

# LEGIO.com

## LEGIO-GROUP

---

Schlattgrabenstraße 10  
D-72141 Walddorfhäslach  
fon (+49) 0 71 27 - 1806 - 0  
fax (+49) 0 71 27 -1806 -222  
info@legio.de  
www.legio.de

- 1. Historische Entwicklung**
- 2. Filtrationsarten**
- 3. Grundlagen**
  - 3.1 Unterscheidung der verschiedenen Membranfiltrationsarten**
  - 3.2 Anwendung**
  - 3.3 Prozeßführung**
    - 3.3.1 Dead-End-Betrieb**
    - 3.3.2 Cross-Flow-Betrieb**
    - 3.3.3 Rückspülung**
    - 3.3.4 Überströmungsreinigung**
- 4. Theorie**
  - 4.1 Rückhalt**
  - 4.2 Permeatvolumenstrom**
  - 4.3 Flächenbelastung**
  - 4.4 Transmembraner Druck**
  - 4.5 Permeabilität**
  - 4.6 Ausbeute**
- 5. Kombination mit anderen Verfahren**
  - 5.1 Probleme**
  - 5.2 Membranschädigung**
  - 5.3 Membranverblockung**
    - 5.3.1 Scaling (Kristallisation)**
    - 5.3.2 Fouling (Membranverblockung infolge Verschmutzungen)**
    - 5.3.3 Biofouling**
  - 5.4 Leistungsminderung**
  - 5.5 Reinigungsmaßnahmen**
- 6. Literatur**

## 1. Historische Entwicklung

In der nachfolgenden Tabelle ist die Entwicklung der Membrantechnik zusammengestellt.

Jahr	Autoren	Vorgang
1748	Abbé Nollet	Anreicherung von Alkohol in einem Alkohol-Wasser-Gemisch
1828	Dutrochet	Untersuchungen osmotischer Phänomene mit Elektrolytlösungen an Membranen
1845	Schoenbein	Synthese von Nitrocellulose: erstes synth. Membranpolymer
1855	Fick	Diffusionsexperimente an Kollodion-Membranen
1877	Pfeffer	Untersuchung zur Osmose: Bestimmung des osmotischen Drucks einer Zuckerlösung
1877	van't Hoff	Osmotische Gesetze
1907	Bechhold	Herstellung von Nitrocellulose-Membranen mit verschiedenen Permeabilitäten
1911	Donnan	Membran-Gleichgewichte und -Potentiale
1918	Zsigmondy u. Bachmann	Kommerzielle Herstellung von Ultrafilter
1929	Manegold	Untersuchung zur Umkehrosmose
1936	Ferry	Gleichung der Ultrafiltration
1940		Einführung neuer Membranmaterialien
1953	Maier	Struktur der Ultrafiltrationsmembranen
1954	Helmcke	Struktur der Ultrafiltrationsmembranen
1959	Reid u. Breton	Celluloseacetat-Membranen für die Umkehrosmose
1962	Loed u. Sourianjan	Asymmetrische Umkehrosmose-Membranen
1960 – 1962	Binning u. Lee	US-Patent für Pervaporation
1967		Erstes kommerziell erfolgreiches Hohlfasermodul für Ultrafiltration bzw. Umkehrosmose
1971		Cross-Flow-Filtration beschrieben
1975		Erste kommerzielle Interfacial Composite Membran
1986		Einführung der Niederdruck-Nanofiltration
1988		Erste wirtschaftlich signifikante Keramikmembran eingeführt.
1996		Inbetriebnahme der ersten Pervaporationsanlage zur Entfernung von flüchtigen organischen Stoffen aus verunreinigtem Wasser

### Mikrofiltration

Jahr	Autoren	Vorgang
1918	Zigmondy und Bachmann	patentieren Colloidion Membranen
1926		Gründung der Membranfilter GmbH
1944		Membran Test zum Schutz von Wasser vor bakteriellen Verunreinigungen in Deutschland
1947	Goetz	produziert Celluloseacetat/Cellulose-nitrat-Membranen; Mikrofiltration Membranen bei CalTech
1954		Gründung von Millipore Coporation
1963		Kaltsterilisation
1971		Cross-Flow-Filtration beschrieben
1972		Einführung von gefalteten Patronen
1985		Produktion von Membralox
1985		Produktion von Membralox Keramikröhre Modulen

## Pervaporation

Jahr	Autoren	Vorgang
1955-1959	Binning und Lee	Veröffentlichung erster systematischer Studien
1960-1962	Binning und Lee	US-Patent erhalten
Ende 1960 bis Anfang 1980	Neel und Aptel, Toulouse,	Kontinuierliche Laborstudien zu Pervaporation
1982		GFT konstruiert die erste kommerzielle Pervaporationsanlage zur Dehydrierung von Äthanol
1988		Separex bringt eine 1-2 gpm Methanol / MTBE Pilotanlage zum Einsatz
1988		GFT konstruiert die Bethenville 5000kg/h Äthanol-Dehydrierungsanlage
1996		Inbetriebnahme der ersten Pervaporationsanlage, die flüchtige organische Stoffe aus verunreinigtem Wasser entfernt.

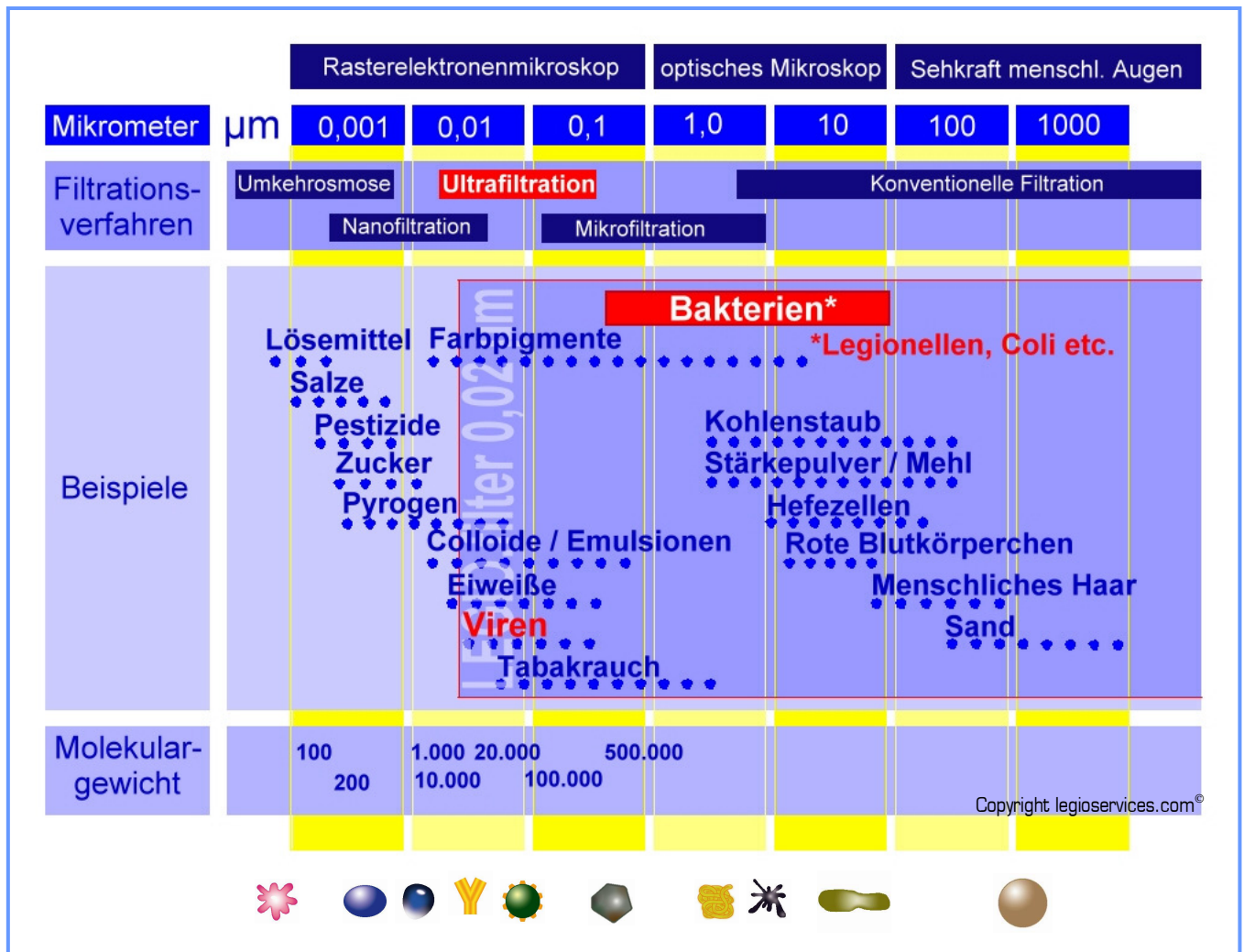
## Umkehrosmose

Jahr	Autoren	Vorgang
1960 – Mitte 1970		Anisotrope Cellulose Acetat Membran (Industrieller Standard)
1963		Erstes praktische Wickelmodul (spiralgewickelt))
1967		Erstes kommerziell erfolgreiche Hohlfaser Modul
1972	Cadotte	Entwicklung der Interfacial Polymerisation Methode zur Produktion von Composite Membranen
1975		Erste kommerzielle Interfacial Composite Membran
1978	Cadotte	Entwicklung der vollautomatischen Polymer Interfacial Composite Membran
1986		Einführung der Niederdruck Nanofiltration Membranen bei allen größeren Umkehrosmose Firmen

## Ultrafiltration

Jahr	Autoren	Vorgang
1966		Amicor verkauft UF-Membranen für den Labormaßstab; Entwicklung von Polysulfon
1967		Amicor stellt die ersten UF Hohlfasern her
1969		Amicor installiert die erste kommerzielle UF-Anlage
1973		Romicon führt Hohlfaser-Kapilar-UF-Anlage ein
1980		Abcor vertreibt Wickel-UF-Modul
1988		Erste wirtschaftlich signifikante Keramikmembran eingeführt.

## 2. Filtrationsarten



-  suspendierte Partikel
-  Bakterien, Zellen
-  Ölemulsionen
-  Makromoleküle
-  Kolloide, Trübung
-  Viren
-  Proteine
-  Niedermolekulare organische Verbindungen
-  wässrige Lösungen
-  Ionen
-  Desinfektionsmittel

## 3. Grundlagen

Es gibt keine ganz scharfe Trennlinie der nachfolgenden Membranprozesse. Sie hängt neben den Betriebsbedingungen von der Größe und Struktur der Poren der jeweiligen Membranmaterialien ab.

### 3.1 Unterscheidung der verschiedenen Membranfiltrationsarten

Es werden nur die Membranprozesse beschrieben, deren Triebkraft eine Druckdifferenz ist. Dies ist bei der Umkehrosmose, der Nanofiltration und der Ultrafiltration der Fall. Andere Triebkräfte liegen bei der Elektrodialyse, der Pervaporation und der Gaspermeation vor.

Membranprozess	Phasen	Triebkraft
Mikrofiltration	flüssig / flüssig	Druckdifferenz: 1 – 3 bar
Ultrafiltration	flüssig / flüssig	Druckdifferenz: bis 10 bar
LEGIO.filter Ultrafiltration	flüssig / flüssig	Druckdifferenz: zirka 0,5 bar
Nanofiltration	flüssig / flüssig	Druckdifferenz: bis 60 bar
Umkehrosmose	flüssig / flüssig	Druckdifferenz: bis 200 bar

### 3.2 Anwendung

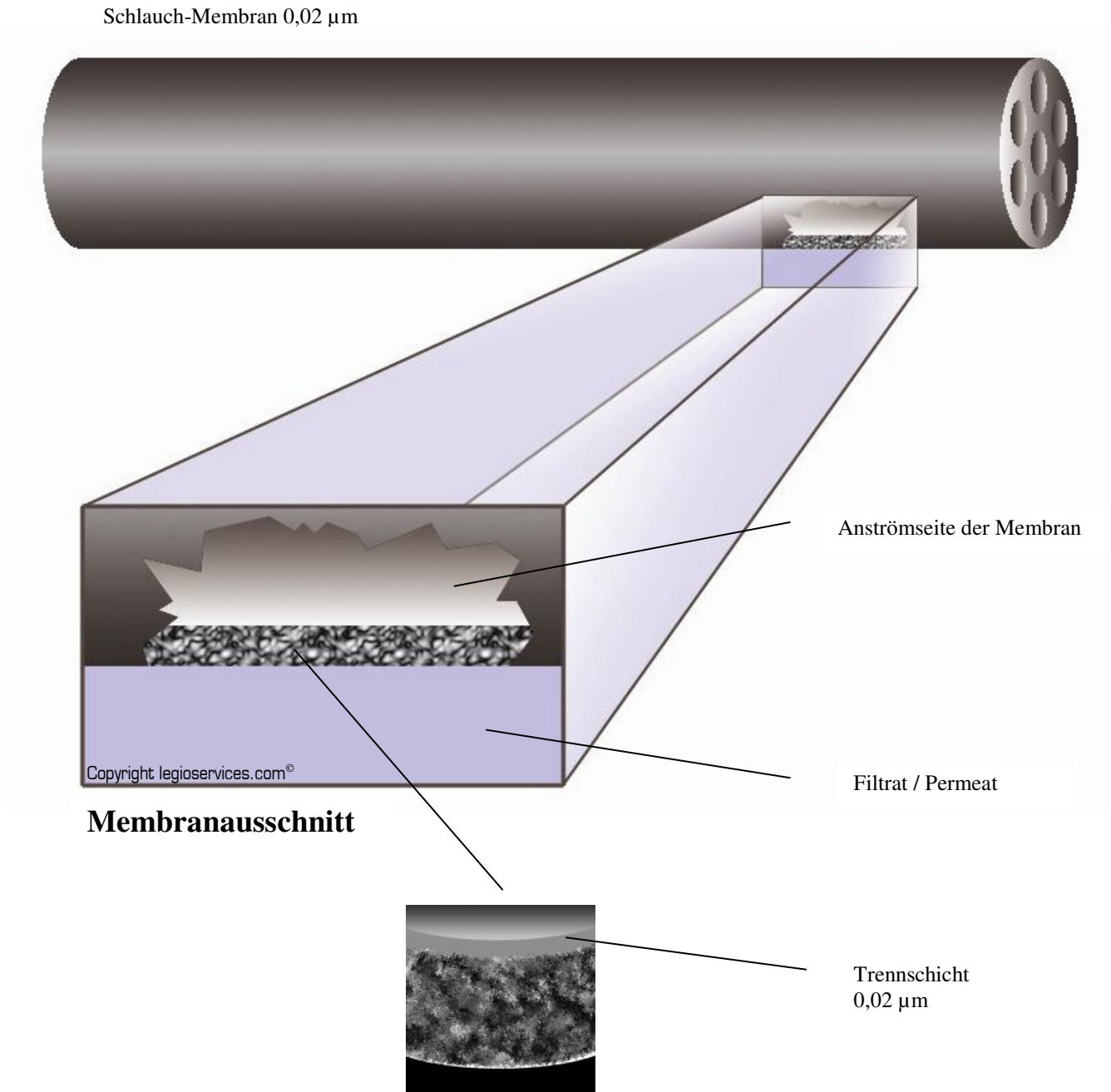
In der nachfolgenden Tabelle sind die Anwendungen für die oben angeführten Membranprozesse zusammengestellt.

Membranprozess	Anwendung
Mikrofiltration	Reinigung von Oberflächenwasser, Ölabscheidung, Kreislaufführung von Prozeßwasser, Feinstfiltration, Konzentrierung von Suspensionen
Ultrafiltration	Konzentrieren, Fraktionieren von niedermolekular gelösten Stoffen und Makromolekülen, sowie Reinigen dieser wässrigen Lösungen; Entfernung von Lösungsmitteln
Nanofiltration	Fraktionierung von gelösten Stoffen in wässriger Lösung
Umkehrosmose	Aufbereitung wässriger Systeme, Herstellung von entsalztem Wasser

## 3.3 Prozeßführung

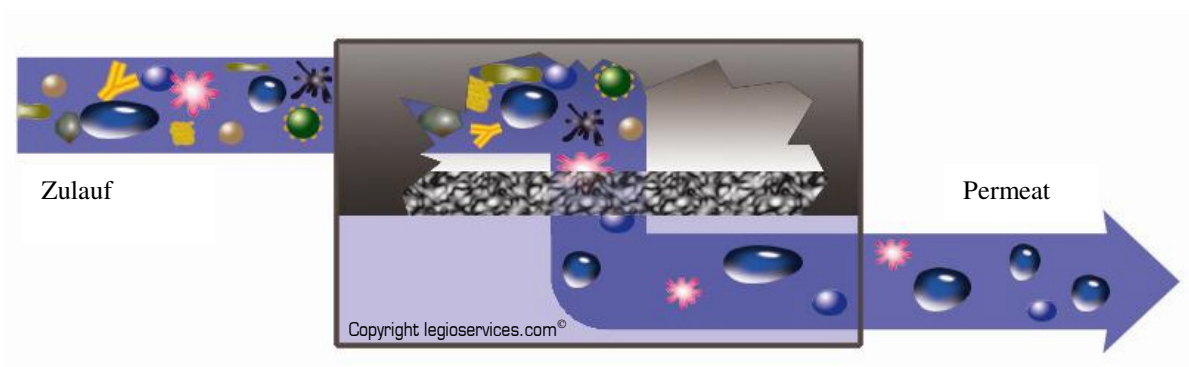
Es gibt grundsätzlich zwei Arten der Prozeßführung. Diese sind abhängig vom Gehalt der Feststoffe in der zu filtrierenden Suspension.

So unterscheidet man zwischen dem statischen Betrieb (Dead-End-Filtration) und dem dynamischen Betrieb (Cross-Flow-Filtration).



### 3.3.1 Dead-End-Betrieb

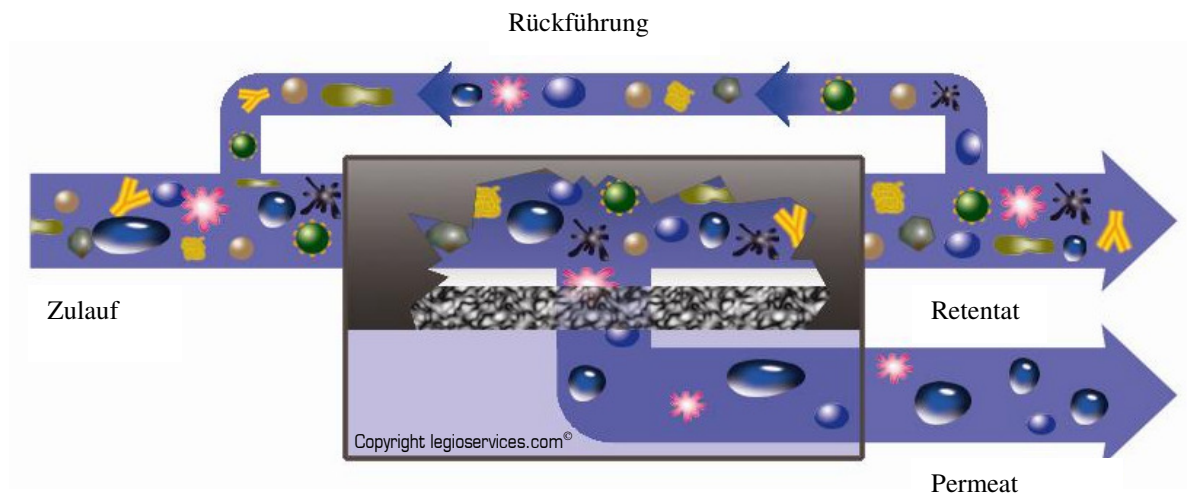
Bei dieser Betriebsart wird die Membran rechtwinklig durchströmt. Der ganze Zulauf strömt durch die Membran. Alle nun zurückgehaltenen Teilchen setzen sich auf der Membranoberfläche ab. Die entstehende Deckschicht erzeugt einen mit der Zeit anwachsenden Strömungswiderstand. Es kommt zu einer Abnahme des Permeatflusses, dem man mit Erhöhung des Filterdrucks zu entgehen sucht.



### 3.3.2 Cross-Flow-Betrieb

Hier geht es um eine membranparallele Überströmung des Zulaufstromes über die Membran. Ein Teil des Feedstromes tritt durch die Membran, der andere Teil nimmt die sich absetzenden Partikel durch die Überströmung mit. Es kommt zu einer reversiblen Deckschichtbildung, d.h. Ablagerung und Mitreißen der Partikel stehen in einem Gleichgewicht.

Durch das Überströmen der Membran ist ein höherer Energiebedarf vorhanden.

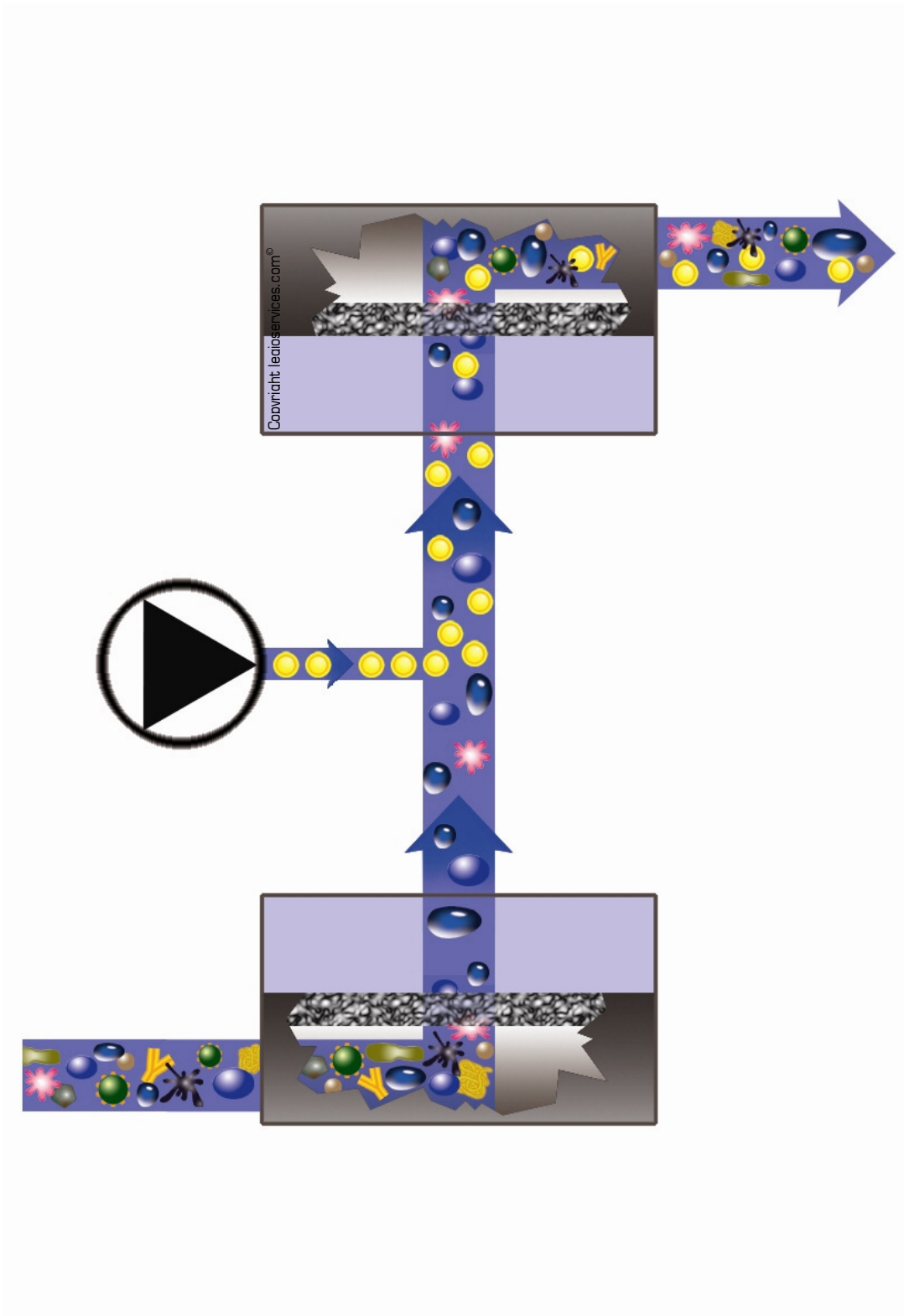




### 3.3.3 Rückspülung

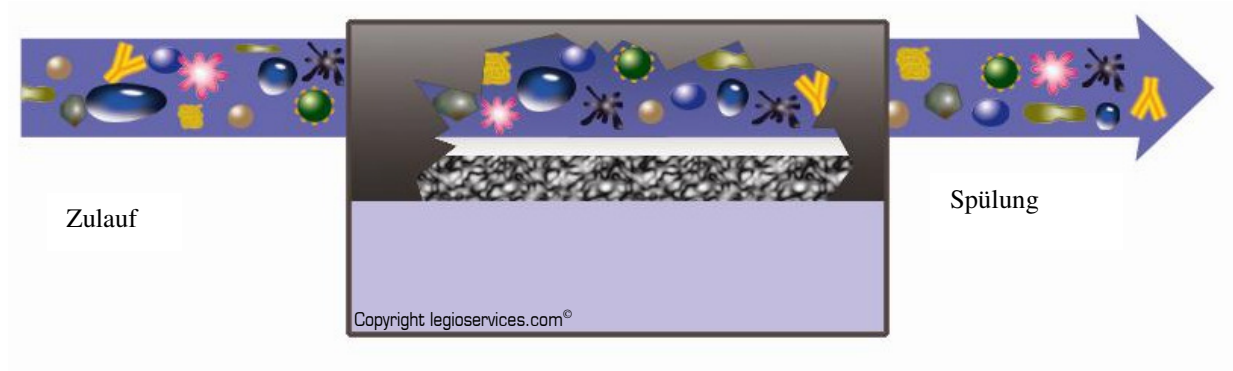
Beim Dead-End-Betrieb muß, um die Deckschicht zu entfernen, rückgespült werden. Hierzu wird die filtrierte Lösung durch die Membran zurück auf die Zuflußseite gespült, auf der sich die Deckschicht gebildet hat. Ein Teil des Filtrats wird hierzu verbraucht, wodurch die Gesamtausbeute sinkt.

Dem Rückspülwasser können Chemikalien zur Reinigung zugesetzt werden.



## 3.3.4 Überströmungsreinigung

Auch Forward-Flush genannt. Durch eine kurzzeitige Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit können trotz der Querstromfiltration liegendebliebene Partikel entfernt werden.



## 4. Theorie

### 4.1 Rückhalt

Der Rückhalt wird als prozentualer Konzentrationsanteil der zurückgehaltenen Wasserinhaltsstoffe vom Gesamteinhalt bezeichnet, der auf der Anströmseite der Membran verbleibt.

$$R = \left(1 - \frac{c_{\text{Filtrat}}}{c_{\text{Zulauf}}}\right) \cdot 100\%$$

R = Rückhalt (%)

C = Konzentration von Filtrat bzw. Zulauf (mg/l; mol/l)

### 4.2 Permeatvolumenstrom

Dies ist das filtrierte Volumen pro Zeiteinheit, auch Filtratvolumenstrom genannt.

$$V_{\text{FZ}} = \frac{V_{\text{Filtrat}}}{t}$$

$V_{\text{FZ}}$  = Filtratvolumenstrom (l/s)

$V_{\text{Filtrat}}$  = Volumen des Filtrats (l)

t = Zeit (s)

### 4.3 Flächenbelastung

Bei der Flächenbelastung wird der Filtratvolumenstrom auf die zur Aufbereitung benötigte Membranfläche bezogen.

$$J_{\text{Filtrat}} = \frac{V_{\text{FZ}}}{F}$$

J = Filtratfluss (l/m<sup>2</sup>h)

F = Membranfläche (m<sup>2</sup>)

### 4.4 Transmembraner Druck

Dieser transmembrane Druck definiert sich als Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite.

$$\Delta p = \frac{(p_{\text{Zulauf}} + p_{\text{Konzentrat}})}{2} - p_{\text{Filtrat}}$$

$\Delta p$  = Druckdifferenz (bar, Pa)

$p_{\text{Zulauf}}$  = Zulaufdruck (bar, Pa)

$p_{\text{Konzentrat}}$  = Druck auf der Konzentratseite (bar, Pa)

$p_{\text{Filtrat}}$  = Druck auf der Filtratseite (bar, Pa)

## 4.5 Permeabilität

Auch spezifischer Filtratfluss oder spezifischer Permeatfluss genannt.

Mit der Permeabilität wird die Leistungsfähigkeit einer Membran, eines Membranverfahrens charakterisiert. Man braucht sie auch zur Bestimmung der erforderlichen transmembranen Druckdifferenz.

$$A = \frac{J}{\Delta p}$$

- A = Permeabilität (l/m<sup>2</sup> h bar)
- J = Filtratfluss (l/m<sup>2</sup> h)
- $\Delta p$  = transmembrane Druckdifferenz (bar, Pa)

Die Permeabilität ist temperaturabhängig, was auf die Viskositätsänderung der Wassers zurückzuführen ist. So sollte die Permeabilität bei Vergleichszwecken auf eine Temperatur normiert werden, was sich durch einen Temperaturkorrelationsfaktor bewerkstelligen läßt.

## 4.6 Ausbeute

Als Ausbeute bezeichnet man das Verhältnis von Permeatvolumen zu Zustromvolumen. Dabei muß das Volumen, das zur Rückspülung und Überströmungsreinigung verwendet wird, berücksichtigt werden.

$$\emptyset = \frac{V_{\text{Filtrat}}}{V_{\text{Zulauf}}} \cdot 100\%$$

$$\emptyset = \frac{V_{\text{FZ}} \cdot t_{\text{F}} - V_{\text{RSV}} \cdot t_{\text{R}}}{V_{\text{FZ}} \cdot t_{\text{F}} + V_{\text{FF}} \cdot t_{\text{F}}}$$

- $\emptyset$  = Ausbeute (%)
- $V_{\text{FZ}}$  = Filtratvolumenstrom (l/s)
- $V_{\text{RSV}}$  = Rückspülvolumenstrom (l/s)
- $V_{\text{FF}}$  = Forward-Flush-Volumenstrom (l/s)
- $t_{\text{F}}$  = Filtrationsdauer (s)
- $t_{\text{R}}$  = Rückspüldauer (s)
- $t_{\text{FF}}$  = Forward-Flush-Dauer (s)

## 5. Kombination mit anderen Verfahren

Ob das Membranverfahren Ultrafiltration alleine zur Aufbereitung reicht, hängt mit den Inhaltsstoffen der aufzubereitenden Lösung zusammen. Auch, welches Ziel man mit der Aufbereitung verfolgt.

Sind die Inhaltsstoffe in hoher Konzentration bzw. sind sie sehr viel größer als der Porendurchmesser der Ultramembran (0,03 µm), so kommt es schnell zu einer Verstopfung der Membranoberfläche. Hier empfiehlt sich Aufbereitungsschritte vorzuschalten. Die Art der Verfahren hängen von der Zusammensetzung ab.

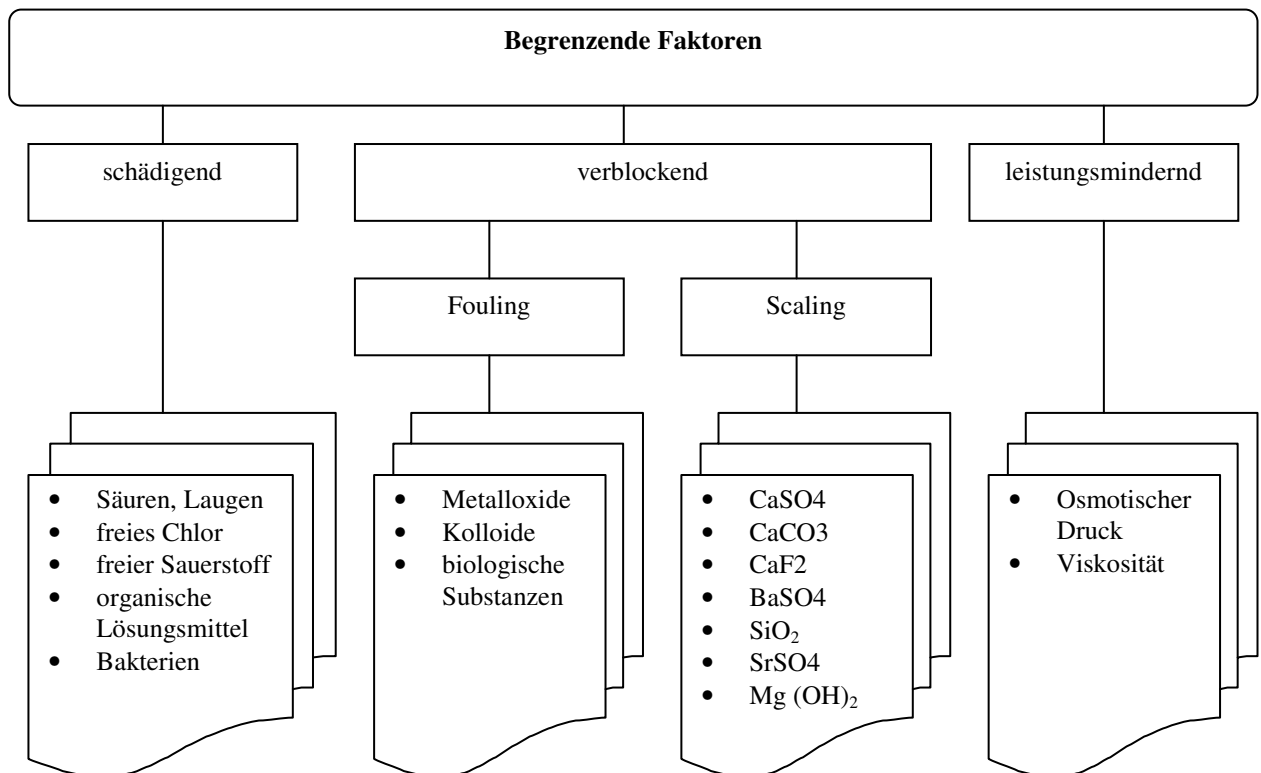
Diese können sein:

- Vorschaltung einer Flockung (z.B. bei organischen Verunreinigungen aus dem Abwasser)
- Vorschaltung einer Adsorption von Aktivkohle (z.B. von Farbstoffen, Huminstoffen oder Pestiziden)
- Nachschaltung einer Nanofiltration (es werden hier Stoffe erfasst, die durch die Ultrafiltration nicht zurückgehalten wurden, wie polare, organische Spurenstoffe)
- Nachschaltung einer Umkehrosmose (so kann noch entsalzt werden)

### 5.1 Probleme

Begrenzende Faktoren, d.h. wenn das Membranmodul nicht die gewünschte Leistung erbringt, können sich wie folgt auswirken:

- schädigend auf das Membranmaterial
- verblockend in Fouling oder Scaling
- leistungsmindernd



Copyright legioservices.com®

## 5.2 Membranschädigung

Das Membranmaterial kann geschädigt werden durch:

- Säuren oder Laugen: Dies kann u.a. zu einer Hydrolyse des Materials z.B. bei Celluloseacetatmembranen führen.
- Chlor: Es wird z.B. bei der Vorbehandlung von Meerwasser eingesetzt, um Algen abzutöten. Das überschüssige Chlor schädigt das Membranmaterial. Entfernt wird das restliche Chlor durch Zugabe von  $\text{NaHSO}_3$  oder durch Adsorption an Aktivkohle.
- Freier Sauerstoff: Hier gilt das gleiche wie für Chlor.
- Organische Lösungsmittel: z.B. führt eine 2% Vinylacetatlösung nach 3 Wochen zu irreversiblen Schäden.
- Bakterien: Befallen die Oberfläche des Membranmaterials.

## 5.3 Membranverblockung

Als Folge der selektiven Wirkung der Membranen tritt eine Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe an der Membran auf. Bei suspendierten Schmutzstoffen führt dies zu einer Deckschichtbildung, genannt Fouling.

### 5.3.1 Scaling (Kristallisation)

Bei gelösten Inhaltsstoffen beginnt diese Deckschichtbildung erst nach der Überschreitung der Löslichkeitsgrenzen. Dies nennt sich Scaling.

Während Fouling stets in den ersten Elementen (einer Umkehrosmose) beginnt (Filtereffekt), beginnt Scaling in den letzten Elementen der Anlage, d.h. am Ort höchster Konzentration.

### 5.3.2 Fouling (Membranverblockung infolge Verschmutzungen)

Deckschichtbildung durch eingeschleppte, suspendierte bzw. kolloidal gelöste Stoffe oder durch biologisches Wachstum ist in der Praxis das größte Problem. Die sich während des Betriebs bildende Deckschicht ist in ihrer Dicke kaum meßbar, stellt aber für die permeierende Komponente einen erheblichen zusätzlichen Widerstand dar.

### 5.3.3 Biofouling

Dies ist die Belegung von Mikroorganismen auf Membranoberflächen mit verschiedenen unerwünschten Folgen. Die Verunreinigung der Oberfläche führt zur Kontamination des Produktwassers. Es verringert darüber hinaus die Anlageleistung, erhöht den Reinigungsaufwand und verkürzt die Standzeit der Anlagenbestandteile. Die Konsequenz sind höhere Kosten.

## 5.4 Leistungsminderung

Die nachfolgenden Aussagen gelten hauptsächlich für Umkehrosmose.

Der osmotische Druck erhöht sich bei zunehmender Salzkonzentration, d.h. mit zunehmendem Massegehalt von Stoffen wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaSO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ist ein höherer Druck notwendig, um eine Reinigung der Lösung zu erhalten.

Ein Viskositätseinfluß zeigt sich bei dem Entzug von Wasser aus Lebensmitteln (Beispiel Tomatensaft, Milch, Kartoffelstärkewasser, Hühnereiweiß), sodass deren Fließfähigkeit stark nachläßt.

## 5.5 Reinigungsmaßnahmen

Falls durch Rückspülungen abgesetzte Deckschichten auf der Membranoberfläche nicht mehr entfernt werden können, so kann eine chemische Reinigung notwendig sein.

In der nachfolgenden aufgeführten Tabelle sind einige Möglichkeiten aufgeführt, wie Substanzen, die die Membran verstopfen, beseitigt werden können.

### Beispiele für Reinigungskemikalien und Ihre Anwendungen

Deckschichtsubstanz	Reinigungsmittel	Bedingungen			
Calciumscaling Metallhydroxide Anorganische Kolloide	Zitronensäure	1 – 2%; pH 4 einstellen mit NH <sub>3</sub> OH			
Calciumscaling	EDTA	1 – 2%; pH 7 einstellen mit NH <sub>3</sub> OH oder NaOH			
Organisches Material Bakterien	Anionische Tenside, z.B. Natriumlaurylsulfat	0,1 – 1%; pH 7 einstellen mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder NaOH			
Bakterien	Formaldehyd	0,1 – 1%			
<b>LEGIO.filter mit PESM-Membran (PESM = Polyethersulfone)</b>					
Organisches Material Bakterien Viren u.a.	<table style="border: none;"> <tr> <td style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">{</td> <td style="padding: 0 10px;">Wasserstoffperoxid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Chlorbleichlauge HCl Chlordioxid ClO<sub>2</sub></td> <td style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> </table>	{	Wasserstoffperoxid H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Chlorbleichlauge HCl Chlordioxid ClO <sub>2</sub>	}	wird objektbezogen eingestellt
{	Wasserstoffperoxid H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Chlorbleichlauge HCl Chlordioxid ClO <sub>2</sub>	}			
	Sodium Hypochlorite 13%	100 mg/l für Lagerung			

## 6. Literatur

- Baker, Richard W.: Membrane Technology and Applications, Verlag McGraw-Hill, New-York, 2000
- Melin, Thomas u. Mitarbeiter: Membranverfahren Band I und II  
Skript zur Vorlesung, RWTH Aachen, 1999/2000
- Strathmann, Heiner: Trennung von molekularen Mischen mit Hilfe synthetischer Membranen, Darmstadt, 1979
- Bihlmaier, Bernd:** **Verfasser dieses Handbuches**  
Adresse: Dipl.-Ing. Bernd Bihlmaier, Bebelstr. 29, 70193 Stuttgart  
Skript zum Vortrag „Grundlagen und Anwendung der Membrantechnik“, gehalten am 14.10.2002 vor dem Arbeitskreis Umwelttechnik, VDI Stuttgart

Unter LEGIO-GROUP sind LEGIO-WATER GmbH und LEGIO.tools gemeint  
Auszüge, Kopien, Bilder, Grafiken dürfen nur mit ausdrücklicher Genehmigung von LEGIO für andere Veröffentlichungen (Paper/Internet) verwendet werden. Eine Weitergabe ohne Veränderungen des Gesamt-Layout, insbesondere den Hinweis auf LEGIO.com, den Verfasser und diesen Hinweis, ist dagegen ausdrücklich erwünscht.