



Trennpotenziale und Anwendungen moderner Membranen in der Abwasserreinigung

Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Samhaber, Universität Linz

In den letzten 10 Jahren hat sich das Anwendungsgebiet für Trennmembranen in hohem Maße verbreitert. Neben den bereits klassischen Einsätzen von Membrananwendungen, wie zum Beispiel in der Gewinnung von Trink- und Brauchwasser aus Meer- und Brackwasser oder zur Herstellung von hochreinem Wasser aus Grund- und Oberflächenwasser, haben sich diese Verfahren für die unterschiedlichsten Aufgabenstellungen in der chemischen, pharmazeutischen Industrie, bei der Nahrungsmittelherstellung und im Bereich des Umweltschutzes als wirtschaftliche Alternativen zu konventionellen Verfahren erwiesen.

Was die Maßnahmen zur Erhaltung unserer Umwelt betrifft, haben sich in den letzten 10 bis 20 Jahren die Verfahren und die Aufgabenstellungen sehr stark gewandelt. Standen nach Wirksamwerden der ersten Umweltschutzgesetze vor nunmehr 30 bis 40 Jahren nahezu ausschließlich die sogenannten end-of-pipe Verfahren im Mittelpunkt – also die klassische mechanisch-chemisch-biologische Kläranlage – so sind heute nach erfolgter Optimierung und Erweiterung der klassischen Industriekläranlagen hinsichtlich N- und P-Elimination Verfahren innerhalb der Produktionsstätten und unmittelbar an der Quelle der Abwasserentstehung – also sogenannte produktionsintegrierte Verfahrenskonzepte - die angestrebten Lösungen.

Da bestimmte Stoffstrukturen von Kläranlagen nicht im erforderlichen Maße zurückgehalten oder eliminiert werden können, werden vermehrte Anstrengungen und Maßnahmen zu setzen sein, die zurückzielen bis hin auf die eigentlichen Quellen der Emissionsentstehung oder unmittelbar auf das Produktionsverfahren selbst und hierbei besitzen Membrantrennprozesse ein hohes Anwendungspotenzial [1].

Systematik der Membrantrennprozesse

Membrantrennprozesse lassen sich nach den jeweiligen Trennprinzipien unterteilen. Der Trennmechanismus beruht dabei bei nichtporösen Membranen auf den unterschiedlichen Löslichkeiten der im aufzutrennenden Stoffsystem gelösten Komponenten in der Membrane selbst und zudem auf ein unterschiedliches Diffusionsverhalten der zu trennenden Stoffe in der Membrane. Diese Eigenschaft einer sehr eng strukturierten und quasi porenfreien Membrane – daher werden diese Membranen auch als nicht-poröse Membranen bezeichnet - wird als Permselectivität verstanden. Zum Unterschied zu den nichtporösen Membranen trennen poröse – also Porenmembranen - aufgrund eines Größenausschlusses. Bei diesen Porenmembranen werden molekulare Lösungskomponenten, feinst disperse, oder auch ungelöste Partikel aufgrund kleinerer Poren in der Membrane entsprechend getrennt. Partikel und/oder hochmolekulare Stoffe, die nicht von der Membrane zurückgehalten werden, werden hier konvektiv durch diese Membranen transportiert.

Druckgetriebene Trennprozesse

Die bedeutendsten druckgetriebenen Membrantrennprozesse sind:

- Umkehrosmose (mit nicht-porösen Membranen): Wasserreinigung
- Nanofiltration (mit nicht-porösen Membranen): Trennung niedermolekularer Stoffe
- Ultrafiltration (mit Porenmembrane): Trennung hochmolekularer Stoffe
- Mikrofiltration (mit Porenmembrane): Trennung kleinster ungelöster Partikel

In Bild 1 sind noch ergänzend die bekanntesten Prozesse mit nicht-porösen oder auch mit sogenannten Lösungs-/Diffusionsmembranen schematisch gegenübergestellt.

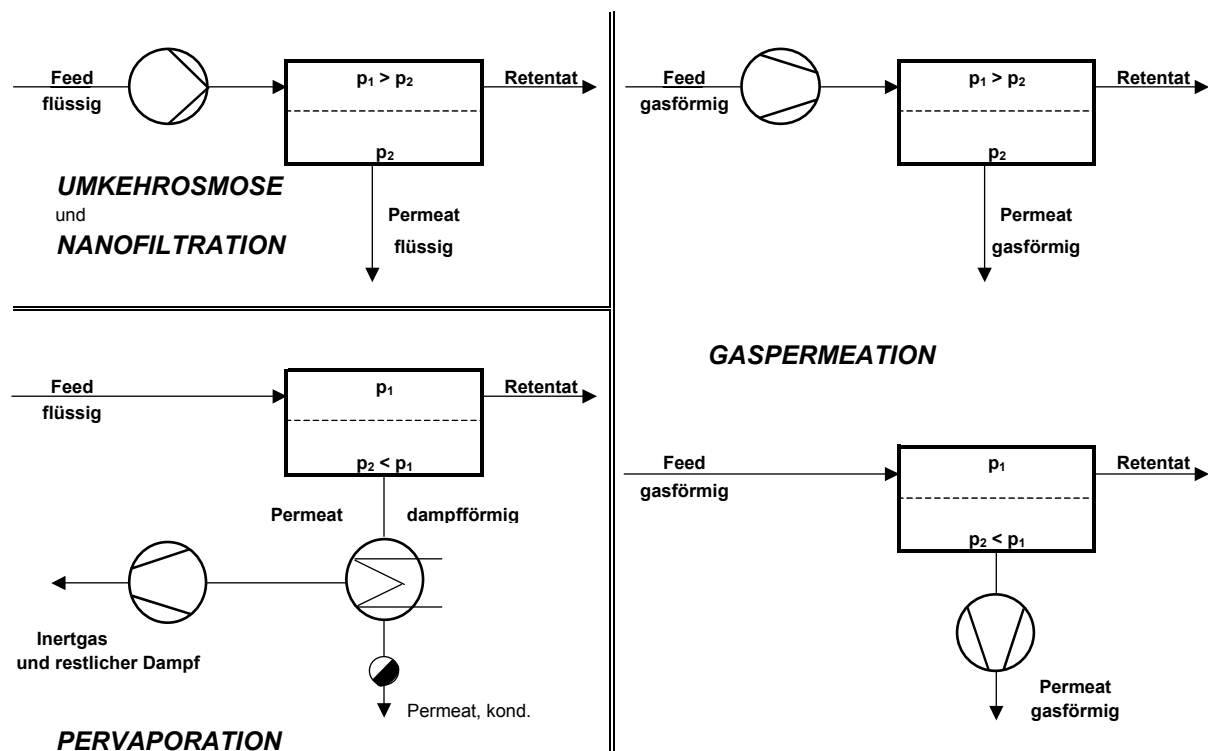


Abb. 1: RO, NF, Pervaporation und Gaspermeation, Prozesse mit nicht porösen Membranen

Neuartige Membranen und Membranwerkstoffe

Das Trennmedium Membrane beinhaltet eine Summe von Eigenschaften, die sich im Laufe der Entwicklung dieser Trenntechnik und parallel mit den Erfahrungen aus den Anwendungen neu formuliert haben. Neben der Funktion als passives und permselektives Trennmedium ergeben sich mit der Funktionalisierung dieser Membranstrukturen immer neue Aufgabenbereiche und Möglichkeiten, die dieser Trenntechnik, wie sonst keiner anderen, ein stetig wachsendes Potenzial in der Entwicklung von neuen Anwendungen verleiht. Die Basis dazu bietet wieder die kontinuierliche Entwicklung neuer Werkstoffe und Strukturen, die in innovativer Weise in Folge modifiziert werden können.



Die Auswahl des membranbildenden Polymers richtet sich jeweils nach strukturellen Erfordernissen, die aufgrund ihrer makroskopischen Eigenschaften die thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften mitbestimmen. Die Permeabilität einer Komponente im Trennprozess wird durch die mikro- und mesoskopische Struktur kontrolliert, deren Porosität in Größenbereichen von 1 bis 10 nm liegt.

Der größte Teil der in der Membrantechnik heute eingesetzten Membranen stützt sich auf synthetische Polymermembranen. Dies sind Membranen, die aus organischen, makromolekularen Verbindungen hergestellt sind und sich für unterschiedliche Anwendungen ausgezeichnet haben (siehe dazu Tabelle 1).

Membranpolymere	MF	UF	NF	RO
Celluloseacetat (CA)	X	X	X	X
aromatisches Polyamid (PA), Polyimid (PI)	X	X	X	X
Polysulfon (PS)	X	X		
Polyethersulfon (PES)		X		
Polyethylenimin (PEI)		X		
Polyacrylnitril (PAN)		X		
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	X	X		
Polykarbonat (PC)	X			
Polypropylen (PP)	X			
Polytetrafluoroethylen (PTFE)	X			

Tab. 1: Übliche anwendungsbezogenen Membranpolymere

Neben den organischen Membranwerkstoffen gewinnen aber heute auch in zunehmendem Maße anorganische Materialien an Bedeutung, die sich gegenüber organischen Membranen insbesondere durch ihre höhere mechanische, thermische und teilweise auch chemische Beständigkeiten auszeichnen. Gebräuchliche anorganische Membranwerkstoffe sind aus Tabelle 2 zu sehen:

Anorgan. Werkstoffe	Träger	Poren in nm	Konzept
Ni, Au		> 500	Rohr
ZrO ₂	C	4 bis 14	Rohr
ZrO ₂	Metall	dynamisch	Rohr
ZrO ₂	Al ₂ O ₃	10	Rohr
TiO ₂ [2]	Al ₂ O ₃	<1	Rohr
SiC	Al ₂ O ₃	150 - 8'000	Rohr
SiO ₂ (Glas)	Al ₂ O ₃	4 - 120	Kapillare
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4 - 5'000	monolith, Rohr

Tab. 2: Anorganische Membranwerkstoffe, Aufbau, Porositäten und Konfektionierung



Auch werden heute bereits flexible keramische Membranfolien angeboten, die die Vorteile der starren keramischen Membranen mit denen der hoch duktilen Polymermembranen verbinden. Die Herstellung erfolgt kontinuierlich, indem ein Gewebe mit einer anorganischen Suspension von Nanomaterialien beschichtet, getrocknet und am Ende verfestigt wird. Diese keramische Membranfolie besitzt damit eine hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit.

Die keramischen Membranfolien werden unter anderem auch als Separator für Hochenergie-Batterien eingesetzt. Wird bei diesen Membranen ein Edstahlgewebe als Support verwendet, so ist auch eine Elektrofiltration zur weiteren Steigerung der Filtrateleistung damit möglich.

Membranhydrophilisierung [4], [5]

Hydrophobe Membranen neigen in wesentlich höherem Maße zum Fouling. Darunter ist eine unspezifische Adsorption von Stoffen z. B. aus dem zu behandelnden Abwasser, wie Kolloide, Proteine, feinste Partikel, etc., an der sichtbaren Membranoberfläche und auch in der inneren Makrostruktur der obersten Schichte zu verstehen. In Folge dieses Fouling-Effektes resultiert eine drastische Erhöhung des Strömungswiderstandes durch die Membrane und damit ein Absinken der Flussleistung. Im Gegensatz zu den hydrophoben Membranen tendieren bekanntlich hydrophile Oberflächen nur geringfügig zum Fouling.

Eine ideale Membrane muss somit die ausgezeichneten Werkstoffeigenschaften von hydrophoben Polymeren hinsichtlich ihres inneren Aufbaues vereinen mit Oberflächeneigenschaften hydrophiler Materialien. In dieser Weise werden heute die Oberflächeneigenschaften neuer Membrantypen gezielt verändert bzw. die innere Struktur der obersten Membranschicht durch Bindung polarer Gruppen hydrophilisiert. [7]

Funktionalisierte Membranstrukturen

Die gezielte Modifizierung, worunter auch die Hydrophilisierung zu zählen ist, zielt heute auch noch auf die Ermöglichung von hochselektiven Membrananwendungen ab. Die Untersuchung und Charakterisierung geeigneter Strukturen steht so auch im Mittelpunkt zukünftiger Forschungsaktivitäten. Funktionalisierte Membranen sind bereits erfolgreich in vielen Anwendungen zur Trennungen von Ionen und in enzymatischen Katalysen eingesetzt worden. In allen Fällen wurde dabei eine passiv trennende Membranstruktur durch Einbau von funktionellen Gruppen zu einer aktiven verändert.

So können beispielweise auch in Nanofiltrationsmembranen eine höhere Konzentration von Festionenladungen eingebaut werden, womit eine wesentliche Erhöhung des Donnan-Ausschlussmechanismus oder des Ionenrückhaltes erreicht werden kann. Ebenso können funktionalisierte Membranen ähnlich wie stark saure oder basische Ionenaustauscherharze für katalytische Reaktionen eingesetzt werden, wobei Membranen aufgrund ihrer konvektiven Stofftransportmöglichkeiten große Vorteile gegenüber Ionenaustauscherharzen haben.



Ebenso lassen sich beispielsweise in Poren von Polyethersulfon-Mikrofiltrationsmembranen Polystyrol mit nachfolgend aktivierten Sulfonsäuregruppen einbauen [3]. Diese Methode ist hier auch an fertig konfektionierten Membranen zur Funktionalisierung anwendbar.

Die gezielte Aufbringung von funktionellen Gruppen auf Membranoberflächen ist ein hoch interessantes Forschungsgebiet und hat die qualitative Verbesserung der passiven porösen Membranstruktur zum Ziel, um andere Separationstechnologien, wie z. B. die Affinitätstrennung, zu konkurrenzieren. Daraus resultieren wiederum Eigenschaften für neuartige Trennung und Anwendung, die auch mit weiterentwickelten Membrankonzepten bzw. -formen neue Anwendungsgebiete eröffnen.

Membrankonfiguration

Seit den Anfängen der Membrantechnik ist bis heute eine Vielzahl von Modulkonzepten ausgedacht, realisiert und weiterentwickelt worden, wobei sich heute zwei prinzipiell unterschiedliche Modulkonfigurationen erkennen lassen, die nach den jeweiligen Anwendungen auszurichten sind. Sind mehrphasige Systeme, wie Suspensionen oder Prozessabwässer mit darin suspendierten Feststoffen zu trennen, so können normalerweise nur Membrankonfigurationen mit offenen Strömungskanälen eingesetzt werden. Ebenso ist dieses Konzept auch zu wählen, wenn konzentriertere Lösungen zu behandeln sind, die hohe Viskositäten aufweisen.

Die offenen Strömungskanäle können hierbei als Flachkanal ausgebildet sein oder kreisförmige Querschnitte besitzen, wobei man die erstere Form als Plattenmodul bezeichnet, die zweite je nach Innendurchmesser der Kanäle als Kapillar- oder Rohrmodul. Die Auswahl richtet sich nach der Dichte und Viskosität des zu trennenden Systems und nach der für den Trennprozess erforderlichen Strömung, die wiederum den Stoffübergang kontrolliert.

Es lässt sich bei Annahme eines hydraulisch glatten Membranrohres zeigen, dass die je m² Membranfläche erforderliche Anströmleistung N eines Membrankanals alleine eine Funktion des hydraulischen Durchmessers, der Dichte, der Viskosität und natürlich auch von der Reynoldszahl ist (siehe untenstehende Gleichung). Die Anströmlänge, die ebenso bei der Modulauswahl festzulegen ist, hat auf Basis der gewählten Strömungskanalgeometrie in Kombination mit Betriebsbedingungen und vorliegenden Viskositäten auf die mechanische Festigkeit der Modulkonstruktion abgestimmt zu werden.

$$N_{Z, A_M} \cong 4 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Re}^{2,75} \cdot v^3 \cdot \rho \cdot \frac{1}{d_H^3} \quad \text{in kW/m}^2$$

Die Flachmembrankonfigurationen, wie Spiral- und Kissenmodule, die normalerweise keinen offenen Strömungskanal besitzen, sondern bei denen zwischen den Membranblättern speziell strukturierte Abstandhalter angeordnet sind, sind in dieser Ausführung ausschließlich für geklärte Prozesswässer einzusetzen.

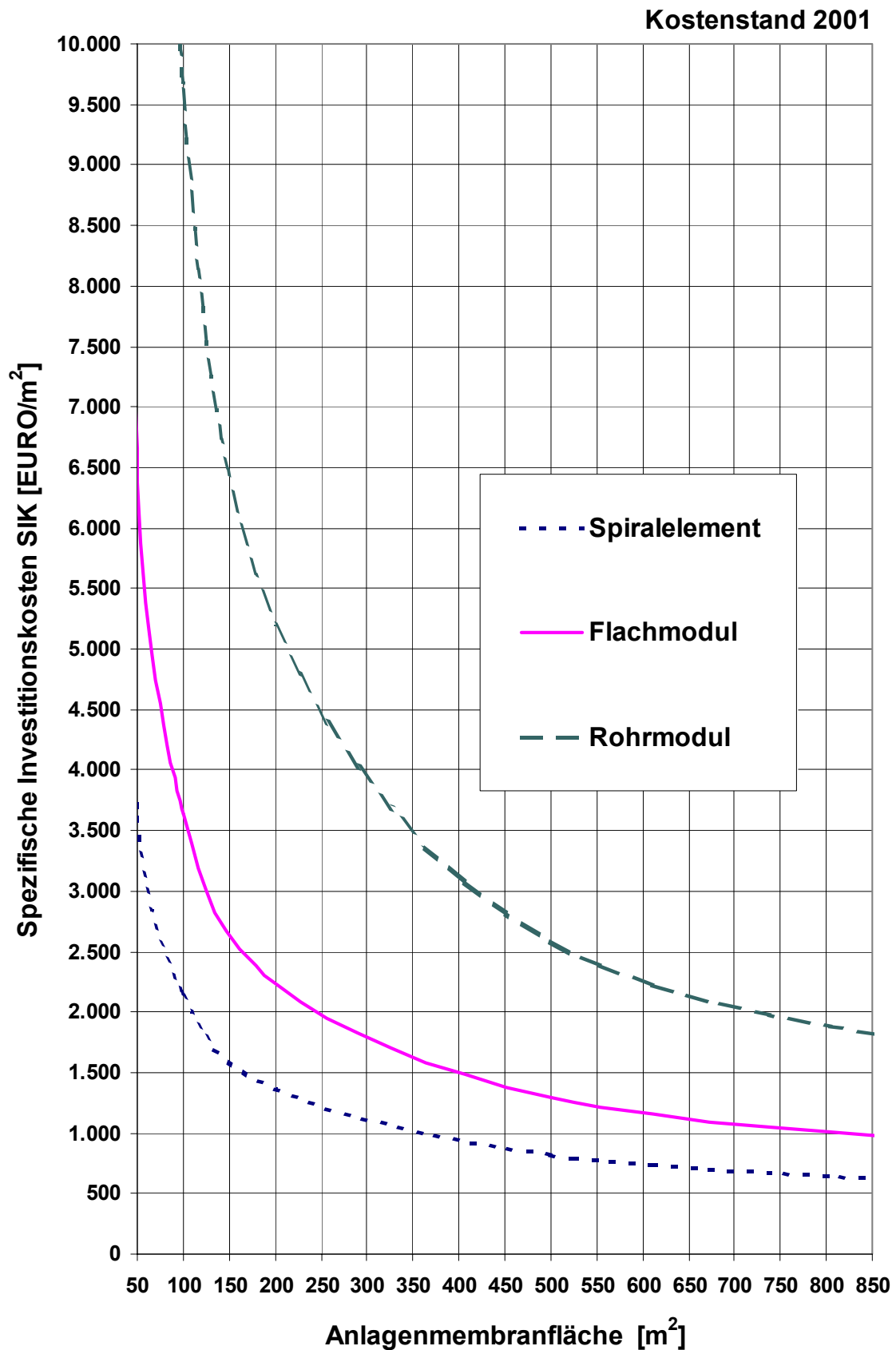


Abb. 2.: Spezifische Investitionskosten in Abhängigkeit der Anlagenmembranfläche



Der Nachteil der Abstandhalter, der eben zu Verstopfungen bei ungeklärten Abwässern führen kann, wird durch ihre turbulenzverstärkende Wirkung wieder aufgewogen (Spacer). So erfordern Spiralelemente Anströmflüsse zwischen 200 und 1'000 l/m²h bei einer Anströmlänge von 1 m, bei Offkanalmodulen jedoch für eine Re-Zahl von 3000 und bei Anströmlängen von 1 m resultiert ein Volumenfluss von 2'700 l/m²h mit der Berechnungsformel:

$$\dot{Q}_z = \frac{\text{Re} \cdot \nu}{4 \cdot l_A} \quad \text{in m}^3/\text{m}^2\text{s}$$

Die Re-Zahl ist hier proportional zum Anströmfluss, womit sich im selben Verhältnis wie eine geforderte höhere Re-Zahl ein höherer Volumenfluss ergibt. So würde z. B. für eine Re-Zahl von 10'000 ein Anströmfluss von 9 m³/m²h notwendig sein. Alle in diesem Abschnitt dargestellten Berechnungen beziehen sich auf wässrige Systeme bei 20°C, als auf eine Dichte von 1000 kg/m³ und eine Viskosität von 1*10⁻⁶ m²/s.

Bei der Auswahl eines Modulkonzeptes sind aber nicht zuletzt auch die spezifischen Membrankosten (Membranersatzkosten) von wesentlicher Bedeutung. Dieser Kostenwert variiert ebenso verhältnismäßig stark bei den Modularten und dazu haben Membranwerkstoffe noch einen zusätzlichen Einfluss auf die Kosten. Weitere Aspekte bei der Auswahl von Modulkonzepten sind Membran- und Modulwerkstoffe, Modulersatzeigenschaften, CIP-Reinigungsmöglichkeit, Austauschbarkeit von Modulen hinsichtlich alternativer Membranen und damit gleichzeitig auch die Verfügbarkeit von handelsüblichen Alternativen.

Spezifische Investitionskosten von Membrantrennanlagen

Bei der Schätzung der Kosten für eine Membrantrennanlage ist darauf zu achten, was im Lieferumfang enthalten ist oder sein sollte und was nicht. Die in der Folge dargestellten Kostenzahlen basieren auf empirischen Daten, Firmenangeboten und Kosten bei ausgeführten Anlagen, wobei es sich hierbei ausschließlich um Anlagen (Spezial-, Sonderanlagen) handelt, die alle kundenspezifisch auszulegen sind und keine Schätzwerte für Anlagen zur Wasseraufbereitung oder zur Herstellung von reinem Wasser darstellen.

Im Bild 2 [6] sind in dieser Weise die spezifischen Investitionskosten von Anlagen für spezielle Aufgabenstellungen und diese zum einen abhängig von der zu installierenden Membranfläche und zum anderen von der gewählten Modulkonfiguration (Rohr-, Platten, Spiralmodulanlage) dargestellt. In den Kostenzahlen dieser Abbildung sind die je m² Membranfläche aufzuwendenden geschätzten Investitionskosten in Euro mit einer Genauigkeit von ± 30% gezeigt, die die Kosten für Montage, Installation, Steuerung und ein üblicher Kostensatz an Engineering beinhalten, wobei Bauliches, Tanks, Ver- und Entsorgungsanschlüsse darin nicht eingeschlossen sind. Die dargestellten Kostenzahlen sind im Bereich von 100 bis 1000 m² zu verwenden. Die dafür benötigte Anlagenmembranfläche muss für diese Kostenschätzung entweder aufgrund von verschiedenen zu treffenden Annahmen errechnet werden, oder sie wird in vorausgehenden Labor- und Pilotuntersuchungen unter Anwendung der gegebenen Richtlinien zur Maßstabsvergrößerung bestimmt.



Schluss

Die Membrantechnologie ist eine relativ junge Disziplin in der Verfahrenstechnik, berücksichtigt man, dass die ersten erfolgreichen industriellen Anwendungen mit der Entwicklung der Phaseninversionsmembranen in den späten 50er Jahren im Bereich der Meerwasserentsalzung möglich geworden sind.

In vielen Bereichen der Industrie, des Gewerbes und in unserer Infrastruktur sind nach nunmehr 50 Jahren seit der ersten Kommerzialisierung von Membranen diese Membranprozesse nicht mehr wegzudenken. Die Wasseraufbereitung, Trinkwassergewinnung aus Meerwasser, Abwasserbehandlung, die vielschichtigen Isolierungs- und Trennprozesse bei der Aufarbeitung und Reinigung von unterschiedlichen natürlichen und synthetischen Produkten sind nur einige der bedeutenden Anwendungen, in denen Membranen heute einen unbestrittenen Platz in technischen Prozessen einnehmen. In der Chemie, Pharma, Biotechnologie, Getränke und Lebensmittelindustrie und ebenso in der Umwelttechnik werden diese Trennprozesse bereits seit mehr als 20 Jahren erfolgreich eingesetzt.

Die Übertragbarkeit einer erfolgreichen Anwendung auf eine andere ist bei Membranprozessen nicht immer ohne Probleme möglich. Für die unterschiedlichsten Trennprozesse stehen heute Membranen in unterschiedlichen Strukturen und Werkstoffen zur Verfügung und eben diese Mannigfaltigkeit in Trennmedien, Aufgabenstellungen und Anforderungen stellt in der breiten Entwicklung dieser Trenntechnik auch die eigentliche Herausforderung für diese Technik dar.

Dies lässt den Schluss zu, dass die Einsatzmöglichkeiten und Einsatzgrenzen bei diesen hoch selektiven Membrantrennverfahren auch sehr eng beieinander zu liegen scheinen. Auch wenn die Verfahrensvorteile noch so eindrucklich sich zeigen sollten, ist diesem Umstand entsprechend Rechnung zu tragen.

Literatur

- [1] Membrantechnologie – Verfahren zur Abwasserbehandlung ÖWAV-Regelblatt in Vernehmlassung, 2003
- [2] Puhlfürß, P., A. Voigt, R. Weber and M. Morbé "Microporous TiO₂ membranes with a cut off <500 Da", J. Membr. Sci., Vol. 174, Issue 1, 20 July 2000, Pages 123-133
- [3] Shah, T. N.; Goodwin, J. C. and Ritchie, S. M. C., "Cationic polymerisation of styrene in a microfiltration membrane for catalysis", J. Membr. Sci., (submitted 2003)
- [4] Dattatray S. Wavhal and Ellen R. Fisher, „Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization, J. Membr. Sci., Vol. 209, Issue 1, 1 November 2002, Pages 255-269
- [5] Michelle L. Steen, Lynley Hymas, Elizabeth D. Havey, Nathan E. Capps, David G. Castner and Ellen R. Fisher "Low temperature plasma treatment of asymmetric polysulfone membranes for permanent hydrophilic surface modification", J. Membr. Sci., Vol. 188, Issue 1, 30 June 2001, Pages 97-114
- [6] Begriffe der Membrantechnologie, ÖWAV-Regelblatt 406, 2002
- [7] Bjarne Nicolaisen "Developments in membrane technology for water treatment", Desalination, Volume 153, Issues 1-3, 10 February 2003, Pages 355-360