

1

Mikro- und Ultrafiltration mit Membranen

1.1 Übersicht über die Membranverfahren

Eine Membran zur Stofftrennung ist ein flächenhaftes Gebilde, das zwei Phasen voneinander trennt und für bestimmte Stoffe oder Stoffgruppen durchlässig ist und für andere nicht (Abb. 1.1). Der Stofftransport durch Membranen ist demnach selektiv. Dadurch ist die Grundvoraussetzung für eine Stofftrennung erfüllt.

Die in der Technik hauptsächlich verwendeten synthetischen Membranen sind passiv, im Gegensatz zu den aktiven Membranen der belebten Natur. Beim passiven Transport durch eine Membran sind der Stofftransport und dessen Richtung an die Wirkung einer aufgeprägten treibenden Kraft gebunden. Die Art der treibenden Kraft sowie die Eigenschaften und Wirkungsmechanismen der Membran bestimmen das Membranverfahren. In Tab. 1.1 sind nach diesem Gesichtspunkt die bekannten technischen Membranverfahren charakterisiert.

Als treibende Kraft können eine Druckdifferenz, eine Konzentrationsdifferenz oder eine elektrische Potenzialdifferenz wirken. Die beiden Ersten lassen sich auf eine Differenz des chemischen Potenzials und in Verbindung mit der elektrischen Potenzialdifferenz auf eine Änderung des elektrochemischen Potenzials zurückführen. Bei der Membrananwendung können sich, beabsichtigt oder unbeabsichtigt, auch verschiedene treibende Kräfte überlagern. Dadurch kann der gewünschte Stofftransport durch die Membran verstärkt oder gehemmt werden, je nach Wirkrichtung der treibenden Kräfte.

Membranen, die feinste Partikeln oder Moleküle aufgrund ihrer unterschiedlichen Größe und Gestalt voneinander trennen (Siebeffekt), können als Membranen der ersten Generation angesehen werden. Der Membranwerkstoff spielt in diesem

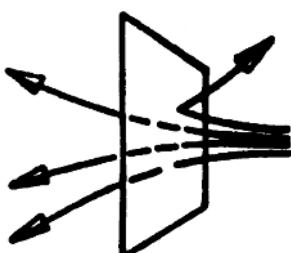


Abb. 1.1 Wirkprinzip einer Membran zur Stofftrennung.

Tab. 1.1 Membranverfahren zur Stofftrennung.

Trennprozess	Treibende Kraft	Phasen	Separations-mechanismus	Membrantyp
Mikrofiltration	Hydrostatische Druckdifferenz 0,2–5 bar	fl/fl	Siebmechanismus	Symmetrische und asymmetrische mikroporöse Membranen
Ultrafiltration	Hydrostatische Druckdifferenz 1–10 bar	fl/fl	Siebmechanismus	Asymmetrische mikroporöse Membranen mit dünner Trennschicht
Nanofiltration	Hydrostatische Druckdifferenz	fl/fl	Siebmechanismus und Donnan Exclusion	Asymmetrische mikroporöse Membranen mit dünner Trennschicht
Umkehrosmose	Hydrostatische Druckdifferenz 10–150 bar	fl/fl	Lösungs-/Diffusions-mechanismus	Asymmetrische Membranen mit dünner Trennschicht
Osmose	Konzentrations-differenz	fl/fl	Lösungs-/Diffusions-mechanismus	Symmetrische und asymmetrische Membranen
Dialyse	Konzentrations-differenz	fl/fl	Lösungs-/Diffusions-mechanismus	Sehr dünne symmetrische Membranen
Elektrodialyse	Elektrisches Feld	fl/fl	Donnan Exclusion	Kationen- und Anionen-Austauschermembranen
Gasseparation	Partialdruck-differenz bis zu 80 bar	g/g	Lösungs-/Diffusions-mechanismus	Komposit- und asymmetrische Membranen mit dünner Trennschicht
Dampf-permeation	Partialdruck-differenz	g/g	Lösungs-/Diffusions-mechanismus	Asymmetrische Membranen mit dünner Trennschicht und Komposit-Membranen
Pervaporation	Partialdruck-differenz 0,001–1 bar	fl/g	Lösungs-/Diffusions-mechanismus	Asymmetrische Membranen mit dünner Trennschicht und Komposit-Membranen
Transmembran-destillation	Partialdruck-differenz 0,001–1 bar	fl/fl fl/g	Dampfdiffusion durch hydrophobe Membranen	Mikroporöse Membranen
Flüssigkeits-membran-Technik	Konzentrations-differenz	fl/fl	Lösungs-/Diffusions-mechanismus und Reaktion mit einem Träger	Mikroporöse Membranen als Träger für ein organisches Lösungsmittel oder multiple Emulsion
Membran-absorption	Partialdruck-differenz	g/fl	Dampfdiffusion in Verbindung mit hydrophoben Membranen	Mikroporöse Membranen

Fall im Hinblick auf die Trenneigenschaft eine untergeordnete Rolle. Die Trenneigenschaft der Membran wird hauptsächlich von ihrer porösen Struktur bestimmt. Für die Beständigkeit der Membran und ihren Einsatzbereich ist der Membranwerkstoff jedoch von Bedeutung. Membranen der ersten Generation werden zur Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt. Die Membran ist in diesem Fall ein Filtermedium, das unter der Wirkung einer treibenden Druckdifferenz durchströmt wird. Zur Beschreibung der Vorgänge werden die Gesetze der Porenströmung angewendet, wobei auch die Ausbildung einer Ablagerungsschicht aus den abgetrennten Stoffen auf der Membran berücksichtigt wird.

Bei der Nanofiltration kommt hinzu, dass aufgrund der elektrischen Ladung an der Membran mehrwertige Ionen zurückgehalten werden und einwertige Ionen die Membran passieren. Dieser zusätzliche Trenneffekt rechtfertigt es, die Nanofiltration als eigenständiges Membranverfahren zu betrachten.

Membranen der zweiten Generation können gelöste Bestandteile eines Gemisches (Moleküle, Ionen, Atome) auch bei nahezu gleichen Abmessungen trennen. Ausschlaggebend dafür sind unterschiedliche Löslichkeits- und Diffusionseigenschaften innerhalb des Membranwerkstoffs. Die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen eines Gemisches und dem Membranwerkstoff sind in diesem Fall für das Trennverhalten der Membran entscheidend. Typische Vertreter dieser Gruppe sind die Polymermembranen zur Umkehrosmose, zur Pervaporation und zur Gastrennung. Der Stofftransport durch die Membran wird im Fall einer Membranüberströmung mit den Gesetzen der Grenzschichtströmung und dem Lösungs-Diffusionsmodell beschrieben.

Bei Membranen der dritten Generation ist der selektive Stofftransport an eine Reaktion einer Komponente des Gemisches mit einer Trägersubstanz (Carrier) verbunden. Die chemische Potenzialdifferenz für die Reaktionsprodukte ist dabei als treibende Kraft für den Stofftransport durch die Membran verantwortlich. Die flüssigen Membranen zur Abtrennung von Metallionen oder zur Gasseparation sind hierfür Beispiele. Die als Membran wirkende Flüssigkeit kann z. B. im Porenraum einer mikroporösen Membran, wie sie zur Mikrofiltration verwendet wird, immobilisiert sein.

Bei der Transmembrandestillation wird mittels einer porösen Membran ein dünner Luft- bzw. Gasspalt zwischen zwei flüssigen Phasen realisiert, der den Stoffaustausch reguliert. Eine Voraussetzung dabei ist, dass die Membran nicht von den flüssigen Phasen benetzt wird. Eine Porenstruktur mit durchgehenden Poren und einer möglichst hohen Porosität ist von Vorteil. Der Stofftransport und seine Selektivität werden in diesem Fall durch das natürliche Verhalten der Stoffe an den Phasengrenzen und die Porenstruktur bestimmt.

Das Gleiche trifft auch auf die Membranabsorption zu. In diesem Fall wird eine mikroporöse Membran zur Realisierung großer und stabiler Phasengrenzen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit eingesetzt. Die dazu eingesetzten Membraneinheiten mit einer großen Membranfläche pro Volumeneinheit sorgen für einen stabilen und innigen Kontakt der beiden Phasen, so dass sie auch als „Membrankontaktoren“ bezeichnet werden.

Die beiden letztgenannten Membranverfahren sind im Übergangsbereich der Membrantechnik zur thermischen Trenntechnik angesiedelt. Die Mikro- und Ultrafiltration mit ihren mikroporösen Membranen, welche wie ein Filtermedium wirken, stellen den Übergangsbereich von der Membrantechnik zur konventionellen Filtertechnik dar.

In der Technik werden überwiegend feste Membranen aus verschiedenen Materialien eingesetzt. Es dominieren Membranen aus Polymeren, die kostengünstig in Form von Folien und Kapillaren (Hohlfasern) produziert werden. Insbesondere für die Ultra- und Mikrofiltration werden auch anorganische Membranen, z. B. aus Keramik oder einem Metall, angeboten. Sie kosten aufgrund der verwendeten Materialien.

Tab. 1.2 Einteilungskriterien für technische Membranen.

Einteilungskriterium	
Membran- struktur	<ul style="list-style-type: none"> a) • dicht (frei von Poren) <ul style="list-style-type: none"> • porös b) • symmetrisch (= gleichförmig über die Membrandicke) <ul style="list-style-type: none"> • asymmetrisch (= ungleichförmig über die Membrandicke) • geschichtet (Composite-Membran)
Membran- material	<ul style="list-style-type: none"> • organisch (Polymermembran) • anorganisch (Membran aus Metall, Glas, Keramik, Kohlenstoff)
Form	<ul style="list-style-type: none"> • flach • rohrförmig (Rohrmembran) • kapillarförmig (Kapillar- oder Hohlfasermembran)
Anwendungs- gebiet	<ul style="list-style-type: none"> a) • Membranverfahren (z. B. Ultrafiltrationsmembran, Dialysemembran, RO-Membran) b) • Anwendungsbereich (z. B. Membran zur Sterilfiltration, Öl/Wasser-Trennung, Weinfiltration, Gastrennung)

lien und der Herstellungsprozesse in der Regel ein Vielfaches von Polymermembranen. Sie werden daher dann eingesetzt, wenn ihre spezifischen Vorteile, insbesondere ihre höhere thermische und/oder chemische Beständigkeit, genutzt werden. In Tab. 1.2 sind mögliche Einteilungskriterien für technische Membranen aufgeführt.

Viele Bücher sind zur Membrantechnik erschienen. Die im Literaturverzeichnis aufgeführten beschreiben die Grundlagen und geben einen guten Überblick [1–10].

In der Natur treten Membranen als Trennschicht zwischen verschiedenen Bereichen innerhalb eines lebenden Organismus sowie zwischen dem Inneren des Organismus und dem Außenraum auf. Membranen umschließen biologisch aktive, in sich geschlossene Einheiten mit einem für die Funktion notwendigen einheitlichen Milieu. Beim sogenannten aktiven Transport kann ein Molekül auch gegen ein Konzentrationsgefälle transportiert werden. In diesem Fall wird jedoch chemische Energie, z. B. in Form von ATP (Adenosintriphosphat), abgerufen, um den Stofftransport zu bewerkstelligen. Zusätzlich zur Energieumwandlung ist der Stofftransport durch die Membranen oft auch mit einer Signalverarbeitung verbunden. Der Transport durch eine Membran der belebten Natur ist daher wesentlich komplexer als der, welcher bisher in der Technik genutzt wird. Die belebte Welt wäre ohne Membranen nicht existent. Ein lebender Organismus ist auch ein Membransystem, bei dem Stoff-, Energie- und Signalaustauschvorgänge energetisch sparsam und effektiv über Membranen betrieben werden.

1.2 Einordnung der Mikro- und Ultrafiltration

Mit der Mikro- und Ultrafiltration werden feinste Partikeln, kolloidale Inhaltsstoffe und/oder Makromoleküle aus flüssigen Gemischen abgetrennt. Dabei steht

- die Konzentrierung der abgetrennten Komponenten des Gemisches und/oder
- die Gewinnung der reinen Flüssigkeit oder
- beide Maßnahmen gleichzeitig

im Vordergrund.

Bei vielen Anwendungen wird auch eine Entkeimungs- oder Sterilfiltration gefordert, wobei mit der Mikrofiltration auch Gase filtriert werden.

Je nach der geforderten Trenngrenze kommt eine Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran zur Anwendung. Die dazu verwendeten Membranen weisen eine poröse Struktur auf, welche Partikeln und/oder Moleküle aufgrund ihrer Größe und Gestalt abtrennen (Siebeffekt). Bei einer Filtration muss zusätzlich noch die Ablagerung der abgetrennten Stoffe auf oder in der Membran berücksichtigt werden. Die Zuordnung einer Membran zu einem Membranverfahren erfolgt aufgrund ihrer Trenneigenschaften, die im Fall der Mikro- und Ultrafiltration in der Regel auf Basis von Testfiltrationen ermittelt werden (s. Abschn. 3.4.6).

1.2.1 Die Mikrofiltration

Als Mikrofiltration (MF) werden Membranverfahren bezeichnet, deren Membranen partikelförmige Inhaltsstoffe im Größenbereich von 0,1 bis ca. 10 μm sicher abtrennen. Die Mikrofiltration stellt damit in Bezug auf die Trennwirkung den Übergang von der Membrantechnik zu den konventionellen Filtrationsverfahren dar (s. Abb. 1.2). Letztere werden in den Lehrbüchern der Verfahrenstechnik, ins-

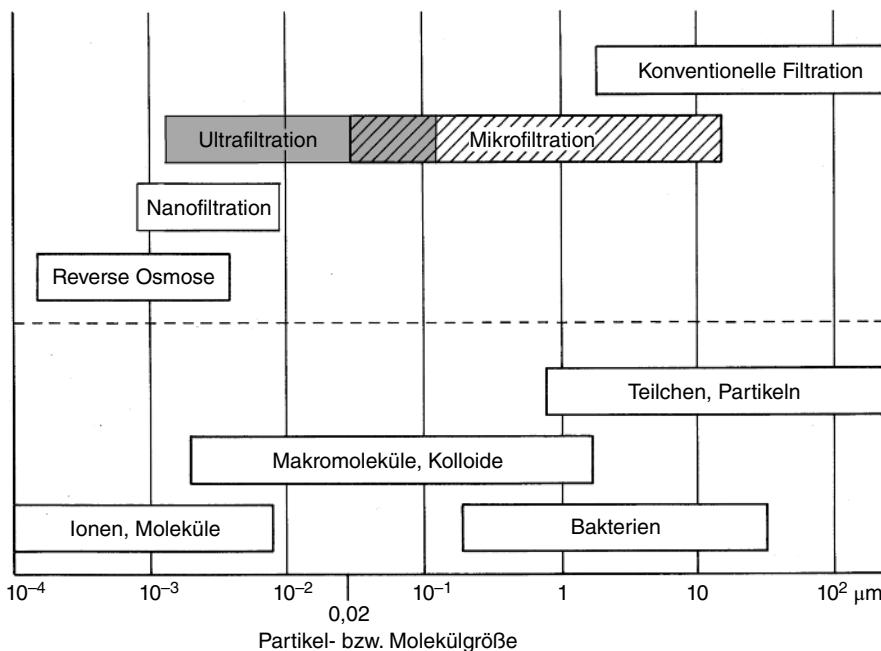


Abb. 1.2 Bereich der Trenngrenzen von Filtrations- und Membranverfahren.

besondere der mechanischen Verfahrenstechnik, und in den Handbüchern der Filtration behandelt (z. B. [11–15]).

Die meisten Membranen zur Mikrofiltration werden mit einer nominalen Porengröße (Nenn-Porengröße) von 0,1, 0,2 oder 0,4 μm angeboten (s. Abschn. 3.4.6). Es werden damit feinste Partikeln, Kolloide und emulgierte Tröpfchen sowie Mikroorganismen sicher abgetrennt. Eine bedeutende Anwendung von Membranen zur Mikrofiltration ist die Entkeimungs- bzw. Sterilfiltration. Die Druckdifferenz zur Filtration liegt meist im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 bar.

Um einen Eindruck von der Größenordnung der Trenngrenze bei der Mikrofiltration zu vermitteln, sind in Tab. 1.3 Abmessungen verschiedener Partikeln und Gegenstände aufgeführt. Die Anwendungen der Mikrofiltration können je nach Gehalt an abtrennbaren Stoffen in der zu filtrierenden Flüssigkeit in folgende Klassen eingeteilt werden:

- Abscheidung und Konzentrierung von feinsten Partikeln, Kolloiden und Mikroorganismen (oft zusammengefasst unter der Bezeichnung „Trubstoffe“) aus Flüssigkeiten mit einem relativ hohen Anfangs-Trubstoffgehalt (einstufige Filtration),
- Abscheidung von Trubstoffen aus weitgehend vorgeklärten Flüssigkeiten (Nachfiltration, Endfiltration),
- Abtrennung von Partikeln oder Mikroorganismen aus geklärten Lösungen, die bereits überwiegend den Anforderungen genügen (Polizei- oder Sicherheitsfiltration).

Für die einzelnen Aufgabenstellungen wurden unterschiedliche Ausführungsformen und Verfahrensweisen entwickelt, welche in Abschn. 1.3 beschrieben werden.

Membranen zur Mikrofiltration weisen eine poröse Struktur mit einer möglichst engen Porengrößenverteilung auf, die den Anforderungen im Hinblick auf Festigkeit und Durchströmbarkeit gerecht wird. Als optimal erweisen sich offene Schaumstrukturen aus Polymeren, mit einer hohen Porosität (meist > 70 %). Sie werden überwiegend mit einem Phasen separationsverfahren in Form von Folien oder Kapillaren hergestellt (s. Abschn. 3.2.1). Die Porenstruktur ist in vielen Fällen über die Dicke der Membran nahezu gleichförmig, so dass man von einer symmetrischen Membran sprechen kann. Auch Membranen aus Keramik sind häufig anzutreffen. Bei ihnen wird auf einem porösen Grundkörper eine dünne „trennaktive“ Schicht aufgebracht. In einem solchen Fall liegt eine asymmetrische Membran vor. Weitere Verfahren zur Herstellung von Mikrofiltrationsmembranen werden in den Abschn. 3.2 und 3.3 beschrieben.

1.2.2 Die Ultrafiltration

Mit Membranen zur Ultrafiltration (UF) werden molekular gelöste Stoffe und Makromoleküle abgetrennt. Die jeweilige Trenngrenze einer Ultrafiltrationsmembran liegt im Bereich der molaren Masse von ca. 2000–500 000 kg/kmol. Die Masse und Morphologie der Moleküle im Verhältnis zur Porengröße der Membran sind für den Trenneffekt entscheidend. Die jeweilige Trenngrenze einer Membran wird experimentell mit Testlösungen ermittelt (s. Abschn. 3.4.6). Die Trenngrenze einer Mem-

Tab. 1.3 Abmessungen verschiedener Partikeln und Gegenstände.

Partikel/Gegenstand	Größe
Partikelgröße von Strandsand	100–1200 µm
Spray-Aerosole	50–500 µm
Durchmesser eines menschlichen Haares	40–150 µm
Kleinste mit dem Auge sichtbare Partikeln	ca. 30 µm
Unkrautpollen	10–100 µm
Tonpartikel	10–500 µm
Myzelien der Biotechnologie	5–500 µm
Rote Blutkörperchen	7,5 µm
Lungengängige Staubpartikeln	< 5 µm
Hefezellen	4–30 µm
Mehlstaub	1–80 µm
Bakterien	0,4–10 µm
<i>E. coli</i>	0,8–2 µm
Bruchstücke der Zellhomogenate der Biotechnologie	0,2–1 µm
Fällprodukte	0,1–50 µm
Farbpigmente	0,1–8 µm
Pyrogene	< 0,03 µm
Viren	0,02–0,3 µm
Kolloide, Kolloidsysteme	0,001–1 µm

bran zur Ultrafiltration wird üblicherweise als „Nominal Molecular Weight Cut-off (NMWC)“ in der Einheit „Dalton“ angegeben. Es handelt sich dabei um eine molekulare Massseinheit. Ihr Wert ist auf $\frac{1}{12}$ der Masse eines Atoms des Kohlenstoff-Isotops ^{12}C festgelegt. Die Einheit „Dalton“ (Einheitenzeichen: Da) entspricht der „unified atomic mass unit“ (Einheitszeichen u) und ist nach dem englischen Naturforscher John Dalton benannt.

Die Trenngrenze im molekularen Bereich erfordert Porenabmessungen im Bereich von ca. 2–20 nm. Diese kleinen Abmessungen sind mit einem hohen spezifischen Durchströmungswiderstand verbunden. Eine technisch ausreichend hohe Durchströmung der Membran wird dadurch erreicht, dass asymmetrische Membranen verwendet werden. Bei ihnen wird die Trenngrenze von einer sehr dünnen „trennaktiven“ Schicht bestimmt, die mit der zu trennenden Lösung in Kontakt steht. Diese eigentliche Membran weist oft nur eine Dicke von ca. 1 µm auf. Unter dieser dünnen „trennaktiven“ Schicht befindet sich in der Regel eine großporige Stützstruktur. Entsprechende Strukturen aus Polymeren können mit dem Phasen-separationsverfahren hergestellt werden (s. Abschn. 3.2.1). Die Druckdifferenz liegt bei einer Ultrafiltration oft im Bereich zwischen 2 und 12 bar (Abb. 1.3).

Keramische Membranen zur Mikrofiltration können durch das Aufbringen weiterer immer feiner werdender dünner Schichten zu Ultrafiltrationsmembranen weiterverarbeitet werden. Auch Polymermembranen zur Mikrofiltration können als Stützstruktur für eine Ultrafiltrationsmembran dienen, indem man sie entspre-

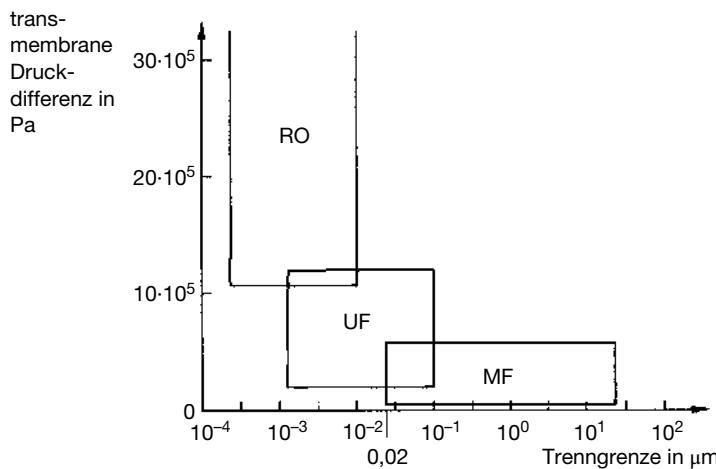


Abb. 1.3 Einordnung der Ultra- und Mikrofiltration bzgl. Betriebsdruck und Trenngrenze.

chend beschichtet. Es entsteht dann eine sogenannte Composite-Membran, die in der Regel aus zwei oder mehreren Schichten besteht, die sich in ihrer Struktur unterscheiden. Oft bestehen die Schichten aus verschiedenen Materialien. Eine gröbere Struktur dient dabei als Träger für eine sehr dünne Schicht, welche die Funktion der eigentlichen Stofftrennmembran übernimmt. Der Übergang von der Ultra- zur Mikrofiltration ist fließend.

Da Ultrafiltrationsmembranen in ihrer Trenngrenze im molekularen Bereich weitgehend an einzelne Stofftrennprobleme angepasst werden können, sind ihre Anwendungsmöglichkeiten besonders vielfältig. Sie werden zur Fraktionierung, Konzentrierung und Reinigung von molekularen flüssigen Gemischen in der Chemie, Biotechnologie, Pharmazie sowie der Lebensmittel- und Umwelttechnik, aber auch zur Wasseraufbereitung eingesetzt.

Unterhalb der Ultrafiltration ist die Nanofiltration angesiedelt. Die Trenngrenze der dafür verwendeten Membranen liegt überwiegend im Bereich einer Molekülmasse von 200 bis 500 Da. Hinzu kommt eine Ionenselektivität derart, dass aufgrund von elektrischen Ladungsträgern auf bzw. in der Membran mehrwertige Ionen überwiegend zurückgehalten werden und einwertige Ionen die Membran weitgehend passieren. Diese spezielle Eigenschaft der Membran führte dazu, dass sich die Nanofiltration als eigenständiges Membranverfahren etablierte, so z. B. zur Rückhaltung mehrwertiger Anionen bei der Enthärtung von Trinkwasser, zur Entlastung von nachgeschalteten Ionenaustauschern oder Umkehrosmoseanlagen sowie zur Rückgewinnung von Säuren aus Beizbädern. Die Nanofiltration wird üblicherweise mit einer transmembranen Druckdifferenz im Bereich von 20–50 bar betrieben.

1.3 Bekannte Verfahrensweisen und Ausführungsformen

Bei der Mikro- und Ultrafiltration mit Membranen wird eine reine Oberflächenfiltration angestrebt, d. h., die abgetrennten Stoffe sollten möglichst an der äußeren Oberfläche der Membran abgetrennt werden. Je nach Konzentration an abtrennbaren Stoffen und Betriebsweise bildet sich mehr oder weniger schnell eine Deckschicht aus den abgetrennten Stoffen auf der Membran aus. Sie behindert die Filtration und kann aufgrund ihrer Feinheit auch eine Trenngrenze unterhalb der Membran aufweisen. Insbesondere bei der Mikrofiltration weist die Deckschicht im Vergleich zur Membran in der Regel einen wesentlich höheren hydraulischen Widerstand auf, so dass sie den Filtratstrom wesentlich bestimmt. Um die Bildung dieser Deckschicht während der Filtration zu behindern bzw. zu minimieren, wurden dynamische Filtrationsverfahren entwickelt. Bei der Ultra- und Mikrofiltration können daher folgende Verfahrensweisen und Ausführungsformen unterschieden werden:

- Dead-End-Filtration (statische Filtration),
- Crossflow-Filtration (dynamische Filtration) mit Membranmodulen,
- Crossflow-Filtration (dynamische Filtration) mit Filtrationsmaschinen,
- Single-Pass-Crossflow-Filtration,
- Filtration mit getauchten Membranen in Becken und Behältern.

1.3.1 Dead-End-Filtration (statische Filtration)

Bei der Dead-End-Filtration wächst, wie bei einer Kuchenfiltration, die Dicke der Schicht aus abgetrennten Stoffen an der Oberfläche der Membran mit der Zeit an, so dass auch der Filtrationswiderstand mit der Zeit zunimmt (Abb. 1.4). Da der Filterkuchen sich ungehindert ausbilden kann, wird sie auch als statische Filtration bezeichnet im Gegensatz zur dynamischen Filtration, bei der während der Filtration dem Aufbau des Filterkuchens durch geeignete Maßnahmen entgegengewirkt wird. Bei einer Dead-End-Filtration kommt ein Zeitpunkt, ab dem mit steigender Druckdifferenz der Filtratstrom nicht mehr wesentlich gesteigert werden kann. Dann wird die Filtration unterbrochen und die Membran gereinigt oder gegen eine neue ausgetauscht.

Diese diskontinuierliche Betriebsweise wird mit Membranen nur bei Flüssigkeiten mit einem niedrigen Trubstoffgehalt angewendet, da nur in diesem Fall wirtschaftliche lange Filtrationsintervalle erreicht werden. Sie wird daher vorwiegend zur sogenannten End- oder Sicherheitsfiltration eingesetzt, um eine bestimmte Reinheit der Flüssigkeit zu garantieren. Im Fall einer Sterilfiltration soll damit ein keimfreies bzw. steriles Filtrat erzielt werden.

Einer Dead-End-Filtration mit Membranen sind meist eine oder mehrere Trennverfahren vorgeschaltet. Dabei kann es sich z. B. um eine Zentrifugation mit hochdrehenden Zentrifugen und/oder um eine Tiefenfiltration handeln, bei der Partikeln in die Struktur eines Filtermediums eindringen und aufgrund der Abscheidung an der inneren Oberfläche abgetrennt werden. Typische Filtermedien zur Tiefenfiltration

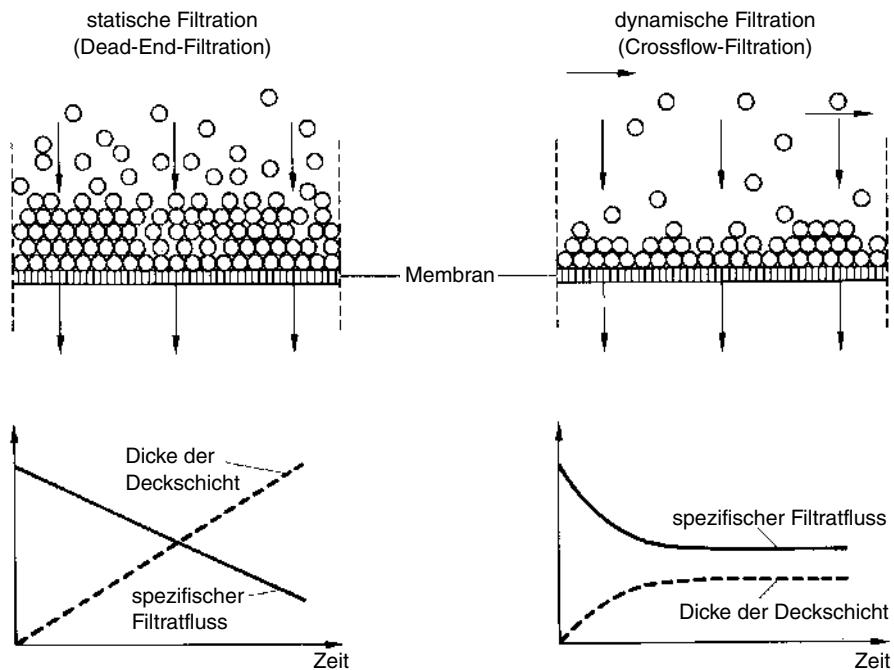


Abb. 1.4 Prinzip der statischen und dynamischen Filtration.

tion sind Vliese, gewickelte Lagen aus multifilen Garnen (Wickelkerzen) und Schüttungen aus einem partikelförmigen Material (z. B. feinkörniger Sand oder Kohle).

Zur Dead-End-Filtration mit Membranen wurden Filterkerzen entwickelt, welche eine mikroporöse Flachmembran, meist in plissierter Form, enthalten (s. Kap. 5).

1.3.2 Crossflow-Filtration mit Membranmodulen

Die Crossflow-Filtration, die auch als Tangential Flow Filtration (TFF) oder Querstromfiltration bezeichnet wird, ist das am häufigsten angewendete dynamische Filtrationsverfahren. Dynamische Filtrationsverfahren wurden entwickelt, um die zuvor beschriebenen mehrstufigen Filtrationsverfahren zu ersetzen und um die Membraneinheiten wesentlich länger zu nutzen. Grundgedanke bei den dynamischen Filtrationsverfahren ist, den Deckschichtaufbau während der Filtration durch geeignete Maßnahmen zu behindern oder sogar zu vermeiden. In den meisten Fällen wird dies durch eine ständige Überströmung der Membran erreicht (Abb. 1.3). Um eine hohe Überströmung zu gewährleisten wird die zu filtrierende Flüssigkeit ständig umgewälzt. Durch die Strömung wirken in der Nähe der Membranoberfläche Scher- und Auftriebskräfte an den abzutrennenden Partikeln und Molekülen, so dass diese wieder in die Kernströmung zurückgeführt werden. Man kann in diesem Fall zwei Hauptströmungen, deren Richtungen kreuzweise zueinanderstehen, unterscheiden, den Filtratstrom durch die Membran und die Überströmung paral-

lel zur Membranoberfläche (Abb. 1.3). Daher wird diese Art der Filtration auch als Crossflow-Filtration bezeichnet.

Die Crossflow-Filtration mit durchströmten Membraneinheiten, die als Membranmodule bezeichnet werden, ist bis heute das bedeutendste dynamische Filtrationsverfahren. Dabei werden meist mehrere parallel und/oder in Reihe geschaltete Membranmodule in Verbindung mit einer Umwälzpumpe betrieben. Ein Membranmodul weist keine beweglichen Teile auf und kann daher den Apparaten zugeordnet werden, die in der Regel in Verbindung mit einer Strömungsmaschine (Pumpe) betrieben werden. Die Crossflow-Filtration mit Membranmodulen wird ausführlich in Kap. 6 behandelt. Sie wird sowohl mit Membranen zur Mikro- als auch mit Membranen zur Ultrafiltration angewendet. Die Praxis zeigt, dass auf diese Weise nahezu konstante Filtratströme über lange Zeitspannen erzielt werden können. Es kann daher eine kontinuierliche Betriebsweise realisiert werden. Im Vergleich zu den statischen Filtrationsverfahren ist jedoch ein zusätzlicher nicht zu vernachlässigender Energieeintrag zur Erzeugung der Membranüberströmung notwendig.

1.3.3 Dynamische Filtration mit Filtrationsmaschinen

Neben der Crossflow-Filtration mit Membranmodulen wurden auch Filter entwickelt, bei denen eine dynamische Filtration durch angetriebene rotierende oder schwingende Membranen oder Bauteile realisiert wird. Mit ihren bewegten Teilen und den zugehörigen Antrieben weisen sie die Merkmale einer Maschine auf. Aufgrund der Bewegung wird eine Relativgeschwindigkeit zwischen der Membranfläche und dem Fluid erzeugt, so dass es sich auch hierbei um eine Crossflow-Filtration handelt. Bekannte Ausführungsformen werden in Kap. 8 behandelt.

1.3.4 Single-Pass-Crossflow-Filtration

Im Fall von Flüssigkeiten mit einem geringen Gehalt an abtrennbaren Stoffen, wie z. B. Brunnen- und Seewasser, oder wenn eine abtrennbare Substanz nur um einen geringen Faktor x aufkonzentriert werden soll, erscheinen sowohl die Dead-End-Filtration als auch die Crossflow-Filtration nicht als optimale Betriebsweisen. Die Umwälzung großer Flüssigkeitsmengen, wie bei einer Crossflow-Filtration, erscheint in beiden Fällen nicht gerechtfertigt. In solchen Fällen ist die Single-Pass-Crossflow-Filtration, bei der die Suspension an einem Ende in den Strömungskanal ein- und am anderen kontinuierlich oder absatzweise entsprechend konzentriert ausströmt, eine geeignete Betriebsweise. Die Membran wird dabei überströmt, wobei jedoch der notwendige Energiebedarf gegenüber der dynamischen Betriebsweise mit einer Umwälzung wesentlich reduziert wird. Die Länge des Strömungskanals wird den Filtrationsbedingungen und dem Druckabfall angepasst. In Abschn. 7.1 werden bekannte Ausführungen dieser Filtration behandelt.

1.3.5 Getauchte Membranen in Becken und Behältern

Eine weitere Ausführungsform zur Mikro- und Ultrafiltration besteht aus getauchten Membraneinheiten in offenen Behältern oder Becken. Filtrat wird in diesem Fall durch Anlegen eines Unterdruckes auf der Filtratseite abgesaugt. Die Membran kann dabei gleichzeitig infolge einer Umwälzung der Flüssigkeit im Behälter bzw. im Becken auch überströmt werden.

Diese Art der Filtration wurde ursprünglich zum Einsatz der Ultra- und Mikrofiltration bei der aeroben biologischen Abwasserklärung entwickelt. In diesem Fall werden die Membraneinheiten direkt im Belebtschlammbecken angeordnet. Durch die notwendige Begasung der Flüssigkeit im Becken mit Luft zur Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen wird die Flüssigkeit auch umgewälzt, so dass die Membran auch überströmt wird. Die Membraneinheiten bilden mit dem Becken einen sogenannten Membran-Bio-Reaktor (MBR). Diese Art der Mikro- und Ultrafiltration wird in Abschn. 7.2 behandelt.

1.4 Entscheidende Faktoren für eine industrielle Membranwendung

Membranverfahren haben sich ab den 1960er Jahren des vergangenen Jahrhunderts zu großtechnisch eingesetzten Grundverfahren der Verfahrenstechnik entwickelt. Sie eröffneten neue Möglichkeiten zur Stofftrennung, die heute in großtechnischem Maßstab genutzt werden. Ausschlaggebend für diese Entwicklung waren die folgenden vorteilhaften Eigenschaften:

- die mögliche hohe Selektivität der Stofftrennung,
- die Stofftrennung ohne Zusatzstoffe,
- das physikalische Trennprinzip ohne eine chemische Veränderung der Komponenten des Ausgangsgemisches,
- die Möglichkeit der Stofftrennung im molekularen Bereich ohne Phasenänderung,
- die produktschonende Stofftrennung bei Umgebungstemperatur,
- der einfache modulare Anlagenaufbau,
- die geschlossene Anlagenausführung und
- der mögliche kontinuierliche Betrieb.

Oft ist nur eine dieser Eigenschaften für die Anwendung eines Membranverfahrens ausschlaggebend. Die produktschonende Separationsweise wird z. B. in der Lebensmittelindustrie, der Biotechnologie und der Medizin genutzt. Die Möglichkeit der selektiven Stofftrennung ohne Zusatzstoffe steht bei Anwendungen zum Wasser- bzw. Stoffrecycling im Vordergrund. Bei vielen Anwendungen ist es vorteilhaft, wenn die Stoffgemische am Ort der Entstehung, vor der Vermischung mit anderen Stoffströmen, aufgearbeitet werden. Man ist daher bestrebt kontinuierlich arbeitende Aufarbeitungsverfahren in die Produktionsprozesse zu integrieren. Der geschlossene und modulare Anlagenaufbau sowie die kontinuierliche Betriebsweise

von Membrananlagen werden den Forderungen an eine prozessintegrierte Separationsstufe sehr gut gerecht. Membrananlagen, welche eine selektive Stofftrennung im molekularen Bereich ohne Phasentrennung bei Umgebungstemperatur ermöglichen, stellen eine Alternative zu den meist mehrstufig betriebenen thermischen Trennverfahren dar.

Ein Separationsverfahren muss unterschiedlichsten Anforderungen genügen. Die konkreten Aufgabenstellungen und Randbedingungen sind auch bei gleich lautenden Anwendungen meist verschieden. Es ist daher problematisch, Ergebnisse mit Membrananlagen zu verallgemeinern. Der Einsatz eines Verfahrens muss auf Basis einer sorgfältigen Planung und Auslegung erfolgen. Dabei werden auch alternative Verfahren bzw. Verfahrensvarianten berücksichtigt (s. Kap. 12). Oft stellt man fest, dass Membranverfahren erst in Kombination mit bekannten konventionellen Verfahren optimal eingesetzt werden. Im Folgenden werden entscheidende Faktoren, die bei einer industriellen Anwendung eines Membranverfahrens zu beachten sind, behandelt.

Konzentrationspolarisation, Fouling, Scaling

Die in der Zwischenüberschrift aufgeführten Begriffe beschreiben Vorgänge der Deckschichtbildung auf der Membran während des Betriebs einer Membrananlage. Sie haben eine Reduzierung des Filtratstroms und häufig auch eine Änderung der Trengrenze zur Folge. In extremen Fällen wird dadurch auch die Nutzungsdauer der Membran eingeschränkt. Die Vorgänge, welche zur Deckschichtbildung führen, wurden intensiv untersucht. Ihre negative Auswirkung wird durch die Wahl einer dynamischen Betriebsweise, geeigneter Betriebsparameter und durch wiederkehrende Membranreinigungen minimiert.

Die Konzentrationspolarisation beinhaltet den Konzentrationsanstieg abgetrennter Stoffe zur Membran hin infolge des Trenneffektes. Dieser Anstieg kann nicht vermieden werden. Bei einer Crossflow-Mikrofiltration ist damit in der Anfangsphase der Filtration die Bildung einer dünnen Deckschicht auf der Membran verbunden, so dass dadurch der Filtratstrom wesentlich reduziert wird. Bei der Ultrafiltration kann aufgrund der Konzentrationspolarisation die Gelkonzentration von abgetrennten Substanzen überschritten werden, so dass sich eine Gelschicht ausbilden kann, die ebenfalls die Filtration stark behindert. Bei einer Crossflow-Filtration wird der Ausbildung einer Partikel- oder Gelschicht durch eine ständige Überströmung der Membran entgegengewirkt. Meist kann die Ausbildung einer solchen Schicht nicht verhindert werden. Es kann jedoch erreicht werden, dass nach einer Einlaufphase der Deckschichtaufbau limitiert und ein nahezu stationärer Betriebszustand erreicht wird.

Eine langsame, jedoch stetige Verringerung des Filtratstroms wird oft nach der Einlaufphase beobachtet. Diese stetige Verringerung ist mit Vorgängen verbunden, die als Fouling bezeichnet werden. Als mögliche Ursachen und Mechanismen für ein Fouling kommen in Betracht:

- Ablagerung sehr feiner Partikeln auf der Membran,
- Kompaktierung oder sonstige Veränderung der Deckschicht,

- Adsorption von kolloidalen und molekularen Stoffen an oder in der Membran,
- Adhäsion und Wachstum von Mikroorganismen auf der Membran (Biological Fouling),
- Alterung, d. h. langsame Veränderung der Membranstruktur, verbunden mit einer Veränderung der Membraneigenschaften.

Der Begriff „Fouling“ steht generell für unerwünschte Veränderungen, welche im betrachteten Fall den Stofftransport durch die Membran behindern. Fouling ist ein Problem in vielen Bereichen der Technik, so z. B. auch beim Betrieb von Wärmeaustauschern, wo durch Ablagerungen auf den Übertragungsflächen der Wärmetransport behindert wird.

Beim Scaling fallen gelöste Substanzen infolge der Überschreitung der Löslichkeitsgrenze aufgrund der Konzentrationspolarisation an der Membran aus. Da die höchste Konzentration an der Membranoberfläche auftritt, ist dieser Vorgang mit einer Schichtbildung auf der Membran verbunden, die sich in der Regel sehr negativ auf den Filtratstrom auswirkt. Bei bekannter stofflicher Zusammensetzung des Konzentrats können die Betriebsparameter abgeschätzt werden, bei denen ein Scaling vermieden wird.

Membran, Membranmodul, Betriebsweise, Anlagenkonzept

Die Eigenschaften der Membran und der Membranmodule, das Anlagenkonzept, die Anlagenausführung und die Betriebsweise müssen auf das Trennproblem, die betrieblichen Randbedingungen und die Anforderungen abgestimmt sein. Eine Membrananlage kann diskontinuierlich (im Batch-Betrieb) oder kontinuierlich betrieben werden. Bei einem kontinuierlichen Betrieb kann die Stofftrennung in einer oder in mehreren Stufen erfolgen. Oft bietet die Kombination einer Membranstufe mit konventionellen Verfahrensstufen Vorteile (Hybridverfahren). Bei der Festlegung eines Anlagenkonzeptes müssen die Membranreinigung, der Grad der Automatisierung sowie die An- und Abfahrvorgänge eingeplant werden. Das Anlagenkonzept und die gewählte Betriebsweise haben einen wesentlichen Einfluss auf die Anlagengröße und die Betriebssicherheit.

Kostensituation

Das Anlagenkonzept, die Betriebsparameter sowie der erzielte Filtratstrom beeinflussen die Kosten der Stofftrennung. In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage nach der Wirtschaftlichkeit der Membrananwendung. Diese Frage muss auch im Rahmen einer Projektbearbeitung beantwortet werden (s. Abschn. 12.4 und 12.5).

1.5 Technische und wirtschaftliche Bedeutung

Die Entwicklung der Mikro- und Ultrafiltration mit Membranen hat neue Möglichkeiten der Stofftrennung eröffnet, die bei der Herstellung vieler Produkte genutzt werden. Bei den Produktionsprozessen nimmt das Membranverfahren oft eine Schlüsselstellung ein. Entsprechend sind Membranverfahren in vielen Branchen der Industrie, in der Biotechnologie und der Medizin anzutreffen. Sie werden u. a. zur Produktion von Trink- und Reinstwasser, zur Herstellung pharmazeutischer Produkte, zur Sterilfiltration von Flüssigkeiten und Gasen und zur Aufbereitung von Oberflächen- und Abwasser eingesetzt. Viele hochwertige Produkte könnten ohne Membranverfahren nicht effektiv und mit der notwendigen Qualität hergestellt werden. Entsprechend stieg in den letzten Jahrzehnten ihre technische und wirtschaftliche Bedeutung stetig an. Ausschlaggebend dabei waren auch:

- die Verbesserungen der Membranen und Membraneinheiten sowie der zugehörigen Produktionseinrichtungen,
- die Entwicklung unterschiedlicher Verfahrensweisen zum optimalen Einsatz der Membranen,
- gestiegene Anforderungen an die flüssigen oder gasförmigen Zwischen- und Endprodukte,
- gestiegene Anforderung an die Stofftrennung bei der Aufbereitung von Suspensionen und Flüssigkeiten,
- der Trend zu leicht automatisierbaren Verfahren sowie
- eine günstige Entwicklung der Membrankosten aufgrund einer effektiven Produktion von Membranen und Membraneinheiten.

Heute steht eine Vielzahl von Membranen und Membraneinheiten zur Verfügung, die zum Bau maßgeschneiderter Anlagen genutzt werden können. Der weit aus größte Teil der Membranen wird aus Polymeren hergestellt. Im Bereich der Lebensmittelindustrie, Pharmazie und Chemie sind diese oft in Gehäusen aus Edelstahl enthalten. Im Bereich der Umwelttechnik und Wasseraufbereitung dominieren Membraneinheiten und Anlagen, die überwiegend aus Kunststoffen bestehen.

Bei großtechnischen Produktionsprozessen wird meist die kontinuierliche Betriebsweise angestrebt. In solchen Fällen bieten sich dynamische Filtrationsverfahren an, die eine kontinuierliche Betriebsweise über lange Zeitspannen ermöglichen. Bei vielen Anwendungen ist die geschlossene Ausführung von Membrananlagen ein weiterer Vorteil.

Membranen für technische Anwendungen werden in Form von anschlussfertigen Einheiten (Membranmodulen) von einer noch überschaubaren Zahl von Unternehmen angeboten. Auf Basis dieser Produkte bietet eine Vielzahl von Anlagenherstellern Lösungen für spezifische Separationsprobleme an.

Aufgrund der Entwicklungen über die vergangenen Jahre kann erwartet werden, dass der Markt der Mikro- und Ultrafiltration weiterhin überdurchschnittlich wachsen wird. In verschiedenen Studien werden jährliche Wachstumsraten bezogen auf die Membraneinheiten im Bereich von 5–15 % prognostiziert. Ausschlaggebend für dieses Wachstum sind ein zunehmender Bedarf an Anlagen zur Abtrennung feins-

ter Verunreinigungen, die Maßnahmen zum prozessintegrierten Umweltschutz und das Wachstum von Industriezweigen, bei denen Membranverfahren eine Schlüsselstellung einnehmen (z. B. pharmazeutische Produktion, Biotechnologie, Elektronikindustrie). Es wird weiterhin eine Zunahme der Membrananwendungen in der Lebensmittel- und Getränketechnik erwartet, wo die Membrantechnik bereits großtechnisch etabliert ist. Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung werden konventionelle Techniken (u. a. Sandfilter) durch Membranen ergänzt oder ersetzt, so dass auch hier mit einer jährlichen Wachstumsrate im ein- bis zweistelligen Bereich gerechnet werden kann.

Angaben zum Markt der Membrantechnik beziehen sich meist auf die Umsatzzahlen mit Membraneinheiten. Der damit realisierte Umsatz mit Anlagen ist wesentlich höher, jedoch schwer zu schätzen. Einige kommerziell arbeitende Marktforschungsinstitute beobachten den Markt für Membranen und publizieren regelmäßig aktuelle Daten (siehe z. B. www.bccresearch.com, www.mcilvainecompany.com, www.frost.com, www.freedomiagroup.com).

Die angegebenen realisierten Umsätze mit Membraneinheiten zur Mikrofiltration sind in der Regel höher als die zur Ultrafiltration. Ausschlaggebend hierfür ist, dass zur Mikrofiltration sowohl langlebige Filtereinheiten (z. B. Membranmodule zur Crossflow-Mikrofiltration) als auch viele kurzlebige Membraneinheiten (z. B. Kerzenfilter, Laborfilter) eingesetzt werden. In der Medizin werden Membraneinheiten meist nur für eine therapeutische Behandlung benutzt, während bei industriellen Anwendungen Nutzungszeiten bis zu fünf Jahren erreicht werden. Bei den Angaben zur Mikro- und Ultrafiltration muss auch berücksichtigt werden, dass die Grenze zwischen den beiden Membranverfahren in einigen Bereichen nicht eindeutig gezogen werden kann. So werden z. B. in der Abwassertechnik oft Ultrafiltrationsmembranen eingesetzt, obwohl die Stofftrennung auch mit einer Mikrofiltration möglich wäre.

Die direkte Nutzung von Membranen zur Mikro- und Ultrafiltration in Apparaten, in denen noch andere Grundoperationen ablaufen, eröffnet Möglichkeiten, die heute noch wenig genutzt werden. Beispiele hierfür sind der Einsatz von Membranen als Kontaktmedium zwischen zwei Phasen zur Optimierung des Stoff- und Wärmeaustausches sowie in Reaktoren (Membran- bzw. Membranbioreaktoren).

In den vergangenen Jahren wurden viele Firmen, die Produkte zur Ultra- und Mikrofiltration anbieten, neu gegründet, von anderen Unternehmen übernommen oder umfirmiert. Für einen Anbieter von Problemlösungen auf dem Gebiet der Membrantechnik ist es wichtig, dass er eine Palette von Membranen zur jeweils optimalen Problemlösung anbieten kann. Aus wirtschaftlichen Gründen ist die eigene Entwicklung jeder vom Markt geforderten Membran meist nicht möglich. Daher kaufen viele Membranhersteller zur Komplettierung der eigenen Produkte Membranen zu, so dass es heute für einen Außenstehenden schwer ist, zwischen einem Hersteller und „nur Anbieter“ zu unterscheiden.

Literatur

- 1 Hwang, S.T., Kammermayer, K. (1975). *Membranes in Separation*, Wiley, New York.
- 2 Strathmann, H. (1979). *Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen*, Steinkopf-Verlag, Darmstadt, ISBN 3-642-85312-9.
- 3 Kesting, R.E. (1971). *Synthetic Polymeric Membranes*, McGraw-Hill, New York.
- 4 Porter, M.C. (Hrsg.) (1990). *Handbook of Industrial Membrane Technology*. Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey (USA), ISBN 0-8155-1205-8.
- 5 Melin, T., Rautenbach, R. (2004). *Membranverfahren*. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, ISBN 3-540-00071-2.
- 6 Staude, E. (1992). *Membranen und Membranprozesse*. VCH-Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-28041-3.
- 7 Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, ISBN 0-7923-4248-8.
- 8 Ceryan, M. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Co, Lancaster (USA), ISBN 1-566-76598-6.
- 9 Noble, R.D., Stern, S.A. (Hrsg.) (1995). *Membrane Separation Technology*. Elsevier, Amsterdam, ISBN 0-444-81633-X.
- 10 Ohlrogge, K., Ebert, K. (Hrsg.) (2006). *Membranen*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-30979-9.
- 11 Ripperger, S., Gösele, W., Alt, C. (2011–2014). „Filtration, Fundamentals“ und „Filtration, Equipment“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- 12 Ripperger, S. (2003). „Flüssigkeitsabtrennen und Klären“ in Schubert, H. (Hrsg.), *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-30577-7.
- 13 Gaspar, H., Oechsle, D., Pongratz, E. (Hrsg.) (2000). *Handbuch der industriellen Fest/Flüssig-Filtration*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-29796-0.
- 14 Sutherland, K. (2008). *Filters and Filtration Handbook*, 5th edn., Elsevier Advanced Technology, Oxford (UK), ISBN 1-856-17464-6.
- 15 Luckert, K. (Hrsg.) (2004). *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung*. Vulkan-Verlag, Essen, ISBN 3-8027-2196-9.

