega}}{C_{1\omega} - H_{12} \cdot C_{2\alpha}} \right) \right]. \quad (14.33)$$

Anhang B: Beschreibung des Stoffdurchgangs

Um den Stoffdurchgang zu beschreiben, werden die Transportgleichungen für jeden Transportschritt formuliert und miteinander verknüpft.

Dies soll am Beispiel des Stoffdurchgangs von einer Gasphase in eine Flüssigkeit in einem Membrankontaktor verdeutlicht werden (Abb. 14.14). Hierbei soll die poröse Membran mit der Gasphase geflutet sein.

Die Stoffstromdichte vor der Membran (Bilanzraum 1) lautet:

$$\dot{n}'' = k_1 \cdot (C_1 - C_{12}) \quad (14.34)$$

und in der Membran (Bilanzraum 2):

$$\dot{n}'' = k_2 \cdot (C_{21} - C_{23}). \quad (14.35)$$

Formuliert mit den Konzentrationen in der Flüssigkeit ergibt sich:

$$\dot{n}'' = k_3 \cdot (C_{32} - C_3). \quad (14.36)$$

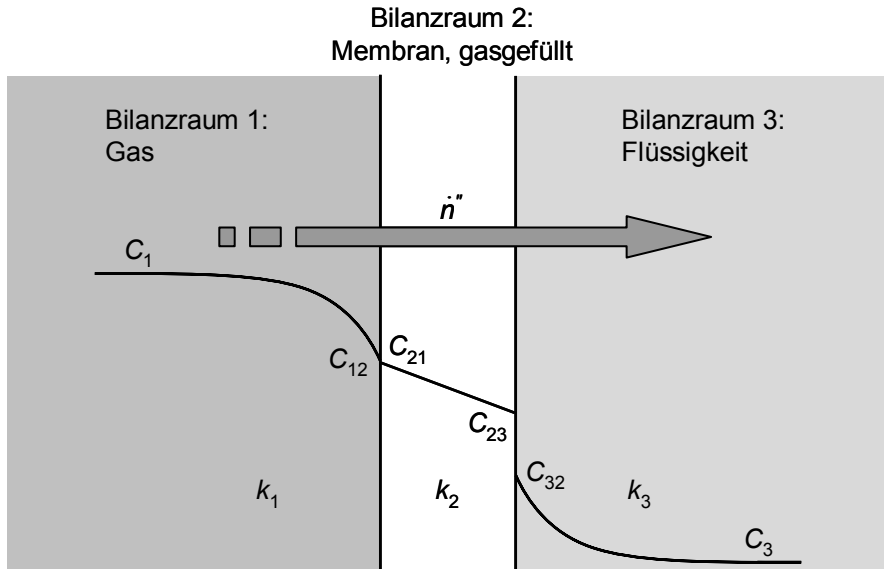


Abb. 14.14. Stoffdurchgang in einem Membrankontaktor

Zur Verknüpfung der drei Gleichungen (Elimination der unzugänglichen Konzentrationen an den Grenzflächen) werden zwei Zusammenhangsbedingungen benötigt. An der Grenzfläche zwischen Bilanzraum 1 und gasgefüllter Membran tritt kein Phasenwechsel auf. Die Zusammenhangsbedingung lautet folglich:

$$C_{12} = C_{21}. \quad (14.37)$$

Die zweite Grenzfläche ist zugleich eine Phasengrenze von Gas zu Flüssigkeit. Hier wird angenommen, dass an der Grenzfläche Gleichgewicht herrsche. Bei stark verdünnten Systemen kann dieses Gleichgewicht über einen Partitionskoeffizienten (auch Henry'scher Koeffizient) erfasst werden:

$$C_{23} = H_{23} \cdot C_{32}. \quad (14.38)$$

Im stationären Fall sind die Stoffstromdichten an jeder Stelle gleich groß. Mit:

$$\dot{n}'' = \text{idem} \quad (14.39)$$

lassen sich daher die Größen an den Grenzflächen eliminieren und man erhält:

$$\dot{n}'' = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{H_{23}}{k_3}} \cdot (C_1 - H_{23} \cdot C_3). \quad (14.40)$$

Hiermit lässt sich ein Gesamtstofftransportkoeffizient, der Stoffdurchgangskoeffizient, definieren

$$K_{ges,g} = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{H_{23}}{k_3}}, \quad (14.41)$$

so dass der Stoffstrom schließlich kompakt formuliert werden kann und die Triebkraft lediglich durch die Konzentrationen in den Kernströmungen beider kontaktierenden Fluide ausgedrückt wird:

$$\dot{n}'' = K_{ges,g} \cdot (C_1 - H_{23} \cdot C_3). \quad (14.42)$$

Betrachtet man den Gesamttransportwiderstand ($1/K_{ges,g}$), so fällt auf, dass sich dieser additiv aus den Einzelwiderständen der beiden Grenzschichten und der porösen Membran ergibt:

$$\frac{1}{K_{ges,g}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{H_{23}}{k_3}. \quad (14.43)$$

Dies erinnert an die Reihenschaltung von Transportwiderständen wie sie beispielsweise aus der Elektrotechnik bekannt ist.

Da in Gl. (14.42) alle Größen, die sich nicht auf die Gasphase beziehen, durch den Partitionskoeffizienten H_{23} korrigiert werden, bezeichnet man diese Gleichung als „gasseitig formuliert“ und $K_{ges,g}$ als „gasseitig formulierten Stoffdurchgangskoeffizienten“. Die flüssigseitige Formulierung erhält man durch Einführung von:

$$H_{32} = \frac{1}{H_{23}} = \frac{C_{32}}{C_{23}}. \quad (14.44)$$

Es ergibt sich für die Stoffstromdichte:

$$\dot{n}'' = \frac{1}{\frac{H_{32}}{k_1} + \frac{H_{32}}{k_2} + \frac{1}{k_3}} \cdot (H_{32} \cdot C_1 - C_3) \quad (14.45)$$

und der „flüssigseitig formulierte Stoffdurchgangskoeffizient“ lautet nun:

$$K_{ges,l} = \frac{1}{\frac{H_{32}}{k_1} + \frac{H_{32}}{k_2} + \frac{1}{k_3}}. \quad (14.46)$$

Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Herleitung des Stoffdurchgangskoeffizienten für den Fall ebener Membranen gültig ist. Betrachtet man dagegen Hohlfasermembranen, sind die Stoffstromdichten (flächenbezogen!) an den Grenzflächen aufgrund der an der Faseraußenseite größeren Membranfläche nicht mehr identisch. Dies führt dazu, dass die Einzelwiderstände mit den geometrischen Abmessungen der Faser (Innendurchmesser d_i , logarithmisch gemittelter Membrandurchmesser d_{lm} und Außendurchmesser d_a) zu korrigieren sind [8].

Als Beispiel sei hier die Beziehung für den gasseitig formulierten Stoffdurchgangskoeffizienten für den Fall einer lumenseitig mit Gas durchströmten Faser angeführt:

$$\frac{1}{K_{ges,g} \cdot d_a} = \frac{1}{k_1 \cdot d_i} + \frac{1}{k_2 \cdot d_{lm}} + \frac{H_{23}}{k_3 \cdot d_a}. \quad (14.47)$$

Damit ist gezeigt worden, wie sich der Gesamttransportkoeffizient aus den Transportkoeffizienten der einzelnen Transportschritte und den Partitionskoeffizienten zusammensetzt. Es bleibt die Aufgabe, die Werte der Transportkoeffizienten der einzelnen Transportschritte zu bestimmen (s. Abschn. 14.5.4).

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

a	[m ² /m ³]	Spezifische Oberfläche: Phasenkontaktfläche pro Anlagenvolumen
A	[m ²]	Fläche
d	[m]	Durchmesser
C_i	[mol/l]	Konzentration der Übergangskomponente in Phase i
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
H_{ij}	[-]	Verteilungs- oder Partitionskoeffizient: Quotient der Konzentration in Phase i und j im Gleichgewicht
H_M	[-]	Gleichgewichtskonzentration in der Membran dividiert durch jene im Feed
k_i	[m/s]	Stofftransportkoeffizient d. Transportschrittes i
k_C	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient für Konzentrationsgefälle als Triebkraft
k_p	[kmol/(m ² s Pa)]	Stoffübergangskoeffizient für Partialdruckgefälle als Triebkraft
k_x	[kmol/(m ² s)]	Stoffübergangskoeffizient für Molenbruchgefälle als Triebkraft
$K_{ges,i}$	[m/s]	Stoffdurchgangskoeffizient bzgl. Phase i
l	[m]	axiale Länge der Membran, Kolonnenhöhe
L	[m]	Länge einer Flachmembran, Plattenlänge
M	[kg/kmol]	Molmasse
N	[-]	Anzahl an Hohlfasern in einem Membranmodul
$\dot{n}$	[kmol/s]	Stoffmengenstrom
$\dot{n}^*$	[kmol/(m ² s)]	Stoffstromdichte
p_i	[Pa]	Partialdruck der Übergangskomponente in Phase i
p_{ges}	[Pa]	Gesamtdruck des Systems
$P_{(o/w)}$	[-]	Verteilungskoeffizient (Octanol-Wasser)
u_i	[m/s]	mittlere Geschwindigkeit der Phase i
$\bar{u}$	[m/s]	Leerrohrgeschwindigkeit (Modulmantelraum)
$\dot{V}_i$	[m ³ /s]	Volumenstrom der Phase i
x_i	[-]	Molanteil d. Übergangskomponente in Phase i
z	[m]	Längenkoordinate bei Bilanzierung entlang der Modulachse
α	[-]	Exponent für Re in Sherwood-Korrelation
β	[-]	Exponent für Sc in Sherwood-Korrelation
β	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient

γ	[N/m]	Grenzflächenspannung
δ	[m]	Dicke der Membranwand
Δp	[Pa]	transmembrane Druckdifferenz
ε	[-]	Porosität
η	[-]	spezifischer Abreicherungsgrad
θ	[°]	Kontaktwinkel
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
ρ	[kg/m ³]	Massendichte
σ	[N/m]	Oberflächenspannung
τ	[-]	Tortuosität (Umwegfaktor)

Indizes

1	Phase 1 (Abgeberphase bzw. Feed)
2	Phase 2 (Aufnehmerphase bzw. Lösungsmittel)
a	außen
g	auf Gasphase bezogen, gasseitige Formulierung
ges	gesamt
hyd	hydraulisch
i	innen
ij	Wert im Bilanzraum i an der Grenze zu Bilanzraum j
l	auf Flüssigphase bezogen
L	Luft
lm	logarithmischer Mittelwert
M	Membran
max	maximal
min	minimal
P	Pore
Q	Modul- bzw. Mantelraumquerschnitt
W	Wasser
α	Wert am Eintritt
ω	Wert am Austritt
∞	Wert in der Kernströmung (bulk)

Kennzahlen

Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl

Literatur

1. Baker R W (2000) Chapter 12 Medical Applications of Membranes. In: Membrane Technology and Applications. McGraw-Hill, New York S 443-468
2. Baker R W (2000) Chapter 13 Other Membrane Processes. In: Membrane Technology and Applications. McGraw-Hill, New York S 469-497
3. Basu R, Sirkar K K (1992) Pharmaceutical product recovery using a hollow fiber contained liquid membrane: A case study. *J Membr Sci* 75(1-2): 131-149
4. Bauer B, Danz K (1997) Säuren- und Laugen-Management mittels Membrantrennverfahren. In: Aachener Membran Kolloquium 1997, Preprints, S 135-154
5. Chilton T H, Colburn A P (1935) Distillation and Absorption in Packed Columns. A Convenient Design and Correlation Method. *Ind Eng Chem*, 27: 255-260
6. Cussler E L (1997) Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. (2nd edn) Cambridge, S 226 ff
7. Ding H B, Carr P W, Cussler E L (1992) Racemic Leucine Separation by Hollow-Fiber Extraction. *AIChE Journal* 38(10): 1493 ff
8. Gabelman A, Hwang S-T (1999) Hollow fiber membrane contactors. *J Membr Sci* 159: 61-106
9. Jin M, Li P, Song Q, Wang S (1995) Composite hollow fiber membrane and its application in concentrating vitamine B12. *Water Treatment* 10(3): 215-219
10. Jurado Alameda E, Gonzalez Tello P, Luzon Gonzalez G (1994) Utilization of a hollow fiber reactor as an enzyme immobilization method. *Afinidad* 51(451): 227-232
11. Kalogerakis N, Behie L A (1991) Evaluation of a hollow fiber oxygenator for use in bubble-free mammalian cell bioreactors. *Canadian J Chem Eng* 69(2): 444-449
12. Kashefi-Khorasani, A A (2005) Untersuchungen zu Stofftransport und Fluidodynamik bei extrakorporalen Membranoxygenatoren. RWTH Aachen, Dissertation, ISBN: 3-86130-764-2
13. Kiani A, Bhavne R R, Sirkar K K (1984) Solvent Extraction with Immobilized Interfaces in a Microporous Hydrophobic Membrane. *J Membr Sci* 20(2): 125-145
14. Klaasen R, Feron P H M, Jansen A E (2005) Membrane contactors in industrial applications. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 83(A3): 234-246
15. Lawson K W, Lloyd D R (1997) Membrane Distillation. *J Membr Sci* 124(1): 1-25
16. Lawson K W, Lloyd D R (1996) Membrane Distillation. II. Direct Contact MD. *J Membr Sci* 120(1): 123-133
17. Lowrey D M, Meslovich K, Nguyen A, Goffe R A, Shi Y, Rybski V (1994) Monoclonal antibody production and purification using miniature hollow-fiber cell culture technology. *American Biotechnology Laboratory* 12(6): 16-17
18. Melin T, Gruber R (April 2001) Flüssigextraktion von Phenol in einem beschichteten Membrankontaktor. In: Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen (Hrsg) IVT-Information.
19. Membrana GmbH – Liqui-Cel®, Firmeninformation auf Webseite (Juli 2006): <http://www.liqui-cel.com/technical-resources/papers.cfm>
20. Mersmann A (1986) Stoffübertragung. In: Grigull U (Hrsg) Wärme- und Stoffübertragung. Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo
21. Mulder M (1996) Basic Principles of Membrane Technology. (2nd edn) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
22. Pirkle W H, Bowen W E (1994) Preparative separation of enantiomers using hollow-fiber membrane technology. *Tetrahedron: Asymmetry* 5(5): 773-776

23. Prasad R, Kiani A, Bhawe R R, Sirkar K K (1986) Further Studies on Solvent Extraction with Immobilized Interfaces in a Microporous Hydrophobic Membrane. *J Membr Sci* 26(1): 79-97
24. Prasad R, Sirkar K K (1987) Solvent Extraction with Microporous Hydrophilic and Composite Membranes. *AIChE Journal* 33(7): 1057-1066
25. Reed B W, Semmens M J, Cussler E L (1995) Membrane Contactors. In: Noble R, Stern S (eds) *Membrane Separations Technology, Principles and Applications*. Amsterdam
26. Sirkar K K (1992) Part X Chapter 46 Other New Membrane Processes. In: Ho W S W, Sirkar K K (eds) *Membrane Handbook*. New York
27. Smolders K, Franken A C M (1989) Terminology for Membrane Distillation. *Desalination* 72: 249-262
28. Tomida T, Inoue T, Tsuchiya K, Masuda S (1994) Concentration and/or Removal of Metal Ions Using a Water-Soluble Chelating Polymer and a Microporous Hollow Fiber Membrane. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 33(4): 904-906
29. Vaidya A M, Halling P J, Bell G (1993) Novel reactor for aqueous-organic two-phase biocatalysis: a packed bed hollow fiber membrane bioreactor. *Biotechnology Techniques* 7(7): 441-446
30. Walsh A J, Monbouquette H G (1993) Extraction of Cd^{2+} and Pb^{2+} from dilute aqueous solution using metal-sorbing vesicles in a hollow-fiber cartridge. *J Membr Sci* 84(1-2): 107-121
31. Wickramasinghe S R, Semmens M J, Cussler E L (1991) Better hollow fiber contactors. *J Membr Sci* 62(3): 371-388
32. Yun C H, Prasad R, Guha A K, Sirkar K K (1993) Hollow Fiber Solvent Extraction Removal of Toxic Heavy Metals from Aqueous Waste Streams. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32(6): 1186-11

15 Membranreaktoren

15.1 Einleitung

Für die meisten in diesem Buch beschriebenen Membranverfahren ist die Kombination mit einer chemischen oder biologischen Reaktion denkbar. Ob die Kombination „Membranreaktor“ (MR) genannt wird, ist Definitionssache. So versteht man nach der IUPAC-Definition unter einem MR ein Gerät, das einen membranbasierten Trennprozess mit einem chemischen Reaktionsschritt in einer Einheit kombiniert [3]. Nach einer anderen Definition ist jeder Reaktor, in dem eine chemische Reaktion in Gegenwart einer Membran durchgeführt wird, ein MR [16]. Häufig befindet sich außerhalb des Reaktors eine Membraneinheit, über die das Reaktionsmedium zirkuliert und anschließend zum Reaktor zurückgeführt wird. Da das Systemverhalten in vielen Bereichen äquivalent zu einem System mit Membran im Reaktor ist, sollen diese Fälle hier ebenfalls als MR angesehen werden [19]. Daher wird die folgende Definition verwendet [15]:

Die Kombination chemischer Reaktionen mit einem Membranverfahren nennt man Membranreaktor, wenn beide Prozesse integral miteinander gekoppelt sind, so dass Synergien entstehen. Häufig werden beide Funktionen in einem einzigen Gehäuse untergebracht.

Aufgrund der vielfältigen Einsatzgebiete, die eine Kombination aus chemischer Reaktion und Membranverfahren ermöglicht, erscheint eine schematische Einteilung sinnvoll, die darauf basiert, welche Aufgabe die Membran im MR erfüllt [8]. Die folgenden drei Hauptprinzipien lassen sich unterscheiden:

- Selektive Entfernung von Produkten aus dem Reaktionsgemisch (Extraktorprinzip),
- kontrollierte Zugabe von Edukten zum Reaktionsgemisch (Distributorprinzip),
- Intensivierung des Kontaktes der Edukte (Kontaktorprinzip).

Daneben existiert eine Vielzahl von Unterprinzipien, Mischformen und Kombinationen der drei Fälle, in manchen Anwendungen ist daher eine eindeutige Einordnung schwierig.

Die drei Hauptprinzipien werden in je einem Kapitel dargestellt und anhand von zahlreichen Beispielen erläutert. Ein eigenes Kapitel ist den Anwendungen mit biologischen Reaktionen gewidmet. Die Grundprinzipien sind zwar auch dort

wiederzufinden, jedoch ist die industrielle Akzeptanz von Membranbioreaktoren (MBR) bereits wesentlich höher als im Falle der chemischen Membranreaktoren.

15.2 Extraktorprinzip

Der am weitesten verbreitete Membranreaktortyp folgt dem Extraktorprinzip. Dabei ist zwischen den Grundprinzipien ‚selektive Produktentfernung‘ und ‚Katalysatorrückhalt‘ zu unterscheiden. Das Extraktorprinzip wird sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase eingesetzt, im Falle der Pervaporation findet ein Phasenübergang von flüssig zu gasförmig statt.

15.2.1 Selektive Produktentfernung

Die Aufgabe der Membran bei der selektiven Produktentfernung ist der kontinuierliche Abzug einer oder mehrerer Substanzen aus dem Reaktionsgemisch (s. Abb. 15.1 links). Bei gleichgewichtslimitierten Reaktionen bewirkt das Entfernen einer Komponente eine Verringerung der Aktivität, so dass der hypothetische Gleichgewichtsumsatz, der in einem geschlossenen System erreichbar wäre, übertriffen werden kann [4, 5].

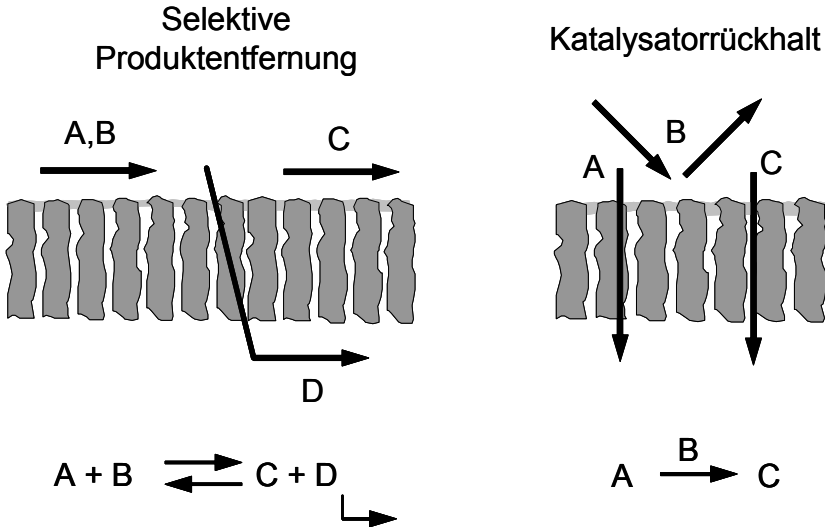


Abb. 15.1. Schema des Extraktorprinzips. Links permeiert selektiv Komponente D, dadurch lässt sich z.B. das Gleichgewicht verschieben. Rechts dient die Membran nur dem Rückhalt des Katalysators [21].

Eine weitere Anwendung neben der Verschiebung des Gleichgewichts ist die Verringerung unerwünschter Neben- und Folgereaktionen. Ist beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit der unerwünschten Folgereaktion höher als die der erwünschten Primärreaktion, so lässt sich durch Abzug des Zwischenprodukts die Selektivität drastisch erhöhen. Wirkt eines der Produkte inhibierend, wie beispielsweise bei Fermentationen, so kann durch Abzug dieses Produkts die Produktivität stark verbessert werden. Zudem ermöglicht ein MR weit höhere Substratkonzentrationen [19].

Wird das Wertprodukt selektiv abgezogen, so lassen sich weitere Reinigungsschritte vermeiden bzw. durch hohe Produktkonzentrationen der Trennaufwand verringern.

Um eine treibende Kraft zur Entfernung eines Produkts zu erzeugen, muss im Falle der Gastrennung auf der Permeatseite ein geringerer Partialdruck als auf der Retentatseite herrschen. Dies kann durch eine Differenz des absoluten Drucks, durch Verdünnung der Permeatseite mit inerter Komponente oder durch Einsatz eines reaktiven Sweep-Gases geschehen [3].

Katalytische Dehydrierungsreaktionen

Typische Einsatzgebiete für MR nach Extraktor-Prinzip sind Reaktionen, bei denen Wasserstoff entsteht. Durch den Einsatz H_2 -permselektiver Membranen, dazu zählen vor allem Pd-basierte, lassen sich substanzielle Umsatzerhöhungen erreichen. Dittmeyer [3] gibt einen ausführlichen Überblick, Armor [2] beschreibt speziell Anwendungen in der Petrochemie.

Die katalytische Dehydrierung leichter Alkane ist potenziell ein wichtiger Prozess zur Produktion von Alkenen, die wertvolle Ausgangsstoffe für eine Vielzahl von Anwendungen darstellen. Die Reaktion ist endotherm und wird daher bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt. Bei niedrigen Temperaturen ist die Ausbeute an Alkenen durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert. Bei hohen Temperaturen können andererseits der Katalysator deaktiviert werden und unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Aus diesen Gründen war diese Reaktion von Beginn an ein offensichtliches potenzielles Einsatzgebiet für MR und wurde zum meistuntersuchten Reaktionssystem.

Dichte Pd-Metallmembranen sind zu 100 % selektiv für Wasserstoff, weisen aber eine vergleichsweise geringe Permeabilität auf. Die Pionierarbeiten auf diesem Gebiet leistete die Gruppe um Gryaznov [7, 15]. Sie untersuchten die Dehydrierung leichter Alkane ($C_2 - C_4$) mit Hilfe von dichten Membranen aus Pd oder Pd-Legierungen. Prinzipiell kann die Oberfläche der Palladiummembran als Dehydrierungskatalysator fungieren. Da die aktive Oberfläche aber relativ klein ist, findet die Dehydrierung meist über einen konventionellen Katalysator im Festbett statt. Die Pd-Membran erfüllt nur die Trennaufgabe und hat keine primäre katalytische Funktion [3].

In den vergangenen Jahren wurde schwerpunktmäßig die Verbesserung der Membranen untersucht, vor allem durch Aufbringen sehr dünner Metallschichten (1 – 20 μm) auf poröse Stützsichten aus Keramik, Glas oder Metall. Aufgrund ihrer höheren Permeabilität wurden vermehrt auch poröse Membranen für Dehy-

drierungsreaktionen untersucht. In mesoporösen Aluminiumoxidmembranen beruht die Selektivität auf der Knudsen-Diffusion und ist daher weitaus geringer als in dichten Membranen. Eine hohe Selektivität lässt sich in porösen Membranen nur bei geringen Strömen realisieren, was den Vorteil der höheren Permeabilität gegenüber dichten Membranen zunichte macht.

Erzeugung von Wasserstoff

Die Erzeugung reinen Wasserstoffs aus Methan oder Methanol für Brennstoffzellenanwendungen durch Steam Reforming nach der Reaktionsgleichung



stellt ein weiteres potenzielles Anwendungsgebiet von MR dar. Die Reaktion ist endotherm und wird bei moderaten Drücken von 10 – 20 bar und hohen Temperaturen von 850 °C betrieben.

Durch den Einsatz einer dichten Pd-Membran auf poröser Glasstruktur konnte beispielsweise ein Methanumsatz weit über dem Gleichgewicht erzielt werden. Tokyo Gas und Mitsubishi untersuchen diese Membranen auf den Einsatz als Membranreformer [15].

Der bisher größte industriell eingesetzte Membranreformer produziert 40 Nm³/h hochreinen Wasserstoffs in einem Schritt mit einer Energieeffizienz von 80 %. Die verwendeten Membranen bestehen aus einer porösen Stützschiicht und einer dünnen aktiven Schicht (< 20 µm) aus einer Pd-Legierung [26].

Für mobile Brennstoffzellenapplikationen wird die Reformierung von Methanol nach



diskutiert, da Methanol den Vorteil bietet, schon bei moderaten Temperaturen von 200 – 320 °C reformierbar zu sein. Durch den Einsatz eines Festbettmembranreaktors (PBMR) mit Pd-Membran konnte eine höhere H₂-Ausbeute erzielt werden als in konventionellen Verfahren. Die Rückgewinnung des unreaktierten Methanols wird vereinfacht, Gewicht- und Raumeinsparungen ermöglicht [23].

Wasserstoff lässt sich prinzipiell auch durch katalytisches Cracken von Ethan erzeugen. Als Nebenprodukt entstehen hohe Anteile an Methan (im Festbettreaktor 10 bis 50 %). Durch Einsatz eines PBMR mit Pd-Ag-Membran konnte die Bildung von Methan auf unter 10 % reduziert werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass beim Cracken Methan, Kohlenstoff und Wasserstoff entstehen, eine Rekombination von C und H zu weiterem Methan aber durch Permeation des H₂ durch die Membran verhindert wird. Der gleiche Reaktor wurde auch zur Erzeugung von Wasserstoff aus kommerziellem Benzin bei 300 °C eingesetzt [15].

Die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) nach der Gleichung



wird üblicherweise in zwei Reaktoren bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben. Die Verwendung eines MR ermöglicht hohe Umsätze zu hochreinem H₂ in einer Stufe bei geringerem Dampfinsatz [15].

Synthese höherer Kohlenwasserstoffe

Die nichtoxidative Kupplung von Methan zu Ethan oder Ethen ist eine gleichgewichtslimitierte Reaktion, durch die sich höhere Kohlenwasserstoffe synthetisieren lassen. Durch Abzug von H_2 mit Hilfe einer Pd-Membran bei 300 °C konnte eine Umsatzerhöhung auf das Sechsfache des Gleichgewichts erreicht werden, die maximal erreichte Produktkonzentration lag aber bisher nur bei 0,6 %.

Mit Hilfe des Fischer-Tropsch-Verfahrens lässt sich Synthesegas (CO/H_2) in flüssige Kohlenwasserstoffe umwandeln. Die Reaktion läuft unter hohem Druck und bei Temperaturen von 200 – 350 °C gemäß der Gleichung



ab. Durch simultane Entfernung des Nebenprodukts Wasser lassen sich höhere Umsätze erzielen und eine Deaktivierung des Katalysators verhindern. Als Membranen kommen etwa hydrophile Zeolith-Membranen in Frage [15].

Erzeugung von ultrareinem Wasser

In der Halbleiterindustrie kommen zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff für ultrareines Wasser stark hydrophobe organische Hohlfasermembranen zum Einsatz. Als reaktives Sweepgas wird H_2 eingesetzt, um an der katalytischen Membran durch Reduktion des gelösten O_2 den Gradienten des chemischen Potentials zusätzlich zu erhöhen, der die treibende Kraft für die Permeation darstellt [5].

15.2.2 Pervaporationsmembranreaktoren

Pervaporation (PV) bedeutet selektive Verdampfung einer Komponente eines Stoffgemischs mit Hilfe einer Membran (s. Kap. 12). Traditionell werden Polymermembranen eingesetzt, um polare Stoffe (z.B. Wasser) aus einer organischen Mischung oder organische Komponenten aus einer wässrigen Lösung zu verdampfen oder um organische Gemische mit engen Siedepunkten zu trennen. Pervaporationsmembranreaktoren (PVMR) stellen einen Spezialfall der selektiven Produktentfernung dar, da ein Phasenübergang einer der Komponenten stattfindet. Eine gute Übersicht über PV-basierte reaktive Trennprozesse gibt Lipnitski [13].

Die erste detailliert beschriebene Reaktion in einem PVMR war die Veresterung von Essigsäure und Ethanol, bei der durch Verdampfung des Wassers über eine organische Membran ein vollständiger Umsatz der Essigsäure erreicht wurde [15].

Technisch interessante Reaktionen sind vor allem Veresterungen und Acetalisierungen, bei denen das Nebenprodukt Wasser selektiv ausgeschleust werden kann. Stoffgemische wie Alkohol/Wasser oder Aldehyd/Wasser bilden häufig Azeotrope, so dass eine Trennung mittels Pervaporation zusätzliche Vorteile mit sich bringt.

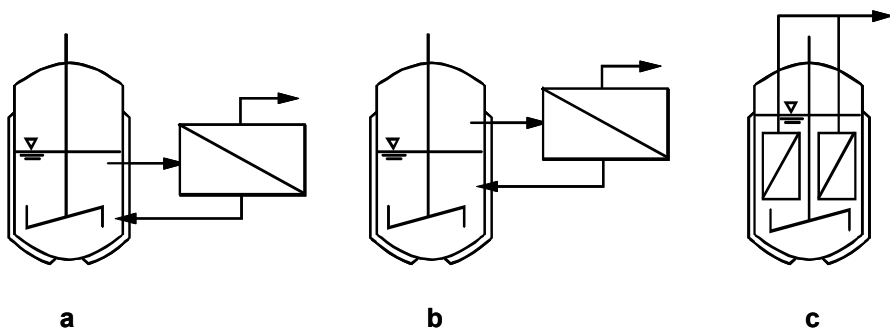


Abb. 15.2. Prozesskonzepte für Pervaporationsmembranreaktoren. **a)** das komplette flüssige Reaktionsgemisch wird über die PV geleitet, **b)** nur der Dampfstrom wird aufbereitet (Dampfpermeation), **c)** die PV wird direkt in den Reaktor integriert.

Aus prozesstechnischer Sicht ergeben sich bei der Wahl des Anlagenkonzeptes verschiedene Kombinationen, wie Abb. 15.2 verdeutlicht. So besteht die Möglichkeit, das flüssige Reaktionsgemisch komplett über eine Pervaporation zu leiten, um selektiv aus dem Mehrkomponentengemisch der Vorlage das Wasser abzutrennen (a). Wird die Reaktion am Siedepunkt betrieben, bietet sich eine Aufbereitung des Dampfstromes an (b). In vielen Fällen stellt das Wasser zusammen mit Alkohol oder Aldehyd den Leichtsieder dar, so dass die Membran lediglich mit einem binären Gemisch beaufschlagt wird. Weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Integration der Pervaporation direkt in den Reaktor (c) [20].

Bei der Wahl der geeigneten Prozessvariante müssen zahlreiche Faktoren wie Reaktionsführung, Membranbeständigkeit, Flexibilität bei der Erweiterung bestehender Reaktorsysteme und Wartungsfreundlichkeit berücksichtigt werden.

Abbildung 15.3 zeigt den Verlauf des Säureumsatzgrades bei der Veresterung einer höhermolekularen Fettsäure (Myristinsäure) mit Isopropanol mit und ohne Wasserauskreisung. Um die Reaktion zu beschleunigen und einen möglichst hohen Umsatz der Säure zu gewährleisten, wird bei der Gleichgewichtsreaktion Alkohol mit 1,45-fachem Überschuss eingesetzt. Durch Einsatz eines PVMR kann der Endumsatzgrad der Säure bei verkürzter Batchzeit von knapp über 80% auf nahezu 100% angehoben werden (Abb. 15.3 a, b). Somit liegt am Ende des Batches ein nahezu binäres Gemisch aus Ester und Alkohol vor, was die weitere Aufbereitung stark vereinfacht. Darüber hinaus ist eine Verringerung des Überschussfaktors möglich, da auch bei stöchiometrischer Zugabe nahezu vollständiger Säureumsatz erzielt werden kann (Abb. 15.3 c).

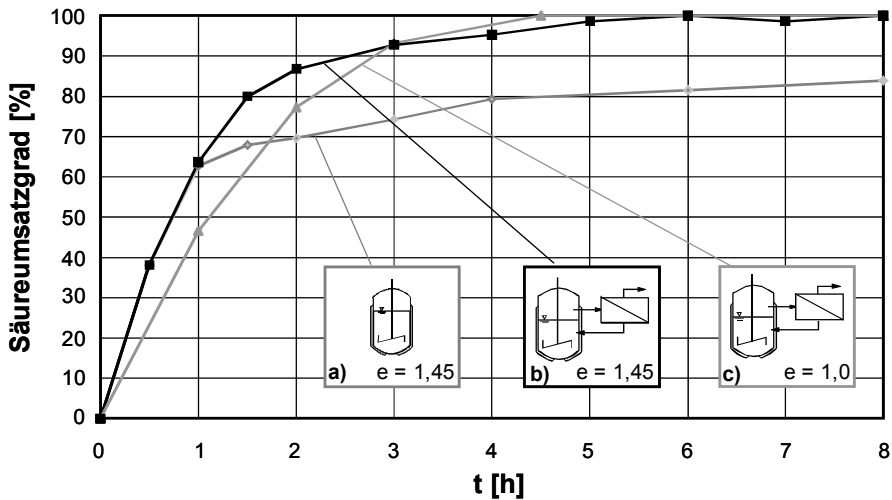


Abb. 15.3. Zeitlicher Verlauf des experimentell ermittelten Säureumsatzgrades bei der Veresterung von Myristinsäure mit Isopropanol. **a)** ohne Wasserauskreisung mit Alkoholüberschussfaktor $e = 1,45$, **b)** mit Wasserauskreisung und Alkoholüberschuss, **c)** mit Wasserauskreisung, ohne Alkoholüberschuss

15.2.3 Katalysatorrückhalt

Die Hauptaufgabe der Membran kann auch darin liegen, allein den Katalysator zurückzuhalten und das restliche Reaktionsgemisch passieren zu lassen (Abb. 15.1). Dies kann durch Membranfiltration oder durch Immobilisierung des Katalysators auf oder in der Membran realisiert werden.

Rückhalt homogener Katalysatoren

Die thermische Rückgewinnung homogener Katalysatoren ist aufgrund geringer Konzentrationen oft unwirtschaftlich und kann zur Zersetzung des Katalysators führen. Das von Enzymen bekannte Konzept der Immobilisierung eines Katalysators geringer Molekülgröße auf einem leicht abtrennbaren löslichen Polymer wurde auch auf homogen katalysierte chemische Reaktionen übertragen [25]. Eine Immobilisierung der Katalysatoren ist aber oft schwierig und senkt meist die Aktivität.

In diesem Fall ist der Rückhalt per Nanofiltration (NF) eine sinnvolle Alternative, wenn die chemische und physikalische Stabilität der Membran gewährleistet ist [12]. Ein Anwendungsgebiet ist die chirale Katalyse, bei der Metallkomplexe als homogene Katalysatoren mit hoher Reaktivität und Enantioselektivität eingesetzt werden, die teuer sind und nicht im Produkt auftauchen dürfen.

15.3 Distributorprinzip

Das zweite Haupteinsatzgebiet von MR ist das Distributorprinzip, bei dem die Membran dazu genutzt wird, ein Edukt gezielt der Reaktion zuzuführen. Dabei lassen sich zwei Funktionen unterscheiden: Durch die gleichmäßige Zufuhr eines Edukts entlang des Reaktors können „Hot Spots“ und Nebenreaktionen verhindert werden. Bei Einsatz dichter Membranen kann zudem eine Komponente aus einem Gemisch selektiv der Reaktion zugegeben werden (z.B. O_2 aus Luft), so dass die Membran als vorgeschaltete Trennstufe wirkt (s. Abb. 15.4).

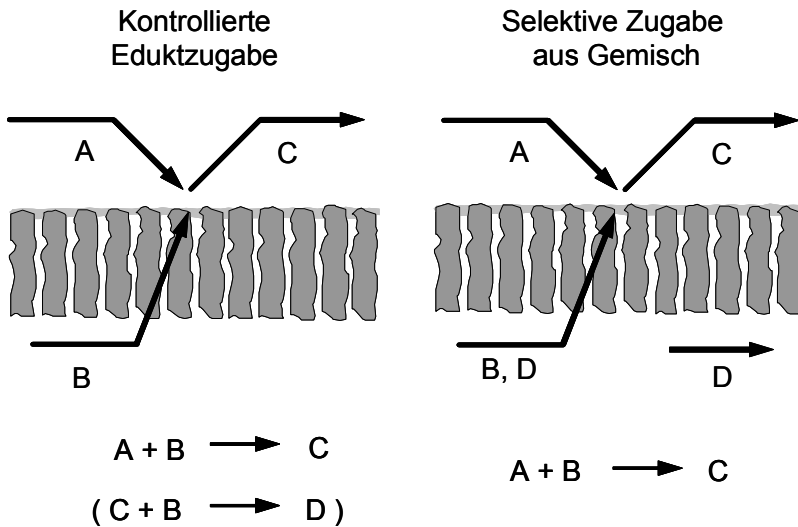


Abb. 15.4. Schema des Distributorprinzips: Links wird Komponente B kontrolliert dem Reaktionsgemisch zugegeben (nach [8]). Rechts wird selektiv nur eine Komponente eines Gemischs als Edukt der Reaktion zugegeben, z.B. Sauerstoff aus Luft.

In Abb. 15.4 ist eine Folgereaktion dargestellt, C sei das erwünschte Produkt, D ein unerwünschtes Nebenprodukt. Folgt die Kinetik einem Potenzansatz und ist die Reaktionsordnung der gezielt zugeführten Komponente B in der erwünschten ersten Reaktion niedriger als in der unerwünschten Folgereaktion, so ermöglicht die Verringerung der Konzentration von B im Reaktionsraum durch Einsatz eines MR eine erhöhte Selektivität zu C [5]. Ein Nachteil ist, dass bei konstanter Zugabe von B das Verhältnis von A zu B mit der Reaktorlänge abnimmt, da A in der Reaktion verbraucht wird. Dieses Phänomen wird durch den Einfluss des Druckverlusts über das Katalysatorbett noch verstärkt, so dass die Permeationsrate der zugeführten Komponente B zum Ende des Reaktors durch den höheren Druckgradienten eher noch zunimmt [1]. Ein zusätzliches Problem beim Einsatz poröser Membranen stellt die Rückdiffusion von A über die Membran dar, die die technische Durchführung erschwert.

15.3.1 Partielle Oxidationsreaktionen

Ein typisches Beispiel für Systeme mit konkurrierenden Reaktionen ist die partielle Oxidation eines Kohlenwasserstoffs in der Gasphase. Die Produkte reagieren stärker mit Sauerstoff als die Edukte, eine Totaloxidation lässt sich durch kontrollierte Zugabe von O_2 verhindern. In den meisten Untersuchungen wird ein Festbettmembranreaktor (PBMR) eingesetzt, bei dem die Sauerstoffkonzentration entlang des Reaktors in gewissen Grenzen kontrolliert werden kann [15].

Aufgrund der hohen Selektivität spezieller dichter Membranen gegenüber Sauerstoff ist die Nutzung von Luft für partielle Oxidationsreaktionen möglich. Für ausreichende Permeabilität benötigen sie hohe Temperaturen von über 700 °C. Da in diesem Bereich vorwiegend Reaktionen mit Methan durchgeführt werden, sind die Haupteinsatzgebiete dichter keramischer Membranen die oxidative Kupplung von Methan (OCM = Oxidative Coupling of Methane) und die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas (GTL = Gas To Liquid). Zudem wird der Einsatz von Festoxidmembranen für die Sauerstoffanreicherung von Verbrennungsluft diskutiert, beispielsweise für ein CO_2 -emissionsfreies Kraftwerk, in dem das Abgas nahezu ausschließlich aus CO_2 besteht, welches zur Sequestrierung verflüssigt werden kann [5].

Oxidative Kupplung von Methan (OCM)

Die Reaktionsordnung der Kupplungsreaktion ist niedriger als die der Totaloxidation, was bedeutet, dass eine Verringerung des O_2 -Partialdrucks zu höheren C_2 -Konzentrationen führt.

Die Erzeugung höherer Kohlenwasserstoffe aus Biogas besitzt bei Ausbeuten von über 35 % ein hohes ökonomisches Potenzial. Trotz ausgiebigen Forschungsaufwands konnten derartige Werte bislang aber nicht erzielt werden, die höchste bisher erreichte Ausbeute liegt bei 27 % [5]. Die größten Herausforderungen liegen im hohen Temperaturbereich (700 – 900 °C), der die Lebenszeit des Katalysators verkürzt, in der Wärmeauskopplung der stark exothermen Reaktion sowie in der niedrigen Produktkonzentration [15].

Synthesegas aus Erdgas (GTL)

Die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas ist besonders interessant für die Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Erdgas. Die Erdgasreserven der Erde sind etwa so hoch wie die Erdölreserven. Eine dezentrale Umsetzung zu hochreinen flüssigen Treibstoffen stellt eine ökonomische Alternative dar. Der größte Kostenpunkt bei GTL ist die Synthesegaserzeugung. Am ökonomischsten ist die partielle Oxidation mit reinem Sauerstoff, eine signifikante Kostenreduktion ist nur möglich durch Kombination von Luftzerlegung und Hochtemperatur-Synthesegasproduktion z.B. durch Membranreaktortechnologie. Mit Perowskit-ähnlichen Membranen wurden bereits Methanumsätze von über 99 % bei einem 900-stündigen stabilen Betrieb erreicht [15].

Einsatz poröser Membranen

Im Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C müssen weniger selektive poröse Membranen eingesetzt werden, mit denen keine Abtrennung von O₂ aus Luft möglich ist [9]. Für zahlreiche Reaktionssysteme konnten damit höhere Selektivitäten als in konventionellen Reaktoren erzielt werden, allerdings hauptsächlich im Bereich niedriger Umsätze. Die räumliche Trennung von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff gewährleistet zudem einen sicheren Betrieb. Das Distributorprinzip wurde für eine Reihe technisch interessanter partieller Oxidationen untersucht (Methan zu Methanol und Formaldehyd, Ethen zu Ethenoxid, Propan zu Acrolein, Propen zu Benzol und Hexadien, Butan zu Maleinsäureanhydrid, Ethylbenzol zu Styrol). Auch verschiedene oxidative Dehydrierungen von Alkanen (Ethan zu Ethen, Propan zu Propen, Butan zu Buten) konnten erfolgreich durchgeführt werden [5, 15].

15.3.2 Kopplung von Reaktionen

Ein Sweepgas auf der Permeatseite dient der Verdünnung der permeierten Komponente und damit der Verringerung des chemischen Potentials. Durch Einsatz eines reaktiven Sweepgases kann eine chemische Reaktion auf der Permeatseite genutzt werden, um den Gradienten des chemischen Potentials und damit die treibende Kraft für die Permeation zusätzlich zu erhöhen. Bei der Dehydrierung von Cyclohexanol an einer porösen Membran konnte beispielsweise durch Verwendung synthetischer Luft als reaktives Sweepgas ein höherer Umsatz erreicht werden als mit reinem Stickstoff [17].

Bereits früh wurde das Potenzial einer Kombination von Extraktions- und Distributionsprinzip erkannt, um eine katalytische Dehydrierungsreaktion zur Bereitstellung von Wasserstoff für eine Hydrierungsreaktion zu nutzen. Durch Reaktion auf der Permeatseite wird eine Differenz des chemischen Potentials zwischen den Membranseiten aufrechterhalten.

Durch energetische Kopplung wird auch autothermer Betrieb möglich, wenn eine exotherme Reaktion die Energie für eine endotherme Reaktion zu Verfügung stellt. So kann Methan neben der endothermen Dampfreformierung (Gl. 15.5) auch mit Sauerstoff in einer exothermen Reaktion partiell oxidiert werden (Gl. 15.6).



Durch Kombination der beiden Reaktionen wird eine autotherme Reformierung ermöglicht. Auch die autotherme Reformierung von Methanol wurde bereits im MR durchgeführt [15].

Kopplungen von Reaktionen sind auch durch Einsatz elektrochemischer MR möglich. So wurde beispielsweise ein MR mit Nafion[®]-Membranen (Kationenaustauscher-Membranen) zur Flüssigphasenhydrierung von Sojaöl eingesetzt. Da-

bei wurde Wasser auf der Anodenseite als H-Quelle genutzt, wo es elektrochemisch oxidiert wurde. Die permeierten Protonen wurden auf der Kathodenseite reduziert und reagierten dort mit den ungesättigten Triglyceriden [15].

15.4 Kontaktorprinzip

Die zweiseitige Geometrie von Membranen ermöglicht verschiedene Reaktanden auf verschiedene Art und Weise gezielt miteinander in Kontakt zu bringen. Besonders interessant sind die Konzepte des Mehrphasenkontaktors, des unselektiven Grenzflächenkontaktors und der erzwungenen Durchströmung sowie die Verwendung von flüssigen Membranen (s. Abb. 15.5).

Für katalytische Reaktionen bestehen in MR grundsätzlich die drei Möglichkeiten, dass die Membran den Katalysator vom Rest des Reaktors trennt, dass die Membran selbst katalytisch wirkt oder dass katalytisch aktives Material in die Membranporen eingebracht wird. Im Extraktor- und Distributorprinzip steht in der Regel die Trennung im Vordergrund, die Membran selbst wirkt nicht katalytisch. Das Kontaktorprinzip nutzt dagegen häufig die katalytische Aktivität der Membran zur Durchführung der erwünschten Reaktionen.

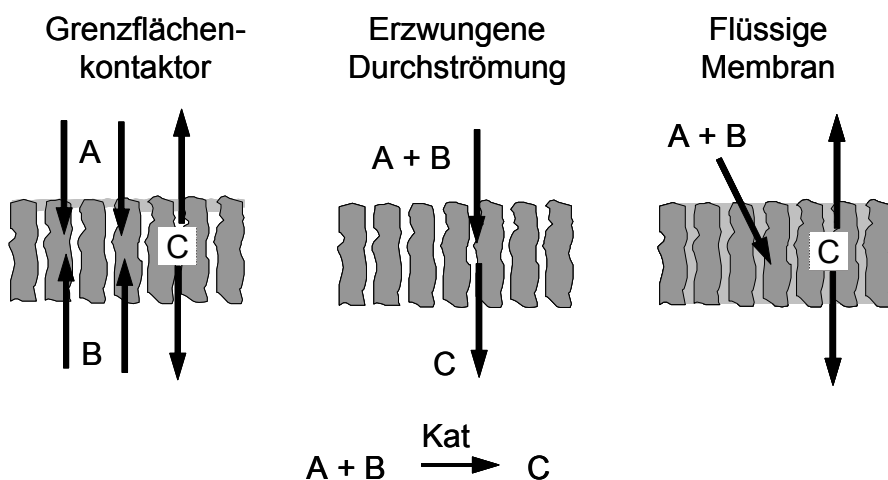


Abb. 15.5. Varianten des Kontaktorprinzips. **Links:** Die Membran trennt die Reaktanden räumlich voneinander, die Reaktion läuft in der Membran ab. **Mitte:** Die Poren der katalytischen Membran werden von den Edukten in gleicher Richtung durchströmt. **Rechts:** Die flüssige Membranphase wird durch Kapillarkräfte in den Poren gehalten, die Trennwirkung beruht auf unterschiedlicher Löslichkeit und Diffusivität der Reaktanden.

15.4.1 Mehrphasenkontaktor

Als Mehrphasenkontaktor ermöglicht die Membran den kontrollierten Kontakt zwischen verschiedenen Phasen eines Reaktionsgemisches. Die Membran kann dabei gasförmig-flüssige oder wässrig-organische Systeme räumlich voneinander trennen und ist in der Regel selbst katalytisch aktiv (s. Abb. 15.5 links).

Gas- und Flüssigphase

Ein MR mit Gas- und Flüssigstrom auf unterschiedlichen Seiten einer asymmetrischen, gut benetzbaren porösen Membran wird auch „Katalytischer Diffusor“ genannt [3]. Die katalytisch aktive Schicht ist der Flüssigseite zugewandt, durch Kapillarkräfte wird die Flüssigkeit so weit in die Poren gesogen, bis die transmembrane Druckdifferenz dem entgegenwirkt. Das Gas diffundiert durch die grobporige Stützschiicht und wird an der Grenzfläche von der Flüssigkeit aufgenommen. Das gelöste Gas diffundiert weiter durch die mit Flüssigkeit gefüllten feinen Poren und reagiert an den aktiven Zentren an den Porenwänden. Die Reaktionsprodukte diffundieren aufgrund des Druckgradienten aus den Poren vorwiegend in Richtung Flüssigseite.

Durch Zugabe der Edukte von unterschiedlichen Seiten der Membran lassen sich die Ströme unabhängig voneinander einstellen, der Gasdruck kann zwischen dem Benetzungsdruk der Stützschiicht und dem der aktiven Schicht variiert werden. Hilfssubstanzen können direkt ohne Stofftransportlimitierung in die katalytische Region eingebracht werden. Auch bei geringer Löslichkeit ist kein hoher Druck notwendig, da das Gas direkt an der Stelle zugegeben wird, wo es verbraucht wird.

Eine Anwendung ist die selektive Oxidation leichter Alkane unter milden Bedingungen (80 – 120 °C, 140 kPa) mit Hilfe von supersauren katalytischen Membranen. In der Flüssigphase ist die Kinetik langsam, die Abtrennung des Katalysators schwierig und eine Trennung der Produkte notwendig. Im Membransystem ist der Katalysator in der Membran immobilisiert, Gas- und Flüssigphase sind räumlich voneinander getrennt und die Produkte können auf einfache Weise aus der Gasphase auskondensiert werden. Es entsteht eine dreiphasige Kontaktfläche, die die Stofftransportlimitierung klassischer Slurry- oder Rieselfilmreaktoren verringert [15].

Auch für Flüssigphasenhydrierungen ist dieses Konzept interessant, da H_2 schlecht in organischen Flüssigkeiten löslich ist. Eine Anwendung ist beispielsweise die Reduktion von Nitraten und Nitriten in Trinkwasser, die eine Alternative zu den üblichen Behandlungsmethoden darstellt [5]. Die Nitrationen werden mit H_2 in einer Reihe von Reaktionen bis zum Endprodukt N_2 reduziert. Der Nachteil des Verfahrens ist, dass N_2 zu unerwünschtem Ammoniak weiterreagiert. Wird die Reaktion in einem katalytischen Diffusor durchgeführt, lässt sich durch Variieren des H_2 -Drucks die Nitrat-Entfernungsrate anpassen. Zusätzlich zu H_2 kann kontrolliert CO_2 als Puffer zugegeben werden, um den Stofftransportwiderstand von H_2 zu verringern. Der lokale pH-Wert in der katalytischen Schicht lässt sich so einstellen, ohne die komplette Flüssigkeit mit CO_2 sättigen zu müssen [3].

Zur Abwasserreinigung kann auch Ozon effektiv über eine Membran zugegeben werden. Normalerweise wird dazu eine Blasensäule verwendet, mit den Nachteilen der Schaumbildung und des Energieverbrauchs für das Pumpen von Gas. Anorganische und auch einige perfluorierte organische Membranen sind resistent gegen Ozon. Bei Einsatz hydrophiler Membranen ist der Stofftransport vergleichbar mit dem in einer Blasensäule, für hydrophobe Membranen sogar wesentlich besser. Findet die Reaktion von Ozon direkt auf der Membran statt, erhöht sich der Permeatfluss zusätzlich [15].

Wässrige und organische Phase

Phasentransferkatalyse wird normalerweise in Rührkesseln durchgeführt mit anschließender Trennung der Produkte. Dabei befindet sich ein Oxidationsmittel in der wässrigen Phase, die zu oxidierenden Kohlenwasserstoffe bilden die organische Phase. Wichtig sind dabei eine hohe Grenzfläche für starken Phasenkontakt, aber auch eine möglichst geringe Emulgierung für einfache Phasentrennung. Wird eine mikroporöse Membran als Kontaktor verwendet, über die das Oxidationsmittel zugegeben wird, so bleiben wässrige und organische Phase getrennt und es ist kein Lösungsmittel notwendig [5]. Ein Anwendungsbeispiel stellt die selektive Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd dar [15].

15.4.2 Unselektiver Grenzflächenkontaktor

Das Konzept des unselektiven Grenzflächenkontaktors ist im Bereich der MR ein Hauptanwendungsgebiet für poröse Membranen [5]. Zwei verschiedene Reaktanden in der gleichen Phase können von unterschiedlichen Seiten der Membran zugeführt werden, wodurch eine Kontaktfläche in der Membran entsteht. Die Reaktanden bleiben so lange voneinander getrennt, bis sie die katalytisch aktiven Zentren innerhalb der Membran erreichen, wo sich eine kontrollierte Reaktionsfront einstellt (s. Abb. 15.5 links). In dieser Anordnung spielt die Selektivität der Membran keine Rolle, sie dient allein der Bereitstellung einer Reaktionszone. Der Partialdruckgradient zwingt die beiden Edukte, aufeinander zu diffundieren bis sie in der katalytischen Membran aufeinander treffen. Ist die Reaktion schneller als der Stofftransport in der Membran, so stellt sich eine Reaktionsfront ein, die einen Übergang unreaktierter Reaktanden verhindert. Ein Anwendungsbeispiel ist die kontrollierte katalytische Verbrennung zur Energiegewinnung. Die Reaktion lässt sich einfach kontrollieren, durch Änderung der Druckdifferenz kann der gewünschte Umsatz eingestellt werden. Aufgrund der Trennung der Edukte ist ein Durchgehen der Reaktion nicht zu befürchten [5]. Bei der kontrollierten Verbrennung von Methan und Luft konnte auf diese Weise ohne Schlupf von Methan auf die Luftseite und ohne NO_x -Emissionen eine spezifische Energie von 15 kW/m^2 gewonnen werden. Dieser Reaktortyp kann auch zur vollständigen Umsetzung von Schadstoffen eingesetzt werden, eine Anwendung, die zuerst von Zaspalis mit der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxid mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser demonstriert wurde. Auch für die Claus-Reaktion zwischen H_2S und

SO₂ konnten eine scharfe Reaktionsfront in der Membran erreicht und unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden [15].

15.4.3 Erzwungene Durchströmung

Wird eine poröse unselektive katalytische Membran von den Edukten in gleicher Richtung zwangsdurchströmt, so kann sie als Reaktionsraum mit kurzer kontrollierter Verweilzeit und hoher katalytischer Aktivität fungieren (s. Abb. 15.5 Mitte). In klassischen Festbettreaktoren wird der Reaktionsumsatz durch die Diffusion in die Poren der Katalysatorpellets limitiert. Befindet sich der Katalysator in den Poren einer Membran, so ermöglicht die Kombination aus offenem Porenweg und transmembraner Druckdifferenz einen einfacheren Zugang der Reaktanden zum Katalysator. Experimentell wurde für katalytische Membranen eine Erhöhung der Katalysatoraktivität bis zu einem Faktor von 10 im Vergleich zu Katalysatorpellets nachgewiesen, wenn die Membran optimal an die Reaktionskinetik angepasst ist [27].

Das Konzept kann unter anderem im Umweltschutz zur vollständigen Umsetzung von Schadstoffen eingesetzt werden. Bei moderaten Temperaturen konnten auf diese Weise niedrige Konzentrationen flüchtiger organischer Schadstoffe wie Toluol und Methylethylketon vollständig entfernt werden. Saracco und Specchia nutzten katalytische keramische Membranfilter, um ausgewählte organische Komponenten aus einem Abgasstrom zu verbrennen, mit dem Ergebnis, dass katalytische Filter konventionellen Techniken zur simultanen Entfernung von Staub und katalytischen Zersetzung von VOC überlegen sein können [15].

Statt zur vollständigen Umsetzung kann das gleiche Prinzip auch für selektive Hydrierungen genutzt werden. Aufgrund der geringen Kontaktzeit werden Nebenreaktionen zwischen erwünschten Zwischenprodukten und Reaktanden verringert. Dies wurde beispielsweise für die partielle Hydrierung von Acetylen und 1,3-Butadien gezeigt [15].

Das System wurde auch zur Kontaktierung unterschiedlicher Phasen untersucht. Bei der katalytischen Hydrierung von Nitrat in Trinkwasser wurde durch Zwangsdurchströmung einer makroporösen Membran mit Pd/Cu-Katalysator die Diffusionslimitierung umgangen. Die gleiche Reaktorkonfiguration wurde auch zur katalytischen Oxidation von Sulfiden eingesetzt [15].

15.4.4 Flüssige Membranen

Poröse Membranen können zur Immobilisierung eines flüssigen Reaktionsmediums genutzt werden. Dies kann durch eine „Supported Liquid Membrane“ (SLM) geschehen, in der das Reaktionsmedium durch Kapillarkräfte in den Poren immobilisiert wird (s. Abb. 15.5 rechts). Aufgrund ihres nicht messbaren Dampfdrucks werden in diesem Zusammenhang häufig ionische Flüssigkeiten diskutiert, die als Lösungsmittel für homogene Katalysatoren eingesetzt werden können. Sie lassen sich zur Herstellung gasförmiger Produkte ohne Trennschritt vom Lösungsmittel

und ohne Verlust von Katalysator einsetzen. Untersuchte Anwendungsbeispiele sind die Dimerisierung von Propen mit Ni-Katalysator [11] oder die Hydrierung von Propen mit gelöstem Rh-Komplex [18].

Ein unterschiedliches Konzept stellt die Immobilisierung eines flüssigen Reaktionsmediums zwischen zwei Membranen dar, durch die die Edukte ein- und die Produkte austreten [19].

15.5 Membranbioreaktoren

Der erfolgreichste und am weitesten verbreitete MR ist die mikrobische Zelle, in der eine Membran selektive Substrataufnahme und selektive Produktabgabe ermöglicht, während sie Enzyme und Coenzyme zurückhält [21]. Seit den 1950er Jahren wird das Konzept der Kopplung einer biologischen Reaktion mit Membrantrennverfahren auch industriell angewandt, zu Beginn in erster Linie in der Milchindustrie [15]. Aufgrund der niedrigen Temperatur- und Druckbereiche können meist kommerzielle organische Membranen verwendet werden. Giorno gibt einen umfassenden Überblick über die Anwendungen und Perspektiven von Membranbioreaktoren [6]. Die Grundprinzipien entsprechen weitgehend denen der chemischen Membranreaktoren und lassen sich in selektive Produktentfernung, Rückhalt von Biokatalysator und selektive Substratzugabe unterteilen [21]. Zudem werden Anwendungen von MBR als Mehrphasenkontaktor und in der Wasseraufbereitung betrachtet.

15.5.1 Selektive Produktentfernung

In biologischen Reaktionen entsteht häufig ein komplexes Produktgemisch mit nur wenigen Wertprodukten. Durch eine in-situ Entfernung inhibierender oder toxischer Nebenprodukte können die Lebensdauer des Biokatalysators verlängert und der Durchsatz erhöht werden. Zudem ermöglichen MBR eine Erhöhung der Konzentration der Mikroorganismen, die zu einer Verbesserung der Produktivität des Reaktors beiträgt [15].

Enzymkatalysierte Veresterungen wie beispielsweise die Synthese von Triglyceriden aus Fettsäuren und Glycerin sind gleichgewichtslimitiert und es entsteht Wasser als Nebenprodukt. In Pervaporations-MBR wird die Triglyceridausbeute durch selektiven Abzug des Wassers erhöht. Zudem können die Enzyme auf der Membranoberfläche immobilisiert werden. Eine Anreicherung von nicht-permeablen Nebenprodukten wie Salzen oder Essigsäure kann jedoch zum Tod der aktiven Zellen und darüber hinaus zu Membranfouling führen. Periodisches Reinigen der Membranen oder Vorschalten einer MF/UF-Membranstufe kann dieses Problem z.T. beheben [15]. Durch PV kann anstelle des Wassers beispielsweise auch Aceton aus dem Reaktor abgezogen werden, welches unter Verwendung des Reduktionsmittels Isopropanol anfällt [21].

Für einige Anwendungen ist es möglich, anstelle der unerwünschten Nebenprodukte das erwünschte Wertprodukt über eine Membran abzuziehen, um den Gleichgewichtsumsatz zu erhöhen oder um weitere Trennschritte zu vermeiden. Beispielsweise kann Ethanol durch kontinuierliche Fermentation hergestellt werden. Eine Abtrennung von Ethanol durch PV erhöht die volumetrische Produktivität, verringert die Toxizität gegenüber den fermentierenden Organismen und liefert einen hochkonzentrierten Produktstrom, was den Energiebedarf einer anschließenden Destillation verringert. Nachteile des Verfahrens sind die niedrige Temperatur, die zur Kondensation des Produkts notwendig ist, sowie die entstehenden Membrankosten [15].

15.5.2 Rückhalt von Biokatalysator

Im MBR kann die Membran entweder dem Reaktor nachgeschaltet oder direkt in den Reaktor getaucht werden. Im zweiten Fall ist eine Immobilisierung des Biokatalysators auf der Membranoberfläche oder in den Poren möglich. Dadurch lassen sich besonders bei Verwendung von Hohlfasermembranen längere Kontaktzeiten zwischen Reaktanden und Enzymen erreichen als mit herkömmlichen Bioreaktoren. Aufgrund der Gefahr des Membranbiofoulings im Hinblick auf Anwendungen in Kombination mit Mikroorganismen ist die Variante der räumlichen Trennung der beiden Einheiten weiter verbreitet, da dies die erforderliche Reinigung und Sterilisierung erheblich vereinfacht. Mechanische in-situ-Reinigungsprozesse sind dann erfolgversprechend, wenn die Permeatflussabnahme ausschließlich auf reversible Deckschichtbildung zurückzuführen ist. Zur Kontrolle des Biofoulings durch Adsorption von Biochemikalien sind hingegen chemische Reinigungstechniken erforderlich. Je nach Größe der Partikel des Biokatalysators werden unterschiedliche Membranverfahren eingesetzt: NF für Coenzyme, UF für Enzyme und MF für Mikroorganismen [21]. Enzyme können alternativ auch auf einem löslichen Polymer immobilisiert werden, so dass die für den Rückhalt ausschlaggebende Größe der Teilchen zunimmt (10000 – 100000 Da). Auf diese Weise können die Enzyme auch durch MF-Membranen zurückgehalten werden, während Produkte entfernt oder Edukte zugegeben werden.

Rückhalt von Enzymen

Enzymatische Reaktionen werden in der Lebensmittel- und der Pharmaindustrie häufig im Batchbetrieb durchgeführt, wodurch das Enzym am Ende der Reaktion deaktiviert wird. Dadurch ist die Produktivität gering, die Betriebskosten sind hoch, die katalytische Aktivität geht verloren und die Produktqualität unterliegt Schwankungen. Immobilisierung löst einige der Probleme, verringert aber die Aktivität um 10 bis 90 %. Enzymatische Membranreaktoren (EMR) ermöglichen hingegen den vollständigen Rückhalt des Enzyms unter Abzug der Reaktionsprodukte. Die Enzyme zirkulieren entweder frei auf der Retentatseite oder sind auf der Membranoberfläche oder in den Poren immobilisiert. Eine aktuelle Übersicht über die Anwendungen von EMR gibt Rios [14]. Das größte Anwendungsgebiet

ist die Proteinhydrolyse. Bei der Hydrolyse von Molkeprotein und Casein konnte durch unabhängige Kontrolle von Enzym- und Substratkonzentrationen, Verweilzeit und Permeatfluss eine Produktivität erreicht werden, welche um den Faktor 12 über der eines Batchreaktors liegt. Weitere Einsatzgebiete von EMR sind Hydrolyse und Synthese von Polysacchariden, die Klärung von Fruchtsaft oder die Umesterung von Lipiden [15].

Rückhalt von Mikroorganismen

In vielen biochemischen Prozessen übernehmen pflanzliche oder tierische Zellen, Bakterien oder Hefe die Rolle des Biokatalysators. Die Abmessungen der Biomasse liegen über $0,1\ \mu\text{m}$, so dass eine Abtrennung mit MF- oder UF-Membranen erfolgen kann. Die größten Probleme stellen Biofouling, Stofftransportlimitierung, Aktivitätsverlust und Denaturierung dar. In einem Vergleich von Batchreaktor und MBR für die Produktion von Milchsäure aus Lactose wurden im MBR eine achtmal höhere Produktivität und eine 19-fach höhere Biomassekonzentration erzielt. Auch anorganische Materialien wie keramische Membranen und Carbon-Membranen kommen für die Fermentation zum Einsatz, da sie besser für häufiges Reinigen und Sterilisieren geeignet sind. Nachteilig wirken sich die typischerweise geringeren Filtrationsflächen als bei organischen Membranen aus, da niedrige Stofftransportkoeffizienten beim Einsatz von Mikroorganismen eine große Filtrationsfläche erfordern [15].

15.5.3 Selektive Substratzugabe

Membranen können auch zur Zugabe meist gasförmiger oder organischer Substrate zu einem wässrigen Reaktionsgemisch eingesetzt werden, was einer Kombination aus Distributor- und Mehrphasenkontaktor entspricht. Anwendungen sind die sogenannte Biooxygenierung (blasenfreie Belüftung), die Biohydrogenierung oder die Zugabe lipophiler Substrate [21]. Ein hochinteressantes Anwendungsgebiet stellt zudem der sogenannte Perfusions-MBR dar, in dem die Mikroorganismen in den Zwischenräumen gewickelter Hohlfasermembranen wachsen. Diese besitzen eine große spezifische Oberfläche, die für diffusionskontrollierte Prozesse notwendig ist. Durch die Membranen werden kontinuierlich Nährstoffe zugeführt und Metabolite abgezogen, so dass das Organ eines lebenden Organismus nachgebildet wird. Dieses Konzept wurde beispielsweise erfolgreich zur Synthese monoklonaler Antikörper eingesetzt, wobei sehr hohe Produktkonzentrationen von 10^8 Zellen/ml erreicht wurden. Diese Reaktorart ist auch ein attraktives Konzept für künstliche Bioorgane zum Ersatz von Leber oder Bauchspeicheldrüse. Diese könnten übergangsweise in den menschlichen Körper transplantiert werden, um dort die Konzentration toxischer Metabolite solange unterhalb kritischer Werte zu halten, bis ein Organspender gefunden wird. Kritische Fragen sind diesbezüglich die Immobilisierung der Mikroorganismen, der effektive Austausch von Sauerstoff, Nährstoffen und Metaboliten zwischen Blut und Mikroorganismen sowie die Immunabwehr des Körpers [15].

15.5.4 Mehrphasenkontaktor

Eine höhere Löslichkeit von inhibierenden Substanzen in einem organischen Lösungsmittel im Vergleich zur Löslichkeit in Wasser kann zur kontinuierlichen Abtrennung aus der wässrigen Phase genutzt werden. In konventionellen zweiphasigen Reaktoren ist der Stofftransport zwischen den Phasen durch die Grenzfläche limitiert. Darüber hinaus erschwert eine Emulgierung die Trennung der beiden Phasen. Durch Einsatz von Membranen steht eine definierte Grenzfläche zur Verfügung, ohne die organische und die wässrige Phase innerhalb des Bioreaktors zu vermischen. Dieses Prinzip wurde beispielsweise zur Reduktion von Geraniol zu Citronellol genutzt, die beide schlecht wasserlöslich sind. Geraniol wird in Hexadekan gelöst im Inneren einer rohrförmigen Silikonmembran durch einen Kessel geführt, welcher Biokatalysator und wasserlösliches Substrat in wässriger Phase enthält. Die Transformation ist vergleichbar mit dem Direktkontaktsystem, jedoch entstehen keine Probleme durch Emulgierung und Bulk-Phasen-Durchbruch. Die organische Lösung bleibt unkontaminiert. Bei der Hydrolyse von Pflanzenöl in zweiphasigen Reaktoren entstehen zwei nicht mischbare Produkte: Fettsäuren gelangen in die hydrophobe Phase, Glycerin in die hydrophile Phase. Durch Einsatz eines MBR lassen sich die Produkte kontinuierlich trennen und die Enzyme zurückhalten. Das Enzym wird auf der dem Wasser zugewandten Seite der Membranoberfläche immobilisiert, auf der anderen Seite strömt das Pflanzenöl [15].

MBR mit hydrophoben Membranen werden auch zur Gasreinigung eingesetzt: Über die Gasphase wird die Biomasse mit Sauerstoff und Kohlenstoff versorgt, die wässrige Phase, in der die Mikroorganismen wachsen, stellt die anderen Nährstoffe zu Verfügung. Auf oder in der Membran bildet sich meist ein Biomassefilm. Die Membran muss eine große Kontaktfläche für Gas- und Flüssigphase zur Verfügung stellen und hydrophobe Oberflächeneigenschaften aufweisen, damit die organischen Moleküle abgetrennt werden können. Vorteile gegenüber konventionellen Biofiltern, in denen Gas durch ein Bett mit immobilisierten Mikroorganismen fließt, welche die gasförmigen Schadstoffe abbauen, sind die kontinuierliche Eliminierung der hemmend wirkenden Abbauprodukte, eine geringere Sensibilität gegenüber Zufuhrunterbrechungen durch modularen Aufbau sowie ein einfacher Scale-Up [15].

15.5.5 Membranbioreaktoren in der Wasseraufbereitung

Die Abwasserbehandlung ist ein wachsender Anwendungsbereich für MBR. Die Membran dient als effektive Barriere gegenüber Mikroorganismen und anderen im Wasser dispergierten Partikeln. Die Membranstufe kann in Kombination mit biologischen Prozessen als Belebtschlammfiltration (Membranbelebungsanlage), als Membrankontaktor zur Verbesserung des Stoffaustauschs während der Extraktion spezifischer Schadstoffe (extraktiver MBR) oder als Trägerstruktur für Biomasse zum Abbau von Organika eingesetzt werden. Das Membranbelebungsverfahren wird in Abb. 15.6 erläutert.

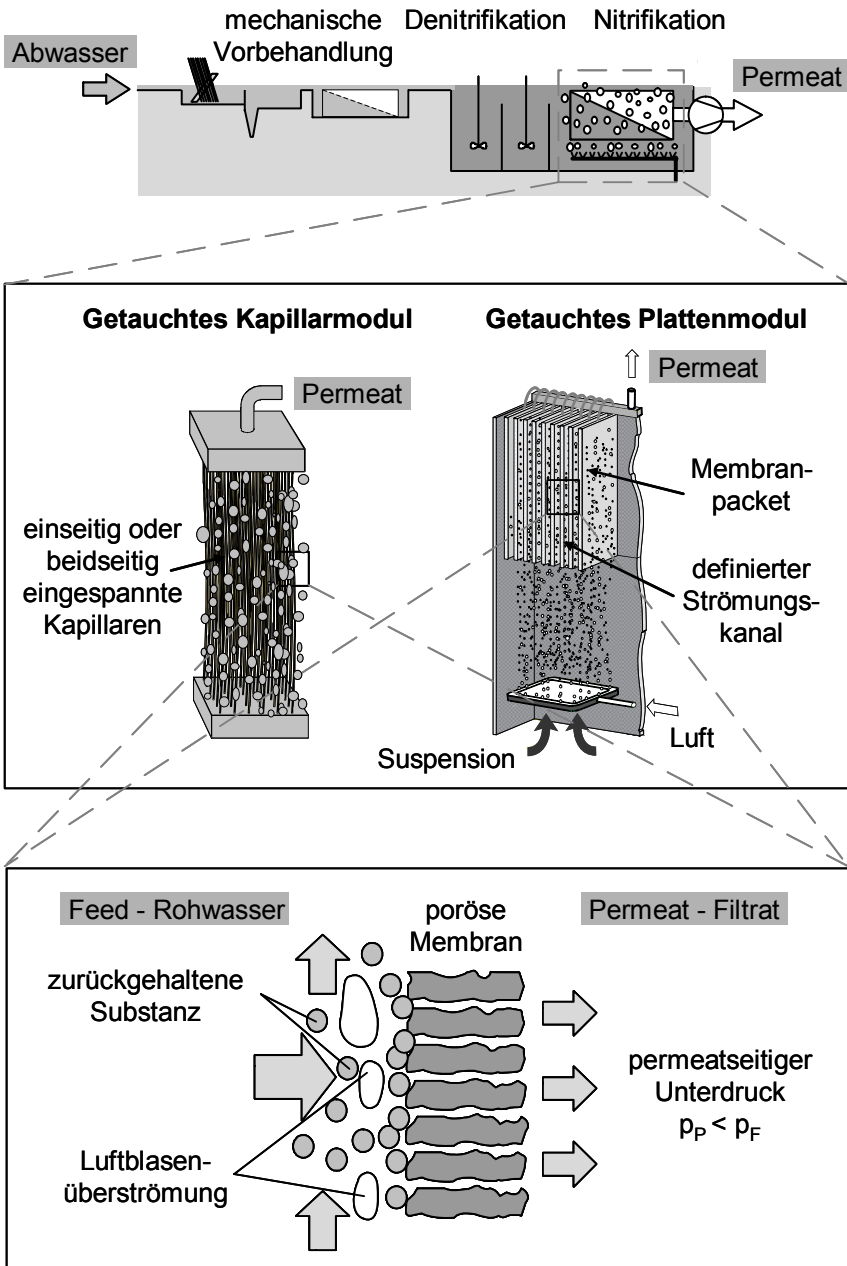


Abb. 15.6 Getauchte Membranbioreaktoren in der kommunalen Abwasserbehandlung: Einbindung der Membranstufe in den Verfahrensablauf, unterschiedliche Varianten getauchter Modulsysteme, schematische Darstellung der luftblaseninduzierten Überströmung der Membran zur Kontrolle der Deckschichtbildung, z.T. nach [10].

Neben der Einbindung der Membranstufe in den modifizierten Verfahrensablauf einer kommunalen Kläranlage sind ein getauchtes Kapillarmodul, ein getauchtes Plattenmodul und die Luftblasenüberströmung der porösen Membran zur Deckschichtkontrolle schematisch dargestellt. Membranbelebungsanlagen ermöglichen eine effektive Prozesskontrolle durch eine unabhängige Einstellung von Verweilzeit und Schlammabzugsrate [15]. Zudem ist im Vergleich zu konventionellen Belebtschlammprozessen eine Reaktorvolumensenkung durch höhere Schlammkonzentration möglich, da verglichen mit der Sedimentation eine effektivere Phasenseparation gewährleistet ist. Die häufig eingesetzten UF-Membranen bilden eine vollständige Barriere gegenüber Bakterien, Viren und Parasiten.

MBR zur Wasseraufbereitung sind seit den späten 1960er Jahren in Betrieb und werden in der kommunalen Abwasser-, Grund- und Oberflächenwasserbehandlung sowie zur Aufbereitung einer Vielzahl von Haus- und Industrieabwässern eingesetzt. Jene Membranverfahren kommen sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen zum Einsatz. In der Mehrzahl der Anwendungen liegen aerobe Bedingungen vor, wobei die Luftblasen nicht nur zur Sauerstoffversorgung der Biomasse, sondern auch zur Erzeugung von Turbulenzen an der Membranoberfläche dienen. Diese induzierte Überströmung der Membran wird zur Kontrolle von Fouling eingesetzt, welches das Kernproblem in der Anwendung von MBR darstellt. Aufgrund der hohen umzusetzenden Volumenströme und der Forderung nach geringen Wasserpreisen ist eine hohe Flussrate der Membran entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses, so dass auch hier verschiedenste Methoden zur Vermeidung von Fouling entwickelt wurden. Keramische Membranen sind aufgrund der höheren Flüsse und einer besseren Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen und dem Einsatz von Reinigungschemikalien für viele Anwendungen besonders gut geeignet. Nachteilig sind im Vergleich zu Hohlfaserpolymermembranen deutlich höhere Membrankosten sowie eine geringere realisierbare Packungsdichte. Zudem scheint Fouling bei keramischen Membranen ein noch signifikanteres Problem darzustellen, da anorganische Oberflächen dafür bekannt sind, stark mit Biopolymeren zu interagieren. Anaerobe MBR-Prozesse finden speziell zur Behandlung hochkonzentrierter Abwässer aus der Lebensmittelindustrie Anwendung. In diesem Prozess wird zum einen weniger Schlammgebildet, zum anderen kann die Erzeugung von Methan wirtschaftlich genutzt werden. Nachteilig sind die üblicherweise hohen erforderlichen Retentionszeiten, da anaerobe Mikroorganismen nur langsam wachsen [15].

MBR in der Abwasserbehandlung zeigen nicht nur hinsichtlich konventioneller Wasserqualitätsparameter, sondern auch für zunehmend intensiver diskutierte organische Spurenschadstoffe ausgesprochen gute Reinigungsleistungen, die vor allem durch die vollständige Phasenseparation und eine durchgängig hohe Feststoffverweilzeit zu erklären sind [24].

15.6 Zusammenfassung

Die denkbaren Anwendungen von Membranen in der Reaktionstechnik sind weit gefächert. In vielen Fällen ermöglichen Membranreaktoren die Intensivierung von Prozessen durch eine Kombination unterschiedlicher Funktionen von der Eduktzugabe über die Reaktion bis zur Produktaufbereitung.

Membranreaktoren haben sich zur Rückhaltung von Einheiten größerer Molmasse und größeren Durchmessers vor allem im Bereich der Membranbioreaktoren häufig durchsetzen können. Dies gilt nicht nur für die Biotechnologie, wo zum Teil sehr teure Produkte gehandhabt werden, sondern auch für die Abwasserreinigung, wo in großen Anlagen Produkte von geringem Wert verarbeitet werden.

Dagegen haben sich für den Einsatz in der chemischen Industrie die Konkurrenz optimierter konventioneller Prozesse und die moderate Selektivität von Membranen für die Trennung willkürlich zusammengesetzter Gemische bislang als hohe Hürde erwiesen. Auch die Komplexität der Systeme und die vielfältige Materialbeanspruchung stellen Hindernisse dar. Die weiterhin hohe Anzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen über Membranreaktoren verdeutlicht jedoch auch hier das vielfältige Potenzial der Technologie.

Formelzeichen und Indizierung

CMR	Katalytischer Membranreaktor
MBR	Membranbioreaktor
MF	Mikrofiltration
MR	Membranreaktor
NF	Nanofiltration
PBMR	Festbett-Membranreaktor
PV	Pervaporation
PVMR	Pervaporations-Membranreaktor
UF	Ultrafiltration
ΔH_R	Reaktionsenthalpie

Literatur

1. Armor JN (1995) Membrane Catalysis: Where Is It Now, What Needs To Be Done. *Catal. Today* 25: 199-207
2. Armor JN (1998) Application of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products. *J. Membr. Sci.* 147: 217-233
3. Dittmeyer R, Höllein V, Daub K (2001) Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173: 135-184
4. Dixon AG (1999) Innovations in Catalytic Inorganic Membrane Reactors. *Catalysis* 14: 40-92
5. Dixon AG (2003) Recent Research in Catalytic Inorganic Membrane Reactors. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 1 (R6): 1-35
6. Giorno L, Drioli E (2000) Biocatalytic membrane reactors: applications and perspectives. *TibTech* 18: 339-349
7. Gryaznov VM, Orekhova NV (1998) Reactors with Metal and Metal-Containing Membranes, in *Structured Catalysts and Reactors*, edited by Cybulski A, Moulijn JA, Marcel Dekker, Inc., New York
8. Julbe A, Farrusseng D, Guizard C (2001) Porous ceramic membranes for catalytic reactors-overview and new ideas. *J. Membr. Sci.* 181: 3-20.
9. Julbe A, Farrusseng D, Guizard C (2005) Limitations and potentials of oxygen transport dense and porous ceramic membranes for oxidation reactions. *Catal. Today* 104 (2-4): 102-113
10. Kraft A (2000) Abwasserbehandlungskonzepte in der chemischen und pharmazeutischen Industrie unter Einbeziehung der Membranbioreaktortechnik – Beispiele. 6. Abwassertagung – Abwasserbehandlung in der chem. und pharm. Industrie.
11. Krull F, Medved M, Melin T (2005), in 10th Aachen Membrane Colloquium, Aachen, Germany
12. Kuppinger FF (2004), in 6th Int. Conf. on Catalysis in Membrane Reactors, Lahnstein, Germany
13. Lipnitski F, Field RW, Ten PK (1999) Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics. *J. Membr. Sci.* 153: 183-210
14. Rios GM, Belleville MP, Paolucci D, Sanchez J (2004) Progress in enzymatic membrane reactors - A review. *J. Membr. Sci.* 242: 189-196
15. Sanchez Marcano JG, Tsotsis TT (2002), *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim
16. Saracco G, Specchia V (1994) Catalytic inorganic membrane reactors: present experience and future opportunities. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 36(2): 305-384
17. Schramm O, Seidel-Morgenstern A (1999) Comparing porous and dense membranes for the application in membrane reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 54 (10): 1447-1453
18. Scott K (2004), in 6th Int. Conf. on Catalysis in Membrane Reactors, Lahnstein, Germany
19. Sirkar KK, Shanbhag PV, Kovvali AS (1999) Membrane in a Reactor: A Functional Perspective. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (10): 3715-3737
20. Waldburger RM, Widmer F (1996) Membrane Reactors in Chemical Production Processes and the Application to the Pervaporation-Assisted Esterification. *Chem. Eng. Tech.* 19: 117-126

21. Wandrey C (2005), in 10th Aachen Membrane Colloquium, Aachen, Germany
22. Westermann T, Melin T (2005) Membranreaktoren, Chem. Ing. Tech. 77 (11): 1655-1668
23. Wieland S, Melin T, Lamm A (2002) Membrane reactors for hydrogen production. Chem. Eng. Sci., 57 (9): 1571-1576
24. Wintgens T, Gallenkemper M, Melin T (2002) Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. Desalination 146: 387-391
25. Wöltinger J, Drauz K, Bommarius AS (2001) The membrane reactor in the fine chemicals industry. Appl. Catal. A: General 221: 171-185
26. Yasuda I (2004), in 6th Int. Conf. on Catalysis in Membrane Reactors, Lahnstein, Germany
27. Zaspalis VT, van Praag W, Keizer K, van Ommen JG, Ross JRH, Burggraaf AJ (1991) Reactions of Methanol over Catalytically Active Alumina Membranes. Appl. Catal. 74: 205-222

Sachverzeichnis

- 3-End-Modul 213
- 4-End-Modul 214
 - , Membrankontaktor 513
- Absorption 527
- Abwasser 245
 - , Behandlung 269
- Abwasseraufbereitung 175, 534
- Abwasserbehandlung 348, 566
 - , Kommunale 351
- Adsorption
 - , innere 341
- Air Gap Membrane Distillation 531
- Airflush 317
- Airpulsung 317
- Aktivität 83, 421
- Algen 249
- Alkohole 430
- Aluminamembranen 52
- Alumosilikate 56
- Anhangs 51. 272
- Anlagenverschaltung
 - , mehrstufig 211
- anopore Membranen 53
- anorganische Membranen 47, 50, 418, 430
 - , porenfreie 60
- Antiscalingmittel 257
- Arbeitsaustauscher 264
- Arrheniusansatz 454
- asymmetrische Membranen
 - , anorganisch 50
 - , organische 36
- asymmetrischen Membran 314
- Aufkonzentrierung 267, 531, 534
- Ausbeute 263
 - , Wasser 265
- Azeotropentrennung 417
- Bakterien 247
- Basekapazität 256
- Basendialyse 530
- Befeuchtung 536
- Begasung 536
- Belebtschlammfiltration 566
- Benetzung
 - , Membranmaterial 507, 520
- Beständigkeit 280
 - , chemische 247
 - , Chlor 249
 - , Hydrolyse 247
 - , Lösungsmittel 251
- Betriebskosten
 - , fixe 235
 - , variable 238
- Binary-Friction-Model 102
- Biodispersatoren 260
- Biofilm 260
- Biofouling 260, 341
- Biogasaufbereitung 216
- biologische Reaktion 549
- Biozid 260
- bipolare Membranen 399
- Block-Copolymere 25
- Blutoxygenation 535
- Blutoxygenator 535
- Blutwäsche 535
- Bodensteinzahl 132
 - , modifizierte, lokale 132
- Brackwasserentsalzung 245
- Brennstoffzellensystem 487
- Brown'schen Bewegung 131

- Carbon Molecular Sieves 54, 60, 458
- Carbonsäuren 430
- Carrier-Membranen 63, 65, 458
- Celluloseacetatmembranen 247, 249, 251, 257
- Chelatbildner 258
- chemische Modifikationen 45
- chemische Reaktion 549
- chemischer Aufbau 24
- chemisches Potential 8, 80, 421
- Chlor
 - , freies 247, 249
- Chloralkalielektrolyse 402
 - , Membranen 402
- Computational Fluid Dynamics 123
- Copolymere 25
- Cross-Flow
 - , Betrieb 319
 - , dynamisch 186
 - , Filtration 315
- Dampfpermeation 153
- Dead-End
 - , Filtration 315
- Dead-End-Betrieb 152
- Deckschicht 259, 310
 - , Bildner 255
 - , Bildung 255
 - , reversible 319
- Dehydrierungsreaktionen 551
- Deponiegasaufbereitung 480
- Deponiesickerwasser 270
- Dialysator 535
- Dialyse 528, 535
- dichte Membranen 2
- Diffusion
 - , erweiterte Modelle 334
- Diffusion 131
 - , Barriere 153
 - , freie 97
 - , Koeffizient 84, 131
 - , Oberfläche 105
 - , Quer- 131
- Diffusion
 - , intermetallische 464
- Diffusionsdialyse 528
 - , Elektroneutralität 528
- Diffusionskoeffizient 33, 131, 254
 - , Ficksche 81
 - , thermodynamischer 81
- Diffusionsmodelle 327
- Diluat 370
- dip-coating *Siehe* Tauchverfahren
- Dipol-Kräfte 30
- Direct Contact Membrane
 - Distillation 531
- Dispersion 131, 258
 - , Koeffizient, axial- 131
 - , Koeffizient, radial- 131
 - , Kräfte 30
- Dissoziationsgrad 252
- Distributorprinzip 556
- Donnan
 - , Ausschluss 372
 - , Barriere 106
 - , Dialyse 396, 529
 - , Effekt 290
 - , Gleichgewicht 292
- Druck
 - , Profil 153
- Druckaustauscher 264
- Drucklufttrocknung 485
- Druckverlust
 - , Charakteristik 134
 - , Membrankontaktor 520
- Dual-Sorption-Modell 84
- Durchbruchdruck 520
- Durchströmung
 - erzwungene 562
- Dusty-Gas-Model 102
- Dynamic Crossflow Pulse 188
- dynamische Cross-Flow Filtration 186
- Einbaurichtung 138
- Einleitgrenzwerte 270
- elektrisches Feld 291
- elektrochemisches Potential 291
- Elektrodeionisation
 - , VE-Wasser
 - Herstellung 397

-
- Elektrodialyse
 - , Anwendungen 395
 - , Auslegung
 - , Batch-Betrieb 379
 - , Betriebsweisen 379
 - , Elektrodenreaktion 370
 - , Entsalzungsleistung 386
 - , Feed and Bleed-Betrieb 380
 - , Hochtemperatur- 382
 - , Kombination mit Ionenaustauschverfahren 397
 - , Kontinuierlicher Betrieb 380
 - , Kosten 393
 - , Membranfläche 383
 - , nichtwässrige Medien 400
 - , Polumkehrelektrodialyse 381
 - , Scaling 381
 - , Seeding-Betrieb 401
 - , Stack 377
 - , Stromführung 379
 - , Verfahrensbeschreibung 369
 - , Wasserenthärtung 396
 - , Zellpaarwiderstand 386
 - Elektroneutralitätsbedingung 106, 528
 - elektrostatische Kräfte 342
 - Emulsionsmembranen 65
 - Energie
 - , Bedarf 319
 - , Rückgewinnung 263
 - , Rückgewinnungsanlagen 264
 - , spezifischer Bedarf 263, 265
 - Engsieder 417
 - Entfärbung 287
 - Entfeuchtung 536
 - Entgasung 536
 - Enthärtung 287, 291
 - Entkeimung 249
 - Entsalzung 287, 291, 531
 - Entsäuerung von Fruchtsäften 396
 - Entspannungsturbine 263, 265
 - Entwässerung 267
 - Enzyme 564
 - EPS 260
 - Erdgaskonditionierung 485
 - Ester 430
 - Ether 430
 - Extraktion 527, 534
 - Extraktorprinzip 550
 - extrazelluläre Substanzen 260
 - Extrusion 50
 - Faktormethode
 - , H.J. Lang 227
 - , Miller 230
 - Faraday-Konstante 291
 - Feed
 - , offene Kanäle 259
 - Feed-and-Bleed* 207
 - Feedspacer 184
 - Feed-Spacer 142
 - Fehlstellen 460
 - , pin-holes 57
 - Festionen 106
 - Ficksche Diffusionskoeffizient 81
 - Ficksche Gesetz 81
 - Filterrückspülwasser 351
 - Flachmembranen 167
 - , keramische 55
 - Fließfähigkeit 253
 - Fließkurve 253
 - Flory-Huggins-Polymertheorie 84
 - Flotation 262
 - Fluss 4
 - , viskoser 100
 - Flüssigmembranen 63, 562
 - Fouling 255, 259, 336
 - , Potential 260, 262
 - , Verhinderung 262
 - Fraktionsabscheidekurve 75
 - Free-Volume-Modell 85
 - freies Volumen 32
 - Fugazität 83
 - Gaspermeation 153, 214, 447
 - , Abluftbehandlung 495
 - , Brennstoffzellensystem 487
 - , Drucklufttrocknung 485
 - , frei abfließendes Permeat 473
 - , idealer Trennfaktor 449
 - , Inertgaserzeugung 489
 - , Kopplungseffekte 456

- , lokale Trenncharakteristik 472
- , Membranreaktor 467
- , Metallmembranen 462
- , Molsiebeffekt 450
- , Permeabilität 451
- Gasphasentransport
 - , aktivierter 105
- Gastrennung 447
- Gegenionen 106
- Gegenstrom 152, 471
- Gegenstromwaschung 358
- Gel Permeation Model 328
- Gesamtstofftransportkoeffizient 542
- Geschwindigkeitskonstante 247
- getauchte Module 175
- Glasmembranen 50
- Glasübergangstemperatur 30
- Glaszustand 452
- Gleichstrom 152
- Glykole 430
- grafting Siehe Pfropfung
- Grenzflächenkontaktor 561
- Grenzschicht
 - , laminar 118
- Grenzstromdichte 387
 - , Berechnung 390
 - , experimentelle Ermittlung 389
- gummiähnlich 452

- H₂-Rückgewinnung 447
- Hagen- Poiseuillesche Gesetz 77
- Hämodialyse 535
- Härtebildner 257
- Haufwerk 75
- Henrysche Gesetz 83
- Henry-Sorption 84
- Hochdruckstufe 272
- Hochflussmembranen 423
- Hochfrequente Rückspülung 188
- Hohlfasermodule 162
 - , 189
- Homopolymere 25
- HTU 515
- Hybridprozess 433
- Hybridverfahren 250
- hydraulische Belastung
 - , Membrankontaktor 522
- hydraulischer Durchmesser 77
- Hydrodynamik 184
- hydrodynamische Modelle 333
- Hydrolyse 247
- Hydrophobie 342

- ideale Gase 96
- idealer Trennfaktor 449, 451
- inneres Potential 291
- Investitionskosten 227, 235
- Ionenaustauschermembranen 45,
371
 - , Eigenschaften 372
 - , Herstellung 375
 - , heterogen 375
 - , homogen 375
- Ionenselektivität 286
- Ionentauschermembran 528
- Isopropanolabtrennung 435
- isotaktisch 27
- Isotherme
 - , Freundlich 92

- Joule-Thomson-Effekt 134, 477

- Kanalbildung 470
- Kapazitätsmethode 231
- Kapillarkondensation 105, 450
- Kapillarmodule 132, 162
- Kapitalkosten 235
- Kaskade
 - , Abtriebskaskade 215
 - , asymmetrisch 212
 - , mehrdimensional 212
 - , Schaltung 155
 - , Stufe 212
 - , symmetrisch 212
 - , Verstärkungskaskade 215
- Katalysatorrückhalt 555
- katalytische Reaktionen 559
- Keramikmembranen 51
- Kesselspeisewasser 534, 536
- Kesselspeisewassernerzeugung 239
- Ketone 430
- Kieselsäure 255

-
- Kissenmodule 170, 245
 - Knudsen
 - , Bereich 97
 - , Diffusion 99, 449
 - , Zahl 97
 - Koeffizient
 - , osmotischer 252
 - Kohlenstoffmembranen 49, 53, 468
 - Kolloidindex 260
 - Kompositmembranen 21, 249, 251, 417
 - , anorganische 55
 - , Herstellung 43
 - , organische 42
 - Konfiguration 26
 - Konformation
 - , Makro 28
 - , Mikro 28
 - , Molekül 27
 - Konstitution 24
 - Kontaktapparat *Siehe* Membrankontaktor
 - Kontaktor *Siehe* Membrankontaktor
 - Kontaktorprinzip 559
 - Kontaktwinkel 520
 - Kontinuumsströmung 97
 - Konzentrat 370
 - Konzentration 79
 - , Profil 153
 - Konzentrationspolarisation 117, 134, 260, 388, 424
 - , dimensionsanalytische Betrachtung 391
 - Kopplung von Reaktionen 558
 - Kopplungseffekte 456
 - Kosten 188
 - , Blutoxygenator 535
 - , Dialysator 535
 - , Elektrodialyse 393
 - , Entwicklung 279
 - , fixe Betriebskosten 235
 - , Investitionskosten 235
 - , Investitionskosten- 227
 - , Kapitalkosten 235
 - , Kostenschätzung 227
 - , laufende 227, 235
 - , optimierung 188
 - , spezifische 239
 - , variable Betriebskosten 238
 - Kosten-
 - , Reparaturkosten- 236
 - , Wartungskosten- 236
 - , Membranersatzkosten- 237
 - Kreuzstrom 152
 - Kristalle 258
 - , Keime 258
 - , Wachstum 258
 - Kristallinitätsgrad 30
 - Kristallisation 255, 258
 - Kristallschlamm 256
 - Krustenbildner 256
 - künstliche Lunge 535
 - künstliche Niere 535
 - laminare Grenzschicht 118
 - laminarer Bereich 254
 - Langmuir-Beziehung 84
 - Laugendialyse 529
 - Lebensdauer 249
 - Leistung
 - , volumenspezifische 193
 - Leistungsabnahme 250
 - loose reverse osmosis *Siehe* Umkehrosmose, Niederdruck
 - Löslichkeit
 - , Grenze 255
 - Löslichkeitsselektivität 451
 - Lösungs-Diffusions-Gesetz 245
 - Lösungs-Diffusions-Membranen 78
 - Lösungs-Diffusions-Modell 78, 277
 - Lösungsmittel 251
 - low pressure reverse osmosis *Siehe* Umkehrosmose, Niederdruck
 - Lumen 523
 - Maldistribution 133
 - Mantelraum 523
 - Massenbilanz 219
 - Maxwell-Stefan-Gleichung 98
 - Mean-Pore-Transport-Model 102
 - Medizintechnik 535

Meerwasserentsalzung 239, 245,
249, 260, 534

- , Anlage 275

Mehrphasenkontaktor 560, 566

Mehrphasenströmung 186

mehrphasige Strömung 142

Membran

- , Alumina 52

- , anopor 53

- , anorganisch, asymmetrisch 50

- , anorganisch, Komposit 55

- , anorganisch, porenfrei 60

- , anorganische 47, 50, 418, 430

- , asymmetrische 21, 314

- , Benetzung 507, 520

- , Beständigkeit 247

- , biologische 20

- , bipolar 399

- , Carrier 63, 65, 458

- , dichte 21

- , Emulsion 65

- , flach, keramisch 55

- , Fläche 277

- , Flächenbedarf 263

- , Flachmembran 167

- , flüssig 63

- , getauchte 315, 322

- , Glas 50

- , Herstellung Komposit 43

- , heterogene 59

- , hydrophile 417

- , hydrophobe 418

- , integral-asymmetrisch 36

- , Ionenaustauscher 45, 371, 528

- , Keramik 51

- , Klassifizierung 20

- , Kohlenstoff 49, 53, 468

- , Kompaktierung 245

- , Komposit 21, 36, 249, 251,
417

- , Materialien 22

- , Matte, verwebt 185

- , Membrankonstante 245, 247

- , Metall 49, 60, 462

- , mikroporöse 450

- , Mixed-Matrix 59, 458

- , organisch, asymmetrisch 36

- , organisch, Komposit 42

- , organisch, symmetrisch 47

- , organische 22

- , Perowskit 62

- , Phaseninversion 21, 37

 durch Abkühlung 39

 durch Fällung 38

- , Polymer 22, 251, 417

- , Poren 75

- , poröse 21

- , Quellung 33, 84, 461

- , Reaktor 467

- , Schädigung 247, 251

- , Schlauch 157

- , Silika 52, 431

- , synthetische 20

- , Teststandards 19

- , Typen Umkehrosmose 247

- , Umkehrosmose: 246

- , Verblockung 247, 255

- , Zeolith 56, 418, 458

- , zusammengesetzt-

 asymmetrisch 36

- , Herstellung, kontinuierlich 38

- , Wafer 188

Membranbelebungsanlage 566

Membranbioreaktor 563

 Enzyme 564

 Mikroorganismen 565

 Wasseraufbereitung 566

Membrandestillation 530

- , Rückhalt 533

- , Vorteile 533

- , Wärmeverlust 533

Membranersatzkosten 237

Membrankontaktor 132, 507

- , 4-End-Modul 184, 513

- , Abreicherungsgrad 525

- , Absorption 527

- , allgemeine Transportgleichung
538

- , Anwendungen 526

- , Auslegung 513

- , Auslegung

 Auslegungsheuristiken 513

- , Auslegung
 - Auslegungsgleichungen 514
- , Auslegungsbeispiel 522
- , Befeuchtung 536
- , Begasung 536
- , Diffusionsdialyse 528
- , Druckverlust 520
- , Durchbruchdruck 520
- , Entfeuchtung 536
- , Entgasung 536
- , Extraktion 527, 534
- , Grenzfläche 516
- , HTU/NTU-Prinzip 514
- , hydraulische Belastung 522
- , Maldistribution 510, 512
- , Medizintechnik 535
- , Membranen 511
- , Modellierung 538
- , Modulkonstruktion 511
- , Nachteile 510
- , Phasengrenzfläche 509
- , Phasentrennung 513, 520
- , Stoffbilanz 539
- , Stoffdurchgang 518
- , Stofftransport 515
- , Stoffübergang 516
- , Strippung 522, 527, 536
- , transmembrane Druckdifferenz 513
- , Transportkoeffizient 518
- , Triebkraft 508, 516
- , Verfahrensprinzip 507
- , Vorteile 509, 534
- Abgrenzung 508
- Rauchgasentschwefelung 526
- Reaktivextraktion von Phenol 527
- Stoffdurchgang 541
- Vergleich 509
- Verteilungskoeffizient 518
- Membranoxygenator 535
- Membranreaktor 549
 - Distributorprinzip 556
 - Extraktorprinzip 550
 - Kontaktorprinzip 559
- Membranwafer 188
- Metallmembranen 49, 60, 462
 - , Vanadium-Folie 463
- Methanolabtrennung 436
- Mikrofiltration 175, 309
- Mikroorganismen 565
- mikroporöse Membranen 450
 - , Modell 290
- Mischungslücke 38
- Mixed-Matrix-Membranen 59, 458
- Mobilität 79
 - , Selektivität 451
- Modelle
 - , Ablagerungsmodell 334
 - , Deckschichtmodell 335
 - , erweiterte Diffusionsmodelle 334
 - , hydrodynamische 333
 - , Osmotic Pressure 330
- Modellierung
 - , empirische 72
 - , halbempirische 72
 - , Membrankontaktor 538
- Modul
 - , 2-End-Modul 152
 - , 3-End-Modul 151
 - , 4-End-Modul 152
- Module
 - , 4-End-Modul 184
 - , Bauformen. 156
 - , Einbauten 184
 - , getauchte 175
 - , Hohlfasermodule 152, 162
 - , Kapillarmodule 152, 162
 - , Kissenmodule 152, 170
 - , Optimierung 184
 - , Pervaporation 419
 - , Plattenmodule 167
 - , Rohrmodule 157
 - , rotierenden Einbauten 321
 - , Spülung 317
 - , Verschaltung 205
 - , vollkeramische 161
 - , Wickelmodule 152, 173
- Modulkonstruktion 151
- Modulspülung
 - , chemisch unterstützt 347

- Modulverschaltung 205
 - , Anordnung 207
 - , Block 207
 - , parallel 206
 - , reihe 206
 - , Stufe 205
- Molecular weight cut off, MWCO 313
- molekulardynamische Simulationen 34
- Moleküldurchmesser 99
- Molsiebbereich 97
- Molsiebeffekt 57, 431, 450
 - , partieller 104
 - , totaler 103
- Monolithkörper 55
- m-Wert 256

- N₂-Anreicherung 448
- Nanofiltration 153, 285
- Natriumbisulfit 250
- Natriumhexametaphosphat 257
- Nernst-Einstein-Gleichung 80
- Nernst-Planck'sche Gleichung 295
- neuronale Netze 107
- newtonsche Flüssigkeiten 254
- Nitrile 430
- NOM 339
- NTU 515

- Oberfläche
 - , spezifische 76
- Oberflächendiffusion 105
- Oberflächensorption 105
- organische Membranen 22
 - , symmetrische 47
- organische Systeme 430
- organisch-wässrige Systeme 430
- Osmotic Pressure Model 330
- osmotischer Druck 11, 89, 252, 255
- osmotischer Koeffizient 252
- Oxidationsreaktionen
 - partielle 557
- Ozonierung 250

- Packungsdichte 193

- PAN 417
- Parallelschaltung 206
- Partitionskoeffizient 534, 539, 542
- PDMS 419
- PEBA 419
- Peclet-Zahl 127, 132
- Permeabilität 33, 449, 451
 - , intrinsische 451
- Permeat
 - , Druck 421
 - , freier Fluss 152
- Permeationskennzahl 491
- Permeatrückspülung 317
- Perowskitmembranen 62
- Pertraktion 527
- Pertraktionssysteme 63
- Pervaporation
 - , Temperaturabfall 423
- Pervaporation 153, 415
 - , Azeotropentrennung 417
 - , Hochflussmembranen 423
 - , Module 419
 - , Permeatdruck 421
 - , Triebkraft 421
- Pervaporation
 - , Polarisierungseffekte 424
- Pervaporation
 - , Modulauslegung 425
- Pervaporation
 - , Anlagenauslegung 425
- Pervaporation
 - , Moduloptimierung 425
- Pervaporation
 - , Designparameter 427
- Pervaporation
 - , Hybridprozess 429
- Pervaporation
 - , Membranreaktor 429
- Pervaporation
 - , Destillation in Kombination 433
- Pervaporation
 - Pervaporationsmembranreaktoren 553
- Pfropf-Copolymere 25
- Pfropfung 46

-
- Phasengrenzfläche
 - , Membrankontaktor 509
 - Phaseninversionsmembranen 21, 37
 - , durch Abkühlung 39
 - , durch Fällung 38
 - Phasenkontakt 507
 - Phasenumschlagskonzentration 247
 - Phosphonat 257
 - pH-Wert 247
 - Plasmabehandlung 46
 - Plastifizierung 84, 85, 456
 - Plattenmodule 132, 167, 254
 - Polarisationseffekte 424
 - Polyamid 249
 - Polymerisation
 - , Grenzflächen 44
 - , Plasma 45
 - Polymermembranen 22, 251, 417
 - Poren
 - , Durchmesser 97
 - , Durchmesser, nominaler 312
 - , interkristalline 58
 - , Makroporen 97
 - , Mesoporen 97
 - , Mikroporen 97
 - , Porengrößenverteilung 312
 - Porenmembran 75
 - Porenmodell* 75
 - Porenverblockung
 - , sterische 341
 - poröse Membranen 2
 - Porosität 76
 - Pumpeffekt *Siehe* Donaneffekt
 - PVA 417
 - p-Wert 256
 - Randverblockung 178
 - Rauchgasentschwefelung
 - Membrankontaktor 526
 - räumliche Anordnung 24
 - Reaktion 549
 - Reaktivextraktion von Phenol
 - , Membrankontaktor 527
 - Reihenschaltung 206
 - Reinigung 267
 - , Chemikalien 262
 - , chemische 262, 344
 - Reinproteingewinnung 358
 - Reinstwassererzeugung 534, 536
 - Reparaturkosten 236
 - Rezirkulation 207
 - rheologische Systeme 253
 - Rohrmodule 157, 254
 - Rückführung 207, 212, 215
 - Rückgewinnung 267
 - Rückgewinnungsrate 265
 - Rückhalt 4, 6
 - Rückhaltevermögen 251, 280
 - , Membrandestillation 533
 - Rückspülung
 - , hochfrequent 188
 - Rückvermischung 208
 - Salz
 - , Cluster 258
 - , Fluss 245
 - , Rückhaltevermögen 245, 533
 - Sättigungskonzentration 247
 - Sauerstoffanreicherung 215
 - Säuredialyse 529
 - Säurekapazität 256
 - Scaling 255
 - , Elektrodialyse 381
 - Schlauchmembranen 157
 - Schwefelsäure 257
 - Seeding-Technik 259
 - Selektivität 4, 5, 420
 - , Löslichkeit 451
 - , Mobilität 451
 - Sherwood-Gesetze
 - , Membrankontaktor 519
 - Sickerwasseraufbereitung 218
 - Sievert'sche Gesetz 61, 462
 - Silikamembranen 52, 431
 - Silikonbeschichtung 460
 - Silt- Density-Index (SDI) 260
 - slip-casting 51
 - Slug flow 143
 - Sorption 83
 - , Isothermen 83
 - , Oberfläche 105
 - Spaltverblockung 178

- spezifische Oberfläche 76
- spin-coating 51
- Spülung 317
- Spülung
 - , Luft-Wasser 317
- Stabilisierung 257
- Stack 377, 530
- Stoffaustausch
 - , deckschichtkontrolliert 328
- Stoffaustauschkoeffizient 254
- Stoffbilanz 219
 - , Membrankontaktor 539
- Stoffdurchgang
 - , Membrankontaktor 518
- Stoffdurchgangskoeffizient 542
- Stofftransport
 - , Charakteristik 197
 - , erleichterter 65
 - , Membrankontaktor 515
 - , Modellierungsansatz 323
- Stofftransportkorrelation
 - , Lévêque-Lösung 519
 - , Membrankontaktor 518
- Stoffübergang
 - , Gesetze 122
 - , Koeffizienten 120
 - , Membrankontaktor 516
 - , turbulenter Bereich 254
- Stokes- Einstein-Beziehung 254
- Strippung 527, 536
- Strippung von VOCs
 - , Membrankontaktor 522
- Strömung
 - , laminare 100
 - , laminarer Bereich 132
 - , mehrphasig 142
 - , Widerstand 254
- Strömungsführung 152
- Struktureigenschaften
 - , Polymere 24
- Stützschiicht
 - , poröse 153, 528
 - , Widerstände 118
- Sweep Gas Membrane Distillation 533
- Taktizität 26
- Taktizitätsmodus 27
- Tannenbaumstruktur 207, 218
- Tauchverfahren 44
- Taylor-Wirbel 142
- Temperaturpolarisation 424
- Tempern 41
- Testzellen 280
- Tortuosität 77
- Träger
 - , anorganisch 49
 - , metallische 49
 - , symmetrische 49
- Transport
 - , konvektiver 131
- Transportwiderstand
 - , Membrankontaktor 542
- Transportwiderstände 8, 75, 117
 - an der Membran 14
- Trennbereich 309
- Trennfaktor
 - , thermodynamischer 421
- Trennfaktor 420
 - , kinetischer 421
- Trenngrenze 313
- Triebkraft 7, 79, 153, 245
 - , Membrankontaktor 508, 516
 - , Pervaporation 421
- Trinkwasseraufbereitung 175, 348, 350
- Übertragungseinheit 514
- Ultrafiltration 175, 309
 - , enge 287
- Umkehrosmose 153, 218, 245
 - , Niederdruck 286
 - , offene 287
- Umlenkleche 184
- Umsatzvolumen 19
- Umwegfaktor 76
- Vakuum-Membrandestillation 533
- van der Waals 30
- Vanadium-Folien 463
- van-der-Waals-Kräfte 342
- Vermischung

- , vollständige 152
- Vernetzungsgrad 30
- Verschlämmung 177
- Verschmutzung 259
- Verteilungskoeffizient 534, 539, 542
- Membrankontaktor 518
- Verzopfung 177
- Vinylacetatlösung 251
- Viskosität 253
 - , dynamische 99
 - , scheinbare 253
- Wachstum
 - , biologisches 259
- Wandlungsverluste 264
- Wartungskosten 236
- Wasser
 - , Enthärtung mit Elektrodialyse 396
 - , Fluss 245
 - , Inhaltsstoffe 256
 - , Zersetzung 387
- Wasseraufbereitung 175, 566
- Wasserhaushaltsgesetz 270
- Wasserstoffbrückenbindungen 30, 342
- Wechselwirkungen 29
 - , hydrophobe 342
- Weglänge
 - , mittlere freie 99
- Werkstoffe 312, 314
- Wickelmodule 173, 196
 - , 195
- Widerstand
 - , Charakteristik 197, 254
 - , Stützschiicht 118
- Widerstandsmodell 74
- Wirtschaftlichkeit 238
- Zellpaar 377
- Zeolithmembranen 56, 418
- Zeta-Potential 344