

Stofftransport, Herstellung, Verwendung

Dr. Eckehard Walitza, Stuttgart

Norbert Stroh, Stuttgart

Prof. Dr. Herwig Brunner, Stuttgart

Die ersten Membranen, die für einfache Trennprozesse eingesetzt wurden, waren aus natürlichen Stoffen hergestellt, z.B. Tierhäute, Papier, Leinwand, Tuch, Filz usw. Schon sehr früh wurde erkannt, dass Organe, wie Schweinsblasen, Fischblasen oder Därme, nur eine bedingte Permeabilität für bestimmte Stoffe aufweisen, so dass Trennschritte möglich wurden. Eine der ersten Publikationen zu dem Thema Membrantechnik dürfte die des Mikroskopikers R. Hooke (1635 - 1703) gewesen sein, der im Jahre 1667 die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Porosität von Kork veröffentlichte. 1748 beschrieb Abbe Nollet erstmals ein Experiment, in dem die Membraneigenschaften tierischer Blasen untersucht wurden. Er entdeckte dabei das Phänomen der Osmose. Systematische Untersuchungen zu Membrantrennverfahren wurden erst im 19. Jahrhundert durchgeführt. Dazu gehören z.B. die Arbeiten von Fick, der 1855 seine klassischen Diffusionsexperimente durchführte und Pfeffer, der zwanzig Jahre später über seine Untersuchungen zum osmotischen Druck berichtete.

Die tatsächlich bedeutenden Erkenntnisse, die Voraussetzung für eine gezielte technische Anwendung waren, wurden Anfang dieses Jahrhunderts erarbeitet. Einen Meilenstein in der Entwicklung von Membranen stellten die Arbeiten von Loeb und Sourirajan zu asymmetrisch aufgebauten Strukturen dar, deren Filtrationsleistungen um ein Vielfaches höher lag als die der vorher genutzten symmetrischen Schichten.

Als erste medizinische Anwendung kann die von Haas 1925 mit Erfolg am Menschen durchgeführte Hämodialyse gesehen werden. 1947 wurde diese Methode entsprechend verfeinert von Kolff in die klinische Routine eingeführt.

Inzwischen haben sich zahlreiche Gebiete für den Einsatz technischer Membranen eröffnet. Die Entwicklung zielt jetzt darauf ab, weitere Verbesserungen hinsichtlich Selektivität, mechanischer und chemi-

scher Stabilität sowie Funktionalität zu erreichen. Vor ca. 20 Jahren kamen die ersten Keramikmembranen auf den Markt. In den letzten 10 Jahren wurde intensiv weiterentwickelt, und es gibt mittlerweile eine Reihe von Firmen, die keramische Membranen und Module fertigen.

Membranklassifikation

Der Begriff Membran (lat. membrana - die Haut) wird in verschiedenen Fachgebieten unterschiedlich verwendet. Dichte, schwingungsfähige Membranen werden beispielsweise in der technischen Akustik zur Übertragung und Erzeugung von Schallwellen oder im Maschinenbau zur Übertragung von Drücken und zum Abdichten von bewegten Teilen benutzt.

Demgegenüber stehen die aus Biologie, physikalischer Chemie und Chemie bekannten teildurchlässigen Schichten. Die Abgrenzungen von Zellen oder Organismen, die einen Stoff-, Energie- und Informationsaustausch ermöglichen und die um diese Aufgaben zu erfüllen mit teilweise hoch komplexen Funktionen ausgerüstet sind, werden ebenso wie die meist passiv wirkenden Trennschichten in technischen Apparaten als Membranen bezeichnet. Eine solche Membran ist eine meist heterogene Phase, die selbst zwei weitere Phasen, z.B. flüssig und gasförmig, kontaktiert und die Phasen damit voneinander trennt. Sie stellt für die Inhaltsstoffe der Letzteren eine mehr oder weniger leicht passierbare Barriere dar, und ihre Dicke ist, verglichen mit charakteristischen geometrischen Abmessungen des betrachteten Systems, meistens klein.

Bei der groben Klassifikation von Membranen kann nach verschiedenen Gesichtspunkten vorgegangen werden. Man kann sie nach ihrem Ursprung einteilen, als natürliche Membranen (biologische Systeme) und synthetische Membranen. Eine weitere Möglichkeit ist eine Klassifikation nach ihrer Struktur, wie „dichte“ Membranen und Porenmembranen. Dicht heißt dabei lediglich porenfrei. Die Geometrie der Poren kann in Form und Abmessungen sehr unterschiedlich sein.

Weitere Möglichkeiten bestehen darin, Membranen nach ihrer Herstellungsart zu klassifizieren, nach dem Material aus dem sie bestehen (biologische, synthetische Polymer-, keramische, metallische Membranen), nach ihrem Aggregatzustand (Gel, Flüssigkeit, Kristall, Polymermatrix), nach Mechanismen, die für den Stofftransport verantwortlich sind, Größenausschluss, Lösungsdiffusion, elektrische Migration, oder sehr praxisbezogen nach dem endgültigen Einsatz, das heißt nach den Trennprozessen (Umkehrosmose, Ultrafiltration, Mikrofiltration, usw.), die man mit ihr durchführen kann. In Tabelle 1 ist eine Zusam-



Walitza



Stroh



Brunner

Die Autoren:

Diplom-Physiker Dr. Eckehard Walitza ist seit 1977 Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik an der Universität Stuttgart (IGB). Seine Arbeitsschwerpunkte bilden die physikalischen Grundlagen der Verfahrenstechnik, Modellbildung und numerische Simulation. **Diplom-Ingenieur Norbert Stroh** hat Flugzeugbau, Maschinenbau und Biomedizinische Technik studiert. Er ist Leiter der Abteilung Membran- und Energiesysteme am IGB. Der Chemiker **Prof. Dr. techn. Herwig Brunner** ist seit Mai 1994 als Ordinarius für Grenzflächenverfahrenstechnik an der Universität Stuttgart und als Direktor des IGB tätig.

menstellung der wichtigsten Membranverfahren, zusammen mit Hinweisen auf ihren physikalischen Hintergrund und die Modellvorstellungen für ihre Berechnung gegeben.

Biologische Membranen sind immer nach demselben Prinzip aufgebaut: In einer Lipiddoppelschicht sind Proteine und Kohlenhydrate eingebaut, denen die verschiedensten Aufgaben zukommen. Die reine Lipidschicht ist für hydrophile Stoffe praktisch undurchlässig. Diffusionsvorgänge, wie sie bei anderen Membrantypen sehr häufig vorkommen, treten hier eher in den Hintergrund. Die Transportmechanismen an natürlichen Membranen werden unterteilt nach nichtspezifischer Permeation, spezifischer Permeation und Transport von Makromolekülen.

Nichtspezifische Permeation geschieht mit Hilfe von Membranstrukturänderungen, den unspezifischen Membranproteinkanälen. Spezifischer Transport läuft z.T. über selektive Kanäle ab. Sind energieliefernde Reaktionen und spezifische Trägermoleküle beteiligt, so spricht man vom erleichterten oder aktiven Transport, je nach Energielieferanten von primären (z.B. Photosynthese) oder sekundären Systemen (z.B. Nutzung eines pH-Gradienten). Häufig sind verschiedene Mechanismen beteiligt und ermöglichen so eine günstige Abstimmung aller Teilschritte. Transport von Makromolekülen kann über Vesikel (Endo- und Exozytose) oder über Rezeptoren vermittelt werden.

Für technische Membranen sind die biologischen Membranen zwar Vorbild und fast unerschöpfliche Quelle für Nachahmungen, eine direkte Anwendung in der Trenntechnik besteht aber heute nicht mehr. In der Biotechnologie werden sie indirekt in Form von Mikroorganismen für die Produktionstechnik eingesetzt.

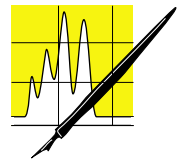
Verglichen mit biologischen verändern sich synthetische Membranen nur unter wenigen äußeren

Einflüssen. Genannt werden müssen aber pH und Salzkonzentration des Feeds und die Adsorption von Ionen aus dem Feed, welche die Membraneigenschaften, insbesondere von sonst ungeladenen oder nur schwach geladenen Membranen, extrem verändern können. Die genannten Größen können sich ebenfalls auf die Eigenschaften von Ionenaustauschermembranen auswirken. Schließlich spielt die Temperatur bei synthetischen Membranen eine größere Rolle als bei den biologischen Membranen, insofern, als sie nicht so stark eingeschränkt ist.

Synthetische Membranen umfassen eine Vielzahl von Strukturen, die sich in ihrem Aufbau, in ihrer Funktion und in ihrer Herstellung zum Teil erheblich unterscheiden. Sie können sowohl aus anorganischen als auch aus organischen Stoffen bestehen. Ihre Struktur kann homogen, heterogen, symmetrisch und asymmetrisch aufgebaut sein. Betrachtet man die Funktion, so kann man zwischen Löslichkeitsmembranen, Porenmembranen, Ionenaustauschermembranen und funktionalisierten Membranen (d.h. Membranen mit zusätzlich angebrachten funktionellen Einheiten) differenzieren. Unter Zugrundelegung des Herstellungsprozesses ergeben sich wiederum verschiedene Membrantypen, z.B. Sintermembranen, Phaseninversionsmembranen oder Strukturen, die durch Verstrecken eines Polymerfilms, durch die sogenannte Kernspurtechnik, Sol-Gel Technik oder noch andere Verfahren hergestellt werden.

Stofftransport in Membranen

Man unterscheidet beim Stofftransport durch eine Membran drei Transporttypen, den passiven Transport, den Trägertransport und den aktiven Transport. Beim passiven Transport werden alle Stoffe entspre-



AUFSÄTZE

Tabelle 1: Zusammenstellung der wichtigsten Membranverfahren und der beteiligten physikalischen Vorgänge

| Trennverfahren | Membrantyp | Am Stofftransport durch die Membran beteiligte Phänomene | | | | | | | |
|---|--|--|-------------------------------|--------------------------------|---------------------|----------------|------------------|------------------------|----------------------|
| | | Sorption | Diffusion | | Konvektion | | Elektromigration | | |
| | | Idealfall: Henrysches Gesetz | Idealfall: Ficksche Diffusion | Allgemeinere Diffusionsansätze | Erzwung. Konvektion | Elektro-Osmose | Os-mose | 1.Max-wellsches Gesetz | Coulomb-sches Gesetz |
| Mikrofiltration | Porenmembran | | | | x | | | | |
| Ultrafiltration | Porenmembran | | | | x | | | | |
| Nanofiltration | schwach elektrisch geladene Porenmembran | | x | x | x | | x | x | x |
| Umkehrosmose | Lösungsdiffusionsmembran | x | x | x | x | | x | | |
| Dialyse, Diafiltration | Lösungsdiffusionsmembran | x | x | x | x bei Diafilt. | | x | | |
| Elektrodialyse | geladene Porenmembran | | x | x | x | x | x | x | x |
| Gastrennung, Dampfpermeation, Pervaporation | Lösungsdiffusionsmembran Porenmembran | x | x | x | x bei Porenmembran | | | | |

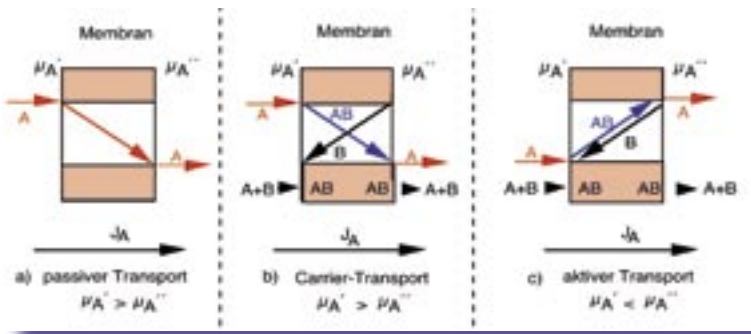


Abb.1: Stofftransport durch Membranen

chend ihrer treibenden Kraft in Richtung des Potentialgefälles transportiert. Die Transportgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten wird durch die treibende Kraft, die auf diese Komponente wirkt, und durch ihre Beweglichkeit in der Membranmatrix bestimmt. Der Begriff „treibende Kraft“ stammt aus der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, die für die quantitative Beschreibung von Transportvorgängen durch Membranen den theoretischen Hintergrund bietet.

Beim trägergebundenen passiven Transport, oder auch Carriertransport, erfolgt eine zusätzliche Bindung des transportierten Stoffes A (Permeand) an einen freien oder an die Membranmatrix gebundenen Träger B (Carrier). Beim aktiven Transport ist der Stofftransport an eine chemische Reaktion gekoppelt, bei der die freiwerdende Energie den Transport entgegen dem Potentialgefälle ermöglicht.

Während man in technischen Membranen meist den passiven Transport und seltener den Carriertransport nutzt, sind in biologischen Prozessen (Zellmembranen) hauptsächlich der Carriertransport und der aktive Transport realisiert. Abb. 1 zeigt die möglichen Transportarten beim Vorliegen einer Konzentrationsdifferenz, hier beschrieben durch das chemische Potential zu beiden Seiten der Membran μ' und μ'' . Im vorliegenden Beitrag wird nur der passive Transport näher betrachtet.

Membranmodelle

Bei der Erstellung von Membranmodellen gibt es zwei Aspekte: Die physikalische Abstraktion des Gebildes Membran und die mathematische Formulierung des Stofftransports durch die Membran. Eine solche Abstraktion kann z.B. eine zylindrische enge Pore mit impermeablen Wänden sein, die den Transportweg darstellt. Neben den allgemein gültigen Erhaltungssätzen für Stoff, Energie und Impuls sind mathematische Modelle für die Auslegung von Membranapparaten und Prozessen sowie für deren Optimierung von größtem Nutzen. Man unterscheidet bei der Modellierung zwischen einer mechanistischen und einer phänomenologischen Vorgehensweise.

Aus physikalischer Sicht sind die Ansätze am interessantesten, die von den Eigenschaften aller beteiligten Stoffe ausgehend, unter Berücksichtigung der

sonstigen Gegebenheiten, die zeitliche Entwicklung des gesamten betrachteten Systems zu berechnen gestatten. Das läuft auf eine „statistisch mechanische Theorie“ des Transports einzelner oder gleichzeitig mehrerer Spezies durch die Membran hinaus. Diese Vorgehensweise verlangt Wissen über das Verhalten jedes einzelnen Individuums der beteiligten Stoffe (inklusive Membranmoleküle), das meist nicht vorhanden ist, und einen enormen Berechnungsaufwand. Dennoch gibt es schon seit längerem Bemühungen, mit Hilfe von Methoden wie „molecular modelling“ Eigenschaften von hochspezifischen Membranen zu simulieren. Auch sind solche Ansätze zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten in einer Polymermatrix publiziert worden. Ob es jemals zur praktischen Anwendung derartiger Berechnungen kommt, ist derzeit nicht absehbar. Für praktische Zwecke sind die phänomenologischen Modelle besser geeignet.

Bei diesen Modellen wird das experimentelle Wissen in Form empirischer Gleichungen verwendet. Man kann dabei nach der Methode der „Black Box“ vorgehen. In diesem Fall werden experimentelle Ergebnisse an mathematische Funktionen approximiert, wobei die Koeffizienten der Approximationsfunktionen meist keine physikalische Bedeutung haben. Diese Vorgehensweise ist einfach, verlangt aber einen hohen experimentellen Aufwand. Ein anderer Weg ist es, mit Modellvorstellungen an die experimentellen Ergebnisse heranzugehen und sie im Sinne bekannter physikalisch-chemischer Zusammenhänge zu interpretieren. Um auf dieser Grundlage ein aussagefähiges Modell zu erstellen, benötigt man wesentlich weniger Experimente, und es bietet sich die Möglichkeit einen Stofftrennprozess besser zu verstehen, da die Parameter des Modells eine physikalische Bedeutung haben. Vorteil der phänomenologischen Betrachtungsweise ist, dass man keine Details über das Verhalten einzelner Moleküle wissen muss. Da keine thermodynamischen Gleichgewichtszustände vorliegen, bedient man sich für die Modellerstellung der irreversiblen Thermodynamik. Die einfachsten unter den phänomenologischen Modellen der Membrantechnik sind die „Porenmembran“ und die „Lösungsdiffusionsmembran“.

Im **Modell der Porenmembran** betrachtet man eine Membran als eine dünne mit Poren versehene Schicht. Der Stofftransport findet nur im Porenraum statt. Idealerweise ist das Material der Membran, welches die Poren trägt, für alle beteiligten Stoffe undurchlässig, und die Poren sind von zylindrischer Form mit einem einheitlichen Porenradius. Mit dieser Beschreibung ist der Schritt der physikalischen Abstraktion getan, und es bedarf noch der Beschreibung des Stofftransport durch mathematische Formeln.

Im einfachsten Fall kann eine solche Membran wie ein sterisches Ausschlussfilter wirken. Teilchen, die kleiner sind als der Porendurchmesser, passieren die Membran, solche, die größer sind, werden zurückgehalten. Diese Vorstellung lässt sich gut anwenden

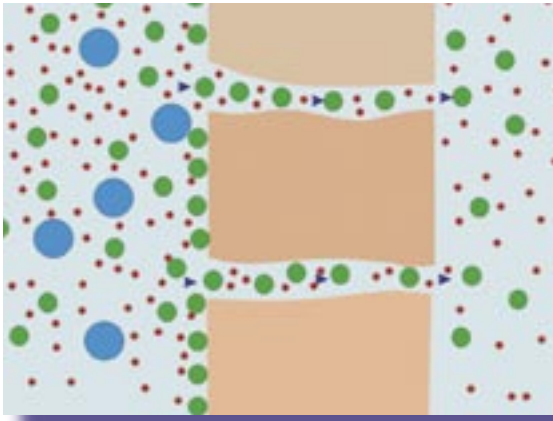


Abb. 2: Porenmodell. Die Membran hat Poren, auf die sich der gesamte Stofftransport beschränkt. Teilchen größer als der Porendurchmesser (blau) werden vollständig zurückgehalten, Teilchen kleiner als der Porendurchmesser (rot, grün) werden sowohl vom Konzentrationsunterschied als auch vom konvektiven Lösungsmittelstrom durch die Pore transportiert.

für Teilchen im Bereich größer $0,1 \mu\text{m}$. Betrachtet man kleinere Teilchen und liegt über der Membran eine Konzentrationsdifferenz an, so lässt sich der transportierte Stoffstrom durch das Ficksche Gesetz beschreiben. In das Ficksche Diffusionsgesetz werden häufig noch zusätzliche Größen aufgenommen, wie ein Verteilungskoeffizient, der angibt, ob die Konzentration in der Pore gegenüber der Außenphase verändert ist, und ein Faktor, der die Länge der Pore korrigieren soll, da die Poren nicht geradlinig durch die Membran hindurch gehen (Abb. 2). Schließlich muss noch die Membrandicke berücksichtigt werden. Sie ist ein wichtiger Parameter des Modells, denn sie gibt die Länge des Wegs an, den die zu trennenden Moleküle oder Teilchen in der Membran zurückzulegen haben.

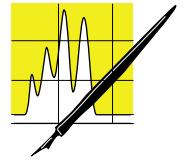
Da die Diffusionskoeffizienten von Molekülen in Flüssigkeiten nicht sehr stark von der Molekülgröße abhängen ($D = \text{const } M^{-1/3}$), ist eine Trennung aufgrund eines Unterschieds im Diffusionskoeffizienten nur schwer erreichbar. Es bleibt aber die Beeinflussung über die Konzentrationen der

einzelnen Spezies in der Membranpore. Zu einer solchen Veränderung der Konzentration gegenüber der Feedlösung kann es kommen, wenn die Radien der zu trennenden Moleküle in der Größenordnung des Porenradius liegen. Dieser Einfluss und ein Reibungseinfluss auf Moleküle, die gerade noch in die Pore hineinpassen, führten zu einer mathematischen Erweiterung des genannten Fickschen Ansatzes, dem Ferry-Renkin-Modell, mit welchem die Trennschärfe einer Porenmembran beschrieben werden kann. Die Trennschärfe einer Membran erkennt man am Verlauf der Rückhaltung mit der Molekül- oder Teilchengröße, wie sie in Abb. 3 gezeigt ist. Unter der Rückhaltung R versteht man das Verhältnis der Konzentration einer Komponente im Filtrat zur Konzentration in der Ausgangslösung.

Liegt statt der Konzentrationsdifferenz eine Druckdifferenz Δp an der Membran an, so gilt in erster Näherung für den Stofftransport das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz. Eine nach Karman-Kozeny benannte Beziehung, erweitert dieses für realistische Verhältnisse. Sind Druck- und Konzentrationsdifferenzen gleichzeitig vorhanden, so kommt es in erster Näherung zu einer Addition beider Wirkungen. Mit der Konzentrationsdifferenz ist allerdings auch eine Differenz im osmotischen Druck verbunden, die den hydrostatischen Druck Δp in seiner Wirksamkeit reduziert.

In Abb. 4 ist der Konzentrationsverlauf innerhalb der Membran gezeigt, wie er sich aus der Sicht des Poren- und des im folgenden beschriebenen Lösungs-Diffusions-Modells ergibt. Man erkennt, dass mit zunehmender Volumenstromdichte v die Außenkonzentration weiter in die Membran hinein getragen wird, je nach Richtung von v , von der einen oder der anderen Seite der Membran. Bei verschwindendem v liegt das lineare Konzentrationsprofil vor, wie man es unter den gegebenen Voraussetzungen erwarten würde.

Für eine praktische Anwendung des Porenmodells ist es notwendig, die Volumenstrom-Druck-Charakteristik und die Trenncharakteristik (Abb. 3) experimentell zu bestimmen. Die Volumenstrom-Druck Charakteristik



AUFSÄTZE

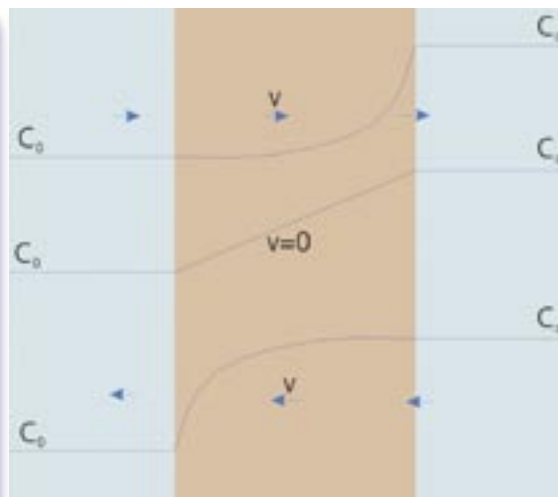
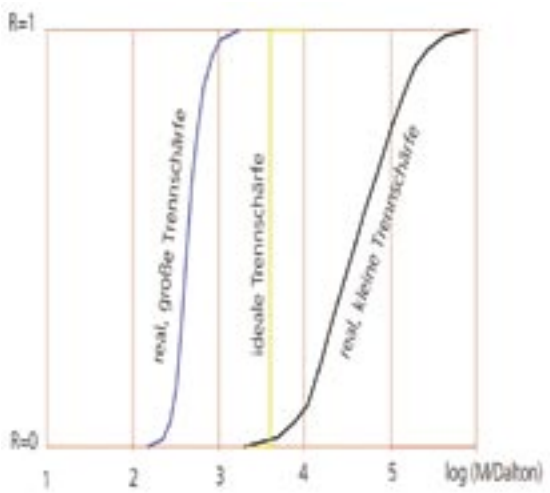


Abb. 3 (linke Spalte): Rückhaltvermögen vs. Molekulargewicht für zwei verschiedenen Membranen und idealer Verlauf.

Abb. 4 (rechte Spalte): Konzentrationsverlauf in der Membran bzw. in der Membranpore in Abhängigkeit von der Volumenstromdichte v . Bei $v=0$ liegt nur diffusiver Transport vor.

ist im allgemeinen linear und kann durch eine einzige Konstante beschrieben werden.

Die ideale Löslichkeitsmembran besteht aus einer homogenen Polymerschicht, die zwei benachbarte Phasen trennt. Komponenten der Phasen lösen sich in der Membran wie in einer Flüssigkeit und werden dann diffusiv in der Membran weiter transportiert, Abb. 5. Die durch die Membran transportierte Massenstromdichte einer Komponente lässt sich im Idealfall wieder durch das Ficksche Diffusionsgesetz beschreiben. In der Praxis zeigt sich allerdings, dass der Diffusionskoeffizient dann aufwendig an Experimente angepasst werden, bzw. dass ein realistischerer Ansatz für die Diffusion verwendet werden muss.

Das Lösungs-Diffusions-Modell kann in der Praxis sowohl für die Pervaporation, die Gaspermeation als auch für die Umkehrosmose Verwendung finden. Beim Lösungs-Diffusions-Modell tritt der Stoff per Sorption in die Membran ein. Für die Angabe der Konzentration an den Rändern in der Membran muss deshalb ein entsprechender Zusammenhang bekannt sein. Bei Gasen wird üblicherweise der Henry-Koeffizient verwendet. Andere in Frage kommende, jedoch nichtlineare Ansätze sind die Dual-Sorption (eine Überlagerung von „Henry“ und Langmuir-Sorption) und im Falle gequollener Membranen die Flory-Huggins-Theorie, die aus der Thermodynamik von Polymerlösungen abgeleitet wird.

Mit diesem Modell bietet sich eine universelle Möglichkeit an, Membrantransportvorgänge zu beschreiben, insbesondere auch für elektrolytische Lösungen. Es beruht auf den grundlegenden Überlegungen zum Ionentransport in verdünnten Lösungen, die aus dem Jahr 1888 von Nernst stammen und die 1890 von Planck weitergeführt wurden. Spätere Formulierungen von Theorell, Schlögl und Meyer-Sievers führten auf das heute viel benutzte **Modell der „geladenen engen Pore“**, welches durch die sogenannte „erweiterte Nernst-Planck-Gleichung“ mathematisch beschrieben wird. Abb. 6 zeigt eine Membran mit solchen engen, geladenen Poren, die als die physikalische Abstraktion für eine geladene Porenmembran (meistens Ionenaustauschermembran) herangezogen wird. Als Transportmechanismen kommen hier Konvektion, Diffusion und Elektromigration

zur Geltung, verursacht durch Druckunterschiede, Konzentrationsunterschiede und elektrische Felder.

Für die Formulierung der mathematischen Zusammenhänge die den gesamten Stofftransport durch die geladene Pore beschreiben, werden meist noch die folgenden Vereinfachungen getroffen: Die Transportgleichungen für die Membran werden eindimensional formuliert (lange, enge Pore d.h. Porendurchmesser/Porenlänge $\ll 1$); die Matrix der Membran besitzt eine Festladung; bewegliche Gegenionen kompensieren die Festladung; die Ladungen sind homogen über die Membran verteilt; es werden stark verdünnte Lösungen angenommen.

Untersuchungen haben gezeigt, dass in einem Abstand von wenigen Debye-Längen von der Phasengrenze in der Membran schon mit guter Genauigkeit von lokaler Elektroneutralität ausgegangen werden kann, was bei der numerischen Lösung zu wesentlichen Vereinfachungen führt. Die Debye-Länge ist ein Maß für die Reichweite der Festladung einer Oberfläche, wenn sich diese in einer Elektrolytlösung befindet.

Für verdünnte Salzlösungen (10^{-3} bis 10^{-2} mol/l) ergeben sich Debye-Längen von 10^3 bis 10^2 μm . Der Bereich, in dem also die Elektroneutralität nicht angenommen werden kann, ist demnach etwa ein tausendstel der Dicke der aktiven Schicht der Membran (i.a. ca. 0,1 bis $1\mu\text{m}$), jeweils an der Feed- und Permeatseite.

Für die vollständige Modellierung des Stofftransports durch Membranen sind neben der Membran noch die Zonen im Feed bzw. im Permeat zu berücksichtigen. Durch Bildung von laminaren Grenzschichten, Fouling, Deckschichten, Kuchenbildung, Konzentrationspolarisation, wird der Stofftransportwiderstand der Membran oft wesentlich verändert. Bei der Kuchenbildung z.B. hat die Membran kaum noch einen Einfluss auf den gesamten Stofftransportwiderstand. Wesentliche Parameter sind in diesem

Abb. 5: Lösungs-Diffusions-Modell. Große Moleküle (blau) mit kleinen Diffusionskoeffizienten können die Membran schlecht, kleine Moleküle (rot) mit großen Diffusionskoeffizienten können sie gut permeieren. Die blauen Pfeile deuten den Lösungsmittelstrom an, der ebenfalls zum Transport der in der Membran gelösten Stoffe beiträgt.

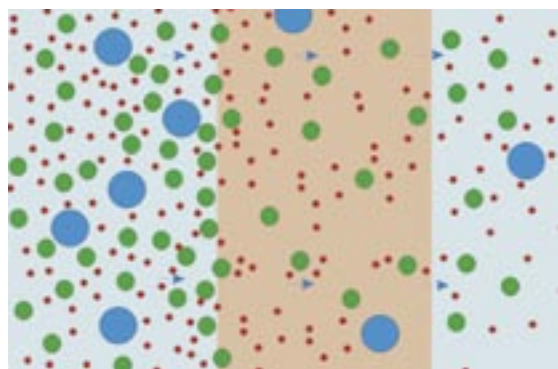
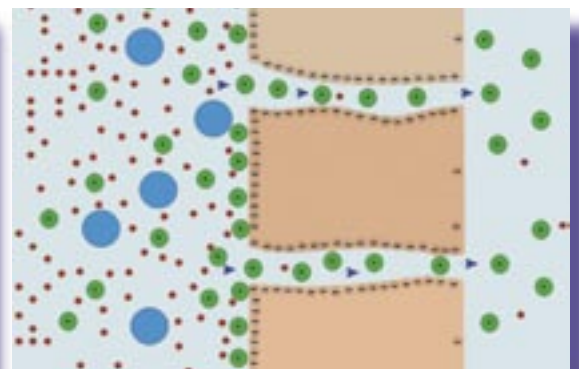


Abb. 6: Membranmodell „Elektrisch geladene Pore“. Große, ungeladene Teilchen (blau) werden hier allein wegen ihrer Größe zurückgehalten. Positiv geladene Teilchen (grün) können auf Grund der Ladungsverhältnisse die Membran passieren, sie werden sowohl vom elektrischen Feld, als auch vom Konzentrationsunterschied angetrieben. Negativ geladene Teilchen (rot) werden von der Membran abgestoßen. Die blauen Pfeile deuten den Lösungsmittelstrom an, der für den konvektiven Transport verantwortlich ist.



Zusammenhang die Membran- und Modulgeometrie und die verfahrenstechnischen Betriebsgrößen.

Analytische Lösungen der oben genannten Modelle können nur unter starken Vereinfachungen angegeben werden. Für die Praxis bleiben deshalb nur numerische Methoden, um ein Trennverfahren modellgemäß zu simulieren.

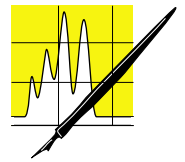
Membranherstellung

In Tabelle 2 sind verschiedene Membranen und ihre Herstellungsverfahren, das Material aus dem sie bestehen, die Trennmechanismen, die bei ihrem Einsatz zum Tragen kommen, und ihre Anwendungsgebiete zusammengestellt.

Membranen, die mit dem Phaseninversionsverfahren hergestellt werden, haben heute immer noch die größte wirtschaftliche Bedeutung und den weitesten Einsatzbereich. Das Verfahren geht auf Bechold zurück, der vor mehr als 70 Jahren die ersten Phaseninversionsmembranen aus Nitrocellulose hergestellt hat. Dabei wird Nitrocellulose in einer

Ether-Ethanol-Mischung gelöst und als dünner Film ausgegossen. Weder Ether noch Ethanol allein vermögen Nitrocellulose zu lösen und wenn nun der leichter flüchtige Äther an der Oberfläche des Films verdampft, kommt es dort zu einer Fällung der Nitrocellulose. Die zunächst als Gel vorliegende Nitrocellulose geht in eine Porenstruktur über, wenn schließlich auch der Ethylalkohol verdampft. Lösungsmittelzusammensetzung und Polymerkonzentration erlauben die Porengröße zu variieren. Das ursprüngliche Verfahren wurde im Laufe der Zeit wesentlich verbessert, und es gelingt damit asymmetrische Membranen mit einheitlicher Porenstruktur in der trennenden Schicht herzustellen. Asymmetrische Membranen bestehen aus einer dünnen trennenden Schicht, der eigentlichen Membran, die in eine grobporige Unterstruktur übergeht. Sie entstehen beim Verfahren der Phaseninversion in einem Schritt und sind keine Composite-Membranen die aus mehreren Schichten zusammengesetzt sind.

Die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen der Entmischung, die auch die Grundlage für die Entstehung der Membranstruktur bilden, sind heute



AUFSÄTZE

Tabelle 2: Übersicht über die üblichen Herstellungsverfahren von Membranen

| Membran | Material | Herstellungsmethode | Trennmechanismus Porengröße | Anwendung |
|------------------------------------|--|---|---|---|
| Keramikmembranen | Ton, Silikate, Aluminiumoxid, Graphit | Pressen und Sintern von feinkörnigem Pulver, Sol/Gel-Technik | 0,1 bis 10 µm | Filtern von Suspensionen |
| Glasmembranen | Gemisch aus zwei Gläsern unterschiedlich in ihrer chemischen Beständigkeit | Auslaugen des chemisch weniger beständigen Glases aus dem Gemisch | 5 bis 20 nm | Filtern von molekularen Gemischen bei erhöhter Temperatur |
| Metallmembranen | Palladium, Silber, Wolfram, etc. | Pressen und Sintern von Pulvermetallen und Auslaugen des weniger beständigen Metalls | 0,1 bis 10 µm | Gastrennung, Isotopentrennung |
| Polymersintermembran | Polyethylen, PTFE, Polypropylen | Pressen und Sintern von feinkörnigem Polymer | 0,1 bis 50 µm | Grobfiltration von aggressiven Medien, Gaseinleitung, Luftreinigung |
| Verstreckte Polymerfilme | Polyethylen, PTFE, Polypropylen | Verstrecken einer teilkristallinen Folie senkrecht zur Kristallrichtung | 0,1 bis 1 µm | Filtration aggressiver Medien, Luftreinigung, Sterilfiltration, Medizintechnik, Kontaktoren |
| Geätzte Polymerfilme | Polycarbonat | Bestrahlung einer Folie mit schweren Ionen und nachfolgende Säureätzung | 0,5 bis 1 µm, sehr enge Porengrößenverteilung | Analytische und medizinische Chemie |
| Homogene Membranen | Polydimethylsiloxane | Extrudieren homogener Folien | Löslichkeit und Diffusionskoeffizient | Gastrennung |
| Symmetrische mikroporöse | Cellulosederivate | Phaseninversionsreaktion | 5 bis 100 nm | Sterilfiltration, Dialyse |
| Integral asymmetrische | Cellulosederivate, Polyamid, Polysulfon, etc. | Phaseninversionsreaktion | 1 bis 5 nm oder Löslichkeit und Diffusionskoeffizient | Ultrafiltration, Umkehrosmose |
| Zusammengesetzt asymmetrische | Cellulosederivate, Polyamid, Polysulfon, etc. | Phaseninversionsreaktion | 1 bis 5 nm oder Löslichkeit und Diffusionskoeffizient | Ultrafiltration, Umkehrosmose |
| Ionenaustauschermembranen leitende | Polyethylen, Polysulfon, Polyvinylchlorid | Beschichtung einer mikroporösen Membran mit Ionenaustauscherharz oder Sulfonierung homogener Folien | Positive oder negative Ladungen | Elektrodialyse |
| Festkörpermembranen | Perovskite | | | Analytik |

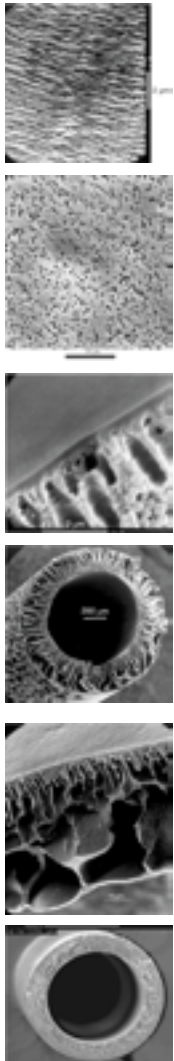


Abb 7: Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)-Aufnahmen von Membranen, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt wurden (von oben nach unten):

- Recken von Polypropylen
- Kernspürätzen
- Löslichkeitsmembran auf poröser Unterstruktur
- Phaseninversionsverfahren, Fingerstruktur
- Phaseninversionsverfahren, Fingerstruktur, vergrößert
- Phaseninversionsverfahren, Schwammstruktur

weitgehend bekannt. Eine quantitative Beschreibung dieses Vorgangs ist aber noch nicht möglich.

Keramische Membranen

Keramikfilter für die Mikrofiltration (Porengrößen $>$ ca. $0,05 \mu\text{m}$) sind seit den 60er-Jahren bekannt. Ihre Herstellung erfolgt über einen einfachen Beschichtungsprozess (Slip-Casting), bei dem ein poröser keramischer Flachträger manuell in eine Keramikpulversuspension eingetaucht wird (Dip-Coating) und die anhaftende Schicht über einen Sinterschritt mit dem Träger dauerhaft verbunden wird. Das Beschichtungsprinzip beruht auf einer Konzentrierung der suspendierten Partikel an der Oberfläche durch den vom Substrat erzeugten Kapillarsog. Je enger im allgemeinen die Partikelgrößenverteilung des Pulvers ist, desto enger wird die Porengrößenverteilung der Membran und desto größere Trennschärfen sind erreichbar. Die Membranen weisen im allgemeinen Porositätswerte von 35-50 % auf. MF-Membranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 oder ZrO_2 lassen sich heutzutage problemlos mit der gewünschten Porengröße herstellen (Abb. 8).

Für die Herstellung von Membranen mit Porengrößen im Bereich von ca. $0,05 \mu\text{m}$ - 5 nm zum Einsatz in der Ultrafiltration sind die derzeit kommerziell verfügbaren Pulverteilchen zu groß und es bedarf des Einsatzes alternativer Syntheseverfahren. Etabliert ist die Sol-Gel Technik, bei der zumeist metallorganische Ausgangsverbindungen (Alkoxide) eingesetzt werden, die sich über mehrere Verfahrensschritte zu porösen Schichten weiterverarbeiten lassen. Als Sol wird allgemein eine kolloidale Dispersion von Teilchen der Größe 1-100 nm in einer Flüssigkeit bezeichnet.

Ti-, Al-, Zr-, oder MgAl_2 -Alkoxide sind kommerziell erhältliche, preisgünstige Substanzen und eignen sich daher gut als Precursoren für die Herstellung der entsprechenden Membranmaterialien TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder MgAl_2O_4 (Spinell [1]). Ein Sol muss für den nachfolgenden Schritt der Beschichtung hinsichtlich der Viskosität optimiert werden. Daher werden dem Sol Additive zugesetzt, die für die Herstellung einer defektfreien Membran unerlässlich sind. Als letzter Verfahrensschritt schließt sich das Brennen („Sintern“) der getrockneten Sol-Schicht an. Dieser Prozess ist mit einem starken Masse- und Volumenverlust verbunden. Um die mechanischen Spannungen während dieser Reaktion zu minimieren, muss das Sinterregime sorgfältig gewählt werden. Abbildung 9 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme einer ca. $2 \mu\text{m}$ dünnen MgAl_2O_4 -Ultrafiltrationsmembran auf einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund)-Träger. Die Porengrößen betragen ca. 7 nm in der UF-Schicht bzw. $1,8 \mu\text{m}$ im Träger.

Für die Gasseparation können entweder mikroporöse, meist oxidische oder zeolithische Keramikmembranen eingesetzt werden oder es finden dichte, metallische Membranen mit bevorzugtem Transport nur einer Gaskomponente Einsatz. Auch Compositefilter haben in jüngerer Zeit in der Gasseparation Beachtung ge-

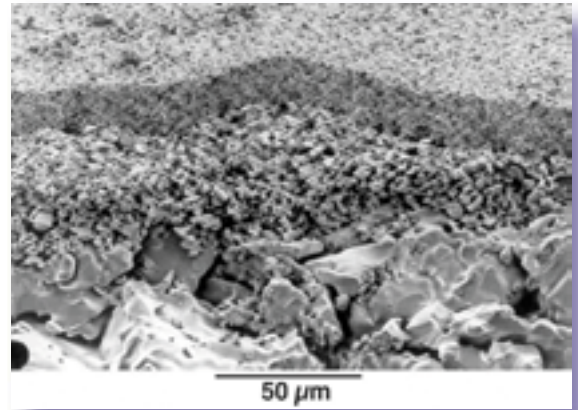
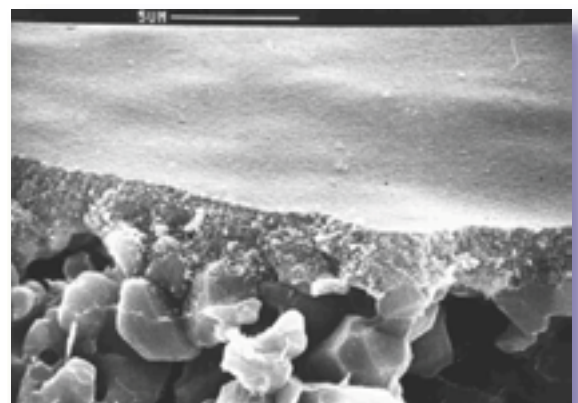


Abb. 8: REM-Querschnittsaufnahme einer oxidkeramischen MF-Membran mit grobporiger Stützstruktur, Zwischenschicht und abschließender feinporöser MF-Schicht.

funden. Es handelt sich hierbei um Polymermaterial, Silikon oder PVDF-Filme, oder dichte Materialien, in die zur Erhöhung des Flusses ZrO_2 oder TiO_2 , zur Erhöhung der Selektivität Zeolith-Einkristalle in ungeordneter oder geordneter Form eingelagert wurden, und die somit eine Zwischenstellung einnehmen [2].

Die mengenmäßig klar dominierenden Polymermembranen stoßen bei ihrem Einsatz in organischen Lösungsmitteln, bei hohen Temperaturen, sowie bei starken Drücken an ihre materialimmanenten Grenzen. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von Polymermembranen verglichen mit anorganischen Filtern ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Nachteile der Polymermembranen eröffnen für anorganische, meist keramische Membranen ein breites Anwendungsgebiet [3]. Jedoch lassen sich entwicklungsbedingt noch nicht alle Membrantrennprozesse mit keramischen Membranen realisieren. Keramische Membranen finden bislang in folgenden Anwendungsgebieten industriellen Einsatz: Grobfiltration, Feinfiltration, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration (Pilotmaßstab) und Gasseparation (Pilotmaßstab). Keramische Membranen für die Mikro- und Ultrafiltration sind wirtschaftlich am bedeutendsten. Neben Flachträgern finden hier zylindrische Träger,

Abb. 9: REM-Querschnittsaufnahme einer MgAl_2O_4 (Spinell)-Ultrafiltrationsmembran auf einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger.



insbesondere Rohre („Monokanälelemente“) Einsatz. Zur Erzielung einer möglichst großen Membranfläche werden diese Träger alternativ mit 7, 19, 37, 61 oder 91 Einzelkanälen mit Kanaldurchmessern von 2-4 mm angeboten („Multikanälelemente“). Die Beschichtung von Mono- und Multikanälelementen erfolgt in der Weise, dass die Beschichtungsflüssigkeit in das vertikal auf einer Unterlage stehende und unten abgedichtete Element eingefüllt und das Element nach erfolgter Beschichtung angehoben wird, so dass überschüssige Beschichtungsflüssigkeit ausfließen kann. Scheibenförmige bzw. planare Flachträger werden üblicherweise über einen Eintauchprozess (Dip-Coating) beschichtet, wobei die Träger manuell in die Beschichtungsflüssigkeit eingetaucht und nach gegebener Zeit herausgenommen werden. Unabhängig von der Beschichtungstechnik erhöht sich die Dicke der abgeschiedenen Membran etwa mit der Quadratwurzel der Beschichtungszeit.

In der Praxis haben sich Mono- und Multikanälelemente durch die innenbefindliche, unzugängliche Membran als benutzerfreundlicher und weniger empfindlich in der Handhabung (Einbau bzw. Wechsel) erwiesen, im Vergleich zu Flachgeometrien mit ihrer ungeschützten außenliegenden Membran. Die Flachmembranen zeichnen sich dagegen durch die Möglichkeit der Erzielung einer hohen Packungsdichte, d.h. einem hohen Verhältnis von Membranfläche zu Gehäusevolumen, aus und gewinnen daher zunehmend an Bedeutung.

Keramische MF-Membranen mit Porengrößen zwischen 0,1 und 0,4 μm werden beispielsweise zur Trennung von Öl-Wasser-Emulsionen in der spanabhebenden Fertigungsindustrie eingesetzt. Diese Emulsionen enthalten ca. 3-10 % Öl in Form stabilisierter Tröpfchen und fallen täglich zu Millionen Litern an. Mit der Mikrofiltration lassen sich Öl-Anreicherungen bis zu 50 % erreichen. Ein weiteres Beispiel für den Einsatz von Mikrofiltrationsmembranen ist die Klärung von Bier. Bier enthält im Durchschnitt etwa 91 % Wasser, 4 % Alkohol, 0,5 % Kohlendioxid, 0,4 % Proteine und 3,6 % Kohlenhydrate. Ziel ist es, Trübstoffe sowie Mikroorganismen, Kulturhefen und Bakterien zu entfernen. Der Einsatz von MF-Membranen mit Porengrößen zwischen 0,2 und 0,8 μm ermöglicht die Einhaltung der angestrebten Maximalkonzentrationen von z.B. weniger als fünf Hefezellen pro Milliliter im Permeat.

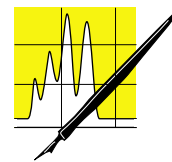
Keramische UF-Membranen werden beispielsweise in der Lebensmittelindustrie zur Herstellung von entfettetem, hochangereichertem Molkenproteinkonzentrat eingesetzt. Molke ist ein Nebenprodukt der Milchverarbeitenden Industrie mit einem jährlichen Anfall von ca. 8 Mio. t in Deutschland. Mit Hilfe einer gezielten Molkenvorbereitung werden zunächst durch einen Mikrofiltrationsschritt der Molke spezielle Substanzen (Lipoproteine, Immunoglobuline, Calciumphosphat) und ein Teil der Laktose entzogen. Das Permeat nach der Mikrofiltration besteht überwiegend aus α -Lactalbumin, β -Lactoglobulin, Laktose und Mineralbestandteilen. Der Eiweißgehalt dieses

Permeats kann durch Ultrafiltration bis auf 90 % bei 25 % Trockenmasse angereichert werden.

Keramische Kapillarmembranen

Eine in mehrfacher Hinsicht optimale Membrangeometrie stellt die Hohlfaser ($\varnothing_{\text{außen}} < 0,5 \text{ mm}$) bzw. Kapillare ($\varnothing_{\text{außen}} > 0,5 \text{ mm}$) dar. Ihr Oberfläche/Volumen Verhältnis ist sehr hoch, bei gleichzeitig niedrigem Materialbedarf. Mit diesen Membranen können daher ebenso leichte wie kompakte Module mit großen Austauschflächen realisiert werden.

Bisher spielen tubuläre keramische Membranen mit Durchmessern von deutlich weniger als 10 mm in der Anwendung kaum eine Rolle. Dies wird sich in naher Zukunft ändern, da ein deutlicher Bedarf an größeren Membranflächen vor allem für die Gastrennung benötigt wird. Keramische Membranen sind durch ihre spezifischen Materialeigenschaften besonders für Beschichtungen geeignet. Zur Herstellung stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Besonders geeignet sind Fällspinnverfahren, da hiermit die Wandstrukturen entsprechend dem vorgesehenen Einsatz gestaltet werden können. Ausgehend von organischen Bindersystemen, die auf natürlichen



AUFsätze

Tab. 3: Beurteilung keramischer Filter im Vergleich mit Polymermembranen. Wertungen: + zufriedenstellend, ++ gut, +++ sehr gut

| Eigenschaften | Polymermembranen | Keramikmembranen |
|----------------------------|------------------|------------------|
| <u>Membranleistung</u> | | |
| Porosität | + | +++ |
| Porengestalt | ++ | + |
| Adsorptionsverhalten | + | ++ |
| Zwischenverbindung | ++ | +++ |
| Porengrößenverteilung | + | ++ |
| Partikelabgabe | +++ | + |
| Rückspülbarkeit | + | +++ |
| Regenerierbarkeit | + | +++ |
| <u>Membranlebensdauer</u> | | |
| Festigkeit | + | +++ |
| Chem. Beständigkeit | ++ | +++ |
| Therm. Beständigkeit | ++ | +++ |
| Ausfallsicherheit | + | +++ |
| Kompaktierung | + | +++ |
| Reinheit/Biokompatibilität | ++ | +++ |
| <u>Spez. Produktkosten</u> | | |
| Gewicht | +++ | + |
| Herstellkosten | +++ | + |
| Desorptionsverhalten | ++ | +++ |
| Oberflächenrauigkeit | +++ | + |
| Flexibilität | +++ | + |
| Formbarkeit | +++ | + |
| Verarbeitbarkeit | ++ | + |



Abb. 10: Kapillarmembranen aus α - Al_2O_3 mit verschiedenen Wandstrukturen und Außendurchmessern von 0,6 mm (links), 0,8 mm (Mitte) bzw. 1,1 mm (rechts), Wandstärken zwischen 0,1 und 0,25 mm.

oder künstlichen Polymeren basieren, können Schlicker aus oxidischen, nitridischen, carbidischen, aber auch metallischen Pulvern zu Kapillaren versponnen werden. Die Membraneigenschaften können durch Anpassung der Schlicker, des Spinnverfahrens und des Sinterprozesses über einen weiten Bereich gezielt eingestellt werden.

Typische Kapillarmembranen aus α - Al_2O_3 weisen Außendurchmesser zwischen 0,5 und 1,5 mm bei Wandstärken zwischen 0,1 und 0,2 mm auf. Mit Porenweiten > 200 nm und offenen Porositäten zwischen 25 und 50% eignen sich diese Membranen sehr

gut als Träger für weitere selektive Trennschichten. Charakteristisch sind auch enge Porenradienverteilungen mit scharf definierten oberen Grenzen für die Porenweiten. Bruchfestigkeiten von bis zu 250 MPa im 3-Punkt-Biegetest zeigen eine ausgezeichnete mechanische Stabilität an. Typische Wasserpermeabilitäten liegen, abhängig von der realisierten Wandstruktur und der Porengrößen (0,2-0,5 μm) zwischen ca. 300 bis 3000 $\text{l/m}^2\text{hbar}$.

Literatur

- [1] Pflanz K.B., Riedel R., Chmiel H.: Preparation of Spinel Ultrafiltration Membranes, *Adv. Mater.*, 4(10), 662-665, 1992.
- [2] Bein T., Brown K., Enzel P., Brinker C.J.: Formation and Characterization of Inorganic Membranes from Zeolite - Silica Microcomposites, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 121, Better Ceram. Chem. 3, 761-766, 1988.
- [3] Bhawe R. (Ed.): *Inorganic Membranes*, van Nostrand & Reinholdt, New York, 1991.