

Einführung in Theorie und Praxis der Membrantechnik

Autor und Copyright:

Dr. P. Schirg,

Copyright© Kopien oder Übersetzungen auch in Teilen nur mit schriftlicher Genehmigung des
Autors

Inhalt

1.	VORSTELLUNG, EINLEITUNG, ÜBERBLICK	4
1.1.	PS Prozesstechnik GmbH.....	4
1.2.	Definition einer Membran.....	4
1.3.	Technischer Membranprozess.....	4
1.4.	Zoom out: Vom Membranelement zum Gesamtprozess	5
1.4.1.	Stoffdurchgang durch die Membran	5
1.4.2.	Stofftransport in der Grenzschicht	5
1.4.3.	Membranmodul	6
1.4.4.	Grundprozess	6
1.4.5.	Modulschaltung und Stufenschaltung	7
1.4.6.	Gesamtprozess	7
2.	UNTERSCHIEDUNG VON MEMBRANVERFAHREN.....	8
2.1.	Gegenüberstellung verschiedener Membranverfahren.....	8
2.2.	Die einzelnen Membranverfahren	9
2.2.7.	Druckgetriebene Verfahren: Mikrofiltration bis Umkehrosmose	9
2.2.8.	Vakuumgetriebene Verfahren: Pervaporation (PV) und Dampfpermeation (DP)	12
2.2.9.	Elektrisch getriebene Verfahren: Eletrodialyse	18
3.	HISTORISCHE ENTWICKLUNG UND STAND DER TECHNIK	21
3.1.	Geschichte	21
3.2.	Entwicklung des Membrantechnik-Marktes.....	21
4.	MEMBRANMATERIALIEN UND MEMBRANMODULE	22
4.1.	Anorganische Membranen	23
4.2.	Polymermembranen	24
4.3.	Module	25
5.	GRUNDBEGRIFFE UND OPERATIONEN DER MEMBRANTECHNIK.....	28
5.1.	Grundbegriffe.....	28
5.1.1.	Osmose	28
5.1.2.	Rückhalt	29
5.2.	Operationen	30
5.2.1.	Batchprozess	30
5.2.2.	Kontiprozess	32
5.2.3.	Permeatstufung	33

6.	STOFFTRANSPORT AN DER MEMBRAN UND DURCH DIE MEMBRAN.....	34
6.1.	Stofftransport an der Membran	35
6.2.	Stofftransport durch die Membran	36
6.2.1.	Lösungs-Diffusionsmodell	36
6.2.2.	Porenmodell:	37
7.	ENTWICKLUNG UND PLANUNG VON MEMBRANPROZESSEN	39
7.1.	Verfahrensbearbeitung in Stufen.....	40
8.	ANLAGEN UND EQUIPMENT	44
8.1.	Anlagentypen vom Labor bis zur Grossanlage.....	45
8.2.	Anlagenkomponenten	49
9.	EINSATZ VON MEMBRANPROZESSEN	50
9.1.	Biotechnologie.....	50
9.2.	Lebensmittel.....	52
9.3.	Chemie und industrielle Abwässer.....	55
10.	REINIGUNG UND KONSERVIERUNG VON MEMBRANEN	60

1. Vorstellung, Einleitung, Überblick

1.1. PS Prozesstechnik GmbH

PS Prozesstechnik GmbH wurde von mir Ende 1996 als Spin Spin-off von Ciba Geigy anlässlich der Fusion zu Novartis gegründet. Mein Background ist ein Studium der Verfahrenstechnik und Dissertation auf dem Gebiet der Nanofiltration an der ETH Zürich mit Abschluss im Jahr 1992.

Auf dem Gebiet der Membrantechnik sind wir Verfahrensentwickler und Lieferant von Versuchsanlagen. Wir beginnen bei der reinen Beratung, nach Bedarf geht die Applikation weiter über Laborversuche und Pilotierungen, Anlagenauslegung bis zur Lieferung kleinerer Anlagen. Grossanlagen bauen wir in Zusammenarbeit mit entsprechend grossen Engineeringunternehmen. PS Prozesstechnik GmbH hat keine Verflechtung mit einem Membranlieferanten, wir verwenden alle uns interessant erscheinenden Membranen.

1.2. Definition einer Membran

Eine Membran kann im weitesten Sinne als Zwischenphase aufgefasst werden, die zwei Phasen voneinander trennt und dem Transport verschiedener chemischer Komponenten unterschiedlichen Widerstand entgegensetzt.

1.3. Technischer Membranprozess

Bei fast allen technischen Membranverfahren handelt es sich um Querstromverfahren, im Gegensatz zur klassischen Filtration oder dead-end Filtration. Bei der Querstromfiltration wird durch starke Überströmung der Feedseite ein Filterkuchenaufbau verhindert.

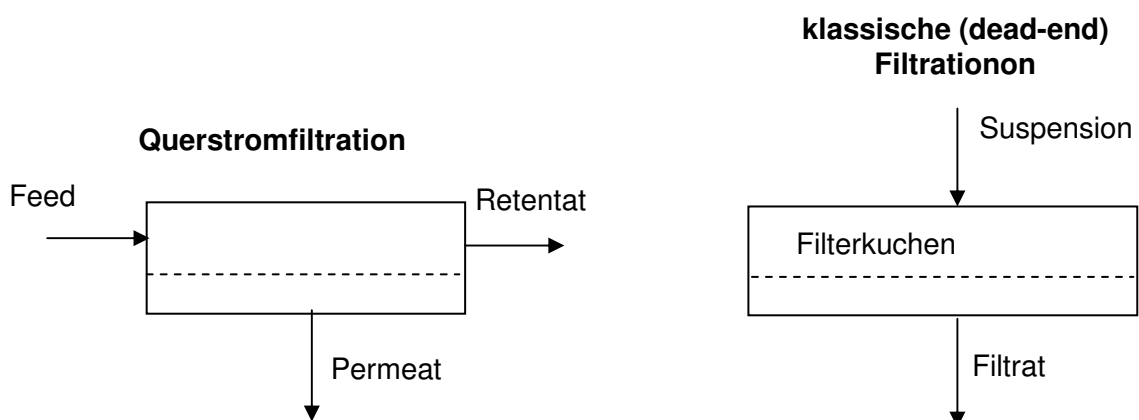


Abb. 1.1 Querstromfiltration versus klassische (dead-end) Filtration

1.4. Zoom out: Vom Membranelement zum Gesamtprozess

1.4.1. Stoffdurchgang durch die Membran

Verschiedene Komponenten der Mischung treten unterschiedlich stark durch jedes Teilelement der Membran hindurch. Treibenden Kraft kann ein Druck, elektrisches Feld oder Konzentrationsunterschied sein. Die Gewünschte Trennleistung ergibt sich durch unterschiedliche Durchlässigkeit (Permeabilität) der Membran für die Komponenten. Grundansatz für Membrantransportmodelle.

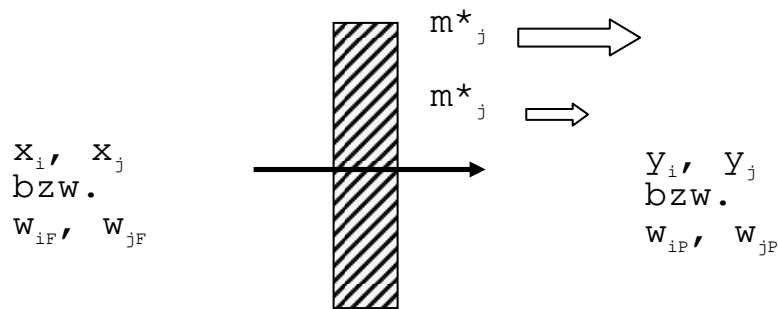


Abb. 1.2 Stofftransport durch ein mikroskopisches Membranelement (Konzentrationen x , y , w , Massenströme m^*)

1.4.2. Stofftransport in der Grenzschicht

Etwas makroskopischer betrachtet kommt Stofftransport in der Strömungsgrenzschicht ins Spiel. Durch möglichst gute Überströmung wird versucht die Grenzschicht dünn zu halten und eine Deckschicht zu vermeiden. Trotzdem ist die Konzentration der zurückgehaltenen Komponente an der Membranoberfläche immer etwas höher als im Feedstrom (Konzentrationspolarisation). Die Konzentration an gelösten Komponenten an der Membran stellt sich so ein, dass der konvektive Hintransport an die Membran (aufgrund des Permeatflusses) gleich gross wie der diffusive Rücktransport wird. Man vergleiche die Größenordnungen von Überströmung und Permeatgeschwindigkeit. Auch die beste Membran wird durch die mögliche Überströmung in Ihrer Permeatleistung begrenzt. Details und Berechnung siehe Abschnitt 6.

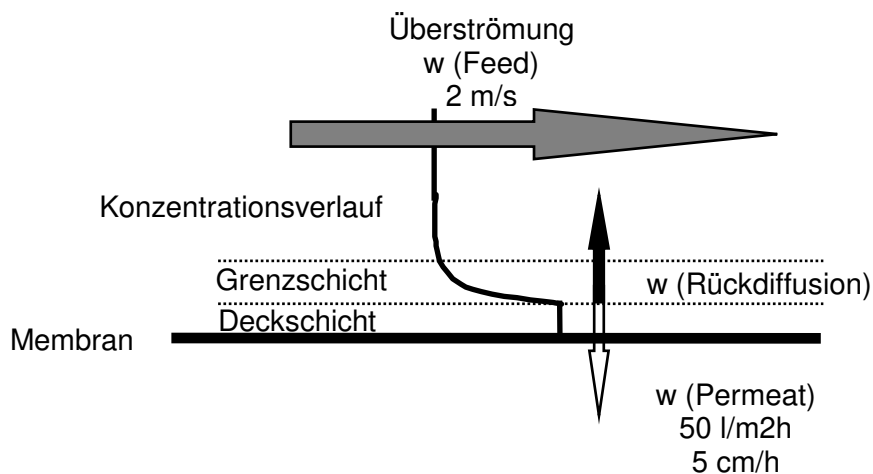


Abb. 1.3 Stofftransport in der Grenzschicht

1.4.3. Membranmodul

Über die Länge des Membranmoduls findet eine Aufkonzentrierung statt, dabei sinkt der Massenstrom auf der Feedseite und durch den Druckverlust über die Länge sinkt der zur Verfügung stehende Betriebsdruck in Richtung Retentataustritt. Dieser Druckabfall ist speziell in der Mikrofiltration bedeutend. Der permeatseitige Druckabfall kann in der Mikrofiltration und der Pervaporation eine Rolle spielen. Zur Simulation eines Moduls kann es rechnerisch in Elemente dx mit konstanten Druck, Überströmung und Konzentrationen eingeteilt werden. Auf diese Art kann mit Rechenmodellen für bestimmte Anwendungen ein optimales Modul entwickelt werden bzw. für ein gegebenes Modul und gegebene Anwendung die optimalen Betriebsparameter.

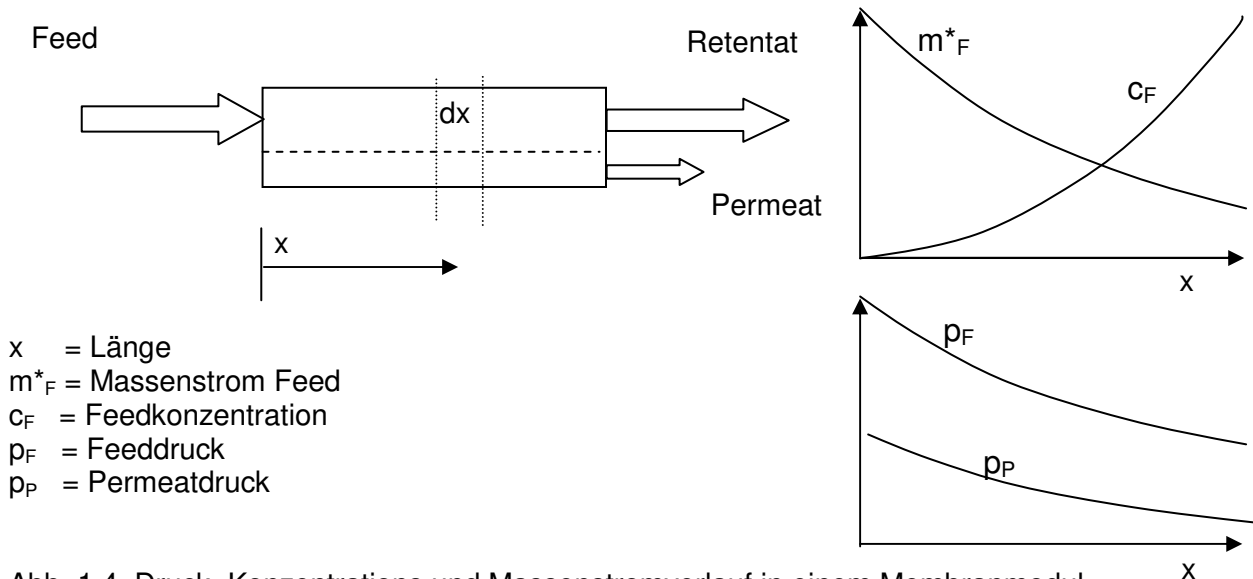


Abb. 1.4 Druck, Konzentrationen und Massenstromverlauf in einem Membranmodul

1.4.4. Grundprozess

Die häufigsten verwendeten Membranverfahren sind Mikrofiltration (MF), Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (UO). Dies sind alles druckgetriebene Verfahren. Am häufigsten eingesetzt wird der Batchprozess. Das folgende Schema zeigt das Grundprinzip einer einfachen Batchanlage bestehend aus Feedbehälter, Pumpe, Membranmodul und Druckhalteventil.

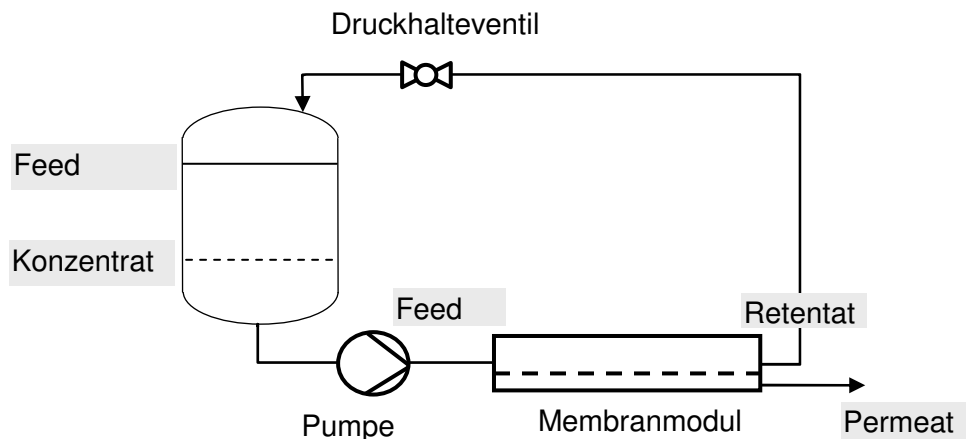


Abb. 1.5 Grundprinzip einer einfachen druckgetriebenen Membrananlage im Batchbetrieb

1.4.5. Modulschaltung und Stufenschaltung

Ausser bei Versuchsanlagen kommt man selten mit einem Membranmodul aus. Zur Vergrößerung der Kapazität werden Module parallelgeschaltet, zur Erhöhung des Aufkonzentriergrades in Reihe und zur Erhöhung der Permeatqualität wiederum ganze Membranstufen nacheinander. In Fall einer 2-stufigen Anlage besteht der Feed der zweiten Stufe aus Permeat der ersten Stufe, der Feed der ersten Stufe aus Rohfeed plus Konzentrat der zweiten Stufe. Ein Pufferbehälter ist für die Regelung der zweiten Stufe nötig.

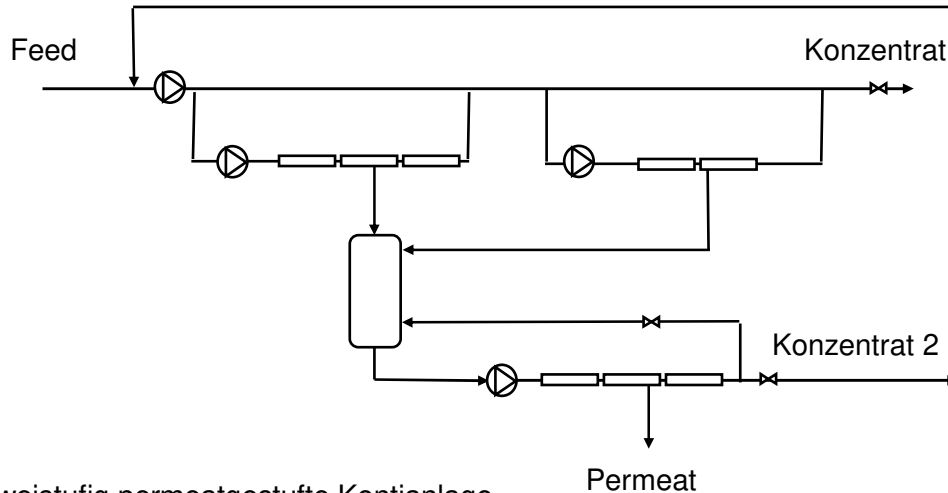


Abb. 1.6 Zweistufig permeatgestufte Konzentration

1.4.6. Gesamtprozess

Die Membrananlage ist meist eingebunden in einen Gesamtprozess. Bei der Auslegung spielt diese Verknüpfung also eine Rolle. Die einzelnen Prozesse beeinflussen sich gegenseitig. Es ist z.B. auch nötig, die mögliche Akkumulation von Produkten durch nachträgliches Ankoppeln einer Membranstufe zu berücksichtigen.

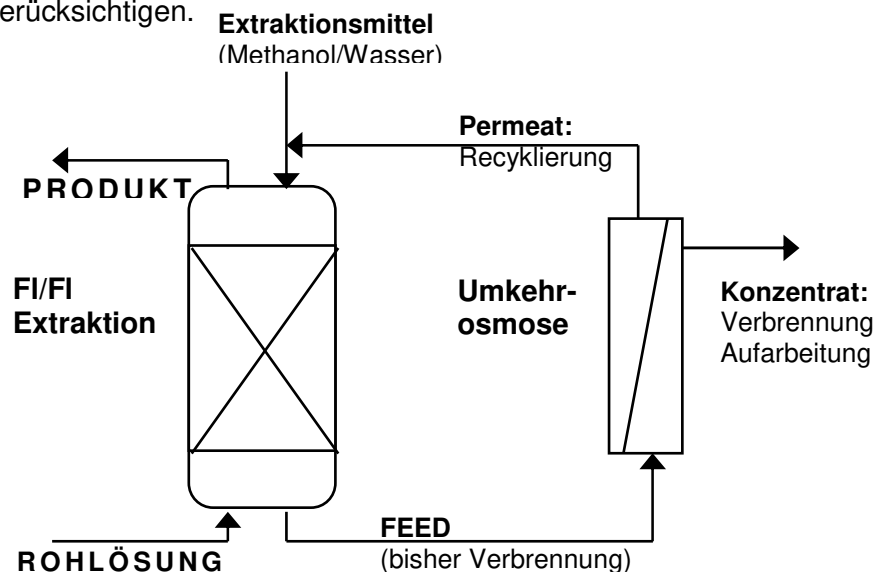
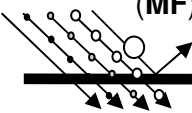
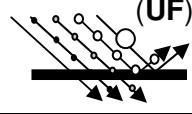

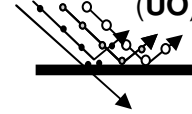
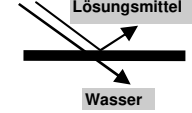
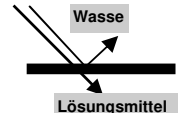

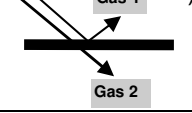
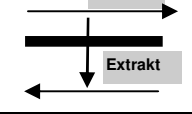


Abb. 1.7 Verfahrenskombination Umkehrosmose und Flüssig-Flüssig Extraktion

2. Unterscheidung von Membranverfahren

2.1. Gegenüberstellung verschiedener Membranverfahren

Verfahren	treibende Kraft	Retentat	Permeat	Anwendungsbeispiele
 <p>Mikrofiltration (MF)</p>	Druckdifferenz 0.1 - 5 bar	Partikel	Lösungsmittel, gelöste Komponenten	Waschen von Pigmenten; Reinigung und Recycling von Waschlösungen; Trennung Öl/-Wasser Emuls.; kombinierte Feststoffextraktion und Filtration
 <p>Ultrafiltration (UF)</p>	Druckdifferenz 1 - 10 bar	Partikel, Makromoleküle	Lösungsmittel, gelöste Stoffe mit kleiner Molmasse, Ionen	Konzentrierung und Reinigung von biotechnologischen Produkten; Konzentrierung von Eiweiss, Gelatine, Molke
 <p>Nanofiltration (NF)</p>	Druckdifferenz 10 - 40 bar	Partikel, gelöste Stoffe, mehrwertige Ionen	Lösungsmittel, gelöste Stoffe mit sehr kleiner Molmasse, einwertige Ionen	Reinigung, Entsalzung und Konzentrierung von Produkten wie Farbstoffe, Chemikalien, Pharma; Konzentrierung, Recycling und Reinigung von Abwässern
 <p>Umkehrosmose (UO)</p>	Druckdifferenz bis 10 - 200 bar	Partikel und alle gelösten Komponenten	nur Lösungsmittel (Wasser, MeOH, EtOH)	Meerwasserentsalzung; Abwasserreinigung; Produktrecycling; Produktkonzentrierung
 <p>Hydrophile (PV) Pervaporation</p>	Partialdruckdifferenz (Permeatseitig Vakuum 10 - 100 mbar)	Lösungsmittel und enthaltene Stoffe	Wasser	(Azeotrope) Entwässerungen z.B. Alkohole, Ketone, Ester, organische Säuren, Dioxan
 <p>Organophile (PV) Pervaporation</p>	Partialdruckdifferenz (Permeatseitig Vakuum 1- 100 mbar)	Wasser und enthaltene Stoffe	Lösungsmittel	Lösungsmittelrückgewinnung Abwasserreinigung z.B. Ester, Ketone, Alkohole, chlorierte Kohlenwasserstoffe
 <p>Elektrodialyse (ED)</p>	elektrisches Feld ca. 1 V/Zelle	ungeladene Substanzen	Ionen	Entsalzungen, elektrochemische Reaktionen, Säure/Base-Gewinnung aus Salzen
 <p>Gastrennung (GS)</p>	Differenzdruck bis 80 bar bzw. Permeatseitig Vakuum	Gas 1 bzw. Inertgas	Gas 2 bzw. Lösungsmittel	Stickstoff/Sauerstofftrennung Lösungsmittelrückgewinnung aus Abluft
 <p>Dialyse, (ME)</p>	Konzentrationsunterschied	Makromoleküle, Partikel	Verunreinigungen Mw < 1000	Hämodialyse Membranextraktion

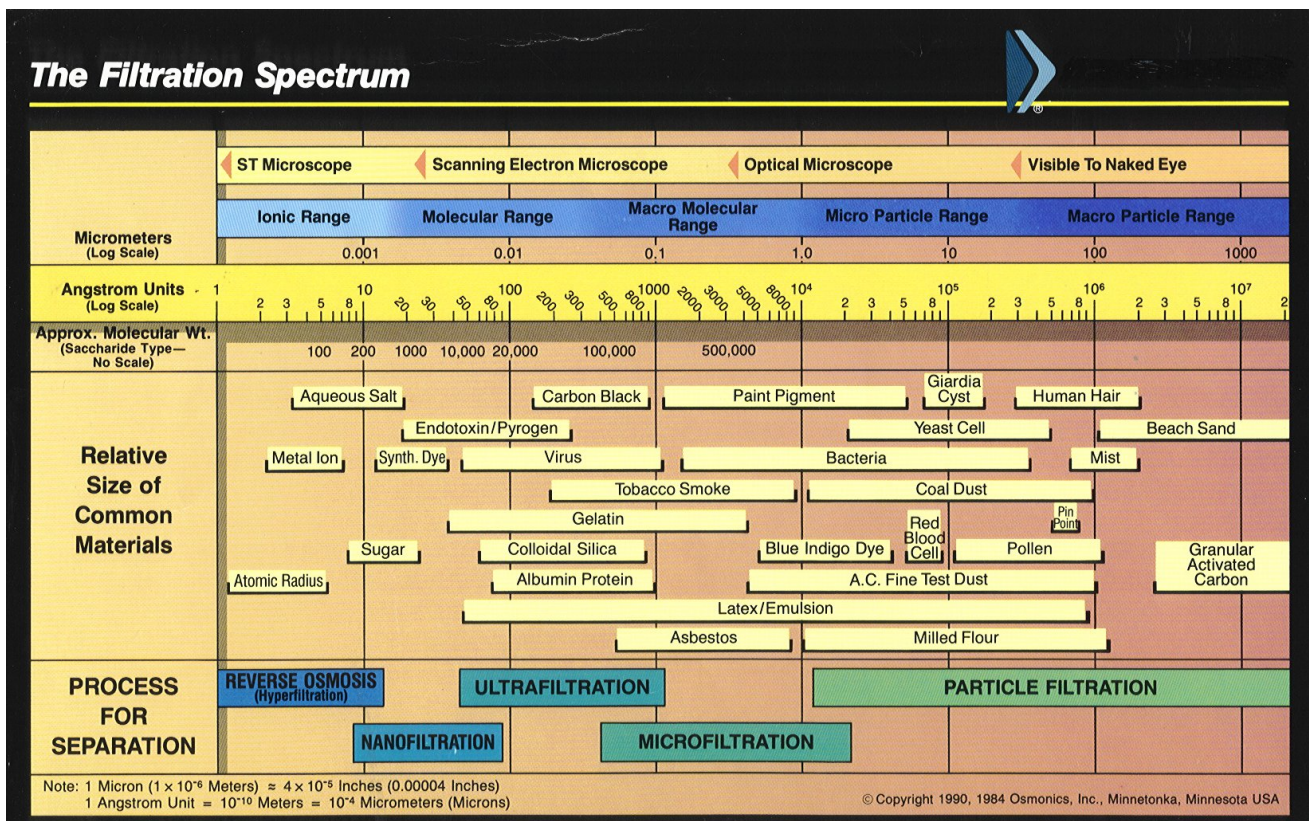


Abb. 2.2 Das Filtrationsspektrum, Porengrößen, Molmassen, Beispielsubstanzen [Osmonics]

In obigem Filtrationsspektrum sieht man einen Vergleich der Größenordnungen von Molekülen bzw. Partikeln und den Filtrationsverfahren. So bewegt sich Nanofiltration also im Bereich wo das Rasterelektronenmikroskop an seine Grenzen stösst, dem Übergangsbereich Ionen und Moleküle wie Zucker, im Größenbereich von wenigen Nanometer (daher der Name).

2.2. Die einzelnen Membranverfahren

2.2.7. Druckgetriebene Verfahren: Mikrofiltration bis Umkehrosmose

Die Verfahren Mikrofiltration (MF), Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (UO) sind die häufigsten Membranverfahren.

Prinzip:

Alle Verfahren arbeiten nach dem Querstromprinzip. Eine Pumpe fördert den Feed tangential über die Membran. Ein Druckhalteventil auf der Retentatseite erzeugt den nötigen Druck; das Permeat fällt normalerweise drucklos an (Ausnahme MF gelegentlich Permeatdrosselung). Die Membranen, meist Polymer-Compositemembranen, weisen für die gelösten Stoffe unterschiedliche Rückhalte auf, primär aufgrund der Molekülgrösse, aber auch durch Ladungen und Löslichkeit bzw. Beweglichkeit in der Membran. Die druckgetriebenen Verfahren unterscheiden sich wesentlich durch ihren Trennbereich.

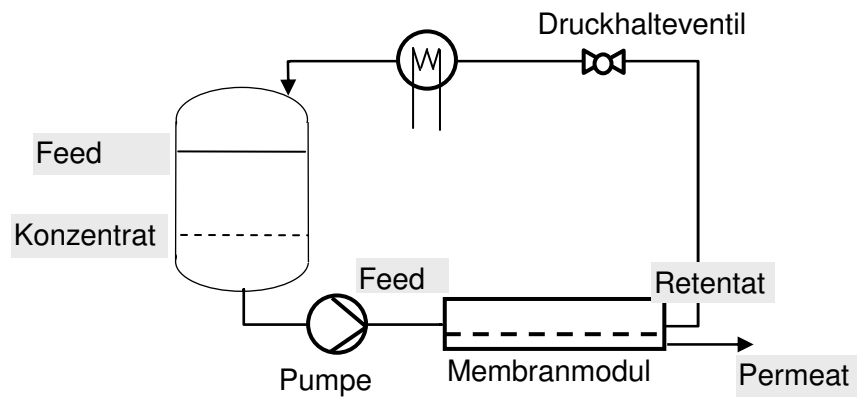


Abb. 2.3 Anlagenprinzip

Gemeinsamkeiten:

- druckgetrieben
- alle Ströme flüssige Phase
- System besteht im Minimum aus Pumpe, Membranmodul, Druckhalteventil

Unterschiede:

- kein osmotischer Druck bei Mikrofiltration
- Mikrofiltration kann die höchsten Permeatflüsse erreichen, braucht aber auch die höchste Überströmung (grosse Pumpen)
- Druckverluste in Modulen und Rohrleitungen sind v.a. bei MF relevant (daher grosse Querschnitte kurze Modullängen).
- Umkehrosmose braucht die höchsten Drücke (typisch 30 bar aber auch bis 200 bar)

Anwendungen:

Einsatzgebiet	Anwendungsbeispiel	Eingesetzte Membranverfahren
Wasseraufbereitung	Meerwasserentsalzung Brackwasserentsalzung Kesselspeisewasseraufbereitung Reinstwasser Steriles Wasser Demineralisiertes Wasser Trinkwasser	RO, ED NF, RO, ED RO, ED RO RO, UF MF, UF, RO MF, UF, NF, RO
Abwasserbehandlung Recyclinganwendungen	Öl-Wasser Emulsionen Galvanikspülwasser Elektrotauchlacke Prozesswasser in der Textil- und Papierindustrie	MF, UF RO UF NF
Lebensmittelverarbeitung	Frucht- und Gemüsesaftkonzentration Fruchtsaft-, Wein-, Bierklärung Essigklärung, Zuckerklärung Milch-, Eiweiss-, Gelatinekonzentration	RO, NF, UF, ED UF, MF MF, UF UF

Einsatzgebiet	Anwendungsbeispiel	Eingesetzte Membranverfahren
Medizinaltechnik	Kontrollierte Wirkstoffabgabe Hämodialyse	Dialyse
Chemische Industrie	Prozesswasseraufbereitung Chloralkalielektrolyse Prozessgasrückgewinnung Farbstoffproduktion Pigmentproduktion Azeotropentrennung	RO, NF ED GS NF MF PV
Biotechnologie	Sterilfiltration Fermenterbelüftung Abtr. von Mikroorganismen aus Fermenterbrühen Produktisolierung, -reinigung, -aufkonzentrierung Immobilisierte Zellen/Enzyme (Hohlfasermembranreaktor) Begasung von tierischen Zellkulturen	MF, UF MF MF, UF MF, UF, NF, RO UF UF

Tab.2.4 Anwendungsbeispiele von Membranverfahren

Theorie:

Grundsätzlich gibt es zwei Membranmodelle: das Porenmodell kann für MF-NF angewendet werden, das Lösungs-Diffusionsmodell für „porenfreie“ Membranen (NF-UO).

Permeatflüsse:

Typisch sind Permeatflüsse mit realen Medien zwischen 20 und 50 l/m²h. Um diese zu erreichen werden aber deutlich unterschiedliche Drücke für die einzelnen Verfahren benötigt. Mit reinem Wasser werden z.B. mit einer Mikrofiltrationsmembran Permeatflüsse von über 1000 l/m²hbar erreicht, Solche Flüsse lassen sich aber sobald etwas zurückgehalten wird nicht umsetzen, da sich sonst eine Deckschicht bildet und den Fluss solange reduziert bis wieder ein Gleichgewicht erreicht ist. Moderne Dünschichtmembranen (Stichwort „High Flux“) sind also nicht geeignet mehr Leistung aus einer Anlage zu holen, sondern mit geringeren Betriebsdrücken zu arbeiten, speziell in der Trinkwasseraufbereitung und Herstellung von entionisiertem Wasser von Interesse.

Membranmodule:

Modultyp	typisches Anwendungsgebiet	spezif. Oberfläche [m ² /m ³]
Rohrmodul	Mikrofiltration (UF, NF mit Feststoff)	<80
Kapillarmodul	Mikro-, Ultrafiltration	<1000
Hohlfasermodul	Gastrennung, Meerwasserentsalzung	<10000
Plattenmodul	Elektrodialyse, Pervaporation	100-400
Wickelmodul	Umkehrosiose, Nano-, Ultrafiltration	<1000

Tab.2.5 Modultypen

Konkurrenzverfahren:

Zur Mikrofiltration bestehen andere klassische Fest-Flüssigtrennungen als Alternative (Dead-end Filtration, Zentrifugation) diese haben den Vorteil höherer erreichbarer Feststoffkonzentration, scheitern aber bei zu stark kompressiblem Filterkuchen oder zu feinen Partikeln. Zu den Anderen Verfahren UF-UO gibt es für reine Aufkonzentrierung die Eindampfung, bei temperaturempfindlichen Lösungen unter Vakuum. Das ist aber sehr energieintensiv und teuer und kommt, wenn nötig, nach einem Membranverfahren zur weiteren Einengung in Frage. Wenn UF oder NF gelöste Komponenten selektiv nach Molmassen trennen sollen, ist Chromatografie eine Alternative: sehr selektiv aber auch sehr teuer, arbeitet nur mit kleinen Produktkonzentrationen.

2.2.8. Vakuumgetriebene Verfahren: Pervaporation (PV) und Dampfpermeation (DP)

Diese Verfahren sind in diesem Kapitel relativ ausführlich behandelt, da im weiteren nicht mehr darauf eingegangen wird.

Prinzip:

Der heisse, flüssige Feedstrom (Pevaporation) überströmt die Membran. Auf der Permeatseite liegt Vakuum an, das durch einen Kondensator aufrechterhalten wird. Die Vakuumpumpe dient dem Anfahren und der Absaugung von Inertgasen. Je nach Membrantyp tritt eine Komponente selektiv durch die Membran und wird kondensiert. Das Verfahren kann als Batch- oder Kontiprozess betrieben werden. Der Feed kann auch als Satttdampf vorliegen, man spricht dann auch von Dampfpermeation (nicht zu verwechseln mit der Dampfpermeation zur Entfernung von Dämpfen aus Inertgasen). Pervaporation mit dampfförmigem Feed ist v.a. in Kombination mit Rektifikation interessant, falls der Satttdampf bei einer für das Membranverfahren günstigen Temperatur vorliegt (ca. 100 °C)

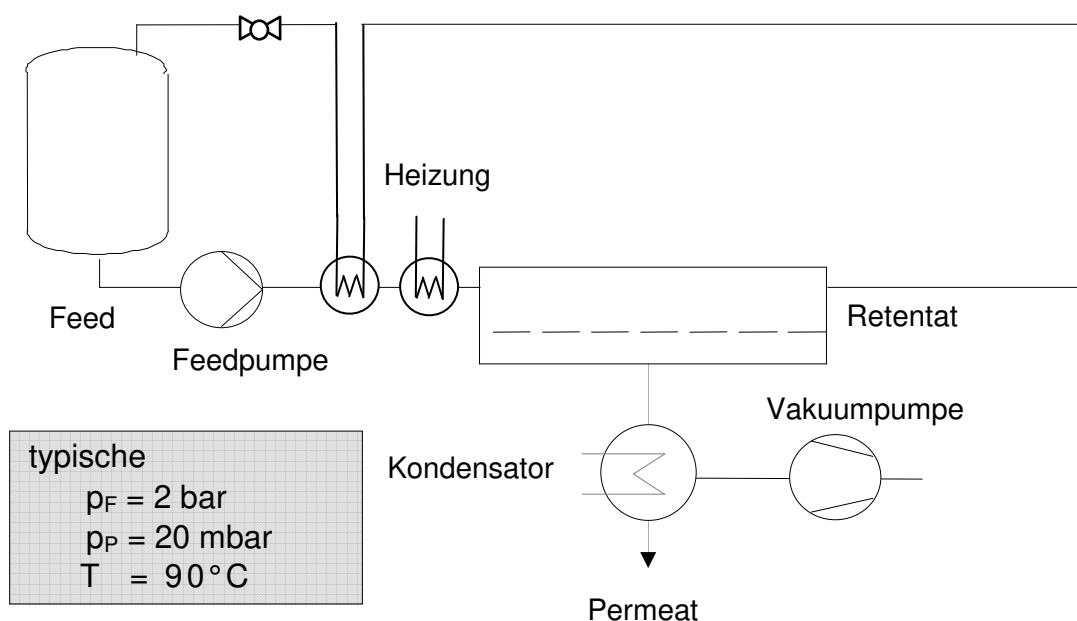


Abb.2.6 Verfahrensschema der Pervaporation

Entsprechend den unterschiedlichen Trennproblemen gibt es drei verschiedene Typen von Pervaporationsmembranen: hydrophile zur Entwässerung von Lösungsmitteln, organophile zur

Entfernung von Lösungsmitteln aus Wasser und Membranen für bestimmte Organika-Organika Trennungen. Danach gruppieren sich die Anwendungen.

Gemeinsamkeiten Pervaporation und Dampfpermeation:

- Treibende Kraft ist Partialdruckdifferenz
- Dampf permeiert die Membran
- System besteht im Minimum aus Feedpumpe, Membranmodul, Druckhalteventil, Kondensator, Vakuumpumpe
- Für hydrophile PV und DP organische Membranen (meist aktive Schicht Polyvinylalkohol), oder anorganische Membranen (Zeolite und Keramik).
- Organophile PV und DP organische Membranen (Silikon)

Unterschiede:

- PV flüssiger Feed, DP verdampfter Feed, daher muss bei PV dem Feed die Verdampfungsenthalpie des Permeates zugeführt werden (teilweise viele Zwischenerhitzer notwendig)

Anwendungen der Pervaporation (Tab. 2.7):

	Möglichkeiten	Anlagen realisiert
1. Entwässerung von und organischen Säuren:	Alkohole: Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole Ketone: Aceton, MEK, MIBK.. Ester: Ethylacetat, Butylacetat.. Essigsäure und höhere Carbosäuren , einige Amine: Pyridin, andere: THF, Acetonitril, Dioxan	Ethanol, IPA, MEK, Aceton, Ethylacetat, THF, DMOE, Acetonitril, Methanol in Europa, Japan, USA etc. meist 1-100m2 Grossanlage zur Entwässerung von 5000 kg/h Ethanol mit 2000 m2 Membranfläche (Einzelfall)
2. Entfernung von Organika aus Wasser	Chlorierte Kohlenwasserstoffe, Aromaten: Toluol, Benzol, Ethylbenzol, Xylol, Phenole, Alkohole , Acetaldehyd	Hauptsächlich in USA (MTR)
3. Trennung von Organika	Abtrennung von Methanol aus MTBE, DMC.. und Ethanol aus ETBE... Andere Trennungen mit geringer Selektivität.	keine bekannt

Theorie:

Übliche Größen zur Beurteilung der Membranleistung bei PV und DP sind die Selektivität α für die abzutrennende Komponente (1) und der Permeatfluss:

$$\text{Selektivität } \alpha_1 = \frac{\frac{cp_1}{cf_1}}{\frac{cp_2}{cf_2}} \quad [-] \quad (\text{Glg. 2.1})$$

$$\text{Permatfluss } J = (\text{Wert}) \quad [\text{kg} / \text{m}^2 \text{ h}] \quad (\text{Glg. 2.2})$$

Beispiel: Eine Selektivität von $\alpha=1880$ einer Membran für die Entwässerung eines Lösungsmittels heisst, dass z.B. bei einer Feedkonzentration an Wasser (cf_1) von 1% eine Permeatkonzentration an Wasser (cp_1) von 95% resultiert. Ein typischer Wert für den Permeatfluss ist 0.2 kg/m2h (1% Wasser aus Ethanol).

Als einfacher Ansatz für den Fluss einer Komponente lässt sich aus dem sogenannten Lösungs-Diffusionsmodell herleiten:

$$J_i = P_i \cdot (x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^0 - y_i \cdot p'') \quad (\text{Glg. 2.3})$$

$$y_i = J_i / J_{\text{tot}} \quad (\text{Glg. 2.4})$$

dabei sind: P_i die Permeabilität der Membran, p_i^0 der Satttdampfdruck und p'' der Permeatdruck, x und y die Konzentrationen (Molanteil) in Feed und Permeat, J die Permeatflüsse und i die Komponenten. Satttdampfdruck und Aktivitätskoeffizienten lassen sich berechnen.

Interpretation: Der Fluss einer Komponente steigt mit steigender Fugazität im Feed und sinkendem Partialdruck im Permeat (zwei Terme in der Klammer). Höhere Konzentration, Aktivitätskoeffizient und Satttdampfdruck steigern linear die Fugazität im Feed. Der Satttdampfdruck steigt mit der Temperatur (Antoine). Der Partialdruck im Permeat sinkt mit sinkender Konzentration und sinkendem Permeatdruck. Der Permeatdruck wird wiederum durch die Kondensatortemperatur bestimmt. Resultate:

- Der Permeatfluss ist proportional zu Feedkonzentration
- Bei gegebenem Vakuum (Kondensatortemperatur!) verschlechtert sich die Permeatzusammensetzung mit sinkender Feedkonzentration
- Mit obigem Ansatz kann mit einem Versuch zur Bestimmung der Permeabilität der einzelnen Komponenten eine rechnerische Bestimmung der Leistung bei verschiedenen Permeatdrücken, Feedtemperaturen und Konzentrationen gemacht werden

Sowohl PV als auch DP haben die Partialdruckdifferenz der permeierenden Komponente als treibende Kraft. Das heisst für beide Verfahren, dass mit Drucksteigerung auf der Feedseite keine Steigerung der treibenden Kraft erreicht wird. Bei der Pervaporation steigert man die treibende Kraft durch möglichst heissen Feed (limitierend bei organischen Membranen ca. 120°C, bei anorganischen Membranen durch den entstehenden Dampfdruck) und durch möglichst tiefes Vakuum. Das Vakuum kann meist wirtschaftlich vertretbar nicht mit einer Vakuumpumpe und nachfolgendem Kondensator sondern durch den Kondensator direkt erzeugt werden. Das limitiert allerdings das minimale Vakuum durch die Schmelztemperatur des Permeats (Kondensator soll nicht einfrieren, bei der Entwässerung ist der Hauptanteil des Permeats Wasser).

Permeatflüsse:

Typische Permeatflüsse mit den bisher am weitesten verbreiteten PVA-Membranen liegen bei 0.3 kg/h bei einer Feedkonzentration von 5% Wasser und Feedtemperatur von 80°C bzw. eine Wasserpermeabilität von 4 kg/m² h bar. Der Permeatfluss fällt etwa linear mit fallender Wasserkonzentration und steigt mit steigender Feedtemperatur auf etwa das doppelte bei 100°C. Keramische Membranen haben deutlich höhere Permeabilitäten 50 kg/m²hbar sind aber sehr teuer. Ausserdem ist bei hohen Permeabilitäten eine starke Energiezufuhr für die Verdampfung im Falle der Pervaporation nötig. Auch der permeatseitige Druckabfall ist zu beachten, hier entstehen bei

hohen Permeatflüssen leicht einige Millibar und die sind bei Betriebsdrücken von 20 mbar durchaus relevant.

Membranmodule:

Am weitesten verbreitet sind Plattenmodule mit organischen Flachmembranen. Kosten um 1000 EUR/m² incl. Membran, Membranersatz 150 EUR/m² (jeweils bei industriellen Modulgrößen von z.B. 25m²). Keramische Membranen sind weitaus teurer, Modulpreise mit Membran um 10000 EUR/m².

Konkurrenzverfahren Destillation: Vorteile / Chancen gegenüber der Destillation:

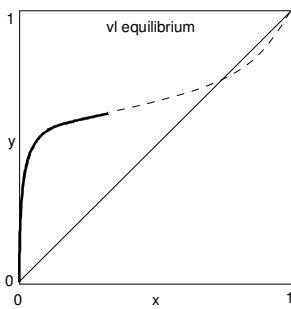
- + Nur die abzutrennende Komponente muss verdampft werden, dadurch ist der Energieverbrauch gering.
- + Azeotrope treten nicht auf, dadurch sind aufwendige Verfahren wie Zweidruck- oder Schleppmitteldestillation nicht nötig.
- + Auch Lösungsmittelgemische lassen sich in einem Schritt entwässern.
- + Allein oder durch geschickte Kombination mit Rektifikation lassen sich Investitions- und Betriebskosten senken.
- + Bei der Entfernung von schwerersiedenden Organika aus Wasser bleiben Salze im Wasser. Dadurch gibt es keine Ausfällungen wie beim Verdampfen des Wassers und die organische Substanz wird sauber zurückgewonnen.

Einschränkungen / Grenzen gegenüber der Destillation:

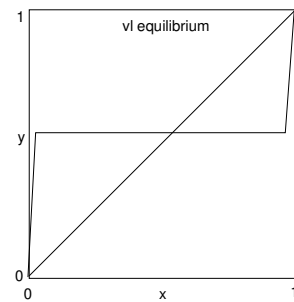
- Bei Entwässerung von Lösungsmitteln bleiben Verunreinigungen im Lösungsmittel, das Permeat ist sauber. Falls also Verunreinigungen abgetrennt werden müssen, ist eine Verdampfung vor- oder nachzuschalten.
- Die Stabilität der Membranen gegenüber unbekanntem Spuren in der zu trennenden Lösung muss mit der jeweiligen Prozesslösung getestet werden.

Kriterien für den Einsatz der Verfahren Pervaporation und Rektifikation

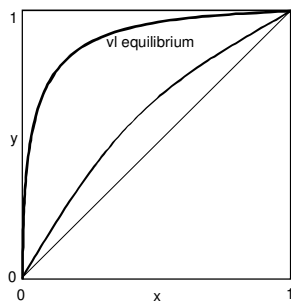
Rektifikation



Die Endkonzentration einer Komponente kann leicht auf wenige ppm reduziert werden, wenn die VLE-Kurve „steil“ aus dem Nullpunkt kommt

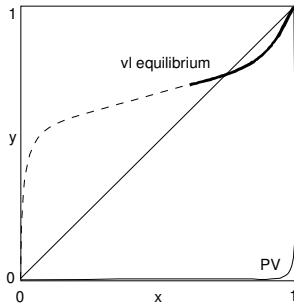


oder auch auf beiden Seiten, wenn die Stoffe praktisch unmischbar sind (Strippen) z.B. Wasser/Toluol

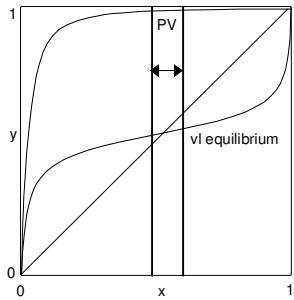


oder wenn das Gemisch kein Azeotrop aufweist und nicht extrem engsiedend ist z.B. Benzol/Toluol

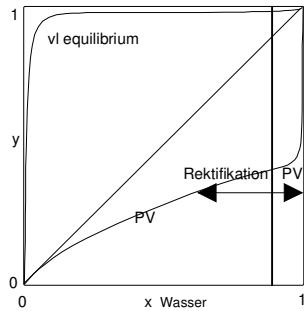
Pervaporation



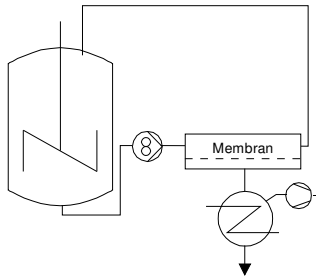
Wenn eine Komponente über das Azeotrop hinweg auf eine Restkonzentration von beispielsweise 0.5% entfernt werden soll



oder wenn ein Azeotrop, das bei 50% liegt, übersprungen werden soll



oder wenn geringe Mengen Lösungsmittel aus Wasser zurückgewonnen werden sollen. Chlorierte Kohlenwasserstoffe, Schwesieder wie Phenol, Aromastoffe, aber auch alle üblichen Lösungsmittel (Alkohole, Ketone, Ester..). Bei Systemen mit Mischungslücke wird die Phasentrennung mitgenutzt.



ausserdem, wenn eine kontinuierliche Entfernung von Produkten oder Nebenprodukten aus einer Reaktion oder Fermentation erwünscht ist. Das Ziel dabei ist es, die Produktinhibition zu reduzieren.

2.2.9. Elektrisch getriebene Verfahren: Elektrodialyse

Funktionsweise: Bei der Elektrodialyse ist ein elektrisches Feld (Spannung über einem Membranstapel) die treibende Kraft für den Transport von Ionen. Die Membranen sind geladene, elektrisch leitende Anionen- und Kationentauschermembranen. Im Gegensatz zu den druckgetriebenen Verfahren permeiert nicht das Lösungsmittel und gelöste Substanzen werden mehr oder weniger stark zurückgehalten, sondern es permeieren nur (kleinere) Ionen.

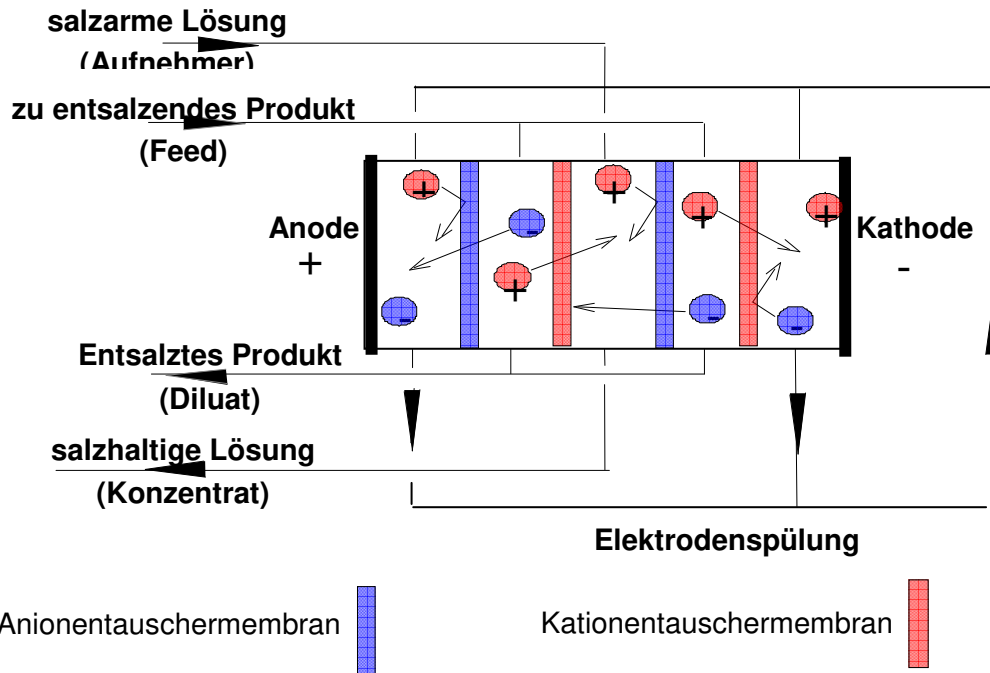


Abb. 2.9: Prinzip der klassischen Elektrodialyse

Es gibt diverse Unterarten bzw. Varianten von Elektrodialyse, das Prinzip der Elektrodialyse nach Abb. 2.9 ist das klassische Zweikammersystem. Es gibt z.B. auch ein Vierkammersystem: damit kann gleichzeitig der Austausch der Anionen und Kationen von zwei Salzen durchgeführt werden, z.B. $2 \text{NaCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{CaCl}_2$.

Es seien noch zwei weitere Beispiele aufgeführt: die Elektrodialyse mit bipolaren Membranen zur Erzeugung der korrespondierenden Säure/Base aus dem Salz und Ionenaustausch z.B. zur Entsäuerung von Zitrusfruchtsaft, einmal als Elektroprozess, einmal als Diffusionsdialyse.

Membranmodule: es werden nur Plattenmodule eingesetzt, mit bis zu 500 Zellpaaren. Zwischen den Membranen sind turbulenz erzeugende Spacer eingebaut.

Anwendungen der Elektrodialyse (Tab. 2.8):

Wasseraufbereitung	<ul style="list-style-type: none"> • Härtereduktion in Trinkwasser • Entsalzung von Brackwasser • Nitratentfernung aus Trinkwasser • Entlastung von Ionenaustauscheranlagen • Aufbreitung von RO-Konzentrat
Lebensmitteltechnologie	<ul style="list-style-type: none"> • Molkeentsalzung • Milchsäuregewinnung • Entsalzung von Gewürzgrundstoffen • Entsalzung von Zuckermelasse • Entsäuerung von Fruchtsäften • Kochsalzgewinnung aus Meerwasser • Tartratentfernung aus Wein
Biotechnologie, Chemie, Pharma	<ul style="list-style-type: none"> • Entmineralisierung von Fermenterbrühen • Recycling von Chemikalien • Entsalzung von Aminosäuren • Entsalzung von Zwischen- und Endprodukten • Produktion der Säuren und Basen aus den Salzen • Umsalzungsreaktionen: $AX + BY \rightarrow AY + BX$ • Proteinfractionierung aufgrund amphoterer Eigenschaften • Entsalzung von Vitaminen • Entsalzung von Proteinen • Entsalzung von Tensiden
Oberflächentechnik	<ul style="list-style-type: none"> • Wertstoffrückgewinnung aus galvanischen Spülwässern (Cu, Ni, Zn, Cd usw.) • Rückgewinnung von Härtesalzen aus Spülwässern von Härtereien ($NaNO_3$, KNO_3, $NaNO_2$) • Rückgewinnung von Säuren aus Spülwässern der Batterieherstellung
Abwassertechnik	<ul style="list-style-type: none"> • Verringerung der Salzlast und Recycling von Wertstoffen • Rückgewinnung von Säure/Lauge aus dem korrespondierenden Salz

Tab. 2.8 Anwendungen der Elektrodialyse

Kosten und Grenzen: Bei sehr kleinen zu transportierenden Salzmengen wird die Pumpenergie bedeutend gegenüber dem Stromverbrauch für den Ionentransport, ausserdem wird bei sehr kleinen Salzkonzentrationen die erlaubte Stromdichte sehr klein, anderenfalls findet Wasserspaltung statt. Die untere Grenze liegt bei einer Grössenordnung von 0.1 g/l (NaCl). Bei hohen Konzentrationen wie bei der Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser (nur in Japan eingesetzt aber dafür 200'000 to/a, Aufkonzentrierung bis 200 g/l) werden die Stromkosten entscheidend. Die Membranen sind sehr teuer verglichen mit anderen Membranen.

Elektrodialyse mit bipolaren Membranen

Bei der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen ist zusätzlich zu den Anionen- und Kationentauschermembranen jeweils eine bipolare Membran (zusammengesetzte Anionen/Kationentauschermembran) vorhanden, die Wasser in OH^- und H^+ spaltet.

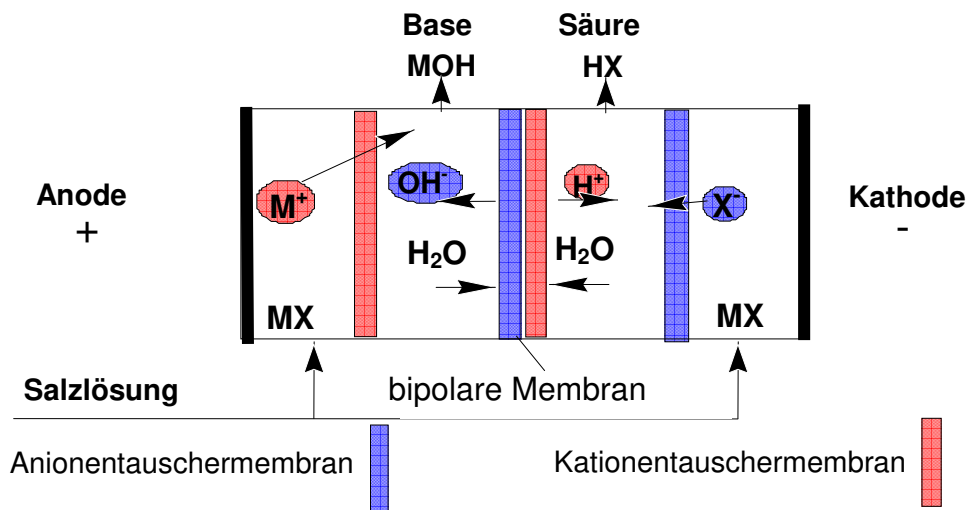
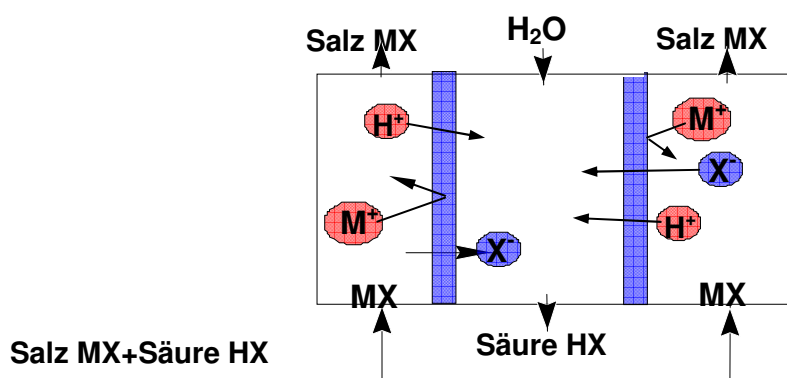


Abb. 2.10: Prinzip der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen

Säuredialyse

Diese Variante ist eigentlich kein Elektromembranverfahren, verwendet aber wie diese auch Ionentauschermembranen. Idealerweise ist die Membran wasserundurchlässig und es findet nur der Ionentransport statt, wie unten dargestellt. In Realität wird auch etwas Wasser aufgrund von zwei Mechanismen transportiert: Hydratwasser des Säureanions wird mitgenommen und wandert in die Kammer mit der Säure, bei ausreichend hoher Salzkonzentration entsteht aber auch ein umgekehrter osmotischer Wasserfluss.

Abb. 2.11: Prinzip der Säuredialyse



Anwendungen der Säuredialyse: Säurerecycling aus Metallätzbädern wie Aluminiumeloxierung: Aluminium wird im Schwefelsäurebad (100 – 250 g/l) mit Gleichstrom behandelt. Dabei wird das Bad mit Aluminiumsalzen verunreinigt, es muss also immer eine gewisse Menge ausgetauscht werden. Anstatt nun diese Menge für die Entsorgung zu neutralisieren kann vorher ein guter Teil der Säure durch Dialyse zurückgewonnen werden und zusammen mit frischer konzentrierter Schwefelsäure in den Prozess zurückgeführt werden.

Beurteilung der Elektromembranverfahren: es sind sehr elegante Lösungen möglich, bisher hat sich das Verfahren wenig verbreitet (Schätzung einige 100 Anlagen weltweit ?), Hindernis sind die hohen Membrankosten (ca. 100 EUR/m² für Ionentauschermembranen ca. 1000 EUR/m² für bipolare Membranen). Anfangs hat ED auch mit RO zur Meerwasserentsalzung konkurriert, hat aber verloren. Es gibt speziell wegen der riesigen Applikation „Trinkwasser“ viele billige Membranen für Mikrofiltration bis Umkehrosmose. Die Elektromembranverfahren sind auch weniger einfach zu verstehen als druckgetriebene Membranverfahren. Die Anzahl spezialisierter Anwenderfirmen weltweit ist gering, die Firmen sind verhältnismässig klein. Zwei grosse Membranhersteller für Elektrodialysmembranen sitzen in Japan, dies ist Verknüpft mit der Anwendung der Salzherstellung.

3. Historische Entwicklung und Stand der Technik

3.1. Geschichte

Der Begriff "Osmose" wurde von Nollet 1748 eingeführt. 1803 wurden von Reuss elektroosmotische Versuche durchgeführt. Graham gelang es 1854 mit Hilfe von Membranen in einem Dialysator verschiedene chemische Komponenten zu trennen. Er erkannte, dass Stoffe mit höherer Molmasse eine Membran viel langsamer permeieren als niedermolekulare Stoffe, sodass eine Trennung von Komponenten nach Ihrer Molmasse mit Hilfe der Dialyse möglich war. Fick führte zur gleichen Zeit seine klassischen Diffusionsexperimente an Membranen durch („Fick´sche Gesetze“). 20 Jahre später bestimmte Pfeffer den osmotischen Druck einer Zuckerlösung mit Hilfe einer Kupferferrocyanitmembran. Die Ergebnisse dienten van't Hoff 1885 zur Erstellung des Grenzgesetzes zur Berechnung des osmotischen Drucks verdünnter Lösungen. Nernst, Planck stellten weitere heute noch grundlegende Theorien auf. 1903 erscheinen die ersten Publikationen über Elektrodialyse. In der Frühphase der Membrantechnik wurden meist Schweinsblasen als Membran verwendet, ab der Jahrhundertwende kamen Nitrocellulosemembranen auf. Direkt nach dem ersten Weltkrieg nahmen die Publikationen über Membranherstellung und Untersuchungen an Membranen stark zu. In der Zeit von 1950-60 wurden vor allem Ionenaustauschermembranen für die Elektrodialyse beschrieben und entwickelt. Ein Meilenstein war die Herstellung von asymmetrischen Celluloseacetatmembranen durch Loeb und Sourirajan 1962, die ersten Membranen, die ausreichend hohe Permeatflüsse aufwiesen um technisch die Meerwasserentsalzung mittels Umkehrosmose umzusetzen. Der nächste Durchbruch waren die Compositemembranen (TFC u.a. Filmtec) mit besserer Beständigkeit und Leistung.

3.2. Entwicklung des Membrantechnik-Marktes

Je nach Quelle wird für das Jahr 2015 von einem Marktvolumen von 10-20 Mrd USD weltweit gesprochen. Für das Marktvolumen wird anscheinend das Volumen der Membranmodulverkäufe der grossen Player sowie deren Anlagenverkäufe gerechnet, vermutlich nicht dabei sind Membrananlagen von Anlagenbauern, die nicht nur Membrananlagen erstellen. Die angegebenen Wachstumsraten variieren von 6-9 Prozent pro Jahr.

Stand der Technik (persönliche Einschätzung)

Verfahren	Wirtschaftliche Bedeutung heute	Grösste Märkte	Entwicklungspotential
MF bis UO	sehr hoch	Trinkwasser Lebensmittel Biotech	Low fouling, low pressure Chemikalienbeständigkeit, Prozesse
PV, DP	gering	Entwässerung Azeotrop	Höhere Permeatflüsse
ED	mässig	Chlorherstellung	billigere Membranen
FM, ME (Flüssigmembranen, Membranextraktion)	sehr gering		
GS	mässig	Stickstoff	CO2

Tab. 3.1 persönliche Einschätzung des Stands der Membrantechnik

4. Membranmaterialien und Membranmodule

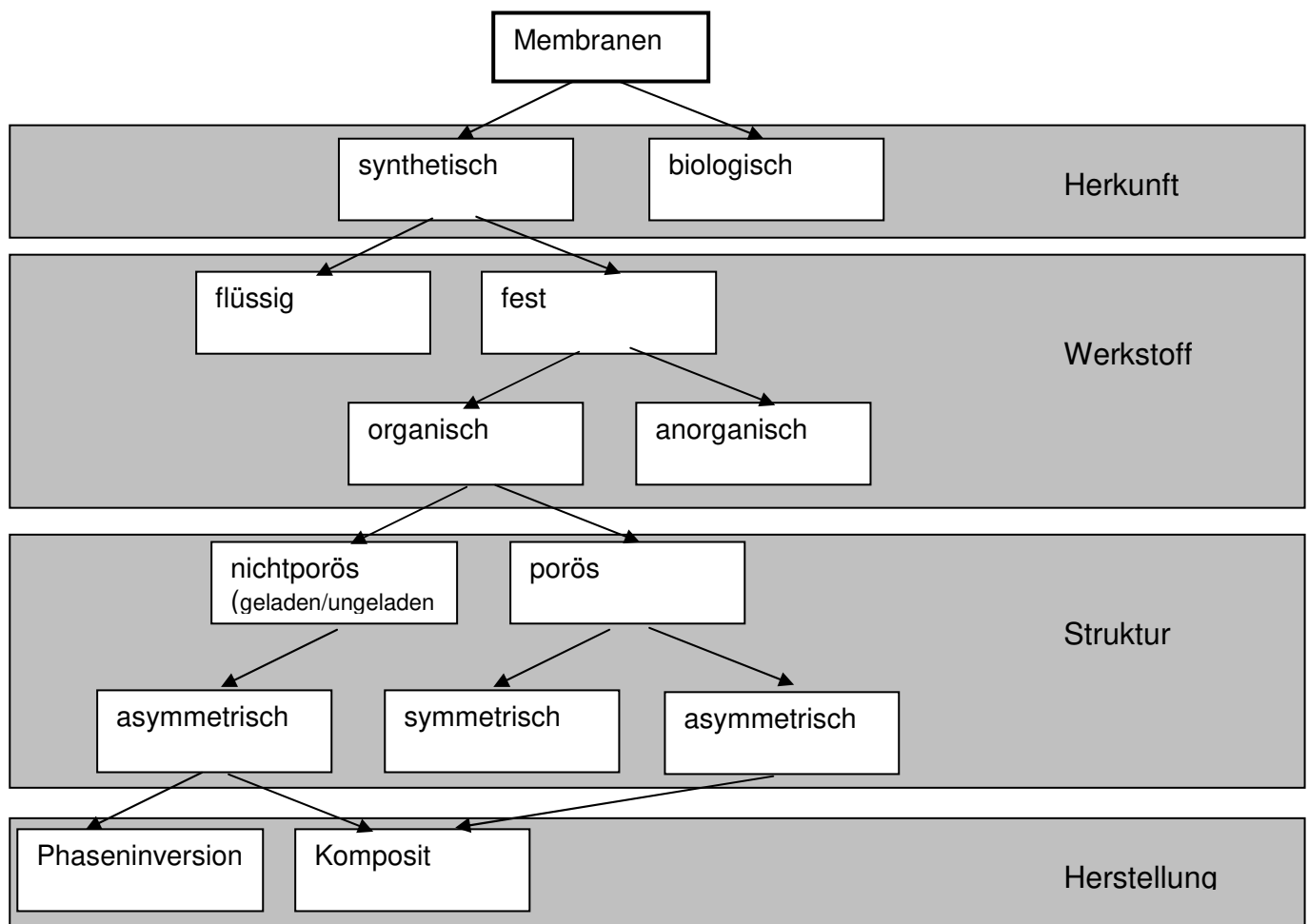


Abb. 4.1 Klassifizierung von Membranen

4.1. Anorganische Membranen

Keramische Membranen:

Mikroporöse, keramische Strukturen gehören zu den ältesten Materialien, die zur Stofftrennung Verwendung finden. Eine Methode der Herstellung ist äusserst einfach. Feinkörnige Silikat-, Ton- oder Metalloxidpulver werden zu Platten, Röhren oder Kerzen gepresst und gesintert. Dabei entsteht eine grob poröse Struktur mit einer relativ breiten Verteilung der Porengrössen. Der Durchmesser der mittleren Poren kann zwischen 0.1 und 100 μm eingestellt werden. Er wird durch die Korngrösse des verwendeten Pulvers bestimmt. Keramische Sintermembranen zeichnen sich durch gute Temperaturbeständigkeit und gute mechanische Festigkeit aus.

Dünne keramische Trennschichten können durch die Sol-Gel Methode aufgebracht werden. Der Träger wird in Suspension feindisperser Partikel aus Metallsalzen oder metallorganischen Verbindungen aufgebracht. Nach dem Trocknen wird das Gel zu der Oxidschicht kalziniert. Häufigster Träger Al_2O_3 , Trennschicht: TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 . Es stehen Trenngrenzen bis herunter zu 0.9nm (Nanofiltration) zur Verfügung. Preis mindestens 1000 EUR/m².

Membranen auf Kohlenstoffbasis:

Diese werden nach zwei Methoden hergestellt: Rohrmembranen durch Extrusion von Graphitpasten auf denen dann durch Aufschlammung eine Trennschicht aus Graphit, ZrO_2 oder SiC aufgebracht wird. Mikro- und Ultrafiltration.

Die zweite Methode besteht aus Kohlefasergewebe mit Kohlebeschichtung (durch Carbonisierung hergestellt). Es gibt davon Mikrofiltrationsmembranen mit 0.05 bis 1.5 μm Porengrößen. Preis der Membran 2000 EUR/m²

Glasmembranen:

Obwohl Glas viele Anforderungen wie sie an potentielle und zukünftige Anwendungsgebiete gestellt werden erfüllt (definierte enge Porenverteilung, einstellbare Selektivität durch Oberflächenmodifizierung, Druckstabilität, Temperaturstabilität, Stabilität gegen organische Lösungsmittel) hat es sich u.a. wegen des Preises bzw. zu geringer Porosität und Permeabilität nicht durchgesetzt.

Grundsubstanz zur Herstellung von Glasmembranen in Kapillarform sind die von chemisch resistenten Laborgläsern her bekannten Verbindungen Siliciumdioxid, Natriumoxid und Boroxid.

Zeolithmembranen:

Wie die Glasmembranen weisen Zeolithmembranen ähnliche Vorteile auf. Sie sind aber deutlich billiger herzustellen. Ihre Porengrösse liegt im Angström-Bereich. Sie sind daher z.B. zur Entwässerung von Lösungsmitteln einsetzbar (Pervaporation).

Metallmembranen:

Metallmembranen werden im allgemeinen durch eine Verpressung und Sintern von Metallpulvern bestimmter Korngrösse oder aber durch Auslaugen einer Phase aus einer Metallegierung hergestellt. Sie haben bisher nur eine begrenzte Anwendung bei der Gastrennung, der Luftreinigung und bei der Reinigung von Flüssigkeiten gefunden. Die Porengrösse kann zwischen

0.1 und 5 µm eingestellt werden. Membranen aus Wolfram, Iridium, Molybdän und anderen Metallen zeichnen sich durch gute chemische und mechanische Stabilität aus, allerdings dürfte ein Einsatz im grossen Massstab durch die Herstellungskosten begrenzt sein. Auch die Reinigung von Sintermembranen ist teilweise schwierig.

4.2. Polymermembranen

Die meisten heute kommerziell erhältlichen Membranen bestehen aus synthetischen Polymeren mit einziger Ausnahme Cellulosederivate. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Rohstoffe haben eine entscheidende Bedeutung für die Eigenschaften der fertigen Membranen (Chemische, thermische Beständigkeit, Permeatfluss und Rückhalt, Wechselwirkung mit dem Feed).

Natürliche Polymere:

Für Membranen wird hier Cellulose verwendet, die aus Holz oder Baumwolle gewonnen wird. Es ist ein aus Glucoseeinheiten aufgebautes Polysaccharid. Da Cellulose selber weder in normalen Lösungsmitteln löslich noch thermoplastisch verarbeitbar ist, werden ausschliesslich chemisch modifizierte Cellulose-Derivate eingesetzt (Regenerierte Cellulose).

Kunststoffe:

Synthetische Polymere werden durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition aus unterschiedlichen Monomeren aufgebaut. Die Vielfalt der chemischen Strukturen wird noch erhöht, indem Polymere nicht nur aus einheitlichen Monomeren, sondern durch sogenannte Copolymerisation auch aus zwei oder mehr Oligomeren hergestellt werden können. Schliesslich werden auch häufig an bereits bestehende Polymere durch Propfpolymerisation neue Polymere angebaut. Eine weitere Variationsmöglichkeit liegt in Vernetzungsreaktionen, die anstelle von mehr oder weniger linear, meist relativ gut löslichen oder thermoplastischen Polymerketten zu sehr hochmolekularen, unlöslichen Netzwerken führen.

Je stärker vernetzt das Polymer ist, desto höhere chemische und thermische Stabilität hat die Membran, meist gekoppelt mit kleinerem Permeatfluss.

Wichtige Polymere für Membranen sind: Polyamid, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol, Polypropylen.

Faservliese und Sintermaterialien:

Aus Polymerfasern, die durch einen Spinnprozess erzeugt werden wird der Support von vielen Membranen hergestellt. Polymergranulate die durch Mahlen und Sieben in einer relativ gut definierten Grössenverteilung erhalten werden können oder aus kleinen, nahezu idealen Polymerkugeln, die durch Polymerisation in Emulsion hergestellt werden können, lassen sich durch Pressen und Sintern poröse Materialien herstellen, die vorwiegend als Mikrofiltrationskerzen eingesetzt werden.

Die meisten kommerziellen Polymermembranen lassen sich in zwei Typen einteilen asymmetrische Phaseninversionsmembranen und Kompositemembranen.

Phaseninversionsmembran:

Spezielle poröse Strukturen lassen sich erzielen, wenn beim Giessen von Polymerlösungen Phasentrennungen auftreten, wie sie etwa im Falle von Stoffsystemen mit einer Mischungslücke im Phasendiagramm möglich sind. Damit lassen sich Membranen aus einem Material aber mit einer relativ dichten Trennschicht und grobporöser Unterschicht aufbauen. Der bekannteste Vertreter ist die Celluloseacetatmembran. Celluloseacetat gelöst in Aceton wird auf einer Glasplatte dünn aufgetragen und ein Teil des Lösungsmittels verdampft, danach wird der vororientierte Film (konzentrierteres Celluloseacetat durch Antrocknen auf der Oberseite) in Wasser getaucht, damit wird das Aceton verdünnt und extrahiert und das Celluloseacetat fällt aus. Die Membraneigenschaften können durch nachfolgendes Tempern der Membran zwischen 70 und 90°C noch eingestellt werden. Die Bedeutung der CA Phaseinversionsmembran ist eher historisch (hydrolyseanfällig, biologisch abbaubar, nur bis 30°C einsetzbar, weniger druckbeständig).

Kompositemembran:

Hier ist die Membran aus unterschiedlichen Polymeren aufgebaut, jede Schicht kann individuell an die Anforderungen angepasst werden. Folgende Schichten sind bei einer Umkehrosmosemembran möglich:

- Unselektive Schutzschicht (glatte Oberfläche, Füllen von Fehlstellen, verbessertes Foulingverhalten)
- „dichte“ Trennschicht Dicke bis herunter zu 0.05 Mikrometer
- Mehrere Schichten von Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen (Stützsichten)
- Faservlies für Festigkeit

Es gibt zwei wichtige Herstellungsarten:

- Tauchverfahren (speziell MF/UF)
- Grenzflächenpolymerisation

4.3. Module

Kernstück jeder Membrantrennanlage ist der Modul, eine zweckmässige Anordnung der Membran. Bei der Modulentwicklung müssen neben einer guten Strömungsführung ohne Totwasserzonen zusätzliche Gesichtspunkte berücksichtigt werden, die oft genug gegensätzliche Forderungen darstellen. Hierzu zählen:

- gute Reinigungsmöglichkeit
- grosses Verhältnis von installierter Membranfläche zum Druckkammervolumen
- geringer Druckabfall
- kostengünstige Fertigung und kostengünstige Möglichkeit eines Membranaustausches

Da je nach Einsatzzweck der eine oder der andere Gesichtspunkt im Vordergrund steht, gibt es eine Reihe völlig unterschiedlich konstruierter Modultypen. Entsprechend der Membranform bzw. -anordnung unterscheidet man zwischen Rohrmodul, Kapillarmodul, Hohlfasermodule, Plattenmodul, Faltenmodul und Wickelmodul.

Die wichtigsten Modultypen lassen sich in 2 Gruppen einteilen: solche mit Schlauchmembranen und solche mit Flachmembranen:

Schlauchmembranen	Flachmembranen
Rohrmodul (Ø 6-25 mm)	Plattenmodul
Kapillarmodul (Ø 0.5-6 mm)	Wickelmodul
Hohlfasermodule (Ø 0.04-0.5 mm)	Kissenmodul

Tab. 4.2 Die wichtigsten 6 Membranmodularten

Vergleich der Eigenschaften von Membranmodulen (Tab. 4.3)

	Rohrmodul	Kapillarmodule:	Hohlfasermodule:	Plattenmodul	Wickelmodul	Kissenmodul
Kennzeichen	Di = 6-25 mm Innendurchströmt Stützrohr Bis 60 bar	Di = 0.5 - 6 mm Innendurchströmt Selbsttragend Bis 10 bar	Di = 0.04 – 0.5 mm Innen- oder Aussendurchströmt Selbsttragend Bis 100 bar innen, 15 bar aussen			
Vorteile	Turbulente Strömung möglich Unempfindlich gegen Verstopfung Reinigungsmöglichkeiten	Höhere Packungsdichte Günstigere Fertigung als Rohrmodule	Sehr hohe Packungsdichte Günstige spezifische Membrankosten	Verwendbarkeit aller Flachmembranen Einzelne Membranen auswechselbar	Kostengünstig Relativ hohe Packungsdichte bis 1000m ² /m ³ Guter Stoffübergang durch Spacer	Weniger Dichtungen als Plattenmodul Im Hochdruckbereich erprobt (bis 200bar) Wenig verschmutzungsanfällig
Nachteile	Teuer pro Membranfläche Geringe Packungsdichte < 80 m ² /m ³ Grosser Feedvolumenstrom pro Membranfläche	Meist laminare Strömung (schlechter Stoffaustausch) Geringe Druckfestigkeit	Empfindlich gegen Verstopfung Weniger Flexibel in Materialwahl vgl. Wickel	Viele Dichtungen (Leckagegefahr) mühsamer Membranwechsel	Verstopfungsgefahr durch Partikel	Membran muss verschweisssbar (verklebbar) sein
Einsatz	MF, UF, NF, UO Fruchtsaft, Molkerei, Farbstoffe	MF, UF, (NF) Fruchtsaft, Molkerei, Biotech	UO, GS Meerwasserentsalzung, Gastrennung	MF, UF, (NF, RO) speziell PV, ED, GS	(MF), UF, NF, UO, (GS, PV)	(UF), NF, RO, Deponiesickerwasser

5. Grundbegriffe und Operationen der Membrantechnik

5.1. Grundbegriffe

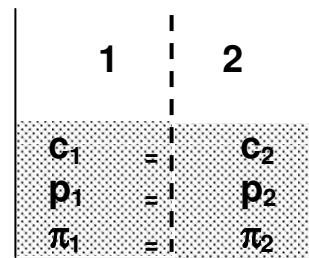
5.1.1. Osmose

Im folgenden sind vier Zustände einer Versuchsanordnung beschrieben, bei der zwei Lösungen aus einem Lösungsmittel mit einer gelösten Komponente durch eine ideale (nur für das Lösungsmittel durchlässige) Membran in die Kammern 1 und 2 getrennt sind. Es wird noch später gezeigt, dass für den Fluss durch eine Lösungs-Diffusionsmembran gilt: $J_{LSM} = A(\Delta p - \Delta \pi)$.

Damit gibt es folgende 4 osmotischen Zustände:

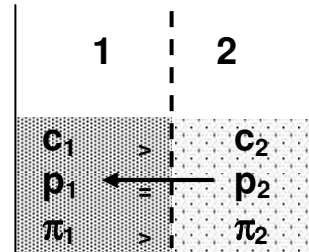
a) natürliches Gleichgewicht

$c_1 = c_2$ gleiche Konzentrationen (damit $\pi_1 = \pi_2$)
 $p_1 = p_2$ gleicher Druck
 und damit kein Lösungsmittelfluss



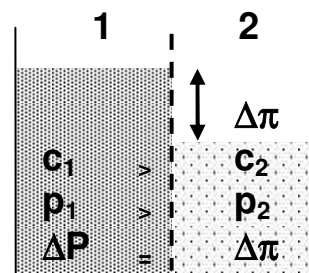
b) osmotischer Fluss

$c_1 > c_2$ höhere Konzentration auf Seite 1
 (damit osmotischer Druck $\pi_1 > \pi_2$)
 $p_1 = p_2$ gleicher Druck
 und damit Lösungsmittelfluss von 2 nach 1
 führt zur Verdünnung von 1 bis zum Ausgleich



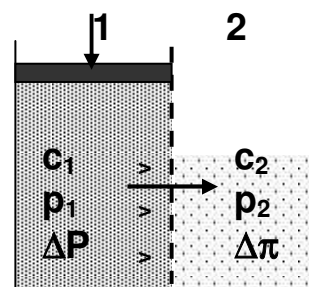
c) osmotisches Gleichgewicht

$c_1 > c_2$ höhere Konzentration auf Seite 1
 (damit osmotischer Druck $\pi_1 > \pi_2$)
 $p_1 > p_2$ höherer Druck auf Seite 1 $\Delta p = \Delta \pi$
 und damit kein Lösungsmittelfluss



d) Umgekehrte Osmose

$c_1 > c_2$ höhere Konzentration auf Seite 1
 (damit osmotischer Druck $\pi_1 > \pi_2$)
 $p_1 > p_2$ höherer Druck auf Seite 1 $\Delta p > \Delta \pi$
 und damit Lösungsmittelfluss von 1 nach 2
 d.h. weiterer Konzentrationsanstieg in 1
 bis zum erneuten osmotischen Gleichgewicht



Die im osmotischen Gleichgewicht mögliche hydrostatische Druckdifferenz $p_1 - p_2$ wird als osmotische Druckdifferenz $\pi_1 - \pi_2$ bezeichnet. Unter der Annahme einer idealen, stark verdünnten Lösung

$$\pi = cRT$$

bzw. (Glg. 5.1)

$$\Delta \pi = \beta \Delta c RT$$

$$\beta = 1 + \alpha(v - 1) \text{ und damit } \Delta \pi = \beta \cdot \Delta c \cdot R \cdot T \quad (\text{Glg. 5.2})$$

c = Konzentration der gelösten Substanzen in $\text{kmol/m}^3 = \text{mol/l}$

T = Temperatur in K

R = Gaskonstante = 8314 J/kmol K

π = osmotischer Druck in N/m^2

$\Delta \pi, \Delta c$ = Differenz des osmotischen Drucks bzw. der Konzentrationen Feed-Permeatseite

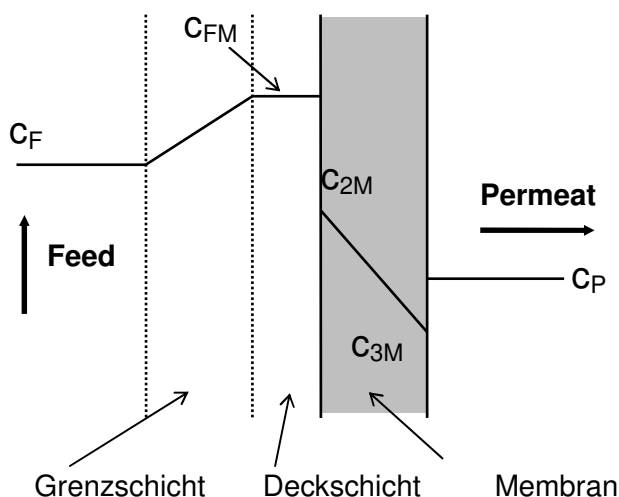
α = Dissoziationsgrad ist ($0 < \alpha < 1$)

v = der stöchiometrische Koeffizient der Zerfallsreaktion (Zahl der Moleküle, die sich durch Dissoziation aus einem Molekül des Eduktes bilden). Beispiel: vollständig dissoziierte Lösung ($\alpha=1$) von Na_2SO_4 ($v=3$) ergibt $\beta=3$

Bsp. 0.1 molare Lösung von Glucose (18 g/l) auf der Konzentratseite und reines Wasser auf der Permeatseite ergibt eine osmotische Druckdifferenz von 2.5 bar bei Raumtemperatur ($R=8314 \text{ J/kmolK}$, $T=298 \text{ K}$, $c=0.1 \text{ mol/l}$ ergibt $2477000 \text{ N/m}^2 = 2.477 \text{ bar}$). Infolge einer Molzahländerung durch Dissoziation vergrößert sich der osmotische Druck ideal verdünnter Elektrolytlösungen noch um den Faktor β .

5.1.2. Rückhalt

Es gibt drei Rückhaltsbegriffe bei einem Membranprozess, dazu sieht man sich am besten die Konzentrationsverhältnisse an einer Membran an:



Der wahre Rückhalt der Membran wird durch feedseitige Konzentration an der Membranoberfläche und die Permeatkonzentration bestimmt :

$$R_W = 1 - \frac{c_P}{c_{FM}} \quad (\text{Glg. 5.3})$$

Praktisch erreicht wird dieser Rückhalt nur bei idealer (extrem hoher) Überströmung der Membran, dann wird $c_F = c_{FM}$. Der scheinbare Rückhalt oder Spotrückhalt ist der, der bei einer realen Einzelmessung gemessen wird. Er wird durch den wahren Rückhalt der Membran und die Konzentrationsüberhöhung in der feedseitigen Grenzschicht bestimmt :

$$R_S = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (\text{Glg. 5.4})$$

Der Massenbilanzrückhalt oder Ausbeute ergibt sich über einen ganzen Prozess: Prozent aus dem Feed zurückzuhaltende Substanz die im Endkonzentrat noch vorhanden ist.

Es gilt immer: $R_W > R_S > R_{mb}$

$$R_{mb} = \frac{V_R c_K}{V_F c_0} = 1 - \frac{V_P c_{\Sigma P}}{V_F c_0} \quad (\text{Glg. 5.5})$$

c_0 bzw. c_K sind Anfangs und Endkonzentration des Prozesses (z.B. Aufkonzentrierung)

V_F bzw. V_R sind Anfangs und Endvolumen des Prozesses (z.B. der Aufkonzentrierung)

5.2. Operationen

5.2.1. Batchprozess

Der Batchprozess ist gegenüber dem Kontiprozess der häufigere Membranprozess (wie auch sonst in der chemischen Industrie der häufigere, weil flexiblere Prozess). Die Vorlage wird mit Feed gefüllt und es wird im Kreislauf über die Membrananlage kontinuierlich Permeat entfernt bis das gewünschte Endvolumen erreicht ist.

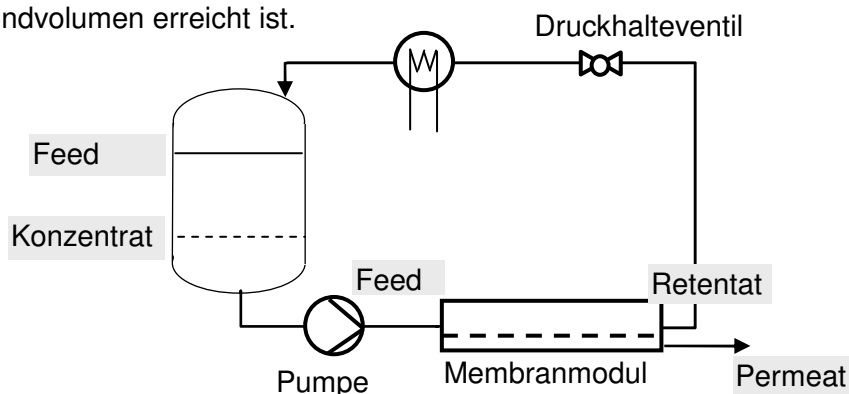


Abb. 5.1 Verfahrensprinzip Druckgetriebene Querstromfiltration als Batchprozess

Vorteile des Batchprozess:

- + Flexibel bei unterschiedlichen Produkteigenschaften, Produktwechsel, Durchsatz, Aufkonzentrierfaktor oder Betriebsweise (Diafiltration / Aufkonzentrierung)
- + Auch mit einfacher Anlage integral die tiefste durchschnittliche Feedkonzentration
- + Geringe Investitionskosten

Nachteile:

- Höherer Energieverbrauch
- Grössere Puffertanks nötig

Aufkonzentrierung im Batchprozess

Für einen Batchprozess lässt sich aus dem Aufkonzentrierfaktor X und dem gemessenen scheinbaren oder Spotrückhalt R_S der Massenbilanzrückhalt berechnen

Voraussetzung: R_S ist konstant über den ganzen Batch. Auch die Endkonzentration lässt sich unter dieser Voraussetzung berechnen:

$$X = \frac{V_0}{V_K} \quad (\text{Glg. 5.6})$$

$$R_{MB} = \frac{V_R c_K}{V_0 c_0} = X^{R_S - 1} \quad (\text{Glg. 5.7})$$

$$\frac{c_K}{c_0} = X^{R_S} \quad (\text{Glg. 5.8})$$

c_0 bzw. c_K sind Anfangs und Endvolumen der Aufkonzentrierung

V_F bzw. V_R sind Anfangs und Endvolumen der Aufkonzentrierung

Praktisch wichtig ist auch, dass beim Batchprozess die Membran nur die kürzestmögliche Zeit die höchsten Feedkonzentrationen sieht, was (örtlich) bei einer Kontianlage nur mit sehr komplexer Struktur zu erreichen ist.

Die Gleichungen für den Massenbilanzrückhalt und die Summenpermeatkonzentration dargestellt über dem Aufkonzentrierfaktor und mit R_S als Parameter:

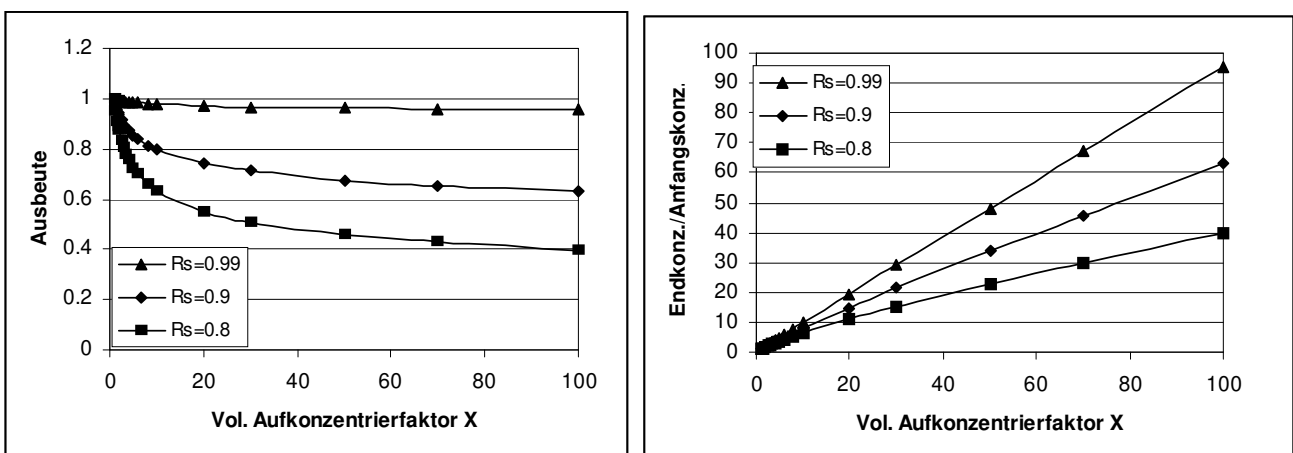


Abb. 5.2 Ausbeute und Endkonzentration als Funktion des Aufkonzentrierfaktors (Batch)

Diafiltration (Auswaschung) im Batchprozess

Wenn das Ziel ist, die Konzentration einer Komponente im Feed zu reduzieren, z.B. ein Puffersalz Nebenprodukte (Farbe) zu entfernen muss ausgewaschen werden. Dazu wird dem Feed im

laufenden Membranprozess sauberes Lösungsmittel (meist Wasser) zugesetzt. Dies kann einmalig oder kontinuierlich zu Beginn oder nach einer Aufkonzentrierung erfolgen. Der beste Zeitpunkt ist eine wichtige Optimierungsaufgabe. Zur Reduktion des Waschwasserverbrauchs und Minimierung der Produktverluste ist es am günstigsten zuerst stark aufzukonzentrieren und dann auszuwaschen. Dem steht teilweise die Reduktion des Permeatflusses entgegen, wenn beim Aufkonzentrieren die Nebenkomponenten stören. Die verbleibende Konzentration der Verunreinigung nach dem Auswaschen mit der relativen Menge Waschwasser (bezogen auf Feedmenge) berechnet sich (bei konstantem Rückhalt für die auszuwaschende Verunreinigung) für den Batch nach:

$$A = \frac{V_{\text{Wasser}}}{V_0} \quad (\text{Glg. 5.9})$$

$$\frac{c_E}{c_0} = \exp(A(R_s - 1)) \quad (\text{Glg. 5.10})$$

c_0, c_E = Konzentrationen am Anfang und Ende der Auswaschung

V_{Wasser}, V_0 = Volumina Waschwasser und vorgelegte Lösung

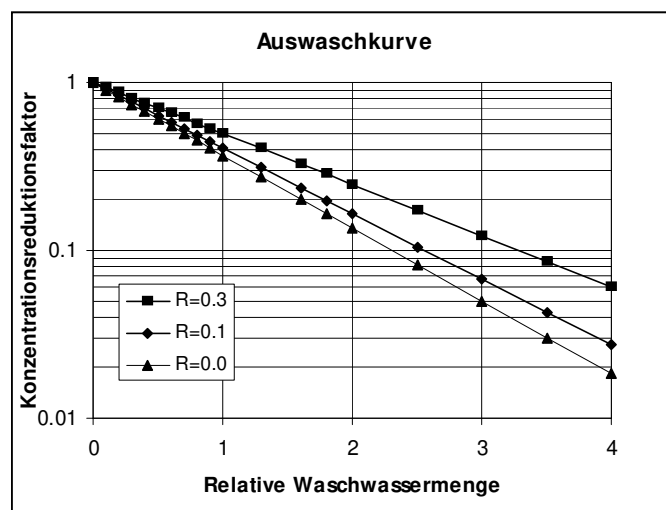


Abb. 5.3 Graphische Darstellung der Auswaschung

Fraktionierung

So wird der Prozess bezeichnet, wenn sowohl Retentat wie Permeat Produkte sind. Es gelten die gleichen Gesetze wie bei der Aufkonzentrierung und Auswaschung.

5.2.2. Kontiprozess

Kontinuierlich arbeitende Membrananlagen werden eingesetzt, wenn nur ein Produkt in grosser Menge unter immer gleichen Bedingungen über die Anlage läuft. Ausserdem speziell dann, wenn auch der vorhergehende und nachfolgenden Verfahrensschritt kontinuierlich sind.

Da nun in einem Durchgang ein Aufkonzentrierfaktor von z.B. 5 erreicht werden soll, muss aus Gründen einer gleichmässigen Überströmung entweder eine „Tannenbaumstruktur“ der Module aufgebaut werden, oder Loops mit separaten Zirkulationspumpen.

Im folgenden Beispiel mit „Tannenbaumstruktur“ wird der in Richtung Konzentratseite abnehmende Feedstrom durch weniger parallele Module kompensiert, sodass etwa die gleiche Überströmung pro Module vorhanden ist

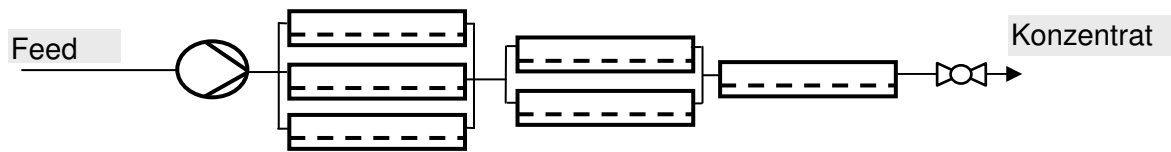
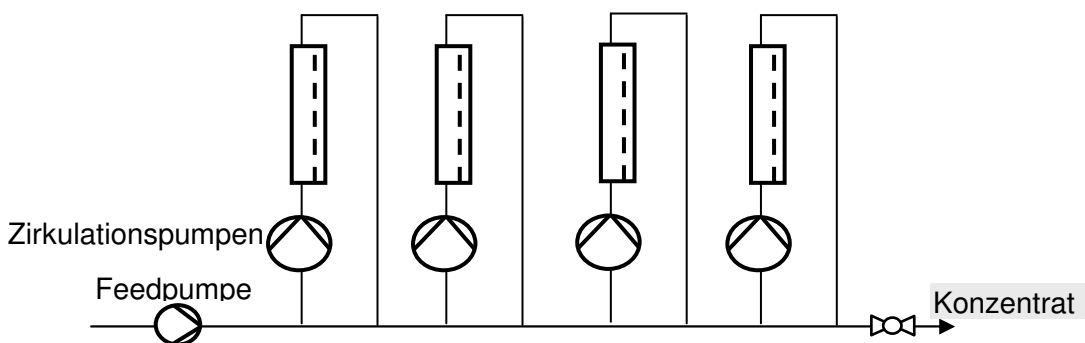


Abb. 5.4 Kontianlage mit Tannenbaumstruktur

Im Beispiel mit Zirkulationsloops ist die Überströmung im einzelnen Loop unabhängig vom Aufkonzentriergrad und wird nur durch die Zirkulationspumpen bestimmt.

Abb. 5.5 Mehrstufige Kontianlage, konzentratgestuft (Rezirkulationsloops)

Die Variante mit separaten Zirkulationspumpen ist flexibler im Einsatz und weniger kritisch beim Anfahren, falls durch starke Aufkonzentrierung die Viskosität stark steigt oder Ausfällungen auftreten können, speziell also bei Ultra- und Mikrofiltration.



5.2.3. Permeatstufung

Permeatstufung bedeutet, dass das Permeat erneut über eine Membrananlage geführt wird, damit kann ein sehr hoher Produktrückhalt bzw. eine sehr niedrige Permeatkonzentration erreicht werden. Im Prinzip ist dies mit einer Batchanlage in zeitlicher Folge, mehreren Batchanlagen gleichzeitig oder zeitlich versetzt möglich, vor allem aber mit Kontianlagen.

Das folgende Beispiel zeigt das Schema einer dreifach permeatgestuften Kontianlage mit Aufkonzentrierfaktor 5 in der ersten Stufe (Aufkonzentrierung von 50 auf 250 g/l) und einer Permeatkonzentration von 3 ppm. Bei dem vorhandenen Spotrückhalt von 98% wird mit der ersten Stufe allein nur eine Permeatkonzentration von 2 g/l erreicht. Bei einer so komplexen Anlage müssen alle Ströme und Konzentrationen berechnet werden, dazu müssen die Abhängigkeiten des Permeatflusses, Rückhalts und Druckabfalls von Betriebsdruck, Temperatur und Überströmung vorher experimentell bestimmt (pilotiert) werden.

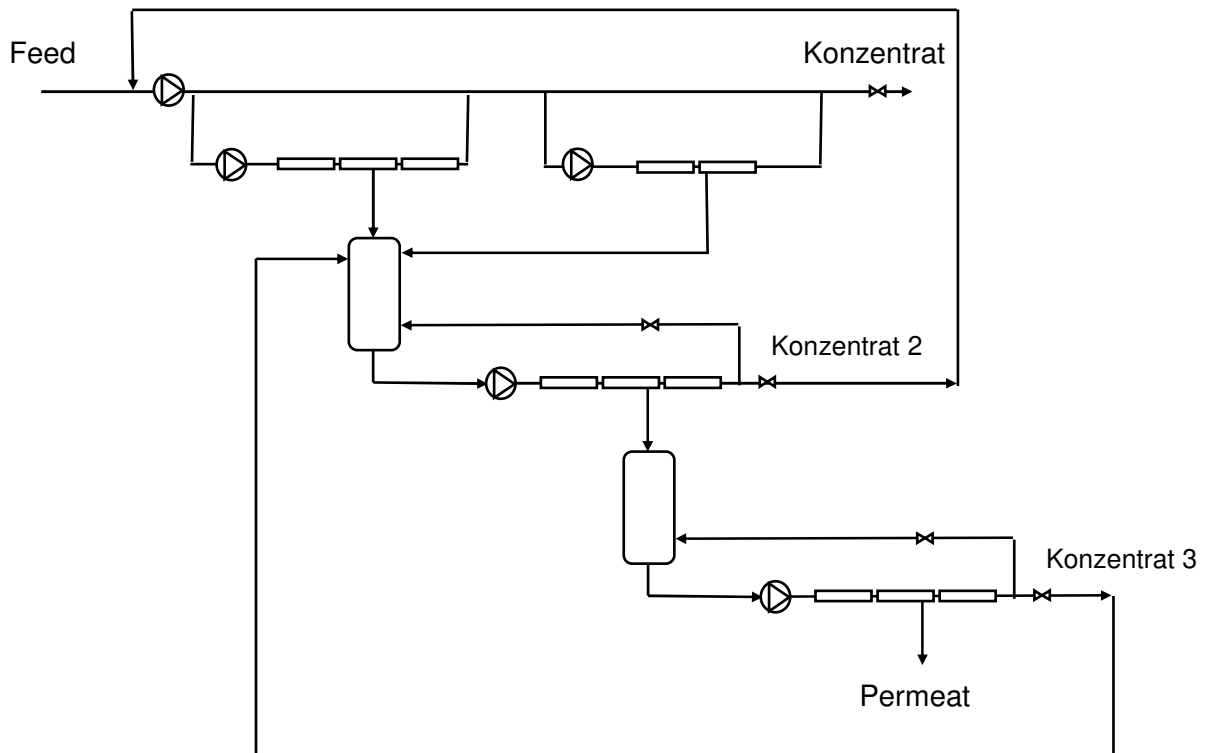


Abb. 5.6 Mehrstufige Konzentration, 2x konzentratgestuft (Rezirkulationsloops) plus 3 x permeatgestuft

6. Stofftransport an der Membran und durch die Membran

Wie schon gezeigt sind die prinzipiellen Konzentrationsverhältnisse an einer Membran:

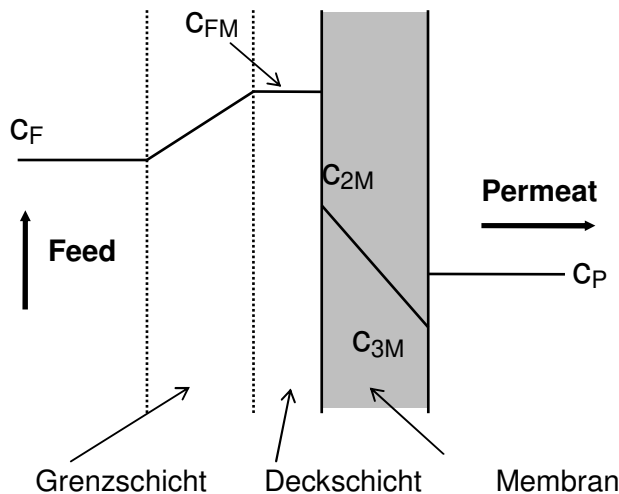


Abb. 6.1 Konzentrationsverhältnisse in der Grenzschicht und Membran

6.1. Stofftransport an der Membran

Feedseitig wird mindestens eine Komponente an der Membran zurückgehalten und muss aus der laminaren Unterschicht an der Membranoberfläche wieder wegdiffundieren, zurück in den Feedstrom. Das führt zu einer höheren Konzentration an der Membranoberfläche als im Feed. Dieses Phänomen heisst Konzentrationspolarisation (siehe auch 1.4.2). Mit Hilfe von Theorie und experimentell überprüften Gleichungen lässt sich diese Konzentrationsüberhöhung errechnen und damit scheinbarer in wahren Rückhalt umrechnen. Wichtiger noch lässt sich der scheinbare Rückhalt unter anderen Strömungsbedingungen vorhersagen.

Aus der Stoffbilanz um ein Membranelement ergibt sich:

$$\Rightarrow \frac{c_{FM} - c_P}{c_F - c_P} = \exp\left(\frac{J_v}{D} \delta\right) \quad (\text{Glg. 6.1})$$

c = Konzentrationen, J_v = Permeatfluss in $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$ (m/s), δ = Grenzschichtdicke in m, D = Diffusionskoeffizient in m^2/s

Mit den Definitionen des wahren und scheinbaren Rückhalts:

$$\Rightarrow R_w = \left(1 + \frac{(1 - R_s)}{R_s} \exp\left(-\frac{J_v}{D} \delta\right)\right)^{-1} \quad (\text{Glg. 6.2})$$

Mit Hilfe von Stoffübergangsbeziehungen lässt sich die unbekannte Dicke der Grenzschicht aus der Sherwoodzahl Sh und dem hydraulischen Durchmesser des Membranmoduls berechnen:

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} \quad ; \quad k = \frac{D}{\delta} \quad \Rightarrow \quad \delta = \frac{d_h}{Sh} \quad (\text{Glg. 6.3})$$

Die Sherwoodzahl wiederum kann aus Theorien wie z.B. Reynolds Analogie oder Nernst'sche Zweifilmtheorie hergeleitet werden. Sie weist folgende Form auf:

$$Sh = \varphi \cdot Re^x \cdot Sc^y \quad (\text{Glg. 6.4})$$

Benötigt werden die Schmitdzahl $Sc = \frac{\nu}{D}$ (Glg. 6.5)

(z.B. NaCl in Wasser: $Sc \approx 600$)

und die Reynoldszahl $Re = \frac{w \cdot d_h}{\nu}$ (Glg. 6.6)

w = Strömungsgeschwindigkeit in m/s, d_h = hydraulischer Durchmesser, ν = kinematische Viskosität in m^2/s . Umschlag laminar/turbulent: $Re = 2300$

Viele Fälle wurden experimentell untersucht und die Sherwoodbeziehung an die erhaltenen Daten angepasst. Folgende können z.B. eingesetzt werden:

turbulente Strömung: $Sh = 0.0177 \cdot Re^{0.875} \cdot Sc^{0.296}$ (Shaw&Hanratty) (Glg. 6.7)

laminare Strömung: $Sh = 1.85 \left[Re \cdot Sc \frac{d_h}{l} \right]^{0.33}$ (l = überströmte Länge, Sieder&Tate) (Glg. 6.8)

In der Literatur finden sich die Gültigkeitsbereiche für diese Gleichungen.

Folgendes Diagramm gibt eine Vorstellung der Konzentrationsüberhöhung an der Membran für einen gelösten Farbstoff und eine Rohrmembran. Man sieht daran die Bedeutung der Konzentrationspolarisation und damit der nötigen Überströmung einer Membran.

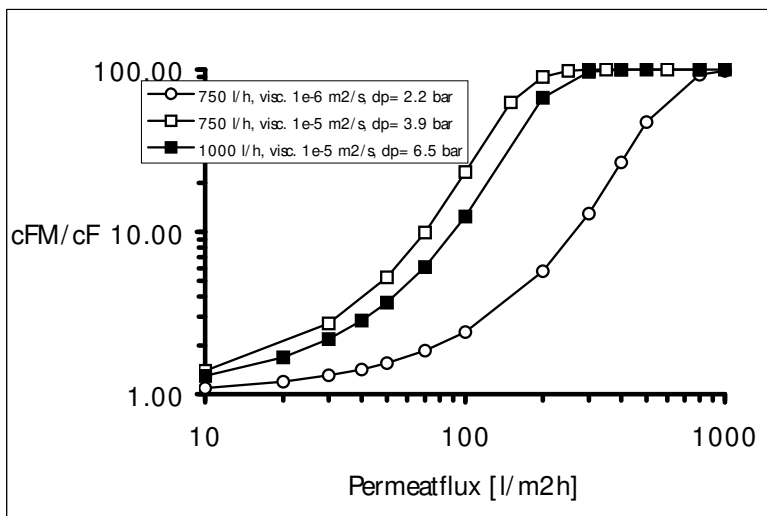


Abb. 6.2 Konzentrationspolarisation in einer Rohrmembran bei verschiedenen Überströmungen und Viskositäten. cFM= Konzentration an der Membran, cF= Feedkonzentration.

Wichtig ist dabei die Löslichkeit der zurückgehaltenen Komponente. Durch die Konzentrationsüberhöhung kann diese nämlich an der Membranoberfläche schnell erreicht werden. Das führt dann durch wachsende Deckschicht zu einem Rückgang des Permeatflusses, bis wieder ein Gleichgewicht erreicht ist, d.h. in obigem Diagramm zu dem Permeatfluss, bei dem die Sättigungskonzentration gerade erreicht wird.

6.2. Stofftransport durch die Membran

6.2.1. Lösungs-Diffusionsmodell

Die ideale Löslichkeitsmembran besteht im wesentlichen aus einer homogenen Polymerschicht, in der sich die unterschiedlichen molekularen Komponenten wie in einer Flüssigkeit lösen und per Diffusion fortbewegen. Die Permeabilität einer Löslichkeitsmembran für verschiedene chemische Komponenten wird durch deren Konzentration und Beweglichkeit in der Membranmatrix und die treibenden Kräften bestimmt. Allgemein kann also die Stromdichte irgendeiner chemischen Komponente durch eine Löslichkeitsmembran durch die folgende Beziehung beschrieben werden:

$$J_i = c_{i,M} m_{i,M} \text{grad}\mu_i \quad (\text{Glg. 6.9})$$

mit:

$$\text{grad}\mu_i = \frac{\mu_1 - \mu_2}{d_M} \quad (\text{Glg. 6.10})$$

Dabei ist $c_{i,M}$ die Konzentration der Komponente i in der Membran und $m_{i,M}$ die Mobilität der Komponente i in der Membran, d_M die Dicke der Membran. Unter einigen Vereinfachungen ergibt sich daraus folgende Lösung:

$$J_{LSM} = A(\Delta p - \Delta \pi) \quad (\text{Glg. 6.11})$$

$$J_S = B\Delta c_S \quad (\text{Glg. 6.12})$$

Darin sind A eine Membrankonstante für den Lösungsmittelfluss (sie kann z.B durch einen Wassertest bestimmt werden) und B ist eine Membrankonstante für eine gelöste Substanz S.

Setzt man die beiden Gleichungen für das Lösungs-Diffusionsmodell in die Beziehung für den Rückhalt $R = \frac{c_F - c_P}{c_F} = 1 - \frac{c_P}{c_F}$ ein, ergibt sich mit $c_P = \frac{J_S}{J_{LSM}}$:

$$R = \left(1 + \frac{B}{A(\Delta p - \Delta \pi)} \right)^{-1} = \frac{J_{LSM}}{J_{LSM} + B} \quad (\text{Glg. 6.13})$$

Damit ergibt sich prinzipiell folgendes Rückhalteverhalten einer idealen Lösungs-Diffusionsmembran:

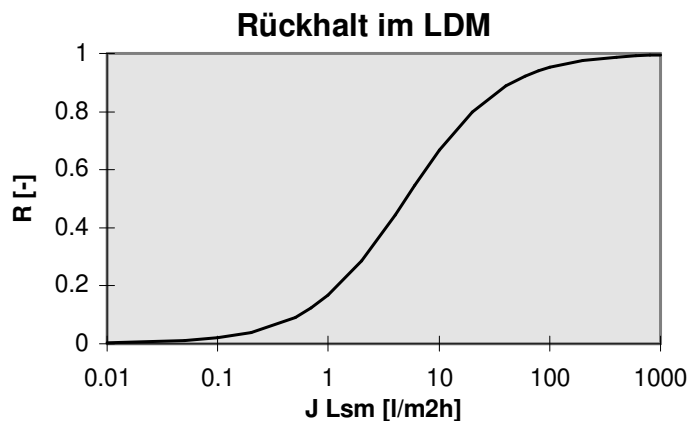


Abb. 6.3 Prinzipielle Abhängigkeit des Rückhalts vom Permeatfluss nach dem Lösungs-Diffusionsmodell

Der Rückhalt der idealen Lösungs-Diffusionsmembran wird 0 für verschwindenden Permeatfluss und wird 1 (vollständiger Rückhalt) für sehr hohen Permeatfluss. Man beachte, dass dies das Verhalten einer idealen Membran ist, bei idealer (unendlich hoher) Überströmung der Membran. Real wirkt der umgekehrte Effekt entgegen, dass bei konstanter Überströmung mit steigendem Permeatfluss der gemessene Rückhalt sinkt (Konzentrationspolarisation). Beide Effekte überlagert ergeben eine Rückhaltskurve mit einem Optimum.

6.2.2. Porenmodell:

Der Permeatfluss durch eine Porenmembran kann stark vereinfacht über die Strömung durch zylindrische Rohre berechnet werden.

$$\dot{m} = \frac{\dot{M}}{A_{\text{Poren}}} = \frac{\rho_F d_R^2 \Delta p}{32 \eta_F \Delta L} \quad (\text{Glg. 6.14})$$

Darin sind ρ = Dichte, d_R = Porendurchmesser, ΔL = Porenlänge, η = dynamische Viskosität, Δp angelegte Druckdifferenz. Die Gleichung besagt, dass bei gleicher freier Porenfläche (Porosität) der Permeatfluss proportional mit dem Betriebsdruck steigt und mit Viskosität und Dicke der Membran sinkt. Eine doppelte Porengröße führt zu vierfachem Fluss.

Das einfachste Modell für den Rückhalt einer Porenmembran mit der Vorstellung von rohrförmigen Poren mit dem Radius r_P und kugelförmigen zurückgehaltenen Partikeln mit dem Radius r_S leitete Ferry (1936) her. Das Ergebnis lautet:

$$R = \left(\frac{r_S}{r_P} \left(\frac{r_S}{r_P} - 2 \right) \right)^2$$

(Glg. 6.14)

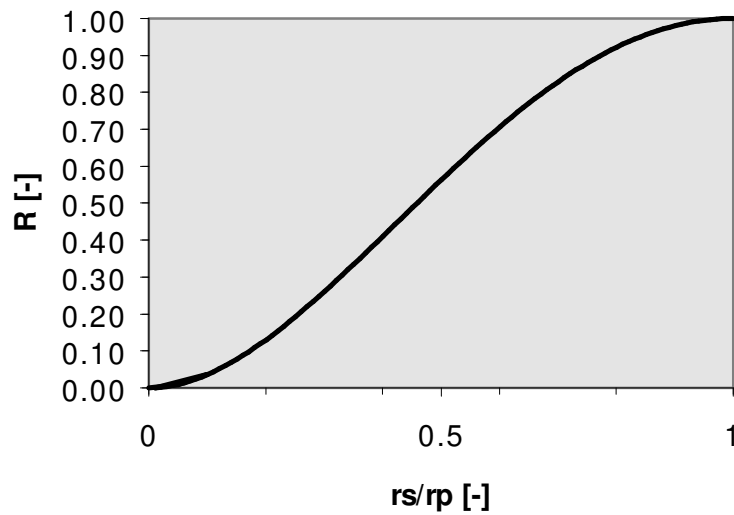


Abb. 6.4 Rückhalt für Partikel kleiner als der Porendurchmesser (Modell von Ferry)

7. Entwicklung und Planung von Membranprozessen

In folgende Tabelle sind wichtige Fragen aufgelistet, die bei der Entscheidung über die Durchführbarkeit eines Membranprozesses und der Planung von Versuchen zu beantworten sind. **Das aufgeführte Beispiel entstammt dem Bereich Gelöstfarbstoffe.**

Frage	Beispiel	Hintergrund
Was sind die Hauptkomponenten der Feedlösung, Molmassen, Partikelgrößen, Partikelform	Lösung von 20 g/l Farbstoff Molmasse 800, 10 g/l Kochsalz,	Membranauswahl nach cut-off
Feststoffe vorhanden	100 µm vorfiltriert	Modulwahl, Verstopfung
Was soll zurückgehalten werden, was soll permeieren	Farbstoff zurückhalten, Kochsalz permeieren	Verfahrensauswahl Membranauswahl
Geforderte Endkonzentrationen Konzentrat, Permeat	100 g/l Farbstoff, 2 g/l Kochsalz	Osmotischer Druck, Ausfällungen
Geforderter Durchsatz, Batch oder Konti	2 Batch/Tag je 16m ³	Anlagengrösse, Membranfläche
Verwendung von Konzentrat und Permeat	Konzentrat = Produkt Permeat in Kläranlage	Permeat kläranlagengängig ?
Temperatur des Feeds, erlaubter Temperaturbereich	Fällt bei 80°C an, kann gekühlt werden, Löslichkeitskurve vorhanden	Membran/Modulwahl, Membranbeständigkeit, NPSH Pumpe
pH, erlaubte Änderung	pH neutral	Membranbeständigkeit
Nebenkomponten, Lösungsmittel	Diverse Synthesebruchstücke, keine org. Lösungsmittel	Membranbeständigkeit, ATEX
Viskosität	Feedlösung 2 cP bei 80°C, 5 cP bei 40°C	Druckabfall, Modulwahl, Pumpentyp
Löslichkeiten	Farbstoff 300 g/l bei 40°C, Quereinfluss durch Salz	Maximale Aufkonzentrierung, Optimierung der Diafiltration
Erfahrung mit ähnlichem Produkt auf einer Membrananlage	Ja, bekannte Anwendung, persönliche Erfahrung	
Gibt es Alternativprozesse	Aussalzung und Filterpresse	Vor-/Nachteile, Kosten
Analytik zum Nachweis der Rückhalte	Kochsalz Titration mit Silbernitrat, Farbstoff mit Spektrometer	In-house Analytik oder extern
GMP, Steril, Biowachstum	Hier nicht relevant	Anforderung an Membramodul und Anlage
Luftabschluss / Inertisierung	Nicht nötig	Oxidation

Tab. 7.1 Fragenkatalog zur Planung von Membranprozessen

7.1. Verfahrensbearbeitung in Stufen

Folgende Bearbeitungsstufen sind möglich oder typisch:

Erste Schätzung, Projektbeurteilung

Bevor Versuche starten wird anhand von obigem Fragenkatalog und Erfahrungswerten eine Abschätzung der Machbarkeit, Grösse der Anlage ($1\text{m}^2 / 10\text{m}^2 / 100\text{m}^2$) und Schwierigkeit des Prozesses erfolgen. Häufig geschieht das während einem ersten Projektgespräch. Mit ungewöhnlichen Produkten, wenn keine Erfahrung mit ähnlichen Produkten vorliegen, kann ein einzelner Laborversuch einen Eindruck von der Schwierigkeit des Trennproblems geben.

Membranscreening

Je nachdem welcher Modultyp später eingesetzt werden soll, können Screeningversuche geplant werden. Vorbereitend kommen beispielsweise folgende Fragen auf (nur einige Beispiele):

- Bei beabsichtigter Verwendung von Wickelmodulen sind Versuche mit Flachmembranzuständen in gerührten oder überströmten Testzellen möglich. Vorteil: keine nennenswerten Membrankosten, grosse Auswahl kann am Lager sein.
- Bei Hohlfasermembranen müssen Versuche auf kleinen Modulen laufen.
- Für Mikrofiltration können nicht alle Pumpen eingesetzt werden, z.B. keine Versuchsanlagen mit Zahnradschöpfen.

Wenn die Auswahl an Membranen gross ist wird in einer ersten Versuchsreihe mit einer Membran die mögliche Aufkonzentrierung getestet und der Einfluss von Druck und Temperatur während eingeschalteten Kreislaufphasen, während von den anderen Membranen nur ein Fluss und Spotrückhalt bestimmt wird. Wichtig ist immer der Wasserfluss vor und nach dem Membrantest für eine Aussage über Membranfouling oder Membranschädigung.

Die nötige Produktmenge pro Versuch hängt von zwei Grössen ab: dem Totvolumen der Anlage und der gewünschten Aufkonzentrierung. Wenn mit Flachmembranzuständen gearbeitet wird, sind Totvolumen von 10ml erreichbar, für Aufkonzentrierung Faktor 10 sind also 100ml Produkt nötig. Werden kleine Membranmodule eingesetzt, sind die Totvolumina grösser, es braucht dann dafür mit 2.5l deutlich mehr Produkt.

Verfahrensoptimierung im Labor/Benchmasstab

Mit der gewählten Membran werden dann folgende Parameter getestet:

- Permeatfluss und Rückhalt in Funktion von Druck, Temperatur, Überströmung, Aufkonzentrierung, Zeitpunkt und Ausmass einer Diafiltration.
- Bei Verwendung kleiner Membranmodule wird auch der feedseitige Druckabfall gemessen.
- Rückspülung bei der Mikrofiltration.
- Reinigungsmethoden und Wirksamkeit zur Rückgewinnung des ursprünglichen Wasserflusses.
- Kreislaufversuch zur Bestimmung des Foulingverhaltens.

Pilotierung

Wenn eine neue Anlage gebaut werden soll, ist je nach Grösse eine mehr oder weniger ausgiebige Pilotierung zu empfehlen. Dabei wird soweit möglich mindestens ein Membranelement in der späteren Originalgrösse verwendet. Es muss bei der Planung der Versuche berücksichtigt werden, dass später z.B. mehrere Membranelemente in einem Druckrohr eingebaut sein werden. Wichtige Ziele der Pilotierung sind:

- Membran- und Modulbeständigkeit über längere Zeit. Beschleunigung des Tests z.B. durch Temperaturerhöhung
- Keine Verstopfung der Module, gegebenenfalls Reinigbarkeit
- Überprüfung Fouling und Reinigung
- Hydraulische Pilotierung, Überströmungseinfluss
- Test der Membranbelastung (m^3 Permeat pro Membranfläche und Reinigungszyklus)
- Feststellung von möglichen Feedschwankungen und deren Auswirkungen
- Pilotierung in der Produktion: Schulung von Personal
- Ermittlung aller noch für den Scale-up nötigen Daten

Scale-up, Anlagenplanung

Aufgrund aller Daten zu Membranleistungen und Druckabfall in Abhängigkeit der Betriebsparameter kann eine Anlage ausgelegt werden. Kern der Anlage sind die Membranmodule und ihre parallele und serielle Anordnung. In den Versuchen und der Pilotierung herrschen meist die gleichen Bedingungen im ganzen Membranmodul (Konzentrationsunterschied Feed/Retentat gering, etwa konstanter Druck), in einer grösseren Anlage mit z.B. langen Druckrohren gibt es deutliche örtliche Unterschiede. Die Pilotergebnisse mit verschiedenen Konzentrationen zu verschiedenen Zeiten müssen also in Konzentrationen an verschiedenen Orten in der Grossanlage umgesetzt werden. Speziell gilt das bei Kontianlagen, die meist aufgrund von Batchpilotierungen ausgelegt werden müssen. Dazu ist eine Simulation (z.B. mit Excel) nötig. Folgende Punkte sind festzulegen:

- Anzahl Module in Reihe: viele Module führen zu Ersparnis von Pumpenergie aber starkem Konzentrationsanstieg gegen Ende des Druckrohrs, Abfall der Überströmung und des verfügbaren Drucks
- Anzahl Module Parallel: ermöglichen problemlose Erweiterung der Membranfläche allerdings mit steigender Pumpengrösse
- Anzahl Loops in einer Kontianlage: je mehr desto näher kommt man wieder dem idealen Batchprozess, aber mit grösserer Anzahl Pumpen
- Anordnung der Hauptkomponenten (Membranmodule in Racks, Pumpen, Wärmetauscher, Puffertanks). Achtung: keine Permeatleitung oder Tank höher als 3m über dem tiefsten Modul bei Wickelmodulen (Gefahr: Druck von der Permeatseite).
- Regelung: konstanter Feeddruck, Permeatfluss, Aufkonzentrierungsverhältnis, Verknüpfung von Stufen (z.B. Niveau von Puffertank steuert Betriebsdruck der folgenden Stufe)
- Auswahl der Pumpen als wichtigstes Aggregat der Membrananlage nach Membran und Druckrohr. Feststoff vorhanden ? Druck ? Volumenstrom ? Lösungsmittel/pH ? Viskosität ? Temperatur ? Pumpenregelung im Zeitalter der billigen Frequenzumformer.

- Anlagensteuerung / Betriebsablauf: Folgende Betriebszustände müssen durchdacht werden und in der Grossanlage entweder manuell oder automatisch durchfahren werden, dazu sind die nötigen Ventile und Rohrleitungen einzuplanen: Inbetriebnahme/Wassertests, Übergang auf Betrieb mit Produkt, Produktionsbetrieb, Produktverdrängung vor Abstellen, Abstellen, Reinigen, Konservieren

Vorbehandlung des Feeds:

Je nach Membranverfahren kann dies sehr wichtig sein. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht:

Löslichkeiten verbessern	pH, Temperatur, Komplexierung
Kristallisation herbeiführen	Kontrollierte Kristallisation (heizen/kühlen, Keime)
Kristallisation verzögern	Anti-scaling Additive
Entfernung von Feststoff	Vorfiltration, Sedimentation, Flotation, Zentrifugation
Entfernung organischer Lösungsmittel	Strippen
Trennung einer Emulsion	Dekanter
Reduktion von Schwermetallen	Oxidation und nachfolgende Fällung als Hydroxid
Abtötung von Mikroorganismen	Pasteurisation, Sterilisation, chemische Behandlung, wenn möglich danach tote Mikroorganismen entfernen

Tab. 7.2 Beispiele von Feedvorbehandlung

Beispiel: Mehrstufige Kontianlage zur Konzentrierung einer Extraktionslösung

Ausgangspunkt: eine Extraktion von zwei organischen Verunreinigungen (Mw beide um 250) aus einem Produkt gelöst in Hexan erfolgt mit einem Gemisch von 70% Methanol/ 30% Wasser. Dabei fallen grosse Mengen der methanolischen Lösung an, die teuer entsorgt (verbrannt) werden mussten.

Idee war, die zu entsorgende Menge möglichst weit zu reduzieren und sauberes Methanol/Wassergemisch für den erneuten Einsatz wiederzugewinnen.

Es wurde zuerst im Labor Umkehrosiose zur Aufkonzentrierung getestet, die geeignetste Membran wurde ermittelt (zu offene Membranen bringen zu viel Produktverlust, zu dichte Membranen haben zu deutlichen Rückhalt für Methanol und führen damit zu zusätzlichem osmotischem Druck). Mit den Labordaten war schon ein grober scale-up für eine ganz grobe Kostenschätzung möglich. Die frühe Kostenschätzung ist wichtig, für den Entscheid der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Dies war in diesem Fall sehr deutlich gegeben (pay-back kleiner ein Jahr)

Es wurden mit einem kleinen Wickelmodul Labor-Pilotversuche gefahren, um den scale-up etwas besser abschätzen zu können. Inzwischen waren verschiedene Verwendungszwecke für das Permeat gefunden worden, mit verschiedenen hohen Reinheitsanforderungen. Daher wurde das erzeugte Permeat auf der Labor-Pilotanlage noch zweimal behandelt, um Daten zur Auslegung einer dreistufigen Anlage zu erhalten. Bestimmt wurden in dieser Bearbeitungsphase die Einflüsse:

Einflüsse von:	auf:
Druck	Permeatfluss
Feedkonzentration	Rückhalte
Überströmung	Druckabfall im Modul
Temperatur	Erreichbare Aufkonzentrierung

Tab. 7.3 Experimentell zu überprüfende Einflüsse

Speziell wegen der harten Membranbelastung (viel Methanol und andere Chemikalien) aber auch um gut abgesicherte Auslegungsdaten mit einem Membranmodul in Originalgrösse (4x40 Zoll) zu erhalten und um in der Produktion auftretende Schwankungen der Feedzusammensetzung abzudecken, wurde über einige Monate beim Kunden pilotiert. Es wurden unter anderem gelegentliche Zweiphasigkeit durch Hexan festgestellt. Deshalb wurde im Projekt ein statischer Dekanter eingeplant. Es wurden auch verschiedene Konstruktionsmaterialien der Membranmodule getestet (Spacermaterial, Umhüllung, Kleber, Zentralrohr).

Auslegung der Anlage: Aus den Versuchen hatte sich eine Aufkonzentrierung von 50g/l auf 250 g/l gelöster Substanzen als möglich erwiesen, es wurde eine Permeatkonzentration von <45ppm gefordert. Um eine gute Reserve für nachlassende Membranrückhalte zu haben, wurde die Anlage dreistufig geplant. Da keine grossen Lagertanks vorhanden waren (auch kein Platz dafür) musste die Anlage als Kontianalge geplant werden, weiteres Argument dafür der sonst komplexe Ablauf bei einer dreistufigen Anlage. Die Auslegung der Anlage erfolgte in Excel. Dazu wurden alle pilotierten Abhängigkeiten in halbempirische Gleichungen gefasst und die Stoffbilanzen in Excel programmiert. Die ganze Exceltabelle ist dabei stark iterativ. Auch die Regelung des ganzen Systems wurde mitprogrammiert (Druck der zweiten und dritten Stufe passt sich so an, dass das Niveau in den Puffertanks zwischen den Stufen gehalten wird, Druck der ersten Stufe hält den Aufkonzentrierfaktor auf 5)

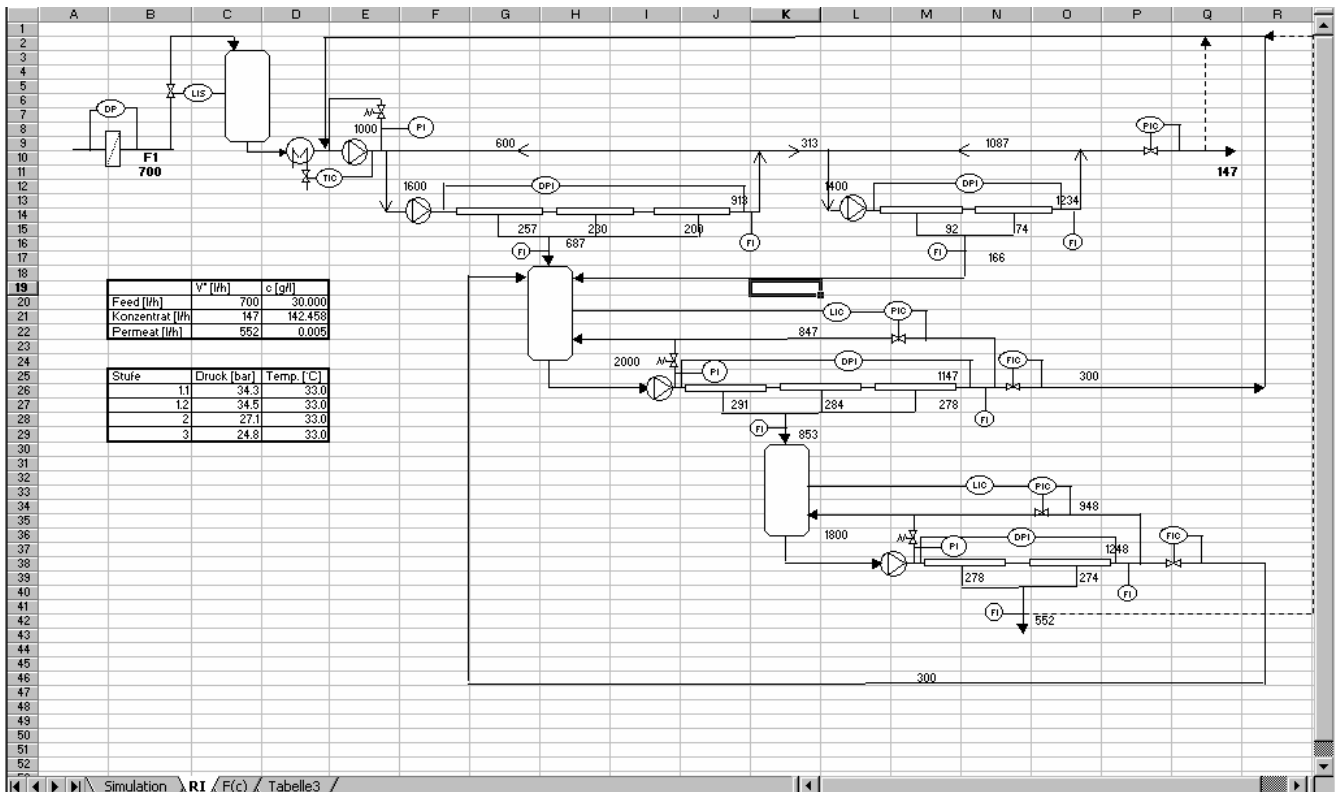


Abb. 7.3 Anlagenschema und berechnete Volumenströme in Excel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
2	Feedruck [bar]		34.3						27.1			24.8	
3	Retentatdruck [bar]		33.0						25.5			23.8	
4	RetDruck Param. [bar]		33.0						21.5			16.1	
6	m Feed Roh [l/h]		700			AK	4.75						
7	cF TPPO Roh [kg/l]		0.030										
8	Rs		0.97	0.97	0.97	0.95	0.95	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
9	Pumpendurchsatz [l/h]	1000	1600			1400		2000			1800		
10	Konzentrate [l/h]									300		300	
11	Rezirkulation [l/h]				600		1087			847		948	
12	p [bar]		34.0	33.5	33.2	34.1	33.4	26.8	26.4	26.2	24.5	24.2	
13	T [°C]		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	
14	Module				12		8			12		8	
15	Fläche [m ²]				96		64			96		64	
16	AK				1.75		1.13			3.84		2.84	
17	Regeldifferenz							0.10		0.52		0.52	
18	Δp [bar]		0.59	0.43	0.31	0.82	0.73	0.71	0.53	0.37	0.58	0.42	
19					1.33		1.55			1.61		1.01	
20	Hydr. Widerstand/Wickelment			0.075			0.12			0.06		0.06	
21			1.1I	1.1II	1.1III	1.2I	1.2II	2.I	2.II	2.III	3.I	3.II	
22	Feed (Stufe) [l/h]		1000	1343	1114	313	1308	1153	1709	1425	852	1522	
23	Feed (Modul) [l/h]		1600	1343	1114	1400	1308	2000	1709	1425	1800	1522	
24	Permeat [l/h]		257	230	200	92	74	291	284	278	278	274	
25	Konzentrat (vor Rezirk.) [l/h]		1343	1114	913	1308	1234	1709	1425	1147	1522	1248	
26	Konzentrat (nach Rezirk.) [l/h]		1343	1114	313	1308	147	1709	1425	300	1522	300	
27	m TPPO F (Modul) [kg/h]		65.54	65.20	64.83	176.91	176.30	8.55	8.52	8.49	0.39	0.38	
28	m TPPO P (Modul) [kg/h]		0.34	0.37	0.39	0.60	0.51	0.03	0.03	0.04	0.00	0.00	
29	m TPPO K (vor Rezirk.) [kg/h]		65.20	64.83	64.44	176.30	175.79	8.52	8.49	8.45	0.38	0.39	
30	m TPPO K (nach Rezirk.) [kg/h]		65.20	64.83	39.60	176.30	21.00	8.52	8.49	2.21	0.38	0.09	
31	cF (Modul) [kg/l]		0.040963	0.048530	0.058213	0.126361	0.134826	0.004274	0.004984	0.005956	0.000215	0.000253	
32	cP [kg/l]		0.001342	0.001601	0.001931	0.006530	0.006932	0.000093	0.000109	0.000133	0.000005	0.000006	
33	cK [kg/l]		0.048530	0.058213	0.070551	0.134826	0.142458	0.004984	0.005956	0.007368	0.000253	0.000307	
35	Arrheniusfaktor		3777	3753	3700	2113	1658	3800	3800	3800	3800	3800	
37	Jv [c] [l/m ² h]		10.84	9.88	8.73	3.33	2.86	15.86	15.74	15.58	16.47	16.46	
38	Jv [c, p] [l/m ² h]		11.30	10.11	8.80	3.86	3.03	12.80	12.52	12.24	12.24	12.09	
39	Jv [c, p, T] [l/m ² h]		8.02	7.18	6.26	2.89	2.30	9.08	8.88	8.68	8.68	8.57	
40			0.80					0.80			0.80		

Abb. 7.4 Simulationstabelle der dreistufigen Anlage

Eine derartige Simulation erlaubt nicht nur überhaupt die Auslegung einer komplexen Anlage, sondern auch das "Üben" des Anlagenbetriebs.

8. Anlagen und Equipment

Anforderungen an die jeweiligen Anlagen, typische Eigenschaften und Beispiele. Automatisierung und automatische Datenerfassung bringt bei Membranversuchsanlagen im allgemeinen nur Aufwand. Es macht wenig Sinn, eine Membranversuchsanlage mit Automation und Datenerfassung für alle denkbaren Fälle auszurüsten, in seltenen Fällen wird man notwendiges Equipment passend zur geplanten Pilotierung anbauen. Sowie so ist für Versuchsanlagen wichtig, dass sie flexibel sind z.B. Rohre mit Triclamp oder Klemmringverschraubung befestigt, das gilt ganz besonders für den Bench-Top Masstab.

8.1. Anlagentypen vom Labor bis zur Grossanlage

Laboranlage: kleines Volumen (wenig Produkt nötig), kleines Totvolumen (hoher Aufkonzentrierfaktor möglich), meist zum screening von Flachmembranen. Für Kreislaufversuche, Diafiltration oder bei Versuchen mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln empfiehlt sich zur Druckerzeugung z.B. eine HPLC-Pumpe gegen ein Druckhalteventil (und nicht Drucküberlagerung mit Stickstoff).



Abb. 8.1 typische Laboranlage

Bench-Top:

Eine solche Anlage arbeitet mit einigen Litern, es können auch Membranmodule eingebaut mit geometrischer Ähnlichkeit zur Grossanlage eingebaut werden, die Anwendung ist entweder das Pilotieren eines neuen Produktes bevor es auf eine bestehende Betriebsanlage geht oder das Testen eines völlig neuen Verfahrens oder neuer Membranmodule. Meist ist nur eine Pumpe eingebaut, die für Druckerzeugung und Überströmung gleichzeitig dient. Einen sehr weiten Anwendungsbereich haben Membranpumpen: Drücke bis über 100 bar, Volumenströme bis einige m³/h, verträgt Feststoff und je nach Membran aggressive Medien. Wenn der Motor mit Frequenzumformer ausgerüstet ist, kann die Überströmung der Membran stufenlos eingestellt werden. Die Temperierung kann häufig noch über Doppelmantelbehälter erfolgen. Membranflächen typisch 0.1 – 0.3 m².



Abb. 8.2 Bench-top mit einem 1.8“ Wickelmodul

Abb. 8.2 zeigt eine flexible Anlage für alle druckgetriebenen Membranverfahren (Umkehrosmose, Nano-, Ultra- und Mikrofiltration). Leicht umzubauen von einem Membranmodul für das Screening von allen Arten von Flachmembranen auf ein kleines Wickelmodul oder Rohrmodul für grössere Membranflächen und scale-up fähige Membrangeometrie. Feedbehälter mit 2.5 oder 5 l Volumen oder ein beliebiger externer Feedbehälter kann angeschlossen werden. Druck, Temperatur, Überströmung und optional Permeatfluss werden elektronisch angezeigt und erfasst Ausreichend für grosse Laboranwendungen.

Pilotanlagen:

Hier sind 1 oder mehrere Membranmodule in der gleichen Grösse wie in einer Betriebsanlage eingebaut. Ein separater Feedbehälter kann über Schläuche mit der Anlage verbunden werden. Eine solche Anlage wird häufig dort aufgestellt, wo der Feed anfällt, d.h. sie muss manchmal auch in Ex-Ausführung sein. Temperierung über retentatseitigen Wärmetauscher. Installierte Membranflächen typisch 1 – 10 m².

Systeme mit einer druckerzeugenden Feedpumpe und einer Zirkulationspumpe für die unabhängige Überströmung der Membran sind besonders auch bei Modulen geeignet, die hohe Volumenströme für die Überströmung brauchen (besonders Rohrmodule).



Abb. 8.3 Pilotanlage mit einer Pumpe für Druckerzeugung und Überströmung



Abb. 8.4 Anlage mit 2 separaten Pumpen erlaubt höhere Überströmungen



Abb. 8.5 Pilotanlage in ATEX Ausführung für organische Lösungsmittel

Industrieanlagen

Diese Anlagen sind häufig nicht mehr mobil aber in einem Rack, selten (wie in untenstehendem Beispiel aus Platzgründen) in mehreren Stockwerksebenen angeordnet.

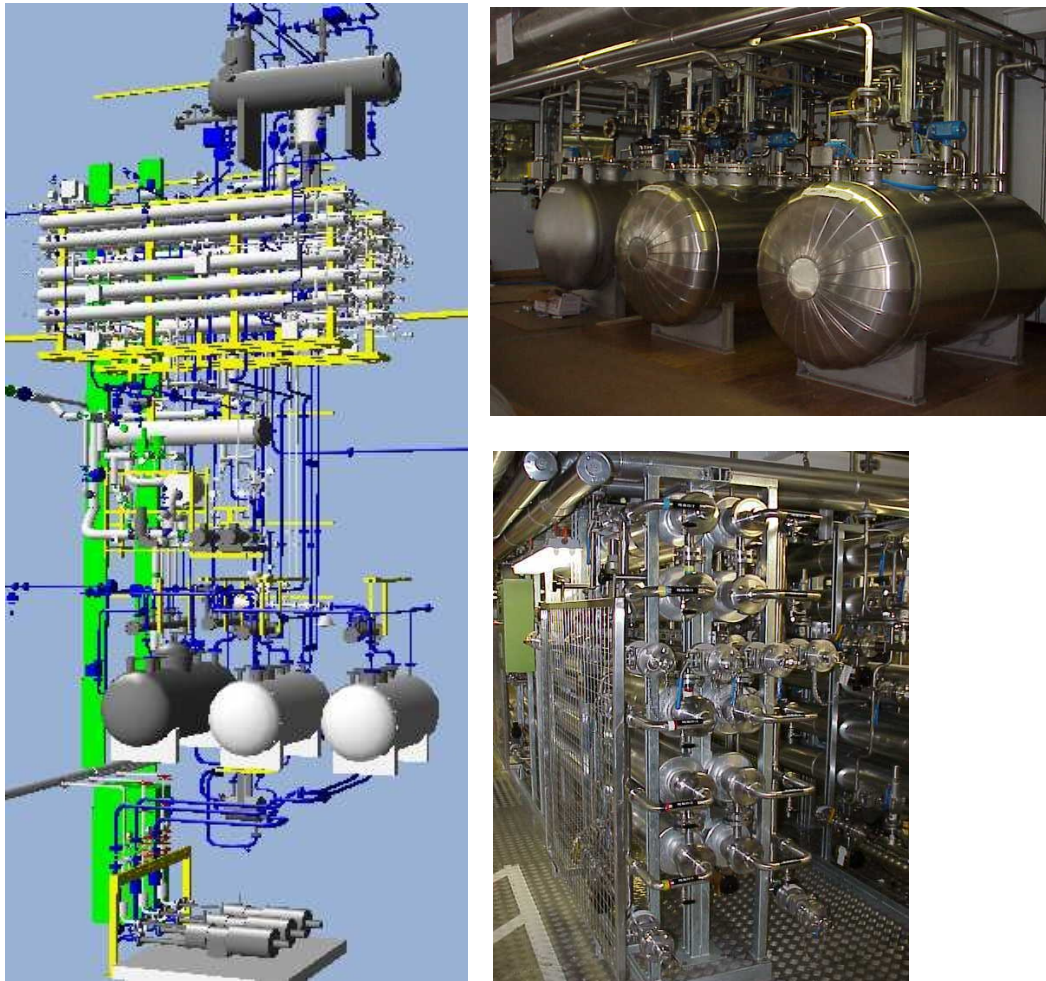


Abb. 8.6 Industrieanlage

Ein wichtiges Detail ist dabei z.B. dass bei Wickel- und Rohrmodulen Permeatleitungen nicht höher als 3 Meter über den Modulen verlaufen (Gegendruck kann Wickel zerstören). Die Einbindung in den Gesamtprozess (vorhergehende und nachfolgende Stufen) ist wichtig. Die Anlage kann über eine Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) mit Visualisierung gesteuert werden. Installierte Membranflächen typisch 10 – 500 m².

Kommunale Anlagen:

Hier sind die grössten Membranflächen installiert: Beispiel ist eine NF-Anlage zur Trinkwassererzeugung aus Flusswasser in Méry-sur-Oise im Umland von Paris. Die Anlage versorgt 800 Tsd. Einwohner mit 140 Tsd. m³/Tag Trinkwasser und hat eine Membranfläche von 340 Tsd. m². Solche Anlagen bestehen aus Hallen voller Membrandruckrohre und grossen Pumpenräumen. Ähnlich sieht es bei der Meerwasserentsalzung aus.

Bei der kommunalen Wasseraufbereitung spielt der Energiebedarf eine grosse Rolle (dies ist bei den industriellen Beispielen kaum der Fall). Daher geht hier der Weg teilweise weg von der

klassischen Querstromfiltration zu getauchten Modulen mit nur geringer feedseitiger Überströmung oder zu Rückspülfiltern im Dead-End Betrieb.

8.2. Anlagenkomponenten

Membranmodule: Das Modul ist das Kernstück der Membrananlage, siehe auch 4.3. Für die Niederdruckverfahren MF/UF ist die Membran bei kleineren Modulen oft im Kunststoffgehäuse fest vergossen, teilweise aber auch als austauschbares „Insert“, dann meist für ein Druckrohr aus Edelstahl. Für die Hochdruckverfahren UO/NF werden häufig Wickelmodule in Druckrohre eingebaut und zwar meist mehrere hintereinander in einem Druckrohr. Bei den Druckrohren wird im Chemiebereich immer mehr die etwas teurere „side-port“-Variante eingesetzt. Zum Membranwechsel können die Verschlussdeckel dann ohne Demontage von Rohrleitungen geöffnet werden. Daneben gibt es noch Rohrmodule (MF-UO) mit einzeln abgedichteten und austauschbaren Membranrohren und die Keramikmembranen, von denen einige monolithische Körper mit jeweils z.B. 19 Feedkanälen in einem Metallmodul eingebaut und mit Gummidichtungen abgedichtet sind.

Rohrleitungen (Tab. 8.7):

Material	Stahl-rostfrei, Kunststoff wie PVC, PP (Niederdruck, korrosive Medien)
Druckstufe	Kostenrelevant auch bei den Instrumenten, speziell über PN40
Verbindung	Swagelok (für kleine Versuchsanlagen), Triclamp, Flansch

Pumpen (Tab. 8.8):

Kreiselpumpe	Grosse Volumenströme (praktisch unbegrenzt), auch mehrstufig, begrenzte Drücke max. 20 – 40 bar
Seitenkanalpumpe	Relativ kleine Volumenströme und höhere Drücke
Kolbenpumpe	Hohe Drücke über 100bar möglich, begrenzter Volumenstrom (<10 m ³ /h) kein Feststoff
Membranpumpe	Wie Kolbenpumpe aber auch Feststoff
Exzentrerschneckenpumpe	Für hohen Feststoffgehalt

Mess- und Regeltechnik (Tab. 8.9):

Druck, Differenzdruck	Piezoelektrische Aufnehmer oder klassische Manometer. Häufig aus sanitären Gründen mit planer Aufnehmermembran
Durchfluss	Magnetisch induktiv, falls Restleitfähigkeit > 5 μ S/cm, Teure Massendurchflussmesser (Schwingrohr), Billige Rotameter, falls nur Vorortanzeige nötig
Druckhalteventil	Muss genau ausgelegt sein um weite Druckbereiche fahren zu können, kann Lärm machen bei Hochdruckverfahren
Temperatur	PT100 oder Vorortanzeigen
Pumpendurchsatz	Frequenzumformer sind heutzutage sehr günstig und haben viele Vorteile

9. Einsatz von Membranprozessen

9.1. Biotechnologie

Membranverfahren können entscheidend dazu beitragen, dass biotechnologisch produzierte Substanzen kostengünstig und mit der gewünschten Reinheit hergestellt werden können. Membranverfahren wie Mikro-, Ultra-, Nanofiltration oder Umkehrosmose ergänzen sich dabei mit Chromatografie oder Kristallisation.

Membranverfahren und Anwendungsbeispiele sind in Tab. 9.1 aufgelistet. Besonders konkurrenzlos ist das Membranverfahren, wenn nicht nur eine Konzentrierung, sondern auch eine Trennung von Inhaltsstoffen nach Molmasse und/oder Ladung möglich ist. Membranverfahren sind dabei nicht so selektiv wie eine Chromatografie aber arbeiten häufig konzentrierter und dadurch mit viel höheren spezifischen Durchsätzen, somit viel kostengünstiger. Bei schwierigen Trennaufgaben wird eine Verfahrenskombination aus beiden die beste Lösung sein.

Produkt	Verfahren / Prozessschritt
	Mikrofiltration
Zellsuspensionen, Lysate Bakterien, Pilze, Hefen, Säugerzellen, Kolloide	Konzentrieren, Klären, Waschen Entsalzen, Pufferaustausch
	Ultrafiltration
Peptide, Proteine, Enzyme, Polysaccharide, Lipide	Konzentrieren, Klären, Waschen Entsalzen, Pufferaustausch, Entfärbung
Grosse / kleine Proteine	Vorfraktionierung
Lösungen vor Chromatografie	Klärung, Lösungsmittelwechsel
	Nanofiltration
Lösungen kleinerer gelöster Substanzen (Mw 300-1500): Antibiotika, Peptide, Vitamine, Zucker	Konzentrieren und Entsalzen, Lösungsmittelwechsel, Entfärbung
	Umkehrosmose
Alle gelöste Substanzen	Aufkonzentrieren

Tab. 9.1 Anwendungsbeispiele von Membranverfahren in der Biotechnologie

Eine typische Verfahrenskette ist:

1. Mikrofiltration zum Produktabzug aus der Zellsuspension bzw. dem Lysat
2. Ultrafiltration zum Rückhalt höhermolekularer Proteine. Annahme das Produkt habe eine Molmasse von z.B. 400-1500 Dalton, so kann es ins Permeat ausgewaschen werden und es folgt:
3. Nanofiltration zum Pufferwechsel vor einer Chromatografie
4. Chromatografie zur spezifischen Reinigung des Produktes
5. Nanofiltration zur Waschung des Produktes, z.B. Entfernung von Eluens, Puffer, Kochsalz und Konzentrierung des Produktes

Beispiel 1:

Ein Hersteller von Spezialchemikalien für die Biotechnologie stellt im Masstab von 5-10l/Batch ein Produkt N mit Molmasse um 900 g/mol fermentativ her. Mit seiner Ausrüstung erhält er eine zellfreie Produktlösung (mikrofiltriert). Diese soll nun chromatografisch gereinigt werden, dabei sind vorher Tris-Puffer und/oder NaCl aus der Lösung zu entfernen und das enthaltene Produkt aufzukonzentrieren.

Mit einer geeigneten polymeren Nanofiltrationsmembranen wird die Produktlösung zuerst um mindestens Faktor 5 aufkonzentriert und das Konzentrat dann mit dem 10-fachen Volumen entionisiertem Wasser ausgewaschen. Abb. 9.2 zeigt einen Versuchsverlauf aus der Laborentwicklung. Damit wurde das Verhältnis Produkt / Kochsalz um Faktor 34 reduziert, ohne nachweisbaren Produktverlust. Der Auftraggeber konnte mit dem entsalzten Produkt seine Qualitätsanforderungen leicht erfüllen.

Es wurde weiter festgestellt, dass eine weitere Optimierung möglich ist, wenn eine noch stärkere primäre Aufkonzentrierung erfolgt. Dies ist immer dann der Fall, wenn die erhöhte Produktkonzentration nicht zu einem nennenswerten Flussabfall führt. Je kleiner das zu

waschende Volumen, desto kleiner ist natürlich der Waschwasserverbrauch und damit die Prozesszeit. Dazu kommt, dass bei höheren Kochsalzkonzentrationen der Rückhalt für NaCl bei den verwendeten, negativ geladenen Nanofiltrationsmembranen tiefer ist.

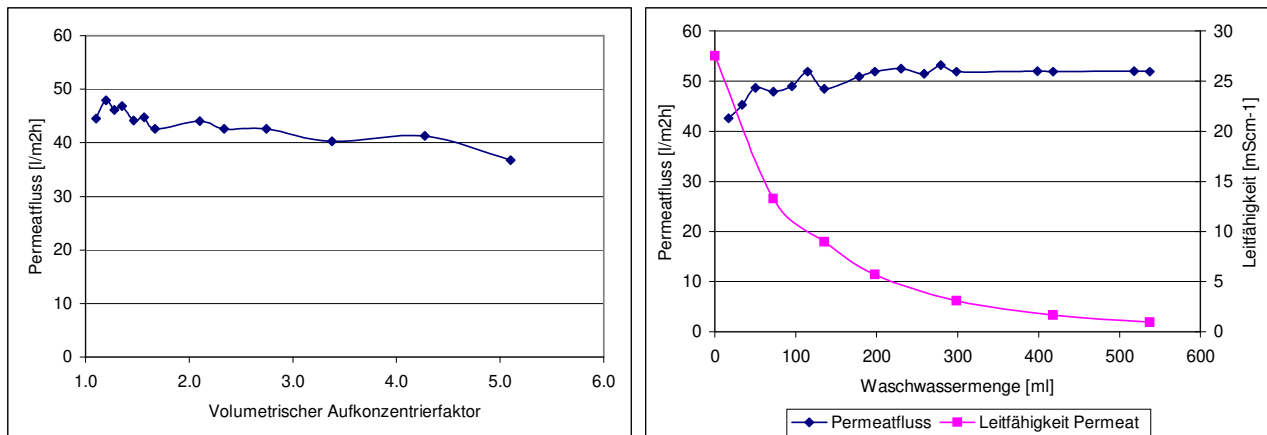


Abb 9.2. Versuchsergebnisse Aufkonzentrierung und Auswaschung Fermentationsprodukt N

Beispiel 2

Separation von Zitronensäure aus dem Herstellungsprozess (Fermentation, Lurgi Citric Acid Porcess). Zellseparation durch Vakuumbandfilter (es könnte auch Mikrofiltration eingesetzt werden). Der Zulauf zur Ultrafiltration enthält 1 g/l Proteine, 15-16% Zitronensäure und wird nach einem In-line Filter um Faktor 40-50 aufkonzentriert und nachfolgend mit der 3-fachen Konzentratmenge gewaschen. Es werden Spiralwickel Elemente mit Standard-Spacer und 10-20 kD eingesetzt.

9.2. Lebensmittel

Membranverfahren haben eine breite Verbreitung in der Lebensmittelindustrie. Das liegt daran, dass Lebensmittelprozess und Membranverfahren gut bei moderaten Temperaturen, wässrigem Medium und eher neutralem pH laufen, Bedingungen, die für Membranen gut sind. Zu beachten ist aber die Gefahr von Fouling der Membranen. Hygienisches Arbeiten ist aber in diesem Bereich sowieso gefordert. Folgende Tabelle 9.3 gibt eine Übersicht von Anwendungsbeispielen.

Anwendung	Kurzbeschreibung, Stichworte	Quellen
Fruchtsaftkonzentration	Vorfiltration durch MF damit weniger Viskositätsprobleme bei der UF zur Entfernung der Pektine, nachfolgend Aufkonzentrierung der Zucker mit NF (Ananassaft, 41bar, 25°C, 15 Brix gibt 15 l/m ² h) oder Aufkonzentrierung des Safts mit UO. Grenze durch Viskosität 25 Brix. Weitere Konzentrierung mit Vakuumverdampfung. Häufig Enzymbehandlung (Pectinase) vor Ultrafiltration Cocosnuss-Wasser/Milch	Asean-EU, Drioli, S.130-141 Asean-EU, S. 142-56 Asean-EU 1994, S.20-27
Gelatinekonzentrierung	UF, Konzentrat 14-25% Trockensubstanz	
Zuckerkonzentrierung	Aufkonzentrierung mit Nanofiltration, 42 bar, 12% Zucker, 40°C 50 l/m ² h, R=99% Aufkonz. Von 12 auf 30 Brix	Asean-EU AMK
Fruchtsaft-, Wein-, Bierklärung	MF, UF. Entkeimung durch UF (aber Problem der kalten Falschenabfüllung zu lösen), Bier sehr heikel (Fouling)	Asean-EU, S.212-27
Essigklärung	Ultrafiltration, 12% Essigsäure, 30°C, pH 2.4	Asean-EU S. 17-18
Zuckerklärung	Entfernung von Trübung, z.B. Rohware mit 15 Brix durch Keramikmikrofiltrationsmembranen bei 70-80°C, Permeatfluss 100 l/m ² h, oder UF PA/PS G50 (8kD) hilft zur gleichzeitigen Entfärbung	Asean-EU, S.167-71 AMK99 S.279-81 OD AB2
Gelatinereinigung	MF, 0.2µm, 60°C, PP, nur 15-20 l/m ² h. Gelatinekonzentration ?	H. M. Denker
Entsalzung von Zuckermolasse mit Elektrodialyse	Bsp. 1 Rohrzucker: Feed 30-50 Bx, Betriebstemperatur 50°C, 60%ige Entfernung aller Kationen Bsp. 2 Rübenzucker: Feed 30 Bx, Betriebstemperatur 25°C, 70%ige Entfernung aller Kationen, pH sinkt beim Prozess, muss > 7 bleiben. Leitfähigkeit sinkt von 6.8mS/cm auf 2mS/cm Bsp. 3 Fructosesirup: Feed 30 Bx, Betriebstemperatur 30°C, Leitfähigkeit sinkt von 8mS/cm auf 4mS/cm. Zuckerverlust 0.5% Es ist bezüglich Fouling und Viskosität erstrebenswert bei hoher Temperatur zu arbeiten	Ameridia

Palmöl Industrie	Glycerin wird mit Wasser aus Palm Kernel Öl extrahiert. Sumpf der Kolonne (Glycerin in Wasser) ist kontaminiert mit Ölsuren. Ultrafiltration vor einer Reinigung mit Ionenaustausch (u.a. Schwermetallentfernung) damit kein Öl die Ionentauscher verblockt	Asean-EU 1994, S.5-15
Olivenölabwasser	Flockung und Drehfilter, UF mit Konzentratrückführung in die Flockung, Permeatgestufte UO. Rückgewinnung von Polyphenolen im Konzentrat der UO, Permeat in Kläranlage. Permeatfluss UO nur 7l/m2h. Gesamtkosten 9.5 EUR/m3 (hoch), Wertstoffrückgewinnung 5-15 EUR/m3 (15 ist optimistisch) NF, 100 Elemente 8“, 10-20 l/m2h bei 9 bar, Öl von 150 mg/l auf 0 im Permeat, Aufkonzentrierung Faktor 4	Asean-EU (Separem) S. 172-182 OD AB7
Mikrofiltration von Milch	Senkung der Keimzahl um 3-4 Dekaden vor der Käseproduktion (Vermeidung der Nitratzugabe), stark hydrophile Membranen nötig zur Vermeidung von Proteinadsorption. Gute Erfahrung mit Keramik 0.8µm, 500l/m2h bei häufiger Rückspülung. Magermilch mit 1.2 µm Sterilisierung mit 120°C Heisswasser.	Asean-EU, S.268-78
Molkekonzentrierung	UF, 10 kD, Konzentrierung von Fett, Protein um Faktor 5 bei fast gleichbleibendem Zuckergehalt (Diafiltrationsunterstützt), max. 55°C, 30 l/m2h, Feed pro 3.8“ Element 6 m3/h.	OD AB16
Molkeentsalzung	Elektrodialyse, Nanofiltration, Ionenaustausch in Kombinationen, je nach Anwendung Bsp. NF Feed 9000 kg/d 12% TS (6% Organic, 6% Salz) 400 kg, DF ¾ der Feedmenge, Konzentrat 2250 kg/d 25% TS (500 kg/d davon 30 kg/d Salz), Permeat 13600 kg/d, 81 kg/d Organic, BOD 40 kg/d	Ameridia OD AB6
Milchsäureherstellung	Permeat der UF, Bioreaktor, ED bipolar. Fraunhofer, sehr komplex	AMK95, S.485-88
Waschwasserrecycling in der Getränkeflaschenwäsche	5 – 30 m³/h, Sandfilter, UF und UO Wichtig: Entkeimung 85°C, Einfluss aller Flaschenreinigungsmittel und Verunreinigungen aus Flaschenreinigung (Kettengleitmittel, Additive, Desinfektionsmittel), Membranreinigung Rückgewinnung von 2/3 des Wassers, Vollkosten 1.25-3.7 EUR/m3 Recyclingwasser, Amortisation 2-5 Jahre (Deutschland)	AMK 99, S.89-99

Tab. 9.3 Anwendungsbeispiele von Membranverfahren im Lebensmittelbereich

9.3. Chemie und industrielle Abwässer

Im Bereich der chemischen Produktion sind Membranprozess nicht so verbreitet wie in der Biotechnologie, es gibt aber einige etablierte Anwendungen. Durch die Entwicklung Lösungsmittel- und pH-stabiler Membranen (Polymer und Keramik) ist hier noch eine Erweiterung zu erwarten.

Einsatzgebiet	Anwendungsbeispiel	Membranverfahren
Wasseraufbereitung	Kesselspeisewasseraufbereitung Steriles Wasser Demineralisiertes Wasser	RO, ED RO, UF RO
Abwasserbehandlung Recyclinganwendungen	Öl-Wasser Emulsionen Galvanikspülwässer Elektrotauchlacke Prozesswasser in der Textil- und Papierindustrie	MF, UF RO UF NF
Chemische Industrie	Prozesswasseraufbereitung Chloralkalielektrolyse Prozessgasrückgewinnung Farbstoffproduktion Pigmentproduktion Azeotroptrennung	RO, NF ED GS NF MF PV

Tab. 9.4 Einige Membrananwendungen im Industriebereich

Beispiel 1: Farbstoffproduktion

Um konzentrierte Gelöstfarbstoffe zu erhalten musste die Reaktionslösung früher "ausgesalzt" werden, d.h. durch Zugabe grosser Salzmenge zu dem sowieso in der Lösung enthaltenen Salz wurde der Farbstoff gefällt und die Suspension über eine Filterpresse abfiltriert. Dabei fiel erstens eine riesige Salzfracht im ausserdem noch recht farbigen Abwasser an und man hatte das unangenehme Handling der Filterpresse. Heutzutage wird meist mittels Nanofiltration aufkonzentriert und das aus der Neutralisationsreaktion vorhandene Kochsalz diafiltriert (ausgewaschen). Damit kann auch die immer beliebtere Flüssighandelsform direkt hergestellt werden. Eingesetzt werden Rohr- oder Wickelmodule, ein Zahlenbeispiel kann so aussehen:

	Ausgangszustand	Ziel
Batchvolumen	12 m ³	4 m ³
Farbstoff	80 g/l	240 g/l
Kochsalz	5 g/l	1 g/l
Batchzeit		6-12h
Membranfläche		60m ²

Tab. 9.5 typische Daten einer Nanofiltration von Gelöstfarbstoffen

Zu optimieren ist für jeden Farbstoff die Verfahrensführung von Aufkonzentrierung und Auswaschung, manche Farbstoffe müssen schon am Anfang ausgewaschen werden, manche können zuerst ein Stück aufkonzentriert, dann ausgewaschen und fertigkonzentriert werden.

Im weiteren besteht dann die Möglichkeit der Aufkonzentrierung von Abwässern (Permeate und Spülwässer) aus der Farbstoffproduktion. Solche Farbstoffabwässer enthalten refraktären (schlecht abbaubaren) TOC. Eine Entsorgungsmöglichkeit ist die Nassoxidation, dazu muss das Abwasser aber sinnvollerweise aufkonzentriert werden, ohne Erhöhung der Kochsalzkonzentration, hier wird wiederum Nanofiltration eingesetzt, der TOC steigt von z.B. 6 auf 40 g/l. Erfreulicherweise sind gerade die höhermolekularen (besser zurückgehaltenen) Substanzen refraktär.

Beispiel 2: Rückgewinnung von Tensiden

Auswaschung von Kochsalz. Ein ähnliches Beispiel wie die Farbstoffabwässer ist die Rückgewinnung von Tensiden (in diesem Fall Alkylsulfonate), mit einer Konzentration von 1.5 Gew.% im Abwasser. Daneben 7-8 Gew.% NaCl. Dieses wird mit Aufkonzentrierung und Diafiltration getrennt in einen kleinen Konzentratstrom mit 13 Gew.% Tensid und einen grossen Permeatstrom mit 0.015% Tensid und 7% Kochsalz

Beispiel 3: Wirkstoffrückgewinnung und Lösung eines Abwasserproblems im Pharmabereich

Abwasserzusammensetzung: 1.6% Produkt Anforderung Permeat: < 50 mg/l

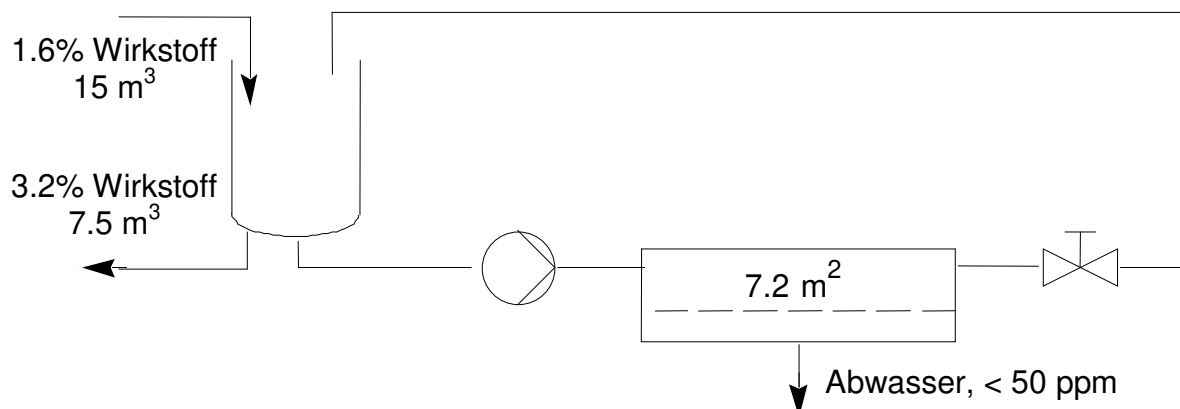


Abb. 9.6 Rückgewinnung von Wirkstoff und Abwasserreinigung

Das Verfahren: Einstufige Umkehrosmose, Rückgewinnung von 99% des Produkts aus dem Abwasser, dadurch allein durch Reduktion von Produktverlusten ein pay-back <<1 Jahr bei gleichzeitiger Reduktion der Abwasserbelastung auf < 50 mg/l

Beispiel 4: Entfernung von Organika aus Abwasser

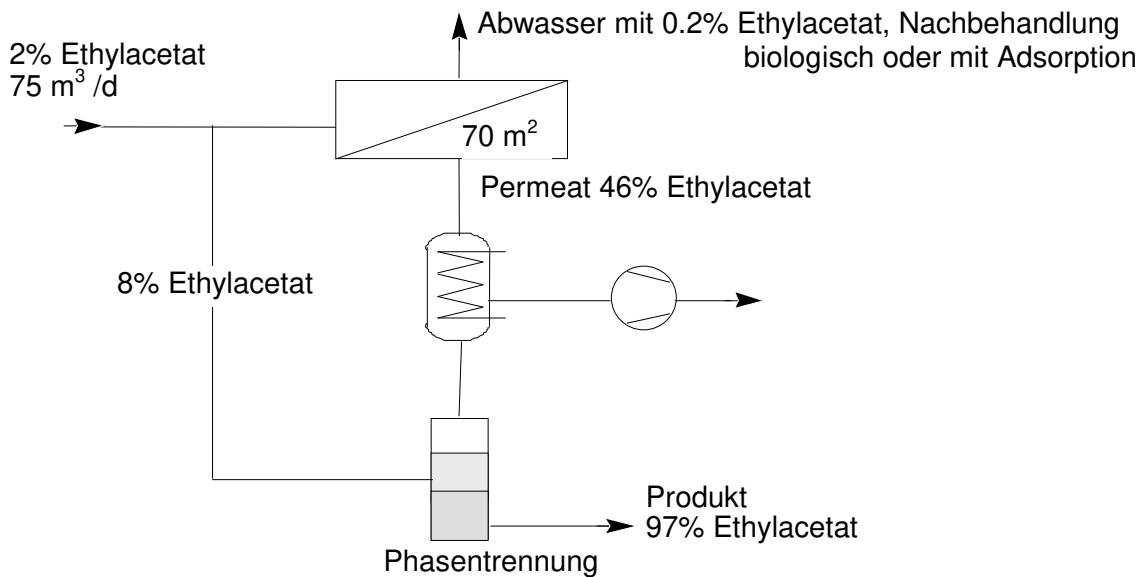


Abb. 9.7 organophile Pervaporation zur Rückgewinnung von organischen Lösungsmitteln aus Wasser

Das Verfahren:

Organophile Pervaporation und Phasentrennung, Anlagenkosten 250 kFr, Betriebskosten 7 Fr/m³ entsprechend 0.40 Fr/kg rückgewonnenes Lösungsmittel. Nachbehandlung biologisch oder über Adsorption oder Umkehrosiose.

Übersichtstabelle: Anwendungsbeispiele Membranverfahren im Industriebereich

Anwendung	Kurzbeschreibung, Stichworte	Quelle
Abwasserreinigung und Rückgewinnung von Zink (ZnCl ₂)	Vulkanfiberfabrik, 5m ³ /h Abwasser, pH 3, 750mg/l Zn ²⁺ , Konzentrat 3 g/l, Permeat 1-2mg/l. Vollkosten 2 EUR/m ³ Abwasser, Amortisation 2.6a (Deutschland)	AMK 99, S.65-76
Abtrennung kolloidaler Silbersulfide aus Fotofixierbädern	Verbrauchtes Fotofixierbad mit bis zu 15 g/l Silber wird elektolytisch vorgereinigt, es verbleiben 50-100mg/l Silber, Fällung mit Natriumsulfid oder Na-Trimercapto-triazin problematisch, UF 50 kD, rückspülbare Kapillare hat Vorteile gegenüber Spiralwickel	AMK 99, S.115-126
Konzentrierung von Kunststoff Latices	Polymerdispersionen aus Emulsionspolymerisation werden mit 1" Rohrmodulen vor der Sprühtrocknung vorkonzentriert von 30% auf 60% Feststoffgehalt. Energieeinsparung und Produktverbesserung durch Reduktion der Oligomeren. Hohe Viskosität gibt bei 3m Rohlänge und 4.5m/s Überströmung einen Druckabfall von 1.5 bar	AMK 99, S.115-126

Farbrecycling von Flexodruckabwasser	Wasser, Alkohol, mit Ammoniak auf pH 8-9, Bindemittel, Pigmente, Füllstoffe. Rohabwasser 2-15% Trockensubstanz, Konzentrat der UF 25-30%. Rohrmodule, da hochviskos	AMK 99, S.77-87
Aufkonzentrierung von Kieselolen	(Kieselsäuresole, Silicasol) sind wässrige anionische Flüssigkeiten mit kolloidalem, amorphem SiO ₂ , 30-60%ig im Handel. Partikeldurchmesser 5-150nm. Vorkonzentrierung mit UF auf 15% mit Rohrmodulen 150kD, negativ geladene Membran	AMK 99, S.115-126
Mikrofiltration unter extremen Prozessbedingungen (Säure, Lauge, org. Lösungsmittel)	Es gibt diverse Membranen dafür: Keramik, kohlefaserverstärkter Glaskohlenstoff, beschränkt auch Polypropylen-Vollmodul Anwendung: Säure/Lauge/Lösungsmittelrecycling, Katalysatorrecycling aus heterogener Katalyse	PS
Nanofiltration unter extremen Prozessbedingungen (Säure, Lauge, org. Lösungsmittel)	Es gibt wenige Membranen dafür: Keramik, ausgewählte Polymere Membranen Anwendung: Säure/Lauge/Lösungsmittelrecycling, Katalysatorrecycling aus homogener Katalyse	PS
Behandlung von Abwässern aus der Textilfärberei und Wäscherei	Nanofiltration stark salzhaltige Abwässer aus Färbung, Umkehrosiose für Wasser aus Textilwäsche Fouling durch Überschreitung der Löslichkeit von Silikaten, Problemlösung durch Vorfiltration (MF). Aliphatische Tenside führen zu adsorptivem Fouling je nach pH und NaCl Konzentration, wenn diese unvermeidlich, eher bei hohem pH (8) arbeiten. Kationische Tenside führen zu Adsorption ohne direkt Probleme zu verursachen aber in Folge adsorbieren anionische oder Polyelektrolyte Vorfiltration (Flusen): Trommelfilter und 2 Beutelfilter. Bsp. 6.5m ³ /h 82m ² Membranfläche, 8" Wickelelemente. Vollkosten 1-1.5 EUR/m ³ Permeat. Alternativen: Fällung/Flockung/Filtration, Adsorption, chemische Oxidation, Biologie.	OD AB19 AMK93, S.53-64
Aufkonzentrierung und Rückgewinnung von Tensiden	Bei Tensidproduktion oft Produktwechsel, dabei Spülprozesse mit 500-1500 mg/l Tensid (CSB 5000 mg/l) Ultrafiltration z.B. mit 5kD PES Rückhalt 92-99%	AMK93, S.197-212

Behandlung von sauren Metallbeizbadabwässern	Beizprozesse zur Behandlung von Stahl und Edelstahl mit H ₂ SO ₄ oder HNO ₃ /HF. Dazu zuerst MF 0.1 - 1µm ergibt 2% Konzentrat in Sedimentationsbecken, Klarphase der Sedimentation geht zurück in die MF. Permeat der MF geht durch Diffusionsdialyse mit Anionenauschermembranen. Rückgewinnung von 80-95% der Säure mit 3-12% der Metallverunreinigung. Abwasser aus dem Spülbad kann mit UO Aufkonzentriert werden, Konzentrat geht in das Beizbad, Permeat wird zum Spülen verwendet.	AMK93, S.377-82 AMK99, S. 333-37
Aufbereitung von Prozesswasser aus Pb-Akkufertigung	5 m ³ /h mit 25 g/l H ₂ SO ₄ und 0.5 g/l Feststoff (Pb und PbO ₂ sowie ppm-Spuren anderer Schwermetalle. MF zur Partikelentfernung, Selektivionentausch zur Schwermetallentfernung, Aufkonzentrierung der Säure auf 95 g/l mittels ED, nur 2 g/l Säure im Abwasser	
Rückführung von Konzentraten aus Brüdenkondensat der Caprolactamfertigung	Zulauf 40 m ³ /h, 2.4 g/l Caprolactam, 3 g/l Ammoniumsulfat, Aufkonzentrierung Faktor 5, Permeatkonzentrationen 0.06 g/l Caprolactam, .08 g/l Ammoniumsulfat. Leistungsbedarf 81 kW, Investition 250 kEUR, Ammortisation ½ Jahr.	AMK95 S. 343-44
Entfernung von Öl aus Entfettungsbädern	MF Keramik, 0.1-0.2µm Poren, pH 14, 70°C Betriebsdruck nicht zu hoch wählen (Öldurchtritt) Geeignete Reinigungsmittel wählen (kurzkettige Tenside, Silikatfrei. Entsalztes Wasser für den Badansatz vermeidet Scaling durch Kalkablagerung. Angeblich 500 l/m ² h hydrophobe PTFE MF Membran – Öl permeiert.	OD AB5
Entfernung gelöstem Öl aus	NF, Feed 700ppm Konz. 3500 ppm Permeat nd.	OD AB5
Entfernung kolloidaler Schwermetallsulfide Aus Abwasser des Bildröhrenrecyclings	MF SiC Keramik, 0.05µm Poren, Betriebsdruck 2 bar, Ueberströmung 6 m/s, Permeat 100 l/m ² h Zink Konzentration im Permeat 0.4 mg/l, Rückspülung alle 200s für 0.6s mit 3-4bar. Aufkonz. 18x	AMK95, S. 391-94
Entfernung von gelöstem Cu aus Leiterplattenfertigungsabwasser	NF, Feed 27 mg/l Cu (als CuSO ₄), Permeat 0.35 mg/l, pH 1.5-3.5, Aufkonzentration Faktor 10. Permeat geht zurück in Spülung der Leiterplatten, Konzentrat zu fl. Ionenaustausch	OD AB22 AMK95, S. 9-25
Entfernung von gelöstem Ni und Uran aus Trinkwasser	NF	AMK99, S. 249-51 AMK99, S. 253-56
Wasserlackrecycling	UF (Pleiade UFP, IRIS 3042 PAN)	AMK93, S. 83-106

Abb. 9.8 Übersicht industrielle Membrananwendungen

10. Reinigung und Konservierung von Membranen

Fouling der Membran ist eine Verschmutzung durch Zellwachstum (Biofouling) oder Ausfällungen von Produktablagerungen durch Übersättigung. Der typische Flussverlauf dazu (im Kreislaufbetrieb) ist abnehmend über die Zeit, meist stabilisiert er sich auf tiefem Niveau.

Die **Reinigung** erfolgt zur Entfernung von 3 Gruppen von Stoffen:

- Produktablagerungen durch Ausfällung (Übersättigung in der Grenzschicht, Deckschichtbildung). Diese sind teilweise durch reine Spülung mit dem jeweiligen Lösungsmittel (meist Wasser) zu entfernen, pH-Anpassung oder zusätzliche Tenside können helfen
- Anorganische Ausfällungen wie Kalk (= Scaling), Entfernung hier z.B. durch saure Reinigung (Säurezugabe in Wasser innerhalb der erlaubten pH-Grenzen des Membranherstellers)
- Biofouling, Ausbildung einer schleimigen Schicht durch biologisches Wachstum auf der Membran oder in den Poren. Häufig wird alkalische Reinigung mit Tensid gewählt.

Nicht erlaubt ist Ozon: Alle Kompositemembranen (TFC) werden von kleinsten Mengen davon zerstört (Bsp. 500 ppm-Stunden). Hypochlorit ist nur bei manchen Membranen erlaubt.

Reinigungsprinzipien:

- Produkt mit reinem Wasser herauspülen
- Grundsätzlich bei Reinigung hohe Überströmung mit geringem, teilweise ganz ohne Permeatfluss, erhöhte Temperatur.
- Abfolge von alkalischer, saurer, alkalischer Reinigung, enzymatische Reinigung. Jeweils Spülung mit Wasser dazwischen und am Schluss besonders gute Wasserspülung. Die Reihenfolge kann produktabhängig variieren.
- Hersteller von Membranreinigungsmitteln, wie die Firma Henkel-Ecolab bieten Beratung.
- Den Reinigungserfolg zeigt der abschliessende Wassertest (Permeatfluss mit reinem Wasser).

Konservierung:

Auf feuchten Membranen wachsen gerne Mikroorganismen. Entweder muss das chemisch gebremst werden (0.5% Natriumpyrosulfit für begrenzte Zeit von wenigen Wochen, oder spezifische Membrankonservierungsmittel wie Proxel GXL von ICI für lange Lagerung) oder die Membranen werden getrocknet.

Mikrofiltrationsmembranen können nach dem Gebrauch getrocknet werden. Bei den anderen Membranen darf dies nur unter vorheriger Behandlung mit Glycerin erfolgen. Dies bleibt in den Poren und verhindert ein Kollabieren derselben.

Ein Wassertest (Bestimmung des Permeatflusses mit entionisiertem Wasser) ist die Testgrösse, um den Verschmutzungsgrad einer Membran oder deren Reinigungserfolg zu messen.