Membrantrennverfahren

Theorieblatt

Je nach Aufgabe und Anwendung werden in der Verfahrenstechnik unterschiedliche Verarbeitungstechnologien angewendet. Diese Unterlage geht spezifisch auf die Filtration mittels Membranen ein. Bei der Filtration eingesetzte Membranen sind in der Regel flächige und teildurchlässige Strukturen. Sie sind für mindestens eine Komponente des sie berührenden Fluids (Flüssigkeit oder Gas) permeabel (durchlässig), für andere Komponenten hingegen nicht. Membranen ermöglichen somit das gezielte Filtern oder Zuführen von Stoffen.

Die Prinzipien der Filtration mittels Kontaktoren weisen Parallelen mit jenen der im Themenblock Hightech-Textilien behandelten auf. Die Eigenschaften der Kontaktoren basieren auf den gleichen physikalischen Ursachen wie jene von atmungsaktiven Funktionstextilien.



= Retentat

= Filtrat

Bild 1: schematische Darstellung zum Trennverhalten von Membranen.

Membranen werden unterteilt einerseits nach Grösse oder Mol-Masse von Partikeln oder Molekülen, die noch durchgelassen werden, andererseits nach dem Trennprinzip und dem Aggregatszustand der sie berührenden Fluide. Weisen Membranen mikroskopisch erkennbare Poren auf, bezeichnet man sie als poröse Membranen, anderenfalls als dichte Membranen.

Grundbegriffe

Feed: Eingangsstrom in das Modul

Retentat: von der Membran zurückgehaltener Ausgangsstrom, auch Konzentrat genannt

Permeat: der durch die Membran abgeführte Ausgangsstrom, auch Filtrat genannt

Fluid: Gas oder Flüssigkeit

Flux: Volumenstromdichte Permeat, [l m-2 h-1]

Fluss: Massenstromdichte Permeat, [kg m-2 h-1]

Fouling: Deckschichtbildung durch Fremdablagerungen von suspendierten, kolloidal gelösten Stoffen oder durch biologisches Wachstum

Rückhalt: Mass für die Trennschärfe einer Membran, wie stark eine Komponente zurückgehalten wird oder die Membran passiert.

Selektivität: Mass für die Trennschärfe bzw relative Anreicherung zweier Komponenten im Retentat und Permeat.

Überblick über Membranverfahren

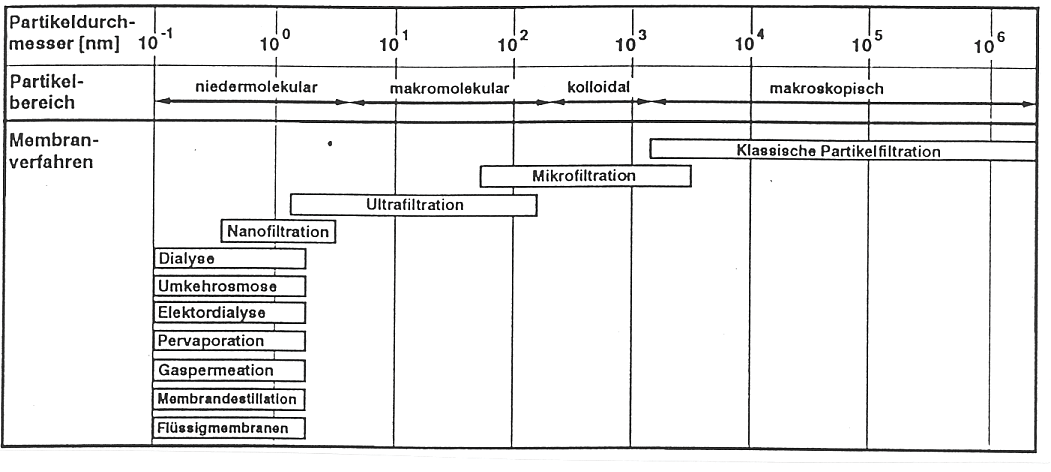


Bild 2: Membranverfahren nach Art und Grösse der abzutrennenden Teilchen

**Druckgetriebene Verfahren**

Zur Abtrennung von Partikeln und Tropfen dienen poröse Membranen. Je nach Porengrösse unterscheidet man in Mikrofiltration und Ultrafiltration.

Zur Abtrennung von mittleren und kleinen Molekülen werden dichte Membranen eingesetzt. Die Nanofiltration wird für Moleküle zwischen 100 und 500 g/Mol, auch als Dalton bezeichnet, eingesetzt. Für kleinere Moleküle gibt es eine Reihe von verschiedenen Verfahren, die älteste davon ist die Umkehrosmose. Eine bekannte und weit verbreitete Technik ist die Meerwasserentsalzung mittels Umkehrosmose.



Bild 3: Umkehrosmose-Anlage zur Entsalzung von Wasser

Konzentrationsgetriebene Verfahren

Dialyse ist ein konzentrationsgetriebenes Verfahren, bei dem Moleküle durch eine semipermeable Membran aus einer Flüssigkeit mit höherer Konzentration in eine schwächer konzentrierte Lösung wandern. Bei der Elektrodialyse werden Ionen aus Lösungen abgetrennt, wobei die unterschiedlich geladenen Membranen Anionen und Kationen selektiv passieren lassen oder zurückhalten.

Ein Beispiel ist die Hämodialyse, welche bei Patienten mit Nierenversagen eingesetzt wird. Während einer Behandlung werden Giftstoffe (und überflüssiges Wasser) aus dem Körper entfernt

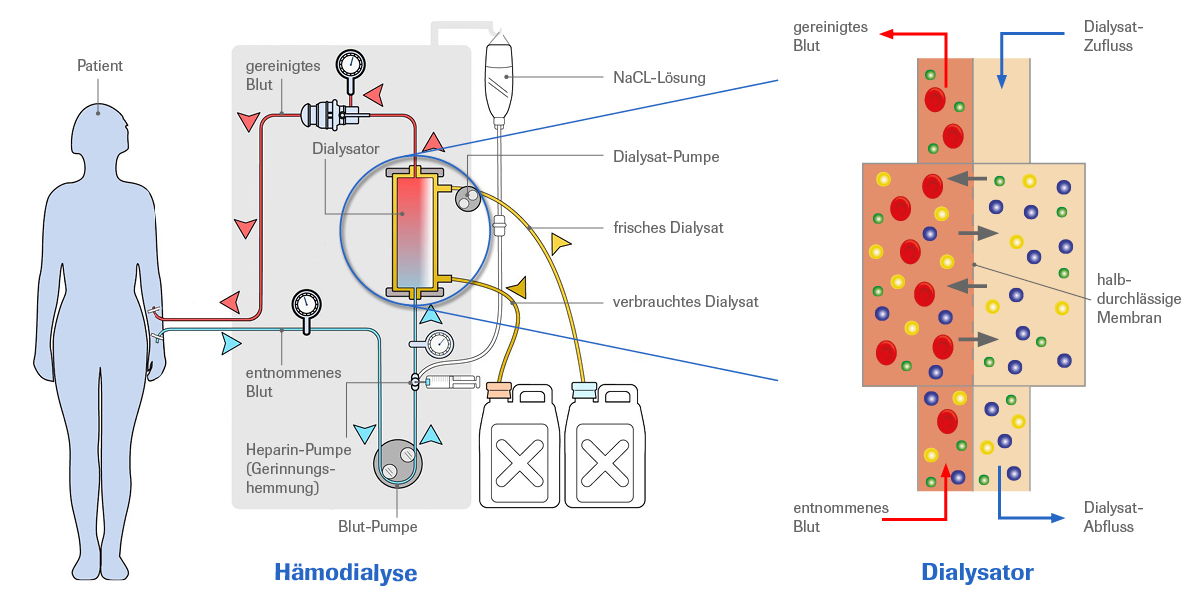


Bild 4: Funktionsweise der Hämodialyse

[](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.meise.com%2Fde%2Fprodukte%2Fdialyse%2Fdialysatoren-filter&psig=AOvVaw04QtOuhF4Os6XIawlbWFLV&ust=1592302648287000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCKDn8d_Lg-oCFQAAAAAdAAAAABA0)

Bild 5: Dialysator für Hämodialyse

Verfahren mit Gasphasen

Bei der sogenannten Pervaporation lösen sich selektiv Stoffe in einer dichten Membran, durchwandern diese und verdampfen auf der Rückseite der Membran, an der Vakuum anliegt. Mit diesem Verfahren lassen sich Gemische trennen, die mit einfacher Destillation nicht vollständig getrennt werden können, wie beispielsweise beim Absolutieren von Alkoholen. Unter Absolutierung versteht man die vollständige Reinigung eines Lösungsmittels auf 100 Prozent Gehalt.

Die Gaspermeation eignet sich zur Trennung gasförmiger Komponenten. Der Transport von einer Seite der Membran zur anderen erfolgt aufgrund von Partialdruckdifferenzen der zu übertragenden Komponente auf beiden Seiten der Membran. Von Dampfpermeation spricht man, wenn die Gase bei Umgebungsbedingungen flüssig oder fest sind, jedoch bei der Filtration auf beiden Seiten der Membran dampfförmig vorliegen. Auch bei diesem Verfahren lösen sich Stoffe selektiv in der Membran und wandern zur Permeatseite.

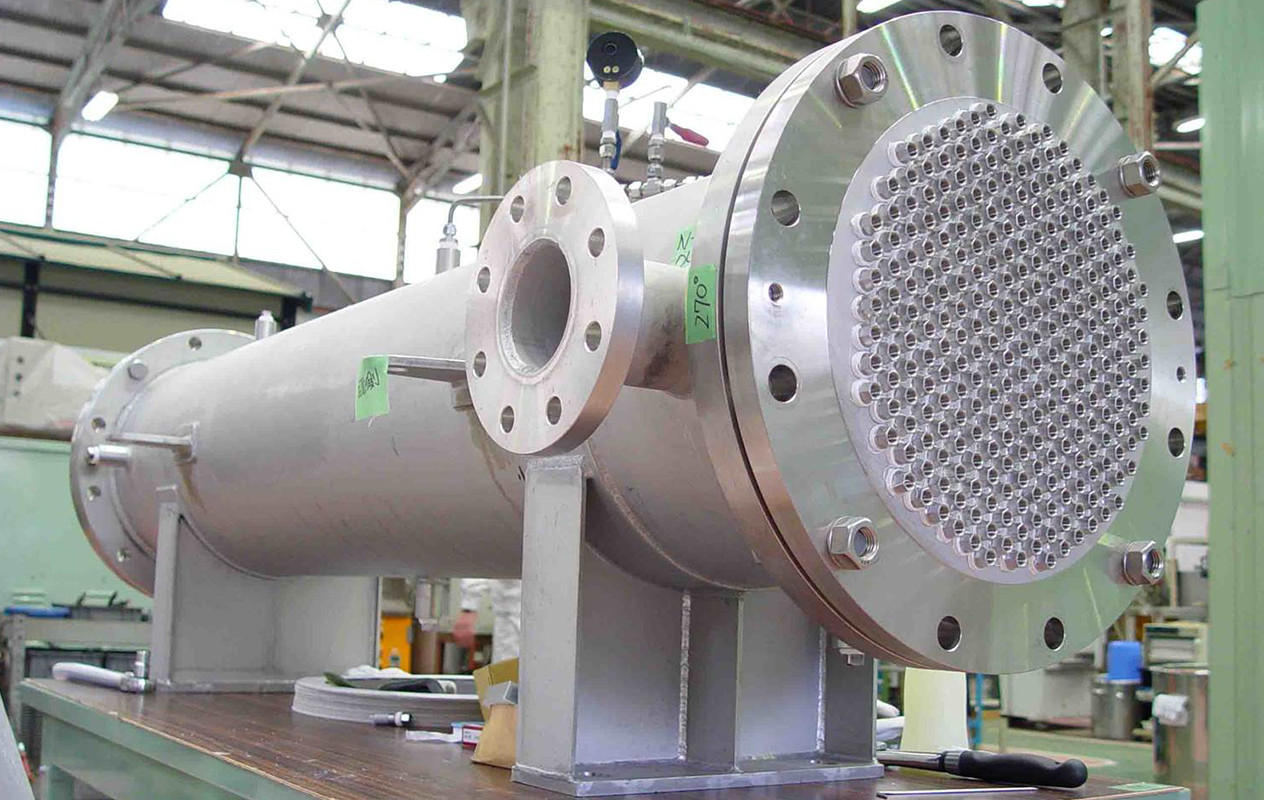
[](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.mes.co.jp%2Fenglish%2Fbusiness%2Fenvironment%2Fenviron_plant%2Fdetail764.html&psig=AOvVaw1Ol0gJe1jPTeoAPJOF0Uf8&ust=1592293477613000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCLDu2cqpg-oCFQAAAAAdAAAAABA7)

Bild 6: Zeolite Membranmodul für Pervaporation und Dampfpermeation

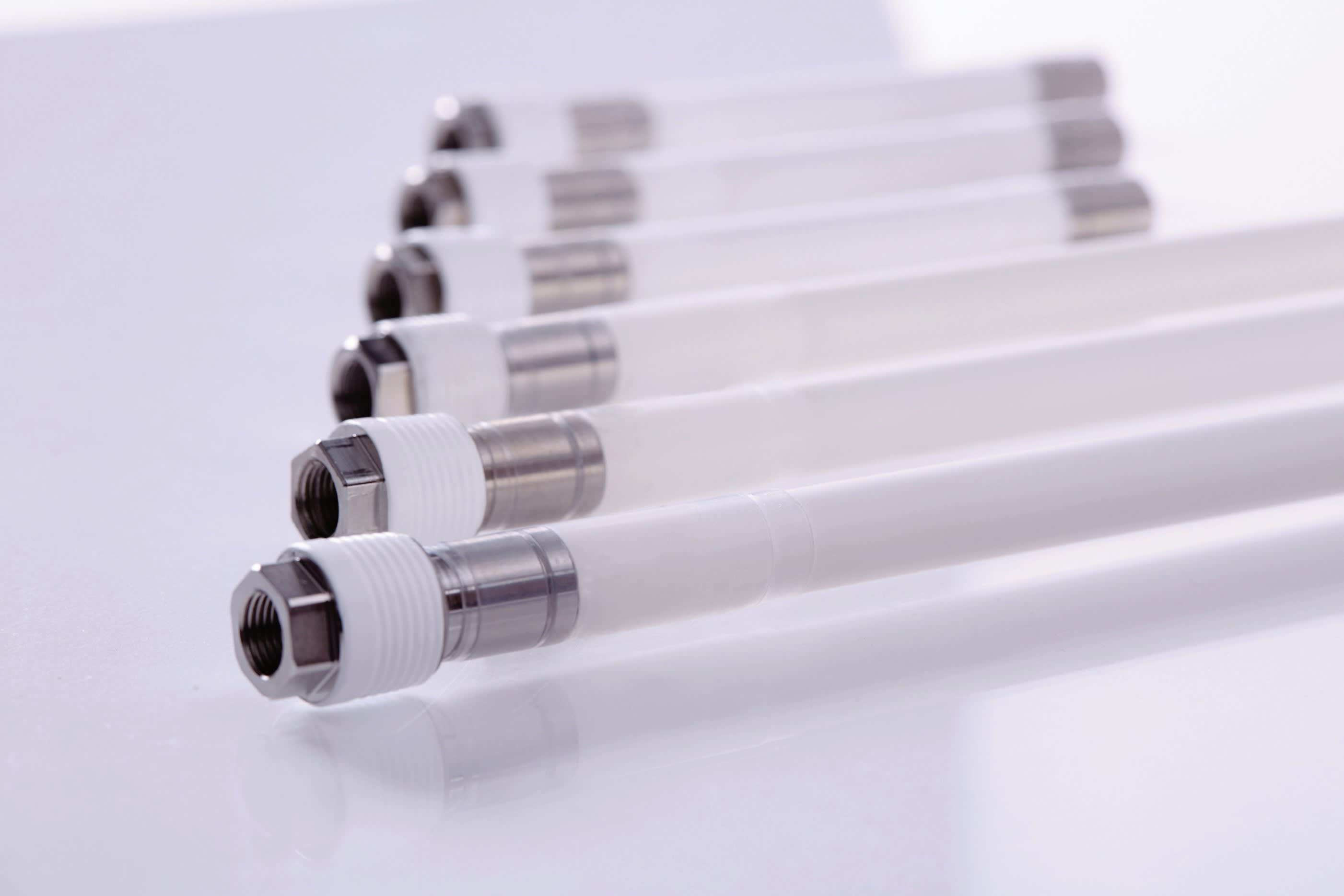
[](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fasia.nikkei.com%2FBusiness%2FBiotechnology%2FMitsubishi-Chemical-strains-out-profit-with-zeolites&psig=AOvVaw1dywSBJ0Qd-krl2COyvTjL&ust=1592332498846000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCLDDyvm6hOoCFQAAAAAdAAAAABAQ)

Bild 7: Zeolite Membran-Stäbe für Membranmodule

Membrankontaktoren

Neben den im klassischen Sinne als Membranverfahren bezeichneten Trennoperationen werden poröse Membranen zur kontrollierten Kontaktierung zweier Phasen verwendet. Solche Membranen werden als Membrankontaktoren bezeichnet. Mit Membrankontaktoren lassen sich Grundoperationen wie Absorption/Desorption, Destillation oder Extraktion durchführen. Oft sind diese Einheiten als Hohlfasermodule ausgeführt, weisen extrem grosse Phasengrenzflächen pro Volumen auf und werden überwiegend da eingesetzt, wo klassische Trennoperationen oder Stofftransportvorgänge versagen – etwa bei extremen Phasenverhältnissen, zu geringen Dichteunterschieden der Flüssigkeiten oder der Gefahr des Schäumens.

Membrankontaktoren werden unter anderem eingesetzt, um Flüssigkeiten und Gase zu trennen oder Gase kontrolliert in Flüssigkeiten zu überführen.

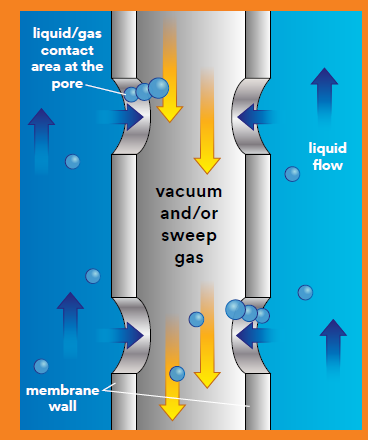


Bild 8: Kontakt einer flüssigen und einer gasförmigen Phase über eine poröse Hohlfaser

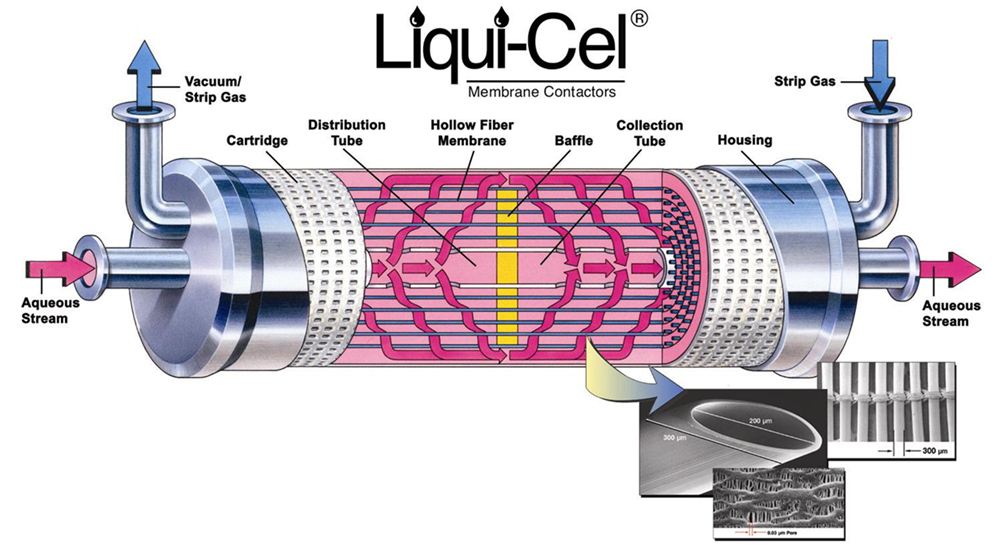


Bild 9: Hohlfaser-Modul (Membran Kontaktor) von 3M/Liqui-Cel®

Ein Liqui-Cel Hohlfasermodul besteht aus bis zu 10'000 Hohlfasern und hat eine Austauschfläche von 1 bis 10 m2. Die Hohlfasern weisen nachfolgende Eigenschaften auf:

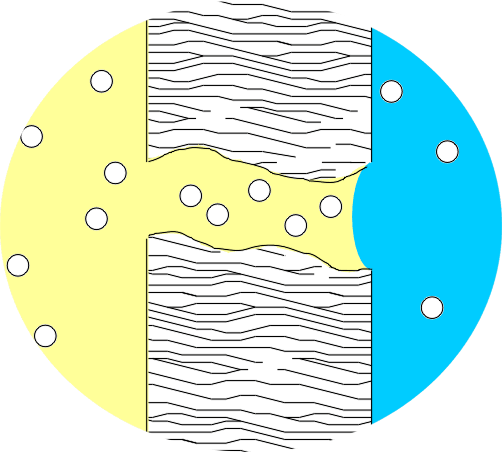
* Wandstärke ca. 0,05 bis 0,1 mm
* Aussen-Durchmesser ca. 0,3 bis 0,4 mm
* Porosität 25 bis 40 %
* Poren-Durchmesser ca. 0,03 bis 0,04 m
* Material PP (Liqui-Cel)

Mit Membrankontaktoren können auch zwei Flüssigkeiten miteinander in Kontakt gebracht werden, ohne dass sich diese vermischen. Es handelt sich dabei um die Membran-gestützte Flüssig-Flüssig-Extraktion. Dabei muss eine Flüssigkeit die Membran benetzen und in die Poren eindringen. Die andere Flüssigkeit darf die Membran nicht benetzen. Der hydrostatische Druck muss bei der nicht benetzenden Flüssigkeit höher sein als bei der benetzenden Flüssigkeit. Bei dieser Technik werden in der Regel PTFE-Hohlfasern mit grösserem Faserdurchmesser eingesetzt, als bei den Liqui-Cel-Kontaktoren. Dies deshalb, weil der Druckabfall von Flüssigkeiten in Hohlfasern wesentlich grösser ist als von Gasen und weil beim Einsatz von Lösemitteln eine höhere Chemikalienbeständigkeit erforderlich ist.

Phasenkontakt

Übergangs-Komponente

Poröse Membran



benetzende Phase

nicht benetzende Phase

Δ p

Bild 10: Kontakt zweier flüssiger Phasen über eine poröse Membran

Membranmaterialien

Membranen in Membrankontaktoren und Textilien bestehen entweder aus Polypropylen (PP) oder Polytetrafluorethylen (PTFE). Diese Polymere sind äusserst chemikalienresistent und wasserabweisend (hydrophob). Flüssigkeiten mit hohen Oberflächenspannungen wie Wasser werden von diesen porösen Membranen zurückgehalten. Hingegen sind die Membranen durchlässig für Gase und Dämpfe, auch verdampftes oder verdunstetes Wasser. Diese hydrophobe Eigenschaft verbindet Membrankontaktoren und atmungsaktive Funktionstextilien.

Mikrofiltrationsmembranen, bestehend aus PP oder PTFE, werden mittels Recken behandelt, um die gewünschten Porendurchmesser (0,1 bis 5 m, Liqui-Cel 0,03/0,04 m) zu erhalten. Die Celgard-Membran besteht aus PP. PP wird unter hohen Scherkräften extrudiert. Dadurch werden die Polymerketten ausgerichtet, und während des Abkühlens entstehen lamellare, mikrokristalline Bereiche. Unmittelbar anschliessend wird knapp unterhalb der Schmelztemperatur um 50 bis 300 Prozent gereckt. Unter Spannung deformieren sich die amorphen Bereiche, bis sie aufreissen und die schlitzartigen Poren bilden. Gore-Tex-Membranen bestehen aus PTFE. Dieses lässt sich nur durch Pasten-Extrusion als Folie herstellen. Das Polymer wird dazu mit einem «Schmiermittel» wie Naphta gemischt und extrudiert. Das Schmiermittel wird durch Abdampfen bei über 300°C entfernt. Anschliessend wird der Film uni- oder biaxial gereckt, wodurch die hochporöse Struktur entsteht. [1]

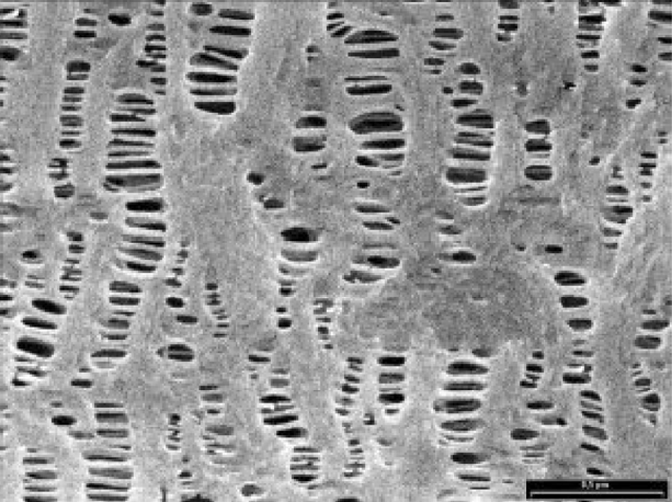


Bild 11: Celgard-Membran PP

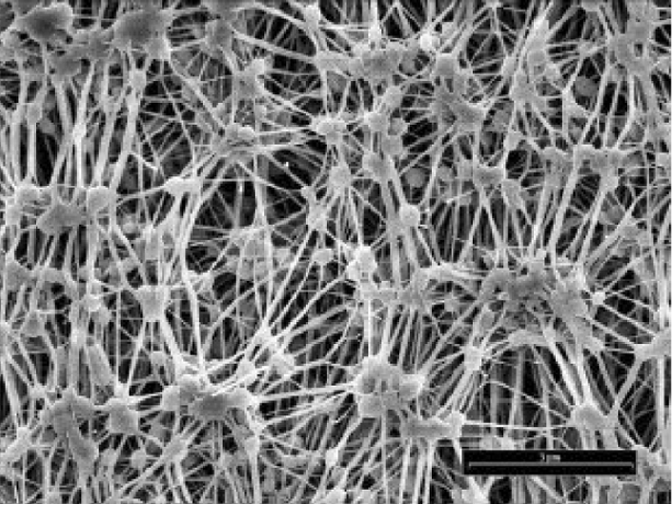


Bild 12: Gore-Tex Membran-PTFE

Eine einfache Methode zur Beurteilung, wie eine Flüssigkeit eine Membran benetzt (hydrophil oder hydrophob), ist die Bestimmung des Kontaktwinkels zwischen der Flüssigkeit und der Membran. Der Kontaktwinkel sollte mindestens 80 Grad betragen, damit die Flüssigkeit von der Membran zurückgehalten wird (hydrophob). Der Kontaktwinkel ist abhängig von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und den Eigenschaften des Membranmaterials. Mehr dazu in den Arbeitsblättern d und e in Physik für Hightech Textilien, Seite 7 bis 10.

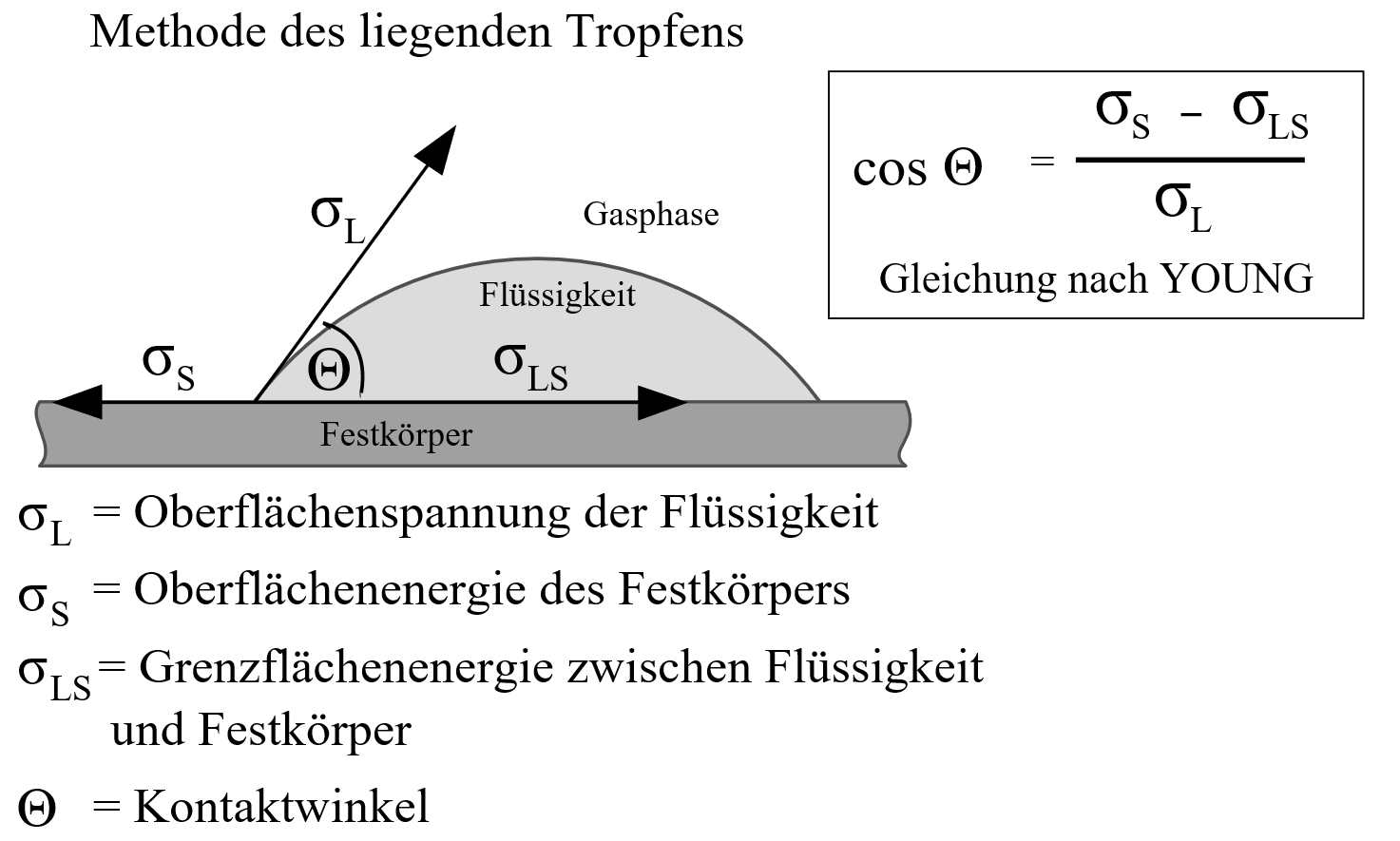


Bild 13: Kontaktwinkel und Gleichung nach Young

Der Stoffdurchgang durch eine Membran lässt sich allgemein ausdrücken durch

Gleichung 1

m Masse [g]

t Zeit [h]

A Fläche [m2]

Kges Stoffdurchgangskoeffizient [g/(m2h%)]

c Konzentration [%]

Die durch die Membran durchgetretene Masse m pro Zeit t lässt sich mit der Membranfläche A multipliziert mit dem Stoffdurchgangskoeffizienten Kges und der Triebkraft des Klammerausdrucks berechnen. Die Triebkraft kann z.B. aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen beidseits der Membran ausgedrückt werden.

Gore-Tex-Membranen werden in atmungsaktiven Textilien eingesetzt. Das bedeutet, dass Kleidungsstücke, die mit solchen Membranen versehen wurden, Wasserdampf von innen nach aussen durchlassen, aber Nässe in Form von Tropfen von aussen abhalten. Die Atmungsaktivität wird durch die Wasserdampfdurchlässigkeit definiert und als sogenannter MVTR-Wert ausgedrückt (Moisture Vapour Transmission Rate). Für Gore-Tex-Membranen gelten MVTR-Werte von 15‘000 bis 40‘000 [g/m2/24h]. [2]

Der MVTR-Wert wird bei optimalen Bedingungen gemessen und entspricht einem maximalen Wert, der nur bei kühlem, trockenem Wetter erreicht wird. Bei hoher Luftfeuchtigkeit und hoher Temperatur sind die Werte zu reduzieren. Der reduzierte MVTR-Wert kann mit Kges x (c1-c2) aus Gleichung 1 gleichgesetzt werden, womit der Wert der abgegebenen Feuchte bestimmt werden kann.

Rechenbeispiel:

Ein Radfahrer auf nasskalter Trainingstour, der Gore-Tex-Kleidung trägt, ist zwei Stunden intensiv unterwegs. Die aktive Membranfläche seiner Jacke betrage 0,6 m2 und der um 50 % reduzierte MVTR-Wert betrage 10‘000 g/m2/24h. Daraus ergibt sich die Masse an Wasser, welche durch die Membran abgegeben werden kann zu:

Es ist zu beachten, dass Feuchtigkeit auch durch die Atmung und nicht bekleidete Körperstellen abgegeben wird. Die gesamte ausgeschiedene Wassermasse wird deshalb grösser sein.

Industrielle Anwendungen von hydrophoben Membranen

Getränkeindustrie

Die Getränkeindustrie setzt hydrophobe Membranen zur kontrollierten Zugabe von Kohlensäure CO2 und Stickstoff N2 ein. Die gleiche Technik wird zur Entfernung von Sauerstoff O2 benutzt, um eine Oxidation der Getränke zu verhindern und die Haltbarkeit zu verlängern.



Bild 14: Entgastes Wasser für Getränkeindustrie

Prozesswasser entgasen

In Kraftwerken wird Prozesswasser für Kühl- und Heizzwecke verwendet. Dieses Wasser, das in Leitungen und Apparaten zirkuliert, muss möglichst frei von Sauerstoff und Kohlendioxid sein, damit die Anlagen nicht verstärkter Korrosion unterliegen. Mit hydrophoben Membranen lässt sich das Wasser chemikalien- und rückstandsfrei entgasen.



Bild 15: Entgastes Prozesswasser

Druckertinte

Druckertinte wird zur effizienten Herstellung und Abfüllung entgast. Dies trägt zu einer konstanteren Herstellung bei. Ausserdem werden die Druckbilder homogener und präziser.

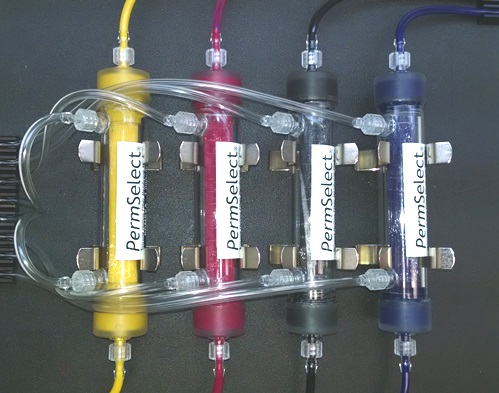


Bild 16: Entgaste Druckertinte

Halbleiterindustrie

Bei der Herstellung und Reinigung von Halbleitern wird entgastes Wasser verwendet. Insbesondere Sauerstoff O2 und Kohlendioxid CO2 werden entfernt, um Produkte vor Oxidation zu schützen.

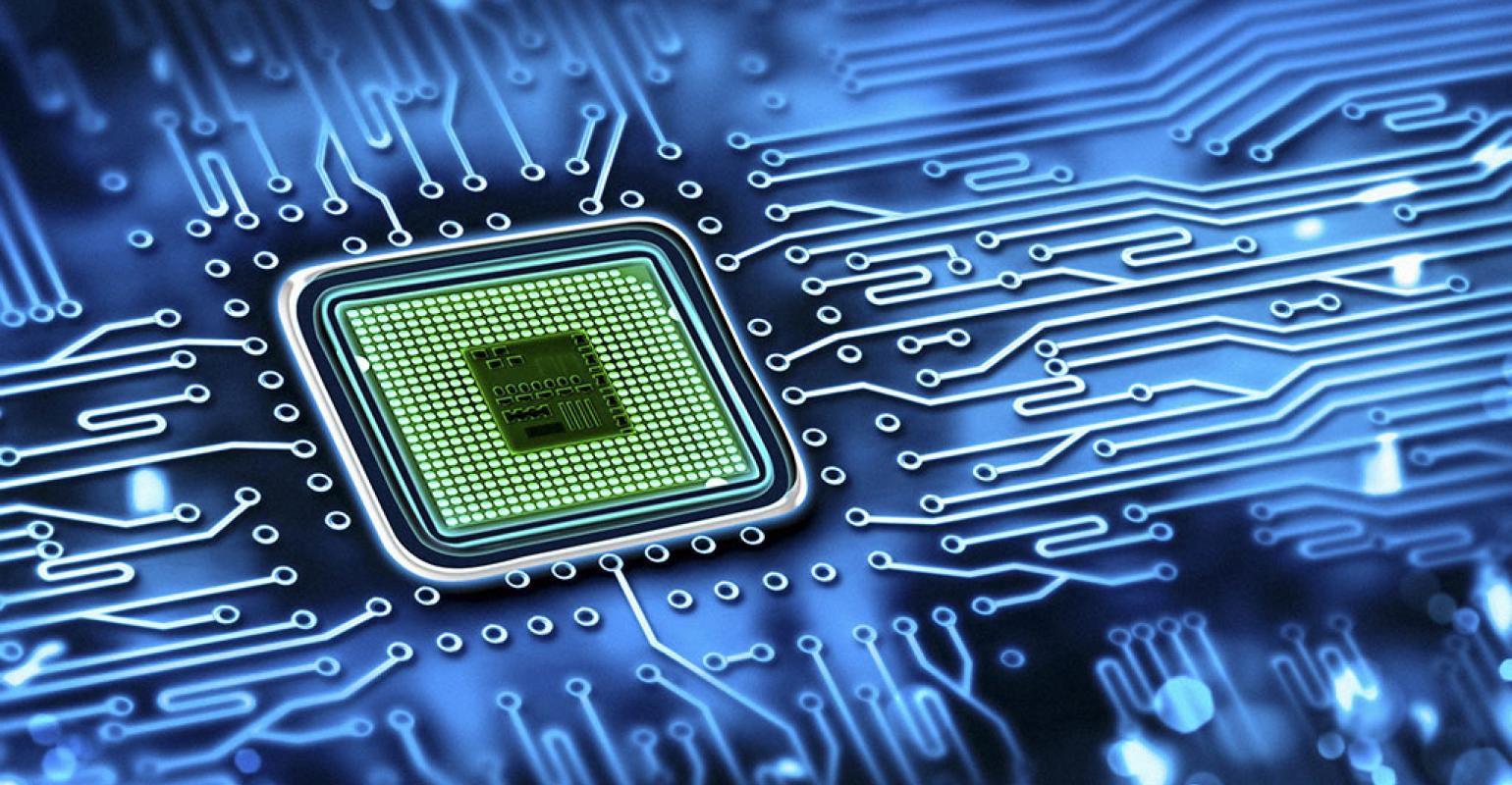
[](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fmedium.com%2F%40bipulsinha%2Fcloud-computing-101-part-1-semiconductors-ff0045929f26&psig=AOvVaw14q6ws3dLiKc9jvVCkgQPU&ust=1591614387368000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCKiXo-jH7-kCFQAAAAAdAAAAABBC)

Bild 17: Entgastes Wasser für Reinigung von Halbleitern

Anlagen zur Herstellung von entgastem Wasser

[](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Ffoodandbeverage.pentair.com%2Fen%2Fproducts%2Fhaffmans-carbonation-blending-system-carbo-blender-cbr&psig=AOvVaw0_a2ucrFZH7BRWY-o-dzNh&ust=1591688171588000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCLi5ztna8ekCFQAAAAAdAAAAABAG)

Bild 18: Anlage zur Herstellung von entgastem Wasser für Getränkeindustrie

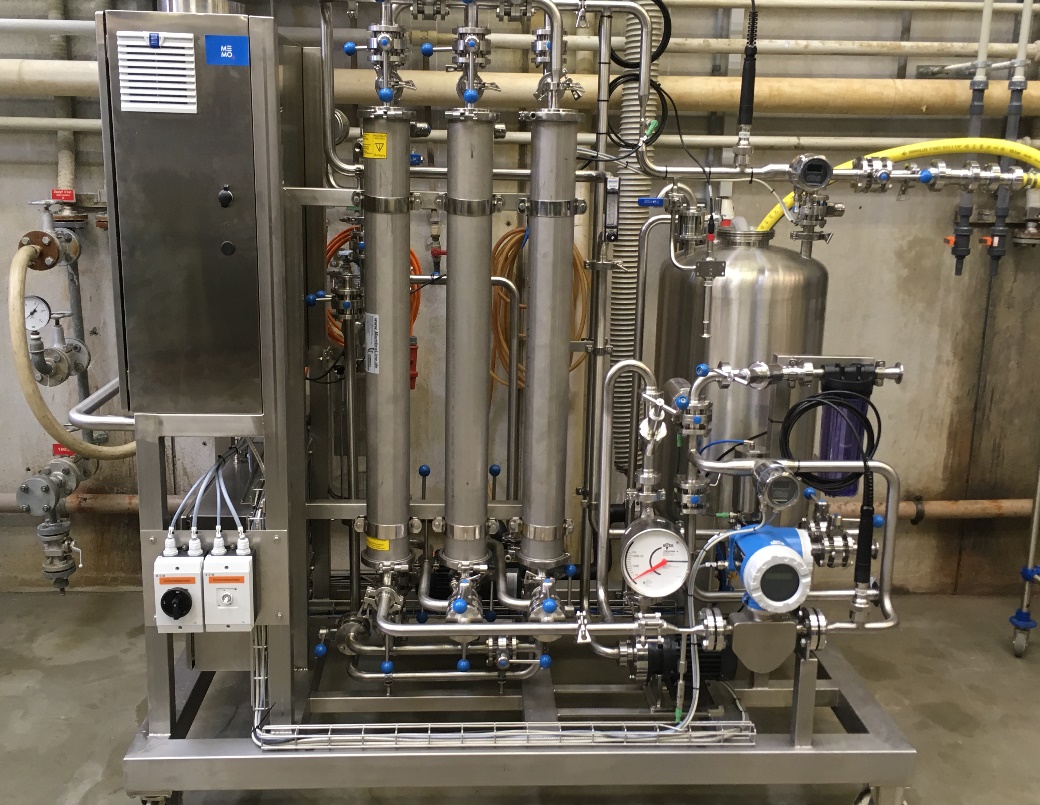


Bild 19: Anlage zur Herstellung von entgastem Wasser, FHNW-HLS

Quellenverzeichnis

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Literatur | Theorie zu Membranen | Membranverfahren, T. Melin, Springerverlag |
| Bild 1 | schematische Darstellung zum Trennverhalten von Membranen | Membranverfahren, T. Melin, Springerverlag |
| Bild 2 | Membranverfahren nach Art und Grösse der abzutrennenden Teilchen | Membranverfahren, T. Melin, Springerverlag |
| Bild 3 | Umkehrosmose-Anlage zur Entsalzung von Wasser | <https://www.hydrogroup.de/produkte/trinkwasseraufbereitung/nanofiltrationsanlagen.html> (14.6.2020, 15.50 Uhr) |
| Bild 4 | Funktionsweise der Hämodialyse | <https://www.roche.de/pharma/nephrologie/dialyse/haemodialyse.html>  (14.6.2020, 15.45 Uhr) |
| Bild 5 | Dialysator für Hämodialyse | <https://www.meise.com/de/produkte/dialyse/dialysatoren-filter>  (15.6.2020, 12.25 Uhr) |
| Bild 6 | Zeolite Membranmodul für Pervaporation und Dampfpermeation | <https://www.mes.co.jp/english/business/environment/environ_plant/detail764.html>  (14.6.2020 17.00 Uhr) |
| Bild 7 | Zeolite Membran-Stäbe für Membranmodule | <https://asia.nikkei.com/Business/Biotechnology/Mitsubishi-Chemical-strains-out-profit-with-zeolites> (15.6.2020, 20.40 Uhr) |
| Bild 8 | Kontakt einer flüssigen und einer gasförmigen Phase über eine poröse Hohlfaser | Broschüre LC-1096, Rev. 03/2017  3M.com/Liqui-Cel |
| Bild 9 | Hohlfaser-Modul (Membran Kontaktor) von 3M/Liqui-Cel® | <https://stm.net.nz/degasification> (8.6.2020, 8.43 Uhr) |
| Bild 10 | Kontakt zweier flüssiger Phasen über eine poröse Membran | W. Riedl, HLS,  Vortrag Barcelona 2017 |
| Bild 11 | Celgard-Membran PP | Membranverfahren, T. Melin, Springerverlag |
| Bild 12 | Gore-Tex Membran PTFE | Membranverfahren, T. Melin, Springerverlag |
| Bild 13 | Kontaktwinkel und Gleichung nach Young | <https://de.wikipedia.org/wiki/Kontaktwinkel> (8.6.2020, 8.45 Uhr) |
| Bild 14 | Entgastes Wasser für Getränkeindustrie | <https://www.messer.ch/getrankeindustrie> (8.6.2020, 8.50 Uhr) |
| Bild 15 | Entgastes Prozesswasser | <https://www.eurowater.at/wasseraufbereitungsanlagen/standardprodukte/membranentgasung-1.aspx> (8.6.2020, 8.55 Uhr) |
| Bild 16 | entgaste Druckertinte | <https://permselect.com/applications/degassing-liquids>  (8.6.2020, 9.00 Uhr) |
| Bild 17 | entgastes Wasser für Reinigung von Halbleitern | <https://www.notebookcheck.com/Halbleiter-Weltweiter-Umsatz-sinkt-um-2-3-Prozent.163290.0.html> (8.6.2020,9.03) |
| Bild 18 | Anlage zur Herstellung von entgastem Wasser für Getränkeindustrie | <https://foodandbeverage.pentair.com/de-de/products/beverage-filtration-solutions-bmf-18> (8.6.2020,9.30) |
| Bild 19 | Anlage zur Herstellung von entgastem Wasser | FHNW-HLS |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Gleichung 1 | Stoffdurchgang durch eine Membran | Membranverfahren, T. Melin, Springerverlag |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| [1] | Text | Membranverfahren, T. Melin, Springerverlag |
| [2] | Text | <https://www.bergzeit.ch/magazin/atmungsaktiv-mvtr-ret/> (8.6.2020, 8.49 Uhr) |