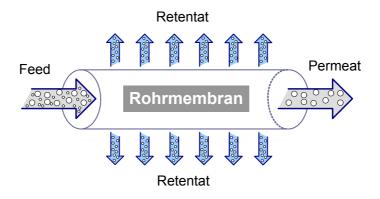




INNOCHEM Wasser GmbH Westerburger Weg 18 D-26203 Wardenburg Tel. +49 (0) 4407 716 32 - 0 Fax: +49 (0)4407 716 321

Mail: info@innochem-online.de Web: www.innochem-online.de





Grundlagen

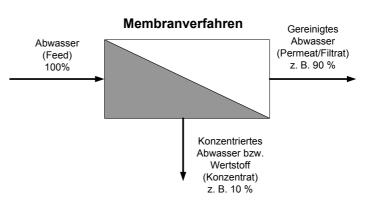
Die Stofftrennung mittels Membrantechnologie ist ein physikalisches Trennverfahren. Der große Vorteil der Membrantechnologie gegenüber anderen Separationsverfahren liegt in der Tatsache begründet, dass die abzutrennenden Stoffe weder biologisch, chemisch noch thermisch verändert wird. Daher werden Membranverfahren weltweit immer häufiger eingesetzt. Das Einsatzspektrum reicht von der einfachen Feststoffabtrennung über den Biomassenrückhalt in Kläranlagen bis hin zur Meerwasserentsalzung.

Das Funktionsprinzip einer Membran kann im weitern Sinne analog zu dem bekannten Prinzip eines Filters beschrieben werden. Ein zu trennendes Stoffgemisch, *Feed bzw.*

Rohlösung genannt, wird durch eine Membran selektiert. Der Teil, welche die Membran nahezu ungehindert passiert, wird als Permeat bzw. Filtrat bezeichnet und stellt in der Wasseraufbereitung das gereinigte Wasser dar. Der durch die Membran zurückgehaltene

Teil nennt man *Retentat bzw. Konzentrat*. Die treibende Kraft für den Trennungsprozess ist die Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite, die so genannte *transmembrane Druckdifferenz* bzw. der *Transmembrandruck*. Die Druckdifferenz wird entweder realisiert, indem auf der Feedseite ein Überdruck oder auf der Permeatseite ein Unterdruck erzeugt wird. In der Regel liegt der Transmembrandruck – in Abhängigkeit vom eingesetzten Membrantyp – zwischen 0,1 und 70 bar.

Die Wirtschaftlichkeit eines Membranprozesses wird bestimmt durch die Selektivität sowie Leistungsfähigkeit der Membran. Unter **Selektivität** versteht man, die Fähigkeit der Membran zwischen den Komponenten einer Mischung zu unterscheiden und somit die





Druckgetriebene Membranverfahren Mikrofiltration Ultrafiltration **Nanofiltration Umkehrosmose** Phasentrennung: Phasentrennung: Phasentrennung: Phasentrennung: flüssig/flüssig flüssig/flüssig flüssig/flüssig flüssig/fest Druckdifferenz als Druckdifferenz Druckdifferenz Triebkraft: als Triebkraft: als Triebkraft: 2 bis 40 bar 5 bis 70 bar Druckdifferenz als 0.5 bis 10 bar Triebkraft: Abtrennung von in Sonderfällen 0,1 bis 3 bar gelösten bis 120 bar Abtrennung organischen Molekülen und Abtrennung von makro Abtrennung von organischer molekularen bzw. mehrwertigen Feststoffen aus kolloidal anorganischen Molekülen und Suspensionen gelösten Stoffen Ionen aller lonen Membranverfahren lassen sich anhand der Trenngrenzen sowie der verwendeten Triebkraft unterscheiden.

eine Phase von der anderen zu trennen. Mit der Leistungsfähigkeit einer Membran bezeichnet man den Fluss durch die Membran unter bestimmten Betriebsbedingungen. Der Fluss wird allgemein als der auf die Fläche bezogene Volumenstrom definiert und in der Einheit I/(m²*h) angegeben. Die Durchlässigkeit einer Membran wird durch die Kenngröße der Permeabilität beschrieben. Diese definiert man als den Quotienten aus Fluss und entsprechendem Transmembrandruck und wird in der Einheit I/(m²*h*bar) angegeben. Die Permeabilität wird maßgeblich durch den Membranzustand sowie die Filtrationseigenschaften des Stoffgemisches beeinflusst. Letztere hängen ab von den stofflichen sowie sonstigen Eigenschaften wie z. B. Temperatur, Partikelgrößenverteilung, Viskosität usw.

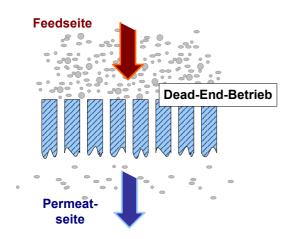
Grundsätzlich unterscheidet man zwischen *organischem* (z. B. Cellulose, Polymere) und *anorganischem* (z. B. Keramik) Membran-Werkstoff. Je nach Anwendungsgebiet und Betriebsbedin-

gungen werden abgestimmte Membranwerkstoffe gewählt. Derzeit dominieren synthetische Polymermembranen, da aus der Vielzahl synthetischer Polymere ein für das spezifische Trennproblem geeignete Polymer ausgesucht werden kann und Polymermembranen niedrigere Investitionskosten gegenüber anderen Membranen aufweisen. Für die Abtrennung eines Inhaltsstoffs sind die Struktureigenschaften der verwendeten Polymere, wie thermische, chemische und mechanische Beständigkeit sowie die Permeabilität ausschlaggebend.

Heutzutage kommen für viele Anwendungen immer mehr anorganische Membranen zum Einsatz, die gegenüber den organischen (polymer) Membranen neben den höheren Investitionskosten folgende Vorteile besitzen:

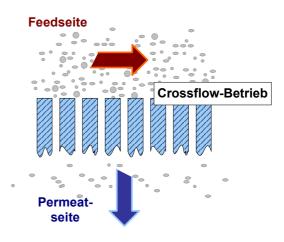
- lange Lebensdauer bzw. Standzeiten,
- · chemische Beständigkeit,
- · druck- und temperaturbeständig
- gute Regenerierbarkeit usw.





Die trockenaufgestellte Querstromfiltration oder Crossflow-Betrieb zeichnet sich dadurch aus, dass die aufzubereitende Lösung tangential am Filtermedium vorbeigeführt wird und sich somit die Filterkuchenschicht nicht unendlich ausbilden kann. Die Crossflowströmung wird durch den Druck einer Pumpe erzeugt. Aufgrund des hohen Strömungsdruckverlustes in den heute üblichen Modulen ist der Energiebedarf höher als bei getauchten Systemen. Die sehr wirksame Deckschichtkontrolle führt allerdings auch zu einem wesentlich höheren spezifischem Fluss von etwa 250 l/(m²*h). Durch diese effektive tangentiale Anströmung kann das Filterelement mit verschiedenen Trenngrenzen ausgebildet werden. Man spricht dann von Membranen, wenn äußerlich keinerlei Poren mehr erkennbar sind.

Getauchte Systeme im *Dead-End-Betrieb* werden direkt in die Belebung oder ein externes Filtrationsbecken eingehängt. Mittels einer Pumpe wird das Filtrat mit 0,05 bis 0,5 bar abgesaugt. Die Kontrolle der Deckschicht erfolgt durch Lufteintrag im Fußbereich. Die aufsteigenden Luftbläschen erzeugen



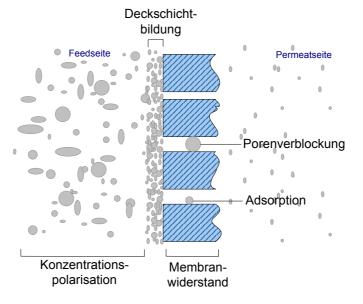
an der Membranoberfläche unzählige kleine Wirbel. Der spezifische Fluss liegt etwa bei einem Zehntel der Querstromfiltration.

Deckschichtbildung

Die zutrennenden Medien enthalten in der Regel organische und/oder anorganische Inhaltsstoffe. Bei dem Einsatz einer Membran tritt infolge der selektiven Wirkung eine Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe des Feedstroms und eine Abscheidung von Partikeln an der Membranoberfläche ein. Mit zunehmender Betriebsdauer bilden diese Partikel eine so genannte Deckschicht. Deckschichten vergrößern zwar das Selektivitätsspektrum der Membran, sind aber oft unerwünscht, da sie den Permeatfluss und damit die Leistungsfähigkeit der Membran erheblich mindert.

Der Leistungsrückgang der Membran beruht auf einer Erhöhung des Filtrationswiderstandes, der den Ausgangsfiltrationswiderstand merklich vergrößert. Bei Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen resultiert der Deckschichtwiderstand aus *Adsorption, Porenverblockung*

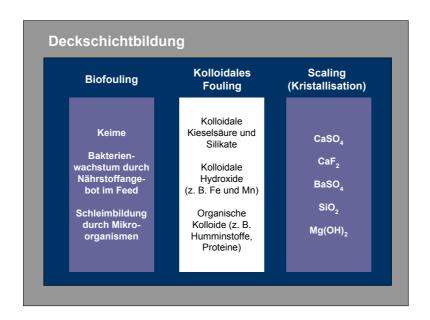




und der Deckschichtbildung selbst. Hingegen beruht die Erhöhung des Filtratwiderstandes bei den dichten Nanofiltrations- und Umkehrosmoseanlagen auf einer *Konzentrationspolarisation* gelöster Inhaltsstoffe, deren Konzentration mit zunehmender Filtrationsdauer zur Membranoberfläche hin ansteigt. Die erhöhten Widerstände infolge Adsorption und Porenverblockung lassen sich in der Regel nicht durch Maßnahmen wie Rückspülen o. ä. verringern,

sodass bei starker Porenverblockung ggf. ein anderes Membranmaterial eingesetzt werden muss. Dagegen kann die Deckschichtbildung durch eine Vergrößerung der Überströmungsgeschwindigkeit oder die intervallweise Rückspülung mit Permeat gemindert werden.

Die Ausbildung der Deckschichten kann verschiedene Ursachen haben, die damit auch die Zusammensetzung der







Schicht bestimmen. Man unterscheidet: biologisches Fouling (kurz Biofauling), kolloidales Fouling und Scaling.

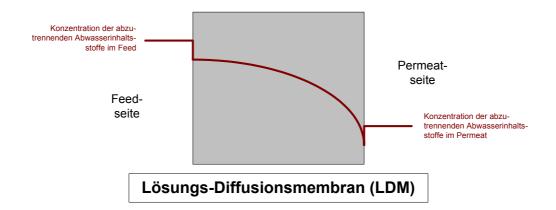
Die Biofilmbildung auf der Membranoberfläche wird durch Adhäsion und das Wachstum der Mikroorganismen hervorgerufen. Unter *Biofouling* versteht man, wenn durch den Biofilm eine Leistungsminderung am Membransystem durch die Abnahme der spezifischen Membranflüsse festgestellt wird. Besonders kritisch sind Anlagestillstände zu betrachten, da die Bakterien unter diesen Bedingungen auf den Membranflächen sprunghaft anwachsen können.

Man spricht vom *Kolloidalen Fouling*, wenn durch die Anlagerung kollodial (= fein verteilt bzw. fein zerteilt) gelöster Stoffe eine Art Film bzw. Schleim auf der Membranoberfläche entsteht, der zu einer Abnahme der Filtrationsleistung führt.

Als *Scaling* werden durch anorganische Ausfällungen (Kristallisation) gebildete Beläge auf der Membranoberfläche bezeichnet. Diese treten in der Regel nur bei NF- und RO-Membranen auf, wenn beispielsweise die Löslichkeitsgrenze gelöster Salze durch die Konzentrationsüberhöhung an der Membranoberfläche überschritten wird.

Der Einsatz von Membranen ist nur dann praktikabel, wenn die Deckschichtbildung beherrscht und damit ein funktionaler sowie ökonomischer Betrieb gewährleistet ist. Die Entstehung von Deckschichten infolge Scaling und Fouling kann vermieden bzw. verringert werden, wenn bestimmte Aspekte hinsichtlich der Konstruktion und des Betriebs ausreichende Berücksichtigung finden.





Stofftransport

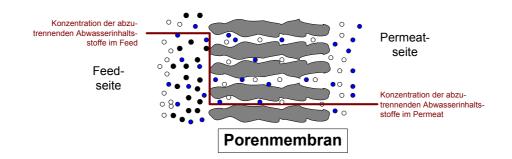
Für den Stofftransport in Membranen sind im Wesentlichen zwei Mechanismen verantwortlich: der Transport durch Poren und der Transport aufgrund von Diffusionsvorgängen. In realen Membrananwendungen können beide Transportarten nebeneinander vorkommen, erfolgt die Einteilung idealisiert in:

- Reine Porenmembran ("poröse" Membranen)
- Reine Lösungs-Diffusions-Membran ("dichte" Membran)

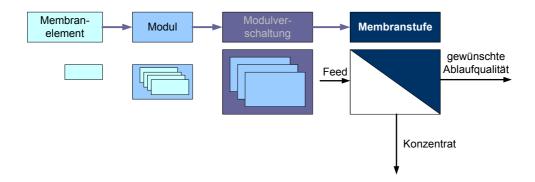
Bei der **Porenmembran** (MF, UF) ist die Trennung auf einen Siebeffekt zurückzuführen, während bei der Lösungs-

Diffusions-Membranen (NF, RO) die unterschiedliche Löslichkeit und Diffusivität für die Selektivität verantwortlich ist. Bei der Porenmembran wird die abzutrennende Komponente allein aufgrund ihrer Größe von der Membran zurückgehalten. Im Konzentrationsverlauf ist eine scharfe Trennung an der Membranoberfläche zu erkennen. Die Konzentration der abzutrennenden Partikel im Feed sinkt bereits mit Eintritt in die Membran bis auf die Konzentration im Permeat ab.

Bei der *Lösungs-Diffusions-Membran* (*LDM*) hingegen findet aufgrund der Transportmechanismen eine Abnahme der Konzentration auch innerhalb der Membran statt.

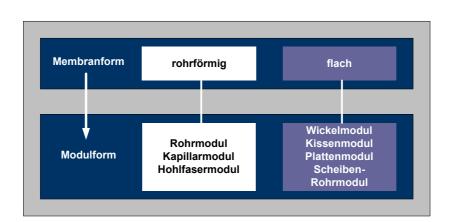






Die Struktur einer Membran kann symmetrisch oder asymmetrisch sein. Während symmetrische Membranen über die Membrandicke annährend homogen aufgebaut sind, bestehen asymmetrische Membranen aus zwei Schichten. Die feedseitige Schicht (aktive Schicht) bestimmt das Trennverhalten der Membran und die darunter liegende poröse Stützschicht dient als Trägermaterial. Die Stützschicht sorgt für die erforderliche mechanische Stabilität der

In Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren werden zwei Membran-Grundformen unterschieden: rohrförmige und flache Membranen. Diese werden technisch zu einer anschlussfähigen Einheit, dem Modul, angeordnet. Es existiert eine Vielzahl von unterschiedlichen Modulkonstruktionen, da die Module in Anhängigkeit vom Einsatzzweck konstruktiv an die Anforderungen angepasst werden (Rohrmodule, Kapillarmodule, Kissenmodule usw.).

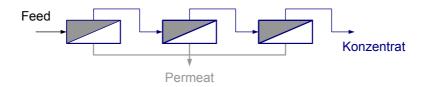


Membran und behindert den Permeatfluss nur vergleichsweise gering. Ziel der asymmetrischen Membran ist es, die aktive Schicht möglichst dünn und damit den Filtrationswiderstand möglichst gering zu halten.

Membrananordnung

Als Membranstufe wird eine in sich funktionierende Einheit, bestehend aus Modulen, Pumpen, Ventilen usw. bezeichnet. Für die Leistung einer Membranstufe ist neben der Auswahl einer für das



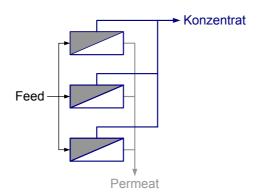


zu trennende Medium geeignete Membran bzw. eines Membranmoduls die Anordnung bzw. Modulverschachtelung maßgebend.

Es werden zwei Grundarten der Verschachtelung von Modulen unterschie-

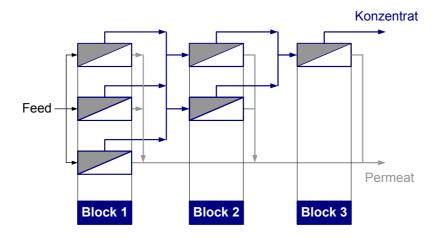
lel geschalteten Module. Die Anzahl der parallel geschalteten Module richtet sich nach der benötigten Kapazität der Membranstufe.

Es sind grundsätzlich zur Erreichung des Reinigungsergebnisses Mischfor-

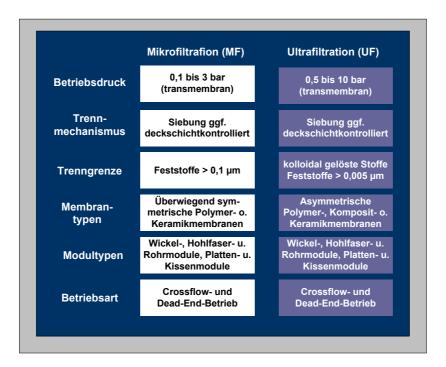


den: Reihenschaltung und Parallelschaltung. Die Reihenschaltung wird angewendet, falls die Permeatausbeute über einem Modul nicht ausreicht. Bei der Parallelschaltung erfolgt eine Aufteilung des Feedstroms auf die einzelnen paral-

men der Grundverschaltungsarten möglich. Beispielsweise kommt bei der Meerwasserentsalzung häufig die "Tannenbaumstruktur" zum Einsatz.







Mikrofiltration und Ultrafiltration

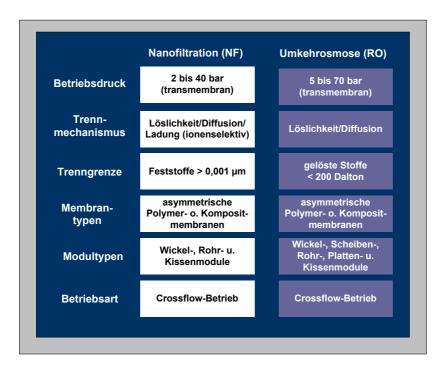
Die Mikrofiltration (MF) und die Ultrafiltration (UF) gehören zu den druckgetriebenen Membranverfahren und liegen bezüglich Betriebsdruck und Trenngrenze zwischen der Nanofiltration und der Filtration (z. B. Sandfiltration). Mikro-/Ultrafiltration sind Verfahren zur Separierung und Fraktonierung von Flüssigkeitskomponenten mittels Membranen nach dem Crossflow-Prinzip. Die Trennmechanismen der MF und UF sind sehr ähnlich und die Einsatzbereiche können sich stark überschneiden. Entsprechend dem Prinzip eines porösen Filters werden alle Partikel vollständig zurückgehalten, die größer als die Membranporen sind. Die zurückgehaltenen Partikel können auf der Membranoberfläche eine Deckschicht aufbauen. Durch diese werden dann auch kleinere Partikel zurückgehalten, die ohne Deckschicht die Membran ungehindert passieren würden. Im Allgemeinen werden Mikro- und Ultrafiltrationen zur Abtrennung und zum Rückhalt von partikulären und emulgierten Wasserinhaltstoffen eingesetzt.

- Trennung von Belebtschlamm und Wasser,
- Entkeimung von Kläranlagenabläufen,
- Vorreinigung vor dem Einsatz von Umkehrosmoseanlagen,
- Abwasserrecycling und Wiedereinsatz als Brauchwasser,
- Aufkonzentration von Wasser/Öl-Emulsionen,
- Standzeitverlängerung von Entfettungsbädern, Ultraschallbädern, Spülbädern usw.,
- Recycling von Gleitschleifwasser, Waschlaugen usw.,
- Aufbereitung von Kühlschmierstoffen sowie Kompressorenkondensaten.









Nanofiltration

Die Nanofiltration (NF) ist ein druckgetriebenes Membranverfahren und wird bevorzugt zur Aufbereitung wässriger Lösungen eingesetzt. Die Nanofiltration ist bezüglich Betriebsdruck und Trenngrenze zwischen der Umkehrosmose sowie der Ultrafiltration einzuordnen. Charakteristisch für NF-Membranen ist ihre Ionenselektivität. D. h. Nanofiltrationsmembranen unterscheiden zwischen ein- und zweiwertigen Ionen und halten die gelösten niedermolekularen organischen Verbindungen quantitativ zurück. So können Salze mit einwertigen Anionen (z. B. Cl⁻) die Membran passieren, wohingegen mehrwertige Anionen (z. B. SO₄²-) zurückgehalten wird. Ihre Trennleistung beruht also im Wesentlichen auf dem Prinzip des Größenausschlusses. Mit NF-Membranen werden Partikel, deren Molmasse größer als 200 g/mol ist, zuverlässig zurückgehalten. Die

Hauptanwendungsgebiete der Nanofiltration sind:

- Entfernen von organischen sowie gelösten Verunreinigungen,
- Wiedergewinnung von organischen Wertstoffen,
- Senkung von CSB/BSB-Frachten,
- Entlastung von Ionentauschern oder nachgeschalteten Umkehrosmoseanlagen,
- Teilentsalzung oder Teilenthärtung,
- Entfärben von Abwasser z. B. in der Textil- oder Zellstoffindustrie,
- Trennung von nieder- und höhermolekularen Inhaltsstoffen in wässrigen Lösungen,
- Rückgewinnung von Metallen.







Umkehrosmose

Die Umkehrosmose (RO engl. Reverse Osmosis) ist ein Membranverfahren zur Abtrennung von gelösten Stoffen aus einer Flüssigkeit und beruht auf einem druckgetriebenen Prozess, wobei die Triebkraft aus der Differenz des elektrochemischen Potentials zu beiden Seiten der Membran resultiert. Bei der osmotischen Trennung eines reinen Lösungsmittels (z. B. Wasser) von einer konzentrierten Lösung (z. B. Salzwasser) durch eine semipermeable Membran fließt bzw. diffundiert das Lösungsmittel (z. B. Wasser) in die konzentrierte Lösung bis zum Erreichen eines osmotischen Gleichgewichtes.

Die porenfreien RO-Membranen können gelöste Inhaltstoffe mit einem Molekulargewicht von weniger als 200 g/mol vollständig zurückhalten, sodass die Umkehrosmose die Trennleistung der Nanofiltration weit übertrifft. Die Hauptanwendungsgebiete der Umkehrosmose sind u. a.:

- Erzeugung von Reinstwasser,
- Aufbereitung von Brauchwasser (Veredlung),
- Entsalzen von Meer- und Brackwasser.
- Recyceln von Spülwasser (Metallindustrie),
- Konzentrierung von Zellstoffwaschwasser,
- Reinigung von Bleichereiabwässern,
- Aufkonzentrierung von Deponiesickerwässern,
- Rückgewinnung von Phosphorsäure,

- Entwässerung photographischer Spülwässer zur Rückgewinnung von Silber,
- Reinigung von Textilfärbewässern,
- Recyceln von Prozesswasser,
- Rückgewinnung von Metallen.

Literatur

Baumgarten, G. (1998) Behandlung von Deponiesickerwasser mit Membranverfahren – Umkehrosmose, Nanofiltration, Veröffentlichung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Nr. 99.

Kramer, J. F.; Kopper, H. (2000) Verschmutzung von Membranen bei der weitergehenden Behandlung von Abläufen von Kläranlagen. In: Melin, T.; Rautenbach, R.; Dohmann, M. (Hrsg.): Begleitband zur 3. Aachener Tagung "Membrantechnik", IVT und ISA RWTH Aachen.

Melin, T. (1999) Vorlesungsskript zur Vorlesung Membranverfahren, Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen.

Rautenbach, R. (1997) Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springerverlag Berlin Heidelberg.



