

V E R F A H R E N S T E C H N I K

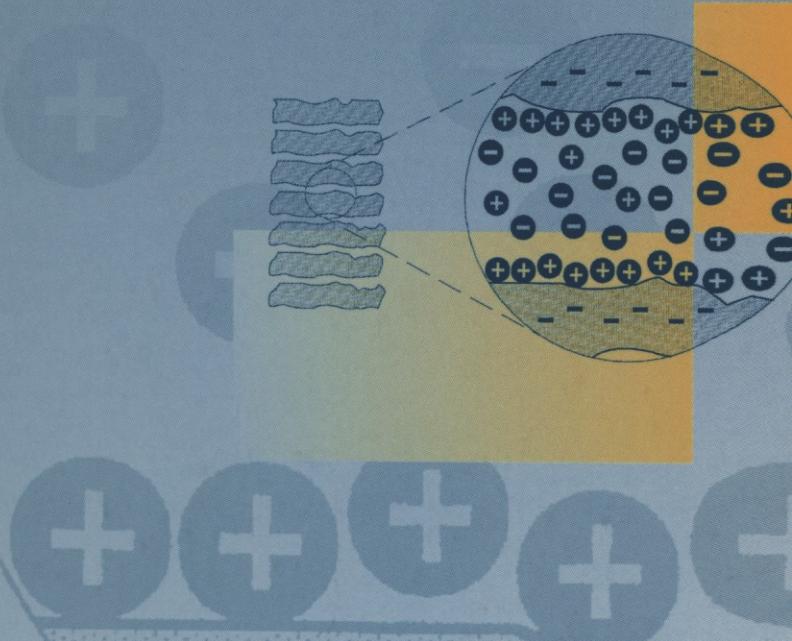
R. Rautenbach

Membranverfahren

Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung



Springer



Chemische Technik / Verfahrenstechnik

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Robert Rautenbach

Membranverfahren

Grundlagen
der Modul- und Anlagenauslegung

Mit 218 Abbildungen und 69 Tabellen



Springer

Prof. Dr. Robert Rautenbach
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Institut für Verfahrenstechnik
Turmstr. 46
52056 Aachen

ISBN 978-3-662-08656-8

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme
Rautenbach, Robert:
Membranverfahren : Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung ; mit
69 Tabellen / Robert Rautenbach.
ISBN 978-3-662-08656-8 ISBN 978-3-662-08655-1 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-08655-1

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

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1997
Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1997
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1997

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Buch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Satz: Fotosatz-Service Köhler OHG, Würzburg
Umschlaggestaltung: Struve & Partner, Heidelberg
SPIN 10489858 2/3020 - 5 4 3 2 1 0 - Gedruckt auf säurefreiem Papier

*Alles menschliche Tun und Denken geht den Weg vom Primitiven
über das Komplizierte zum Einfachen*

Antoine de Saint-Exupéry, 1939

Vorwort

Membranverfahren haben sich in den vergangenen 15 Jahren von einem exotischen Sonderverfahren zu einem zuverlässigen Standardverfahren entwickelt. Für die Zwecke der Meerwasserentsalzung und Abwasseraufbereitung, aber auch für die Trennung organischer Stoffgemische in der chemischen Industrie stehen Polymer- und anorganische Membranen zur Verfügung, die selektiv, leistungsfähig und in hohem Maße thermisch, chemisch und mechanisch beständig sind.

Vor diesem Hintergrund gewinnen ingenieurmäßige Fragestellungen, wie

- Modulentwicklung und Moduloptimierung
- Prozeßentwicklung, d.h. die Auslegung von Membrananlagen und die Kombination von Membranstufen mit anderen Grundoperationen, wie Reaktion, Destillation und Kristallisation

an Bedeutung.

Die beiden Aufgabenstellungen sind deutlich unterschiedlich, obwohl sowohl die Grundlagen – Experimente, Bilanzen und Transportansätze – als auch die Vorgehensweise gleich sind.

Die Modulentwicklung und -optimierung muß *alle* örtlichen Transportwiderstände und deren Änderung entlang des Moduls in die Rechnung einbeziehen. Eine Moduloptimierung erfordert daher neben der experimentellen Bestimmung der Membrancharakteristik in aller Regel eine aufwendige numerische Rechnung. Die Prozeßentwicklung andererseits, die auf strömungstechnisch und druckverlustoptimierte Module zurückgreifen kann, benötigt hingegen neben Experimenten sowohl einfache Näherungslösungen (short-cut methods) als auch aufwendige numerische Modelle.

Dabei sind für die Prozeßentwicklung Näherungslösungen von übergeordneter Bedeutung, da die meisten Investitionsentscheidungen in einem sehr frühen Planungsstadium und mit begrenztem zeitlichen Aufwand an Ingenieurstunden erfolgen müssen.

Entsprechend ist der Schwerpunkt dieses Buches gesetzt: Ausgehend von den verfahrenstechnischen Grundlagen werden Methoden angegeben und hinsichtlich Genauigkeit und Grenzen diskutiert, die den Leser in die Lage versetzen, Anlagen schnell und doch mit ausreichender Genauigkeit auszulegen und mit Alternativen zu vergleichen.

Diese Methoden haben zudem den Vorteil, daß sie wesentlich besser als numerische Rechenprogramme ein Gefühl für die Zusammenhänge zwischen Betriebsbedingungen, wie Druck, Temperatur und Ausbeute einerseits und Betriebs- und Investitionskosten andererseits, vermitteln.

In dieses Buch sind die langjährigen Erfahrungen des Instituts für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen auf dem Gebiet der Membranprozesse eingeflossen – sowohl die Erfahrungen, die in Fortbildungskursen gesammelt wurden, als auch die Ergebnisse zahlreicher Dissertationen und Forschungsprojekte.

Ich möchte daher an dieser Stelle allen Mitarbeitern der Aachener Membrangruppe danken. Stellvertretend für alle seien hier genannt

Rainer Habbe	Elektrodialyse
Rüdiger Knauf	Modellierung des Stofftransportes
Thomas Linn	Umkehrosmose
Georg Schneider	Nanofiltration
Alexander Struck	Gaspermeation
Jens Vier	Pervaporation
Klaus Voßenkaul	Ultrafiltration

Insbesondere möchte ich mich bedanken bei Klaus Voßenkaul für seine Initiative und Phantasie bei der Erstellung der Bilder und Diagramme und – nicht zuletzt – bei Ulrike Fischer-Schlichting für ihre Geduld bei der Niederschrift und meinen Änderungswünschen.

Juli 1996

Robert Rautenbach

Inhaltsverzeichnis

Symbol und Indizes	XIV
1 Membranprozesse	1
1.1 Membranprozesse – Triebkräfte und Transportwiderstände	1
1.1.1 Einleitung	1
1.1.2 Grundbegriffe – Selektivität, Fluß, Triebkraft	1
1.1.3 Transportwiderstände an der Membran	11
1.1.4 Zusammenfassung	13
1.2 Membranen – Strukturen, Werkstoffe und Herstellung	13
1.2.1 Einleitung	13
1.2.2 Klassifizierung von Membranen	14
1.2.3 Organische Membranen	15
1.2.3.1 Struktureigenschaften von Polymeren	16
1.2.3.2 Asymmetrische Membranen	21
1.2.3.3 Phaseninversionsmembranen	23
1.2.3.4 Kompositmembranen	27
1.2.4 Anorganische Membranen	30
1.3 Literatur	33
2 Modellierung des Stofftransportes in Membranen	34
2.1 Einleitung	34
2.2 Porenmodell	37
2.3 Lösungs-Diffusionsmodell	40
2.3.1 Umkehrosmose verdünnter Salzlösungen	46
2.3.2 Permeation idealer Gase	53
2.4 Berechnungsbeispiele	55
2.5 Zusammenfassung	57
2.6 Literatur	58
3 Modulkonstruktion	60
3.1 Einleitung	60
3.2 Module mit Schlauchmembranen	62
3.2.1 Rohrmodul	62
3.2.2 Kapillarmodul	64
3.2.3 Hohlfasermodul	64
3.2.4 Übersicht der Module mit Schlauchmembran	69

3.3	Module mit Flachmembranen	70
3.3.1	Plattenmodul	70
3.3.2	Wickelmodul	72
3.3.3	Kissenmodul	74
3.3.4	Übersicht über Flachmembran-Module	76
3.4	Zusammenfassung	77
4	Transportwiderstände in Membranmodulen	78
4.1	Triebkraftmindernde Effekte	78
4.1.1	Lokale Transportwiderstände	78
4.1.1.1	Feedseitige Konzentrationspolarisation	78
4.1.1.2	Transportwiderstand der porösen Stützschicht	85
4.1.1.3	Vorgehensweise zur Berechnung der örtlichen Membranleistung	89
4.2	Einfluß der Einbaurichtung asymmetrischer Membranen	92
4.3	Maßnahmen zur Verbesserung des Stoffüberganges an der Membran	95
4.4	Literatur	95
5	Modulauslegung und -optimierung	97
5.1	Prinzipielle Vorgehensweise	97
5.2	Strömungsführung im Modul	98
5.3	Axiale Rückvermischung	101
5.4	Moduloptimierung, Zielfunktionen	102
5.5	Optimierung eines Hohlfasermoduls für die Umkehrosmose	103
5.6	Optimierung eines Wickelmodulelementes	109
5.7	Literatur	113
6	Anlagenentwurf, Modulanordnung und -schaltung	114
6.1	Einleitung	114
6.2	Parallel- und Reihenschaltung	114
6.3	Modulanordnung innerhalb einer Stufe	115
6.4	Mehrstufige Anlagenverschaltung	119
6.4.1	Gaspermeation	121
6.4.1.1	Produktion sauerstoffangereicherter Luft	122
6.4.1.2	CO ₂ -Abtrennung aus Biogas	123
6.4.2	Umkehrosmose	125
6.5	Anlagenauslegung – Näherungsweise Berechnung (short cut methods) von Membranfläche und Permeat- qualität einstufiger Anlagen	126
6.5.1	„Ideale“ Verfahrensstrecke: Integration der differentiellen Bilanzen, Lösungen unter vereinfachenden Annahmen	126
6.5.2	Abschätzung mittels integraler Bilanzen	129
6.6	Literatur	132

7	Investitionskosten – Methoden zur Kostenschätzung	133
7.1	Faktormethode nach H.J Lang	133
7.2	Ermittlung der Kosten für die Hauptaggregate	134
7.3	Verbesserte Faktormethode nach Miller	136
7.4	Kapazitätsmethode	137
7.5	Kapitalkosten	139
7.6	Literatur	140
8	Umkehrosmose	142
8.1	Einleitung	142
8.2	Membranbeständigkeit	144
8.2.1	Hydrolyse	144
8.2.2	Beständigkeit gegen freies Chlor	145
8.2.3	Empfindlichkeit von Membranen gegenüber Sauerstoff und Ozon	147
8.2.4	Beständigkeit gegen Lösungsmittel	148
8.3	Osmotischer Druck	149
8.4	Viskositätseinfluß	150
8.5	Membranverblockung infolge von Kristallisation (Scaling)	152
8.6	Membranverblockung infolge Verschmutzungen (Fouling)	155
8.7	Membranflächenbedarf, Leistungsbedarf und spezifischer Energieverbrauch	158
8.8	Beispiele für den Einsatz der Umkehrosmose	160
8.8.1	Beispiel: Rückgewinnung von ϵ -Caprolactan (ϵ -Cap.)	160
8.8.2	Beispiel: Rückgewinnung von Deponiesickerwasser	163
8.9	Berechnungsbeispiel: Auslegung einer Meerwasserentsalzungsanlage	169
8.10	Zusammenfassung	172
8.11	Literatur	175
9	Nanofiltration	176
9.1	Abgrenzung zur Umkehrosmose und Ultrafiltration	176
9.2	Kommerzielle NF-Membranen, Einsatzgebiete	178
9.3	Berechnung des Trennverhaltens von NF-Membranen	181
9.4	Donnaneffekt	181
9.5	Druck- und konzentrationsabhängiger Rückhalt	185
9.5.1	Druckabhängigkeit	187
9.5.2	Konzentrationsabhängigkeit	189
9.6	Vergleich von Nanofiltration und Umkehrosmose am Beispiel der Kombination Bioreaktor-Membranstufe	191
9.7	Zusammenfassung	195
9.8	Literatur	196

10	Ultrafiltration und Mikrofiltration	198
10.1	Verfahrensbeschreibung	198
10.2	Membranen in der Ultra- und Mikrofiltration	202
10.2.1	Mikrofiltrationsmembranen	202
10.2.2	Ultrafiltrationsmembranen	203
10.3	Module in der Ultra- und Mikrofiltration	205
10.4	Modellierung des Stofftransportes bei der Ultra- und Mikrofiltration	209
10.4.1	Diffusionsmodelle	211
10.4.2	Hydrodynamische Modelle	219
10.5	Statische Filtration (Dead-End-Betrieb)	225
10.6	Anwendungsbeispiele	228
10.6.1	Keim- und P-Entfernung aus kommunalem Abwasser	228
10.6.2	Ultrafiltration zur Aufarbeitung von Ölemulsionen und Waschwässern im Werk Kassel der Volkswagen AG	232
10.7	Waschprozesse zur Reindarstellung makromolekularer Stoffe (Entfernung niedermolekularer Stoffe)	234
10.8	Aufgaben	236
10.8.1	Optimierung einer Ultrafiltration zur Molkeaufkonzentrierung	236
10.8.2	Optimierung eines Waschprozesses zur „Rein“proteinengewinnung	240
10.9	Literatur	246
11	Elektrodialyse	247
11.1	Verfahrensbeschreibung	247
11.2	Prinzip, Herstellung und Eigenschaften von Ionenaustauschermembranen	249
11.3	Aufbau und Betriebsweisen von Elektrodialyseanlagen	253
11.4	Auslegung von ED-Anlagen	259
11.5	Kosten und Anwendung des Verfahrens	269
11.6	Verfahrensvarianten	270
11.7	Berechnungsbeispiel: Auslegung einer Brackwasserelektrodialyse	276
11.8	Literatur	280
12	Pervaporation	282
12.1	Verfahrensbeschreibung	282
12.2	Membranen und Module	285
12.3	Diskussion der leistungsbestimmenden Betriebsparameter	288
12.4	Modellierung des Stofftransportes bei der Pervaporation	292
12.5	Verfahrensauslegung	296
12.5.1	Anlagenauslegung auf Basis eines empirischen Stofftransportmodells	296
12.5.2	Überlegungen zur Auslegung und Optimierung von Pervaporationsanlagen	297
12.6	Anwendungsbeispiele	300

12.7	Zusammenfassung und Ausblick	304
12.8	Aufgabe: Entwässerung von Ethanol	305
12.9	Literatur	309
13	Gaspermeation	312
13.1	Einleitung	312
13.2	Membranen	312
13.2.1	Trennmechanismen	312
13.2.1.1	Stofftransport in porösen Membranen	312
13.2.1.2	Stofftransport in porenenfreien Membranen	314
13.2.1.3	Temperaturabhängigkeit der Permeabilität	315
13.2.1.4	Druckabhängigkeit der Permeabilität	316
13.2.2	Membranwerkstoffe	317
13.3	Modulkonstruktionen	322
13.3.1	Hohlfasermodul/Kapillarmodul	322
13.3.2	Wickelmodul	322
13.3.3	Kissenmodul	322
13.4	Trenncharakteristik von Lösungs-Diffusionsmembranen	324
13.4.1	Mehrkomponentengemische	327
13.4.2	Joule-Thomson-Effekt	329
13.4.2.1	Das membranorthogonale Temperaturprofil	329
13.4.2.2	Das axiale Temperaturprofil	334
13.5	Modul- und Anlagenauslegung	339
13.6	Anwendungsbeispiele	341
13.6.1	Stickstoffanreicherung	342
13.6.2	Lösemittelrückgewinnung aus Abluft	348
13.7	Berechnungsbeispiele	352
13.8	Literatur	354
14	Sachverzeichnis	357

Symbole und Indizes

Kapitel 1

Symbole

a	[$-$]	Aktivität
$b_{(w)}$	[bar m^3/kg]	osmotischer Koeffizient
c	[kmol/ m^2]	Molenkonzentration
G	[J/kmol]	Gibbs'sche Enthalpie
\dot{m}''	[kg/ $m^2 s$]	flächenspezifischer Massenstrom
p	[bar]	Druck
R	[kJ/kmol K]	allgemeine Gaskonstante
R	[$-$]	Rückhaltevermögen
S, \tilde{S}	[$-$]	Selektivität
T	[K]	Temperatur
U	[V]	Spannung
v	[$l/m^2 h$]	Fluß
V	[m^3]	Volumen
\tilde{V}	[$m^3/kmol$]	partiell molares Volumen
w	[$-$]	Massenbruch
x	[$-$]	Molenbruch
y	[$-$]	Molenbruch
μ	[kJ/kmol]	chemisches Potential
π	[bar]	osmotischer Druck
W	[J]	Arbeit

Indizes

F	Feed
g	Glasübergang
ges	gesamt
i,j,k	Komponente i,j,k
P,p	Permeat
S	Schmelze
0	Standard-, Referenzzustand
1	Zustand Feed
2	Zustand Permeat

RO	Umkehrosmose
PV	Pervaporation
GP	Gaspermeation

Kapitel 2

Symbole

a	[–]	Aktivität
A	[m/s]	Membrankonstante (PV) Permeabilität
A	[m/s bar]	Membrankonstante (RO), Wasserfluß
A^*	[kg/m ² s bar]	Membrankonstante (RO), Wasserfluß
b	[kmol m ² /kg]	Beweglichkeit
B	[m/s]	Membrankonstante (RO), Salzfluß
B^*	[kg/m ² s bar]	Membrankonstante (RO), Salzfluß
c	[kmol/m ²]	Molenkonzentration
d	[m]	Durchmesser
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
f	[bar]	Fugazität
H	[m]	Membrandicke
L	[m]	Lauflänge
\dot{m}''	[kg/m ² s]	flächenspezifischer Massenstrom
M	[kg/kmol]	Molmasse
\dot{n}	[kmol/s]	Stoffmengenstrom
\dot{n}''	[kmol/m ² s]	flächenspezifischer Stoffmengenstrom
p	[bar]	Druck
P	[kmol m/m ² h bar]	Permeabilität
Q	[m ³ /m ² h bar]	integrale Permeabilität
\mathcal{R}	[kJ/kmol K]	allgemeine Gaskonstante
R	[–]	Rückhaltevermögen
S	[kmol/m ³]	Sorptionskoeffizient
$S_{(V)}$	[m ² /m ³]	volumenspezifische Oberfläche
T	[K]	Temperatur
v	[l/m ² h]	Fluß
v	[m/s]	Überströmgeschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
\tilde{V}	[m ³ /kmol]	partiell molares Volumen
\dot{V}	[m ³ /h]	Volumenstrom
w	[–]	Massenbruch
x	[–]	Molenbruch
y	[–]	Molenbruch
z	[m]	Laufkoordinate
γ	[–]	Aktivitätskoeffizient
δ	[m]	Dicke
ε	[–]	Porosität

η	[kg/m s]	Viskosität
μ	[kJ/kmol]	chemisches Potential
μ	[–]	Umwegfaktor
π	[bar]	osmotischer Druck
ρ	[kg/m ³]	Dichte
ϑ	[°C]	Temperatur
φ	[–]	Fugazitätskoeffizient
ϵ	[–]	Porosität

Indizes

F	Feed
G	Gas
ges	gesamt
h	hydraulisch
i,j,k	Komponente i,j,k
KAP	Kapillare
M, Mem	Membran
Mod	Modul
P,p	Permeat
p	poröse Schicht
S	Salz
S	Stützschicht
W	Wasser
por	Pore
0	Standard-, Referenzzustand
1	Zustand Feed
2	Zustand Permeat

Kapitel 4**Symbole**

A	[m/s]	Membrankonstante (PV) Permeabilität
A	[m ²]	Fläche
A	[m/s bar]	Membrankonstante, Wasserfluß
b	[bar/Gew.% NaCl]	osmotischer Koeffizient
B*	[kg/m ² s]	Membrankonstante, Salzfluß
d	[m]	Durchmesser
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
h	[m]	Höhe
k	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
L	[m]	Lauflänge
\dot{m}''	[kg/m ² s]	flächenspezifischer Massenstrom
M	[kg/kmol]	Molmasse

p	[bar]	Druck
Q	[m ³ /m ² h bar]	integrale Permeabilität
R, r	[m]	Radius
S	[–]	Selektivität
v	[m/s]	Geschwindigkeit
w	[–]	Massenbruch
x	[–]	Molenbruch
y	[–]	Molenbruch
y	[m]	Laufkoordinate
δ	[m]	Dicke
Δ	[–]	Differenz
ε	[–]	Porosität
π	[bar]	osmotischer Druck
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
ρ	[kg/m ³]	Dichte

Indizes

a	Membranaußenseite
F	Feed
h	hydraulisch
i,j,k	Komponente i,j,K
i	Membraninnenseite
M	Membran
P	Permeat
PV	Pervaporation
Q	Querschnitt
0	Standard-, Referenzzustand

Kennzahlen

Re	Reynolds
Sc	Schmidt
Sh	Sherwood

Kapitel 5**Symbole**

A	[m ²]	Fläche
a	[–]	Koeffizient der Druckverlustcharakteristik
b	[–]	Exponent der Druckverlustcharakteristik
Bo	[–]	Bodensteinzahl
d, D	[m]	Durchmesser
d_h	[m]	hydraulischer Durchmesser
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
h_F	[m]	Dicke des Feedspacers

h_p	[m]	Dicke des Permeatspacers
L	[m]	Länge
L_s	[m]	Verklebungslänge
\dot{m}	[kg/s]	Massenstrom
\dot{m}''	[kg/m ² s]	flächenbezogener Massenstrom
n_{Fa}	[–]	Faseranzahl
p	[bar]	Druck
S_V	[m ² /m ³]	volumenspez. Oberfläche
T	[K]	Temperatur
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[m ³ /h]	Volumenstrom
\dot{V}''	[m ³ /m ² h]	flächenbezogener Volumenstrom
w	[–]	Massenkonzentration
z	[m]	Laufkoordinate
δ	[m]	Dicke
ε	[–]	Porosität
η	[kg/m s]	Viskosität
μ	[–]	Umwegfaktor
ξ	[–]	Druckverlustbeiwert
ρ	[kg/m ³]	Dichte
ϵ	[–]	Porosität
Bo		Bodensteinzahl
Re		Reynoldszahl

Indizes

a	außen
F	Feed
h	hydraulisch
i	innen
i,j	Komponente i,j
M, Mem	Membran
Mod	Modul
max	maximal
N	Normzustand
P	Permeat
Q	Querschnitt
R	Retentat
S	Verklebung
α	Eintritt
ω	Austritt
0	Standard-, Referenzzustand

Kapitel 6

Symbole

A	[m ²]	Fläche
d	[m]	Durchmesser
\dot{m}	[kg/s]	Massenstrom
\dot{m}''	[kg/m ² s]	flächenpezifischer Massenstrom
n	[–]	Anzahl
\dot{n}	[kmol/s]	Stoffmengenstrom
p	[bar]	Druck
R	[–]	Rückhaltevermögen
T	[K]	Temperatur
\dot{V}	[m ³ /h]	Volumenstrom
w	[–]	Massenbruch
x	[–]	Molenbruch
δ	[–]	Druckverhältnis
η	[–]	Ausbeute
ϕ	[–]	Ausbeute
ϑ	[°C]	Temperatur
θ	[–]	Splitfaktor

Indizes

a	außen
F	Feed
ges	gesamt
i,j,k	Komponente i,j,k
M, Mem	Membran
P,p	Permeat
R	Retentat
Rec	Recycle
α	Eintritt

Kapitel 7

Symbole

A	[m ²]	Oberfläche Lagertank
B	[?]	Kapazitätsmaß, z.B. Volumen
C	[–]	Proportionalitätsfaktor
D	[m]	Durchmesser Lagertank
f	[–]	„Lang“-faktor
J	[DM]	Investitionskosten
K	[DM/a]	Kapitalkosten

m	[–]	Degressionskoeffizient
N	[–]	Apparateanzahl
n	[–]	Anzahl der Jahre, über die abgeschrieben wird (Abschreibungszeitraum)
q	[1/a]	Zinssatz plus 1
r	[1/a]	Kapitalfaktor
V	[m ³]	Lagertankvolumen
z	[1/a]	Zinssatz

Indizes

L	„Lang“
M	modifizierter „Lang“

Kapitel 8**Symbole**

A	[m ²]	Fläche
A	[m ³ /m ² s bar]	Membrankonstante, Wasserfluß
b_w	[bar m ³ /kg]	osmotischer Koeffizient
B	[m/s]	Membrankonstante, Salzfluß
c	[kmol/m ³]	Molenkonzentration
d	[m]	Durchmesser
k	[DM/m ³]	spez. Kosten
k		Stoffaustauschkoeffizient
LF	[mS/cm]	Leitfähigkeit
\dot{m}	[kg/m ² s]	flächenspezifischer Massenstrom
n	[Jahre]	Abschreibungszeitraum
p oder MPa	[bar]	Druck
P	[KW]	Leistung
P'	[KWh/t]	spezifischer Energiebedarf
R	[–]	Rückhaltevermögen
Sc		Schmidtzahl
Re		Reynoldzahl
Sh		Sherwoodzahl
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
w	[–]	Massenbruch
α		Dissoziationsgrad
η	[–]	Ausbeute
μ	[kJ/kmol]	chemisches Potential
v		stöchiometrischer Koeffizient
π	[bar]	osmotischer Druck
ϑ	[°C]	Temperatur
ϕ	[–]	Ausbeute
ρ	[kg/m ³]	Dichte

Indizes

F	Feed
ges	gesamt
i	Komponente i
Mod	Modul
max	maximal
opt	optimal
P, p	Permeat
R	Retentat
S	Salz
T	Turbine
tot	gesamt
W	Wasser
0	Standard-, Referenzzustand
α	Eintritt
ω	Austritt

Kapitel 9**Symbole**

a	[-]	Aktivität
b	[bar/Gew.% Salz]	Van't Hoff'sche Konstante
c	[kmol/m ³]	Molenkonzentration
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
F	[96500 C/mol]	Faraday Konstante
M	[kg/kmol]	Molmasse
\dot{m}	[kg/h]	Massenstrom
\dot{n}''	[kmol/m ² s]	flächenspezifischer Stoffmengenstrom
p	[bar]	Druck
R	[kJ/kmol K]	allgemeine Gaskonstante
R	[-]	Rückhaltevermögen
T	[K]	Temperatur
V	[m ³]	Volumen
\overline{V}	[m ³ /kmol]	partiell molares Volumen
v	[l/m ² h]	Fluß
v	[m/s]	spez. Volumenstrom
w	[-]	Massenkonzentration
x	[-]	Molenbruch
x	[m]	Laufkoordinate
z	[-]	Ladungszahl
γ	[-]	Aktivitätskoeffizient
ε	[-]	Porosität
η	[kJ/kmol]	elektrochemisches Potential
μ	[kJ/kmol]	chemisches Potential

π	[bar]	osmotischer Druck
ω	[–]	Festionsenkonzentration
φ	[V]	inneres Potential
Φ	[–]	Ausbeute

Indizes

F	Feed
j	Komponente j
M	Membran
P	Permeat
R	Retentat
zu	Zulauf
ab	Ablauf
α	Eingang Membranstufe
ω	Ausgang Membranstufe

Kapitel 10**Symbole**

a	[–]	Parameter
A	[m ²]	Fläche
B	[–]	Konstante
d	[m]	Durchmesser
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
D	[kg/kmol]	Einheit 1 Dalton
F	[N]	Kraft
k	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
L	[–]	Lösungsmittel
\dot{m}	[kg/s]	Massenstrom
M	[kg/kmol]	Molmasse
n	[1/mm]	Umdrehungszahl
n	[–]	Exponent
p	[bar]	Druck
R	[kJ/kmol K]	allgemeine Gaskonstante
R	[–]	Rückhaltevermögen
R	[m ⁻¹]	Strömungswiderstand
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
v	[l/m ² h]	Fluß
V	[m ³]	Volumen
w	[–]	Massenbruch
x	[m]	Laufkoordinate
y	[m]	Laufkoordinate
z	[m]	Laufkoordinate

δ	[m]	Grenzschichtdicke
η	[kg/m s]	Viskosität
κ	[–]	spezifischer Waschwasserverbrauch
λ		Laufzahl
v	[m ² /s]	kinematische Viskosität
π	[bar]	osmotischer Druck
ρ	[kg/m ³]	Dichte
τ	[N/m ²]	Schubspannung

Indizes

DS	Deckschicht
F	Feed
G	Grenz
h	hydraulisch
i	Komponente i
M	Membran
max	maximal
P	Permeat
P	Partikel
P	Protein
R	Retentat
S	Salz
S	Sättigung
W	Wasser
WW	Waschwasser
α	Eintritt
ω	Austritt
1	Zustand Feed
2	Zustand an der Membranoberfläche (Feed)
3	Zustand Rückseite der aktiven Schicht

Kennzahlen

Re	Reynoldszahl
Sh	Sherwoodzahl
Sc	Schmidtzahl

Abkürzungen chemischer Verbindungen

CA	Celluloseacetat
FP	Fluorpolymer
PA	Polyamid
PAN	Polyacrylnitril
PE	Polyethylen
PES	Polyethersulfon

PS	Polysulfon
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid

Kapitel 11

Symbole

A	$[m^2]$	Fläche
c	$[mol/l]$ bzw. $[eq/l]$	molar bzw. Äquivalentkonzentration
d	$[mm]$	Durchmesser
D	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient
F	$[As/eq]$	Farradaykonstante
h	$[mm]$	Membranabstand
i	$[A/m^2]$	Stromdichte
I	$[A]$	Stromstärke
Δl	$[mm]$	Maschenweite des Spacers
\dot{n}	$[eq/s]$	Ionen- bzw. Äquivalentstrom
\dot{n}''	$[eq/m^2]$	Ionen- bzw. Äquivalentfluß
N	$[-]$	Anzahl der Zellpaare im Stack
P	$[W]$	elektrische Leistung
R	$[\Omega]$	elektrischer Widerstand
T	$[-]$	Transportzahl
\bar{v}	$[cm/s]$	Leerrohrgeschwindigkeit
v	$[cm/s]$	Überströmgeschwindigkeit
\dot{V}	$[l/s]$	Volumenstrom
y	$[m]$	Laufkoordinate
z	$[eq/mol]$	Ionenwertigkeit
δ	$[mm]$	Grenzschichtdicke
ζ	$[-]$	Stromausbeute
κ	$[mS/cm]$	elektrische Leitfähigkeit
ν	$[mm^2/s]$	kinematische Viskosität
Λ	$[cm^2/\Omega \text{ mol}]$	Grenzleitfähigkeit

Indizes

A	Anionenaustauschermembran
d	diffusiv
D	Diluat
DK	turbulente Kernströmung des Diluats
E	aufgrund elektrischer Potentialdifferenz
eff	effektive Querschnittsfläche
h	hydraulisch
i	Ionenart i
K	Kationenaustauschermembran
lim	begrenzend
M	in der Membranphase

R	Retentat
z	pro Zellpaar
α	am Stackeintritt
ω	am Stackaustritt
+	Kation bzw. Kationenaustauscher
-	Anion bzw. Anionenaustauscher

Kapitel 12

Symbole

a	[–]	Aktivität
A	[m^2]	Fläche
c_p	[kJ/kg K]	Wärmekapazität
D		Diffusionskoeffizient
E	[KJ/kmol]	Aktivierungsenergie
f		Fugazität
Δh_v	[kJ/kg]	Verdampfungsenthalpie
h	[kJ/kg]	Enthalpie
J	[DM]	Investitionskosten
k	[W/ m^2 K]	Wärmedurchgangskoeffizient
K	[DM/a]	Kapitalkosten
\dot{m}	[kg/h]	Massenstrom
\dot{m}''	[kg/ m^2 h]	flächenspezifischer Permeatstrom
N	[–]	Stufenzahl
p	[bar]	Druck
Q		Permeabilität
\dot{Q}	[kW]	Kühl-, Heizleistung
\dot{q}	[W/ m^2]	Wärmestrom/Fläche
R	[J/kmol K]	allgemeine Gaskonstante
T	[K, °C]	Temperatur
\tilde{V}	[m^3 /kmol]	molares Volumen
w	[–]	Massenbruch
x	[–]	Molenbruch
x	[m]	Laufkoordinate
y	[–]	Molenbruch
α	[W/ m^2 K]	Wärmeübergangskoeffizient
γ	[–]	Aktivitätskoeffizient
δ	[m]	Membrandicke
λ	[W/m K]	Wärmeleitfähigkeit
$\Delta\mu$	[kJ/kmol]	Differenz des chem. Potentials, Triebkraft
ρ	[kg/ m^3]	Dichte
ϑ	[K]	Temperatur

Indizes

F	Feed
H	Zwischenerhitzung
i,j,k	Komponente i,j,k
K	Kondensation
L	liquid
m	mittel
M, Mem	Membran
Mod	Modul
P,p	Permeat
R	Retentat
s	Sattdampfzustand
W	Wasser
α	Eintritt
ω	Austritt
0	Standard-, Referenzzustand

Kapitel 13**Symbole**

a	[-]	Aktivität
A	[m^2]	Fläche
Bo	[-]	Bodensteinzahl
c	[kmol/ m^2]	Molenkonzentration
d	[m]	Durchmesser
D	[m^2/s]	Diffusionskoeffizient
E	[J/kmol]	Aktivierungsenergie
f	[bar]	Fugazität
F	[m^2]	Flächenverhältnis
ΔH	[kJ/mol]	Enthalpie
J_2	[-]	Kennzahl zum Joule-Thomson-Effekt
k	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
K_f	[-]	Druckverlustkennzahl
Kn	[-]	Knudsenzahl
L	[m]	Länge
M	[kg/kmol]	Molmasse
n_V	[kmol/ m^3]	Moleküldichte
\dot{n}	[kmol/s]	Stoffmengenstrom
\dot{n}''	[kmol/ $m^2 s$]	flächenspezifischer Stoffmengenstrom
p	[bar]	Druck
P	[-]	Permeationszahl
Pe	[-]	Pecletzahl
Q	[kmol/ $m^2 h bar$]	integrale Permeabilität

R	[kJ/kmol K]	allgemeine Gaskonstante
r	[m]	Radius
S	[–]	Sorptionskoeffizient
S	[–]	Selektivität
St		Stantonzahl
T	[K]	Temperatur
\dot{V}	[m ³ /h]	Volumenstrom
\dot{V}''	[m ³ /m ² h]	flächenbezogener Volumenstrom
x	[–]	Molenkonzentration im Feed/Retentat
y	[–]	Molenkonzentration im Permeat
y^*	[–]	Lokal produzierte Permeatkonzentration
z	[m]	Laufkoordinate
α	[–]	(id.) Trennfaktor
γ	[–]	Aktivitätskoeffizient
δ	[m]	Dicke
δ	[–]	Druckverhältnis
η	[kg/m s]	Viskosität
η	[–]	Ausbeute
λ	[m]	freie Weglänge
μ	[kJ/kmol]	chemisches Potential
μ	[K/bar]	Joule-Thomson-Koeffizient
ϕ	[–]	Fugazitätskoeffizient, Splitfaktor
ρ	[kg/m ³]	Dichte
θ	[–]	Splitfaktor

Indizes

F	Feed
G	Gas
ges	gesamt
i	innen
i,j,k	Komponente i,j,k
M, Mem	Membran
Mod	Modul
max	maximal
N	Normzustand
P	Permeat
P	Pore
R	Retentat
α	Eintritt
ω	Austritt
0	Standard-, Referenzzustand

1 Membranprozesse

1.1

Membranprozesse – Triebkräfte und Transportwiderstände

1.1.1

Einleitung

Obwohl Membranen in der Natur eine überragende Rolle bei allen Stofftrennverfahren spielen, ist es für den Ingenieur immer wieder faszinierend, daß mit Hilfe solch empfindlicher Gebilde, wie es synthetisch hergestellte Membranen sind, technische Trennprozesse im großen Maßstab und über lange Zeit durchgeführt werden können.

Dabei scheinen die Membranprozesse selbst relativ einfache Trennprozesse zu sein.

Im weitesten Sinne ist jede Membran ein Filter, und wie bei der normalen Filtration erfolgt die Trennung dadurch, daß mindestens eine Komponente des zu trennenden Gemisches die Membran nahezu ungehindert passieren kann, während andere Komponenten mehr oder weniger stark zurückgehalten werden (Abb. 1.1).

Typisch für alle Membrantrennverfahren sind zwei Eigenschaften:

- Membrantrennverfahren trennen rein physikalisch, d.h. die zu trennenden Komponenten werden weder thermisch noch chemisch oder biologisch verändert. Damit ist zumindest im Prinzip eine Wiedergewinnung und Wiederverwendung der Komponenten der Mischung möglich.
- Membranverfahren sind modular aufgebaut und können damit an jede Kapazität angepaßt werden.

Im Gegensatz zu einem herkömmlichen Filter erlauben Membranen eine Trennung bis in den molekularen Bereich und stehen damit in Konkurrenz zu klassischen Grundoperationen der Verfahrenstechnik wie Destillation und Adsorption. Abbildung 1.2 zeigt die Abgrenzung der Membranverfahren zu anderen Trennprozessen hinsichtlich Partikeldurchmesser und Trennprinzip.

1.1.2

Grundbegriffe – Selektivität, Fluß, Triebkraft

Bevor nun auf Grundlagen, Einzelverfahren und Anwendungen eingegangen wird, scheint es zweckmäßig, den Zusammenhang zwischen einem Gesamtprozeß und dem Geschehen am Membranelement anhand von Abb.

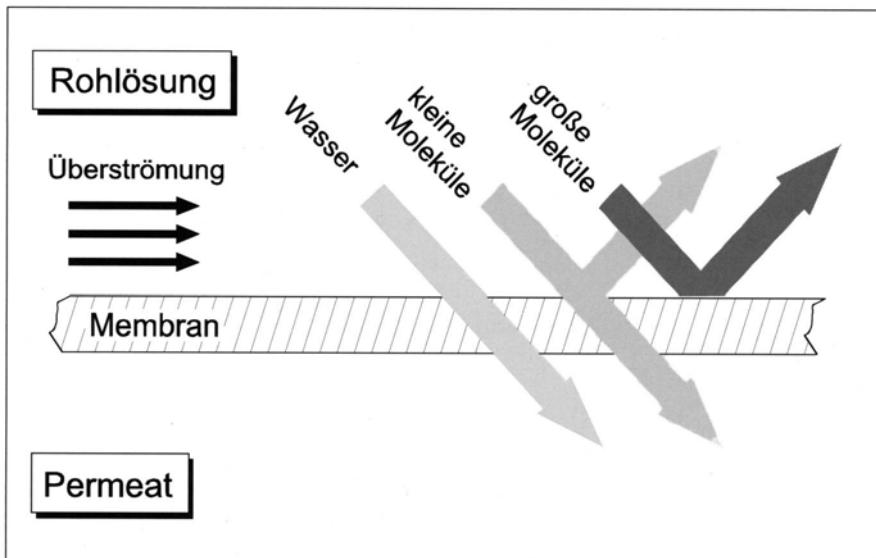


Abb. 1.1. Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranverfahren

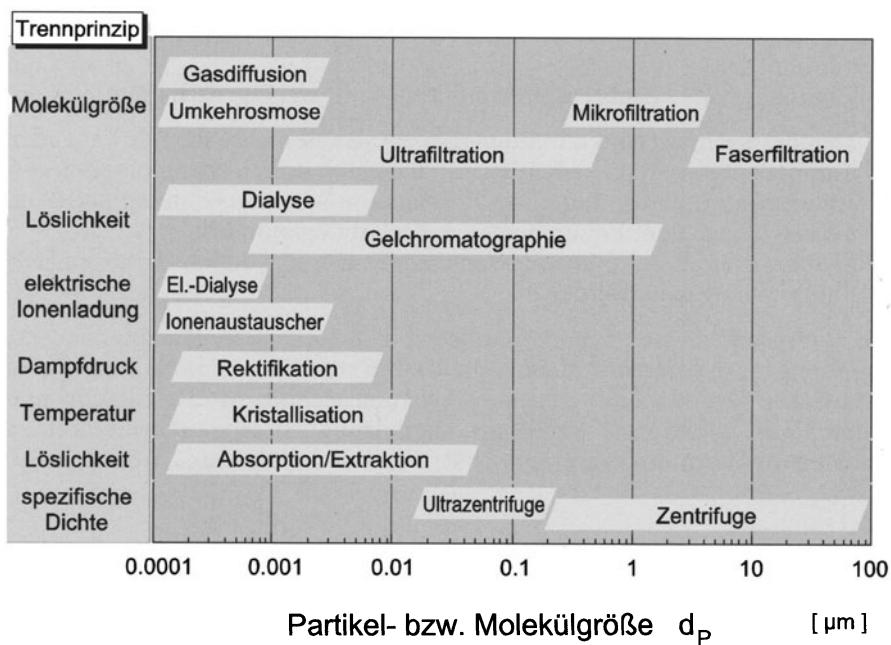


Abb. 1.2. Einordnung der Membranverfahren in die Trenntechnik

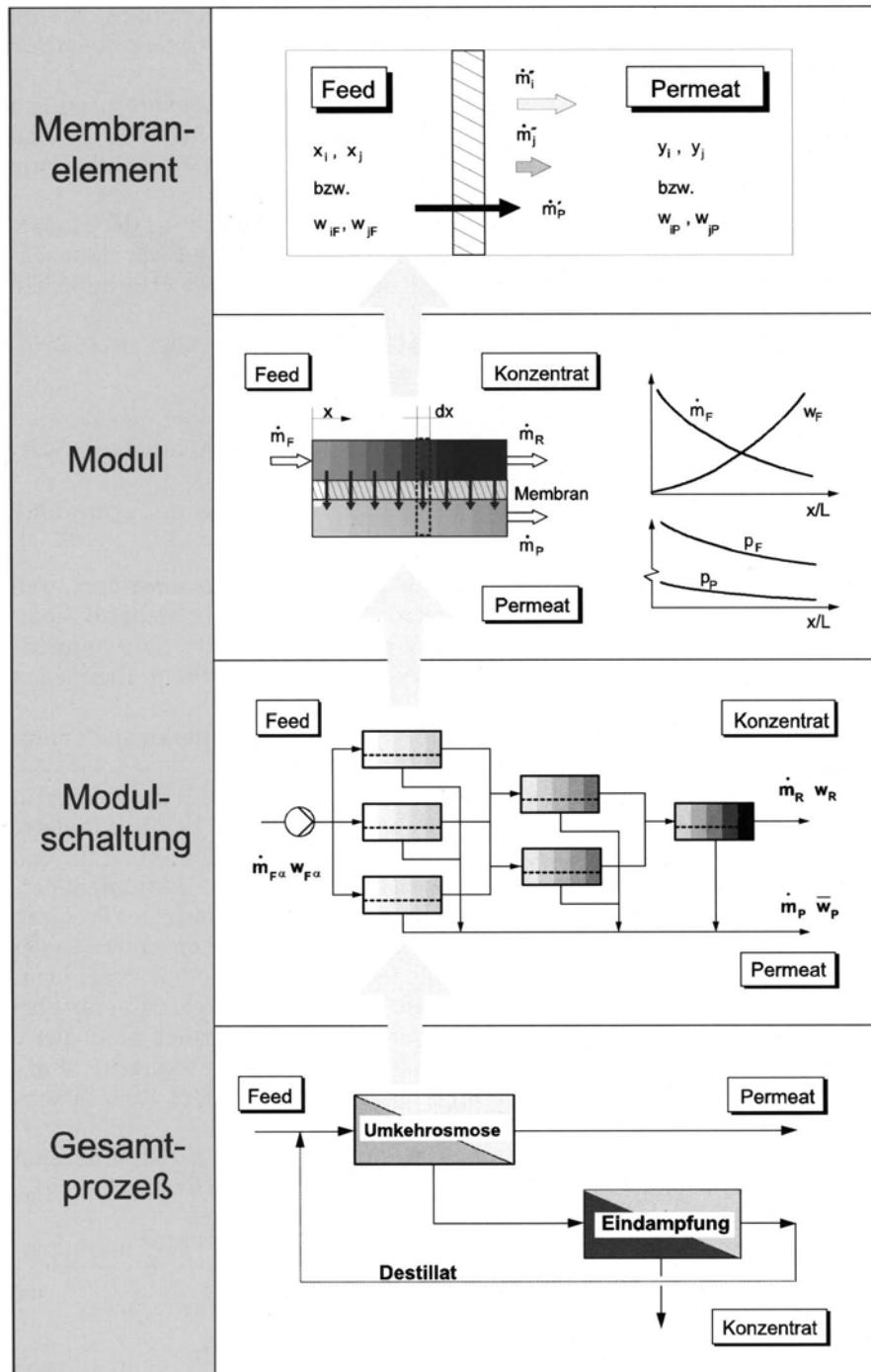


Abb. 1.3. Betrachtungsebenen einer Membranprozeßentwicklung

1.3 zu verdeutlichen. Sie zeigt alle wesentlichen Fragestellungen, die im Laufe einer Prozeßentwicklung experimentell und rechnerisch zu bearbeiten sind.

Kern aller Membranverfahren ist selbstverständlich die *Membran*, mit den örtlich an und in ihr stattfindenden Transportvorgängen. Beim *Modul* sind zusätzlich die sich längs der Verfahrensstrecke ändernden Feldgrößen, wie z.B. die Konzentration, zu berücksichtigen.

In der *Membrananlage* tritt als weiterer Punkt die Verschaltung der Module hinzu und beim *Gesamtprozeß* schließlich muß über optimale Koppelkonzentrationen zwischen Membrananlage und der gegebenenfalls erforderlichen anderen Trennstufe nachgedacht werden.

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

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

Dabei wird die Leistungsfähigkeit bewußt an zweiter Stelle aufgeführt, weil eine geringe Leistung in vielen Fällen relativ leicht durch ein Mehr an Membranfläche ausgeglichen werden kann, eine geringe Selektivität aber zu mehrstufigen Prozessen führt, die in aller Regel gegenüber meist vorhandenen Alternativverfahren nicht konkurrenzfähig sind.

Das gewünschte Produkt kann je nach Selektivität der Membran und Trennaufgabe sowohl als Retentat als auch als Permeat anfallen.

Sowohl Fluß als auch Selektivität sind *lokale* Größen, die sich in der Regel in der technischen Apparatur (Modul) entlang der Membran deutlich ändern. Abbildung 1.4 zeigt schematisch das Prinzip der Membrantrennung für den meist eingesetzten 3-End-Modul. Hier wird ein Feedstrom in 2 Ströme unterschiedlicher Zusammensetzung gespalten, in das Retentat sowie das Permeat. Wie aus der Darstellung zu erkennen ist, steigt im Feed die Konzentration der schlechter permeierenden (zurückgehaltenen) Komponente mit zunehmender Membranfläche entlang des Moduls an. Dies hat zur Folge, daß selbst bei einer lokal gleichbleibenden Selektivität der Membran die örtlich produzierte Konzentration an schlechter permeierender Komponente entsprechend ansteigt und sich insgesamt am Permeatausgang eine mittlere Permeatkonzentration einstellt.

Der Fluß ist der auf die Fläche bezogene Stoffstrom, hat also die Dimension Masse/Fläche · Zeit. Zu unterscheiden ist hier noch zwischen Gesamtfluß \dot{m}''_{ges} und Partialfluß \dot{m}''_i , wobei selbstverständlich $\dot{m}''_{\text{ges}} = \sum \dot{m}''_i$ gilt.

Die Selektivität $S_{ij}|_x$ ist, wie in der Trenntechnik üblich, über die Zusammensetzung des Produktes und der Ausgangsmischung definiert.

Für eine binäre Mischung ergibt sich also z.B. über die Molenbrüche:

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

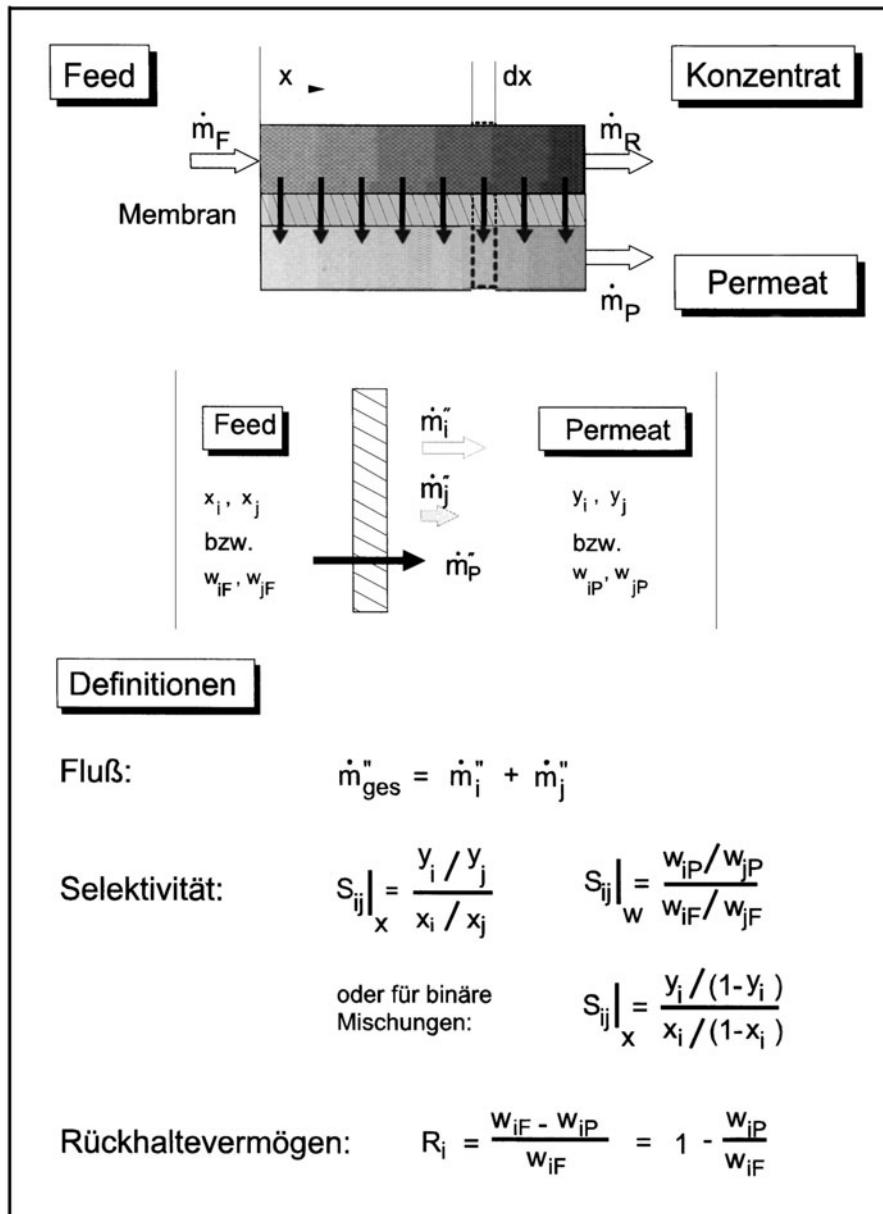


Abb. 1.4. Definition der wichtigsten Größen zur Membrancharakterisierung

oder über Massenkonzentrationen:

$$S_{ij}|_w = \frac{w_i/w_j|_P}{w_i/w_j|_F} \quad (1.2)$$

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

Zu erwähnen ist, daß sich neben der Selektivität S_{ij} auch noch ein anderes Maß für die Trennschärfe von Membranen eingebürgert hat, das sogenannte Rückhaltevermögen für eine Schlüsselkomponente i :

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

Auch hier kann selbstverständlich jedes Konzentrationsmaß zur Definition herangezogen werden, wobei die Zahlenwerte auch von der Wahl des Konzentrationsmaßes abhängen.

Fluß und Selektivität werden ihrerseits durch den Stofftransport in der Membran bestimmt (Membrantrenncharakteristik). Im wesentlichen sind es nun zwei unterschiedliche Mechanismen, die für den Stofftransport in Membranen, die Permeation, verantwortlich sind: Der Transport durch Poren – im einfachsten Fall ein rein konvektiver Transport – oder ein Transport aufgrund von Diffusion, wozu die transportierte Komponente aber zunächst in der Membranphase gelöst sein muß.

Idealisierend werden Membranen daher entweder als reine Porenmembranen oder als reine Lösungs-Diffusions-Membranen („dichte“ Membranen) betrachtet.

Dabei muß aber betont werden, daß in realen Membranen diese beiden grundsätzlichen Transportmechanismen durchaus beide nebeneinander vorkommen können.

Im Falle eines rein konvektiven Fluxes (Porenmembran) ist die Triebkraft für den Stofftransport eine Druckdifferenz zu beiden Seiten der Membran. Bei „dichten“ Lösungs-Diffusions-Membranen hingegen findet ein rein diffusiver Transport statt und wie bei allen diffusionskontrollierten Stoffaustauschvorgängen ist hier die *Triebkraft die Differenz des elektrochemischen Potentials zu beiden Seiten der Membran*.

Die einzelnen Membranprozesse unterscheiden sich aber darin, wie diese Potentialdifferenz aufgeprägt wird. Tabelle 1.1 zeigt für verschiedene Membranprozesse, wie die Triebkraft realisiert wird und welche Zustandsformen zu beiden Seiten der Membran herrschen. Darüber hinaus zeigt die Tabelle, ob für den Prozeß „dichte“ oder „poröse“ Membranen eingesetzt werden.

Bevor die wichtigsten Membranprozesse in ihren Besonderheiten behandelt werden, erscheint es gleichermaßen wichtig und reizvoll, die Prozesse der Umkehrosmose (RO = reverse osmosis), Pervaporation (PV) und Gaspermeation (GP) – drei heute wichtige Membranprozesse – gemeinsam zu betrachten. Ihnen gemeinsam ist der Einsatz von Lösungs-Diffusions-Membranen.

Tabelle 1.1. Zusammenstellung von heute genutzten Membranprozessen

Membran- prozeß	Phasen	Triebkraft	Membrantyp	Anwendung
Umkehr- osmose	fl/fl	Druckdifferenz bis 200 bar	asymmetrische Lösungs- Diffusions-Membran (LMD)	Aufbereitung wäßriger Systeme
Nano- filtration	fl fl	Druckdifferenz bis 60 bar	asymmetrische Lösungs- Diffusions-Membran mit eingebauten iono- genen Gruppen (LMD)	Faktionierung von gelösten Stoffen in wäßriger Lösung
Ultra- filtration	fl /fl	Druckdifferenz bis 10 bar	asymmetrische Poren- Membran	Konzentrieren, Fraktionie- ren und Reinigen makro- molekularer, wäßriger Lösungen
Elektro- dialyse	fl/fl	elektrisches Feld ortho- gonal zur Membran	symmetrische LDM mit eingebauten ionogenen Gruppen	Abtrennung von Ionen aus wäßrigen Lösungen
Perva- poration	fl/g	Absenken des permeatseitigen Partialdruckes	asymmetrische Lösungs- Diffusions-Membran (LMD)	Abtrennung von Spuren- stoffen aus wäßrigen oder organischen Lösungen
Gasper- meation	g/g	Überdruck Feed – 80 bar oder partielles Vakuum per- meatseitig	asymmetrische Lösungs- Diffusions-Membran (LMD)	Trennung: Wasserstoff/Stickstoff Kohlendioxid/Methan Sauerstoff/Stickstoff

Bei der Umkehrosmose sind sowohl das Einsatzgemisch als auch das Permeat flüssig, bei der Pervaporation ist das Einsatzgemisch flüssig und das Permeat dampfförmig. Bei der Gaspermeation schließlich sind Einsatzgemisch und Permeat gasförmig (Abb. 1.5).

Während bei der Umkehrosmose die Triebkraft für die bevorzugt permeierende Komponente immer durch einen Überdruck auf der Zulaufseite realisiert wird, wird die Triebkraft bei der Gaspermeation je nach Anwendungsfall durch Überdruck auf der Zulaufseite oder durch Unterdruck auf der Permeatseite erzeugt.

Für die Pervaporation ist charakteristisch, daß der Partialdruck der permeierenden Komponenten immer kleiner ist als der zugehörige Sattdampfdruck, so daß diese auf der Rückseite der Membran verdampfen müssen. Die hierzu notwendige Enthalpie wird in aller Regel dem flüssigen Rohgemisch entzogen. Nur der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß Gase prinzipiell auch mit Hilfe poröser Membranen getrennt werden können. Der Trenneffekt ist aber sehr klein, so daß diese Variante nur in Sonderfällen interessant sein kann.

Es kann aber nicht genug betont werden, daß Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten sich in Lösungs-Diffusions-Membranen gleich verhalten.

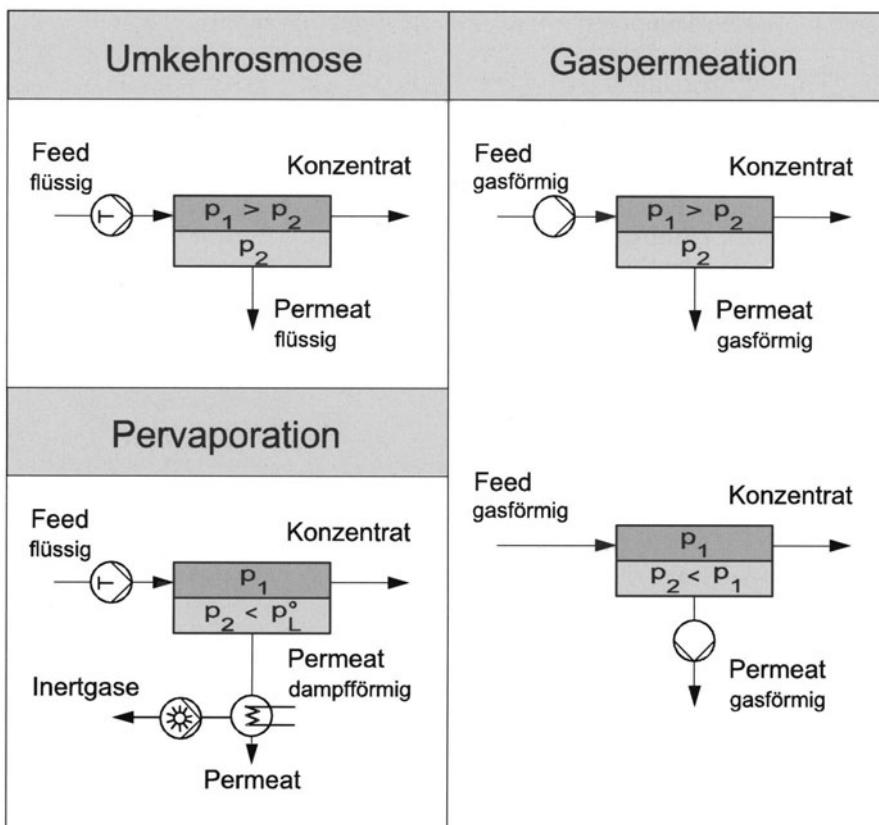


Abb. 1.5. Prinzip der Umkehrosmose, Pervaporation und Gaspermeation

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

„Offenbar kann es etwas, was Dialyse¹ der Gase wäre, nicht geben, denn die Dialyse involviert den Durchgang einer Substanz durch eine aus weichem, kolloidalen Material bestehende Scheidewand, welche ganz frei von offenen Kanälen und deshalb undurchdringlich für Gas als solches sein muß.“

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

Thomas Graham, 1866

¹ Graham versteht hierunter Trennung von Gemischen durch nicht poröse Membranen.

Können bei Mehrkomponentensystemen Kopplungsvorgänge ausgeschlossen werden, so ist die Triebkraft für eine permeierende Komponente einer Mischung „i“ ausschließlich die Differenz des elektrochemischen Potentials dieser Komponente $\Delta\mu_i$ zu beiden Seiten der Membran. Dabei reduziert sich diese Differenz außer in Sonderfällen (Nanofiltration, Elektrodialyse) auf die Differenz des chemischen Potentials.

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_i} \right)_{p, T, x_i, x_k} \quad (1.4)$$

und entspricht damit der Arbeit, die ein System mindestens leisten muß, um eine Konzentrationsänderung (1 → 2) durchzuführen:

$$W_{12} = \int_1^2 \mu_i(T, p, x_i) dx_i \quad (1.5)$$

Mit dem chemischen Potential von Komponenten in Flüssigkeiten

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p^0) + \mathcal{R} T \ln a_i(T, p^0, x_i) + \tilde{V}_i(p - p^0) \quad (1.6)$$

und von Komponenten in (idealnen) Gasmischungen

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + \mathcal{R} T \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (1.7)$$

folgt mit der Definitionsgleichung für den osmotischen Druck

$$\pi_i = - \frac{\mathcal{R} \cdot T}{\tilde{V}_i} \cdot \ln a_i \quad (1.8)$$

für den Transport der Komponente i bei der Umkehrosmose

$$\Delta\mu_i|_{RO} = \tilde{V}_i \cdot [p_F - p_P - (\pi_{i,F} - \pi_{i,P})] = \tilde{V}_i \cdot [\Delta p - \Delta\pi_i] \quad (1.9)$$

Die Beziehung lässt erkennen, woher der Prozeß seinen Namen erhalten hat. Übersteigt die transmembran angelegte Druckdifferenz Δp die Differenz der osmotischen Drücke, so wird das Phänomen „Osmose“ gewissermaßen umgekehrt.² Während bei der Osmose beispielsweise Wasser über eine selektive Membran in Richtung der konzentrierten Lösung, beispielsweise Salzlösung, fließt, lässt sich bei $\Delta p > \Delta\pi_W$ reines Wasser aus einer Salzlösung „abpressen“.

Bei der Pervaporation wird nur bei mäßigen Überdrücken (2–4 bar) gearbeitet. In guter Näherung darf dann der Term $\tilde{V}_i(p_F - p_i^0)$ vernachlässigt werden:

$$\Delta\mu_i|_{PV} = \mathcal{R} T \ln \frac{a_{iF} p_i^0}{p_{iP}} = \mathcal{R} T \ln \frac{\gamma_{iF} x_i p_i^0}{p_{iP}} = \tilde{V}_i \left(\frac{\mathcal{R} T}{\tilde{V}_i} \ln \frac{p_i^0}{p_P y_i} - \pi_{iF} \right) \quad (1.10)$$

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

$$\Delta\mu_i|_{GP} = \mathcal{R} T \ln \frac{p_{iF}}{p_{iP}} = \mathcal{R} T \ln \frac{p_F x_i}{p_P y_i} \quad (1.11)$$

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

$$x_{Eth, max} = 1 - \exp\left(-\frac{\tilde{V}_{H_2O} \Delta p}{\mathcal{R} T}\right) = 0,1355 \wedge w_{Eth, max} = 0,286 \quad (1.12)$$

($\mathcal{R} = 8,31 \text{ kJ/kmol K}$, $\tilde{V}_{H_2O} = 0,018 \text{ m}^3/\text{kmol}$, $T = 298 \text{ K}$, $\Delta p = 200 \text{ bar}$)

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

Für die Pervaporation folgt mit „ i “ = H₂O

$$\gamma_{iF} x_i \geq \frac{y_i p_P}{p_i^0} \quad (1.13)$$

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

$$x_{Eth, max} = 0,9930 \wedge w_{Eth, max} = 9,9973$$

$$x_{H_2O, min} = 0,0070 \text{ d.h.}$$

$$(y_{H_2O} = 0,95, T = 373 \text{ K}, \gamma_{H_2O, F} \approx 2,75)$$

Dies entspricht einem osmotischen Druck von $\pi_{H_2O} = 5300,91 \text{ bar}$ ($\gamma_{H_2O}(25^\circ\text{C}) \approx 3,06$). Obwohl Umkehrosmose und Pervaporation prinzipiell gleiches Trennpotential besitzen, kann demnach die Pervaporation praktisch noch aus wesentlich höher konzentrierten Gemischen Wasser abtrennen. Die Pervaporation umgeht das Problem des osmotischen Druckes allerdings um den Preis, daß dem System die Verdampfungsenthalpie zugeführt und im Kondensator auf sehr niedrigem Temperaturniveau auch wieder entzogen werden muß.

Bei der Gaspermeation folgt aus der Bedingung $\Delta\mu_i \geq 0$ zunächst $p_F x_i > p_P y_i$. Diese Bedingung ist leicht einzuhalten, wenn die Rohmischung mit Gehalten an bevorzugt permeierender Komponente von $x_F = 0,2 - 0,5$ vorliegt, wie dies bei der Sauerstoffanreicherung und der Biogasaufkonzentrierung der Fall ist. Anders sieht es aber aus, wenn beispielsweise Lösemitteldämpfe aus vergleichsweise gering belasteten Abluftströmen abgetrennt werden sollen. Aus wirtschaftlichen Gründen können große Abluftströme nicht verdichtet werden, und

in solchen Fällen muß die Triebkraft über Unterdruck auf der Permeatseite aufgeprägt werden. Geht man wiederum von einem Druck im Permeattraum von 20 mbar an der Membranoberfläche aus, so folgt, daß auch bei Gehalten an Lösungsmitteln in der Abluft von beispielsweise $x = 0,01 = 40 \text{ g/m}^3$ und bei sehr selektiven Membranen keineswegs „reines“ Lösungsmittel abgetrennt werden kann: Hierzu wäre ein Druckverhältnis von $p_F/p_P = 1000(!)$ notwendig, was technisch allein durch permeatseitigen Unterdruck nicht zu realisieren ist.

Aufgabe:

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

$$\pi_{H_2O} = -\frac{\mathcal{R} \cdot T}{\tilde{V}_{H_2O}} \cdot \ln a_{H_2O} \approx -\frac{\mathcal{R} \cdot T}{\tilde{V}_{H_2O}} \cdot \ln x_{H_2O} \approx \frac{\mathcal{R} T}{\tilde{V}_{H_2O}} x_{\text{Salz}} = b w_{\text{Salz}}$$

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

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

Lösung:

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

$$\begin{aligned}\Delta p &= \Delta \pi = b(w_R - w_P) \\ R &= 1 - \frac{w_P}{w_R} \\ \Delta p &= b w_R R \\ \rightarrow w_R &= \frac{64 \text{ bar}}{8 \text{ bar/Gew.-\%} \cdot 0,8} = 10\%\end{aligned}$$

1.1.3

Transportwiderstände an der Membran

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

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

- Druckverluste in Feed und Permeat (Triebkraftverluste),
- die sogenannte Konzentrationspolarisation (Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Komponente),
- der Transportwiderstand der porösen Stützschicht und
- im Falle der Pervaporation, Wärmetransportwiderstände.

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

$$RO \quad \Delta\mu_i = \tilde{V}_i [(p_F - p_P) - (\pi_{i_F} - \pi_{i_P})]$$

$$PV \quad \Delta\mu_i = \tilde{V}_i \left(\frac{R T}{\tilde{V}_i} \ln \frac{p_i^0}{p_P y_i} - \pi_{i_F} \right)$$

$$GP \quad \Delta\mu_i = R T \ln \frac{p_F x_i}{p_P y_i}$$

Einfluß

von:

- Druckverlust Feed
- Druckverlust Permeat
- Konzentrationspolarisation Feed
- Konzentrationspolarisation Permeat

auf:

- p_F
- p_P
- x_i, π_{i_F}
- y_i, π_{i_F}

Tabelle 1.3. Einfluß von Druckverlusten auf die Triebkraft

Druckverlust-Einfluß:

$$f = \frac{\Delta\mu_{io} - \Delta\mu_i}{\Delta\mu_{io}}$$

RO	$p_F = 70 \text{ bar}$ $p_P = 1 \text{ bar}$ $\Pi_F = 30 \text{ bar}$ $\Pi_P = 0 \text{ bar}$ $\Delta p_F = \Delta p_P = 1 \text{ bar}$ $f = 0,05$	GP_u	$p_F = 30 \text{ bar}$ $p_P = 1 \text{ bar}$ $x_i = 0,25$ $y_i = 0,90$ $\Delta p_F = \Delta p_P = 1 \text{ bar}$ $f = 0,25$
PV	$x_i = 0,10$ $y_i = 0,90$ $p_i^0 = 4731 \text{ mbar}$ $(H_2O, T = 80^\circ C)$ $p_P = 30 \text{ bar}$ $\Pi_F = 2615 \text{ bar}$ $\Delta p_F = 30 \text{ mbar}$ $f = 0,55$	GP_u	$p_F = 1 \text{ bar}$ $p_P = 30 \text{ mbar}$ $x_i = 0,50$ $y_i = 0,90$ $\Delta p_F = \Delta p_P = 30 \text{ mbar}$ $f = 0,27$

Welche Transportwiderstände dominieren, hängt davon ab, wie die Triebkraft erzeugt wird. Hierbei spielen Aggregatzustände und Druckniveau eine entscheidende Rolle.

Die in Tabelle 1.2 für die Triebkraft hergeleiteten Beziehungen eignen sich sehr gut für eine Diskussion darüber, welche Transportwiderstände im einzelnen Prozeß eine Rolle spielen.

Tabelle 1.3 zeigt am Beispiel der Druckverluste eines Systems, daß insbesondere dort, wo die Triebkraft über ein partielles Vakuum realisiert wird (PV,

GP_u) schon absolut gesehen kleine Druckverluste zu einem großen Abfall der Triebkraft führen. Die Tabelle zeigt darüber hinaus, daß auch bei der Gaspermeation mit feedseitigem Überdruck die permeatseitigen Druckverluste eine andere Bedeutung haben als bei der Umkehrsmose.

Dies ist bei der Modulentwicklung und ebenso bei der Entwicklung der porösen Stützschichten für die asymmetrische Membranen zu berücksichtigen.

Dabei darf nicht übersehen werden, daß der massenspezifische Reibungsdruckverlust von Gasen und Dämpfen wegen ihrer Kompressibilität gemäß $\Delta p/L \sim 1/p$ mit sinkendem Druckniveau zunimmt!

1.1.4

Zusammenfassung

Seit Anfang der 70er Jahre finden die Membranverfahren zunehmend Eingang in die Technik. Dabei reicht der Einsatz von Membranen von der Trennung niedermolekularer Mischungen, z.B. H_2/N_2 bis hin zur Abtrennung feinverteilter Feststoffe aus Suspensionen. Dementsprechend sind sehr unterschiedliche Membrantypen entwickelt worden, die sich jedoch hinsichtlich des Stofftransportes in zwei Kategorien, nämlich Porenmembranen und Lösungs-Diffusions-Membranen, einteilen lassen.

Während der Stofftransport innerhalb von Porenmembranen in erster Linie konvektiv erfolgt, wird der Stofftransport bei idealen Lösungs-Diffusions-Membranen allein aufgrund von Diffusion bestimmt.

Triebkraft für die permeierende Komponente ist bei allen diffusionskontrollierten Membranprozessen die Differenz des elektro-chemischen Potentials zu beiden Seiten der Membran. Die Diskussion dieser Triebkraft lässt die Gemeinsamkeiten aller Prozesse mit Lösungs-Diffusions-Membranen – Umkehrsmose, Pervaporation und Gaspermeation – klar erkennen. Darüber hinaus zeigt sie, wie unterschiedlich empfindlich die einzelnen Prozesse auf Effekte wie Konzentrationspolarisation, Druckverluste und Wärmetransportwiderstände reagieren und welche Maßnahmen im Hinblick auf eine Prozeßoptimierung getroffen werden müssen.

1.2

Membranen – Strukturen, Werkstoffe und Herstellung

1.2.1

Einleitung

Bei der Projektierung und Verfahrensentwicklung eines jeden Membrantrennverfahrens kann heute auf ein breites Angebot selektiver und beständiger Membranmaterialien zurückgegriffen werden, die für die unterschiedlichsten Anwendungsfälle optimiert wurden. Diese Fülle unterschiedlicher Membranmaterialien und Herstellungsbedingungen macht es erforderlich, die Beschaffenheit und Leistungsfähigkeit von Membranen für jeden Prozeß gesondert darzustellen. Auch im Rahmen dieses Buches werden daher bei jedem Verfahren Membranwerkstoffe und Trennmechanismen eingehend behandelt.

Im folgenden soll dennoch eine kurze generelle Einführung in die Werkstoffe und Strukturen von kommerziell erhältlichen Membranen gegeben werden, einerseits in dem Bemühen um eine möglichst vollständige Darstellung der „Membranprozesse“, andererseits weil hier bereits grundlegende Kenntnisse auf diesem Gebiet zu einem wesentlich tieferen Verständnis für die Vorgänge in einer Membran führen.

1.2.2

Klassifizierung von Membranen

Allgemein kann eine Membran als selektive Barriere zwischen zwei Phasen unterschiedlicher Konzentration aufgefaßt werden. Diese makroskopische Definition hilft bei der für die Betrachtung von Membrantransportvorgängen erforderlichen mikroskopischen Beschreibung nicht weiter, da sie nichts über die Struktur und die Funktion einer Membran aussagt.

Eine für Ingenieurbelange eher geeignete Beschreibung orientiert sich an globalen Membraneigenschaften (dick, dünn, homogen, heterogen) und führt zu einer Klassifizierung hinsichtlich Herkunft, Morphologie und Struktur (Abb. 1.6).

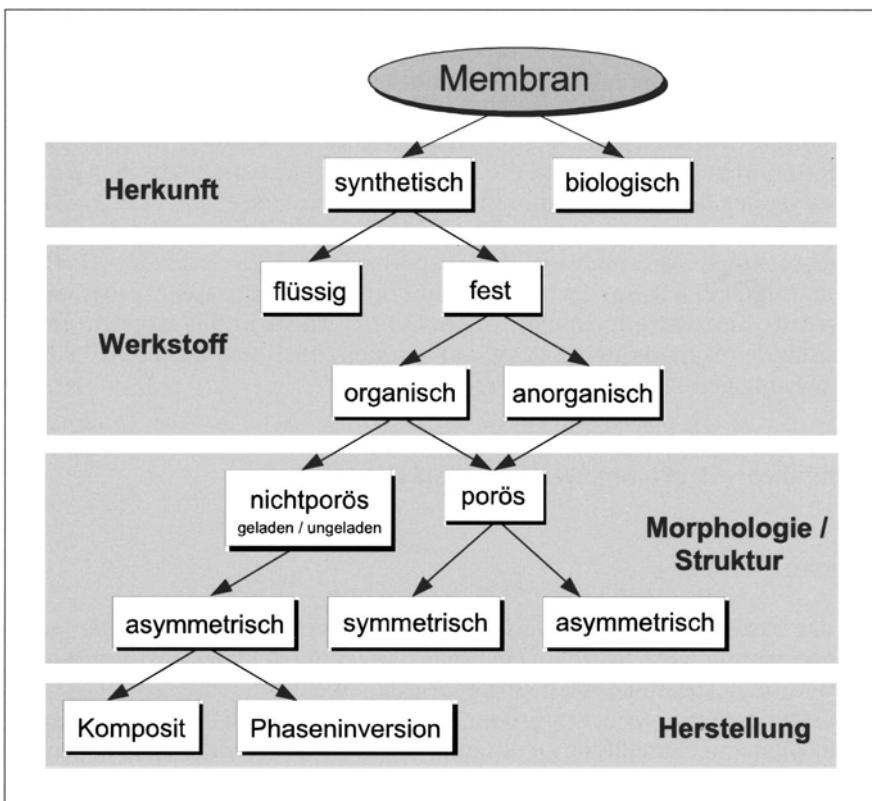


Abb. 1.6. Klassifizierung von Membranen

Eine erste Klassifizierung unterscheidet biologische und synthetische Membranen. Biologische Membranen (Plasma, Zellmembran) sind unverzichtbar für jegliches irdisches Leben, da alle Stofftransportvorgänge einer Zelle mit ihrer Umgebung nur über Zellmembranen ablaufen. Sowohl hinsichtlich Struktur und Funktionalität als auch hinsichtlich der Stofftransportmechanismen unterscheiden sich biologische Membranen jedoch stark von den für technische Zwecke einsetzbaren, synthetischen festen Membranen, auf die sich die Ausführungen hier im folgenden beschränken.

Synthetische, feste Membranen können aus organischen und anorganischen Materialien hergestellt werden, wobei die organischen Polymermembranen eine wesentlich größere Bedeutung erlangt haben, als die erst in den letzten Jahren verstärkt angebotenen, bislang meist auf Porenmembranen beschränkten anorganischen Materialien.

Die Unterscheidung der Membranen hinsichtlich Morphologie und Struktur ist eng verbunden mit dem Trennmechanismus und daraus folgend mit der Anwendung der Membran. So werden poröse Membranen hauptsächlich in den Verfahren Ultra-/Mikrofiltration und Dialyse eingesetzt, während elektrisch neutrale, nicht-poröse Membranen in den Verfahren Umkehrosmose, Pervaporation und Gaspermeation sowie geladene, nicht-poröse Membranen in der Nanofiltration und Elektrodialyse verwendet werden.

Alle diese Membranen können symmetrisch oder asymmetrisch hergestellt werden, d.h. mit über die Membrandicke gleichen oder veränderlichen Eigenschaften (z.B. Porengröße).

Asymmetrische Membranen werden integralasymmetrisch aus *einem* Polymer oder zusammengesetzt asymmetrisch aus verschiedenen Polymeren hergestellt und lassen sich demzufolge in Phaseninversionsmembranen und Kompositmembranen unterscheiden.

Die dargestellte Klassifizierung der Membranen soll jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß Membranen für jeden Prozeß gesondert optimiert werden müssen. Dies gilt insbesondere auch dort, wo der gleiche Typ Membran für verschiedene Prozesse eingesetzt wird, z.B. Lösungs-Diffusions-Membranen in Komposit-Bauweise, bei denen aktive Schicht und poröse Stützschicht auf die Besonderheiten des Prozesses hinsichtlich Phasenzustand und Triebkraftrealisierung abgestimmt werden müssen.

1.2.3

Organische Membranen

Wie bereits in Abschnitt 1.2.2 angeklungen ist, stützt sich heute nahezu die gesamte Membranteknik auf synthetische Polymermembranen, d.h. auf organische, makromolekulare Verbindungen.

Die Wahl des membranbildenden Polymers für ein konkretes Trennproblem ist dabei nicht willkürlich, sondern orientiert sich an bestimmten strukturellen Erfordernissen der Polymerverbindung. Die Struktureigenschaften bestimmen einerseits sowohl die makroskopischen Eigenschaften wie thermische, chemische und mechanische Beständigkeit, andererseits aber auch die

mikroskopischen, „inneren“ Eigenschaften wie beispielsweise die Permeabilität des Polymers für eine bestimmte Komponente.

Um das Verhalten einer polymeren Membran bei verschiedenen Einsatzbedingungen besser verstehen zu können, ist ein gewisses polymerchemisches Grundverständnis erforderlich.

Im folgenden wird daher eine kurze Einführung in die membrantechnisch wichtigsten Zusammenhänge und Begriffe gegeben. Weitergehende Kenntnisse auf diesem Gebiet vermitteln Bücher von Mulder, Menges und Staude [1–3].

1.2.3.1

Struktureigenschaften von Polymeren

Polymeren sind hochmolekulare, organische Komponenten, die aus einer großen Zahl von Basisverbindungen (Monomere) bestehen.

Die Struktureigenschaften von Polymeren und damit ihre inneren und äußeren Eigenschaften als trennaktive Membran werden wesentlich bestimmt durch

- das Molekulargewicht,
- den chemischen Aufbau und die räumliche Anordnung innerhalb der Makromoleküle sowie
- die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Makromolekülen.

Molekulargewicht. Bei der Polymerisation werden Kettenmoleküle verschiedener Länge gebildet, da der Reaktionsfortschritt eines Makromoleküls statistischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Polymere Verbindungen weisen daher keine einheitliche Molekülgröße, sondern eine Molekulargewichtsverteilung auf. Um dennoch Aussagen über die Kettenlänge machen zu können, wird häufig eine mittlere Molekülgröße in Form eines mittleren Molekulargewichtes oder Polymerisationsgrades angegeben.

Allgemein steigt mit zunehmender Kettenlänge sowohl die Anzahl der Wechselwirkungsstellen innerhalb und zwischen den Makromolekülen als auch die Anzahl der Kettenverhakungen in geknäulten Polymerketten.

Chemischer Aufbau und räumliche Anordnung organischer Makromoleküle. Eine Beschreibung des chemischen Aufbaus und der räumlichen Anordnung organischer Makromoleküle erfordert Angaben über deren

- Konstitution,
- Konfiguration und
- Konformation.

Mit der **Konstitution** wird Auskunft über den chemischen Aufbau eines Moleküls gegeben, d.h. über die am Aufbau des Makromoleküls beteiligten Atome und Moleküle sowie über die Reihenfolge ihrer Verknüpfung.

Man unterscheidet lineare und verzweigte Kettenausbildungen. Die Makromoleküle können aus gleichen (Homopolymer) oder verschiedenen Sorten

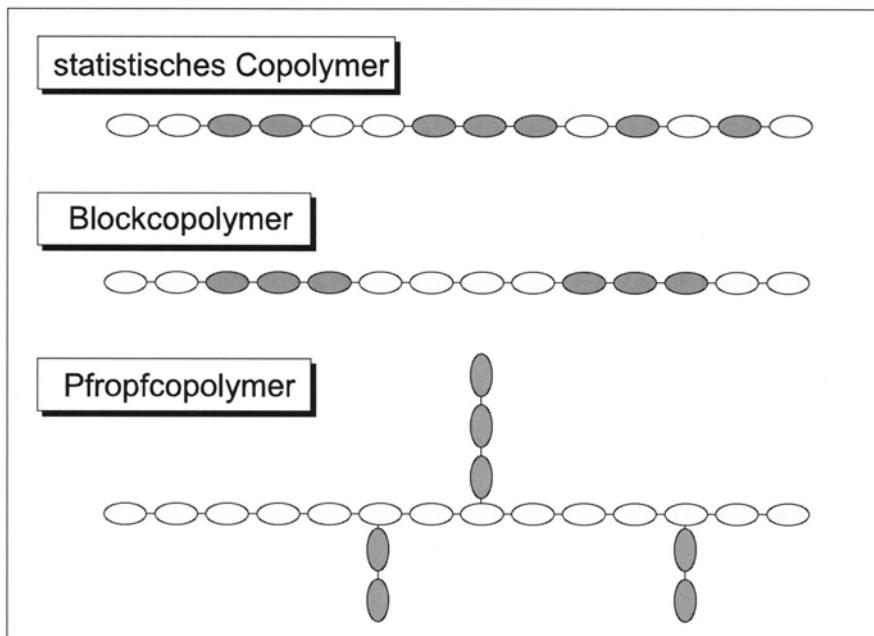


Abb. 1.7. Konstitution von polymeren Verbindungen

von Monomeren aufgebaut sein. Eine unregelmäßige Verknüpfung verschiedener Monomere führt zu einem statistischen Copolymer. Liegen die unterschiedlichen Monomere in jeweils längeren Segmenten vor, so bezeichnet man die entstehenden Makromoleküle als Blockcopolymere. Wird hingegen das andersartige Monomer als Seitenkette an die Hauptkette gebunden, so entstehen Ppropfcopolymere (Abb. 1.7).

Die *Konfiguration* eines Makromoleküls beschreibt die sterische Anordnung der Substituenten an der Hauptkette. Abhängig von der Stellung der Substituenten (Atome oder Atomgruppen, welche die Wasserstoffatome an der Kohlenstoffkette ersetzen) unterscheidet man isotaktische, syndiotaktische und ataktische Anordnungen (Stereoisomerie, s. Abb. 1.8).

Der sogenannte Taktizitätsmodus bestimmt dabei wesentlich die strukturellen Anordnungsmöglichkeiten der Makromoleküle zueinander und damit die Polymereigenschaften. So ist z. B. die Kristallinität eines Polymers abhängig von der räumlichen Regelmäßigkeit der Makromoleküle, d. h. isotaktische Polymere sind meist hochkristallin ausgebildet, während ataktische Polymere überwiegend amorphe (nicht-kristalline) Strukturen besitzen.

Unter *Molekülkonformation* versteht man unterschiedliche räumliche Anordnungen in einem Molekül, die sich allein durch Rotation um die Bindungsachsen einstellen können. Hiermit eng verbunden ist der Begriff der Kettenbeweglichkeit, die eine der Haupteigenschaften von Polymerstrukturen

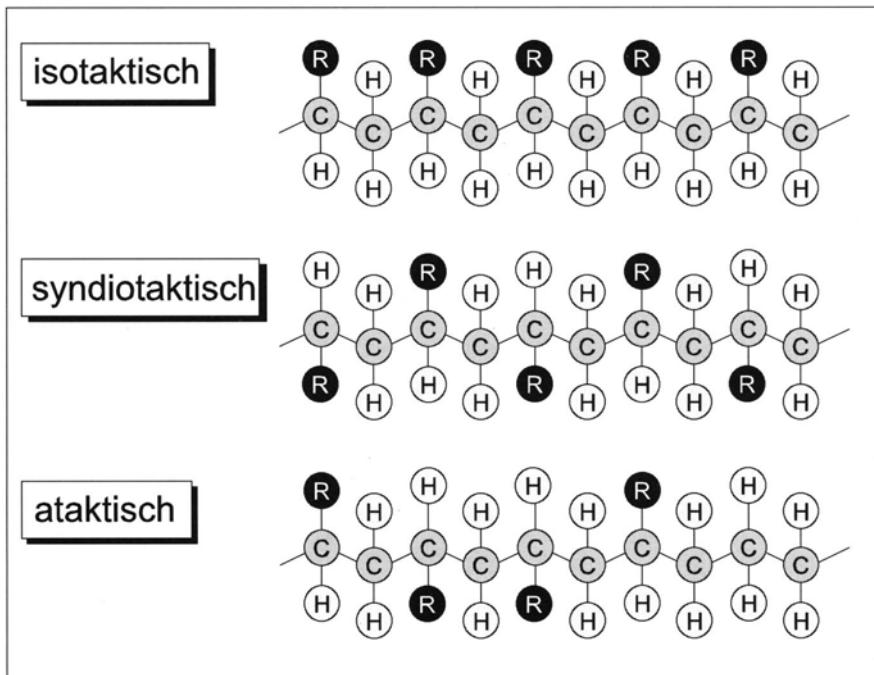


Abb. 1.8. Konfiguration von polymeren Verbindungen

darstellt. Die Kettenbeweglichkeit wird hauptsächlich durch zwei Faktoren bestimmt:

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

Die grundsätzliche Möglichkeit zur Rotation in der Hauptkette ergibt sich aus der Bindungsart. Besteht ein Makromolekül in der Hauptkette überwiegend aus gesättigten, rotationsfähigen C–C-Einfachbindungen, so wird dieses Molekül flexibler sein als ein aus ungesättigten, steifen C–C-Doppelbindungen aufgebautes Molekül. Die Zahl der insgesamt stabilen und damit möglichen Konformationen wird jedoch aus Art und Anzahl der Seitengruppen bestimmt. Diese Substituenten führen teils aus sterischen Gründen, teils aber auch wegen ihrer gleichen Ladungen dazu, daß die für Drehbewegungen erforderlichen Aktivierungsenergien sehr hoch liegen und verursachen dadurch steife Polymere.

Beispielsweise führt die Einbindung von heterocyclischen und aromatischen Gruppen in die Hauptkette zu einer deutlichen Verringerung der Kettenbeweglichkeit, allerdings nimmt die chemische und thermische Beständigkeit gleichzeitig zu.

Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen. Neben den Eigenschaften der Makromoleküle selbst werden die Struktureigenschaften der Polymere auch

stark durch die Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen bestimmt. Zwischen Polymerketten können primäre Wechselwirkungskräfte in Form einer kovalenten Bindung auftreten (vernetzte Polymere) oder sekundäre Wechselwirkungskräfte.

Jede dieser Wechselwirkungen verursacht deutlich kleinere Bindungskräfte als die primären. Mit abnehmende Bindungskraft unterscheidet man:

- Wasserstoffbrückenbindungen,
- Dipol-Kräfte und
- Dispersionskräfte.

Eine Vernetzung der Polymermoleküle wird oft mittels chemischer Reaktion erreicht, wobei die Kettenmoleküle kovalent miteinander verbunden werden. Der entscheidende, das Strukturverhalten beschreibende Parameter ist der Vernetzungsgrad, eine Maßzahl für die Netzwerkdichte. Bei dichten, engmaschigen Netzwerken sind die zwischen den Molekülen zusätzlich wirkenden Sekundärbindungen für die thermische, chemische und mechanische Beständigkeit kaum von Bedeutung.

Bei weitmaschigen Netzwerken hingegen wird das Strukturverhalten wesentlich durch Sekundärbindungen bestimmt. Sind diese Sekundärbindungen sehr stark ausgeprägt, wie beispielsweise die Wasserstoffbrückenbindungen, so fungieren sie zum Teil als physikalische Vernetzung und rufen ähnliche Eigenschaften wie die kovalente Vernetzung hervor, z.B. Unlöslichkeit des Polymers (Cellulose, Polyamide).

Glasübergangstemperatur und Kristallinität. Abschließend sollen noch zwei globale Struktureigenschaften von Polymeren diskutiert werden, die gerade durch das Zusammenspiel der zuvor dargestellten mikroskopischen Polymer-eigenschaften bestimmt werden und eine Korrelation mit ihrem Trennverhalten sowie ihren thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften zulassen.

Diese wesentlichen, für die Eigenschaften eines Polymers entscheidenden Faktoren sind die Glasübergangstemperatur und die Kristallinität der polymeren Verbindung.

Im Falle poröser Membranen hat die Wahl des Polymers praktisch keinen Einfluß auf die Permeationseigenschaften der Membran sondern bestimmt hauptsächlich ihre thermische und chemische Beständigkeit sowie Oberflächeneffekte (Adsorption und Benetzbarkeit). Bei homogenen, dichten Membranen hingegen hat die Wahl des Polymers einen direkten Einfluß auch auf die Membrantrenncharakteristik.

Das im ungebundenen Schmelzzustand durch Kettenrotation in ständiger Bewegung befindliche Kettenmolekül verliert bei Temperaturabsenkung seine Bewegungsfähigkeit. Besonders bei Molekülen mit ataktisch angeordneten, sperrigen Seitengruppen liegen so große sterische Behinderungen der Molekülordnungsvorgänge vor, daß solche Polymere unter üblichen Abkühlungsbedingungen zu einer nichtkristallinen, amorphen Struktur erstarrten.

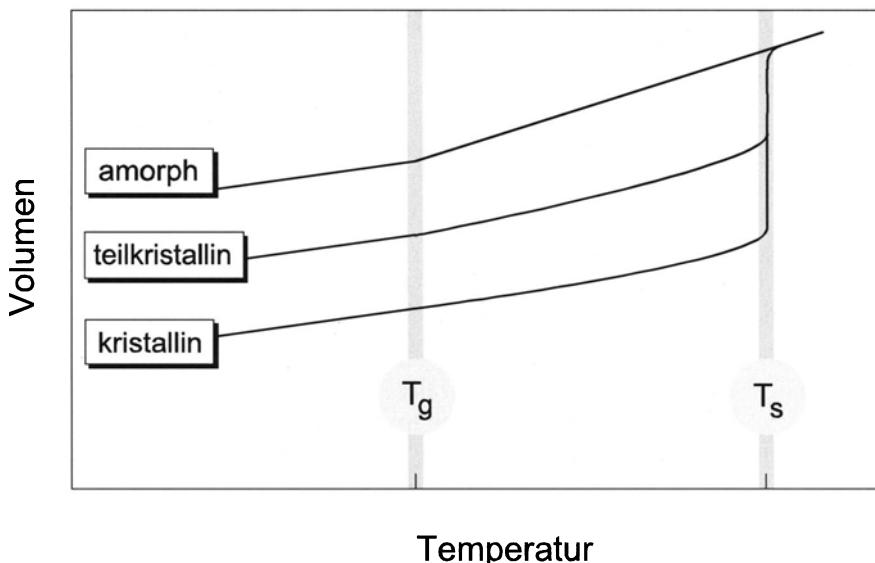


Abb. 1.9. Verlauf der Volumen-Temperatur-Kurve im amorphen, teilkristallinen und kristallinen Zustand

Die Temperatur, bei der die Kettenbeweglichkeit einfriert, wird Glasübergangstemperatur genannt, da hier ein Wechsel des Polymerverhaltens von einem gummielastischen zu einem glasartigen Zustand erfolgt. Abbildung 1.9 veranschaulicht diesen Übergang für den Verlauf der Volumen-Temperatur-Kurve eines Polymers im amorphen, teilkristallinen und im kristallinen Zustand.

Im glasartigen Zustand ist die Beweglichkeit der Kettenmoleküle sehr eingeschränkt, da die Kettensegmente nicht frei um die Hauptbindungsachsen rotieren können. Eine Temperaturerhöhung in diesem Bereich bewirkt lediglich eine leichte Volumenvergrößerung, da nur wenige zusätzliche Rotationsbewegungen ausgeführt werden können. Mit Erreichen der Glasübergangstemperatur ist die zur Überwindung der Rotationsbarrieren durch Seitengruppen oder intermolekulare Wechselwirkungen erforderliche Aktivierungsenergie vorhanden und es erfolgt ein diskontinuierlicher Übergang des physikalischen Polymerverhaltens.

Im gummielastischen Zustand besitzen die Kettenmoleküle ein hohes Maß an Beweglichkeit, wodurch sich gegenüber dem glasartigen Zustand das freie Volumen im Polymer und damit verbunden ebenfalls die Permeabilität des Polymers erhöht.

Eine weitere das Polymerverhalten stark beeinflussende Struktureigenschaft ist die Kristallinität eines Polymers. Mit zunehmendem Kristallisationsgrad verringert sich die Permeabilität des Polymers, da kristalline Bereiche einerseits zu einer verringerten Löslichkeit der Komponente, andererseits aber auch zu einem geringeren Anteil der für die Permeation erforderlichen amorphen Gebiete im Polymer führen.

Generell strebt ein erstarrendes System bei den Molekülordnungsvorgängen eine möglichst dichte, atomare Packung an. Dieses Ziel wird am besten in

einer kristallinen Struktur erreicht und durch folgende Einflußgrößen begünstigt [1, 4]:

- regelmäßiger Molekülaufbau (isotaktische, syndiotaktische Kettenausbildung) sowie
- starke, zwischenmolekulare Bindungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen).

Polymere sind aber allenfalls hochgradig teilkristallin ausgebildet, da eine vollständige Kristallisation bei makromolekularen Lösungen nicht möglich ist. Die Kristallisation kann sowohl intermolekular als auch intramolekular erfolgen.

Abbildung 1.9 zeigt ebenfalls den Einfluß des Kristallisationsgrades auf die Temperaturabhängigkeit des Polymerverhaltens. Im glasartigen Zustand wird das Polymerverhalten durch die Anwesenheit kristalliner Bereiche praktisch nicht beeinflußt (nur die Dichte der Polymere nimmt mit steigendem Kristallisationsgrad zu). Bei der Glasübergangstemperatur T_g wechselt die amorphe glasartige Struktur mit zunehmender Temperatur in den gummielastischen Zustand, während ein nahezu vollständig auskristallisiertes Polymer bis zur Schmelztemperatur in einer unveränderten Struktur verbleibt. Teilkristalline Polymere weisen mit Erreichen der Glasübergangstemperatur ebenfalls einen Wechsel im Temperaturverhalten auf, jedoch fällt die Erweichung hier abhängig vom kristallinen Anteil der Verbindung geringer aus.

Oberhalb der Schmelztemperatur unterscheiden sich die Polymergefüge nicht mehr, da nun alle Makromoleküle isoliert voneinander vorliegen.

Kristallinität und Glasübergangstemperatur beeinflussen nicht nur das Permeationsverhalten von Polymeren, sondern ebenfalls ihre chemische und thermische Beständigkeit.

Dabei gilt allgemein: Einflußgrößen, welche die thermische Beständigkeit erhöhen, führen ebenso zu einer Erhöhung der chemischen Beständigkeit. Diese sind

- Faktoren, die zu einer Erhöhung von T_g bzw. T_s führen, und
- Faktoren, welche zu höheren Kristallisationsgraden des Polymers führen.

Hieraus wird bereits ersichtlich, daß bei der gezielten Entwicklung von leistungsfähigen Polymermembranen Kompromisse unumgänglich sind, da z. B. Eigenschaften wie hohe Permeabilitäten *und* thermische bzw. chemische Beständigkeit von gegenläufigen Parametern bestimmt werden.

1.2.3.2

Asymmetrische Membranen

Die Forderung nach möglichst hohen Permeatflüssen setzt voraus, daß die eigentliche selektive Schicht einer Membran möglichst dünn ist, da der Fluß einer Komponente umgekehrt proportional zur Membrandicke ist.

Extrem dünne Membranen lassen sich heute am besten durch asymmetrische Strukturen herstellen. Solche Membranen bestehen im Gegensatz zu symmetrischen Membranen aus einer dünnen, dichten Haut (aktive Schicht) und einer darunter liegenden porösen Stützschicht. Die aktive Schicht als die

eigentlich selektive Barriere für den Stofftransport bestimmt im wesentlichen die Trennleistung der Membran. Die Stützschicht dient dagegen nur als Träger der aktiven Schicht, ohne das Trennverhalten der Membran zu beeinflussen.

Abbildung 1.10 zeigt schematisch den Aufbau verschiedener Membranstrukturen.

Bei asymmetrischen Polymermembranen können integral-asymmetrische und zusammengesetzt-asymmetrische Strukturen unterschieden werden. Integral-asymmetrische Membranen werden durch Phaseninversion, d.h. eine Fällung des Polymers aus einer homogenen Lösung hergestellt. Dabei besteht die aktive Schicht und die Unterstruktur aus demselben Material.

Bei zusammengesetzt-asymmetrischen Membranen wird auf eine mikroporöse Struktur eine homogene, möglichst dünne Polymerschicht aufgebracht. Diese als Kompositmembran bezeichneten Membranen gestatten eine getrennte Optimierung von selektiver Schicht und poröser Stützschicht aus unterschiedlichen Polymeren.

Beide Membrantypen können je nach Art der Herstellungsparameter bei der Phaseninversion bzw. nach Beschaffenheit der Polymerschicht sowohl als poröse oder aber auch als homogene, nicht-poröse Membran hergestellt werden. Neben diesen klassischen Membrantypen, die den überwiegenden Anteil

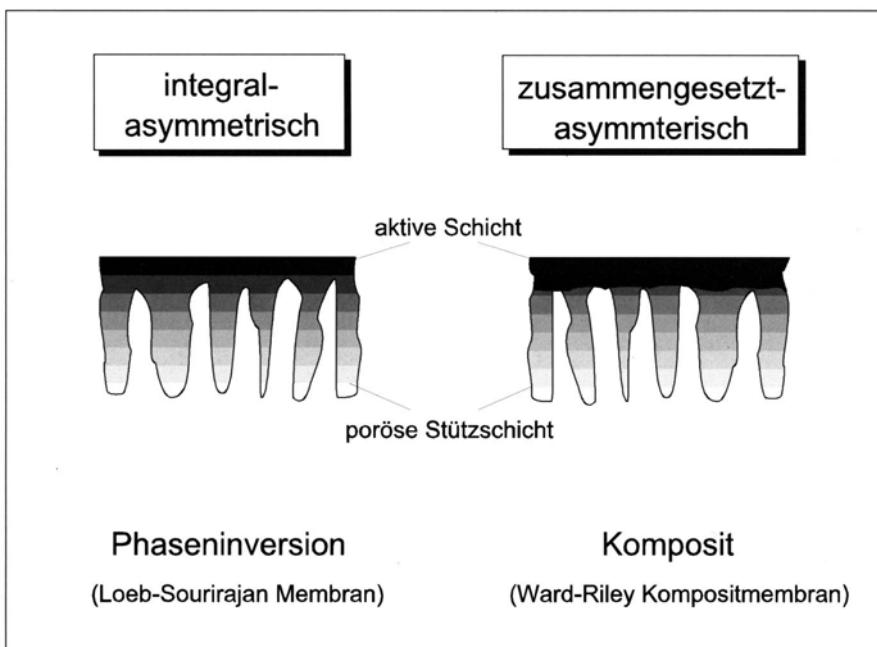


Abb. 1.10. Aufbau verschiedener Membranen

der in technisch realisierten Membrananlagen verwendeten Membranen repräsentieren, existieren neuere Entwicklungen, wie z.B. Mehrschicht-Kompositmembranen oder polymergefüllte Membranen, die in technischer Hinsicht bislang eine eher unbedeutende Rolle spielen.

Im folgenden werden kurz die Verfahren zur Herstellung von Phaseninversionsmembranen und Kompositmembranen vorgestellt.

1.2.3.3

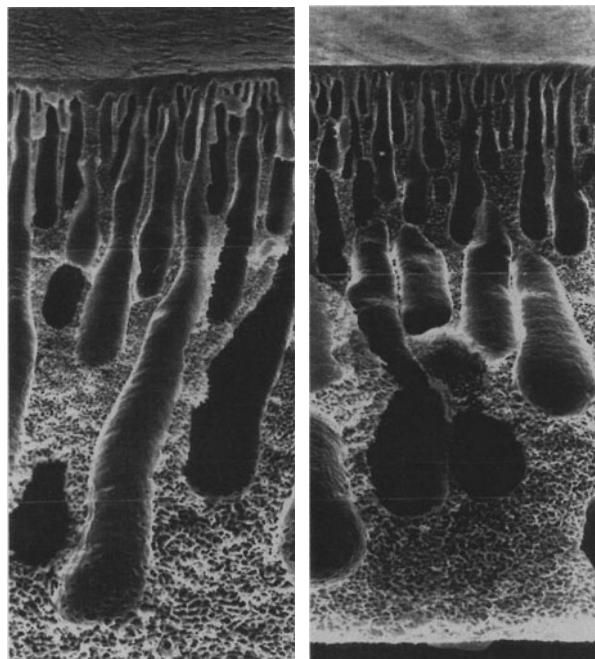
Phaseninversionsmembranen

Anfang der sechziger Jahre gelang es Loeb und Sourirajan erstmalig, asymmetrische Phaseninversionsmembranen für die Umkehrosmose herzustellen. Asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membranen besitzen einen 50–100fach höheren Permeatfluss als vergleichbare symmetrische Lösungs-Diffusions-Membranen. Dadurch rückte die wirtschaftliche Trinkwassergewinnung mit synthetischen Membranen aus Meer- und Brackwasser in den Bereich des Möglichen. Abbildung 1.11 zeigt eine REM-Aufnahme einer nach dem Phaseninversionsprinzip hergestellten Membran.

Die klassischen und sehr erfolgreichen Werkstoffe für Phaseninversionsmembranen sind

- Celluloseacetat bzw. Triacetat und
- Polyamid.

Abb. 1.11. REM-Aufnahme einer Phaseninversionsmembran aus Polyamid



Der Membranbildungsprozeß setzt bei Phaseninversionsmembranen eine Mischungslücke in einem Dreistoffsysteem Polymer/Lösungsmittel/Fällungsmittel voraus. Dabei erfolgt die Membranbildung nach folgendem Schema:

1. Herstellung einer homogenen Polymerlösung geeigneter Viskosität,
2. Ausziehen der polymeren Gießlösung zu einem Film,
3. Verdampfung eines Teils des Lösungsmittels,
4. Ausfällung des Polymers,
5. Tempervorgang.

Die homogene Polymerlösung wird zunächst auf einer geeigneten Unterlage (z.B. Glasplatte) zu einem 0,2 bis 0,5 mm dicken Film ausgezogen. Aus dem Polymerfilm wird dann ein Teil des Lösungsmittels verdampft. Im Falle einer CA-Membran (Lösungsmittel Aceton) geschieht dies bei Raumtemperatur.

Bei aromatischen Polyamiden, Polysulfon und anderen synthetischen Polymeren muß wegen der wesentlich kleineren Dampfdrücke hier gebräuchlicher Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylacetamid (DMAc), im Trockenschränk mit ausreichender Luftzirkulation bei 60–120 °C ausgedampft werden. Die partielle Verdampfung des Lösungsmittels führt zu einer Polymeranreicherung an der Oberfläche und damit zu einer Vororientierung der aktiven Schicht.

Der daran anschließende Vorgang der Membranfällung kann anhand eines ternären Mischungsdiagramms erläutert werden (Abb. 1.12).

Das Gesamtsystem besteht aus zwei Bereichen: Dem Einphasengebiet, in dem alle drei Komponenten miteinander mischbar sind, und der Mischungs-

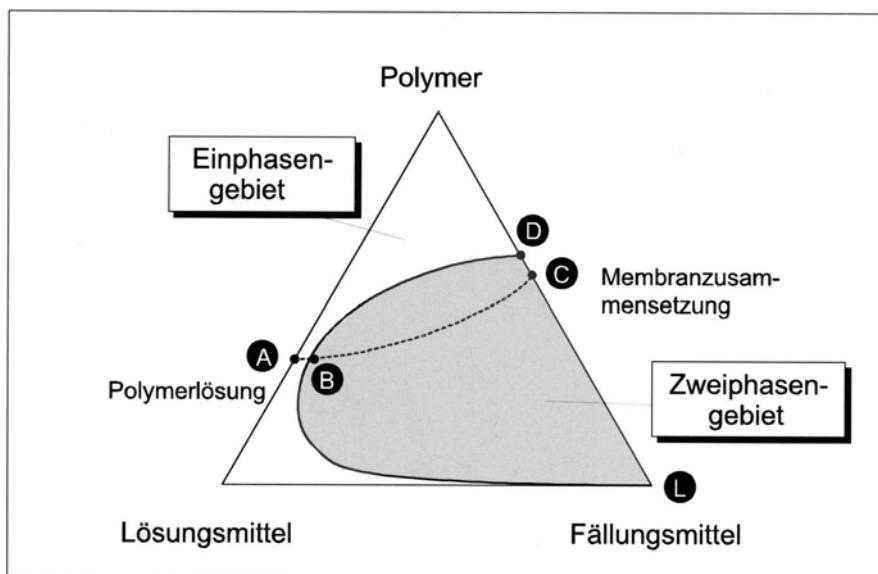


Abb. 1.12. Dreikomponenten-Zweiphasen-Diagramm zur Membranbildung

lücke. Die Zusammensetzung der Gießlösung nach der partiellen Verdampfung des Lösungsmittels ist durch den Punkt A gekennzeichnet.

Durch Eintauchen des Polymerfilms (z.B. Celluloseacetat/Aceton) in das Fällungsbad wird das Lösungsmittel (z.B. Aceton) durch das Fällungsmittel (z.B. Wasser) ausgetauscht. Am Punkt B gelangt das Dreikomponentengemisch (Polymer/Lösungsmittel/Fällungsmittel) in eine Löslichkeitslücke. Der weitere Austausch des Lösungsmittels durch das Fällungsmittel führt zum Erstarren der polymerreichen Phase. Im Zustand C ist der Fällungsvorgang abgeschlossen und das Lösungsmittel vollkommen durch Fällungsmittel ausgetauscht. Es liegen zwei Phasen nebeneinander vor: eine polymerreiche, feste Phase, deren Zusammensetzung durch den Punkt D gegeben ist und die das Membrangerüst bildet und eine flüssige Phase ohne Polymer (Punkt L), die das mit Fällungsmittel gefüllte Porenvolumen darstellt.

Das Mischungsdiagramm stellt eine makroskopische, thermodynamische Beschreibung dar, welche Gleichgewichtszustände voraussetzt. Es zeigt an, ob ein Gemisch aus Lösungsmittel, Polymer und Fällungsmittel eine für die Membranherstellung geeignete Mischungslücke aufweist. Es enthält aber keine Aussagen über die Fällungskinetik.

Eine andere Art der Entmischung ist in Abb. 1.13 schematisch dargestellt. Die Abbildung zeigt das Zustandsdiagramm eines Polymer-Lösungsmittel-Systems als Funktion der Temperatur.

Eine homogene Lösung, die der Zusammensetzung A entspricht, kann durch Abkühlung in ein Zweiphasensystem überführt werden, das die hypothetische Zusammensetzung A' besitzt. Im Punkt A' stehen zwei Phasen, deren Zusammensetzung den Punkten B und B' entsprechen, miteinander im

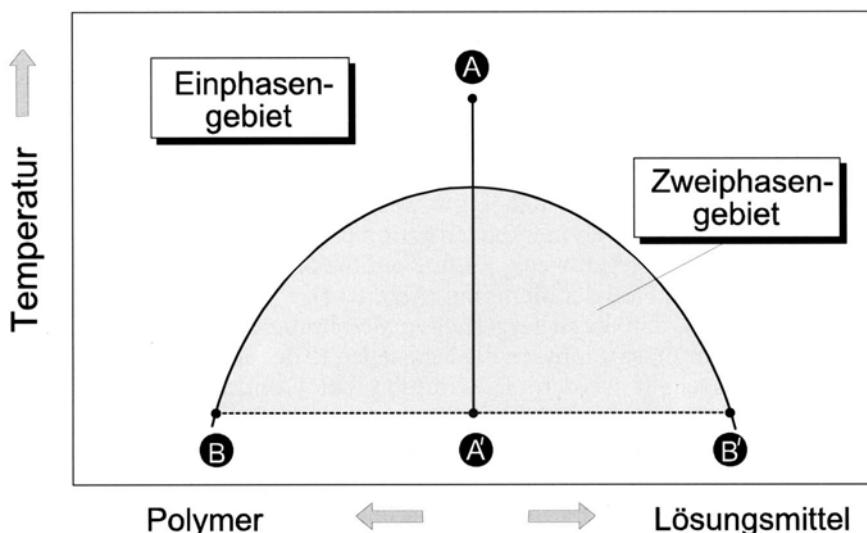


Abb. 1.13. Schematische Darstellung der Entmischung einer Polymerlösung durch Abkühlung

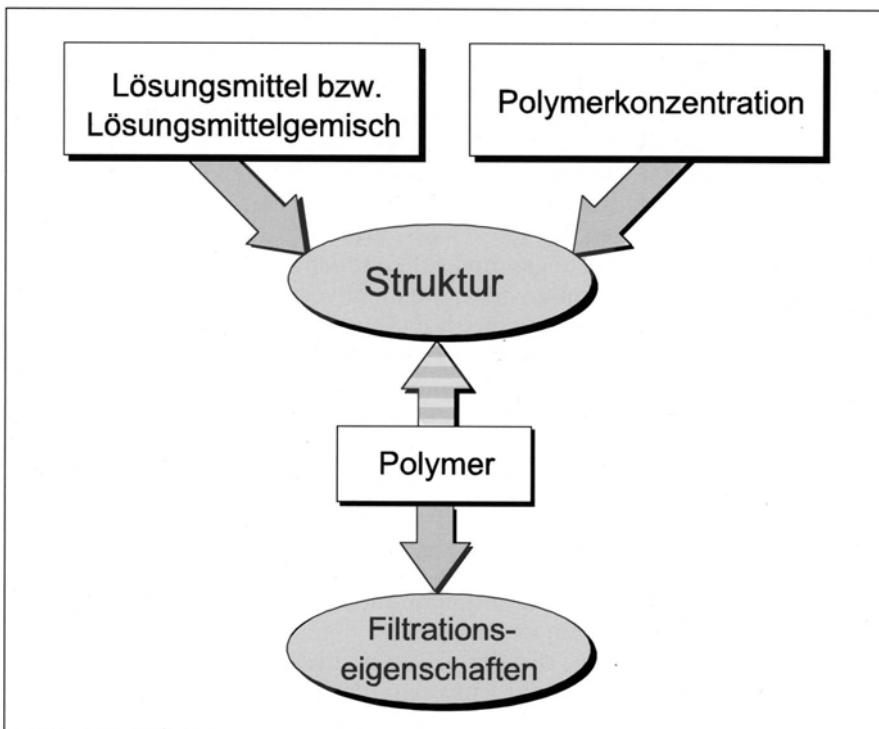


Abb. 1.14. Einfluß der Polymerlösung auf Membranstruktur und -eigenschaften

Gleichgewicht. Der Punkt B entspricht der polymerreichen, festen Phase, der Punkt B' entspricht der polymerarmen, flüssigen Phase.

Beim Phaseninversionsprozeß wird die Struktur der Membran weitestgehend bestimmt durch die Zusammensetzung der Polymerlösung (Polymer/Lösungsmittel) und durch die Fällkinetik, d. h. durch die Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittels ausgetauscht wird. Der Einfluß der Polymerlösung auf die Membranstruktur wird dabei im wesentlichen durch die Wahl des Lösungsmittels und die Polymerkonzentration der Gießlösung bestimmt. Das Polymer selbst hat dagegen wenig Einfluß auf die Struktur, wohl aber auf die Selektivität und den Fluß der Membran (Abb. 1.14).

Anzumerken ist, daß die so hergestellten Membranen nicht gebrauchstüchtig sind – vor dem Einsatz müssen die Fehlstellen in der aktiven Schicht durch „Tempern“ ausgeheilt werden. Dies erfolgt bei Cellulosederivaten durch Anlassen in reinem Wasser bei Temperaturen zwischen 75 und 95 °C und bei Polyamid durch Behandlung mit Ameisensäure, die für das Polymer einen Weichmacher darstellt.

Abbildung 1.15 zeigt den Einfluß des Tempervorganges auf die Eigenschaften einer asymmetrischen CA-Membran. Während die Selektivität der Membran bei steigenden Temperaturen zunimmt, fällt der Permeatfluß stark ab.

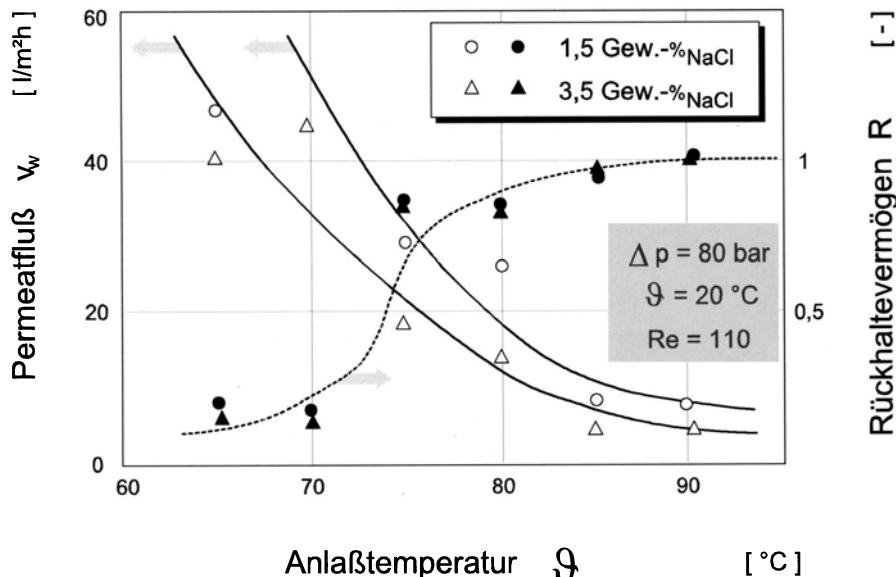


Abb. 1.15. Einfluß des Tempervorgangs auf den Permeatfluß und die Selektivität einer asymmetrischen CA-Membran

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

Resistenter Materialien, die durch Phaseninversion zu Membranen hergestellt werden können, wie z.B. aromatische Polyamide, besitzen wiederum keine ausgezeichneten Wasserpermeabilitäten und tolerieren nur Cl-Konzentrationen von weniger als 1 ppm. Außerdem nimmt die Wasserpermeabilität bei Phaseninversionsmembranen bei höheren Druckdifferenzen, wahrscheinlich aufgrund einer Kompaktierung der porösen Stützmatrix, ab.

1.2.3.4

Komposit-Membranen

Eine Weiterentwicklung der asymmetrischen Phaseninversionsmembranen stellen die sogenannten Kompositmembranen dar, bei denen aktive Schicht und poröse Stützschicht aus unterschiedlichen Membranwerkstoffen gefertigt sind.

Kompositmembranen besitzen damit gegenüber Phaseninversionsmembranen einen höheren Freiheitsgrad, da hier aktive Schicht und Stützschicht auf die jeweils zufordernden Eigenschaften hin getrennt optimiert werden

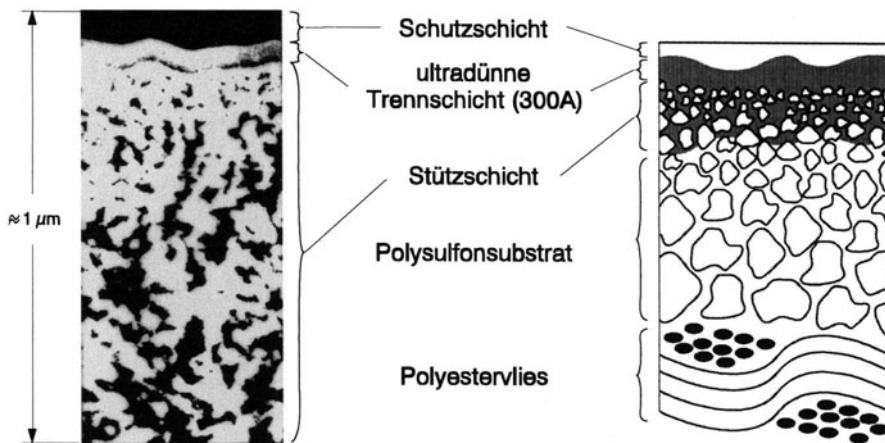


Abb. 1.16. Schematischer Aufbau einer Komposit-Membran (PEC 1000, Toray)

können. Abbildung 1.16 zeigt den Aufbau einer RO-Komposit-Membran (PEC 1000 von Toray). Dieses Bild soll vor allem zeigen, daß die Einteilung einer asymmetrischen Membran in 2 Schichten eine Idealisierung darstellt; in Wirklichkeit lassen sich bis zu 5 Schichten unterscheiden.

Die poröse Stützschicht ist hier in der Porengröße 3fach abgestuft, um bei kleinen Reibungsdruckverlusten gleichzeitig eine sichere Auflage für die hier nur 300 Å = 0,03 μm starke aktive Schicht zu gewährleisten.

Die über der aktiven Schicht angeordnete Schutzschicht soll die Membran während der Verarbeitung vor Beschädigung bewahren und wird im Betrieb ausgewaschen.

Tabelle 1.4 zeigt in einer Übersicht die wichtigsten Methoden, nach denen bei Komposit-Membranen die aktive Schicht auf die Stützschicht aufgebracht wird.

Tabelle 1.4. Herstellungsverfahren für Komposit-Membranen

Komposit-Membran Herstellung

- Herstellung einer aktiven Schicht und anschließendes Auflamieren auf eine Stützschicht (diente zur Optimierung von CA-Membranen, wird heute nicht mehr angewandt)

In-situ-Methoden:

- Tauchen einer Stützschicht in eine Polymerlösung (oder Aufsprühen der Lösung auf den Träger) anschließendes Trocknen
(wichtigste Vertreter: RS 200, PEC 1000, PVA-Membranen)
- Grenzflächenpolymerisation (Desal 3 SC, FT 30)
- Plasmopolymerisation (Bsp: Plasmapolymerisierte PV-Membran der GFT)

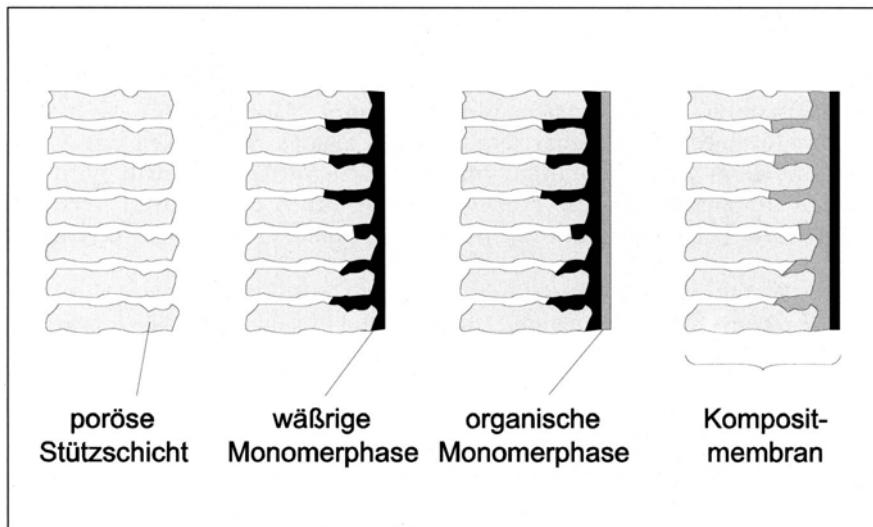


Abb. 1.17. Prinzip der Phasengrenzflächenpolymerisation [1]

Tauch-Verfahren. Bei diesem einfachen Verfahren entstehen dichte Schichten auf asymmetrischen Hohlfaser- oder Flachmembranen von einer Dicke bis 1 µm. Die zu beschichtende Membran wird in eine sehr gering konzentrierte (< 1 %) Polymer- bzw. Monomerlösung getaucht, so daß sie mit einer dünnen Schicht der Lösung bedeckt ist. Die Oberfläche der porösen Stützmatrix muß vorher mit einer dünnen Gelschicht maskiert werden, damit die Gießlösung nicht in die Poren eindringt. Anschließend wird die getauchte Membran in einen Ofen gebracht, wo das Lösungsmittel verdampft und eine Vernetzung der aufgebrachten Moleküle miteinander und mit der Unterstruktur stattfindet. Die Polymerkonzentration der Lösung bestimmt dabei die Dicke der aktiven Schicht.

Grenzflächenpolymerisation. Eine sehr wirkungsvolle Methode, um extrem dünne, fehlstellenfreie Polymerfilme (< 50 nm) zu erhalten, wurde von Cadotte entwickelt und basiert auf dem Prinzip der Phasengrenzflächenpolymerisation (Abb. 1.17). Dies ist eine Polymerisationsreaktion zwischen zwei reaktionsfreudigen Monomeren, die, da sich die Monomere in zwei nicht mischbaren Lösungen befinden, nur an der Phasengrenze der Lösungen stattfinden kann und sehr schnell abläuft. Als poröse Stützstruktur wird meist eine Ultra- oder Mikrofiltrationsmembran eingesetzt. Diese Membran wird zuerst in die wässrige Lösung des hydrophilen Monomers (z. B. 0,7 % Polyethylenimid (PEI) in Wasser bei der Membran NS100 von North-Star (wird nicht mehr hergestellt)) getaucht und vollständig benetzt. Diese benetzte Membran wird nun in eine organische Lösung des hydrophoben Monomers (z. B. 0,5 % Toluoldiisocyanat (TDI) in Hexan bei der NS100) getaucht und dann kurzzeit-

tig erhitzt. Da weder das hydrophile Monomer PEI in der organischen Lösung, noch das hydrophobe Monomer TDI im Wasser löslich ist, erfolgt an der Phasengrenze zwischen beiden Flüssigkeiten die Polymerisation (zu Polyethenharbstoff). Die so entstehende, sehr dünne Haut stellt für die beiden Monomere eine Diffusionsbarriere dar, so daß das Anwachsen der Reaktionszone sehr schnell abklingt. Im folgenden Verfahrensschritt wird bei höheren Temperaturen (ca. 110 °C) die aufgebrachte Gelschicht vernetzt, wodurch die Verbindung mit der porösen Polysulfonstützschicht verbessert wird.

Der Vorteil dieser Herstellung ist, daß man durch Variation der Monomerkonzentrationen beider Lösungen die Eigenschaften der selektiven Schicht gut steuern kann.

Plasmapolymerisation. Bei diesem Verfahren wird im Hochvakuum eine sehr dichte, stark vernetzte selektive Schicht auf einer Trägermembran aufgebracht. Das dem Reaktor zugeführte Plasma wird durch ein hochfrequentes, elektrisches Wechselfeld (ca. 10 MHz) vor oder im Reaktor hergestellt und besteht aus nicht polymerisierenden, angeregten, ionischen und radikalisierten Gasen bzw. deren Bruchstücken. Das Monomer wird dem Reaktor gasförmig zugeführt. Das Plasma bewirkt eine Ionisierung und Radikalierung der Monomere, die dadurch in einem dreidimensionalen Netzwerk polymerisieren. Haben die entstehenden Polymere ein bestimmtes Molekulargewicht erreicht, sinken sie auf die Trägermembran und polymerisieren dort mit anderen Molekülen und der porösen Trägerschicht [5].

1.2.4

Anorganische Membranen

Neben diesen organischen Membranwerkstoffen gewinnen in den letzten Jahren zunehmend anorganische Materialien an Bedeutung, die sich gegenüber organischen Membranen durch folgende Eigenschaften auszeichnen:

- **Vorteile:**

- hohe Temperaturbeständigkeit
- chemisch beständig
- keine Alterung, lange Standzeiten
- Rückspülung möglich
- Trenngrenze und Trennschärfe kontrollierbar

- **Nachteile:**

- spröde Eigenschaften erfordern spezielle Konstruktionen
- hohe Investitionskosten
- Temperaturbeständigkeit der Membranen selbst kann wegen der Dichtungswerkstoffe oft nicht voll ausgenutzt werden

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

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

Der neu entwickelte Gas-Diffusions-Prozeß war in der Lage, UF²³⁵-Isotope von den UF²³⁸-Isotopen, vorliegend in der UF₆-Verbindung, mittels anorganischer Membranen zu trennen. Die Trennung basiert dabei auf der unterschiedlichen Knudsen-Diffusion durch Poren (6–40 nm). Bedingt durch das geringe Trennpotential (theoretischer Anreicherungsfaktor 1.0043) waren Kaskadenschaltungen z. T. mit über 1400 Trennstufen erforderlich.

Motiviert durch die Entwicklungen in den USA innerhalb des Manhattan-Projekts in den 40er Jahren, wurde auch in Frankreich die Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet aufgenommen. An der Entwicklung der industriellen Produktion anorganischer Membranen waren mehrere Firmen beteiligt. Nach der Inbetriebnahme von 2 Uran-Anreicherungsanlagen (Pierrelatte und Eurodif) in den Siebziger Jahren ist die weitere Entwicklung kommerziell erhältlicher anorganischer Membranen vor allem auf die Arbeit von zwei Unternehmen zurückzuführen:

- die SFEC (damals Tochter der CEA, heute unter dem Namen TechSep Tochtergesellschaft der Rhone Poulenc) kaufte eine Lizenz über ZrO₂-Membranen von Union Carbide und vertreibt die weiterentwickelte ZrO₂/Kohlenstoff-Membran seit 1980 unter dem Warenzeichen Carbosep®.
- Ceraver (Tochtergesellschaft der CGE, heute unter dem Namen SCT Tochter der Alcoa) entwickelte eine keramische Al₂O₃-Membran als Mehrkanal-element-Membran mit Rückspülmöglichkeit. Diese Membran wird seit 1984 als Membralox®-System auf dem Markt angeboten.

Heute können poröse anorganische Membranen allgemein unterteilt werden in:

- Edelstahlmembranen,
- Glasmembranen,
- Kohlenstoff-Membranen und
- keramische Membranen.

Metallische Membranen werden durch Sintern von Metallpulver und einer nachträglichen Beschichtung zu Rohrmodulen verarbeitet, die ähnlich wie bei Wärmetauschern zu Rohrbündeln angeordnet werden. Während die Temperatur- und Druckbeständigkeit besonders hoch ist, sind der chemischen Beständigkeit insbesondere bei starken Elektrolyten Grenzen gesetzt. Da die Membran aufgrund ihrer symmetrischen Struktur praktisch als Tiefenfilter wirkt, kann die Reinigung oder Rückspülung der verblockten Membran problematisch sein. Gegen einen häufigeren Einsatz dieser robusten Membranen sprechen jedoch vor allem ihre hohen Kosten.

Glasmembranen bestehen aus einer isotropen schwammartigen Struktur verbundener Poren. Sie werden hergestellt durch thermische Entmischung einer homogenen Glasschmelze bestehend aus SiO₂, B₂O₃ und Na₂O in zwei

Phasen. Die eine Phase besteht überwiegend aus SiO_2 und ist unlöslich in anorganischer Säure, die andere Phase kann durch Säure aus der heterogenen Glasstruktur herausgelöst werden. Die Struktur kann durch die Zusammensetzung, die Glühzeiten sowie die Temperatur beeinflußt werden. Glasmembranen können gut zu Hohlfasern verarbeitet werden und besitzen eine z.T. hohe Selektivität bei der Gastrennung von H_2/CO oder He/CH_4 . Glasmembranen haben jedoch keine industrielle Bedeutung erlangt und sind daher als Module nicht auf dem Markt erhältlich.

Kohlenstoffmembranen werden nach zwei Verfahren hergestellt. Beim ersten Verfahren werden zunächst durch Extrusion von Graphitpasten Rohrmembranen hergestellt. Auf diese symmetrischen Strukturen werden in einem weiteren Arbeitsgang feinste Partikel abgesetzt. Diese Trennschicht, die durch Aufschlämmungen von Graphit, SiC oder ZrO_2 gebildet werden kann, führt zu einer asymmetrischen Struktur der Membran (TechSep).

Das zweite Verfahren zur Herstellung von Membranen auf Kohlenstoffbasis verwendet Rohre aus Kohlefaserweben. Die eigentliche Trennschicht wird durch Ablagerung von feinsten Kohlenstoffpartikeln erzeugt, so daß auch hier eine asymmetrische Struktur entsteht (Le Carbone Lorraine).

Asymmetrische Keramikmembranen bestehen aus mindestens zwei, in einigen Fällen sogar aus drei Schichten (Abb. 1.18).

Die Intention dieser asymmetrischen Struktur ist die Realisierung einer fehlstellenfreien Trennschicht bei gleichzeitiger Minimierung des hydraulischen Widerstandes der Membran und der Gewährleistung der mechanischen Festigkeit. Die Trägerschicht ist einige Millimeter dick und grobporös mit Poren zwischen 1–10 µm, eine darüberliegende Zwischenschicht besitzt Schichtdicken zwischen 10–100 µm bei Porengrößen zwischen 50–100 nm. Die eigentliche Trennschicht ist sehr dünn (1 µm) und besitzt Poren zwischen 2–50 nm.

Abb. 1.18. REM-Aufnahme einer keramischen Membran



Die Zwischenschicht soll einen Durchschlag der trennschichtbildenden Aufschlämmung in das Porenvolumen der Trägerschicht vermeiden und für einen moderaten Abbau des Druckgradienten über der Trennschicht sorgen.

Der Träger besteht aus grobkörnigem Keramikpulver, das auf üblichem Weg durch kaltes isostatisches Pressen des trockenen Pulvers, durch Extrusion einer Keramikpaste oder durch Gießen einer Schlickersuspension zu einem Formkörper verarbeitet wird. Nach dem Trocknen werden diese sog. „grünen“ Formkörper bei hohen Temperaturen geglüht. Durch den dabei erfolgenden Sintervorgang von Primärteilchen erreicht der Körper seine Endfestigkeit.

Die Trennschicht wird durch Tauchen des Trägers in entsprechenden kolloidalen oder polymeren Suspensionen feindisperser Partikel aufgebracht. Dabei wird die Suspension aus Metallsalzen oder metallorganischen Verbindungen nach der sog. Sol-Gel-Methode erzeugt. Nach dem Trocknen der aufgebrachten Gel-Schicht wird das Gel zu der Oxidschicht kalziniert. Durch weitere Wärmebehandlung kann die Porenstruktur noch verändert werden.

Einen guten Überblick über Herstellung und Technologie von keramischen Membranen bietet das Buch von Bhave [6].

1.3 Literatur

1. Mulder M (1991) Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
2. Menges G (1990) Werkstoffkunde Kunststoffe. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 3. Aufl.
3. Staude E (1992) Membranen und Membranprozesse. VCH Verlag Weinheim, New York, Basel
4. Bergmann W (1984) Werkstofftechnik, Teil I: Grundlagen. Carl Hanser Verlag, München, Wien
5. Ellinghorst G, Niemöller A, Scholz H, Scholz M, Steinhauser H (1987) Membranes for Pervaporation by Radiation Grafting and Curing and by Plasma Processing. Proceedings of Second International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry: 79–99
6. Bhate RR (1991) Inorganic Membranes – Synthesis, Characteristics and Applications. Van Nostrand Reinhold, New York

2 Modellierung des Stofftransports in Membranen

2.1 Einleitung

Mathematische Modelle sind im Zusammenhang mit der Auslegung und Optimierung von Modulen und Prozessen erforderlich und gleichermaßen wichtig für einen wirtschaftlichen Vergleich eines Membranprozesses mit konventionellen Alternativen. Grundlage jeder Anlagenauslegung und Prozeßsimulation sind die Erhaltungsgleichungen für Masse, Stoffart, Impuls und Energie. Diese müssen differentiell formuliert werden, da sich wesentliche Größen, wie Konzentrationen und Massenströme, bei der Pervaporation auch die Temperatur, entlang der Verfahrensstrecke (Membran) ändern.

Die Bilanzen alleine reichen aber zur Berechnung nicht aus. Zusätzlich sind Beziehungen erforderlich, die den Stofftransport in der Membran nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ genau beschreiben. Solche Beziehungen beschreiben den Stofftransport der beteiligten Komponenten durch die Membran in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen, d.h. als Funktion der entlang eines Modules sich ändernden inneren (Druck, Temperatur, Konzentration) und äußeren (z.B. Überströmgeschwindigkeit) Zustandsgrößen des Systems.

Unglücklicherweise ist der Stofftransport durch Membranen ein sehr schwieriges Objekt für eine mathematische Modellierung, hauptsächlich wegen der zahlreichen Wechselwirkungen zwischen allen beteiligten Komponenten einschließlich der Membranmatrix, die zu ausgeprägten Nichtidealitäten und Kopplungseffekten führen.

Prinzipiell kann auf verschiedenen Wegen versucht werden, zu quantitativ zuverlässigen Auslegungsgleichungen zu gelangen (Abb. 2.1).

Für technische Zwecke bieten sich vor allem zwei Methoden der Modellierung an:

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

Die erste Methode, bei der das System als black-box angesehen wird, ist zwar einfach, birgt jedoch den Nachteil, daß ein sehr enges Netz von Versuchspunkten erforderlich ist, um zu sicheren Aussagen zu kommen. Darüber hinaus

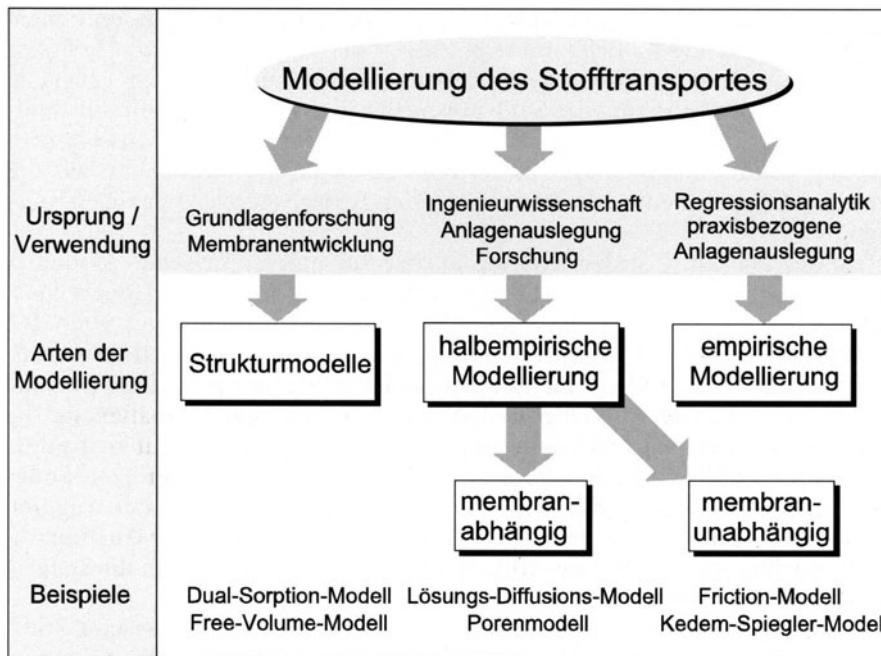


Abb. 2.1. Übersicht möglicher Ansätze zur Modellierung des Stofftransportes

besitzen die Parameter keinerlei physikalische Bedeutung, so daß eine Extrapolation in Bereiche außerhalb der Meßpunkte sehr riskant ist.

Die zweite Methode ist anspruchsvoller im Hinblick auf das physikalische Verständnis des Trennprozesses, hat aber ansonsten entscheidende Vorteile.

So ist die Anzahl der erforderlichen Experimente zur Bestimmung der Modellparameter deutlich niedriger als im Falle der Regressionsanalysen. Noch entscheidender ist jedoch, daß Extrapolationen weit weniger riskant sind, da der Trennvorgang in Bereichen außerhalb der Meßpunkte qualitativ richtig beschrieben wird.

Für ingenieurtechnische Auslegungen haben sich halbempirische Modelle auf der Basis von Permeationsexperimenten mit dem Realsystem unter Einbeziehung idealisierender Modellvorstellungen mit physikalisch-chemischen Hintergrund bewährt.

Das Wesen der halbempirischen Modellierung ist, daß die echten, die elementaren physikalischen und thermodynamischen Vorgänge auf molekularer Ebene beschreibenden Stoffwerte zu sinnvollen Parametergruppen zusammengefaßt werden, deren Werte aus Permeationsexperimenten mit dem Realsystem Membran-Stoffsysten bestimmt werden. Stofftransportmodelle dieser Art sollen und können daher keine Vorhersagen hinsichtlich der Transportkoeffizienten und damit der Trennleistung einer Membran machen, sondern dienen der quantitativ genauen Beschreibung der gemessenen Membrantrenncharakteristik.

Bei der Modellbildung ist darauf zu achten, daß nur wenige und leicht bestimmbar freie Modellparameter eingeführt werden, um für die Praxis zuverlässige und handhabbare Beziehungen zu erhalten. In den Fällen, in denen eine Modellierung des Stofftransportes in der Membran mit nur wenigen freien Modellparametern nicht gelingt, wird man sich daher bei der Auslegung von Membrananlagen mit einer reinen Regressionsanalyse auf der Basis von Experimenten im interessierenden Betriebsbereich begnügen müssen.

In der Literatur werden diverse Ansätze zur halbempirischen Modellierung des Stofftransportes in Membranen diskutiert (Abb. 2.1). Generell lassen sich membran-abhängige Ansätze, denen eine Vorstellung über den Aufbau bzw. die Beschaffenheit der Membran zugrundeliegt, und membran-unabhängige, rein phänomenologische Modelle unterscheiden. Letztere betrachten zwar ebenso wie im Falle der empirischen Modellierung die Membran als „black-box“, basieren jedoch im Gegensatz dazu auf allgemeingültigen Theorien, wie z. B. der statistisch-mechanischen Theorie oder der Theorie der Thermodynamik irreversibler Prozesse. Einen guten Überblick über diese und weitere Transportmodelle geben die Ausführungen von Meares [1], Merten [2] und Lonsdale [3] auf die der interessierte Leser verwiesen werden soll.

Welche Vorgehensweise für die einzelnen Membranprozesse und Stoffsysteme die z. Zt. geeignete ist, wird in den entsprechenden Abschnitten der jeweiligen Prozesse gesondert behandelt. Hier sollen nur einige

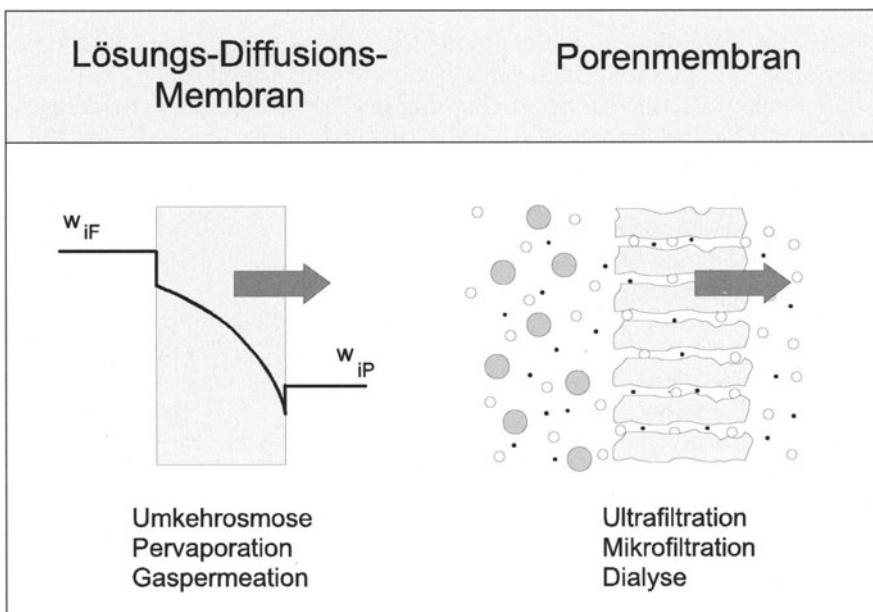


Abb. 2.2. Idealisierte Modelle einer Membran

wesentliche Gemeinsamkeiten hinsichtlich des Stofftransportes behandelt werden.

Wie schon in Kapitel 1 (Membranprozesse – Tiebkräfte und Transportwiderstände) erwähnt, kann eine Membran idealisiert oder als reine Lösungs-Diffusions-Membran als reine Porenmembran aufgefaßt werden (Abb. 2.2).

Asymmetrische Membranen müssen dann „schichtweise“ betrachtet werden, z.B. als aus Lösungs-Diffusions-Membran und Porenmembran schichtweise zusammengesetzte, hintereinandergeschaltete Widerstände. Zwei hinsichtlich des Stofftransportes ideale Modellvorstellungen, das Porenmodell und das Lösungs-Diffusions-Modell, sollen hier kurz vorgestellt werden.

2.2 Porenmodell

Das Porenmodell geht davon aus, daß der Fluß des Lösungsmittels durch die Membran mit Hilfe der aus der Filtrationstheorie bekannten Carman-Kozeny-Beziehung beschrieben werden kann.

Sind die Porengrößen der Membran und die Größe (Molmasse) der abzutrennenden Substanzen von gleicher Größenordnung, so werden aufgrund der praktisch stets vorhandenen Streuung in der Porengrößenverteilung die Substanzen teils zurückgehalten, teils werden sie permeieren. Die Selektivität einer Porenmembran ist daher durch eine Fraktionsabscheidekurve zu charakterisieren, die experimentell bestimmt werden muß (Abb. 2.3).

Die Kurve, für die ein Zusammenhang mit der Porengrößenverteilung der Membran besteht, gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teilchen bestimmter Molmasse von der Membran zurückgehalten wird. Übrigens wird auch der technische Siebprozeß in der mechanischen Verfahrenstechnik in gleicher Weise durch eine Fraktionsabscheidekurve – die Trompsche Kurve – beschrieben.

Zur Berechnung des Lösungsmittelflusses durch eine poröse Membran werden folgende Annahmen getroffen (Abb. 2.4):

- Strömung durch poröse Membranen = Strömung durch Haufwerke,
- Reduzierung der Membran auf ein System parallel geschalteter Kapillaren.

Die Membranstruktur wird charakterisiert durch die Membranparameter

Porosität

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Por}}}{V_{\text{ges}}} \quad \text{und die} \tag{2.1}$$

volumenbezogene spezifische Oberfläche

$$S_{(V)} = \frac{A_{\text{Por}}}{V_S} \tag{2.2}$$

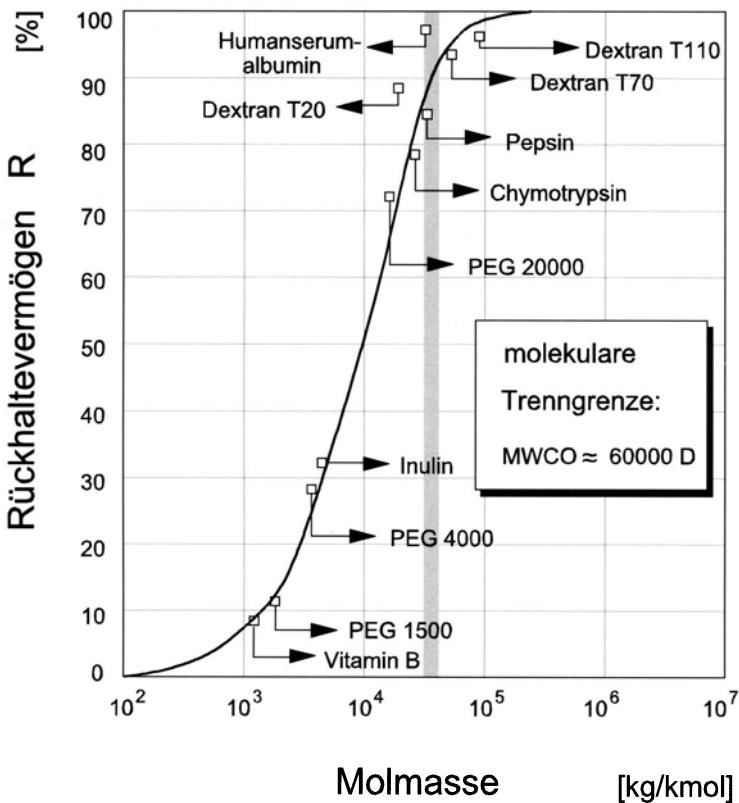


Abb. 2.3. Trennkurve einer Porenmembran; Cut-off ungefähr 60000 D

Ferner wird vorausgesetzt, daß die Strömung in den Kapillaren durch das Hagen Poiseuillesche Gesetz beschrieben werden kann

$$V_{\text{KAP}} = \frac{d_h^2}{32 \eta} \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (2.3)$$

mit:

$$L = \mu H \quad (2.4)$$

(als Zusammenhang zwischen Kapillarenlänge L und Membrandicke H) (in vielen Fällen: $\mu \sim 25/12$),

$$d_h = \frac{4 \epsilon}{(1 - \epsilon) S_{(V)}} \quad (2.5)$$

als Kapillarendurchmesser (hydraulischer Durchmesser) und

$$V_{\text{KAP}} = \frac{V_p}{\epsilon} = \frac{\dot{m}'_p}{\rho_p \epsilon} \quad (2.6)$$

als Zusammenhang zwischen mittlerer Geschwindigkeit in den Kapillaren und Permeatfluß.

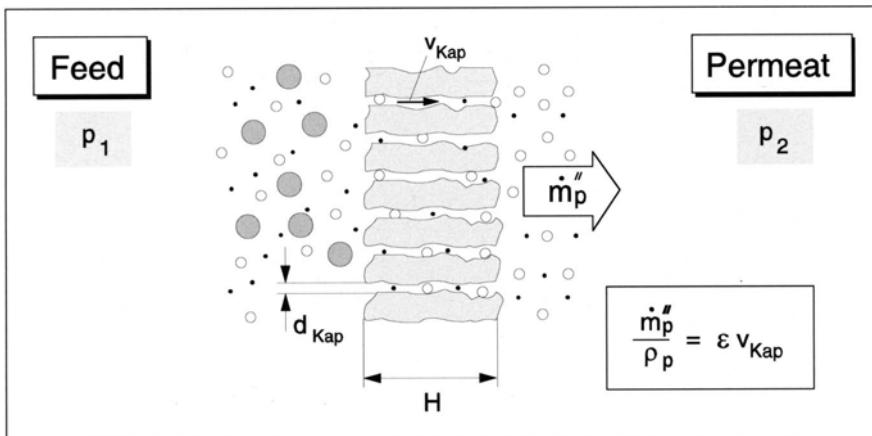


Abb. 2.4. Modell einer Porenmembran

Die Kombination der Gleichungen 2.3–2.6 liefert den auch in der Praxis immer wieder zu beobachtenden linearen Zusammenhang zwischen Permeatfluß und Triebkraft:

$$v_p = \frac{\dot{m}_p''}{\rho_p} = A \Delta p \quad (2.7)$$

mit

$$A = \frac{\epsilon^3}{\eta (1 - \epsilon)^2 S_{(V)}^2 2 \mu H} \quad (\text{Carman-Kozeny}) \quad (2.8)$$

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

In der Praxis ist allerdings die Querstromfiltration meist *deckschichtkontrolliert*:

Im Betrieb bilden die von der Membran zurückgehaltenen Komponenten einen Belag auf der Membran, der sowohl Fluß als auch Trenncharakteristik in weit höherem Maße bestimmt als die Membran selbst. Hierauf wird im Abschnitt „Ultra- und Mikrofiltration“ noch näher eingegangen.

Anzumerken ist, daß poröse Membranen nicht nur für die Ultrafiltration, sondern auch für die Dialyse und die Gaspermeation eingesetzt werden. In diesen Fällen ist für eine Trennung jedoch Voraussetzung, daß eine viskose Strömung durch die Poren weitestgehend unterbunden ist. Bei der Dialyse bedeutet dies, daß nur eine transmembrane Konzentrationsdifferenz, aber keine Druckdifferenz vorhanden sein darf, und bei der Gaspermeation, daß möglichst im Bereich der Knudsen-Strömung mit $K_n = \lambda/d_p \gg 1$ gearbeitet werden muß (siehe Kapitel 13, „Gaspermeation“).

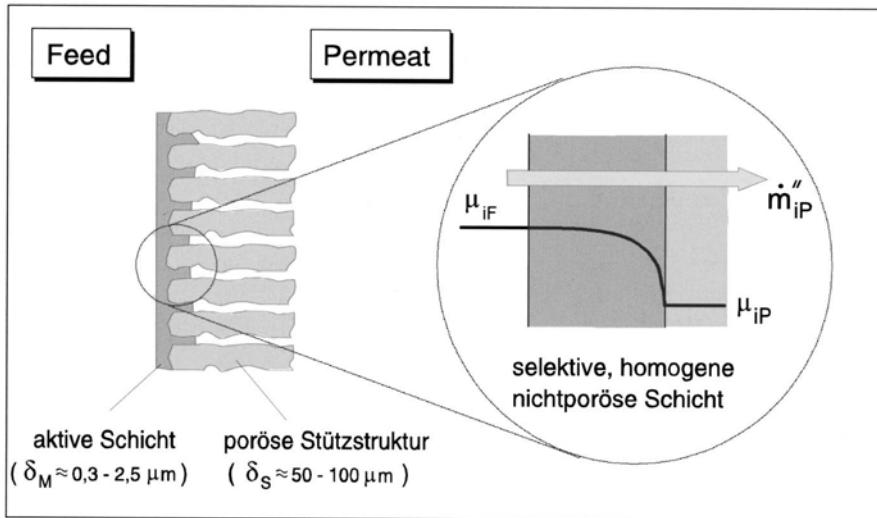


Abb. 2.5. Modell einer Lösungs-Diffusions-Membran

2.3 Lösungs-Diffusions-Modell

Für die Zwecke der Modellierung sollen asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membranen (Abb. 2.5) als Zwei-Zonen Modell angesehen werden, bestehend aus der porenenfreien Lösungs-Diffusionsschicht und der porösen Stützschicht. Hier soll nur der Stofftransport in der „trennaktiv“en Schicht (Lösungs-Diffusionsschicht) behandelt werden, eventuelle Einflüsse der porösen Stützschicht werden in Kapitel 3 besprochen und hier zunächst ausgeklammert.

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

Dem Lösungs-Diffusions-Modell liegen folgende Annahmen zugrunde:

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

Geht man davon aus, daß der Stofftransport durch die Membran rein diffusiv erfolgt, so lautet die allgemeine Form der Transportgleichung nach dem LDM:

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

$$\dot{n}_k'' = c_{kM} \cdot b_{d,kM} \cdot \frac{\partial \mu_{kM}}{\partial z} \quad (2.9)$$

demzufolge der Fluß einer beliebigen Komponente k durch die Membran gleich dem Produkt aus Konzentration dieser Komponente in der Polymerphase, Mobilität und der Triebkraft für den molekularen Transport ist.

Die Mobilität ist ein Maß für die Bewegungsfreiheit eines Permeandomäkuls innerhalb des Polymers und in erster Linie abhängig von den Membraneigenschaften. Der Faktor Konzentration bezieht sich auf die Menge des von der Membran aufgenommenen Permeanden und ist abhängig von den Membraneigenschaften sowie den thermo-dynamischen Randbedingungen. Die Triebkraft ist eine Funktion der thermodynamischen Größen Temperatur, Druck und Konzentration in den beiden äußereren Phasen und damit eine reine Prozeßvariable.

In Abwesenheit äußerer Kräfte (z.B. elektrisches Feld) stellt der Gradient des chemischen Potentials innerhalb der Membranphase $-\partial \mu_{km}/\partial z$ die treibende Kraft für den Stofftransport dar, wobei nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ein Fluß nur in Richtung abnehmenden Potentials stattfindet.

Unglücklicherweise ist die integrale Triebkraft für den Stofftransport durch selektive Lösungs-Diffusions-Membranen, d.h. die Differenz der chemischen Potentiale einer Komponente k zu beiden Seiten der Membran im Falle der zurückgehaltenen Komponente i immer größer als die der bevorzugt permeierenden Komponente j (Abb. 2.6).

Die zu beobachtende unterschiedliche Transportgeschwindigkeit verschiedener Komponenten eines Stoffgemisches durch homogene, porenfreie Membranen wird damit zunächst wesentlich bestimmt durch das jeweilige *Produkt aus Löslichkeit und Beweglichkeit* in der Polymerphase und *nicht durch die Triebkräfte!*

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

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

$$D_{kO} = \mathcal{R} T b_k \quad (2.10)$$

Löst man Gl. (2.10) nach b_k auf und setzt in Gl. (2.9) ein, so erhält man die erweiterte Diffusionsgleichung

$$\dot{n}_k'' = -c_{kM} \cdot \frac{D_{kM,0}}{\mathcal{R} T} \cdot \frac{\partial \mu_{kM}}{\partial z} \quad (2.11)$$

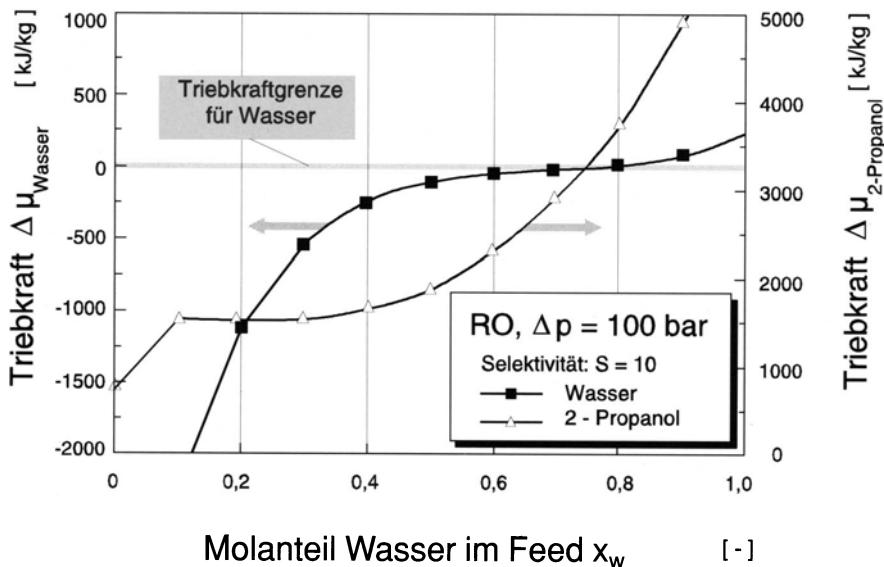


Abb. 2.6. Integrale Triebkräfte für Wasser und 2-Propanol gerechnet für eine Selektivität von

$$S = \frac{y_w/(1-y_w)}{x_w/(1-x_w)} = \frac{x_{wp}(1-x_{wp})}{x_{wF}(1-x_{wF})} = 10$$

Statt des allgemeinen Transportansatzes nach Gl. (2.9) kann prinzipiell auch das erste Fick'sche Gesetz in seiner bekannten Form

$$\dot{n}_k'' = - c D_{kM} \cdot \frac{\partial x_{kM}}{\partial z} \quad (2.12)$$

zur Beschreibung des Stofftransports in der Membran herangezogen werden.

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

Der Vorteil des Fick'schen Gesetzes, die extrem einfache mathematische Form, gerät aber zum Nachteil im Falle nicht-idealer Systeme, da nun die Diffusionskoeffizienten (und auch die Sorptionskoeffizienten) in sehr komplizierter Form als konzentrationsabhängig eingeführt werden müssen.

Die erweiterte Diffusionsgleichung des allgemeinen Transportansatzes nach Gl. (2.11) hingegen verwendet den *thermodynamischen Diffusionskoeffizienten* $D_{kM,0}$, der selbst für stark nicht-ideale Systeme weitaus weniger – und in sehr viel einfacherer Form konzentrationsabhängig ist als der Fick'sche Diffusionskoeffizient D_{kM} .

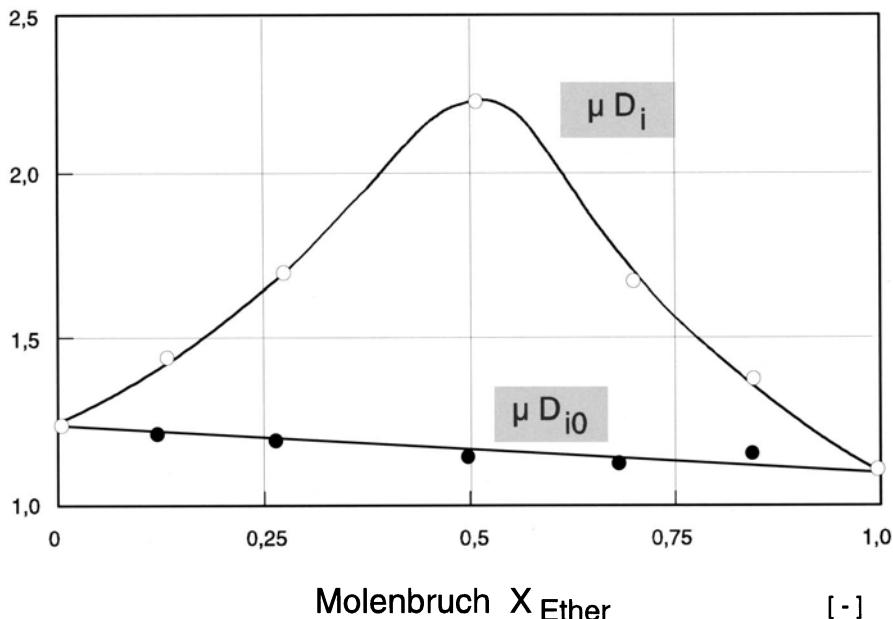


Abb. 2.7. Einfluß des Realverhaltens auf den Diffusionskoeffizienten für das System Chloroform/Ether [4]

Dies zeigt beispielhaft Abb. 2.7 für das stark nicht-ideale System Chloroform-Ether, welches dem Buch „Transport-Phenomena“ entnommen wurde [4].

Die Abbildung zeigt, in welch komplizierter Form die Konzentrationsabhängigkeit des Fick'schen Diffusionskoeffizienten gewählt werden muß, um die Experimente zu beschreiben – im Gegensatz zum thermodynamischen Diffusionskoeffizienten $D_{KM,0}$, dessen geringe lineare Konzentrationsabhängigkeit vielfach sogar vernachlässigt werden kann.

Anzumerken ist hier, daß eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit wie in Abb. 2.7 für eine binäre Lösung dargestellt, gerade für die Diffusion von Lösungsmitteln in Polymermembranen der Normalfall zu sein scheint (Abb. 2.8) [5].

Gleichung 2.11 ist die Ausgangsgleichung des Lösungs-Diffusions-Modells und in dieser Form sowohl für die Umkehrosmose als auch für die Pervaporation und Gaspermeation gültig.

Die Formulierung von Stofftransportgesetzen erfordert die Integration dieser Gleichung unter Verwendung geeigneter Randbedingungen.

Bei Lösungs-Diffusions-Membranen sind die Randbedingungen üblicherweise durch die Annahme chemischen Gleichgewichtes an den Phasengrenzen zwischen Membran und den freien Phasen gegeben. Mit dem

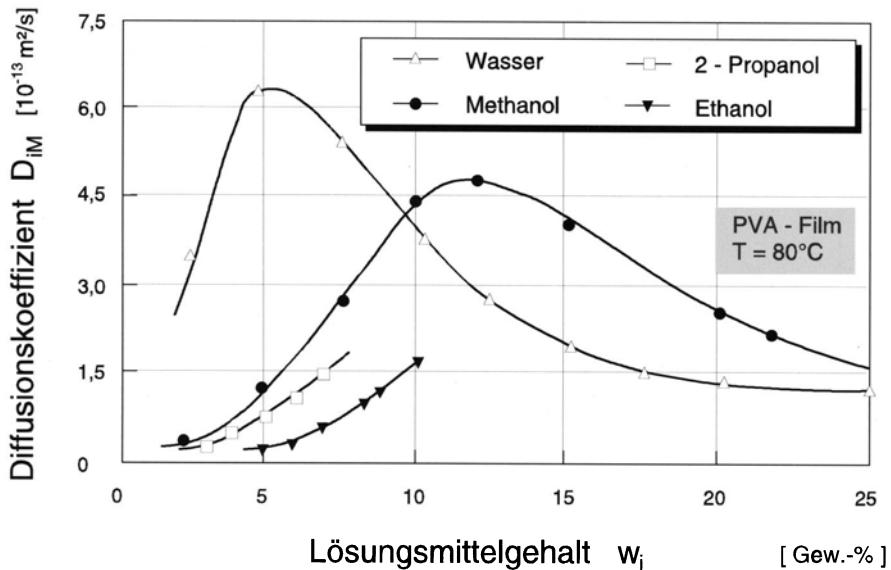


Abb. 2.8. Einfluß der Konzentration auf den Fick'schen Diffusionskoeffizienten Stoffsysteem: Lösungsmittel/Polyvinylalkohol (PVA) [5]

Gradienten des chemischen Potentials (s. Kap. 1) folgt z. B. für die Umkehr- osmose

$$\dot{n}_k'' = - c_{kM} \cdot D_{kM,0} \cdot \left[\frac{\partial \ln a_{kM}}{\partial z} + \frac{\tilde{V}_k}{\mathcal{R}T} \frac{\partial p_M}{\partial z} \right] \quad (2.13)$$

und die Pervaporation/Gaspermeation

$$\dot{n}_k'' = - c_{kM} \cdot D_{kM,0} \cdot \left[\frac{\partial \ln a_{kM}}{\partial z} \right] \quad (2.14)$$

Die Integration dieser Gleichungen erfordert die Kenntnis des örtlichen Zusammenhangs zwischen Konzentration c_{kM} , thermodynamischen Diffusionskoeffizienten $D_{kM,0}$ und der Aktivität a_{kM} bzw. dem Druck p_M für jede Koordinate z innerhalb der Membran. Diese Zusammenhänge werden in Form von Sorptions- und Diffusionsansätzen formuliert, denen aus den oben dargelegten Gründen hinsichtlich einer quantitativen genauen Beschreibung der Selektivität eine besondere Bedeutung zukommt.

Sorption

Ein geeigneter Sorptionsansatz zielt auf den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonzentration c_{kM} einer Komponente k im gelösten Zustand in Abhängigkeit der Zustandsgrößen Druck, Temperatur und der Zusammensetzung der Feedlösung.

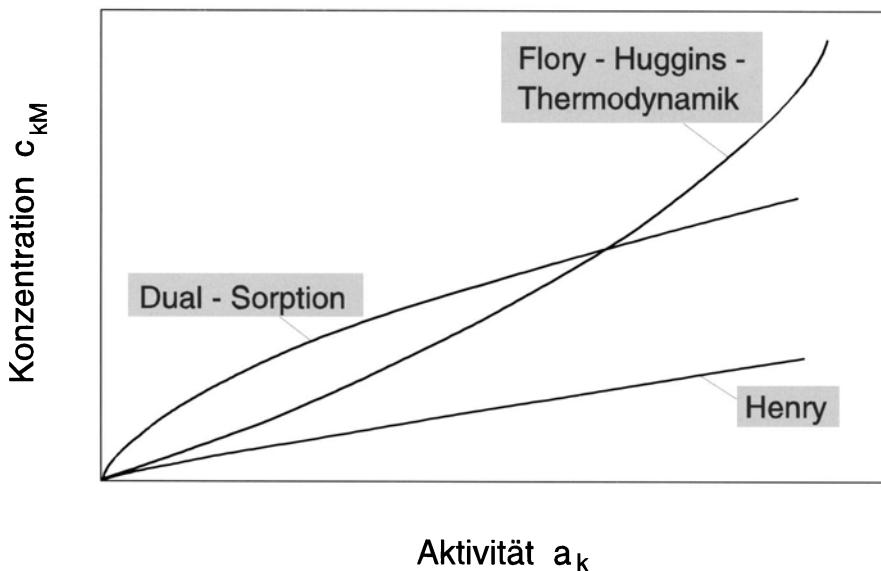


Abb. 2.9. Unterschiedliches Sorptionsverhalten

Im allgemeinen wird die Sorption durch Sorptionsisothermen beschrieben. Diese Gleichungen beschreiben den Zusammenhang zwischen der Konzentration einer Komponente c_{kM} in der Polymerphase und ihrer Aktivität a_k in der äußeren Phase nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes bei konstanter Temperatur und konstantem Druck.

Üblich zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit ist in Anlehnung an das „Henry'sche Gesetz“, welches die Gaslöslichkeit in Flüssigkeiten beschreibt, ein linearer Sorptionsansatz:

$$c_{kM} = S_k a_k \quad (2.15)$$

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

Andere, nichtlineare Sorptionsansätze beschreiben die Löslichkeit in der Membranphase mit der Langmuir-Sorption, der Überlagerung von Langmuir und Henry-Sorption (Dual-Sorption) oder, im Falle hoher Löslichkeiten, die eine Quellung der Membranphase verursachen, mit Hilfe der Flory-Huggins-Theorie (Thermodynamik von Polymerlösungen) [6]. Abbildung 2.9 zeigt den Verlauf typischer Sorptionsisothermen.

Diffusion

Zur Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten existieren eine Reihe empirischer und halbempirischer Ansätze. In nahezu

allen Fällen beziehen sich solche Ansätze auf den Fick'schen Diffusionskoeffizienten. Bei Verwendung thermodynamischer Diffusionskoeffizienten kann, wie zuvor erläutert, vielfach von konstanten Werten ausgegangen werden. Eine Ausnahme stellt die Stofftransportmodellierung bei der Pervaporation dar, wo infolge der anisotropen Membranquellung die Diffusivität eines Permeanden über der Dicke der aktiven Schicht deutlich abnimmt. In diesem Fall kann es notwendig sein, für den thermodynamischen Diffusionskoeffizienten einen exponentiellen Ansatz der Form

$$D_{kM,0} = D_{kM,0}^* \cdot \exp(\gamma a_{kM}) \quad (2.16)$$

einzu führen.

Beispielhaft für die Modellierung des Stofftransportes soll hier die Umkehrosmose verdünnter Salzlösungen und die Gaspermeation einfacher Gase (z.B. N₂/O₂) näher diskutiert werden. Diese Beispiele sind aufgrund der in vielen Fällen zulässigen vereinfachenden Annahmen sehr anschaulich und entsprechen dem prinzipiellen Vorgehen der Stofftransportmodellierung bei der Behandlung nicht-idealener Systeme wie z.B. bei

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

Tabelle 2.2 am Ende dieses Kapitel zeigt für die Verfahren der Umkehrosmose, der Gaspermeation und der Pervaporation eine Zusammenstellung von möglichen Modellgleichungen für den Stofftransport in der Membran sowie die jeweiligen Annahmen, die bei der Ableitung getroffen wurden.

2.3.1

Umkehrosmose verdünnter Salzlösungen

Ausgangsgleichung für die Herleitung der Stofftransportbeziehungen im Fall der Umkehrosmose verdünnter Salz-Wasser-Lösungen ist für beide Komponenten Gl. (2.13):

$$\dot{n}_k'' = - c_{kM} \cdot D_{kM,0} \cdot \left[\frac{\partial \ln a_{kM}}{\partial z} + \frac{\tilde{V}_k}{\mathcal{R} T} \frac{\partial p_M}{\partial z} \right] \quad (2.13)$$

Wasser

Bei der Aufarbeitung wäßriger Lösungen hat die Erfahrung gezeigt, daß für den Wassertransport in der Membran eine näherungsweise konstante Konzentration \bar{c}_{WM} über der Dicke der aktiven Schicht angenommen werden kann (isotrope Membranquellung). Dies bedeutet, daß die Wasserkonzentration in der Membran unabhängig vom Niveau und vom Gradienten des chemischen Potentials in der Membran ist:

$$\bar{c}_{WM} = \text{const.} \neq f(\Delta p, w_{SF}); \quad \frac{dc_{WM}}{dz} = 0 \quad (2.17)$$

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

seine allenfalls schwache Konzentrationsabhängigkeit bei näherungsweise konstanter Membrankonzentration vernachlässigbar ist:

$$D_{WM,0} = \text{const.} \quad (2.18)$$

Zudem ist eine Annahme hinsichtlich des Druckverlaufes in der Membran zu treffen. Die häufig diskutierte Frage, ob der Druckgradient in der Membran vernachlässigbar ($p_M = \text{const.}$) oder konstant ist (linearer Druckverlauf), erweist sich in diesem Fall als überflüssig, da beide Annahmen über die jeweiligen Randbedingungen zum gleichen Ergebnis führen. Im folgenden soll der Druck in der Membran als konstant und dem Feeddruck entsprechend angenommen werden:

$$p_M = p_F = \text{const.} \rightarrow \frac{dp_M}{dz} = 0 \quad (2.19)$$

Mit diesen Annahmen (Gl. 2.17 – 2.19) ergibt sich aus Gl. 2.13 nach Integration:

$$\dot{n}_W'' \delta_M = -\bar{c}_{WM} D_{WM,0} \ln \frac{a_{WM,P}}{a_{WM,F}} = \bar{c}_{WM} D_{WM,0} \ln \frac{a_{WM,F}}{a_{WM,P}} \quad (2.20)$$

Die Aktivitäten des Wassers in der Membran werden über die eingangs getroffene Annahme chemischen Gleichgewichts an den Phasengrenzen mit den freien Außenphasen verbunden:

Feed – Membran:

$$\mu_{W,F} = \mu_{WM,F} \rightarrow \mu_{W,F} - \mu_{W0} = \mu_{WM,F} - \mu_{W0}$$

$$\mathcal{R} T \ln a_{W,F} + \tilde{V}_W (p_F - p_0) = \mathcal{R} T \ln a_{WM,F} + \tilde{V}_W (p_{M,F} - p_0) \quad (2.21)$$

$$p_F = p_{M,F} \rightarrow a_{W,F} = a_{WM,F}$$

Permeat – Membran:

$$\mu_{W,P} = \mu_{WM,P} \rightarrow \mu_{W,P} - \mu_{W0} = \mu_{WM,P} - \mu_{W0}$$

$$\mathcal{R} T \ln a_{W,P} + \tilde{V}_W (p_P - p_0) = \mathcal{R} T \ln a_{WM,P} + \tilde{V}_W (p_{M,P} - p_0) \quad (2.22)$$

$$p_{m,P} = p_F \rightarrow \ln a_{WM,P} = \ln a_{W,P} - \frac{\tilde{V}_W}{\mathcal{R} T} (p_{M,P} - p_P)$$

Einsetzen in Gl. 2.20 ergibt:

$$\dot{n}_W'' = \frac{\bar{c}_{WM} D_{WM,0}}{\delta_M} \cdot \left[\ln a_{W,F} - \left(\ln a_{W,P} - \frac{\tilde{V}_W}{\mathcal{R} T} (p_F - p_P) \right) \right] \quad (2.23)$$

$$= \frac{\bar{c}_{WM} D_{WM,0} \tilde{V}_W}{\mathcal{R} T \delta_M} \cdot \left[\Delta p - \frac{\mathcal{R} T}{\tilde{V}_W} \ln \left(\frac{a_{W,P}}{a_{W,F}} \right) \right]$$

Die Einführung des osmotischen Drucks¹

$$\pi_w = - \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{V}_w} \ln a_w \quad (2.24)$$

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

$$\begin{aligned} \dot{m}_w'' &= \dot{n}_w'' M_w = \frac{\bar{c}_{WM} D_{WM,0} \tilde{V}_w M_w}{\mathcal{R} T \delta_M} \cdot [\Delta p - \Delta \pi_w] \\ &= A^* \cdot [\Delta p - \Delta \pi_w] = A \cdot \rho_w \cdot [\Delta p - \Delta \pi_w] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Salz

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

$$\begin{aligned} \Delta \mu_S|_{\text{RO}} &= \mathcal{R} T \ln \frac{x_{S,F}}{(1-R)x_{S,F}} + \tilde{V}_S (p_F - p_P) \\ &= \mathcal{R} T \ln \frac{1}{(1-R)} + \tilde{V}_S (p_F - p_P) \\ &= 7,42 \cdot 10^6 \text{ J kmol}^{-1} + 2,78 \cdot 10^5 \text{ J kmol}^{-1} \\ &= 7,698 \cdot 10^6 \text{ J kmol}^{-1} \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \Delta \mu_W|_{\text{RO}} &= \mathcal{R} T \ln \frac{x_{W,F}}{1 - [(1-x_{W,F})(1-R)]} + \tilde{V}_W (p_F - p_P) \\ &\approx \mathcal{R} T \ln x_{W,F} + \tilde{V}_W (p_F - p_P) \\ &= -2,49 \cdot 10^4 \text{ J kmol}^{-1} + 1,8 \cdot 10^5 \text{ J kmol}^{-1} \\ &= 1,551 \cdot 10^5 \text{ J kmol}^{-1} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Der Vergleich zwischen beiden Komponenten zeigt, daß *im Falle des Salztransportes der Druckterm einen sehr geringen Anteil an der gesamten Triebkraft* hat.

¹ Die thermodynamische Definition des osmotischen Drucks wird im Bereich verdünnter Lösungen oft durch das van't Hoff'sche Gesetz ersetzt. Mit $a_w = x_w \gamma_w$ und $x_s + x_w = 1$ erhält man für ideale Lösungen ($\gamma_w \approx 1$):

$$\pi_w = - \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{V}_w} \ln (1 - x_s) \approx \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{V}_w} x_s \approx \mathcal{R}T c_s.$$

kraft trägt (3,6%), während im Falle des Wassertransports der Druckterm überhaupt erst für eine positive Potentialdifferenz sorgt.

Im Falle verdünnter Salzlösungen und hoher Membranselektivitäten kann bei der Beschreibung des Salztransportes durch die Membran daher der Druckterm, wie oben gezeigt, vernachlässigt werden. Damit vereinfacht sich Gl. (2.13) zu:

$$\begin{aligned}\dot{n}_S'' &= -c_{SM} D_{SM,0} \frac{\partial \ln a_{SM}}{\partial z} \\ &= -c_{SM} D_{SM,0} \frac{1}{a_{SM}} \frac{da_{SM}}{dz}\end{aligned}\quad (2.28)$$

Mit den Beziehungen

$$c_{SM} = c_{ges,M} x_{SM} \quad (2.29)$$

$$a_{SM} = x_{SM} \bar{\gamma}_{SM}$$

folgt nach Integration über die Membrandicke δ_M^2 :

$$\dot{n}_S'' = \frac{c_{ges,M} D_{SM,0}}{\delta_M \bar{\gamma}_{SM}} (a_{SM,F} - a_{SM,P}) \quad (2.30)$$

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

$$a_{S,F} = x_{S,F} \gamma_{S,F} = a_{SM,F} \quad (2.31)$$

$$a_{S,P} = x_{S,P} \gamma_{S,P} = a_{SM,P}$$

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

$$\dot{n}_S'' = \frac{c_{ges,M} D_{SM,0} \gamma_{S,FP}}{\delta_S \bar{\gamma}_{SM}} (x_{S,F} - x_{S,P}) \quad (2.32)$$

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

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

folgt schließlich:

$$\begin{aligned}\dot{m}_S'' &= \frac{c_{ges,M} D_{SM,0} \gamma_{S,FP} M_W}{\delta_M \bar{\gamma}_{SM}} (w_{S,F} - w_{S,P}) \\ &= B^* (w_{S,F} - w_{S,P}) = B (\rho_{S,F} - \rho_{S,P})\end{aligned}\quad (2.33)$$

² Eine analoge Form dieser Gleichung erhält man, wenn für die Sorption des Salzes in der Polymermatrix Gl. (2.15) als gültig angenommen wird. Mit der Identität $c_{SM} = S_S a_{SM} = c_{ges,M} x_{SM}$ folgt $S_S = c_{ges,M} / \bar{\gamma}_{SM}$ und damit

$$\dot{n}_S'' = \frac{S_S D_{SM,0}}{\delta_M} (a_{SM,F} - a_{SM,P}).$$

Die Beziehungen (2.25) und (2.33) haben sich bei verdünnten Salzlösungen, wie sie bei der Gewinnung von Trinkwasser aus Meer- und Brackwasser vorliegen, als brauchbar erwiesen. Die beiden Parameter des einfachen Lösungs-Diffusions-Modells A und B bzw. B^* müssen experimentell bestimmt werden.

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

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

So ist z.B. die Membrankonstante A_0 für die in der Las Palmas Anlage eingesetzte Membran (siehe Kapitel 8, Umkehrosmose):

$$A_0 = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ m/s bar},$$

während zur Auslegung der Anlage im Konzentrationsbereich 3,5 – 7,0 Gew.-% mit $A = 2,15 \cdot 10^{-7}$ m/s bar gerechnet werden muß.

Bei der Trennung von Salzlösungen kann bei der Berechnug des Salzflusses wegen des geringen molaren Volumens und des hohen Rückhaltevermögens der Membranen der Druckterm $\tilde{V}_s(p - p_0)$ vernachlässigt werden.

Bei organisch/wäßrigen Lösungen sind diese Vereinfachungen jedoch nicht mehr zu rechtfertigen. Es folgt dann analog zum Fluß des Wassers für den Fluß der organischen Komponente:

$$\dot{m}_i'' = \frac{c_{im} \cdot D_{i0} \cdot \tilde{V}_i \cdot M_i}{\mathcal{R} \cdot T \cdot \delta} (\Delta p - \Delta \pi_i) \quad (2.34)$$

Setzt man im weiterem voraus, daß die Gesamtkonzentration in der Membran näherungsweise konstant ist (isotrope Quellung):

$$c_{ges,M} = c_{iM} + c_{wM} = \text{const.}, \quad (2.35)$$

so ergibt sich für den Partialfluß des Wassers:

$$\dot{m}_w'' = A^* \cdot \left(1 - \frac{c_{i,M}}{c_{ges,M}}\right) \cdot (\Delta p - \Delta \pi_w) \quad (2.36)$$

und für den Partialfluß der organischen Komponente:

$$\dot{m}_i'' = B^* \cdot \frac{c_{i,M}}{c_{ges,M}} \cdot (\Delta p - \Delta \pi_i) \quad (2.37)$$

Dabei sind in den Modellparametern

$$A^* = \frac{c_{ges,M} \cdot M_w \cdot \tilde{V}_w \cdot D_{w0}}{\mathcal{R} \cdot T \cdot \delta} \quad \text{und} \quad B^* = \frac{c_{ges,M} \cdot M_i \cdot \tilde{V}_i \cdot D_{i0}}{\mathcal{R} \cdot T \cdot \delta} \quad (2.38)$$

nur noch Größen zusammengefaßt, die im interessierenden Arbeitsbereich näherungsweise als konstant angesehen werden können. Will man die Glei-

chungen anwenden, so müssen A^* und B^* aus Umkehrsmoseexperimenten mit der zur Diskussion stehenden Membran und dem Stoffsystem ermittelt werden.

Das Verhältnis der Konzentration an organischer Komponente zur Gesamtkonzentration an permeierenden Komponenten in der Membran gibt im wesentlichen das Sorptionsverhalten der Membran wieder (Sorptionsisotherme). In Anlehnung an die Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten an Feststoffen ermöglicht die Einführung geeigneter Sorptionsisothermen die Berechnung des Konzentrationsverhältnisses in Abhängigkeit von der Feedkonzentration.

Allgemein bekannte Beziehungen zur Beschreibung der Sorptionsisothermen sind z.B. die Beziehungen von Freundlich:

$$\frac{c_{iM}}{c_{ges,M}} = k_f \cdot w_{iF}^n \quad (2.39)$$

und von Langmuir:

$$\frac{c_{iM}}{c_{ges,M}} = \frac{k_1 \cdot w_{iF}}{1 + k_1 \cdot w_{iF}} \quad (2.40)$$

Mit der Beziehung von Langmuir ergeben sich zur Beschreibung des Membrantrennverhaltens in Abhängigkeit der Betriebsparameter folgende Modellgleichungen:

$$\dot{m}_W'' = A^* \cdot \left(\frac{1}{1 + k_1 \cdot w_{iF}} \right) \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W) \quad (2.41)$$

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

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

Abbildung 2.10 zeigt für 3 Membranen und für das System Phenol-Wasser, daß mit den Gleichungen (2.41) eine quantitativ gute Beschreibung der Meßergebnisse möglich ist. Dabei wurden die Parameter k_1 und B^* über eine Fehlerquadratminimierung an die Meßwerte angepaßt. Die Berechnung der osmotischen Drücke π_i und π_w erfolgte nach den Ansätzen von van Laar.

Die Qualität der Beschreibung zeigt Abb. 2.11, wo für die Membran SU 700 von Toray und für das System Monoethylenglykol-Wasser nur 1 Meßpunkt (↓) zur Bestimmung von k_1 und B^* herangezogen wurde, Rechnung und Experiment aber trotzdem im gesamten Bereich ausgezeichnet übereinstimmen!

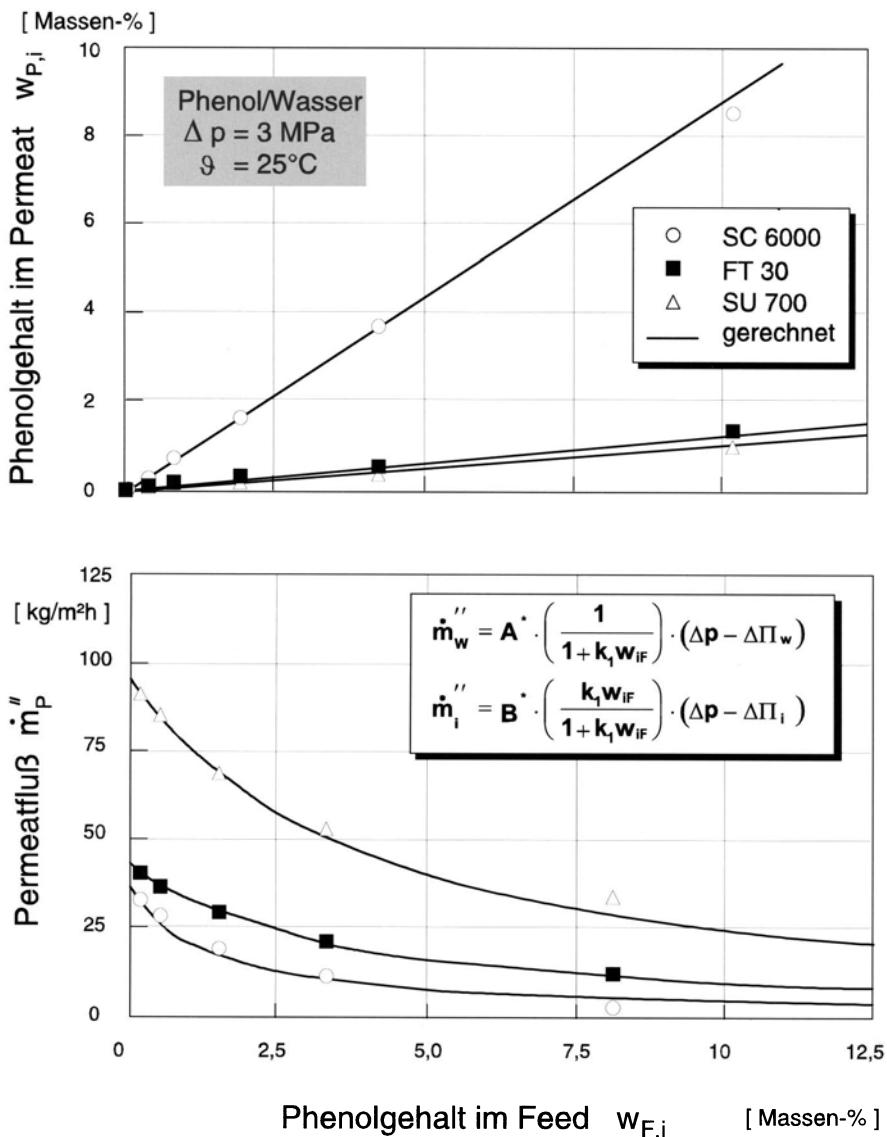


Abb. 2.10. Vergleich der Beziehungen (2.41) mit experimentellen Werten für das System Phenol/Wasser

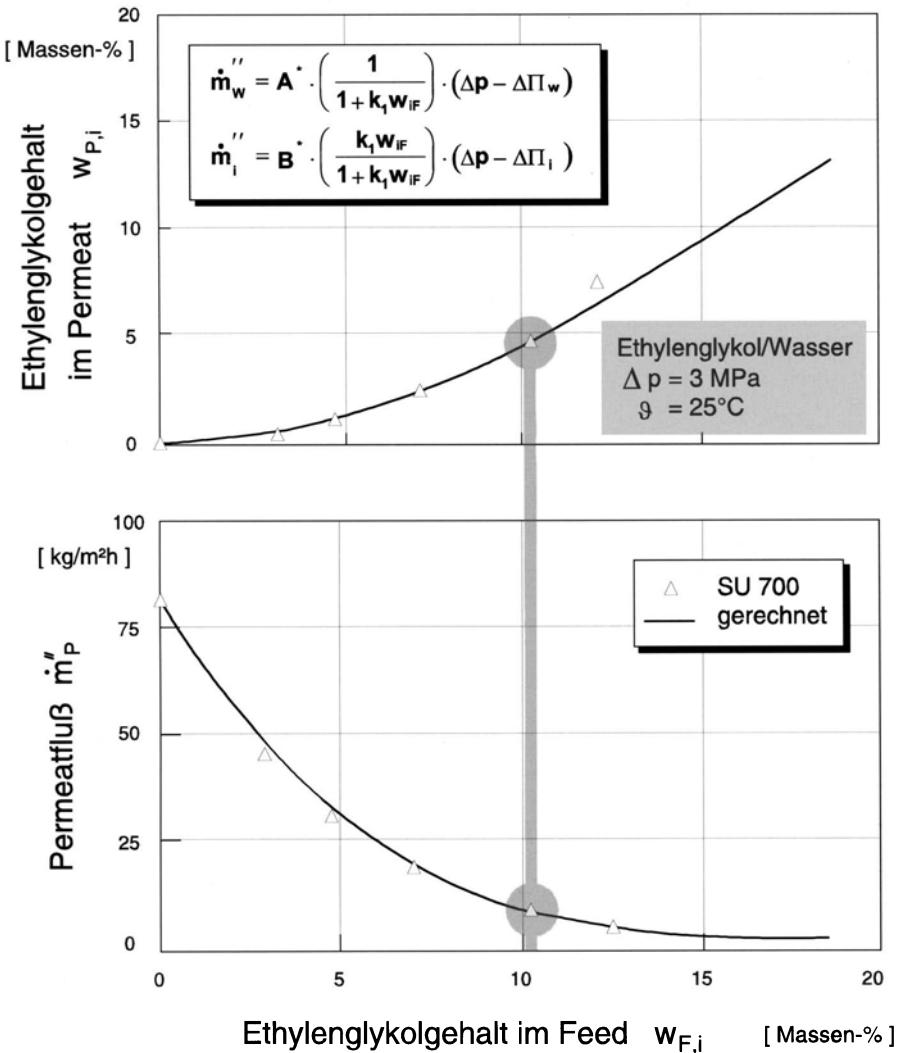


Abb. 2.11. Wiedergabe der experimentell ermittelten Werte durch die Beziehungen (2.41) bei der Anpassung an nur einen Meßpunkt

2.3.2

Permeation idealer Gase

Ausgangspunkt für die Beschreibung des Stofftransports idealer Gase in Membranen ist hier Gl. 2.14:

$$\dot{n}_k'' = - c_{kM,0} \cdot \frac{\partial \ln a_{kM}}{\partial z} \quad (2.14)$$

Tabelle 2.1. Löslichkeiten verschiedener Gase und Flüssigkeiten in Naturkautschuk

Gase		Flüssigkeiten		
Verbindung	Löslichkeit	Verbindung	Löslichkeit	
	cm ³ STP/cm ³ bar	g/g _{Polymer} *	V ₀	g/g _{Polymer}
H ₂	0,0375	3,55 · 10 ⁻⁴	Toluol	0,19
N ₂	0,075	9,87 · 10 ⁻³	n-Hexan	0,337
O ₂	0,1125	0,017	Cyclohexan	0,205
CH ₄	0,2625	0,0198	CCl ₄	0,161
CO ₂	0,9	0,186	MEK	0,619
				0,164

* Gaslöslichkeit bezogen auf $p_F = 100$ bar, Gaslöslichkeit nach [7], Löslichkeit der Flüssigkeiten nach [8]

Permanente Gase, wie z.B. Stickstoff und Sauerstoff, verhalten sich thermodynamisch ideal und besitzen im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln bzw. deren Dämpfen eine deutlich geringere Löslichkeit in der aktiven Schicht (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1 zeigt aber auch, daß die Löslichkeit von Komponenten mit realem Gasverhalten, wie z.B. Methan oder Kohlendioxid, durchaus die Größenordnung der Konzentrationen von Flüssigkeiten in Polymeren erreichen kann. In diesen Fällen läßt sich das Sorptionsverhalten nicht mehr durch eine einfache lineare Beziehung beschreiben.

Für ideale Gase ist die Abweichung vom linearen Sorptionsansatz vernachlässigbar und aus Gl. (2.14) folgt mit der auch hier zulässigen Annahme konstanter thermodynamischer Diffusionskoeffizienten (kleine Permeatkonzentrationen im Polymer und daraus resultierend geringe Konzentrationsunterschiede über die Membrandicke) und mit Gl. (2.15):

$$\dot{n}_k'' = -S_k \cdot D_{kM,0} \cdot \frac{da_{kM}}{dz} \quad (2.42)$$

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

$$\dot{n}_k'' = \frac{S_k D_{kM,0}}{\delta_M} \cdot (a_{k,F} - a_{k,P}) \quad (2.43)$$

Die Aktivität in Gasen ist definiert als

$$a_k^G = \frac{f_k^G}{f_{k0}} = \frac{X_k p \varphi_k}{f_{k0}} \quad (2.44)$$

womit Gl. (2.43) übergeht in die bekannte Permeationsgleichung idealer Gase:

$$\dot{n}_k'' = \frac{S_{kM,0} \bar{\varphi}_k}{\delta_M f_{k0}} \cdot (x_k p_F - y_k p_P) = Q_k \cdot (x_k p_F - y_k p_P) \quad (2.45)$$

2.4 Berechnungsbeispiele

1. Aufgabe

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

Lösung

Mit

$$\dot{m}_W'' = A^* \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W) \quad (2.25)$$

und

$$\dot{m}_S'' = B^* \cdot (w_{S,F} - w_{S,P}) \quad (2.33)$$

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

$$w_{S,P} = \frac{\dot{m}_S''}{\dot{m}_S'' + \dot{m}_W''} \approx \frac{\dot{m}_S''}{\dot{m}_W''} \quad (2.46)$$

$$\frac{w_{S,P}}{w_{S,F}} = \frac{B^* \cdot (w_{S,F} - w_{S,P})}{\dot{m}_W'' w_{S,F}} \quad (2.47)$$

Hieraus folgt zunächst

$$\frac{w_{S,P}}{w_{S,F}} = \frac{B^* / \dot{m}_W''}{1 + B^* / \dot{m}_W''} \quad (2.48)$$

und für das Rückhaltevermögen

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

schließlich

$$R = \left[1 + \frac{B^*}{A^* \cdot (\Delta p - \Delta \pi_W)} \right]^{-1} \quad (2.49)$$

bzw. mit $\Delta \pi_W = b_W R w_{SF}$

$$R = \left[1 + \frac{B^*}{A^* \cdot (\Delta p - b_W R w_{SF})} \right]^{-1} \quad (2.50)$$

Abbildung 2.12 zeigt beispielhaft den Verlauf des Rückhaltevermögens sowie des zugehörigen Permeatflusses als Funktion der transmembranen Druckdifferenz und der Salzkonzentration in der Feedlösung. Man sieht, daß mit wach-

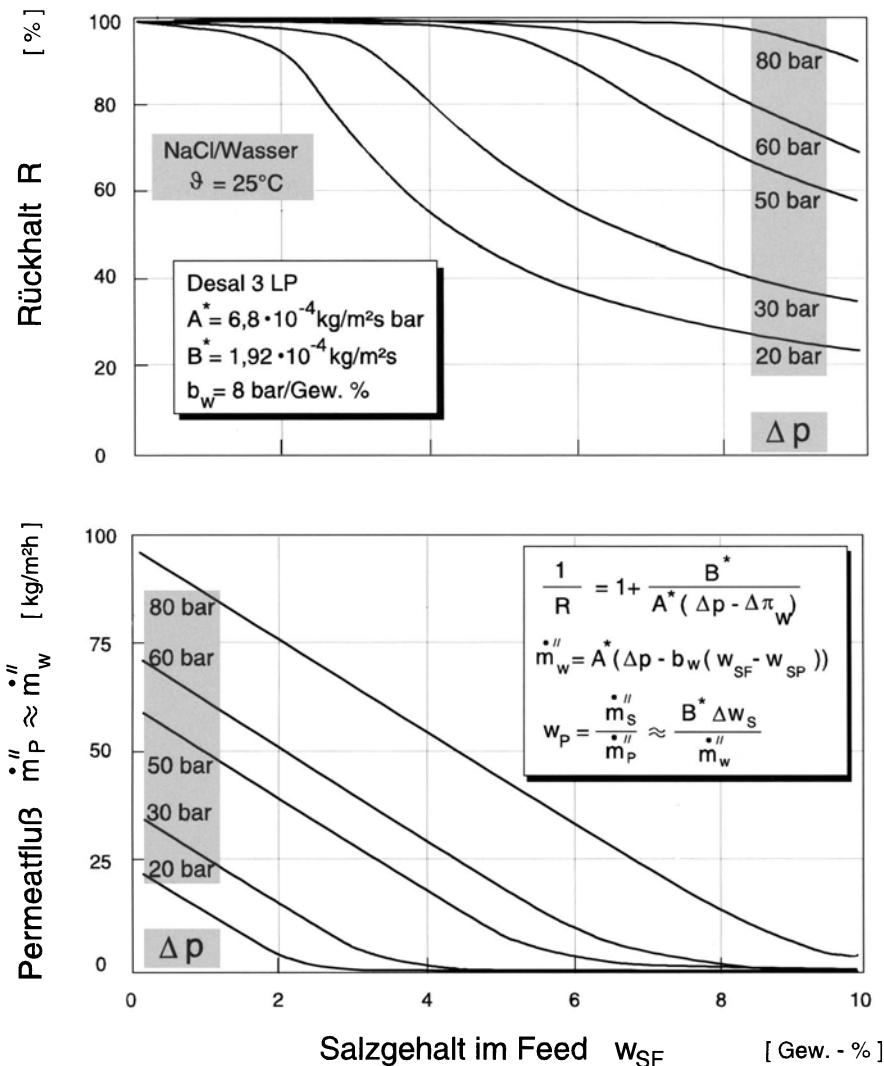


Abb. 2.12. Membrantrenncharakteristik nach dem Lösungs-Diffusions-Modell für salzhaltige Lösungen

sendem Δp das Rückhaltevermögen R steigt, daß also die Annahme eines konstanten Rückhaltevermögens allenfalls für einen festen Wert der Triebkraft $\Delta p - \Delta \pi_w$ gelten kann.

2. Aufgabe

Leiten Sie den Zusammenhang zwischen dem Fick'schen Diffusionskoeffizienten D_{kM} und dem thermodynamischen Diffusionskoeffizienten D_{kMO} ab.

Lösung

$$\dot{n}_k'' = - c D_{kM} \frac{dx_k}{dz}$$

$$\dot{n}_k'' = - c_k \frac{D_{kM}}{RT} \frac{d\mu_k}{dz}$$

1. Lösungsweg

$$\dot{n}_k'' = - c_k D_{kMO} \frac{d \ln a_k}{dz}$$

$$= - c_k D_{kMO} \frac{d (\gamma_k x_k)}{\gamma_k x_k dz}$$

$$= - c_k D_{kMO} \frac{d (\gamma_k x_k)}{\gamma_k dz}$$

$$D_{kM} dx_k = D_{kMO} (x_k d \ln \gamma_k + dx_k)$$

$$D_{km} = D_{kMO} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_k}{d \ln x_k} \right)$$

2. Lösungsweg

$$\dot{n}_k'' = - c_k D_{kMO} \frac{d \ln a_k}{d \ln x_k} \cdot \frac{d \ln x_k}{dz}$$

$$= - c_k D_{kMO} \frac{d \ln a_k}{d \ln x_k} \cdot \frac{dx_k}{x_k dz}$$

$$= - c D_{kMO} \frac{d \ln a_k}{d \ln x_k} \cdot \frac{dx_k}{x_k dz}$$

$$D_{kM} = D_{kMO} \frac{d \ln a_k}{d \ln x_k}$$

2.5

Zusammenfassung

Obwohl sich die einzelnen Membranverfahren in ihrer Prozeßführung und ihren Einsatzgebieten stark unterscheiden, läßt sich, ähnlich wie bei der Diskussion der Triebkräfte in Kapitel 1, eine einheitliche Darstellung für den Stofftransport in der Membran finden.

Immer wenn Lösung und Diffusion den Stofftransport in der Membran bestimmen, d.h. bei der Umkehrosmose, Gaspermeation und Pervaporation,

können halbempirische Transportgleichungen aus einer erweiterten Diffusionsgleichung abgeleitet werden, bei der die Triebkraft für den Stofftransport durch den Gradienten des chemischen Potentials ausgedrückt wird.

Der prinzipielle Vorteil dieser Vorgehensweise liegt

- in der geringeren Zahl der Annahmen, die für den Bereich der Membran und an den Phasengrenzen getroffen werden müssen,
- in dem gegenüber Regressionsanalysen deutlich reduzierten Versuchsaufwand sowie
- einer Verringerung des Risikos bei einer Extrapolation in Gebiete außerhalb des experimentell abgesicherten Bereichs.

Tabelle 2.2. Zusammenstellung möglicher Modelle für den Stofftransport in Membranen auf der Basis des Lösungs-Diffusions-Modells

Prozeß	getroffene Annahmen	mögliche Bestimmungsgleichungen für den Stofftransport
Umkehrsmose (organisch (<i>i</i>) wäßrige (<i>w</i>) Systeme)	$c_M = c_i + c_w = \text{const.}$ $\frac{c_i}{c_M} = f_{(w_{if})} = \frac{k_1 w_{if}}{1 + k_1 w_{if}}$	$\dot{m}_w'' = A^* \cdot \left(\frac{1}{1 + k_1 w_{if}} \right) \cdot (\Delta p - \Delta \Pi_w)$ $\dot{m}_i'' = B^* \cdot \left(\frac{k_1 w_{if}}{1 + k_1 w_{if}} \right) \cdot (\Delta p - \Delta \Pi_i)$
Umkehrsmose (salzhaltige Lösungen)	$\frac{dc_w}{dz} \equiv 0; R \equiv 100\%$	$\dot{m}_w'' = A \cdot \rho_w \cdot (\Delta p - \Delta \Pi_w)$
	$ R \cdot T \cdot \ln a_s \gg v_s (p - p_0) $	$\dot{m}_s'' = B \cdot \Delta \rho_s = B^* \cdot \Delta w_s$
Gaspermeation	$\frac{d\gamma_k}{dz} \equiv 0$	$\dot{m}_k'' = Q_k \cdot \Delta p_k$
Pervaporation	$\frac{dc_k}{dz} \equiv 0 \quad \frac{d\gamma_k}{dz} \equiv 0$ $ R \cdot T \cdot \ln a_k \gg \tilde{v}_k (p - p_0) $	$\dot{n}_k'' = \frac{c_k \cdot D_{k0} \cdot \tilde{V}_k}{\rho \cdot R \cdot T} \cdot \left(\frac{R \cdot T}{\tilde{V}_k} \cdot \ln \left(\frac{p_{k0}}{p_{kp}} \right) - \Pi_{kf} \right)$ $\dot{n}_k'' = \frac{c_k \cdot D_{k0}}{\delta \cdot \gamma_k} \cdot \left(\exp \left(- \frac{\tilde{V}_k}{R \cdot T} \cdot \Pi_{kf} \right) - \frac{p_{kp}}{p_{k0}} \right)$

(W) = Wasser, (i) = organische Komponente, (S) = Salz, n'' = Molenfluß, z = Laufkoordinate in der aktiven Schicht, keine Kopplung der einzelnen Partialflüsse.

2.6 Literatur

1. Meares P (1976) Membrane Separation Processes. Elsevier Scientific Publishing Company
2. Merten U (1966) Desalination by Reverse Osmosis. The M.I.T. Press, Cambridge Ma
3. Mason EA, Lonsdale HK (1993) Statistical-Mechanical Theory of Membrane Transport. J Membr Sci: 51 1–81
4. Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN (1960) Transport Phenomena. John Wiley & Sons, Inc., p 569ff

5. Hauser J, Heintz A, Reinhardt GA, Schmittecker B, Wesslein M, Lichtenthaler RN (1987) Sorption, Diffusion and Pervaporation of Water/Alcohol-Mixtures in PVA-Membranes. Experimental Results and Theoretical Treatment. Second international Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Bakish R (ed), Bakish Materials Corporation, Englewood, NJ
6. Mulder M (1991) Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publisher
7. Brown WR, Park GS (1970) J Paint Technol 42:16, entnommen aus 6.
8. Paul DR, Ebra-Lima OM (1970) Pressure Induced Diffusion of Organic Liquids Through Highly Swollen Polymer Membranes. J Appl Polym Sci 14:2201 ff

3 Modulkonstruktion

3.1 Einleitung

Kernstück jeder Membrananlage ist der Modul, d.h. die technische Anordnung der Membranen. Bei der Modulentwicklung müssen im wesentlichen die folgenden – z.T. widersprüchlichen – Anforderungen berücksichtigt werden:

- gute, gleichmäßige Überströmung der Membran (keine Totwasserzonen),
- mechanische, chemische und thermische Stabilität,
- große Packungsdichte,
- kostengünstige Fertigung,
- gute Reinigungsmöglichkeit,
- kostengünstige Möglichkeit eines Membranwechsels,
- geringe Druckverluste.

Darüber hinaus ist auch den in Kap. 4 diskutierten Transportwiderständen bei der Konstruktion eines Moduls Rechnung zu tragen. Dabei ist zu beachten, daß die Transportwiderstände, insbesondere Konzentrationspolarisation und Druckverlust, in Gasen und Dämpfen eine völlig andere Bedeutung besitzen als in Flüssigkeiten (Tabelle 3.1). Daher ist es einleuchtend, daß derselbe Modultyp hinsichtlich der optimalen Geometrie und Strömungsführung verschieden ausfällt, je nachdem ob er für die Umkehrosmose, Gaspermeation oder Pervaporation konzipiert ist.

Die Konstruktion von Modulen muß sich an diesen Anforderungen orientieren. Da je nach Einsatzzweck der eine oder der andere Gesichtspunkt im Vordergrund steht, sind auf dem Markt eine Reihe völlig unterschiedlich konzipierter Modultypen erhältlich. Sieht man von konstruktiven Einzelheiten ab, so lassen sich die Module auf 2 Bauklassen und 6 Bauarten zurückführen (Tabelle 3.2).

Alle Module bis auf den Plattenmodul für die Elektrodialyse und einige Kapillar- und Hohlfasermodule für die Gaspermeation sind dabei sogenannte 3-End-Module entsprechend einer der in Abb. 3.1 dargestellten, prinzipiellen Ausführungen (Gleich-, Gegen- oder Kreuzstromführung).

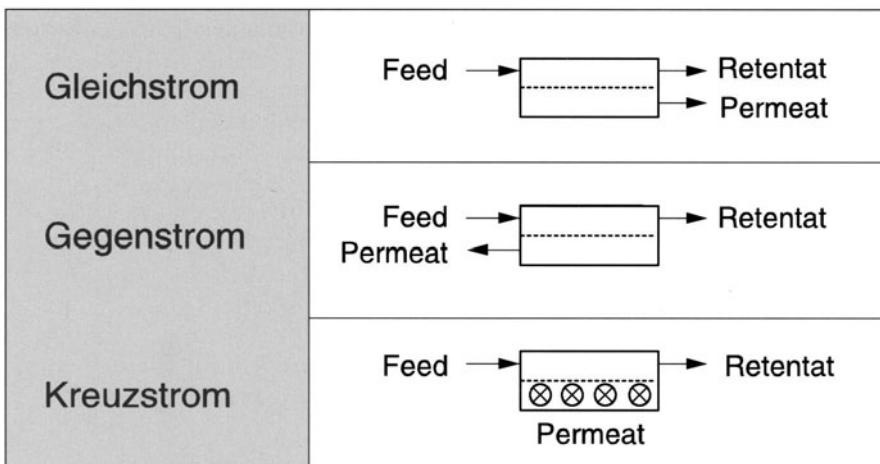
Tabelle 3.1. Bedeutung der Transportwiderstände

	Umkehrosmose	Pervaporation	Gaspermeation
Konzentrations- polarisation	■	■	□
Druckverlust (feedseitig)	□	□	■
Druckverlust (permeatseitig)	□	■	■
Strömungsführung	□	■	■
Wärmetransport	□	■	□

- sehr wichtig,
- wichtig,
- vernachlässigbar.

Tabelle 3.2.
Einordnung verschiedener
Modulbauformen

Schlauchmembranen	Flachmembranen
Rohrmodul	Plattenmodul
Kapillarmodul	Wickelmodul
Hohlfasermodul	Kissenmodul

**Abb. 3.1.** 3-End-Module

3.2

Module mit Schlauchmembranen

3.2.1 Rohrmodul

Bei diesem Modultyp liegt die Membran in Schlauchform auf der Innenseite druckfester Rohre, die Durchmesser zwischen 6 und 24 mm aufweisen (Abb. 3.2). Das Feed wird durch das Innere des Rohres gepumpt, das Permeat durchdringt die Membran und wird im Außenraum abgezogen. Ist das Material des Stützrohres für das Filtrat undurchlässig, so wird zwischen Stützrohr und Membran ein dünnes, poröses, rohrförmiges Vlies (z.B. aus porösem Polyethylen) angeordnet, das zum einen den Quertransport des Filtrates zu den in kurzen Abständen angeordneten Bohrungen im Stützrohr nicht behindert und zum anderen der Membran insbesondere im Bereich dieser Bohrungen die erforderliche Abstützung bietet. Zum Teil können die Membranen ausgewechselt werden (z.B. bei Modul der Fa. Hoechst-Kalle, Abb. 3.2), zum Teil sind sie aber auch fest auf das Stützmaterial aufgebracht. Die einzelnen Druckrohre können unterschiedlich angeordnet werden.

Zur Erhöhung der relativ geringen Packungsdichte ($\leq 80 \text{ m}^2$ Membranfläche pro m^3 umbauten Raum) ordnen viele Hersteller mehrere Membranrohre in einem Mantelrohr an (Abb. 3.3).

Der Druckverlust in einem Rohrmodul ist relativ gering, allerdings tragen bei einer Hintereinanderschaltung mehrerer Modulrohre die Umlenkungen mehr zum Druckverlust bei als die einzelnen Rohre. In Abb. 3.4 erkennt man deutlich die Umlenkbögen bei einer Ultrafiltrationsanlage, die in der Sicker-

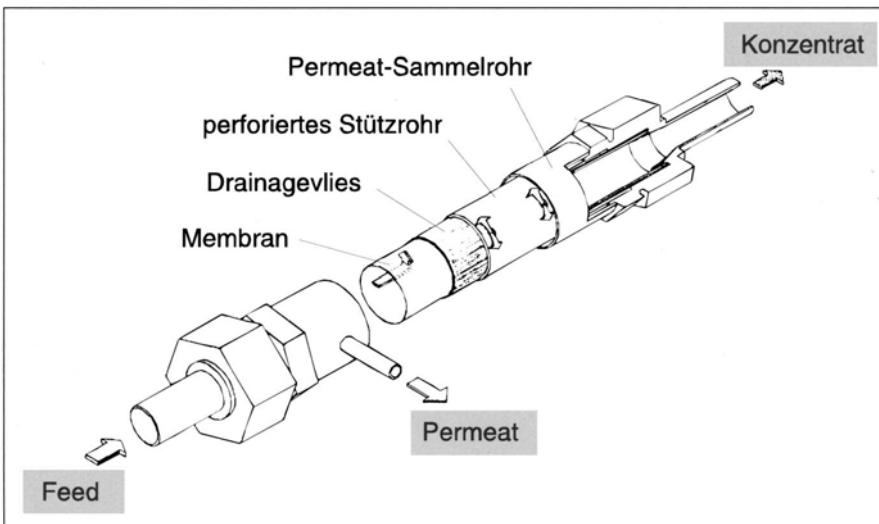


Abb. 3.2. Schematischer Aufbau eines Rohrmoduls (System Fa. Kalle)

Abb. 3.3. Anordnung mehrerer Membranrohre in einem Mantelrohr (Fa. Stork)

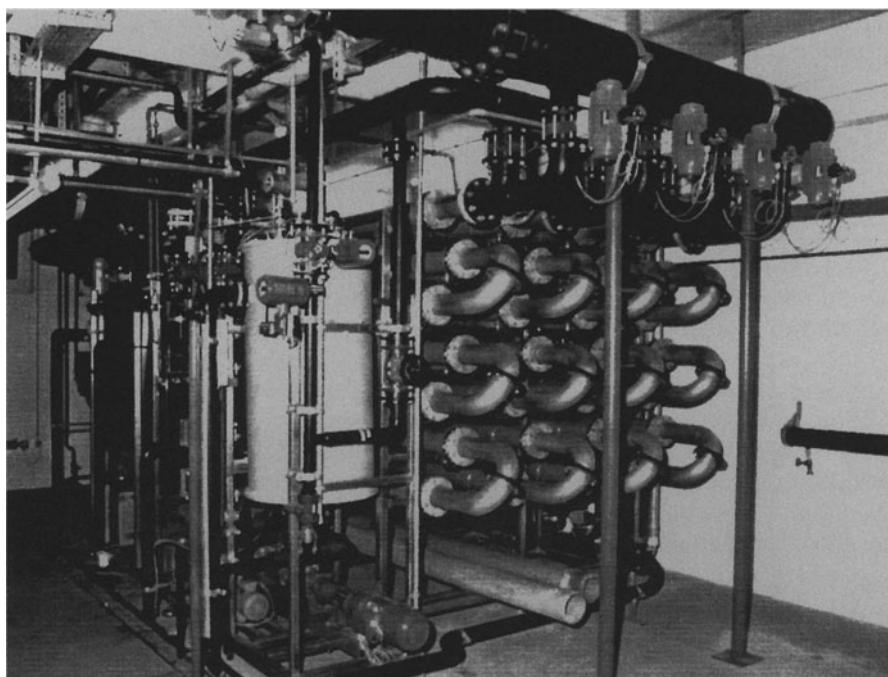
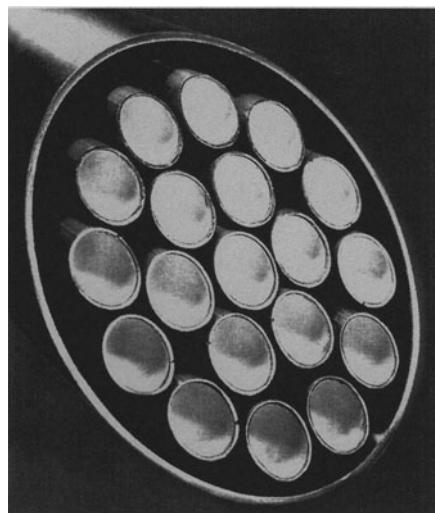


Abb. 3.4. Umlenkung bei Rohrmodulen (Ultrafiltration in einer Deponiesickerwasser-reinigungsanlage/Wehrle-Werk AG mit Membranen der Fa. Kalle)

Tabelle 3.3. Vorteile, Nachteile und Einsatzgebiete für einen Rohrmodul

Kennzeichen	<ul style="list-style-type: none"> - $d_i = 6 - 25 \text{ mm}$ - innendurchströmt - Stützrohr
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - turbulente Strömung - unempfindlich gegen Verstopfung - Reinigungsmöglichkeit - geringer Druckverlust (im Modul)
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - geringe Packungsdichte ($< 80 \text{ m}^2/\text{m}^3$) - großer Feedvolumenstrom pro Membranfläche - aufwendige Umlenkungen nötig (Erhöhung des Druckverlustes)
Einsatzgebiete	<ul style="list-style-type: none"> - MF, UF, 1. Stufe RO

wasserreinigung eingesetzt wird (Fa. Wehrle-Werk AG, mit Membranen der Fa. Kalle). Meist wird nur das Mantelrohr umgelenkt; es gibt jedoch auch ein Patent (Fa. Stork), nach dem jedes einzelne Rohr umgelenkt wird.

Die Vorteile und Nachteile des Rohrmoduls sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

3.2.2

Kapillarmodul

Im Gegensatz zu Rohrmodulen und Modulen mit Flachmembranen (s. 3.1.2), bei denen die Membran mechanisch abgestützt werden muß, gibt es auch Modulkonstruktionen, die mit selbsttragenden Membranen ausgestattet sind:

- Hohlfasermodul,
- Kapillarmodul.

Letzterer besteht aus größeren ($d_i = 0.5 - 6 \text{ mm}$) und damit weniger druckfesten Membranschläuchen, die asymmetrisch aufgebaut sind und innen die aktive Trennschicht besitzen (Abb. 3.5).

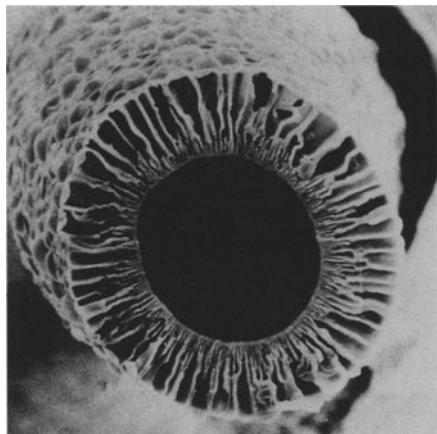
Der Kapillarmodul wird im Bereich der Ultrafiltration eingesetzt sowie bei der Gaspermeation in den Fällen, in denen die Triebkraft durch Anlegen von Vakuum auf der Permeatseite – bei Umgebungsdruck auf der Feedseite – realisiert wird. Er ist mit einem Rohrbündelwärmeaustauscher zu vergleichen: die Membranschläuche sind parallel angeordnet und an beiden Enden in einer Kopfplatte verklebt (Abb. 3.6). Im Vergleich zum Rohrmodul besitzt der Kapillarmodul eine höhere Packungsdichte (s. Tabelle 3.6), jedoch wegen der meist laminaren Strömung ein weniger gutes Stoffaustauschverhalten.

Die Vorteile und Nachteile des Kapillarmoduls sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt.

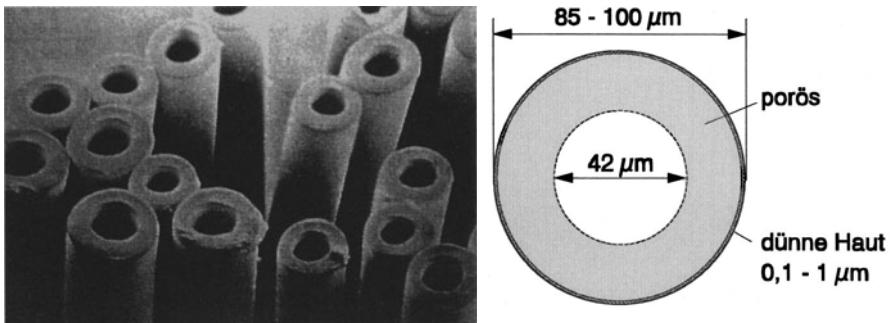
3.2.3

Hohlfasermodul

Sehr viel geringere Durchmesser als beim Kapillarmodul werden in Hohlfasermodulen verwendet. Hohlfasermodule werden bei der Umkehro-

Abb. 3.5. Aufbau einer Kapillarmembran**Abb. 3.6.** Kapillarmodule (Fa. Stork)**Tabelle 3.4.** Vorteile, Nachteile und Einsatzgebiete für einen Kapillarmodul

Kennzeichen	<ul style="list-style-type: none"> - $d_i = 0,6 - 6 \text{ mm}$ - innendurchströmt - selbsttragend
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - höhere Packungsdichte als Rohrmodul - kostengünstigere Fertigung
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - meist laminare Strömung (schlechterer Stoffaustausch) - geringere Druckfestigkeit
Einsatzgebiete	<ul style="list-style-type: none"> - UF, GP, DL, PV



Mikrofotografie der dünnen Hohlfasern

Querschnitt einer Hohlfaser
(asymmetrisches Aramid)

Abb. 3.7. Hohlfasern (Fa. DuPont)

mose und Gaspermeation eingesetzt, bei der Gaspermeation aber nur dort, wo die Triebkraft durch Überdruck auf der Zulaufseite – bei Umgebungsdruck auf der Permeatseite – realisiert wird. Meist ist die zu trennende Mischung auf der Außenseite der Fasern, während das Permeat im Faserinnen abströmt. Die Hohlfasern werden also im Gegensatz zu Kapillaren zumeist durch Außendruck beansprucht. Aus diesem Grund sind sie druckstabilier als Kapillar- und Rohrmodule und können einer Druckdifferenz bis zu 100 bar standhalten. Mit einer Ausnahme (Toyobo – RO) sind die eingesetzten Hohlfasern asymmetrisch, wobei die aktive Schicht in den meisten Fällen außen liegt. Typische Größenordnungen sind $d_a = 85 \mu\text{m}$ (Dupont – RO) (Abb. 3.7), $d_a = 200 \mu\text{m}$ (Toyobo – RO) und $d_a = 400 \mu\text{m}$ (Monsanto GP und UBE GP).

Beim Hohlfasermodul werden die einzelnen Fasern zu einem Faserpaket zusammengefaßt und in ein Druckrohr eingebaut. Konstruktiv sind dabei die Module für die Gaspermeation so ausgebildet, daß die zu trennende Mischung parallel zu den Fasern geführt wird (Gleich- oder Gegenstrom), während bei HohlfasermODULEN für die Umkehrosmose (Abb. 3.8) die Rohrlösung radial zum Faserbündel, und zwar von innen nach außen strömt (Kreuzstrom).

Während bei den HohlfasermODULEN für die Umkehrosmose die zu trennende Mischung immer auf der Außenseite der Fasern strömt und das Permeat im Faserinnen, existieren für die Gaspermeation beide Stromführungen.

Dabei sind für die Gaspermeation entsprechend Abb. 3.9 hinsichtlich Stromführung und Membranaufbau 3 Varianten entwickelt worden:

Selbstverständlich müssen bei feedseitig innen durchströmten Hohlfasern die Fasern analog zu einem eingängigen Rohrbündelwärmetauscher an beiden Faserenden offen eingeklebt sein. Die aktive Schicht der Membran ist bei dieser Stromführung normalerweise auf der Innenseite (B), jedoch ist auch ein innendurchströmter Hohlfasermodul für die Gaspermeation mit außen-

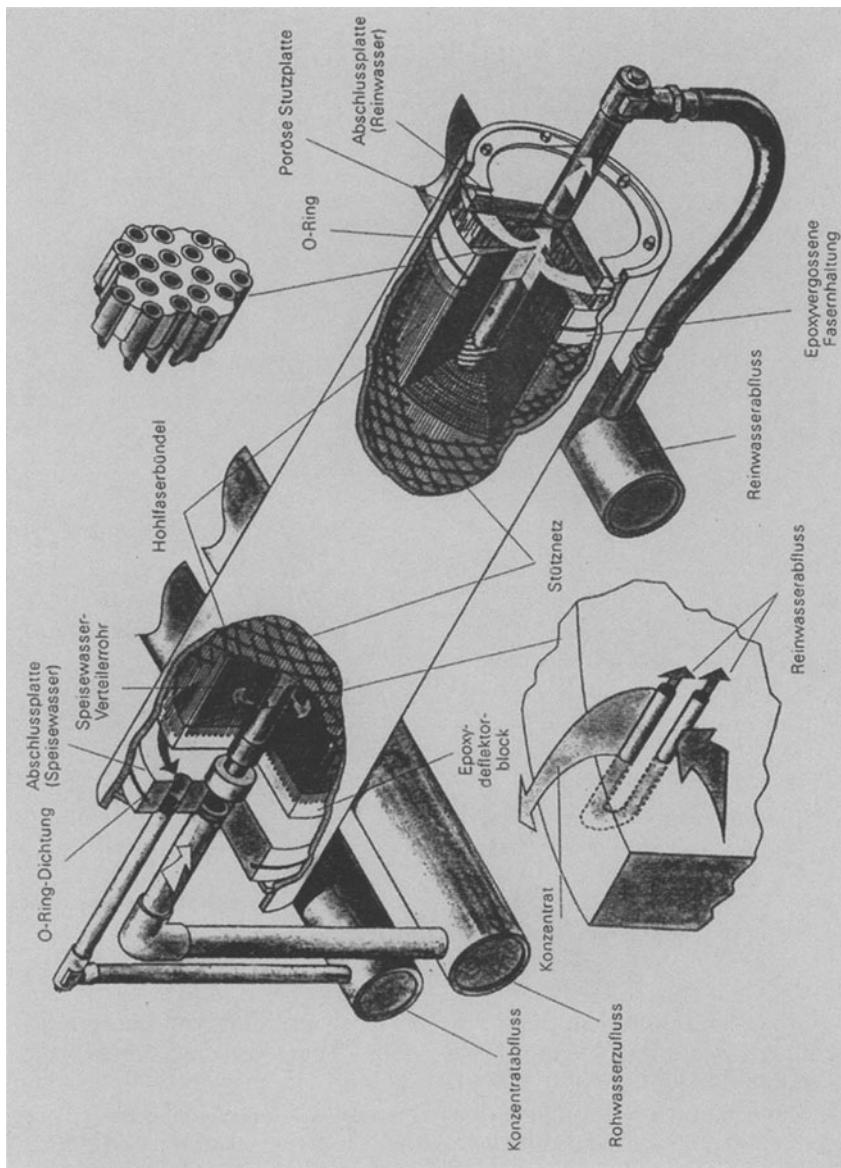


Abb. 3.8. Schema Hohlfasermodul „Permeasep“ für Umkehrosmose (DuPont)

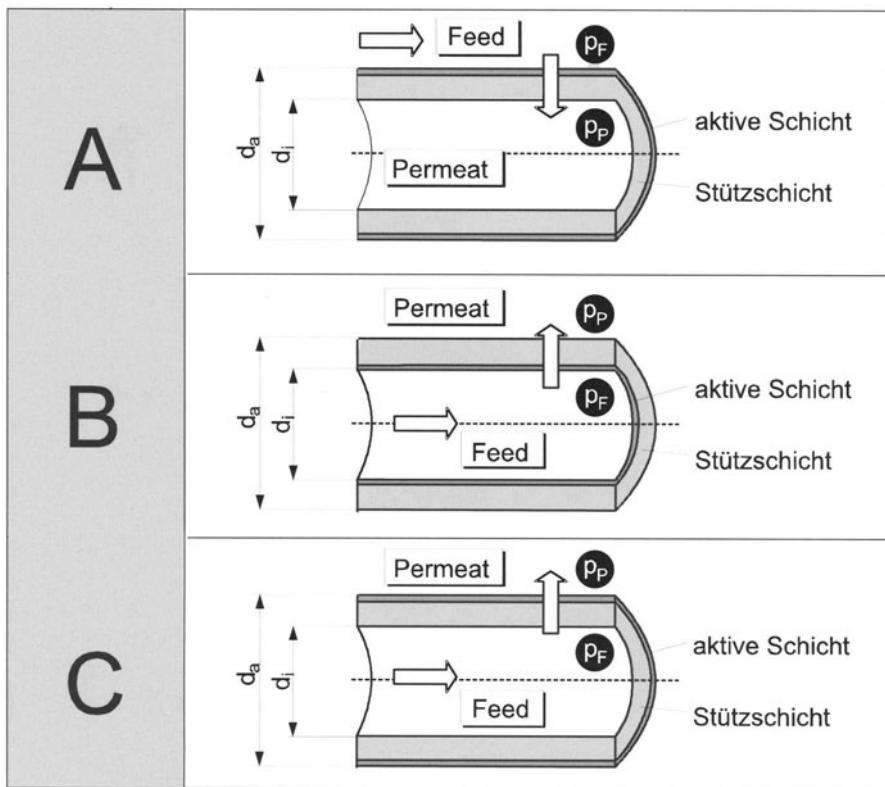


Abb. 3.9. Varianten der Hohlfaseranströmung

liegender aktiver Schicht (C) bekannt. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Varianten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Variante A

Hier können aufgrund der hohen mechanischen Stabilität von Rohren unter Außendruck hohe feedseitige Drücke ($\Delta p \sim 70$ bar) realisiert werden. Permeatseitig sind jedoch relativ hohe Druckverluste zu erwarten, da aus konstruktiven Gründen kleine Faserdurchmesser und möglichst große Faserlängen angestrebt werden. Hinzu kommt bei Gaspermeationsmodulen der ungünstige Einfluß des niedrigen Permeatdruckes auf den Druckverlust ($\Delta p \sim 1/p!$). Es ist jedoch eine große Packungsdichte erreichbar, da die äußere Mantelfläche der Hohlfasern sehr viel größer ist als die innere.

Variante B

In diesem Fall ist der permeatseitige Druckverlust vernachlässigbar klein. Dies ist für die Gaspermeation wesentlich, da hier die Selektivität relativ stark vom Druckverhältnis p_F/p_P abhängt und damit wesentlich empfindlicher auf permeatseitige Druckverluste reagiert als auf feedseitige (Größenordnungen beachten!).

Nachteilig sind die deutlich geringere Packungsdichte, vor allem aber die geringere Belastbarkeit der Hohlfasern bei Innendruck ($p_{F\max} \sim 15$ bar).

Variante C

Bei diesem Typ wird versucht, den Vorteil der Variante A – große, weil außenliegende aktive Membranfläche – mit dem Vorteil der Variante B – geringer permeatseitiger Druckverlust – zu verbinden. Hinsichtlich der mechanischen Beanspruchung kann überlegt werden, daß einerseits eine außenliegende, auf Dehnung beanspruchte aktive Schicht gefährdet ist als eine innenliegende Schicht, andererseits aber eine eventuelle Beschädigung durch im Feed befindliche Partikel ausgeschlossen ist.

Die Vorteile und Nachteile des Hohlfasermoduls sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt.

3.2.4

Übersicht der Module mit Schlauchmembran

Abschließend soll Tabelle 3.6 die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der drei Modultypen mit Schlauchmembran zusammenfassen.

Tabelle 3.5.

Vorteile, Nachteile und Einsatzgebiete von Hohlfasermodulen

Kennzeichen	<ul style="list-style-type: none"> - $d_1 = 40 - 500 \mu\text{m}$ - innen- oder außendurchströmt - selbsttragend
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - sehr hohe Packungsdichte - relativ günstige spezifische Membrankosten - hohe Druckstabilität (zumindest bei Außendruck)
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - empfindlich gegen Verstopfung - z. T. hoher Druckverlust in der Faser
Einsatzgebiete	- GP, RO

Tabelle 3.6. Unterscheidungsmerkmale der Modultypen mit Schlauchmembran

	Hohlfasermodul	Kapillarmodul	Rohrmodul
Struktur	selbsttragend	selbsttragend	Stützrohr
Aktive Trennschicht von der Rohrmischung	außen/innen umströmt/ durchströmt	innen durchströmt	innen durchströmt
Abmessungen:			
Innendurchmesser	40 – 500 μm	500 – 6000 μm	6 – 24 mm
Außendurchmesser	80 – 800 μm	800 – 7000 μm	7 – 25 mm
Packungsdichte	< 10000 m^2/m^3	< 1000 m^2/m^3	< 80 m^2/m^3
zul. Betriebsdruck	100 bar außen, 15 bar innen	10 bar innen	80 bar innen
Einsatzgebiete	RO, GP	UF, MF, GP, DL, PV	RO, UF, MF

3.3 Module mit Flachmembran

3.3.1

Plattenmodul

Plattenmodule werden in der Umkehrosmose, Ultrafiltration und Pervaporation eingesetzt. Wesentliche Elemente sind bei allen Konstruktionen

- die Flachmembran
- die Platte zur Membranabstützung
- die Platten zur feedseitigen Strömungsführung.

Diese werden in geeigneter Weise zu Stapeln zusammengefügt. Abbildung 3.10 zeigt stellvertretend für eine Reihe von Modulen die Anordnung für den RO-Rundplattenmodul der Firma DDS.

Ein Vorteil des Plattenmoduls ist, daß das Permeat von je 2 Membranen separat nach außen abgeführt wird. Fehler können daher durch Abklemmen des einzelnen Membranpaares behoben werden ohne den gesamten Modul außer Betrieb zu nehmen. Nachteilig ist bei allen Plattenmodulen die hohe Anzahl von Einzeldichtungen und der relativ hohe interne Druckverlust, bedingt durch Strömungsumlenkungen. Abbildung 3.11 zeigt einen UF-Rechteckplattenmodul der Firma Rhône-Poulenc, wie er zur Aufarbeitung von ölhaltigen Abwässern eingesetzt wird, Abb. 3.12 einen UF-Plattenmodul der Firma Dow Chem., wie er z. B. zur Klärung von Bier eingesetzt wird, und Abb. 3.13 einen Pervaporationsplattenmodul der Firma GFT.

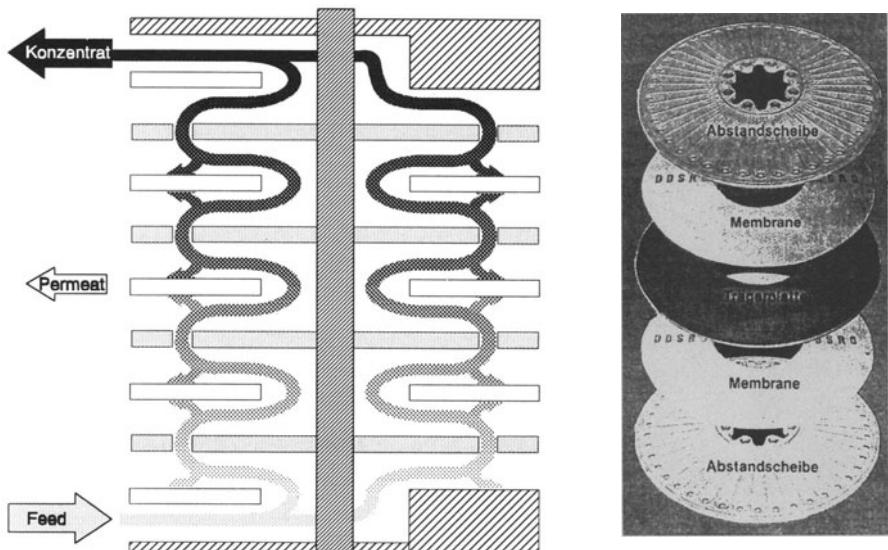


Abb. 3.10. Aufbau eines Plattenmoduls (RO-Modul, Fa. DDS)

Abb. 3.11. UF-Modul
(Fa. Rhône-Poulenc)

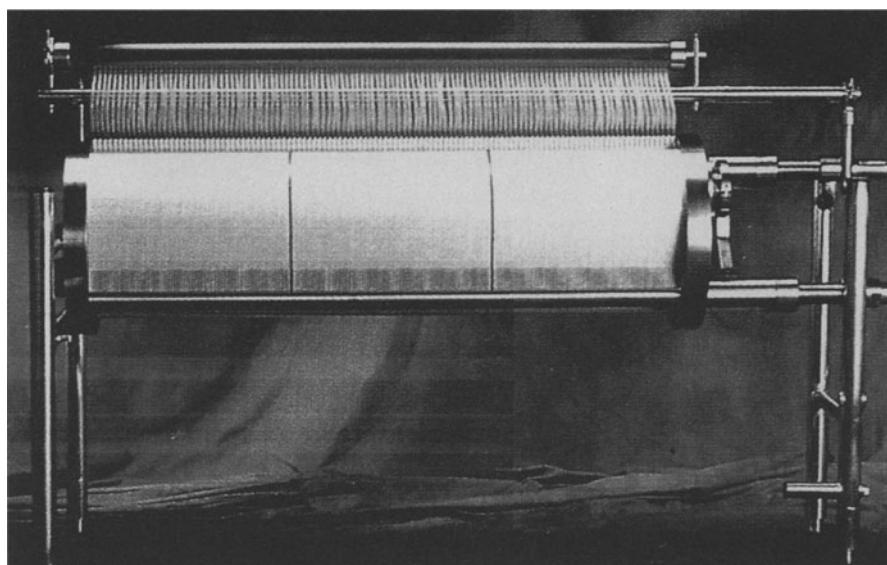
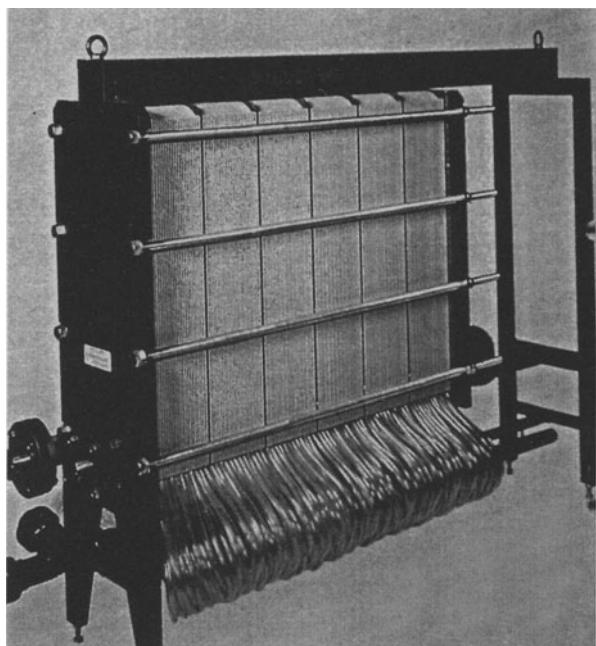


Abb. 3.12. UF-Modul (Fa. Dow Chem.)

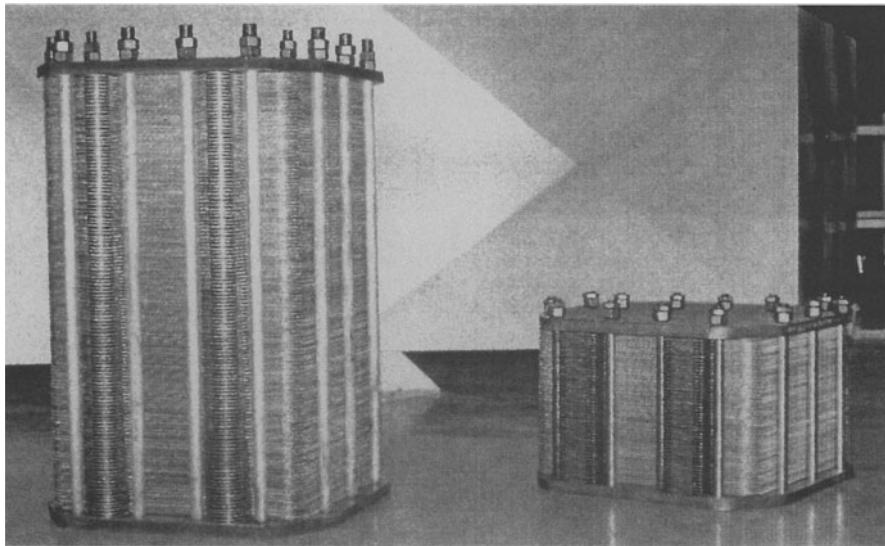


Abb. 3.13. Pervaporations-Plattenmodul (GFT)

Tabelle 3.7.

Vorteile, Nachteile und Einsatzgebiete für einen Plattenmodul

Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - einzelne Membranen auswechselbar - wenig verschmutzungsanfällig - Verwendbarkeit von Flachmembranen ohne Verklebung
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - viele Dichtungen - Druckverlust durch Strömungsumlenkung - relativ geringe Packungsdichte ($< 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$)
Einsatzgebiete	<ul style="list-style-type: none"> - UF, MF, RO, PV, ED

Die Vorteile und Nachteile von Plattenmodulen sind in Tabelle 3.7 zusammengefaßt.

3.3.2 Wickelmodul

Der wohl wichtigste Modultyp ist der Spiral-Wickelmodul. Er wurde zunächst für die Umkehrosmose entwickelt und wird heute auch in der Ultrafiltration und Gaspermeation eingesetzt. Abbildung 3.14. zeigt eine schematische Skizze vom Aufbau eines Wickelmoduls.

Beim Wickelmodul werden entsprechend Abb. 3.14 eine oder mehrere Membrantaschen zusammen mit je einem netzhähnlichen Spacer aus Kunststoff spiralförmig um das Permeatsammelrohr gewickelt. Die Membrantasche

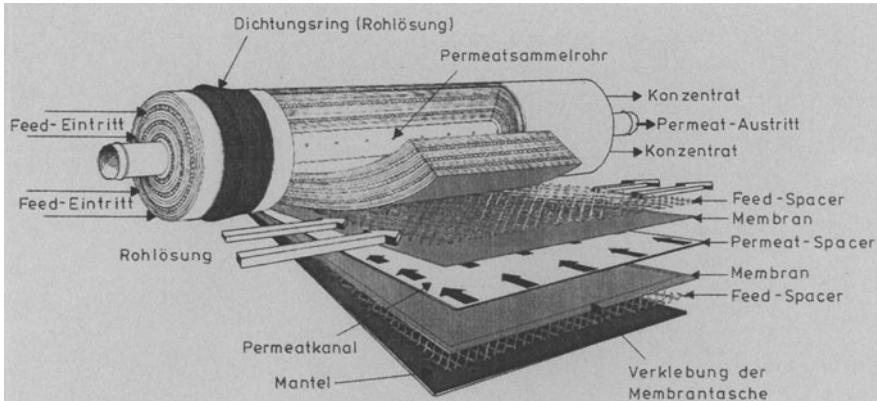


Abb. 3.14. Schematischer Aufbau eines Wickelmoduls (Fa. Abcor)

besteht dabei aus zwei Membranen, zwischen denen ein poröses Kunststoffgewirk liegt (PermeatSpacer). Die Membrantasche ist an 3 Seiten geschlossen und an der vierten, offenen Seite an das perforierte Permeatsammelrohr angeschlossen. Die Feedlösung tritt an der Stirnfläche ein und strömt in axialer Richtung durch den Modul, während das Permeat innerhalb der porösen Stützschicht spiralförmig dem Sammelrohr zufließt. Anzumerken ist, daß die feedseitigen Spacer nicht nur die Aufgabe haben, den Abstand zwischen den Membranen zu garantieren. Mindestens ebenso wichtig ist die positive Auswirkung auf den Stoffaustausch (Kontrolle der Konzentrationspolarisation bei relativ geringen Strömungsgeschwindigkeiten). Spiral-Wickelmodule haben sich deshalb in hohem Maße durchgesetzt, weil sie einen einfachen und preiswerten Aufbau mit relativer Unempfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen verbinden.

Seit 1974 sind Wickelmodule kommerziell erhältlich, die speziell für den Einsatz im Abwasserbereich mit hohem Foulingpotential und auf gute Reinigungsmöglichkeit hin konstruiert wurden.

Diese Module weichen in folgenden Punkten von den Standardversionen ab:

- an die Stelle der Lippendichtung zwischen Membranpaket und Gehäusewand tritt eine nahtlose Umhüllung des gesamten Membranwickels mit Spacermaterial (cage-wrap). Dies vermeidet bei kontrollierter Leckströmung Totzonen, wo sich erfahrungsgemäß Biofouling ausbildet (sanitary element).
- Statt der spitz angeströmten Feedspacer mit rautenförmiger Geometrie werden Rechteckspacer eingesetzt, deren Stege quer zur Strömung dünner sind als die in Strömungsrichtung liegenden.
- Die Gesamtspacedicke beträgt statt 0,5 mm etwa 0,9 mm.

Da die Ausbeute eines einzelnen Spiral-Wickelmoduls relativ gering ist, werden zur Erzielung höherer Ausbeuten mehrere Elemente (bis zu 6) entsprechend Abb. 3.15 in einem Druckrohr angeordnet.

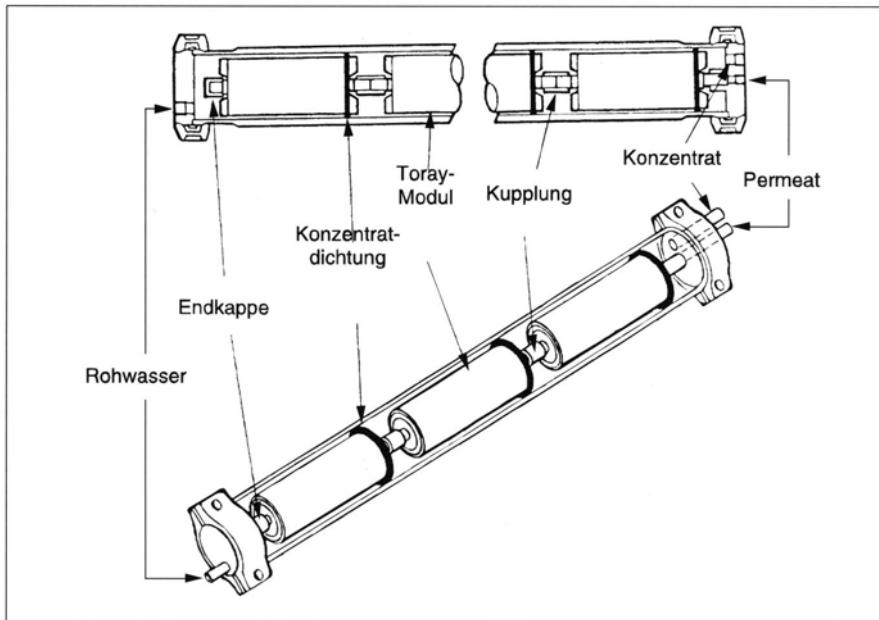


Abb. 3.15. Hintereinanderschaltung mehrerer Wickelelemente

Tabelle 3.8. Vorteile, Nachteile und Einsatzgebiete für einen Wickelmodul

Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - einfache, kostengünstige Fertigung - relativ hohe Packungsdichte ($< 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) - guter Stoffaustausch durch Feedspacer
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - z. T. langer permeatseitiger Strömungsweg - schlechte Reinigungsmöglichkeit - Membran muß verschweiß- oder verklebbar sein
Einsatzgebiete	<ul style="list-style-type: none"> - RO, NF, GP, PV

Selbstverständlich ist eine mechanische Reinigung der Membranen nicht möglich. Es scheint aber bei der Umkehrosmose selbst ein Seeding-Betrieb, d.h. ein Betrieb mit suspendierten Kristallen von dem Modul toleriert zu werden.

Die Vorteile und Nachteile des Wickelmoduls sind in Tabelle 3.8 zusammengefaßt.

3.3.3

Kissenmodul

Vom Konzept her ist der Kissenmodul mit dem Wickelmodul vergleichbar. Auch hier werden zwei Einzelmembranen mit dazwischenliegendem Gewebe-

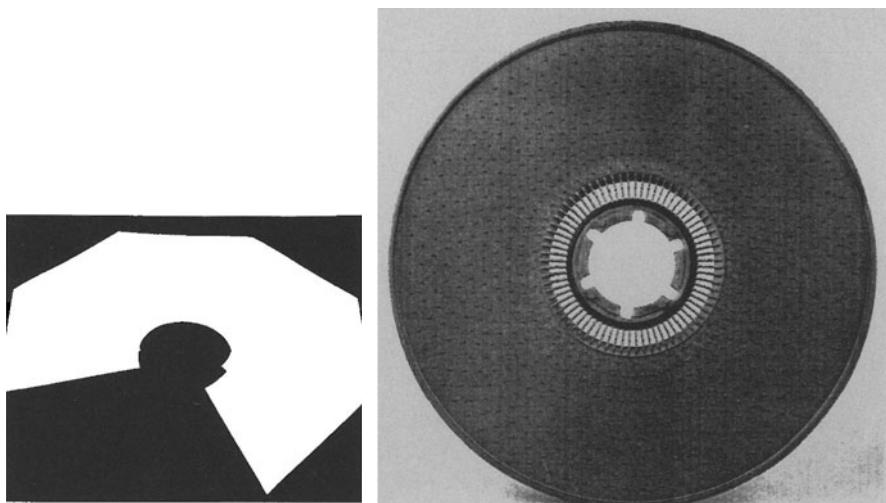


Abb. 3.16. Membrankissen und Trägerplatte (Rochem)

Abb. 3.17. Stromführung im Kissenmodul (Rochem)

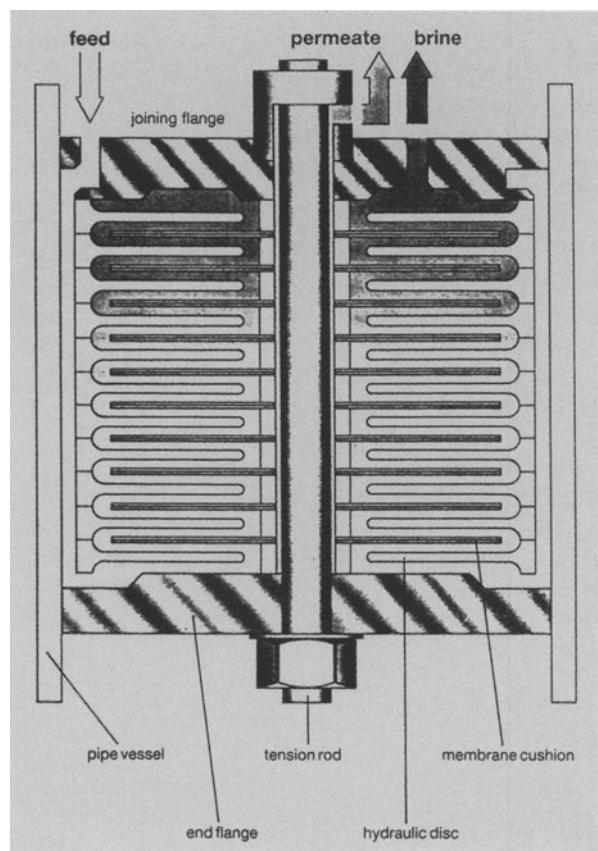


Tabelle 3.9.

Vorteile, Nachteile und Einsatzgebiete für einen Kissenmodul

Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - wenig Dichtungen - im Hochdruckbetrieb einsetzbar - geringe permeatseitige Druckverluste - kaum verschmutzungsanfällig
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - relativ geringe Packungsdichte ($< 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$) - Membran muß verschweiß- oder verklebbar sein
Einsatzgebiete	<ul style="list-style-type: none"> - RO, GP, NF

vlies verbunden und auch hier liegt zwischen je zwei solchen Taschen ein Abstandshalter. Hier sind allerdings die Taschen oder besser Kissen am gesamten Umfang geschlossen, das Permeat fließt zentral über eine mit Runddichtungen versehene Öffnung ab. In dem zentralen Loch sitzt auch der Spannbolzen, über den die Membrankissen und Abstandhalter derart zusammengedrückt werden, daß der Permeatstrom gegenüber der Rohrleitung abgedichtet ist.

Abbildung 3.16 zeigt das Kissen sowie eine Trägerplatte mit Dichtung für den DT-Modul der Firma Rochem. Die Feedspacer werden hier durch eine spezielle Oberflächenkontur der Trägerplatte ersetzt. Abbildung 3.17 zeigt die Anordnung des Kissenpaketes und die Strömungsführung im Druckrohr. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Kissen- und Spiralwikelmodul besteht darin, daß bei der Kissenherstellung die Membranen auf sehr schmalem Raum verschweißt werden, während im Wickelmodul die Membranen sehr breit verklebt sind.

Kissenmodule werden heute bei transmembranen Druckdifferenzen bis zu 200 bar eingesetzt. Derartig hohe Druckdifferenzen sind z.B. zur Erreichung hoher Konzentrationsfaktoren bei stark salzhaltigen Feedlösungen notwendig oder auch beim Einsatz der Umkehrosmose zur Trennung rein organischer Systeme.

Die Vorteile und Nachteile des Kissenmoduls sind in Tabelle 3.9 zusammengefaßt.

3.3.4

Übersicht über Flachmembran-Module

Abschließend soll auch hier eine Zusammenfassung (Tabelle 3.10) wichtiger Unterscheidungsmerkmale der Modultypen mit Flachmembran erfolgen.

Tabelle 3.10. Unterscheidungsmerkmale der Modultypen mit Flachmembran

	Plattenmodul	Wickelmodul	Kissenmodul
Aktive Trennschicht	-	aufßen	aufßen
Verklebung	nein	ja	ja
Packungsdichte	100 – 400 m ² /m ³	< 1000 m ² /m ³	ca. 400 m ² /m ³
zul. Betriebsdruck	80 bar	80 bar	bis 200 bar
Einsatzgebiete	RO, UF, ED, PV	RO, NF, UF, GP	RO, NF, UF, GP

Tabelle 3.11. Modulbauformen und ihre Einsatzmöglichkeiten

Modul Verfahren \	Rohr- modul	Kapillar- modul	Hohlfaser- modul	Platten- modul	Wickel- modul	Kissen- modul
Umkehrsmose	■		■	■	■	■
Pervaporation		■		■	■	■
Gaspermigration	■		■		■	■
Elektrodialyse						
Dialyse	■	■	■	■		
Ultrafiltration	■	■		■	■	■
Mikrofiltration	■	■	■		■	

■ sehr wichtig,

□ geeignet unter bestimmten Voraussetzungen oder für Spezialanwendungen.

3.4

Zusammenfassung

Wie eingangs behandelt, ist die Entwicklung unterschiedlich konzipierter Modultypen auf die je nach Einsatzzweck differierenden Forderungen zurückzuführen. Berücksichtigt man die Anforderungen (Tabelle 3.2) und die diskutierten Eigenschaften der unterschiedlichen Modulbauformen, so kann man die Eignung der Modulbauformen für verschiedene Verfahren und Einsatzgebiete abschätzen. In Tabelle 3.11 ist ein solcher Versuch unternommen worden.

Weiterführende Informationen können Herstellerinformationen oder dem IVT-Membranatlas entnommen werden.

4 Transportwiderstände in Membranmodulen

4.1

Triebkraftmindernde Effekte

Wie schon bei der Diskussion der Triebkraft angeklungen ist (Kapitel 1, Einleitung, Begriffe, Triebkraft), würde die Leistung der Membranverfahren unter Umständen erheblich überschätzt, wenn nur der Stofftransport in der aktiven Membranschicht in Betracht gezogen würde.

Neben dem Transportwiderstand der die eigentliche Trennung bewirkenden aktiven Membran treten bei der Durchströmung technischer Membranmodule weitere Transportwiderstände auf, die in Abhängigkeit der gewählten Randbedingungen (Stoffsysteem, Membran, Betriebszustand und Modulbauform) zu Leistungs- und Selektivitätseinbußen führen können.

Diese Transportwiderstände sollen im folgenden beschrieben und ihre Bedeutung für die unterschiedlichen Membranverfahren diskutiert werden.

4.1.1

Lokale Transportwiderstände

In Abb. 4.1 ist das Konzentrationsprofil der zurückgehaltenen Komponente „j“ vom Kern der Feedströmung bis zum Kern der Permeatströmung qualitativ dargestellt. Dabei ist eine asymmetrische Membran mit aktiver Schicht und poröser Stützschicht schematisch dargestellt. Danach können prinzipiell folgende *lokale* Transportwiderstände von Bedeutung sein:

- die sogenannte Konzentrationspolarisation auf der Seite der Rohmischung,
- Konzentrationsprofile in der porösen Stützschicht asymmetrischer Phasen-inversions- oder Kompositmembranen,
- Druckverluste bei der Durchströmung der porösen Stützschicht,
- Konzentrationspolarisation auf der Permeatseite.

4.1.1.1

Feedseitige Konzentrationspolarisation

Wie in Abb. 4.2 dargestellt, werden alle Komponenten einer zu trennenden Mischung entsprechend dem Permeatfluß konvektiv und diffusiv aus dem Kern der Strömung an die Membranoberfläche transportiert. Die Zusammensetzung dieses membranorthogonalen Antransports entspricht dabei der Zusammensetzung des *Feeds* und nicht der des *Permeates*.

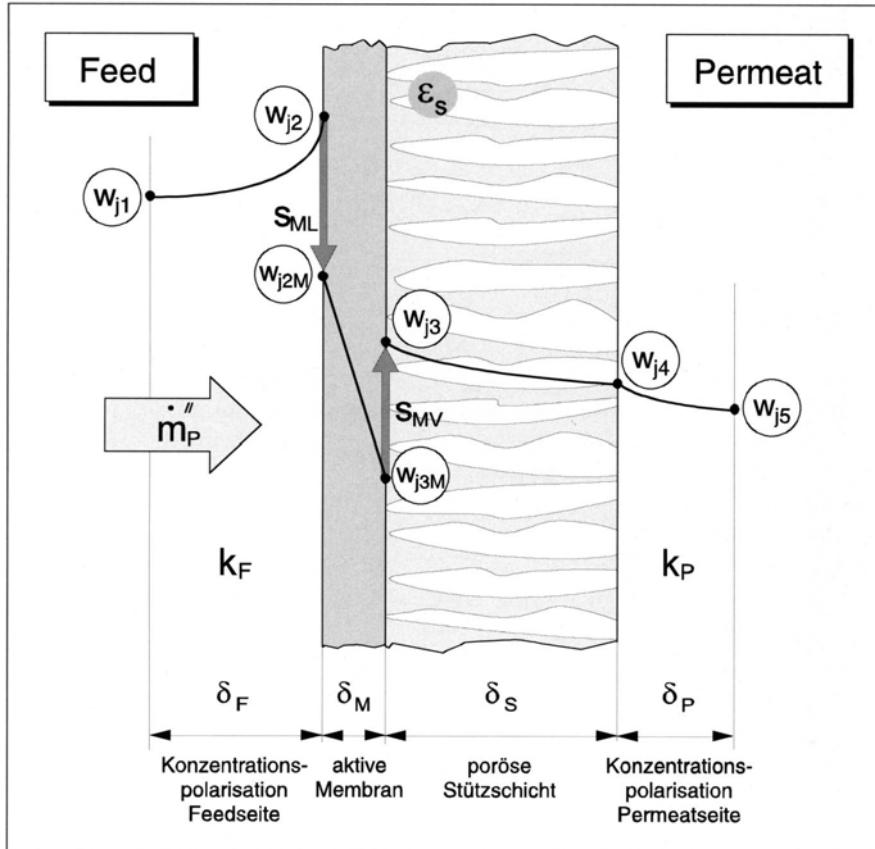


Abb. 4.1. Lokale Transportwiderstände

Bedingt durch die Selektivität der Membran wird aber zumindest eine Komponente stark zurückgehalten. Sie muß im stationären Betriebszustand in den Kern der Strömung zurücktransportiert werden. Dieser Rücktransport kann, da die Strömung in unmittelbarer Nähe der Membran laminar ist, nur diffusiv erfolgen.

Voraussetzung für einen diffusiven Transport ist jedoch ein negativer Konzentrationsgradient, d.h. eine *Konzentrationsüberhöhung* für die zurückgehaltene Komponente an der Membran und ein dementsprechender Konzentrationsabfall der bevorzugt permeierenden Komponente, denn in jeder Ebene muß die Bedingung $\sum w_k = 1$ erfüllt sein.

Die Ausbildung dieser Konzentrationsprofile wird als Konzentrationspolarisation bezeichnet.

Konzentrationspolarisation führt so in zweierlei Hinsicht zu einer Verschlechterung des Trennergebnisses: Es wird die Triebkraft für die bevorzugt

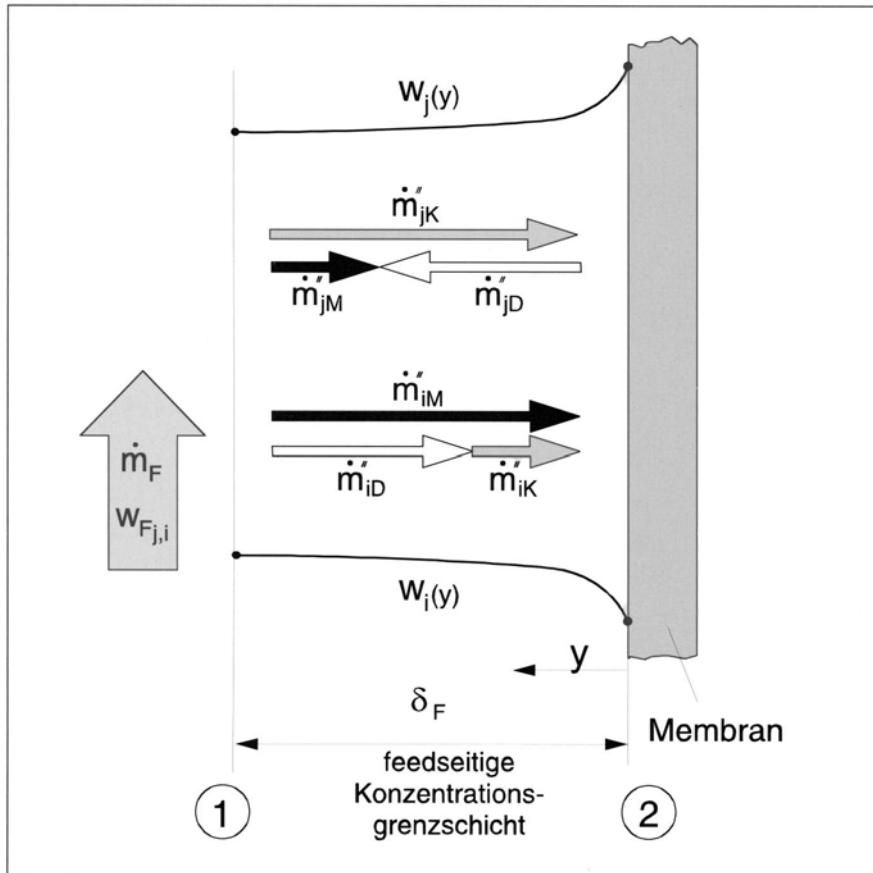


Abb. 4.2. Stoffströme in der feedseitigen Konzentrationsgrenzschicht

permeierende Komponente „ i “ verringert und die der zurückgehaltenen Komponente „ j “ erhöht, d.h. der Fluß wird verringert und die Qualität des Permeates verschlechtert.

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

Membrankontrollierter Stoffaustausch

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

Deckschichtkontrollierter Stoffaustausch

Porenmembranen, wie sie in der Ultra- und Mikrofiltration eingesetzt werden, weisen hohe Permeatflüsse und damit eine starke feedseitige Konzentrationspolarisation auf. Hier erreicht auch bei guter Hydrodynamik eine zurückgehaltene Komponente die Grenzkonzentration bzw. Sättigungskonzentration, d.h. diejenige Konzentration, bei der es zu Ausfällungen (Kristallisation, Scaling) oder kolloidalem Fouling kommt. Die zurückgehaltene Komponente bildet auf der Membranoberfläche eine Deckschicht. Es ist dann nicht mehr die Membran allein, sondern das System Deckschicht/Membran leistungsbestimmend. Bei der Mikrofiltration kann sogar der Membranwiderstand gegenüber dem Deckschichtwiderstand vernachlässigt werden. Dies wird in Kapitel 10 (Ultrafiltration und Mikrofiltration) detailliert behandelt.

In beiden Fällen bildet sich jedoch feedseitig ein Konzentrationsprofil aus, welches – und das ist für den Ingenieur wichtig – **durch die Strömungsverhältnisse entlang der Membran beeinflußt werden kann**.

Zur Berechnung der für den transmembranen Stofftransport relevanten Konzentrationen an den Membranoberflächen hat sich die Beschreibung mittels Stoffübergangskoeffizienten als erfolgreich erwiesen (Filmtheorie, [1]).

Ausgangspunkt ist die differentielle Stoffbilanz über die Konzentrationsgrenzschicht mit den Annahmen

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

wodurch sich die Stoffbilanz, beispielsweise für die Feedseite und in kartesischen Koordinaten zu

$$0 = \frac{\partial}{\partial y} m_j''(y) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_F D_{ij} \frac{\partial w_j}{\partial y} \right) \quad (4.1)$$

reduziert. Nach Integration und Kombination mit der Massenbilanz, die sich hier zu

$$\dot{m}_j''(y) = \dot{m}_p'' = \text{const} \quad (4.2)$$

reduziert, und unter Berücksichtigung der Randbedingungen

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

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

ergibt sich für die Konzentrationsüberhöhung vor der Membranoberfläche:

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

In Fällen, wo die Membrankrümmung nicht vernachlässigt werden kann, z.B. beim Kapillarmodul, folgt in analoger Weise unter Verwendung von Zylinderkoordinaten

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

mit R_M = mittlerer Membranradius = $(R_a + R_i)/2$.

In diesen Gleichungen ist δ_F die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht auf der Feedseite und w_j^* der Massengehalt „j“ des örtlich produzierten Permeates:

$$w_j^* = \frac{\dot{m}_{jp}''}{\dot{m}_{jp}'' + \dot{m}_{ip}''} \quad (4.4)$$

Betont werden muß, daß keine Annahmen hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtdichte und des Diffusionskoeffizienten getroffen wurden. Die Gleichungen gelten daher allgemein, d.h. auch für variable Stoffwerte. Für konstante Stoffwerte innerhalb der Konzentrationsgrenzschichten folgt z.B. für den ebenen Fall

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

bzw. bei der Berücksichtigung der Membrankrümmung

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

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{ij} lässt sich aus empirischen Gleichungen nach Fuller, Shettler und Giddings für Gasgemische [2], bzw. nach Wilke und Chang für verdünnte Lösungen [3] bestimmen.

Es ist üblich, statt der Dicke der Konzentrationsgrenzschicht δ_F einen Stoffübergangskoeffizienten k_F einzuführen, der wie folgt definiert ist:

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

Für den Fall konstanter Stoffwerte innerhalb der Konzentrationsgrenzschichten lässt sich beweisen, daß dieser so definierte Stoffübergangskoeffizient aus der allgemein gültigen Definition eines Übergangskoeffizienten

$$k_F^0 \equiv \frac{\dot{m}_{j\text{DIFF}}''|_{y=0}}{\Delta \rho_j} = \frac{\dot{m}_p'' (w_{j2} - w_j^*)}{\Delta \rho_j} \quad (4.7)$$

für den Grenzfall verschwindenden Flusses ($\dot{m}_p'' \rightarrow 0$) hervorgeht. Für konstante Dichte innerhalb der Grenzschicht geht Gl. (4.7) über in

$$k_F^0 = \frac{\dot{m}_p''(w_{j2} - w_j^*)}{\rho_F(w_{j2} - w_{j1})} \quad (4.8)$$

d.h.

$$1 - \frac{\dot{m}_p''}{\rho_F k_F^0} = \frac{(w_{j1} - w_j^*)}{(w_{j2} - w_j^*)} \quad (4.9)$$

Für insgesamt konstante Stoffwerte folgt mit den Gln. (4.5) und (4.6)

$$1 - \frac{\dot{m}_p''}{\rho_F k_F^0} = \exp\left(-\frac{\dot{m}_p''}{\rho_F k_F}\right) \quad (4.10)$$

d.h. letztlich

$$k_F = \lim_{\dot{m}_p'' \rightarrow 0} k_F^0 \quad (4.11)$$

Der Stoffübergangskoeffizient k_F muß im Prinzip experimentell ermittelt werden. Zumindest dann, wenn sich Gesamtdichte und Diffusionskoeffizienten innerhalb der Grenzschicht nur wenig ändern, ist aber nach dem hier Dargelegten k_F im Unterschied zu k_F^0 nicht vom Wandfluß selbst abhängig, sondern nur eine Funktion der membranparallelen Überströmung und der Stoffwerte!

Es kann daher erwartet werden, daß die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport gilt, d.h. die bei $\dot{m}_p'' = 0$ für die Wärmeübertragung ermittelten Beziehungen in analoger Form auch für den Stofftransport gelten. Für relativ kleine Wandflüsse, wie sie bei der Umkehrosmose, Pervaporation, Gaspermation und auch Elektrodialyse auftreten, hat sich dies bestätigt.

Tabelle 4.1. Stoffübergangsbeziehungen für die laminare und turbulente Strömung in Rohren und Kanälen

Kennzahlen

Reynolds $Re = \frac{d_h \cdot v}{v}$

Schmidt $Sc = v/D_{ij}$

Sherwood $Sh = k \cdot d_h / D_{ij}$

mit d_h = hydraulischer Durchmesser
 $= d$ (Rohr mit Durchmesser d)
 $= 2 h$ (Kanal mit Höhe h und Breite b , $b \gg h$)
 v = Strömungsgeschwindigkeit

Laminare Strömung:

Ausgebildete Hydrodynamik mit Anlauf der Konzentrationsgrenzschicht
(Sieder und Tate [6])

$$Sh = 1,62 (Re Sc d_h/L)^{1/3} \quad 30 < Re Sc d_h/L < 10^4$$

Turbulente Strömung:

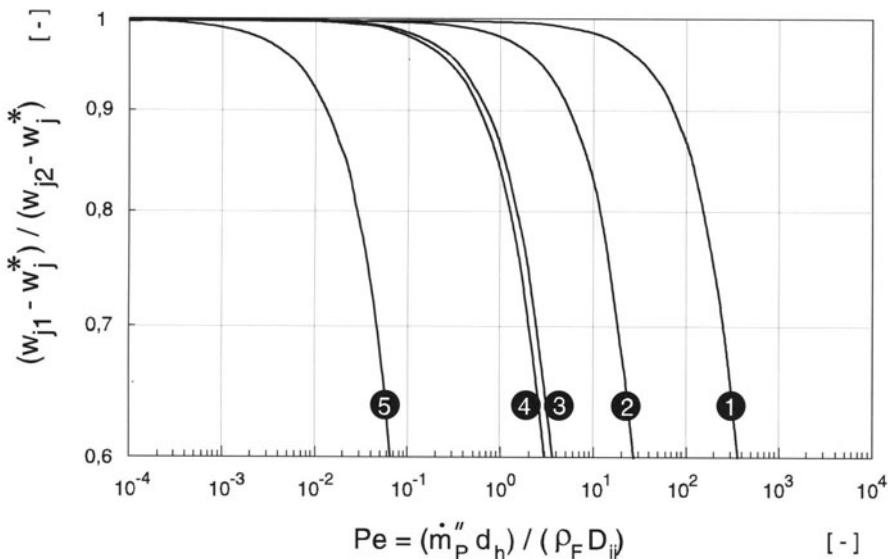
(Linton und Sherwood [8]))

$$Sh = 0,04 Re^{3/4} Sc^{1/3} \quad 10^4 < Re$$

In Tabelle 4.1 sind für die in Membranmodulen meist realisierten Strömungsformen (turbulente Strömung bzw. laminare Strömung im Anlaufbereich hinsichtlich Strömungs- und Konzentrationsgrenzschicht) die entsprechenden Stoffübergangsgesetze zusammengestellt.

Es scheint der Mühe wert, das Konzentrationsprofil vor einer Membran „in Tätigkeit“ noch einmal zu diskutieren. Entsprechend Gl. (4.5) steigt die Konzentration der zurückgehaltenen Komponente j vom Wert in der Kernströmung exponentiell auf einen Maximalwert an der Membranoberfläche, wobei die Konzentrationsüberhöhung sowohl durch den Permeatfluß als auch durch die Strömung parallel zur Membran beeinflußt wird.

Eine Vorstellung von der Größenordnung der Konzentrationspolarisation im Arbeitsbereich von Membranmodulen gibt Abb. 4.3. Danach beträgt die



	Modul	Re [-]	Sc [-]	d_h [mm]
1	RO, Rohr ~	24000	740	12
2	RO, Kissen ~	1336	740	2
3	PV, Platten ~	100	260	1,4
5	GP, Hohlfaser ~	197	12	0,19
4	GP, Kapillar ~	10	0,76	0,1

Abb. 4.3. Konzentrationspolarisation auf der Feedseite verschiedener Membranmodule

Konzentrationsüberhöhung z. B. beim RO-Rohrmodul praktisch bis zu Pecletzahlen von $Pe = 100$ weniger als 15 %. Zum Vergleich:

Für die realistischen Werte

$$\dot{m}_p'' = 20 \text{ kg/m}^2 \text{ h} \quad \rho = 1000 \text{ kg/m}^3,$$

$$D_{ij} = D_{\text{H}_2\text{O}|\text{NaCl}} = 1,35 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad d = 12 \text{ mm}$$

ergibt sich für den Rohrmodul $Pe = 50$.

Die dieser Abbildung zugrunde liegenden Rechnungen wurden mit konstanten Stoffwerten durchgeführt. Der Einfluß variabler Stoffwerte wird in Kapitel 10 (Ultrafiltration und Mikrofiltration) diskutiert.

4.1.1.2

Transportwiderstand der porösen Stützschicht

Konzentrationspolarisation

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

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

Wird das Permeat senkrecht zur Membran abgeführt, so ist selbstverständlich w_{j3} gleich der örtlich produzierten Permeatkonzentration w_j^* . Je nach Strömungsführung im Modul (z.B. Gleichstrom oder Gegenstrom von Feed und Permeat) kann die örtliche Konzentration im Permeatkanal direkt unterhalb der Membran (w_{j4}) stark von der örtlich produzierten Permeatqualität abweichen. In diesem Fall ist zu fragen, ob und in *welchem Maße die Stützschicht als diffusive Barriere wirkt*.

Die Grenzfälle sind

- $w_{j3} = w_j^*$: starke diffusive Barriere, die Konzentration an der Membran wird nicht durch die Konzentration w_{j4} beeinflußt,
- $w_{j3} = w_{j4}$: starke Rückvermischung, keine diffusive Barrierefunktion der Stützschicht.

Eine mathematische Modellierung der porösen Stützschicht ist möglich, wenn diese als System paralleler, gleich großer Kapillaren aufgefaßt wird. Asymmetrische Membranen sind dabei stets so eingebaut, daß die aktive Schicht auf der Feedseite liegt (einige z. Zt. bekannte Ausnahme: Hohlfasern für die Gaspermeation, feedseitig innendurchströmt, aktive Schicht außen, im Versuchsstadium).

Abbildung 4.4 zeigt qualitativ das Konzentrationsprofil in der porösen Stützschicht für den Fall, daß die Konzentration des örtlich anfallenden Permeates w_j^* höher ist als diejenige im Permeatkanal w_{j5} .

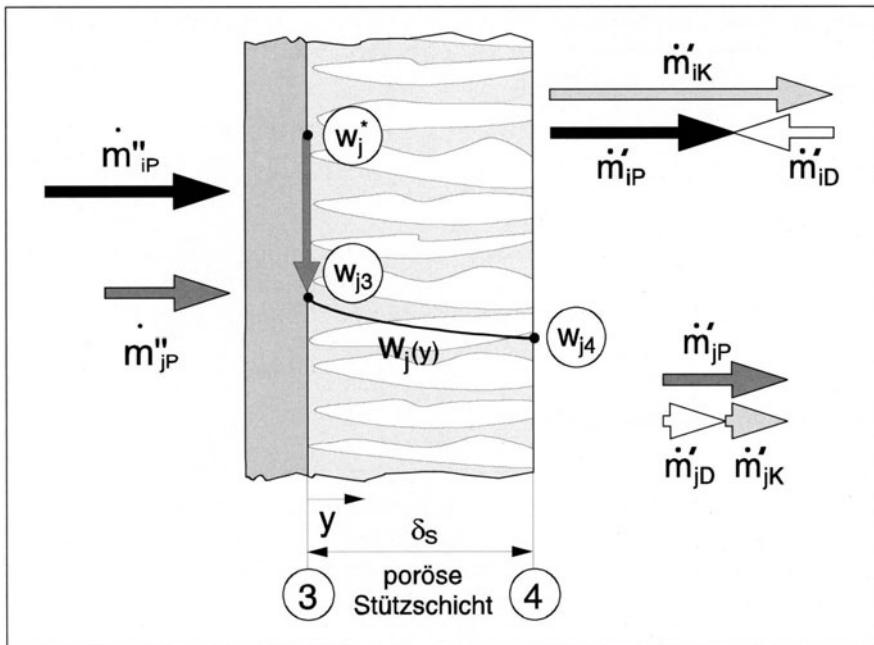


Abb. 4.4. Konzentrationsprofil in der porösen Stützschicht einer asymmetrischen Membran (idealisiert)

Die Integration der Bilanzgleichungen ergibt analog zu Gl. (4.1) für das Konzentrationsprofil in den Kapillaren:

$$\frac{w_{j5} - w_j^*}{w_{j4} - w_j^*} = \exp \left(- \dot{m}_P'' \int_{y=0}^{\delta_s} \frac{dy}{\rho_P D_{ij} \epsilon_s} \right) \quad (4.12)$$

bzw. für konstante Stoffwerte:

$$\frac{w_{j3} - w_j^*}{w_{j4} - w_j^*} = \exp \left(- \frac{\dot{m}_P'' \delta_s}{\rho_P D_{ij} \epsilon_s} \right)$$

Diese Beziehung gilt gleichermaßen für Flüssigkeiten und Gase, solange für das in den Poren strömende Fluid Kontinuumscharakter vorausgesetzt werden kann. Dabei ist für Gase und Dämpfe wichtig, daß Gl. 4.13 als vom Druckniveau unabhängig anzusehen ist, weil für ideale Gase in Strenge gilt:

$$\rho_P D_{ij} \neq f(p) \quad (4.14)$$

Eine Auswertung der Gln. (4.12) bzw. (4.13) für Werte heutiger Membranen und Module ist in Tabelle 4.2 wiedergegeben.

Danach wirkt bei der Umkehrosmose die poröse Stützschicht als starke Diffusionsbarriere – es kann unabhängig von der Stromführung im Modul immer mit ausreichender Genauigkeit frei abfließendes Permeat vorausgesetzt werden.

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

	RO: H ₂ O-NaCl	PV H ₂ O-Isopropanol	GP CO ₂ -CH ₄
Permeatfluß \dot{m}_p'' (kg/m ² h)	15	0,5	2,5
Druck im Permeat p_p (bar)	1	0,02	1
Dichte Permeat ρ_p (kg/m ³)	1000	0,08	1,78
Diffusions- koeffizient D_{ij} (m ² /s)	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Porosität ε_s (-)	0,2	0,8	0,5
Stützschicht d_s (μm)	100	100	50
$(w_{j3} - w_j^*) / (w_{j4} - w_j^*)$ (-)	0,21	0,993	0,966

Bei der Pervaporation dagegen bildet die Stützschicht *nach dieser modellierenden Rechnung* keine Diffusionsbarriere. Begründet liegt dies in den deutlich geringeren Flüssen und der deutlich höheren Porosität der Stützschicht.

Im Falle **druckverlustfreier** Strömungsführung führt dieser Effekt dazu, daß die Trennleistung von Pervaporationsmodulen von der Stromführung (Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom) abhängt. Analog zur Wärmeübertragung stellt sich die Gegenstromführung als überlegen heraus. Bei druckverlustbehafteten Modulen gleichen sich jedoch die Trennleistungen an, so daß der Einfluß der Stromführung auch bei der Pervaporation nicht überbewertet werden sollte. Darüber hinaus sind in PV-Modulen die permeatseitigen Strömungswege kurz, d.h. die Modulkonstruktion realisiert annähernd frei abfließendes Permeat.

Bei der Gaspermeation schließlich sagt die Modellrechnung ebenfalls aus, daß mit starker Rückvermischung in der porösen Stützschicht gerechnet werden muß. Diese Aussage steht allerdings in Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen, wonach die Strömungsführungen im Modul bei der klassischen Gaspermeation nur marginale Unterschiede zwischen Gleichstrom, Gegenstrom oder Rechnung für frei abfließendes Permeat erkennen lassen.*)

Eine mögliche Erklärung kann in der feinporigen Struktur der Stützschicht, insbesondere in der Nähe der aktiven Schicht, liegen. In der Literatur werden für die Diffusion in mikroporösen Medien um Größenordnungen niedrigere Diffusionskoeffizienten angegeben als für das binäre Gaskontinuum [16]. Für

*) Diese Unterschiede in der Strömungsführung werden allerdings wichtig bei hohen Produktreinheiten. Soll z.B. aus Luft Stickstoff hoher Reinheit gewonnen werden, so führt Gegenstrom in den Modulen zu den besten Ergebnissen.

die Auslegung von „klassischen“ Gaspermeationsmodulen kann daher doch mit ausreichender Genauigkeit mit frei abfließendem Permeat gerechnet werden.

Bei der „klassischen“ Gaspermeation wird die Triebkraft für den Stofftransport durch hohe feedseitige Überdrücke (ca. 60 bar) aufgebracht [16].

Bei neueren Anwendungen der Gaspermeation – beispielsweise der Benzindampfrückgewinnung aus Tanklagerstätten [21] – wird die Triebkraft durch permeatseitigen Unterdruck realisiert. In solchen Fällen ähnelt die Gaspermeation zumindest auf der Permeatseite der Pervaporation. Strömungsbedingte Druckverluste führen hier zu starken Triebkrafteinbußen und müssen daher minimiert werden. Hier sind folgerichtig die permeatseitigen Strömungswege kurz, und damit ist dann auch hier wieder mit ausreichender Genauigkeit mit freiem Permeatablauf zu rechnen.

Druckverluste in der porösen Stützschicht

Der Abtransport des aus der Rückseite der aktiven Schicht austretenden Permeates durch die poröse Stützschicht erfolgt konvektiv, so daß zwischen der aktiven Schicht und dem Permeatkanal eine Druckdifferenz besteht, die wiederum die Triebkräfte für den Stofftransport verringert. Diese Druckdifferenz ist bei den heute vorliegenden Flüssen und Porositäten der Stützschichten vernachlässigbar für die Umkehrosmose und Gaspermeation mit feedseitigem Überdruck, aber sehr sorgfältig zu diskutieren für Pervaporation und Gaspermeation mit permeatseitigem Unterdruck, weil hier der massenspezifische Druckverlust mit sinkendem Druckniveau ansteigt.

Abbildung 4.5 zeigt das Ergebnis einer Abschätzung des Druckverlustes für einen typischen Betriebsfall der Pervaporation unter Verwendung einer

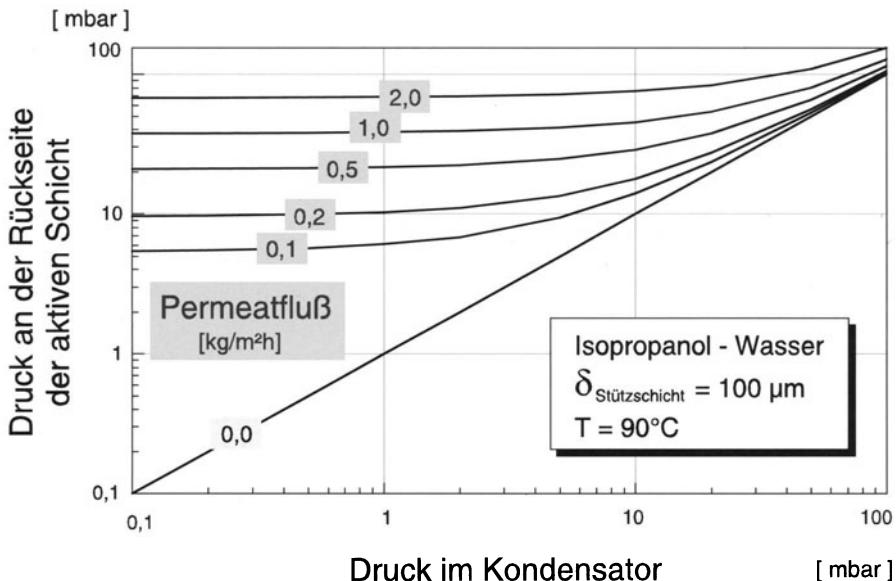


Abb. 4.5. Druckverlust in einer porösen Stützschicht aus PAN (berechnet)

experimentell ermittelten Druckverlustcharakteristik für eine PAN-Stützschicht, wie sie bei den meisten Pervaporationsmembranen Verwendung findet [17].

Die Rechnung zeigt deutlich, daß in Abhängigkeit vom Permeatfluß ein bestimmter Druck an der Rückseite der aktiven Schicht nicht unterschritten werden kann, unabhängig davon, welcher Druck im Permeatkanal eingestellt wird.

4.1.1.3

Vorgehensweise zur Berechnung der örtlichen Membranleistung

Die bisher diskutierten Transportwiderstände (ohne Druckverluste) bilden zusammen mit dem in Kapitel 2 diskutierten Transportwiderstand der aktiven Membranschicht insgesamt 4 in Reihe geschaltete Widerstände. Das gesamte Gleichungssystem ist in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Für den Transportwiderstand der aktiven Membranschicht sind dabei beispielhaft einfache Transportansätze für die Umkehrosmose und die Pervaporation eingesetzt.

In aller Regel kann die Konzentrationspolarisation auf der Permeatseite vernachlässigt werden. Ferner kann, wie schon andiskutiert, für praktische Modulberechnungen immer mit frei ablaufendem Permeat gerechnet werden – sei es, weil die poröse Stützschicht eine diffusive Barriere darstellt, oder weil

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

1. Konzentrationpolarisation auf der Feedseite

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

2. Widerstand der aktiven Membran

z. B. Umkehrosmose $\dot{m}_i'' = \rho_p A (\Delta p_{2,4} - \Delta \Pi_{i2,3})$
 $\dot{m}_j'' = B^* \Delta w_{i2,3}$
 $\dot{m}_p'' = \dot{m}_i'' + \dot{m}_j''$

z. B. Pervaporation $\dot{m}_p'' = \rho_F A_{PV} w_i$
 $w_i^* = S_{PV} w_{i2}$

3. Transportwiderstand der porösen Stützschicht

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

4. Konzentrationspolarisation auf der Permeatseite

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

Tabelle 4.4. Umkehrosmose, Gleichungssystem bei Berücksichtigung feedseitiger Konzentrationspolarisation und des Membranwiderstandes

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

$$\dot{m}_i'' = A \rho_i (\Delta p - \Delta \pi_i) = A^* (\Delta p - b (w_{j2} - w_j^*))$$

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

$$\dot{m}_p'' = \dot{m}_i'' + \dot{m}_j''$$

$$w_j^* = \frac{\dot{m}_j''}{\dot{m}_i'' + \dot{m}_j''}$$

$$SH = f(Re, Sc, Geometrie)$$

im Permeatraum durch geeignete Modulkonstruktion (kurze Permeatwege) frei ablaufendes Permeat realisiert wird.

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

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

Einige Sonderfälle lassen eine geschlossene Lösung zu:

- (1.) Keine Konzentrationspolarisation ($e^{\dot{m}_p''/\rho_F k_F} = 1$) und zusätzlich $\dot{m}_j'' \ll \dot{m}_i''$, d.h. $w_j^* = \dot{m}_j''/\dot{m}_i''$. Hier folgt für den Fluß des Lösungsmittels \dot{m}_i''

$$\dot{m}_i'' = A \rho_i \left[\Delta p - b w_{j1} \left(1 - \frac{B^*}{\dot{m}_i'' + B^*} \right) \right] \quad (4.15)$$

d.h.

$$\dot{m}_i'' = \frac{A \rho_i (\Delta p - b w_{j1}) - B^*}{2} + \sqrt{\frac{(A \rho_i (\Delta p - b w_{j1}) - B^*)^2}{4} + B^* A \rho_i \Delta p} \quad (4.16)$$

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

$$\dot{m}_i'' = A \rho_i (\Delta p - b w_{j1}) \quad (4.17)$$

- (2.) Geringe Konzentrationspolarisation

$$e^{\frac{\dot{m}_p''}{\rho_F k_F}} = 1 + \frac{\dot{m}_p''}{\rho_F k_F} + \dots \quad (4.18)$$

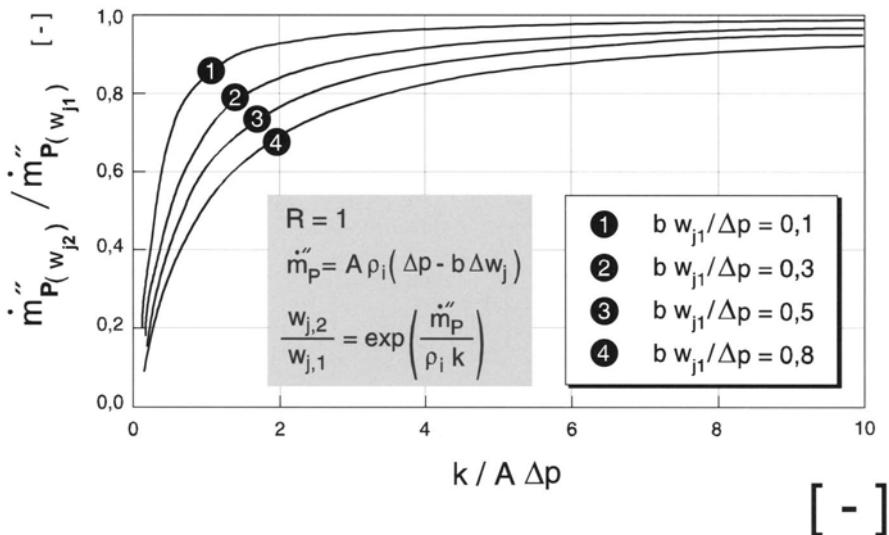


Abb. 4.6. Konzentrationspolarisation bei der Umkehrosmose (berechnet)

und, gleichzeitig, extrem selektive Membran ($B^* \rightarrow 0$). Hier reduziert sich das Gleichungssystem letztlich auf

$$\dot{m}_i'' = \frac{A \rho_i (\Delta p - b w_{j1})}{1 + \frac{A \rho_i b w_{j1}}{k}} \quad (4.19)$$

Wiederum für die Umkehrosmose als Beispiel und für das einfache Stofftransportmodell

$$\dot{m}_p'' = \dot{m}_i'' = A \rho_i (\Delta p - \Delta \pi_i) = A \rho_i (\Delta p - b \Delta w_{j1}) \quad (4.20)$$

$$R = 1,0$$

zeigt Abb. 4.6 die Auswirkung der feedseitigen Konzentrationspolarisation auf die örtliche Membranleistung in Abhängigkeit von aufgeprägter Druckdifferenz und (örtlicher) Konzentration der Rohlösung. Dabei ist $\dot{m}_p''(w_{j2})/\dot{m}_p''(w_{j1})$ das Verhältnis des durch die Konzentrationspolarisation verminderten Fluxes zu dem Fluss, der sich einstellen würde, läge an der Membranoberfläche die Konzentration der Kernströmung an.

Wegen $R = 1 \rightarrow w_{jp} = 0$ liegt Abb. 4.6 folgendes Gleichungssystem zugrunde:

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

$$\frac{\dot{m}_p''(w_{j2})}{A \rho_i \Delta p} = 1 - \frac{b w_{j1}}{\Delta p} \exp\left(\frac{\dot{m}_p''(w_{j2})}{A \rho_i \Delta p} \cdot \frac{A \Delta p}{k}\right) \quad (4.22)$$

Tabelle 4.5. Einfluß der Konzentrationspolarisation auf den Membranfluß für verschiedene Membranmodule und Anwendungsfälle

Membranverfahren	RO	PV	GP
Stoffsystem	H ₂ O/NaCl	H ₂ O/Ethanol	O ₂ /N ₂
Membran	FT 30 SW	PVA/PAN	Polycarbonat
Modul	Kissenmodul	Plattenmodul	Hohlfaser
\dot{m}_p'' (kg/m ² h)	20	1,1	0,1
w_{jF} (Massen-%)	3,75	90	76
v_{ax} (m/s)	0,7	0,1	0,1
$\dot{m}_p'' = (w_{j2})/\dot{m}_p''(w_{j1})$	0,86	0,97	0,99

Wie stark de facto die örtliche Leistung durch feedseitige Konzentrationspolarisation gemindert wird, zeigt für jeweils charakteristische Werte heutiger Module und Membranen Tabelle 4.5.

Anzumerken ist an dieser Stelle, daß organophile Pervaporationsmembranen, die zur Abtrennung von in geringer Konzentration vorliegenden organischen Komponenten aus Wasser eingesetzt werden, Permeabilitäten und Selektivitäten aufweisen, die um Größenordnungen höher liegen als die zur Wasserabtrennung eingesetzten PVA-Membranen. In solchen Fällen stellt die Konzentrationspolarisation den eigentlichen Stofftransportwiderstand dar und **nicht** die Membran.

4.2

Einfluß der Einbaurichtung asymmetrischer Membranen

Zum Abschluß sei kurz untersucht, welche Konsequenzen ein umgekehrter Einbau einer asymmetrischen Membran hat, d.h. ein Einbau mit der porösen Stützschicht auf der Seite der Rohmischung. Eine solche Einbauweise hat für die Umkehrosmose und Ultrafiltration Nachteile, wie noch nachgewiesen wird, und damit keine praktische Bedeutung – außer für Testzwecke, da der Vergleich zwischen beiden Einbaurichtungen Rückschlüsse auf die Struktur der Stützschichten, d.h. deren effektive Porosität, zuläßt. Die Frage nach der Einbaurichtung ist aber für andere Membranverfahren, z.B. die Pervaporation und Gaspermeation nicht ohne weiteres zu beantworten.

Ist die poröse Stützschicht auf der Seite der Rohmischung, so bildet sie entsprechend Abb. 4.7 eine *zusätzliche* Diffusionsbarriere, die nicht durch strömungstechnische Maßnahmen beeinflußt werden kann.

Andererseits entfallen permeatseitige Triebkraftverluste, insbesondere die Druckverluste in der porösen Stützschicht, auf die alle Verfahren mit Unterdruck auf der Permeatseite sensibel reagieren.

Betrachtet man nur die beiden Transportwiderstände „Stützschicht“ und „aktive Schicht“, so ergibt sich mit den Beziehungen aus Abb. 4.7 für die Umkehrosmose bei konstanten Stoffwerten das in Tabelle 4.6 dargestellte zu lösende Gleichungssystem.

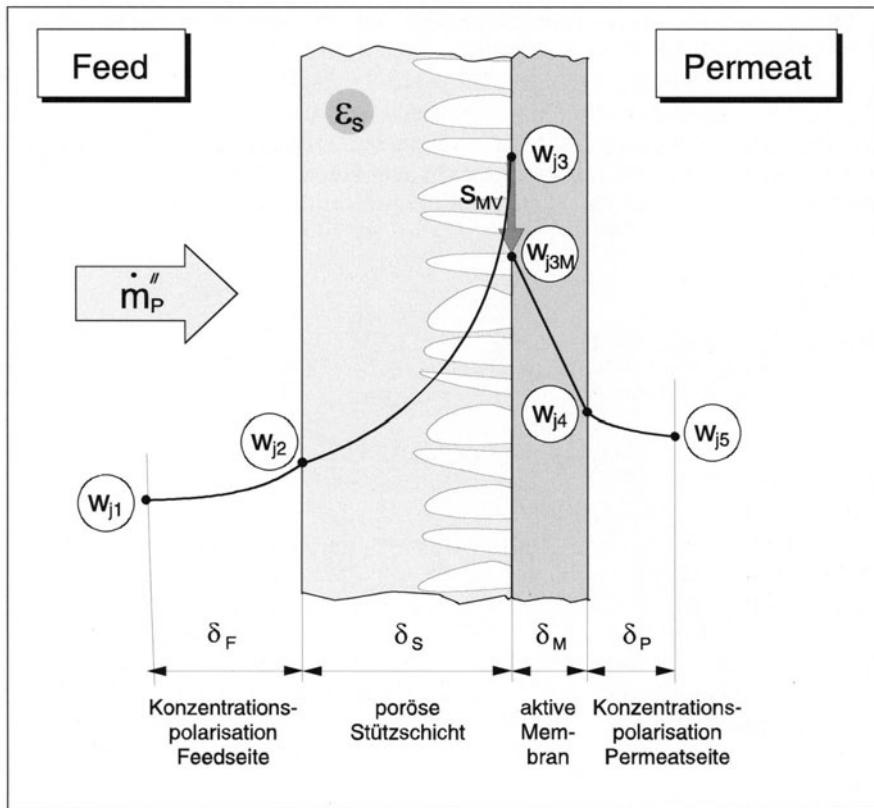


Abb. 4.7. Lokale Transportwiderstände bei umgekehrtem Einbau einer asymmetrischen Membran

Tabelle 4.6. Gleichungssystem zur Berechnung der örtlichen Membranleistung bei umgekehrtem Einbau für RO

$$\frac{w_{j2} - w_j^*}{w_{j3} - w_j^*} = \exp \left(- \frac{\dot{m}_P'' \delta_S}{\rho_F \epsilon_S D_{ij}} \right)$$

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

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

$$\dot{m}_P'' = \dot{m}_i'' + \dot{m}_j''$$

$$w_{j4} = w_j^* = \frac{\dot{m}_j''}{\dot{m}_i'' + \dot{m}_j''} = \frac{\dot{m}_j''}{\dot{m}_i''}$$

Für die Gaspermeation (siehe Kapitel 13 „Gaspermeation“) lautet das entsprechende Gleichungssystem entsprechend Tabelle 4.7. Tabelle 4.8 zeigt die Annahmen und Rechenergebnisse für je ein Beispiel.

Wie die Beispielrechnung zeigt, verbietet sich bei der Umkehrosmose der umgekehrte Einbau einer asymmetrischen Membran, da es hier zu dramatischen Konzentrationsüberhöhungen vor der Membran kommt, während bei der Gaspermeation ein umgekehrter Einbau diskutabel ist.

Tabelle 4.7. Gleichungssystem zur Berechnung der örtlichen Membranleistung bei umgekehrtem Einbau für GP

$$\frac{w_{j2} - w_j^*}{w_{j3} - w_j^*} = \exp \left(- \frac{\dot{m}_p'' \delta_s}{\rho_F \epsilon_s D_{ij}} \right)$$

$$\dot{m}_i'' = \frac{Q_i M_i}{22,4} (p_F x_{i3} - p_p y_i^*)$$

$$\dot{m}_j'' = \frac{Q_j M_j}{22,4} (p_F x_{j3} - p_p y_i^*)$$

$$\dot{m}_p'' = \dot{m}_i'' + \dot{m}_j''$$

$$w_j^* = \frac{\dot{m}_j''}{\dot{m}_i'' + \dot{m}_j''}$$

$$\frac{1}{w_i} = 1 + \frac{M_j}{M_i} \left(\frac{1}{x_i} - 1 \right)$$

Tabelle 4.8. Modellrechnung für umgekehrten Einbau bei RO und GP

	RO H ₂ O – NaCl	GP O ₂ – N ₂
A	(m/s bar)	4 · 10 ⁻⁷
B*	(kg/m ² s)	9,33 · 10 ⁻⁵
b	(bar/Massen-% NaCl)	8
Q _i [*] = Q _{O₂} [*]	(kg/m ² h bar)	–
Q _j [*] = Q _{N₂} [*]	(kg/m ² h bar)	43 · 10 ⁻³
ρ _F	(kg/m ³)	–
D _{ij}	(m ² /s)	1000
ε _S	(–)	11,71
δ _S	(μm)	2 · 10 ⁻⁶
w _{i2}	(Massen-%)	0,2
(w _{j2} – w _j [*])/(w _{j3} – w _j [*])	(–)	0,5
w _j [*]	(Massen-%)	100
ṁ _p ^{''} /ṁ _p ^{0''}	(–)	50
p _F	(bar)	96,5
p _p	(bar)	0,1
		23,3
		0,11
		0,035
		0,7
		46,7
		0,92
		10
		1

4.3

Maßnahmen zur Verbesserung des Stoffüberganges an der Membran

Für einen vorgegebenen Fall lässt sich das Stoffaustauschverhalten durch eine Reihe von Maßnahmen verbessern. Da alle diese Maßnahmen auch Nachteile haben, wie z.B. die Erhöhung der Betriebs- und/oder Investitionskosten, Erschwerung der Montage, Erhöhung von Druckverlusten etc., ist jedoch sorgfältig abzuwegen, ob eine solche Maßnahme insgesamt gerechtfertigt ist.

Naheliegend ist es, durch erhöhte Strömungsgeschwindigkeit entlang der Membran oder durch Erhöhung der Temperatur (Beeinflussung der Stoffwerte, insbesondere der Viskosität und des Diffusionskoeffizienten) den Stoffaustausch zu erhöhen. Andere Vorschläge betreffen:

- eine pulsierende Strömung,
- Einbauten in den Membrankanal in Form von Kanten, Mischelementen oder Verdrängerkörpern.

4.4

Literatur

1. Sherwood TK, Pigford RL, Wilke CR (1975) Mass Transfer. McGraw-Hill Chemical Engineering Series
2. Fuller EN, Shettler PD, Giddings JC (1966) Ind Eng Chem 58:18
3. Wilke CR, Chang P (1955) AIChE J. 1: 264
4. Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN (1960) Transport Phenomena. John Wiley & Sons, New York
5. Geankoplis CJ (1983) Transport Processes: Momentum, Heat and Mass. Allyn and Bacon Series in Engineering, Massachusetts
6. Sieder EN, Tate GE (1936) Heat Transfer and Pressure Drop of Liquids in Tubes. Ind Eng Chem 28:1429
7. Schlünder EU (1972) Einführung in die Wärme- und Stoffübertragung. Vieweg Verlag Braunschweig
8. Linton WH, Sherwood TK (1950) Chem Eng Progr 46: 258
9. Dytynerski YI. Concentration Polarization in Membrane Separations. Department of Chemical Engineering, Mendeleev Institute of Chemical Technology, 9 Musskaya sg., Moscow A-47
10. Psamme R, Aptel P, Aurelle Y, Mora YC, Bersillon JL (1988) Pervaporation: Importance of Concentration Polarization in the Extraction of Trace Organics from Water. J Membr Sci, 36:373
11. Isaacson MS, Sonin AA (1976) Sherwood Number and Friction Factor Correlations for Electrodialysis Systems with Application to Process Optimization. Ind Eng Chem, Process Des Develop 15, No 2
12. Gekas V, Hallström B (1987) Mass Transfer in the Membrane Concentration Polarization Layer under Turbulent Cross Flow. I. Critical Literature Review and Adaption of Existing Sherwood Correlations to Membrane Operations. J Membr Sci, 30:153
13. Kimura S, Sourirajan S (1968) Concentration Polarization Effects in Reverse Osmosis Using Porous Cellulose Acetate Membranes. Ind Eng Chem Process Des Develop 7, No 1, S 42
14. Winograd Y, Solan A, Toreu M (1975) Mass Transfer in Narrow Channels in the Presence of Turbulence Promoters Desalination, 13:171
15. Incropera FP, De Witt DP (1985) Fundamentals of Heat and Mass Transfer. John Wiley and Sons, New York

16. Welsch K (1992) Gaspermeation – Membranwerkstoffe, Stofftransport und Anwendungsbeispiele. Dissertation, RWTH Aachen
17. Klatt S (1993) Zum Einsatz der Pervaporation im Umfeld der chemischen Industrie. Dissertation, RWTH Aachen
18. Schock G, Miguel A (1987) Mass Transfer and Pressure Loss in Spiral Wound Modules Desalination 64: 339–352
19. Hickey PJ, Gooding CH (1992) Friction Loss in Spiral Wound Membrane Modules. Proc 6th Int Conf on Pervaporation processes in the chemical industry, Ottawa (ed) Bakish Material Corp, Englewood, New Jersey USA
20. Happel J (1959) Viscous Flow Relative to Arrays of Cylinders. AIChE J 5, Bd 2, S 174–177
21. Ohlrogge K, Peinemann KV, Wind J, Behling RD (1990) The Separation of Hydrocarbon Vapors with Membranes. Sep Sci Technol, 25, Nr. 13–15, S 1375–1386
22. Ayber R (1965) „Joule-Thomson-Effekt von CH_4/H_2 - und $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ -Gemischen“. VDI Forschungsheft Nr 511

5 Modulauslegung und -optimierung

5.1

Prinzipielle Vorgehensweise

In Kapitel 4 („Stoffaustausch und Transportwiderstände an Membranen“) wurde gezeigt, wie der lokale Stofftransport abhängig von der Membranstruktur und den hydrodynamischen Verhältnissen in den Grenzschichten zu beiden Seiten der Membran – hier ist im allgemeinen nur die Feedseite zu berücksichtigen – beschrieben werden kann.

Für die Auslegung und Optimierung von Membranmodulen reicht diese örtliche Betrachtung aber nicht aus. Wesentlicher neuer Gesichtspunkt, der hier berücksichtigt werden muß, ist, daß sich als Folge

- des Materialtransportes über die Membran hinweg und
- der Strömung im Feed- und Permeattraum

Feldgrößen wie Massenstrom, Konzentration, Druck und gegebenenfalls Temperatur in Richtung der Feed- und Permeatströmung kontinuierlich ändern.

In Tabelle 5.1 sind die interessierenden Größen und die zur Berechnung erforderlichen Bilanzen aufgelistet.

Zur Modulberechnung müssen diese Bilanzen in differentieller Form für die Feed- und Permeatseite aufgestellt und in Verbindung mit den lokal gültigen Transportbeziehungen für die jeweils vorliegenden Randbedingungen gelöst werden. Dies soll im folgenden an zwei Beispielen gezeigt werden: an einem Hohlfasermodul und an einem Wickelmodul für die Umkehrsmose. Zuvor sollen jedoch die allgemein für eine Modulkonstruktion zu beachtenden Gesichtspunkte

- Strömungsführung im Modul,
- axiale Rückvermischung im Feed- bzw. Permeattraum sowie
- Druckverluste im Feed- bzw. Permeattraum

diskutiert werden.

Tabelle 5.1.

Erforderliche Bilanzen zur Modulberechnung

Variable	Bilanz
Massenstrom	→ Massenbilanz
Konzentration	→ Stoffbilanz
Druck	→ Widerstandscharakteristik (Impulsbilanz)
Temperatur	→ Energiebilanz

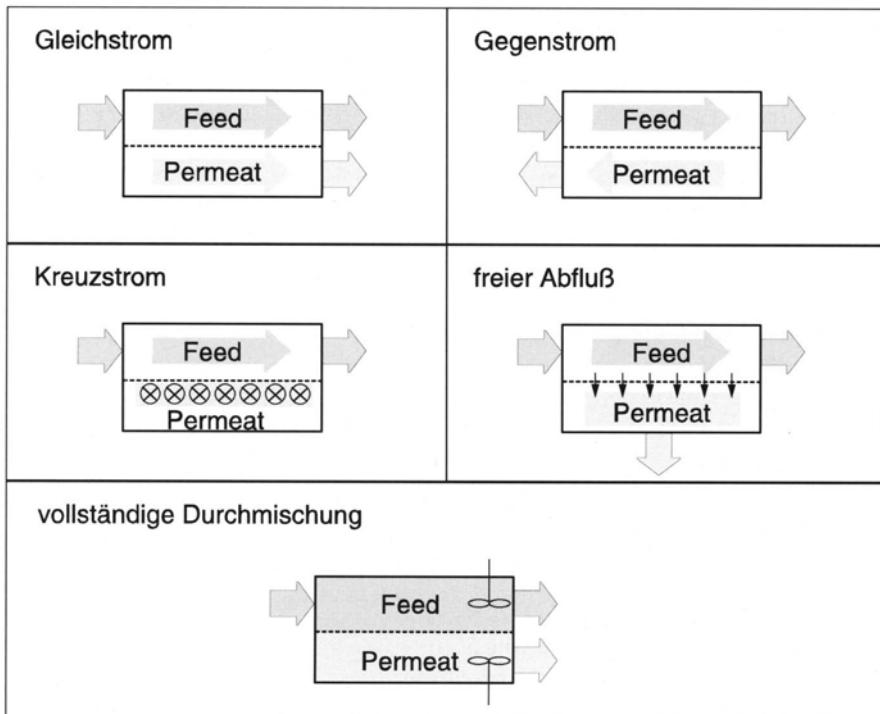


Abb. 5.1. Strömungsführung in Membranmodulen

5.2 Strömungsführung im Modul

In technischen Modulen sind theoretisch fünf verschiedene Arten der Strömungsführung möglich (Abb. 5.1): Gleichstrom, Gegenstrom und Kreuzstrom sind mit den klassischen Strömungsführungen, wie sie in Wärmetauschern vorliegen, identisch. Unter freiem Permeatfluß versteht man eine Strömungsführung, bei der das Permeat orthogonal zur Membran abgezogen wird, d.h. parallel zur Membran tritt keine Vermischung und kein Druckgradient auf. Unter vollständiger Durchmischung schließlich wird eine Strömungsführung verstanden, die überall im Permeat- und Feedraum den gleichen Zustand (Konzentration, Druck, Temperatur) aufweist.

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, daß in der Literatur häufig von Kreuzstrom gesprochen wird, wenn freier Permeatabfluß gemeint ist [1].

Bei einigen Modultypen gibt die Bauform die Strömungsführung vor. So tritt z.B. im Wickelmodul stets Kreuzstrom und im DT-Kissenmodul alternierend Gleich- und Gegenstrom auf. Bei anderen Typen ist die Strömungsform

frei wählbar. So sind z.B. Kapillar- und Hohlfasermodul wahlweise im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom zu betreiben.

Die in Abb. 5.1 definierten Strömungsführungen sind selbstverständlich nur idealisierte Grenzfälle. In der Praxis treten Mischformen auf, und zwar aufgrund der von Idealvorstellungen abweichenden Geometrie des realen Moduls. Gegenstrom ist bei Wärmeaustauschern anderen Strömungsformen prinzipiell überlegen. Weil in Membranmodulen aber Konzentrationen *und* Drücke die Triebkraft bestimmen, ist hier der Gegenstrom nicht zwangsläufig am besten!

Ohnehin kann die Strömungsführung im Modul nur dann Einfluß auf das Trennergebnis haben, wenn folgende Gegebenheiten *zusammen* vorliegen:

- wesentliche Konzentrationsänderungen im Feedraum und
- vernachlässigbarer Einfluß der porösen Stützschicht, d.h. Konzentrationen und Drücke im Permeatströmungskanal haben einen merklichen Einfluß auf die Rückseite der aktiven Membranschicht.

Bei Umkehrosmose und Nanofiltration bildet die poröse Stützschicht eine wirkungsvolle Diffusionsbarriere (siehe Kapitel 4). Bei der Pervaporation ist das feedseitige axiale Konzentrationsprofil klein, weil der transmembrane Fluß im Verhältnis zur Überströmgeschwindigkeit klein ist.

In jedem dieser Fälle wird daher die Strömungsführung im Modul allein durch die Forderung nach Minimierung der Strömungsdruckverluste und durch fertigungstechnische Gesichtspunkte bestimmt.

Aufgrund der vernachlässigbaren Gefahr der feedseitigen Konzentrationspolarisation sind bei der Gas- und der Dampfpermeation Fälle denkbar, in denen eine geringe feedseitige Überströmung (Vorteil: geringer Druckverlust) und damit auch bei moderaten Flüssen eine große Konzentrationsänderung zwischen Moduleintritt und Modulaustritt vorliegt. Auch kann hier die poröse Stützschicht ihre Rolle als Diffusionsbarriere verlieren.

Damit reduziert sich eine Diskussion der Strömungsführung auf

- Gaspermeation,
- Dampfpermeation.

Zwei Grenzfälle sollen zur Veranschaulichung diskutiert werden:

- (1) permeatseitig existiert ein nennenswertes Druckprofil aber nur ein vernachlässigbares Konzentrationsprofil, feedseitig existiert ein Konzentrationsprofil, aber kein Druckprofil (Abb. 5.2, Fall a): $w_{ip} = \text{const.}$, $p_p = f(z/L)$.
- (2) Permeatseitig existiert kein Druckprofil, aber ein nennenswertes Konzentrationsprofil, welches tendenziell dem Konzentrationsprofil der Feedseite folgt, feedseitig existiert kein Druckprofil (Abb. 5.2, Fall b): $w_{ip} = f(z/L)$, $p_p = \text{const.}$

Im Fall a nehmen bei Gegenstrom das Konzentrationsverhältnis der bevorzugt permeierenden Komponente und das Druckverhältnis p_F/p_p bzw. p_i/p_p gleichzeitig zum Modulende hin ab, während diese beiden für die Triebkraft relevanten Größen bei Gleichstrom gegenläufige Tendenz aufweisen. Hier kann demnach der Gleichstrom dem Gegenstrom überlegen sein.

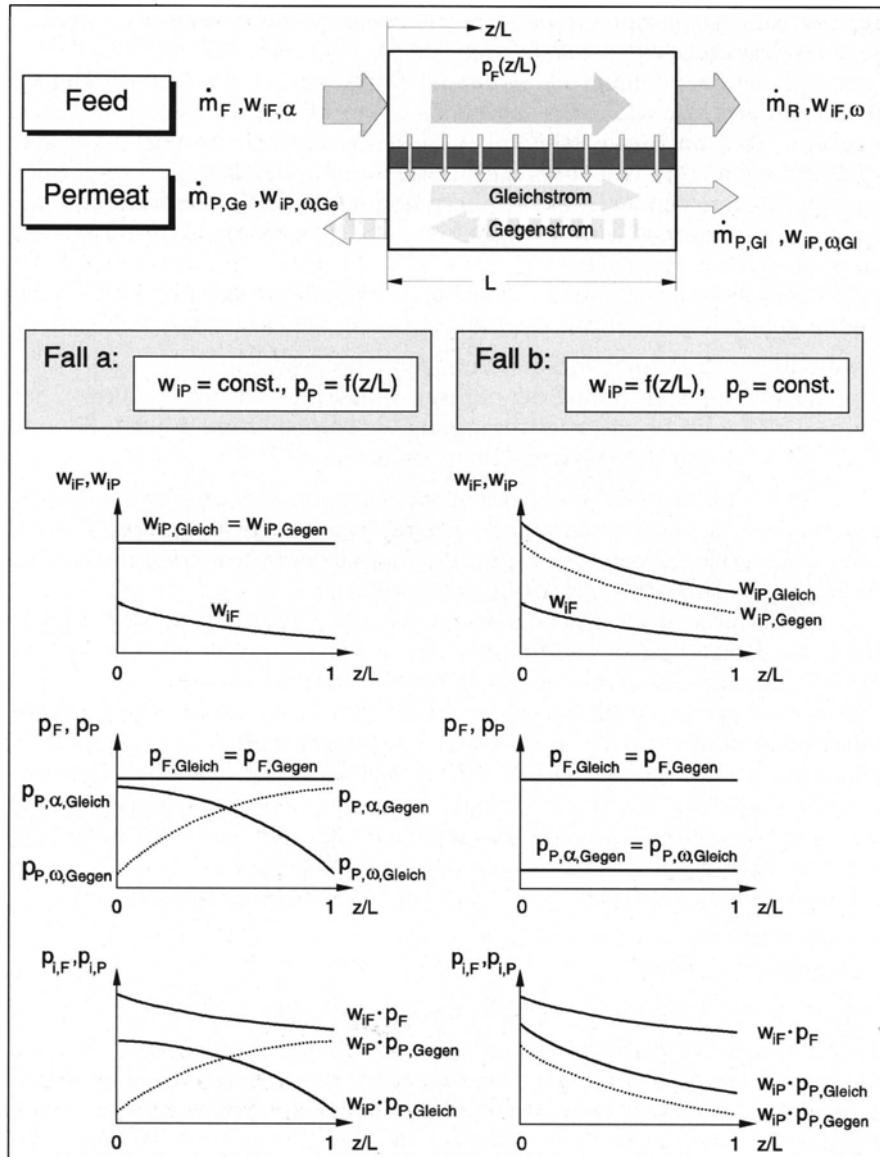


Abb. 5.2. Konzentrations- und Druckprofile im Modul bei verschiedenen Strömungsführungen

Im Fall b ist allein das lokale Konzentrationsverhältnis „Feedraum/Permeatraum“ entscheidend. Wie qualitativ leicht nachvollziehbar, ist dies bei Gegenstrom im gesamten Modul stets günstiger als bei Gleichstrom. Hier ist demnach Gegenstrom dem Gleichstrom überlegen.

In der Praxis ist aber auch bei Gas- und Dampfpermeation der Einfluß der Strömungsführung auf die Modulleistung zumeist nur gering.*)

Sorgfältig zu unterscheiden von der Strömungsführung im Einzelmodul ist die *Strömungsführung in der gesamten Anlage*. Hier muß – beispielsweise bei UF-Waschprozessen oder generell bei Kaskadenschaltungen von Modulen – selbstverständlich, soweit möglich, das Gegenstromprinzip realisiert werden!

5.3

Axiale Rückvermischung

Axiale Rückvermischung, d.h. die dem konvektiven Transport überlagerte Diffusion in oder gegen Strömungsrichtung, sorgt immer für einen Ausgleich der eventuell vorhandenen axialen Konzentrationsprofile.

Der Einfluß der axialen Rückvermischung kann über eine Betrachtung der lokalen Bodensteinzahl

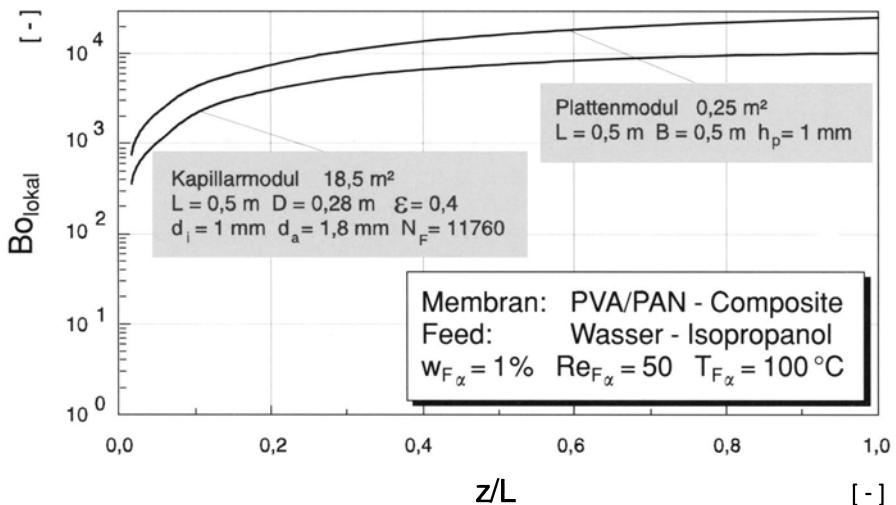
$$Bo_{\text{lokal}} = \frac{\dot{m} \cdot w_{iF,P}}{- A_{QF,P} \cdot \rho_{F,P} \cdot D_{ij} \cdot \frac{dw_{iF,P}}{dz}} \quad (5.1)$$

abgeschätzt werden. Diese Definition weicht geringfügig von der klassischen Definition (Quotient aus konvektiven und diffusiven Transport) ab; für Gleichstrom im Modul beispielsweise, bei dem Konvektion und Diffusion in der gleichen Richtung erfolgen, lautet der Zusammenhang beider Kennzahlen

$$Bo_{\text{lokal}} = Bo + 1 \quad (5.2)$$

Abbildung 5.3 zeigt den axialen Verlauf der modifizierten, lokalen Bodensteinzahl für den Fall des Gleichstromes bei einer Pervaporation. Hier ist wegen der stets vorhandenen guten feedseitigen Überströmung nur der Permeatraum von Interesse. Die Berechnung erfolgte für einen quadratischen Plattenmodul mit 0,5 m Kantenlänge und einen Kapillarmodul von ebenfalls 0,5 m Länge unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Die Abmessungen und Betriebsbedingungen (die in der Abbildung angegeben sind) liegen im technisch üblichen, bzw. sinnvollen Bereich. In beiden Fällen ist Bo_{lokal} lediglich in unmittelbarer Nähe des geschlossenen Endes des Permeattraumes klein. Bereits nach wenigen Prozent der Modullänge wird die *kritische Bodensteinzahl von 100* deutlich überschritten, d.h. der diffusiven Anteil am Stofftransport beträgt weit weniger als 1 %.

*) Dieser quantitativ geringe Einfluß gewinnt aber an Bedeutung wenn beispielsweise aus Luft Stickstoff hoher Reinheit produziert werden soll. Hier sollten die Module im Gegenstrom arbeiten.



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

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

Hierzu treten im Falle der Pervaporation und, bei der Gaspermeation im Falle eines merklichen Joule-Thomson-Effektes, die Energiebilanzen für Feed- und Permeatseite.

5.4 Moduloptimierung, Zielfunktionen

Zusätzlich zum bisher Diskutierten erfordert die optimale Auslegung von Membranmodulen die Berücksichtigung von wirtschaftlichen Gesichtspunkten, z. B. Kosten für

- das Membran- und Spacermaterial,
- den sonstigen Materialbedarf zur Modulfertigung (Dichtung, Druckrohr, Verklebungsmaterial etc.),
- die Fertigungsschritte (z. B. Verkleben des Faserbündels),
- die Verrohrung der Module,
- den Membranwechsel,
- den Betrieb der Anlage (z. B. Pumparbeit).

Tabelle 5.2. Vorgehensweise bei der Moduloptimierung

Zielfunktion	Optimierungsparameter (variabel)	Randbedingungen fest)	Gleichungen
Kosten	Geometrie	min./max. Druck	Bilanzen
Energiebedarf	Feeddruck	min./max. Temp.	Stofftransportmodell
Produktqualität	Permeatdruck	Stoffsyste	
Membranflächen- bzw. Platzbedarf	Temperatur	Membrantrenncharakteristik	Zielfunktion
	Feedstrom		
Volumenspez. Leistung	Strömungsführung	Preise	
etc.	etc.	etc.	

In Tabelle 5.2 sind wesentliche Schritte einer Optimierung zusammengefaßt. Zuerst muß eine Zielgröße gewählt werden. In den meisten Fällen wird dies eine Minimierung der spezifischen Produktkosten sein. Oft ist es ausreichend, statt der komplexen Zielfunktion „Minimierung der Produktkosten“ einfache Zielfunktionen wie Minimierung des Energie- oder des Membranflächen- bzw. Platzbedarfs zu wählen. Anschließend müssen die variablen Optimierungsparameter (z.B. Geometrie, Druck, Temperatur) definiert und Grenzen für die Variationen vorgegeben werden. Darüber hinaus sind die Randbedingungen des Problems festzustellen (z.B. minimale und maximale Drücke und Temperaturen). Schließlich muß das entstandene Gleichungssystem durch geeignete Verfahren gelöst werden.

Im Rahmen eines Buches ist eine wirtschaftliche Moduloptimierung kaum möglich, sondern allenfalls eine verfahrenstechnische. Diese soll an zwei Beispielen dargestellt werden. Zunächst wird für einen feedseitig radial durchströmten RO-Hohlfasermodul anhand einer analytisch gewonnenen Lösung der relevanten Gleichungen diskutiert, welchen Einfluß Geometrie und Betriebsparameter auf die volumenspezifische Leistung besitzen. Anschließend wird die näherungsweise Auslegung und Optimierung eines Wickelmodulelements besprochen.

5.5

Optimierung eines Hohlfasermoduls für die Umkehrosmose

Hohlfasermodule werden in der Umkehrosmose im Bereich der Wasserentsalzung, vorzugsweise der Meer- und Brackwasserentsalzung, eingesetzt. Die zu entsalzende Rohlösung strömt auf der Außenseite der Fasern, und zwar im wesentlichen radial durch das Faserbündel (Abb. 5.4). Das Permeat fließt innerhalb der Fasern zum offenen Ende hin ab.

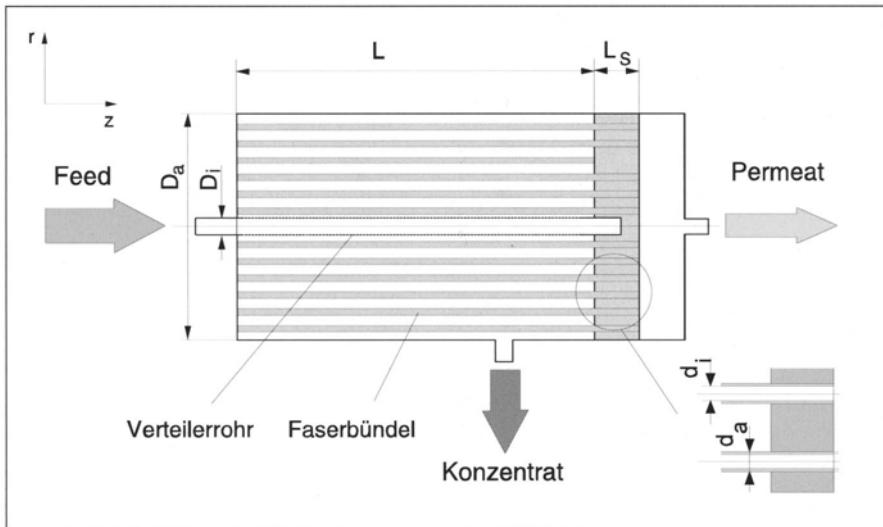


Abb. 5.4. Schema eines Hohlfasermoduls für die Umkehrosmose

Konstruktiv wird der Hohlfasermodul entsprechend Abb. 5.4 charakterisiert durch:

- die Abmessungen des Faserpaketes (Länge L , Rohrdurchmesser D_a),
- die Länge der Verklebung L_s ,
- den Innen- und Außendurchmesser der Fasern d_i und d_a ,
- ein Maß für die Packungsdichte, nämlich Anzahl der Fasern n_F pro Querschnittsfläche des Druckrohres bzw. Hohlraumanteil ε .

Optimierungsziel soll hier zunächst die Maximierung der volumenspezifischen Leistung sein, wobei

- Feeddruck,
- Fasergeometrie (aktive Faserlänge, Faserdurchmesser) und
- Membranpermeabilität

variieren werden sollen.

Alle anderen Größen, wie

- Druck am offenen Faserende,
- Durchmesserverhältnis d_a/d_i oder
- Faseranteil im Bündel ($1 - \varepsilon$) bzw. Porosität des Faserbündels ε

sollen *nicht* variiert werden.

Im Interesse einer gut diskutierbaren, analytischen Lösung soll ferner vorausgesetzt werden:

- vernachlässigbarer feedseitiger Druckverlust, d.h. $p_F \neq f(\text{Ort})$,
- vernachlässigte feedseitige Konzentrationspolarisation,
- vernachlässigte osmotische Drücke.

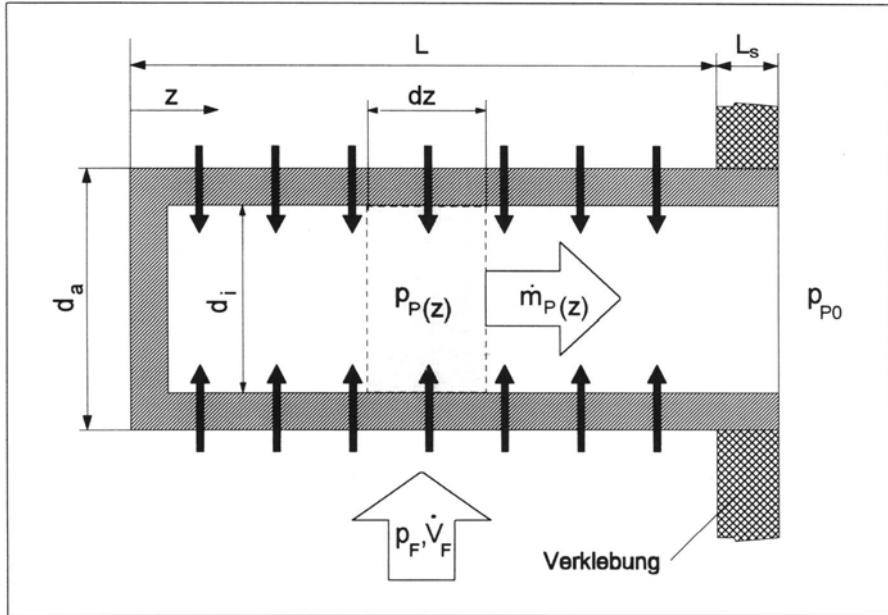


Abb. 5.5. Bilanzierung einer Hohlfaser

Letztere beiden Annahmen sind beispielsweise in guter Näherung erfüllt, wenn der Hohlfasermodul zur Gewinnung von Reinstwasser aus Trinkwasser (Leitungswasser) eingesetzt wird. Die volumenspezifische Leistung des Hohlfasermoduls $\dot{m}_{P,\text{spez}}$ (genauer: des Faserbündels) ergibt sich mit $\dot{m}_{P,\text{Fa}}$ als Permeatstrom einer Einzelfaser bzw. mit ϵ als Hohlfaserporosität des Bündels wegen

$$\dot{m}_{P,\text{spez}} = \frac{n_{\text{Fa}} \cdot \dot{m}_{P,\text{Fa}}}{V_{\text{Mod}}} \quad (5.3)$$

mit

$$V_{\text{Mod}} = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot (L + L_s) = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{n_{\text{Fa}} \cdot d_a^2}{1 - \epsilon} \cdot (L + L_s) \quad (5.4)$$

zu

$$\dot{m}_{P,\text{spez}} = \frac{4 \cdot \dot{m}_{P,\text{Fa}} \cdot (1 - \epsilon)}{\pi \cdot d_a^2 (L + L_s)} \quad (5.5)$$

Zur Berechnung des Permeatstroms eines Faser ergeben sich aus den entsprechenden Bilanzen (siehe Abb.5.5) die folgenden Gleichungen:

- In das Membranelement über die Membran eintretender Permeatstrom (aus einer differentiellen Stoffbilanz in Kombination mit der Stofftransportbeziehung nach Gl. (2.25))

$$d\dot{m}_p = A \cdot \rho_p \cdot (p_F - p_p(z)) \cdot \pi \cdot d_a \cdot dz \quad (5.6)$$

- Druckverlust im Längenelement (aus der differentiellen Impulsbilanz unter Verwendung des Hagen-Poiseuille Gesetzes)

$$\frac{dp_p}{dz} = - \frac{128 \cdot \eta}{\pi \cdot d_i^4} \cdot \frac{\dot{m}_p(z)}{\rho_p} \quad (5.7)$$

Die Verwendung dieser Beziehung setzt in jedem Querschnitt voll ausgebildete laminare Strömung (Parabelprofile) voraus, selbstverständlich mit längs der Faser kontinuierlich anwachsendem Durchsatz $\dot{m}_p(x)$.

Diese vereinfachende Annahme ist sicher erlaubt, solange der Zufluß über die Wand klein ist im Verhältnis zum örtlichen Durchsatz in der Faser, d.h. so lange gilt

$$\frac{\dot{m}_p''(z) \cdot \pi \cdot d_i^2}{4 \cdot \dot{m}_p(z)} \ll 1 \quad (5.8)$$

Das Gleichungssystem lässt sich analytisch lösen und liefert für den Druckverlauf in der Faser

$$p_p(z) = p_F - (p_F - p_p(z=L)) \cdot \frac{\cosh(H \cdot z)}{\cosh(H \cdot L)} \quad (5.9)$$

mit

$$H = \sqrt{\frac{128 \cdot \eta \cdot d_a \cdot A}{d_i^4}} \quad (5.10)$$

Eine Auswertung dieser Gleichung ist in Abb. 5.6 dargestellt. Das Bild zeigt eindringlich, wie bei leistungsfähigen Membranen (d.h. großer Membrankon-

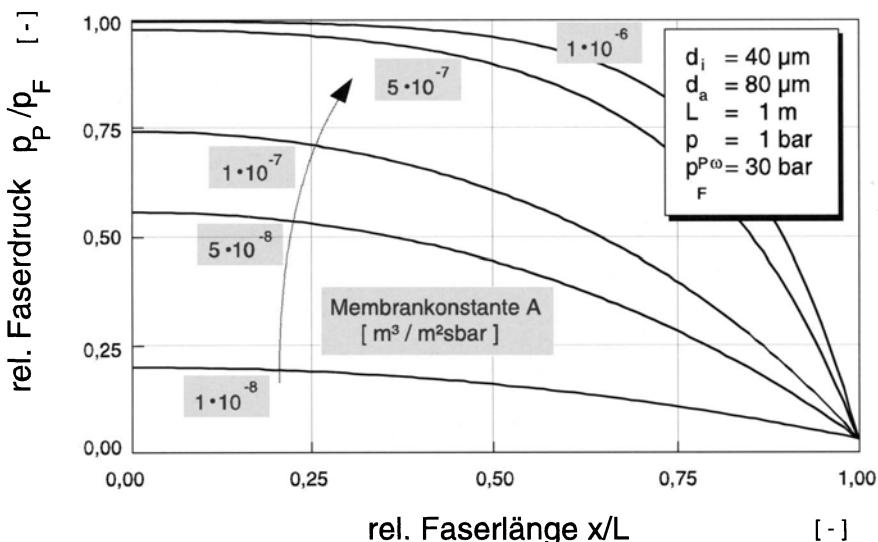


Abb. 5.6. Druckverlauf in der Hohlfaser

stante A) und bei dünnen, langen Fasern die Triebkraft nur in einem kurzen Teil der gesamten Faserlänge hoch bleibt.

Für den aus einer Faser (mit der Länge L_s) austretenden Permeatstrom ergibt sich

$$\dot{m}_{P,Fa} = \pi \cdot d_a \cdot A \cdot \rho_p \cdot (p_F - p_{p0}) \cdot \frac{\tanh(H \cdot L)}{H + H^2 \cdot L_s \cdot \tanh(H \cdot L)} \quad (5.11)$$

und für die volumenspezifische Leistung eines Moduls schließlich

$$\begin{aligned} \dot{m}_{P,spez} &= \frac{n \cdot \dot{m}_{P,Fa}}{V_{Mod}} = \frac{4 \cdot (1 - \epsilon)}{d_a \cdot (L + L_s)} \cdot A \cdot \rho_p \cdot (p_F - p_{p0}) \\ &\cdot \frac{\tanh(H \cdot L)}{H + H^2 \cdot L_s \cdot \tanh(H \cdot L)} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Diese Gleichung beschreibt nun direkt die Abhängigkeit der gesuchten Zielgröße $\dot{m}_{P,spez}$ von den Optimierungsparametern d_a , L und p_F . Alle anderen Größen werden für eine Beispielrechnung mit konstanten Werten belegt (Durchmesserverhältnis $d_i/d_a = 0,5$; Hohlraumanteil $\epsilon = 0,6$; Permeatdruck am offenen Ende $p_{p0} = 1$ bar; Viskosität des Wassers $\eta = 0,001$ kg/ms; Membrankonstante $A = 10^{-7}$; Verklebungslänge $L_s = 0,1$ m). In Abb. 5.7 und Abb. 5.8 ist der Zusammenhang für diese Werte graphisch ausgewertet.

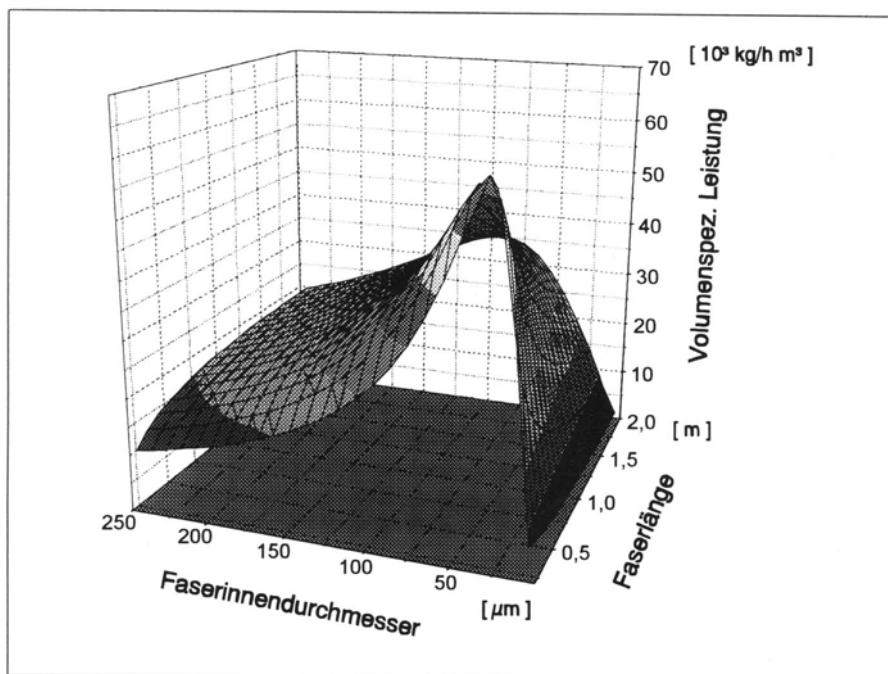


Abb. 5.7. Einfluß der Fasergeometrie auf die spezifische Modulleistung (s. Text)

Mit kleiner werdendem Faserdurchmesser steigt die Packungsdichte und damit die volumenspezifische Leistung, andererseits nimmt jedoch auch der Druckverlust in der Hohlfaser zu; das führt dann wiederum zu einer starken Abnahme der Modulleistung. Der optimale Faserinnendurchmesser liegt demnach zwischen 30 und 70 µm. Das Bild zeigt weiterhin deutlich, daß Module so kurz wie wirtschaftlich vertretbar zu bauen sind, da mit zunehmender Länge der Einfluß des Druckverlustes zunimmt. Bei technischen Modulen liegt deshalb die effektive Faserlänge im Bereich von 0,8 bis 1,2 m.

Eine Bestätigung für die Richtigkeit der hier diskutierten Ergebnisse ist in der neuen Generation Hohlfasermodule mit der Beziehung TWIN (DuPont) zu sehen: Weil die spezifischen Kosten für das Modulgehäuse (Druckrohr) mit zunehmender Länge sinken (und diese Kosten einen wesentlichen Teil der Modulkosten ausmachen), andererseits das Faserbündel kurz sein sollte, sind hier zwei kurze Faserbündel in ein Druckrohr gepackt. Die Bündel sind spiegelbildlich eingeschoben, so daß die offenen Faserenden jedes Bündels jeweils am Ende des Druckrohrs liegen.

Abbildung 5.8 zeigt den Einfluß des Feeddrucks. Mit steigendem Feeddruck steigt die volumenspezifische Leistung des Moduls monoton an. Auf der anderen Seite steigt jedoch mit dem Feeddruck auch der Energiebedarf monoton. Der Bedarf an Membranfläche und der Energiebedarf des Verfahrens sind also in Grenzen gegeneinander verschieblich, d.h. durch höheren Energieeinsatz kann Membranfläche eingespart werden (durch Steigerung der spez. Modulleistung) und umgekehrt. Diese Aussage gilt nahezu allgemein für alle Membranverfahren.

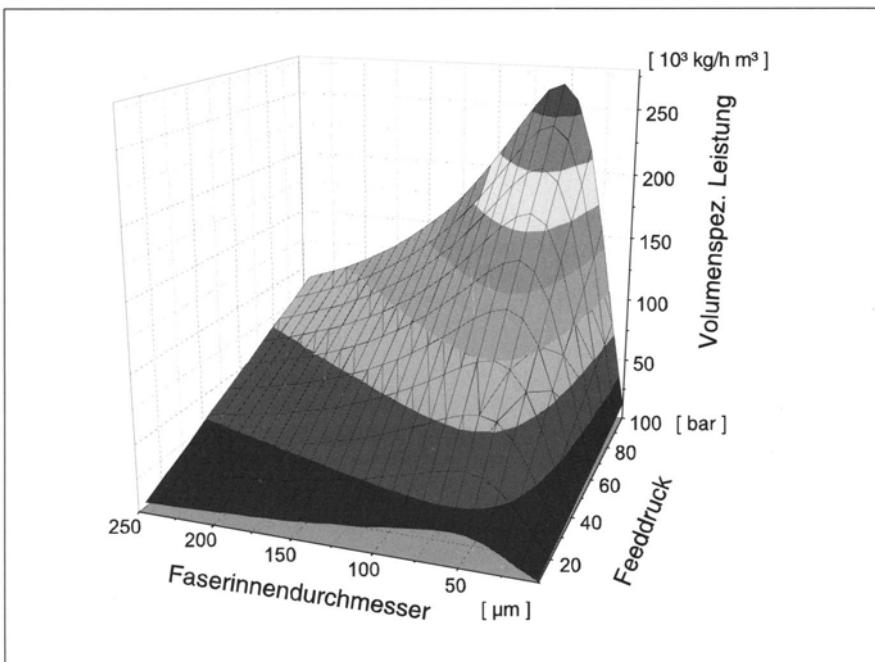


Abb. 5.8. Einfluß des Feeddrucks auf die spezifische Modulleistung ($L = 0,8 \text{ m}$)

Ein Optimum des Feeddrucks kann also nur angegeben werden, wenn man die volumenspezifische Modulleistung gegen den Energiebedarf gewichtet. An dieser Stelle kann eine weitere Optimierung also nur anhand der Produktkosten oder einer ähnlichen Größe erfolgen.

5.6

Auslegung und Optimierung eines Wickelmodulelementes

Der Wickelmodul ist wegen der kostengünstigen Fertigung und der relativ hohen Pakungsdichte das wohl am weitesten verbreitete Modulelement im Bereich der Membranteknik.

Eine Modellierung unter Berücksichtigung feedseitiger Druckverluste, feedseitiger Konzentrationsänderungen und, im Fall der Pervaporation, feedseitiger Temperaturänderungen ist sehr aufwendig aufgrund des im Modul realisierten Kreuzstroms. Weil jedoch der Splitfaktor $\phi = \dot{m}_P / \dot{m}_{Fa}$ in einem Wickelmodul stets niedrig ist – in der Regel sowohl bei Pervaporation, Gaspermeation als auch bei Umkehrsmose ca. 10% oder weniger – kann in guter Näherung feedseitig mit konstanten Werten für Druck, Konzentration und Temperatur gerechnet werden (Mittelwerte). Es sind ebenso wie bei der zuvor besprochenen Näherungslösung für den RO-Hohlfasermmodul für die Auslegung letztlich nur die *Druckverluste auf der Permeatseite* von Bedeutung.

Abbildung 5.9 verdeutlicht die geometrischen Verhältnisse bei einer einzelnen Membrantasche [3]. Hier ist auch der Unterschied zwischen der effektiv für den Stofftransport zur Verfügung stehenden und der tatsächlich installierten Membranfläche zu beachten.

Mit den vereinfachenden Annahmen

- die Werte für Druck, Temperatur und Konzentration auf der Feedseite sind örtlich konstant und

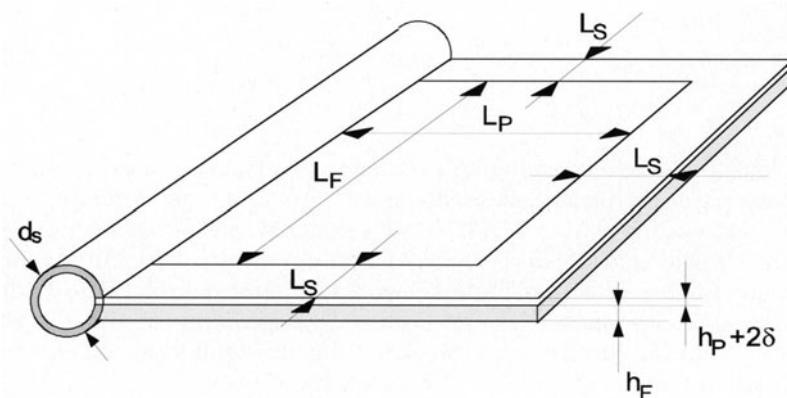


Abb. 5.9. Geometrie der Membrantaschen eines Wickelmoduls

- die Membrantaschen können als ebene Flächen angesehen werden und daher mittels kartesischer Koordinaten erfaßt werden,

reduziert sich die Rechnung auf ein eindimensionales Problem. Im folgenden wird wieder „reines“ Wasser als Feed vorausgesetzt, so daß die Differenz der osmotischen Drücke vernachlässigt werden kann.

Die volumenspezifische Leistung des Wickelmoduls, aufgebaut aus n -Taschen, ergibt sich mit \dot{m}_{PT} als Permeatstrom einer Einzeltasche zu

$$\dot{m}_{P, \text{spez}} = \frac{n_{Ta} \cdot \dot{m}_{P,Ta}}{V_{Mod}} \quad (5.13)$$

mit

$$V_{Mod} = n_{Ta} \cdot (L_P + L_S) \cdot (L_F + 2 \cdot L_S) \cdot (h_P + 2 \cdot \delta_M + h_F) \\ + \frac{\pi}{4} \cdot d_S^2 \cdot (L_F + 2 \cdot L_S) \quad (5.14)$$

Für ein vorgegebenes Modulvolumen ergibt sich aus Gl. 5.14 ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen Taschenanzahl n_{Ta} und effektiver Taschenlänge L_P . Für die Konstruktion eines Moduls stellt sich also die Frage, ob die Membranfläche in einer langen Tasche oder in vielen kurzen Taschen eingebaut werden soll.

Zur Berechnung des Permeatstromes einer Tasche geht man von einer differentiellen Stoffbilanz in Fließrichtung des Permeats aus:

$$d\dot{m}_P = 2 \cdot L_F \cdot \dot{m}_P''(z) \cdot dz \quad (5.15)$$

Daraus ergibt sich in Verbindung mit der Stofftransportcharakteristik

$$\dot{m}_P''(z) = A \cdot \rho \cdot (p_F - p_P(z)) \quad (5.16)$$

und einer differentiell zu formulierenden Widerstandscharakteristik für den Permeatkanal in der Form $\xi = a \cdot Re^b$

$$\text{mit } v = v_{\text{leer}}, \quad \xi = \frac{d_h}{\frac{\rho}{2} \cdot v^2} \cdot \frac{dp_p}{dz} \quad \text{und} \quad d_h = \frac{4 \cdot \epsilon}{(1 - \epsilon) \cdot S_V} \quad (5.17)$$

das zu lösende Gleichungssystem. Es finden sich verschiedene experimentell bestimmte Druckverlustcharakteristiken für Spacer in der Literatur (z.B. Hickey und Gooding [4]: $a = 20,44$; $b = -0,43$ oder Miquel und Schock [5]: für Desal RO-Modul $a = 105$; $b = -0,8$). Analytisch ist das Gleichungssystem jedoch nur für $b = -1$ lösbar. Deshalb wird in diesem Beispiel eine Widerstandscharakteristik nach Karman-Cozeny [6] angenommen, die für eine laminare Strömung durch eine poröse Schüttung mit zylinderförmigen Poren gilt. Die Gleichung (5.17) nimmt dann die folgende Form an:

$$\frac{dp}{dz} = \frac{2 \cdot \mu \cdot (1 - \epsilon)^2 \cdot S_V^2 \cdot \eta}{\rho \cdot \epsilon^3 \cdot L_F \cdot h_p} \cdot \dot{m}_P \quad (5.18)$$

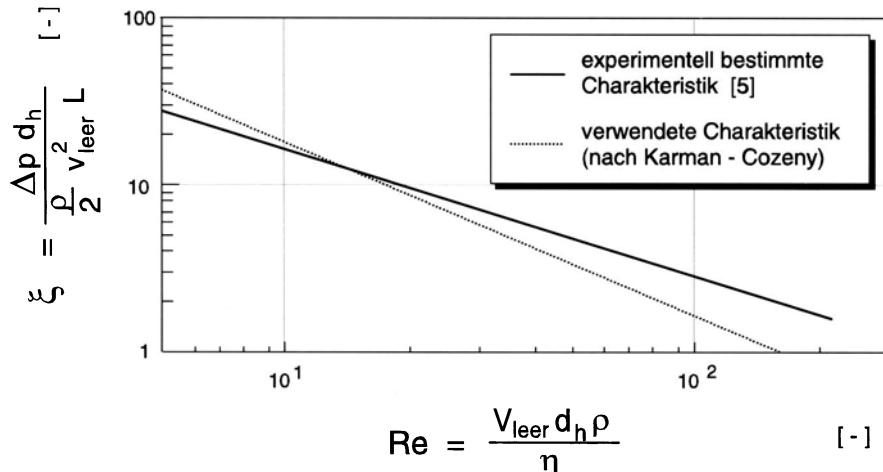


Abb. 5.10. Vergleich zwischen einer experimentell bestimmten Druckverlustcharakteristik und der für die analytische Lösung verwendeten Charakteristik

Der Umwegfaktor μ berücksichtigt die Abweichung der Porenstruktur von der Zylinderform und ist im Rechenbeispiel $\mu = 2$. Die Geometriedaten für die Spacer sind Miquel und Schock [5] entnommen ($h_p = 0,325$ mm; $\epsilon = 0,73$; $S_v = 24600$ m²/m³; $h_F = 0,83$ mm). In Abb. 5.10 sind Gl. (5.18) und die von Miquel und Schock experimentell bestimmte Charakteristik gegenübergestellt. Man sieht, daß die Abweichungen im interessierenden Reynoldszahlbereich von 10–200 für eine abschätzende Rechnung ausreichend klein sind.

Die Lösung des Gleichungssystems (Gl. (5.15), Gl. (5.16) und Gl. (5.18)) ist der Lösung für den Hohlfasermodul ähnlich, da das Problem jeweils nur eindimensional betrachtet wurde und ähnliche Widerstandscharakteristiken angesetzt wurden. Es ergibt sich für den Permeatdruck

$$p_p(z) = p_F - (p_F - p_p(z = L_p)) \cdot \frac{\cosh(K \cdot z)}{\cosh(K \cdot L_p)} \quad (5.19)$$

mit

$$K = \sqrt{\frac{4 \cdot A \cdot \mu \cdot (1 - \epsilon)^2 \cdot S_v \cdot \eta}{\epsilon^3 \cdot h_p}} \quad (5.20)$$

Der Verlauf des Permeatdrucks in einer einzelnen Tasche ist in Abb. 5.11 dargestellt. Als Kurvenparameter ist auch hier die Membrankonstante A gewählt. Es zeigt sich, daß vor allem bei leistungsfähigen Membranen mit großer Konstante A der Druckverlust berücksichtigt werden muß.

Mit Gl. (5.15) folgt die Permeatleistung einer einzelnen Tasche

$$\dot{m}_{T,p} = (p_F - p_p) \cdot \sqrt{\frac{A \cdot \rho^2 \cdot L_F^2 \cdot \epsilon^3 \cdot h_p}{\mu \cdot (1 - \epsilon)^2 \cdot S_v \cdot \eta}} \cdot \tanh(K \cdot L_p)$$

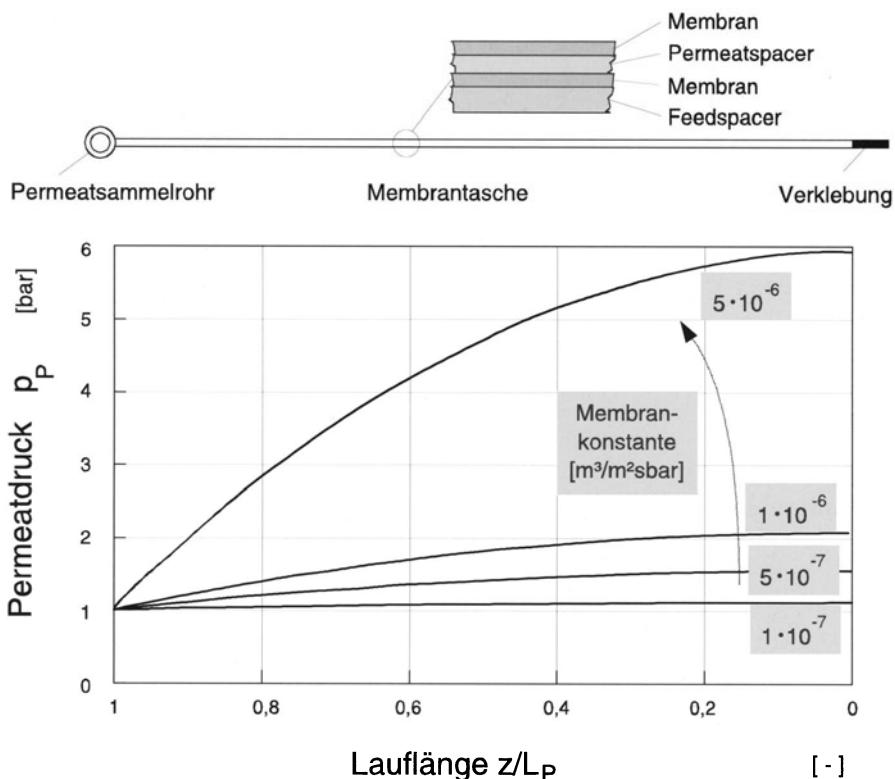


Abb. 5.11. Permeatseitiger Druckverlauf in einer Membrantasche

wobei für L_p die aus Gl. (5.14) ermittelte Funktion von n_{Ta} einzusetzen ist. Mit Gl. (5.13) kann dann die volumenspezifische Leistung in Abhängigkeit von der Taschenanzahl berechnet werden. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 5.12 abgebildet ($p_F = 40$ bar; $p_P = 1$ bar; $\eta = 0,001 \text{ kg}/(\text{m s})$; $\rho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$; $A = 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{s bar})$; $L_F = 1 \text{ m}$; $d_S = 14 \text{ mm}$).

Auch hier zeigt die Optimierungsrechnung, daß viele kurze Taschen im Hinblick auf die Triebkraftverluste (Druckverluste) günstig sind. Nachteilig ist aber, und auch das läßt die Rechnung erkennen, daß durch die Verklebung der Taschen ein spezifisch immer größerer Anteil der Membranfläche verloren geht.

Die hier dargestellten Rechnungen lassen sehr klar erkennen, in welche Richtung Spiralwickelelemente weiterzuentwickeln sind:

- Verbesserung der Klebetechnik mit dem Ziel, die Breite dieser Klebungen zu verringern,
- Erhöhung der Taschenzahl,
- Steigerung der Porosität von Permeatspacern ohne Einbuße der mechanischen Festigkeit (Widerstand gegen Kompaktion).

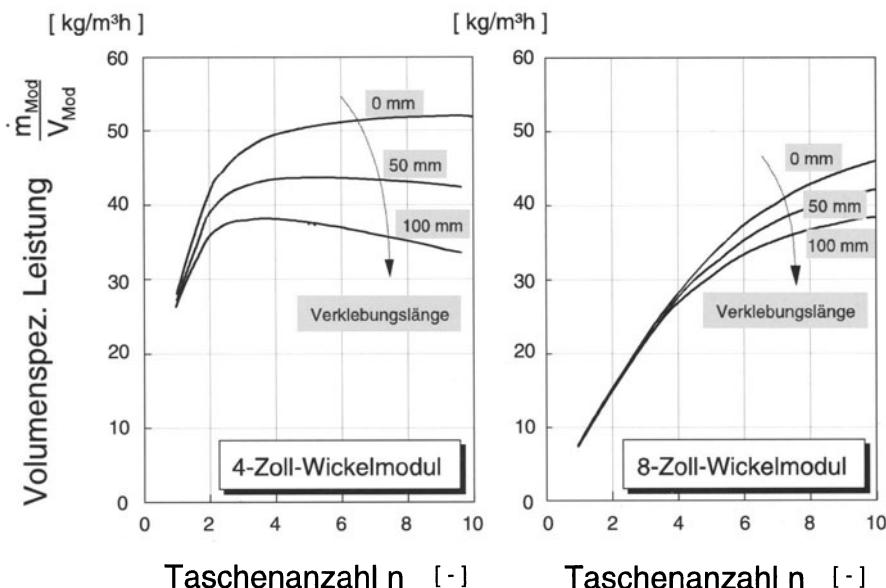


Abb. 5.12. Volumenspezifische Leistung eines 4"- und eines 8"-Moduls in Abhängigkeit von der Taschenzahl

Weiterhin kann man aus diesem Zusammenhang auch ableiten, daß es nicht lohnt, den Durchmesser eines Wickelmoduls sehr viel größer als 8" zu wählen, da sonst für eine realistische Taschenanzahl die Taschenlänge zu groß wird.

5.7 Literatur

1. Mulder M (1990): Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
2. Klatt S (1993) Zum Einsatz der Pervaporation im Umfeld der chemischen Industrie. Dissertation RWTH Aachen
3. Helmus F (1994) Dampfpermeation – Trennvermögen, Prozeßentwicklung und Einsatzmöglichkeiten. Dissertation RWTH Aachen
4. Hickey PJ, Gooding CH (1992) Friction Loss in Spiral Wound Membrane Modules. Proceedings 6th Int Conf on Pervaporation Processes in the Chem Ind. Ottawa. Ed.: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey, 07631, USA
5. Schock M (1987) Mass Transfer and Pressure Loss in Spiral-Wound Modules. Desalination 64
6. VDI-Wärmeatlas (1988) VDI-Verlag, 5. Aufl.

6 Anlagenentwurf, Modulanordnung und -schaltung

6.1 Einleitung

Alle bisherigen Ausführungen beschränken sich auf die Verhältnisse an einem Membranelement oder in einem Modul. Die Lösung einer Trennaufgabe erfordert jedoch meist den Einsatz mehrerer Module. Häufig müssen auch mehrstufige Anlagen konzipiert werden, sei es um geforderte Produktqualitäten einzuhalten, wie beispielsweise im Falle der Sickerwasseraufbereitung oder um bei hoher Produktqualität gleichzeitig eine hohe Ausbeute zu erreichen, wie beispielsweise bei der Gewinnung von Methan aus Deponegas. Unabhängig von der Anzahl der Stufen eines Prozesses ist aber für jede Stufe zu klären, ob die erforderlichen Module in Reihe und/oder parallel anzurichten sind und ob das Trennproblem besser kontinuierlich oder diskontinuierlich zu lösen ist.

6.2 Parallel- und Reihenschaltung

Bereits bei zwei Modulen ist zu entscheiden, ob die Module in Reihe oder parallel anzurichten sind. Bei mehr Modulen ist auch die Kombination von Reihen- und Parallelschaltung möglich. Abbildung 6.1 zeigt eine Parallel- und eine Reihenschaltung.

Während bei der Reihenschaltung alle Module vom gesamten Feedstrom durchströmt werden, bewirkt eine parallele Anordnung der Module eine Aufteilung des Ausgangsstromes. Können Druckverluste und Konzentrationspolarisation vernachlässigt werden, so sind beide Schaltungsvarianten hinsichtlich des Trennergebnisses gleichwertig.

Die Frage, ob eine erforderliche Anzahl von Modulen parallel oder in Reihe zu schalten ist, ergibt sich zum einen aus der Trennaufgabe, zum anderen aus den Leistungsdaten des Moduls.

Prinzipiell existieren für jeden Modultyp eine untere und eine obere Grenze für den Feedstrom. Dabei wird die obere Grenze durch den zulässigen Moduldruckverlust bestimmt, der einerseits zu Triebkraftverlusten führt, letztlich aber auch zur Zerstörung des Moduls.

Ein Unterschreiten der unteren Grenze, d.h. das Betreiben des Moduls mit zu geringen Feedströmen, resultiert immer in einer Verschlechterung des Trennergebnisses. Die Ursache ist bei jedem Verfahren unterschiedlich: So sind dies bei der Umkehrsmose das schlechter werdende Stoffaustauschverhalten (Konzentrationspolarisation), vor allem aber die Gefahr von Modul-

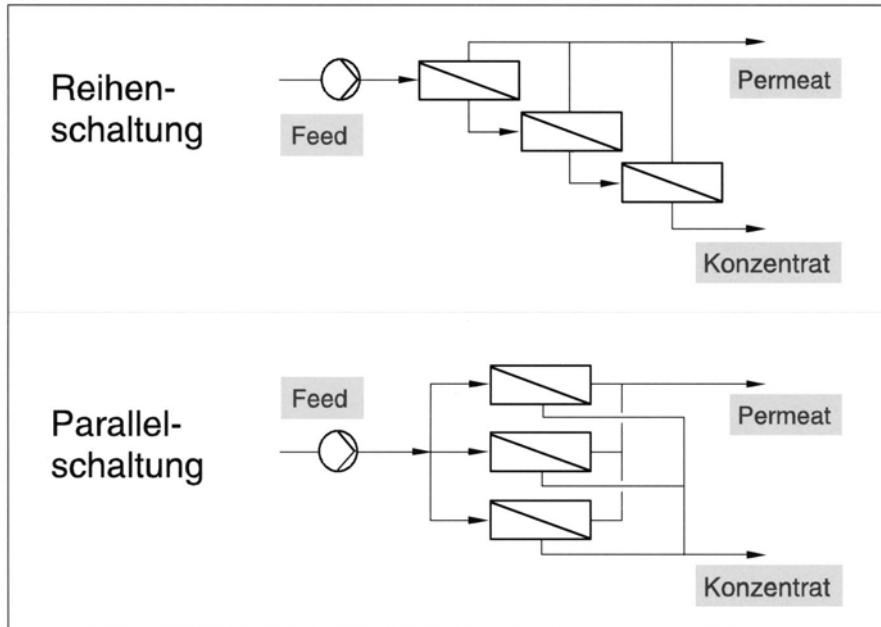


Abb. 6.1. Grundschaltungen beim Einsatz von mehr als einem Modul

verblockung (Fouling), bei der Gaspermeation hingegen axiale Rückvermischung und insbesondere die Ausbildung von Totzonen im Modul.

6.3 Modulanordnung innerhalb einer Stufe

Die diskutierten Effekte lassen erkennen, wie Module miteinander zu verschalten sind.

Zunächst werden entsprechend dem Feedeingangsstrom soviele Module zu einem Block parallel geschaltet, daß der zulässige Maximalwert des eingesetzten Moduls nicht überschritten wird, aber dennoch so groß wie möglich ist. Da der Feedstrom der nachfolgenden Blöcke sich jeweils um die Permeatströme vermindert, reduziert sich meist die Anzahl der parallelzuschaltenden Module, damit eine ordnungsgemäße Anströmung der Module gewährleistet bleibt.

Diese Vorgehensweise führt zur sogenannten Tannenbaumstruktur, die z.B. bei RO-Anlagen zur Meerwasserentsalzung sehr oft realisiert wird.

Auf der anderen Seite kann der Feedstrom einer Stufe auch geringer sein als er für einen einzelnen Modul erforderlich ist. Dies kann zum Beispiel bei Rohrmodulanlagen vorkommen, die mit geringen Durchsätzen arbeiten, aufgrund ihrer großen Querschnittsfläche aber einen hohen Feedstrom erfordern. Der notwendige Volumenstrom wird dann durch interne Rezirkulationskreisläufe innerhalb eines Blockes erreicht (Abb. 6.3).

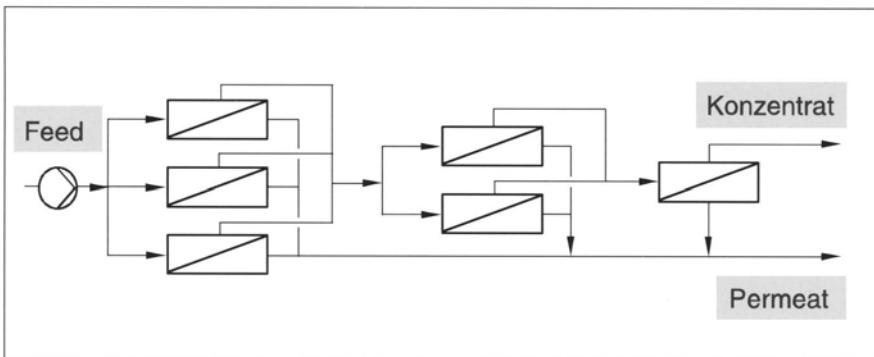


Abb. 6.2. Modulanordnung in „Tannenbaumstruktur“

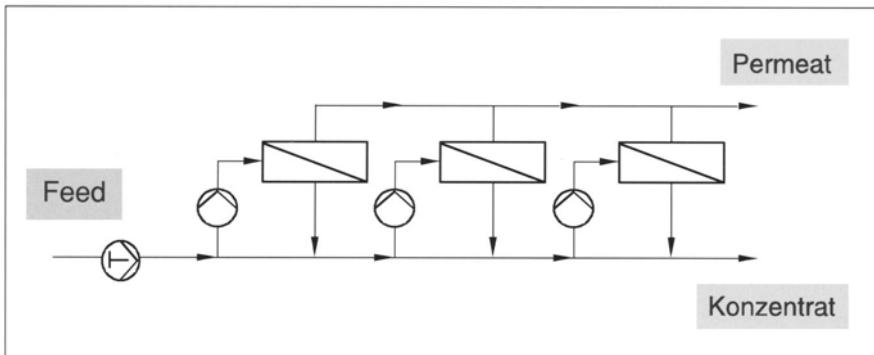


Abb. 6.3. Modulanordnung mit Rezirkulationskreisläufen innerhalb jedes Blocks

Hier besitzt jeder Block eine separate Umlözpumpe. Zu beachten ist, daß durch die Umlözung im Block eine Rückvermischung des Retentats stattfindet; jeder Block ist hinsichtlich der Konzentration als quasi-idealer Rührkessel anzusehen. Dies ist bei der Berechnung der Leistung und der Permeatqualität jedes Blockes zu berücksichtigen. In jedem Fall führen die ungünstigeren Konzentrationsverhältnisse zu einer geringeren Triebkraft über der Membran und somit zu einer Verschlechterung des Verfahrens. Falls der Feedstrom ausreichend hoch ist, ist daher die Tannenbaumstruktur der Modulanordnung mit Rezirkulationskreisläufen vorzuziehen.

Die oben aufgezeigten Modulanordnungen können auch in einer Anlage kombiniert werden. So ist häufig im letzten Block einer Anlage in „Tannenbaumstruktur“ (falls dieser letzte Block nur noch aus einem einzigen Modul besteht) eine Rezirkulationspumpe vorgesehen, um den für diesen Modul notwendigen Feedstrom sicherzustellen.

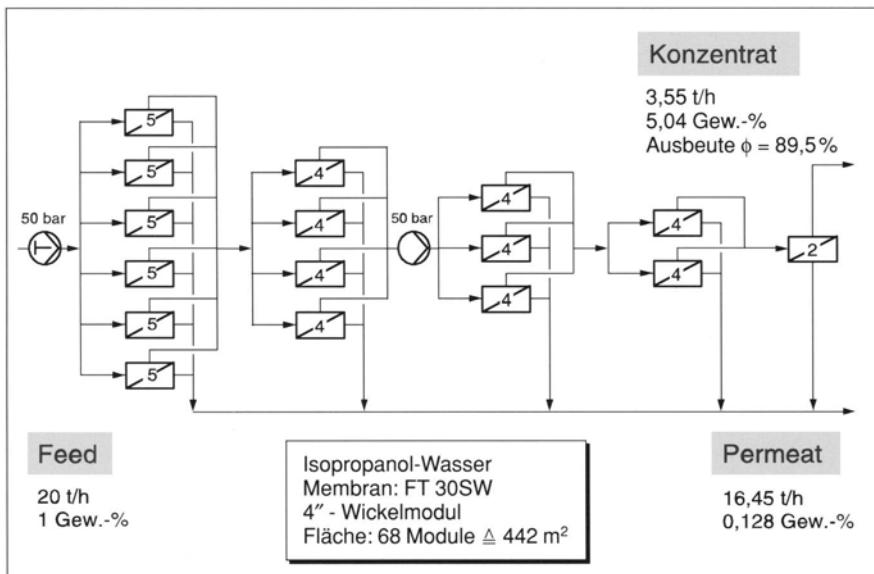


Abb. 6.4. Anlage in Tannenbaumstruktur

Zum Vergleich der zwei möglichen Extremschaltungen hinsichtlich der Anlagenstruktur soll das folgende Beispiel dienen: Ein 1%iges Isopropanol-Wasser-Gemisch soll bis auf 5% aufkonzentriert werden. In beiden Fällen werden die gleichen Betriebsbedingungen, Membranen und Module verwendet. Der Rechnung liegt die in Abb. 6.14 dargestellte Trenncharakteristik zugrunde.

Die erste Anlage (Abb. 6.4) besteht aus der bereits vorgestellten Tannenbaumstruktur, die in fünf Blöcken realisiert ist. Mit 68 Modulen, entsprechend 442 m^2 Membranfläche, wird eine Retentatkonzentration von 5,04 Gew.-% und eine mittlere Permeatkonzentration von 0,128 Gew.-% erreicht. Die zweite Anlage (Abb. 6.5) aus 18 parallel geschalteten Linien à sechs Modulen erreicht dieselbe Ausbeute erst mit 108 Modulen (702 m^2 Membranfläche), wobei die mittlere Permeatkonzentration um den Faktor zwei über dem Ergebnis der ersten Variante liegt.

Der deutliche Unterschied in Fluß und Permeatkonzentration wird durch die verschiedenen Triebkräfte verursacht. Während der örtliche Permeatfluß im ersten Fall in jedem Membranflächenelement entsprechend der Membrantrenncharakteristik maximal ist, stellt sich bei der totalen Umwälzung infolge der hohen Vermischung ein vergleichsweise geringer Fluß ein. Abbildung 6.6 verdeutlicht dies. Die idealisierende Rechnung unter Voraussetzung einer „idealen Verfahrensstrecke“ liefert die minimal erforderliche Fläche von $414,7 \text{ m}^2$ (feedseitige Kolbenströmung ohne interne Rückführung, Vernachlässigung von Konzentrationspolarisation und Druckverlusten, frei abfließendes Permeat, lokaler Fluß entsprechend Trenncharakteristik siehe Abschnitt 6.5).

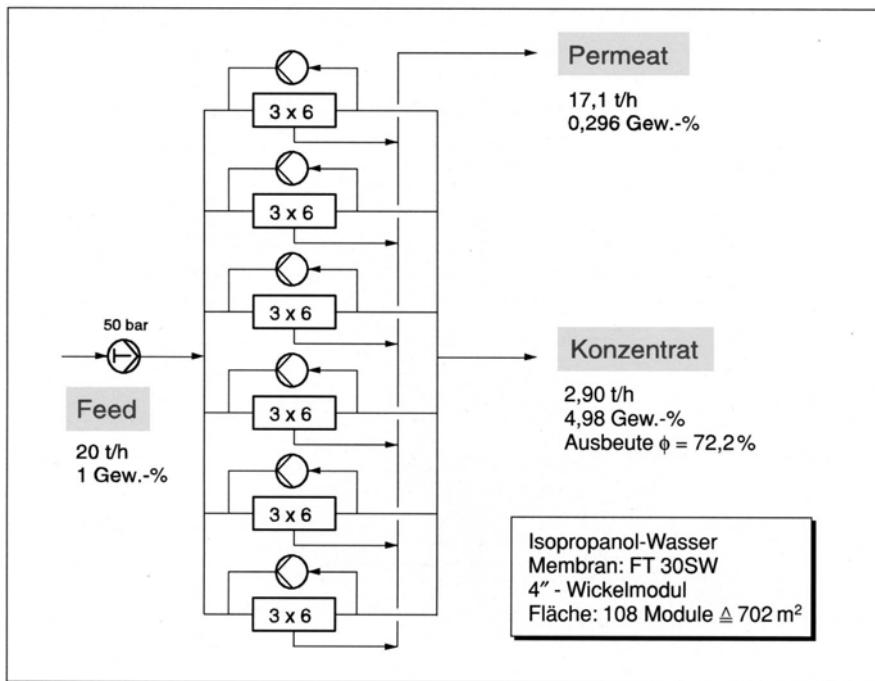


Abb. 6.5. Modulanordnung mit Rezirkulationskreisläufen

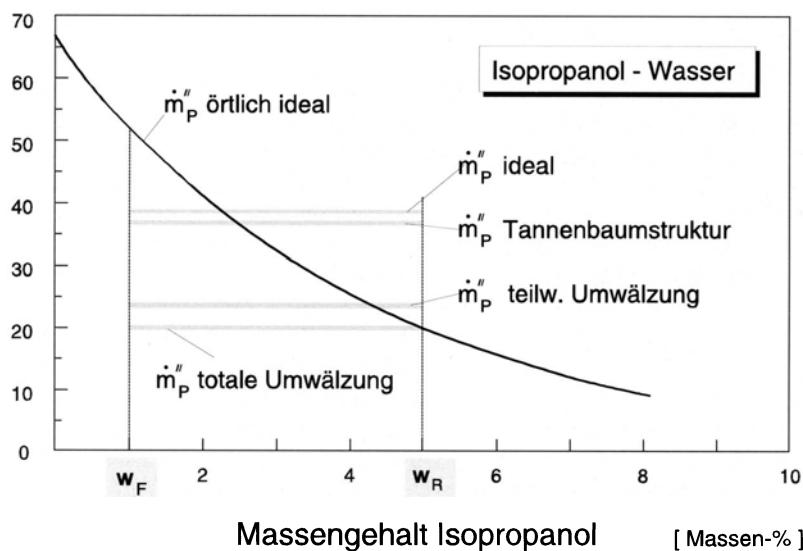


Abb. 6.6. Permeatfluß in Abhängigkeit von der Feedkonzentration für das Stoffsystem Isopropanol-Wasser

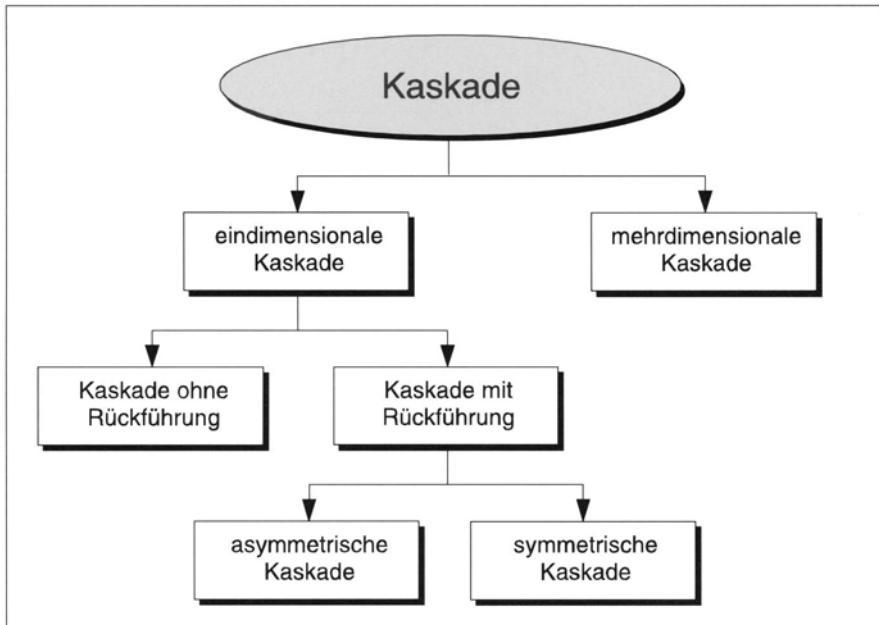


Abb. 6.7. Einteilung der Kaskaden

6.4 Mehrstufige Anlagenverschaltung

In vielen Fällen kann ein gewünschtes Trennziel nicht in einer Stufe erreicht werden, entweder weil die Selektivität der Membran nicht ausreichend hoch ist oder weil bei einer geforderten Ausbeute die Produktreinheit nicht erreicht wird. Es kommen dann mehrstufige Anlagen – Membrankaskaden – zum Einsatz.

Allgemein unterscheidet die Kaskadentheorie gemäß Abb. 6.7 zwischen ein- und mehrdimensionalen Kaskaden.

Eine mehrdimensionale Kaskade ist im Prinzip in der Lage, ein Mehrkomponentengemisch in die reinen Komponenten zu zerlegen. Die Theorie mehrdimensionaler Kaskaden wurde im Zusammenhang mit der Flüssig-Flüssig-Extraktion entwickelt und wird an dieser Stelle nicht näher behandelt; hier sollen nur eindimensionale Kaskaden betrachtet werden, d.h. solche Kaskaden, die Stoffgemische in zwei Ströme auftrennen.

Bei Kaskaden weisen die Begriffe „symmetrisch“ bzw. „asymmetrisch“ darauf hin, in welcher Form die einzelnen Stufen verknüpft sind. Symmetrische Kaskaden sind solche, bei denen das Permeat jeder Stufe in die folgende Stufe (von n nach $n - 1$) eingespeist wird und das Retentat in die vorliegende Stufe (von n nach $n + 1$) zurückgeführt wird (Abb. 6.8).

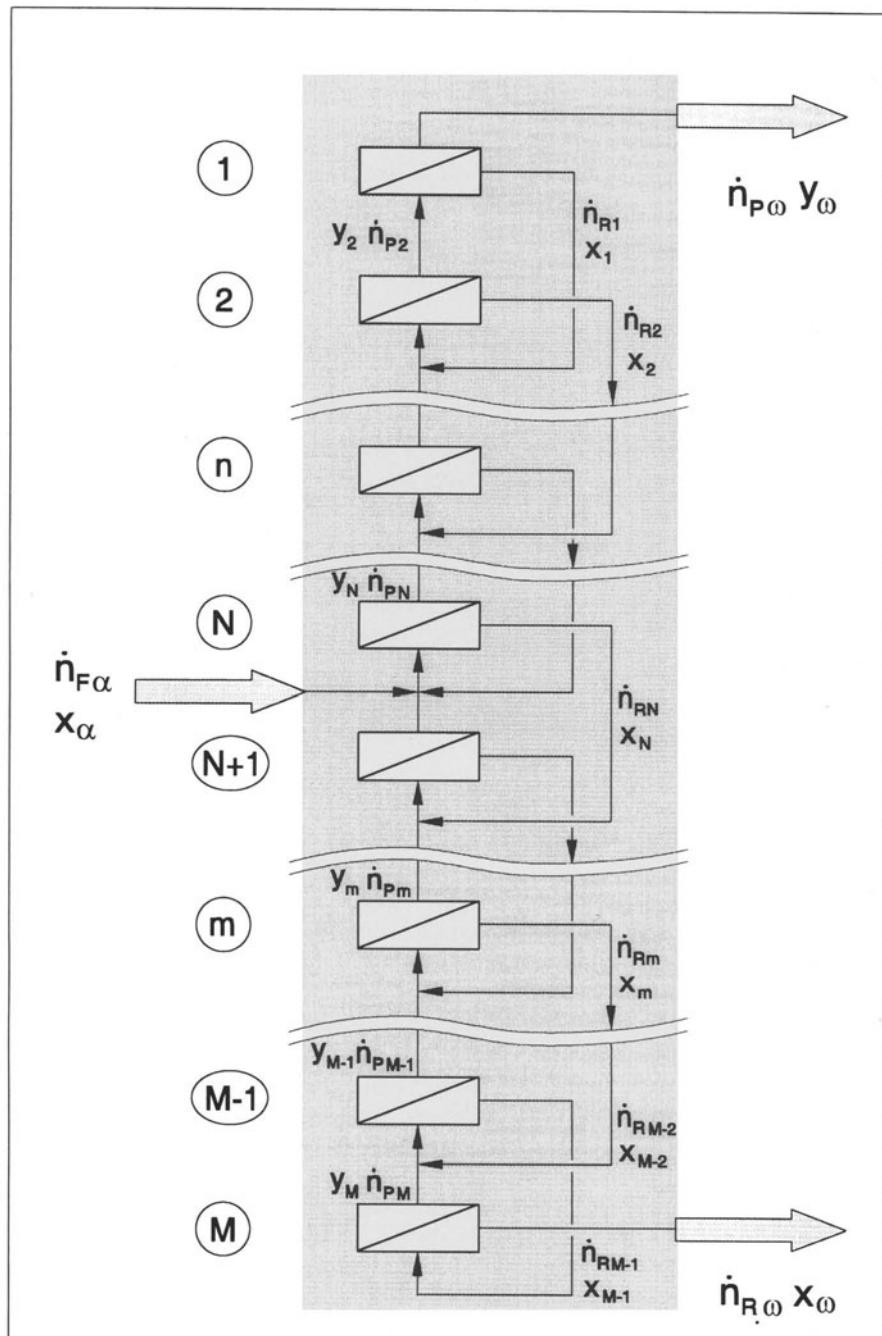


Abb. 6.8. Eindimensionale, symmetrische Rückführungskaskade

Grundsätzlich können Kaskaden mit oder ohne Rückführung betrieben werden, wobei die Entscheidung für oder gegen eine Rückführung des Retentats bzw. Permeats vom Wert der Komponenten des Gemisches abhängt. Der Nachteil des Produktverlustes bei einer Kaskade ohne Rückführung muß dabei abgewogen werden gegen die höheren Investitions- und Betriebskosten einer Kaskade mit Rückführung. Das wohl bekannteste Beispiel für eine ein-dimensionale symmetrische Kaskade ist die Destillationskolonne, ausgerüstet mit Böden.

Im allgemeinen Fall bestehen Kaskaden mit Rückführung aus einem Verstärkungsteil und einem Abtriebsteil. Im Verstärkungsteil wird am Kopf die besser permeierende Komponente in gewünschter Reinheit abgezogen und am Boden des Abtriebsteils die schlechter permeierende Komponente. Aus jeder Stufe wird Permeat bei der Membrankaskade in die nächst höhere Stufe und Retentat in die darunter liegende Stufe geführt.

Dabei sind die feedseitigen Reibungsdruckverluste meist so gering, daß sich eine Druckerhöhung des Retentats vor Einspeisung in die nächste Stufe erübrigt, während das Permeat in den meisten Fällen vor jeder weiteren Stufe wieder auf den erforderlichen Feeddruck gebracht werden muß.

In der Literatur [1] sind graphische und numerische Methoden zur Berechnung der Stufenzahl und der Stufengrößen von Membrankaskaden für folgende Betriebsweisen ausführlich dargestellt:

- konstanter Rücklauf in allen Stufen, d.h. $\dot{n}_R = \text{konst.}$
- konstanter Splitfaktor in allen Stufen, d.h. $\Theta \equiv \frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_F} = \text{konst.}$
- idealer Betrieb, gekennzeichnet durch identische Zusammensetzung von Rücklauf und Zulauf am Mischpunkt, d.h. $x_{n-1} = y_{n+1}$.

Diese Rechenmodelle sind aber für die Praxis von geringer Bedeutung. Einerseits ist ein wesentlich realistischeres Auslegungsziel für Kaskaden, die Minimierung der insgesamt zu installierenden Membranfläche [2], zum anderen sind diese Rechenmethoden nur im Falle von Kaskaden hoher Stufenzahl von Nutzen. Abgesehen von dem einzige bekannten Sonderfall der Uran-235-Anreicherung mittels poröser Membran sind aber in der Membrantechnik nur zweibis dreistufige Kaskaden von Interesse, für die das Gleichungssystem noch direkt numerisch gelöst werden kann. Vielstufige Kaskaden haben gegenüber den in aller Regel existierenden Alternativverfahren keine Chance.

6.4.1

Gaspermeation

Im folgenden soll anhand von zwei realen Trennproblemen exemplarisch dargestellt werden, welchen Einfluß unterschiedliche Anlagenschaltungen auf das Trennergebnis und auf Membranfläche, Leistungsbedarf und Größe der Verdichter/Pumpen haben:

Auf eine konkrete Kostenbewertung soll aber verzichtet werden, da diese immer die individuellen Randbedingungen eines Problems einschließen muß [4].

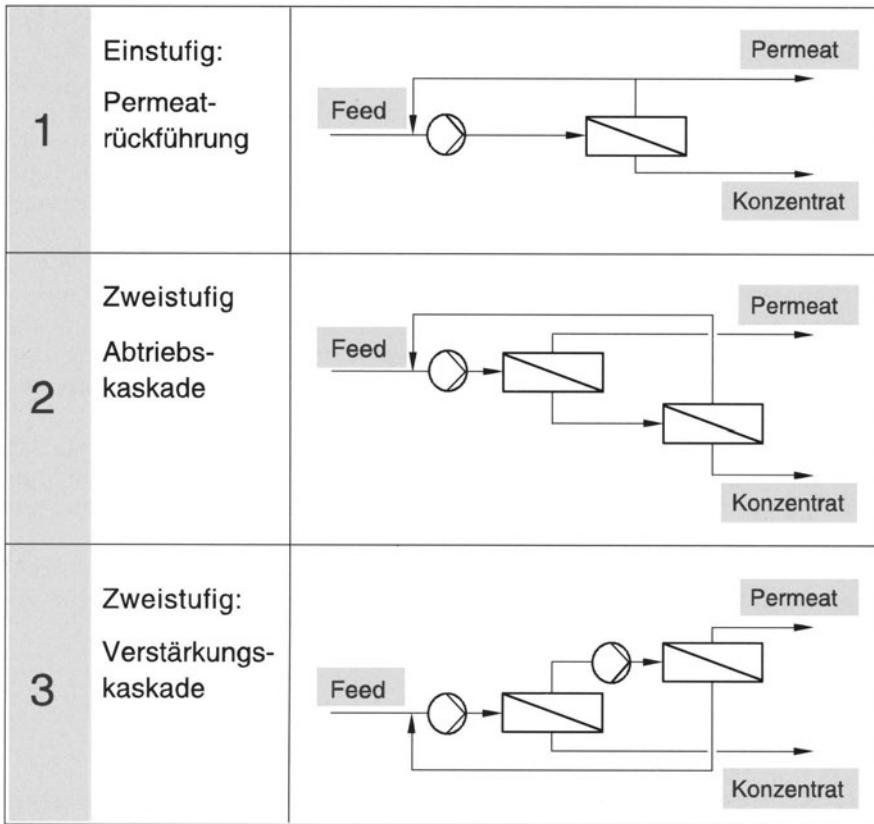


Abb. 6.9. Modulanordnung für die Sauerstoffanreicherung

6.4.1.1

Produktion sauerstoffangereicherter Luft

Bedingt durch die endliche Selektivität der Membranen kann einstufig im einfachen Durchlaufbetrieb keine beliebige Produktqualität erzielt werden. Abbildung 6.9 zeigt unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sinnvolle Möglichkeiten zur Erhöhung der Produktqualität bzw. Ausbeute:

- die einstufige Anlage mit Permeatrückführung zur Erhöhung des Sauerstoffgehalts im Anlagenzulauf,
- die zweistufige Abtriebskaskade mit Permeatrückführung und
- die zweistufige Verstärkungskaskade.

Die Ergebnisse für die in Abb. 6.9 gezeigten Schaltungen sind in Abb. 6.10 dargestellt. Für alle Rechnungen wurden dabei die Gesamtmembranfläche und die komprimierte Gasmenge konstant gehalten; nur so lässt sich die Effektivität der verschiedenen Schaltungen vergleichen. Es wird deutlich, daß bei unter-

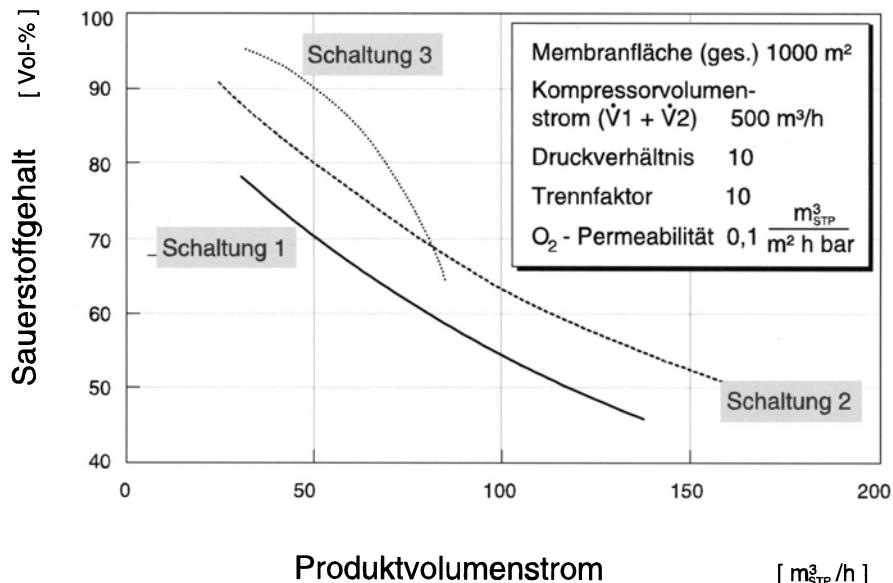


Abb. 6.10. Vergleich der Schaltungen bei der Saueranreicherung

schiedlichen Anforderungen an Sauerstoffreinheit und Ausbeute auch unterschiedliche Schaltungen optimal sind.

Zu beachten ist, daß Schaltung 3 (reine Verstärkungskaskade) einen zusätzlichen Verdichter benötigt. Ganz allgemein wächst mit jeder weiteren Stufe auch die Zahl der Verdichter (bzw. Druckerhöhungspumpen bei Kaskaden mit flüssigen Medien) um 1, und dies ist der wesentliche Grund dafür, daß Membrankaskaden mit mehr als 2–3 Stufen gegenüber Alternativverfahren kaum eine Chance haben.

6.4.1.2

CO₂-Abtrennung aus Biogas

Biogas besteht im wesentlichen aus Methan und CO₂, wobei CO₂ schneller permeiert als Methan. In diesem Fall fällt das Produkt daher hochdruckseitig im Retentat an. Prinzipiell könnte die gewünschte Reinheit bereits einstufig durch eine hinreichend große Membranfläche erreicht werden, allerdings auf Kosten der Ausbeute. Die Produktausbeute lässt sich durch eine zweistufige Kaskade steigern (Abb. 6.9, Schaltung 2) [5]. Anzumerken ist, daß die gleiche Anlage mit hochdruckseitig mehreren Modulen in Serie aber ohne Rückführung von Permeat in die jeweils vorliegende Stufe als einstufige Schaltung anzusehen ist: zweistufige Abtriebskaskaden ohne Rückführung und einstufige Anlagen, bestehend aus zwei Blöcken sind nicht zu unterscheiden.

Abbildung 6.11 zeigt den Vergleich zwischen einer einstufigen und einer zweistufigen Methanrückgewinnung aus Klärgas bei gleicher Membranfläche.

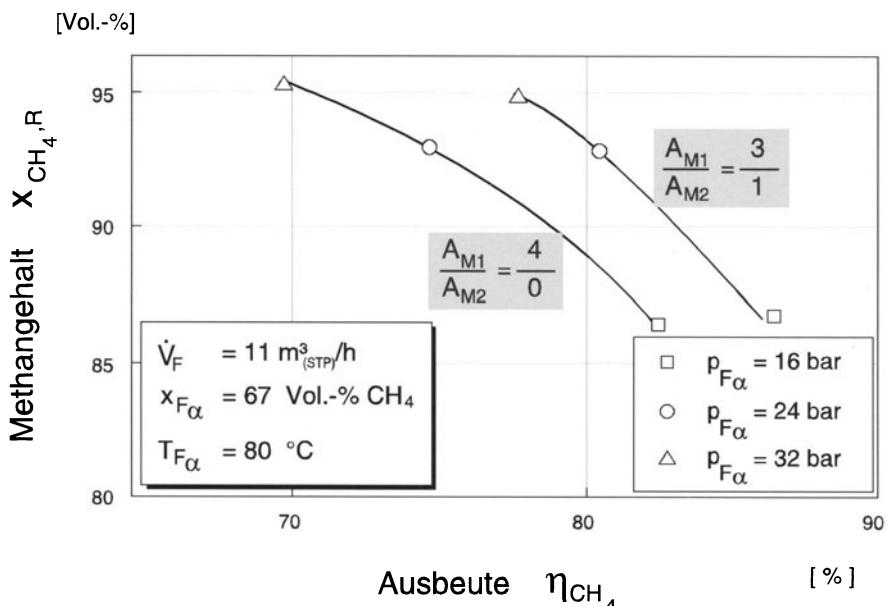


Abb. 6.11. Vergleich von einstufiger und zweistufiger Kaskade mit gleicher Gesamtmembranfläche (Meßwerte)

Mit einer zweistufigen Rückführkaskade lässt sich bei insgesamt gleicher Membranfläche und gleicher Produktreinheit die Ausbeute gegenüber der einstufigen Anlage steigern. Einer derartigen Ausbeutesteigerung (= Mehrerzeugung an Produktstrom im Vergleich zur einstufigen Anlage) steht jedoch eine Zunahme des Feedstroms und damit eine Zunahme der Kompressionskosten gegenüber. Eine wirtschaftlich optimale Betriebsweise kann deshalb nur unter Berücksichtigung aller Randbedingungen ermittelt werden.

Interessant ist hier, daß es schaltungstechnisch sehr einfach ist, eine einstufige Abtriebskaskade in eine zweistufige umzuwandeln. Dies kann vorteilhaft ausgenutzt werden wenn, wie dies z.B. bei Haushmülldeponien der Fall ist, der Rohgasstrom im Laufe der Jahre abnimmt.

Unter den vorliegenden Randbedingungen ist die optimale Strategie die Installation einer einstufigen Anlage (6/0), ausgelegt für den gegenwärtig anfallenden Mengenstrom und Umbau zu einer zweistufigen Kaskade mit angepaßtem Flächenverhältnis zu einem späteren Zeitpunkt. Dabei sollte das Flächenverhältnis von 6/0 bei $480 \text{ m}^3/\text{h}$ auf 3/3 im Extremfall geändert werden. Die Analyse zeigt, daß auch bei sehr niedrigen Rohgasströmen geringere Flächenverhältnisse als 3/3 nicht sinnvoll sind.

Wie Tabelle 6.1 zeigt, hat in diesem Fall der Umbau keinerlei Auswirkungen auf den installierten Verdichter: Verdichterenddruck und Förderstrom bleiben nahezu konstant.

Tabelle 6.1. Gaspermeationsanlage zur Aufarbeitung von Biogas – Einfluß der Biogasmenge auf Schaltung und Kompressorleistung

Auslegungsdaten:

Biogas Kapazität:	480 m ³ _{STP} /h						
Modul Temperatur:	50 °C						
Biogas Zusammensetzung:	- Methan 57,0 vol-% - Kohlendioxid 38,0 vol-% - Stickstoff 4,5 vol-% - Sauerstoff 0,5 vol-%						
Produkt Qualität:	- Methan 90,0 vol-%						
Flächen-verhältnis der Stufen	ρ_F	\dot{V}_{Biogas}	\dot{V}_{Feed}	$\dot{V}_{\text{Rück}}$	η_{CH_4}	Φ_p	Gewinn
	[bar]	[m ³ _{STP} /h]	[m ³ _{STP} /h]	[m ³ _{STP} /h]	[%]	[-]	[DM/a]
6/0	40	480	480	-	88,7	0,44	+ 167 511
5/1	40	464	476	12	90,5	0,43	+ 159 786
4/2	40	444	472	28	92,4	0,42	+ 146 745
3/3	40	415	467	52	94,3	0,40	+ 120 719
2/4	40	372	466	94	96,3	0,39	+ 72 722
1/5	40	290	491	201	98,3	0,38	- 38 696

6.4.2

Umkehrosmose

Zur Aufbereitung von Abwasser werden oftmals mehrstufige Umkehrosmoseanlagen eingesetzt. Ein Beispiel – die Deponiesickerwasserreinigung – soll hier behandelt werden.

Die Umkehrosmoseanlagen zur Sickerwasseraufbereitung sind in der Regel zweistufige Verstärkungskaskaden mit Rückführung (Abb. 6.12), in denen das Sickerwasser in ein einleitfähiges Permeat und ein Konzentrat getrennt wird. Das Konzentrat der Membrananlage kann entweder in einer nachfolgenden Eindampfanlage oder auch mit einer Hochdruckumkehrosmose bis in ein endlagerfähiges Produkt weiterbehandelt oder auf den Deponiekörper zurückgeführt werden [3]. Die 1. Stufe, die in 3–5 Blöcke aufgeteilt wird, ist aufgrund des hohen Foulingpotentials von Deponiesickerwasser mit Rohrmodulen oder DT-Scheibenmodulen ausgerüstet. Um Fouling zu beherrschen, wird hier mit internen Rezirkulationskreisläufen gearbeitet (siehe Abb. 6.4). Da die Verblockungsgefahr in der zweiten Stufe der Anlage deutlich geringer ist als in der ersten Stufe, kann diese mit den in Investitions- und Betriebskosten günstigeren Wickelmodulen ausgestattet werden. In aller Regel wird hier eine Modulanordnung in Tannenbaumstruktur gewählt.

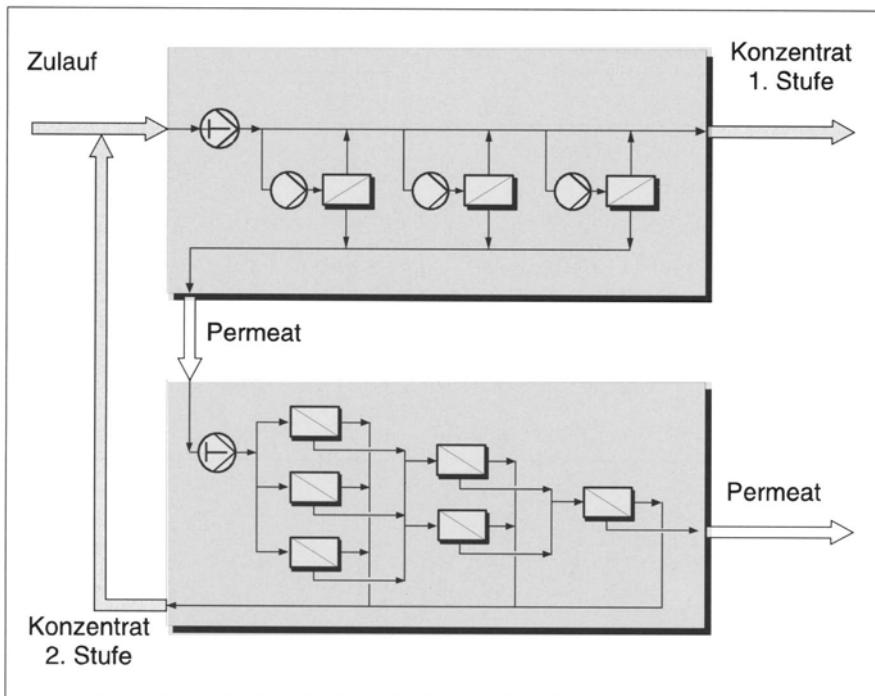


Abb. 6.12. Anlagenfließbild einer zweistufigen Umkehrosmoseanlage zur Reinigung von Deponiesickerwasser

6.5

Anlagenauslegung – Näherungsweise Berechnung (short cut methods) von Membranfläche und Permeatqualität einstufiger Anlagen

Bevor für ein Trennproblem die Modulanordnung diskutiert wird, ist es sinnvoll, die insgesamt erforderliche Membranfläche und die zu erwartende Qualität der Trennung abzuschätzen. Bei einer einstufigen Anlage wird dabei die Gesamtanlage als eine zusammenhängende Verfahrensstrecke angesehen, bei mehrstufigen Anlagen im Sinne der Kaskadentheorie wird jeweils eine Stufe als zusammenhängende Verfahrensstrecke angesehen.

6.5.1

„Ideale“ Verfahrensstrecke: Integration der differentiellen Bilanzen, Lösungen unter vereinfachenden Annahmen

Entsprechend Abb. 6.13 lauten die Massen- und Stoffbilanzen für ein Längenelement der Feedseite

- Massenbilanz: $d\dot{m}_F|_z = -d\dot{m}_P|_z = -\dot{m}_P''|_z dA_{Mem}$
- Stoffbilanz: $\dot{m}_F|_z dw_F + d\dot{m}_F w_F|_z = -\dot{m}_P''|_z w_P|_z dA_{Mem}$

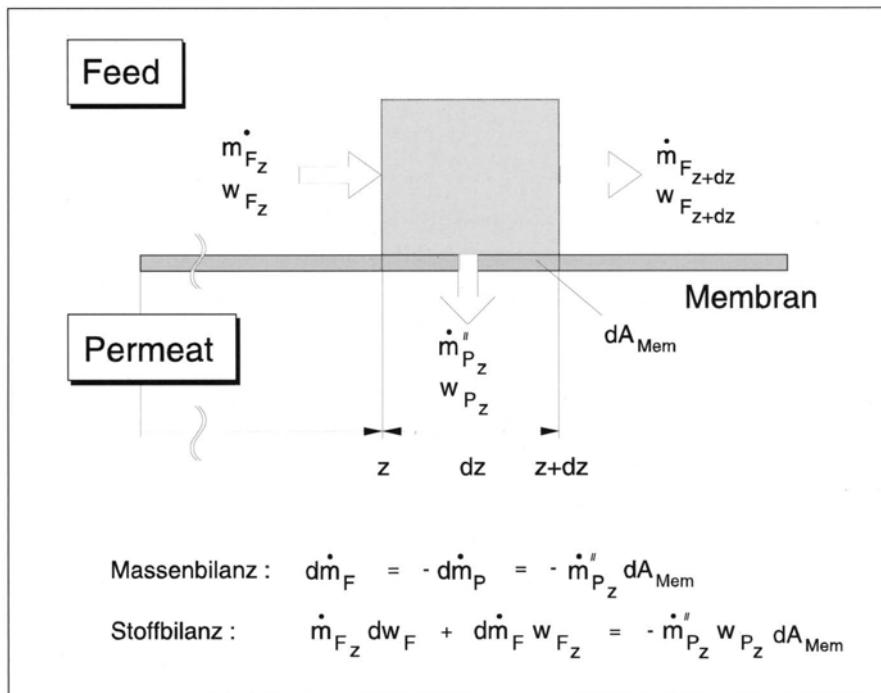


Abb. 6.13. Bilanz an einem differentiellen Membranflächenelement

Massen- und Stoffbilanz liefern für die Ausbeute:

$$\phi \equiv \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_{F_\alpha}} = 1 - \exp \left(\int_{w_{F_\alpha}}^{w_R} \frac{dw_F}{w_P - w_F} \right) \quad (6.1)$$

für die mittlere Permeatkonzentration:

$$\bar{w}_P = \frac{w_{F_\alpha} - w_R \exp \left(\int_{w_{F_\alpha}}^{w_R} \frac{dw_F}{w_P - w_F} \right)}{1 - \exp \left(\int_{w_{F_\alpha}}^{w_R} \frac{dw_F}{w_P - w_F} \right)} \quad (6.2)$$

bzw:

$$\bar{w}_P = \frac{w_{F_\alpha} - w_R (1 - \Phi)}{\Phi} \quad (6.3)$$

(Gl. (6.2) und Gl. (6.3) lässt sich direkt aus einer integralen Stoffbilanz über die gesamte Membrananlage ableiten)

und für die zu installierende Membranfläche [8]:

$$A_M = \dot{m}_{Fa} \int_{w_{Fa}}^{w_R} \frac{\exp \left(\int_{w_{Fa}}^{w_R} \frac{dw_F}{w_P - w_F} \right)}{\dot{m}_P'' (w_F - w_P)} dw_F \quad (6.4)$$

Diese Gleichungen müssen prinzipiell mit den jeweils gültigen Transportgleichungen und für die lokal vorliegenden Bedingungen (p , T , \bar{v}) gelöst werden. Dies ist nur numerisch möglich.

Die Rechnung ist aber mit den folgenden, vereinfachenden Annahmen relativ leicht durchzuführen:

- Frei abfließendes Permeat, d.h.

$$w_{ip} = \frac{\dot{m}_i''}{\dot{m}_i'' + \dot{m}_j''} \quad (6.5)$$

In den meisten Fällen ist diese Annahme gerechtfertigt, weil die poröse Membranstützschicht asymmetrischer Membranen als Diffusionsbarriere wirkt (s. Kap. 4). Selbst wenn dies nicht der Fall sein sollte, kann aber wegen des modularen Aufbaus einer Verfahrensstrecke näherungsweise frei abfließendes Permeat vorausgesetzt werden.

- Feedseitig konstanter Druck und konstante Temperatur entlang der gesamten Verfahrensstrecke. Hier ist gegebenenfalls mit (geschätzten) Mittelwerten zu rechnen.
- Vernachlässigung der feedseitigen Konzentrationspolarisation.
- Vernachlässigung des permeatseitigen Druckverlustes.

Die beiden letzten Annahmen sind nach allem bisher Dargelegten für eine Abschätzung zulässig, weil davon ausgegangen werden kann, daß für das spezielle Vorgehen, z.B. Umkehrosmose, jeweils optimal zugeschnittene Module eingesetzt werden, insbesondere also der feedseitigen Überströmung und dem permeatseitigen Druckverlust im Modul Rechnung getragen wird.

Das Gleichungssystem ist im allgemeinen nur numerisch lösbar; in einfacheren Fällen lassen sich jedoch auch analytische Lösungen angeben. So folgt z.B. für die Umkehrosmose bei hohem und konstantem lokalen Rückhaltevermögen R mit

$$\dot{m}_P'' = \dot{m}_W'' = A \rho_W (\Delta p - b R w_F) \quad (6.6)$$

und

$$R = \text{const} = 1 - \frac{w_P}{w_F} \quad (6.7)$$

eine Ausbeute von:

$$\phi \equiv \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_{Fa}} = 1 - \exp \left(\int_{w_{Fa}}^{w_R} \frac{dw_F}{w_F (1 - R) - w_F} \right) \quad (6.8)$$

$$\phi = 1 - \left(\frac{w_{F\alpha}}{w_R} \right)^{\frac{1}{R}} \quad (6.9)$$

Die mittlere Permeatqualität berechnet sich entsprechend Gl. (6.3).

Für die erforderliche Membranfläche ergibt sich zunächst:

$$A_M = \frac{\dot{m}_{F\alpha}}{A \rho_w R \Delta p} \int_{w_F - \frac{bR}{\Delta p} w_F^2}^{\left(\frac{w_{F\alpha}}{w_F} \right)^{\frac{1}{R}} dw_F} \quad (6.10)$$

woraus für den Fall eines sehr hohen Rückhaltevermögens ($R \sim 1$)

$$A_M = \frac{\dot{m}_{F\alpha}}{A \rho_w R \Delta p} \left[1 - \frac{w_{F\alpha}}{w_{F\omega}} - \frac{b w_{F\alpha}}{\Delta p} \ln \left(\frac{\frac{w_{F\alpha}}{w_{F\omega}} - \frac{b w_{F\alpha}}{\Delta p}}{1 - \frac{b w_{F\alpha}}{\Delta p}} \right) \right] \quad (6.11)$$

folgt. Sinnvolle Lösungen sind bei der Umkehrosmose selbstverständlich nur im Bereich $\Delta p > b w_{F\omega}$ zu erwarten!

Von Interesse ist häufig noch das Rückhaltevermögen der Gesamtanlage

$$R_{ges} = 1 - \frac{\bar{w}_p}{w_{F\alpha}} \quad (6.12)$$

Dies ergibt sich unter Voraussetzung von konstantem lokalen Rückhaltevermögen mit Gl. (6.3) und Gl. (6.9) zu

$$R_{ges} = 1 - \frac{1 - (1 - \Phi)^{1-R}}{\Phi} \quad (6.13)$$

Wie leicht erkennbar, ist das Anlagenrückhaltevermögen stets geringer als das lokale Rückhaltevermögen, so ergibt sich beispielsweise für $\Phi = 0,5$ und $R = 0,9$: $R_{ges} = 0,866$.

6.5.2

Abschätzung mittels integraler Bilanzen

Eine Alternative zum diskutierten Vorgehen – Integration der differentiellen Bilanzen entlang der Verfahrensstrecke – ist die integrale Behandlung der Gesamtanlage *oder von Abschnitten* der Gesamtanlage derart, daß jeweils mit Mittelwerten für Druck, Temperatur und Konzentration feedseitig gerechnet wird.

Eine besonders gute Übereinstimmung mit einer genauen numerischen Rechnung ergibt sich, wenn die Anlage für die Zwecke der Berechnung gemäß

$$\frac{w_{F,n+1}}{w_{F,n}} = \text{const} = \left(\frac{w_R}{w_{Fa}} \right)^{\frac{1}{N}} \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots N \quad (6.14)$$

in N Abschnitte unterteilt wird und wenn innerhalb jedes Abschnitts mit dem logarithmischen Mittelwert der feedseitigen Konzentration

$$\bar{w}_{F,n} = w_{F,\log n} = \frac{w_{F,n+1} - w_{F,n}}{\ln \left(\frac{w_{F,n+1}}{w_{F,n}} \right)} \quad (6.15)$$

gerechnet wird. Da es sich hier um Näherungsrechnungen handelt, sollte die Unterteilung nicht zu weit getrieben werden (maximal 3–4 Abschnitte). Ist die Aufkonzentrierung in der Gesamtanlage gering, wie im Falle des Beispiels „Gewinnung von Trinkwasser aus Seewasser“, Kap. 3, so kann eine Unterteilung ganz entfallen.

Es muß aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß im Falle einer großen Aufkonzentrierung bzw. Abreicherung in einer Anlage (z.B. um den Faktor 10) die Näherungslösung, auch bei Unterteilung in andere Anlagenabschnitte, deutlich von der durch Integration gewonnenen Lösung abweichen kann, insbesondere auch auf der unsicheren Seite liegen kann!

Für Druck und Temperatur ist in aller Regel die Verwendung eines arithmetischen Mittelwertes ausreichend.

Integrale Massen- und Stoffbilanzen für jeden Abschnitt liefern dann in Verbindung mit dem für den Prozeß gültigen Stofftransportgesetz Ausbeute, Permeatzusammensetzung und erforderliche Membranfläche für jeden Abschnitt:

$$A_{M,\text{tot}} = \sum_{n=1}^N A_{M,n} \quad (6.16)$$

$$A_{M,n} = \frac{\dot{m}_{F,n} (w_{F,n} - w_{F,n+1})}{\dot{m}_{P,n}'' (\bar{w}_{P,n} - w_{F,n+1})} \quad (6.17)$$

und z.B. bei der Umkehrosmose mit hohem und konstanten Rückhaltevermögen R

$$w_{P,n} = \bar{w}_{P,n} (1 - R) \quad (6.18)$$

$$\dot{m}_{P,n}'' \sim \dot{m}_{P,w}'' = A \rho (\overline{\Delta P_n} - b R \bar{w}_{P,n}) \quad (6.19)$$

Auch hier wird weiterhin vorausgesetzt:

- vernachlässigbare Konzentrationspolarisation und
- frei abfließendes Permeat.

Die Vorgehensweise soll an Hand der nachfolgenden Beispielrechnung erläutert werden.

Trennproblem: Aufkonzentrierung eines Isopropanol-Wasser Gemisches mittels Umkehrosmose.

Zulaufkonzentration: $w_{F\alpha} = 1 \text{ Gew.-\% IPA}$

Produktkonzentration: $w_R = 5 \text{ Gew.-\% IPA}$

Zulaufstrom: $\dot{m}_{F\alpha} = 20 \text{ t/h IPA}$

Gegeben: Trenncharakteristik für $\Delta p = 50 \text{ bar}$ in Form von Meßwerten (s. Abb. 6.14)

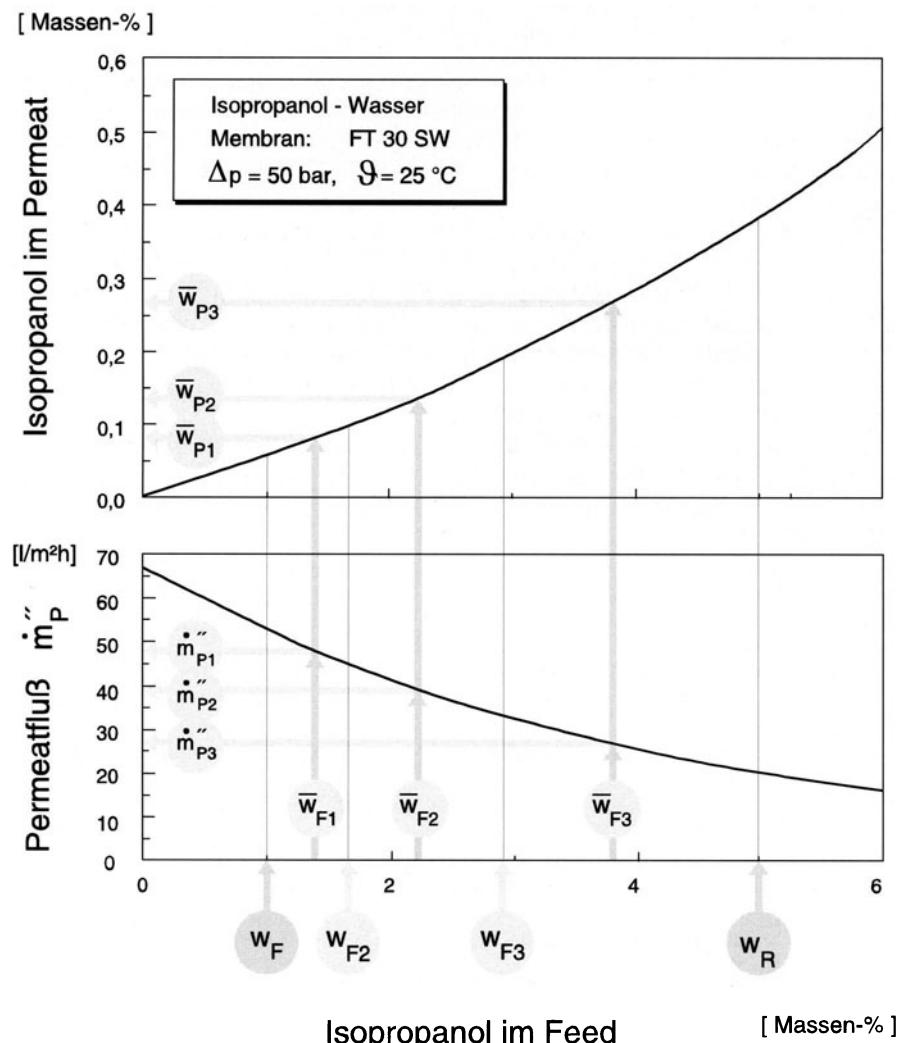


Abb. 6.14. Näherungsauslegung einer RO-Anlage auf der Basis experimentell gewonnener Daten

Tabelle 6.2. Unterteilung der Gesamtanlage in 3 Abschnitte

Abschnitt	Konzentrationsbereich	$\bar{w}_{F,\log}$ [%]	\bar{w}_p [%]	\dot{m}_p'' [kg/m ² h]	A [m ²]	Φ [-]
1	1 – 1,71	1,32	0,07	48	180	0,435
2	1,71 – 2,92	2,26	0,13	38	130	0,435
3	2,92 – 5,0	3,86	0,26	26	109	0,435
Gesamt-anlage			0,12		419	0,82
ohne Unter-teilung	1 – 5	2,48	0,15	36	458	0,825

Zum Vergleich: die numerische Integration der Gl. 6.4 unter Verwendung der in Abb. 6.14 dargestellten Kurven liefert: $A = 403 \text{ m}^2$.

Bei einer Unterteilung in $N=3$ Abschnitte mit jeweils konstanten Konzentrationsverhältnissen ergeben sich bei $\Delta p = 50 \text{ bar}$, d.h. bei Vernachlässigung bzw. Kompensation der feedseitigen Druckverluste, die in Abb. 6.14 eingezeichneten und in Tabelle 6.2 zusammengefaßten Verhältnisse.

6.6 Literatur

1. Albrecht R (1983) Pervaporation – Beiträge zur Verfahrensentwicklung. Dissertation, RWTH Aachen
2. Rautenbach R (1989) Membrane Processes. John Wiley & Sons, New York
3. Hwang ST, Kammermeyer K (1975) Membranes in Separation. John Wiley & Sons, New York
4. Peters MS, Timmerhaus KD (1980) Plant Design and Economics for Chemical Engineers. McGraw-Hill Book Company, New York
5. Rautenbach R, Ehresmann HE (1989) Upgrading of Landfillgas by Membranes – Process Design and Cost Evaluation. AIChE Spring National Meeting, 2.–6. April 1989, USA-Houston/Texas
6. Hager + Elsässer GmbH (1987) Aufbereitung von Deponiesickerwasser der Kreismülldeponie Eisenberg
7. Dahm W, Kollbach J, Gebel J. Sickerwasserreinigung. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH
8. Gröschel A (1991) Umkehrosmose organisch-wäßriger Systeme, Stofftransport in Membranen und Verfahrensentwicklung. Dissertation, RWTH Aachen

7 Investitionskosten – Methoden zur Kostenschätzung

Bei der Prozeßentwicklung ist die Abschätzung der Kosten einer geplanten Produktion eine wesentliche Aufgabe. Kostenschätzungen sind u.a. zur Entscheidung für ein bestimmtes Verfahren bzw. für den Ausschluß von Alternativen notwendig. Solche Entscheidungen müssen schon in einem frühen Planungsstadium erfolgen, d.h. zu einem Zeitpunkt, wo detaillierte Unterlagen über den Prozeß noch nicht vorliegen.

Hier sollen nun Methoden zur Investitionskostenschätzung diskutiert werden. Selbstverständlich sind die Investitionskosten nur ein Teil der Gesamtkosten – die Bestimmung spezifischer Produktionskosten muß neben den Kapitalkosten die Energiekosten, Rohstoffkosten und Personalkosten einschließen [1–3]. Die Energiekosten können jedoch relativ sicher aus den Bilanzen und Zuständen des Prozesses abgeschätzt werden (siehe z.B. Kapitel 8), und andere Kostenblöcke, wie Rohstoffe und Personalaufwand, sind zu sehr prozeßspezifisch, um hier behandelt zu werden.

7.1

Faktormethode nach H. J. Lang

Diese von H. J. Lang [4] vorgeschlagene Methode basiert auf den Kosten für die Hauptausrüstung, kann also erst angewendet werden, wenn die Hauptapparate und -maschinen aufgrund des Fließbildes und der Mengen- und Stoffbilanzen verfahrenstechnisch dimensioniert sind. Bei einem Wärmeaustauscher müssen beispielsweise Fläche, Werkstoff, Bauart, Betriebsdruck und Betriebstemperatur festliegen. Die Kosten der schlüsselfertigen Anlage ergeben sich aus den Kosten für die Hauptkomponenten durch Multiplikation mit einem Faktor, dem sogenannten Lang-Faktor:

$$J = \sum J_{\text{Hauptapp.}} \cdot f_L \quad (7.1)$$

Aus der Analyse einer größeren Anzahl von Anlagen leitet Lang ab:

- $f_L = 3,10$ für Aufbereitungsanlagen im Bereich Steine/Erden,
- $f_L = 3,63$ für einfache Chemieanlagen,
- $f_L = 4,74$ für komplexe Chemieanlagen.

Diese Methode wird von allen Planungsingenieuren angewendet, wobei die Zuverlässigkeit steigt, wenn die Faktoren für genau definierte Anlagentypen vorliegen. Tabelle 7.1 zeigt, aus welchen Einzelposten sich der Lang-Faktor zusammensetzt und welchen Wert er im Mittel für die BASF und ihre Anlagen annimmt [5].

Tabelle 7.1. Aufschlüsselung des „Lang-Faktors“ auf die Hauptkostenträger

Aufschlüsselung des Lang-Faktors

Maschinen und Apparate	1,00
Rohrleitungsmaterial	0,33
Elektrik (Material)	0,25
Energieversorgung	0,04
elektrotechnische Einrichtungen	0,16
Elektromotoren	0,05
Leittechnik (Material)	0,39
Sensoren, Aktoren	0,30
Kabel und Leitungen	0,09
Bauarbeiten	0,59
Fundamente, Gebäude	0,53
Straßen, Kanalisation	0,06
Apparate Isolation	0,16
Anstrich	0,03
Heizung, Klimatechnik, Brandschutz	0,06
Montage	1,05
Gerüste, Schweißüberwachung	0,06
Maschinen und Apparate	0,12
Rohrleitungen	0,59
Elektrotechnik	0,13
Leittechnik	0,13
Baustelleneinrichtungen	0,02
	3,86

7.2**Ermittlung der Kosten für die Hauptaggregate**

Die Kosten für die Hauptaggregate können aufgrund von Unterlagen, wie sie in Planungsabteilungen gesammelt und laufend aktualisiert werden, sehr genau geschätzt werden, sobald die verfahrenstechnische Auslegung erfolgt ist. Abbildung 7.1 zeigt beispielhaft für solche Unterlagen ein Diagramm zur Kostenbestimmung von Lagerbehältern.

Solche Kostendiagramme, so aktualisiert sie auch sein mögen, basieren prinzipiell auf Kosten in der Vergangenheit. Gegenwärtige oder zukünftige Kosten müssen daher noch durch einen Inflations-/Deflationsindex korrigiert werden. Solche Indexzahlen werden jährlich in vielen Fachzeitschriften veröffentlicht. Ein Beispiel zeigt Tabelle 7.2 [6].

Tabelle 7.2. Entwicklung der Kosten (Kostenindex) im Zeitraum 1970–1986

Jahr	Anteile	Apparate und Maschinen (0,33)	Rohrleitungen und Amaturen (0,16)	Meß- und Regeleinrichtungen (0,09)	Isolierungen und Anstrich (0,05)	Elektrotechnische Ausrüstungen (0,07)	Bauteil (0,15)	Planungskosten (0,15)	Preisindex für Chemieanlagen (1,00)
1970	21,52	10,51	6,16	3,26	4,65	10,76	11,70	68,6	
1971	23,43	11,34	6,71	3,63	5,12	11,93	12,62	74,8	
1972	24,16	12,05	7,07	3,87	5,40	12,51	13,14	78,2	
1973	24,78	12,91	7,48	4,13	5,73	13,25	13,70	82,0	
1974	27,85	14,56	8,13	4,59	6,29	14,06	14,25	89,7	
1975	31,09	15,33	8,64	4,82	6,73	14,43	14,52	95,6	
1976	33,00	16,00	9,00	5,00	7,90	15,00	15,00	100,0	
1977	34,52	17,01	9,38	5,25	7,32	15,65	15,68	104,8	
1978	36,43	17,78	9,71	5,50	7,57	16,32	16,41	109,7	
1979	38,25	18,51	10,13	5,85	7,85	17,57	17,64	115,8	
1980	41,12	19,95	10,82	6,32	8,44	19,29	19,31	125,3	
1981	43,20	21,74	11,49	6,72	8,94	20,46	20,31	132,9	
1982	47,45	22,50	12,07	7,04	9,37	21,30	20,79	140,5	
1983	48,38	23,82	12,50	7,22	9,67	21,69	21,11	144,4	
1984	49,97	24,37	12,85	7,43	9,91	22,13	21,47	147,2	
1985	50,52	25,07	13,20	7,52	10,19	22,28	21,59	150,4	
1986	51,91	25,82	13,56	7,64	10,42	22,74	21,87	154,0	

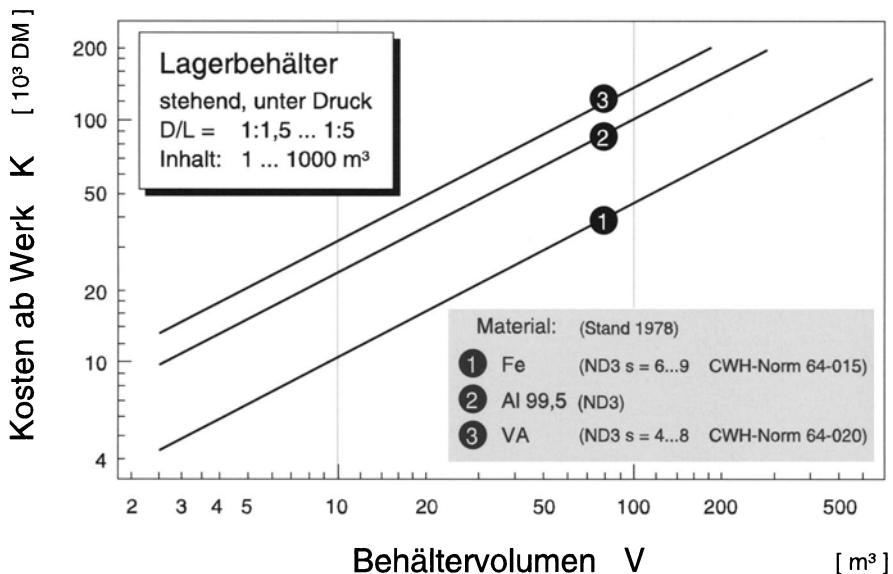


Abb. 7.1. Einfluß von Kapazität und Werkstoff auf die Kosten von Behältern

7.3

Verbesserte Faktormethode nach Miller

Ein prinzipieller Nachteil der Verwendung von Lang-Faktoren ist, daß die Einflüsse von

- Werkstoff,
- Zustandsbedingungen im Apparat (Druck, Temperatur) und
- Kapazität

nicht ausreichend berücksichtigt werden. Ganz allgemein muß man erwarten, daß der Faktor für ein und denselben Anlagentyp in der Größe abnimmt, wenn beispielsweise die Kapazität steigt oder ein wertvollerer Werkstoff verwendet wird, weil ja wesentliche Posten im Zuschlagsfaktor – z.B. die Prozeßleittechnik – hiervon unberührt bleiben.

Miller [7] weist nach, daß die oben genannten Einflüsse auf den Gesamtfaktor durch *eine Größe* erfaßt werden können, den mittleren Apparate- und Maschinenwert. Dabei ist der mittlere Apparate- und Maschinenwert die Summe ihrer Kosten dividiert durch deren Anzahl. Im Unterschied zu Lang, wonach für einen Anlagentyp $f_L = \text{const.}$ gelten soll, ist bei Miller dieser Faktor also nicht konstant:

$$f_M = f_M \left(\frac{\sum J_{\text{Hauptapp.}}}{N_{\text{Hauptapp.}}} \right) \quad (7.2)$$

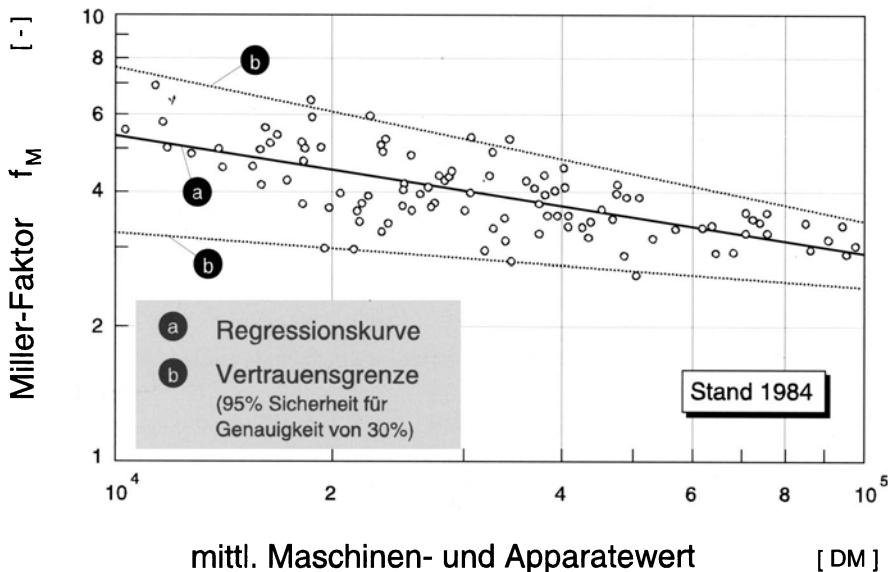


Abb. 7.2. Einfluß des mittleren Apparatewertes auf den „Lang“-Faktor (Methode von Miller)

Wiederum für die BASF zeigt Abb. 7.2 das Ergebnis einer Analyse von 104 Anlagen mit Gesamtkosten zwischen 1 Mill. DM und 100 Mill. DM (schlüsselfertig, ohne Ingenieurkosten) [5].

Ingenieurkosten werden hier ausgeschlossen, weil speziell im Falle eines großen Chemiekonzerns mit eigenem Planungsbüro die Planungskosten davon abhängen, ob Planung und Abwicklung durch einen Kontraktor oder durch das eigene Planungsbüro durchgeführt werden. Neben der Regressionskurve sind die Vertrauengrenzen für $\pm 30\%$ Genauigkeit und für eine statistische Sicherheit von 95 % eingezeichnet. Benutzt man die Regressionskurve, so kann man also bei 95 von 100 Schätzungen eine Genauigkeit von mindestens $\pm 30\%$ erwarten.

7.4 Kapazitätsmethode

Die Tatsache, daß mit steigender Kapazität die spezifischen Kosten sinken, bestimmt fundamental das Denken und Handeln jeder Industriegesellschaft. Ob Kraftwerke, Anlagen für Grundprodukte, wie Ammoniak (oder Brot), oder Rohöltanker – in jedem Bereich ist zu erkennen, daß die Größe einer Einheit in der Vergangenheit aufgrund der Kostenvorteile ständig gewachsen ist. Gleichzeitig wächst damit aber stets das Risiko und es ist daher stets zu fragen, ob eine weitere Vergrößerung – selbst wenn sie technisch machbar scheint – vertretbar ist.

Das Sinken der spezifischen Kosten mit steigender Kapazität ist u. a. für das Sinken des modifizierten „Lang“-Faktors in Abb. 7.2 mit steigendem mittleren Apparatewert verantwortlich, kann aber auch direkt zu Kostenschätzungen herangezogen werden. Die Schätzmethode setzt voraus, daß Kosten für eine Anlage (oder Aggregat), wenn auch für eine andere Kapazität bekannt sind.

Die Kosten ermitteln sich generell nach einer Beziehung der Art

$$J = CB^m \quad (7.3)$$

mit B als geeignetem Kapazitätsmaß und

$$0,5 \leq m \leq 1 \quad (7.4)$$

Die Beziehung gilt gleichermaßen für einzelne Aggregate (vergl. Abb. 7.1) wie für ganze Anlagen.

Die Zuverlässigkeit der Methode hängt dabei wesentlich davon ab, wie gut die Annahme hinsichtlich der Vergleichbarkeit zutrifft.

Daß der Wert des Exponenten im Mittel bei $m \approx 2/3$ liegen muß, ist für eine große Gruppe von Apparaten, auch Gebäuden, sofort einsichtig. Die Kapazität von Lagertanks beispielsweise ist proportional zum Volumen, während die Kosten proportional zur Oberfläche sind:

$$J \sim A \sim D^2 \quad (7.5)$$

$$V \sim D^3 \quad (7.6)$$

d.h.

$$J \sim V^{\frac{2}{3}} \quad (7.7)$$

Tabelle 7.3 [8] stellt beispielhaft die Kapazitätsmaße B sowie die Degressionskoeffizienten m für eine Reihe von Einzelaggregaten zusammen.

Selbstverständlich müssen auch bei Anwendung der Kapazitätsmethode die Basisdaten über Kostenindizes aktualisiert werden.

Tabelle 7.3. Degressionskoeffizient für wesentliche Anlagenkomponenten

Prozeßeinheit	Kapazitätsmaß B	Degressions- koeffizient m
Rührer	P [kW]	0,50
Kompressoren (Kolben-, Zentrifugal-)	P [kW]	0,75
Wärmeübertrager	A [m^2]	0,60
Pumpen	P [kW]	0,60
Lagerbehälter	V [m^3]	0,70
Kolonnen	V [m^3]	0,70

7.5 Kapitalkosten

In der Literatur sind häufig die Begriffe „Investitionskosten“ und „Kapitalkosten“ nicht streng unterschieden. Hier sollen unter Investitionskosten die Mittel zum Kauf bzw. Bau einer Anlage verstanden werden und unter Kapitalkosten die jährlich anfallenden Kosten für Zurverfügungstellung dieser Mittel. Das eingesetzte Kapital muß als geliehen angesehen werden und daher

- verzinst und
- abgeschrieben (zurückgestellt)

werden. Hieraus berechnet sich die jährliche Belastung, d.h. die Kapitalkosten, zu

$$\text{mit } K = r \cdot J \quad (7.8)$$

$$r = \frac{q^n (q - 1)}{q^n - 1} \quad (7.9)$$

und

$$q = 1 + z \quad (7.10)$$

In diesen Gleichungen ist z der Zinssatz und n der Abschreibungszeitraum, der im allgemeinen nicht mit der tatsächlichen Lebensdauer einer Anlage oder eines Aggregates übereinstimmt, sondern als wirtschaftliche Lebensdauer abgeschätzt wird.

Abbildung 7.3 enthält beispielhaft Kostendiagramme für RO-Membranenlagen zur Gewinnung von Trinkwasser aus Brack- bzw. Seewasser. Die Dia-

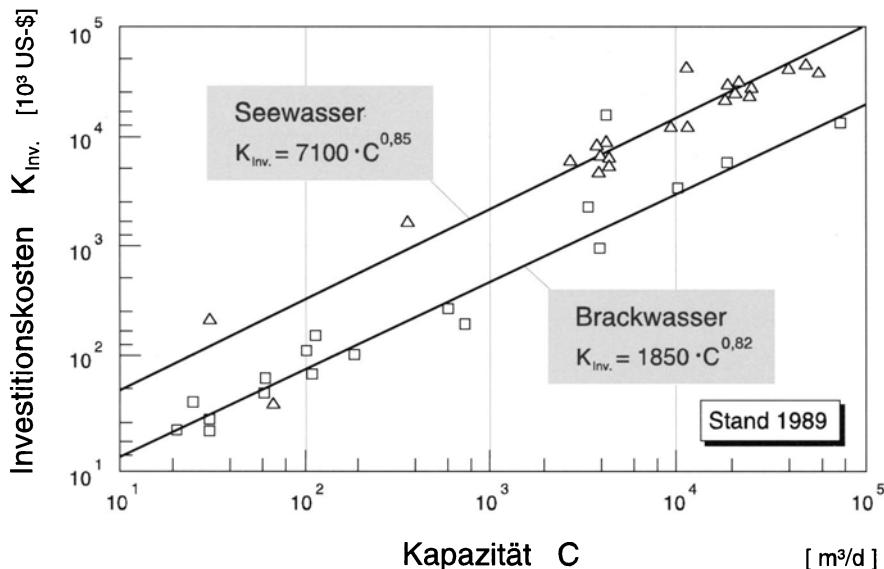


Abb. 7.3. Einfluß der Kapazität auf die Kosten schlüsselfertiger Umkehrosmoseanlagen

Tabelle 7.4. Kosten von Brackwasser-Umkehrosmoseanlagen

Seewasser-Umkehrosmose

(Rohwasser Salzgehalt \approx 40 000 ppm)

Nr	Kapazität [m ³ /d]	Standort	Investitionskosten	
			tatsächlich [10 ⁻³ \$]	Preisindex- berichtigt, 1989 [10 ⁻³ \$-US]
1	30	Australia '84	355 \$A	269,2
2	66	Australia '78	52 \$A	39,4
3	379	USA '80	1536 \$-US	2087,4
4	2593	Venezuela '80	5500 \$-US	7474,5
5	3780	USA '80	6777 \$-US	9209,9
6	3785	USA '80	4000 \$-US	5436,0
7	3800	Venezuela '81	6930 \$-US	8281,4
8	4000	USA '79	4520 \$-US	6721,2
9	4000	USA '79	4960 \$-US	7375,5
10	4000	USA '79	6600 \$-US	9814,2
11	9084	UAF '89	15000 \$-US	15000,0
12	11355	USA '80	11241 \$-US	15276,2
13	12000	Saudi Arabia '78	30000 \$-US	48660,0
14	19000	USA '79	24230 \$-US	36030,0
15	19000	USA '80	20894 \$-US	28394,9
16	19000	USA '80	21300 \$-US	28946,7
17	20000	Malta '82	27500 \$-US	31075,0
18	20000	Australia '80	29500 \$-US	40090,5
19	22710	Spain '85	26700 \$-US	29137,7
20	23000	Arabian Gulf '89	34681 \$-US	34681,0
21	37850	USA '83	45000 \$-US	50400,0
22	45420	Bahrain '84	49100 \$-US	54010,0
23	56775	Saudi Arabia '85	43000 \$-US	46925,9
24	90840	Saudi Arabia '88	154000 \$-US	159621,0
25	100000	USA '79	87000 \$-US	129369,0
26	113550	Saudi Arabia '87	113000 \$-US	123881,9

gramme basieren auf einer Kostenanalyse einer Vielzahl von Anlagen aus den Jahren 1974–1989, selbstverständlich unter Berücksichtigung eines Kostenindex (Tabelle 7.4 und 7.5) [9, 10].

7.6 Literatur

1. Kölbel H, Schulze J (1960) Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie. Springer Verlag, Berlin
2. Rautenbach R (1993) Vorlesungsumdruck Anlagenplanung. RWTH Aachen
3. Baumann HC (1964) Fundamentals of Cost Engineering in the Chemical Industry. Chapman + Hall, New York
4. Lang HJ (1948) Chem Eng 24:June, S. 112

Tabelle 7.5. Kosten von Seewasser-Umkehrosmoseanlagen

Brackwasser-Umkehrosmose				Investitionskosten	
Nr.	Kapazität [m ³ /d]	Salzgehalt [ppm]	Standort	tatsächlich [10 ³ \$]	Preisindex-berichtigt, 1989 [10 ⁻³ \$-US,]
1	9	15000	Australia '82	21 \$A	15,9
2	20	1000	Australia '85	29 \$A	22,0
3	24	800	Australia '83	62 \$A	47,0
4	30	6500	Australia '85	27 \$A	20,5
5	30	5000	Australia '84	30 \$A	22,7
6	40	17000	Australia '85	35 \$A	26,5
7	60	8100	Australia '80	65 \$A	49,3
8	60	9200	Australia '84	90 \$A	68,2
9	100	1100	Australia '78	160 \$A	121,3
10	108	4500	Australia '77	93 \$A	70,5
11	110	4500	Australia '83	250 \$A	189,6
12	180	5450	Australia '74	140 \$A	106,1
13	600	4500	Australia '85	394 \$A	298,7
14	712	729	Australia '81	240 \$A	182,0
15	3400	6000	Australia '86	3500 \$A	2653,7
16	3785	1500	USA '86	984 \$-US	1097,2
17	4500	13000	Malta '83	17500 \$-US	19600,0
18	10200	600	USA '87	3861 \$-US	4231,6
19	18900	1478	USA '82	6237 \$-US	7047,8
20	75700	500	USA '87	14800 \$-US	16225,2

5. Prinzing P, Rödl R, Aichert D (1985) Chem Ing Téch 57: 8
6. Kölbel H, Schulze J (1967) Chem Ind 19: 340 und 701
7. Miller CA (1965) Chem Eng Sept: 226
8. Schulze J, Hassan A (1981) Methoden der Material- und Energiebilanzierung bei der Projektierung von Chemieanlagen. Verlag Chemie, Weinheim
9. Höges U (1990) Untersuchungen zur Abschätzung der Investitionskosten von Umkehrosmoseanlagen. Studienarbeit, RWTH Aachen
10. Riegel T (1990) Untersuchungen zur Kostenkalkulation von diskontinuierlichen Umkehrosmoseanlagen, Studienarbeit, RWTH Aachen

8 Umkehrosmose

8.1 Einleitung

Die Umkehrosmose (Reverse Osmosis) hat ihre Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit in der Meer- und Brackwasserentsalzung vielfach bewiesen. Seit Einführung von Membranen, die neben einem sehr guten Salzrückhaltevermögen auch im hohen Maße selektiv und beständig sind gegenüber organischen Lösungsmitteln, findet die Umkehrosmose aber auch zunehmend Einsatz bei der Aufarbeitung von organisch/anorganisch belasteten Abwässern, wie sie bei industriellen Produktionen anfallen.

Beim heutigen Stand der Technik ist dabei in allen Fällen Wasser die bevorzugt permeierende Komponente, doch ist in Zukunft wohl auch mit einem Einsatz im Bereich der Trennung rein organischer Mischungen zu rechnen.

Modulkonstruktionen, die für die Umkehrosmose in Betracht kommen, sind in Kapitel 3 („Modulkonstruktion“) besprochen, auch wurde im Abschnitt 1.2 („Membranen – Strukturen, Werkstoffe und Herstellung“) schon einiges zu Umkehrosmosemembranen gesagt. Es scheint daher an dieser Stelle ausreichend, in Tabelle 8.1 einige wichtige Membranen mit charakteristischen Werten beispielhaft zusammenzustellen. Falls nicht anders vermerkt, beziehen sich die angegebenen Werte auf das System NaCl – H₂O, gemessen bei $w_{\text{SF}} = 1 \text{ g NaCl/l}$, $\Delta p = 3 \text{ MPa}$ und $T = 25^\circ\text{C}$.

Bei der Umkehrosmose ist die Triebkraft für den Transport einer Komponente „i“ primär die Nettodruckdifferenz $\Delta p - \Delta \pi_i$. Eine Aufkonzentrierung auf der Hochdruckseite, die ja unmittelbar mit dem Ziel des Prozesses zusammenhängt, hört, wie in Abschnitt 1.1 („Membranprozesse – Triebkräfte und Transportwiderstände“) diskutiert, also spätestens dann auf, wenn aufgrund des gleichzeitig ansteigenden osmostischen Druckes auf der Hochdruckseite die Nettodruckdifferenz Null wird. Insbesondere gilt dies für das Anlagenende, d.h. den Ort der höchsten feedseitigen Konzentration. Konstruktiv liegt bei den meisten Modulen die Grenze hier bei $\Delta p = 80 \text{ bar}$, doch sind auch Kissenmodule bei transmembranen Druckdifferenzen von $\Delta p = 200 \text{ bar}$ im Einsatz. Höhere Druckdifferenzen verbieten sich bei den heute verfügbaren Membranen aufgrund der dann sehr stark zunehmenden Membrankompaktierung.

Tabelle 8.1. Auswahl einiger Umkehrosmose-Membranen

Hersteller	Membran	Rückhalt [%]	Permeatfluß [l/m ² · h]	A [m/s · MPa]	B [m/s]
Celfa	CMR-DC-095	96,2	31,56	2,98E-06	3,43E-07
Desalination	Desal CA	97,66	31,88	3,03E-06	2,11E-07
Desalination	Desal CALP	92,0	81,46	7,73E-06	1,96E-06
	Desal 3 S	99,33	20,49	1,94E-06	3,80E-08
	Desal 3 LP	99,08	81,99	7,79E-06	2,10E-07
DOW -FilmTec	FT 30 BW	99,0	74,57	7,09E-06	2,08E-07
	FT 30 SW	99,15	35,34	3,36E-06	8,32E-08
Du Pont	A 15	99,0	116,89	1,11E-05	3,16E-07
	A 15 HF	98,54	132,05	1,25E-05	5,42E-07
Membrane	MPT-42	83,8	31,78	3,01E-06	1,70E-06
Nitto	NTR-7197	98,4	47,96	4,56E-06	2,15E-07
	NTR-7199	99,36	17,88	1,70E-06	3,18E-08
	NTR-759 HR	99,76	94,97	9,03E-06	6,26E-08
Osmonics	Sepa ST 10	95,82	14,49	1,37E-06	1,75E-07
PCI	AFC 99	97,54	28,34	2,69E-06	1,98E-07
	CDA 16	86,27	26,35	2,49E-06	1,16E-06
Stork	WFC 0994	98,07	34,85	3,31E-06	1,90E-07
	WFR 0970	96,15	25,16	2,39E-06	2,79E-07
Toray	UTC-90	98,23	121,85	1,15E-05	6,09E-07
	UTC-70 L	99,7	119,69	1,13E-05	9,90E-08
	UTC-80	99,44	27,62	2,62E-06	4,29E-08

Zwei andere Phänomene können aber schon weit vorher die Aufkonzentrierung begrenzen:

- Die Annäherung an eine kritische Konzentration im Hinblick auf eine Membranverblockung (Sättigungskonzentration für eine anorganische Komponente wie CaSO_4 oder Phasenumschlagskonzentration für organisch-wäßrige Systeme) und
- die Annäherung an kritische Konzentrationen hinsichtlich chemischer Beständigkeit.

Im folgenden sollen die den Prozeß begrenzenden Faktoren sowie Möglichkeiten zu deren Kontrolle besprochen werden, und zwar zunächst (Abb. 8.1) im Hinblick auf eine Membranschädigung, danach im Hinblick auf eine Membranverblockung.

Tabelle 8.2 gibt einige allgemeine Hinweise zur Beständigkeit von Membrantypen im Hinblick auf pH-Wert, Oxidationsmittel und Bakterien.

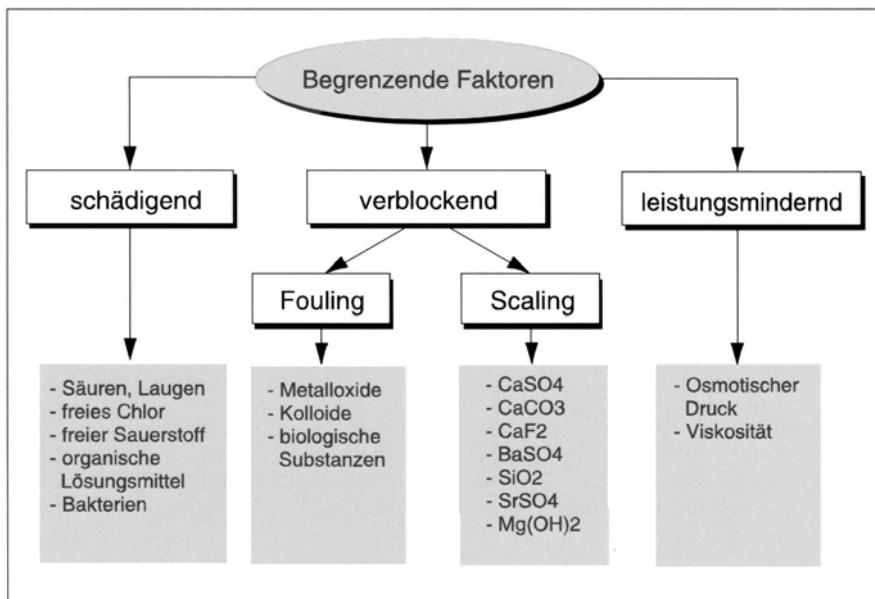


Abb. 8.1. Begrenzung der Umkehrosmose durch Störsubstanzen

Tabelle 8.2. Membranschädigende Bedingungen

	Celluloseacetat-membran CA	Polyamid-membran PA	Composite-membranen
pH-Wert	3 ... 7	4 ... 11	3 ... 11 (4 ... 6)
freies Chlor	< 1mg/l	pH < 8: < 0,1mg/l pH > 8: < 0,25 mg/l	z. T. beständig
Bakterien	unbeständig	beständig	beständig
freier Sauerstoff	beständig	beständig	z. T. beständig

8.2 Membranbeständigkeit

8.2.1 Hydrolyse

Celluloseacetatmembranen (CA) unterliegen einer Hydrolyse, da Celluloseacetate als Ester der Essigsäure in Wasser instabil sind.

Bei der Hydrolyse entsteht i. a. Säure und Alkohol. Im Fall von CA-Membranen reduziert sich der Acetylgehalt und es entsteht Essigsäure. Die Reaktion

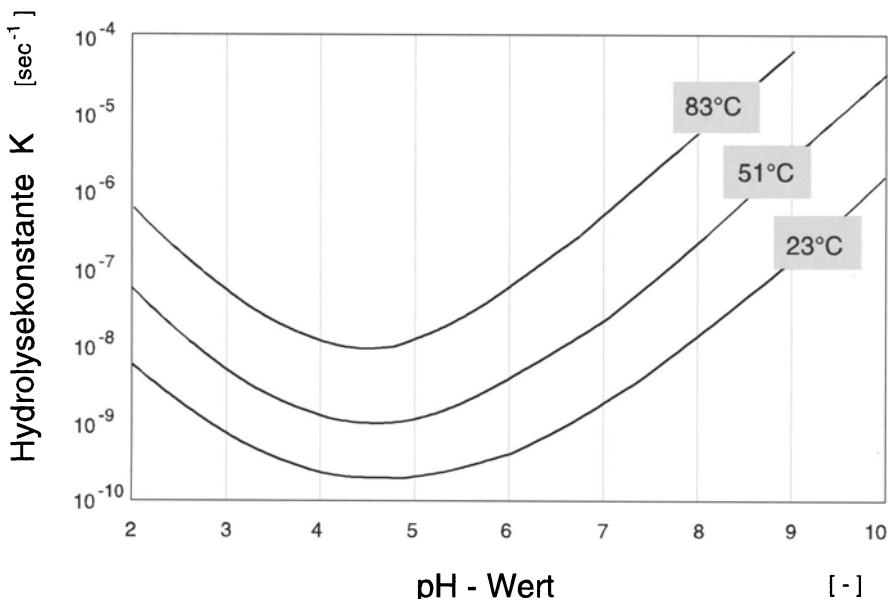


Abb. 8.2. Hydrolyse von Celluloseacetat

läuft im sauren und im alkalischen Bereich schneller ab (Abb. 8.2), und daher existiert ein Minimum, welches durch entsprechende Einstellung des pH-Wertes der Rohlösung eingehalten werden sollte.

Die Membrankonstanten A und B des Lösungs-Diffusionsmodells ändern sich gemäß Gl. 8.1 [1] mit der Zeit t . K_H ist die Geschwindigkeitskonstante für die Hydrolysereaktion.

Die Hydrolyse macht sich durch einen Anstieg von Wasser- und Salzfluß bemerkbar.

$$A = A_0 \cdot e^{10,8 K_H \cdot t} \quad (8.1)$$

$$B = B_0 \cdot e^{29,6 K_H \cdot t}$$

Abbildung 8.3 zeigt die Zunahme des Salzflusses mit der Zeit.

Definiert man die Lebensdauer als die Zeit, die vergeht, bis sich der B-Wert verdoppelt hat, so ergeben sich für unterschiedliche pH-Werte folgende Richtwerte (Tabelle 8.3).

8.2.2

Beständigkeit gegen freies Chlor

Die Frage, ob RO-Membranen gegenüber freiem Chlor empfindlich sind oder nicht, ist von großer Bedeutung im Zusammenhang mit der Meerwasserentsalzung, da hier das Rohwasser zur Abtötung von Algen etc. mit Chlor behandelt werden muß. Bei diesem Entkeimungsvorgang wird freies Chlor aufgezehrt. Es ist aber nicht damit zu rechnen, daß das behandelte Rohwasser chlorfrei in die Anlage gelangt.

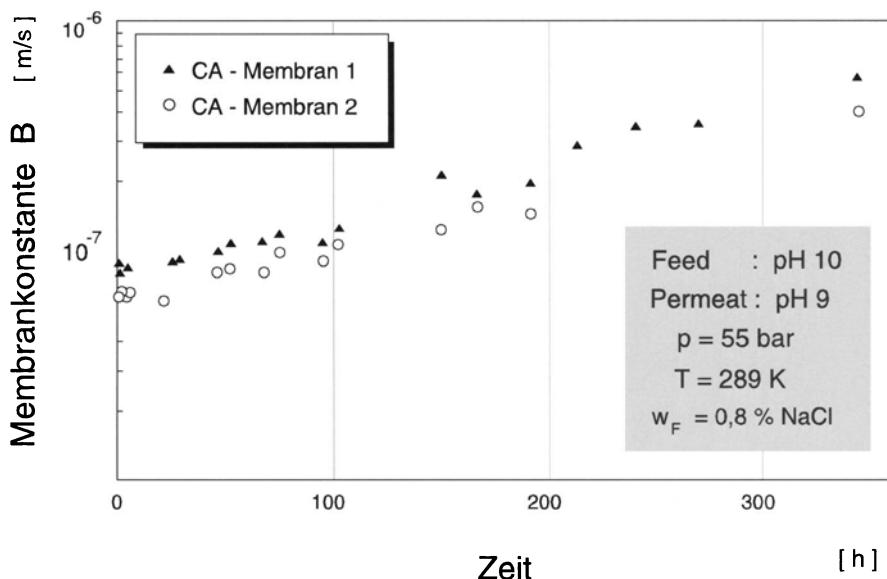


Abb. 8.3. Anstieg des B-Wertes mit der Zeit für zwei CA-Membranen [2]

Tabelle 8.3. Einfluß des pH-Wertes auf die Lebensdauer von CA-Membranen

pH-Wert	Lebensdauer
4 – 5	4 Jahre
6	2,5 Jahre
1 und 9	wenige Tage

Sollen dann Membranen zum Einsatz kommen, die nicht gegen freies Chlor beständig sind, so muß in einer weiteren Vorbehandlung restliches Chlor durch

- Adsorption an Aktivkohle oder,
- Zugabe von NaHSO_3

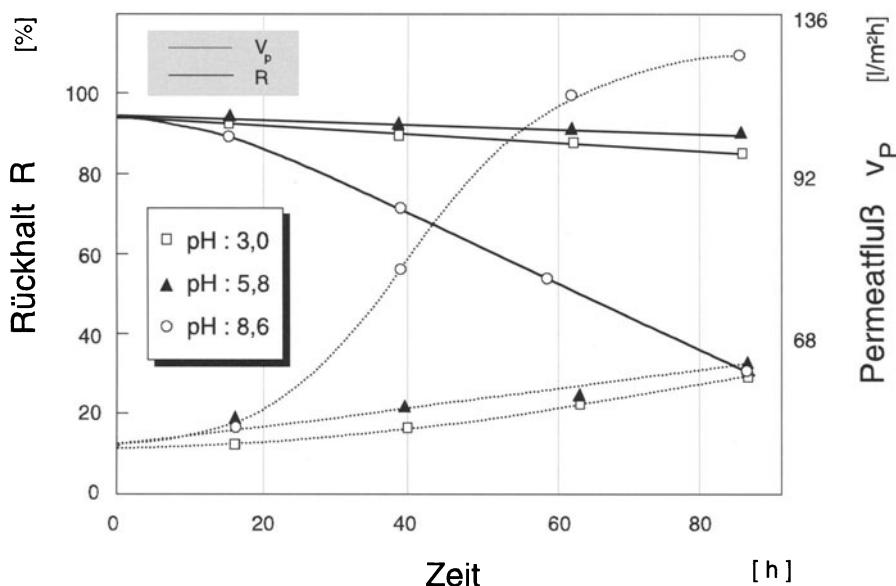
gebunden werden.

Eine Reihe von Membranen ist gegen freies Chlor gar nicht oder nur sehr bedingt beständig, wie Tabelle 8.4 zeigt. Bei Polyamid spielt zusätzlich der pH-Wert eine Rolle.

Anzumerken ist, daß seitens der Membranhersteller große Anstrengungen unternommen worden sind, Komposit-Membranen zu entwickeln, die hohen Fluß und Selektivität aufweisen, gleichzeitig aber gegen freies Chlor ähnlich beständig sind, wie Celluloseacetat-Membranen. Seit einigen Jahren sind solche Membranen kommerziell erhältlich, z.B. die Membranen Desal 3 VLP oder Desal 11.

Tabelle 8.4 Chlorbeständigkeit verschiedener Membranen

Membran	Chlorbeständigkeit
Celluloseacetat	Celluloseacetat
Polyamid	pH < 8: bis 0,1 mg/l pH > 8: bis 0,25 mg/l
<i>Composite Membranen:</i>	
FT 30	< 0,1 mg/l
NTR 7250	bis 1 ppm
PA 300, NTR 7197	0 mg/l

**Abb. 8.4.** Leistungsabnahme einer CA-Membran bei 0,3 ppm Ozon und verschiedenen pH-Werten

8.2.3

Empfindlichkeit von Membranen gegenüber Sauerstoff und Ozon

Gegen Ozon, dem stärksten Oxidationsmittel, ist keine Membran beständig, wie die Abb. 8.4 und 8.5 zeigen [3]. Polyamidmembranen sind hier noch empfindlicher als CA-Membranen. Während ein Ozonproblem selten existiert, eventuell im Zusammenhang mit einer Abwasserbehandlung durch Hybridverfahren, die u.a. eine Ozonung und eine Membranstufe enthalten, ist mit gelöstem Sauerstoff im Zulauf einer Umkehrosmose prinzipiell immer zu rechnen.

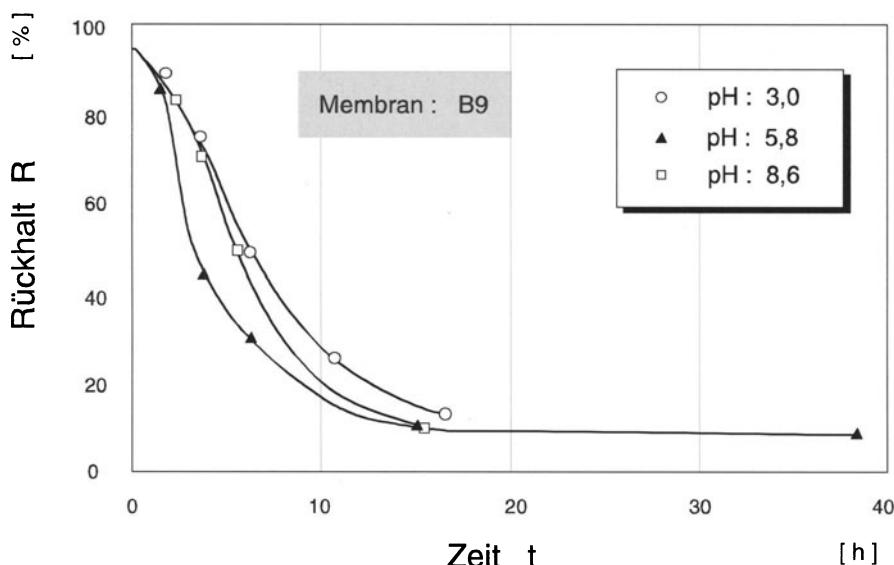
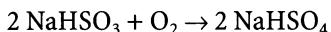


Abb. 8.5. Abnahme des Rückhaltevermögens einer Polyamidmembran bei 0,3 ppm Ozon

Die Beständigkeit bzw. Empfindlichkeit der Membranen gegenüber gelöstem Sauerstoff war ein Problem, da insbesondere die auf hohes Rückhaltevermögen und hohe Leistung hin entwickelten Composit-Membranen für die Seewasserentsalzung (z.B. PEC 1000 von Torray) sehr empfindlich reagierten. Hier mußte durch Dosieren von ca. 60 ppm Natriumbisulfit der gelöste Sauerstoff nach der Summenformel



umgesetzt werden. Heute ist jedoch für Composite-Membranen gelöster Sauerstoff kein Problem mehr.

8.2.4

Beständigkeit gegen Lösungsmittel

Polymer- und speziell Composite-Membranen sind gegen organische Lösungsmittel sehr viel beständiger als Celluloseacetatmembranen. Es gibt aber eine Reihe von Verbindungen, die auch diese Membran schädigen. So führte z.B. das Einlegen von Membranen in eine wässrige Vinylacetatlösung mit einer Konzentration von 2 Gew.-% nach 3 Wochen zu einer irreversiblen Membranschädigung, die sich in den veränderten Werten von Wasserfluß und Rückhaltevermögen für einen Standardtest mit einer Salzlösung ausdrückt (Tabelle 8.5).

Interessant ist, daß zwar die Selektivität bei allen getesteten Membranen stark, bzw. völlig verloren ging, daß aber die Auswirkungen der Vinylacetat-

Tabelle 8.5. Membranschädigung durch Vinylacetat, Standard-NaCl-Test vor und nach dem Einlegen [4]

Membran	vorher		nachher		$w_F = 5000 \text{ ppm}$	$\Delta p = 30 \text{ bar}$	$T = 298 \text{ K}$
	\dot{m}_p'' [l/m ² /h]	R	\dot{m}_p'' [l/m ² /h]	R			
FT 30	52,3	0,97	28,7	0,30	NaCl/H ₂ O		
RO 250	39,0	0,99	105,6	0,03			
Aramid	40,2	0,95	99,2	0,21			
PA-300	50,6	0,93	3,4	0,03			

lösung auf den Fluß unterschiedlich sind. Hier ist z.T. ein Anstieg, z.T. aber auch eine Abnahme zu verzeichnen.

Nach eigenen weiteren Experimenten scheinen Acetate wie Ethyl- und Butylacetate die RO-Membranen irreversibel zu schädigen, wenn auch bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Weil hinsichtlich der Lösungsmittelbeständigkeit noch sehr wenige verlässliche Daten in der Literatur zu finden sind, ist z.Z. bei jedem anstehenden Trennproblem auch ein Beständigkeitstest einzuplanen.

Weil die Beständigkeit gegen schädliche Stoffe im allgemeinen konzentrationsabhängig ist, und weil viele organisch-wäßrige Systeme Mischungslücken aufweisen, muß in der Praxis ferner darauf geachtet werden, daß beim Arbeiten im erlaubten Grenzbereich bei Anlagenstillständen die Module gespült werden.

8.3 Osmotischer Druck

Die osmotische Druckdifferenz kann bei den wichtigsten einstufigen RO-Prozessen wegen des meist vernachlässigbar geringen osmotischen Druckes des Permeates praktisch allein durch den osmotischen Druck auf der Feedseite

$$\pi_{H_2O, F} = \beta \cdot R \cdot T \cdot c_{S, F} \quad (8.2)$$

mit

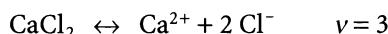
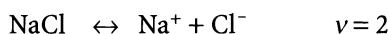
$$\beta = 1 + \alpha \cdot (v - 1)$$

α : Dissoziationsgrad

v : stöchiometrischer Koeffizient der Dissoziations„reaktion“

berechnet werden [5].

Beispiel:



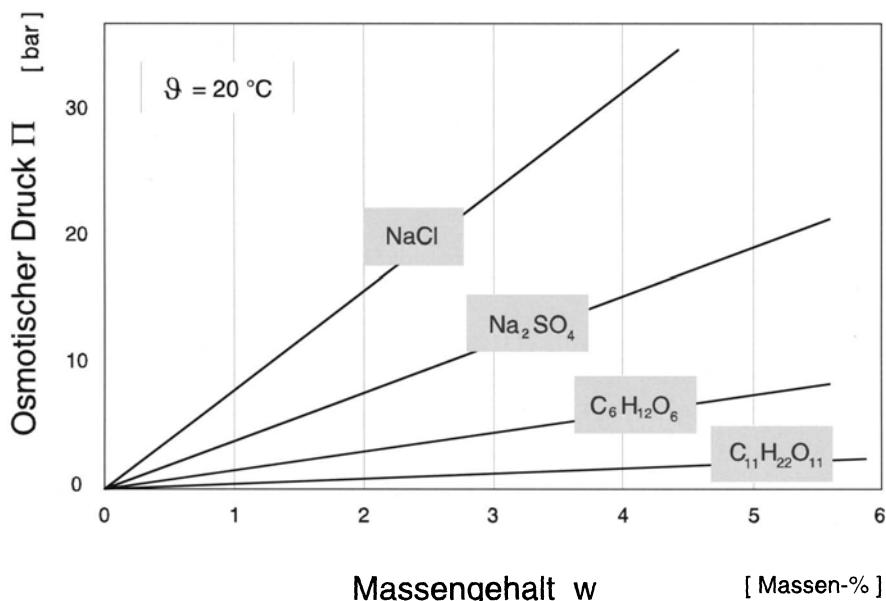


Abb. 8.6. Osmotische Drücke verschiedener Lösungen

Diese lineare Beziehung nach Gl. (8.2), die für verdünnte Lösungen direkt aus der thermodynamischen Definition des osmotischen Druckes

$$\pi_i = - \frac{R \cdot T}{V_i} \cdot \ln a_i \quad (8.3)$$

(s. Abschnitt 1.1, „Membranprozesse – Triebkräfte und Transportwiderstände“) abgeleitet werden kann, wird im weiteren Verlauf in der modifizierten Form

$$\pi_{\text{H}_2\text{O}} = b \cdot w_s \quad (8.4)$$

benutzt, mit beispielsweise $b = 8 \text{ bar}/\%$ Massengehalt als osmotischem Koeffizient für Kochsalz.

Wie Abb. 8.6 zeigt, gilt der lineare Zusammenhang auch im Bereich technisch interessanter Konzentrationen.

8.4 Viskositätseinfluß

Insbesondere beim Einsatz der Umkehrosmose im Bereich der Lebensmittel- und Getränkeindustrie begegnet man häufig Systemen, deren Fließfähigkeit bei Wasserentzug, d.h. Aufkonzentration, stark nachläßt. Beispiele hierfür sind Tomatensaft, Milch, Kartoffelstärkewasser und Hüh-

nereiweiß. Dabei handelt es sich in der Regel um rheologische Systeme, deren Fließverhalten streng genommen nicht durch eine Viskosität η allein zu beschreiben ist.

In den Kennzahlen

$$Re = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta}$$

und

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot d}$$

ist dann eine scheinbare Viskosität einzusetzen, die in geeigneter Form [6] aus der Fließkurve zu ermitteln ist.

Im folgenden soll diskutiert werden, wie sich für newtonsche Flüssigkeiten der Stoffübergang und die Reibungsdruckverluste im Modul mit der Viskosität ändern.

Vorzugsweise werden im Bereich der Lebensmittel- und Getränkeindustrie Rohr- und Plattenmodule eingesetzt.

Im laminaren Bereich gilt für den Stoffübergang (siehe Kapitel 4, „Stoffaustausch und Transportwiderstände an Membranen“) an die Membran

$$Sh = C_1 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8.5)$$

und für den Strömungswiderstand

$$\xi \cdot Re = C_2 \quad \text{z. B. } C_2 = 64 \text{ für das Rohr} \quad (8.6)$$

$$C_2 = 96 \text{ für den Rechteckkanal } B \gg H$$

Bei newtonischen Flüssigkeiten hat demnach wegen $Re \cdot Sc \neq f(\eta)$ die Viskosität primär keinen Einfluß auf den Stoffaustausch.

Zu beachten ist aber, daß der Diffusionskoeffizient von Lösungen gemäß der Stokes-Einstein-Beziehung

$$\eta \cdot D = \text{const.} \quad (8.7)$$

mit zunehmender Viskosität abnimmt. Der Stoffaustauschkoeffizient sinkt also letztlich gemäß

$$k \sim \eta^{-\frac{2}{3}} \quad (8.8)$$

mit steigender Viskosität.

Der Strömungswiderstand, d.h. der Druckverlust, steigt im laminaren Bereich mit zunehmender Viskosität gemäß

$$\Delta p \sim \eta \quad (8.9)$$

Im turbulenten Bereich $3 \cdot 10^3 < Re < 10^5$ gilt für den Stoffübergang

$$Sh = C_3 \cdot Re^{\frac{3}{4}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (8.10)$$

Tabelle 8.6. Begrenzende Faktoren für die Umkehrosmose

Produkt		Begrenzender Faktor
Natriumchlorid	NaCl (Meerwasser)	Osmotischer Druck
Kupfersulfat	CuSO ₄	
Zucker	Saccharose	
Zucker	Glukose	
Sulfitablauge	NH ₄ Base	Viskosität
Molke		
Milch		
Eiweiß		
Kaffee		

und für die Widerstandscharakteristik

$$\xi = C_4 Re^{-\frac{1}{4}} \quad (8.11)$$

z. B. $C_4 = 0,3164$ im Bereich $2300 < Re < 10^5$ beim Rohr.

Hieraus folgt letztlich $k \sim \eta^{-13/12}$ und $\Delta p \sim \eta^{1/4}$, d. h. der Stoffaustausch sinkt stark mit steigender Viskosität, während der Druckverlust mit steigender Viskosität schwach zunimmt.

Einige Stoffsysteme, bei denen der osmotische Druck bzw. die Viskosität die Begrenzung bilden, sind in Tabelle 8.6 zusammengestellt.

8.5

Memranverblockung infolge von Kristallisation (Scaling)

Bei der Umkehrosmose, aber auch bei der Mikro- und Ultrafiltration tritt als Folge der selektiven Wirkung der Membran eine Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe an der Membran auf (Konzentrationspolarisation, siehe auch Kapitel 4, „Stoffaustausch und Transportwiderstände an Membranen“). Dies führt bei suspendierten Schmutzstoffen direkt zu einer Deckschichtbildung (Fouling). Bei gelösten Inhaltsstoffen beginnt diese Deckschichtbildung erst nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze (Scaling).

Während Fouling stets in den ersten Elementen einer Umkehrosmoseeinheit beginnt (Filtereffekt), beginnt Scaling in den letzten Elementen der Anlage, d.h. am Ort höchster Konzentration.

Abbildung 8.7 ist eine REM-Aufnahme einer Membran (FT 30 von FilmTec [7]), die bewußt zur Aufkonzentrierung einer wäßrigen Lösung über die Löslichkeitsgrenze einer Komponente hinaus benutzt wurden. Hier war Kiesel säure der Deckschichtbildner. Das Bild gibt einen guten Eindruck von der Kompaktheit der Schicht, die den Permeatfluß bis auf ca. 10% des Ursprungswertes absenkte.

Wenn auch durch Spülen mit Säure (Zitronensäure) Deckschichten von der Membran in vielen Fällen abgelöst werden können, so ist es bei Wickel- und

Abb. 8.7. REM-Aufnahme einer mit Kieselsäure verschmutzten Membran (von oben)



Hohlfasermodulen sehr schwierig und meist sogar unmöglich, den Kristallschlamm aus dem Modul herauszuspülen.

Scaling muß daher vermieden werden – entweder durch

- chemische Umwandlung, Entfernung oder Stabilisierung der Substanzen oder durch
- Begrenzung der Aufkonzentrierung derart, daß auch an der kritischen Stelle höchster Konzentration, d.h. am Modul- bzw. Anlagenausgang, die Sättigungskonzentration für keinen der gelösten Wasserinhaltsstoffe erreicht wird.

Zur Abschätzung dieser Grenze der Aufkonzentrierung bzw. zur Abschätzung der erforderlichen Rohwasservorbehandlung müssen folgende Werte der Wasseranalyse unbedingt berücksichtigt werden:

- Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Gesamtsalzgehalt,
- Säure/Basekapazität (m -, p -Wert),
- Konzentrationen an Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} ,
- Konzentrationen an Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , CHCO_3^- , CO_3^{2-} (aus m - und p -Wert),
- Konzentrationen an SiO_2 , freiem Cl_2 , O_2 und CO_2 (aus m - und p -Wert).

Unterlagen zur Berechnung der Löslichkeitsgrenze bzw. der maximal möglichen Konzentration im Modul sind für die wichtigsten Wasserinhaltsstoffe der Literatur zu entnehmen [8–14].

Generell gilt für die wichtigsten Krustenbildner CaSO_4 und BaSO_4 , daß deren Löslichkeitsprodukte durch die Anwesenheit von Chloriden und/oder organischen Stoffen zu deutlich höheren Werten als dem der binären Lösung verschoben werden. Für Wasserzusammensetzungen, wie sie bei Brunnenwasser, Brackwasser und Meerwasser vorliegen, existieren empirische Rechenmodelle, z.B. Stiff-Davis [15] und Marshall-Slusher [16], die es gestatten, auf Basis der Wasserzusammensetzung die Löslichkeitsgrenzen der Härtebildner zu berechnen.

Beispiel: Berechnung der maximal zulässigen Wasserausbeute bei CaSO_4 als zuerst ausfallender Substanz

Gegeben: Ca^{2+} -Konzentration im Rohwasser: $C_{\text{Ca}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

SO_4^{2-} -Konzentration im Rohwasser: $C_{\text{SO}_4} = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Löslichkeitsprodukt [30], $K \equiv C_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{SO}_4} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
für $T = 10^\circ\text{C}$)

Die höchste Konzentration im Modul folgt aus Rohwasserkonzentration und Ausbeute ϕ über die Stoffbilanz:

$$c_R = \frac{c_F}{1 - \phi} - \frac{\phi \cdot c_P}{1 - \phi} \quad (8.12)$$

Bedingung für einen sicheren Betrieb ist:

Löslichkeitsprodukt $K \geq$ aktuelles Ionenprodukt IP.

Damit folgt für die maximal mögliche Wasserausbeute ϕ_{\max} über den Zusammenhang

$$K \geq \frac{c_{\text{Ca}, F}}{1 - \phi} \cdot \frac{c_{\text{SO}_4, F}}{1 - \phi} \quad (8.13)$$

und damit

$$\phi_{\max} = 0,8925$$

Wesentliche Wasservorbehandlungsmaßnahmen gegen beispielsweise CaCO_3 -Scaling sind:

- Säuredosierung ($\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow$),
- Fällung,
- Enthärtung (Austausch Ca^{2+} gegen Na^+),

und gegen CaSO_4 -Scaling:

- Begrenzung bzw. Zurücknahme der Aufkonzentrierung, so daß CaSO_4 -Ausfällungen auf jeden Fall vermieden werden,
- Enthärtung (Austausch Ca^{2+} gegen Na^+),
- Fällung ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$),
- Stabilisierung durch Polyphosphate.

Ein völlig anderer Weg, das Problem zu lösen, ist der Betrieb der Umkehrosmose mit Seeding-Technik [17]. Dies setzt allerdings die Verwendung von Modulen mit offenen Kanälen voraus. Praktische Erfahrungen mit dieser Technik, die schon länger erfolgreich zur Verhinderung von Verkrustungen in Wärmetauschern angewendet wird, liegen für das System „Gips-Wasser“ vor [18].

Abbildung 8.8 zeigt das Fließbild einer Pilotanlage, in der CaSO_4 -haltiges Abwasser aus einer Mine in Südafrika aufgearbeitet wurde. Eine 3–10% Gips-suspension wurde hier im Kreis gepumpt, so daß die Übersättigung an den feinen Gipskristallen abgebaut werden konnte. Es wird berichtet, daß die (Celluloseacetat-)Membranen durch die umgepumpten Gipskristalle auch nach 5000 h noch nicht geschädigt waren.

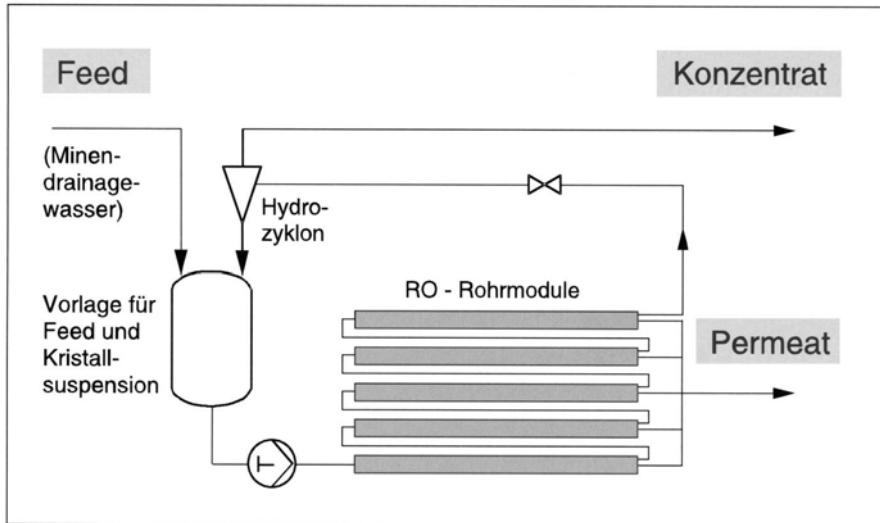


Abb. 8.8. Fließbild der RO-Anlage mit Seeding-Technik [18]

8.6

Membranverblockung infolge Verschmutzungen (Fouling)

Deckschichtbildung durch eingeschleppte (oft trotz sehr sorgfältiger Vorbehandlung nicht entfernte) suspendierte bzw. kolloidal gelöste Stoffe oder durch biologisches Wachstum ist in der Praxis das größte Problem, das einem betriebssicheren Einsatz der Umkehrosmose im Wege steht. Die sich während des Betriebes bildende Deckschicht ist in ihrer Dicke kaum messbar, stellt aber für die permeierende Komponente einen erheblichen zusätzlichen Widerstand dar. Im allgemeinen sinkt der Permeatfluß auf einen von Null verschiedenen stationären Endwert ab, woraus geschlossen werden muß, daß neben dem konvektiven Antransport der Deckschichtbildner auch mindestens ein Rücktransportmechanismus wirksam ist [19].

Bei dem Versuch, die Deckschichtbildung mathematisch zu modellieren, sind zwei Ansätze erkennbar:

- ausgehend von der Filmtheorie und
- ausgehend von der Filtrationstheorie.

(siehe Kapitel 4, „Stoffaustausch und Transportwiderstände an Membranen“).

Beide Ansätze gehen aber davon aus, daß der Vorgang der Deckschichtbildung rein mechanischer Art ist, d.h. sowohl Aufbau als auch Abtragung nur durch die Hydrodynamik kontrolliert werden.

Wäre diese Annahme uneingeschränkt gültig, so könnte jede Deckschicht durch Aufbringung hoher Scherkräfte abgetragen werden. In der Praxis zeigt sich aber, daß der ursprüngliche Permeatfluß auch bei hohen Wandschub-

spannungen nicht erreicht wird [20]. Dies kann z. B. seinen Grund in Wechselwirkungskräften zwischen Membran und Deckschichtbildner haben.

Für einen sicheren Betrieb von RO-Anlagen ist es deshalb unumgänglich notwendig, durch praxisnahe Versuche mit dem Realsystem „vorfiltriertes Rohwasser – Originalmembran“ das Verhalten hinsichtlich Fouling zu studieren.

Dabei ist zu fordern, daß die Strömungsbedingungen im Test denen der späteren Anlage entsprechen. So stellt z. B. ein Versuch in einem Flachkanal mit eingelegtem Spacer eine gute Simulation für einen Wickelmodul dar.

Weit verbreitet zur Bestimmung des Foulingpotentials ist der Kolloidindex KI (auch Silt-Density-Index SDI genannt) [21]. Dieser Index wird aus Filtrationsversuchen mit einer nicht-überströmten Porenmembran bei geringer Druckdifferenz gewonnen.

Er ist damit prinzipiell nur aussagekräftig, wenn es sich bei den potentiellen RO-Deckschichtbildnern um filtrierbare Substanzen handelt. Selbst dann aber sind aufgrund der Bestimmungsmethode Überraschungen nicht auszuschließen.

Der Test, der im folgenden erläutert wird, hat seine Berechtigung beispielsweise bei der Meerwasserentsalzung, wo feine, suspendierte Partikel für die Deckschichtbildung verantwortlich sind (Biofouling werde hier ausgeklammert) und wo diese Stoffe hinsichtlich Zusammensetzung und Form immer ähnlich sind. Abbildung 8.9 zeigt den Aufbau einer Versuchsanlage zur KI-Messung.

In Tabelle 8.7 sind die Definition des KI sowie die Randbedingungen, die während der Messung einzuhalten sind, angegeben.

Abbildung 8.10 zeigt, wie der Kolloidindex aus Filtrationskurven bestimmt wird. Das Bild läßt einen der wesentlichen Nachteile des Kolloidindex erkennen. Aufgrund der Definition können zwei unterschiedliche Filtrationskurven den gleichen Wert für KI liefern.

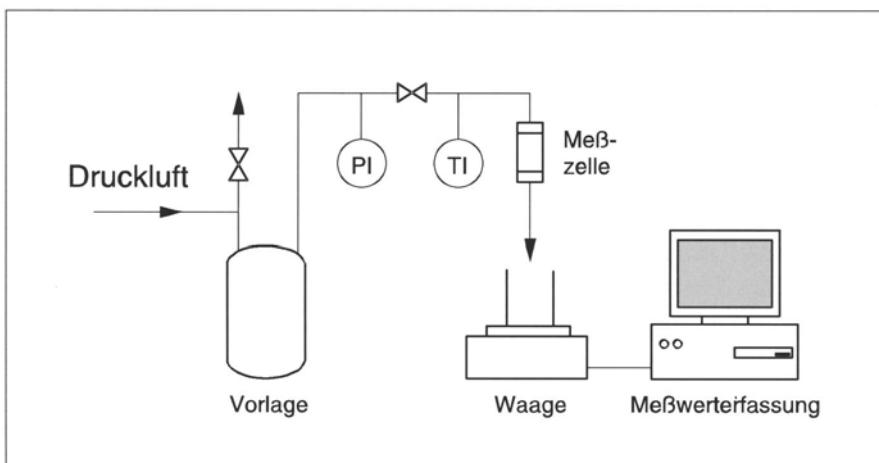
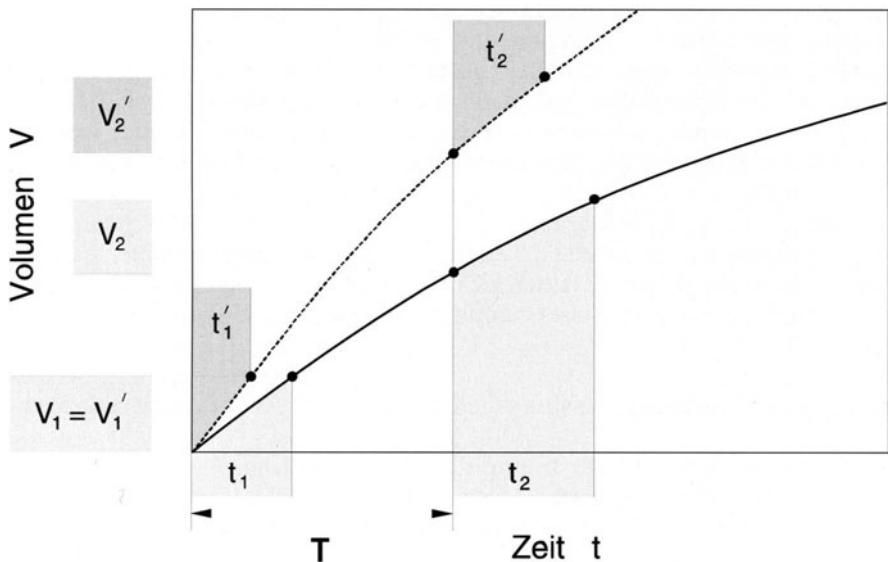


Abb. 8.9. Versuchsanordnung zur Bestimmung des KI

Tabelle 8.7. Definition des KI

Definition des Kolloid-Index KI		Bedingung: $V_1 = V_2$
$KI_{15(5)} = \frac{(1 - t_1/t_2) \cdot 100}{T_{15(5)}} \cdot [\% \text{ min}^{-1}]$		$V_{1,2} = 500 \text{ ml bei } T = 15 \text{ min}$ $V_{1,2} = 100 \text{ ml bei } T = 5 \text{ min}$
$(1 - t_1/t_2) \cdot 100$	Prozentuale Verblockung	Angewandter Druck $p = 2 \text{ bar} \pm 5\%$
t_1	Filtrationszeit für Volumen V_1	Filter: $0,45 \mu\text{m}$ Porendurchmesser
t_2	Filtrationszeit für Volumen V_2	Filterfläche: $1350 \text{ mm}^2 = \text{const.}$
$T_{15(5)}$	Testzeit (Filterbelegzeit ab Start bis Beginn der Zeitmessung t_2)	
	$T_{15} = 15 \text{ min}; T_5 = 5 \text{ min}$	

**Abb. 8.10.** Konstantes Verhältnis t_1/t_2 aus zwei unterschiedlichen Filtrationskurven [19]

Vorbehandlungsmaßnahmen zur Verhinderung von Fouling bei der Umkehrsmose sind [22–26]:

- Filtration im Sand- oder Mehrschichttiefbett, meist in Verbindung mit Flokking,
- Feinfiltration mit Hilfe von Filterkerzen,
- Mikrofiltration oder Ultrafiltration,
- Flotation.

Statt aufwendiger Vorbehandlung von Wasser mit hohem Foulingpotential ist versucht worden, Rohrmodulanlagen quasi-kontinuierlich mittels Schaum-

Tabelle 8.8. Beispiele für Reinigungsschemikalien und ihre Anwendungen

Deckschichtsubstanz	Reinigungsmittel	Bedingungen
Calciumscaling Metallhydroxide Anorganische Kolloide	Zitronensäure	1 – 2 %; pH 4 einstellen mit NH ₄ OH
Calciumscaling Calciumscaling	EDTA	1 – 2 %; pH 7 einstellen mit NH ₄ OH oder NaOH
Organisches Material Bakterien	Anionisches Tensid, z. B. Natriumlaurylsulfat	0,1 – 1 %; pH 7 einstellen mit H ₂ SO ₄ oder NaOH
Bakterien	Formaldehyd	0,1 – 1 %

gummibällchen zu reinigen. Diese Methode ist bei der Reinigung von Wärmeaustauschern erfolgreich und entsprechend verbreitet [27]. In der Umkehrosmose erwies sich der Einsatz von solchen Schaumgummibällchen aber als nicht praktikabel: Weil nicht ausgeschlossen werden kann, daß sich feinste Feststoffpartikel oder Kristalle auf der Oberfläche der an sich weichen Bälle festsetzen, wird die Membranstandzeit durch Erosion unzulässig verkürzt.

Eine Ablösung der Schmutzschichten erfolgt in aller Regel durch eine chemische Reinigung. In Tabelle 8.8 sind einige Reinigungsschemikalien angegeben. Wie die Tabelle zeigt, haben sich für verschiedene Schmutz- bzw. Deckschichtstoffe unterschiedliche Chemikalien bewährt.

8.7

Membranflächenbedarf, Leistungsbedarf und spezifischer Energieverbrauch

Die Berechnung der für ein Trennproblem erforderlichen Membranfläche ist in Kapitel 6, „Anlagenentwurf – Anlagenauslegung und Betriebsweise“, für alle Verfahren, also auch für die Umkehrosmose, diskutiert.

Auch der Leistungsbedarf und der spezifische Energieverbrauch der Umkehrosmose können leicht abgeschätzt werden. Bei größeren Seewasseranlagen, die alle

- eine Energierückgewinnung in Form einer Entspannungsturbine aufweisen und
- keine internen Zirkulationspumpen enthalten,

berechnet sich die Leistung beispielsweise zu

$$P = \frac{\dot{m}_F}{\rho_F} \cdot \Delta p_{F\alpha} \cdot \frac{1}{\eta_P} - \frac{\dot{m}_R}{\rho_R} \cdot \Delta p_{F\omega} \cdot \eta_T \quad (8.14)$$

Mit $\rho_F \sim \rho_R$ und der Ausbeute

$$\phi = \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_F}$$

folgt für den spezifischen Energieverbrauch

$$\frac{P'}{\dot{m}_p} = \frac{P_{F\alpha}}{\phi \rho_F} \left(\frac{1}{\eta_p} - (1 - \phi) \cdot \frac{\Delta p_{F\omega}}{\Delta p_{F\alpha}} \cdot \eta_T \right) \quad (8.15)$$

Bei Anlagen ohne Energierückgewinnung entfällt der 2. Term der Klammer.

Vernachlässigt man hier für die Diskussion der Frage, wann eine Energierückgewinnung sinnvoll ist und wann nicht, die Reibungsdruckverluste, so ergibt sich für das Verhältnis der spezifischen Energieverbräuche von Anlagen mit und ohne Energierückgewinnung die einfache Beziehung

$$\frac{P'}{P_0} = 1 - (1 - \phi) \eta_T \eta_p \quad (8.16)$$

Die Gleichung lässt erkennen, warum im allgemeinen Seewasseranlagen, die bei Ausbeuten zwischen $\phi = 30\%$ und $\phi = 50\%$ arbeiten, mit Energierückgewinnungsturbinen ausgerüstet sind, Brackwasseranlagen, die bei Ausbeuten von $\phi \sim 70\%$ arbeiten, jedoch nicht unbedingt.

Selbstverständlich kann letztlich nur eine Kostenrechnung zeigen, ob der Einsatz der Entspannungsturbine lohnend ist. In diesem Zusammenhang ist auch auf die neu entwickelten Pumpe/Turbine-Kombinationen hinzuweisen, die ähnlich aufgebaut sind wie die Abgasturbolader von Automobilen. Diese sehr kompakten Maschinen, die ohne Wellendurchführungen im Gehäuse auskommen, dürften die Grenze der Wirtschaftlichkeit einer Entspannungsturbine zu deutlich höheren Ausbeuten hin verschieben.

Optimale Wasserausbeute bei der Meerwasserentsalzung. Die hier diskutierten Beziehungen zum spezifischen Energiebedarf von einstufigen Anlagen ohne Umwälzpumpen lassen die Frage auftreten, ob im Hinblick auf den spezifischen Energiebedarf ein optimaler Wert für die Wasserausbeute existiert.

Berücksichtigt man, daß die von der Hochdruckpumpe aufzubringende Druckerhöhung $\Delta p_{F\alpha}$ so groß sein muß, daß auch am Anlagenende, d.h. bei Retentatkonzentration noch eine positive Triebkraft vorhanden sein muß, d.h. daß gelten muß

$$\Delta p_{F\alpha} > \Delta \pi_{W\omega} \quad (8.17)$$

bzw.

$$\Delta p_{F\alpha} = k b (w_R - \bar{w}_p) \sim k b \dot{w}_R \quad \text{mit} \quad k > 1$$

so folgt mit dem zu

$$R_{\text{tot}} \equiv 1 - \frac{\bar{w}_p}{w_{F\alpha}} \quad (8.18)$$

definierten Anlagenrückhaltevermögen und mit der integralen Stoffbilanz

$$w_{F\alpha} - w_R = \phi \cdot (\bar{w}_p - w_R) \quad (8.19)$$

$$\frac{w_R}{w_{F\alpha}} = 1 + \frac{\phi R_{\text{tot}}}{1 - \phi} \quad (8.20)$$

aus Gl. (8.15)

$$P' = \frac{k b w_{F\alpha}}{\phi \rho_F} \left(1 + \frac{\phi R_{\text{tot}}}{1 - \phi} \right) \left(\frac{1}{\eta_p} - (1 - \phi) \cdot \frac{\Delta p_{F\omega}}{\Delta p_{F\alpha}} \cdot \eta_T \right) \quad (8.21)$$

1. Fall: $\eta_T = 0$ (keine Energierückgewinnung)

In diesem Fall folgt aus

$$\frac{dP'}{d\phi} = 0 \quad (8.22)$$

unabhängig vom Wirkungsgrad der Hochdruckpumpe η_p :

$$\phi_{\text{OPT},1} = \frac{1}{1 + R_{\text{tot}}^{1/2}} \quad (8.23)$$

d.h. für $R_{\text{tot}} \sim 1$ beträgt die Ausbeute $\phi_{\text{OPT},1} \sim 0,5$

2. Fall: $\eta_p, \eta_T \neq 1$ und $\frac{\Delta p_{F\omega}}{\Delta p_{F\alpha}} = 1$

In diesem Fall folgt

$$\phi_{\text{OPT},2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R_{\text{tot}}}{1 - \eta_p \eta_r} \right)^{1/2}} \quad (8.24)$$

Beispielsweise folgt mit $\eta_T = \eta_p = 0,8$

$$R_{\text{tot}} \sim 1$$

$$\phi_{\text{OPT},2} = 0,375$$

8.8

Beispiele für den Einsatz der Umkehrosmose

In Tabelle 8.9 sind einige Beispiele für den erfolgreichen Einsatz der Umkehrosmose aufgeführt.

8.8.1

Beispiel: Rückgewinnung von ϵ -Caprolactam

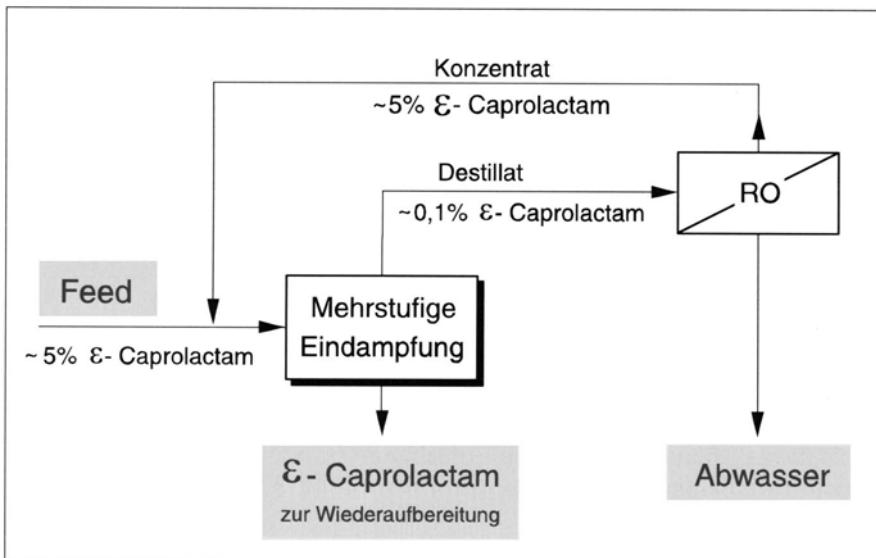
ϵ -Caprolactam (ϵ -Cap.) ist der Ausgangsstoff zur Herstellung von Polyamid 6 mit der Summenformel $C_6H_{11}ON$ ($M = 113,69$ g/mol). Bei der Nylon-6-Produktion fällt ein Abwasserstrom mit 5 w/o ϵ -Caprolactam an. Das Ziel, eine möglichst hochkonzentrierte ϵ -Cap. Lösung zu erhalten, kann allein mit Umkehrosmose nicht erreicht werden, da der osmotische Druck die Ausbeute limitiert.

Eine 20 %-ige ϵ -Cap. Lösung hat bei 35 °C etwa 45 bar osmotischen Druck, so daß die maximal erreichbare Ausbeute bei etwa 75 % liegt. In dem hier betrachteten Beispiel [28] fallen täglich 254 m³ ϵ -Cap. Lösung an, so daß ein

Tabelle 8.9. Beispiele für Anwendungen der Umkehrosmose

Membranverfahren Umkehrosmose: Anwendungsbeispiele

- Aufkonzentrierung von ϵ -Caprolactamlösungen
- Aufkonzentrierung von CaSO_4 -haltigen Minendrainagewasser (Seeding)
- Entwässerung fotografischer Spülwässer zur Rückgewinnung von Silber
- Rückgewinnung von Soda aus Drainagewasser im Steinkohlenbergbau
- Reinigung von Textilfärbereiabwasser (Baumwoll-Polyesterfärbung)
- Rückgewinnung von Natriumsulfat aus der Kunstseideproduktion
- Konzentrierung von Zellstoffwaschwasser
- Reinigung von Ultrafiltrationspermeat der Elektrotauchlackierung
- Aufkonzentrierung von Deponiesickerwasser
- Enthärtung (z. B. Kesselspeisewasser)
- Konzentrierung von Sulfitablaage
- Reinigung von Bleichereiabwässern
- Rückgewinnung von Phosphorsäure
- Aufkonzentrieren lösemittelhaltiger Abwässer

**Abb. 8.11.** Fließbild der ϵ -Cap. Rückgewinnung [28]

Konzentratstrom von $63,5 \text{ m}^3/\text{d}$ weiter aufkonzentriert werden müßte, z.B. durch Eindampfung. Außerdem wäre eine aufwendige Vorbehandlung notwendig, da das Prozeßwasser starke Membranverschmutzung verursacht. Man hat sich aus genannten Gründen in diesem Fall für eine Schaltung entsprechend Abb. 8.11 entschieden. Hier wird die Eindampfung vor die Umkehrosmose geschaltet; das so gewonnene ϵ -Cap. kann im Nylon-6-Prozeß wieder verwendet werden.

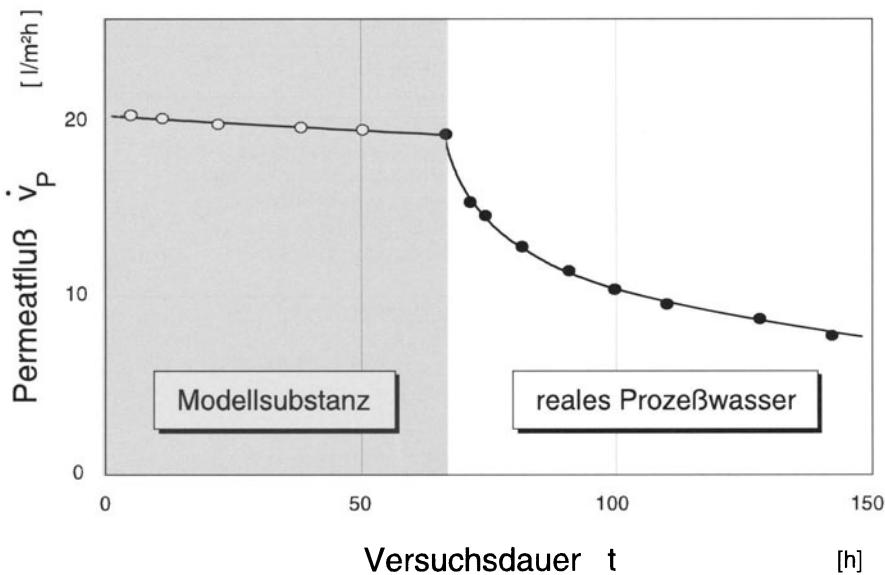


Abb. 8.12. Versuche mit synthetischer und realer ϵ -Cap. Lösung

Das Kondensat – es enthält noch ca. 0,1% ϵ -Cap. – wird in einer RO-Stufe auf 5% aufkonzentriert und wieder der Eindampfstufe zugeführt.

Da die ϵ -Cap. Verluste so klein wie möglich sein sollten, muß die Membran für diese Komponente ein hohes Rückhaltevermögen aufweisen. Aus diesem Grund wurde die Membran PEC-1000 von Toray gewählt.

Abbildung 8.12 zeigt Versuche mit synthetischen und realen ϵ -Cap. Lösungen einer Pilotanlage, und man erkennt, daß im realen Prozeßwasser offensichtlich Stoffe enthalten sind, die Membranfouling verursachen.

An dieser Anlage wurde auch die optimale Reinigungslösung ermittelt. Mit Natriumlaurylsulfat konnte der Fluß wieder auf 89% seines Anfangswertes angehoben werden.

Das Fließbild der Hauptanlage zeigt Abb. 8.13. Die Anlage ist mit 15 Druckrohren ausgerüstet, die jeweils vier 8"-Wickelmodule enthalten. Die Ausbeute beträgt 98,4%, das Rückhaltevermögen für ϵ -Cap. liegt über 99%.

Mit Hilfe einer Inertgasatmosphäre konnte man die für den Einsatz der Membran erforderliche Maximalkonzentration an gelöstem Sauerstoff von 1 ppm gewährleisten. Die sonst übliche Natriumbisulfid-Dosierung konnte hier nicht eingesetzt werden, da sie den Nylon-6-Produktionsprozeß nachteilig beeinflußt. Die gesamte Anlage arbeitet seit 1983 kontinuierlich.

Das eben diskutierte Beispiel zeigt, daß die Umkehrosmose erfolgreich zur Aufarbeitung von Prozeß- und Abwässern eingesetzt werden kann, daß aber Versuche mit dem jeweiligen Stoffsysten unerlässlich sind.

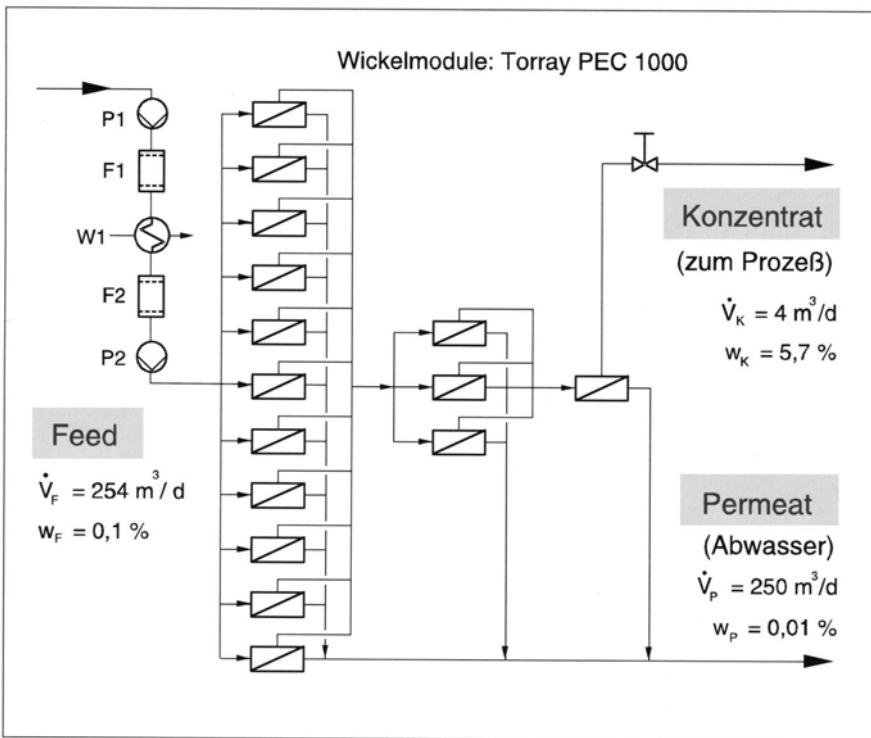


Abb. 8.13. Fließbild der RO-Anlage zur Rückgewinnung von ϵ -Laprolactam

Es wird auch ein weiterer Vorteil der Umkehrosmose deutlich:

Bei der Abwasserbehandlung durch Fällung oder biologische Verfahren ist eine Wiederverwendung von Stoffen nicht möglich. Es fällt ein wertloser Schlamm an, der noch Deponiekosten verursacht.

Bei Membranverfahren werden der Rohlösung keine Chemikalien zugesetzt, es tritt also während der Aufkonzentrierung keine stoffliche Veränderung auf. Im hier besprochenen Beispiel erhält man sogar noch eine Gutschrift für rückgeführt ϵ -Cap. Man sieht aber an dem Beispiel auch, daß die Umkehrosmose allein meist nicht zur vollständigen Lösung eines Trennproblems ausreicht, vielmehr erhält man durch Hintereinanderschalten verschiedener Trennverfahren die günstigste Lösung, z.B. Eindampfung – Umkehrosmose.

8.8.2

Beispiel: Reinigung von Deponiesickerwasser

Nach dem Wasserhaushaltsgesetz ist Deponiesickerwasser dem Abwasser gleichgestellt und muß daher nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik gereinigt werden, bei Anwesenheit von „gefährlichen Stoffen“ nach

Tabelle 8.10. Zusammensetzung von Deponiesickerwasser¹

Parameter	Einheit	Nov. 1991	Sep. 1993	51. Anhang
pH	[–]	8,4	7,8	–
Leitfähigkeit	[mS/cm]	17,7	20,4	–
BSB	[mg/l]	185	100	20
CSB	[mg/l]	5498	2619	200
NH ₄	[mg/l]	628	794	50
Nitrat	[mg/l]	0,33	3,2	–
AOX	[mg/l]	–	1,5	0,5
Phosphat	[mg/l]	2,5	11	–
halog. Lösemittel	[mg/l]	–	–	–
Quecksilber (Hg)	[mg/l]	0,0005	< 0,001	0,05
Cadmium (Cd)	[mg/l]	0,001	< 0,01	0,1
Zink (Zn)	[mg/l]	0,01	0,13	2
Natrium (Na)	[mg/l]	3450	3284	–
Arsen (As)	[mg/l]	< 0,002	0,58	–
Chlorid (Cl)	[mg/l]	4220	4040	–
Sulfat (SO ₄)	[mg/l]	3420	3210	–
Calcium (Ca)	[mg/l]	190	199	–
Nickel (Ni)	[mg/l]	< 0,28	0,2	0,5
Chrom (Cr)	[mg/l]	0,02	0,4	0,5
Blei (Pb)	[mg/l]	0,02	0,01	0,5
Kupfer (Cu)	[mg/l]	0,07	0,05	0,5

¹ CSB – Chemischer Sauerstoffbedarf,

BSB – Biologischer Sauerstoffbedarf,

AOX – Adsorbierbare organische Halogenverbindungen.

dem Stand der Technik. Die einzuhaltenden Grenzwerte für das gereinigte Wasser sind im 51. Anhang § 7 a WHG festgelegt.

Die Inhaltsstoffe von Sickerwasser und die entsprechenden Einleitgrenzwerte sind am Beispiel der Deponie Ihlenberg in Tabelle 8.10 dargestellt.

Anlagen zur Sickerwasser-Behandlung bestehen meist aus Kombinationen mehrerer Verfahren, wie z.B. biologische Abwasserbehandlung, Membranverfahren oder thermischen Verfahren, da mit einem einzelnen Verfahren meist nicht das gewünschte Ergebnis erzielt werden kann.

Da es auf der Deponie Ihlenberg genehmigt ist, das Konzentrat des Aufbereitungsprozesses nach einer Immobilisierung mit Flugasche und Zement auf dem Deponiekörper abzulagern, genügt für die Sickerwasserbehandlung in Ihlenberg eine 2-stufige Umkehrosmose. Diese ist in der ersten und zweiten Stufe mit DT-Modulen ausgerüstet. Der Aufbau der ersten Umkehrosmosestufe ist in Abb. 8.14 schematisch dargestellt.

Zur Vorbehandlung wird das aus dem Speicherbecken kommende Rohsickerwasser mittels Kiesfiltern vorgereinigt und der pH-Wert mit Schwefelsäure auf den Wert 6,5 eingestellt.

Wie Abb. 8.14 zeigt, besteht die Ihlenberger Anlage aus verschiedenen Druckstufen. Neben der 60-bar-Anlage sind hier zur weiteren Aufkonzentrie-

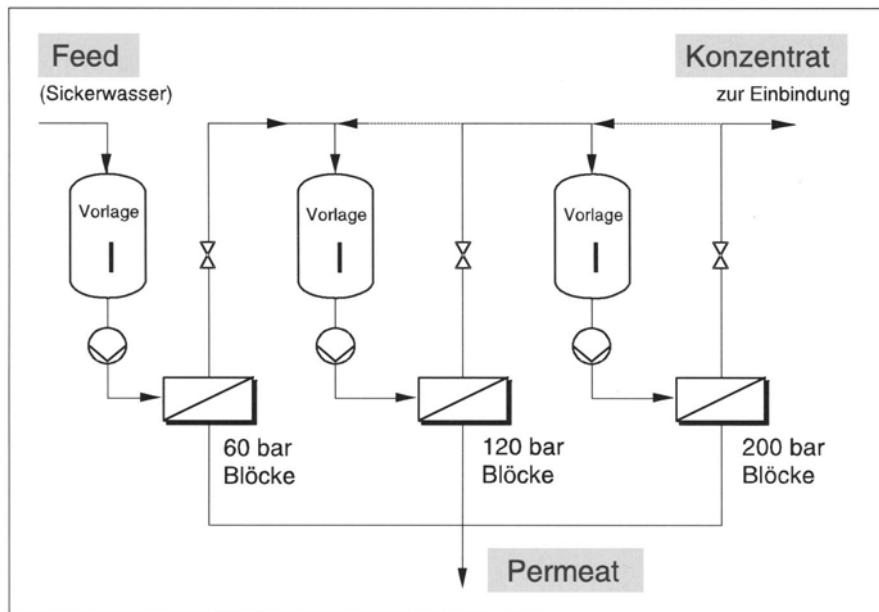


Abb. 8.14. Sickerwasseraufbereitungsanlage Ihlenberg, 1. Umkehrosmose-Stufe

rung des Sickerwassers Druckstufen bis zu 200 bar eingesetzt. Das Permeat aller Blöcke wird über den Permeatspeicher der zweiten Umkehrosmosestufe zugeführt.

Am Beispiel einer 60-bar-Anlage soll der Aufbau der einzelnen Umkehrosmoseanlagen verdeutlicht werden (Abb. 8.15).

Die beiden ersten Blöcke mit jeweils 10 parallelen Modulen sind hintereinander in Reihe geschaltet. Die letzten vier Blöcke mit jeweils zwölf parallelen Modulen arbeiten im Umlaufbetrieb, um auch bei höheren Ausbeuten eine ausreichende Anströmung der Module zu gewährleisten.

Betriebsergebnisse

Permeatflüsse. Die Permeatflüsse betragen in der 60-bar-Anlage im Mittel über 2 Jahre etwa $11 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$. Die Flüsse der Hochdruckstufen nehmen aufgrund der steigenden Feed-Leitfähigkeiten und damit steigenden osmotischen Drücken von Block zu Block ab. Die 80- und 120-bar-Stufen weisen Flüsse von ca. $7 - 9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ auf, die der 200-bar-Hochdruckanlagen liegen dagegen bei $5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$.

Rückhalte. Die Einleitgrenzwerte des 51. Anhangs können auf der Deponie Ihlenberg bereits alle *einstufig* eingehalten werden (Tabelle 8.11).

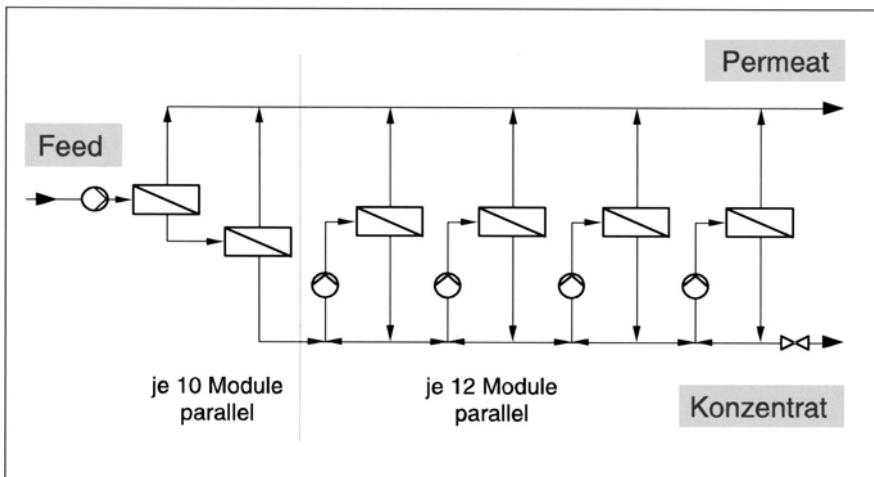


Abb. 8.15. Verschaltung der 60-bar-Anlage

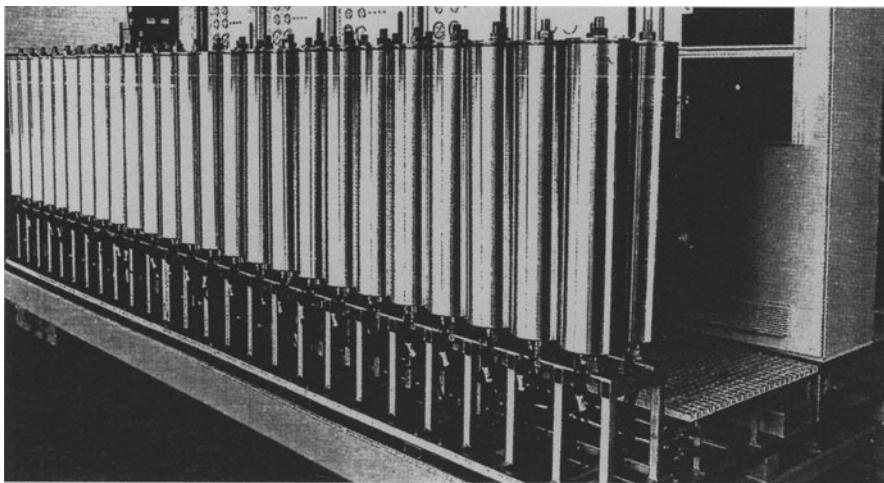


Abb. 8.16. Hochdruck-Umkehrosmoseanlage [29]

Die Permeatstufe (2. RO-Stufe) ist allerdings dennoch erforderlich, weil auf der Deponie Ihlenberg z. Zt. noch über die Grenzwerte des 51. Anhangs hinausgehende, besondere Anforderungen vorliegen.

Energieverbrauch. Die 60-bar-Anlagen sind mit Hochdruck- und Umwälzpumpen ausgestattet, so daß sich hier ein sehr niedriger spezifischer Strombedarf von ca. 5 kWh/t Permeat ergibt. Da für den Hochdruckbetrieb noch keine geeigneten Umwälzpumpen erhältlich sind, muß die Umwälzung mit

Tabelle 8.11. Analyseergebnis des Permeates der 1. RO-Stufe in Ihlenberg

Parameter	Einheit	Feed	Permeat	Rückhalt	51. Anhang
pH	[–]	8	6	–	–
Leitfähigkeit	[S/cm]	19,067	0,376	98,03 %	–
BSB	[mg/l]	122	1	99,16 %	20
CSB	[mg/l]	4124	20	99,52 %	200
NH	[mg/l]	577	8	98,54 %	50
Chlorid (Cl)	[mg/l]	4343	71	98,36 %	–
Sulfat (SO)	[mg/l]	3345	21	99,37 %	–
Calcium (Ca)	[mg/l]	182	3	98,62 %	–
Quecksilber (Hg)	[µg/l]	1	< 0,5*	–	50
Cadmium (Cd)	[µg/l]	5	1	79,66 %	100
Chrom (Cr)	[µg/l]	111	20	81,95 %	500
Blei (Pb)	[µg/l]	23	7	70,43 %	500
Kupfer (Cu)	[µg/l]	276	29	89,41 %	500

* unterhalb der Nachweisgrenze.

Tabelle 8.12. Vorgaben für die Kostenrechnung bei der Sickerwasseraufbereitungsanlage Ihlenberg

Membranstandzeit:	60 bar	3 Jahre
	120 bar	2 Jahre
	200 bar	1 Jahr
Abschreibungsdauer Anlagentechnik		10 Jahre
Abschreibungsdauer Bautechnik		20 Jahre
Zinssatz		8 %
Jährliche Wartungskosten in % der Investsumme		3 %
Personalkosten pro Mannjahr		60 000 DM
Personal Container-Anlagen		3 Pers.
Personal Hochdruckanlagen		3 Pers.
Preis Schwefelsäure (96 %)		0,60 DM/l
Preis Reiniger (alkalisch)		8,- DM/l
Strompreis		0,21 DM/kWh

Hilfe der Hochdruckpumpen erzeugt werden, so daß der Energiebedarf für die 120 – 200 bar-Anlagen je nach Druckniveau zwischen 15 und 39 kWh/t Permeat beträgt. Umgerechnet auf das produzierte Gesamtpermeat ergibt sich für die Gesamtanlage jedoch ein Energiebedarf von nur etwa 10 kWh/t Permeat.

Kostenrechnung

Die Betriebskostenrechnung ist unterteilt in Kosten der 60-bar-Anlage (Container-Anlagen), der Hochdruckanlage I (80 und 120 bar) und der Hochdruckanlage II (120 und 200 bar). Bei der Ermittlung der spezifischen Aufarbeitungskosten wurde von den in Tabelle 8.12 aufgezählten Voraussetzungen ausgegangen.

Es ergeben sich damit folgende Betriebskosten (Tab. 8.13):

Tabelle 8.13. Betriebskostenrechnung (AT = Anlagentechnik, BT = Bautechnik, SW = Sickerwasser, Per. = Permeat)

1993		60 bar	120 bar	200 bar	Gesamt- Anlage
Zulaufmenge	[m ³ /a]	204 369			204 369
Permeatmenge	[m ³ /a]	125 433	42 928	14 128	182 489
Investkosten					
Anlagentechnik gesamt	[DM]	3 077 040	2 678 300	2 668 000	8 423 340
Bautechnik gesamt	[DM]	220 000	200 800	179 640	600 440
Investkosten gesamt	[DM]	3 187 040	2 879 100	2 847 640	9 023 780
Festkosten jährlich					
Anlagentechnik	[DM/a]	458 479	399 067	397 532	1 255 078
Bautechnik	[DM/a]	22 396	20 441	18 287	61 125
Membranersatz	[DM/a]	296 028	275 810	293 760	865 599
Wartung AT und BT	[DM/a]	98 911	86 373	85 429	270 713
Personal	[DM/a]	180 000	90 000	90 000	360 000
Festkosten gesamt	[DM/a]	1 055 814	871 691	885 008	2 812 513
variable Kosten					
Schwefelsäure (96 %)	[DM/a]	110 360	0	0	110 360
A-Reiniger	[DM/a]	221 146	466 062	237 073	924 281
Strom	[DM/a]	135 306	137 668	116 298	389 272
variable Kosten gesamt	[DM/a]	466 812	603 730	353 371	1 423 913
Kosten incl. BT					
Kosten einjährig	[DM/a]	1 522 626	1 475 421	1 238 379	4 236 427
Spezifische Gesamtkosten	[DM/m ³ SW]	7,45			20,73
Spezifische Gesamtkosten	[DM/m ³ Pers.]	12,14	34,37	87,65	23,21

8.9

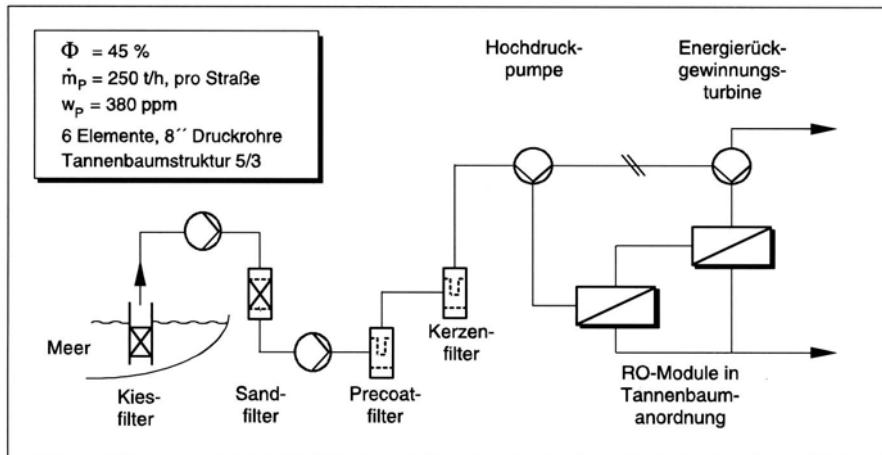
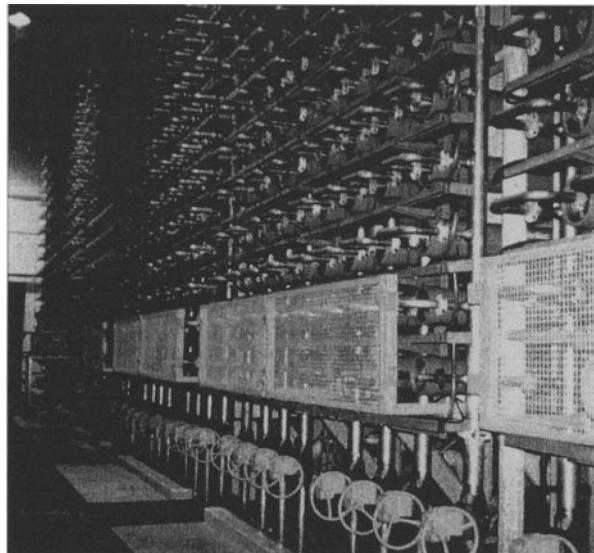
Aufgabe: Auslegung einer Meerwasserentsalzungsanlage

Im folgenden soll beispielhaft eine moderne RO-Seewasseranlage, die Anlage von Las Palmas, Gran Canaria, diskutiert und nachgerechnet werden.

Abbildung 8.17 zeigt das Fließbild der Anlage, Abb. 8.18 gibt eine Vorstellung von ihrer Größe.

Die Auslegungsgrundlagen der Anlage sind in Tabelle 8.14 angegeben. Auf dieser Grundlage sind die folgenden Größen zu berechnen:

- erforderliche Pumpen-Druckdifferenz Δp_{Fo} ,
- Membranfläche A_M ,
- mittlere Permeatkonzentration \bar{w}_p ,
- spezifischer Energieverbrauch.

**Abb. 8.17.** Fließbild der „Las Palmas“-Anlage**Abb. 8.18.** Entsalzungsanlage von Las Palmas**Tabelle 8.14.** Auslegungsgrundlage für die Meerwasserentsalzungsanlage Las Palmas

Kapazität	t/d	36000
Anzahl der Anlagenstränge	-	6
Anlagenverfügbarkeit f	-	0,9
Salzkonzentration im Feed	ppm	40000
max. Konzentration im Permeat	ppm	400
Ausbeute Φ	%	45
Temperatur	°C	20
Membran	-	FT 30 HR

Berechnung der erforderlichen Pumpen-Druckdifferenz. Aus der Massen- und Stoffbilanz ergibt sich die Retentat-Konzentration mit

$$\begin{aligned} R_{\text{tot}} &= 1 - \frac{\bar{w}_p}{w_{F\alpha}} \\ &= 1 - \frac{400}{40000} = 0,99 \end{aligned} \quad (8.25)$$

zu

$$\begin{aligned} \frac{w_R}{w_{F\alpha}} &= 1 + \frac{R_{\text{tot}}}{1 - \phi_{\text{tot}}} = 1,81 \\ w_R &= 7,24\% \end{aligned} \quad (8.26)$$

Die transmembrane Druckdifferenz muß nun so festgelegt werden, daß auch beim höchsten auftretenden osmotischen Druck noch eine Triebkraft vorliegt. Der maximale osmotische Druck herrscht auf der Konzentratseite. Dieser bestimmt sich über

$$\Delta\pi_{w_0} \approx b_w w_R \quad (8.27)$$

mit $b_w = 8 \text{ bar/Gew.-\%}$ zu

$$\Delta\pi_{w_0} = 8 \frac{\text{bar}}{\text{Gew.-\%}} \cdot 7,24 \text{ Gew.-\%} = 57,9 \text{ bar} \quad (8.28)$$

Mit der prinzipiell frei wählbaren Festlegung, daß die einzustellende transmembrane Druckdifferenz auf der Konzentratseite der Membrananlage etwa

$$\Delta p_\omega \approx 1,1 \Delta\pi_{w_0} \quad (8.29)$$

betragen sollte, ergibt sich

$$\Delta p_\omega \approx 63,7 \text{ bar}$$

Mit einem an dieser Stelle der Auslegungsrechnung geschätzten feedseitigen Druckverlust der Gesamtanlage von

$$\Delta p_{\text{Reibung}} \approx 5 \text{ bar}$$

ergibt sich eine einzustellende Druckdifferenz am Anlageneingang von

$$\Delta p_{F\alpha} = 68,7 \text{ bar}$$

Aufgrund von zusätzlichen Druckverlusten durch Ventile, Durchflußmeßgeräte und Verbindungen zwischen Hochdruckpumpe und Modulen muß daher die Pumpe für eine Druckerhöhung von etwa 70 bar ausgelegt werden.

Bestimmung der Membranfläche. Die erforderliche Membranfläche soll hier unter Verwendung von Mittelwerten für die transmembrane Druckdifferenz und die Konzentrationen und unter Verwendung des 2-parametrischen Lösungsdiffusionsmodells abgeschätzt werden. Dabei soll entsprechend den Ausführungen in Kapitel 6, „Anlagenentwurf, Modulanordnung“

und -schaltung“ für die transmembrane Druckdifferenz das arithmetische Mittel und für die Konzentrationen das logarithmische Mittel verwendet werden.

Aus

$$\dot{m}_p \sim \dot{m}_{H_2O} = A_M f A \rho_w (\overline{\Delta p} - \overline{\Delta \pi_w}) \quad (8.30)$$

folgt mit

$$A = 2,15 \cdot 10^{-7} \frac{m}{s \cdot bar} \text{ (FT 30 HR)}$$

und

$$\overline{\Delta p} = \frac{\Delta p_\alpha + \Delta p_\omega}{2} = 66,2 \text{ bar} \quad (8.31)$$

und

$$\begin{aligned} \overline{\Delta \pi_{H_2O}} &= b_w \cdot \overline{w_s} = b_w \cdot \frac{w_R - w_{F\alpha}}{\ln \frac{w_R}{w_{F\alpha}}} \\ &= 8 \frac{\text{bar}}{\text{Gew.-\%}} \cdot 5,46 \text{ Gew.-\%} = 43,7 \text{ bar} \end{aligned} \quad (8.32)$$

eine mittlere treibende Druckdifferenz von

$$\begin{aligned} \overline{\Delta p} - \overline{\Delta \pi_{H_2O}} &= 66,2 \text{ bar} - 43,7 \text{ bar} \\ &= 22,5 \text{ bar} \end{aligned}$$

und eine Membranfläche pro Anlagenstrang von

$$A_M = 15950 \text{ m}^2$$

Die so berechnete Membranfläche berücksichtigt nicht die Konzentrationspolarisation, vor allem aber nicht eine Leistungsminderung infolge Fouling. Insbesondere Fouling muß durch einen deutlichen Sicherheitszuschlag berücksichtigt werden. Installiert wurden in der Anlage tatsächlich $N = 720$ Wickelmodule mit $27,3 \text{ m}^2/\text{Element}$, d.h. insgesamt 19656 m^2 pro Anlagenstrang.

Anordnung der Module. Die Module werden in einer Tannenbaumstruktur angeordnet. Dabei sind hier im ersten Block 75 Druckrohre parallel angeordnet, ausgerüstet mit je 6 Wickelementen in Reihe. Im zweiten Block wird das Konzentrat des 1. Blockes in 45 parallel geschaltete Druckrohre geleitet, ebenfalls mit jeweils 6 Elementen ausgestattet.

Mittlere Salzkonzentration im Permeat. Der mittlere Salzgehalt des Permeates folgt näherungsweise unter Verwendung von Mittelwerten aus dem 2-parametrischen Lösungsdiffusionsmodell und mit

$$\overline{w_{sp}} = \frac{\dot{m}_s''}{\dot{m}_s'' + \dot{m}_w''} \sim \frac{\dot{m}_s''}{\dot{m}_w''} \quad (8.33)$$

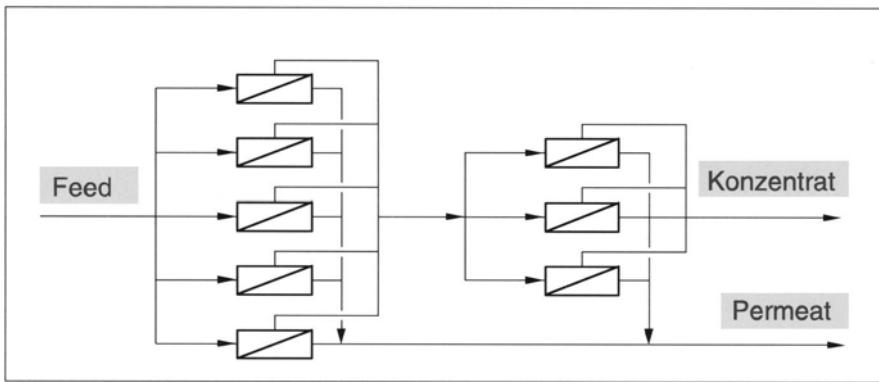


Abb. 8.19. Anordnung der Module in der RO-Seewasseranlage, Las Palmas auf Gran Canaria

(frei abfließendes Permeat, siehe Kapitel 2, „Modellierung des Stofftransports in Membranen“)

zu

$$w_{sp} = \frac{B^* \bar{w}_{SF}}{A \rho_w (\Delta p - \Delta \pi_w)} = 329 \text{ ppm}$$

mit $A = 2,15 \cdot 10^{-7} \text{ m/sbar}$ und $B^* = 2,92 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ (FT 30 HR).

Spezifischer Energieverbrauch. Der Energieverbrauch der Anlagen mit Energierrückgewinnung folgt aus Gl. (8.15) zu:

$$\frac{P}{\dot{m}_p} = \frac{\Delta p_{F\alpha}}{\phi \rho_F} \left(\frac{1}{\eta_p} - (1 - \phi) \cdot \eta_T \cdot \frac{\Delta p_{F\omega}}{\Delta p_{F\alpha}} \right) \quad (8.15)$$

Mit $\Delta p_{F\alpha} = 70 \text{ bar}$ und $\Delta p_{F\omega} = 63,7 \text{ bar}$, einem Pumpenwirkungsgrad von $\eta_p = 0,8$ und einem Turbinenwirkungsgrad von $\eta_T = 0,7$ ergibt sich ein spezifischer Energieverbrauch von $3,9 \text{ kWh/t Permeat}$. Für jede der 6 Anlagenstränge resultiert daraus eine zu installierende Leistung von

$$P = P' \cdot \frac{\dot{m}_p}{f} = 1080 \text{ kW}$$

Beachte: Dies ist nur der spezifische Verbrauch im Hochdruckteil der Anlage, der Gesamtverbrauch liegt wegen der notwendigen Förderpumpen etc. im Bereich der Wasservorbehandlung höher.

8.10 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde dargelegt, welche Faktoren den Betrieb und den Arbeitsbereich einer Umkehrosmose beeinflussen (Abb. 8.20).

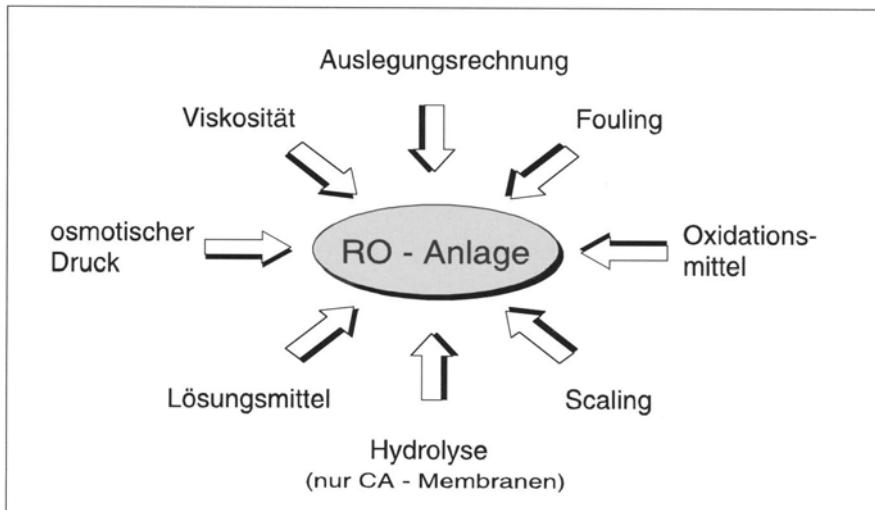


Abb. 8.20. Vorüberlegungen zum Bau einer RO-Anlage

Die Frage, ob ein Trennproblem durch Umkehrosmose gelöst werden kann, ist daher bei neuen Anwendungsfällen nicht ohne Versuche zu beantworten. Dabei sollte nach einem Schema gemäß Abb. 8.21 vorgegangen werden, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Insbesondere bei Abwässern reicht auch die Analyse des Rohwassers nicht aus, weil hier im hohen Maße Summenparameter wie CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf), ADR (Abdampfrückstand) und AOX (Adsorbierbare halogenierte Kohlenwasserstoffe) zur Charakterisierung herangezogen werden. Hinter solchen Summenparametern können sich aber Komponenten verbergen, die für die Membran schädlich sind.

Die Analyse sowie die Definition des Trennproblems – z. B. geforderte Reinheiten – lassen aber meist eine Vorauswahl von Membranen aufgrund von Herstellerangaben zu. Mit den so ausgewählten Membranen sollten dann Vorversuche an Testzellen erfolgen, um Rückhaltevermögen und Beständigkeit *zumindest bei einer Konzentration* zu prüfen und darüber hinaus einen relativen Vergleich der Membranen untereinander hinsichtlich Leistung (Fluß) durchzuführen.

Ist auf dieser Basis die Entscheidung für eine Membran gefunden, müssen im nächsten Schritt Versuche an Realmodulen durchgeführt werden. Die Hydrodynamik des Realmoduls weicht oft so stark von der der normalen Rundplatten-Testzelle ab, daß eine Übertragung der Ergebnisse bezüglich Flußabfall nicht möglich ist.

Bei den Versuchen an Realmodulen sollten auch Vorbehandlungsschritte und Reinigungsschemikalien getestet werden, da auch für die Auslegung der Vorbehandlungsanlagen Versuchsdaten mit dem jeweiligen Stoffsystem vorliegen sollten. Wenn diese Pilotversuche erfolgreich beendet sind, können die Auslegung der Hauptanlage und eine Kostenrechnung durchgeführt werden.

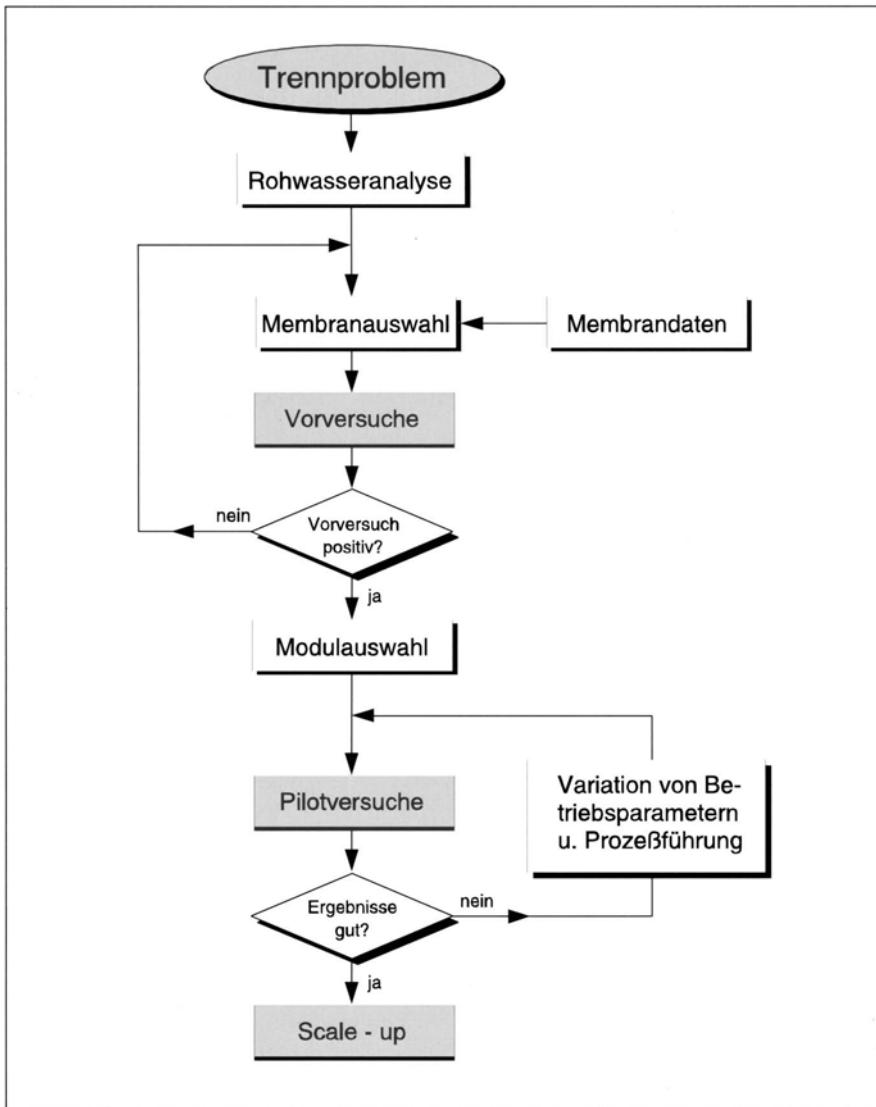


Abb. 8.21. Abschätzung der Einsatzmöglichkeiten der Umkehrosmose

8.11 Literatur

1. Merten (ed) (1966) Desalination by Reverse Osmosis. The M.I.T. Press, S. 150ff.
2. Lacey RE, Loeb S (ed) (1972) Industrial Processing with Membranes. Wiley-Interscience S. 144ff.
3. Glater J et al. (1983) Reverse Osmosis Membrane Sensitivity to Ozone and Halogen Disinfectants. Desalination 48:1–16
4. Rautenbach R, Gröschl A Umkehrosmose zur Trennung organisch-wäßriger Lösungen. Dechema Ausschuß Membrantechnik, 4. Sitzung, Frankfurt, Febr. 1988
5. Handbook of Chemistry and Physics, 61th Edition
6. Schümmer P (1970) Chem-Ing-Tech 42:1239
7. Kopp W (1987) Nitratentfernung aus Grundwässern bei gleichzeitiger, rückstandsarmer Entsorgung der anfallenden Konzentrate. Dissertation, RWTH Aachen
8. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung DIN 38409 H3/H5/H41/H43
9. Liebig W (1992) Grundlagen der biologischen Abwasserreinigung am Beispiel einer Anlage für hochbelastete Abwässer eines Chemiewerkes. Chem Exp Didakt 1:239–246
10. Schuler P, Degner R Kleines Handbuch über die photometrische CSB-Bestimmung und Analysen von Wasserinhaltsstoffen, Wissenschaftl Techn Werkstätten GmbH
11. Permasep Products/Engineering Manual 1982
12. Axt G (1961) Die Kohlensäure-Gleichgewichte in Theorie und Praxis. Vom Wasser, Band XXVIII, Verlag Chemie
13. Höming HE (1978) Seawater and Seawater Distillation. Vulkan-Verlag, Essen
14. Deutsche Normen. Korrosion der Metalle DIN 50930, Jan. 1966
15. Permasep Engineering Manual (1983) DuPont Company Polymer Products Dept Permasep Products, Wilmington
16. Marshall WL, Slusher R (1968) J Chem Eng Data 13:83
17. O'Neal TM et al. (1981) Achieving High Recovery from Brakish Water with Seeded Reverse Osmosis Systems. 42nd Annual Meeting Int. Water Conf., Pittsburgh
18. Harries RC (1985) A Field Trial of Seeded Reverse Osmosis for the Desalination of a Scaling – Type Mine Water. Desalination, 56:227–236
19. Janisch I (1987) Zum Problem der Membranverschmutzung bei der Umkehrosmose. Dissertation, RWTH Aachen
20. McNulty KJ, Goldsmith RL, Gollan AZ (1977) Reverse Osmosis Field Test: Treatment of Watts Nickel Rinse Waters. U.S. NTIS-Rep. PB-266919
21. Dupont de Nemours and Co. (1977) Determination of Silt Density Index, Technical Bulletin Number 491
22. Babcock (1982) Handbuch Wasser, 6. Aufl. Vulkan-Verlag Essen
23. Orlicen AF, Mackl AE, Kindermann DE (1964) Filtration, Dechema Erfahrungsaustausch
24. Burkert H, Srna C (1976) Flockungsmittel. In Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd 11, S. 581–586
25. Müller E Mechanische Trennverfahren, Bd I Grundzüge der Verfahrenstechnik, Otto Salle Verlag/Verlag Sauerländer
26. Marquardt K Flocculation, Precipitation, Sedimentation and Floating for Use as Pre-Treatment Stages. GVC/VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Seawater Desalination – Water Pretreatment and Conditioning
27. Taprogge GmbH. Wetter/Deutschland
28. Nakagawa Y et al. (1985) Concentration and Recovery of E-Caprolactam from the Process Waste Stream. In Reverse Osmosis and Ultrafiltration (ACS Symposium Series 281), S. 283
29. Fa. Rochem Wasserbehandlung, Hamburg
30. D'Ans und E. Lax (1967) Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 872

9 Nanofiltration

9.1

Abgrenzung zur Umkehrosmose und Ultrafiltration

Die Nanofiltration ist wie die Umkehrosmose und die Ultrafiltration ein druckgetriebenes Membranverfahren zur Aufarbeitung wässriger Lösungen.

Im Hinblick auf die Abtrennung organischer Komponenten aus wässrigen Lösungen liegt die Nanofiltration zwischen der Umkehrosmose und der Ultrafiltration (Abb. 9.1). Während die Umkehrosmose bereits organische Komponenten mit einer Molmasse von $M = 150 \text{ kg/kmol}$ nahezu vollständig zurückhält, werden von Nanofiltrationsmembranen nennenswerte Rückhaltevermögen erst oberhalb einer Molmasse von $M = 200 \text{ kg/kmol}$ erzielt.

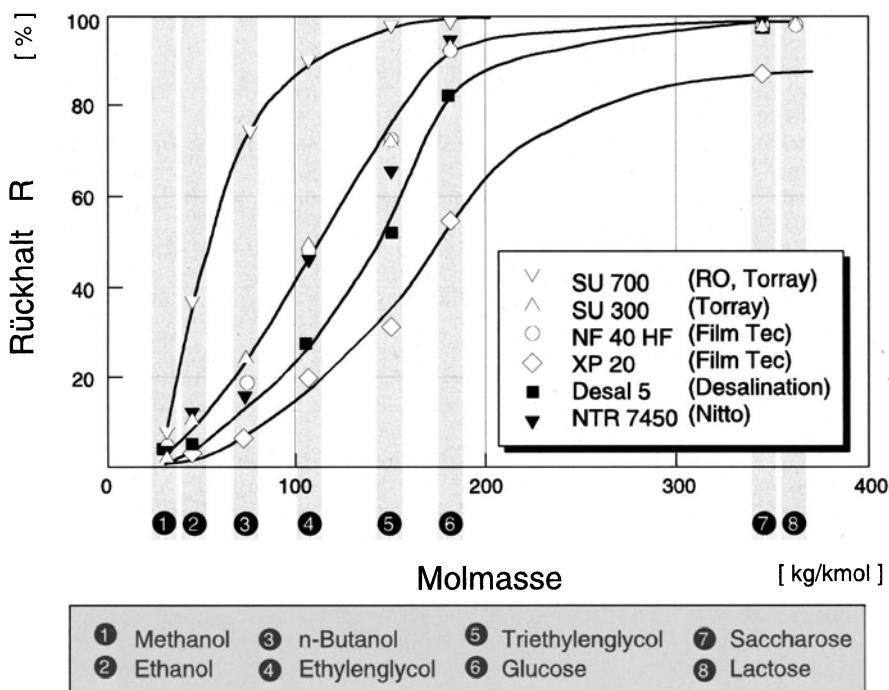


Abb. 9.1. Rückhalt von NF-Membranen für organische Inhaltsstoffe [1] ($\Delta p = 0,1 \text{ MPa}$, 25°C , Feedkonz. 200 mOsmol/l)

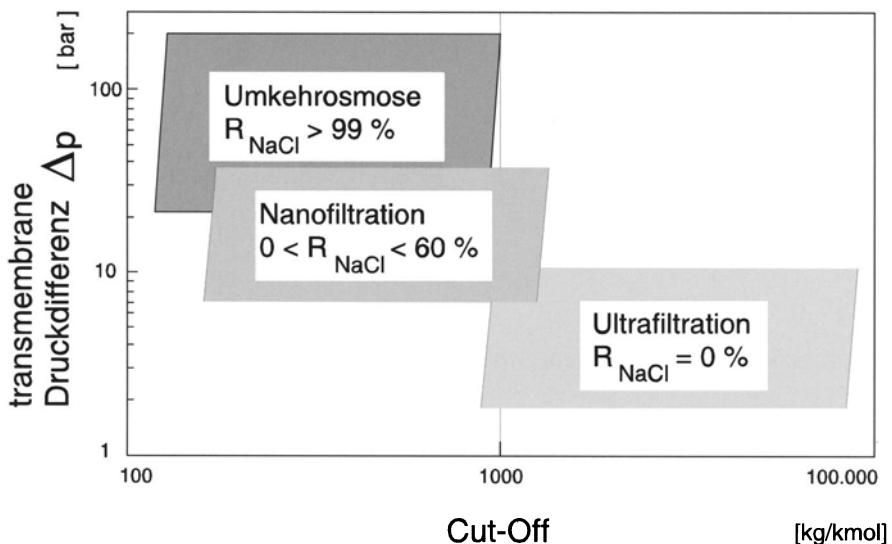


Abb. 9.2. Einordnung der Nanofiltration hinsichtlich Betriebsdruck und Trenngrenze

Der Begriff Nanofiltration röhrt daher, daß einem Molgewicht von 200 kg/kmol eine Molekülgroße von etwa 10 Angström oder einem Nanometer entspricht. Nanofiltrationsmembranen werden seit etwa sechs Jahren produziert und seitdem in zunehmendem Maße eingesetzt.

Die aufzuprägende transmembrane Druckdifferenz liegt bei der Nanofiltration mit 0,5 bis 3 MPa unterhalb der Werte, die bei Umkehrosmose-Membranen zur Erzielung gleicher Flüsse notwendig sind. Wegen dieser Eigenschaft wird die Nanofiltration im Angelsächsischen auch „low pressure reverse osmosis“ oder „loose reverse osmosis“ genannt. Abbildung 9.2 ordnet die Nanofiltration (NF) hinsichtlich Betriebsdruck und Trenngrenze qualitativ zwischen den Verfahren der Umkehrosmose (RO) und Ultrafiltration (UF) ein.

Eine Besonderheit der Nanofiltrationsmembranen ist ihre Ionenselektivität:

Salze mit einwertigen Anionen können die Membran in hohem Maße (allerdings nicht ungehindert) passieren, während Salze mit mehrwertigen Anionen (z. B. Sulfate und Carbonate) in weit höherem Maße zurückgehalten werden. *Die Permeabilität eines Salzes wird wesentlich durch die Wertigkeit des Anions bestimmt.*

Basierend auf Reihenuntersuchungen zahlreicher NF-Membranen am IVT Aachen lässt sich sagen, daß für Anionen der Rückhalt in der Reihenfolge NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} zunimmt. Bei den Kationen steigt der Rückhalt in der Reihenfolge H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} .

Diese Ionenselektivität der Nanofiltration basiert auf negativen Ladungsgruppen auf bzw. in der Membran, die über elektrostatische Wechselwirkungen mehrwertige Anionen an der Permeation hindern. Mögliche Ladungs-

dichten liegen nach Literaturangaben zwischen 0,5 und 2 meq/g [2, 3]. Die tatsächliche Größe dieses Wertes fällt für kommerzielle Membranen unter das Betriebsgeheimnis der Hersteller.

Typische Ladungsträger sind z. B. -COOH oder -SO₃H-Gruppen [4, 5], die

- durch chemische Behandlung des Membranpolymers,
- durch Zugabe eines geladenen Polymers oder aber
- durch Aufpolymerisation von geladenen Monomeren auf die Membran gebracht werden.

9.2

Kommerzielle NF-Membranen, Einsatzgebiete

Tabelle 9.1 gibt einen exemplarischen – nicht vollständigen! – Überblick über kommerzielle Nanofiltrationsmembranen (Stand 03/94). Ähnlich wie bei der Umkehrosmose versuchen die Membranhersteller, ihre Membranen durch Angaben zur Permeation von Kochsalzlösungen zu beschreiben.

Man entnimmt dieser Zusammenstellung, daß NF-Membranen

- ähnlich wie Umkehrosmose-Membranen größtenteils mehrschichtig aufgebaut sind,
- auch bei hohen Kochsalzkonzentrationen und niedrigen Drücken im Vergleich zur Umkehrosmose hohe Flüsse aufweisen,
- die Rückhaltewerte für NaCl in weiten Bereichen variieren, jedoch deutlich niedriger als für RO-Membranen sind.

Die Herstellung von anorganischen Nanofiltrationsmembranen aus keramischem Material wird zur Zeit noch im Labormaßstab erprobt. Es ist jedoch damit zu rechnen, daß in absehbarer Zeit auch keramische Nanofiltrationsmembranen erhältlich sein werden.

Aus den Membraneigenschaften ergeben sich folgende, typische Anwendungsbereiche der Nanofiltration:

- Rückhalt mehrwertiger Anionen bei Permeation der einwertigen Ionen, z. B.
 - Enthärtung von Prozeß- oder Trinkwasser [7, 8],
 - Entlastung von Ionentauschern oder nachgeschalteten RO-Einheiten [9].
- Rückhalt organischer Verbindungen bei Permeation der einwertigen Salze, z. B.
 - Reinigung von Trinkwasser [10, 11],
 - Entfärbung von Abwässern der Textil- und Zellstoffindustrie [12],
 - Entsalzung von Molke bei Rückhalt der Lactose und des Proteins [13, 14],
 - Entsalzung von tensidhaltigem Abwasser [15].
- Trennung von nieder- und höhermolekularen Inhaltsstoffen in wässrigen Lösungen, z. B.
 - Weinentalkoholisierung [16],
 - Rückhalt von schwer abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen vor einer biologischen Reinigungsstufe [17, 18].

Tabelle 9.1. Kommerzielle NF-Membranen (Fluß und Rückhalt für NaCl/H₂O) [6]

Hersteller	Membran	aktive Schicht/ Stützschicht/ Vlies	pH	P max MPa	T max °C	Rück- halt %	Fluß l/m ² h	Testbed. °C; g/l; MPa
CM-Celfa	CML-DC-010	CA/CA/ Polyester	3 – 8	7	40	10	160	25; 3,5; 4
CM-Celfa	CML-DC-030	CA/CA/ Polyester	3 – 8	7	40	30	130	25; 3,5; 4
Desalination	Desal 5 K	PA/PS/ Polyester	4 – 11	6,8	90	50	38	25; 1; 0,7
Desalination	Desal 5 L	PA/PS/ Polyester	2 – 11	6,8	90	15	43	25; 20; 0,7
DOW-Filmtec	NF 45	PPA/PS/ Polyester	2 – 11	4,1	45	55	16	25; 2; 0,9
DOW-Filmtec	NF 70	PPA/PS/ Polyester	3 – 9	1,7	35	80	10	25; 2; 0,5
DOW-M.F.S	CA 865 PP	CA/CA/ Polyester	2 – 8	4	30	34	85	20; 2,5; 3
DOW-M.F.S	HC 50 PP	PA/-/ Polyester	2 – 10	6	60	60	100	20; 2,5; 4
Hoechst/ Celanese	Nadir NF CA-30	CA/AA/PP	2 – 8	4	40	252	25	20; 5; 4
Hoechst/ Celanese	Nadir NF PES 10	PES/PP/PP	1 – 14	4	90	35	300	20; – ; 0,3 (Na ₂ SO ₄)
Membrane Products	MPF 20	k.A.	2 – 0	3,1	50	65	92	30; 5; 3,1
Membrane Products	MPF 32	k.A.	0,5 – 14	4,1	80	70	64	30; 5; 3,1
Membrane Products	MPT 10	k.A.	3 – 11	4,1	60	62	100	25; 2; 3,1
Membrane Products	MPT 20	k.A.	2 – 10	3,1	50	18	130	25; 2; 3,1
Membrane Products	MPT 30	k.A.	0,5 – 12	4,1	70	20	140	25; 5; 3,1
Membrane Products	MPT 31	k.A.	0,5 – 12	4,1	80	20	140	25; 2; 3,1
Membrane Products	MPT 40	k.A.	1 – 10	4,1	40	75	40	30; 2; 3,1
Nitto	NTR 7250	PES/PS/-	2 – 8	3	40	57	96	– ; 2; 2
Nitto	NTR 7410	PES/PS/-	2 – 11	3	80	10	96	– ; 2; 0,5
Nitto	NTR 7450	PES/PS/-	2 – 11	3	80	50	96	– ; 2; 1
Toray	UTC 20H	PPA/-/-	6 – 8	4,2	40	60	70	25; 0,5; 0,74
Toray	UTC 60	PPA/-/-	3 – 8	4,2	45	55	29	25; 0,5; 0,35
UOP/ Fluid Systems	ROGA-LP	k.A.	3 – 7	1,66	30	75	53	25; 2; 1,55

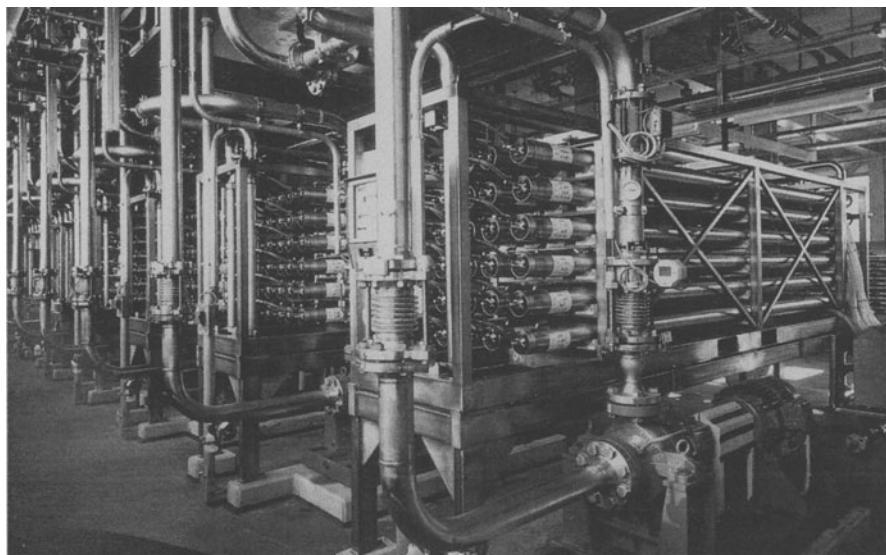


Abb. 9.3. Nanofiltrationsanlage zur Aufbereitung eines Abwassers aus der Textilfarbenproduktion. Lieferant: Membrane Products, Rehovot, Israel

Beispielhaft zeigt Abb. 9.3 eine in einem Schweizer Chemiekonzern installierte Anlage zur Aufarbeitung eines Abwassers aus der Produktion von Textilfarbstoffen.

Prozesse zur Herstellung von Textilfarbstoffen enthalten als letzte Stufe einen Aussalzprozeß. Nach Abtrennung der Farbstoffe fällt hier ein Abwasser an, das neben einer hohen Salzfracht selbstverständlich auch Farbstoffe enthält. Eine Behandlung mittels Umkehrosmose verbietet sich wegen des hohen osmotischen Drucks, wäre aber auch dann insofern problematisch, als ein Konzentrat anfallen würde, das sowohl Salze als auch die organische Stoffe enthält. Hier kann die Eigenschaft der Nanofiltration ausgenutzt werden, zwischen den niedermolekularen Salzen und den höhermolekularen Farbstoffen unterscheiden zu können.

Die Anlage ist wegen des hohen Foulingpotentials des Rohwassers mit Rohrmodulen ausgerüstet. Die Anlage arbeitet bei einem volumetrischen Konzentrationsfaktor von $CF_v = 10$ und hat einen Durchsatz von im Mittel ca. $16 \text{ m}^3/\text{h}$ Rohwasser. Die installierte Membranfläche beträgt 960 m^2 . Die Anlage ist seit 1990 in Betrieb. Das Konzentrat der Anlage wird, da es sich um Mischabwasser handelt, einer Naßoxidation zugeführt, das salzbefeuerte Permeat wird in den Vorfluter abgelassen. Neben der Verringerung der Reststoffmenge hat die Behandlung mittels Nanofiltration hier den Vorteil, daß durch die Abtrennung der Salze (NaCl) das Korrosionspotential in der Naßoxidation drastisch verringert wird.

9.3

Berechnung des Trennverhaltens von NF-Membranen

Im Falle wäßriger Lösungen von elektrisch neutralen organischen Komponenten können Fluß und Selektivität bzw. die Partialflüsse mit den gleichen Beziehungen beschrieben werden, wie sie für die Umkehrrosmose aus dem Lösungs-Diffusionsmodell abgeleitet worden sind (siehe Kap. 2, Stofftransport in Membranen).

Im Gegensatz zur Umkehrrosmose treten bei der Aufarbeitung von ionogenen Lösungen mit NF-Membranen jedoch elektrische Effekte auf, die durch die negativen Festladungen bedingt sind. Insbesondere ist das Rückhaltevermögen gegenüber ein- bzw. zweiwertigen Anionen stark unterschiedlich. Die Modellierung des Trennverhaltens von NF-Membranen ist für ionogene Lösungen deshalb komplexer als bei der Umkehrrosmose. Das Lösungs-Diffusions-Modell kann diese Effekte nicht modellieren, hier erweist sich das Modell der mikroporösen Membran – nicht zu verwechseln mit dem Modell der porösen UF-Membran – als leistungsfähiger. Bei den technisch relevanten Systemen mit einer Vielzahl von Ionen sind aber der Vorausberechnung des Trennverhaltens enge Grenzen gesetzt.

Ähnlich wie bei der Ultrafiltration erfordert daher der technische Einsatz von NF-Membranen Vorversuche, die möglichst nahe am späteren Arbeitspunkt durchgeführt werden müssen.

Im folgenden soll der Ionentransport in NF-Membranen auf der Basis des Modells der mikroporösen Membran theoretisch behandelt werden, um qualitativ den Einfluß von Konzentrations- und Druckänderungen zu diskutieren oder um eine Eignung des Verfahrens für ein gegebenes Trennproblem abschätzen zu können. Die theoretischen Überlegungen sollen durch die Diskussion experimenteller Ergebnisse ergänzt werden.

9.4

Donnaneffekt

Benutzt man Nanofiltrationsmembranen zur Entsalzung von Lösungen, die ein- und mehrwertige Anionen enthalten, so tritt ein interessanter Effekt auf, den Abb. 9.4 zeigt.

Dargestellt ist der Rückhalt für Chlorid und Natrium, wenn zu einer 0,05 molaren Lösung von Natriumchlorid stufenweise Natriumsulfat hinzugefügt wird und somit ein System von drei Ionen vorliegt. Der gezeigte Verlauf des Rückhaltes wurde bei 25 °C und einem Feeddruck von 2 MPa ermittelt.

Man erkennt, daß der Rückhalt für das einwertige Chloridanion mit zunehmender Konzentration des zweiwertigen Sulfatanions abfällt und sogar negative Werte annimmt. Ein negativer Rückhalt bedeutet, daß das Chloridanion *gegen seinen Konzentrationsgradienten* permeiert und im Permeat eine höhere Chloridkonzentration als im Feed vorliegt.

Bei Prozessen, in denen die Permeation einwertiger Anionen erwünscht ist – wie z. B. bei der Wasserenthärtung oder der Entsalzung von Lösungen – ist dieser Effekt von Vorteil, da die Permeation der Anionen beschleunigt wird.

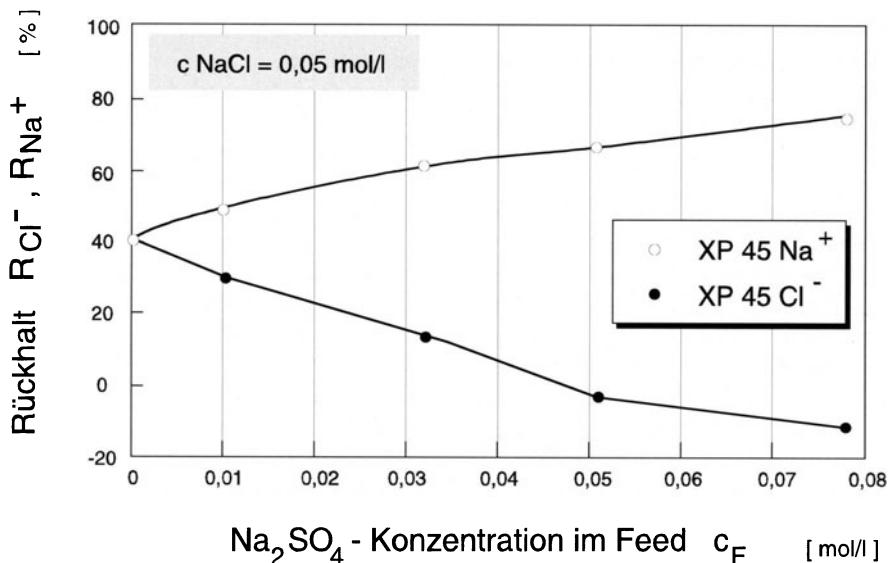


Abb. 9.4. Rückhalt von Na^+ und Cl^- bei Anwesenheit von SO_4^{2-} [19]

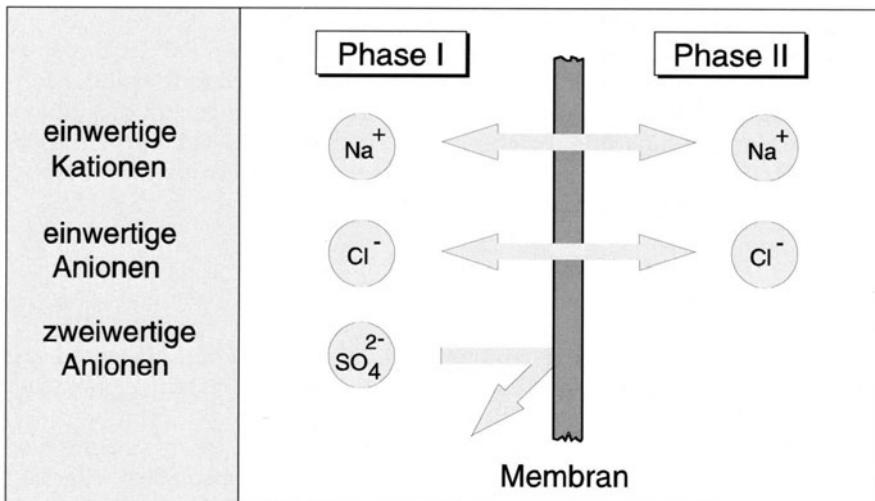


Abb. 9.5. Donnangleichgewicht über einer ionenselektiven Membran

und zusätzlich die zu überwindende osmotische Druckdifferenz erniedrigt wird.

Zur Erklärung dieses Effektes wird in einem Gedankenexperiment das Gleichgewicht über einer Membran betrachtet, die für zweiwertige Anionen undurchlässig, für einwertige Anionen und Kationen dagegen durchlässig ist (Abb. 9.5). Wie im oben gezeigten Experiment wird in der mit I bezeichneten

Phase zunächst NaCl eingewogen und nach Einstellen des Gleichgewichtes zu dieser Phase stufenweise Na₂SO₄ zugewogen.

Zur Beschreibung des Donnan-Gleichgewichtes [20] wird das elektrochemische Potential η_j benötigt [21]:

$$\eta_j = \mu_j + z_j \cdot F \cdot \varphi \quad (9.1)$$

Das elektrochemische Potential unterscheidet sich vom bekannten chemischen Potential durch den additiven Term $z_j \cdot F \cdot \varphi$, der den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die permeierenden Ionen erfaßt. z_j ist die Ladungszahl der betrachteten Komponente, F ist die als Faraday-Konstante bekannte Ladungsgröße pro mol einer einfach geladenen Komponente. φ wird das innere Potential der Phase genannt und hat die Dimension einer elektrischen Spannung. Für neutrale Komponenten entspricht wegen $z_j = 0$ das elektrochemische Potential dem bekannten chemischen Potential.

Im Gegensatz zum bereits behandelten stofflichen Gleichgewicht zwischen neutralen Komponenten, bei dem die chemischen Potentiale der jeweiligen Komponenten gleich sind, muß im Gleichgewicht geladener Komponenten das elektrochemische Potential für jede permeierende Komponente gleich groß sein:

$$\eta'_j = \eta''_j \quad (9.2)$$

Im Gleichgewicht erfüllen die permeierenden Na⁺- und Cl⁻-Ionen die Gleichgewichtsbedingung nach Gl. (9.2):

$$\mu'_{\text{Na}} - \mu''_{\text{Na}} = z_{\text{Na}} \cdot F \cdot \Delta\varphi \quad \text{bzw.} \quad (9.3)$$

$$\mu'_{\text{Cl}} - \mu''_{\text{Cl}} = z_{\text{Cl}} \cdot F \cdot \Delta\varphi \quad (9.4)$$

Mit der Berechnungsgleichung für das chemische Potential

$$\mu_j(T, p, x) = \mu_{j,0}(T, p_0) + R \cdot T \ln a_j(T, p_0, x) + \bar{V}_j \cdot (p - p_0) \quad (9.5)$$

folgt bei Vernachlässigung des Druckterms durch Subtraktion von (9.3) und (9.4):

$$R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a'_{\text{Na}}}{a''_{\text{Na}}} \right)^{\frac{1}{z_{\text{Na}}}} - R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a'_{\text{Cl}}}{a''_{\text{Cl}}} \right)^{\frac{1}{z_{\text{Cl}}}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad (9.6)$$

$$\left(\frac{a'_{\text{Na}}}{a''_{\text{Na}}} \right)^{\frac{1}{z_{\text{Na}}}} \cdot \left(\frac{a''_{\text{Cl}}}{a'_{\text{Cl}}} \right)^{\frac{1}{z_{\text{Cl}}}} = 1 \quad (9.7)$$

Für gelöste Inhaltsstoffe ist der Bezugszustand des elektrochemischen Potentials die ideale Verdünnung dieser Komponente. Der Zustand der idealen Verdünnung wird bei niedrigen Konzentrationen erreicht [22]:

$$x_j \rightarrow 0: \gamma_j \rightarrow 1 \quad \text{und} \quad a_j = \gamma_j x_j \rightarrow x_j \quad (9.8)$$

Bei geringen Molanteilen sind Molenbruch x_j und Konzentration c_j zueinander proportional. Ersetzt man die Aktivitäten der Einzelionen in Gl. (9.7) im

Falle der idealen Verdünnung durch ihre Konzentrationen und berücksichtigt man im gegebenen Beispiel, daß $z_{\text{Na}} = +1$ und $z_{\text{Cl}} = -1$ gilt, so folgt für das Konzentrationsverhältnis im Gleichgewicht:

$$c'_{\text{Na}} \cdot c'_{\text{Cl}} = c''_{\text{Na}} \cdot c''_{\text{Cl}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{c'_{\text{Na}}}{c''_{\text{Na}}} = \frac{c''_{\text{Cl}}}{c'_{\text{Cl}}} \quad (9.9)$$

Für das gegebene Beispiel stehen die Konzentrationen der permeierenden Natrium- und der Chloridionen im umgekehrten Verhältnis zueinander. Die Sulfatkonzentration geht in Gl. (9.9) nicht ein, da die Sulfationen nicht permeieren und am Gleichgewicht nicht teilnehmen.

Frage:

Welche Ionenverteilung ergeben sich für ein System nach Abb. 9.5 im Donnan-Gleichgewicht, wenn auf der linken Seite folgende Mengen eingewogen werden ($V_1 = V_{\text{II}}$):

- a) 0,1 mol/l NaCl,
- b) 0,1 mol/l NaCl + 0,1 mol/l Na_2SO_4 ?

Lösung:

- (1) Bilanz für Na^+ ,
- (2) Bilanz für Cl^- ,
- (3) Elektroneutralität für Phase II,
- (4) Gleichgewichtsbedingung nach Gl. (9.9).

(1), (2) und (3) in (4) liefert das in Tabelle 9.2 zusammengestellte Ergebnis.

Der Vergleich der beiden Ergebnisse zeigt, daß auf dem Weg von Gleichgewicht a) zu Gleichgewicht b) Chloridionen gegen ihren Konzentrationsgradienten aus Phase I in Phase II gewandert sein müssen.

Durch Zuwiegen von Natriumsulfat in Phase I wird das Verhältnis zwischen den Natriumkonzentrationen in Phase I und Phase II vergrößert. Damit Gl. (9.9) weiterhin erfüllt ist, muß sich zur Einstellung des Gleichgewichtes das Verhältnis zwischen den Chloridkonzentrationen in Phase II und Phase I ebenfalls vergrößern.

Da bei Zuwiegen von Natriumsulfat Chloridionen zum Einstellen des neuen Gleichgewichtes aus Phase I gegen ihren Konzentrationsgradienten in die Phase II wandern, wird dieser Vorgang *Pump- oder Donnaneffekt* genannt.

Tabelle 9.2. Ionenverteilung im Donnan-Gleichgewicht (Lösung der Aufgabe)

	Einheit	Phase 0	Phase I	Phase II
a)	mol/l Na^+	1	0,5	0,5
	mol/l Cl^-	1	0,5	0,5
b)	mol/l Na^+	3	0,225	0,075
	mol/l Cl^-	1	0,025	0,075
	mol/l SO_4^{2-}	1	0,1	0

Die Triebkraft für diesen Pumpeffekt ist letztlich die durch Zuwiegen von Natriumsulfat vergrößerte Konzentrationsdifferenz der Natriumionen über der Membran. Aufgrund dieser vergrößerten Konzentrationsdifferenz permeieren die Natriumionen verstärkt und ziehen zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität die Chloridionen mit.

9.5 Druck- und konzentrationsabhängiger Rückhalt

Bei Umkehrosmosemembranen ist nach dem 2-parametrischen Lösungs-Diffusions-Modell der Rückhalt für einen vorgegebenen transmembranen Fluß von der Konzentration unabhängig. Mit zunehmendem Druck und transmembranem Fluß steigt nach diesem Modell der Rückhalt asymptotisch bis auf 100% an.

In Abb. 9.6 ist dieses Verhalten für eine Lösungs-Diffusions-Membran mit der Membrankonstanten $B = 0,05 \text{ m/s}$ dargestellt. Im gleichen Diagramm ist als Messung aufgetragen, wie sich im Vergleich hierzu der Rückhalt einer NF-Membran verhält:

Man erkennt, daß der Rückhalt der NF-Membran wie bei einer Lösungs-Diffusions-Membran mit steigendem Fluß (bzw. steigender transmembraner Druckdifferenz) unterproportional wächst.

Im Unterschied zur Umkehrosmose gilt jedoch, daß der Rückhalt

- einem asymptotischen Grenzwert zustrebt, der von der eingewogenen Feedkonzentration abhängt und deutlich unter 100% liegt und
- bei vorgegebenem Fluß mit zunehmender Konzentration fällt.

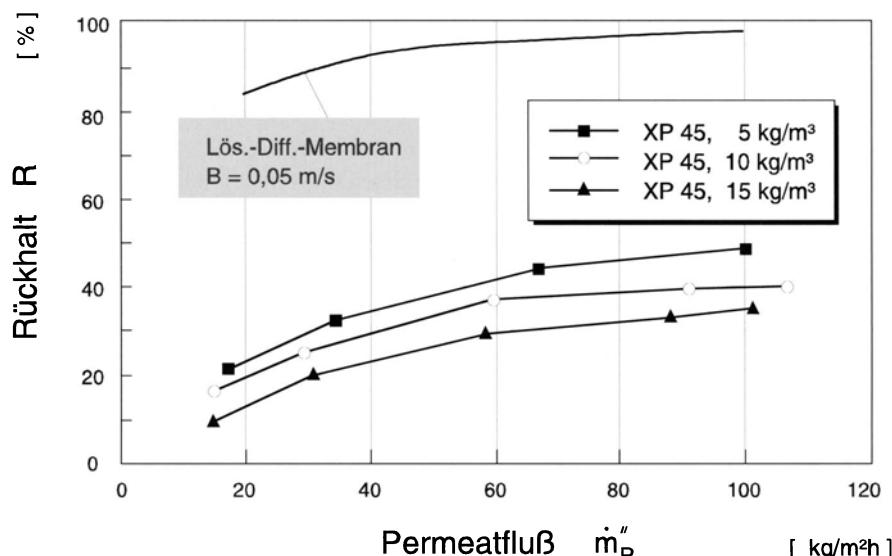


Abb. 9.6. NaCl-Rückhalt bei 25 °C in Abhängigkeit von Fluß und Konzentration für XP45

Diese Effekte sind typisch für NF-Membranen und wurden im Rahmen der bisher durchgeführten Versuche auch bei anderen Salzen immer wieder bestätigt.

Sie sind durch eine Kopplung von Wasser- und Salzfluß durch die Membran zu erklären, d.h. eine Drucksteigerung bewirkt nicht nur eine Zunahme des Wasserflusses (wie beim 2-parametrischen Lösungs-Diffusions Modell), sondern auch eine Zunahme des Salzflusses.

Diese Kopplung erklärt sich beim Modell der mikroporösen Membran durch eine Überlagerung von konvektivem und diffusivem Transport des Salzes. Die diesen Effekt beschreibende Transportgleichung ist die *erweiterte Nernst-Planck'sche Gleichung* [23], nach der der konvektive Transport durch die Porenströmung v und der diffusive Fluß durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials erfolgt:

$$\dot{n}_j'' = c_j^M \cdot v - c_j^M D_j^M \left(\frac{1}{c_j^M} \cdot \frac{dc_j^M}{dx} + \frac{d \ln \gamma_j^M}{dx} \right) - c_j^M D_j^M \frac{z_j F}{RT} \\ \cdot \frac{d\varphi^M}{dx} - c_j^M \frac{D_j^M}{RT} \left(\bar{V}_j - \frac{M_j}{M_w} \bar{V}_w \right) \frac{dp^M}{dx} \quad (9.10)$$

Bei Vernachlässigung der Druckdiffusion und der Ortsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten ergibt sich die gebräuchliche Form Gl. (9.11), bei der klar wird, daß der Salzfluß durch den Porenfluß, den Konzentrationsgradienten sowie durch ein elektrisches Feld verursacht werden kann:

$$\dot{n}_j'' = c_j^M \cdot v - D_j^M \left(\frac{dc_j^M}{dx} \right) - c_j^M D_j^M \frac{z_j F}{RT} \cdot \frac{d\varphi^M}{dx} \quad (9.11)$$

Die einzelnen Ionenflüsse sind dabei über die Elektroneutralitätsbedingung

$$\sum_j z_j \dot{n}_j'' = 0 \quad (9.12)$$

gekoppelt, so daß eine Berechnung des Ionenflusses für ein System mit mehreren Ionen die Lösung eines Systems gekoppelter Differentialgleichungen erfordert, wobei zahlreiche Stoffwerte unbekannt sind und zusätzliche Annahmen über das Gleichgewicht zwischen Porenflüssigkeit und Außenlösung sowie über das elektrische Feld in der Pore erforderlich sind.

Die erweiterte Nernst-Planck'sche Gleichung ist im Prinzip eine brauchbare Grundlage für die Modellierung des Stofftransports bei der Nanofiltration von Salzlösungen. Der praktische Nutzen ist aber gering. Zum einen enthält das zu lösende Gleichungssystem schon im einfachsten Fall einer binären Mischung und bei isothermen Bedingungen sieben (!) Parameter, zum anderen besteht bei einigen dieser Parameter, z.B. der Festionskonzentration, keine reelle Chance, hierfür quantitativ korrekte Werte zu erhalten.

Der Wert der Beziehungen liegt deshalb mehr darin, die ablaufenden Transportvorgänge qualitativ verständlich zu machen und Tendenzen im Trennverhalten erkennen zu lassen.

9.5.1

Druckabhängigkeit

Bei niedrigen transmembranen Flüssen wird der konvektive Ionentransport diffusiv verstärkt, da sich die entsprechenden Terme der Gl. (9.11) aufaddieren. Der Salzfluß wird gegenüber dem konvektiven Wasserfluß verstärkt. Resultierend ist der Salzgehalt im Permeat hoch und der Rückhalt niedrig.

Mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz und zunehmendem Fluß wird in Gl. (9.11) der diffusive Transportterm klein gegenüber dem konvektiven Term. Der Wasserfluß nimmt gegenüber dem Salzfluß zu, d.h. die Permeatkonzentration sinkt und der Rückhalt steigt.

Im asymptotischen Fall kann der diffusive Transport gegenüber dem konvektiven vernachlässigt werden. Aus Gl. (9.11) wird dann:

$$\dot{n}_j'' = c_j^M \cdot v - c_j^M D_j^M \frac{z_j F}{RT} \cdot \frac{dc\varphi^M}{dx} \quad (9.13)$$

Die Permeatkonzentration wird nun durch die Poreneintrittskonzentration festgelegt, wobei sich die einzelnen Ionen über den zweiten Term in Gl. (9.13) gegenseitig beschleunigen bzw. bremsen, und zwar so, daß insgesamt beim Ionentransport kein Strom fließt.

Die Abb. 9.7 und 9.8 veranschaulichen diese Zusammenhänge. Gezeigt ist beispielhaft ein theoretisch berechneter Konzentrationsverlauf für ein Chlor-

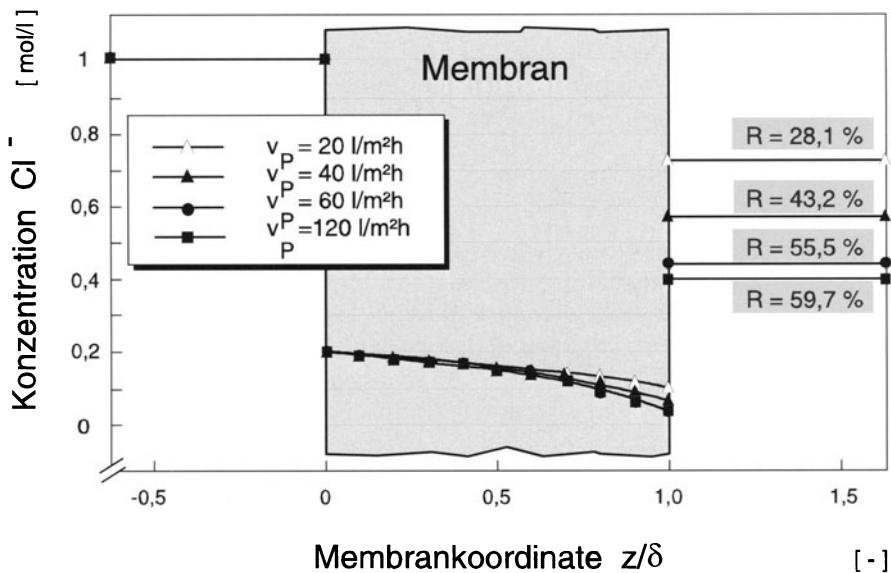


Abb. 9.7. Konzentrationsverlauf über der Membran für verschiedene Permeatflüsse

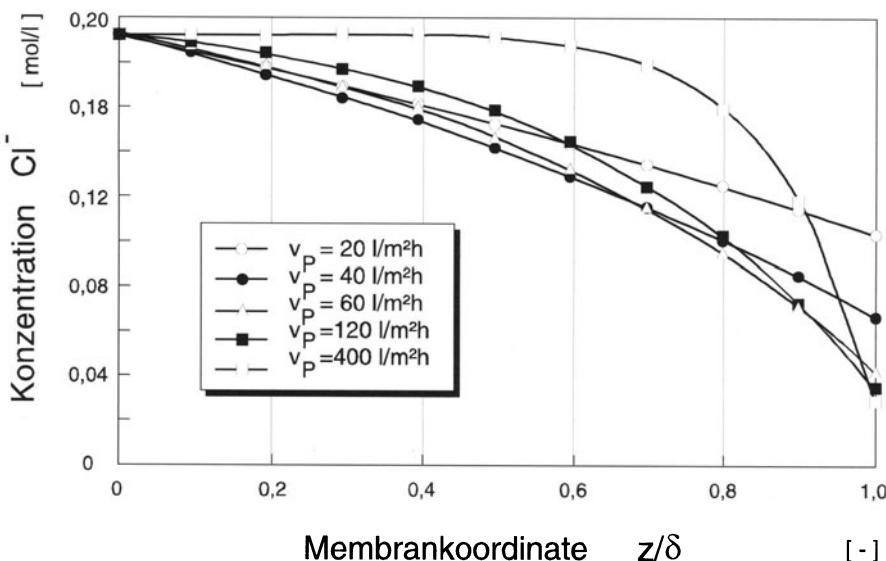


Abb. 9.8. Konzentrationsverlauf in der Membran für verschiedene Permeatflüsse

idion in einer $1 \mu\text{m}$ -dicken Membran. Für die Abbildungen wurde angenommen:

- Feedkonzentration $c_{f,\text{NaCl}} = 1 \text{ mol/l}$,
- Porosität der Membran $\varepsilon = 0,7$,
- Beweglichkeiten der Ionen $D_{\text{Na}}/RT = D_{\text{Cl}}/RT = 1,5 \times 10^{-14} \text{ mols/kg}$,
- Festionskonzentration $X = 5 \text{ mol/l}$,
- Festionswertigkeit $\omega = -1$,
- ideales Donnangleichgewicht auf beiden Seiten der Membran,
- Kolbenströmung in Poren gleichen Durchmessers,
- konstanter Gradient des elektrischen Feldes in der Membran,
- Vernachlässigung elektrischer Doppelschichten,
- Gültigkeit von Gl. (9.11).

Durch das Donnangleichgewicht ist die Konzentration des Chloridions im Poreneintritt vorgegeben. Mit zunehmendem transmembranen Fluß wird der Rückhalt größer, d.h. die Porenaustrittskonzentration sinkt. Der asymptotische Grenzwert liegt im gezeigten Beispiel bei 62,8 %.

Interessant ist der in Abb. 9.8 zu erkennende, gekrümmte Konzentrationsverlauf in der Membran:

- Die Poreneintrittskonzentration ist vom Fluß unabhängig und wird durch das Donnangleichgewicht vorgegeben.
- Die Porenaustrittskonzentration sinkt hingegen mit zunehmendem Fluß, d.h. der Rückhalt der Membran steigt mit zunehmendem Fluß.
- Bei geringem Porenfluß erfolgt der Salzfluß rein diffusiv und ist somit proportional zum Konzentrationsgradienten. Da im stationären Fall der

Salzfluß in jedem Querschnitt konstant ist, muß ein konstanter Konzentrationsgradient vorliegen, d.h. die Konzentration fällt linear von der Poreneintritts- auf die Porenaustrittskonzentration.

- Mit größerem Porenfluß wird das Salz zum Teil konvektiv transportiert. Da der Wasserfluß ebenfalls in jedem Membranquerschnitt gleichgroß ist, ist der konvektive Salzfluß bei hoher Konzentration (z.B. im Poreneintritt) größer als bei niedriger Konzentration (z.B. im Porenaustritt). Um dennoch einen insgesamt konstanten Salzfluß in jeder Membranebene zu erzielen, muß im stationären Fall die Abnahme des konvektiven Transportes durch eine Zunahme des diffusiven Transportes ausgeglichen werden. Das bedeutet aber, daß der Konzentrationsgradient mit fallender Konzentration zunehmen muß. Es ergibt sich der in Abb. 9.8 gezeigte, nach unten gekrümmte Kurvenverlauf.
- Bei sehr hohen Permeatflüssen, d.h. nahe am asymptotischen Rückhalt, liegt die Differenz zwischen Poreneintrittskonzentration und Porenaustrittskonzentration fest. Mit zunehmendem Fluß steigt die absolute Abnahme des konvektiven Salzflusses längs der Pore. Um diese gestiegene Abnahme auszugleichen, muß der diffusive Transport mit Zunahme des Flusses steigen. Dies ist nur durch einen höheren Konzentrationsgradienten möglich. Aus diesem Grund fällt die Porenkonzentration bei größerem Fluß immer später und immer steiler auf die Porenaustrittskonzentration ab.

9.5.2

Konzentrationsabhängigkeit

Die Konzentrationsabhängigkeit des Rückhalts wird zum einen durch das Donnan-Gleichgewicht bewirkt. Je höher die Ionenkonzentration in der Feedlösung ist, desto höher ist nach dem Donnan-Gleichgewicht auch die Konzentration in der Pore und damit letztlich auch im Permeat, d.h. der Rückhalt der Membran fällt mit zunehmender Konzentration.

Ein weiterer Effekt, der die Konzentrationsabhängigkeit des Rückhaltes bewirkt, ist die Abschirmung der Festionen durch die beweglichen Ionen. Abbildung 9.9 zeigt schematisch, daß die negativ geladene Porenwand zu einer elektrischen Doppelschicht in der Pore führt.

Positiv Gegenionen werden in der Nähe der Wand angereichert. Durch die Wechselwirkung zwischen elektrischen Kräften und der thermischen Eigenbewegung der Ionen bildet sich eine Ionenverteilung aus, durch die die Ladung der negativen Festionen zum Poreninnern abgeschirmt wird. Je höher die Konzentration der beweglichen Ionen ist, desto stärker ist die Ladungsabschirmung, d.h. der Einfluß der Festionen nimmt ab. Resultierend können mit zunehmender Feedkonzentration mehr Anionen in die Membran eindringen und der Rückhalt der Membran wird niedriger [24].

Bei ausreichend hohen Konzentrationen sinkt deshalb auch für das Sulfat-anion der Rückhalt in Nanofiltrationsmembranen, wie Abb. 9.10 zeigt:

Mehrwertige Kationen (z.B. Schwermetallionen) werden im Vergleich zu einwertigen Kationen (Na^+ , K^+) in geringerem Maße zum Ladungsausgleich in der Membran angereichert. Als Folge davon ist der Rückhalt von NF-Membranen für mehrwertige Kationen höher als für einwertige.

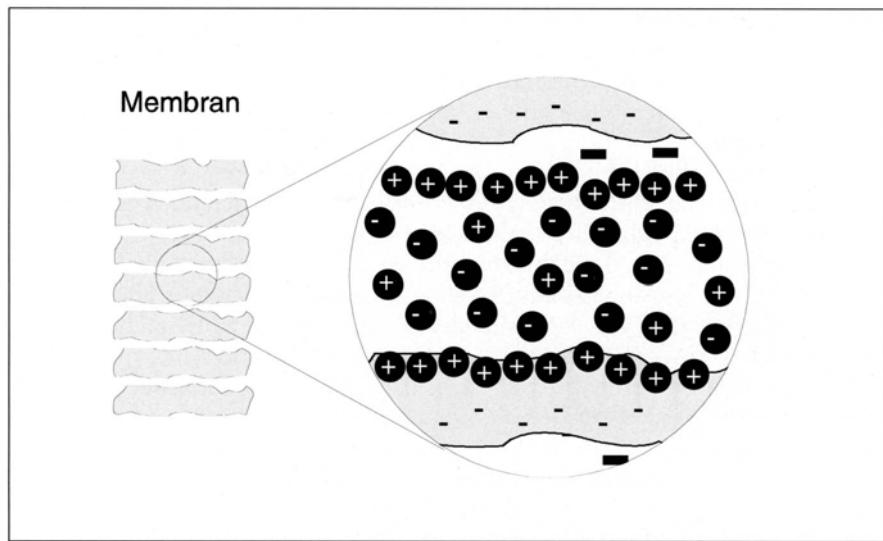


Abb. 9.9. Elektrische Doppelschicht in einer Pore mit negativ geladenen Wänden

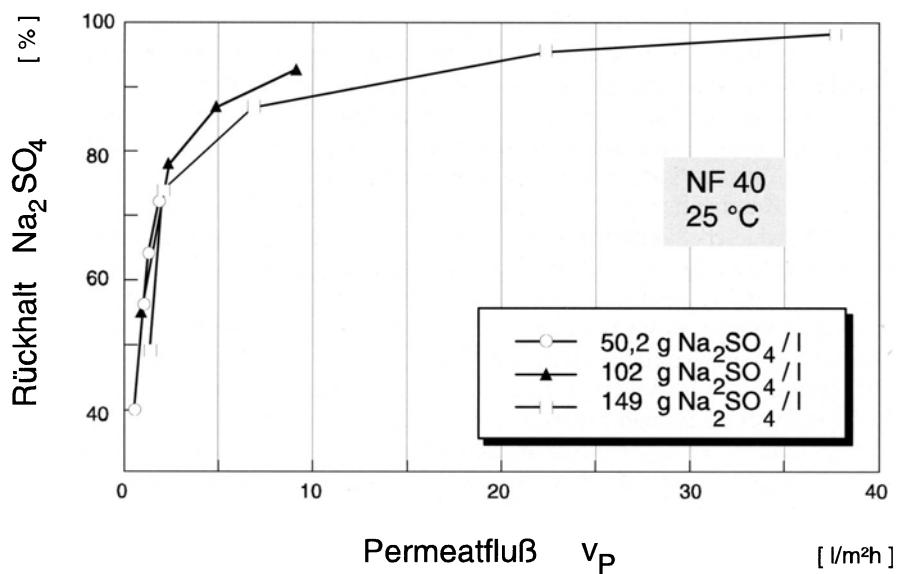


Abb. 9.10. Rückhalt von Na_2SO_4 in Abhängigkeit vom transmembranen Fluß

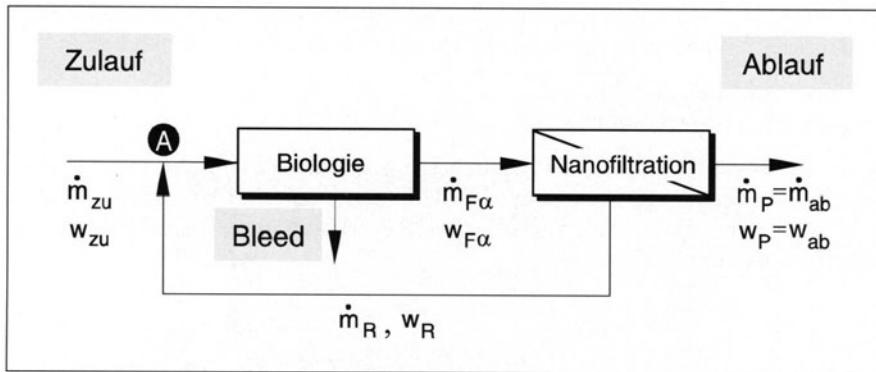


Abb. 9.11. Kreislauf Biologie/Nanofiltration

9.6

Vergleich von Nanofiltration und Umkehrosmose am Beispiel der Kombination Bioreaktor-Membranstufe

Zur Behandlung von Abwässern mit einem hohen Gehalt an biologisch schwer abbaubaren Substanzen müssen klassische biologische Reinigungsstufen lange Verweilzeiten erlauben, d.h. große Beckenvolumina aufweisen. Dies ist kostenintensiv und oft aus Platzgründen nicht möglich. Eine entsprechend Abb. 9.11 ausgeführte Kombination aus Bioreaktor und Nanofiltration mit Rückführung des Konzentrates in den Bioreaktor kann hier zu völlig neuen Problemlösungen führen, weil die Nanofiltration in der Lage ist, nicht abgebaute organische Substanzen zurückzuhalten, während Abbauprodukte und niedermolekulare Salze mit dem Wasser die Membran passieren.

Führt man das Konzentrat der Nanofiltration in den Bioreaktor zurück, so sind hydraulische Verweilzeit und die Verweilzeit der schwer abbaubaren Komponenten im Gegensatz zur klassischen Biologie entkoppelt. Die Biologie arbeitet jetzt bei deutlich höheren Konzentrationen an schwer abbaubaren Substanzen als im Rohwasser vorliegend, wodurch nicht nur deren Verweilzeit angehoben wird, sondern auch die Abbaugeschwindigkeit. Diese steigt nach dem Modell von Monod mit steigender Konzentration an, und zwar solange, bis eine Hemmung durch toxische Substanzen auftritt. Eigene Versuche im Pilotmaßstab über mehrere Monate konnten die Richtigkeit dieser Überlegungen bestätigen: durch die Rückführung erhöhte sich der Abbaugrad gegenüber reinem Durchlaufbetrieb um absolut 9–17 %.

Mit den schwer abbaubaren organischen Stoffen werden im Bioreaktor aber auch nicht abbaubare organische Stoffe und höherwertige Salze, insbesondere Sulfate aufkonzentriert, da diese ebenfalls weitgehend zurückgehalten werden. Chlorid passiert die Membran – wie diskutiert – in hohem Maße.

Weil der Unterschied zwischen Umkehrosmose und Nanofiltration in vieler Hinsicht nur qualitativer Natur ist, ist nun zu fragen, ob auch die Kombination Bioreaktor – Umkehrosmose sinnvoll ist.

In diesem Zusammenhang muß abgeschätzt werden, wie hoch sich die Konzentrationen nicht abbaubarer Verbindungen im System einstellen bei

- Nanofiltrationsmembranen,
- Umkehrosmosemembranen,

wenn das System entsprechend Abb. 9.11 ohne „Bleed“, d.h. ohne Ausschleusung eines Teilstromes – über den Überschüßschlamm beispielsweise –, betrieben wird. Dabei soll vereinfachend ein konstantes lokales Membranrückhaltevermögen, d.h.

$$R = 1 - \frac{w_p}{w_F} = \text{const.}, \quad (9.14)$$

vorausgesetzt werden. Dies trifft in guter Näherung für Salze bei der Umkehrosmose zu. Bei der Nanofiltration trifft diese vereinfachende Annahme beispielsweise für Sulfate allgemein, d.h. bei binären oder Mehrkomponentenmischungen und bedingt bei Chloriden in binärer wäßriger Lösung zu, jedoch nicht bei Chloriden in Anwesenheit von Sulfaten (Donnaneffekt) (Abb. 9.4).

Die Bilanzen um den Punkt A (Vereinigung von Zulauf- und Rückführstrom) lauten für einen inerten Stoff:

$$\dot{m}_{zu} + \dot{m}_R - \dot{m}_{Fa} = 0 \quad (\text{Massenbilanz}) \quad (9.15)$$

$$\dot{m}_{zu} \cdot w_{zu} + \dot{m}_R \cdot w_R - \dot{m}_{Fa} \cdot w_{Fa} = 0 \quad (\text{Stoffbilanz}) \quad (9.16)$$

Hieraus folgt für stationären Betrieb wegen

$$\dot{m}_{zu} = \dot{m}_p \quad (9.17)$$

$$w_{zu} = w_p \quad (9.18)$$

mit der Ausbeute der Membranstufe

$$\Phi = \frac{\dot{m}_p}{\dot{m}_{Fa}} = 1 - \frac{\dot{m}_R}{\dot{m}_{Fa}} \quad (9.19)$$

für das gesuchte Konzentrationsverhältnis

$$\frac{w_R}{w_{zu}} = \frac{1}{1 - \Phi} \left(\frac{w_{Fa}}{w_p} - 1 \right) + 1 \quad (9.20)$$

Mit

$$\frac{\frac{w_R}{w_p}}{w_{Fa}} = \frac{1 - \frac{w_R}{w_{Fa}} (1 - \Phi)}{\Phi} \quad (9.21)$$

und

$$\frac{w_{Fa}}{w_R} = (1 - \Phi)^R \quad (9.22)$$

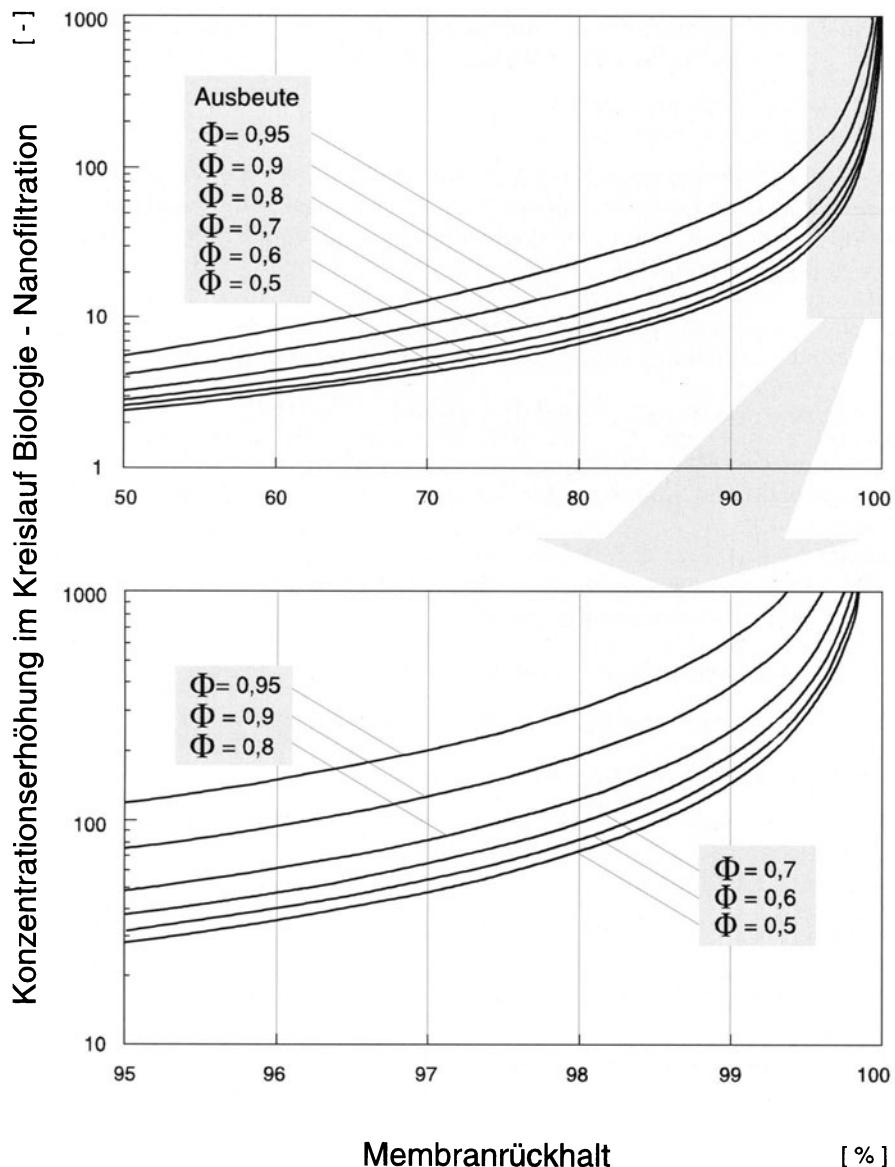


Abb. 9.12. Einfluß der Membranselektivität und der Ausbeute auf die Aufkonzentrierung bevorzugt zurückgehaltener Substanzen

folgt damit schließlich

$$\frac{w_R}{w_{zu}} = \frac{\Phi}{1 - \Phi} \left(\frac{1}{(1 - \Phi)^{R-1} - 1} \right). \quad (9.23)$$

Gleichung 9.23 und die Abb. 9.12 zeigen deutlich, daß die Konzentration an bevorzugt zurückgehaltenen Substanzen im System mit steigendem Membranrückhalt und steigender Ausbeute zunimmt. So beträgt das Verhältnis w_R/w_{zu} für das in nahezu allen Abwässern enthaltene Chlorid bei Einsatz von Umkehrosmosemembranen ($R_{Cl} = 99\%$) und beispielsweise einer Ausbeute $\phi = 80\%$ $w_R/w_{zu} = 247$, während für Nanofiltrationsmembranen ($R_{Cl} < 50\%$) bei einer Ausbeute von $\phi = 80\%$ dieses Verhältnis im schlechtesten Falle nur $w_R/w_{zu} = 3,2$ beträgt.

Entsprechend diesem Verhältnis steigen

- osmotischer Druck und
- die Gefahr von Scaling infolge Überschreiten von Löslichkeitsgrenzen.

Für die Annahme, daß bei der Umkehrosmose die Nettotriebkraft noch $\Delta p - \Delta\pi = 10$ bar betragen soll, ergeben sich damit maximale NaCl-Konzentrationen (Tabelle 9.3) die im Zulauf nicht überschritten werden dürfen, wenn der osmotische Druck begrenzender Faktor ist.

Diese Grenze, berechnet über

$$\Delta p - \Delta\pi = \Delta p - b(w_R - w_{p\omega}) = \Delta p - bRw_R \quad (9.24)$$

mit $b = 8$ bar / Gew.% NaCl

ist für die Umkehrosmose so niedrig, daß sich die Kombination Bioreaktor-Umkehrosmose bei der Mehrzahl chloridhaltiger Abwässer verbietet, während der osmotische Druck für die Nanofiltration selten zum begrenzenden Faktor wird.

Ähnlich verhält sich die Situation hinsichtlich des Härtebildners $CaSO_4$. Die Löslichkeitsgrenze für diesen Härtebildner liegt im binären System $CaSO_4 - H_2O$ bei 2 g/l ($T = 25^\circ C$). Durch Zugaben von Antiscalantmitteln oder in Gegenwart von anderen Salzen wie NaCl wird diese Grenze zwar leicht angehoben. Letzteres kann aber bei der komplexen Zusammensetzung der meisten Abwässer nur durch Experimente quantifiziert werden und soll daher hier nicht berücksichtigt werden. Welche maximalen Konzentrationen im Zulauf zulässig sind, ist für Umkehrosmosemembranen ($R_{CaSO_4} > 99,8\%$) und Nanofiltrationsmembranen ($R_{CaSO_4} > 96 - 98\%$) aus Tabelle 9.4 zu entnehmen. Die extrem niedrige Calciumsulfatkonzentration von 1,6 mg/l bei der Umkehrosmose verbietet hier praktisch ihren Einsatz, im Gegensatz zur Kombination Bioreaktor – Nanofiltration, wo Zulaufkonzentrationen bis zu 30 mg/l $CaSO_4$ zulässig sind.

Das Beispiel verdeutlicht unter anderem den großen Unterschied zwischen $R = 96 - 98\%$ und $R = 99,8\%$. Ein Rückhaltevermögen der Nanofiltration von $R_{CaSO_4} = 96\%$ ist zwar hoch im Verhältnis zum Rückhaltevermögen für NaCl, aber niedrig im Verhältnis zum Rückhaltevermögen der Umkehrosmose!

Tabelle 9.3. Begrenzung der Chloridzulaufkonzentration durch den osmotischen Druck

		Umkehrosmose	Nanofiltration
Arbeitsbereich Abwasser	[bar]	40–60	15–30
max. zulässiger osmotischer Druck	[bar]	20–40	5–20
Rückhalt Chlorid	[%]	99	50
max. zulässige Chloridkonzentration im Rücklauf	[g/l]	25–50	12–50
Konzentrationsüberhöhung ($\Phi = 0,8$)	[–]	247	3,2
max. zulässige Chloridkonzentration im Zulauf Gesamtanlage	[g/l]	0,1–0,2	3,8–15

Tabelle 9.4. Begrenzung der CaSO_4 -Zulaufkonzentration durch die Löslichkeitsgrenzen

		Umkehrosmose	Nanofiltration
Löslichkeitsgrenze CaSO_4	[g/l]	2,0	2,0
Rückhalt Sulfat	[%]	> 99,8	96– 98
Konzentrationsüberhöhung ($\Phi = 0,8$)	[–]	> 1240	60–120
max. zulässige Konzentration CaSO_4 im Zulauf Gesamtanlage	[mg/l]	< 1,6	16– 33

9.7 Zusammenfassung

Das Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Für Anionen steigt der Rückhalt in der Reihenfolge NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} an.
- Bei den Kationen steigt der Rückhalt in der Reihenfolge H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} .
- Mehrwertige Anionen wie Sulfat und Carbonat werden wegen der negativen Ladung der Membran aus der Membran ausgeschlossen. Erst bei sehr hohen Konzentrationen wird die Membranladung soweit abgeschirmt, daß auch diese Ionen in die Membran eindringen und permeieren können.
- Mehrwertige Kationen werden in höherem Maße als einwertige zurückgehalten, da die zur Abschirmung der Festionen nötige Konzentration der Kationen in den Membranporen bei höherer Wertigkeit geringer ist.
- Bei ternären Systemen (ein Kation, zwei Anionen) „verdrängt“ das weniger gut permeierende Anion das leichter permeierende in Richtung des Donnan Gleichgewichtes. Insbesondere für Nitrat und Chlorid werden in Anwesenheit von Sulfat negative Rückhaltegrade ermittelt, d.h. aufgrund

elektrischer Wechselwirkungen permeieren diese Ionen entgegen ihrem Konzentrationsgradienten.

- Mit zunehmender Konzentration nimmt der Rückhalt der Membranen im allgemeinen ab. Dies läßt sich zum einen durch ein Donnan Gleichgewicht zwischen Feed- und Membranflüssigkeit sowie durch eine verbesserte Abschirmung der Festionen erklären.
- Mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz nimmt der Rückhalt zu und strebt einem Grenzwert entgegen.

Die genannten Effekte lassen sich – unter geeigneten Annahmen – mit Hilfe der erweiterten Nernst-Planck-Gleichung (Modell der mikroporösen Membran) modellieren. Allerdings sind der Vorausberechnung von Salzflüssen mit Hilfe dieser Gleichung enge Grenzen gesetzt.

Der Wasserfluß ist bei der Nanofiltration wie bei der Umkehrosmose proportional zur Nettodruckdifferenz über der Membran und läßt sich somit bei bekanntem osmotischen Druck des Feeds leicht abschätzen.

Bei der Aufarbeitung organischer, neutraler Komponenten entfallen die elektrischen Wechselwirkungen. Solche Inhaltsstoffe werden entsprechend ihrer Größe oberhalb eines Molgewichtes von 200 g/mol vollständig zurückgehalten, während kleinere Moleküle entsprechend ihrer niedrigeren Molmasse permeieren können. Für organische Stoffe hat sich gezeigt, daß das erweiterte Lösungs-Diffusions-Modell auf Basis weniger Meßwerte eine gute Berechnung des Trennverhaltens von NF Membranen erlaubt.

Für diese Systeme gilt:

- Der Rückhalt wächst mit zunehmender Molmasse,
- steigt bei gegebener Feedkonzentration mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz und
- sinkt bei gegebenem Druck mit steigender Konzentration.

Für die technische Auslegung einer NF-Anlage müssen – ähnlich wie bei Umkehrosmose und Ultrafiltration – Versuche mit der Realsubstanz im technischen Modul durchgeführt werden.

9.8 Literatur

1. Rautenbach R, Gröschl A (1990) Separation Potential of Nanofiltration Membranes. Desalination 77:73–84
2. Jitsuhara I, Kimura S (1983) Structure and Properties of Charged Ultrafiltration Membranes of Sulfonated Polysulfone. J Chem Eng Japan, Vol 16, No 5
3. Ikeda K et. al. (1988) New Composite Charged Reverse Osmosis Membrane Desalination 68:109–119
4. Bartels et al. Treatment of Water. United States Patent No 4.872.991
5. Mickley MC (1985) A Charged Ultrafiltration Membrane Process for Water Softening. JDA-Journal 1,1; März
6. IVT-Membranatlas, IVT-Aachen
7. Braun G, Niefind HJ (1988) Nanofiltration – zukünftige Möglichkeit der Wasseraufbereitung. Brauindustrie 1:16–21

8. Cadotte J et al. (1988) Nanofiltration Membranes Broaden the Use of Membrane Separation Technology. Desalination, 70 : 77 – 88
9. DOW Chemical Company: Combined Membrane and Sorption Process for Selective Ion Removal European Patent Application. EP 253287
10. Watson BM, Hornburg CD (1989) Low-Energy Membrane Nanofiltration for Removal of Color, Organics and Hardness from Drinking Water Supplies. Desalination 72 : 11 – 22
11. Duranceau SJ, Taylor JS (1989) SOC Rejection by Nanofiltration Proc Ann Conf, Am Water works Assoc, p 1375
12. Fritsch J (1993) Untersuchungen der Aufbereitung von Abwässern aus Textilbleichereien mittels Nanofiltration. amk-preprints 1993, S 53 – 64, GVC Düsseldorf
13. DESALINATION SYSTEMS INC. Removal of Salt from Salt Whey with the DESAL-5 Membrane. Desalination Technical Bulletin No 108
14. Pepper D (1988) RO-Fractionation Membranes. Desalination,
15. Klukas K (1993) Rückgewinnung von Tensiden aus salzhaltigen Industrieabwässern. amk-preprints 1993, S. 197 – 212, GVC Düsseldorf
16. Rautenbach R, Schneider G Membranverfahren zur Weinentalkoholisierung. Studie, IVT Aachen
17. Samhaber WM et al. (1993) Industrielle Nanofiltration zur Vorbehandlung von chemischen Abwässern. amk-preprints 1993, S 65 – 82, GVC Düsseldorf
18. Malisz J (1993) Reinigung von hochbelasteten Abwässern mit einer Nanofiltrationsanlage amk-preprints 1993, S 231 – 244, GVC Düsseldorf
19. Schneider G. Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen. Dissertation IVT Aachen; Shaker Verlag, ISBN 3-86111-810-6 (dort findet sich zusätzliche, weiterführende Literatur)
20. Donnan FG (1925) The Theory of Membrane Equilibria. Chemical reviews, Bd 1
21. Kortüm G. Lehrbuch der Elektrochemie. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße
22. Haase R. Transportvorgänge, Grundzüge der physikalischen Chemie Band III. Steinkopf Verlag, Darmstadt
23. Schlägl R (1964) Stofftransport durch Membranen. Steinkopfverlag, Darmstadt 1964
24. Probstein RF et al. (1973) Brackish Water Salt Rejection by Porous Hyperfiltration Membranes. Desalination, 13 : 303 – 316

10 Ultrafiltration und Mikrofiltration

10.1

Verfahrensbeschreibung

Ultra- und Mikrofiltration sind druckgetriebene Membranverfahren. Bezuglich des Trennbereichs, d.h. der Größe der abzutrennenden Partikel bzw. Moleküle, schließen sie die Lücke zwischen Umkehrosmose und Nanofiltration einerseits und Filtration andererseits (Abb. 10.1).

Der Arbeitsbereich der Ultrafiltration liegt üblicherweise zwischen 3 und 10 bar transmembraner Druckdifferenz, bei der Mikrofiltration zwischen 1 und 3 bar.

Da nicht nur die Partikelabmessungen, sondern auch die Molekül- bzw. Kolloidgestalt sowie Wechselwirkungen zwischen Membran und den zurückgehaltenen Komponenten für die in Abb. 10.1 dargestellte Einordnung von Bedeutung sind, zudem die Trennschnitte der Membranen mehr oder weniger scharf ausgebildet sein können, überschneiden sich die Einsatzbereiche z.T. erheblich und eine klare Trennung kann nur willkürlich erfolgen.

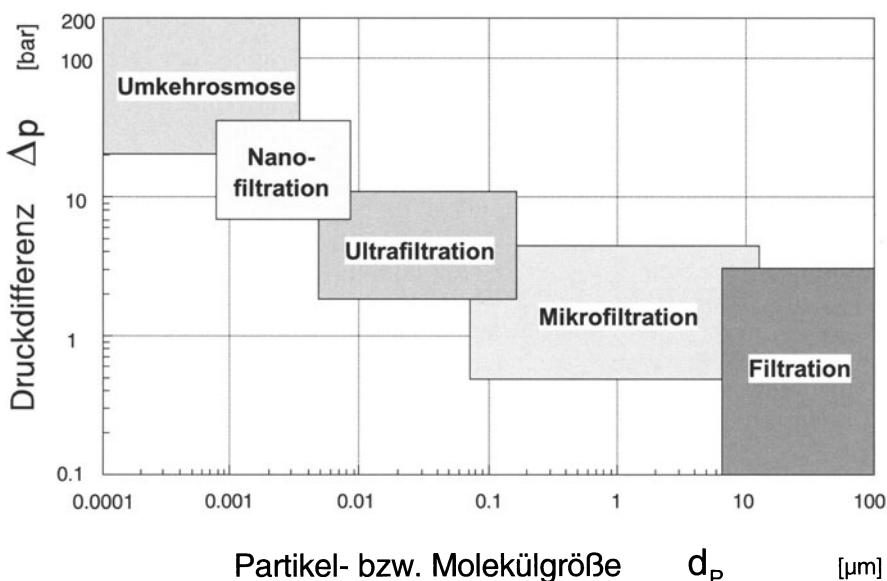


Abb. 10.1. Zuordnung der druckgetriebenen Membranverfahren

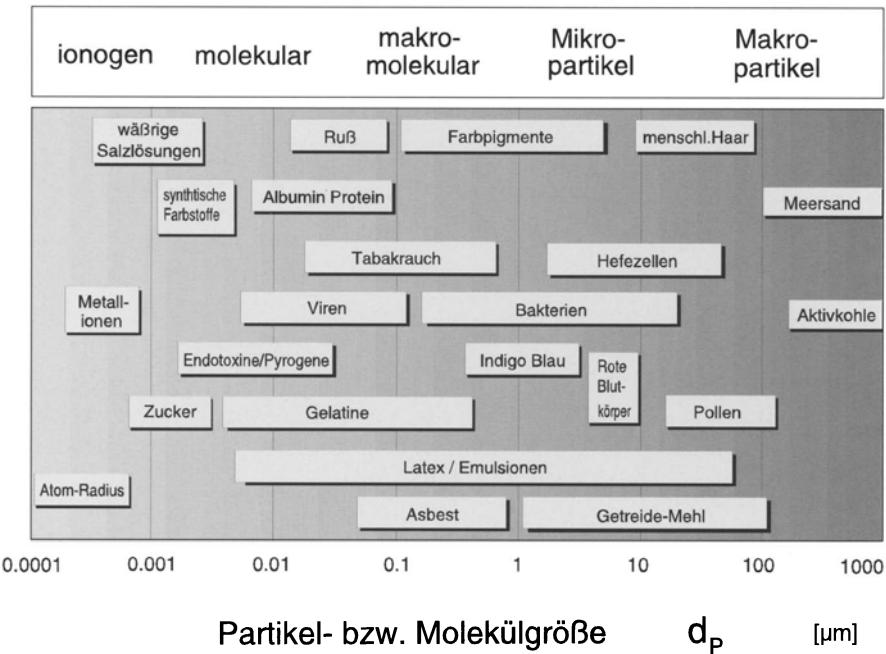


Abb. 10.2. Größenordnung von verschiedenen Partikeln

In Abb. 10.2 ist der Versuch unternommen, die Einteilung „molekular, Mikropartikel, etc.“ anhand allgemein bekannter Stoffe zu veranschaulichen.

Trotz der Vorbehalte bezüglich der Verfahrenseinordnung können der Ultra- und Mikrofiltration einige typische Einsatzbereiche zugewiesen werden:

- Mikrofiltration: Konzentrierung von Suspensionen,
- Ultrafiltration: Fraktionierung von niedermolekular gelösten Stoffen und Makromolekülen.

Ein klarer Trennschnitt bei der Ultrafiltration erfordert dabei, daß die Molekulargewichte der zu fraktionierenden Stoffe sich mindestens um eine Größenordnung unterscheiden, wie z.B. im Falle der Molke bei der Trennung von Proteinen (Konzentrat) und Salz/Lactose (Permeat) [1].

Prozeßführung. Bei Ultra- und Mikrofiltration wird zwischen statischem und dynamischem Betrieb unterschieden. Beim statischen Betrieb (dead end filtration) wird die Membran ähnlich einem Kaffeefilter orthogonal von der Suspension durchströmt, wobei sich alle zurückgehaltenen Partikel auf der Membran ablagern und somit einen zeitlich anwachsenden Filterkuchen bilden. Im Gegensatz dazu realisiert die dynamische Filtration oder auch Querstromfiltration (crossflow) eine membranparallele Überströmung des Feeds.

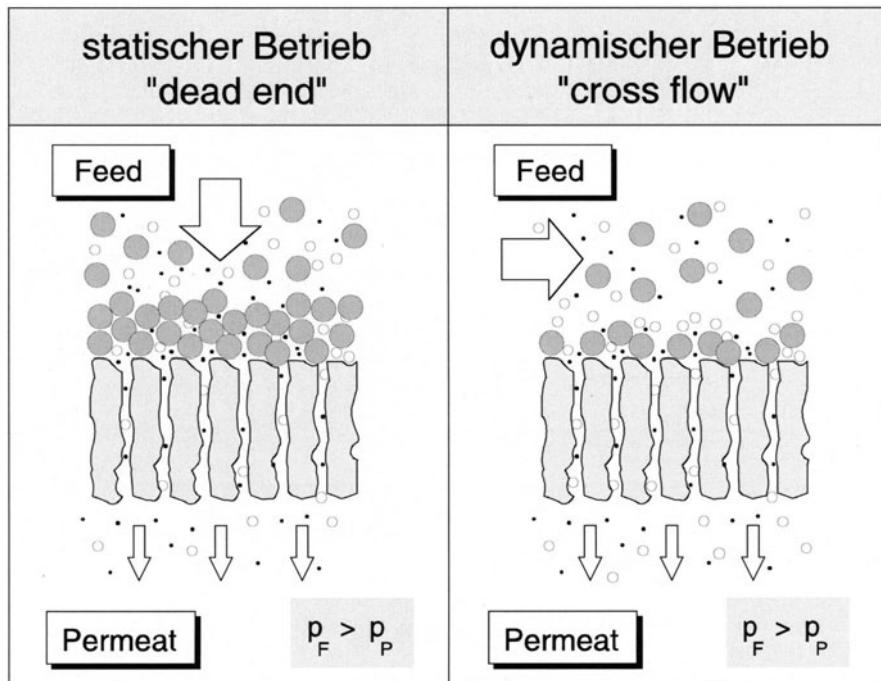


Abb. 10.3. Statischer und dynamischer Betrieb bei der Ultra- und Mikrofiltration

Auch bei der Querstromfiltration lagern sich in der Regel Partikel als Deckschicht auf der Membran ab. Aufgabe der Membranüberströmung ist dabei die Kontrolle der Deckschichtbildung auf der Membran. Mit der Überströmung werden Scher- und Auftriebskräfte an der Oberfläche der Membran erzeugt und abgelagerte Partikel können je nach Stoffsystem aus der Deckschicht in die Kernströmung zurückgeführt werden.

Ist bei einem Stoffsystem ein solcher teilweiser Abtrag der Deckschicht durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten möglich, so spricht man von einer reversiblen Deckschichtbildung. Solche Systeme verhalten sich nach einer Anfahrzeit stationär, d.h. Ablagern und Mitreißen der Partikel stehen im Gleichgewicht, und bei konstanter Deckschichtdicke stellt sich ein stationärer Permeatfluß ein (Abb. 10.4).

Die Struktur und Dicke der sich auf der Membran bildenden Deckschicht ist für die Lage des effektiven Trennschnittes i. a. von größerer Bedeutung als der Aufbau der Membran selbst. Dabei hat die Deckschicht stets eine Verschiebung des effektiven Trennschnittes in Richtung kleinerer Partikeldurchmesser während des Anlagenbetriebes zur Folge. In extremen Fällen kann aus einem Mikrofiltrationsprozeß durch die Deckschicht ein Ultrafiltrationsprozeß werden.

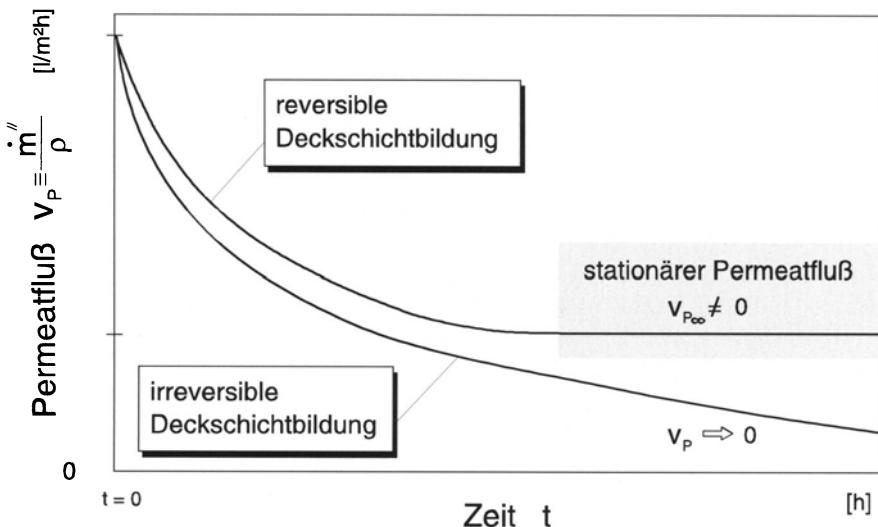


Abb. 10.4. Möglicher zeitlicher Verlauf des Permeatflusses bei der Ultra- und Mikrofiltration

In vielen Anwendungsfällen der Ultrafiltration und praktisch allen Anwendungen der Mikrofiltration findet eine derartige Deckschichtbildung statt. Eine mäßige Deckschichtbildung ist bei der Mikrofiltration häufig sogar erwünscht, da hierdurch die Gefahr einer inneren Membranverblockung durch sehr kleine Partikel vermieden werden kann. In diesen Fällen besitzt die Membran selbst nur noch Trägerfunktion ähnlich dem porösen Stützgerüst einer Compositemembran der Umkehrosmose. Die Querstromfiltration ermöglicht in der Praxis häufig eine einstufige Klarfiltration sogar für schwer filtrierbare Suspensionen, wie sie z. B. in der Biotechnologie, Abwassertechnik oder Lebensmitteltechnik anzutreffen sind.

Es gibt aber ebenso viele Fälle, in denen der Permeatfluß stetig, wenn auch langsam absinkt. Dies kann mit Strukturänderungen der Deckschicht erklärt werden, z. B. durch Einlagern von feinen Partikeln in die zunächst von größeren Partikeln gebildeten Hohlräume. Solche Systeme machen eine Modellierung des Prozesses fragwürdig und erfordern eine periodische Abtragung der Deckschicht, z. B. durch Permeatrückspülung.

Schon jetzt wird deutlich, daß für eine sichere Anlagenauslegung bei der deckschichtbildenden Querstromfiltration – und diese umfaßt insbesondere die Ultra- und Mikrofiltration kolloidaler Suspensionen – der Versuch unter Originalbedingungen, d. h. insbesondere mit dem Originalstoffsystem, unerlässlich ist.

10.2

Membranen in der Ultra- und Mikrofiltration

In der Ultra- und Mikrofiltration eingesetzte Membranen sind ausschließlich Porenmembranen. Ob ein Partikel von der Membran zurückgehalten wird, hängt neben den Betriebsbedingungen vor allem von seiner Größe und Struktur relativ zur Größe und Struktur der Membranporen ab (vgl. Abb. 10.3).

Im Gegensatz zu den dichten „Lösungs-Diffusions-Membranen“ der Umkehrosmose, die nur den diffusiven Transport der übergehenden Komponenten zulassen, findet in Porenmembranen ein vorzugsweise konvektiver Stofftransport statt. Porengröße und Porengrößenverteilung bestimmen dabei die Lage des membrantypischen Trennschnitts.

10.2.1

Mikrofiltrationsmembranen

Die Porengröße von Mikrofiltrationsmembranen liegt im Mikrometerbereich ($\sim 0,08 \mu\text{m} \dots \sim 10 \mu\text{m}$). Die Porengrößenverteilung der Membranen weist dabei ein mehr oder weniger breites Spektrum auf. Charakterisiert werden Mikrofiltrationsmembranen durch Angabe des nominalen Poredurchmessers, d.h. der Porengröße, die als Maximum in der Porengrößenverteilung auftritt. Abbildung 10.5 zeigt die Porengrößenverteilung einer kommerziellen Mikrofiltrationsmembran mit einem nominalen Poredurchmessers von etwa $0,1 \mu\text{m}$.

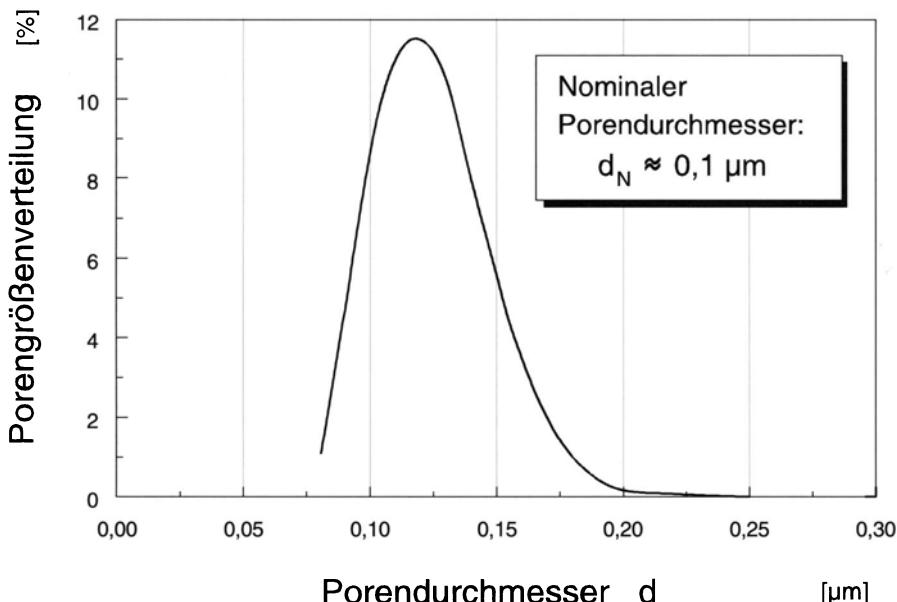


Abb. 10.5. Porengrößenverteilung einer Mikrofiltrationsmembran

Der spezifische Strömungswiderstand von Mikrofiltrationsmembranen ist aufgrund der Porengröße relativ gering. In praktischen Anwendungsfällen ist er gegenüber dem Widerstand der sich ausbildenden Deckschicht zu vernachlässigen, was für Ultrafiltrationsmembranen nicht generell gilt. Aus diesem Grund sind bei der Mikrofiltration keine sehr dünnen Schichten, und damit auch keine asymmetrischen Membranen erforderlich. Viele Mikrofiltrationsmembranen besitzen daher symmetrische Struktur.

Häufig verwendete Werkstoffe für Mikrofiltrationsmembranen sind Polypropylen – PP – und Poly(tetrafluorethylen) – PTFE –, aber auch Celluloseester, Polyamid, Polysulfon, Polyvinylidenfluorid – PVDF – und Polycarbonatverbindungen werden zur Membranherstellung herangezogen.

Sowohl für die Ultra- als auch für die Mikrofiltration stehen seit einigen Jahren neben den organischen Polymerwerkstoffen eine Reihe anorganischer Sinterwerkstoffe zur Verfügung. Neben keramischen Werkstoffen (Aluminium- und Zirkoniumoxid) werden Glas, Aluminium, Edelstähle und faser verstärkter Kohlenstoff verwendet. Alle diese Materialien zeichnen sich durch besonders gute mechanische Eigenschaften sowie hohe thermische und chemische Resistenz aus [2, 3].

10.2.2 Ultrafiltrationsmembranen

Da die Porengrößenverteilungen von Ultrafiltrationsmembranen aufwendig zu bestimmen sind und zudem die Partikelabmessungen der von der Ultrafiltration separierten Stoffe meist unbekannt, in jedem Falle aber für den Anwender sehr unanschaulich sind, wählt man hier als charakteristische Größe das Molekulargewicht der zurückgehaltenen Komponente.

Die Darstellung der membrantypischen Trenncharakteristik erfolgt in der Form des Rückhaltsvermögens für verschiedene Molekulargewichte $R = R(M)$. Sie entspricht der Fraktionsabscheidekurve, wie sie zur Charakterisierung von Sieben und Sichtern in der mechanischen Verfahrenstechnik gebräuchlich ist. Abbildung 2.3 stellt eine derartige Trennkurve für eine typische Ultrafiltrationsmembran dar.

Weil die Ermittlung einer solchen Trenncharakteristik aufwendig ist, begnügt man sich bei der Charakterisierung der Membranen meist mit der Angabe der Grenze, bei der 90% (oder 95%) der Moleküle einer bestimmten Molmasse zurückgehalten werden (Molecular Weight Cut Off). Bei der Bestimmung der molekularen Trenngrenze ist darauf zu achten, daß keine Deckschichtbildung auf der Membran stattfindet, da nicht die Deckschicht sondern die Membran charakterisiert werden soll.

Wegen des Einflusses der Molekülstruktur und der stoffspezifischen Wechselwirkungen zwischen Membran und zurückgehaltener Komponente darf eine solche molekulare Trenngrenze nicht als absolutes Maß für die Trenneigenschaft der betrachteten Membran angesehen werden. Sie ist vielmehr als qualitative Hilfe bei der Auswahl der Membran für ein konkretes Trennproblem zu verstehen. Typische molekulare Trenngrenzen für Ultrafiltrationsmembranen liegen zwischen ca. 1000 und ca. 100 000 D.

Tabelle 10.1. Aufbau und Eigenschaften von Ultrafiltrationsmembranen

	Struktur	Aktive Schicht	Stützschicht	pH-Bereich	T_{\max} [°C]	MWCO [kD]	Cl-Best. [ppm]
anorganisch	asymm./comp.	PS	PP/Polyester	1–13	90	1–500	20
	asymm./comp.	PES	PP/Polyester	1–14	95	1–300	20
	composite	PAN	Polyester	2–10	45	10–400	20
	composite	PA	PP	6–8	80	1–50	20
	asymm./comp.	CA	CA/PP	3–7	30	1–50	20
	composite	PVDF	PP	2–11	70	50–200	20
	composite	PE	Polyester	2–12	40	20–100	20
	composite	FP	k.A.	1–12	65	5–100	1000
Organisch	composite	Zirkonium-oxid	Kohlenstoff	0–14	350	10–300	k.A.
	composite	$\text{A}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	modifiz. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	0–14	400	10–300	k.A.
	asymmetrisch	Al_2O_3	Al_2O_3	1–10	300	0,001– 0,1 µm	k.A.
	composite	$\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha-\text{Al}$	1–10	150	0,004– 0,1 µm	k.A.

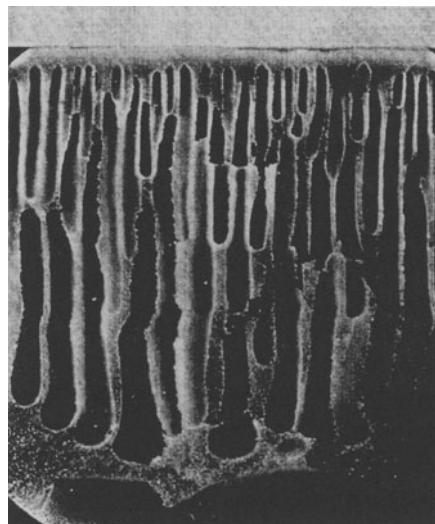
Tabelle 10.1 faßt einige der häufig eingesetzten Werkstoffe für Ultrafiltrationsmembranen zusammen. Darüber hinaus werden noch eine Vielzahl anderer Polymere zur Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen verwendet, die jedoch keine große Bedeutung erlangt haben. Hervorzuheben sind der Werkstoff Polyvinylidenfluorid – PVDF –, der sich insbesondere durch gute Lösungsmittelverträglichkeit auszeichnet, sowie Polyethersulfon – PES –, der wesentlich engere Porengrößenverteilungen zuläßt als Polysulfon.

Im Bereich der Ultrafiltration werden die asymmetrischen Membranen nach dem Prinzip des Phaseninversionsprozesses mit einer grobporösen Stützschicht und einer feinporösen trennaktiven Schicht hergestellt (Abb. 10.6). Die Oberflächenporosität der aktiven Schicht liegt hier deutlich unterhalb von zehn Prozent.

Bei asymmetrischen anorganischen Membranen besteht ähnlich wie bei den Composite Membranen der Umkehrosmose die „aktive Schicht“ aus einem anderen Werkstoff als dem Trägerwerkstoff. Abbildung 1.18 zeigt beispielhaft den Aufbau einer keramischen Membran aus Zirkoniumoxid (aktive Schicht) und Aluminiumoxid (Trägerwerkstoff).

Tabelle 10.1 zeigt auch die Vorteile von anorganischen Membranen, die im wesentlichen in der hohen Temperaturbeständigkeit liegen. Damit werden

Abb. 10.6. Asymmetrische Ultrafiltrationsmembran (PCI-FP 10)



diese Membranen besonders interessant für Pharma- und Lebensmittelindustrie. Darüber hinaus haben anorganische Membranen im Gegensatz zu organischen meist eine hohe Lösungsmittelbeständigkeit. Zu beachten ist allerdings, daß meist nicht die anorganische Membran selbst, sondern die bei der Modulkonstruktion erforderlichen Dichtungen aus organischem Material die Grenze der thermischen und chemischen Beständigkeit diktieren.

10.3

Module in der Ultra- und Mikrofiltration

Die verschiedenen Modulkonstruktionen und ihre prinzipielle Eignung für Ultra- und Mikrofiltrationsanwendungen werden in Kapitel 3 „Modulkonstruktion“ diskutiert. Daher ist es an dieser Stelle ausreichend, auf einige Besonderheiten einzugehen, die bei der Modulauswahl für Ultra- und Mikrofiltrationsprozesse von Bedeutung sind.

Zentrales Problem bei allen Modulen der Ultra- und Mikrofiltration ist die Beherrschung der Deckschichtbildung auf der Membran. Hierbei gibt es modultechnisch verschiedene Möglichkeiten:

Hohe Überströmungsgeschwindigkeiten. Bei Systemen mit reversibler Deckschichtbildung bewirkt eine Erhöhung der Scherkräfte an der Membranoberfläche – beispielsweise durch eine Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit – eine dauerhafte Permeatflussteigerung (Abb.10.7).

Nachteil hoher Überströmungsgeschwindigkeiten ist der damit verbundene hohe Energieaufwand des Prozesses. Aus diesem Grund muß bei der Modulauswahl für einen speziellen Anwendungsfall der deckschichtbildenden Querstromfiltration immer ein Kompromiß gefunden werden zwischen

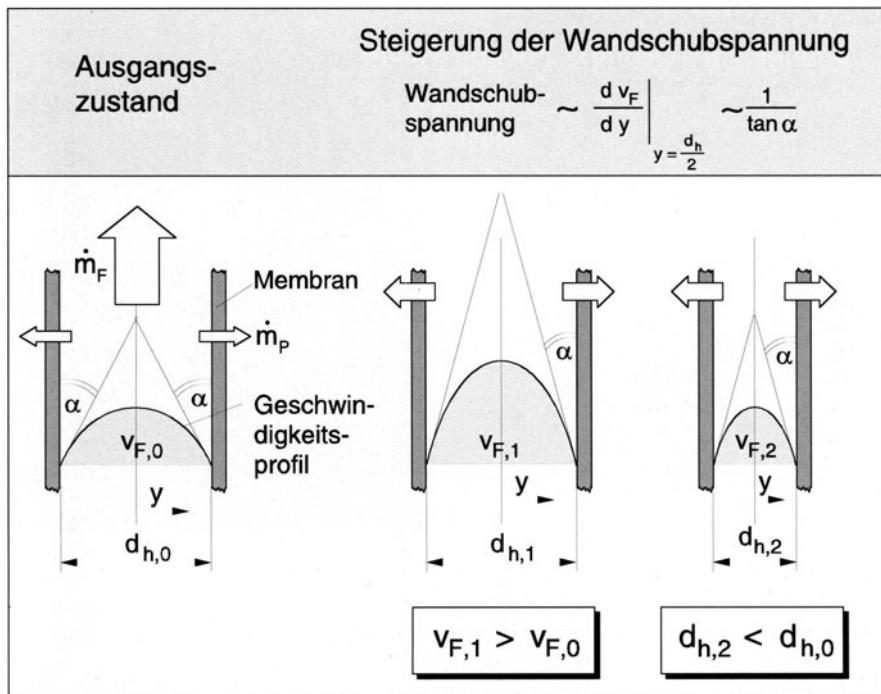


Abb. 10.7. Erhöhung der Scherkräfte an der Membranoberfläche

Permeatflußsteigerung durch Geschwindigkeitserhöhung einerseits und dazu erforderlichem Energieaufwand andererseits.

Höhere Scherkräfte sind auch durch die Wahl kleinerer hydraulischer Durchmesser des Feedkanals erreichbar. Vorteilhaft ist die damit verbundene Steigerung der Packungsdichte des Moduls. Begrenzt wird dieser Effekt durch die Verblockungsneigung der Module bei kleineren Feedkanalabmessungen. Daher besteht bei jedem Anwendungsfall ein Optimierungsbedarf bezüglich der Modulgeometrie.

Permeatrückspülung. Eine weitere Möglichkeit, der Deckschichtbildung auf der Membran entgegenzuwirken, ist die intervallmäßige Rückspülung mit Permeat. Nachdem sich beim Filtrationsbetrieb zunächst eine Deckschicht auf der Membran gebildet hat, wird durch kurzzeitige Druckerhöhung auf der Permeatseite eine Flußumkehr erzwungen mit dem Ziel der Deckschichtablösung auf der Feedseite. Hierdurch lassen sich im Mittel sehr hohe Permeatflüsse erreichen (Abb. 10.8).

Wichtig ist in diesem Falle der zeitliche Verlauf der Druckänderung, insbesondere bei Rückkehr in den Normalbetrieb, da bei zu schnellem „Wiederanfahren“ die Gefahr einer internen irreversiblen Membranverblockung besteht. Durch den Einsatz der Permeatrückspülung werden auch

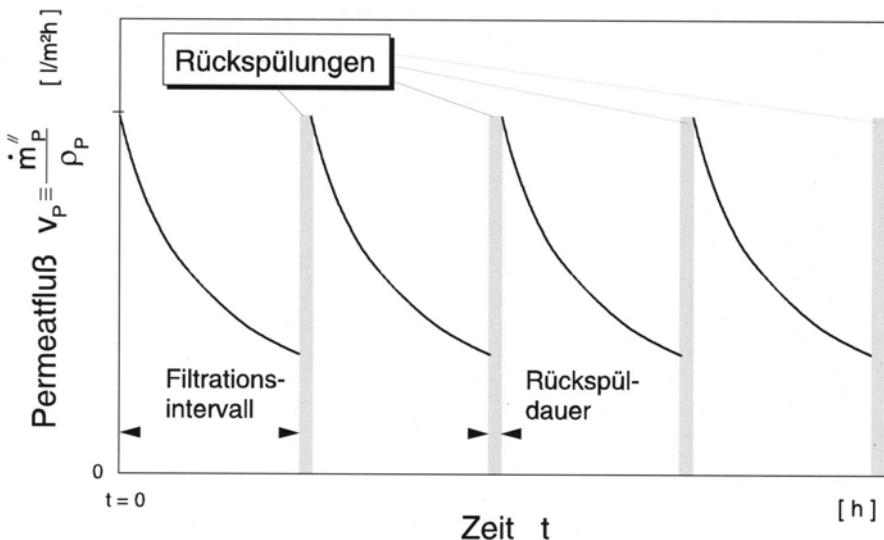


Abb. 10.8. Zeitlicher Permeatflußverlauf bei Betrieb mit Permeatrückspülung

Systeme „filtrierbar“, die beim konventionellen Crossflow-Betrieb eine irreversible Deckschichtbildung zeigen. Voraussetzung ist allerdings die Verwendung permeatseitig druckstabiler Membranen. Dieser Vorteil wird besonders den i. a. teuren keramischen Membranen zugesprochen.

Rotierende Systeme. Eine andere Methode, hohe Scherkräfte mit dem Ziel einer Deckschichtreduzierung zu erreichen, bieten Module mit rotierenden Einbauten. Man unterscheidet hier zwischen Konstruktionen mit axial und radial angeordneten Strömungskanälen, deren Grundbauarten in den Abb. 10.9 und 10.10 dargestellt werden. Diese Module besitzen gegenüber den vorgenannten einen zusätzlichen Freiheitsgrad, da die Wandschubspannung über die Rotordrehzahl gesteuert wird und nicht an die Strömungsgeschwindigkeit der aufzukonzentrierenden Suspension gebunden ist. Auf diese Weise lassen sich wesentlich höhere Wandschubspannungen erzeugen als durch eine reine Überströmung, so daß bei vergleichbaren Filtrationsproblemen auch die zu erwartenden Permeatflüsse deutlich höher liegen [4, 5].

Die Nachteile der Systeme bestehen im hohen Energieeintrag und der damit verbundenen starken Aufheizung des Konzentrates sowie ggf. allen Nachteilen schnell rotierender Bauteile in erosiven Medien. Darüber hinaus liegen die membranspezifischen Investitionskosten höher als bei Modulen ohne bewegte Einbauten.

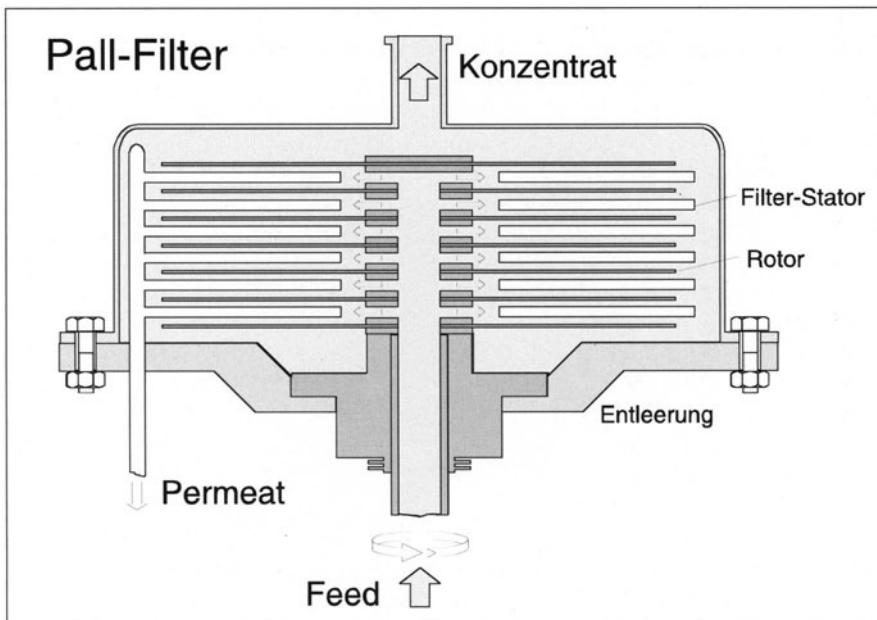


Abb. 10.9. MF-Modul mit radialem Strömungskanal [6]

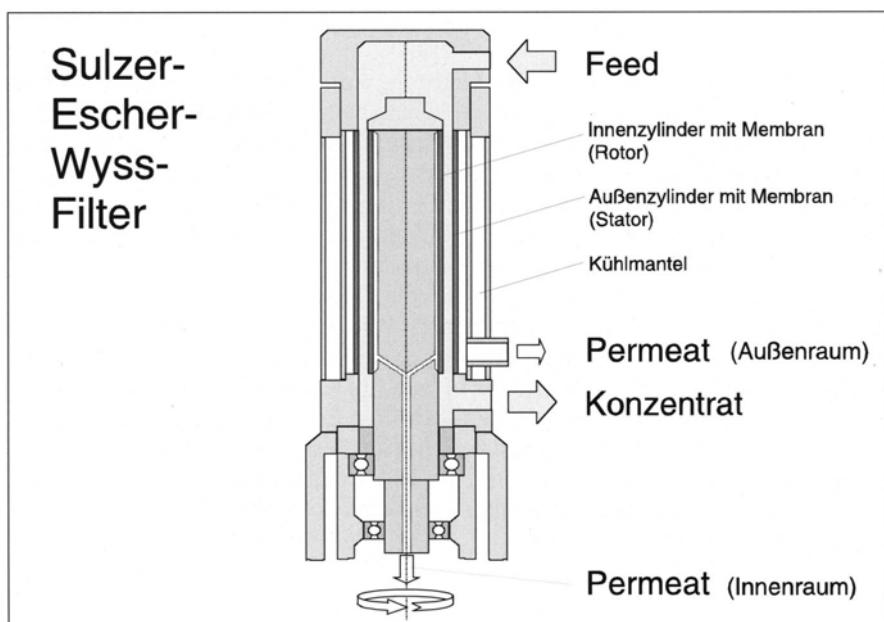


Abb. 10.10. MF-Modul mit axialem Strömungskanal [7]

10.4

Modellierung des Stofftransports bei der Ultra- und Mikrofiltration

In Abschnitt 10.1 wurde bereits auf die beiden Arten der Deckschichtbildung, reversibel und irreversibel, eingegangen. Bei irreversibler Deckschichtbildung kommt der Permeatfluß irgendwann zum Erliegen. Die Beschreibung des Stofftransports erfordert in diesem Fall auch eine Beschreibung des zeitlichen Deckschichtaufbaus. Da eine Modellierung hier wegen der erforderlichen Rechenzeit und der Zahl der freien, experimentell anzupassenden Parameter nicht sehr sinnvoll ist [8, 9], wird im folgenden nur auf Gleichgewichtsmodelle eingegangen.

Gleichgewichtsmodelle setzen reversible Deckschichtbildung voraus. Nach einer Einlaufphase, in der der Permeatfluß infolge des Deckschichtaufbaus zunächst abnimmt, stellt sich ein stationärer Zustand ein (Abb. 10.11).

Die Höhe des stationären Permeatflusses steigt i. a. mit steigender Temperatur, mit steigender Feedüberströmung und mit abnehmender Feedkonzentration. Im Gleichgewichtsfall müssen die mit dem Permeat zur Membran transportierten, aber zurückgehaltenen Komponenten wieder in den Strömungskern zurücktransportiert werden. Für den Fall eines 100%-igen Rückhaltes der Membran bezüglich der Komponente S bedeutet dies:

$$\dot{m}_{S_{zu}}'' = \dot{m}_{S_{ab}}'' \quad (10.1)$$

Dieser Rücktransport kann zum einen auf diffusiven und zum anderen auf hydrodynamischen Effekten basieren (Abb. 10.12). Diffusive Effekte entstehen durch die Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Komponente an der

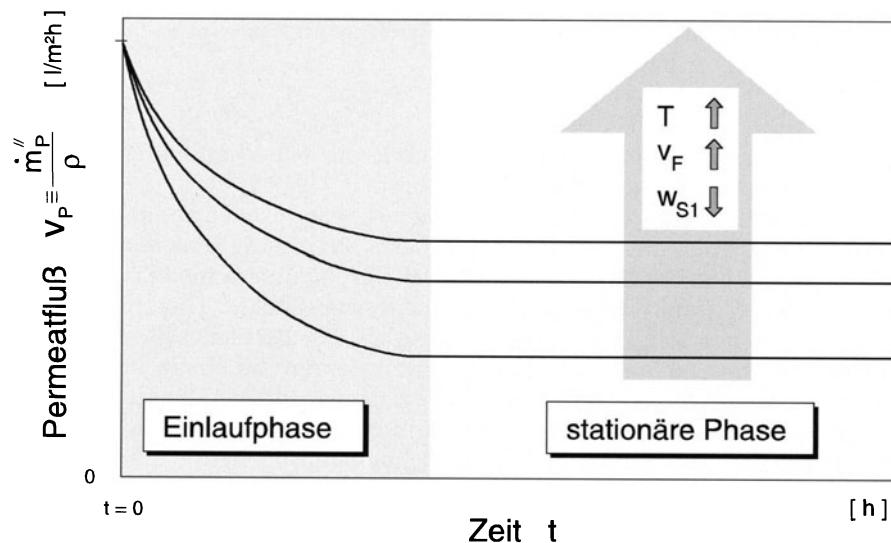


Abb. 10.11. Zeitlicher Verlauf des Permeatflusses bei reversibler Deckschichtbildung

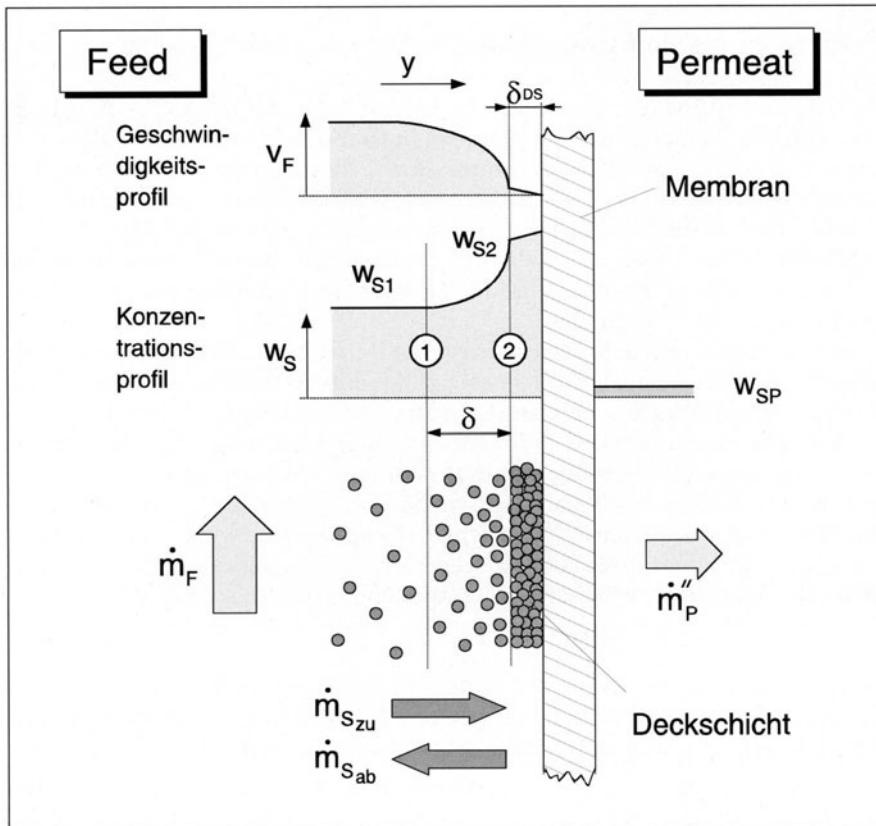


Abb. 10.12. Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofil vor der Membran

Membran, hydrodynamische Effekte durch die Scherkraft aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten an der Membran.

Grundsätzlich sind für den Rücktransport weg von der Membran beide Effekte von Bedeutung. Ihr Einfluß auf den Permeatfluß ist allerdings in Abhängigkeit von der Partikel- bzw. Molekülgröße unterschiedlich groß. Im Bereich der Ultrafiltration dominieren diffusive Effekte. Hier nimmt der Permeatfluß mit steigender Molekülgröße ab. Bei Partikelgrößen $> 0,1 \mu\text{m}$ überwiegen hydrodynamische Effekte und es kommt zu einem Anstieg des Permeatflusses mit der Partikelgröße. Die unterschiedlichen Einflüsse hydrodynamischer und diffusiver Effekte führen zu dem allgemein beobachteten Minimum des Permeatflusses im Überschneidungsbereich von Ultra- und Mikrofiltration bei einer Partikelgröße von etwa $0,1 \mu\text{m}$ (Abb. 10.13) [10, 11].

Zur Beschreibung und rechnerischen Erfassung der physikalischen Vorgänge bei der deckschichtbildenden Querstromfiltration wurden verschiedene Modelle entwickelt, von denen jedes einen mehr oder weniger eingeschränkt

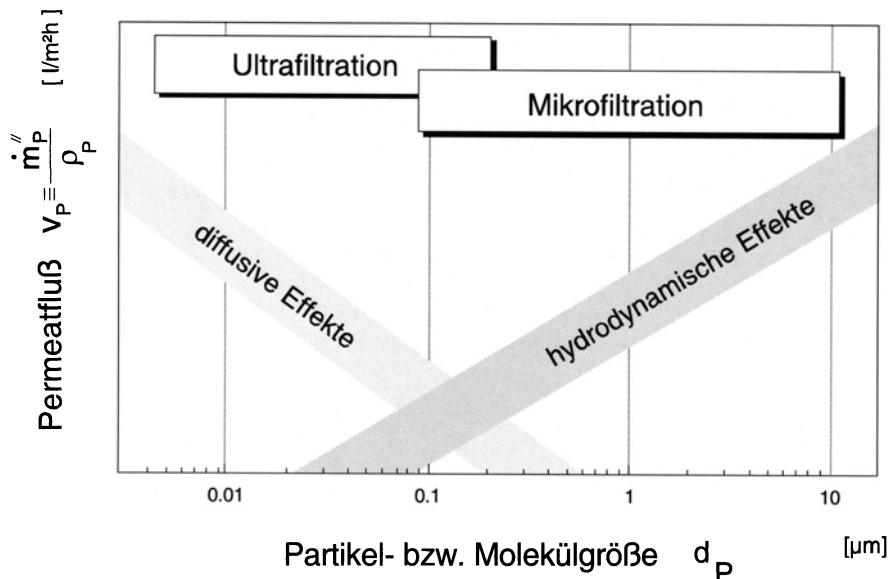


Abb. 10.13. Einfluß diffusiver und hydrodynamischer Effekte auf den Permeatfluß

ten Gültigkeitsbereich besitzt. Aufgrund der Vielfalt der unterschiedlichen Effekte und Stoffsysteme existiert kein universelles Modell.

Der überwiegende Teil der bekannten Modelle läßt sich jedoch je nach zugrundeliegendem physikalischen Effekt den „Diffusionsmodellen“ oder „hydrodynamischen Modellen“ zuordnen. Viele der in Abb. 10.14 aufgeführten Modelle wurden mehrfach erweitert oder ergänzt.

10.4.1

Diffusionsmodelle

Diffusionsmodelle basieren auf den Beziehungen zur Konzentrationspolarisation bei Membranverfahren. Aufgrund des Rückhaltevermögens der Membran entsteht eine Konzentrationsüberhöhung der abgetrennten Komponenten zur Membran hin. Diese bildet bei den Diffusionsmodellen die Triebkraft für den diffusiven Rücktransport der Stoffe in die Kernströmung [1, 12, 13].

Im Kapitel 4 „Stoffaustausch an Membranen“ wurde die Filmtheorie bereits ausführlich vorgestellt. Hier seien noch einmal die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.

Die Integration der Stoffbilanz über die feedseitige Konzentrationsgrenzschicht führt mit den Annahmen

- stationäre Verhältnisse,
- Vernachlässigung membranparalleler Konzentrationsgradienten,
- keine Quellen und Senken, d.h. keine chemischen Reaktionen

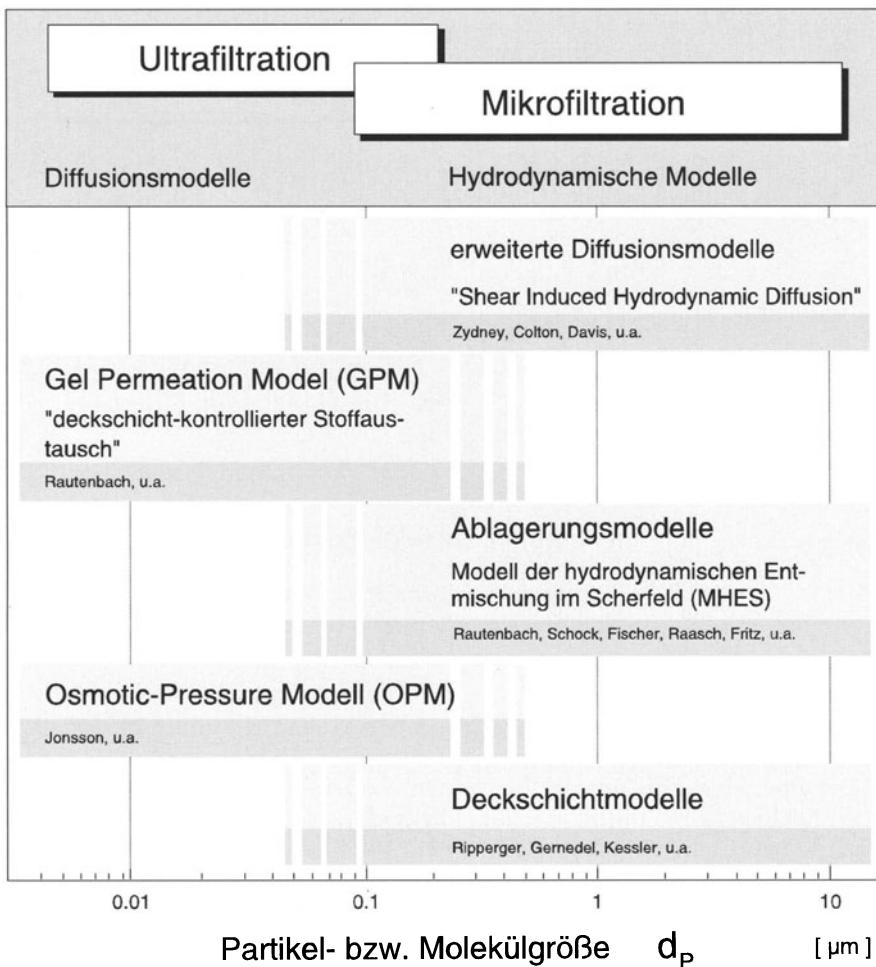


Abb. 10.14. Modelle zur Beschreibung des Stofftransports in der Ultra- und Mikrofiltration

zu einer Beziehung für die Konzentrationsüberhöhung vor der Membran (Konzentrationspolarisation, Gl. 4.5):

$$\frac{w_{S1} - w_{SP}}{w_{S2} - w_{SP}} = \exp \left[- \dot{m}_p'' \int_{y=0}^{y=\delta} \frac{dy}{\rho D_{sw}} \right] \quad (10.2)$$

Da keine Annahmen hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtdichte und des Diffusionskoeffizienten getroffen wurden, gilt diese Gleichung allgemein, d.h. für eine variable Gesamtdichte und variable Diffu-

sionskoeffizienten. Für den Sonderfall konstanter Stoffwerte in der Grenzschicht folgt hieraus:

$$\frac{w_{S1} - w_{SP}}{w_{S2} - w_{SP}} = \exp - \left(\frac{\dot{m}_p''}{\rho_F k} \right) \quad (10.3)$$

Bei vollständigem Rückhaltevermögen, das bei der Ultrafiltration oft vorausgesetzt werden kann, folgt für den Permeatfluß:

$$v_p = \frac{\dot{m}_p''}{\rho_F} = k \ln \left(\frac{w_{S1}}{w_{S2}} \right) \quad (10.4)$$

In dieser Beziehung sind die Konzentrationsgrenzschichtdicke δ und der Diffusionskoeffizient D_{SW} zu einem Stoffübergangskoeffizienten k zusammengefaßt:

$$k \equiv \frac{D_{SW}}{\delta} \quad (10.5)$$

Dieser kann mit hinreichender Genauigkeit mit Hilfe der bekannten Stoffübergangsgesetze berechnet werden:

$$Sh = \frac{k d_h}{D_{SW}} = C Re^a Sc^n \quad (10.6)$$

Hier zeigt sich, daß auch bei den Diffusionsmodellen eine bessere Hydrodynamik in Form einer größeren Re -Zahl eine Permeatflußsteigerung zur Folge hat. Diffusionskoeffizienten für Partikeln und Kolloide werden mit der Stokes-Einstein-Beziehung abgeschätzt. Für kugelförmige Partikeln mit einem Durchmesser d_p gilt:

$$D = \frac{k_B T}{3 \pi \eta d_p} \quad (10.7)$$

Die damit berücksichtigte Diffusion hat ihren Ursprung in der Brownschen Molekularbewegung. Ein Partikel erfährt dadurch von allen Seiten eine Vielzahl von Stößen, die sich nicht immer gegenseitig kompensieren, so daß eine Partikelbewegung damit verbunden ist. Die Intensität der Partikelbewegung hängt entsprechend Gl. 10.7 von der Temperatur und der Partikelgröße ab. Hierin liegt auch die Begründung für die Abnahme der Rücktransportrate und des Permeatflusses mit zunehmender Partikelgröße bei den Diffusionsmodellen.

Deckschichtkontrollierter Stoffaustausch

Nach Gl. 10.2 nimmt die Konzentration des Gelösten an der Membranoberfläche mit steigendem Permeatfluß zu. Wird der Maximalwert, die Sättigungskonzentration erreicht, so kommt es zum Ausfallen der gelösten Inhaltsstoffe und zur Bildung einer Deckschicht auf der Membran.

In diesem Fall ist häufig zu beobachten, daß sich – bei vorgegebenem Strömungszustand – der Permeatfluß unabhängig von der transmembranen Druckdifferenz und vom Membrantyp auf einen konstanten Endwert einstellt (Abb. 10.15).

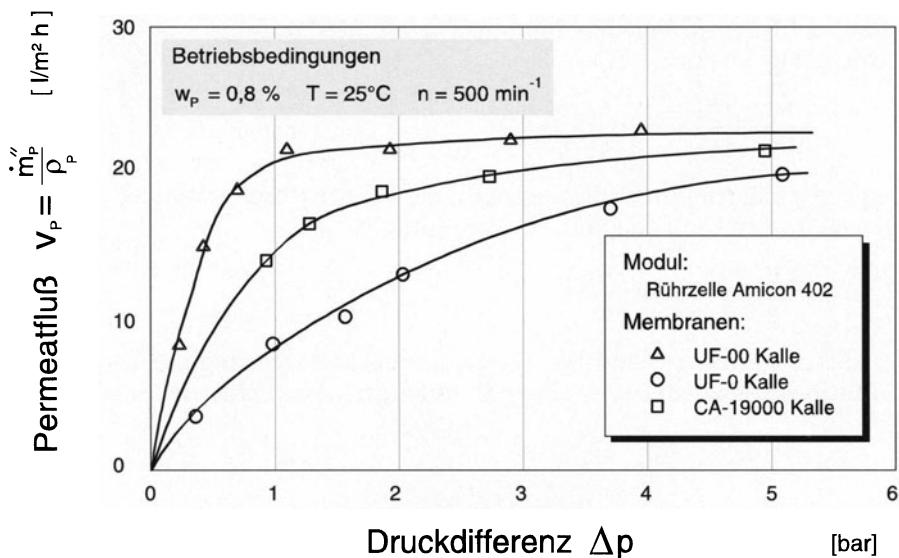


Abb. 10.15. Deckschichtkontrollierter Stoffaustausch

Zeitlich gesehen wächst die Deckschicht so lange an, bis der Permeatfluß auf einen Gleichgewichtswert reduziert ist. Erhöht man die transmembrane Druckdifferenz, so kann sich nur kurzzeitig ein höherer Fluß einstellen bis sich durch weiteres Ausfallen der nun auch verstärkt antransportierten löslichen Inhaltsstoffe die Deckschicht verstärkt und der alte Gleichgewichtszustand wieder eingestellt hat. Eine dauerhafte Flußsteigerung durch Druckerhöhung ist also nicht möglich! Abbildung 10.16 stellt diesen Vorgang für einen idealisierten reversiblen Deckschichtaufbau dar.

Dieses Verhalten ist sofort einzusehen, wenn man die Beziehung für das Konzentrationsprofil vor der Membran – angewendet auf die zum Ausfallen neigende Komponente – diskutiert. Bei idealem Rückhaltevermögen der Membran, was insbesondere für die zum Ausfallen neigenden makromolekularen Komponenten quantitativ zutrifft, folgt aus Gl. (10.4):

$$\left(\frac{v_p}{k}\right)_{\max} = \ln\left(\frac{w_{SG}}{w_{S1}}\right) \quad (10.8)$$

mit w_{SG} als maximal erreichbarer Konzentration (Grenzkonzentration bei Sättigung!) der Komponente s . Damit kann der Lösungsmittelfluß aber nur durch Verbesserung der Strömungsbedingungen, d.h. eine Erhöhung des Stoffaustauschkoeffizienten, verbessert werden.

Abbildung 10.17 zeigt am Beispiel der Ultrafiltration von Sauermolke, wie bei deckschichtkontrolliertem Stoffaustausch durch die Verbesserung der Strömungsbedingungen (hier: Erhöhung der Rührerdrehzahl in der Testzelle) der Permeatfluß erhöht werden kann. Die Abbildung läßt darüber hinaus

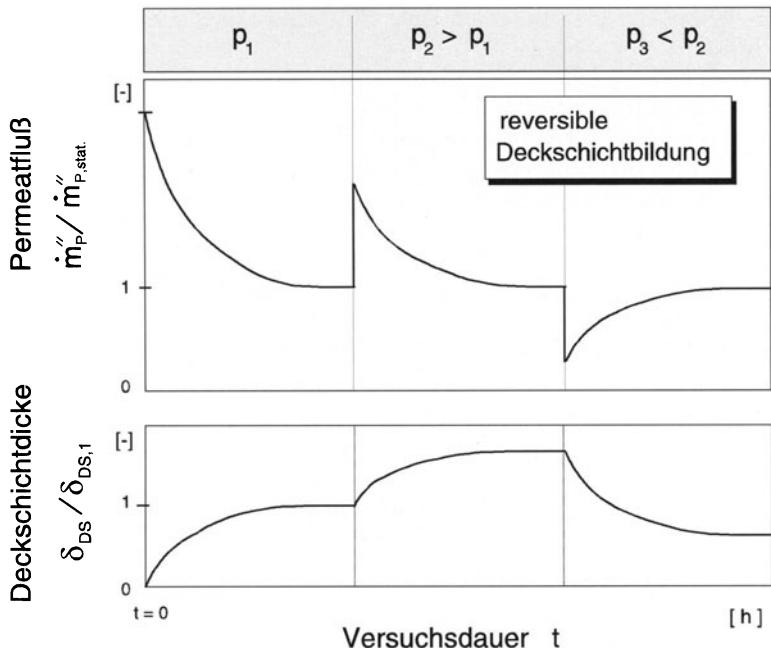


Abb. 10.16. Idealisierter zeitlicher Verlauf von Permeatfluß und Deckschichtdicke bei deck-schichtkontrolliertem Stoffaustausch

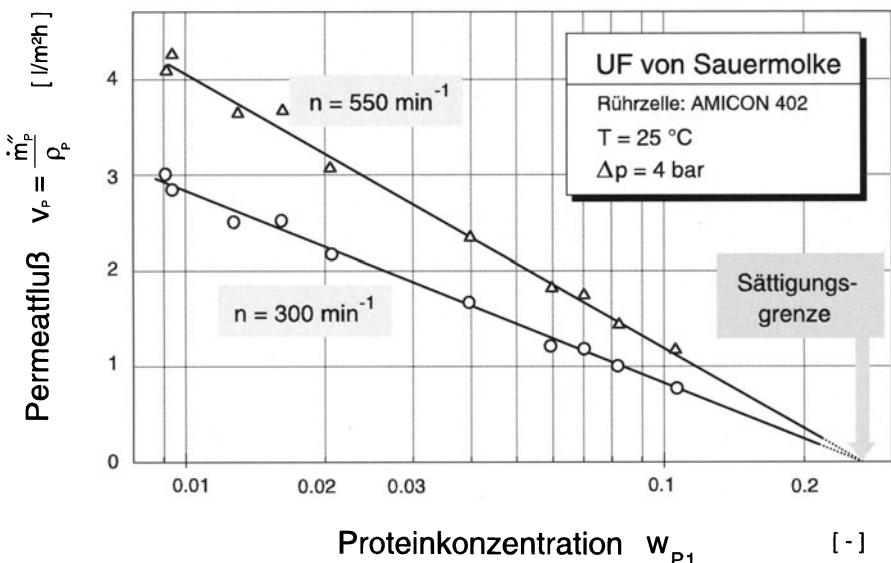


Abb. 10.17. Konzentrationsabhängigkeit des Permeatflusses bei deck-schichtkontrolliertem Stoffaustausch

erkennen, daß der Fluß in jedem Falle Null wird, wenn die Sättigungsgrenze erreicht ist.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß die nach der Modellvorstellung stoffspezifische Grenzkonzentration w_{SG} in vielen Fällen keine reine Stoffgröße ist, sondern von den Betriebsbedingungen des Filtrationsprozesses abhängt. Diese Beobachtungen führten zur Einführung eines konkurrierenden Denkansatzes, des „osmotic pressure model“.

Osmotic Pressure Modell [1, 13]

Dieses Modell geht davon aus, daß auch bei hoher Konzentrationspolarisation keine Deckschicht gebildet wird, sondern daß in diesem Falle auch makromolekulare Lösungen einen signifikanten osmotischen Druck ausüben können, der für die Filtratflußbegrenzung verantwortlich ist. Abbildung 10.18 zeigt exemplarisch, daß die osmotischen Drücke dieser Stoffe tatsächlich bis in die Größenordnung der Betriebsdrücke der Ultrafiltration gelangen können.

Der Permeatfluß wird nun formal analog zur Umkehrosmose beschrieben durch:

$$v_p = \frac{\Delta p - \Delta \pi_w}{R_M} \quad (10.9)$$

Nimmt man auch hier ein ideales Rückhaltevermögen der Membran für die gelöste Komponente an ($w_{SP} = 0$, $\pi_{WP} = 0$), so erhält man mit einem nichtlinearen Ansatz für die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes

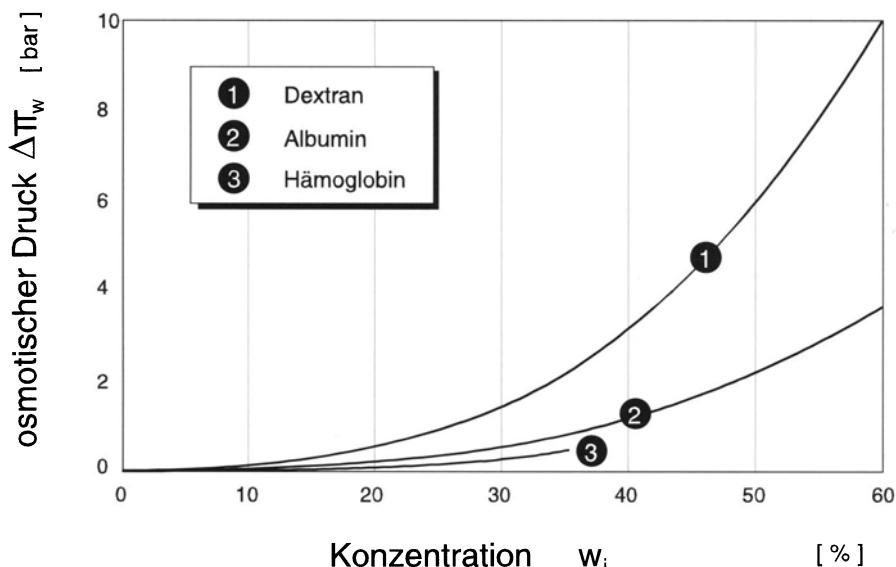


Abb. 10.18. Osmotischer Druck makromolekularer Lösungen

(beachte: der Gültigkeitsbereich des linearen Van't Hoff'schen Gesetzes ist hier deutlich verlassen)

$$\pi_w = a w_{S2}^n \quad (10.10)$$

und der Gleichung für das Konzentrationsprofil:

$$w_{S2} = w_{S1} \exp\left(\frac{v_p}{k}\right) \quad (10.11)$$

schließlich eine implizite Beziehung für den Permeatfluß

$$v_p = \frac{\Delta p - a \left[w_{S1} \exp\left(\frac{v_p}{k}\right) \right]^n}{R_M} \quad (10.12)$$

Typische Werte des Exponenten liegen bei $n \approx 2$. Aus dem exponentiellen Charakter der Konzentrationspolarisation sowie der überproportionalen Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration ist leicht zu ersehen, daß mit ansteigendem Permeatfluß ein zunehmender Anteil der anliegenden statischen Druckdifferenz Δp durch die osmotische Druckdifferenz kompensiert wird und damit nicht mehr zum Stoffübergang beitragen kann. Dies drückt sich grafisch in einem Einmünden des zunächst druckabhängigen Permeatflusses in den druckunabhängigen (im vorherigen Modell als „deckschichtkontrollierten“ Bereich bezeichnet) Ast der Kurve $v_p(\Delta p)$ aus (Abb. 10.19).

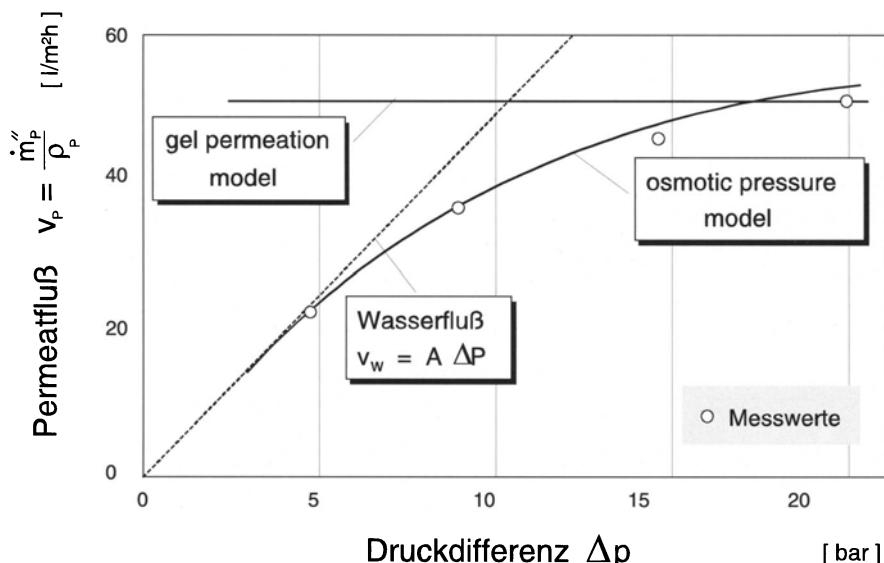


Abb. 10.19. Effektivität der Druckerhöhung nach dem OPM

Das „osmotic pressure model (OPM)“ beschreibt demnach besonders gut den Übergangsbereich zwischen reinem Lösungsmittelfluß und vollständig decksicht-kontrolliertem Fluß.

Die bisher abgeleiteten Beziehungen zur Berechnung des Permeatflusses liefern sowohl bei der Umkehrosmose als auch bei der Ultrafiltration relativ niedermolekularer Lösungen ausgezeichnete Ergebnisse – Rechnung und Experiment stimmen sehr gut überein. Bei der Ultrafiltration makromolekularer Lösungen stellt man jedoch Diskrepanzen zwischen dieser Theorie und dem Experiment in der Größenordnung von zehn Prozent fest, und zwar derart, daß die vorausberechneten Permeatflüsse zu klein sind. Dabei stellen sich immer dann keine befriedigenden Ergebnisse ein, wenn hohe Wandkonzentrationen vorliegen und damit große Konzentrationsunterschiede zwischen der membrannahen Zone und dem Kern der Strömung möglich sind. Mit hoher Wandkonzentration ändern sich aber die Stoffwerte innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht.

Wie Tabelle 10.2 zeigt, liegt beispielsweise die Änderung der Gesamtdichte bei der Umkehrosmose noch im Bereich von ein bis zwei Prozent, ist also praktisch vernachlässigbar. Bei der Ultrafiltration makromolekularer Lösungen hingegen sind die Unterschiede der Gesamtdichte innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht merklich größer und daher nicht mehr zu vernachlässigen [15].

Das Problem ist hier lösbar, wenn man vor der Integration der Gleichung (10.2)

$$\frac{w_{S1} - w_{SP}}{w_{S2} - w_{SP}} = \exp \left[- \dot{m}_P'' \int_{y=0}^{y=\delta} \frac{dy}{\rho D_{sw}} \right] \quad (10.13)$$

die Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtdichte und des Diffusionskoeffizienten z. B. durch Ansätze der Form

$$\rho = \rho_1 \exp(a_1(w_s - w_{S1})) \quad (10.14)$$

$$D_{sw} = D_{sw1} \exp(-a_2(w_s - w_{S1})) \quad (10.15)$$

berücksichtigt.

Für den Fall des Stoffsystems Albumin/Wasser mit

Zulaufkonzentration	$w_{S1} = 0,03$
Sättigungskonzentration	$w_{S2} = 0,50$
variabler Gesamtdichte	$a_1 = 0,3179$
variablem Diffusionskoeffizienten	$a_2 = 0,1091$

Tabelle 10.2. Änderung der Gesamtdichte aufgrund der Konzentrationspolarisation

Stoffsysteem (L = Wasser)	Zulaufkonz. w_{S1} [%]	Dichte im Zulauf ρ_1 [kg/m^3]	Wandkonz. w_{S2} [%]	Dicht an der Wand ρ_1 [kg/m^3]
Kochsalz	3	1,02	6	1,04
Hämoglobin	3	1,01	28	1,10
Albumin	3	1,011	50	1,17
Dextran	3	1,01	60	1,18

berechnet man auf diese Weise z.B. eine Veränderung der Konzentrationspolarisation von

$$\frac{v_p}{k} = 2,810 \quad \text{auf} \quad \frac{v_p}{k} = 2,921 \quad (10.16)$$

Wie das Zahlensbeispiel zeigt, erhöhen sich bei Berücksichtigung konzentrationsabhängiger Stoffwerte die berechneten Permeatflüsse gegenüber dem Fall, in dem zwar auch der Stoffübergangskoeffizient mit den Stoffdaten der Kernströmung berechnet wird, die Stoffwerte innerhalb der Grenzschicht aber als konstant angesehen werden.

Die in der Literatur oft beschriebene Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bei der Ultrafiltration makromolekularer Lösungen ist daher weniger der Filmtheorie selbst anzulasten als dem Umstand, daß die Variation der Stoffwerte nicht berücksichtigt wurde.

10.4.2

Hydrodynamische Modelle

Bei größeren gelösten Partikeln ($> 0,1 \mu\text{m}$) versagen die in Abschnitt 10.4.1 abgeleiteten Beziehungen. Hier werden im Experiment weit höhere Permeatflüsse gemessen als bei Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Stoffwerte errechnet. Abbildung 10.20 zeigt beispielhaft, daß dieser Unterschied mehr als eine Größenordnung betragen kann.

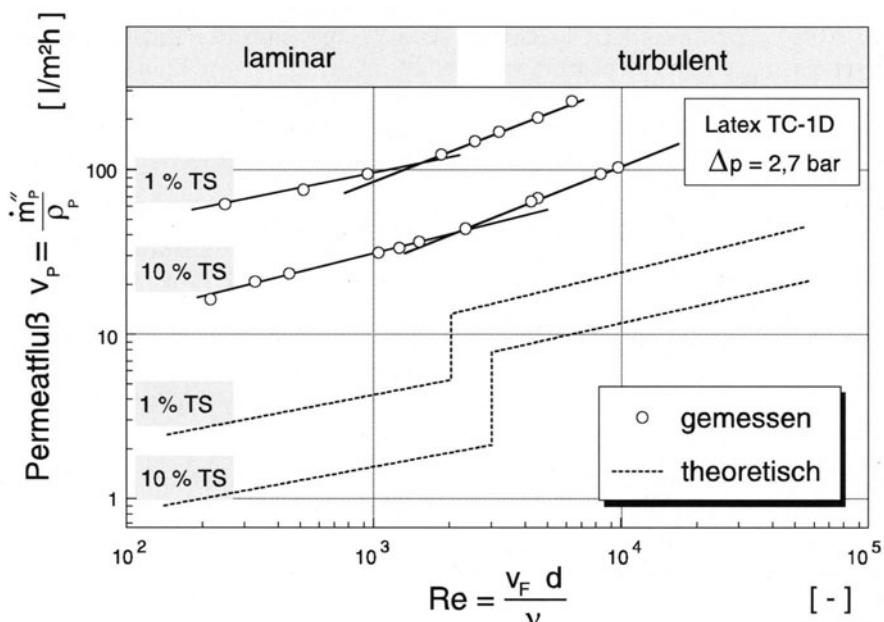


Abb. 10.20. Abweichungen zwischen Theorie und Experiment bei der Ultrafiltration kolloidaler Suspensionen.

Tabelle 10.3. Einfluß der Strömungsbedingungen auf den Stofftransport kolloidaler Suspensionen

Stoffsystem		Exponent der Re-Zahl	Quelle
Elektrotauchlack	15 % TS	1,234	Porter [9]
Elektrotauchlack	8 % TS	1,166	Porter [9]
Kaolin	2,10 µm	1,2	Schock (IVT) [1]
Quarzmehl	2,60 µm	1,2	Schock (IVT) [1]
Latex	0,19 µm	1,1	Porter [9]
Latex	0,42 µm	1,09	Kortenbusch (IVT) [5]
Latex	1,57 µm	1,09	Kortenbusch (IVT) [5]
Latex	5,20 µm	1,12	Kortenbusch (IVT) [5]
Latex	10,2 µm	1,12	Kortenbusch (IVT) [5]

Noch signifikanter aber ist die Tatsache, daß sich hier der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf den Stofftransport qualitativ von den Angaben der aus Analogiebetrachtungen abgeleiteten Stoffübergangsgesetze unterscheidet. In den Stoffübergangsgesetzen für die turbulente Rohrströmung beispielsweise variieren die Exponenten der Reynoldszahl und Schmidtzahl quellenabhängig geringfügig, in jedem Falle ist aber der Exponent der Reynoldszahl kleiner als eins. Experimente mit Partikeln im kolloidalen Bereich ergeben hingegen eine überproportionale Abhängigkeit des Permeatflusses von der Reynoldszahl, wie Tabelle 10.3 zeigt [6, 8, 10]. Für kolloidale Gemische können demnach die Entmischungsercheinungen vor der Membran nicht mehr mit molekularen Transportvorgängen, d.h. mit der Diffusion, erklärt werden, so daß die bisher vorgestellten Modelle nicht auf das Membranverfahren Mikrofiltration angewendet werden können. Hier spielen hydrodynamische Effekte die dominierende Rolle.

Zentrale Größe aller hydrodynamischen Modelle ist eine membranparallele Kraft aufgrund der Überströmung, die für den Rücktransport der abgetrennten Stoffe in die Kernströmung verantwortlich ist. Hier geht immer das wandnahe Geschwindigkeitsprofil und die damit verbundene Scherkraft, allgemein als Wandschubspannung bezeichnet, in die Modellbildung mit ein. Je nach Art der Integration dieser membranparallelen Kraft in die Stofftransportmodellierung werden drei verschiedene Modelltypen unterschieden:

- erweiterte Diffusionsmodelle,
- Ablagerungsmodelle und
- Deckschichtmodelle.

Erweiterte Diffusionsmodelle. Bei der Beschreibung der Diffusionsmodelle wurde gezeigt, daß der von der Brownschen Molekularbewegung her stammende Diffusionskoeffizient und damit auch der Permeatfluß mit steigender Partikelgröße abnimmt. Die erweiterten Diffusionsmodelle führen daher eine

„shear-induced hydrodynamic diffusion“ über einen effektiven Diffusionskoeffizienten ein [14, 17, 18]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{B d_p^2 \tau_w}{\eta} f_{(w_{s1})} \quad (10.17)$$

Der so definierte effektive Diffusionskoeffizient ist von der Wandschubspannung τ_w und von der Partikelgröße abhängig. Im Gegensatz zur klassischen Diffusion steigt bei dieser Modellbildung der Rücktransport und damit der Permeatfluß mit steigender Partikelgröße.

Über eine konzentrationsabhängige Funktion können mit diesem Modell eine Vielzahl experimenteller Werte angepaßt werden. Nachteil ist allerdings, daß diese Art der Modellbildung nicht von den physikalischen Effekten ausgeht sondern rein empirisch vorgeht [19].

Ablagerungsmodelle. Der überwiegende Teil der Ablagerungsmodelle geht von einer Kräftebilanz an einem Einzelpartikel auf der Membranoberfläche aus.

Das „Modell der hydrodynamischen Entmischung im Scherfeld“ setzt dabei eine membranparallele Schleppkraft der Hauptströmung und eine Haftkraft, die proportional der vom Permeatfluß auf das Partikel ausgeübten membranorthogonalen Schleppkraft wirkt, ins Gleichgewicht (Abb. 10.21).

Falls die Haftkraft F_N kleiner ist als die membranparallele Schleppkraft, wird das Teilchen fortgetragen, im anderen Fall abgelegt. Für den Fall der turbulenten Kanalströmung erhielt Schock mit der Annahme, daß sich der Partikelmittelpunkt in einem Bereich der Geschwindigkeitsgrenzschicht befindet, in dem sowohl laminare als auch turbulente Reibungskräfte von Bedeutung sind, eine gute Anpassung der Versuchsergebnisse (Abb. 10.22) [10].

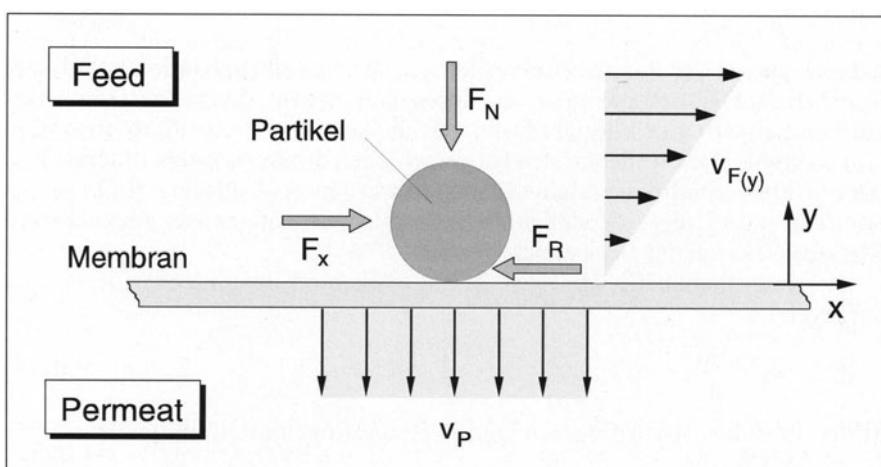


Abb. 10.21. Strömungsverhältnisse an einem Kolloid

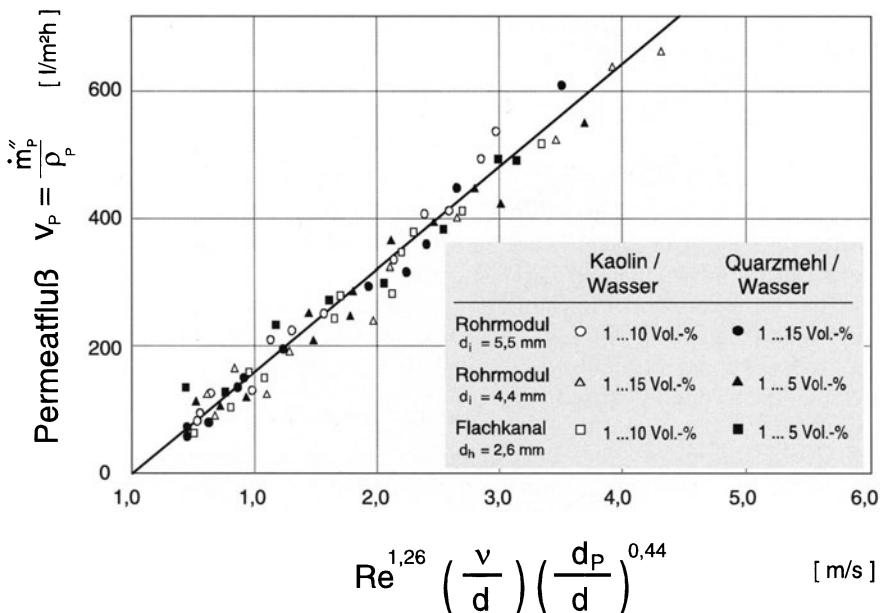


Abb. 10.22. Permeatfluß bei der Mikrofiltration von Kaolin/Wasser- und Quarzmehl/Wasser-Suspensionen im Rohr- und Flachkanalmodul

Seine Modellgleichung

$$v_p = k_1 Re^{1,26} \frac{v}{d_h} \left(\frac{d_p}{d_h} \right)^{0,44} \quad (10.18)$$

mit einem Wert für den Modellparameter

$$k_1 = 4,7 \cdot 10^{-5}$$

hat sich als bei der Permeatflußvorhersage für die Mikrofiltration kolloidaler Suspensionen außerordentlich erfolgreich erwiesen, deren Partikeln starr sind und eine deutlich höhere Dichte als die kontinuierliche Phase (i. a. Wasser) besitzen. Dabei ergeben sich für verschiedene große Partikeln unterschiedliche Kräfteverhältnisse. Kleine Partikeln werden eher abgelagert als große. Somit bestätigt diese Modellvorstellung auch den allgemein beobachteten Klassiereffekt bei der Deckschichtbildung.

Die wesentlichen Gleichungen des Modells sind im folgenden kurz wiedergegeben:

$$v_p = \frac{v_k}{\mu} \quad (10.19)$$

Mit v_k als axialer Anströmgeschwindigkeit des Kugelmittelpunktes und

$$\frac{v}{v^*} = 3,0 \gamma^{*0,44} \quad (10.20)$$

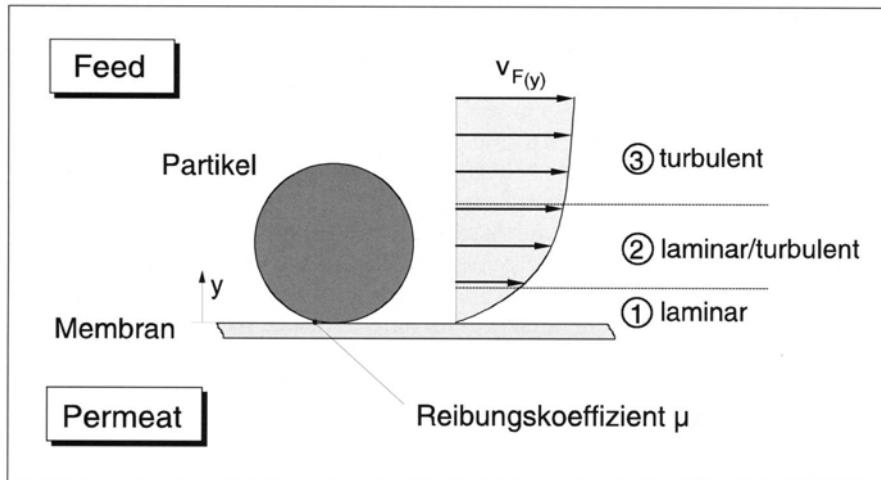


Abb. 10.23. Geschwindigkeitsgrenzschicht auf der Feedseite der Membran

als Gleichung für das Geschwindigkeitsprofil in der Grenzschicht „laminar/turbulent“.

Dabei gilt:

$$v^* \equiv \left(\frac{\tau_w}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$y^* = \frac{v^* y}{v}; \quad \text{hier} \quad y = \frac{d_p}{2}$$

Die Kombination dieser Gleichungen führt, wenn alle Konstanten einschließlich des ohnehin unbekannten Reibungskoeffizienten zusammengefaßt werden, direkt zu Gl. 10.18.

$$\tau_w \equiv \frac{p' d_h}{4} = 0,3164 \frac{\rho_L}{8} Re^{\frac{7}{4}} \frac{v^2}{d_h^2} \quad (\text{Blasius-Gesetz}) \quad (10.21)$$

Die Grenzschichttheorie [26] unterteilt das Geschwindigkeitsprofil der voll ausgebildeten turbulenten Rohrströmung in 3 Bereiche:

1. Wandnah, laminar $\frac{v}{v^*} = y^* \quad 0 < y^* < 7$
2. Pufferschicht, laminar/turbulent $\frac{v}{v^*} = 3,0 y^{*0,44} \quad 7 < y^* < 35$
3. Kernströmung, turbulent $\frac{v}{v^*} = 8,74 y^{\frac{1}{7}} \quad 35 < y^*$

Es stellt sich damit die Frage, in welchem der 3 Bereiche der Kugelmittelpunkt liegt. In das hier vorgestellte einfache Modell würde zuviel hinein interpretiert, wenn diese Frage geometrisch angegangen würde. Der Leser kann sich jedoch leicht davon überzeugen, daß nur die Verwendung der für den laminar/turbulenten Bereich geltenden Beziehung zum experimentell beobachteten Exponenten der Reynoldszahl $n = 1,26$ führt. Für den laminaren Bereich ergibt sich $n = 1,75$ und für den turbulenten Bereich $n = 1,0$, d.h. beidemal anders als im Experiment beobachtete Exponenten der Reynoldszahl.

Andere Ablagerungsmodelle gehen von der Betrachtung der Verhältnisse abgelagerter Partikeln in der Masche eines Siebes aus [20, 21], oder von der Ermittlung der Filterkuchendicke über eine kritische Fließgeschwindigkeit [13, 22]. Ein weiteres Modell („Abscheidegesetz zur Querstromfiltration“) beschreibt über eine Bilanz der potentiellen und kinetischen Energien vor der Membran die Wahrscheinlichkeit für die Ablagerung eines Partikels bestimmter Größe auf der Membran [23]. Bei diesem Modell spielen hydrodynamische und diffusive Effekte eine Rolle, so daß es auf den gesamten Bereich der Ultra- und Mikrofiltration anwendbar ist.

Der hydraulische Widerstand der sich ausbildenden Deckschicht wird bei den Ablagerungsmodellen nicht explizit erfaßt. Er ist nur indirekt in den aus Experimenten abgeleiteten Anpassungsparametern enthalten. Dies ist ein Nachteil der Ablagerungsmodelle.

Deckschichtmodelle. Deckschichtmodelle gehen von dem Zusammenhang zwischen Filtratfluß und den Strömungswiderständen in Deckschicht und Membran aus:

$$v_p = \frac{\Delta p}{\eta_p (R_M + R_{DS})} \quad (10.22)$$

Als entscheidende Größe taucht dabei der Strömungswiderstand der Deckschicht R_{DS} auf. Auch hier existieren empirische Beziehungen zur Beschreibung dieses Deckschichtwiderstandes in der Form:

$$R_{DS} = \frac{\eta_f w_{S1}}{\tau_w \rho_k} F_{(\Delta P)} \quad (10.23)$$

Die Anpassung an Meßwerte geschieht dabei über den differenzdruckabhängigen Faktor F [24]. Der Widerstand der Membran R_M kann im Vergleich zum Deckschichtwiderstand R_{DS} in vielen Fällen vernachlässigt werden.

Eine Weiterentwicklung des Deckschichtmodells geht von der Gleichsetzung zweier Terme für den konvektiven Hintransport zur Membran und den hydrodynamischen Rücktransport weg von der Membran aus und bestimmt darüber die Deckschichtdicke. Damit läßt sich der Deckschichtwiderstand in einen auf die Dicke bezogenen spezifischen Deckschichtwiderstand umformen, der schließlich über die Carman-Konzeny-Gleichung abgeschätzt werden kann [14].

10.5 Statische Filtration (Dead-End-Betrieb)

Die bisherigen Ausführungen und insbesondere die vorgestellten Modelle zur Beschreibung des Stofftransports beziehen sich alle auf den dynamischen Betrieb (Querstromfiltration). Insbesondere dort, wo die Konzentration der abzutrennenden Inhaltsstoffe niedrig ist, wird aber in ständig steigendem Maße der statische Betrieb (dead-end-filtration) realisiert. So existieren z. B. in Frankreich große Membrananlagen zur Produktion von Trinkwasser aus Oberflächenwasser schlechter Qualität. In Deutschland wird untersucht, ob solche Systeme kostengünstig hinter der Nachklärung als 3. Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen eingesetzt werden können um die Qualität des Ablaufwassers im Hinblick auf pathogene Keime zu verbessern.

Im Dead-End-Betrieb wird die Membran von dem zu filtrierenden Medium – ähnlich einem Kaffeefilter – orthogonal durchströmt, d.h. der Modul wird als Zwei-End-Modul betrieben. Alle zurückgehaltenen Teilchen lagern sich auf der Membran ab. Die so entstehende Deckschicht bildet einen zeitlich anwachsenden Strömungswiderstand, und es kommt zur Abnahme des Permeatflusses durch die Membran (Abb. 10.24). Damit der Permeatfluß nicht völlig zum Erliegen kommt, muß der Modul periodisch gespült werden.

Bis zum Einsetzen der Spülung wird die Permeatflußabnahme häufig durch einen kontinuierlichen Anstieg des Feeddruckes kompensiert. Der Bereich der

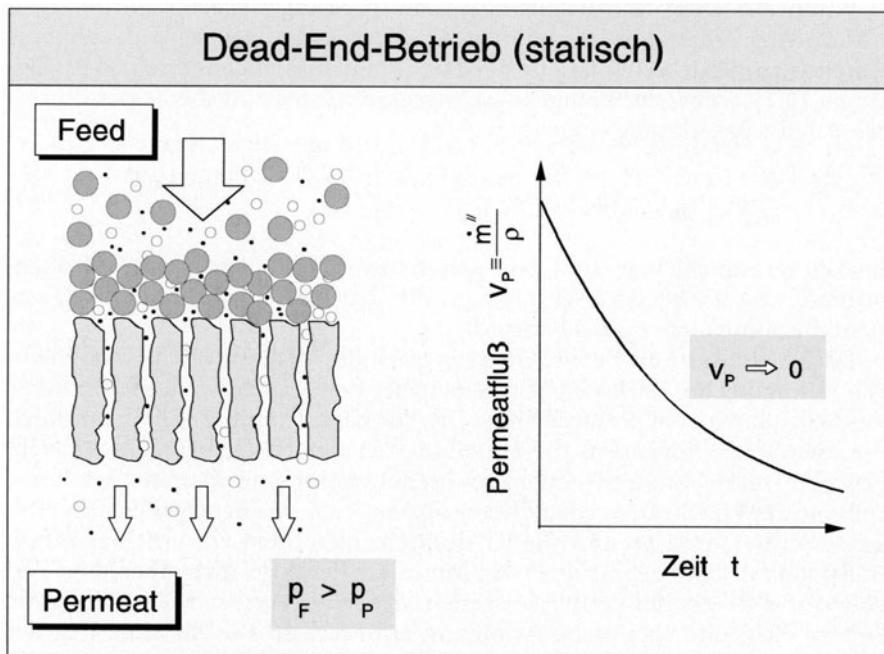


Abb. 10.24. Schematische Darstellung des Dead-End-Betriebs

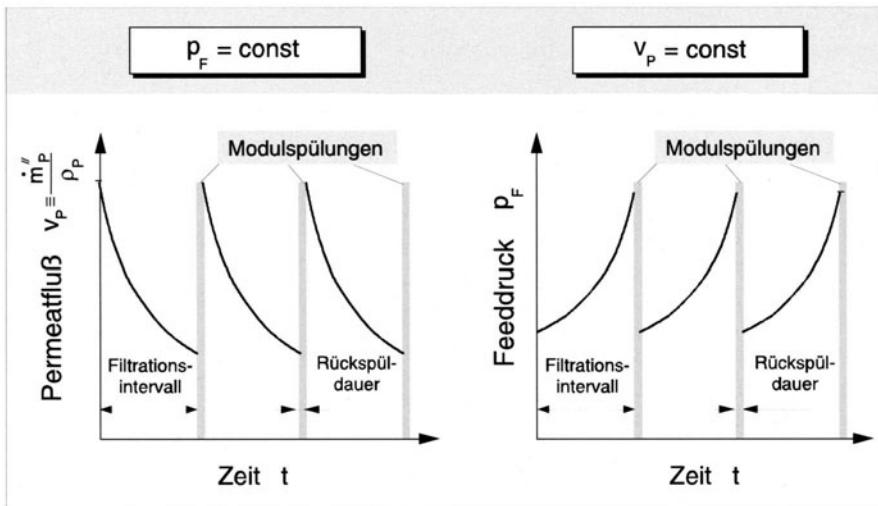


Abb. 10.25. Filtrationsintervalle beim Dead-End-Betrieb

Feeddruckvariation liegt dabei etwa zwischen 0,5 und 2,5 bar. Erreicht der Feeddruck einen Maximalwert, so setzt die Modulspülung ein (Abb. 10.25).

Vorteil des Dead-End-Betriebes ist dessen geringer spezifischer Energiebedarf. Abgesehen von der Energie für Modulspülungen wird die Energie lediglich zur Druckerhöhung im Feed benötigt. Sie berechnet sich nach Gleichung 10.24, wobei der Pumpenwirkungsgrad η_p sowie Ausbeute des Prozesses Φ in die Berechnung eingehen:

$$\frac{P}{m_p} = \frac{1}{\eta_p} \frac{1}{\Phi} \frac{1}{\rho_F} (p_F - p_p) + \frac{P_{spül}}{\dot{m}_p} \quad (10.24)$$

Energieverbräuche von Dead-End-Membranverfahren liegen in der Größenordnung von 0,1 bis 0,5 kWh/m³_{permeat}, d.h. bei Werten, die mit einer Querstromfiltration nicht erreichbar sind.

Die beim Dead-End-Betrieb meist angewandte Methode der intervallmäßigen Abtragung der Deckschicht besteht in der Permeatrückspülung. Für kurze Zeit wird durch eine permeatseitige Druckerhöhung eine Flußumkehr durch die Membran erzwungen, die ein Abplatzen der feedseitigen Deckschicht bewirkt. Durch eine feedseitige Membranüberströmung während der Rückspülung der Membran werden die abgelösten Stoffe aus dem Modul ausgetragen. Die Membran ist nun wieder decksichtfrei und ein erneutes Filtrationsintervall kann beginnen. Da die Module in der Regel nicht über lange Zeit vollständig freigespült werden können, ist neben der Permeatrückspülung von Zeit zu Zeit eine chemische Reinigung erforderlich. Die Minimierung der Anzahl der chemischen Reinigungen ist ein wichtiges Optimierungsziel der Dead-End-Prozesse.

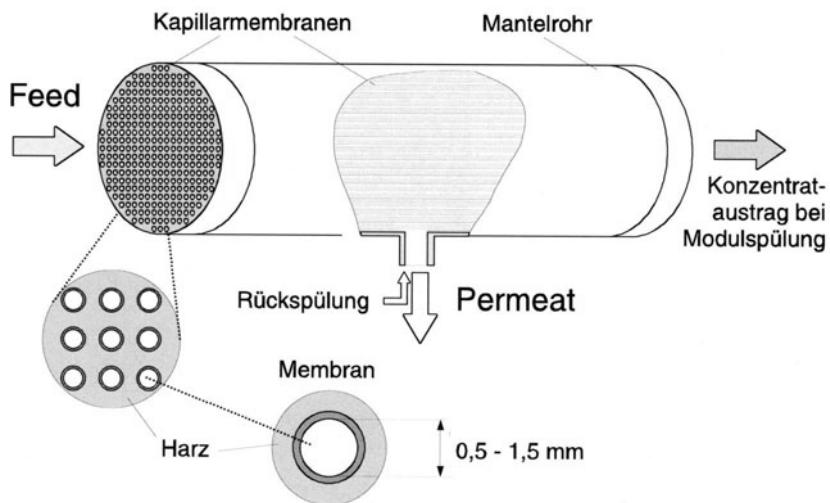


Abb. 10.26. Schematischer Aufbau eines Kapillarmoduls im Dead-End-Betrieb

Nachteil der Permeatrückspülungen ist der Verlust von bereits filtriertem Rückspülwasser während jeder Spülung und damit verbunden ein Absinken der Ausbeute des Gesamtprozesses.

Eine Permeatrückspülung setzt permeatseitig druckstabile Membransysteme voraus. Typische Systeme für den Dead-End-Betrieb mit permeatseitiger Rückspülung sind, Hohlfaser- oder Kapillarmodule (Abb. 10.26). Diese haben zusätzlich den Vorteil einer hohen Packungsdichte.

Die Grenzen für die Erhöhung der Packungsdichte liegen in der Aufnahmekapazität der Module für Feststoffmengen. Da sich während der Filtration alle zurückgehaltenen Feststoffe auf der Membran ablagern, steigt die Gefahr einer Modulverblockung mit zunehmender Packungsdichte. Zudem wird der sichere Austrag der Feststoffe aus dem Modul mit zunehmender Packungsdichte schwieriger. Für jeden Anwendungsfall muß daher ein Kompromiß gefunden werden zwischen Packungsdichte des Moduls einerseits und Feststoffbeladbarkeit bzw. sicherem Feststoffaustrag andererseits.

An dieser Stelle werden auch die Grenzen der Dead-End-Technik deutlich. Steigt der Feststoffgehalt im Abwasser, so steigt nicht nur die Gefahr der Modulverblockung sondern es werden in jedem Falle die Filtrationszeiten zwischen zwei Spülungen kürzer. Da jede Spülung Energie kostet und gleichzeitig einen Permeatverlust darstellt, sinkt die Ausbeute des Prozesses und steigt der spezifische Energieverbrauch des Prozesses mit steigendem Feststoffgehalt. Bei höheren Feststoffgehalten wird die Dead-End-Technik daher uneffektiv und Cross-Flow-Techniken zunehmend attraktiver (Abb. 10.27).

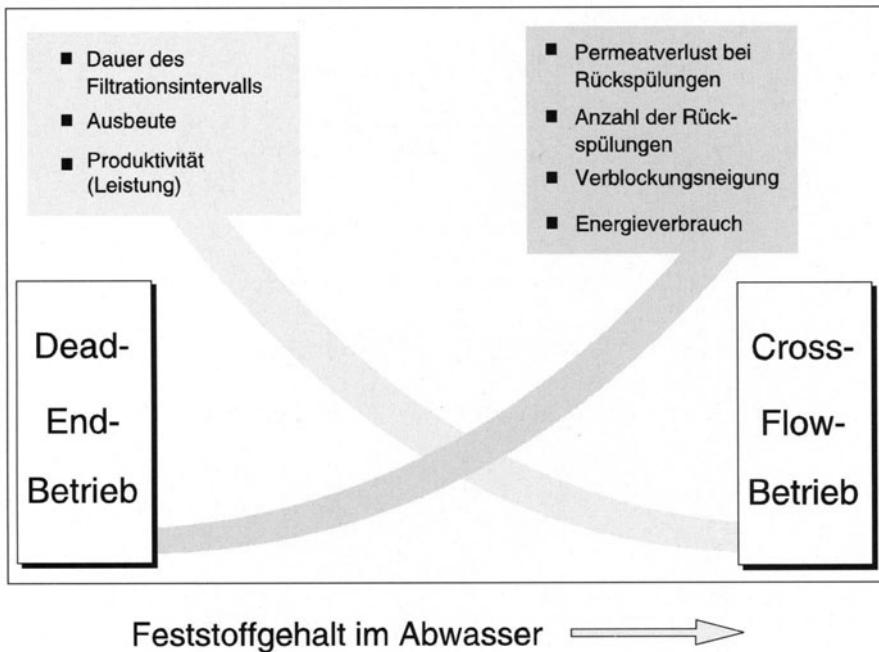


Abb. 10.27. Grenzen des Dead-End-Betriebs

10.6 Anwendungsbeispiele

Tabelle 10.4 zeigt einige Beispiele zu den wichtigsten Einsatzbereichen der Ultra- und Mikrofiltration.

Im folgenden wird auf einige Anwendungsbeispiele näher eingegangen.

10.6.1

Keim- und P-Entfernung aus kommunalem Abwasser

Die Reinigungstechnik im kommunalen Abwasserbereich hat einen hohen Standard erreicht. Dieser beinhaltet in der Regel eine Kombination aus biologischen und mechanischen Klärstufen sowie diversen Nachbehandlungsschritten. Dennoch gelangen bei den üblichen Methoden der Klärtechnik pathogene Krankheitserreger – wie Bakterien, Viren oder Parasiten – durch die Abwassereinleitung in die umliegenden Oberflächengewässer. Dies führt dazu, daß auch in Deutschland die meisten Gewässer als seuchenhygienisch bedenklich eingestuft werden müssen [27]. Problematisch kann es besonders dort werden, wo die Nutzung der Gewässer, beispielsweise als Badegewässer oder zur Trinkwassererzeugung, höhere Anforderungen an die Qualität eines Oberflächenwassers stellt. Solche Anforderungen werden beispielsweise in der Europäischen Badegewässerrichtlinie festgelegt (Tabelle 10.5).

Tabelle 10.4. Wichtige Einsatzbereiche der Ultra- und Mikrofiltration**Dead-End-Betrieb**

Kommunale Klärtechnik und Trinkwassertechnik:

- Entkeimung
- Vorreinigung für RO-Anlage
- Phosphatentfernung nach Fällung

Cross-Flow-Betrieb

Umwelttechnik:

- Sickerwasseraufbereitung in Kombination mit Biologie
- Konzentrierung von Wasserlack aus Spritzkabinenwasser

Metallverarbeitende Industrie:

- Standzeitverlängerung von Elektrotauchlackbädern
- Aufkonzentrierung von Öl/Wasser-Emulsionen
- Aufarbeitung von Entfettungsbädern

Pharmazeutische Industrie:

- Reinigung von Antibiotika
- Konzentrierung, Separierung und Reinigung von Impfstoffen und Enzymen

Lebensmittelindustrie:

- Konzentrierung von Gelatine und Hühnereiweiß
- Konzentrierung von Fruchtsäften
- Reinigung und Aufkonzentrierung von Molkeproteinen
- Klärfiltration von Wein

Tabelle 10.5. Anforderungen nach der Europäischen Badegewässerrichtlinie [28]

	Probe-Volumen	Leitwert (G)	Grenzwert (I)
Gesamtcoliforme Bakterien	100 ml	500	10000
Fäkalcoliforme Bakterien (E. Coli)	100 ml	100	2000
Streptococcus faecalis	100 ml	100	-
Salmonellen	1 l	-	0
Darmviren	PFU/10 l	-	0

Ein einfaches Verfahren, die geforderte Qualität zu erreichen, besteht in der weitergehenden Reinigung des kommunalen Abwassers durch eine Ultra- oder Mikrofiltration (Abb. 10.28). Dabei ist neben der Permeatqualität vor allem die Ausbeute der Membrananlage ein wesentliches Beurteilungskriterium für unterschiedliche Membranen bzw. Modulsysteme.

Wird die Membranstufe mit einer vorhergehenden Fällung kombiniert, lassen sich darüberhinaus extrem niedrige Phosphatkonzentrationen im Ablauf erreichen. Phosphate zählen zu den Nährstoffen, die ein vermehrtes Algenwachstum fördern und dadurch die Sichttiefe im Gewässer herabsetzen. Es kommt zur ungewünschten Eutrophierung der Gewässer. Durch eine Fällung

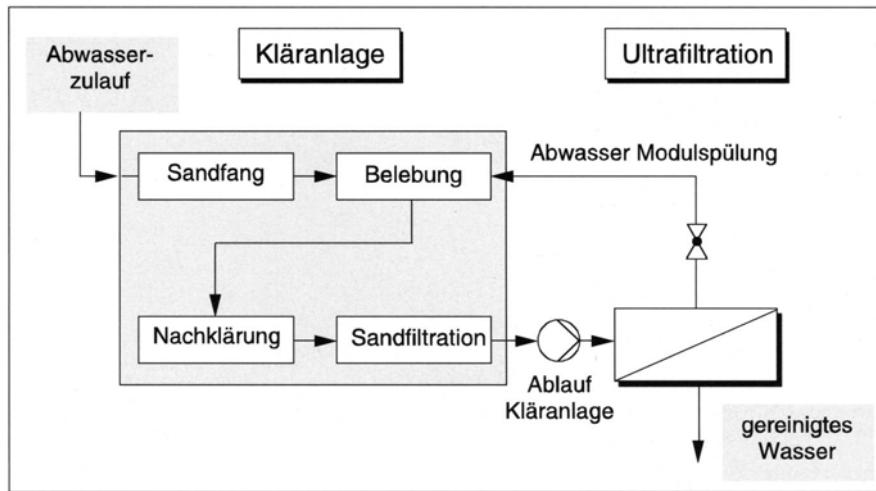


Abb. 10.28. Kläranlagenerweiterung durch eine Membranstufe

der Phosphatverbindungen entstehen Mikroflocken, die in den nachgeschalteten Membranverfahren zurückgehalten werden. Über die Kombination aus Fällung und Flockenabtrennung kann eine Reduktion der P_T -Konzentrationen (Gesamtphosphor) von ca. 0,2–0,5 mg/l P im Kläranlagenablauf auf Werte kleiner 0,05 mg/l P erreicht werden [29].

Die grundsätzliche Eignung der im Dead-End-Verfahren betriebenen Ultra- und Mikrofiltration zur Keim- und P-Entfernung aus kommunalem Abwasser wurde in einem BMBF-Forschungsvorhaben auf dem Klärwerk Berlin Ruhleben gezeigt. Der Rückhalt von Bakterien sowie die Elimination von Phosphatverbindungen (ca. 80% Reduktion) sind für alle dort getesteten Modulsysteme zufriedenstellend. Ein Großteil der Viren kann auch durch Mikrofiltrationsmembranen zurückgehalten werden. Ultrafiltrationsmembranen hingegen erlauben einen vollständigen Rückhalt auch der Viren. Entscheidender Vorteil der Membran gegenüber konkurrierenden Verfahren zur Entkeimung ist deren Unempfindlichkeit gegenüber Schwankungen der Feedkonzentration.

Aufgrund des geringen Feststoffgehaltes im Kläranlagenablauf (ca. 15 mg/l) ist hier ein Dead-End-Betrieb realisierbar. Abbildung 10.29 zeigt den Energieverbrauch von Cross-Flow- und Dead-End-Membranfiltration im Kläranlagenablauf im Vergleich zur UV-Desinfektion, einem konkurrierenden Entkeimungsverfahren.

Da die Dead-End-Filtration in der kommunalen Klärtechnik ein relativ neues Verfahren darstellt, müssen die bisher gewonnenen positiven Ergebnisse in Langzeitversuchen bestätigt werden.

Bei den Versuchen auf dem Klärwerk Ruhleben wurde neben Kapillarmodulen und einem keramischen Modul auch ein von der Firma Rochem, Hamburg und dem Institut für Verfahrenstechnik, Aachen neu entwickelter

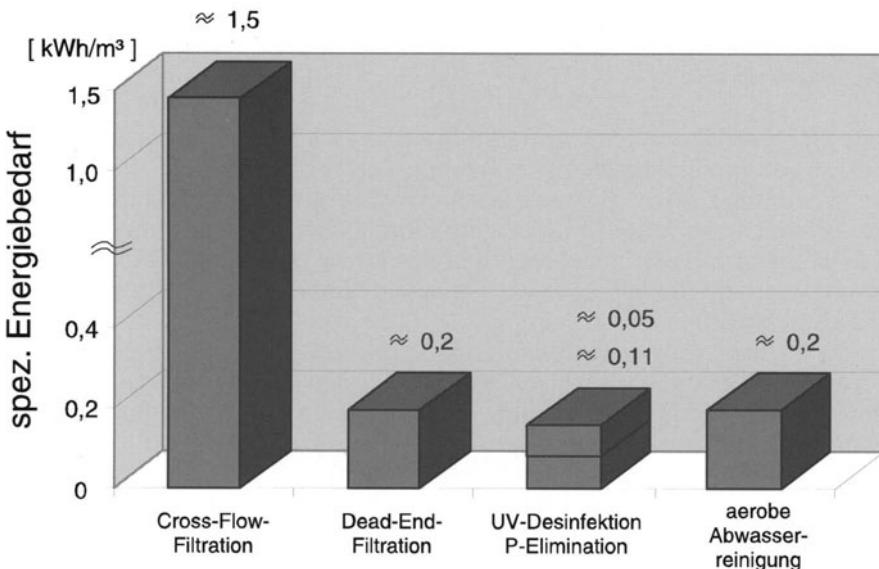


Abb. 10.29. Vergleich des Energiebedarfs

Kissenmodul eingesetzt. Hierbei wird die intervallmäßige Abtragung der Deckschicht nicht über eine Permeatrückspülung, sondern über eine kurzzeitige feedseitige Luftblasenspülung in Verbindung mit kurzzeitigem Cross-flow-Betrieb realisiert. Diese Technik verlangt den senkrechten Einbau der Module. Druckluft wird von unten in den Feedraum des Moduls eingebracht. Das entstehende Zweiphasengemisch aus Luft und Wasser entwickelt dabei eine derart hohe Scherkraftwirkung auf der Membranoberfläche im flachen Feedkanal, daß es zum Ablösen der Deckschicht von der Membran kommt.

Erwähnenswert erscheinen in diesem Zusammenhang auch das Platten-System von Kubota [27] und das Kapillarsystem von Zenon [28]. Beide Systeme hängen direkt im Bioreaktor und beide realisieren die Triebkraft über permeatseitigen Unterdruck. Die Deckschichtentfernung erfolgt bei dem Kubota-System durch periodisches Abschalten der Triebkraft in Verbindung mit den ohnehin in aeroben Biologien aufsteigenden Luftblasen. Bei dem Zenonsystem erfolgt die Deckschichtabtragung durch kurzzeitige Permeatrückspülung. Vorteil dieser Systeme ist der geringe Energiebedarf auch beim Einsatz in feststoffreichen Biologien. Demgegenüber steht der Nachteil eines vergleichsweise geringen Permeatflusses (ca. $20 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$), der zum Anstieg des Membranflächenbedarfs und damit zum Anstieg der Investkosten führt.

10.6.2

Ultrafiltration zur Aufarbeitung von Ölemulsionen und Waschwässern im Werk Kassel der Volkswagen AG [25]

Das VW-Werk Kassel leitet seine Abwässer in eine zentrale biologische Kläranlage, von wo aus das gereinigte Wasser in den Vorfluter gelangt. Dabei bereitet es Schwierigkeiten, die gesetzlichen Abwassergrenzwerte einzuhalten und die Forderung nach der Gewässergüte „Stufe II“ zu erfüllen. Dieses muß vor dem Hintergrund gesehen werden, daß der Abwasserstrom aus dem VW-Werk etwa die gleiche Größe hat wie das Wasseraufkommen des Vorfluters bei Normalwasserstand.

Zur Verbesserung dieser Situation sind eine Reihe von dezentralen Abwasserteilstrombehandlungsanlagen gebaut worden bzw. geplant. Die hier beschriebene Ultrafiltration wurde in dieser Reihe von Maßnahmen mit als erstes realisiert, um die alte Säurespaltung zu ersetzen.

Das Verfahrensschema der kompletten Anlage ist in Abb. 10.30 dargestellt. Die Anlage besteht aus einer mechanischen Vorreinigung (Dekanter), der Ultrafiltration und einer Ölausschleusung mit anschließender Ölreinigung.

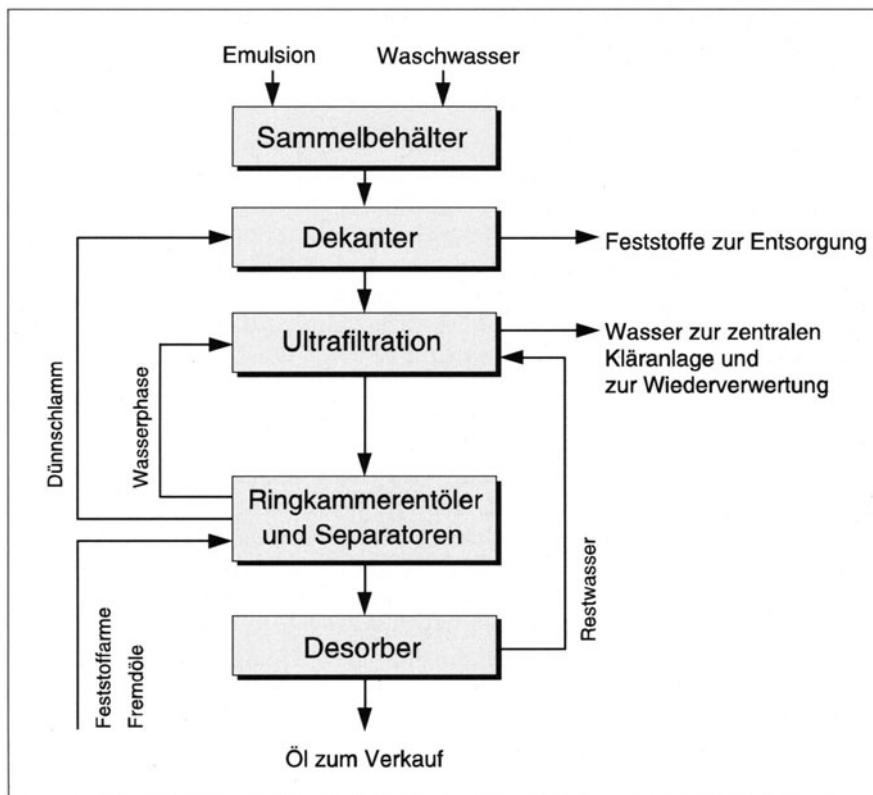


Abb. 10.30. Verfahrensschema der Anlage im Werk Kassel

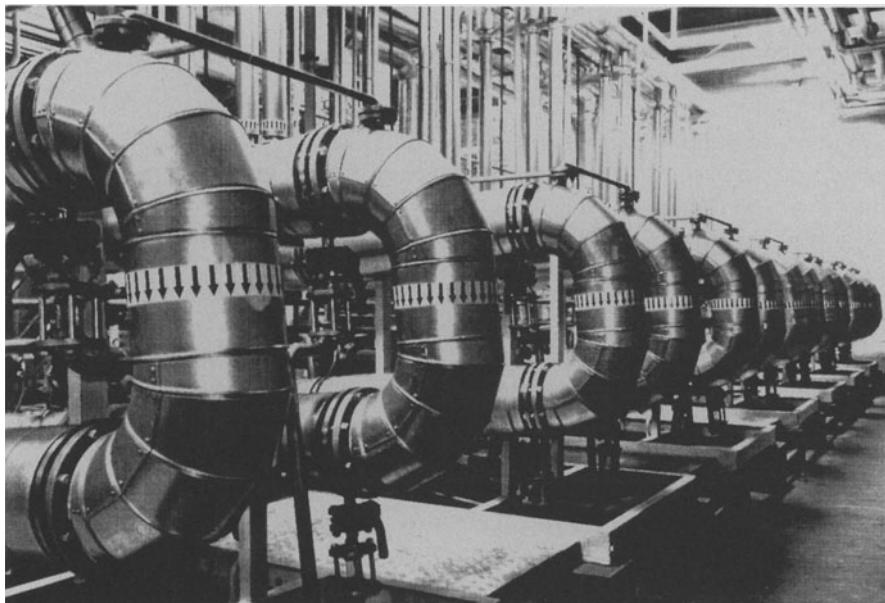


Abb. 10.31. Ansicht des Ultrafiltrationsteils der Anlage

Der Ultrafiltrationsteil konzentriert die Öle in den zu behandelnden Abwässern auf. Dabei lassen die *Rohrmodule* Wasser, Salze und niedermolekulare Verbindungen permeieren, während Emulsionströpfchen, Kolloide und Makromoleküle zurückgehalten werden. Auch wenn die Membrandeckschicht an der Innenseite der Membranrohre dünn bleibt, wächst die Dicke doch mit der Konzentration an Inhaltsstoffen, so daß mit zunehmender Retentatkonzentration die Filtrationsgeschwindigkeit sinkt (vgl. Abb. 10.11). Außerdem steigt dann der Durchgang von vielen chemischen Verbindungen, sodaß der CSB-Wert des abgeleiteten Wassers ansteigt. Eine Ausschleusung von aufkonzentrierten Inhaltsstoffen ist somit notwendig.

Abbildung 10.31 zeigt eine Ansicht des Ultrafiltrationsteils der Anlage. Zu erkennen sind die acht Modulblöcke mit den zugehörigen Umwälzpumpen. Jede Pumpe versorgt dabei vier Module, wobei je zwei in Reihe geschaltet sind. Die technischen Daten der Anlage sind in Tabelle 10.6 zusammengestellt.

Tabelle 10.6. Technische Daten der Ultrafiltrationsanlage im Werk Kassel der VW AG

- Permeatfluß	13 m ³ /h
- Membrantyp	Rohrmodul mit Trenngrenze 300 kD
- installierte Membranfläche	180 m ²
- mittlere transmembrane Druckdifferenz	4 bar
- umbautes Anlagenvolumen	4000 m ³
- installierte elektrische Leistung des Ultrafiltrationsteils	400 kW

10.7

Waschprozesse zur Reindarstellung makromolekularer Stoffe (Entfernung niedermolekularer Stoffe)

Bei der Gewinnung von Proteinen aus Molke beispielsweise kann durch die Zugabe von Waschwasser eine über die beim normalen Eindickprozeß erzielbare Proteinreinheit erreicht werden, da mit dem Durchgang des Waschwassers durch die Membran eine zusätzliche Menge an niedermolekularen Bestandteilen aus dem Proteinkonzentrat entfernt wird.

Die Zugabe von Waschwasser zur Verbesserung des Protein/Laktose-Verhältnisses kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen, von denen zwei an dieser Stelle genauer betrachtet werden sollen [1]:

1. Konzentrierung unter kontinuierlicher Zugabe von Waschwasser. Der Waschwasserstrom wird dabei dem Permeatfluß angepaßt:

$$\dot{Q}_{WW} = \kappa v_p A_M \quad \text{mit } 0 < \kappa < 1$$

2. Eindicken ($\dot{Q}_{WW} = 0$) bis zum Erreichen der gewünschten Proteinkonzentration und anschließende Konzentratwäsche bei konstantem Volumen

In Abb. 10.32 werden die qualitativen Konzentrationsverläufe beider Verfahrensführungen dargestellt.

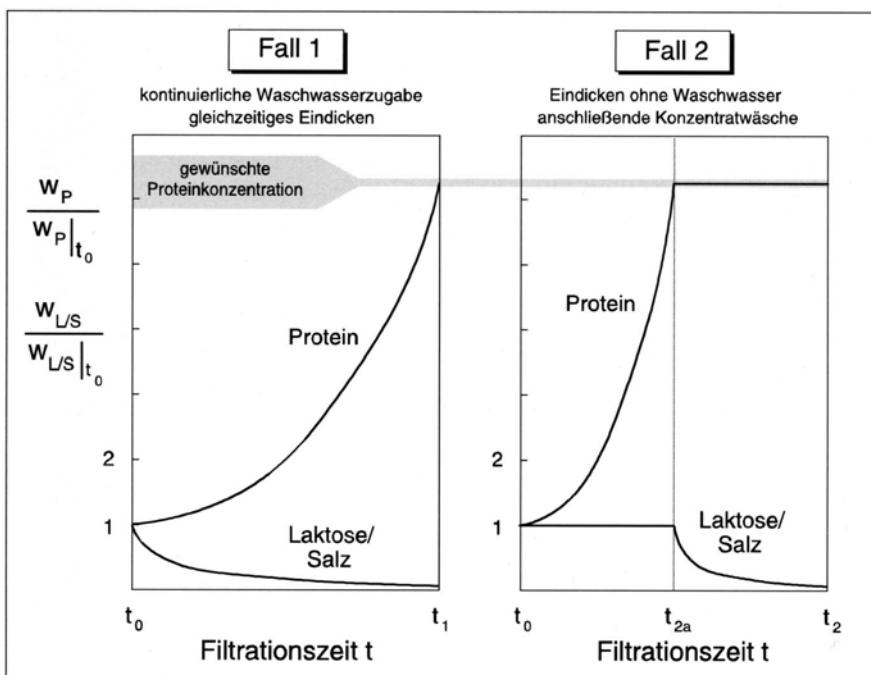


Abb. 10.32. Qualitativer Konzentrationsverlauf der Molkeinhaltsstoffe

Als optimal wird hier die Verfahrensführung mit der geringeren Filtrationszeit angesehen, die sich nach einer längeren mathematischen Ableitung, die die Gültigkeit des Deckschichtmodells (Gl. 10.8) voraussetzt, über den Ausdruck

$$\frac{t_2}{t_1} - 1 = \kappa(\lambda - 1)$$

bestimmt. Es folgt direkt für das Verhältnis der Betriebszeiten im Fall 2 und im Fall 1:

$$\frac{t_2}{t_1} > 1 \quad \text{wenn} \quad \lambda > 1$$

$$\frac{t_2}{t_1} = 1 \quad \text{wenn} \quad \lambda = 1$$

$$\frac{t_2}{t_1} < 1 \quad \text{wenn} \quad \lambda < 1$$

Der Ausdruck λ ist abhängig von den Proteinanfangs- und Endkonzentrationen $w_{P\alpha}$, $w_{P\omega}$ sowie der Grenzkonzentration w_{PG} , die ein Maß für die maximal mögliche Aufkonzentrierung darstellt (Abb. 10.33).

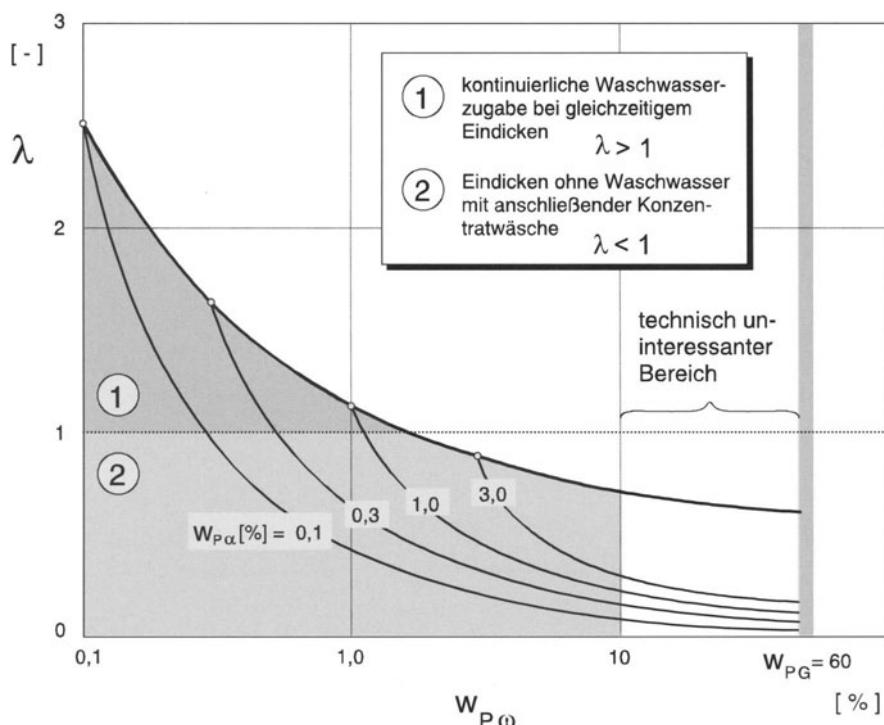


Abb. 10.33. Optimale Waschstrategie bei der Ultrafiltration

10.8 Aufgaben

10.8.1

Optimierung einer Ultrafiltration zur Molkeaufkonzentrierung

In einer Molkerei ist eine Ultrafiltrationseinheit zur Aufkonzentrierung von Molkeprotein installiert. Die Anlage besteht aus zwei Modulblöcken, die entsprechend Abb. 10.34 betrieben werden.

Aufgrund hoher Umwälzraten der Pumpe kann dabei davon ausgegangen werden, daß die Proteinkonzentration im gesamten Kreislauf, insbesondere in allen Modulen gleich groß ist.

Der neu eingestellte Verfahrensingenieur schlägt vor, die Anlage entsprechend Abb. 10.35 aufzuteilen und behauptet, daß dadurch die Anlagenkapazität bei gleicher Membranfläche erhöht würde. Bei dieser Schaltung soll die Umwälzrate, d.h. die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in den einzelnen Modulen genau so groß sein wie bei Schaltung 1. Die Konzentration ist jedoch nur im letzten Block gleich der Konzentration in der Anlage nach Schaltung 1, im vorderen Block aber geringer.

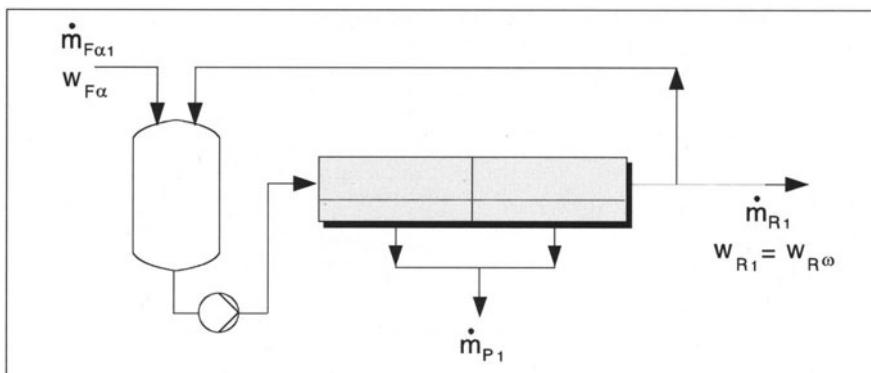


Abb. 10.34. Schaltung 1, Ultrafiltrationseinheit zur Aufkonzentrierung von Molkeprotein

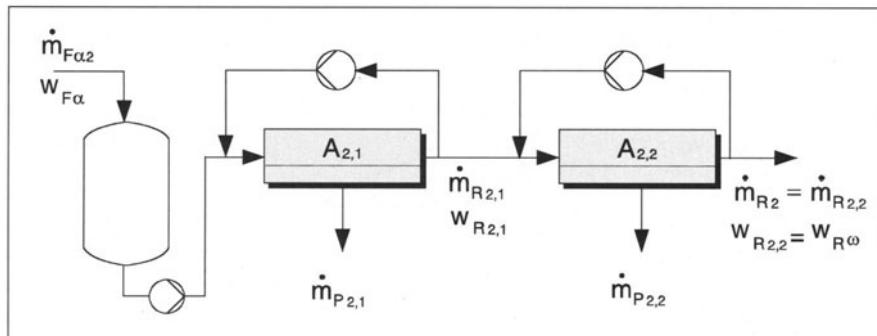


Abb. 10.35. Schaltung 2, Ultrafiltrationseinheit zur Aufkonzentrierung von Molkeprotein

Berechnen Sie

1. die Kapazitätssteigerung, indem Sie das Verhältnis der Gesamtpermeatströme

$$\frac{\dot{m}_{P_2}}{\dot{m}_{P_1}}$$

bilden,

2. das Verhältnis, in welchem die Gesamtfläche aufzuteilen ist, d.h. das Verhältnis

$$\frac{A_{M_{2,1}}}{A_{M_{\text{tot}}}}$$

Hinweise:

- Das Rückhaltevermögen für Proteine sei 100%.
- Der Permeatfluß ist in allen Fällen deckschichtkontrolliert, d.h. es gilt:

$$\frac{v_p}{k} = \ln \frac{w_s}{w}$$

mit w_s als Sättigungskonzentration.

- Der Stoffübergangskoeffizient k wird in allen Fällen durch die folgende Beziehung beschrieben:

$$Sh \equiv \frac{k d_h}{D} = 0,02 Re^{2/3} Sc^{1/3}$$

- Alle Stoffwerte außer der kinematischen Viskosität ν seien konstant. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität sei im interessierenden Bereich $\nu_{F\alpha} \leq \nu \leq \nu_{R\omega}$ durch die folgende Beziehung beschrieben:

$$\frac{\nu_R}{\nu_{F\alpha}} = \left(\frac{w_R}{w_{F\alpha}} \right)^3$$

- Weiterhin seien folgende Verhältnisse gegeben:

$$\frac{w_{R\omega}}{w_{F\alpha}} = 16; \quad \frac{w_s}{w_{R\omega}} = 3; \quad \frac{w_{R_{2,1}}}{w_{F\alpha}} = \frac{w_{R\omega}}{w_{R_{2,1}}}$$

Lösung:

$$\begin{aligned} \frac{\dot{m}_{P_2}}{\dot{m}_{P_1}} &= \frac{\dot{m}_{P_{2,1}} + \dot{m}_{P_{2,2}}}{\dot{m}_{P_1}} \\ &= \frac{A_{2,1} \cdot v_{P_{2,1}} + A_{2,2} \cdot v_{P_{2,2}}}{A_{\text{tot}} \cdot v_{P_1}} \end{aligned}$$

mit $A_{2,1} + A_{2,2} = A_{\text{tot}}$

Laut Aufgabenstellung liegt deckschichtkontrollierter Stoffaustausch vor, d.h. der Permeatfluß hängt neben der Konzentration im Modul $w_{R,i}$ nur noch vom

Stoffübergangskoeffizienten k und der Sättigungskonzentration w_s ab. Über das gegebene Stoffübergangsgesetz und die Beziehung für die Viskositäten im betrachteten Bereich lässt sich k als Funktion von $w_{R,i}$ ausdrücken:

$$\begin{aligned} k &\sim Re^{2/3} Sc^{1/3} \\ \rightarrow k &\sim \left(\frac{1}{v}\right)^{2/3} v^{1/3} = v^{-1/3} \\ \rightarrow k &\sim \frac{1}{w_{R,i}} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für den Permeatfluß

$$v_{P,i} \sim \frac{1}{w_{R,i}} \ln \frac{w_s}{w_{R,i}}$$

Da im zweiten Modul der Schaltung 2 die gleiche Proteinkonzentration wie im gesamten Modulblock der Schaltung 1 herrscht, ergeben sich nach der letzten Gleichung auch die gleichen Permeatflüsse in diesen Modulen, d.h. mit:

$$w_{R_{2,2}} = w_{R_1} = w_{R_\omega}$$

folgt auch die Gleichheit für die Permeatflüsse:

$$v_{P_{2,2}} = v_{P_1}$$

Damit ist

$$\frac{\dot{m}_{P_2}}{\dot{m}_{P_1}} = \frac{A_{2,2}}{A_{\text{tot}}} \left(\frac{v_{P_{2,1}}}{v_{P_1}} \frac{A_{2,1}}{A_{2,2}} + 1 \right)$$

Aus den Hinweisen ergeben sich folgende Werte für die gesuchten Konzentrationsverhältnisse:

$$\frac{\dot{m}_{P_2}}{\dot{m}_{P_1}} = \frac{A_{2,2}}{A_{\text{tot}}} \left[\frac{A_{\text{tot}} - A_{2,2}}{A_{2,2}} B + 1 \right]$$

$$\frac{\dot{m}_{P_2}}{\dot{m}_{P_1}} = B - \frac{A_{2,2}}{A_{\text{tot}}} (B - 1)$$

mit

$$B := \frac{v_{P_{2,1}}}{v_{P_1}}$$

Aus den Vorgaben folgt für die Konzentrationsverhältnisse

$$\frac{w_s}{w_{R_\omega}} = 3; \quad \frac{w_{R_\omega}}{w_{F_\alpha}} = 16$$

$$w_{R_{2,1}} = \sqrt{w_{R_\omega} w_{F_\alpha}}$$

$$\begin{aligned}\rightarrow \frac{w_S}{w_{R_{2,1}}} &= \frac{w_S}{w_{R_\omega}} \sqrt{\frac{w_{R_\omega}}{w_{F_\alpha}}} = 12 \\ \rightarrow \frac{w_{R_\omega}}{w_{R_{2,1}}} &= \sqrt{\frac{w_{R_\omega}}{w_{F_\alpha}}} = 4 \\ \rightarrow B &= \sqrt{\frac{w_{R_\omega}}{w_{F_\alpha}}} \frac{\ln\left(\frac{w_S}{w_{R_\omega}} \sqrt{\frac{w_{R_\omega}}{w_{F_\alpha}}}\right)}{\ln \frac{w_S}{w_{R_\omega}}} = 9,047\end{aligned}$$

Das Flächenverhältnis $A_{2,2}/A_{\text{tot}}$ ergibt sich aus den Proteinbilanzen und Massenbilanzen für die Schaltung 2 unter Beachtung der Tatsache, daß der Fluß in Schaltung 1 und im 2. Modulblock der Schaltung 2 gleich groß sind.

$$\frac{A_{2,2}}{A_{\text{tot}}} = \frac{\dot{m}_{P_{2,2}}}{\dot{m}_{P_1}}$$

Für vollständigen Proteinrückhalt gilt

$$\dot{m}_{F_\alpha} w_{F_\alpha} = \dot{m}_{R_{2,1}} w_{R_{2,1}} = \dot{m}_{R_{2,2}} w_{F_\omega}$$

ferner

$$\dot{m}_{F_{\alpha,2}} = \dot{m}_{P_2} + \dot{m}_{R_{2,2}}$$

$$\dot{m}_{R_{2,1}} = \dot{m}_{P_{2,2}} + \dot{m}_{R_{2,2}}$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned}\frac{\dot{m}_{P_{2,2}}}{\dot{m}_{P_2}} &= \frac{w_{F_\alpha}}{w_{R_{2,1}}} \frac{w_{R_\omega} - w_{R_{2,1}}}{w_{R_\omega} - w_{F_\alpha}} = \frac{\sqrt{\frac{w_{R_\omega}}{w_{F_\alpha}}} - 1}{\frac{w_{R_\omega}}{w_{F_\alpha}} - 1} \\ \frac{\dot{m}_{P_{2,2}}}{\dot{m}_{P_2}} &= \frac{\sqrt{\frac{w_{R_\omega}}{w_{F_\alpha}}} - 1}{\frac{w_{R_\omega}}{w_{F_\alpha}} - 1} = C = \frac{3}{15}\end{aligned}$$

und schließlich wegen

$$\begin{aligned}\frac{A_{22}}{A_{\text{tot}}} &= \frac{\dot{m}_{P_{2,2}}}{\dot{m}_{P_1}} \cdot \frac{\dot{m}_{P_2}}{\dot{m}_{P_1}} = \frac{\dot{m}_{P_2}}{\dot{m}_{P_1}} C \\ \frac{\dot{m}_{P_2}}{\dot{m}_{P_1}} &= \frac{B}{1 + C(B - 1)} = \frac{9,047}{1 + \frac{3}{15}(9,047 - 1)}\end{aligned}$$

$\frac{\dot{m}_{P_2}}{\dot{m}_{P_1}} = 3,467$ für das Verhältnis der Leistungen von Schaltung 2 bzw. Schaltung 1 und

$$\frac{A_{2,2}}{A_{\text{tot}}} = 3,467 \cdot \frac{3}{15} = 0,693$$

$$\frac{A_{2,1}}{A_{\text{tot}}} = 0,13$$

für die Flächenverhältnisse der Schaltung 2.

10.8.2

Optimierung eines Waschprozesses zur „Rein“proteingewinnung

In einer Molkerei soll in einer 2-stufigen Ultrafiltration/Gegenstromwaschung entsprechend Abb. 10.36 aus einer Molke mit einem Proteingehalt von 1% und einem Salz/Laktosegehalt von 4% ein hochwertiges Proteinkonzentrat (10% Protein, 0,1% Salz/Laktose) gewonnen werden.

1. Berechnen Sie alle Massenströme, Konzentrationen und Permeatflüsse sowie die in jeder Stufe erforderliche Membranfläche für einen spezifischen Waschwassereinsatz von $\dot{m}_{H_2O}/\dot{m}_1 = 0,5$.
2. Diskutieren Sie den Zusammenhang zwischen Waschwassereinsatz und erforderlicher Membranfläche. Wird vielleicht für einen bestimmten Waschwassereinsatz die notwendige Membranfläche minimal?
3. Diskutieren Sie qualitativ, ob die Gegenstromwaschung (Rückführung des Permeates der 2. Stufe) unter Kostengesichtspunkten in allen Fällen sinnvoll ist!

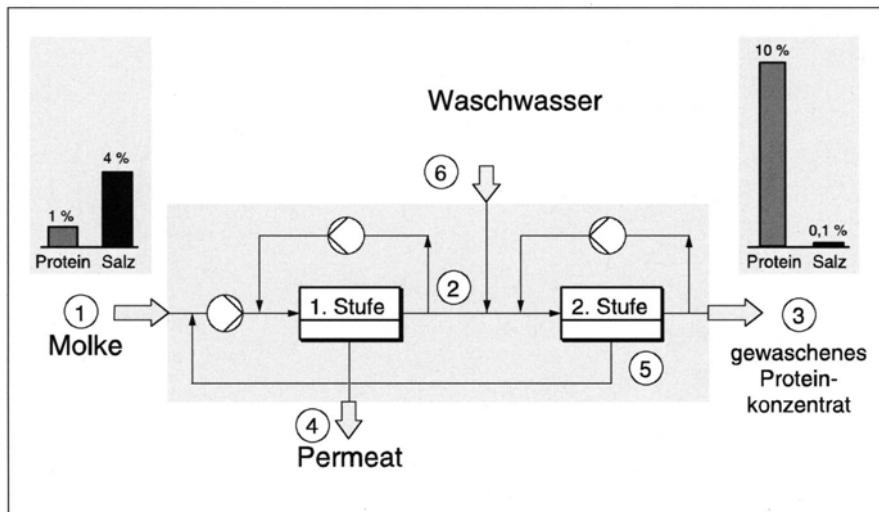


Abb. 10.36. Zweistufige Ultrafiltration mit Gegenstromwaschung

Voraussetzungen:

- Gültigkeit des Deckschichtmodells, d.h.

$$v_p = k \ln \frac{w_{PG}}{w_{P_{\text{feed}}}}$$

- Aufgrund hoher Umwälzraten sind die Protein- und Salzkonzentrationen innerhalb einer Stufe überall gleich groß.

Auslegungsdaten:

Molkestrom $\dot{m}_1 = 2 \text{ kg/s}$

Proteinkonzentration $w_{P1} = 1\%$

Salzkonzentration (Salz + Laktose) $w_{S1} = 4\%$

Produktkonzentration

Protein $w_{P3} = 10\%$

Salze + Laktose $w_{S3} = 0,1\%$

Grenz-(Sättigungs)konzentration $w_{PG} = 60\%$

Stoffübergangskoeffizient $k_1 = k_2 = 40 \text{ l/m}^2 \text{ h}$

Flüssigkeitsdichte $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$

Rückhaltevermögen für Protein $R_p = 1$

Rückhaltevermögen für Salze und Laktose $R_s^* = 0$

Beachten Sie den Unterschied zwischen dem Salzgehalt w_s und dem im Zusammenhang mit dem Salzrückhaltevermögen zu verwendenden Salzgehalt w_s^* (Abb. 10.37).

Die zu beachtenden Randbedingungen sind:

a) $w_{P2} \leq w_{PG}$

b) $w_{S4}^* \leq w_{S1}^*$

Lösung

1. Massenbilanz, Proteinbilanz und Salzbilanz um

- die Gesamtanlage
- die 2. Stufe

liefern in Verbindung mit den Angaben

$$R_{P1} = R_{P2} = 1$$

$$R_{S1}^* = R_{S2}^* = 0$$

und den Gleichungen für die Permeatflüsse in den Stufen

$$v_{P_1} = k_1 \ln \frac{w_{PG}}{w_{P_2}}$$

$$v_{P_2} = k_2 \ln \frac{w_{PG}}{w_{P_3}}$$

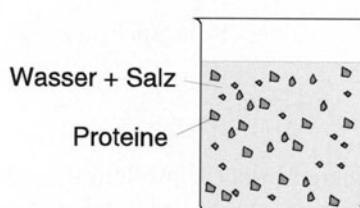
die in Abb. 10.38 zusammengestellten Werte für die gesuchten Massenströme, Konzentrationen, Permeatflüsse und zu installierenden Membranflächen.

$$\dot{m}_{\text{tot}} = \dot{m}_P + \dot{m}_S + \dot{m}_{H_2O}$$

$$w_P = \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_{\text{tot}}}$$

$$w_S = \frac{\dot{m}_S}{\dot{m}_{\text{tot}}}$$

$$w_S^* = \frac{\dot{m}_S}{\dot{m}_S + \dot{m}_{H_2O}} = \frac{w_S}{1 - w_P}$$



Ultrafiltration:

$$R_S^* = \frac{w_{S_{\text{feed}}}^* - w_{S_{\text{perm}}}^*}{w_{S_{\text{feed}}}^*} = 0$$

(Beispiel)

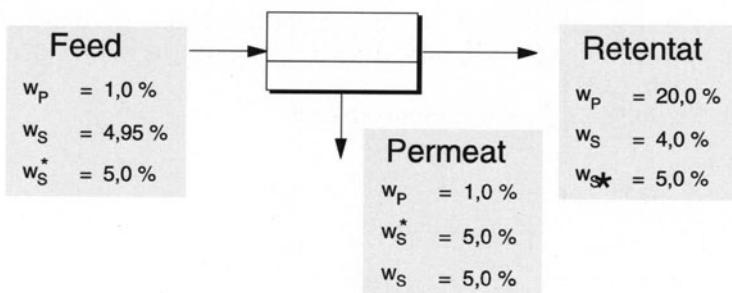


Abb. 10.37. Definition der Konzentrationen

Die Überprüfung ergibt, daß im untersuchten Fall ($\dot{m}_1 = 2 \text{ kg/s}$, $\dot{m}_{H_2O} = 1 \text{ kg/s}$) die beiden Randbedingungen ($w_{P2} \leq w_{PG}$; $w_{S4}^* \leq w_{S1}^*$) erfüllt sind.

2. Variation der Waschwassermenge, Optimierung

Für den Grenzfall $w_{S4}^* = w_{S1}^*$ liefert die Rechnung hier¹ $w_{P2} = 80,2\% > w_{PG}$, d.h. ein unsinniges Ergebnis.

Für den anderen Grenzfall ($w_{P2} \rightarrow w_{PG}$) sind die Ergebnisse in Abb. 10.39 zusammengestellt.

¹ Beachte: bei anderen Ausgangskonzentrationen kann aus der Bedingung $w_{S4}^* = w_{S1}^*$ ein sinnvolles Ergebnis folgen.

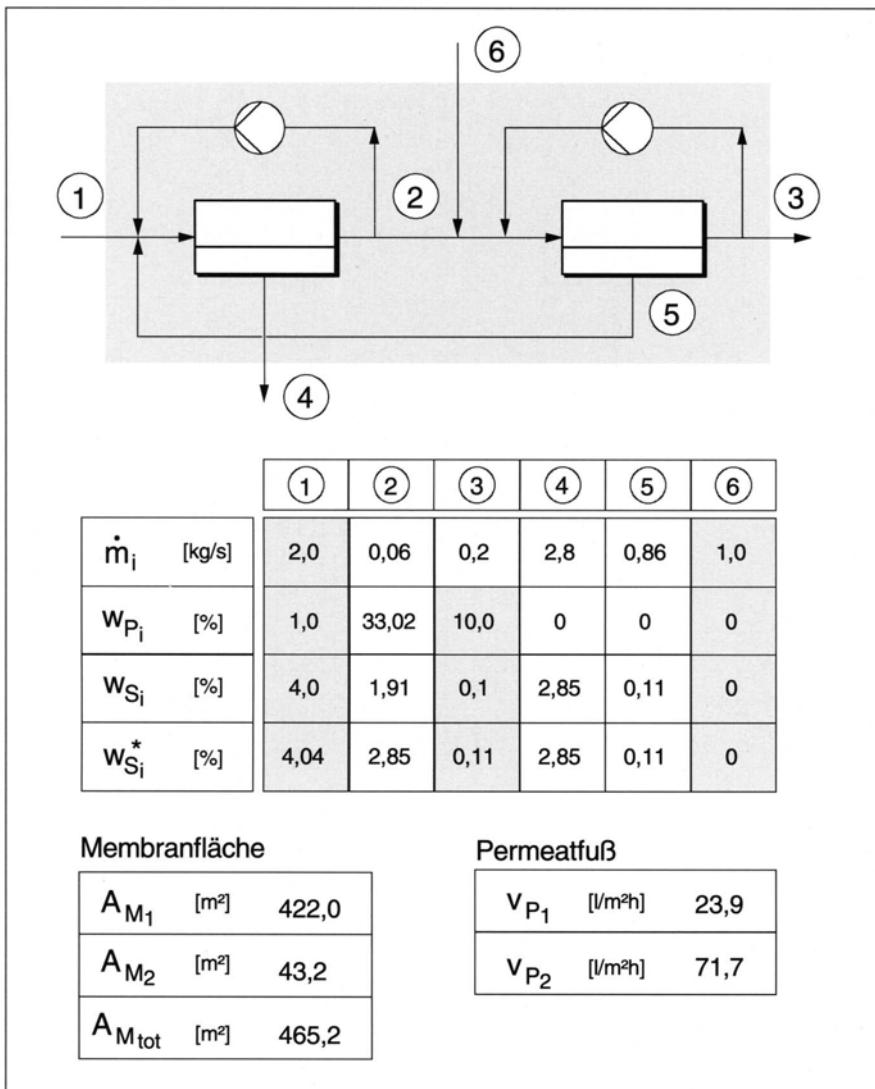


Abb. 10.38. Ergebnisse für den Fall $\dot{m}_{H_2O}/\dot{m}_1 = 0,5$

Danach ist der Waschwasserverbrauch gegenüber dem Auslegungsfall auf $\dot{m}_{H_2O} = 0,419 \text{ kg/s}$ reduziert, allerdings auf Kosten der zu installierenden Membranfläche, die in der 1. Stufe sehr groß wird.

Da andererseits für sehr große Waschwasserströme ($\dot{m}_{H_2O} \rightarrow \infty$) bei vorgegebener Produktkonzentration auch die Membranfläche in beiden Stufen sehr groß werden muß ($A_{M_{tot}} \rightarrow \infty$), ist zu erwarten, daß zwischen diesen beiden Extremfällen ein Waschwasserstrom existiert, für den die insgesamt zu

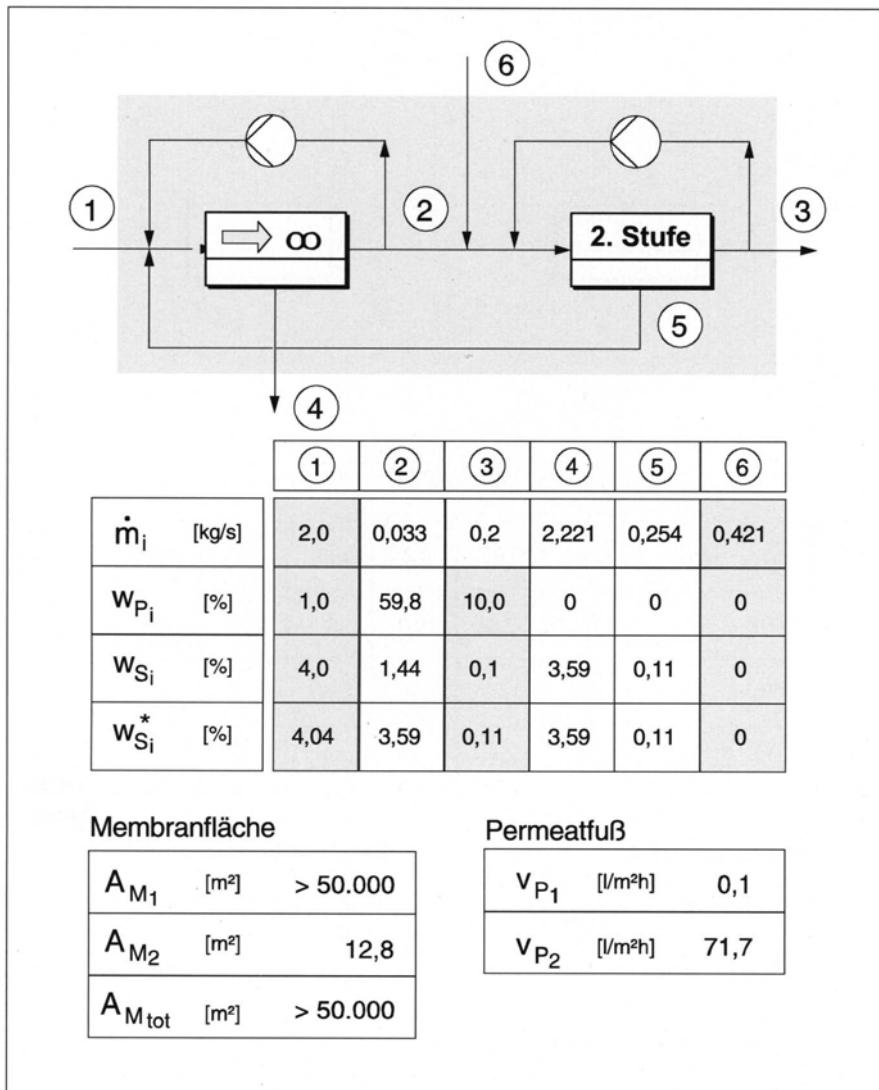


Abb. 10.39. Ergebnisse für den Fall $w_{P_2} \rightarrow w_{P_G}$

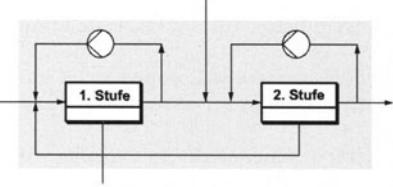
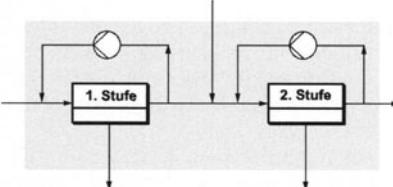
mit Rückführung		ohne Rückführung	
			
\dot{m}_{H_2O} [kg/s]	2,0	A_{M1} [m^2]	249
w_{S2} [%]	1,8	A_{M2} [m^2]	97
w_{P2} [%]	15,2	$A_{M_{tot}}$ [m^2]	346
\dot{m}_{H_2O} [kg/s]	2,6	A_{M1} [m^2]	167
w_{S2} [%]	3,2	A_{M2} [m^2]	125
w_{P2} [%]	21,4	$A_{M_{tot}}$ [m^2]	292

Abb. 10.40. Gegenüberstellung der im Hinblick auf die Membranfläche optimalen Betriebsweisen mit und ohne Rückführung

installierende Membranfläche minimal wird. Dieses Optimum folgt theoretisch über

$$\frac{d A_{M_{tot}}}{d \dot{m}_{H_2O}} = 0$$

Praktisch lässt sich das Optimum aber nur über eine numerische Berechnung mehrerer Fälle für unterschiedliche Waschwasserströme sowie graphische Interpolation bestimmen.

Im vorliegenden Fall ergibt sich

$$\dot{m}_{H_2O, \text{opt.}} = 2 \text{ kg/s} \quad \text{bzw.}$$

$$\dot{m}_{H_2O} / \dot{m}_1 = 1 \quad \text{und}$$

$$A_{M_{tot}} = 346 \text{ m}^2.$$

Zu beachten ist, daß diese Auslegung nicht notwendigerweise auch im Hinblick auf die spezifischen Aufarbeitungskosten das Optimum darstellt! Dies hängt von den Investitionskosten, den Waschwasserkosten und – nicht zu vergessen – von den Kosten für die Weiterverarbeitung bzw. Entsorgung der Salzlösung \dot{m}_4 ab!

3. Abschließend sei die im Hinblick auf die Membranfläche optimale zweistufige Anlage mit Rückführung verglichen mit dem entsprechenden optimalen Fall einer zweistufigen Anlage ohne Rückführung (Abb. 10.40).

Danach kann bei den vorgegebenen Feed- und Produktkonzentrationen durch höheren Waschwassereinsatz ($\dot{m}_{H_2O} = 2,6 \text{ kg/s}$) die zu installierende Membranfläche gegenüber dem Fall mit Rückführung gesenkt werden. Welche der beiden Schaltungen wirtschaftlicher ist, kann selbstverständlich nur unter Kostengesichtspunkten entschieden werden.

10.9 Literatur

1. Rautenbach R, Albrecht R (1981) Membrantrennverfahren – Ultrafiltration und Umkehr-
osmose Otto Salle Verlag, Frankfurt
2. Strathmann H, Water and Wastewater Treatment Experience in Europe and Japan using
Ultrafiltration. In: Georges Belfort (ed) Synthetic Membrane Processes, S 346, Academic
Press (1984)
3. Gillot J, Brinkmann B, Garcera D (1986) New Ceramic Filter Media for Crossflow-Micro-
filtration and Ultrafiltration. Proceedings of the 4th World Filtration Congress,
B-Ostende, Part III, pp 6.13–6.20
4. Konzinski AA, Lightfoot EN (1971) Ultrafiltration of Proteins in Stagnant Flow, AIChE J,
17: 81
5. Goldsmith RL (1971) Macromolecular Ultrafiltration with Microporous Membranes. Ind
Eng Chem, Fundam, 10:113
6. Pall Filtrationssysteme, Firmenprospekt über DMF-Trenneinheit 1994
7. Töbler W Dynamische Filtration – das apparative Konzept des Escher-Wyss-Druckfilters,
Escher-Wyss-Mitteilungen 2/1978 – 1/1979
8. Wijmans JG, Nakao S, Smolders CA (1984) Flux Limitation in Ultrafiltration: Osmotic
Pressure Model and Gel Layer Model. J Membr Sci 20:115–124
9. Ripperger S (1992) „Mikrofiltration mit Membranen, Grundlagen, Verfahren, Anwendun-
gen“, Verlag VCH, Weinheim
10. Schock G (1985) Mikrofiltration an überströmten Membranen, Dissertation, RWTH
Aachen
11. Fane AG (1984) J Membr Sci, 20: 249–259
12. Porter MC (1972) Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration, Ind Eng
Chem Prod Res Develop, 11: 233–248
13. Munir Cheryan (1986) Ultrafiltration Handbook Technomic Publishing Company, Inc,
Lancaster, Pennsylvania, USA
14. Ripperger S (1993) Berechnungsansätze zur Crossflow-Filtration, Chem-Ing-Tech 65, Nr.
5: 533–540
15. Kortenbusch M (1990) Zum Stofftransport bei der decksichtbildenden Querstromfil-
tration kolloidaler Suspensionen, Dissertation RWTH Aachen
16. Proceedings of the 4th World Congress, B-Ostende, April 1986 (Mikrofiltration)
17. Zydny AL, Colton CK, Ind Eng Chem Prod Res Develop, 11 3: 234–248
18. Davis RH, Sherwood JD (1990) Asimilarity Solution for Steady-State Crossflow Micro-
filtration, Chem Eng Sci, 45: 3204–3209
19. Belfort G, Davis RH, Zydny AL (1994) The Behavior of Suspensions and Macromolecular
Solutions in Crossflow Microfiltration, J Membr Sci, 96: 1–58
20. Fischer E, Raasch J, Chem-Ing-Tech, 56 8: 573–578
21. Fischer E Untersuchungen zum Trennprozess bei der Querstromfiltration, VDI-Forts-
schritt-Berichte, Reihe 3, Verfahr.-technik, Nr 139
22. Murkes J, Carlsson CG (1988) Crossflow Filtration, Theory and Practice, John Wiley &
Sons Ltd
23. Fritz A, Pahl MH (1995) Abscheidegesetz zur Querstromfiltration in turbulenter Strö-
mung, Veröffentlichung
24. Gernedel C, Kessler HG (1981) Ultrafiltration kolloidaler Systeme und die den Widerstand
Ablagerungsschicht beeinflussenden Faktoren“ vt „verfahrenstechnik“ 15 9: 646–650
25. VW-Werk Kassel (1993) Emulsions- und Waschwassertrennanlage nach dem Ultrafil-
trationsverfahren, Abschlußbericht
26. Prandtl L (1965) Strömungslehre, Vieweg-Verlag
27. Dorau W, Mikrofiltration als Schlußreinigung bei der Abwasserbehandlung, Wasser &
Boden, 48. Jahrg., 1/1996
28. lt. Firmenprospekt der Firmen Zenon und Membrain

11 Elektrodialyse

11.1

Verfahrensbeschreibung

Die Elektrodialyse (abgekürzt ED) ermöglicht die Konzentration bzw. Abreicherung elektrisch geladener Ionen und Moleküle aus meist wässrigen Lösungen. Dazu macht man sich die entgegengerichteten Wanderrichtungen unterschiedlich geladener Ionen im Gleichspannungsfeld zunutze: gelöste Anionen (z.B. Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , etc.) wandern im elektrischen Gleichspannungsfeld in Richtung der Anode (+), Kationen (z.B. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , etc.) dagegen in Richtung der Kathode (-). Kontrolliert wird diese Ionenwanderung mit Hilfe von ionenselektiven Membranen: Anionenaustauschermembranen (AAT) sind permeabel für Anionen, Kationen werden dagegen zurückgehalten. Entsprechend umgekehrtes Verhalten zeigen Kationenaustauschermembranen (KAT).

Das Prinzip der konventionellen Elektrodialyse, bereits 1940 von Meyer und Strauß [1] beschrieben, ist in Abb. 11.1 dargestellt. Die abwechselnde Anordnung von An- und Kationenaustauschermembranen teilt ein von der Salzlösung durchströmtes Volumen in einzelne hydraulisch getrennte Zellen. Liegt nun orthogonal zu den Membranen eine elektrische Gleichspannung an, permeieren Anionen während ihrer Wanderung durch die Anionenaustauschermembran, werden aber von der folgenden Kationenaustauschermembran zurückgehalten. Entsprechend passieren Kationen bei entgegengerichteter Wanderrichtung die Kationenaustauschermembran und werden von der folgenden Anionenaustauschermembran zurückgehalten. Als Ergebnis findet in aufeinanderfolgenden Zellen abwechselnd eine Konzentration und Verdünnung an ionogenen Bestandteilen der Lösung statt. Die Zusammenführung der jeweils an Ionen verarmten bzw. konzentrierten Einzelströme liefert schließlich einen entsalzten *Diluatstrom* und einen (auch *Retentat* genannten) Konzentrationsstrom.

Eine Sonderstellung nehmen die beiden die Elektroden enthaltenden äußersten Kammern des Membranstapels ein. An den Elektroden findet der Übergang vom Stromtransport durch Elektronenfluß auf den ionogenen Stromtransport in der Lösung statt. Dieser ist durch Elektronenübertragung zwischen Ionen und Elektroden gekennzeichnet und stellt somit eine chemische Reaktion dar. Welche Elektrodenreaktion jeweils stattfindet, richtet sich in erster Linie nach der verwen-

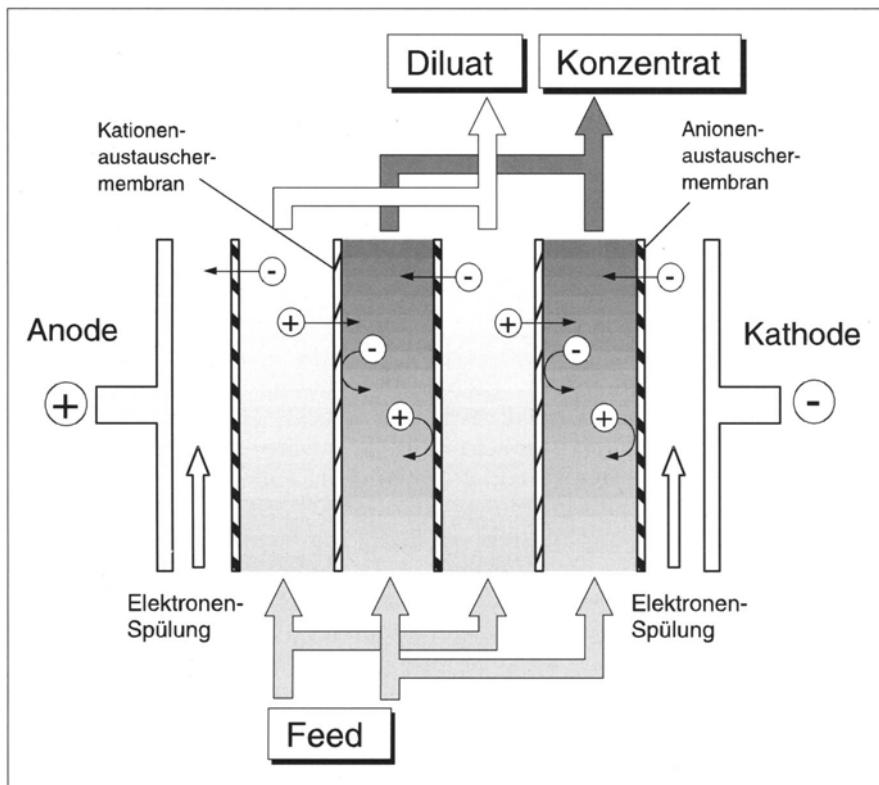
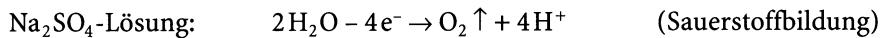
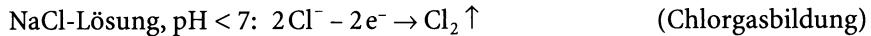
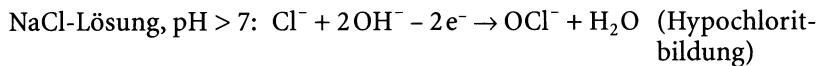
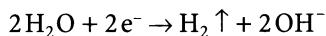


Abb. 11.1. Prinzip der Elektrodialyse

deten Lösung. So können z.B. folgende Anodenreaktionen auftreten [2]:



An der Kathode beobachtet man meist eine Wasserstoffentwicklung gemäß



Zur Abführung der Elektrodengase und weiterer möglicher Reaktionsprodukte werden die Elektrodenkammern durch einen gesonderten Kreislauf gespült. Hierzu wird häufig eine Na_2SO_4 -Lösung verwendet, um die unerwünschten Chlorreaktionen zugunsten der Sauerstoffentwicklung zu verhindern.

11.2

Prinzip, Herstellung und Eigenschaften von Ionenaustauschermembranen

Ionenaustauschermembranen sind chemisch den Ionentauscherharzen sehr ähnlich. Sie bestehen aus einer Polymermatrix, die fest gebundene, positiv oder negativ geladene Gruppen (sogenannte *Festionen*) enthält. Am Beispiel der Kationenaustauschermembran sei hier das Prinzip der Ionenselektivität erläutert:

Eine Kationenaustauschermembran enthält eine hohe Konzentration an fest an die Polymermatrix gebundenen, negativ geladenen Gruppen (z.B. Sulfonsäurereste SO_3^-). Diese negativen Ladungsträger (Festionen) sind aus Gründen der Elektroneutralität durch mobile *Gegenionen* (hier z.B. Na^+) kompensiert. In eine wässrige Elektrolytlösung gebracht, verhindern die Festionen in der Membran aufgrund der elektrostatischen Abstoßung das Eindringen weiterer (An-)Ionen gleicher Ladung (*Coionen*). Die Konzentration beweglicher Coionen in der Membran ist daher wesentlich geringer als in der Lösung. Dieser Effekt, schon 1911 von Donnan [3] beschrieben, wird Donnan-Ausschluß genannt.

Nur Gegenionen, die wie Elektronen im Metallgitter in der Membranphase frei verschiebbar sind, können daher den Stromfluß durch die Membran unter Einfluß eines elektrischen Feldes übernehmen (vgl. Abb. 11.2). Die Ionenselektivität beruht somit auf dem Ausschluß von Co-Ionen aus der Membranphase¹.

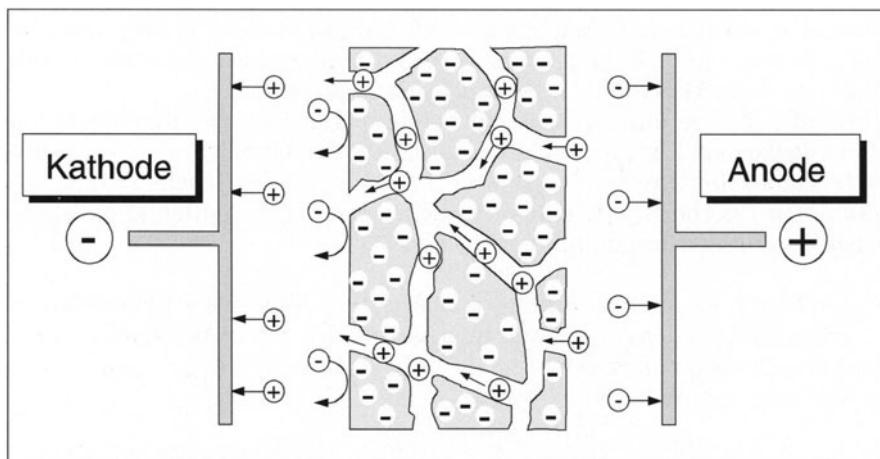


Abb. 11.2. Ionentransport durch eine ionenselektive Membran

¹ Es ist sofort einleuchtend, daß der Donnan-Ausschluß nur gilt, wenn die Festionenkonzentration der Membranphase höher als die Elektrolytkonzentration der umgebenden Lösung ist. Sobald die Ionenkonzentration der Lösung die Festionenkonzentration erreicht, können Coionen paarweise mit Gegenionen in die Membranphase eindringen und die Membran verliert ihre Selektivität.

Die hohe Ionenkonzentration in der Membran bedingt in wässriger Lösung eine Wasseraufnahme aufgrund von Osmose. Dieser als Membranquellung bezeichnete Effekt ist für einen Ionentransport bei nur geringem Widerstand unerlässlich. Einer regelrechten Auflösung der Membran (die osmotische Druckdifferenz zwischen Membran und Lösung kann über 100 bar betragen [4]) wird durch Vernetzung des Matrixpolymers entgegengewirkt.

Für den praktischen Einsatz sollten Ionenaustauschermembranen folgende Eigenschaften aufweisen:

- *Hohe Permselektivität bezüglich einer Ionensorte*

Die Membran sollte sehr gut permeabel für Gegenionen, dagegen möglichst undurchlässig für Coionen sein.

- *Geringer elektrischer Widerstand*

Die Leitfähigkeit der (gequollenen) Membran sollte möglichst hoch sein, d.h. die Gegenionen sollten eine hohe Beweglichkeit in der Membran aufweisen.

- *Hohe mechanische (Form-)Beständigkeit*

Die Membran muß auch in gequollenem Zustand ausreichend beständig gegenüber Druckschwankungen auf ihrer Vorder- und Rückseite sein; ihr Quellgrad sollte auch über weite Konzentrationsbereiche der Elektrolytlösung konstant sein.

- *Hohe chemische Beständigkeit*

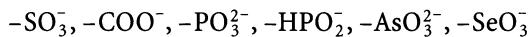
Hierzu zählen in erster Linie die Beständigkeit gegenüber Säuren/Basen sowie gegenüber möglichen oxidativen Inhaltsstoffen der Lösung.

Alle Forderungen sind aufgrund der teilweise enthaltenen Widersprüche nur schwer zu realisieren. So bewirkt z.B. eine hohe Festionenkonzentration eine hohe Permselektivität und einen geringen Widerstand, gleichzeitig sinkt durch die verstärkte Quellung die mechanische Stabilität.

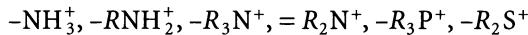
Handelsübliche Ionenaustauschermembranen haben eine Dicke zwischen 0,15 und 0,6 mm. Der spezifische elektrische Widerstand liegt zwischen 3 und $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Raumtemperatur; 0,4 N NaCl-Lösung) [5]. Die Tabelle 11.1, [2, 6, 7] gibt einen Überblick über einige Hersteller und Eigenschaften kommerziell erhältlicher Ionenaustauschermembranen.

Herstellung von Ionenaustauschermembranen. Als Träger der ortsfesten Ladungen (Festionen) in Membranen bieten sich unter anderem folgende funktionelle Gruppen an [8]:

Kationenaustauschermembranen:



Anionenaustauschermembranen:



Trotz der Fülle an verschiedenen Herstellungsverfahren für Ionenaustauschermembranen können grundsätzlich zwei Gruppen unterschieden werden

Heterogene Membranen bestehen aus feinen kolloidalen Ionenaustauscherharzpartikeln ($d \sim 1 \mu\text{m}$), die in eine inerte Polymermatrix aus Polyethylen,

Tabelle 11.1. Hersteller und Eigenschaften kommerziell erhältlicher Ionenaustauschermembranen

Membran	Typ	spez. Elektr. Widerstand [$\Omega \text{ cm}^2$]	Austauscher- kapazität [meq/g]	Transportzahl		Dicke [mm]	Festigkeit $10^5 [\text{N/m}^2]$	Wasser- gehalt (trocken)
				Kationen +/++	Anionen -/--			
Asahi (Selemion)								
CMV	K	2,0–3,5	3,0–4,0	> 0,91		0,11–0,15	3–5	0,55–0,65
AMV	A	2,0–3,5	2,6–3,1		> 0,93	0,11–0,15	3–5	0,32–0,43
ASV	A	3,0–4,5			> 0,95/< 0,008	0,11–0,15	3–5	
Tokuyama Soda (Neosepta)								
CL-25 T	K	2,2–3,0	1,5–1,8	> 0,98	< 0,02	0,15–0,17	3–4	0,25–0,35
ACH-45 T	A	2,0–2,7	1,3–2,0	< 0,02	> 0,98	0,14–0,20	3,5–4,5	0,20–0,35
CMS	K	1,5–2,5	2,0–2,5	> 0,98	< 0,02	0,14–0,17	3–4	0,35–0,45
ACS	A	2,0–2,5	1,4–2,0	> 0,9/< 0,1	< 0,02	0,98	0,15–0,20	3–5
AMX	A	2,5–3,5	1,4–1,7	< 0,02	> 0,98	> 0,98/< 0,005	0,16–0,18	4,5–5,5
								0,25–0,30

Anmerkungen zu Meßbedingungen:

25 °C 0,5 N NaCl.

Asahi: Membranpotential 0,5 N/1,0 N NaCl.

Tokuyama Soda: Elektrophorese mit Seewasser.

Tabelle 11.1 (Fortsetzung)

Membran	Typ	spez. Elektr. Widerstand [$\Omega \text{ cm}^2$]	Austauscher- kapazität [meq/g]	Selektivität		Dicke [mm]	Festigkeit $10^5 [\text{N/m}^2]$	Wasser- gehalt (trocken)
				Kationen +/++	Anionen -/-			
Ionics								
CR 61 AZGG	K	30	2,1	0,85		1,016	20,7	0,47
CR 61 AZL	K	11	2,7	0,90		0,58	7,9	0,46
CR 61 CZL	K	11	2,7	0,93		0,61	7,9	0,40
AR-111 BZL	A	11	1,8		0,9	0,61	8,6	0,43
AR-111 EZL	A	11	1,7		0,9	0,64	8,6	0,36
AR-102	A	6	2,4		0,97	0,61	9,0	0,35
Ionac								
MC-3470	K	15	1,25	0,96		0,4	> 14	
MC-3470	A	24	1,0	0,75		0,4	> 14	

Anmerkungen zu Meßbedingungen:

0,1 N NaCl.

Hittorf 0,6 N NaCl.

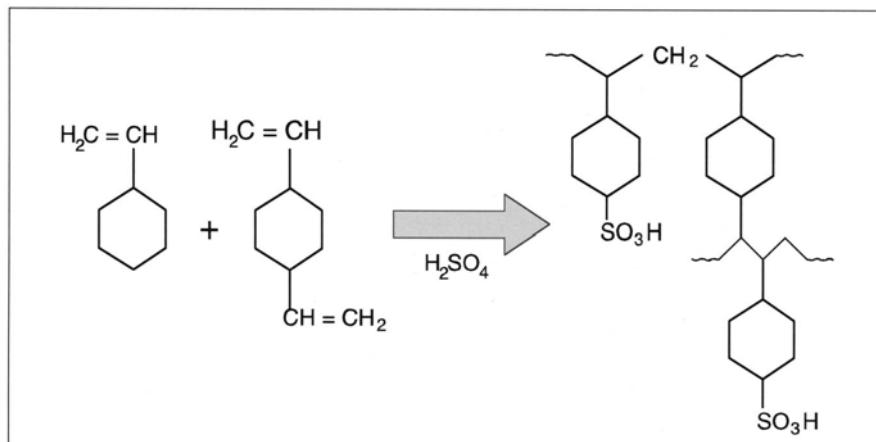


Abb. 11.3. Herstellung einer KAT-Membran [10]

Phenolharzen, Polyvinylchlorid o.ä. eingebettet werden. Dieses kann z.B. durch Vermischung der Harzpartikel mit einer Polymerlösung und anschließender Verdampfung des Lösungsmittels erfolgen [8]. Ferner können heterogene Membranen durch einfaches Aufschmelzen des Matrixpolymers und Einpressen der Harzpartikel hergestellt werden. Der Anteil der Harzpartikel im Film beträgt etwa 50–75 Vol% [9]. Durch den unterschiedlichen Quellungsgrad von Ionentauscherharz und Matrixpolymer weisen derartige Membranen jedoch oft eine nur geringe mechanische Stabilität auf.

Dagegen sind *homogene Membranen* durch Polymerisation oder Polykondensation vernetzte Polyelektrolyte. Ein heute sehr verbreitetes Herstellungsverfahren hierzu ist die Polymerisation von Divinylbenzol und Styrol und anschließende Modifikation durch Sulfonieren (KAT-Membran, vgl. Abb. 11.3) oder Aminieren (AAT-Membran).

Homogene Membranen zeichnen sich durch eine gleichmäßige Verteilung der Ladungsträger über die Membran aus. Sie besitzen gegenüber heterogenen Membranen meist einen geringeren elektrischen Widerstand bei gleichzeitig höherer mechanischer Stabilität [10]. Der Grad der Membranquellung kann durch die Vernetzung des Polymers kontrolliert werden.

11.3

Aufbau und Betriebsweisen von Elektrodialyseanlagen

Das Kernstück einer ED-Anlage ist ein (oder mehrere) Elektrodialysestack. Der Stack besteht im wesentlichen aus dem Membranstapel mit bis zu 500 Zellpaaren, der zwischen zwei Spannrahmen eingespannt ist. Die Spannrahmen enthalten in der Regel auch die Elektroden. Rahmendichtungen zwischen den Membranen bilden die Zellkammern aus. Gleichzeitig werden Diluat und Konzentratstrom durch Kanäle in den Dichtrahmen zu den jeweiligen Kam-

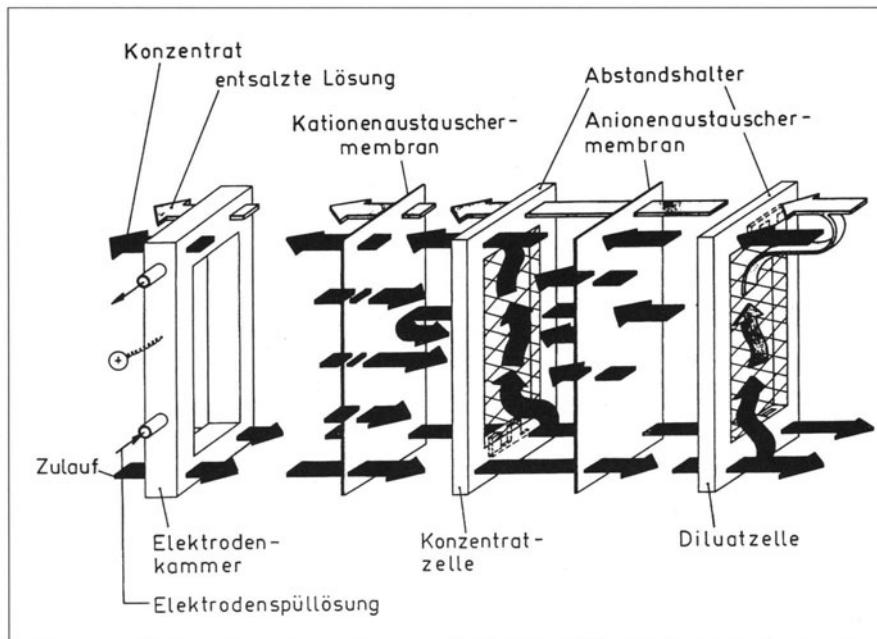


Abb. 11.4. Aufbau eines Elektrodialysestacks

mern geleitet (vgl. Abb. 11.4). Im Zellinneren sorgt jeweils ein Abstandshalter (*Spacer*) für eine über den Querschnitt konstante Zelldicke. Diese sollte zur Minimierung des elektrischen Widerstandes einer Zelle möglichst gering sein. Industrielle ED-Stacks weisen häufig Membranabstände zwischen 0,5 und 2 mm auf. Spacer, die oft im Dichtrahmen integriert sind, ermöglichen ferner eine gute hydrodynamische Durchmischung der Flüssigkeit und vermindern so den Einfluß der Konzentrationspolarisation (siehe auch „Grenzstromdichte“).

Für die Leistungsfähigkeit von Elektrodialyseanlagen sind neben der Membranentwicklung folgende Punkte von zentraler Bedeutung:

- gleichmäßige Flüssigkeitsüberströmung der gesamten Memranfläche, hier steigen die Probleme im allgemeinen mit wachsenden Membran-abmessungen,
- geringer Membranabstand zur Verringerung des elektrischen Widerstandes,
- möglichst hohe Überströmgeschwindigkeit als Maßnahme zur Ver-ringerung der Konzentrationspolarisation.

Membranabstand und Überströmgeschwindigkeit sind allerdings sorgfältig abzuwägen gegen den Druckverlust und die damit ansteigenden Kosten für die Pumpenergie.

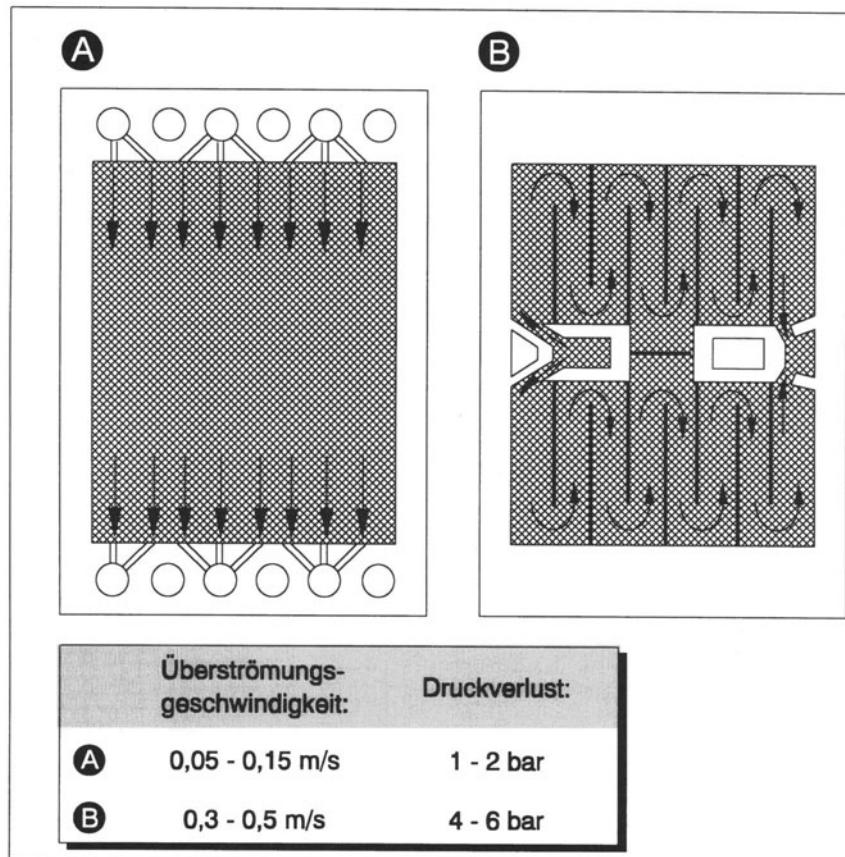


Abb. 11.5. Flüssigkeitsführungen in den Zellkammern [11]

Abb. 11.5 zeigt zwei unterschiedliche Problemlösungen für die oben genannten Forderungen. Entsprechend der Stromführung werden diese Prinzipien als „sheet-flow“ (Variante A) bzw. „tortuous path“ (Variante B) bezeichnet. Dabei hat die häufige Flüssigkeitsumlenkung nach dem tortuous-path-Prinzip zwar den Vorteil eines guten Stoffüberganges bei jeweils nur einer Zu- und Abführung, jedoch erhöht sich hierbei drastisch der Druckverlust der Zelle.

Die folgenden Abbildungen 11.6–11.8 zeigen mögliche Betriebsweisen der Elektrodialyse mit ihren Vor- und Nachteilen. Während beim *Batch-Betrieb* (Abb. 11.6) die Umwälzung der Diluat- und Konzentratvorlage so lange erfolgt bis eine gewünschte Entsalzung/Konzentration erreicht ist, wird im *Feed and Bleed-Betrieb* (Abb. 11.7) ein quasistationärer Produktabzug ermöglicht. Die Vorlagebehälter dienen hier in erster Linie zur Puffe-

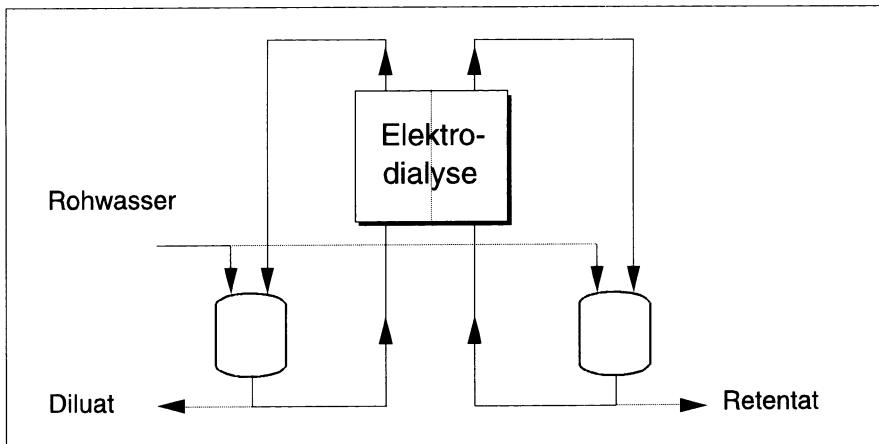


Abb. 11.6. Batch-Betrieb der Elektrodialyse

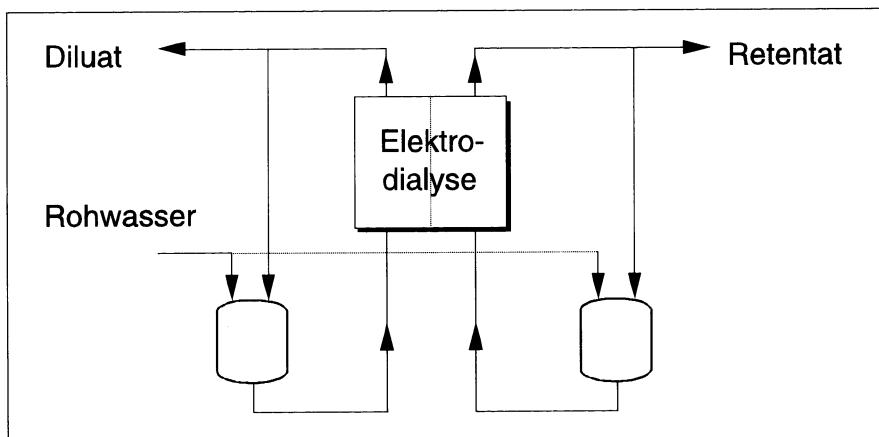


Abb. 11.7. Feed and Bleed-Betrieb der Elektrodialyse

nung möglicher Konzentrationsschwankungen der Aufgabelösungen. Demgegenüber wird im *kontinuierlichen Betrieb* (Abb. 11.8) auf Bevorrungen weitgehend verzichtet.

Elektrodialyse mit Polumkehr. Einen wesentlichen Fortschritt hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten der Elektrodialyse bietet die Betriebsweise mit Polumkehr² (Abb. 11.9) [12]. Hier wird von Zeit zu Zeit die Richtung des

² Im angelsächsischen Sprachraum oft mit EDR (electrodialysis reversal) abgekürzt.

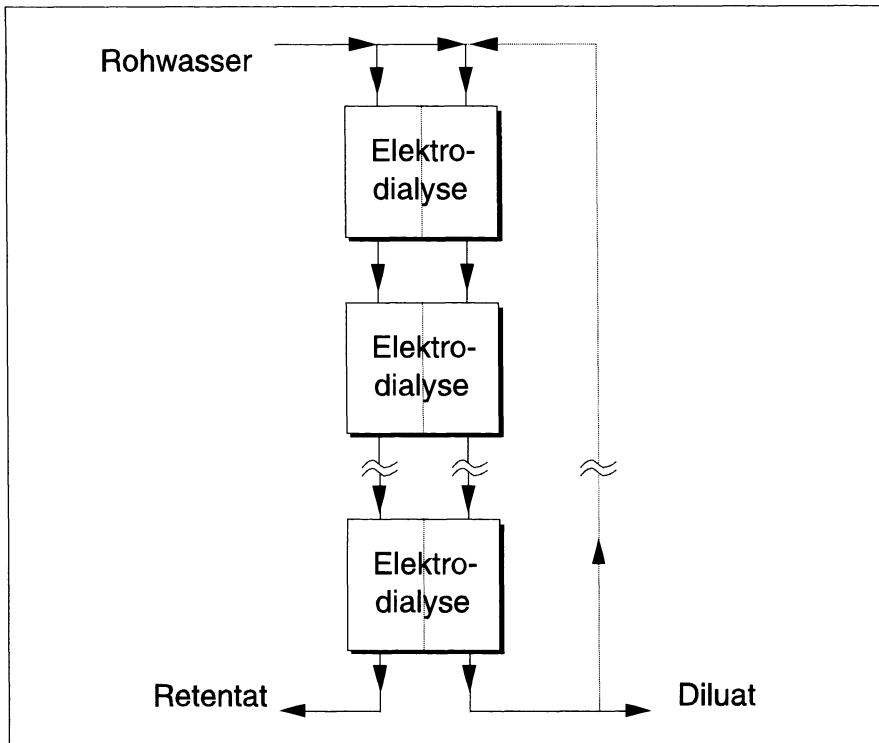


Abb. 11.8. Kontinuierlicher Betrieb der Elektrodialyse

Stromflusses und damit des Ionenflusses umgekehrt. Gleichzeitig werden durch entsprechende Ventilsteuerung Diluat und Konzentrat durch die jeweils benachbarte Kammer geführt. Krustenbildung und mögliches Fouling können auf diese Weise rückgängig gemacht werden, so daß ohne aufwendige Vorbehandlungsmaßnahmen die Aufkonzentrierung von Krustenbildnern bis in den Bereich der Übersättigung getrieben werden kann [12, 13]. Voraussetzung hierfür ist, daß Konzentrat- und Diluatkammern sowie die Elektroden identisch ausgebildet sind und eine zusätzliche Verrohrung für die Vertauschung von Diluat- und Konzentratkammern installiert ist.

Die Leistungsfähigkeit der Elektrodialyse mit Polumkehr dokumentiert Abb. 11.10. Durch periodisches Umkehren der Stromrichtung kann die spezifische Entsalzungsleistung einer übersättigten CaSO_4 -Lösung aufrecht erhalten werden, ohne daß langfristig ein Anstieg des elektrischen Widerstandes, bedingt durch Krusten, auf der Membran, zu beobachten ist.

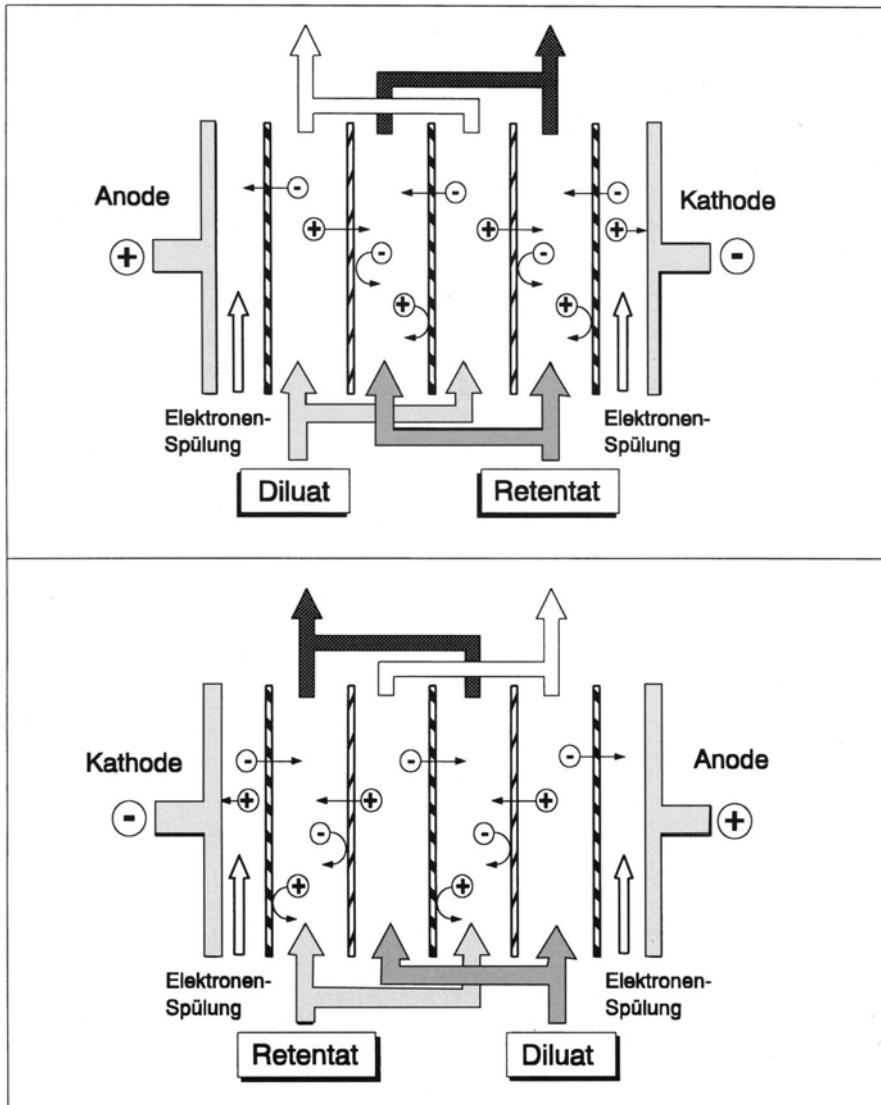


Abb. 11.9. Elektrodialyse mit Polumkehr

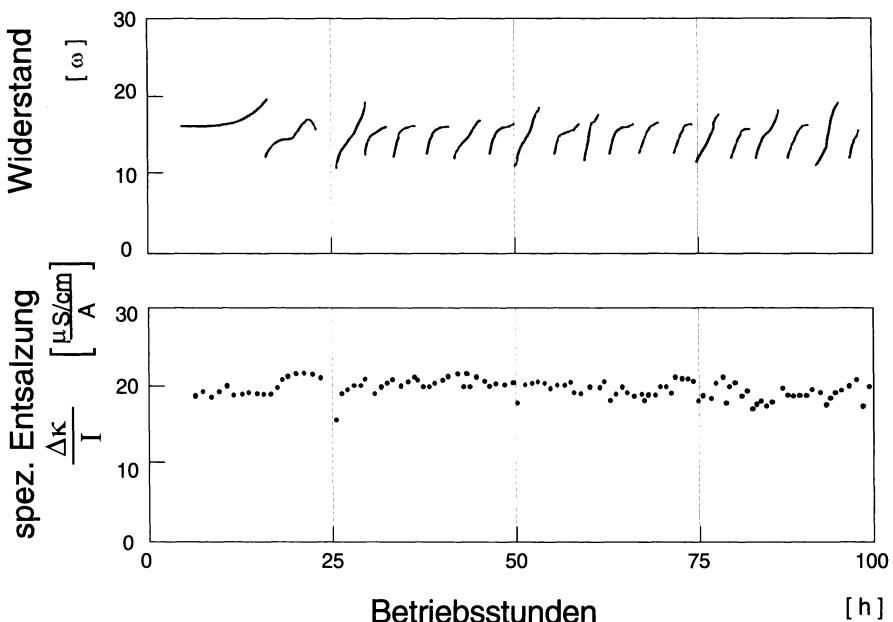


Abb. 11.10. Langzeitversuch zur Elektrodialyse mit Polumkehr

11.4 Auslegung von ED-Anlagen

Die Wirtschaftlichkeit der Elektrodialyse wird entscheidend bestimmt durch die Energiekosten und die Anlagenkosten. Dabei ergeben sich die Energiekosten aus dem Energiebedarf für die Pumpen und die Entsalzung. Ausschlaggebend für den Entsalzungsenergiebedarf sind

- der elektrische Widerstand der Membran und der Lösungen und
- die angewandte Stromdichte.

Die Anlagenkosten sind ebenfalls abhängig von der anzuwendenden Stromdichte, da die erforderliche Membranfläche mit steigender Stromdichte abnimmt.

Ermittlung der erforderlichen Membranfläche. Die für eine geforderte Entsalzung notwendige Membranfläche folgt aus einer Bilanz der Ladungsart. In wässrigen Lösungen eines Elektrolyten sind die Äquivalentenmengen von An- und Kationen jeweils gleich. Dabei errechnet sich die Äquivalentkonzentration einer Ionensorte aus der Summe der Konzentrationen aller Ionenarten

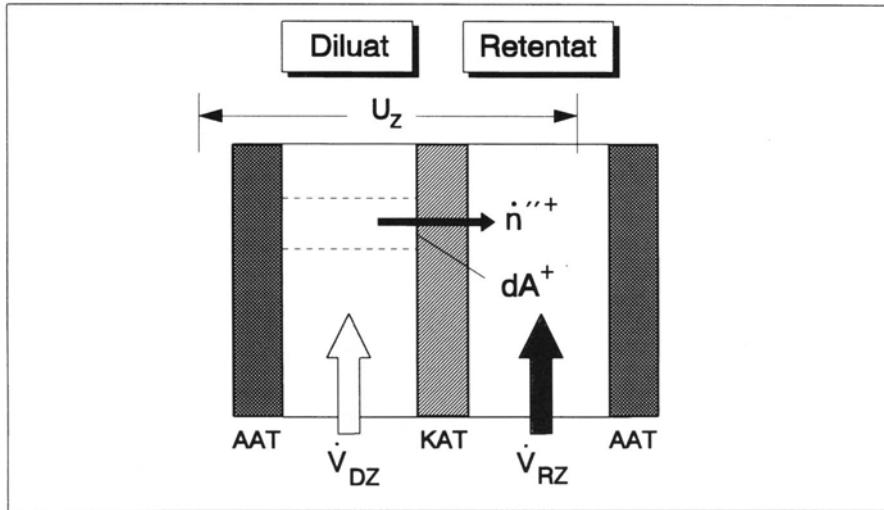


Abb. 11.11. Ladungsbilanz um eine Diluatzelle

i , welche mit der jeweiligen Wertigkeit z_i multipliziert werden. So gilt beispielsweise für Kationen:

$$c^+ = \sum_i z_i \cdot c_i^+ \quad (11.1)$$

mit c^+ = Äquivalentkonzentration der Kationen [eq/l],

z_i = Ionenwertigkeit der Kationenart i [eq/mol],

c_i = molare Ionenkonzentration des Kations i [mol/l].

Formuliert man die Ladungsbilanz der Kationen über ein Flächenelement der Diluatkammer (vgl. Abb. 11.11), so ergibt sich

$$\dot{n}_M^{++} \cdot dA^+ = - \dot{V}_{DZ} \cdot dc_D^+ \quad (11.2)$$

mit \dot{n}_M^{++} = Äquivalentenfluß durch die Membran [eq/m²s],

A^+ = Kationenaustauschermembranfläche [m²],

\dot{V}_{DZ} = Volumenstrom des Diluats in der Zelle [l/s],

c_D^+ = Kationenäquivalentkonzentration des Diluats [eq/l].

Das Faraday'sche Gesetz liefert den Zusammenhang zwischen transportierter elektrischer Ladung pro Zeit (gemessen in Ampere) und der dabei transportierten Ladungsäquivalente der Lösung (gemessen in eq/s):

$$I = F \cdot \dot{n}^+ \quad (11.3)$$

mit F = Faradaykonstante ($F = 96\,490$ As/eq),

I = Stromstärke [A],

\dot{n}^+ = Äquivalentstrom [eq/s].

Bezieht man Gleichung (11.3) auf die Membranfläche und führt einen Faktor ζ für die Stromausbeute ein ergibt sich:

$$\frac{dI}{dA^+} = i = \frac{\dot{n}_M''^+ \cdot F}{\zeta} \quad (11.4)$$

Die Stromausbeute ζ berücksichtigt, daß nicht der gesamte an der Gleichstromversorgung der ED-Anlage gemessene Strom für den Transport von Salzionen aus der Diluatkammer genutzt werden kann. Vielmehr geht ein Teil des Stromes für den Salztransport verloren bedingt durch

- Verlustströme über die Zellisolierung und Zuleitungskanäle und
- den Transport von H^+ - und OH^- -Ionen an Stelle von Salzionen.

Ferner berücksichtigt die Stromausbeute Effekte, die der erwünschten Konzentrationsänderung durch elektrokinetischen Ionentransport entgegengerichtet sind. Hierzu zählen

- Wassertransport aufgrund von Osmose.
Der osmotische Druck der Konzentratkammer verursacht einen Wasserfluß aus der Diluatkammer, welcher einer Konzentrationssenkung entgegenwirkt.
- Wassertransport aufgrund von Elektroosmose.
Als Elektroosmose wird der durch den elektrischen Strom verursachte Wassertransport durch eine Membran bezeichnet. Dieser setzt sich zusammen aus der mit jedem Ion überführten Hydrathülle einerseits und einer viskosen Strömung in der gequollenen Membran andererseits. Die viskose Strömung entsteht aufgrund der Tatsache, daß ionenselektive Membranen nur von Gegenionen durchwandert werden können und somit eine einseitige Strömungsrichtung in der Membran vorliegt.
- Rückdiffusion von Salzionen.
- nichtideale Selektivität der Membran, d.h. es werden auch Coionen überführt.

Insbesondere der Wassertransport und die dadurch bedingten Verluste können für stark verdünnte Lösungen vernachlässigt werden. Bei großen Konzentrationsunterschieden zu beiden Seiten der Membran, wie dies z.B. bei der Vorkonzentrierung von Meerwasser zur Salzgewinnung der Fall ist, kann der Wasserfluß allerdings von erheblichem Einfluß sein. Je nach verwendeten Membranen geht man dabei von etwa 0,5% des Diluatvolumenstromes pro 1000 ppm überführtem Salz aus [13].

Unter den Voraussetzungen

- vernachlässigbare Ortsabhängigkeit des Diluatzellvolumenstromes \dot{V}_{DZ} ,
- konstante Stromausbeute ζ über den Stack und
- konstante Stromdichte i über den Stack

liefert die Integration von Gl. (11.2) unter Berücksichtigung von Gleichung (11.4) die erforderliche Kationenaustauschermembranfläche:

$$A^+ = \frac{\dot{V}_D \cdot F \cdot (c_{D\alpha}^+ - c_{D\omega}^+)}{\zeta \cdot i} \quad (11.5)$$

\dot{V}_D = gesamter Diluatvolumenstrom im Stack [l/s],
 $c_{D\alpha}^+ - c_{D\omega}^+$ = Äquivalentkonzentrationsdifferenz der Kationen im Diluatzu- und Ablauf [eq/l].

Die Berechnung gilt sowohl für flüssigkeitsseitige Parallelschaltung als auch für die Hintereinanderschaltung der einzelnen Zellen im Stack.

Wegen der gleichen Äquivalentkonzentrationen von An- und Kationen folgt sofort die gleichzeitig notwendige Anionenaustauschermembranfläche:

$$A^- = A^+ \quad (11.6)$$

Ermittlung der Ensalzungsleistung. Die erforderliche Leistung für die Ensalzung errechnet sich aus der angelegten Stromstärke und dem Spannungsabfall über den Membranstapel zu

$$P = U \cdot I = R_{\text{Stack}} \cdot I^2 \quad (11.7)$$

Die Stromstärke kann aus der Stromdichte und der effektiven Stackquerschnittsfläche, d.h. Membranfläche nach Gl. (11.5) bezogen auf die Zellanzahl N ermittelt werden:

$$\begin{aligned} I &= i \cdot \frac{A^+}{N} \\ &= \frac{1}{N} \cdot \frac{\dot{V}_D \cdot \Delta c^+ \cdot F}{\zeta} \end{aligned} \quad (11.8)$$

Mit Hilfe der pro Zellpaar gültigen Werte für Widerstand und Volumenstrom

$$R_z = \frac{R_{\text{Stack}}}{N} \quad (11.9)$$

$$\dot{V}_{Dz} = \frac{\dot{V}_D}{N}$$

ergibt sich der spezifische Ensalzungsenergiebedarf zu:

$$\frac{P}{\dot{V}_D} = R_z \cdot \frac{\dot{V}_D}{N} \cdot \frac{\Delta c_D^{+2} \cdot F^2}{\zeta^2} \quad (11.10)$$

Während also die zu installierende Membranfläche entsprechend Gl. (11.5) unabhängig davon ist, auf wieviele Zellpaare sie verteilt wird, nimmt der spezifische Energiebedarf mit zunehmender Zellanzahl gemäß $1/N$ ab!

Der Widerstand einer Zelle kann prinzipiell entsprechend Abb. 11.12 als Reihenschaltung der Widerstände von Membranen und Zellkammern aufgefaßt werden:

$$R_z = R_A + R_D + R_K + R_R \quad (11.11)$$

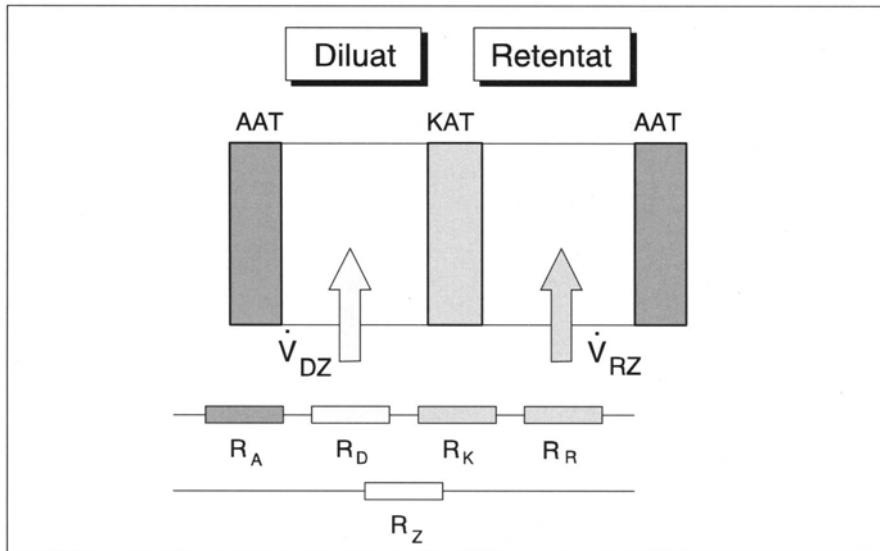


Abb. 11.12. Widerstand eines Zellpaars

Dabei ergeben sich die Widerstände für Diluat- und Konzentratkammern aus der jeweiligen spezifischen Leitfähigkeit κ , dem Membranabstand h und der effektiven Stackquerschnittsfläche A_{eff} :

$$R_{\text{Kammer}} = \frac{1}{\kappa_{\text{Kammer}}} \cdot \frac{h}{A_{\text{eff}}} \quad (11.12)$$

Für verdünnte Lösungen auf der Diluatseite ist in guter Näherung der gesamte Zellwiderstand gleich dem Widerstand der Diluatkammer.

Der nach Gl. (11.10) berechnete Energiebedarf berücksichtigt lediglich die Entsalzungsenergie und erhöht sich noch entsprechend dem Wirkungsgrad des Gleichrichters. Die zur Förderung von Diluat, Retentat und Elektroden-spülung notwendige Pumpenenergie ist an dieser Stelle noch nicht berücksichtigt.

Grenzstromdichte. Im Hinblick auf geringe Investitionskosten (geringe Membranfläche) ist die Elektrodialyse nach Gl. (11.5) bei möglichst hohen Stromdichten zu betreiben. Die Stromdichte kann jedoch nicht beliebig gesteigert werden, sie muß in jedem Fall niedriger als die *Grenzstromdichte* liegen, bei der Wasserzerersetzung eintritt. Die Grenzstromdichte wird entscheidend mitbestimmt durch die Konzentrationspolarisation an den Membranen und kann deshalb, wie bei Konzentrationspolarisation allgemein, durch die Strömungsverhältnisse im Stack beeinflußt werden. Abbildung 11.13 zeigt schematisch die Verhältnisse an einer Kationenaustauschermembran.

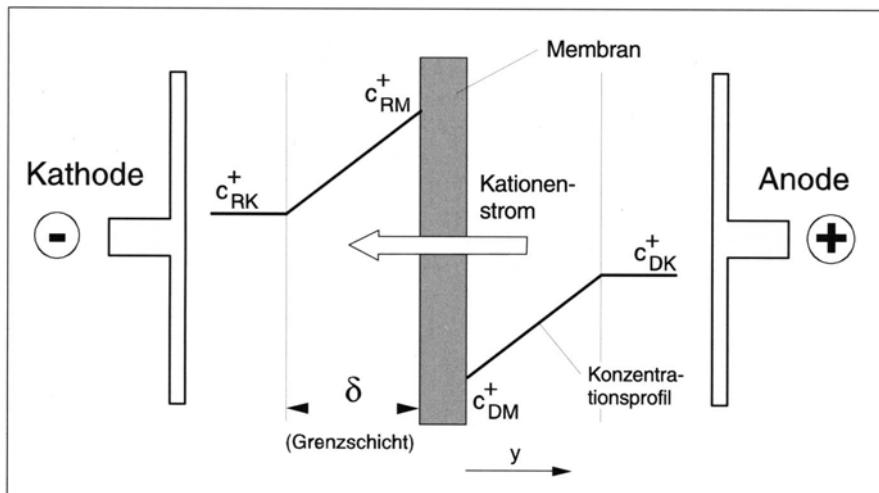


Abb. 11.13. Konzentrationspolarisation bei der Elektrodialyse

Bei der Elektrodialyse ist die *Konzentrationspolarisation in den Diluatkammern von besonderer Bedeutung*, da hier aufgrund der Permeation der Ionen deren Konzentration zur Membranoberfläche hin abnimmt. Mit steigender Stromstärke nimmt der Konzentrationsgradient zu. Dies führt auf der Diluatseite zu einer weiteren Absenkung der Konzentration an der Membran.

Beim Überschreiten der Grenzstromdichte stehen nicht mehr genug Salzionen für den Stromtransport zur Verfügung und die Wasserdissoziation setzt ein. Der Stromfluß wird zunehmend von H^+ - und OH^- -Ionen übernommen. Das Erreichen der Grenzstromdichte macht sich mit steigender Stromdichte bemerkbar durch

- Abfall des pH-Wertes im Diluat (da die Wasserdissoziation zuerst an Anionenaustauschermembranen auftritt),
- Anstieg des pH-Wertes im Konzentrat,
- Anstieg des elektrischen Widerstandes,
- Beeinträchtigung der Stromausbeute (Abb. 11.14).

Entsprechend bieten sich mehrere Möglichkeiten für die experimentelle Bestimmung der Grenzstromdichte:

- Nach der ΔpH -Methode definiert man die Grenzstromdichte als erreicht, wenn der pH-Wert des Diluats um pH 0,2 kleiner als bei verschwindend kleiner Stromdichte wird (Abb. 11.15)
- Die Methode von Cowan und Brown [15] nutzt das charakteristische Ansteigen des elektrischen Widerstandes, nachdem die Grenzstromdichte überschritten ist. Diese ermittelt man aus dem Schnittpunkt der Asymptoten, die sich für die Auftragung des Widerstandes über der reziproken Stromstärke ergeben (Abb. 11.16).

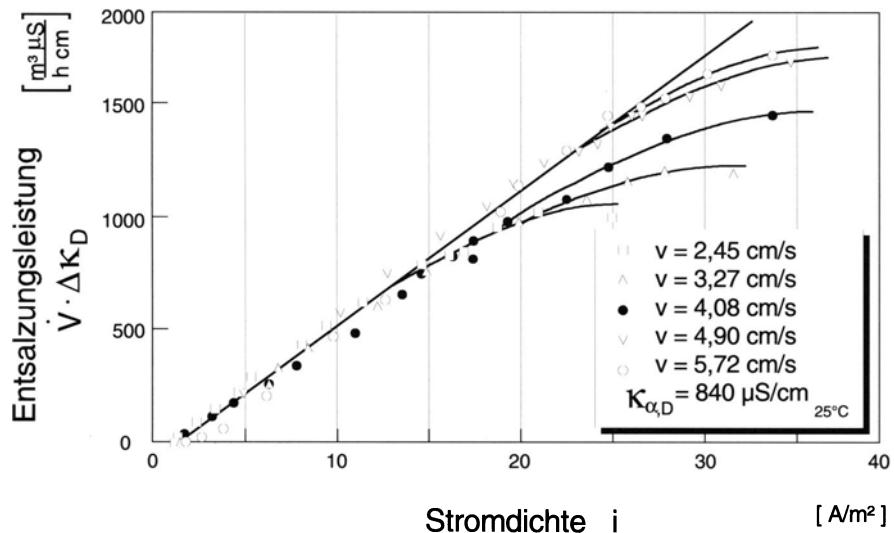


Abb. 11.14. Desalinationsleistung bei verschiedenen Stromstärken

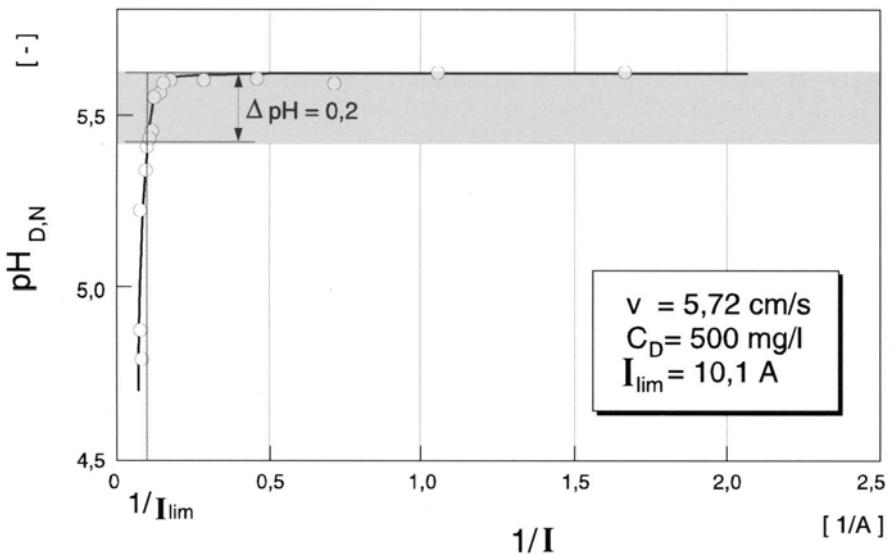


Abb. 11.15. Abfall des pH-Wertes bei Erreichen der Grenzstromdichte

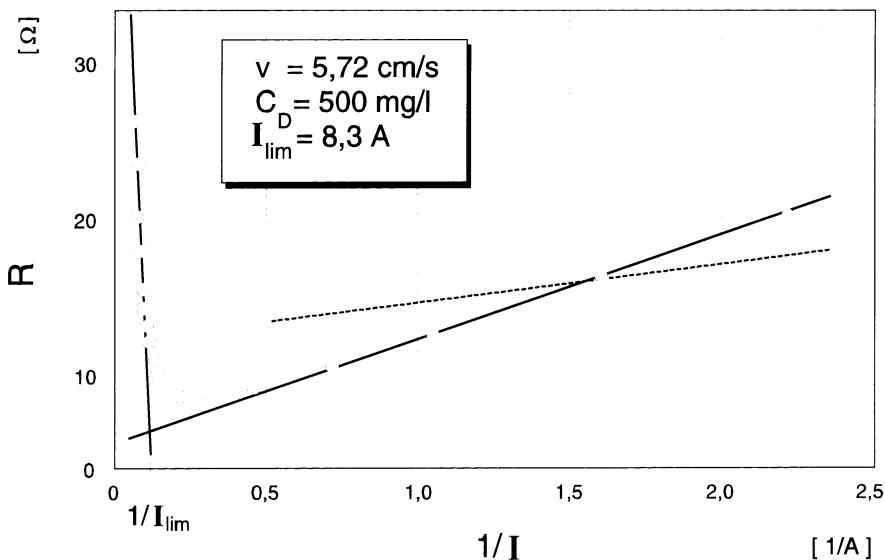


Abb. 11.16. Anstieg des Widerstandes bei Erreichen der Grenzstromdichte

Berechnung der Grenzstromdichte. Mit den Voraussetzungen

- stationäre Verhältnisse,
- nur Transport orthogonal zur Membran von Bedeutung,
- vollständige Durchmischung der Kernströmung,
- keine Wanderung von H^+ und OH^- -Ionen,
- keine Elektroosmose

liefert die differentielle Bilanz zwischen einer beliebigen membranparallelen Fläche in der Grenzschicht und der Membran für den Ionentransport in der Grenzschicht der Diluatkammer

$$\dot{n}_M''^+ - \dot{n}_d''^+ - \dot{n}_E''^+ = 0 \quad (11.13)$$

mit $\dot{n}_E''^+ = - T^+ \cdot \frac{i}{F}$ Ionentransport durch elektrischen Strom,

$\dot{n}_d''^+ = - D \cdot \frac{dc^+}{dy}$ Ionentransport durch Diffusion,

$\dot{n}_M''^+ = - T_M^+ \cdot \frac{i}{F}$ Ionentransport durch die Membran.

Die Transportzahlen T^+ der Lösung bzw. T_M^+ der Membran sind ähnlich der Stromausbeute definiert und bezeichnen den Bruchteil des gesamten fließenden Stromes, der von Kationen getragen wird. In guten Kationenaustauscher-membranen liegt der Wert für T_M^+ entsprechend nahe bei dem Wert 1. Transportzahlen sind letztlich experimentell zu bestimmen.

Aus der Integration von Gl. (11.13) über die Grenzschicht der Dicke δ folgt schließlich mit der Randbedingung der Grenzstromdichte

$$\left. \begin{array}{l} y=0 \\ i=i_{\lim} \end{array} \right\} \rightarrow c_D^+ = c_{DM}^+ = 0$$

eine Beziehung für die Grenzstromdichte:

$$i_{\lim} = c_{DK}^+ \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \frac{F}{T_M^+ - T^+} \quad (11.14)$$

Der Index K weist hier auf die Verwendung der Ionenkonzentration in der (ideal durchmischten) Kernströmung hin. Der Quotient D/δ ist hier analog zur Umkehrosmose als Stoffübergangskoeffizient k für verschwindenden Wandfluß interpretierbar und ist demnach aus einer Stoffübergangsbeziehung der Art

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} = f_{(Re, Sc, Geometrie)} \quad (11.15)$$

bestimmbar.

Wie Gl. (11.14) zeigt, ist im Gegensatz zu den Konzentrationsprofilen bei Umkehrosmose, Nanofiltration und Pervaporation beispielsweise (siehe Kap. 4, Transportwiderstände in Membranmodulen, Gl. (4.5)) das Konzentrationsprofil in der Grenzschicht der Elektrodialyse nicht nur näherungsweise, sondern exakt linear.

Es wird daher zwar die Konzentrationspolarisation bei der Elektrodialyse von der gleichen Kennzahl abhängen wie bei den anderen Membranverfahren, es kann aber nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden, daß die bekannten Gesetzmäßigkeiten zur Berechnung von Stoffübergangskoeffizienten hier auch quantitativ gelten!

Experimentell haben Isaacson und Sonin [16] für übliche Elektrodialyse-spacer im Bereich

$$300 < Re \equiv \frac{\bar{v} \cdot d_h}{\nu} < 2000 \quad \text{gefunden:}$$

$$Sh = 1,9 \cdot Sc^{1/3} \cdot \left(\frac{h}{\Delta l} \right)^{1/2} \cdot Re^{1/2} \quad (11.16)$$

mit

\bar{v} = Leerraumgeschwindigkeit,

d_h = hydraulischer Durchmesser,

Δl = Maschenweite des Spacergewebes,

h = Membranabstand.

Am Institut für Verfahrenstechnik, Aachen, durchgeführte Messungen [17] mit stark unterschiedlichen Membranabständen und Spacern unterschiedlicher Maschenweite bestätigen die o.g. Beziehung recht gut (Abb. 11.17). Da auch bei unterschiedlicher Konzentration der Lösung Stoffwerte wie Viskosität, Dichte und Diffusionskoeffizient als konstant

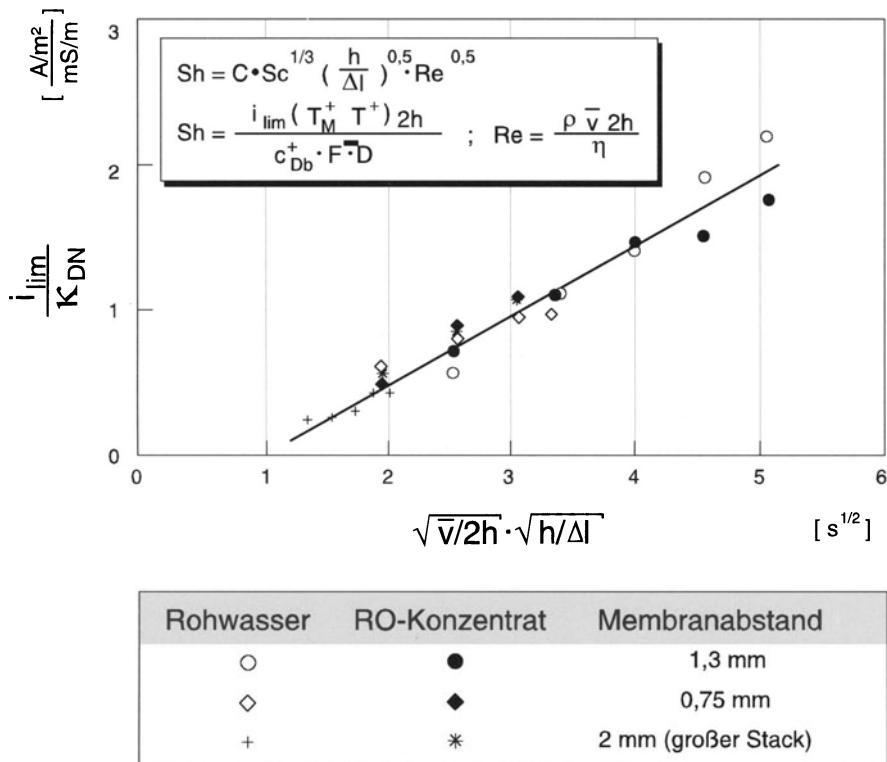


Abb. 11.17. Grenzstromdichten bei verschiedenen Stackgeometrien

betrachtet werden können, genügt die dimensionsbehaftete Darstellung in der Form:

$$\frac{i_{lim}}{c_{DK}^+} = f(\sqrt{v}, \text{Geometrie}) \quad (11.17)$$

Mit Gl. (11.14) folgt wegen $Sh = \frac{k \cdot d_h}{D}$ und $d_h \approx 2h$:

$$Sh \equiv \frac{i_{lim} \cdot (T_M^+ - T^+) \cdot 2h}{c_{DK}^+ \cdot F \cdot D}$$

Wie Gl. (11.16) postuliert, fallen alle Ergebnisse auf einer Geraden zusammen.

Die im Betrieb einzustellende Stromdichte sollte etwa 80% der Grenzstromdichte betragen. Diese Forderung setzt einer hydraulischen Reihenschaltung mehrerer Zellen innerhalb eines Stacks Grenzen, da die Grenzstromdichte der Diluatzelle geringster Konzentration die Stromdichte des gesamten Stacks bestimmt.

Ferner zeigt sich hier ein weiterer Vorteil kontinuierlich betriebener Anlagen (vgl. Abb. 11.8). Die Stromdichte kann am besten an die sich längs des Verfahrensweges ändernde Konzentration angepaßt werden, wogegen im Feed und Bleed-Betrieb die geforderte Diluatqualität die (Grenz-)Stromdichte im gesamten Stack bestimmt.

11.5

Kosten und Anwendung des Verfahrens

Die Auslegung von Elektrodialyseanlagen setzt nach Gl. (11.5) die Kenntnis der Stromausbeute ζ und der Stromdichte i voraus. Um die Stromdichte zu maximieren (um folglich die notwendige Membranfläche zu minimieren), gleichzeitig aber die Grenzstromdichte i_{lim} nicht zu überschreiten, sollte nach Gl. (11.16) bzw. Abb. 11.17 die Überströmgeschwindigkeit der Membranen möglichst hoch liegen. Eine Abschätzung der resultierenden Kosten zeigt allerdings die Grenzen dieser Vorgehensweise (Abb. 11.18).

Durch die hohen Druckverluste im Stack gewinnen die Betriebskosten der Pumpen für große Überströmgeschwindigkeiten stark an Bedeutung. Die Abb. 11.18 zugrundeliegende Kostenrechnung basiert auf spezifischen Anlagenkosten von 820 DM/m² Membranfläche (komplett installiert, Preisbasis 1985, Membranfläche ca. 4000 m²) und einem Strompreis von 0,18 DM/kWh.

Letztlich gesicherte Daten bezüglich Stromausbeute, Grenzstromdichte und Druckverlustcharakteristik des eingesetzten Membranstapels können allerdings nur aus Versuchen mit einigen Zellpaaren des einzusetzenden Systems (Membrane, Spacer, Stoffsystem) gewonnen werden, um zu einer (kosten-) optimalen Auslegung einer ED-Anlage zu gelangen.

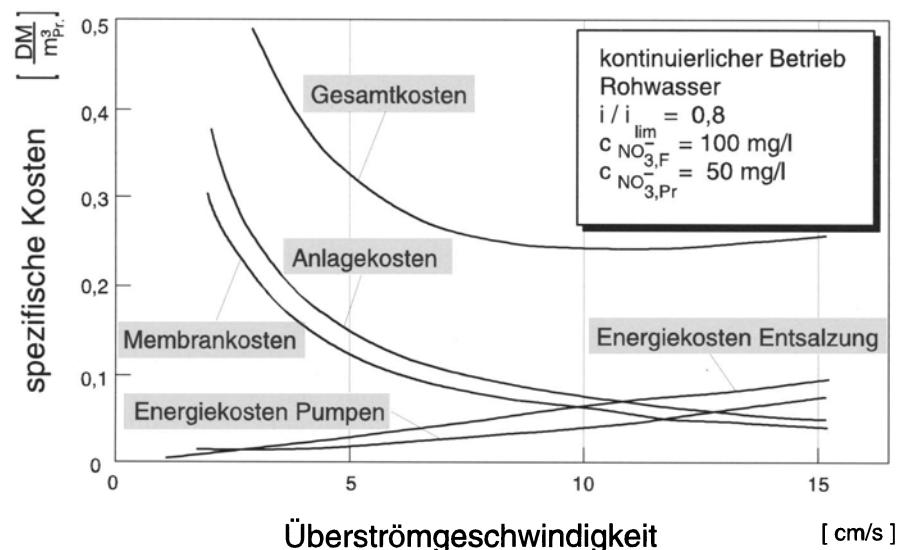


Abb. 11.18. Spezifische Gesamtkosten in Abhängigkeit der Überströmgeschwindigkeit

Ein Vergleich der Elektrodialyse zu konkurrierenden Verfahren zur Wasserentsalzung ist in [8] erfolgt. Danach sind bei

- sehr geringen Konzentrationen Ionenaustausch,
- mittleren Konzentrationen Elektrodialyse und Umkehrosmose,
- extrem hohen Konzentrationen Eindampfung

jeweils am günstigsten.

Entsprechend wird die Elektrodialyse in der chemischen und petrochemischen Industrie zur Entsalzung wässriger oder auch organisch-wässriger Lösungen eingesetzt. Darüber hinaus ist sie bei der Gewinnung von Trinkwasser aus Brackwasser konkurrenzfähig zur Umkehrosmose. Bei höheren Salzgehalten als etwa 3000 ppm ist der Energiebedarf für die Entsalzung allein schon höher als der Gesamtbedarf der Umkehrosmose, so daß ED-Anlagen zur Meerwasserentsalzung wohl nicht konkurrenzfähig werden können. Bei der Brackwasserentsalzung ist zwar die Umkehrosmose einfacher im Aufbau und Betrieb als die Elektrodialyse, jedoch kann die Wasserausbeute bei Anwesenheit von Härtebildnern und Kieselsäure wesentlich höher liegen als bei der Umkehrosmose (s. Betriebsweise mit Polumkehr).

In Tabelle 11.2 sind einige Prozesse zusammengestellt, in denen die Elektrodialyse erfolgreich eingesetzt wurde.

Tabelle 11.2. Anwendung der Elektrodialyse [13]

Einsatzgebiet	Anwendungsbeispiel
Wassergewinnung	Trink- und Prozeßwassergewinnung aus Brack- und Grundwasser
Salzgewinnung	Aufkonzentrierung von Meerwasser zur Salzgewinnung
Abwasserreinigung	Aufarbeitung von Waschwässern der Galvanik, Reinigen von Abwässern der chemischen Industrie
Lebensmitteltechnik	Milchsäuregewinnung aus Molkereispülwässern Entsalzung von entproteinisierter Molke Entfernung von Kaliumtartrat aus Wein Entsäuerung von Fruchtsäften

11.6

Verfahrensvarianten

Elektrodialytische Wasserenthärtung. Neben der meist üblichen Anordnung von Anionen- und Kationenaustauschermembranen ist es bei bestimmten Aufgabenstellungen erforderlich, den Elektrodialysestack ausschließlich mit Kationenaustauschermembranen auszurüsten. So kann zum Beispiel eine elektrodialytische Wasserenthärtung in der Form durchgeführt werden, daß Ca^{++} -Ionen kontinuierlich durch Na^{+} -Ionen ersetzt werden. Jeweils benachbarte Zellkammern werden dazu entsprechend Abb. 11.19 abwechselnd mit dem zu enthartenden Wasser und mit einer Kochsalzlösung durchströmt [2].

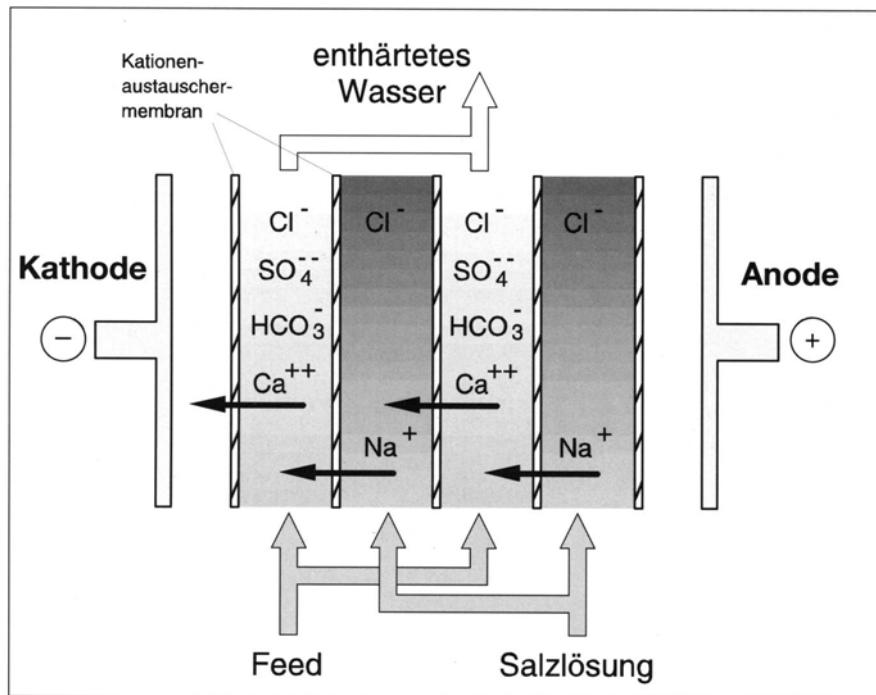


Abb. 11.19. Wasserenthärtung durch Elektrodialyse

Entsäuerung von Fruchtsäften. Analog kann ein ausschließlich mit Anionenaustauschermembranen bestückter Stack verwendet werden, um eine Anionenart gegen andere zu ersetzen. Eine solche Anlage wurde z. B. zur Entsäuerung von Zitronensaft eingesetzt [18, 19]. Citrationen werden hier durch Hydroxidionen ersetzt, wenn der Saft z. B. mit KOH-Lösung gemäß Abb. 11.20 elektrodialytisch behandelt wird.

Herstellung von VE-Wasser. Zur Herstellung von voll entsalztem Wasser (VE-Wasser) werden die Diluatkammern eines Elektrodialysestacks mit einer Mischung aus Anionen- und Kationenaustauscherharzkugeln gefüllt. Der Hauptstrom des Feed wird durch die harzgefüllten Diluatkammern geleitet, während nur ein kleiner Teilstrom zur Aufnahme der Ionen die Konzentratkammern durchströmt [20] (Abb. 11.21). In der Dilutzelle laufen zwei Reaktionen ab:

- Am Eintritt, im Bereich hoher Salzkonzentrationen, erfolgt der Ionentransport über die ionenbeladene, sehr gut leitende Harzoberfläche.
- Im Bereich des Austritts aus der Kammer, im Bereich sehr geringer Salzkonzentration, tritt verstärkt Wasserdissoziation auf. Die Wasserionen H^+ und OH^- setzen die an das Harz gebundenen Salzionen frei, die wie im Eintrittsteil über die Oberfläche in die Konzentratkammern wandern.

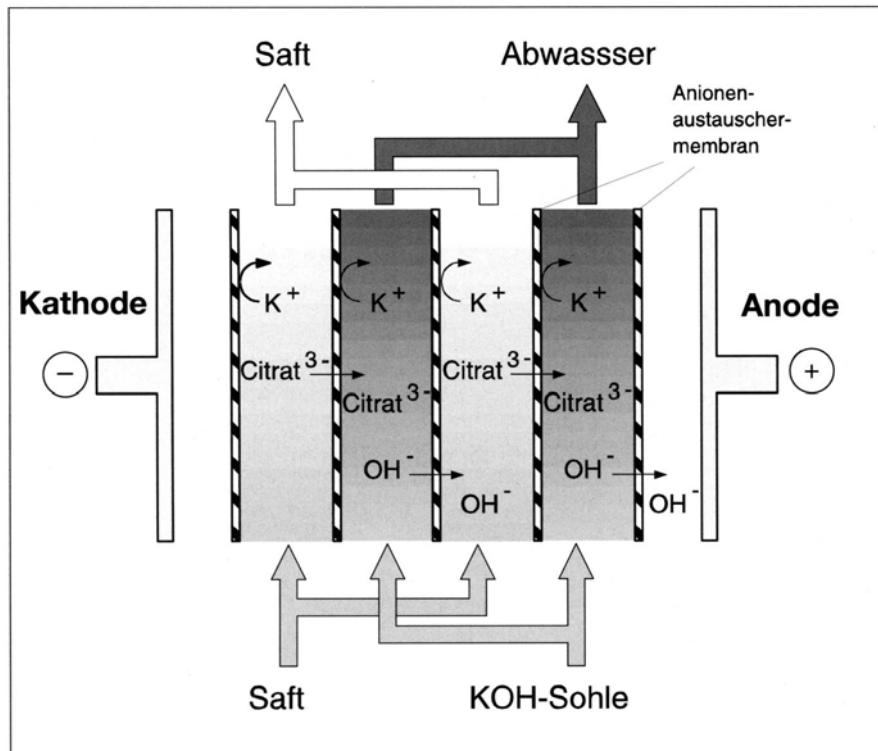


Abb. 11.20. Elektrodialytische Herabsetzung des Säuregehaltes von Fruchtsäften

Auf diese Weise ist die Wasserentsalzung bis auf eine Leitfähigkeit von unter $0,1 \mu\text{m}$ [21] möglich. Der Nachteil des hohen elektrischen Widerstandes bei geringer Leitfähigkeit des Diluats wird durch das Harz umgangen. Das Harz selbst wird kontinuierlich regeneriert, so daß der hohe Aufwand an Regenerierchemikalien der konventionellen Wasserentsalzung durch Ionenaustauscher entfällt.

Elektrodialyse mit bipolaren Membranen. Eine weitere interessante Verfahrensvariante der Elektrodialyse bietet die Verwendung von bipolaren Membranen. Diese ermöglichen die direkte Erzeugung von H^+ - und OH^- -Ionen in wäßrigen Lösungen bei gegenüber der elektrolytischen Wasserspaltung wesentlich reduziertem Energieaufwand. Das Funktionsprinzip bipolarer Membranen zeigt Abb. 11.22.

Eine bipolare Membran besteht aus einem Verbund aus je einer anionen- und kationenselektiven Membran. Der Übergang zwischen diesen bildet eine Wasser enthaltende Zwischenschicht, deren Dicke etwa 2 nm beträgt. Unter dem Einfluß eines elektrischen Gleichspannungsfeldes werden zunächst eventuell vorhandenen Salzionen aus der Zwischenschicht entfernt. Danach kann

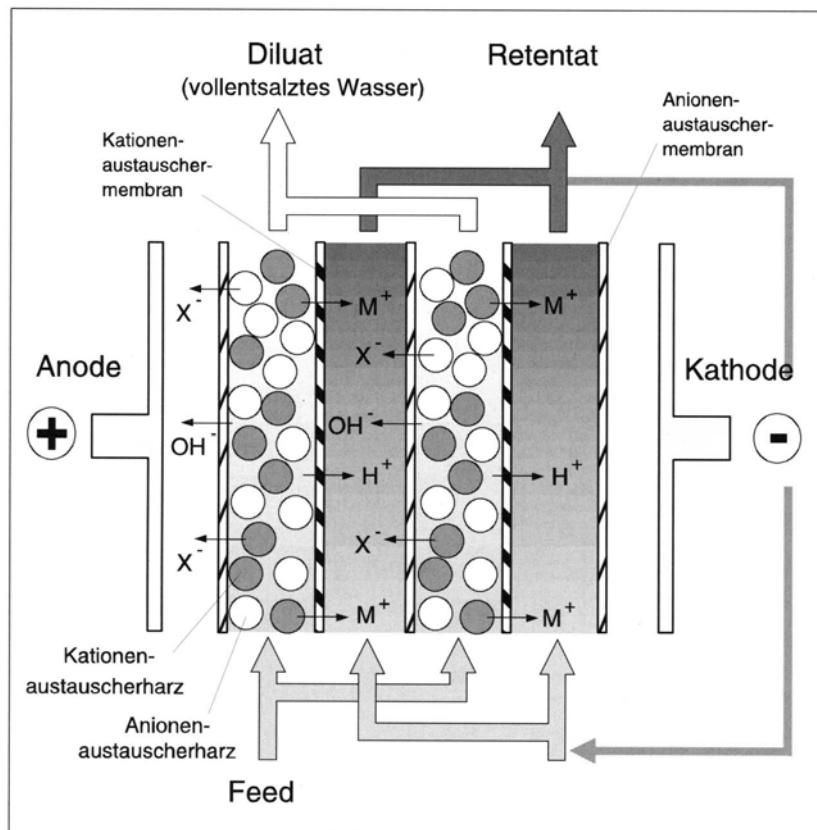


Abb. 11.21. Herstellung von VE-Wasser mittels ionenaustauscherharzgefüllter Diluatkammern

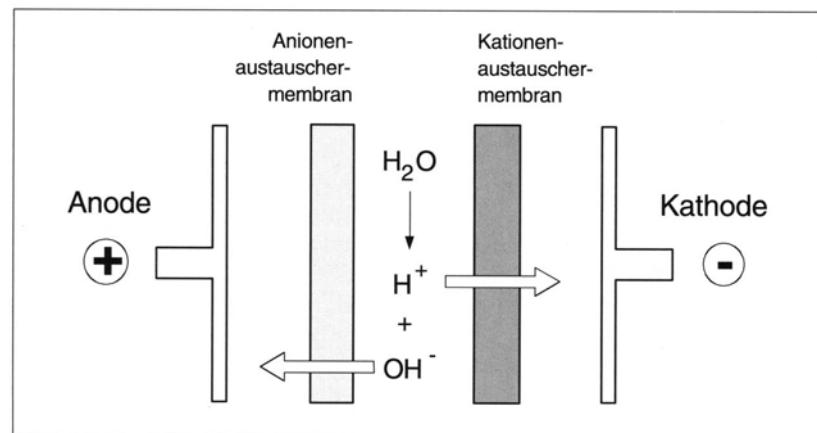


Abb. 11.22. Prinzip der Wasserspaltung mit bipolaren Membranen

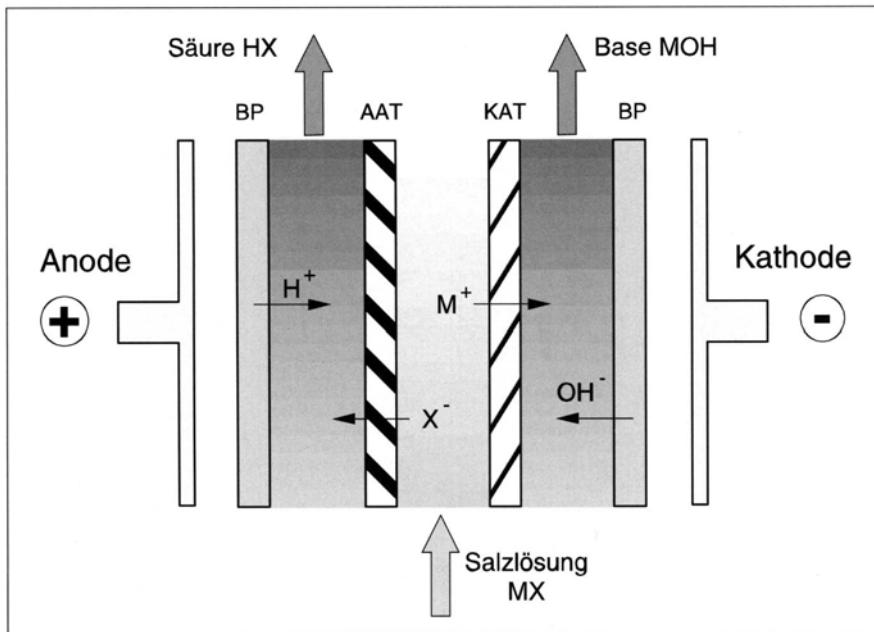


Abb. 11.23. Herstellung von Säuren und Basen mit bipolaren Membranen

der Stromfluß nur noch durch die Wanderung der aus der Wasserdissociation entstandenen Wasserionen H^+ und OH^- aufrecht erhalten werden. Entsprechend steigt bzw. sinkt der pH-Wert der Lösung neben der anionenselektiven/kationenselektiven Schicht der bipolaren Membran. Das auf diese Weise aus der Zwischenschicht entfernte Wasser muß diffusiv aus der angrenzenden Lösung nachgeliefert werden.

Das Hauptanwendungsbereich der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen liegt in der Erzeugung und Aufarbeitung von Säuren und Basen aus Salzlösungen. Den hierzu notwendigen Zellaufbau zur elektrodialytischen Konvertierung eines Salzes MX in die korrespondierende Säure HX und Base MOH zeigt Abb. 11.23.

Die aufeinanderfolgende Anordnung von bipolarer, anionenselektiver und kationenselektiver Membran bildet 3 Zellkammern aus. Säure- und Basekammer grenzen jeweils an die bipolare Membran, während die konventionellen Ionentauschermembranen die zu entsalzende Feedlösung begrenzen.

Die derzeitige Anwendung der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen (EDBM) beschränkt sich auf Säure/Baseerzeugung, deren Produktströme sowohl bezüglich der Konzentration (Säure max. 1–2 N, Base max. 3–6 N [22]) als auch hinsichtlich der Reinheit beschränkt sind. Ursache ist die nicht-ideale Ionenselektivität der verwendeten Membranen.

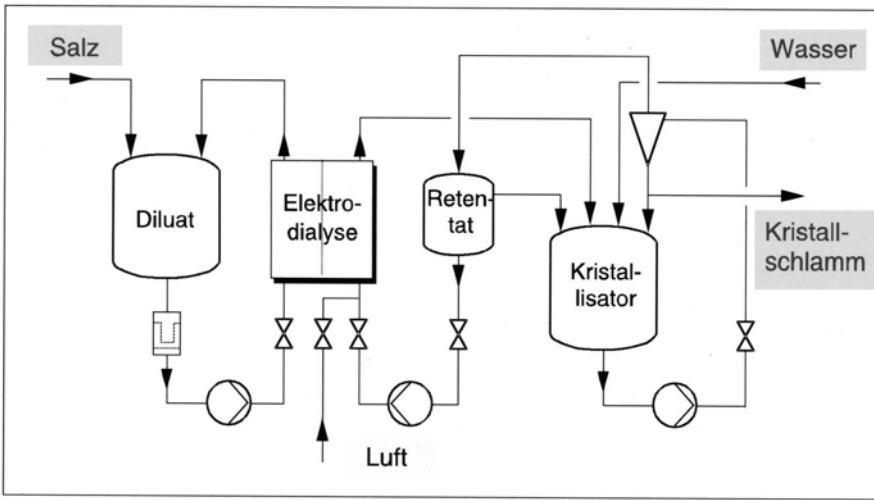


Abb. 11.24. Elektrodialyse im Seeding-Betrieb

Elektrodialyse im Seeding-Betrieb. Bei der Aufkonzentrierung von Härtebildnern und anderen schwer löslichen Salzen kann zwar durch Polumkehr die Belagbildung auf den Membranen kontrolliert werden, jedoch kommt es im Bereich höherer Übersättigungen zu Ausfällungen an Armaturen, Rohrleitungen und Vorlagebehältern. Eine weitere Steigerung der Wasserausbeute ist deshalb nur bei einem gezielten Übersättigungsabbau möglich. Hierzu kann prinzipiell die Seeding-Technik eingesetzt werden. Dazu wird ein Teilstrom des Retentats einem Kristallisator zugeführt, in dem eine große Menge von arteigenen Kristallen zum Übersättigungsabbau suspendiert sind.

Ein zentrales Problem hierbei ist, daß sich die eingebrachten Seeding-Kristalle im Stack ablagern und diesen verstopfen, so daß eine aufwendige Kristallabscheidung durch Abscheider und Filter notwendig ist.

Neuere Untersuchungen am Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen zeigen jedoch, daß lose Kristallablagerungen auch durch Spülung des Stacks mit Luftblasen wieder entfernt werden können und auf diese Weise eine Verstopfung sicher unterbunden wird [23, 24]. Durch diese mechanische Modulreinigung ist die Einbeziehung des ED-Stacks in den Seeding-Kreislauf möglich, ohne eine aufwendige Kristallabscheidung zu installieren (Abb. 11.24).

Diffusionsdialyse. Die Diffusionsdialyse arbeitet stromlos, d.h. das treibende Potential der Stofftrennung ist hier nicht das elektrische Feld sondern eine Konzentrationsdifferenz. Die Diffusionsdialyse wird hauptsächlich zur selektiven Abtrennung von Säuren aus Säure/Salzlösungen, wie z.B. zur Rückgewinnung von Säure aus Beizprozessen, eingesetzt. Der Stack ist hierzu entsprechend Abb. 11.25 nur mit Anionenaustauschermembranen bestückt. Die

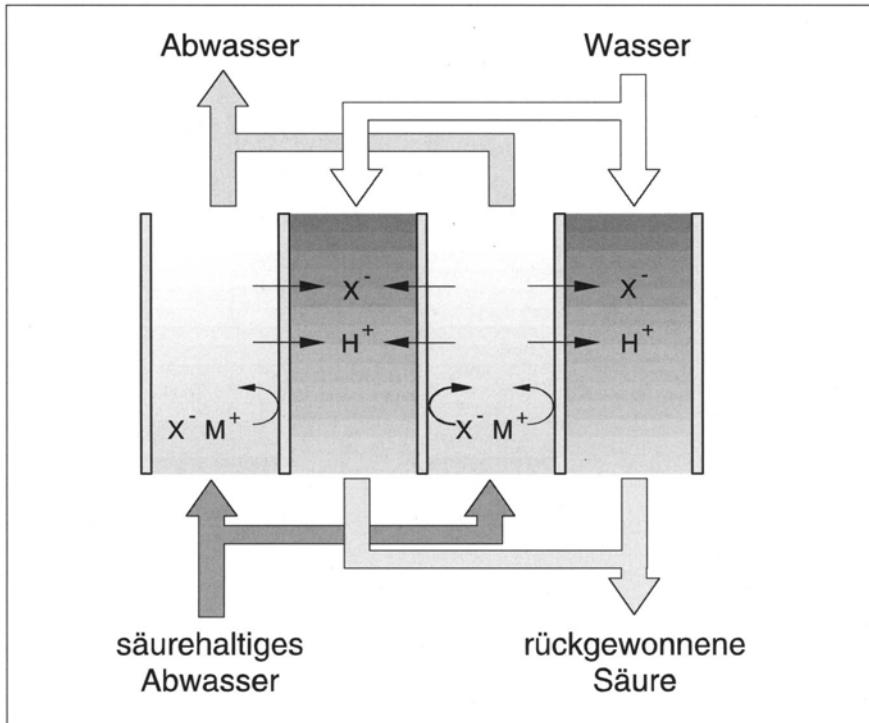


Abb. 11.25. Diffusionsdialyse zur Rückgewinnung von Säuren aus Säure/Salzlösungen

Kammern werden im Gegenstrom alternierend von der verbrauchten Beizlösung und Wasser durchströmt [25]. Da diese Membranen wenig selektiv gegen H^+ -Ionen sind, kann die Säure relativ ungehindert ins Wasser diffundieren. Sonstige Kationen werden dagegen von der Membran zurückgehalten, so daß die Metallsalze im Abwasserstrom verbleiben.

11.7

Berechnungsbeispiel: Auslegung einer Brackwasserelektrodialyse

Mit Hilfe einer Anlage aus parallel geschalteten Elektrodialysestacks soll aus Brackwasser Trinkwasser gewonnen werden. Die Anlage soll entsprechend Abb. 11.26 im Feed and Bleed-Betrieb arbeiten.

Gegeben:

Produktstrom	$\dot{V}_P = 0,01 \text{ m}^3/\text{s}$
Produktsalzgehalt	$\rho_P = 0,29 \text{ g/l}$
Feedsalzgehalt	$\rho_F = 3,5 \text{ g/l}$
Molmasse NaCl	$M = 58 \text{ g/mol}$
Stromdichte	$i = 0,7773 i_{\lim}$

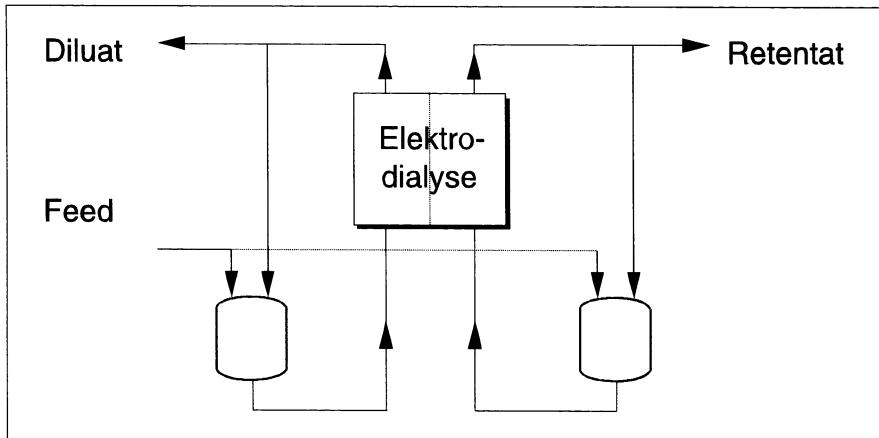


Abb. 11.26. Elektrodialyse zur Gewinnung von Trinkwasser aus Brackwasser – Feed and Bleed-Betrieb

Stromausbeute	$\zeta = 0,7905$
Faradaykonstante	$F = 9649 \text{ As}/\text{eq}$
Stoffübergangskoeffizient	$k = 0,1 \text{ l}/\text{m}^2 \text{s}$
Transportzahl	$T_M^+ = 0,95$
Transportzahl	$T^+ = 0,45$
effektiver Stockquerschnitt	$A_{\text{eff}} = 0,9 \text{ m}^2$

Zu berechnen sind:

1. Für den vorgegebenen, konstanten Stoffübergangskoeffizienten k die Grenzstromdichte unter Beachtung der Forderung, daß es an keiner Stelle der Anlage zur Wasserzersetzung kommen soll.

$$\text{Membranabstand} \quad h = 0,5 \text{ mm}$$

$$\text{Membran(kanal)breite} \quad B = 1 \text{ m}$$

$$\text{spezifischer Widerstand der Membranen} \quad r = 4 \Omega \text{ cm}^2$$

Hinweise:

- Es kann konstante Gesamtdichte im Diluatraum vorausgesetzt werden, d.h. $\dot{V}_F = \dot{V}_D$
- $1 \mu\text{s}/\text{cm} = 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$

2. Die insgesamt zu installierenden Membranflächen (Anionen- und Kationenaustauschmembran).

3. Die Anzahl der parallel zu schaltenden Stacks, wenn bauartbedingt ein Stack aus 250 Zellpaaren besteht.

4. Der Zirkulationsstrom $\dot{V}_{\text{Rücklauf}}$ und der in den Diluatraum der Elektrodialyse eintretende Strom $\dot{V}_{\text{ED},D}$ für den Fall, daß die Zulaufkonzentration auf eine Salzkonzentration $\rho_{\text{ED},\alpha} = 0,9 \text{ g/l}$ festgelegt ist.

5. Der Widerstand eines Zellpaars. Dabei kann im Retentat näherungsweise von einer konstanten Leitfähigkeit von $\kappa_R = 70 \mu\text{s}/\text{cm}$ ausgegangen werden. Die spezifische Leitfähigkeit des Diluates soll nach der Beziehung von Kohlrausch (für NaCl, 25 °C) berechnet werden:

$$\kappa = c (\Lambda_0 - k_1 \sqrt{c})$$

mit

$$\begin{aligned} c &= \text{NaCl Konzentration in mol/cm}^3, \\ \Lambda_0 &= \text{Grenzleitfähigkeit} = 125,45 \text{ cm}^2/\Omega \text{ mol}, \\ k_1 &= \text{Konstante} = 2176,5 \text{ cm}^{7/2}/\Omega \text{ mol}^{3/2}. \end{aligned}$$

Aufgrund des Konzentrationsprofiles in der Diluatzenne (Abnahme der Salzkonzentration von $\rho_{ED,\alpha}$ auf ρ_D) ist zu fragen, welche Konzentration für den Diluatraum als repräsentativ anzusehen ist. Die Bedeutung dieser Frage bei größeren Konzentrationsdifferenzen zwischen Eingang und Ausgang einer Zelle soll verdeutlicht werden, indem einmal mit dem Austrittswert (= größter Zellwiderstand) und einmal mit dem arithmetischen Mittelwert gerechnet wird.

Wie groß ist der Zellpaarwiderstand bei Verwendung

- der Austritts(Produkt)konzentration?
- des arithmetischen Mittelwertes?

Wie groß sind die entsprechenden Stackwiderstände?

6. Die an jedem Stack anzulegende Spannung bei Verwendung
 - der Austrittskonzentration im Diluatraum,
 - des arithmetischen Mittelwertes der Diluatkonzentration.
7. Die zu installierende Gesamtleistung P (ohne Pumpenleistung) und der spezifische Energiebedarf W_{spez} [kWh/m³ Prod] bei Verwendung
 - der Austrittskonzentration im Diluatraum,
 - des arithmetischen Mittelwertes der Diluatkonzentration.
8. Es ist zu prüfen, ob bei dem durch 4. festgelegten Umlaufstrom die zulässige Flüssigkeitsgeschwindigkeit im Diluatraum von $v_{\max} = 0,15 \text{ m/s}$ nicht überschritten wird (Zellpaarbreite $B = 1 \text{ m}$).

Lösung

$$1. \quad i_{\lim} = \frac{k c_{\text{DB}}^+ F}{T_M^+ - T^+}$$

Mit dem Minimalwert der Konzentration im Diluatraum von

$$\rho_D = 0,29 \text{ g/l}$$

folgt wegen

$$c_D^+ = z^+ \frac{\rho_D}{M}$$

$$c_D^+ = 0,005 \text{ eq/l}$$

und damit

$$i_{\text{lim}} = \frac{0,1 \cdot 0,005 \cdot 96490}{0,5} = 96,49 \text{ A/m}^2$$

2. Unabhängig von der hydraulischen Schaltung der Zellpaare und der Größe des Rückführstomes gilt wegen $\dot{V}_F = \dot{V}_P$

$$A_{\text{ED}}^- = A_{\text{ED}}^+ = \frac{\dot{V}_P \Delta c_D^+ F}{i \zeta}$$

mit

$$\Delta c_D^+ = c_F^+ - c_P^+$$

$$c_F^+ = z^+ \frac{\rho_F}{M} = 0,0603 \text{ eq}$$

$$c_P^+ = z^+ \frac{\rho_P}{M} = 0,005 \text{ eq/l}$$

$$i = 0,7773 \cdot i_{\text{lim}} = 75 \text{ A/m}^2$$

$$A_{\text{ED}}^- = A_{\text{ED}}^+ = 900 \text{ m}^2$$

$$A_{\text{ges}} = 1800 \text{ m}^2$$

$$3. \quad N_{\text{Stack}} = \frac{A_{\text{ED}}^+}{A_{\text{eff}} \cdot 250} = 4$$

4. Die Stoffart- und Massenbilanz liefert für konstante Gesamtdichte

$$\dot{V}_{\text{ED,D}} - \dot{V}_P - \dot{V}_{\text{Rückl}} = 0$$

$$\rho_{\text{ED},\alpha} \dot{V}_{\text{ED,D}} - \rho_P \dot{V}_P - \rho_P \dot{V}_{\text{Rückl}} = 0$$

$$\dot{V}_{\text{ED,D}} = \dot{V}_P \frac{\rho_F - \rho_P}{\rho_{\text{ED},\alpha} - \rho_P}$$

$$\dot{V}_{\text{ED,D}} = 0,0526 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\dot{V}_{\text{Rücklauf}} = 0,0426 \text{ m}^3/\text{s}$$

Zellpaarwiderstand

$$\begin{aligned} R_{\text{ZP}} &= R_A + R_D + R_K + R_R \\ &= \frac{r_A}{A_{\text{eff}}} + \frac{h}{\kappa_D A_{\text{eff}}} + \frac{r_K}{A_{\text{eff}}} + \frac{h}{\kappa_R A_{\text{eff}}} \\ &= \frac{1}{A_{\text{eff}}} \left(2R + h \left(\frac{1}{\kappa_D} + \frac{1}{\kappa_R} \right) \right) \end{aligned}$$

Berechnung der Diluatleitfähigkeit κ_D

$$5.1 \quad c_D = c_P = \frac{0,29}{58} \text{ mol/l} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

$$\kappa_{D1} = 6,08 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

$$R_{ZP1} = 0,0101 \Omega$$

$$5.2 \quad c_D = \frac{c_P + c_{ED,\alpha}}{2} = \frac{1}{2 \cdot 58} (0,29 + 0,9) = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

$$\kappa_{D2} = 12,3 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

$$R_{ZP2} = 0,0055 \Omega$$

$$R_{Stack1} = 250 R_{ZP1} = 2,525 \Omega$$

$$R_{Stack2} = 250 R_{ZP2} = 1,375 \Omega$$

6. Spannung am Stack

$$U_{Stack} = R_{Stack} i A_{eff}$$

$$U_{Stack1} = 170,78 \text{ V}$$

$$U_{Stack2} = 92,81 \text{ V}$$

7. Gesamtleistung und spezifischer Energiebedarf

$$P = U i A_{eff} N_{Stack}$$

$$P_1 = 46,11 \text{ kW}$$

$$P_2 = 25,06 \text{ kW}$$

$$W_{spez} = \frac{P}{\dot{V}_D}$$

$$W_{spez1} = 1,28 \text{ kWh/m}^3$$

$$W_{spez2} = 0,696 \text{ kWh/m}^3$$

$$8. \quad v = \frac{\dot{V}_{ED}}{N_{Stack} \cdot 250 \cdot h \cdot B} = 0,1052 \text{ m/s} < 0,15 \text{ m/s}$$

11.8 Literatur

- Meyer KM, Strauß W (1940) Helv Chim Acta 23:795
- Shaffer LH, Mintz MS (1980) Electrodialysis. In: Spiegler KS (eds.) Laird ADK Principles of Desalination. Second Edition Part A. Academic Press
- Donnan FG (1991) The Theory of Membrane Equilibrium in Presence of a Nondialyzable Electrolyte. Z Electrochem 17:572

4. Helfferich F (1959) Ionenaustauscher Band I: Grundlagen, Struktur, Herstellung, Theorie; Verlag Chemie GmbH, Weinheim
5. McRae WA (1985) Electrodialysis. In: Desalination Technology, Developments and Practice Andrew Porteous, Applied Science Publishers, London, New York
6. Selemion Water Processing System Application. Outline of Asahi's Electrodialysis Desalination System at the Kashima Power Plant of the Tokyo Electric Power Co., Ltd., Asahi Glass Information
7. Neosepta, Ion Exchange Membranes. Tokuyama Soda Co, Ltd
8. Strathmann H (1993) Electrodialytic Membrane Processes and their Practical Application. COMETT Advanced Course on Membrane Technology - Electro-Membrane Processes, Stuttgart 11.-14. Oktober
9. Pusch W (1975) Ionenaustauschermembranen. Chemie-Ing-Techn 47, Nr 22: 914
10. Bauer B (1993) Preparation of Ion-Exchange Membranes. COMETT Advanced Course on Membrane Technology - Electro-membrane Processes, Stuttgart 11.-14. Oktober
11. Strathmann H. (1983) Vortrag Nato-Seminar Synthetic Membranes, Portugal
12. Katz WE (1979) The Electrodialysis Reversal (EDR) Process Desalination 28:1
13. Strathmann H (1979) Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt
14. Heller FH (1984) Electrodialysis (ED) & Electrodialysis Reversal (EDR) Technology Ionics Inc
15. Cowan DA, Brown JH (1959) Effects of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells Ind Chem Eng 51, Nr 12
16. Sonin AA, Isaacson MS (1974) Optimization of Flow Design in Forced Flow Electrochemical Systems with Special Application to Electrodialysis Ind Eng Chem Process Des Develop 13, Nr 3
17. Kopp W (1987) Nitratentfernung aus Grundwässern durch Membranverfahren bei gleichzeitiger, rückstandssamer Entsorgung der anfallenden Konzentrate. Dissertation RWTH Aachen
18. Rickles RN (1967) Membranes, Technology and Economic. Noyes Development Corp Park Ridge, NY 07656, USA
19. Zang J. Membrane Processes. Ind Proc Symp, Southern Research Institute, Birmingham, Alabama, S 35
20. W. Minuth (1992) Umweltverträgliche Wasserentsalzung, Wasseraufbereitung mit neuen CDI-Hochleistungsmodulen. Chem-Tech 5:60
21. White JL, Pavise PL, Pareth BS (1989) Demineralisation by Ionpure CDI – Performance and Applications. Ultra Pure Water, Exp
22. Mani KN (1991) Electrodialysis Water Splitting Technology. J Membr Sci 58:117
23. Rautenbach R, Habbe R (1991) Seeding mit Luftpblasenspülung in der Elektrodialyse – Ein neues Konzept zur Verhinderung von Modulverblockung und Scaling. Aachener Membran Kolloquium, 19.–21. März
24. Habbe R (1993) Aufarbeitung krustenbildender Wässer durch Elektrodialyse mit Seeding-Technik und Luftpblasenspülung, Verfahrensentwicklung und -optimierung. Dissertation, RWTH Aachen
25. Kobuchi Y, Motomura H, Noma Y, Hanada F (1984) Acids Recovery by Diffusion Dialysis. Europe-Japan Congress: Membranes and Membrane Processes, Italien

12 Pervaporation

12.1

Verfahrensbeschreibung

Die Pervaporation nimmt wegen des Phasenwechsels der permeierenden Komponenten vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand und der dazu erforderlichen Verdampfungsenthalpie insofern eine Sonderstellung ein, als hier nicht nur der Stofftransport, sondern auch der Wärmetransport zu beachten ist. Abbildung 12.1 verdeutlicht das Verfahrensprinzip.

Das Ausgangsgemisch wird dem Membranmodul flüssig zugeführt. Die Triebkraft wird praktisch in allen Fällen durch Anlegen eines permeatseitigen Vakuums realisiert. In Sonderfällen kann die Permeatseite auch mit einem Inertgasstrom gespült werden. Diese Verfahrensführung ist aber nur sinnvoll, wenn das Permeat nicht zurückgewonnen werden soll und zusammen mit dem Trägergas – z.B. Luft oder Wasserdampf – gefahrlos an die Umgebung abgegeben oder einer direkten Nutzung zugeführt werden kann. In jedem Fall

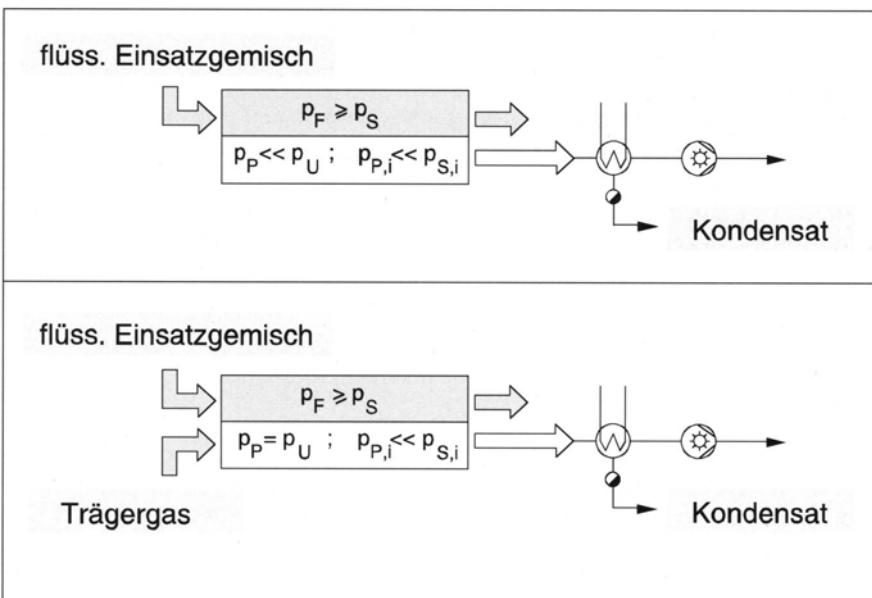


Abb. 12.1. Prinzip der Pervaporation

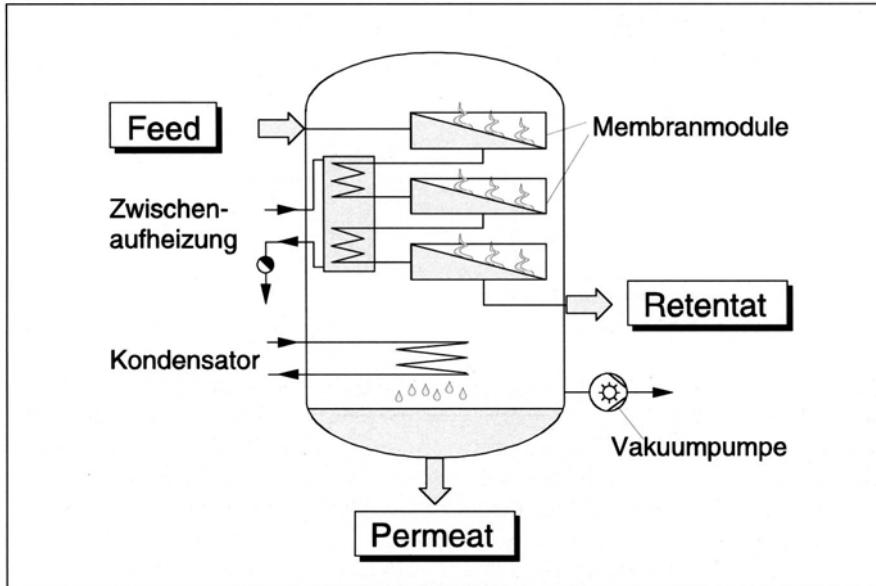


Abb. 12.2. Prinzipskizze einer technischen Pervaporationsanlage

muß der Partialdruck der permeierenden Komponenten kleiner als der zugehörige Satteldampfdruck sein, so daß die Permeanden auf der Rückseite der Membran verdampfen. Die hierzu erforderliche Verdampfungsenthalpie wird in der Regel dem flüssigen Feedgemisch entzogen, das sich auf dem Weg durch den Modul entsprechend abkühlt.

Weil nun bei der Pervaporation der Fluß mit sinkender Temperatur stark abnimmt, sind Zwischenaufheizungen auf der Feedseite vorzusehen – charakteristisch für alle Pervaporationsanlagen ist damit eine Reihenschaltung von Membranmodulen und Wärmeaustauschern entsprechend Abb. 12.2.

In den weitaus meisten z. Zt. technisch realisierten Pervaporationsanlagen sind Module, Wärmeaustauscher und Kondensatoren unter Vakuumglocken installiert. Sie erlauben eine weitestgehend druckverlustfreie direkte Abfuhr des Permeats von den Modulen zum Kondensator.

Wie zu betonen ist, und wie Abb. 12.2 sehr gut erkennen läßt, wird der Permeatdruck, d.h. letztlich die Triebkraft, in technischen Anlagen nicht etwa durch die Vakuumpumpe, sondern durch die Temperatur des Kondensators bestimmt: Die Vakuumpumpe dient lediglich zum Abzug der nicht-kondensierbaren Gase (unvermeidliche Leckluftsraten). Sind hohe Triebkräfte, d.h. niedrige Permeatdrücke erforderlich, so muß entsprechend der Dampfdruckkurven der permeierenden Komponenten die Kondensation bei Temperaturen erfolgen, die deutlich unter der Umgebungstemperatur liegen. Hierfür ist ein Einsatz von Kältemaschinen erforderlich. Dies und die zuvor besprochene Reihenschaltung von Membranmodulen und Wärmeaustauschern machen die Pervaporation zu einem, verglichen mit der Umkehr-

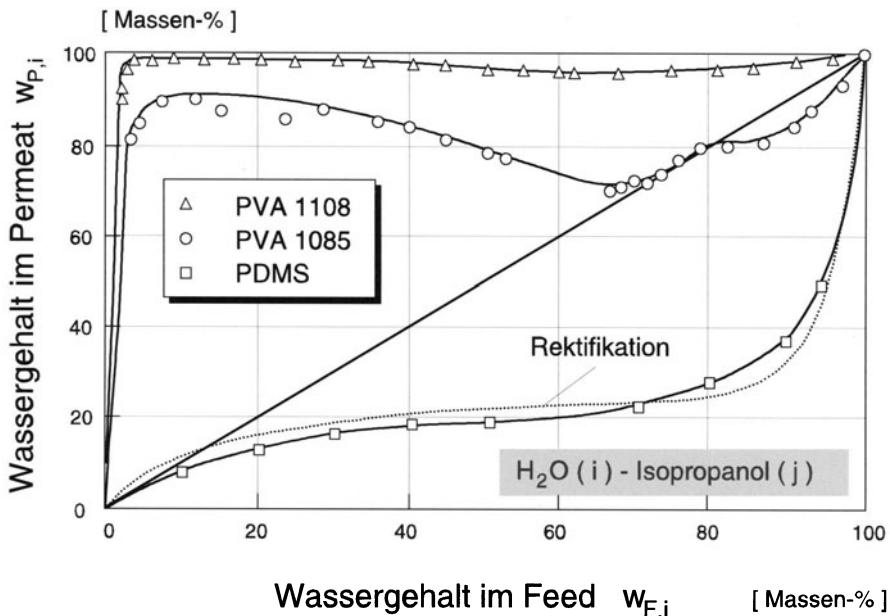


Abb. 12.3. Einfluß des Membranmaterials auf die Trennleistung der Pervaporation (wässrige Feedlösung) [1]

osmose, aufwendigen Verfahren. Andererseits sind die bei der Pervaporation realisierbaren Triebkräfte aber auch deutlich höher als bei der Umkehrosmose (siehe Kapitel 1 „Triebkräfte, Transportwiderstände und Membranen“).

Interessant ist die Pervaporation immer dort, wo konventionelle Trennprozesse energetisch ungünstig arbeiten, ebenfalls einen hohen apparativen Aufwand verlangen oder aber ganz versagen. Wichtigster Anwendungsfall ist die Trennung engsiedender und/oder azeotroper Stoffsysteme, deren Aufbereitung in der Regel den Einsatz thermischer Sonderverfahren wie Zweidruck- oder Schleppmittelrektifikation erfordert. Auf entsprechende Beispiele wird in Kapitel 12.5 eingegangen.

Die Selektivität der Pervaporation ist im allgemeinen hoch, wie Abb. 12.3 für das System Wasser/Isopropanol/PVA/PAN-Kompositmembran (*hydrophile* Membran) und Abb. 12.4 für das System Anilin/Wasser und verschiedene *organophile* Membranen zeigen.

Eine verfahrenstechnisch interessante Alternative zur Pervaporation stellt die *Dampfpermeation* dar, bei der das zu trennende Stoffgemisch der Membran direkt dampfförmig zugeführt wird. Trennprobleme, Membranen und – mit geringfügigen Abweichungen – auch die sich einstellenden Fluß- und Trenncharakteristiken sind weitgehend identisch [3]. Analog zur Pervaporation erfolgt die Aufprägung der Triebkraft bei der Dampfpermeation durch eine Absenkung des Permeatdruckes, so daß das Permeat auf der Membranrückseite dampfförmig anfällt. Im Gegensatz zur Pervaporation entfällt jedoch der

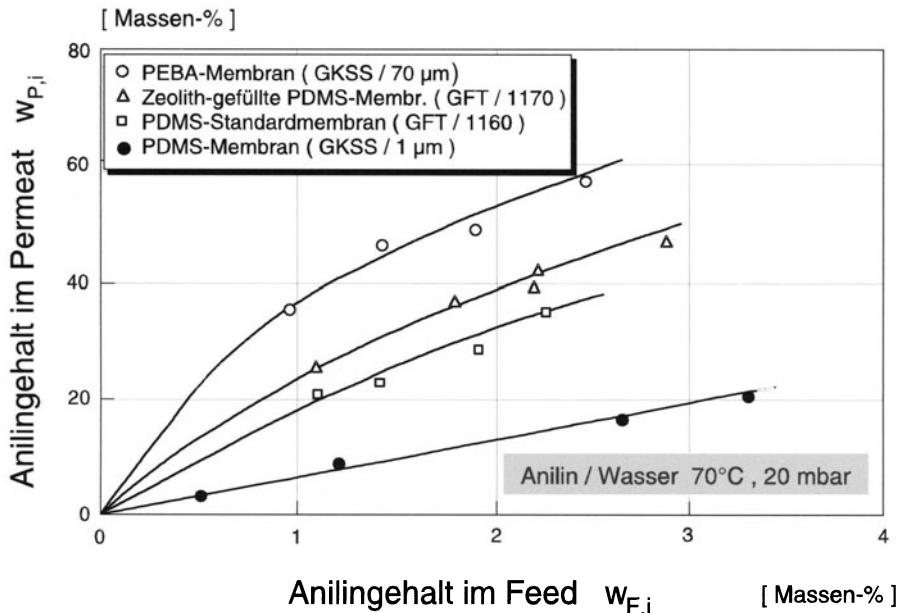


Abb. 12.4. Einfluß des Membranmaterials auf die Trennleistung der Pervaporation (Organikabtrennung) [2]

beim Übergang vom Feed zum Permeat stattfindende Phasenwechsel, so daß sich keine feedseitige Temperaturabnahme entlang der Membran einstellt. Eine wiederholte Zwischenaufheizung des Feedgemisches ist also nicht erforderlich.

Herrscht feedseitig Satt dampfzustand, so ist im Fall azeotroper Zusammensetzung die Triebkraft der Dampfpermeation identisch mit der Triebkraft der Pervaporation (bei gleichem Permeatdruck). Die Triebkraft nimmt aber sehr schnell mit zunehmendem Überhitzungsgrad des Feedgemisches ab. So reagiert die Dampfpermeation sehr empfindlich negativ auf feedseitige Überhitzungen, z. B. als Folge feedseitiger Reibungsdruckverluste.

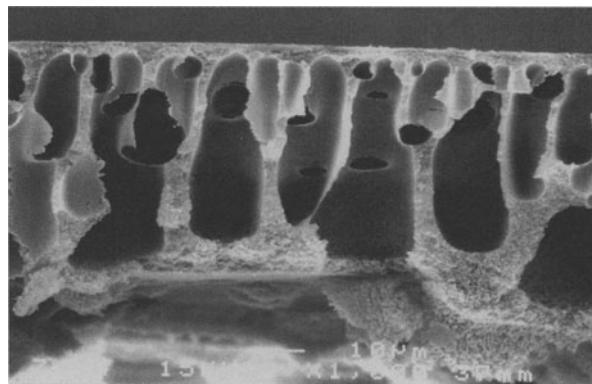
Im allgemeinen ist die Dampfpermeation dann besonders vorteilhaft, wenn das zu trennende Gemisch schon dampfförmig vorliegt, z. B. als dampfförmiges Kopf- oder Seitenprodukt einer vorgeschalteten Destillation.

12.2 Membranen und Module

Membranen für die Pervaporation lassen sich unterteilen in [4]:

- hydrophile Membranen (bevorzugt permeierende Stoffe: Wasser, *Methanol*) und
- hydrophobe Membranen (bevorzugt permeierende Stoffe: organische Komponenten, z. B. FCKW).

Abb. 12.5. REM-Aufnahme einer PVA/PAN-Kompositmembran (1000fache Vergrößerung)



Hydrophile Membranen. Die Entwässerung organischer Lösungsmittelgemische kann mittlerweile als Stand der Technik bezeichnet werden. Standard hierfür ist eine sehr selektive, lösungsmittelbeständige Kompositmembran der Deutschen Carbone GmbH/GFT. Ihre etwa 2–3 μm dicke aktive Schicht aus Polyvinylalkohol (PVA) zeigt in wäßrigen Lösungen eine im wesentlichen von der Feedkonzentration und dem Vernetzungsgrad des Polymers abhängige Quellung. Bei Einsatz neuer bzw. trockener Membranen sind Konditionierungszeiten von bis zu einem Tag möglich, ehe sich stationäres Trennverhalten einstellt.

Auf der Permeatseite wird die aktive Schicht durch eine feinporöse, ca. 80–100 μm dicke Schicht aus Polyacrylnitril (PAN) abgestützt. Wie Abb. 12.5 zeigt, besitzt diese Stützschicht eine gemischte Porenstruktur, bei der Fingerporen in eine schwammartige Matrix eingebettet sind. Permeatseitig sind die Poren teilweise geschlossen. Anders als die aktive Schicht zeigt die Stützschicht eine nur geringe Quellung in Wasser. Ein ca. 100 μm dikes Polyestervlies dient auf der Permeatseite zur weiteren mechanischen Verstärkung der Membran.

Die PVA/PAN-Kompositmembran zeichnet sich durch eine hohe Selektivität für Alkohol/Wasser-Mischungen aus. Ein großer Vorteil im Hinblick auf einen kommerziellen Einsatz ist ihre ausgezeichnete Temperaturbeständigkeit bis 130 °C [5]. Durch Modifikationen an der aktiven Schicht, etwa den Einbau funktioneller Gruppen oder eine Variation des Vernetzungsgrades, lässt sich die Membran an veränderte Anforderungen anpassen [6]. So sind auch säurefeste Membranen und sogenannte „High flux“-Typen mit erhöhtem Fluß und verringerter Selektivität verfügbar.

Durch eine Reduzierung des Vernetzungsgrades der aktiven Schicht lassen sich PVA-Membranen für eine Abtrennung von Methanol aus organischen Lösungen modifizieren. Bei hohen Selektivitäten sind ihre transmembranen Flüsse jedoch für einen wirtschaftlichen Einsatz zu gering. Hier sind plasma-polymerisierte Membranen überlegen [7].

Plasmapolymerisierte Membranen können wie die zuvor vorgestellte Standardmembran mit poröser PAN-Stützschicht und permeatseitigem Poly-

estervlies ausgeführt sein. Ihre Trennschicht wird jedoch nicht durch Ausziehen einer Polymerlösung, sondern durch Polymerisation aus einem „kalten“ (nicht-thermischen) Plasma heraus erstellt. Mit Plasma wird ein Gaszustand bezeichnet, in dem neutrale und angeregte Moleküle, Molekülradikale, -ionen und -fragmente sowie Elektronen und Photonen nebeneinander existieren. Zur Erzeugung des Plasmas werden ein organisches (polymerisierbares) Gas oder eine Mischung aus organischen und anorganischen (funktionalisierten) Gasen in hochfrequenten elektrischen Feldern bei Unterdruck zur Glimmentladung gebracht. Wird eine poröse Stützschicht durch den Plasmareaktor geführt, kommt es zur Anlagerung polymerisierter Teilchen. Bei geeigneter Prozeßführung lassen sich so sehr dünne ($< 1 \mu\text{m}$), hochvernetzte aktive Trennschichten erstellen.

Hydrophobe Membranen. Bei hydrophoben Membranen ist zwischen Membranen zur Abtrennung von organischen Stoffen aus wässrigen Lösungen und Membranen zur Trennung rein organischer Systeme zu unterscheiden. Eine Standardmembran, die mit geringfügigen Modifikationen bei nahezu allen Trennproblemen eingesetzt werden kann, existiert im Bereich der hydrophoben Membranen nicht. Vielmehr ist die Anwendbarkeit einzelner Membranen meist auf wenige Stoffsysteme beschränkt, so daß für neue Trennprobleme in der Regel auch neue Membranen entwickelt werden müssen. Dies gilt besonders für rein organische Lösungen.

Zur Abtrennung von organischen Stoffen aus wässrigen Lösungen (z. B. Ethanol, Aromate oder halogenisierte Kohlenwasserstoffe) kommen Elastomermembranen, insbesondere Polydimethylsiloxan (PDMS)-Membranen und ihre Modifikationen zum Einsatz [8–11]. Darüber hinaus steht mit Polyetherblockamid (PEBA)-Membranen eine interessante Neuentwicklung mit hohen Selektivitäten bei nur geringfügig reduzierten Flüssen zur Verfügung [12]. An der Entwicklung weiterer hydrophober Elastomermembranen – etwa aus Polybutadien (BR) – wird intensiv gearbeitet.

Wie Abb. 12.4 am Beispiel Anilin/Wasser verdeutlicht, sind die mit hydrophoben Membranen erzielbaren Selektivitäten im Vergleich zu den Selektivitäten hydrophiler Membranen im Fall der Abtrennung von Wasser gering. Auch sind, insbesondere bei der Abtrennung von Spuren organischer Schadstoffe aus Abwasser, wegen der in jedem Falle geringen Triebkräfte, große Membranflächen zu installieren. Gleichzeitig ist ein erhöhter Aufwand zur Permeatkondensation erforderlich [2, 13]. Ein großtechnischer Einsatz der Pervaporation zur Abtrennung von organischen Stoffen aus Abwasser erscheint daher zur Zeit nur in Ausnahmefällen wirtschaftlich sinnvoll.

Zur Trennung rein organischer Lösungen sind eine große Anzahl von Polymeren untersucht worden. Ältere Arbeiten beschäftigen sich mit der Trennung von Benzol/Cyclohexan (als Referenzfall der Aromaten/Aliphaten-Trennung) mit Polyethylenmembranen, deren Trenncharakteristik durch Quell- und Tempervorgänge, einachsiges Verstrecken oder Strahlvernetzung veränderbar ist [14]. In neueren Arbeiten wird für dieses Stoffsystem der Einsatz von Kompositmembranen mit einer aktiven Schicht aus Polyurethan diskutiert, deren Fluß- und Trenncharakteristik in weiten Bereichen modifiziert werden kann [15, 16].

Module. Die industrielle Nutzung der Pervaporation beschränkt sich bislang auf die Entwässerung von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen. In den weltweit zur Zeit etwa 100 in Betrieb genommenen Pervaporationsanlagen kommen Edelstahl-Plattenmodule entsprechend Abb. 3.13 zum Einsatz [17]. Bei hydrodynamisch einwandfreier Auslegung gestattet ihr einfacher Aufbau eine gleichmäßige Überströmung der Membran mit in der Regel vernachlässigbaren feedseitigen Polarisationseffekten. Bei gleichzeitig geringen Permeatdruckverlusten lässt sich eine hohe effektive Nutzung der installierten Membranfläche erreichen. Wesentliche Nachteile sind eine hohe Zahl erforderlicher Dichtungen sowie die material- und arbeitsintensive Fertigung der Module [18].

Zur Reduzierung der Verfahrenskosten wird daher versucht, alternative Modultypen mit ausreichend hoher chemischer und thermischer Beständigkeit herzustellen. So wurden erste mit PVA-Membranen bestückte Wickelmodule bereits in verschiedenen organischen Medien getestet [19].

Für die Abtrennung von organischen Stoffen aus Wasser sind neben Plattenmodulen auch Kapillar- und Wickelmodule kommerziell verfügbar [17, 20, 21].

12.3

Diskussion der leistungsbestimmenden Betriebsparameter

Wie in Kapitel 1 „Triebkräfte, Transportwiderstände und Membranen“ dargelegt, ist die treibende Kraft für den Fluß einer permeierenden Komponente primär die Differenz des chemischen Potentials dieser Komponente $\Delta\mu_i$ zu beiden Seiten der Membran.

Da bei der Pervaporation auf der Permeatseite wegen der dort in der Praxis stets geringen Drücke ohne Einschränkung der Genauigkeit ideales Gasverhalten angenommen werden kann, und weil zudem feedseitig die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials wegen der nur mäßigen Drücke vernachlässigt werden kann, gilt hier also

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{x_i \gamma_{iF} p_{Si}}{y_i p_p} \quad (12.1)$$

Demnach kann die Triebkraft (bei vorgegebener Konzentration im Feed) durch

- Absenken des Permeatdruckes p_p und
- Anheben der Temperatur

gesteigert werden (Beachte: Auch der Satt dampfdruck p_{Si} steigt mit der Temperatur!).

Wie bereits dargelegt, ist die Verdampfung der permeierenden Komponenten auf der Rückseite der Membran charakteristisch für die Pervaporation. Weil die erforderliche Wärme üblicherweise der feedseitig strömenden Flüssigkeit entzogen wird, müssen in einem Pervaporationsmodul sowohl orthogonal zur Membran als auch in Strömungsrichtung Temperaturgradienten existieren. Den für den Wärmetransport orthogonal zur Membran auftreten-

den Temperaturabfall bezeichnet man als *Temperaturpolarisation*. Wie bei der Ausbildung von Konzentrationsgrenzschichten ist Einbußen der Trennleistung infolge membranorthogonaler Temperaturprofile durch entsprechende feedseitige Hydrodynamik zu begegnen.

Der dem örtlichen Massenfluß \dot{m}_p'' entsprechende Wärmefluß \dot{q} berechnet sich zu

$$\dot{q} = \sum \dot{m}_{p_i}'' (h_{p_i} - h_{F_i}) \approx \sum \dot{m}_{p_i}'' \Delta h_{v_i} \quad (12.2)$$

Er ist mit der orthogonalen Temperaturdifferenz zwischen dem Kern der Feedströmung und dem Permeat $\Delta\vartheta = T_F - T_p$ über

$$\dot{q} = k_M \Delta\vartheta \quad (12.3)$$

mit

$$\frac{1}{k_M} \approx \frac{1}{\alpha_F} + \frac{\delta_M}{\lambda_M} \quad (12.4)$$

verknüpft. Dabei kann der feedseitige Wärmeübergangskoeffizient für eine vorgegebene Modulgeometrie und -hydrodynamik nach den bekannten Wärmeübergangsgesetzen (siehe z. B. VDI-Wärmeatlas [22]) abgeschätzt werden. Der Quotient aus Wärmeleitfähigkeit λ_M und Membrandicke δ_M muß letztlich experimentell bestimmt werden, dies umso mehr, als es sich im Betriebszustand um gequollene, feuchte Membranen handelt. Für die in [14] untersuchte Wasserabtrennung aus IPA mittels asymmetrischer CA-Membranen wurde beispielsweise folgender Wert ermittelt (Kapitel 11, [14]):

$$\frac{\lambda_M}{\delta_M} = 2200 \frac{W}{m^2 K} \quad (12.5)$$

Bei leistungsfähigen Membranen und hohen Triebkräften kann der Wärmetransport durchaus zum geschwindigkeitsbegrenzenden Schritt werden, insbesondere dann, wenn Wasser mit seiner hohen spezifischen Verdampfungsenthalpie die bevorzugt permeierende Komponente ist. So wurden beispielsweise bei der Pervaporation von Wasser/Isopropanol-Gemischen durch asymmetrische CA-Membranen Temperaturdifferenzen bis zu 4,5 K gemessen [23]. Bei niedrigen Flüssen und organischen Permeanden mit relativ geringen Verdampfungsenthalpien ist die Temperaturdifferenz zwischen Feed und Permeat jedoch unerheblich.

Der *Temperaturabfall in Strömungsrichtung* muß jedoch immer berücksichtigt werden! Die Temperaturdifferenz zwischen Moduleingang und Modulausgang bzw. auf der Verfahrensstrecke zwischen zwei Aufheizungen folgt entsprechend Abb. 12.6

- bei Vernachlässigung von Mischungswärmen und
- für $T_p \sim T_R, \Delta h_v \neq f(T), c_{p_i} \neq f(T)$

aus der Energiebilanz (T_0 = beliebige Referenztemperatur)

$$\begin{aligned} \dot{m}_{F\alpha} c_{pF\alpha} (T_{F\alpha} - T_0) - \dot{m}_R c_{pR} (T_R - T_0) - \dot{m}_P c_{pP} (T_P - T_0) \\ - \dot{m}_P \Delta h_v = 0 \end{aligned} \quad (12.6)$$

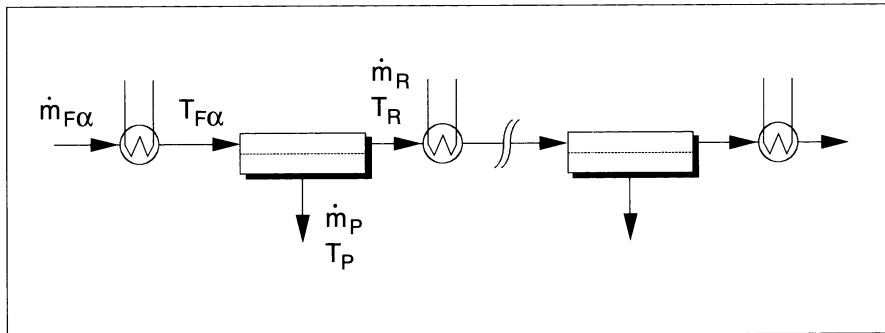


Abb. 12.6. Temperaturabfall in Feedströmungsrichtung

wegen

$$c_{pF\alpha} = c_{pR} \frac{\dot{m}_R}{\dot{m}_{F\alpha}} + c_{pP} \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_{F\alpha}} \quad (12.7)$$

zu

$$\dot{m}_{F\alpha} c_{pF\alpha} (T_{F\alpha} - T_R) - \dot{m}_P \Delta h_V = 0 \quad (12.8)$$

d.h.

$$\Delta T_F = T_{F\alpha} - T_R = \frac{\dot{m}_P \Delta h_V}{\dot{m}_{F\alpha} c_{pF\alpha}} \quad (12.9)$$

Aufgrund der starken Abhängigkeit der Triebkraft von der Feedtemperatur muß dieser axiale Temperaturabfall im Feed – und als Folge in der Membran – durch wiederholte Zwischenauflieferungen kompensiert werden. Abbildung 12.7 verdeutlicht am Beispiel der Isopropanolentwässerung, wie empfindlich der örtliche Permeatfluß der Pervaporation auf Temperaturänderungen reagiert.

Abbildung 12.8 und 12.9 zeigen sehr anschaulich den Einfluß des permeatseitigen Druckes auf Fluß und Selektivität. Sowohl Fluß als auch Selektivität sinken mit steigendem Permeatdruck, d.h. mit steigendem Verhältnis von permeatseitigem Gesamtdruck $p_p = \sum p_{ip}$ und Sattdampfdruck $p_s = \sum a_i p_{is}$. Für $p_p/p_s = 1$ schließlich ist der Fluß Null und die Trenncharakteristik der Pervaporation identisch mit der thermodynamischen Gleichgewichtskurve, berechnet für $T = \text{const.}$

Da die Triebkraft mit steigendem Partialdruck absinkt, ist Reibungsdruckverluste des Permeats in der porösen Stützschicht und im Permeattraum besondere Aufmerksamkeit zu widmen (siehe Kapitel 4 „Stoffaustausch und Transportwiderstände an Membranen“). In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß bei Gasen und Dämpfen aufgrund ihrer Kompressibilität der massenspezifische Druckgradient mit sinkendem Druckniveau ansteigt:

$$\frac{1}{\dot{m}} \frac{dp}{dx} \sim \frac{1}{p} \quad (12.10)$$

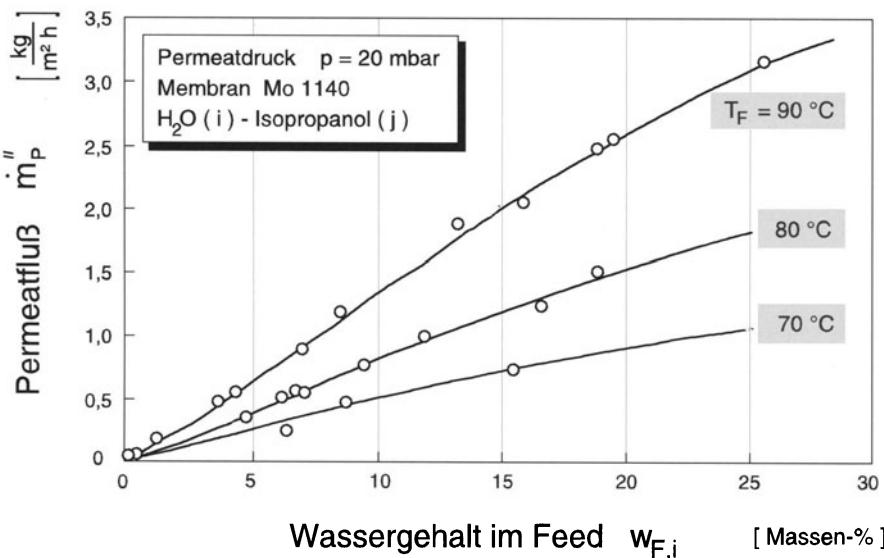


Abb. 12.7. Einfluß der Feedtemperatur auf den Permeatfluß einer PVA/PAN-Kompositmembran (GFT) [1]

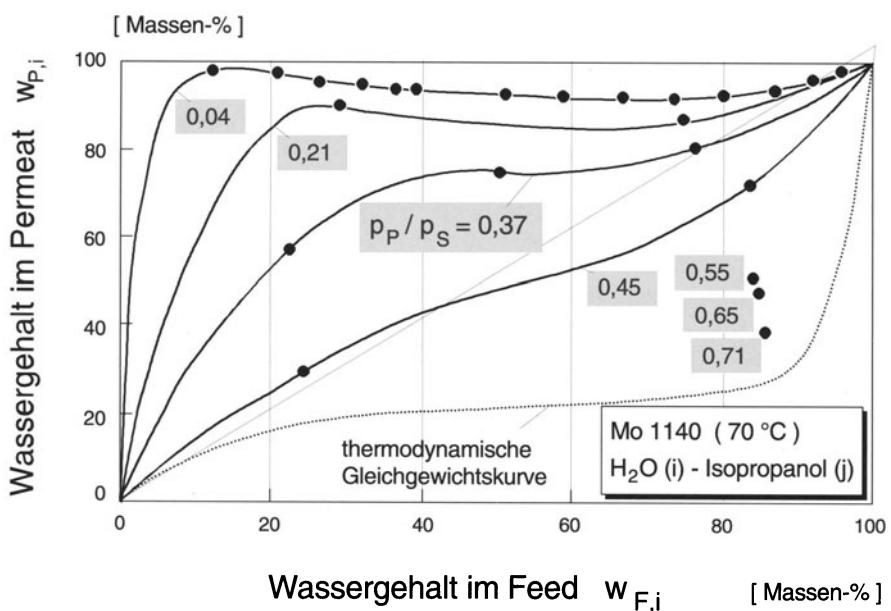


Abb. 12.8. Einfluß des Permeatdrucks auf die Trennschärfe einer PVA/PAN-Kompositmembran (GFT)

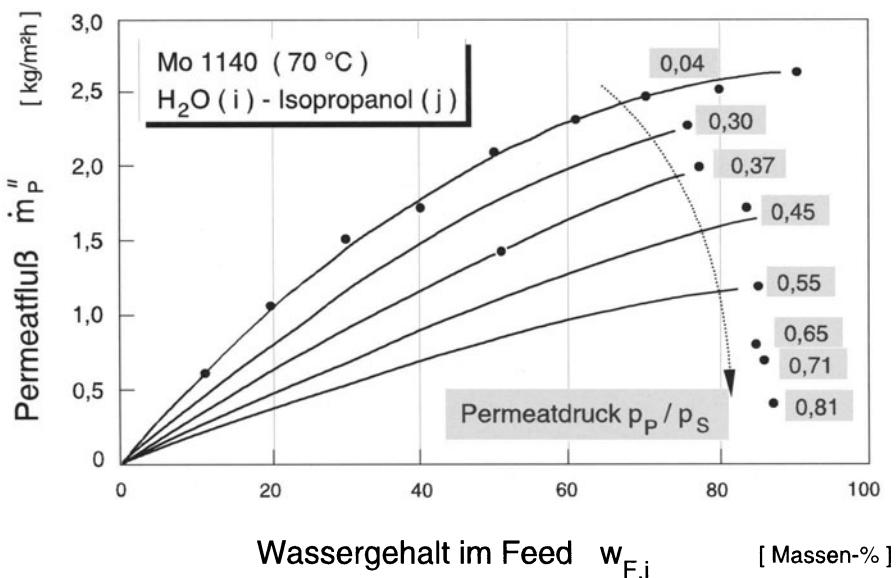


Abb. 12.9. Einfluß des Permeatdruckes auf die Permeatflüsse einer PVA/PAN-Kompositmembran (GFT)

12.4

Modellierung des Stofftransports bei der Pervaporation

Bei der Pervaporation ist die Modellierung des lokalen Stofftransports in der Membran außerordentlich schwierig: Vereinfachende Annahmen, die bei der Gaspermeation und Umkehrsmose wäßriger Lösungen zu brauchbaren Modellen mit wenigen freien Parametern führen, erweisen sich bei der Pervaporation als nicht zutreffend. Der wesentliche Grund hierfür liegt im Verfahrensprinzip und der daraus resultierenden stark anisotropen Quellung der aktiven Schicht: Feedseitig ist die Membran in Kontakt mit einer Flüssigkeit (oder mit Sattdampf bei der Dampfpermeation), während die Rückseite aufgrund des Abdampfens von Permeat nahezu trocken ist. Abbildung 12.10 versucht eine Gruppierung der Stofftransportmodelle, wie sie von einer Reihe von Forschern entwickelt worden sind. Dabei sind beispielhaft für jede Gruppe nur einige Autoren stellvertretend genannt.

Wie schon in Kapitel 2 („Modellierung des Stoffaustausches in Membranen“) ausgeführt, sind für die Zwecke der Moduloptimierung und Anlagenauslegung Pervaporationsexperimente mit dem realen System „Membran-Stoffsysteem“ unabdingbar, da hier Realeffekte (z.B. Kopplungseffekte) mit erfaßt werden. Entsprechend Abb. 12.10 besteht damit prinzipiell die Möglichkeit einer halbempirischen Modellierung und einer rein empirischen Darstellung.

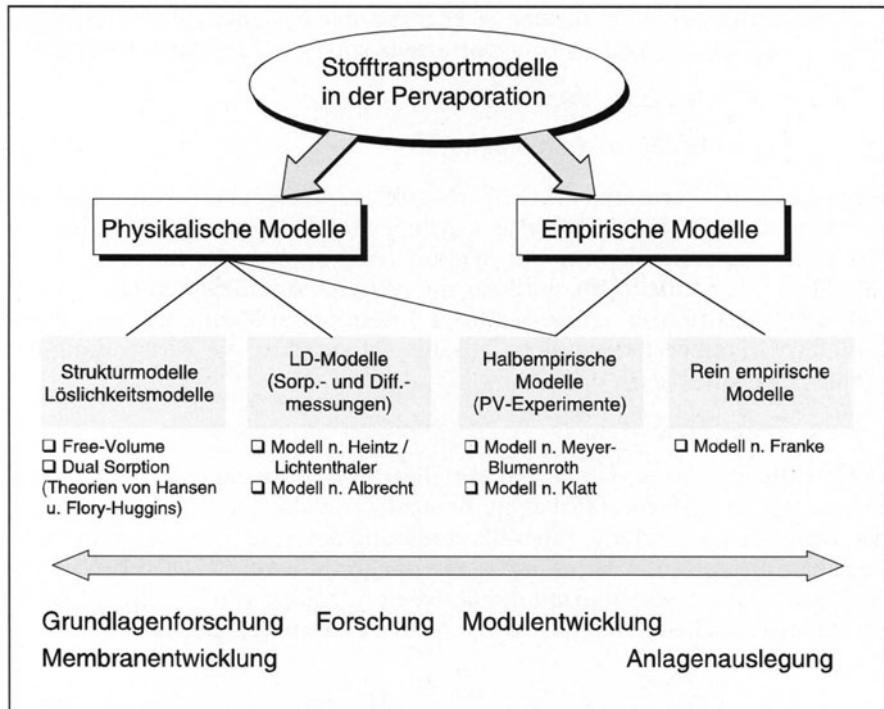


Abb. 12.10. Stofftransportmodelle in der Pervaporation

Im folgenden soll die rein empirische Modellierung anhand einer Anlagenauslegung besprochen werden. Zuvor soll jedoch, stellvertretend für halbempirische Modelle, das sehr detaillierte Modell von Meyer-Blumenroth [27, 28] diskutiert werden, da hier die Vorteile, aber auch die Grenzen der Modellierung gut erkennbar sind. Ausgangspunkt ist Gl. (2.14).

$$\dot{n}_k'' = - c_{kM} D_{kM0} \frac{d \ln a_{kM}}{dz} \quad (2.14)$$

$$\dot{n}_k'' = - c_{kM} D_{kM0} \frac{1}{a_{kM}} \frac{da_{kM}}{dz} \quad (12.11)$$

Wegen

$$(k = i, j)$$

folgt damit für den Molenfluß einer Komponente k

$$c_{kM} = x_{kM} \gamma_{kM} \quad (12.12)$$

$$\dot{n}_k'' = - c_{kM} D_{kM0} \frac{1}{\gamma_{kM}} \frac{da_{kM}}{dz} \quad (12.13)$$

Zur Erfassung des nicht-idealen Verhaltens des Systems „Stoff-Membran“ wird in Anlehnung an einen Transportansatz von Brun [29] die Beziehung

$$\begin{aligned}\gamma_{iM} &= \exp [B_{ii} (1 - (a_{iM} + B_{ij} a_{jM}))] \\ \gamma_{jM} &= \exp [B_{jj} (1 - (a_{jM} + B_{ji} a_{iM}))]\end{aligned}\quad (12.14)$$

vorgeschlagen. Hierin sind die Größen B_{ij} und B_{ji} als Kopplungsparameter aufzufassen. Das resultierende System gekoppelter Differentialgleichungen ist nur noch numerisch lösbar. Um dennoch eine analytische Integration von Gl. (12.11) zu ermöglichen, wird für die Aktivitätskoeffizienten ein aus den Aktivitätskoeffizienten der feed- und permeatseitigen Membrangrenzschicht gebildeter Mittelwert eingeführt. Bewährt hat sich hier die Verwendung des *geometrischen Mittels*:

$$\bar{\gamma}_{kM} = \sqrt{\gamma_{kMF} \cdot \gamma_{kMP}}$$

Die Einführung des so definierten Mittelwertes ist eine starke Vereinfachung. Ein solches Vorgehen erfährt seine Berechtigung aus der – nach Anpassung der Transportparameter – guten Beschreibung des Stofftransportes. Bei Verwendung dieses Mittelwertes ergibt die Integration von Gl. (12.13) über die Dicke der aktiven Schicht δ mit der üblichen Annahme von jeweiliger Gleichheit des chemischen Potentials an den beiden Phasengrenzflächen

$$\dot{n}_k'' = \frac{c_M D_{kM0}}{\delta \bar{\gamma}_{kM}} (a_{kF} - a_{kP,G}) = \frac{D_{kM}^*}{\gamma_{kM}} (a_{kF} - a_{kP,G}) \quad (12.16)$$

Hierin ist $a_{kP,G}$ die Aktivität der Komponente k an der Rückseite der aktiven Schicht. Sie wird *unter Berücksichtigung des Einflusses der porösen Stützschicht*, die auch in diesem Modell als System parallel geschalteter zylindrischer Kapillaren aufgefaßt wird, aus der Aktivität a_{kP} im Permeatraum berechnet.

Für den Transport in der Stützschicht kann wegen der dort stets niedrigen Drücke

$$\dot{n}_k'' = Q_k (p_{kG} - p_{kP}) \quad (12.17)$$

mit

$$Q_k = \frac{Q_s}{\delta_s} \sqrt{\frac{1}{M_k RT}} \quad (12.18)$$

angesetzt werden (Q_s = Permeabilität der porösen Stützschicht, δ_s = Dicke der porösen Stützschicht). Wegen der niedrigen Drücke sind andererseits die Partialdrücke p_k gleich den Fugazitäten f_p , d.h. Gl. (12.17) kann wegen

$$\frac{f_k}{f_{k0}} \equiv a_k \quad (12.19)$$

auch in der Form

$$\dot{n}_k'' = Q_k (a_{kG} - a_{kP}) \quad (12.20)$$

verwendet werden!

Damit ist die Verknüpfung mit dem für die aktive Schicht gültigen Transportansatz (Gl. (12.16)) möglich, und es folgt für den Stofftransport in einer Kompositmembran

$$\dot{n}_k'' = \left[1 + \frac{D_{kM}^*}{\bar{\gamma}_k f_{k0} Q_k} \right]^{-1} \frac{D_{kM}^*}{\bar{\gamma}_k} (a_{kF} - a_{kP}) \quad (12.21)$$

Der Einfluß der Betriebsparameter wird durch einen Arrheniusansatz gemäß

$$D_{kM}^*(T) = D_{kM0}^*(T_0) \exp \left[\frac{E_{kM}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (12.22)$$

erfaßt.

Das Modell wurde für eine große Zahl organisch-wäßriger und rein organischer Stoffsysteme überprüft [30]. Dabei zeigte sich auch für stark varierte Betriebsbedingungen ein hohes Maß an Beschreibungsgenauigkeit. Zur Bestimmung der insgesamt neun (!) Transportparameter (D_{iM}^* , D_{jM}^* , B_{ii} , B_{jj} , B_{ij} , B_{ji} , E_{iM}/R , E_{jM}/R , Q_S/δ_S) sind zwar theoretisch nur fünf Experimente erforderlich, auch ist eine vorsichtige Extrapolation in experimentell nicht abgesicherte Bereiche aufgrund der detaillierten Modellierung der aktiven und der porösen Schicht erlaubt.

In der praktischen Anwendung erweist sich das Modell aber als sehr aufwendig, auch ist der Einfluß der Modellparameter auf die Partialflüsse zum Teil wenig transparent. Dies gilt insbesondere für die Kopplungsparameter B_{ij} und B_{ji} . In der Praxis sind wegen der einzukalkulierenden Meßgenauigkeit doch wesentlich mehr Experimente als die theoretisch erforderliche Mindestanzahl erforderlich, um einen eindeutigen Parametersatz zu erhalten.

Eine Beschreibung stark gekoppelter Stofftransportvorgänge, bei denen eine Komponente gegen ihre Triebkraft permeiert, ist – schon aus mathematischen Gründen (vgl. Gl. (12.21)) – nicht möglich.

Da in allen Modellen zum Stofftransport in der Pervaporation dem Triebkraftterm besondere Bedeutung zukommt, sei noch einmal hervorgehoben, daß das vorgestellte Modell aufgrund der getroffenen Annahmen die *Differenz der Aktivitäten* als Triebkraftterm enthält. In der Literatur sind auch Modelle mit anderen Triebkraftterminen zu finden, insbesondere

- Differenz der Partialdrücke Δp_K sowie
- Differenz des chemischen Potentials $\Delta \mu_K$,

was sich aus integralen Überlegungen (siehe Kap. 1, „Membranprozesse“) anbietet.

Eine entsprechende Analyse einer Vielzahl von Meßergebnissen mit den Systemen

- Wasser-Isopropanol-hydrophile Membranen
- Methanol-DMC-hydrophile Membranen
- Methanol-MTBE-hydrophile Membranen
- Ethanol-ETBE-hydrophile Membranen
- Anilin-Wasser-hydrophobe Membranen
- Phenol-Wasser-hydrophobe Membranen

ergab eindeutig [30], daß im technisch interessanten Bereich der Pervaporation die Differenz der Aktivitäten $\Delta a_k = a_{kF} - a_{kP}$ die beste Korrelation liefert.

Nochmals zu betonen ist, daß alle wie auch immer gearteten Beschreibungen des Stofftransportes in Membranen *stets das örtliche Geschehen erfassen*.

12.5 Verfahrensauslegung

12.5.1

Anlagenauslegung auf Basis eines empirischen Stofftransportmodells

Auslegung und Simulation von Modulen und Anlagen erfordern neben einer Berechnung des Stofftransports in der Membran die Bilanzen für Masse, Stoffart und Energie, die im Prinzip *wegen der sich längs der Verfahrensstrecke ändernden Größen* (z.B. Konzentration, Temperatur und Massenstrom) sowohl für die *Feedseite als auch für die Permeatseite* differentiell formuliert werden müssen.

In der Praxis sind nun zwei Fälle zu unterscheiden:

- Modulauslegung und -optimierung sowie
- Anlagenauslegung und -simulation.

Bei der *Modulauslegung* muß die Rechnung feedseitig und permeatseitig die Änderungen von Massenstrom, Konzentration, Druck und Temperatur berücksichtigen und mit dem örtlichen Stoffübergang verknüpfen. Nur so kann eine optimale Modulgeometrie definiert werden. Dabei zeichnet sich eine optimale Modulgeometrie für die Pervaporation im Sinne eines Komromisses vor allem aus durch

- geringe permeatseitige Druckverluste,
- geringe feedseitige Konzentrationspolarisation,
- geringe spezifische Herstellkosten.

Eine *Anlagenauslegung* andererseits kann optimierte, d.h. permeatseitig druckverlustarme und feedseitig ordnungsgemäß durchströmte Module voraussetzen und daher durchaus mit einem *im Modul konstanten Permeatdruck und vernachlässigbarer Konzentrationspolarisation* rechnen (siehe Kapitel 6 „Anlagenentwurf, Modulanordnung und -schaltung“).

Die Anlagenauslegung kann dann auf experimentell ermittelten Charakteristiken aufbauen, die im Bereich der interessierenden Flüssigkeitszusammensetzung für *einen* vorgewählten Betriebsdruck auf der Permeatseite ermittelt wurden. Da die Temperaturabhängigkeit der Partialflüsse meist über einen einparametrischen Arrhenius-Ansatz (s. Gleichungen (12.22), (12.23)) beschrieben werden kann, reicht es ferner meist aus, die Membrancharakteristiken bei einer konstanten Temperatur zu vermessen und darüber hinaus nur *einen* weiteren Versuch zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von Fluß und Selektivität durchzuführen.

Die so erhaltenen Zusammenhänge

$$\dot{m}_{\text{Pi}}'' = \dot{m}_{\text{Pi}}''(w_{\text{Fi}}, T_{\text{FO}}, p_{\text{P0}}) \quad (12.23)$$

$$\dot{m}_{\text{Pj}}'' = \dot{m}_{\text{Pj}}''(w_{\text{Fj}}, T_{\text{FO}}, p_{\text{P0}}) \quad (12.24)$$

und

$$\frac{\dot{m}_{\text{Pi}}''(T)}{\dot{m}_{\text{Pi}}''(T_0)} = \exp \left[\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (12.25)$$

$$\frac{\dot{m}_{\text{Pj}}''(T)}{\dot{m}_{\text{Pj}}''(T_0)} = \exp \left[\frac{E_j}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (12.26)$$

die die örtlichen Verhältnisse repräsentieren, erlauben zusammen mit den feedseitigen Bilanzen für Masse, Stoff und Energie und der *Annahme freien Permeatabflusses* (siehe hierzu Kapitel 4 „Stoffaustausch und Transportwiderstände an Membranen“) in sehr einfacher Form eine Anlagenauslegung.

Dabei können die Funktionen (12.23) und (12.24) in vielen Fällen *zumindest abschnittsweise durch Geraden angepasst werden*.

Die Vorteile dieses rein empirischen Transportmodells liegen vor allem in der einfachen und gleichzeitig sehr genauen Wiedergabe der Meßergebnisse. Der experimentelle Aufwand zur Bestimmung der erforderlichen Parameter ist gering. In vielen Fällen reichen bereits ca. fünf Meßpunkte bei konstantem Permeatdruck aus, um das Membranverhalten im vorgegebenen Parameterbereich mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben. Der für die Berechnung der örtlichen Trenncharakteristik erforderliche Rechenalgorithmus ist darüber hinaus sehr einfach und schnell.

Das Modell hat selbstverständlich dort seine Grenzen, wo die getroffenen Annahmen ungültig werden, z.B. bei Modulen, in denen die permeatseitigen Druckverluste nicht zu vernachlässigen sind. Extrapolationen in experimentell nicht abgesicherte Bereiche sind nicht zulässig.

12.5.2

Überlegungen zur Auslegung und Optimierung von Pervaporationsanlagen

Insbesondere zwei Designparameter (= frei wählbare Parameter) bestimmen maßgeblich das Anlagendesign und müssen daher mit Sorgfalt festgelegt werden,

- die *axiale Temperaturdifferenz* ΔT_{Mod} auf der Feedseite bzw. – im Falle baulicher Module – die optimale Modulgröße A_{Mod} und
- der über die Kondensationstemperatur einzustellende *Permeatdruck* p_p .

Sowohl für den Fall gleicher axialer Temperaturdifferenz zwischen jeweils zwei Wärmeaustauschern als auch für den Fall gleicher installierter Membranfläche zwischen zwei Wärmeaustauschern, sinkt die insgesamt zu installierende Membranfläche mit steigender Zahl der seriell geschalteten Membran/Wärmetauschereinheiten, während die Kosten für Wärmetauscher und Verrohrung zunehmen (Abb. 12.11). Der Grenzwert der minimal benötigten

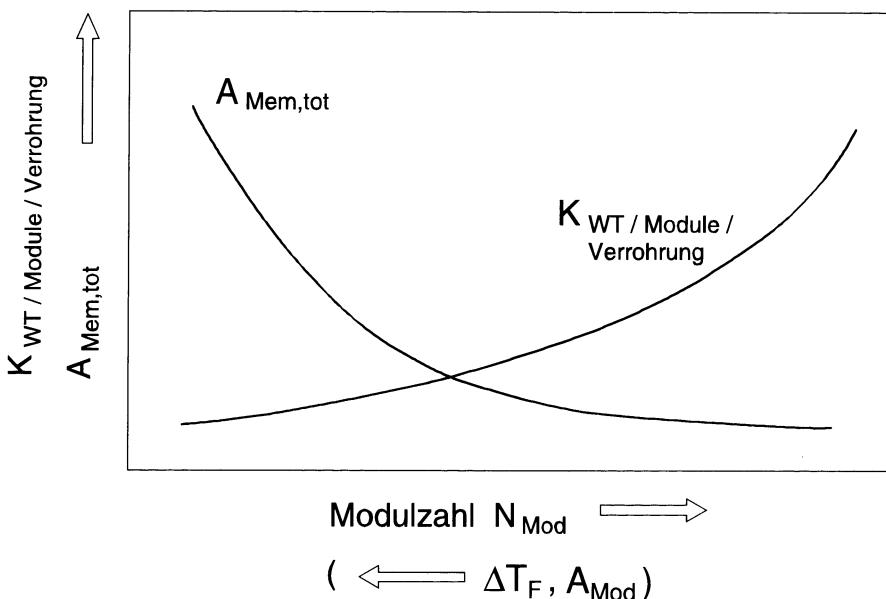


Abb. 12.11. Membranfläche und spezifische Kosten für Wärmetauscher, Module und Verrohrung als Funktion der Stufenzahl bzw. der feedseitigen Temperaturabnahme

Membranfläche wird bei unendlicher Stufenzahl erreicht (theoretischer Fall des isothermen Betriebes).

Den Einfluß des Permeatdruckes auf die zu installierende Membranfläche und auf die Kosten für die Kondensation zeigt qualitativ Abb. 12.12. Hier nimmt – für konstant gehaltene andere Werte (z.B. axiale Temperaturdifferenz) – die zu installierende Membranfläche mit steigendem Permeatdruck, also abnehmender Triebkraft, zu, während die Kosten für die Kondensation, bestimmt durch Kälteenergie und Kondensatorgröße, mit steigender Kondensatortemperatur abnehmen. Dabei sind *sprunghafte* Änderungen dann zu erwarten, wenn beispielsweise statt Kälteenergie, bereitgestellt durch eine Kompressionskältemaschine, Kühlwasser eingesetzt werden kann. Zu betonen ist, daß der insgesamt zu übertragende (zuzuführende bzw. abzuführende) Wärmestrom gemäß Gl. (12.2) in den hier diskutierten Fällen konstant bleibt.

Am Beispiel der Isopropanolentwässerung zeigt Abb. 12.13 den Zusammenhang zwischen Membranfläche, Anzahl der seriell geschalteten Modul/Wärmetauschereinheiten und axialer Temperaturdifferenz und Abb. 12.14 die Temperatur- und Konzentrationsverläufe auf der Feedseite der Anlage für die beiden Fälle $\Delta T_F = \text{const.}$ bzw. $\Delta A_{Memb.} = \text{const.}$ ¹

In der Praxis wird man sicherlich baugleiche Module einsetzen, am Ende der Anlage aber erst nach mehreren Modulen einen Wärmeaustauscher zur Wiederaufheizung vorsehen.

¹ Die installierte Membranfläche zwischen zwei Wärmeaustauschern $\Delta A_{Memb.}$ kann, aber muß nicht, gleich der in einem Modul, z.B. Spiralwickelmodul, installierten Fläche sein!

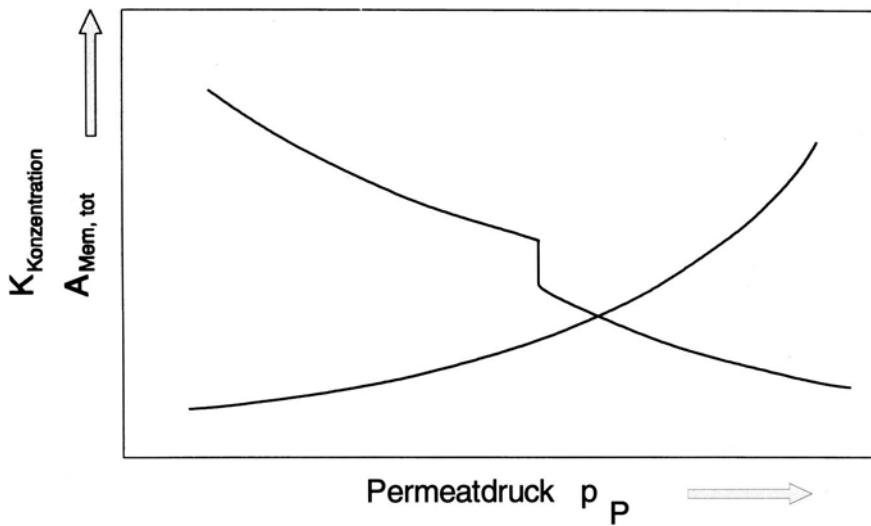


Abb. 12.12. Membranfläche und spezifische Kondensationskosten als Funktion des eingestellten Permeatdruckes

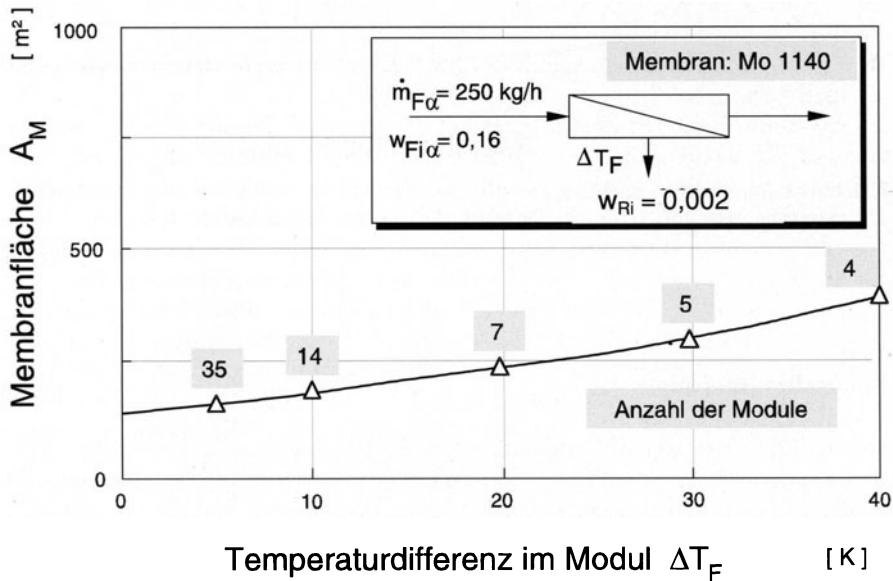


Abb. 12.13. Einfluß des axialen Temperaturabfalls ΔT_F auf die Membranfläche und die Anzahl der Einheiten in Serie (IPA-Entwässerung, $T_{F\alpha} = 100^\circ\text{C}$)

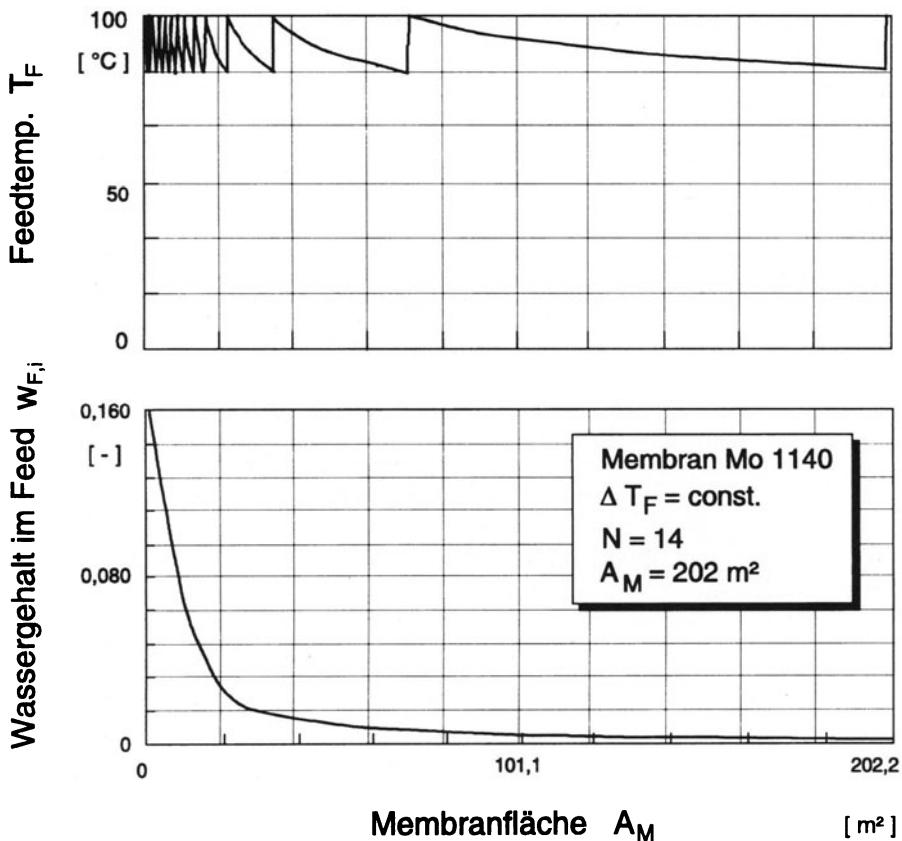


Abb. 12.14a. Temperatur- und Konzentrationsverläufe des Feeds in Strömungsrichtung (IPA-Entwässerung nach Abb. 12.13) bei Vorgabe konstanter axialer Temperaturdifferenz

12.6 Anwendungsbeispiele

Tabelle 12.1 vermittelt anhand ausgewählter Anwendungsbeispiele einen Eindruck, wie vielseitig die Pervaporation bei der Aufbereitung organischer und wässriger Lösungen eingesetzt werden kann. Unabhängig von der großen Zahl an Forschungsprojekten auf dem Gebiet der Pervaporation ist jedoch bislang nur die Entwässerung organischer Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische zur industriellen Anwendung gekommen.

Die mit einer Membranfläche von 2100 m^2 zur Zeit größte Pervaporationsanlage wird zur *Absolutierung von Bioalkohol* eingesetzt. Die Anlage wurde von der Deutschen Carbone GmbH/GFT in Bétheniville/Frankreich gebaut und hat 1988 ihren Betrieb aufgenommen [25]. Bei einer Zulaufkonzentration von 5 Gew.-% Wasser werden pro Stunde 5 Tonnen Ethanol mit einer Reinheit

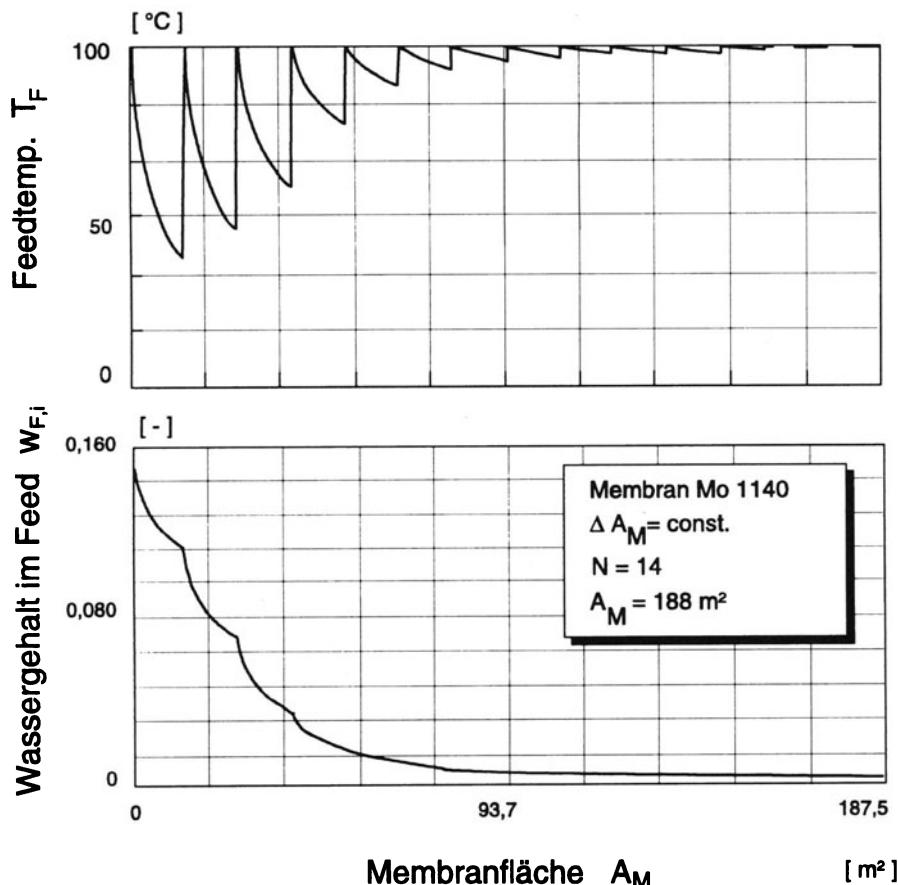


Abb. 12.14b. Temperatur- und Konzentrationsverläufe des Feeds in Strömungsrichtung (IPA-Entwässerung nach Abb. 12.13) bei Vorgabe konstanter Membranfläche pro Einheit)

Tabelle 12.1. Anwendungsbeispiele der Pervaporation

Trennproblem	Anwendungsbeispiel
Organisch-wässrige Systeme	
Abtrennung von Wasser	<ul style="list-style-type: none"> - Entwässerung von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen (Alkohole, organische Säuren, Ketone, Äther, Ester etc.) - Steigerung des Umsatzgrades chemischer Reaktionen (Herstellung von Ethyl- und Butylacetat, Dimethylharngestoffsynthese)
Abtrennung organischer Stoffe	<ul style="list-style-type: none"> - Bierentalkoholisierung - Abtrennung von Ethanol aus Fermentationsbrühen - Aufbereitung von Abwässern, die unerwünschte organische Stoffe enthalten (arom. und halogenierte Kohlenwasserstoffe) - Aufbereitung von Laborabwässern in der Raumfahrt - Aromarückgewinnung in der Lebensmittelindustrie

Tabelle 12.1. (Fortsetzung)

Trennproblem	Anwendungsbeispiel
Trennung organischer Gemische	
Abtrennung von Methanol	<ul style="list-style-type: none"> - Abtrennung von Methanol aus Kohlenwasserstoffen (MTBE-Synthese, Methanol/Dimethylcarbonat)
Sonstige Trennprobleme	<ul style="list-style-type: none"> - Abtrennung von Ethanol aus Kohlenwasserstoffen (ETBE-Synthese) - Aromaten/Paraffinetrennung - Aromaten/Aliphattrennung - Isomerentrennung

von 2000 ppm Wasser erzeugt. Dies entspricht einem Wasserentzug von 240 kg/h. Bei verringertem Durchsatz sind allerdings auch Retentatkonzentrationen von weniger als 500 ppm möglich.

Abbildung 12.15 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der Anlage: In drei Vakuumkesseln sind insgesamt 21 Stufen, bestückt mit jeweils zwei parallel geschalteten 50 m²-Modulen, installiert. Zusätzlich sind unter den Permeatglocken auch die zur Wiederaufheizung des Feedstroms erforderlichen Plattenwärmeaustauscher und die Permeatkondensatoren untergebracht. Zur Kondensation des Permeats stehen drei Kälteanlagen mit einer Kälteleistung von insgesamt 200 kW zur Verfügung.

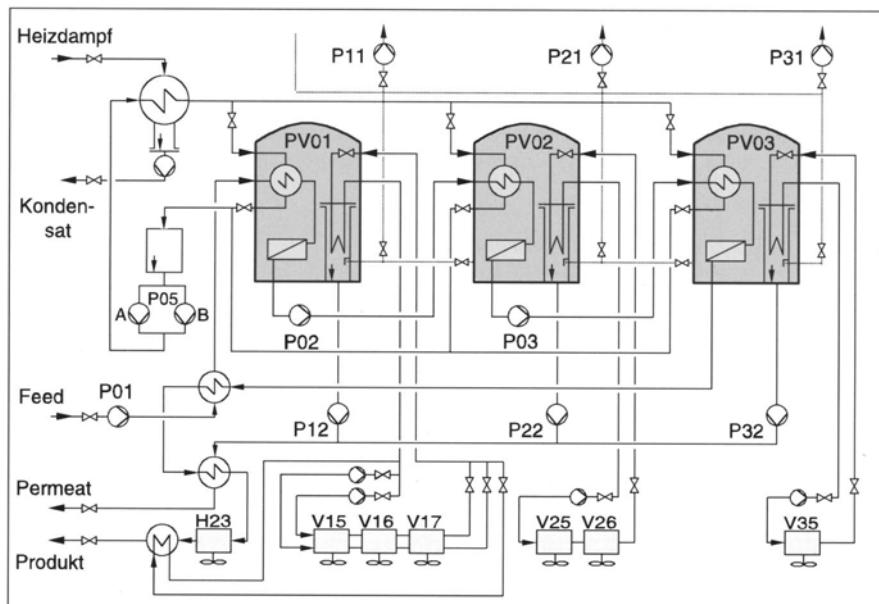


Abb. 12.15. Fließbild der ersten großtechnischen Anlagen zur Entwässerung von Ethanol

Die eigentliche Stärke der zur Ethanolabsolutierung eingesetzten PVA/PAN-Membranen kommt jedoch bei der reinen Alkoholentwässerung nicht zum Tragen. Sie ist eher am Beispiel der selektiven *Entwässerung komplexer azeotroper Mehrkomponentengemische* nachzu vollziehen:

Sind die Komponenten einer wässrigen Lösung in Bezug auf Wasser sowohl Schwer- als auch Leichtsieder und bilden zudem mit Wasser Azeotrope, so ist eine rein destillative Trennung nur unter hohem energetischen und apparativen Aufwand möglich. Demgegenüber erlaubt die Pervaporation einen selektiven Entzug des Wassers aus der Vielkomponentenmischung [26].

Schließlich sei noch ein weiteres Beispiel angeführt, das die Einsatzmöglichkeiten der Pervaporation in der chemischen und petrochemischen Industrie erahnen lässt: Die *Abtrennung von Methanol aus azeotropen organischen Stoffgemischen*. Die hierfür am Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen vermessenen neuartigen Plasmapolymer-Membranen ermöglichen auch für nicht-wässrige Lösungen einen wirtschaftlich konkurrenzfähigen Einsatz der Pervaporation.

Abbildung 12.16 zeigt einen aus Rektifikation und Pervaporation des Destillats bestehenden Hybridprozeß, der zur Aufbereitung verschieden konzentrierter Dimethylcarbonatströme eingesetzt werden kann. Während das an Methanol abgereicherte Retentat in die Kolonne zurückgespeist wird, fällt ein auf hohe Methanolreinheiten aufkonzentrierter Permeatstrom an, der in den DMC-Syntheseprozess zurückgeführt werden kann.

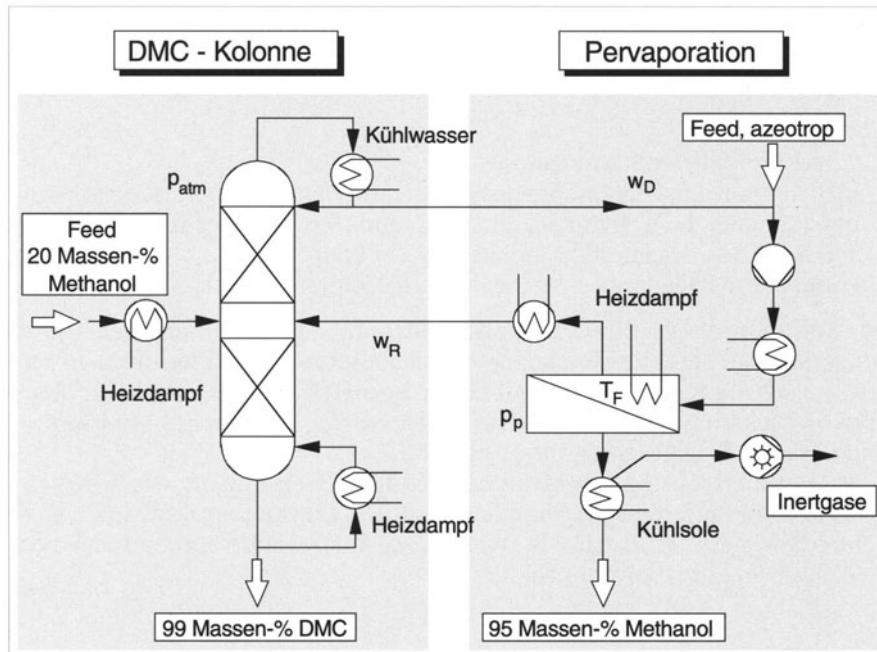


Abb. 12.16. Hybridprozeß Pervaporation/Rektifikation zur Methanol/DMC-Trennung

Aufgrund des effizienten Methanolaustrags mittels Pervaporation erweist sich der Hybridprozeß seiner konventionellen Alternative, der Zweidruckrektilifikation, überlegen. Es wird eine deutliche Reduzierung der Aufarbeitungskosten erreicht. Dies gilt insbesondere für die Aufbereitung azeotrop anfallender Prozeßströme, für die im Fall der Zweidruckrektilifikation hohe Rücklaufverhältnisse und Stufenzahlen sowie hohe Kreislaufströme über Kopf der Kolonnen erforderlich sind. Bei etwa gleichen Investitionskosten wurden – abhängig von der Feedzusammensetzung – 15% bis über 30% geringere Betriebskosten errechnet.

12.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Pervaporation ist wegen des Phasenwechsels und der relativ geringen Permeatflüsse ein verfahrenstechnisch aufwendiges und somit spezifisch teures Membranverfahren. Die vom thermodynamischen Dampf-Flüssig-Gleichgewicht unabhängige, hohe Selektivität der Pervaporation erlaubt einen wirtschaftlichen Einsatz aber dort, wo traditionelle thermische Trennverfahren ebenfalls apparativ aufwendig sind, energetisch ungünstig arbeiten oder ganz versagen. Aufgrund ihrer speziellen Verfahrensmerkmale empfiehlt sich die Pervaporation zur Überwindung begrenzter Konzentrationsdifferenzen, z.B. als Endstufe einer Komponententrennung oder als Ergänzung destillativer Verfahren zur Azeotropbrechung.

Der derzeit wichtigste und interessanteste Einsatzbereich der Pervaporation ist die Aufarbeitung azeotrop und/oder engsiedender Gemische. Hier weist die Pervaporation gegenüber destillativen Sonderverfahren wie Extraktiv-, Azeotrop- und Zweidruckrektilifikation folgende Vorteile auf:

1. Schleppmittelfreie Stofftrennung,
2. niedriger spezifischer Energiebedarf bei moderaten Temperaturen (dies gilt insbesondere dann, wenn der abzutrennende Stoff ein Hochsieder in Bezug auf die anderen Gemischkomponenten ist) und
3. kompaktere Bauweise bei kleinen und mittleren Anlagenkapazitäten.

Zur Zeit steht die Pervaporation noch am Anfang ihrer kommerziellen Nutzung, da lange Zeit nur *ein* geeigneter Membrantyp für den technischen Einsatz zur Verfügung stand. Die mit dieser hochselektiven, hydrophilen Membran bestückten Anlagen werden zur Entwässerung azeotroper Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische eingesetzt.

Mit der Entwicklung von Membranen zur Aufbereitung organisch belasteter Prozeßwasserströme oder methanolhaltiger organischer Gemische zeichnen sich weitere technisch wie ökonomisch interessante Anwendungsmöglichkeiten der Pervaporation ab.

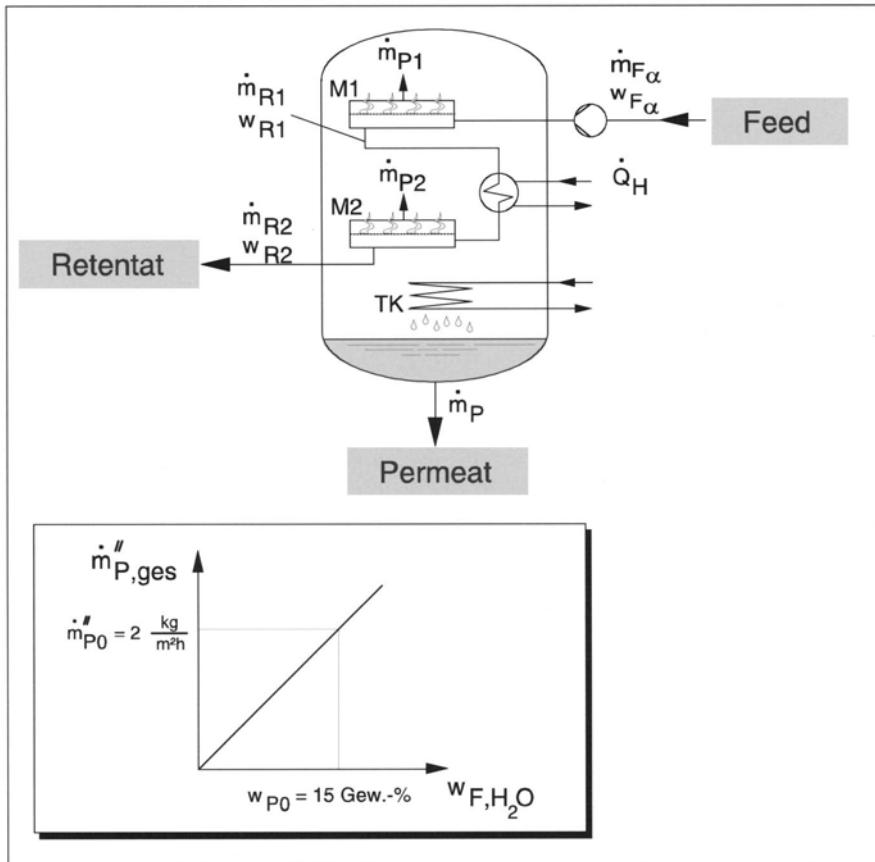


Abb. 12.17. Pervaporationsanlage zur Entwässerung von Ethanol

12.8

Aufgabe: Entwässerung von Ethanol

Zur Entwässerung von Ethanol soll eine Pervaporationsanlage entsprechend Abb. 12.17 ausgelegt werden. Die Eintrittstemperatur des Feeds soll in beiden Stufen $T_{F\alpha} = 90^\circ\text{C}$ betragen, ferner soll die Anlage so ausgelegt sein, daß beide Stufen die gleiche Austrittstemperatur aufweisen ($T_{R1} = T_{R2}$).

Gegeben:

Feedmassenstrom:

$$\dot{m}_{F\alpha}'' = 500 \text{ kg/h}$$

Feedkonzentration:

$$w_{F\alpha} = 5 \text{ Gew.-\%}$$

Produktkonzentration:

$$w_{R2} = 0,4 \text{ Gew.-\%}$$

Spez. Wärme des flüssigen Zulaufs:

$$\bar{c}_{pF} = 2,6 \text{ kJ/kgK} = \text{const.}$$

Verdampfungsenthalpie des Permeats: $\Delta h_v = 2000 \text{ kJ/kg}$

(für $w_{P,H_2O} = 90 \text{ Gew.-\%}$)

Membrancharakteristik: $w_{B,H_2O} = 90 \text{ Gew.-\%} = \text{const.}$ ($w_P \neq f(T_F, p_P)$)

Temperaturabhängigkeit der Permeabilität:

$$\dot{m}''(T) = \dot{m}''(T_0) \cdot \exp\left(\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

mit $T_0 = 353 \text{ K}$ und $E/R = 6000 \text{ K}$

Flußcharakteristik für $T_F = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_P = 10 \text{ mbar}$

Zu berechnen sind

1. die Temperatur am Austritt beider Stufen sowie die zugehörigen Permeat- und Retentatströme.
2. die in jeder Stufe zu installierende Membranfläche unter Verwendung
 - der logarithmischen Mittelwerte der Feedkonzentration und
 - der arithmetischen Mittelwerte der Feedtemperatur.
3. der im Zwischenerhitzer zu übertragende Wärmestrom.
4. die zu installierende Membranfläche, wenn die vorgegebene Endkonzentration ohne Zwischenerhitzung in einer Membranstufe erreicht werden soll. Auch hier soll
 - der logarithmische Mittelwert der Feedkonzentration und
 - der arithmetische Mittelwert der Feedtemperatur verwendet werden.
5. Ein Betrieb der Anlage bei einem *Permeatdruck von 100 mbar* würde Kondensation mittels Kühlwasser erlauben. Es ist zu prüfen, ob sich hierdurch eine Reduzierung der Kosten ergibt. Hierzu sind für beide Betriebsdrücke folgende Kostenfaktoren einander gegenüber zu stellen:
 - Permeatkondensation
 - Erstinstallation der Membranen
 - Membranersatz.

Für den 100 mbar-Betrieb kann angenommen werden, daß eine um 30% größere Membranfläche erforderlich ist.

Gegeben:

Spez. Kosten zur Erstinstallation	$k_M = 1000 \text{ DM/m}^2$
Membranwechselkosten	$k_{M.ers} = 500 \text{ DM/m}^2$
	(Membranstandzeit $t_M = 2a$)

Kapitalfaktor	$r = 0,2638$
Verfügbarkeit	$t_a = 8000 \text{ h/a}$

10 mbar-Anlage:

Kondensationstemperatur:	$T_k = 2 \text{ }^\circ\text{C}$
Investitionskosten Kältemaschine:	$J_{KA} = 25000 \text{ DM}$
Leistungsziffer Kältemaschine:	$\varepsilon = 3$
Energiepreis (elektrische Energie):	$k_{el} = 0,2 \text{ DM/kWh}$

100 mbar-Anlage:

Kondensationstemperatur:		$T_k = 40^\circ\text{C}$
zulässige Kühlwassererwärmung:		$\Delta T_k = 10 \text{ K}$
spezifische Wärme des Kühlwassers:		$c_{p,KW} = 4,2 \text{ kJ/kgK}$
Kühlwasserpreis:		$k_{KW} = 0,1 \text{ DM/m}^3$

Lösung

zu 1. Stufe 1:

$$\text{Energiebilanz Stufe 1: } \Delta T_{Mod1} = \frac{\dot{m}_{P1,Mod} \Delta h_v}{\dot{m}_{F\alpha} \bar{c}_{pF}}$$

$$\text{Energiebilanz Stufe 2: } \Delta T_{Mod2} = \frac{\dot{m}_{P2,Mod} \Delta h_v}{\dot{m}_{R1} \bar{c}_{pF}}$$

$$\text{Massenbilanz Stufe 1: } \dot{m}_{F\alpha} = \dot{m}_{R1} + \dot{m}_{P1,Mod}$$

$$\text{Permeat-Massenbilanz: } \dot{m}_p = \dot{m}_{P1,Mod} + \dot{m}_{P2,Mod}$$

$$\text{Laut Voraussetzung gilt: } \Delta T_{Mod1} = \Delta T_{Mod2}$$

Unbekannt sind: $\dot{m}_{P1,Mod}$, ΔT_{Mod1} , $\dot{m}_{P2,Mod}$, ΔT_{Mod2} , \dot{m}_{R1} und \dot{m}_p .

Berechnung des insgesamt abgezogenen Permeatstroms:

$$\text{Gesamt-Massenbilanz: } \dot{m}_{F\alpha} = \dot{m}_{R2} + \dot{m}_p$$

$$\text{Gesamt-Stoffbilanz: } \dot{m}_{F\alpha} w_{F\alpha} = \dot{m}_{R2} w_{R2} + \dot{m}_p w_p$$

$$\text{Einsetzen der Eckdaten liefert: } \dot{m}_{R2} = 474,33 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$\dot{m}_p = 25,67 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Gleichsetzen der ΔT_{Modi} und Auflösen nach $\dot{m}_{P1,Mod}$ ergibt:

$$\dot{m}_{P1,Mod} = 13 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Durch Einsetzen in die entsprechenden Gleichungen erhält man:

$$\Delta T_{Mod1} = 20 \text{ K}, \quad T_{R1} = T_{R2} = 70^\circ\text{C}, \quad \dot{m}_{P2,Mod} = 12,67 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad \text{und}$$

$$w_{R1} = 0,0273.$$

zu 2. Stufe 1:

$$w_{F1,\ln} = \frac{w_{Fa} - w_{R1}}{\ln \frac{w_{Fa}}{w_{R1}}} = 0,0375 \quad \text{und} \quad \bar{T}_{F1} = \frac{T_{Fa} - T_R}{2} = 80^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow \overline{\dot{m}_P''} = w_{F1,\ln} \frac{\dot{m}_0''}{w_{F0}} = 0,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{h}}$$

$$A_{M1} = \frac{\dot{m}_{P1}}{\overline{\dot{m}_P''}} = 26 \text{ m}^2$$

Stufe 2:

$$w_{F2,\ln} = 0,01215 \quad \text{und} \quad \bar{T}_{F2} = 80^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow \overline{\dot{m}_P''} = 0,162 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{h}}$$

$$A_{M2} = 78,16 \text{ m}^2$$

zu 3. $Q_H = \dot{m}_{R1} \bar{c}_{pF} (T_{Fa} - T_R) = 7,034 \text{ kW}$

zu 4. Da die gleiche Abkonzentrierung zu erzielen ist und $w_p \neq f(T)$, folgt aus den Massen- und Stoffbilanzen unverändert:

$$\dot{m}_{P,ges.} = 25,67 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Energiebilanz:

$$T_R = T_F - \frac{\dot{m}_P \Delta h_{v,p}}{\dot{m}_{Fa} \bar{c}_{pF}} = 90^\circ\text{C} - \frac{25,67 \text{ kg/h} \cdot 2000 \text{ kJ/kgK}}{500 \text{ kg/h} \cdot 2,6 \text{ kJ/kgK}} = 50,5^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow \bar{T}_F = 70,25^\circ\text{C}$$

$$w_{F,\ln} = \frac{w_{Fa} - w_R}{\ln \frac{w_{Fa}}{w_R}} = \frac{0,05 - 0,004}{\ln \frac{0,05}{0,004}} = 0,0182$$

$$\Rightarrow \overline{\dot{m}_P''} = w_{F1,\ln} \frac{\dot{m}_0''}{w_{F0}} \exp \left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{\bar{T}_F} \right) \right) = 0,15 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{h}}$$

$$A_M = 170,97 \text{ m}^2 \gg 104,16 \text{ m}^2 = A_{M1} + A_{M2}$$

zu 5. Kostenrechnung: Basis des Anlagenvergleichs: Jährliche Aufbereitungskosten

10 mbar-Anlage/Kondensation mittels Kälteaggregat:

$$\begin{aligned} \text{Kondensatorenergie:} \quad \dot{Q} &\approx \dot{m}_P \Delta h_v = 25,67 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 2000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\ &= 14,26 \text{ kW} \end{aligned}$$

$$\text{Kapitalkosten Kälteaggregat: } K_{KA} = J_{K1} \cdot r = 6595 \text{ DM/a}$$

$$\text{Elektrische Leistung: } P_{el} = \dot{Q}_K / \epsilon = 4753 \text{ kW}$$

$$\text{Betriebskosten Kälteaggregat: } K_{B,Kond} = P_{el} t_a k_{p,el} = 7605 \text{ DM/a}$$

$$\begin{aligned} \text{Erstinstallation der} \\ \text{Membranen: } K_M &= (A_{M1} + A_{M2}) k_M r \\ &= 27\,477 \text{ DM/a} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Membranersatz: } K_{B,M.ers} &= (A_{M1} + A_{M2}) k_{M.ers} / t_M \\ &= 26\,040 \text{ DM/a} \end{aligned}$$

100 mbar-Anlage/Kondensation mittels Kühlwasser:

$$\text{Kühlwasserbedarf: } \dot{V}_{KW} = \dot{Q}_K / (\varrho_{KW} c_{p,KW} \Delta T_{KW}) = 1,22 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{Betriebskosten Kühlwasser: } K_{B,Kond} = \dot{V}_{KW} t_a k_{KW} = 984 \text{ DM/a}$$

$$\begin{aligned} \text{Erstinstallation der} \\ \text{Membranen: } K_{I,M} &= A_{100} k_M r = 35\,721 \text{ DM/a} \end{aligned}$$

$$\text{Membranersatz: } K_{B,M.ers} = A_{100} k_{M.ers} / t_M = 33\,852 \text{ DM/a}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 10 \text{ mbar-Anlage} & \quad \Sigma K_i = 67\,662 \text{ DM/a} \\ 100 \text{ mbar-Anlage} & \quad \Sigma K_i = 70\,557 \text{ DM/a} \end{aligned}$$

In diesem Falle ist also kein Vorteil für den Betrieb mit Kühlwasser erkennbar. Verantwortlich hierfür ist der hohe Anteil der Membrankosten an den Gesamtkosten.

12.9 Literatur

- Herion C (1988) Zum Verhalten asymmetrischer Membranen in der Pervaporation. Dissertation, RWTH Aachen, 1988
- Rautenbach R, Helmus F, Vier J. Trennsysteme mit nichtporösen Membranen – Der Einsatz der Pervaporation und Dampfpermeation für die Stofftrennung bei chemischen Prozessen und im Umweltschutz. BMFT-Forschungsprojekt Nr. O 3 C 261 3
- Helmus F (1994) Dampfpermeation – Trennvermögen, Prozeßentwicklung und Einsatzmöglichkeiten. Dissertation, RWTH Aachen
- Rautenbach R, Klatt S, Vier J (1992) State of the Art of Pervaporation – 10 Years of Industrial PV. Proceedings 6th Int Conf on Pervaporation Processes in the Chem Ind, Ottawa, September. Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
- Tusel GF, Brüschke HEA, Rautenbach R (1985) Pervaporation Membranes – Application in the Chemical Process Industry. ACS Symposium Series 281, Reverse Osmosis and Ultrafiltration, S Sourirajan (Ed) 467–478
- Ellinghorst G, Niemöller A, Scholz H, Scholz M, Steinhauser H (1987) Membranes for PV by Radiation Grafting and Curing and by Plasma Processing. Proceedings 2nd Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, San Antonio, März. Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA

7. Brüschke HEA, Schneider WH, Schwarz H, Steinhauser H (1992) Removal of Methanol from Organic Mixtures. Proceedings 6th Int Conf on Pervaporation Processes in the Chem Ind, Ottawa, September. Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
8. Nijhus HN, Mulder MHV, Smolders CA (1988) Selection of Elastomeric Membranes for the Removal of Organic Components from Water. Proceedings 3rd Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Nancy, September Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
9. Hino T, Ohya H, Hara T (1991) Removal of Halogenated Organics from their Aqueous Solutions by Pervaporation. Proceedings 5th Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Heidelberg, März. Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
10. Wijmans JG, Koschemecat J, Davidson JE, Baker RW (1990) Treatment of Organic – Contaminated Wastewater Streams by Pervaporation. Environmental Progress (Vol 9, No 4)
11. Brüschke HEA, Schneider W (1991) Modified PDMS-Membranes for Solvent Removal from Water. Proceedings 5th Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Heidelberg, März Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
12. Böddeker KW, Bengtson G, Bode E (1989) Selektive Separation von Schwersiedern aus Wasser durch Pervaporation. 2. Aachener Membrankolloquium, 14.–16. März 1989, Aachen
13. Rautenbach R, Klatt S (1991) Treatment of Phenol Contaminated Waste Water by a RO-PV Hybrid Process. Proceedings 5th Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Heidelberg, März Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
14. Albrecht R (1983) Pervaporation – Beiträge zur Verfahrensentwicklung. Dissertation, RWTH Aachen
15. Ohst H, Hildenbrand K, Dhein R (1991) Polymer Structure/Properties-Correlation of Polyurethane PV-Membranes for Aromatic/Aliphatic Separation. Proceedings 5th Int. Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Heidelberg, März. Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
16. Hsieh KH, Tsai CC, Tseng SM (1990) Vapor and Gas Permeability of Polyurethane Membranes. Part I. Structure- Property Relationship. *J Membr Sci*, 49: 341–350
17. Deutsche Carbone GmbH/Geschäftseinheit GFT: Firmeninformation Friedrichsthaller Straße 19, 66540 Neunkirchen/Heinitz
18. S Klatt (1993) Zum Einsatz der Pervaporation im Umfeld der chemischen Industrie. Dissertation, RWTH Aachen
19. Bartels C, Kablaoui M, Reale J, Shah V (1992) Industrial Considerations in Technology Development. Proceedings 6th Int Conf on Pervaporation Processes in the Chem Ind, Ottawa, September. Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
20. Gudernatsch W, Kimmerle K (1991) New Capillary Modules for Pervaporation. Proceedings 5th Int Conf on Pervaporation Proc in the Chem Ind, Heidelberg, März, Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
21. Baker RW, Wijmans JG, Blume I (1990) The Separation of Dissolved Organics from Water by Pervaporation. *J Membrane Sci* 49: 253–286
22. VDI-Wärmeatlas (1988) Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure Düsseldorf, 5. Auflage
23. Rautenbach R, Albrecht R (1985) Pervaporation and Gaspermeation – Grundlagen und Prozeßentwicklung. *Chem-Ing-Tech* 57 (2): 119–130
24. Franke M (1990) Auslegung und Optimierung von Pervaporationsanlagen zur Entwässerung von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen. Dissertation, RWTH Aachen,
25. Brüschke HEA (1989) PV-Großanlage zur Absolutierung von Bioalkohol. 2. Aachener Membrankolloquium, 14.–16. März, Aachen

26. Rautenbach R, Franke M (1989) Selektive Abtrennung von Wasser aus komplexen Lösungsmittelgemischen mit Hilfe der Pervaporation. 2. Aachener Membrankolloquium, 14.-16. März, Aachen
27. Meyer-Blumenroth U (1989) Dampfpermeation – Untersuchungen zum Stofftransport und zur Verfahrensführung. Dissertation, RWTH Aachen
28. Meyer-Blumenroth U, Rautenbach R (1988) Vapor Permeation of Water-Alcohol Mixtures: Module and Process Design. Proceedings of the 3. International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Nancy. Ed: Bakish Materials Corp, PO Box 148, Englewood, New Jersey 07631, USA
29. Brun JP, Larchet C, Melet R, Bulvestre G (1985) Modelling of the Pervaporation of Binary Mixtures Through Moderately Swelling, Non-Reacting Membranes. J Membr Sci, 23:257–283
30. Vier J (1995) Pervaporation azeotroper wäßriger und rein organischer Stoffgemische – Verfahrensentwicklung und -integration. Dissertation, RWTH Aachen

13 Gaspermeation

13.1 Einleitung

Im Vergleich zu klassischen Trennverfahren wie

- Rektifikation bei tiefen Temperaturen,
- physikalische oder chemische Absorption,
- Adsorption an Aktivkohle oder Zeolithen,

ist die Gastrennung mit Membranen eine prinzipiell sehr einfache Operation. Obwohl schon sehr lange bekannt, hat sich das Verfahren dennoch lange Zeit in Ermangelung geeigneter, leistungsfähiger Membranen nicht großtechnisch durchsetzen können. Mit der Entwicklung asymmetrischer Membranen, deren Trennwirkung auf dem Lösungs-Diffusionsmechanismus beruht (siehe Kap. 2, „Modellierung des Stofftransportes in Membranen“), ist der Gaspermeation aber für einige Klassen von Trennproblemen der Einzug in die technisch-wirtschaftliche Anwendung gelungen [1].

13.2 Membranen

13.2.1 Trennmechanismen

Hinsichtlich des Trennmechanismus unterscheidet man die Gastrennung durch porene, mikroporöse und poröse Membranen (Abb. 13.1), wobei letztere eher einen Sonderfall darstellen und hier nur kurz behandelt werden sollen.

13.2.1.1 *Stofftransport in porösen Membranen*

Für poröse Membranen lässt sich der Trenneffekt aus der kinetischen Gastheorie herleiten. Voraussetzung ist hier, daß die freie Weglänge λ größer ist als der mittlere Porendurchmesser d_p [2], d.h., daß die zu

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (13.1)$$

definierte Knudsenzahl wesentlich größer ist als 1.

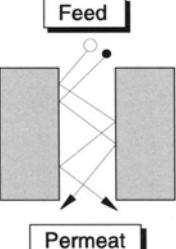
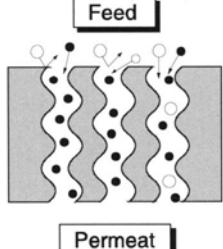
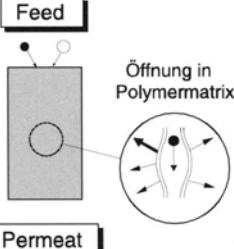
		
Porenmembran	Ultramikroporöse Membran	Porenfreie Membran
Knudsen-Effekt, basiert auf der Dominanz von Gas/Wand - Stößen	Molsiebtrennung, beruht auf unterschiedlicher Diffusion verschieden großer Moleküle sowie Adsorptions- effekten	Lösungs-Diffusions-Mech- anismus, basiert auf unter- schiedlichen Lösungs- und Diffusionspotentialen

Abb. 13.1. Trennmechanismen der Gaspermeation

Die mittlere freie Weglänge ist über geometrische Beziehungen mit dem Moleküldurchmesser des Gases d_G verknüpft, der sich seinerseits aus Stoffwerten – z. B. der Viskosität – abschätzen lässt.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n_V \cdot \pi \cdot d_G^2} \quad (13.2)$$

mit der Moleküldichte

$$n_V = \frac{p}{k T} \left[\frac{1}{m^3} \right] \quad (13.3)$$

und dem Moleküldurchmesser

$$d_G = \frac{10}{32} \sqrt[4]{\frac{MRT}{\pi N_A^2 \eta^2}} \quad (13.4)$$

In Tabelle 13.1 sind für einige Gase Moleküldurchmesser und freie Weglänge angegeben, wobei anzumerken ist, daß die mittlere freie Weglänge entsprechend Gl. (13.2) proportional zur Temperatur T und umgekehrt proportional zum Druck p ist.

Im Falle $Kn \gg 1$, dem sog. Knudsenbereich, werden die einzelnen Gasmoleküle unabhängig voneinander durch Gas/Wand-Stöße transportiert, und hier gilt für den permeierenden Molenfluß

$$\dot{n}_k'' = \frac{4 \cdot d_p}{3 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot R \cdot T \cdot M_k} \frac{\Delta p_k}{L} \quad (13.5)$$

mit $k = \text{Boltzmannkonstante} (= 1,38 \cdot 10^{-26} \text{ kJ/K})$

und $N_A = \text{Avogadrozahl} (= 6,03 \cdot 10^{26} \text{ 1/kmol})$

Tabelle 13.1. Moleküldurchmesser und mittlere freie Weglänge von Gasen ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$)

Gas	$d_G [\text{nm}]$	$\lambda [\text{nm}]$
H ₂	0,270	119,5
CH ₄	0,414	87,4
N ₂	0,370	92,4
He	0,215	128,6
Ar	0,358	105,4

Aus der allgemeinen Definition der Selektivität für ein binäres Gemisch

$$S_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (13.6)$$

folgt mit $p_{Pi} \rightarrow 0$ und $p_{Pj} \rightarrow 0$ für den *idealen Trennfaktor* α aus Gl. (13.5):

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad (13.7)$$

Selbst der bestenfalls mögliche Trennfaktor ist demnach bei Verwendung von porösen Membranen gering. Er nimmt beispielsweise für das System O₂/N₂ den Wert 1,07 an. Dabei ist zu bedenken, daß mit steigender transmembraner Druckdifferenz der Bereich reiner Knudsenströmung verlassen wird. Hier wird der Schlupf größer und damit die Selektivität kleiner. Daher müssen in jedem einzelnen Fall der mit wachsender Druckdifferenz steigende Fluß und die gleichzeitig abnehmende Selektivität gegeneinander abgewogen werden.

13.2.1.2

Stofftransport in porenfreien Membranen

Aufgrund der geringen Selektivität poröser Membranen sind hier auch mäßige Anreicherungen nur durch vielstufige Kaskaden zu erreichen. Eine Wirtschaftlichkeit ist dann in aller Regel nicht gegeben, und der Einsatz ist daher nur dort zu vertreten, wo Alternativverfahren nicht zur Verfügung stehen. Das bekannteste Beispiel für eine solche Anwendung ist die Trennung der Uranisotope U²³⁵ und U²³⁸ als Uranhexafluorid im gasförmigen Zustand.

Die Situation änderte sich erst, als leistungsfähige Membranen zur Verfügung standen, bei denen der Lösungs/Diffusionsmechanismus den Transportvorgang bestimmt. Analog zu der in Kap. 2 (Modellierung des Stofftransports in Membranen) beispielhaft dargestellten Vorgehensweise für die Umkehrosmose lässt sich aus der Integration des verallgemeinerten Fickschen Ansatzes

$$\dot{n}_k'' = -c_{kM} \cdot \frac{D_{kM,0}}{RT} \cdot \frac{\partial \mu_{kM}}{\partial z} \quad (13.8)$$

über die Lösungs-Diffusionsschicht (aktive Schicht) mit den Voraussetzungen

- keine Kopplung zwischen den Permeatflüssen und
- Gleichheit des chemischen Potentials zwischen äußerer und Membranphase an beiden Seiten der aktiven Schicht ($\mu_k = \mu_{k,M}$)

die *lineare* Beziehung

$$\dot{n}_k'' = Q_k \cdot (x_k p_F - y_k p_P) \quad (13.9)$$

ableiten (siehe auch Kap. 2). Danach ist der Molenfluß jeder permeierenden Komponente proportional zur *Differenz der Partialdrücke* dieser Komponente zu beiden Seiten der Membran. Die auf die Membrandicke bezogene Permeabilität Q_k ist eine stoff- und membranspezifische Größe, die im Versuch ermittelt werden muß. Sie ist im allgemeinen proportional zur Diffusivität D_k und zur Löslichkeit S_k der Komponente k in der Membran und umgekehrt proportional zur Membrandicke δ :

$$Q_k \sim \frac{D_k \cdot S_k}{\delta} \quad \text{mit} \quad S_k = \frac{c_{kM}}{p_k} \quad (13.10)$$

Auch bei Lösungs-Diffusionsmembranen folgt der *ideale Trennfaktor* α aus der allgemeinen Definition der Selektivität für ein binäres Gemisch unter Voraussetzung von frei abfließendem Permeat,

$$\text{d.h.} \quad y_i = \frac{\dot{n}_i''}{\dot{n}_i'' \dot{n}_j''} \quad (13.11)$$

für den Fall $p_P \rightarrow 0$:

$$\lim_{p_P \rightarrow 0} S_{ij} = \alpha_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (13.12)$$

13.2.1.3

Temperaturabhängigkeit der Permeabilität

Im Idealfall ist die Permeabilität nur von der Temperatur abhängig, die Druckabhängigkeit ist für permanente Gase vernachlässigbar. Da sowohl Löslichkeit als auch Diffusionsfähigkeit einer Komponente in Polymermembranen temperaturabhängig sind, weisen auch die Permeabilitäten der Komponenten und die Selektivität des Gemisches eine Temperaturabhängigkeit auf. Im allgemeinen kann sie durch einen Arrheniusansatz beschrieben werden [10, 11]:

$$D_i = D_{i0}^T e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (13.13)$$

$$S_i = S_{i0}^T e^{-\frac{\Delta H_L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (13.14)$$

Mit Gl.(13.10) folgt daraus

$$Q_i^T = Q_{i0}^T e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}, \quad \text{mit} \quad E = E_a + \Delta H_L \quad (13.15)$$

Dabei bedeuten E_a die Aktivierungsenergie für die Diffusion und ΔH_L die Lösungswärme. E beschreibt folglich eine Art Aktivierungsenergie für die

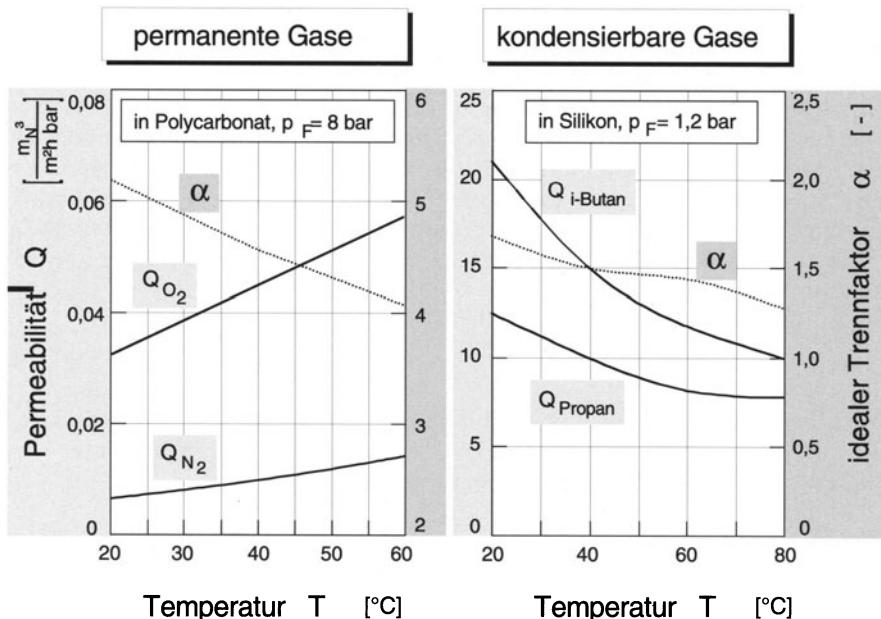


Abb. 13.2. Temperaturabhängigkeit der Permeabilität für permanente und kondensierbare Gase

Permeation eines Gases durch die Membran, sie ergibt sich als Summe der Aktivierungsenergie für Diffusion und Lösungswärme.

Im Gegensatz zur Diffusionsaktivierungsenergie E_a , die stets positiv ist, kann die Lösungswärme ΔH_L abhängig vom Einsatzgas sowohl negative als auch positive Werte annehmen. Für permanente Gase ist die Lösungswärme eine eher hypothetische Größe und sehr klein. Die Aktivierungsenergie E für die Permeabilität wird somit positiv, die Permeabilität steigt folglich mit der Temperatur. Für leicht kondensierbare Gase (Dämpfe) nimmt die Lösungswärme hohe negative Werte an, so daß E in diesem Fall negativ werden kann. Die Permeabilität sinkt daher mit der Temperatur. Dieses typische Verhalten von permanenten und kondensierbaren Gasen [5] illustriert Abb. 13.2. Für beide Gastypen steigt im allgemeinen die Selektivität mit abnehmender Temperatur.

13.2.1.4

Druckabhängigkeit der Permeabilität

Für permanente Gase ist die Permeabilität im wesentlichen druckunabhängig, für reale Gase ist jedoch häufig eine deutliche Druckabhängigkeit meßbar. Das Lösungsverhalten realer Gase weicht im allgemeinen vom linearen Henry-Verhalten ab, die Adsorptionsisothermen sind meist nicht linear. Permeieren nun reale Gase in Membranen mit hohem Lösungsvermögen (gummiähnliche

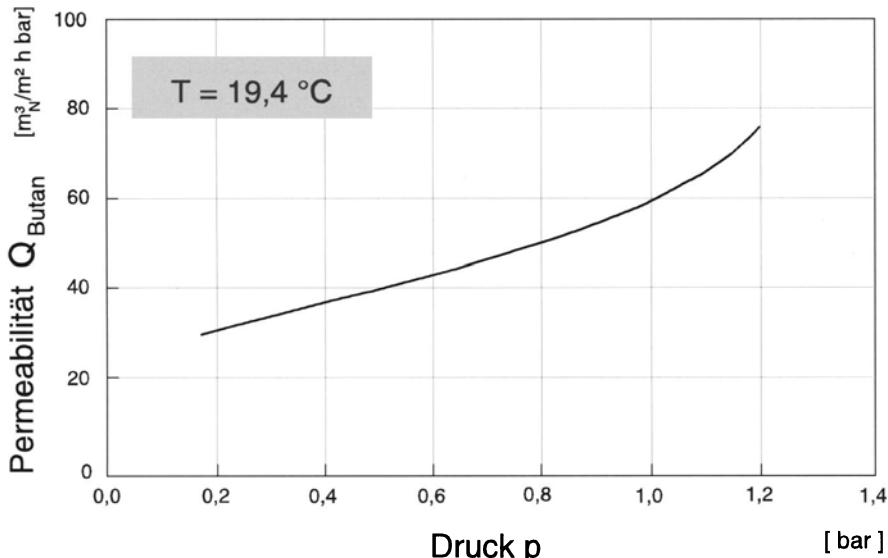


Abb. 13.3. Druckabhängigkeit der Butanpermeabilität in Silikonmembranen

Polymere), macht sich diese Nichtlinearität auch in der Permeabilität bemerkbar.

Abbildung 13.3 zeigt beispielhaft die Druckabhängigkeit der Butanpermeabilität in einer Silikonmembran, die ein hohes Lösungsvermögen aufweist [5]. Für solche Gas/Membran-Kombinationen kann die Druckabhängigkeit keinesfalls vernachlässigt werden.

13.2.2

Membranwerkstoffe

Aus den Ausführungen zum Stofftransport in Lösungs-Diffusionsmembranen ist zu folgern, daß leistungsfähige Membranen sich dadurch auszeichnen, daß das Produkt aus Löslichkeit und Diffusivität im Membranpolymer für eine Komponente einer Mischung möglichst groß sein sollte und für die andere(n) Komponente(n) der zu trennenden Mischung möglichst klein [3]. Außerdem sollte die Dicke δ der Lösungs-Diffusionsschicht möglichst klein sein [4]. Nun nimmt der Diffusionskoeffizient von (löslichen) Komponenten in Polymeren generell mit der Molekülgröße ab, während die Löslichkeit mit der Molekülgröße im allgemeinen zunimmt. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 13.4 beispielhaft dargestellt für Silikonkautschuk.

Prinzipiell ist zu unterscheiden zwischen Membranen aus Polymeren, die sich im Arbeitsbereich des Prozesses (T_{\max} ca. 100 °C) im Glaszustand befinden, wie beispielsweise Polysulfon und Polyetherimid, und Membranen aus Polymeren, die sich im Arbeitsbereich im „gummiähnlichen“ Zustand befinden, wie beispielsweise Dimethylsiloxan.

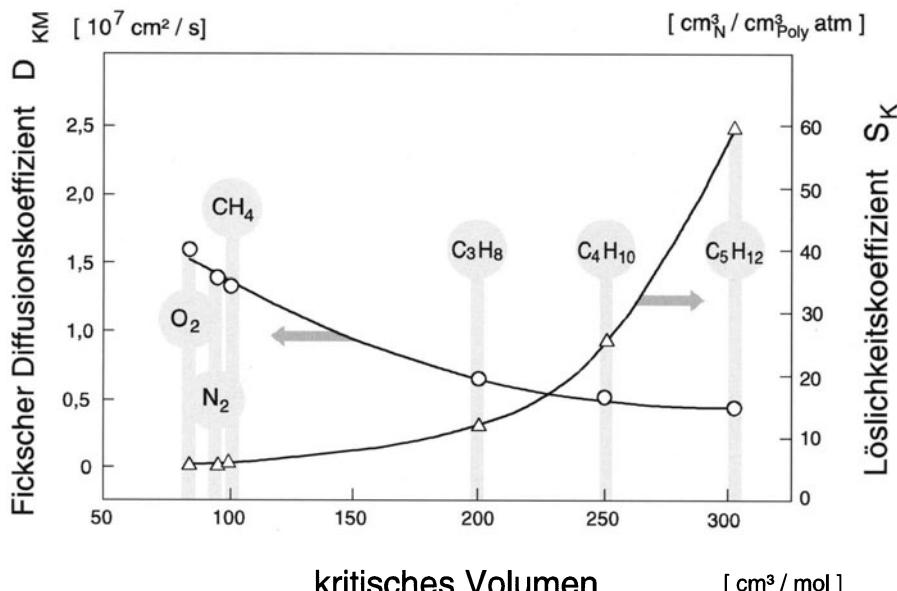


Abb. 13.4. Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten verschiedener Gase und Dämpfe in Silikonkautschuk bei 30°C [5]

Die Löslichkeit selbst von starken organischen Lösungsmitteln ist in glasartigen Polymeren gering – hier werden also letztlich kleinere Moleküle aufgrund der besseren Diffusion bevorzugt transportiert.

Im Gegensatz hierzu haben gummiähnliche Membranen ein großes Löslichkeitsvermögen – letztlich werden große Moleküle bevorzugt transportiert. Abbildung 13.5 zeigt dieses prinzipiell unterschiedliche Verhalten von glasartigen und gummiähnlichen Membranen für je ein Beispiel und für eine Reihe von Substanzen unterschiedlicher Molmasse (Größe).

Für einen wirtschaftlichen Einsatz der Gaspermeation sind die Flüsse durch symmetrische Membranen viel zu klein, und zwar auch dann, wenn Trenneinheiten (Module) mit hoher Packungsdichte eingesetzt werden. Die Gaspermeation wurde daher – in gleicher Weise wie die Umkehrosmose – erst in dem Moment interessant, als es gelang, den Permeatfluß durch asymmetrische Membranen (Abb. 13.6 Variante A) bei annähernd gleicher Selektivität um den Faktor 100 zu verbessern.

Zu beachten ist, daß die Gaspermeation in ihrer Selektivität sehr empfindlich auf Fehlstellen in der aktiven Schicht reagiert. Abbildung 13.6 zeigt, wie prinzipiell in der Gaspermeation das Problem, dünne und gleichzeitig fehlstellenfreie Membranen zu produzieren, angegangen wird. Mit den silikonbeschichteten Polysulfonmembranen (Variante B) gelang der Fa. Monsanto der erste Durchbruch in der Gaspermeation.

Diese, zur Trennung von Permanentgasen entwickelte Membran ist im Prinzip eine asymmetrische (Phaseninversions-)Membran aus dem sehr

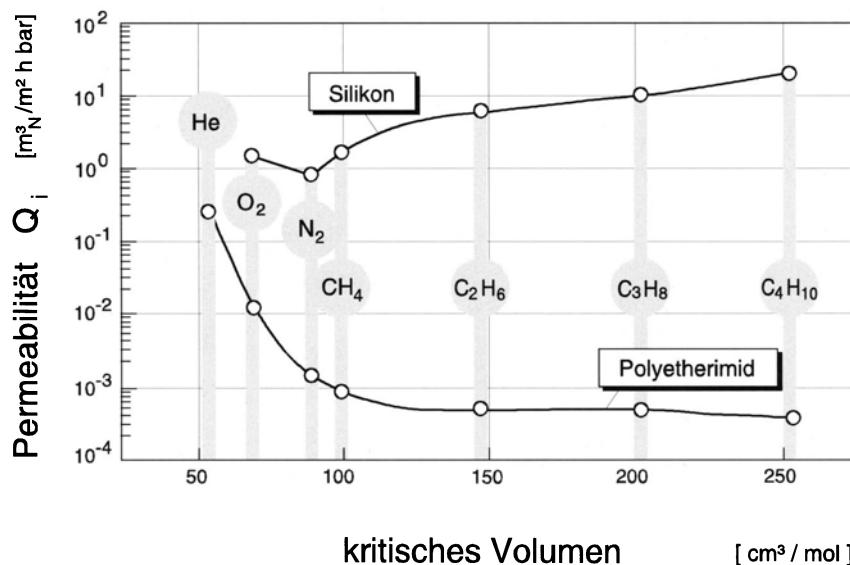


Abb. 13.5. Permeabilitäten einer Silikon- bzw. Polyetherimidmembran für Substanzen unterschiedlicher Molmasse [5]

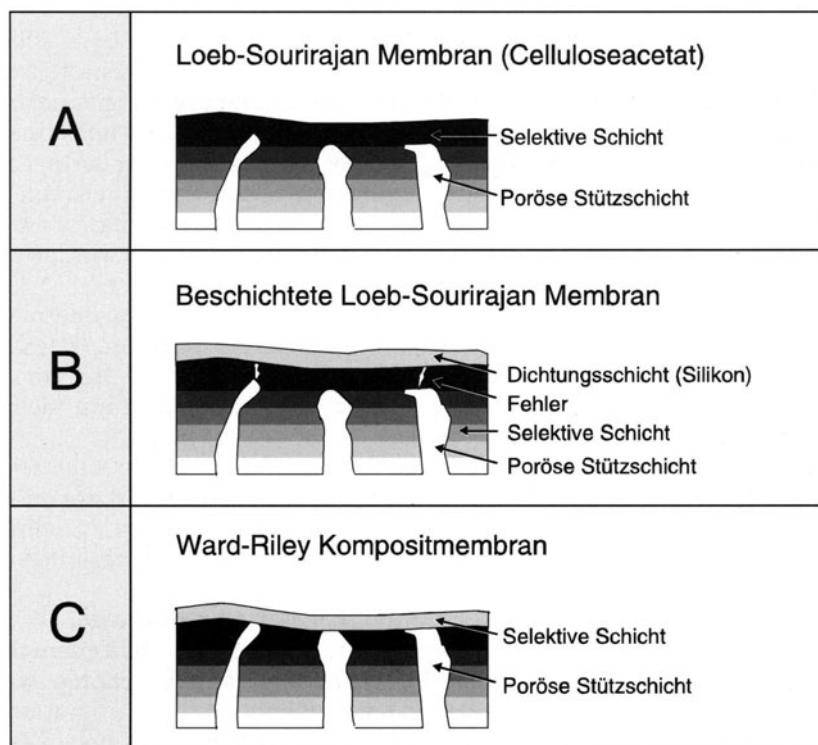


Abb. 13.6. Aufbau von Gaspermeationsmembranen

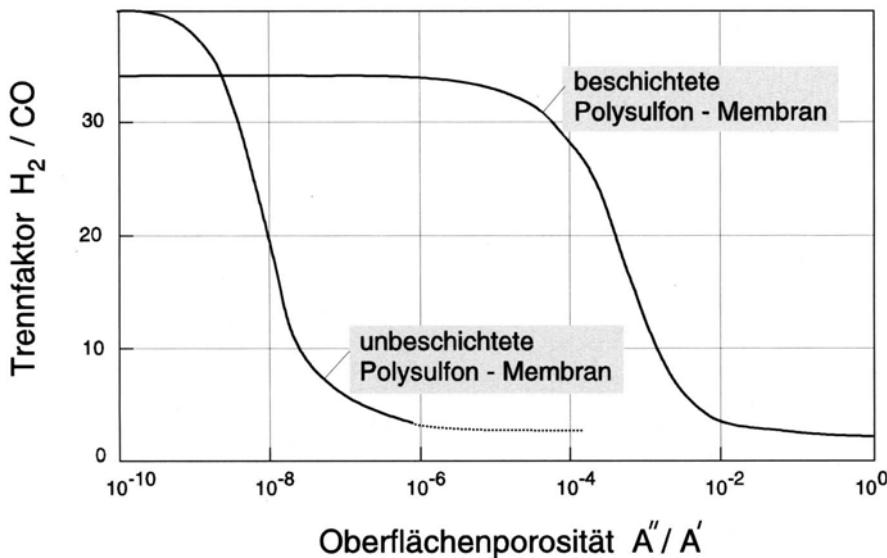


Abb. 13.7. Einfluß der Oberflächenporosität auf den idealen Trennfaktor

selektiven Material Polysulfon. Weil es nicht möglich ist, die aktive Schicht ausreichend fehlstellenfrei herzustellen, ist die Membran beschichtet mit einem hinsichtlich der Permanentgase wenig selektiven, aber gut permeablen Material (Silikon). Im Gegensatz zu Variante C (der echten Kompositmembran) besteht also hier die wesentliche Aufgabe der Beschichtung darin, Fehlstellen zu verschließen, während das Trägermaterial die eigentliche Trennung übernimmt. Die Abb. 13.7 macht deutlich, daß durch die Silikonbeschichtung die Unempfindlichkeit gegen Fehlstellen stark gesteigert werden kann, wobei gleichzeitig die Selektivität nur geringfügig abnimmt.

In Bezug auf die Permeabilität verhalten sich die porenenfreien Polymermembranen jeder Gruppe zumindest qualitativ ähnlich: so besitzen die Membranen im Glaszustand alle hohe Permeabilitäten für Wasserdampf, Helium und Wasserstoff, dagegen sind sie wenig permeabel für Stickstoff und Methan (Abb. 13.8).

Die Lösungs-Diffusionsmembranen aus gummiähnlichen Polymeren zeichnen sich demgegenüber alle durch hohe Permeabilitäten für organische Lösungsmittel im Vergleich zu Permanentgasen wie Sauerstoff oder Stickstoff aus, eignen sich daher beispielsweise zur Abtrennung von Lösungsmittel aus Abluft.

Eine besondere Gruppe stellen die porenenfreien Metallmembranen dar. Sie werden heute für die Herstellung von hochreinem Wasserstoff (Verunreinigungen < 1 ppm), so wie er bei der Halbleiterfertigung benötigt wird, eingesetzt [7]. Als Membranwerkstoffe werden bevorzugt Palladium sowie Palladium-Silber-Legierungen verwendet. Sie besitzen eine hohe Temperaturbeständigkeit (Arbeitstemperatur 300 – 500 °C), reagieren jedoch emp-

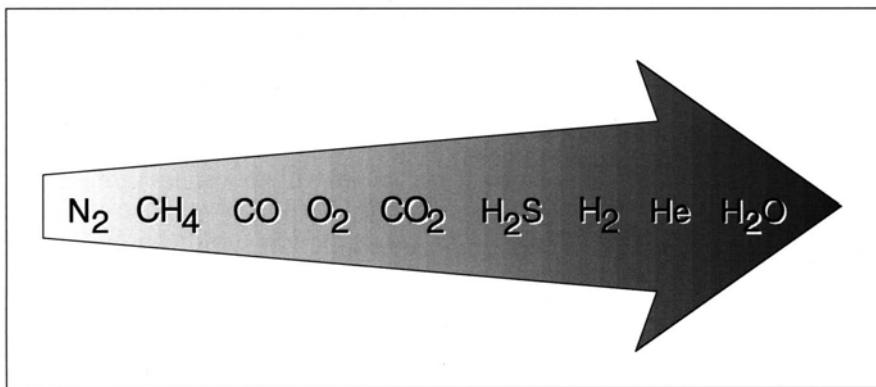


Abb. 13.8. Qualitative Permeabilitäten verschiedener Gase in Lösungs-Diffusions-Membranen

findlich auf Spurenverunreinigungen von Chlor, Arsen, Quecksilber sowie Schwefelverbindungen.

Poröse, bzw. mikroporöse Membranen. Seit einigen Jahren wird verstärkt die Entwicklung alternativer Membranwerkstoffe vorangetrieben. Es handelt sich dabei meist um anorganische Werkstoffe wie Graphit, Keramik und Zeolithe. Vorteile bieten diese Werkstoffe durch ihre hohe chemische und thermische Beständigkeit [8]. Die Grenzen der Anwendungen werden beim Einsatz anorganischer Membranen aber weniger durch die Membran als vielmehr durch Dichtungen und Einklebungen festgelegt. Prinzipielle Nachteile anorganischer Membranen sind die relativ geringe Biegefestigkeit sowie die hohen Material- und Fertigungskosten. Die eingesetzten Materialien sind im allgemeinen brüchig, so daß bereits beim Transport oder bei prozeßbedingten Druckstößen Beschädigungen auftreten können. In Tabelle 13.2 sind einige Werkstoffe für poröse und mikroporöse Membranen sowie deren Eigenschaften und Herstellungsverfahren aufgeführt. Weitere Einzelheiten und Literaturangaben findet man in [6].

Tabelle 13.2. Werkstoffe von mikroporösen, anorganischen Membranen [6]

Werkstoff	Komponenten	d_{pore}	Herstellung
Keramik	Al ₂ O ₃ ZrO ₂	> 1,5 nm	Sintern Auslaugen Sol-Gel-Methode
Carbon	C	> 0,3 nm	Pyrolyse aus Polymeren
Glas	SiO ₂ /S ₂ O ₃ /Na ₂ O	> 5 nm	Mischungslücke aus SiO ₂ /S ₂ O ₃ /Na ₂ O und Auslaugung
Zeolith	M _{x/n} [(AlO ₂) _x (SiO ₂) _y]	> 3 nm	Inkorporierte Komplexe in Polymeren oder Harze

13.3 Modulkonstruktionen

Da für die Gaspermeation Membranreinigungsprobleme keine Rolle spielen, liegt das Hauptinteresse bei der Modulgestaltung in der Erzielung einer möglichst großen Packungsdichte (Verhältnis von installierter Membranfläche zu Modulvolumen) sowie in einer kostengünstigen Fertigung der Module. Daher kommen hier Hohlfaser-/Kapillar- und Wickelmodule und neuerdings auch Kissenmodule zum Einsatz.

13.3.1 **Hohlfasermodul/Kapillarmodul**

Bei Hohlfaser- und Kapillarmodulen liegen die Membranen in Form von druckstabilen, sehr dünnen Rohren vor. Sie werden entweder axialparallel oder auch in Form einer Helix zusammengefaßt. Dabei existieren entsprechend Abb. 13.9 sowohl Module, bei denen die Rohmischung auf der Außenseite der Fasern strömt (z.B. Modul von UBE-Industries), als auch Module, bei denen die Rohmischung in den Fasern strömt (z.B. Module von DOW-Generon und Permea).

Den Strömungsvarianten entsprechend verändert sich auch der Aufbau der jeweils eingesetzten Hohlfasern. Im allgemeinen ist die aktive Schicht der Rohmischung zugewandt, allerdings werden bei feedseitig innendurchströmten Hohlfasern inzwischen auch Fasern eingesetzt, deren aktive Schicht außen liegt, d.h. permeatseitig, weil dies im Hinblick auf die Modulpackungsdichte deutliche Vorteile bietet (vgl. Kap. 3).

Tabelle 13.3 zeigt charakteristische Strömungsdaten kommerzieller Hohlfasermodule von DOW und UBE.

13.3.2 **Wickelmodul**

Spiralwickelmodule (s. Kap. 3) wurden auch für die Gaspermeation adaptiert, aber sie werden für diese Anwendung selten eingesetzt. Sie kommen insbesondere dann zur Anwendung, wenn sich Polymere schlecht zu Hohlfasern spinnen lassen. Die mit einem Wickelmodul erreichbare Packungsdichten liegt etwa bei $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ Bauvolumen.

13.3.3 **Kissenmodul**

Kissenmodule werden in der Gaspermeation bisher nur in Spezialfällen eingesetzt, z.B. zur Abtrennung organischer Dämpfe (Abb.13.10)

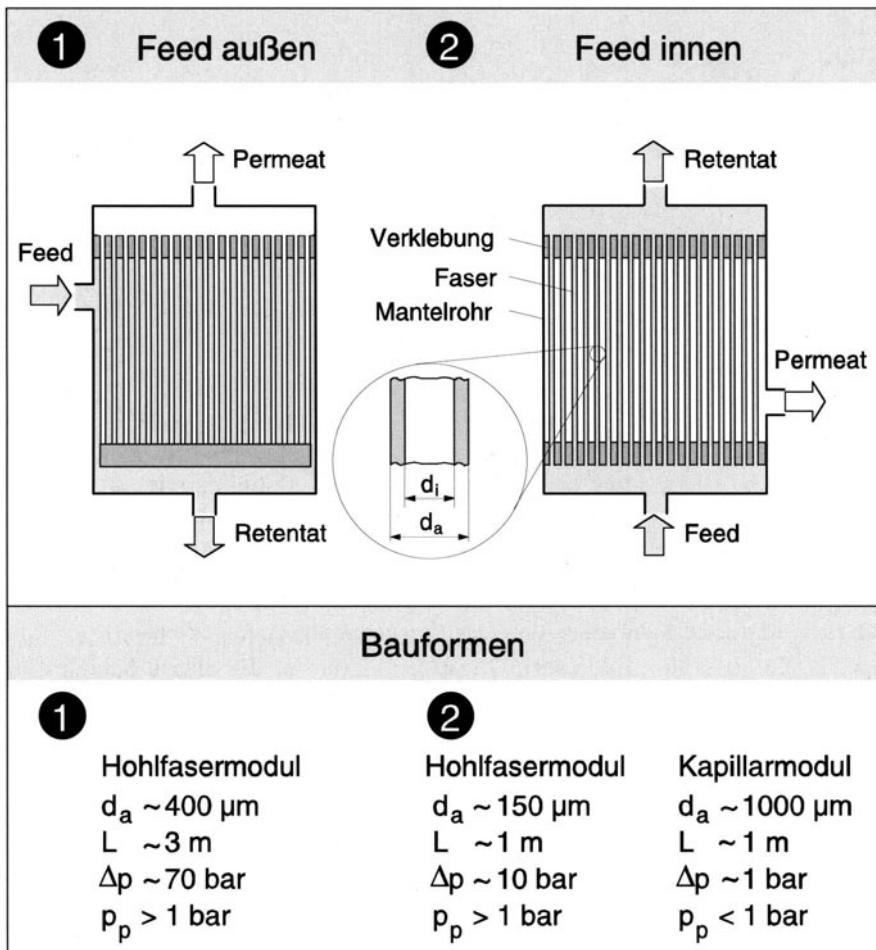


Abb. 13.9. Aufbau von Hohlfasermodulen

Tabelle 13.3. Kennwerte der Hohlfasermodule von UBE und DOW[6]

Modul	UBE	Generon Systems
Einsatzgebiet	Biogasaufbereitung	Luftzerlegung
Feedströmung	außen	innen
Feeddruck	$\approx 30 \text{ bar}$	$\approx 10 \text{ bar}$
Permeatdruck	$\approx 1 \text{ bar}$	$\approx 1 \text{ bar}$
Reynoldszahl ~ Feed	200 – 1000	3 – 25
Reynoldszahl ~ Permeat	30 – 70	0 – 5
Druckverlust ~ Feed	< 2 bar	< 1 bar
Druckverlust ~ Permeat	1 – 5 bar	< 0,4 bar

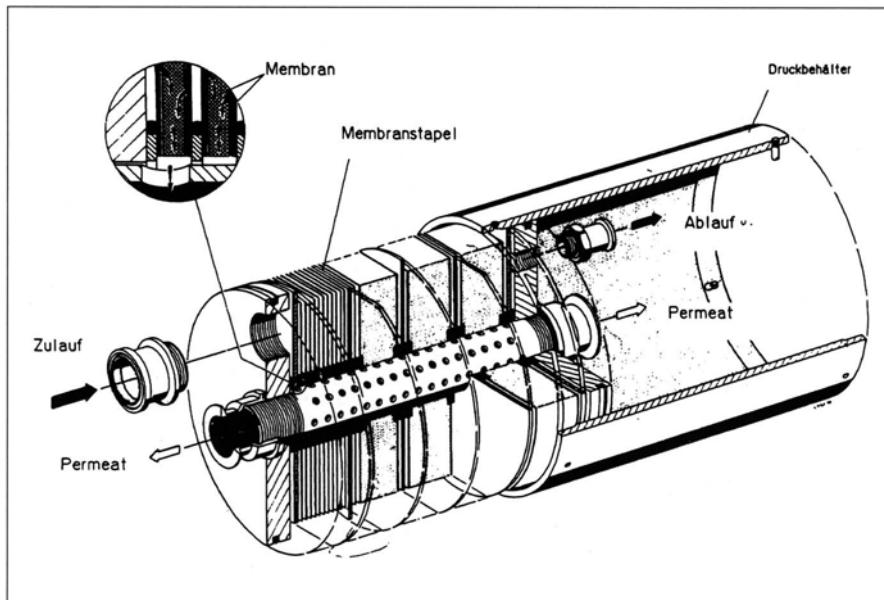


Abb. 13.10. GS-Kissenmodul der Fa. GKSS zur Abtrennung organischer Dämpfe [5]

13.4

Trenncharakteristik von Lösungs-Diffusionsmembranen

Wie dargelegt kann der lokale Stofftransport bei der Trennung permanenter Gasgemische mit porenen Polymermembranen in vielen Fällen mit ausreichender Genauigkeit durch die einfache lineare Beziehung

$$\dot{n}_k'' = Q_k \cdot (p_F x_k - p_P y_k) \quad (13.16)$$

erfaßt werden.

Am Beispiel der binären Mischung werden im folgenden die Gleichungen zur Beschreibung der lokalen Trenncharakteristik abgeleitet. Aufgrund des komplexen asymmetrischen Aufbaus der Membran müssen dazu zunächst einige Annahmen bzgl. der Konzentrationsverhältnisse vor und hinter der Membran getroffen werden.

1. Die Konzentrationspolarisation vor der Membran ist vernachlässigbar. Eine Abschätzung des Einflusses des Konzentrationssprungs in der Grenzschicht vor der Membran ist in Kap. 4 dargestellt
2. Der Druckverlust in der porösen Stützschicht ist vernachlässigbar. Dies gilt zum mindesten bei der klassischen Gaspermeation, wo die Triebkraft durch einen hohen Druck auf der Feedseite realisiert wird – bei Umgebungsdruck oder erhöhtem Druck auf der Permeatseite. Beim Betrieb mit Vakuum auf der Permeatseite ist diese Voraussetzung zu prüfen.

$$3. \quad y_i = \frac{\dot{n}_i''}{\dot{n}_i'' + \dot{n}_j''} = y_i^*, \quad (13.17)$$

d.h. frei abfließendes Permeat. Diese Gleichung gilt in guter Näherung unabhängig von der Strömungsführung, wie der Vergleich von Messungen und Rechnungen immer wieder bestätigt. Gleichung (13.17) besagt, daß die Permeatzusammensetzung mit ausreichender Genauigkeit nur durch die örtlichen Drücke und die Feedzusammensetzung bestimmt wird.*)

Mit diesen Voraussetzungen läßt sich für ein binäres Gemisch die örtliche Permeatzusammensetzung aus der örtlichen hochdruckseitigen Konzentration, dem örtlichen Feed- und Permeatdruck sowie den Permeabilitäten der Membran berechnen. Da binäre Gemische durch die Angabe einer Konzentration festgelegt sind, wird im folgenden nur die schneller permeierende Komponente betrachtet und der Index „i“ fallengelassen ($x \equiv x_i$, $y \equiv y_i$). Mit Gl. (13.9) für beide Komponenten folgt nach Umrechnung

$$y_i = \frac{1}{2} \cdot \left[1 + \delta \cdot \left(x + \frac{1}{\alpha - 1} \right) \right] - \sqrt{\left[\frac{1}{2} \cdot \left[1 + \delta \cdot \left(x + \frac{1}{\alpha - 1} \right) \right] \right]^2 - \frac{\alpha \cdot \delta \cdot x}{\alpha - 1}} \\ = y(x, \alpha, \delta) \quad (13.18)$$

mit

$$\text{- Druckverhältnis } \delta = \frac{p_F}{p_P} \geq 1$$

$$\text{- idealer Trennfaktor } \alpha = \frac{Q_i}{Q_j} \geq 1$$

Die Auswertung von Gl. (13.18) ist in Abb. 13.11 dargestellt. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß die Trenncharakteristik mit zunehmendem Druckverhältnis δ sowie mit zunehmendem Trennfaktor α verbessert wird. Weiterhin wird deutlich, daß eine Membran über den gesamten Konzentrationsbereich selektiv für die schneller permeierende Komponente wirkt. Dies gilt auch dann, wenn diese Komponente nur noch in Spuren (ppm-Bereich) vorliegt, allerdings ist dann die mögliche Anreicherung sehr beschränkt.

Die Trenncharakteristik wird neben dem idealen Trennfaktor α auch durch das Druckverhältnis δ bestimmt. Selbst mit einer ideal selektiven Membran ($\alpha \rightarrow \infty$) kann nicht unbegrenzt aufkonzentriert werden. Die obereren Grenzen der möglichen Aufkonzentrierung für die Grenzfälle $\alpha = \infty$ und $\delta = \infty$ lassen sich aus Gl. (13.18) ableiten:

$$\delta = \infty \Rightarrow y = \frac{\alpha \cdot x}{1 - x + \alpha \cdot x} \quad (13.19)$$

$$\alpha = \infty \Rightarrow y = \delta \cdot x \quad (13.20)$$

Abbildung 13.12 zeigt die Auswertung dieser Gleichungen. Eine ideale Trennung ist demnach nur mit einer ideal selektiven Membran bei unendlich

* Ausnahme: Im Bereich hoher Reinheiten. Soll z. B. aus Luft Stickstoff in hoher Reinheit einstufig produziert werden, so ist die Strömungsführung im Modul wichtig (Gegenstrom!).

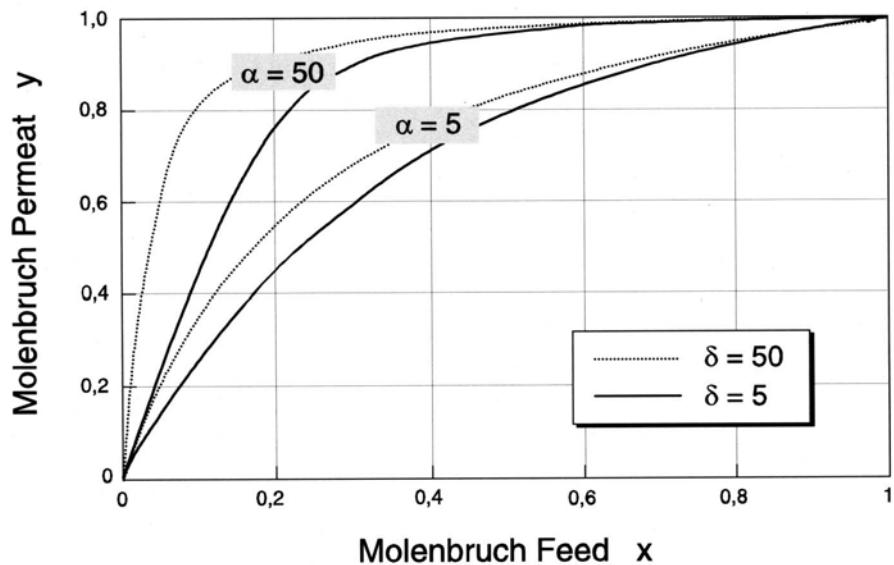


Abb. 13.11. Lokale Trenncharakteristik

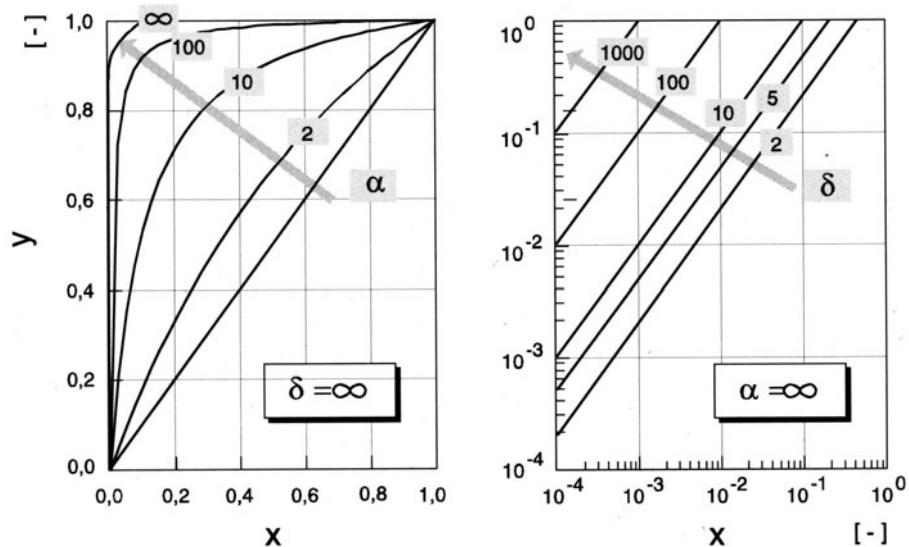


Abb. 13.12. Grenzen der Trenncharakteristik für $\alpha \rightarrow \infty$ und $\delta \rightarrow \infty$

großem Druckverhältnis möglich. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß auch mit ideal selektiven Membranen bei kleinen Druckverhältnissen keine vollständige Anreicherung zu erreichen ist, insbesondere nicht für geringe Feedkonzentrationen. Gleichung (13.20) beschränkt den Anreicherungsfaktor auf die Größe des Druckverhältnisses, da die Triebkraft für den Stofftransport zu Null wird (vgl. Gl. (13.20) und Gl. (13.16)).

13.4.1

Mehrkomponentengemische

Alle bisherigen Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf binäre Gasgemische. Für ein Mehrkomponentengemisch lassen sich nun die Gleichgewichtskonzentrationen y_i^* nicht mehr analytisch aus Gl. (13.18) gewinnen. Die Gleichgewichtskonzentration y_1^* muß vielmehr iterativ aus der folgenden Gleichung bestimmt werden [12]:

$$1 - \sum_{i=1}^n \frac{x_i y_1^* \frac{Q_i}{Q_1}}{x_1 - y_1^* \frac{p_p}{p_f} \left(1 - \frac{Q_i}{Q_1}\right)} \quad (13.21)$$

Alle weiteren Permeatkonzentrationen bestimmen sich dann zu

$$y_i^* = \frac{x_i y_1^* \frac{Q_i}{Q_1}}{x_1 - y_1^* \frac{p_p}{p_f} \left(1 - \frac{Q_i}{Q_1}\right)} \quad (13.22)$$

Das zugehörige vollständige Gleichungssystem zur Modul- und Anlagenberechnung ist detailliert in [13] und [14] beschrieben und kann nur numerisch gelöst werden.

Die Lösung ist aber ungleich aufwendiger als für binäre Gemische. Daher wird häufig ein Mehrkomponentengemisch auf ein quasibinäres System zurückgeführt. Dabei werden die schneller permeierenden Stoffe und die langsamer permeierenden Stoffe zu jeweils einer Komponente zusammengefaßt. Aus der Stofftransportbeziehung nach Gl. (13.16) kann hergeleitet werden, daß bei der binären Rechnung dann mit gewichteten Mittelwerten für die Permeabilitäten zu rechnen ist. Beispielhaft sind die Gleichungen für ein 4-Komponenten-Gemisch gezeigt ($Q_1 > Q_2 > Q_3 > Q_4$):

$$\bar{Q}_{1,2} = \frac{x_1 Q_1 + x_2 Q_2}{x_1 + x_2} \quad (13.23)$$

$$\bar{Q}_{3,4} = \frac{x_3 Q_3 + x_4 Q_4}{x_3 + x_4}$$

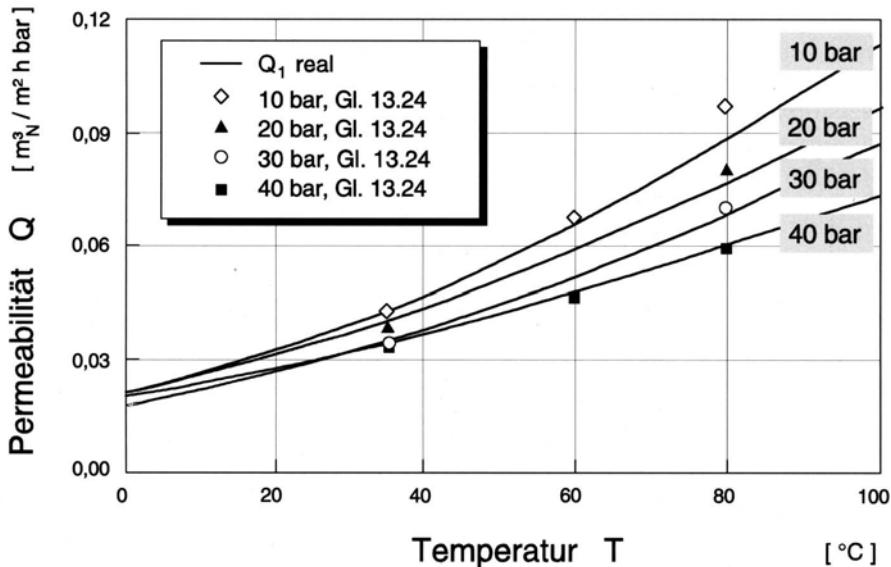


Abb. 13.13. Anwendung von Gl. (13.24) auf ein reales Vierstoffgemisch, nämlich ein Deponiegas, bestehend aus CO₂, O₂, CH₄ und N₂

Analog lassen sich für eine lediglich binär ausgewertete Messung, bei der nur die quasibinären Permeabilitäten $Q_{1,2}$ und $Q_{3,4}$ bestimmt wurden, Rückschlüsse auf die Permeabilitäten der Einzelkomponenten ziehen:

$$Q_1 = \bar{Q}_{1,2} \frac{(x_1 + x_2)}{(y_1 + y_2)} \frac{y_1}{x_1} \quad (13.24)$$

$$Q_2 = \bar{Q}_{1,2} \frac{(x_1 + x_2)}{(y_1 + y_2)} \frac{y_2}{x_2}$$

Abbildung 13.13 zeigt Ergebnisse von Messungen mit Deponiegas, das ein Vierstoffgemisch, bestehend aus CO₂ (1), O₂ (2), CH₄ (3) und N₂ (4), darstellt. Die durchgezogenen Linien zeigen die tatsächlichen Permeabilitäten, die Punkte sind die aus Gl. (13.24) gewonnenen Werte. Für dieses Beispiel ergibt die Überführung des Mehrstoffgemisches in ein quasibinäres Gemisch eine ausreichende Übereinstimmung. Trotzdem gehen bei der binären Rechnung die Informationen der einzelnen Konzentrationen verloren. Darüber hinaus lässt sich zeigen, daß für viele Fälle die Abweichungen erheblich und nicht auf der sichereren Seite sind, so daß die Anwendung dieser Gleichungen auf Vorrangszwecke beschränkt bleiben sollte.

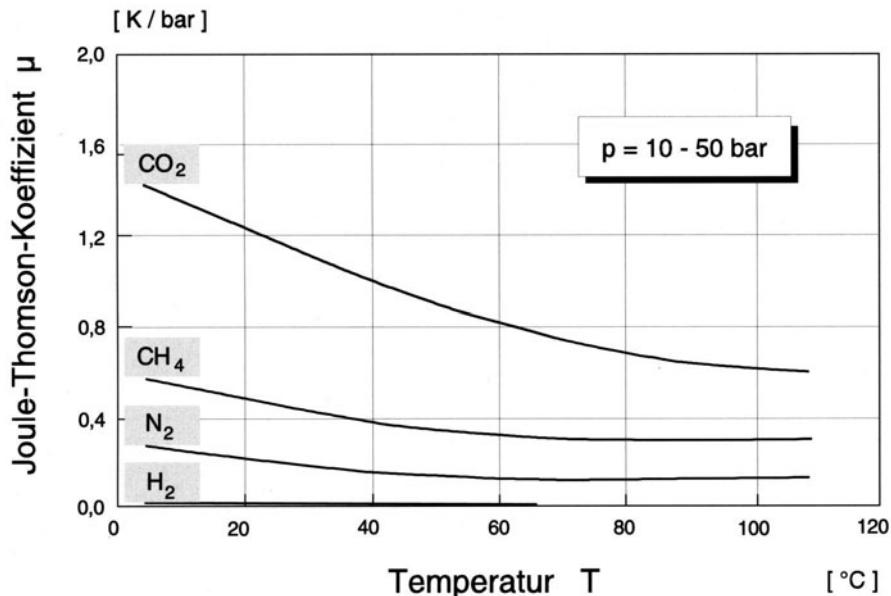


Abb. 13.14. Joule-Thomson-Koeffizienten verschiedener Gase

13.4.2

Joule-Thomson-Effekt

Zu den schon in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen leistungsmindernden Effekten wie Druckverlust, Konzentrationspolarisation und axiale Rückvermischung tritt bei der Gaspermeation der Joule-Thomson-Effekt. Weil die Permeation den Übertritt von einem hohen Druckniveau auf ein niedriges Druckniveau impliziert, muß sie thermodynamisch als Entspannung angesehen werden. Bei Gasen mit deutlich von Null verschiedenem, positivem Joule-Thomson-Koeffizient

$$\mu \equiv -\frac{\beta}{c_p} = \frac{dT}{dp} \left(\beta = \frac{\partial h}{\partial p} \Big|_T, c_p = \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_p \right) \quad (13.25)$$

wie z.B. CO_2 (Abb. 13.14) und großen transmembranen Druckdifferenzen führt dies, im Vergleich zum isothermen Fall, zu merklichen örtlichen Temperaturabsenkungen und, als Konsequenz des Temperatureinflusses auf die Permeabilitäten Q_i , zu Leistungs- und Selektivitätseinbußen (gerechnet mit der Feedeintrittstemperatur).

13.4.2.1

Das membranorthogonale Temperaturprofil

Bei der Drosselung über eine Membran kann prinzipiell nicht von einem isenthalpen Vorgang ausgegangen werden. Der durch die Abkühlung hervorgeru-

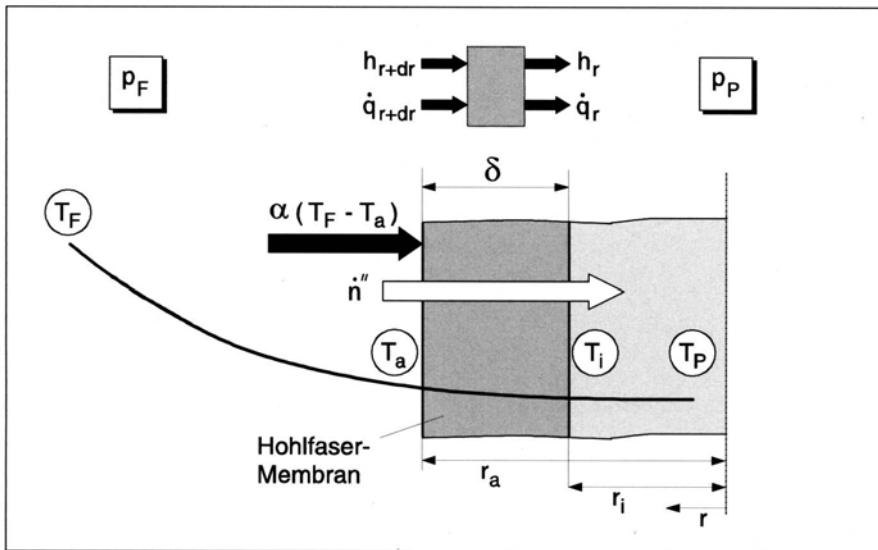


Abb. 13.15. Radiale Energiebilanz am Membranelement (Hohlfaser)

fene Temperaturgradient verursacht einen Wärmefluß, so daß die Drosselung prinzipiell vom isenthalpen Vorgang abweichen kann. Zur Abschätzung des membranorthogonalen Temperaturprofils wird das mathematisch einfache Reinstoffsystem betrachtet. Es wird vorausgesetzt, daß Wärme vom Feedraum in die Membran abgegeben werden kann, entsprechend dem Wärmeübergangskoeffizienten α_a und der Temperaturdifferenz $T_F - T_a$. Abbildung 13.15 zeigt die Energiebilanz beispielhaft für eine Hohlfaserwand (aktive Schicht). Für die Berechnung wird ein lineares Druckprofil in der aktiven Schicht angenommen, wobei der Druckverlust in der Stützschicht vernachlässigt wird.

Bei der differentiellen Energiebilanz sind sowohl konvektive Wärmeströme als auch Wärmeleitungsterme zu berücksichtigen:

$$0 = -\dot{n}'' h_r - \dot{q}_r'' + \dot{n}'' h_{r+dr} + \dot{q}_{r+dr}'' \quad (13.26)$$

Mit der Definition der Wärmeströme (siehe Abb. 13.15)

$$\dot{q}'' = \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \quad (13.27)$$

$$\frac{\partial h_r}{\partial r} = c_p \frac{\partial T}{\partial r} + \beta \frac{\partial p}{\partial r} \quad (13.28)$$

folgt aus Gl. (13.26) unter Berücksichtigung des linearen Druckabfalls über die Membran ($dp/dr = \Delta p/\delta$) die Differentialgleichung für das radiale Temperaturprofil

$$0 = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\dot{n}'' c_p}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\dot{n}'' \beta}{\lambda} \frac{\Delta p}{\delta} \quad (13.29)$$

Zur Lösung der Differentialgleichung 2. Ordnung werden zwei Randbedingungen benötigt:

1. $\frac{\partial T}{\partial r} (r = r_i) = 0$ (13.30)

Es wird der Kreuzstromfall betrachtet. Da die Ursache des Temperaturgradienten die Drosselung ist und diese bei $r = r_i$ abgeschlossen ist, besteht thermodynamisch kein Grund, zusätzliche Wärme in den Permeatraum zu transportieren.

2. $\alpha_a (T_F - T_a) + \dot{n}'' (c_p T_F + \beta p_F) = \dot{n}'' (c_p T_P + \beta p_P)$ (13.31)

Diese Bedingung ergibt sich aus der Gesamtbilanz von der Feedkernströmung bis zur Permeatseite. Es wird vorausgesetzt, daß kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet.

Die Lösung von Gl. (13.29) ergibt unter Berücksichtigung der Randbedingungen folgenden Temperaturverlauf in der Membran:

$$\vartheta(\bar{r}) = \frac{J_2}{J_1} e^{J_1(\bar{r}-1)} - \left[\frac{\frac{J_2}{J_1} (J_3 e^{-J_1} + 1) + J_2 \left(J_3 \frac{r_a}{\delta} + \frac{r_i}{\delta} \right) + J_2}{J_3 + 1} \right] - J_2 \left(\bar{r} - \frac{r_a}{\delta} \right) \quad (13.32)$$

mit:

$$\bar{r} = \frac{r_a - r}{\delta} \quad (13.33)$$

$$\vartheta = \frac{T_F - T(\bar{r})}{T_F} \quad (13.34)$$

$$J_1 = \frac{\dot{n}'' c_p \delta}{\lambda} \equiv \text{Konvektion/Wärmeleitung} \quad (13.35)$$

$$J_2 = \frac{\beta \Delta p}{T_F c_p} \equiv \text{Maß für das Abkühlpotential} \quad (13.36)$$

$$J_3 = \frac{\alpha_a}{\dot{n}'' c_p} \equiv \text{Maß für die Isenthalpie der Drosselung} \quad (13.37)$$

Eine Auswertung der Gl. (13.32) zeigt Abb. 13.16. Die Daten entsprechen denen der Permeation von CO₂ durch eine glasartige Membran. Aus diesem Diagramm sind einige Effekte erkennbar:

- Innerhalb der Membran kann kein großer Temperaturgradient realisiert werden. Deutlich wird dies anhand der Größenordnung des Wärmeleitstromes und der im Gas gebundenen Wärme. Der maximal mögliche Wärmestrom in die Membran entsteht dann, wenn der permeierende Stoffstrom von seiner isenthalpen Drosseltemperatur ($\Delta T_{\max} = \mu \cdot \Delta p \approx 30,4 \text{ }^{\circ}\text{K}$) wieder

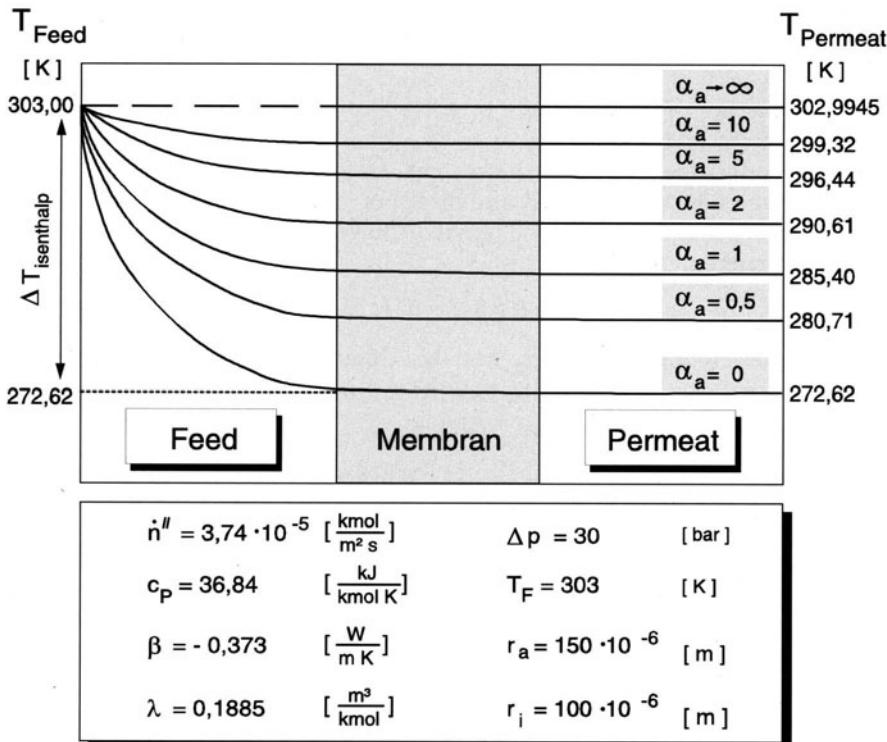


Abb. 13.16. Radialer Temperaturverlauf am Beispiel der Permeation von CO_2 durch eine glasartige Membran

auf Feedtemperatur angehoben wird. Dieser maximal erforderliche Wärmestrom beträgt $\dot{q}_{\max} = \dot{n}'' c_p \Delta T_{\max} = 41,3 \text{ W/m}^2$. Der in der Membran erforderliche Temperaturgradient zum Transport dieser Wärme ergibt sich zu $\Delta T_{\text{Membran}} = \dot{q}_{\max} \cdot \delta / \lambda = 0,011 \text{ }^\circ\text{K}$. Große Temperatursprünge in der Membran sind daher nicht möglich.

- Eine isenthalpe Drosselung ist nur für $\alpha_a = 0$ möglich. Aber auch hier kann in der Membran kein großer Gradient entstehen, die Temperatur fällt bereits vor der Membran ab. Die in diesem Fall auftretende Abkühlung beträgt:

$$\alpha_a = 0 : (T_F - T_P)_{\text{isenthalp}} = -J_2 T_F = \mu \Delta p \quad (13.38)$$

- Die geringste Abkühlung tritt bei $\alpha_a = \infty$ auf, da nun ausreichend Wärme aus der Feedströmung abgezogen werden kann. Um diese Wärme auch durch die Membran zu transportieren, ist allerdings ein Restgradient in der Membran erforderlich, so daß T_p nicht ganz bis auf T_F aufgeheizt wird. Der Restgradient berechnet sich zu:

$$\alpha_a = \infty : (T_F - T_P)_{\min} = T_F \left[\frac{J_2}{J_1} (1 - e^{J_1}) - J_2 \right] \quad (13.39)$$

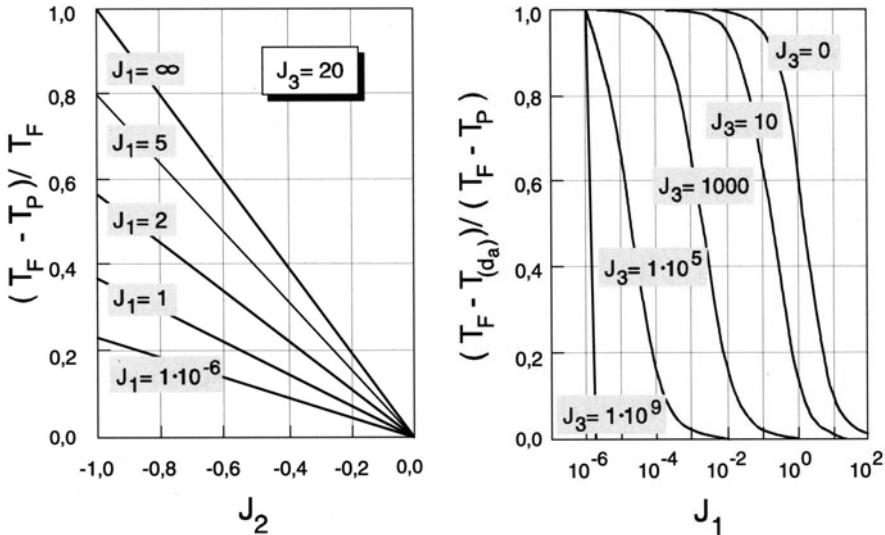


Abb. 13.17. Kennfelder für das radiale Temperaturprofil

Für die in Abb. 13.16 genannten Daten ergibt sich $\Delta T_{\min} = 0,0055 \text{ } ^\circ\text{K}$.

Für die Simulation des Joule-Thomson-Effektes (JTE) ist das radiale Temperaturprofil von Bedeutung. Damit kann die in der Membran tatsächlich vorliegende Temperatur, die für den Stofftransport ausschlaggebend ist, abgeschätzt werden. Zwei Kennwerte beschreiben das Profil:

- $(T_F - T_p)/T_F$
- $(T_F - T_a)/(T_F - T_p)$

Beide Kennwerte sind in Form von Kennfeldern in Abb. 13.17 dargestellt. Der absolute Temperaturabfall ist nahezu unabhängig von J_3 (Gl. 13.37), die Aufteilung des Temperaturabfalls ist demgegenüber unabhängig von J_2 (Gl. 13.36). Folgende Aussagen lassen sich aus den Kennfeldern gewinnen:

- Die Temperaturabsenkung und damit der Einfluß des JTE ist für $|J_2| < 0,01$ unbedeutend.
- Im allgemeinen entspricht die Membrantemperatur der Permeattemperatur, nur für $J_1 > 10^{-3}$ und gleichzeitig $J_3 > 10^3$ kann der Gradient in der Membran auch relevant sein.

Die mathematische Beschreibung des membranorthogonalen Temperaturprofils nach Gl. (13.32) ist für Auslegungszwecke zu aufwendig, insbesondere für Berechnungen von Mehrstoffgemischen. Häufig wird eine alternative Modellierung angewendet, die ohne differentielle Betrachtung auskommt [13]. Diese Modellierung erlaubt die Berechnung von T_p , allerdings geht die Information über T_a verloren. Man geht davon aus, daß es sich bei der Permeation um eine adiabate Drosselung handelt, die anschließend von einem

Wärmetransport vom Feedraum zum Permeatraum überlagert wird. Die eigentlich simultan ablaufenden Wärmetransportvorgänge werden also separat betrachtet und superponiert:

1. Isenthalpe Drosselung

$$T_p = T_F - \mu \Delta p \quad (13.40)$$

2. Wärmetransport:

$$\dot{n}''(c_p T_F + \beta p_F) + k(T_F - T_p) = \dot{n}''(c_p T_p + \beta p_p) \quad (13.41)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k kann bei frei abfließendem Permeat aus $1/k = 1/\alpha_a + \delta/\lambda$ berechnet werden. Die Permeattemperatur kann aus Gl. (13.40) und (13.41) iterativ leicht ermittelt werden. Im allgemeinen sind die Ergebnisse beider Rechenwege nahezu identisch, so daß das Superpositionsprinzip zur Berechnung der Permeattemperatur angewendet werden kann.

13.4.2.2

Das axiale Temperaturprofil

Wesentlicher als das membranorthogonale Temperaturprofil ist die Änderung der Temperatur im Modul entlang der Membran. Denn durch die Wärmeabgabe vom Feed ans Permeat sinkt im allgemeinen axial die Retentattemperatur und damit auch die Permeattemperatur.

Zur Abschätzung der axialen Temperaturverteilung wird auch hier ein Reinstoffsysteem bei frei abfließendem Permeat betrachtet. Die Berechnung des lokalen Temperaturabfalls erfolgt mit dem in Gl. (13.40) und (13.41) vorgestellten Superpositionsprinzip. Die axiale Bilanzierung am Modul (siehe Abb. 13.18) ergibt folgende Gleichungen:

Masse:

$$\frac{\partial \dot{m}_R}{\partial z} = Q A_M (p_R - p_p) \quad (13.42)$$

Energie_{Ret.}:

$$\frac{\partial T_R}{\partial z} = \frac{A_M}{c_p \dot{m}_R} \left[\frac{\dot{q}'}{A_M} - k(T_R - T_p) \right] \quad (13.43)$$

Energie_{Per.}:

$$T_p = T_R - \frac{\mu(p_R - p_p)}{k} \frac{1}{1 + \frac{Q c_p (p_R - p_p)}{k}} \quad (13.44)$$

Für den Sonderfall konstanter Stoffwerte und ohne Berücksichtigung von Druckverlusten oder äußeren Wärmeströmen ($dp/dz = 0, \dot{q} = 0$) kann das Gleichungssystem analytisch gelöst werden. Für die Verläufe von Retentat- und Permeattemperatur ergeben sich folgende dimensionslose Darstellungen:

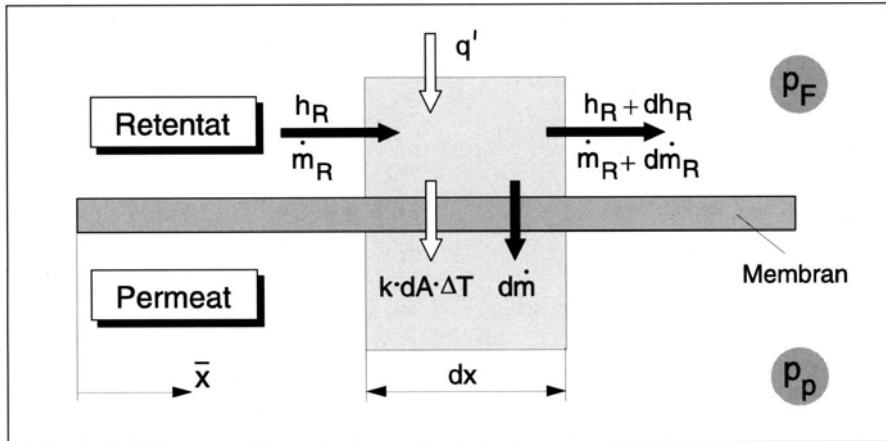


Abb. 13.18. Differentielle Energiebilanz am Modulelement

Retentat:

$$\frac{T_F - T_R(\bar{z})}{\mu(p_F - p_P)} = \frac{\frac{St}{\phi}}{\frac{St}{\phi} + 1} \ln \left(\frac{1}{1 - \phi \bar{z}} \right) \quad (13.45)$$

Permeat:

$$\frac{T_F - T_P(\bar{z})}{\mu(p_F - p_P)} = \frac{1}{\frac{St}{\phi} + 1} \left[\frac{St}{\phi} \ln \left(\frac{1}{1 - \phi \bar{z}} \right) + 1 \right] \quad (13.46)$$

mit: Splitfaktor

$$\phi = \frac{\dot{m}_P}{\dot{m}_F} \quad (13.47)$$

mit Stantonzahl

$$St = \frac{k A_m}{c_p \dot{m}_F} \quad (13.48)$$

Die Stantonzahl ist eine das System beschreibende Größe und kann als Verhältnis von diffusivem zu konvektivem Wärmestrom interpretiert werden. Interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Betrachtung der beiden Grenzfälle $k = 0 \text{ W/m}^2\text{K}$ (adiabate Membran, gleichbedeutend mit $\alpha_a = 0 \text{ W/m}^2\text{K}$) und $k = \infty \text{ W/m}^2\text{K}$ (kein Wärmeleitwiderstand der Membran, gleichbedeutend mit $\alpha_a = \infty \text{ W/m}^2\text{K}$). Es ergeben sich folgende Gleichungen:

$k = 0 \text{ W/m}^2\text{K}$:

$$T_R(\bar{z}) = T_F \quad (13.49)$$

$$T_P(\bar{z}) = T_F - \mu(p_F - p_P)$$

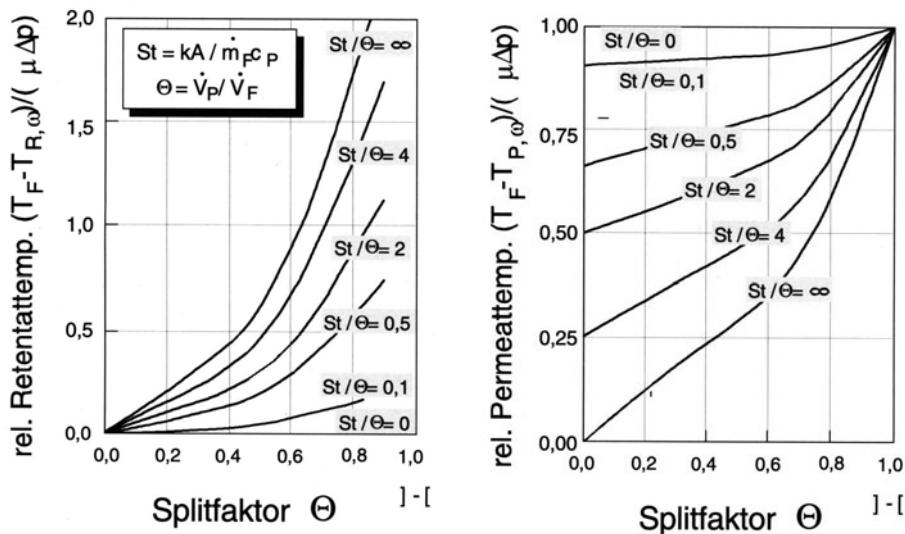


Abb. 13.19. Retentat- und permeatseitige Austrittstemperaturen für das Kreuzstrommodul in Abhängigkeit von Splitfaktor und Stantonzahl

$$k = \infty \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$T_R(\bar{z}) = T_p(\bar{z}) \quad (13.50)$$

$$T_p(\bar{z}) = T_F - \mu(p_F - p_p) \ln \left(\frac{1}{1 - \phi \bar{z}} \right)$$

$$T_{p,\Theta} = T_F - \mu(p_F - p_p) \left[1 + \frac{1 - \phi}{\phi} \ln(1 - \phi) \right]$$

Abbildung 13.19 zeigt die retentat- und permeatseitigen Austrittstemperaturen in Abhängigkeit von Splitfaktor und Stantonzahl. Für $k = 0$ ergibt sich jeweils permeatseitig die größtmögliche Abkühlung, die Retentattemperatur bleibt für diesen Fall unbeeinflußt, da dort eine Abkühlung nur durch den übergehenden Wärmestrom verursacht wird. Aus diesem Grunde ist auch für den Fall $k = \infty$ die retentatseitige Abkühlung am höchsten. Die Permeattemperatur erfährt dann die geringste Abkühlung, sie entspricht lokal der jeweiligen Feedtemperatur.

Auf der Basis der dargestellten Kennzahlen und Kennfelder kann der Einfluß des Joule-Thomson-Effektes abgeschätzt werden, wobei nach folgendem Schema vorgegangen wird:

1. Abschätzung des Abkühlpotentials

Die grundsätzlich mögliche Abkühlung hängt von der Druckdifferenz in der Anlage und der Realität des eingesetzten Gases ab. Ein Maß für das

Abkühlpotential ist die Kennzahl J_2 (Gl. 13.36). Das Kennfeld in Abb. 13.17 zeigt, daß für Werte unterhalb von 0,01 die Abkühlung keine Rolle spielt:

$$|J_2| = \left| \frac{\beta \Delta p}{T_F c_p} \right| = \left| \frac{\mu \Delta p}{T_F} \right| < 0,01 \quad (13.51)$$

2. Abschätzung der relevanten lokalen Membrantemperatur

Sofern über die Membran lokal die Temperatur abfällt (Kennfeld Abb. 13.18 zeigt, daß dies der Fall ist, wenn gilt: $|J_2| > 0,01$ und gleichzeitig $J_1 > 10^{-3}$) ist zu klären, welche Temperatur die Membran tatsächlich besitzt. Im allgemeinen entspricht die Membrantemperatur der Permeattemperatur, da innerhalb der Membran kein großer Gradient realisierbar ist. Für folgende Werte kann lokal die Membrantemperatur der Permeattemperatur gleichgesetzt werden:

$$J_1 = \frac{\dot{n}'' c_p \delta}{\lambda} < 10^{-3} \quad \text{und} \quad J_3 = \frac{\delta_a}{\dot{n}'' c_p} < 10^3$$

3. Mittlere Membrantemperatur im Modul

Falls dem JTE Bedeutung zukommt, verändert sich auch axial im Modul die Temperatur im Feed- und Permeatkanal. Die Austrittstemperaturen $T_{R,\omega}$ und $T_{P,\omega}$ können über die Kennfelder in Abb. 13.20 bzw. den Gln. (13.45) und (13.46) abhängig vom Splitfaktor und der Stantonzahl abgeschätzt werden. Entspricht die lokale Membrantemperatur der Permeattemperatur, so ist die mittlere Membrantemperatur \bar{T}_M im Modul identisch mit $T_{P,\omega}$. Fällt die Temperatur jedoch über die Membran ab, so wählt man $\bar{T}_M = 0,5 ((T_F + T_{R,\omega})/2 + T_{P,\omega})$.

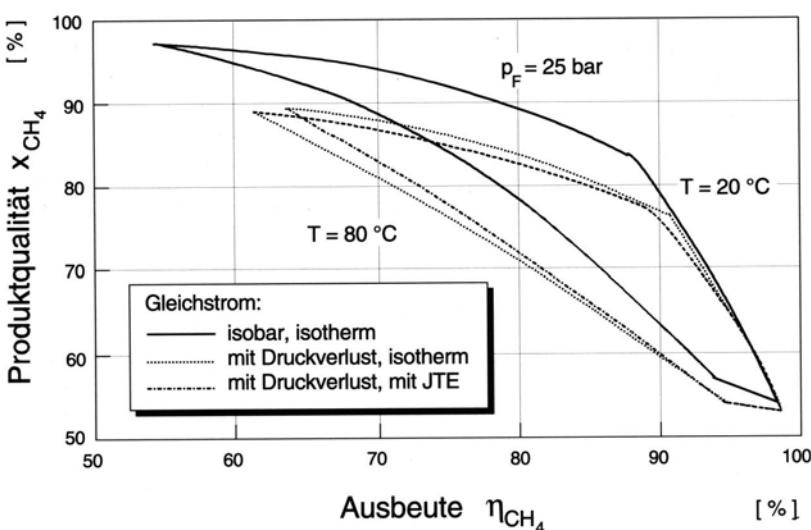


Abb. 13.20. Einfluß des JTE im Vergleich zum Druckverlusteinfluß

Tabelle 13.4. Abschätzung des JTE bei der Deponiegasaufbereitung und der Luftzerlegung

			Deponiegas	Luft
Stoffwerte	\dot{n}''	[kmol/m ² s]	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$
	c_p	[kJ/kg K]	1,15	1,0
	ρ_N	[kg/m ³]	1,1	1,0
	β	[m ³ /kg]	-0,0092	-0,002
	M	[kg/kmol]	41	30
	λ	[W/m K]	0,18	0,18
	α_a	[W/m ² K]	7	7
	k	[W/m ² K]	6,99	6,99
	r_a	[μm]	200	70
	r_i	[μm]	100	4
	δ	[μm]	100	25
Anlage	\dot{V}_F	[m ³ /h]	220	35
	x_F	[%]	55 (CH ₄)	21 (O ₂)
	T_F	[°C]	50	40
	A_M	[m ²]	135	280
	Δp	[bar]	30	10
	x_p	[%]	7,6 (CH ₄)	43 (O ₂)
	θ	[-]	0,43	0,37
Kennzahlen	$J_1 = \frac{\dot{n}'' c_p \delta}{\lambda}$	[-]	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
	$J_2 = \frac{\beta \Delta p}{T_F c_p}$	[-]	-0,075	$-6,4 \cdot 10^{-3}$
	$J_3 = \frac{\alpha_a}{\dot{n}'' c_p}$	[-]	17	409
	$St = \frac{k A_M}{c_p \dot{V}_F \rho_N}$	[-]	12,2	201
Ergebnisse lokal	$T_F - T_p$	[°C]	1,35	$5,05 \cdot 10^{-3}$
	$\frac{T_F - T_a}{T_F - T_p}$	[-]	0,9979	0,9995
Modul	$T_F - T_{R_N}$	[°C]	13	0,9
	$T_F - T_{P_N}$	[°C]	6,5	0,4
	$\bar{T}_M = T_{P_\infty}$	[°C]	43,5 ($T_F = 50$ °C)	39,6 ($T_F = 40$ °C)

Eine solche Abschätzung ist in Tabelle 13.4 für zwei Beispiele, Deponiegasaufbereitung mit UBE-Modulen und Luftzerlegung mit DOW-Modulen, dargestellt. Die Stoffdaten sind dabei entsprechend der Permeatkonzentration gemittelt. Die Temperaturabsenkungen im Permeat und Retentat zeigen, daß der JTE bei der Luftanwendung vernachlässigbar ist. Deutlich höhere Abkühlungen ergeben sich bei der Deponiegasanwendung, die bei einer genauen Auslegung berücksichtigt werden müssen. In beiden Fällen entspricht die Membrantemperatur der Permeattemperatur.

In der Praxis muß der JTE auch deshalb bereit im Vorfeld abgeschätzt werden, weil für Gase nahe dem kritischen Punkt bei zu großer Abkühlung die Gefahr der Kondensation besteht. Für die Anlagenauslegung kann der JTE von Bedeutung sein, allerdings ist sein Einfluß im allgemeinen deutlich niedriger als der des Druckverlustes. Abbildung 13.20 verdeutlicht dies am Beispiel der Deponiegasaufbereitung.

13.5 Modul-/Anlagenauslegung

Wie im Kapitel 6 (Modul- und Anlagenauslegung) dargelegt, reicht die Kenntnis des örtlichen Stofftransportes durch die Membran für die Modul-/Anlagenauslegung nicht aus, weil sich die wesentlichen Größen wie Volumenstrom, Konzentration, Druck und Temperatur in Richtung der Feed- und Permeatströmung kontinuierlich ändern.

Zur genauen Auslegung müssen daher, wie beschrieben, die entsprechenden Bilanzen in differentieller Form aufgestellt und in Verbindung mit der lokal gültigen Transportbeziehung für die vorliegenden Randbedingungen numerisch gelöst werden.

In Kapitel 6 sind Näherungsmethoden zur Lösung der entsprechenden Gleichungen angegeben, die auf einzelne Module, aber auch auf eine gesamte einstufige Anlage angewendet werden können. Die dort behandelten Näherungsmethoden setzen voraus, daß leistungsmindernde Effekte wie Konzentrationspolarisation und Druckverluste vernachlässigt werden können.

Der Einfluß dieser Effekte läßt sich durch dimensionslose Kennzahlen beschreiben [9]. Diese Kennzahlen sind in Tabelle 13.5 aufgeführt. Zusätzlich sind für Hohlfasermodule die Bedingungen angegeben, unter denen die leistungsmindernden Effekte zu vernachlässigen sind.

Unter diesen Voraussetzungen können die möglichen Betriebspunkte eines Membranmoduls oder auch einer ganzen Anlage übersichtlich in Kennfeldern dargestellt werden.

Die Trennleistung der betrachteten Einheit

- Modul
- Anlagenabschnitt bzw.
- Gesamtanlage

ist dann vollständig festgelegt durch die Kennzahlen

$$\text{Permeationszahl} \quad P = \frac{Q_1 \cdot A_M \cdot p_{F,\alpha}}{\dot{n}_{N,F,\alpha}}$$

Tabelle 13.5. Voraussetzungen für eine einfache Modul-/Anlagenauslegung [6]

Effekt	Kennzahl	Bedingung
Druckverlust	Feed innen	
	$K_f = 128 \frac{L^2 \bar{\eta}}{d_i^3} \frac{Q_i}{p_{p,\omega}} \frac{p_N T}{T_N}$	
Feed außen		$K_f < 0,1$
	$K_f = 128 \frac{d_a L^2 \bar{\eta}}{d_i^4} \frac{Q_i}{p_{p,\omega}} \frac{p_N}{T_N}$	
Konzentrations-polarisation	$Pe = \frac{Q_i p_N T_F}{k T_N}$	$Pe < 0,1$
axiale Diffusion	$Bo = \frac{\dot{V}_F L}{D A_Q} \frac{p_N T_F}{p_{p,\omega} T_N}$	$Bo > 100$
Joule-Thomson-Effekt	$J_i = \frac{\mu_i \Delta p}{T_F}$	$ J_i < 0,1$

Idealer Trennfaktor $\alpha = \frac{Q_i}{Q_j}$

Druckverhältnis $\delta = \frac{p_{F,\alpha}}{p_{p,\omega}}$

Soll zur Steigerung der Berechnungsgenauigkeit eine Gesamtanlage in mehrere in Serie geschaltete Abschnitte unterteilt werden, so ist zusätzlich das

Flächenverhältnis $F = \frac{A_{M,\text{Abschnitt}}}{A_{M,\text{total}}} \text{ festzulegen.}$

Kennfelddarstellung. Für bestimmte Anwendungen können somit Anlagenkennfelder erstellt werden, die eine schnelle Auslegung ermöglichen. Beispielhaft zeigt Abb. 13.21 das Kennfeld für die Heliumanreicherung aus Erdgas ($x_{F,He} = 5\%$), wobei ein Trennfaktor von $\alpha = 100$ vorausgesetzt wurde.

Beispiel

Frage: Welche Membranfläche wird benötigt und wie groß ist der Produktstrom, wenn eine Heliumreinheit von $x_{He} = 49\%$ gefordert wird?

Vorgaben:	Erdgas:	Membran:
	$\dot{n}_F = 133,93 \text{ kmol/h}$	$Q_{He} = 0,05357 \text{ kmol/m}^2 \text{h bar}$
	$x_{F,He} = 5\%$	$\alpha = 100$
	$p_F = 60 \text{ bar}$	
	$p_p = 1 \text{ bar}$	

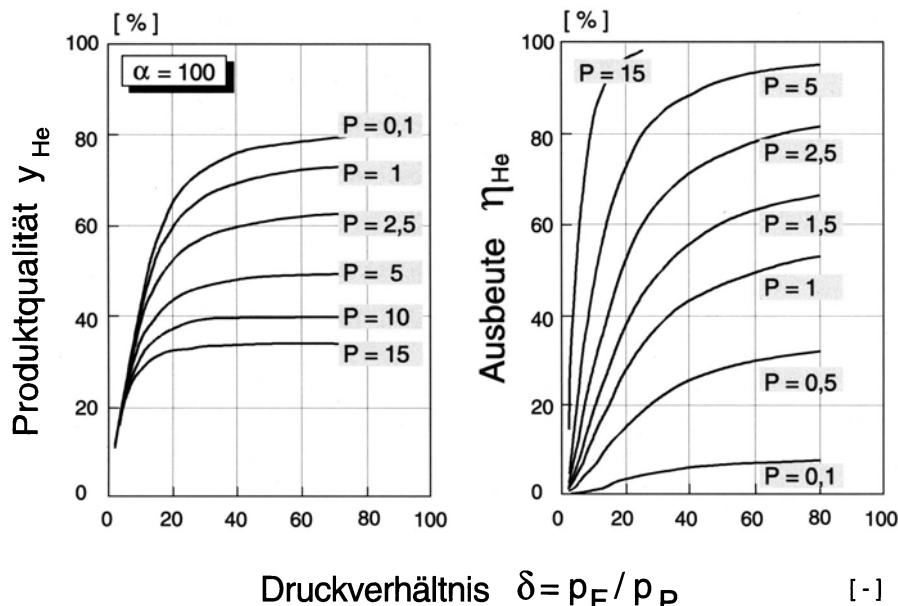


Abb. 13.21. Anlagenkennfeld für die Heliumanreicherung aus Erdgas ($x_{F,He} = 5\%$); vorausgesetzt wurde ein Trennfaktor von $\alpha = 100$

Lösung: Aus $\delta = 60$ und der geforderten Heliumreinheit ist aus dem linken Diagramm abzulesen: $P = 5,0 \Rightarrow A_M = 208,3 \text{ m}^2$

Mit $P = 5,0$ und $\delta = 60$ ist aus dem rechten Diagramm abzulesen:
 $\eta = 93,5\% \Rightarrow \dot{n}_P = 12,8 \text{ kmol/h}$

Der Vorteil dieser Methode ist die hohe Genauigkeit (die Lösung ist exakt für die erwähnten Voraussetzungen) und die leichte Handhabbarkeit, nachteilig ist allerdings der numerische Aufwand bei der Erstellung der Kennfelder.

13.6 Anwendungsbeispiele

Die Gaspermeation gehört inzwischen für einige Trennprobleme zum Stand der Technik und ist z.B. für die Wasserstoffrückgewinnung bei Methanol- und Ammoniaksynthesen oder bei der Stickstoffanreicherung aus Umgebungsluft das Verfahren der Wahl. Auf anderen Gebieten, wie z.B. der Entfeuchtung von Erdgas, oder der N_2 -Abtrennung aus Erdgas könnte durch bessere Membranen noch eine Ausweitung des Marktes für Membranverfahren erreicht werden. Tabelle 13.6 gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung und Technik in der Gaspermeation (nach [10]).

Tabelle 13.6. Anwendungsgebiete für die Gaspermeation

Gaskomponenten	Einsatzgebiet/ Trennaufgabe	Bemerkungen und technische Probleme
H ₂ /N ₂	Ammoniak-Synthese	Anwendbar, aber kondensierbare Dämpfe (H ₂ O oder NH ₃) müssen vorher entfernt werden
H ₂ /CH ₄	H ₂ -Rückgewinnung bei Raffinierung	Anwendbar, aber kondensierbare Kohlenwasserstoffdämpfe sind unerwünscht bzw. störend
H ₂ /CO	Methanol-Synthesegas-einstellung	Anwendbar, aber Methanol muß vorher entfernt werden
O ₂ /N ₂	Inertgasherstellung	Anwendbar bis ca. 98 % N ₂
O ₂ /N ₂	O ₂ für medizinische Zwecke	Möglich bis zu ca. 60 % O ₂ (Frage der Wirtschaftlichkeit), aber nur ein kleiner Markt
O ₂ /N ₂	O ₂ -angereicherte Verbrennungsluft	Möglich bis zu ca. 60 % O ₂ (Frage der Wirtschaftlichkeit)
O ₂ /N ₂	Reinsauerstoff (> 90 %)	Derzeit nicht möglich, Trennfaktor derzeitiger Membranen ist viel zu gering.
CO ₂ /CH ₄	Biogasaufbereitung	Anwendbar, aber Vorreinigung nötig, besserer Trennfaktor wünschenswert für höhere Methanausbeute
H ₂ O/KW	Erdgastrocknung	Möglich, die Erdgasverluste bei derzeitigen Membranen sind jedoch zu hoch
H ₂ O/Luft	Drucklufttrocknung	Möglich, Probleme bereitet jedoch die Konzentrationspolarisation im Permeat
KW/Luft	Lösemittel-/Benzindampfrückgewinnung	Anwendbar, Probleme bereitet die Konzentrationspolarisation und der Explosionschutz im Permeat
CH ₄ /N ₂	Erdgasaufbereitung	Derzeitige Membranen haben keine genügende Selektivität um Methanverluste in Grenzen zu halten
He/KW	Heliumgewinnung aus Erdgas	Möglich, aber die geringe Feedkonzentration macht einen mehrstufigen Prozeß erforderlich
He/N ₂	Heliumrückgewinnung aus Tauchluftgemisch	Möglich, sehr kleiner Markt

13.6.1

Stickstoffanreicherung

Bei der Inertgaserzeugung aus Umgebungsluft hat sich die Gaspermeation inzwischen neben den klassischen Verfahren Tieftemperaturdestillation und Druckwechseladsorption etabliert. In Abb. 13.22 wird der Bereich veranschaulicht, in dem die Gaspermeation heute das wirtschaftlich günstigste Verfahren darstellt. Der Bereich ist durch niedrigere bis mittlere Reinheiten (95 – 99,5 %) und Volumenströme (0,1–100 m³/h) charakterisiert. Diese Abgrenzung wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Gaspermeation ein relativ unschar-

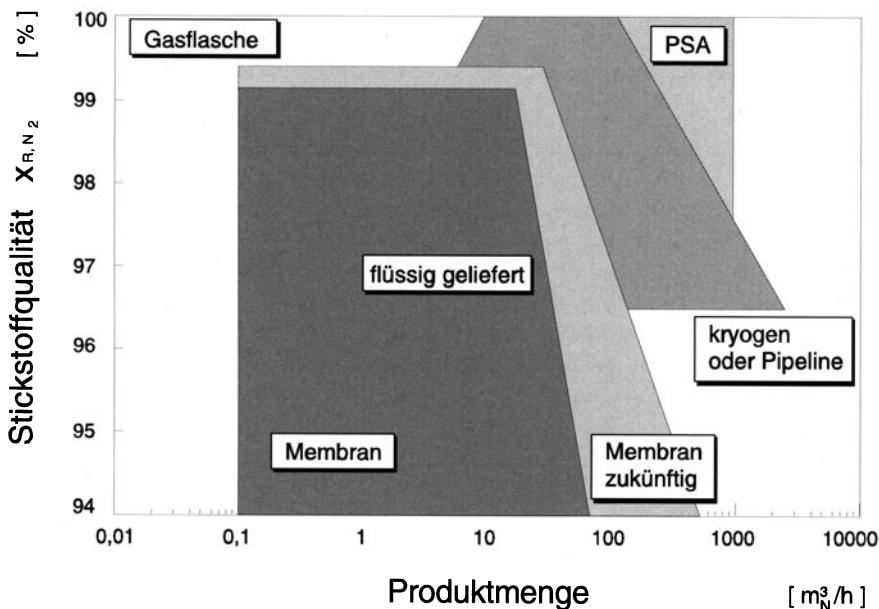


Abb. 13.22. Verfahrensvergleiche für die Stickstoffproduktion im Hinblick auf die Gaspermeation

ses Trennverfahren (Selektivität im Bereich 2–7) ist und deshalb hohe Reinheiten nur unter Inkaufnahme sehr geringer Ausbeuten darstellbar sind.

Membranmodule für die Luftzerlegung werden mittlerweile von vielen Herstellern angeboten. Tabelle 13.7 gibt einen Überblick über die bekannten Hersteller von Polymermembranen zur Luftzerlegung mit Angabe des verwendeten Materials, der Selektivität und der Sauerstoffpermeabilität (soweit bekannt). Man erkennt, daß Membranen, die eine hohe Permeabilität aufweisen, nur wenig selektiv sind, während Membranen, die eine hohe Selektivität erreichen, nur eine geringe Permeabilität aufweisen.

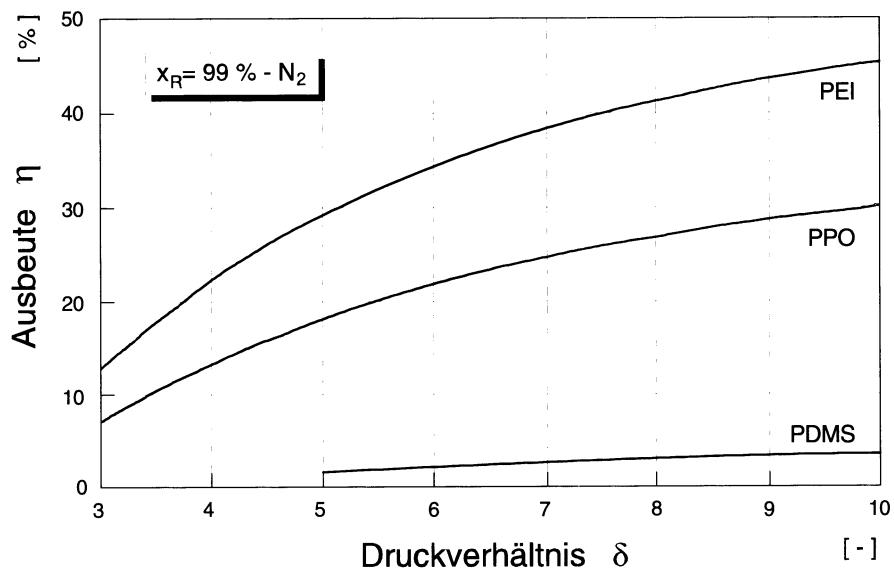
Die Festlegung einer optimalen Membran für die Stickstoffanreicherung ist nicht einfach, denn prinzipiell ist jede gewünschte Stickstoffkonzentration mit jeder beliebigen Membran erzielbar. Beispielhaft ist in Abb. 13.23 die erreichbare Ausbeute für die folgenden drei verschiedenen Membranmaterialien aufgetragen.

Material	Kurzbez.	Selektivität α [–]	Permeabilität Q [kmol/h m ² bar]
Polyetherimid	PEI	8,1	0,000223
Polyphenylenoxid	PPO	5,0	0,013392
Polydimethylsiloxan	PDMS	2,2	0,040179

Es zeigt sich, daß niedrig selektive Membranen (PDMS) einstufig nur sehr geringe Ausbeuten zulassen. Die Ausbeute η ist allgemein definiert als das Ver-

Tabelle 13.7. Selektivität und Permeabilität verschiedener Polymermembranen zur Luftzerlebung

Firma	Material	Selektivität $\alpha [-]$	Permeabilität Q_{O_2} [kmol/h m ² bar]
A/G Technology	Ethylcellulose	3 – 4	0,015
Aquilo B.V,	Polyphenylenoxid	~ 5	0,018
Du Pont Medal (Air Liquide)	Polyimid	6 – 7	0,0058
Generon Systems (DOW Chemical)	Polycarbonat	5 – 7	0,00089
Innovative Sys.	Polysulfon	3 – 4	k. A.
Mem. Technology	Ethylcellulose	4,0	k. A.
Oxygen Enrichm.	PDMS	2,2	0,04
Permea Monsanto (Air Products)	Polysulfon	5 – 6	0,0018
UBE Industries	Polyimid	5,5	0,014

**Abb. 13.23.** Erreichbare Ausbeuten unterschiedlicher Polymermembranen

hältnis der Wertstofffracht im Produktstrom zur Wertstofffracht im Feedstrom. Demnach ergibt sich für ein retentatseitig anfallendes Produkt die folgende Definition für die Ausbeute:

$$\eta = \frac{x_R \cdot \dot{n}_R}{x_F \cdot \dot{n}_F} \quad (13.52)$$

Nun ist bei der Inertgaserzeugung aus Umgebungsluft die Ausbeute an sich nicht relevant, da Luft als Feedstrom „unbegrenzt“ zur Verfügung steht. Wichtige Kriterien zur Anlagen- bzw. Membranoptimierung sind die erforderliche Membranfläche und der Energiebedarf. Der Energiebedarf hängt mit der Ausbeute zusammen, da bei einer geringen Ausbeute ein großer Teil des Feedstroms „nutzlos“ verdichtet wird. Abbildung 13.24b veranschaulicht diesen Zusammenhang und zeigt, daß der spezifische Energiebedarf für hochselektive Membranen (PEI) am kleinsten ist. Aus dieser Abbildung wird weiterhin deutlich, daß bezüglich des Druckverhältnisses der Energiebedarf nur ein schwach ausgeprägtes Minimum hat. Bei der N₂-Anreicherung ist es also möglich, durch ein hohes Druckverhältnis die erforderliche Membranfläche zu reduzieren (siehe Abb. 13.24a), ohne erheblich mehr Energie aufwenden zu müssen. Diese Tatsache ist durch die starke Steigerung der Ausbeute bei Erhöhung von δ zu erklären.

Zusammenfassend lässt sich für die N₂-Anreicherung also feststellen:

- Theoretisch ist jede beliebige Produktreiheit mit jeder beliebigen Membran einstufig erreichbar.

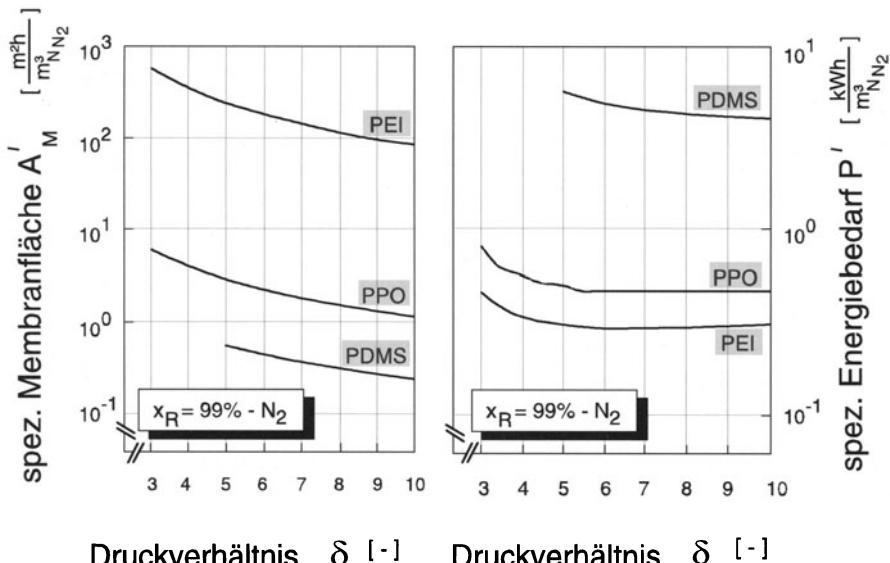


Abb. 13.24. Der spezifische Energie- und Membranflächenbedarf für eine konstante Retentatkonzentration

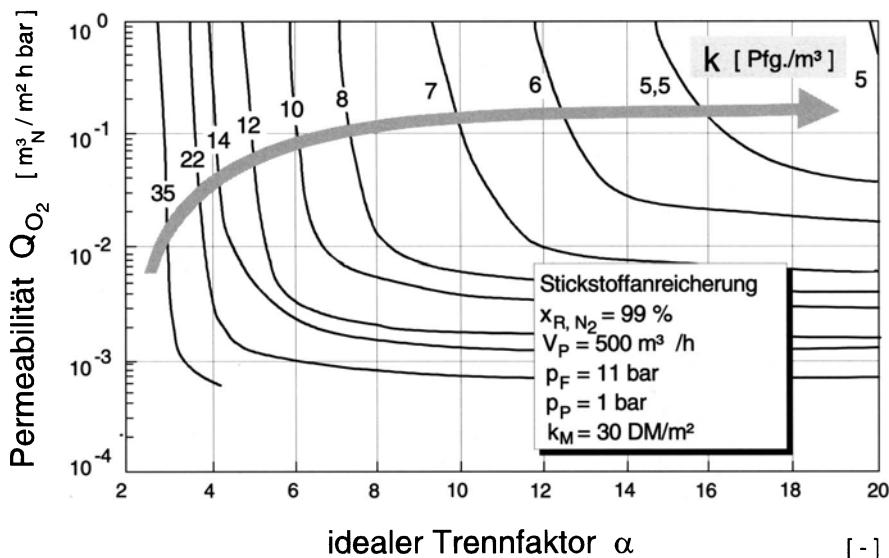


Abb. 13.25. Entwicklungsmöglichkeiten bei der Stickstoffproduktion

- Hochselektive Membranen ermöglichen eine größere Ausbeute und damit einen geringeren Energieverbrauch.
- Da eine hohe Selektivität i.a. mit einer geringeren Permeabilität erkauft wird, ist jedoch bei diesen Membranen eine größere Membranfläche erforderlich.
- Für jede Membran gibt es ein optimales Druckverhältnis bezüglich des Energie- und Membranflächenbedarfs bzw. der spezifischen Kosten.

Diese Feststellungen lassen erkennen, daß mit unterschiedlichen Membranen, Modulen und Verfahrensauslegungen durchaus dasselbe Resultat erreicht werden kann. Für einen Vergleich sind letztlich nur die Kosten pro Kubikmeter Produkt entscheidend. Deshalb sind in Abb. 13.25 die spezifischen Produktkosten in Abhängigkeit von Permeabilität und Selektivität der Membran aufgetragen.

Die der Kostenrechnung zugrundeliegenden Daten sind Tabelle 13.8 zu entnehmen.

Bei diesem Vergleich wurde für alle Membranen ein Preis von 30 DM/m² und ein Druckverhältnis von $\delta = 11$ berücksichtigt. Das ist zwar aus den oben angegebenen Gründen nicht ganz korrekt, die qualitativen Zusammenhänge werden in Abb. 13.25 jedoch richtig wiedergegeben.

Aus der Abbildung wird deutlich, daß bei der weiteren Membranentwicklung sowohl die Selektivität als auch die Permeabilität verbessert werden muß, um signifikante Kosteneinsparungen zu erzielen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß diese Aussage natürlich nur bei gleichbleibendem Membranpreis gilt. Durch eine merkliche Verteuerung des spezifischen Membranpreises würde dieser Effekt aufgehoben bzw. ins Gegenteil verkehrt.

Tabelle 13.8. Zusammenstellung von Investitions- und BetriebskostenAbk. **Investitionskosten**

Hauptapparate			
H1	Membranmodule	nach Herstellerangaben	
H2	Filter- u. Kältetrockner	nach Herstellerangaben	
H3	Verdichter	nach Herstellerangaben	
Nebenpositionen		Zuschlagsfaktoren (%)	% von
N1	Montage der Apparate	5	H2 + H3
N2	Rohrleitungsmaterial	12	H2 + H3
N3	Montage der Rohrleitungen	50	N2
N4	Isolierung und Anstrich	8	H2 + H3
N5	Elektrotechnisches Material	5	H2 + H3
N6	Montage elektrotechnisches Material	55	N5
N7	Meß- und Regeltechnik	18	H2 + H3
N8	Montagematerial M & R	20	N7
N9	Montage M & R	45	N7
N10	Gebäude u. Apparategerüst	10	H2 + H3
N11	Baunebenkosten	8	H2 + H3
N12	Planung und Abwicklung	10	D
D	Direkte Anlagenkosten	$H1 + H2 + H3 + \sum Ni_{i=1-11}$	
IK	Investitionskosten	D + N12	
Betriebskosten			
t_B	Jährliche Betriebsdauer	8000 h/a	
z_M	Standzeit der Module	3 a	
K_S	Strompreis	0,18 DM/kWh	
K_p	Personalkosten	70000 DM/a	
n_A	Zahl der Arbeitskräfte	0,2	
f_1	Kostenfaktor: – Instandhaltung Anlage	5 %	
f_2	– Instandhaltung Gebäude	1 %	
f_3	– Versicherung u. Verwalt.	0,5 %	
q	Zinssatz	9 %	
z	Abschreibungsdauer	10 a	
KD	Kapitaldienst	20 %	
B1	Modulersatz		
B2	Elektrische Energie	$t_B \cdot K_S \cdot \text{Verdichterleistung } P_v \cdot 1,01$	
B3	Personal	$n_A K_p$	
B4	Instandhaltung: – Anlage	f_1 von (D-N10)	
B5	– Gebäude	f_2 von (H1 + H2 + H3)	
B6	Versicherung und Verwaltung	f_3 von (H2 + H3)	
B7	Abschreibung	KD von IK	
BK	Betriebskosten	$\sum Bi_{i=1-7}$	

13.6.2

Lösemittelrückgewinnung aus Abluft

In vielen Prozessen entstehen Abluftströme, die mit Lösemitteln oder anderen organischen Dämpfen beladen sind. Es gibt zwei Gründe, die eine Behandlung dieser Abluftströme fordern:

- die Notwendigkeit, vorgeschriebene Grenzwerte an Schadstoffen in der Abluft müssen eingehalten werden,
- die Lösemittel stellen oft Wertstoffe dar, so daß auch aus wirtschaftlichen Gründen eine Abtrennung und Rückgewinnung sinnvoll erscheint.

Übliche Verfahrensstufen hierfür sind die Adsorption, die thermische Nachverbrennung und die Kondensation. Zu diesen klassischen Grundoperationen ist die Gaspermeation getreten, seitdem Membranen entwickelt worden sind, die eine höhere Permeabilität für organische Dämpfe als für Permanentgase aufweisen (gummiartige Membranen, siehe Abschnitt 13.2).

Die in einem solchen Fall für die Prozeßauslegung maßgebenden Gesichtspunkte sollen am Beispiel der Abtrennung und Rückgewinnung von Dimethylisopropylamin (DMIA) besprochen werden [15]. DMIA dient als Katalysator bei der Aushärtung der Kunstharze, die bei der Herstellung von Gießkernen als Kleber für den Formsand eingesetzt werden. Das DMIA wird beim Gießen nicht chemisch umgesetzt und gelangt gasförmig in die Abluft der Kernformmmaschine. Im betrachteten Beispiel fällt ein Abluftstrom von $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 35°C mit einer Beladung von $x = 0,01$ an.

Die speziell zur Abtrennung von organischen Stoffen aus Luft entwickelten Membranen bestehen in ihrer aktiven Schicht nahezu alle aus Polydimethylsiloxan. Die Stützstruktur kann aus Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetherimid o.ä. sein. Im vorliegenden Fall kommen innendurchströmte Kapillarmodule mit einem Kapillarinnendurchmesser von ca. 1,5 mm zum Einsatz. Prinzipiell ist natürlich auch ein Kissenmodul oder ein Wickelmodul einsetzbar. Der ideale Trennfaktor $\alpha = Q_{\text{DMIA}}/Q_{\text{N}_2}$ liegt bei technischen Membranen etwa bei 100.

Da die organischen Stoffe bevorzugt permeieren, ist eine Reinigung der feedseitig strömenden Abluft bis auf die von der TA-Luft geforderten Grenzwerte im Prinzip in einer einstufigen Anlage möglich (vgl. Beispiel Stickstoffanreicherung). Die Triebkraft ist dann allerdings bei geringen Feedkonzentrationen so klein, daß das Ziel nur mit unwirtschaftlich großen Membranflächen erreicht werden kann. Daher wird bei der Abluftbehandlung eine Membranstufe meistens nicht allein, sondern in Verbindung mit anderen Verfahren wie der Nachverbrennung oder der Adsorption eingesetzt. Das Membranverfahren kann vor allem dann wirtschaftlich sein, wenn nicht nur eine Abluftreinigung sondern auch eine Rückgewinnung des Lösemittels angestrebt wird.

Im vorliegenden Fall soll in der Membranstufe eine DMIA-Rückgewinnungsrate von 50% erreicht werden, die Restbeladung wird durch eine nachgeschaltete Säurewäsche entfernt. Die Rückgewinnung des flüssigen Lösemittels wird durch eine Kondensation im Permeat der Membranstufe

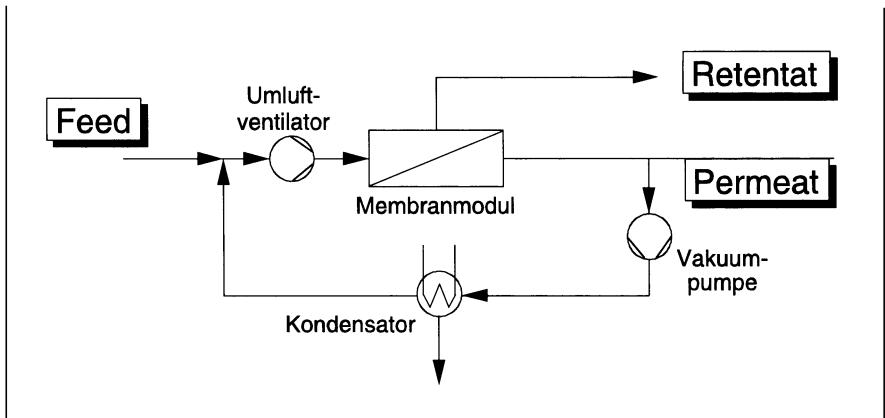


Abb. 13.26. Fließbild einer Membrananlage zur Lösemittelerückgewinnung

verwirklicht. Abbildung 13.26 zeigt das prinzipielle Fließbild der Rückgewinnungsanlage.

Im Gegensatz zu den schon besprochenen Beispielen zur Trennung von Permanentgasen wird hier der Saugbetrieb angewendet, um nicht die großen Abluftströme verdichten zu müssen (hoher Energiebedarf!!). Die Triebkraft für den Stofftransport wird durch Anlegen von Vakuum auf der Permeatseite realisiert. Die Vakuumpumpe verdichtet das Permeat, eine stark mit DMIA angereicherte Luft, auf Umgebungsdruck, so daß das DMIA bereits bei moderaten Temperaturen auskondensiert werden kann. Das kondensierte Lösemittel kann wiederverwendet werden, während der verbleibende Luftstrom, der entsprechend dem Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht im Kondensator noch DMIA enthält, vor die Membranstufe zurückgeführt wird.

Die folgenden Diagramme zeigen den Einfluß der wesentlichen Betriebsparameter

- Kondensationstemperatur
- Druckverhältnis $\delta = p_F/p_P$

auf den spezifischen Stromverbrauch, die zu installierende Membranfläche und die Größe der Vakuumpumpe (Ansaugvolumenstrom). Die Diagramme wurden mit einem Simulationsprogramm berechnet, in das Meßwerte aus Versuchen mit binären DMIA-Stickstoff Mischungen eingeflossen sind. Wie der Vergleich von Rechnung und Experiment zeigt, ergibt die Modellierung mit dem Lösungs-Diffusions-Modell eine gute Übereinstimmung mit der Wirklichkeit.

Zu beachten ist, daß bei der Ermittlung des Stromverbrauches nur die Vakuumpumpe und die Kälteanlage berücksichtigt worden sind. Der Energiebedarf des Gebläses auf der Feedseite ist demgegenüber zu vernachlässigen. Abbildung 13.27 lässt deutlich den gegenläufigen Einfluß von Kälteanlage und Vakuumpumpe erkennen.

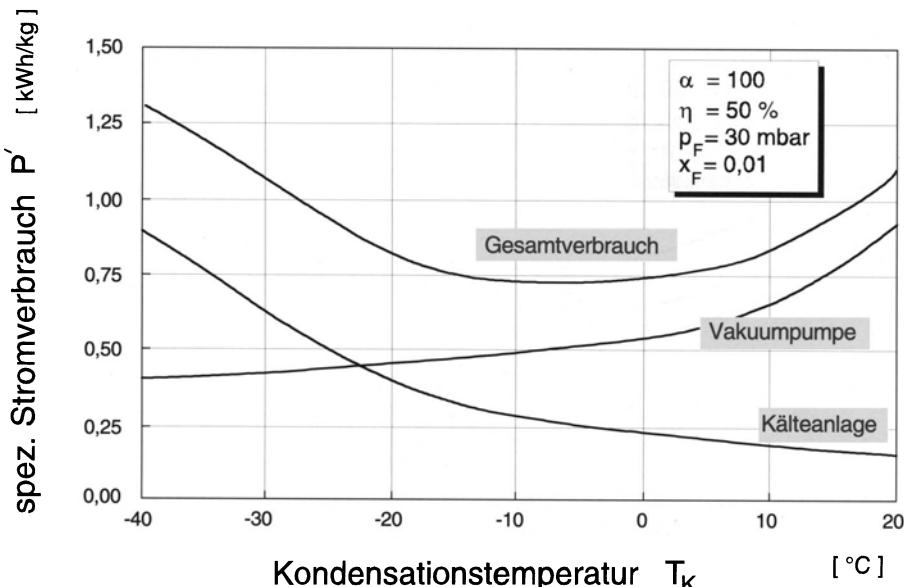


Abb. 13.27. Spezifischer Stromverbrauch der Vakuumpumpe und der Kälteanlage

Für eine bestimmte abzutrennende Lösemittelmenge ist bei niedrigen Kondensationstemperaturen eine große Kälteleistung bei geringerer Leistung der Vakuumpumpe nötig. Bei höheren Kondensationstemperaturen nimmt zwar die benötigte Kälteleistung ab, dafür muß jedoch mehr Energie für die Vakuumpumpe aufgewendet werden. Für den betrachteten Fall ergibt sich für den Gesamtenergiebedarf bei einer Kondensationstemperatur zwischen 0 und -10 °C ein Minimum.

Dabei ist, wie Abb. 13.28 zeigt, die genaue Lage des Minimums der benötigten Gesamtleistung stark vom Permeatdruck abhängig: mit zunehmender Triebkraft (= abnehmender Permeatdruck) verlagert sich das Minimum zu steigenden Kondensationstemperaturen und insgesamt nach unten!

Die Investitionskosten werden im wesentlichen von der Membranfläche und der Größe der Vakuumpumpe bestimmt. Ein Maß für die Größe der Vakuumpumpe ist der Ansaugvolumenstrom. Deshalb ist in Abb. 13.29 der Einfluß des Permeatdruckes auf die für die Trennung benötigte Membranfläche und den Ansaugvolumenstrom der Vakuumpumpe dargestellt. Während die Membranfläche mit zunehmender Triebkraft (= abnehmender Permeatdruck) abnimmt, nimmt die erforderliche Größe der Vakuumpumpe zu. Ein Permeatdruck kleiner als 20 mbar ist aufgrund der dann sehr großen Vakuumpumpe im technischen Einsatz kaum sinnvoll.

Tabelle 13.9 zeigt schließlich das Ergebnis von Kostenberechnungen für den Fall einer 50%igen bzw. 95%igen Rückgewinnung des DMIA aus der betrachteten Abluft. Die wesentlich höheren Investitionskosten aber auch der höhere spezifische Stromverbrauch bei einer Rückgewinnungsrate von 95% führen

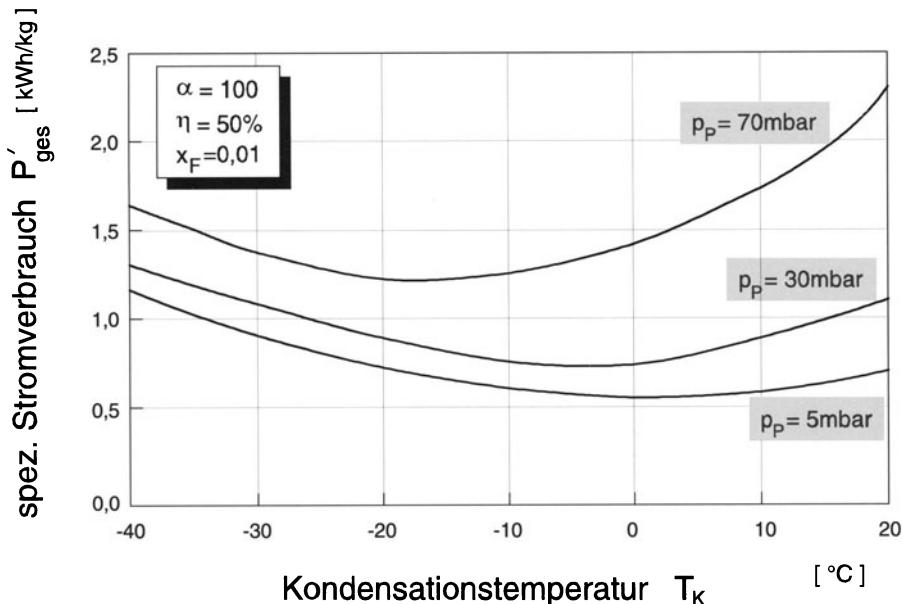


Abb. 13.28. Einfluß des Permeatdruckes auf den spezifischen Stromverbrauch

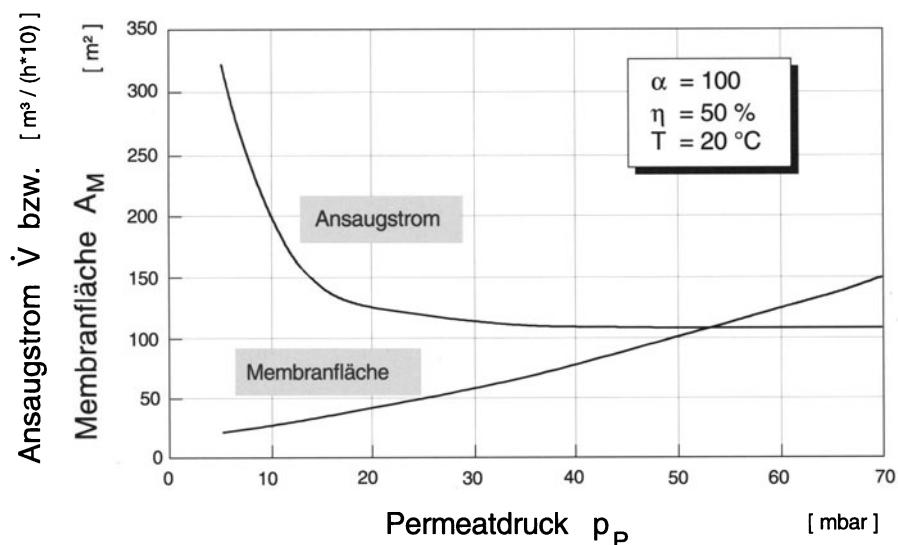


Abb. 13.29. Einfluß des Permeatdrucks auf die Saugleistung

Tabelle 13.9. Kostenabschätzung für zwei unterschiedliche Anlagenkonzepte

Rückgewinnungsrate	50 %	95 %
Kapitalkosten		
Membran	60 000 DM	290 000 DM
Vakuumpumpstand	165 000 DM	480 000 DM
Kondensator	5 000 DM	10 000 DM
Kälteaggregat	30 000 DM	70 000 DM
Σ Kapitalkosten	260 000 DM	850 000 DM
„Lang“-faktor	3	3
Gesamtinvestitionskosten	780 000 DM	2 550 000 DM
Betriebskosten		
Strombedarf	0,86 kWh/kg	1,55 kWh/kg
Σ Stromkosten (DM/kg)	0,13 DM/kg	0,23 DM/kg
Ausbeute	19,4 kg/h	36,9 kg/h
Σ Stromkosten (DM/h)	2,5 DM/h	8,5 DM/h
Gewinne/Verluste		
Gutschrift (15 DM/kg)	291 DM/h	553 DM/h
Gewinn	288 DM/h	544 DM/h
Jährlicher Gewinn		
(Betriebszeit 3300 h/a)	950 000 DM	1 800 000 DM
Amortisationszeit	0,9 Jahre	1,6 Jahre

dazu, daß die Anlage mit der geringeren Rückgewinnung aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten günstiger erscheint. Diese Kostenrechnung soll nur beispielhaft die Vorgehensweise veranschaulichen. Natürlich kann die Entscheidung über die Prozeßauslegung nur unter Berücksichtigung aller Randbedingungen in jedem Einzelfall getroffen werden.

13.7

Berechnungsbeispiele

Aufgabe 13.1

Zeigen Sie, daß aus der verallgemeinerten Fickschen Beziehung

$$\dot{n}_k'' = - c_{k,M} \frac{D_{k0}}{RT} \frac{d\mu_k}{dz} = - c_{k,M} D_{k0} \frac{d}{dz} \ln \left(\frac{f_k}{f_{k0}} \right)$$

mit den vereinfachenden Annahmen

- keine Kopplung der Flüsse
- Gesamtkonzentration der Membran ist konstant ($c_M = \text{const.}$)
- Fugazitätskoeffizient in der Membran ist konstant ($\varphi_k = \bar{\varphi}_k = \text{const.}$)
- Phasengleichgewicht an beiden Seiten der Membran ($\mu_k = \mu_{k,M}$)

die lineare Beziehung

$$\dot{n}_k'' = Q_k \cdot (p_{kF} - p_{kP})$$

mit

$$Q_k = \frac{D_{k0} \cdot S_{kH}}{\delta}$$

folgt, wenn eine gemäß $c_{k,M} = S_{kH} \cdot p_k$ definierte Löslichkeit S_{kH} verwendet wird.

Lösung:

$$\dot{n}_k'' = -c_{k,M} \cdot \frac{D_{k0}}{\varphi_k p_k} \frac{d(\varphi_k p_k)}{dz}$$

$$\dot{n}_k'' = -\frac{D_{k0} S_{kH}}{\bar{\varphi}_k} \bar{\varphi}_k \frac{dp_k}{dz}$$

$$\dot{n}_k'' = \frac{D_{k0} S_{kH}}{\delta} (p_{kF} - p_{kP})$$

Aufgabe 13.2:

Auslegung einer Gaspermeation mit Qualitätsanforderungen an Retentat und Permeat

Für das in Abb. 13.30 dargestellte Produktschema soll das bei 24 bar (nach der CO₂-Wäsche) aus dem Steam Reforming Prozeß anfallende H₂/CO-Gemisch

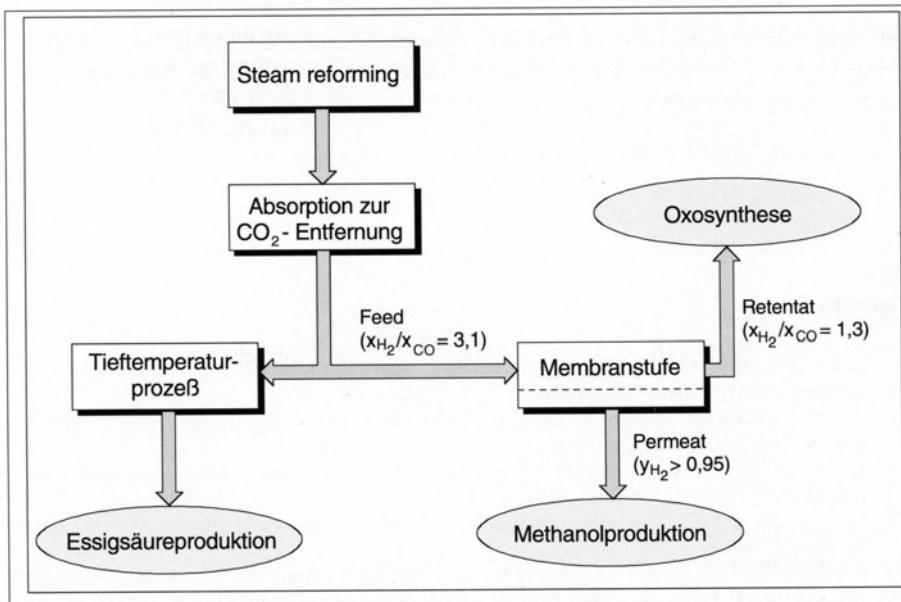


Abb. 13.30. Aufbereitung von H₂/CO-Synthesegas

durch Gaspermeation derart abgereichert werden, daß für eine nachfolgende Oxosynthese ein Rohgas im richtigen Verhältnis $x_{H_2}/x_{CO} = 1,3$ bereitsteht. Das wasserstoffreiche Permeat soll in einer Methanolsynthese Verwendung finden ($y_{H_2} > 0,95$).

Gegeben: $p_{F\alpha} = 24 \text{ bar} \sim p_{F\omega}$

$$p_{P\omega} = 1 \text{ bar}$$

$$\eta_{F\alpha} = 130 \text{ kmol/h}$$

$$Q_{H_2} = 22.5 \text{ mol/(m}^2\text{hbar)}$$

$$Q_{CO} = 0,75 \text{ mol/(m}^2\text{hbar)} \Rightarrow \alpha = 30$$

$$x_{H_2}/x_{CO}|_{F\alpha} = 3,1 \Rightarrow x_{F\alpha, H_2} = 0,756$$

$$x_{H_2}/x_{CO}|_{F\omega} = 1,3 \Rightarrow x_{F\omega, H_2} = 0,565$$

Die Rechnung wird nun sowohl mit der Feed- als auch mit der Retentatkonzentration durchgeführt, um den möglichen Bereich der Wasserstoffkonzentration im Permeat abzuschätzen.

Für den bestenfalls erreichbaren H_2 -Gehalt im Permeat folgt mit Gl. (13.18), wenn man $x = x_{F\alpha}$, $y = y_\omega$ und die oben gegebenen Werte einsetzt:

$$y_{H_2, \max} = y_{\omega, \max} = 0,989$$

Für den einstufig mindestens erreichbaren H_2 -Gehalt im Permeat folgt aus derselben Gleichung mit Einsetzen von $x = x_{F\omega}$:

$$y_{H_2, \min} = y_{\omega, \min} = 0,973$$

Für die in diesem (ungünstigsten) Fall nötige Membranfläche folgt aus Gl. (13.3) mit $x_k = x_{F\omega}$, $y_k = y_{H_2, \min}$ und $Q_k = Q_{H_2}$:

$$A_{Mem} = 211 \text{ m}^2$$

Demgegenüber liefert die numerische Anlagenberechnung unter Zugrundelelung von frei abfließendem Permeat, Gleichstrom und unter Berücksichtigung von permeatseitigen Druckverlusten:

$$y_{H_2} = 0,983$$

$$A_{Mem} = 171 \text{ m}^2.$$

13.8

Literatur

1. Baker RW (1991) Membrane Separation Systems – Recent Developments and Future Directions, Noyes Data Corporation
2. Huckins HE, Kammermeyer K (1953) The Separation of Gases by Means of Porous Membranes, Part I, II. Chem Eng Progr
3. Mulder M (1990) Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
4. Strathmann H (1979) Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe von Membranen, Steinkopff-Verlag
5. Behling RD, Ohlrogge K, Peinemann KV (1989) Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Abluft mit Hilfe von Membranen“ Aachener Membran Kolloquium, 14.–16. März 1989, Aachen

6. Welsch K (1992) Gaspermeation – Membranwerkstoffe, Stofftransport und Anwendungsbeispiele. Dissertation RWTH Aachen
7. Darling AS (1965) Trennung und Reinigung von Wasserstoff durch Permeation an Membranen aus Palladium-Legierungen, Chem-Ing-Tech 37
8. Dong Li, Su-Tak Hwang (1991) Preparation and Characterization of Silicon-Based Inorganic Membranes for Gas Separation. J Membr Sci 59
9. Welsch K (1992) Der Joule-Thomson-Effekt bei der Gaspermeation. IVT-Information 2/92, Aachen
10. Schulz G, Werner U (1983) Temperaturabhängigkeit der Gaspermeation bei Löslichkeitsmembranen. Chem-Ing-Tech 55
11. Lacey RE, Loeb S (1972) Industrial Processing with Membranes. John Wiley & Sons
12. Candles FP (1990) Iterative Solution of Multicomponent Permeator Model Equations. J Membr Sci (1990)
13. Dahm W (1986) Umkehrosmose und Gaspermeation. Dissertation RWTH Aachen
14. Ehresmann HE (1990) Untersuchungen zur Methananreicherung von Biogas durch Gaspermeation. Dissertation RWTH Aachen
15. Ahlers R (1994) Gaspermeation als Membranverfahren zum Recycling organischer Lösungsmittel aus Abluft. Dissertation RWTH Aachen

Sachverzeichnis

A

- Ablagerungsmodelle
- , Abscheidegesetz zur Querstromfiltration 224
- , Deckschicht 224
- , Haftkraft 221
- , Modell der hydrodynamischen Entmischung im Scherfeld 221
- , Schleppkraft 221
- Abtriebskaskade 122
- Adsorptionsisothermen 316
- aktive Schicht 21
- Aktivierungsenergie 315
- Aktivität in Gasen 54
- Aktivitäten 296
- Anionenaustauschermembranen 247
- anisotrope Membranquellung 46
- Anlagenauslegung 126, 296
 - , differentielle Bilanzen 126
 - , ideale Verfahrensstrecke 126
 - , integrale Bilanzen 129
- Anlagenentwurf 114
- Anlagenverschaltung
 - , mehrstufig 119
- anorganische Membranen 30
 - > poröse 31
- Äquivalentfluß 260
- Äquivalentkonzentration
- Äquivalentstrom 260
- Arrheniusansatz 315
- asymmetrische Kaskade 119
- asymmetrische Membranen 15, 21
- Aufarbeitung von Ölemulsionen 232
- Ausbeute 345
- Ausfällungen 81
- axiale Rückvermischung
 - , kritische Bodensteinzahl 101
 - , lokale Bodensteinzahl 101
- axiale Temperaturdifferenz 297
- Azeotrop 303
- azeotrope Mehrkomponentengemische 303

B

- Batch-Betrieb 255
- biologische Membranen 15
- bipolare Membran 272
 - , elektrodialytische Konvertierung 274
 - , Säure/Baseerzeugung 274
 - , Wasserdissoziation 274
- Blockcopolymer 17
- Brackwasser
- , Elektrodialyse 276
- , Entsalzung 103, 270

C

- Carman-Kozeny-Beziehung 37
- Celluloseacetat 23
- chemische Beständigkeit 250
- chemisches Gleichgewicht 43
- chemisches Potential 9, 41
- Coionen 249
- Copolymer 17
- crossflow 199

D

- Dampfpermeation 284
- dead-end filtration 199
- Dead-End-Betrieb 225
 - , spezifischer Energiebedarf 226
 - , Zwei-End-Modul 225
- Deckschichtbildung
 - , Membranverblockung 201
 - , Modulauswahl 205
 - , Module 205
 - , rotierende Systeme 207
 - , Scherkräfte 206
 - , Stofftransport 209
 - , Überströmungsgeschwindigkeiten 205
- deckschichtkontrollierter
 - , Stoffaustausch 39, 217
 - , Sättigungskonzentration 213
- Deckschichtmodelle
 - , Deckschichtwiderstand 224
 - , hydrodynamischer Rücktransport 224

- , konvektiver Hintransport 224
- Deflationsindex 134
- Deponiesickerwasser 163
- Diffusion 45
- Diffusionsaktivierungsenergie 316
- Diffusionsdialyse 275
- Diffusionsmodelle 211
 - , Brownsche Molekularbewegung 213
 - , Filmtheorie 211
 - , Konzentrationspolarisation 212
 - , Stoffübergangsgesetze 213
 - , Stoffübergangskoeffizient 213
 - , Stokes-Einstein-Beziehung 213
- diffusive Barriere 85
- Diluatstrom 247
- Dimethylisopropylamin 348
- Dimethylsilikon 317
- Dipol-Kräfte 19
- Dispersionskräfte 19
- Donnan-Ausschluß 249
- Donnan-Effekt 181, 184
- DOW 322, 339
- Drei-End-Modul 60, 61
- Drosseltemperatur
 - , isenthalp 331, 334
- Drosselung 329
 - , adiabate 333
- Druckrohr 73
- Druckverhältnis 325, 327, 349
- Druckverlust 12, 60, 324
 - , permeatseitig 68
 - , poröse Stützschicht 88
- dynamische Filtration 199
- dynamischer Betrieb 199

- E**
- effektiver Trennschnitt 200
- eindimensionale Kaskaden 119
- elektrische Doppelschicht 190
- elektrischer Widerstand 250
- elektrochemisches Potential 183
- Elektrodialyse 247, 270
 - , Anlagenkosten 259
 - , Elektrodengase 248
 - , Elektrodenkammern 248
 - , Elektrodenreaktion 247
 - , Elektronenfluß 247
 - , Elektronenübertragung 247
 - , Energiekosten 259
 - , Isaacson 267
 - , Sonin 267
 - , Stoffübergangsbeziehung 267
 - , Stoffübergangskoeffizient 267

- F**
- Faktormethode 133
- Fällkinetik 26
- Fällung 154
- Fällungsmittel 25
- Faraday'sches Gesetz
 - , Faradaykonstante 260
- Feed and Bleed-Betrieb 255
- Fehlstellen 318
- Festionen 249
- Fick'sches Gesetz 42
- Filmtheorie 81
- Filterkuchen 199
- Flächenverhältnis 340
- Flory-Huggins-Theorie 45
- Fluß 1, 4
- Fouling 115, 155
- Fraktionsabscheidekurve 37
- freie Weglänge 312
- freier Permeatabfluß 98, 297
- Freundlich 51

G

- Gaspermeation 6, 121, 312
- , CO₂-Abtrennung 123
- , Methanrückgewinnung 123
- , porenfreie Membranen 314
- , poröse Membranen 312
- , Produktausbeutung 123
- , Produktreinheit 125
- , sauerstoffangereicherte Luft 122
- , Monsanto 318
- Glasübergangstemperatur 19, 20
- Gegendiffusionskoeffizient 42
- Gegenionen 249
- Gegenstrom 66, 98
- Gießlösung 25
- GKSS 324
- glasartig 20
- glasartige Polymere 318
- Gleichgewichtskonzentration 327
- Gleichgewichtsmodelle 209
- , diffusive Effekte 210
- , Geschwindigkeitsgradient 210
- , hydrodynamische Effekte 210
- Gleichstrom 66, 98
- Gradienten 41
 - des chemischen Potentials 44
- Graham 8
- Grenzflächenpolymerisation 28f.
- Grenzkonzentration 81
- Grenzstromdichte
 - , ΔpH-Methode 264
 - , Konzentrationspolarisation 264
 - , Methode von Cowan und Brown 264
 - , Wasserzersetzung 263
- Grenzwerte 348
- gummähnliche Polymere 316f.
- gummielastisch 20

H

- halbempirische Modellierung 35
- Hauptaggregate 134
- Heliumanreicherung 340
- Henry'sches Gesetz 45
- Henry-Sorption 45
- Henry-Verhalten 316
- Herstellung von VE-Wasser 271
 - , Wasserentsalzung 272
- Hochdruckbetrieb 166
- Hohlfasermodul 63
- homogene Membranen 253
- hydraulischer Durchmesser 38
- hydrodynamische Modelle 219
 - , hydrodynamische Effekte 220

- , kolloidale Gemische 220
- , Rücktransport 220
- , Scherkraft 220
- , Wandschubspannung 220

I

- idealer Trennfaktor 314
- Indexzahlen 134
- Inflationsindex 134
- integral-asymmetrisch 22
- Investitionskosten 133
- Ionen
 - , Anionen 247
 - , Anode 247
 - , Gleichspannungsfeld 247
 - , Kathode 247
 - , Kationen 247
 - , Wanderrichtungen 247
- Ionen austauschermembranen
 - , Austauscherkapazität 251
 - , elektrischer Widerstand 251
 - , Ionentauscherharze 249
 - , Polymermatrix 249
 - , Transportzahl Kationen 251
 - , Wassergehalt 251
- Ionenprodukt 154
- ionenselektive Membranen 247
- Ionenselektivität 249
- Ionenwertigkeit 260
- isothermer Betrieb 298
- isotrope Membranquellung 46

J

- Joule-Thomson-Effekt 329, 333, 336
 - , Abkühlpotential 336
 - , Kennfelder 336

K

- Kältemaschinen 283
- Kapazitätsmethode 137
- Kapazitätsmaß 138
- Kapillarmodul 63
- Kapitalkosten 133, 139
- Kaskaden 314
 - , asymmetrisch 119
 - , eindimensional 119
 - , mehrdimensional 119
 - , symmetrisch 119
- Kationenaustauschermembranen 247
- Kettenbeweglichkeit 17
- kinetisches Gas 312
- Kissenmodul 74

- Knudsen-Strömung 39
 Knudsen-Bereich 313
 Kolloidindex 156
 kommerzielle Nanofiltrationsmembranen (NF-Membranen) 178f.
 -, Abwasser 180
 Kompositmembranen 23, 27
 Kondensationstemperatur 349
 kondensierbare Gase 316
 konvektiver Ionentransport 187
 Konzentrationsgrenzschicht 82
 Konzentrationspolarisation 60, 79, 324
 -, feedseitig 78
 -, Größenordnung 84
 Konzentrationsprofil 81
 Konzentrationsüberhöhung 79
 Konzentratstrom 247
 Kopplung von Wasser- und Salzfluß 186
 Kopplungeffekte 292
 Kopplungsvorgänge 9
 Kostenschätzung 133
 Kreuzstrom 66, 98
 Kristallinität 19
 Kristallisation 81
- L**
 Ladungsbilanz 260
 Lang 133
 Lang-Faktor 133
 Langmuir 51
 Langmuir-Sorption 45
 Lösemittelrückgewinnung 348
 Löslichkeitsgrenzen 153
 Löslichkeitsprodukt 154
 Lösungs-Diffusions-Membranen 6
 Lösungs-Diffusions-Modell 37, 40, 90
 Lösungs/Diffusionsmechanismus 314
 Lösungsmittel 25
 Lösungswärme 315f.
 Luftzerlegung 343
- M**
 mechanische (Form-)Beständigkeit 250
 Meerwasserentsalzung 103, 270
 -, Anlage 169
 Mehrkomponentengemisch 119, 327
 Mehrschichttiefbett 157
 mehrstufige Anlagenverschaltung
 -, Membrankaskaden 119
 Membranbeständigkeit
 -, Chlor 145
 -, Hydrolyse 144
 -, Lösungsmittel 149
 -, Oxidationsmittel 147
 -, Sauerstoff 148
 Membranen 202
 -, anorganische 321
 -, Einbaurichtung 92
 -, hydrophile 285f.
 -, hydrophobe 285, 287
 -, keramische Werkstoffe 203
 -, plasmapolymerisiert 286
 -, Polymerwerkstoffe 203
 -, Sinterwerkstoffe 203
 -, symmetrische Struktur 203
 Membranfällung 24
 Membranfläche 126, 349
 Membrankonstante 39, 50
 Membrankrümmung 82
 Membranquellung
 -, Osmose 250
 Membranüberströmung 200
 Metallmembranen
 -, Palladium 320
 -, Palladium-Silber 320
 -, porenfreie 320
 Mikrofiltration
 -, Fraktionierung 199
 -, Konzentrierung 199
 -, Partikelabmessungen 198
 Mikrofiltrationsmembranen 202
 mikroporöse Membran 181
 Miller 136
 Mischungsdiagramm 25
 Mischungslücke 24
 mittlerer Apparate- und
 Maschinenwert 136
 Mobilität 41
 Modul 60
 Modulanordnung 114
 -, Rezirkulationskreisläufe 115
 -, Tannenbaumstruktur 115
 Modulauslegung 97, 296
 Modulberechnung
 -, Modulkonstruktion 97
 Moduloptimierung 97, 102
 -, effektive Faserlänge 108
 -, Hagen-Poiseuille-Gesetz 106
 -, Hohlfasermodul 103–105
 -, Packungsdichte 104
 -, Umkehrrosmose 103
 -, volumenspezifische Leistung 107
 -, Wickelmodul 110
 Modulschaltung 114
 Modulverblockung 114
 molare Ionenkonzentration 260

molares Volumen 50
molecular weight cut-off 203
molekulare Trenngrenze 203
-, Lösungsmittelbeständigkeit 205
-, Phaseninversionsprozeß 204
Moleküldurchmesser 313
Molkeaufkonzentrierung 236
Monod 191

N

Nanofiltration 176
-, Ionenselektivität 177
-, negative Ladungsgruppen 177
-, Rückhaltevermögen 176
Natriumlaurylsulfat 162
negativer Rückhalt 181
Nernst-Planck'sche Gleichung 186
nichtlineare Sorptionsansätze 45
nominaler Porendurchmesser 202

O

Optimierung 297
organische Membranen 15
Osmose 9
osmotic pressure model
-, Konzentrationspolarisation 217
-, osmotischer Druck 216
-, Permeatfluß 216
osmotischer Druck 48

P

Packungsdichte 62
Parallelschaltung 114
Partialdrücke 315
permanente Gase 315
Permeabilität 315
-, Druckabhängigkeit 316
-, quasibinär 328
-, Temperaturabhängigkeit 315
Permeat -, frei abfließend 87
Permeatqualität 126
Permeatrückspülung 201
-, Ausbeute 227
-, Deckschichtablösung 206
-, Feststoffbeladbarkeit 227
-, Filtrationsintervall 226
-, Flußumkehr 206
-, Hohlfasermodule 227
-, Kapillarmodule 227
-, Modulverblockung 227
-, Packungsdichte 227
-, versible Deckschichtbildung 207

Permeatspacer 73
Permselektivität 250
Personalkosten 133
Pervaporation 6
-, Stofftransport 292
-, Stofftransportmodelle 293
-, Triebkräfte 284
-, Verfahrensbeschreibung 282
Pfropfcopolymere 17
Phaseninversionsmembranen 23
Phaseninversionsprozeß 26
Plasma 287
Plasmapolymerisation 28, 30
Plattenmodul 70, 288
-, Pervorations- 70, 72
Polyamid 23
Polydimethylsiloxan 343, 348
Polyetherimid 317, 343
Polymere 16
Polyphenylenoxid 343
Polysulfon 317
Porengrößenverteilung 202
Porenmembranen 6
-, konvektiver Stofftransport 202
Porenmodell 37
poröse Stützschicht 21, 85, 291
Porosität
-, effektive 92
Potentialdifferenz 6
Produktionskosten 133
Prozeßführung 199
Pumpeffekt 184

Q

quasibinär 327
Quellung 292
Querstromfiltration 199

R

Regressionsanalyse 34
Reibungsdruckverluste 291
Reihenschaltung 114
Reindarstellung makromolekularer
Stoffe 234
Reinproteingewinnung 240
Retentat 247
reversible Deckschichtbildung 200
Rezirkulationskreisläufe 115
Rohrmodul 62
Rohstoffkosten 133
Rückhalt 187
-, Druckabhängigkeit 187
-, Konzentrationsabhängigkeit 189

Rückhaltevermögen 6
 Rücktransport –, diffusiv 79
 Rückvermischung 85
 Rückvermischung, axiale 115

S

Sattdampfzustand 285
 Sättigungskonzentration 81
 Saugbetrieb 349
 Säuredosierung 154
 Scaling 81
 Schlauchmembranen 62
 Seeding-Technik 154
 Selektivität 1, 4, 314
 shear-induced hydrodynamic diffusion
 –, effektiver Diffusionskoeffizient 221
 short cut methods 126
 Silikonbeschichtung 320
 Silikonmembran 317
 Silt-Density-Index 156
 Sorption 44
 Sorptionsansatz 44
 Sorptionsisothermen 45
 Sorptionsverhalten 51
 spezifische Leitfähigkeit –,
 Elektrodenspülung 263
 spezifischer Energieverbrauch 159, 172
 –, optimale Wasserausbeute 159
 spezifischer Stromverbrauch 349
 Splitfaktor 335, 337
 Stabilisierung 154
 Stack
 –, Rahmendichtungen 253
 –, Spannrahmen 253
 Stantonzahl 335, 337
 statischer Betrieb 199
 Stickstoffanreicherung 341f.
 Stoffaustausch
 –, deckschichtkontrolliert 81
 –, membrankontrolliert 80
 Stofftransportmodellierung 220
 Stoffübergangsbeziehungen 83
 Stoffübergangsgesetze 84
 Stoffübergangskoeffizient 82
 Stromausbeute 269
 –, Elektroosmose 261
 –, Osmose 261
 –, osmotischer Druck 261
 –, Salztransport 261
 –, Wassertransport 261
 Stromdichte 269
 Strömung
 –, laminar 83

–, turbulent 83
 – in den Kapillaren 38
 Strömungsführung 98
 –, Dampfpermeation 99
 –, DT-Kissenmodul 98
 –, Gaspermeation 99
 –, Gegenstromprinzip 101
 –, Hohlfasermodul 99
 –, Kapillarmodul 99
 –, Kaskadenschaltungen 101
 –, Nanofiltration 99
 –, Pervaporation 99
 –, UF-Waschprozesse 101
 –, Umkehrosmose 99
 –, Wickelmodul 98
 Stützrohr 62
 symmetrische Kaskade 119

T

Taktizitätsmodus 17
 Tannenbaumstruktur 115, 171
 Taschenanzahl 110
 Taschenlänge 110
 Temperaturbeständigkeit 286
 Temperaturgradienten 288
 Temperaturpolarisation 289
 Temperaturprofil
 –, axiales 334
 –, radiales 333
 Tempern 26
 Textilfarbstoffe 180
 thermodynamischer Diffusionskoeffizient 41, 54
 tortuous path 255
 Totzonen 115
 Transportwiderstände 1, 61
 Trenncharakteristik 39
 Trennverhältnis 325
 Triebkraft 1, 6
 Trinkwasser 270

U

UBE 322, 339
 Überhitzungsgrad 285
 Ultrafiltration
 –, Fraktionierung 199
 –, Konzentrierung 199
 –, Partikelabmessungen 198
 –, Rohrmodule 233
 –, Trennschnitt 199
 Ultrafiltrationsmembranen 203
 Umkehrosmose 6, 125
 –, ϵ -Caprolactam 160

- Deckschichten 152
- DT-Scheibenmodul 125
- Foulingpotential 125
- Membranen 142
- Membranverblockung 143
- osmotischer Druck 149
- Rezirkulationskreisläufe 125
- Rohrmodul 125
- Scaling 152
- Sickerwasseraufbereitung 125
- Tannenbaumstruktur 125
- Triebkraft 142
- Verblockungsgefahr 125
- Verstärkungskaskaden 125
- Viskositätseinfluß 150
- Wickelmodul 125
- Widerstandscharakteristik 152
- Umlenkungen 62
- Uranisotope 314
- Wasser- und Salzfluß
- Kopplung 186
- Wasserentsalzung 103
- Wasserstoffbrückenbindungen 19
- Wasserstoffrückgewinnung 341
- Weinentalkoholisierung 178
- Wickelmodul 72, 288
- Wickelmodulelement 109
- Druckverlustcharakteristiken für Spacer 110
- Gaspermeation 109
- Kreuzstrom 109
- Pervaporation 109
- Umkehrosmose 109
- Umwegfaktor 111
- volumenspezifische Leistung 110
- Widerstände 263
- Wiederaufheizung 298

V

- Van't Hoff'sches Gesetz 48
- Verdampfungsenthalpie 282
- verdünnte Salzlösungen 50
- Verstärkungskaskade 122
- vollständige Vermischung 98

W

- Wärmefluß
- Temperaturabfall 289f.
- Wärmetransport 282
- Waschprozesse 234, 240

Z

- Zellkammern 253
- Abstandshalter (Spacer) 254
- Flüssigkeitsüberströmung 254
- Konzentrationspolarisation 254
- Stromführung 255
- Überströmgeschwindigkeit 254
- Zellpaare 253
- Zeolith 321
- zusammengesetzt-asymmetrisch 22
- Zwei-Zonen-Modell 40, 85
- Zweidruckrektifikation 304
- Zwischenaufliehungen 283