

# 1

## Mikro- und Ultrafiltration mit Membranen

### 1.1 Übersicht über die Membranverfahren

Eine Membran zur Stofftrennung ist ein flächenhaftes Gebilde, das zwei Phasen voneinander trennt und für bestimmte Stoffe oder Stoffgruppen durchlässig ist und für andere nicht (Abb. 1.1). Der Stofftransport durch Membranen ist demnach selektiv. Dadurch ist die Grundvoraussetzung für eine Stofftrennung erfüllt.

Die in der Technik hauptsächlich verwendeten synthetischen Membranen sind passiv, im Gegensatz zu den aktiven Membranen der belebten Natur. Beim passiven Transport durch eine Membran sind der Stofftransport und dessen Richtung an die Wirkung einer aufgeprägten treibenden Kraft gebunden. Die Art der treibenden Kraft sowie die Eigenschaften und Wirkungsmechanismen der Membran bestimmen das Membranverfahren. In Tab. 1.1 sind nach diesem Gesichtspunkt die bekannten technischen Membranverfahren charakterisiert.

Als treibende Kraft können eine Druckdifferenz, eine Konzentrationsdifferenz oder eine elektrische Potenzialdifferenz wirken. Die beiden Ersten lassen sich auf eine Differenz des chemischen Potenzials und in Verbindung mit der elektrischen Potenzialdifferenz auf eine Änderung des elektrochemischen Potenzials zurückführen. Bei der Membrananwendung können sich, beabsichtigt oder unbeabsichtigt, auch verschiedene treibende Kräfte überlagern. Dadurch kann der gewünschte Stofftransport durch die Membran verstärkt oder gehemmt werden, je nach Wirkrichtung der treibenden Kräfte.

Membranen, die feinste Partikeln oder Moleküle aufgrund ihrer unterschiedlichen Größe und Gestalt voneinander trennen (Siebeffekt), können als Membranen der ersten Generation angesehen werden. Der Membranwerkstoff spielt in diesem

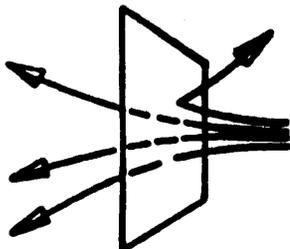


Abb. 1.1 Wirkprinzip einer Membran zur Stofftrennung.

Tab. 1.1 Membranverfahren zur Stofftrennung.

Trennprozess	Treibende Kraft	Phasen	Separationsmechanismus	Membrantyp
Mikrofiltration	Hydrostatische Druckdifferenz 0,2–5 bar	fl/fl	Siebmechanismus	Symmetrische und asymmetrische mikroporöse Membranen
Ultrafiltration	Hydrostatische Druckdifferenz 1–10 bar	fl/fl	Siebmechanismus	Asymmetrische mikroporöse Membranen mit dünner Trennschicht
Nanofiltration	Hydrostatische Druckdifferenz	fl/fl	Siebmechanismus und Donnan Exclusion	Asymmetrische mikroporöse Membranen mit dünner Trennschicht
Umkehrosmose	Hydrostatische Druckdifferenz 10–150 bar	fl/fl	Lösungs-/Diffusionsmechanismus	Asymmetrische Membranen mit dünner Trennschicht
Osmose	Konzentrationsdifferenz	fl/fl	Lösungs-/Diffusionsmechanismus	Symmetrische und asymmetrische Membranen
Dialyse	Konzentrationsdifferenz	fl/fl	Lösungs-/Diffusionsmechanismus	Sehr dünne symmetrische Membranen
Elektrodialyse	Elektrisches Feld	fl/fl	Donnan Exclusion	Kationen- und Anionen-Austauschermembranen
Gasseparation	Partialdruckdifferenz bis zu 80 bar	g/g	Lösungs-/Diffusionsmechanismus	Komposit- und asymmetrische Membranen mit dünner Trennschicht
Dampfpermeation	Partialdruckdifferenz	g/g	Lösungs-/Diffusionsmechanismus	Asymmetrische Membranen mit dünner Trennschicht und Komposit-Membranen
Pervaporation	Partialdruckdifferenz 0,001–1 bar	fl/g	Lösungs-/Diffusionsmechanismus	Asymmetrische Membranen mit dünner Trennschicht und Komposit-Membranen
Transmembrandestillation	Partialdruckdifferenz 0,001–1 bar	fl/fl fl/g	Dampfdiffusion durch hydrophobe Membranen	Mikroporöse Membranen
Flüssigkeitsmembran-Technik	Konzentrationsdifferenz	fl/fl	Lösungs-/Diffusionsmechanismus und Reaktion mit einem Träger	Mikroporöse Membranen als Träger für ein organisches Lösungsmittel oder multiple Emulsion
Membranabsorption	Partialdruckdifferenz	g/fl	Dampfdiffusion in Verbindung mit hydrophoben Membranen	Mikroporöse Membranen

Fall im Hinblick auf die Trenneigenschaft eine untergeordnete Rolle. Die Trenneigenschaft der Membran wird hauptsächlich von ihrer porösen Struktur bestimmt. Für die Beständigkeit der Membran und ihren Einsatzbereich ist der Membranwerkstoff jedoch von Bedeutung. Membranen der ersten Generation werden zur Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt. Die Membran ist in diesem Fall ein Filtermedium, das unter der Wirkung einer treibenden Druckdifferenz durchströmt wird. Zur Beschreibung der Vorgänge werden die Gesetze der Porenströmung angewendet, wobei auch die Ausbildung einer Ablagerungsschicht aus den abgetrennten Stoffen auf der Membran berücksichtigt wird.

Bei der Nanofiltration kommt hinzu, dass aufgrund der elektrischen Ladung an der Membran mehrwertige Ionen zurückgehalten werden und einwertige Ionen die Membran passieren. Dieser zusätzliche Trenneffekt rechtfertigt es, die Nanofiltration als eigenständiges Membranverfahren zu betrachten.

Membranen der zweiten Generation können gelöste Bestandteile eines Gemisches (Moleküle, Ionen, Atome) auch bei nahezu gleichen Abmessungen trennen. Ausschlaggebend dafür sind unterschiedliche Löslichkeits- und Diffusionseigenschaften innerhalb des Membranwerkstoffs. Die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen eines Gemisches und dem Membranwerkstoff sind in diesem Fall für das Trennverhalten der Membran entscheidend. Typische Vertreter dieser Gruppe sind die Polymermembranen zur Umkehrosmose, zur Pervaporation und zur Gastrennung. Der Stofftransport durch die Membran wird im Fall einer Membranüberströmung mit den Gesetzen der Grenzschichtströmung und dem Lösungs-Diffusionsmodell beschrieben.

Bei Membranen der dritten Generation ist der selektive Stofftransport an eine Reaktion einer Komponente des Gemisches mit einer Trägersubstanz (Carrier) verbunden. Die chemische Potenzialdifferenz für die Reaktionsprodukte ist dabei als treibende Kraft für den Stofftransport durch die Membran verantwortlich. Die flüssigen Membranen zur Abtrennung von Metallionen oder zur Gasseparation sind hierfür Beispiele. Die als Membran wirkende Flüssigkeit kann z. B. im Porenraum einer mikroporösen Membran, wie sie zur Mikrofiltration verwendet wird, immobilisiert sein.

Bei der Transmembrandestillation wird mittels einer porösen Membran ein dünner Luft- bzw. Gasspalt zwischen zwei flüssigen Phasen realisiert, der den Stoffaustausch reguliert. Eine Voraussetzung dabei ist, dass die Membran nicht von den flüssigen Phasen benetzt wird. Eine Porenstruktur mit durchgehenden Poren und einer möglichst hohen Porosität ist von Vorteil. Der Stofftransport und seine Selektivität werden in diesem Fall durch das natürliche Verhalten der Stoffe an den Phasengrenzen und die Porenstruktur bestimmt.

Das Gleiche trifft auch auf die Membranabsorption zu. In diesem Fall wird eine mikroporöse Membran zur Realisierung großer und stabiler Phasengrenzen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit eingesetzt. Die dazu eingesetzten Membraneinheiten mit einer großen Membranfläche pro Volumeneinheit sorgen für einen stabilen und innigen Kontakt der beiden Phasen, so dass sie auch als „Membrankontakoren“ bezeichnet werden.

Die beiden letztgenannten Membranverfahren sind im Übergangsbereich der Membrantechnik zur thermischen Trenntechnik angesiedelt. Die Mikro- und Ultrafiltration mit ihren mikroporösen Membranen, welche wie ein Filtermedium wirken, stellen den Übergangsbereich von der Membrantechnik zur konventionellen Filtertechnik dar.

In der Technik werden überwiegend feste Membranen aus verschiedenen Materialien eingesetzt. Es dominieren Membranen aus Polymeren, die kostengünstig in Form von Folien und Kapillaren (Hohlfasern) produziert werden. Insbesondere für die Ultra- und Mikrofiltration werden auch anorganische Membranen, z. B. aus Keramik oder einem Metall, angeboten. Sie kosten aufgrund der verwendeten Materia-

**Tab. 1.2** Einteilungskriterien für technische Membranen.

<b>Einteilungskriterium</b>	
Membranstruktur	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) • dicht (frei von Poren)</li> <li>• porös</li> <li>b) • symmetrisch (= gleichförmig über die Membrandicke)</li> <li>• asymmetrisch (= ungleichförmig über die Membrandicke)</li> <li>• geschichtet (Composite-Membran)</li> </ul>
Membranmaterial	<ul style="list-style-type: none"> <li>• organisch (Polymermembran)</li> <li>• anorganisch (Membran aus Metall, Glas, Keramik, Kohlenstoff)</li> </ul>
Form	<ul style="list-style-type: none"> <li>• flach</li> <li>• rohrförmig (Rohrmembran)</li> <li>• kapillarförmig (Kapillar- oder Hohlfasermembran)</li> </ul>
Anwendungsgebiet	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) • Membranverfahren (z. B. Ultrafiltrationsmembran, Dialysmembran, RO-Membran)</li> <li>b) • Anwendungsgebiet (z. B. Membran zur Sterilfiltration, Öl/Wasser-Trennung, Weinfiltration, Gastrennung)</li> </ul>

lien und der Herstellungsprozesse in der Regel ein Vielfaches von Polymermembranen. Sie werden daher dann eingesetzt, wenn ihre spezifischen Vorteile, insbesondere ihre höhere thermische und/oder chemische Beständigkeit, genutzt werden. In Tab. 1.2 sind mögliche Einteilungskriterien für technische Membranen aufgeführt.

Viele Bücher sind zur Membrantechnik erschienen. Die im Literaturverzeichnis aufgeführten beschreiben die Grundlagen und geben einen guten Überblick [1–10].

In der Natur treten Membranen als Trennschicht zwischen verschiedenen Bereichen innerhalb eines lebenden Organismus sowie zwischen dem Inneren des Organismus und dem Außenraum auf. Membranen umschließen biologisch aktive, in sich geschlossene Einheiten mit einem für die Funktion notwendigen einheitlichen Milieu. Beim sogenannten aktiven Transport kann ein Molekül auch gegen ein Konzentrationsgefälle transportiert werden. In diesem Fall wird jedoch chemische Energie, z. B. in Form von ATP (Adenosintriphosphat), abgerufen, um den Stofftransport zu bewerkstelligen. Zusätzlich zur Energieumwandlung ist der Stofftransport durch die Membranen oft auch mit einer Signalverarbeitung verbunden. Der Transport durch eine Membran der belebten Natur ist daher wesentlich komplexer als der, welcher bisher in der Technik genutzt wird. Die belebte Welt wäre ohne Membranen nicht existent. Ein lebender Organismus ist auch ein Membransystem, bei dem Stoff-, Energie- und Signalaustauschvorgänge energetisch sparsam und effektiv über Membranen betrieben werden.

## 1.2 Einordnung der Mikro- und Ultrafiltration

Mit der Mikro- und Ultrafiltration werden feinste Partikeln, kolloidale Inhaltsstoffe und/oder Makromoleküle aus flüssigen Gemischen abgetrennt. Dabei steht

- die Konzentrierung der abgetrennten Komponenten des Gemisches und/oder
- die Gewinnung der reinen Flüssigkeit oder
- beide Maßnahmen gleichzeitig

im Vordergrund.

Bei vielen Anwendungen wird auch eine Entkeimungs- oder Sterilfiltration gefordert, wobei mit der Mikrofiltration auch Gase filtriert werden.

Je nach der geforderten Trenngrenze kommt eine Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran zur Anwendung. Die dazu verwendeten Membranen weisen eine poröse Struktur auf, welche Partikeln und/oder Moleküle aufgrund ihrer Größe und Gestalt abtrennen (Siebeffekt). Bei einer Filtration muss zusätzlich noch die Ablagerung der abgetrennten Stoffe auf oder in der Membran berücksichtigt werden. Die Zuordnung einer Membran zu einem Membranverfahren erfolgt aufgrund ihrer Trenneigenschaften, die im Fall der Mikro- und Ultrafiltration in der Regel auf Basis von Testfiltrationen ermittelt werden (s. Abschn. 3.4.6).

### 1.2.1 Die Mikrofiltration

Als Mikrofiltration (MF) werden Membranverfahren bezeichnet, deren Membranen partikelförmige Inhaltsstoffe im Größenbereich von 0,1 bis ca. 10  $\mu\text{m}$  sicher abtrennen. Die Mikrofiltration stellt damit in Bezug auf die Trennwirkung den Übergang von der Membrantechnik zu den konventionellen Filtrationsverfahren dar (s. Abb. 1.2). Letztere werden in den Lehrbüchern der Verfahrenstechnik, ins-

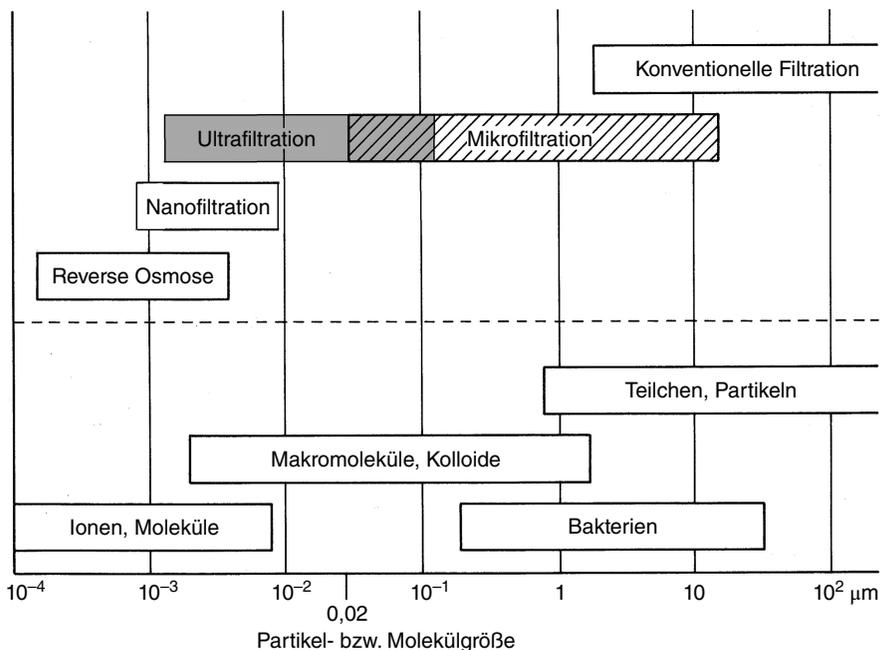


Abb. 1.2 Bereich der Trenngrenzen von Filtrations- und Membranverfahren.