

1 Membranprozesse - Triebkräfte und Transportwiderstände

1.1 Einleitung: Membranen, Module, Membranverfahren

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

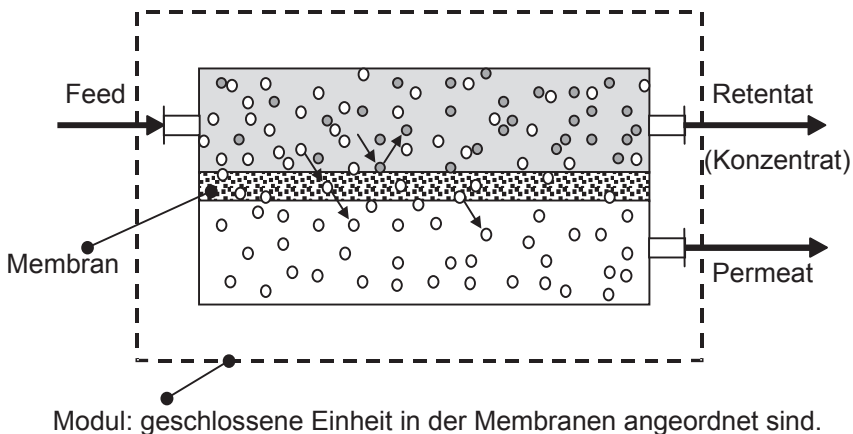


Abb. 1.1. Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranverfahren

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

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

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

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

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

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

1 nm 0,1 µm 10 µm

Abb. 1.2. Systematik der Membrantrennverfahren

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

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

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

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

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

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

1.2 Grundbegriffe – Selektivität, Fluss, Rückhalt

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

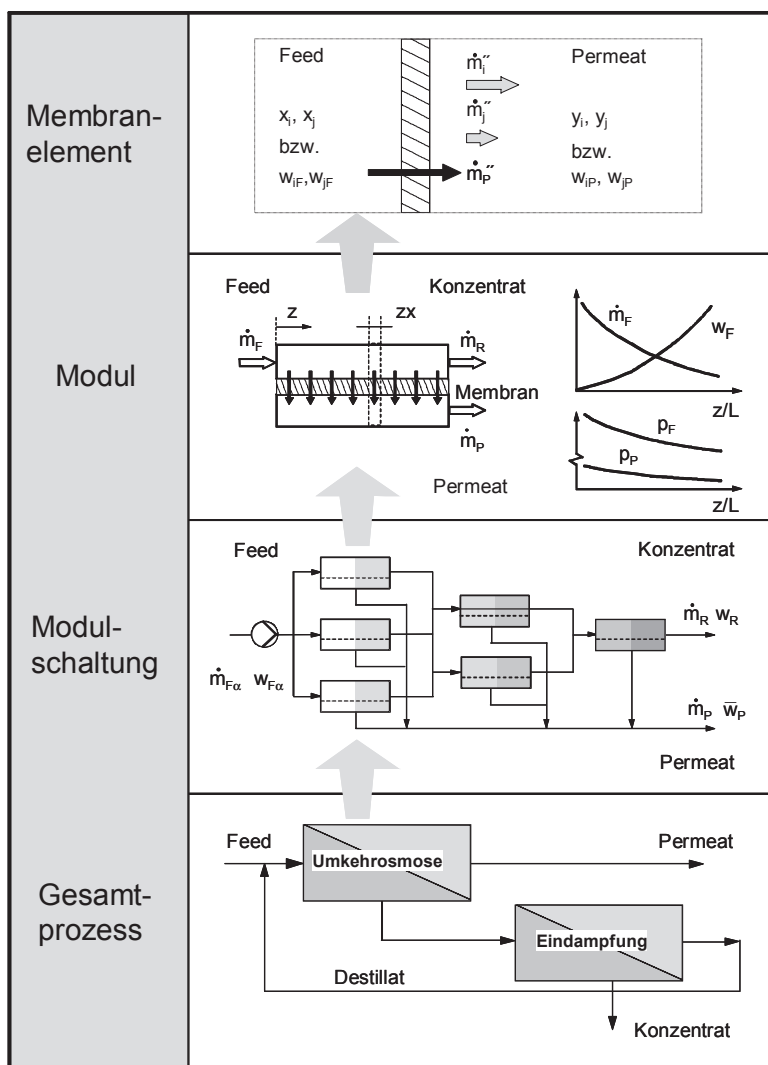


Abb. 1.3. Betrachtungsebenen einer Membranprozessentwicklung

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

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

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

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

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

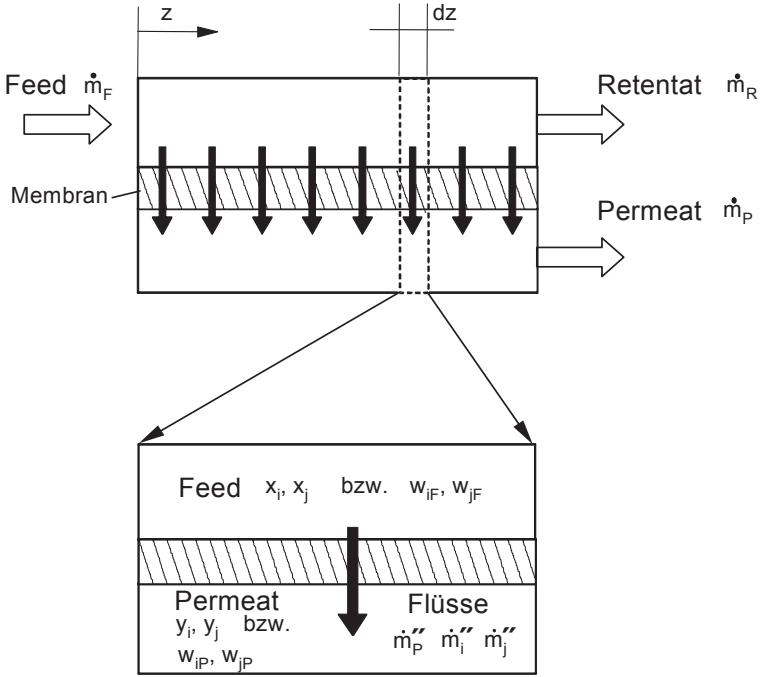
Der Fluss ist der auf die Fläche bezogene Stoffstrom, hat also die Dimension Masse / (Fläche x Zeit). Zu unterscheiden ist hier noch zwischen Gesamtfluss \dot{m}_{ges}'' und Partialfluss \dot{m}_i'' , wobei selbstverständlich $\dot{m}_{ges}'' = \sum \dot{m}_i''$ gilt.

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

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

oder über Massenanteile:

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



Definitionen:

Fluss:

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

Selektivität:

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

oder für binäre
Mischungen:

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

Rückhaltevermögen:

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

Abb. 1.4. Definition der wichtigsten Größen zur Membrancharakterisierung

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

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

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

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

1.3 Triebkräfte und Widerstände

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4 Universelle Triebkraft: Differenz des chemischen Potenzials

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

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

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

Tabelle 1.1. Zusammenstellung von heute genutzten Membranprozessen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

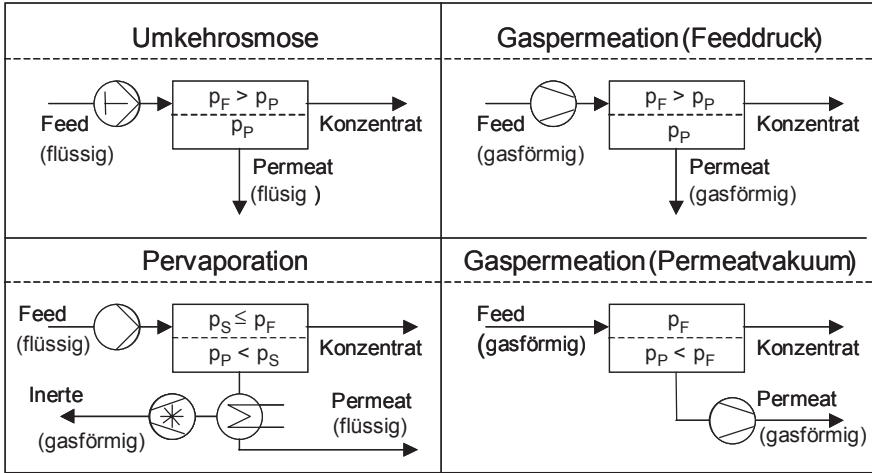


Abb. 1.5. Prinzip der Umkehrosmose, Pervaporation und Gaspermeation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

und es folgt mit der Definitionsgleichung für den osmotischen Druck

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

für den Transport der Komponente i bei der Umkehrosmose

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Für die Pervaporation folgt mit " i " = H₂O

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Aufgabe:

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta p = b w_R R$$

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

1.5 Transportwiderstände an der Membran

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabelle 1.3. Einfluss von Druckverlusten auf die Triebkraft

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

1.6 Zusammenfassung

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

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

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

Formelzeichen und Indizierung

Formelzeichen

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

Indizes

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

Membranverfahren

Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung

Melin, Th.; Rautenbach, R.

2007, XVI, 584 S. 324 Abb., Hardcover

ISBN: 978-3-540-34327-1