

Asymmetrisch strukturierte Membranen – Herstellung und Bedeutung

Von H.-D. Saier und H. Strathmann^[*]

Die Trennung molekularer Mischungen mit semipermeablen Membranen unter der treibenden Kraft eines hydrostatischen Druckes hat in den letzten Jahren große Bedeutung erlangt. Entscheidend dafür war unter anderem die Entwicklung asymmetrisch strukturierter Membranen, die bei gleichen Trenneigenschaften eine um ein Vielfaches höhere Filtrationsleistung aufweisen als die bis dahin bekannten symmetrischen Membranen. Im vorliegenden Fortschrittsbericht werden die Strukturen asymmetrischer Membranen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung aus verschiedenen Polymeren und ihre Anwendung zur Trennung molekularer Mischungen diskutiert.

1. Einleitung

Der selektive Stofftransport durch Membranen ist seit mehr als einem Jahrhundert das Ziel zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten. Dabei wurde zunächst den biologischen Membranen, deren Bedeutung für die Stoffwechselvorgänge in der belebten Natur man schon sehr früh erkannt hatte, Interesse entgegengebracht. In jüngster Zeit haben vor allem die synthetischen Membranen und deren Anwendung auf Stofftrennprobleme der Chemie und der Technik wirtschaftliche Bedeutung erlangt. So wird heute durch Membranfiltration Trinkwasser aus dem Meer gewonnen, makromolekulare Lösungen werden fraktioniert, konzentriert und gereinigt, industrielle Abwässer werden aufgearbeitet, und wertvolle Inhaltsstoffe werden zurückgewonnen. Besonders bei der Behandlung thermisch empfindlicher Substanzen in der Biochemie, der Pharmazie oder der Lebensmittelindustrie hat sich die Membranfiltration bewährt^[1-9]. Sie ist hier und bei vielen anderen Stofftrennproblemen den herkömmlichen Verfahren wie Destillation, Kristallisation, Extraktion usw. oft weit überlegen, da sich die Stofftrennungen oft schneller, billiger und schonender durchführen lassen.

Bei der Fülle der Anwendungsmöglichkeiten und der Wirtschaftlichkeit der Membranfiltration ist es erstaunlich, daß ihre technische Nutzung erst vor wenigen Jahren realisiert werden konnte, obgleich die Grundlagen des Verfahrens und die technischen Möglichkeiten seit den Untersuchungen von Pfeffer^[10] und den theoretischen Arbeiten von *van't Hoff*^[11] über Osmose vor fast hundert Jahren bereits bekannt waren. Ein wirtschaftlicher Einsatz jedoch scheiterte nicht zuletzt an der Schwierigkeit, Membranen mit ausreichender Filtrationsleistung zu entwickeln. Erst die Arbeiten von *Loeb* und *Sourirajan*^[12-15], die zu den integral-asymmetrischen Membranen führten, ermöglichten die Anwendung der Membranfiltration im großtechnischen Maßstab. Durch diese Arbeiten stimuliert, begann eine teilweise sehr stürmische Entwicklung vor allem auf dem Gebiet der Entsalzung von Meer- und Brackwasser. Die Fortschritte der Polymerchemie in den letzten Jahren erweiterten den Anwendungsbereich der Membranfiltration erheblich.

Asymmetrische Membranen bestehen im Prinzip aus einem relativ dicken, hochporösen Träger und der eigentlichen Membran, die nur 0.1 bis 0.5 µm dick ist. Sie zeichnen sich vor allem durch die stark erhöhte Filtrationsgeschwindigkeit aus.

2. Das Prinzip der Membranfiltration

Der Membranfiltration liegt ein einfaches Prinzip zugrunde^[16]. Ein molekulares Gemisch wird durch Konvektion an die Oberfläche einer Membran gebracht. Während einige Komponenten die Membran unter der treibenden Kraft eines hydrostatischen Druckes passieren, werden andere mehr oder weniger stark zurückgehalten. Von der konventionellen Filtration unterscheidet sich die Membranfiltration oberflächlich gesehen nur durch die Größe der zu trennenden Teilchen. Der eigentliche Unterschied besteht aber darin, daß ein konventionelles Filter wie ein Sieb wirkt und ein Stoffgemisch ausschließlich nach der Teilchengröße sortiert, während bei der Membranfiltration noch spezifische Wechselwirkungen der Gemischkomponenten mit der Membranmatrix für die Trennung verantwortlich sind oder sein können. Hierdurch ist es nicht nur möglich, Trennungen im molekularen Bereich durchzuführen, sondern auch Stoffe mit gleichen oder fast gleichen Moleküldimensionen zu trennen.

Terminologisch unterscheidet man bei der Membranfiltration die Umgekehrte Osmose und die Ultrafiltration^[17, 18]. Von Umgekehrter Osmose spricht man, wenn die Differenz des osmotischen Druckes zwischen Ausgangslösung und Filtrat gegenüber dem angewendeten hydrostatischen Druck nicht zu vernachlässigen ist. Dies ist der Fall, wenn niedermolekulare Stoffe aus einer Lösung abgetrennt werden sollen, z. B. bei der Entsalzung von Meerwasser. Handelt es sich um eine Abtrennung makromolekularer Substanzen mit einem Molekulargewicht von etwa 10000, so ist die Differenz des osmotischen Druckes zwischen Ausgangslösung und Filtrat gegenüber dem angewendeten hydrostatischen Druck vernachlässigbar gering, und man spricht von Ultrafiltration.

Diese Einteilung scheint zunächst sehr willkürlich. Da jedoch auch hinsichtlich der verwendeten Membranen und des notwendigen hydrostatischen Druckes sowie bei der Verfahrenstechnik erhebliche Unterschiede zwischen Umgekehrter Osmose und Ultrafiltration bestehen (siehe Abschnitt 7), hat diese Einteilung eine gewisse Berechtigung.

3. Phänomenologische Beschreibung der Membran und der Membrantransportvorgänge

Entscheidend für eine erfolgreiche Membranfiltration ist die Membran selbst. Daher sollen hier der Aufbau von Membranen und der Stofftransport durch Membranen kurz diskutiert werden.

Ganz allgemein kann eine Membran als flüssige oder feste Zwischenphase definiert werden, die zwei homogene Phasen

[*] Dr. H.-D. Saier [+] und Dr. H. Strathmann
Forschungsinstitut Berghof GmbH
74 Tübingen-Lustnau, Berghof

[+] Korrespondenzautor.

miteinander verbindet und dem Transport verschiedener chemischer Stoffe unterschiedlichen Widerstand entgegengesetzt. Der Stofftransport durch diese Zwischenphase kann durch folgende phänomenologische Beziehung beschrieben werden^[18]:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad i = 1, 2, 3 \dots, n \quad (1)$$

wobei J_i der Materiestrom der Komponente i , L_{ik} ein phänomenologischer Koeffizient und X_k eine generalisierte treibende Kraft ist, die durch Gradienten im chemischen und elektrochemischen Potential der Komponente k in der Membran gegeben ist. Für Gl. (1) gelten Randbedingungen, die durch die begrenzte Gültigkeit der linearen Ansätze der Thermodynamik irreversibler Prozesse in diskontinuierlichen Systemen vorgegeben sind^[19-21]. Obwohl Gl. (1) die Transportvorgänge in Membranen in einer Weise beschreibt, die alle Wechselwirkungen zwischen den Teilchenströmen sowie chemische Reaktionen einschließt, ist ihr Wert für die Beschreibung von Membranfiltrationsprozessen begrenzt, da die phänomenologischen Koeffizienten meßtechnisch schwer zugänglich sind und die Gleichung streng nur „in Gleichgewichtsnähe“ gilt.

Wenn es um die Entwicklung von Membranen für spezielle Zwecke geht, ist auch die allgemeine Definition einer Membran von geringem Nutzen, da diese phänomenologische Beschreibung ebenso wie Gl. (1) nicht die Membranstruktur und die molekularen Wechselwirkungen zwischen transportierten Teilchen und Membranmatrix berücksichtigt. Für die Entwicklung von Membranen in der Praxis ist es daher oft vorteilhafter, mit Membranmodellen zu arbeiten.

4. Membranmodelle

Für die Beschreibung von Filtrationsmembranen gibt es zwei Modelle, die jeweils einen idealisierten Grenzfall darstellen: Die „Porenmembran“ und die „Löslichkeitsmembran“.

Die ideale Porenmembran kommt in ihrer Struktur einem herkömmlichen Filter am nächsten. Hier findet der Stofftransport durch definierte Poren statt. Die Selektivität der Membran wird durch den Durchmesser der Poren bestimmt. Mit einer Porenmembran können daher nur Stoffe getrennt werden, die sich in ihren Moleküldimensionen unterscheiden.

Die ideale Löslichkeitsmembran hingegen ist eine homogene Polymerschicht, durch welche alle Komponenten durch molekulare Diffusion unabhängig voneinander transportiert werden. Die Selektivität der Löslichkeitsmembran beruht auf den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten und Konzentrationen der Komponenten in der Membranmatrix.

4.1. Modell einer Porenmembran

Der Stofftransport bei der Filtration durch eine ideale Porenmembran beruht auf einem Volumenstrom durch die Poren und kann durch die Hagen-Poiseuille-Beziehung beschrieben werden. Für ein System, das aus Lösungsmittel und gelöster Komponente besteht, ergibt sich die Volumenstromdichte J_v durch die Beziehung^[23]:

$$J_v = L_p(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (2)$$

Hier sind L_p die hydrodynamische Durchlässigkeit, Δp der vorgegebene hydrostatische Druck, $\Delta \pi$ die Differenz der osmotischen Drücke in Rohlösung und Filtrat und σ ein Reflexionskoeffizient^[24], der ein Maß für die Trenneigenschaft der Membran ist. Für eine streng semipermeable Membran wird $\sigma = 1$ ^[21].

Die hydrodynamische Durchlässigkeit L_p ist:

$$L_p = \omega r^2 / (8 \pi \lambda \eta \Delta x) \quad (3)$$

Hier sind ω die Porosität, r der mittlere Porenradius, η die Viskosität, λ ein Korrekturfaktor für die Länge der Pore und Δx die Dicke der Membran. Für verdünnte Lösungen und Membranen mit guter Selektivität entspricht die Filtrationsstromdichte J_i des Lösungsmittels in erster Näherung der Volumenstromdichte J_v . Für die gelöste Komponente ergibt sich die Stromdichte J_s durch die folgende Beziehung^[21]:

$$J_s = J_v c_s^m - D_s^m (dc_s^m / dx) \quad (4)$$

Hier sind c_s^m und D_s^m die Konzentration bzw. der Diffusionskoeffizient der gelösten Komponente in der Membran und dc_s^m / dx der Konzentrationsgradient der gelösten Komponente in der Membran. Gl. (4) besteht aus zwei additiven Termen: der erste beschreibt den konvektiven Transport der gelösten Komponente mit dem Volumenstrom und der zweite die Diffusion der gelösten Komponente im Volumenstrom. Der zweite Term ist jedoch bei Membranen mit hoher Filtrationsleistung vernachlässigbar^[22].

Aus den beiden Teilströmen für Lösungsmittel und gelöste Komponente ergibt sich eine weitere Größe, die im allgemeinen zur Charakterisierung einer Membran herangezogen wird. Dies ist das Rückhaltevermögen R der Membran für die gelöste Komponente^[25]:

$$R = 1 - (J_s / J_v c_s^0) \quad (5)$$

Mit $J_s = J_v c_s^f$ gilt:

$$R = 1 - c_s^f / c_s^0 \quad (6)$$

Hier sind c_s^0 und c_s^f die Konzentrationen der gelösten Komponente in der Rohlösung bzw. im Filtrat. Für eine streng semipermeable Membran sind J_s und damit $c_s^f / J_v = 0$ und $R = 1$, während für eine Membran, die keinerlei Trennvermögen besitzt, $R = 0$ ist.

4.2. Modell einer Löslichkeitsmembran

In einer idealen Löslichkeitsmembran beruht der Transport der Komponenten auf einer molekularen Diffusion, bei der eine Koppelung der Materieströme vernachlässigt werden kann. Die Stromdichte irgendeiner Komponente durch die Membran kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden^[2, 26]:

$$J_i = \frac{D_i^m k_i c_i}{R T \Delta x} (\bar{V}_i \Delta p - \frac{R T}{c_i} \Delta c_i) \quad (7)$$

Hier sind J_i der Materiestrom einer Komponente i durch die Membran, D_i^m der Diffusionskoeffizient in der Membran,

k_i der Verteilungskoeffizient zwischen Membran und angrenzender Lösung, c_i die Konzentration in der angrenzenden Lösung und Δc_i die Konzentrationsdifferenz der Komponente i zwischen der Membranober- und der Membrunterseite. \bar{V}_i ist das partielle molare Volumen der Komponente i , Δp ist eine vorgegebene Druckdifferenz, R ist die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und Δx die Dicke der Membran.

Will man die Filtrationsstromdichte für das Lösungsmittel in einer relativ verdünnten Lösung ableiten, so kann der Konzentrationsterm $RT\Delta c_i/c_i$ in Gl. (7) durch $\bar{V}_i\Delta\pi$ ausgedrückt werden. $\Delta\pi$ ist die Differenz des osmotischen Druckes zwischen Rohlösung und Filtrat. Für die Filtrationsstromdichte für das Lösungsmittel J_1 ergibt sich Gl. (8):

$$J_1 = \frac{D_i^m k_i c_i \bar{V}_i}{R T \Delta x} (\Delta p - \Delta\pi) \quad (8)$$

Für die Beschreibung der Filtrationsstromdichte der gelösten Komponente J_s kann in einer verdünnten Lösung der Druckterm $\bar{V}_i\Delta p$ gegenüber dem Konzentrationsterm $RT\Delta c_i/c_i$ vernachlässigt werden^[26]; die Filtrationsstromdichte ergibt sich in erster Näherung:

$$J_s = D_s^m k_s \Delta c_s / \Delta x \quad (9)$$

5. Die Herstellung asymmetrischer Membranen

Die Gleichungen (2) bis (4) bzw. (8) und (9) veranschaulichen den Unterschied zwischen einer Poren- und einer Löslichkeitsmembran. Während die Porenmembran ausschließlich die Geometrie der Teilchen unterscheidet, also nur ein Molekülsieb darstellt, beruht die Selektivität der Löslichkeitsmembran in der Hauptsache auf dem Verteilungskoeffizienten der Komponenten zwischen der Membran und den Außenphasen. Das bedeutet, daß eine Porenmembran nur Stoffe trennen kann, deren Moleküldurchmesser sich erheblich unterscheiden, während eine Löslichkeitsmembran auch Stoffe mit gleichen oder fast gleichen Moleküldurchmessern trennen kann, wenn ihre Löslichkeiten in der Membranphase sich hinreichend unterscheiden.

Ein weiterer Unterschied zwischen Löslichkeits- und Porenmembran besteht in ihren unterschiedlichen Filtrationsstromdichten. Bedingt durch den Diffusionsvorgang ist die Filtrationsstromdichte einer Löslichkeitsmembran bei gleicher treibender Kraft etwa 10- bis 100mal geringer als die einer Porenmembran. In beiden Fällen jedoch ist die Filtrationsstromdichte, wie aus den Transportgleichungen hervorgeht, der Dicke der Membran umgekehrt proportional.

Aus wirtschaftlichen Gründen sollte die Filtrationsstromdichte jedoch möglichst groß sein, d. h., die Membranen müssen möglichst dünn sein. Beim derzeitigen Stand der Technik ist es nicht möglich, selbsttragende Folien, die dünner als etwa 10 µm sind, in größerem Maßstab fehlerfrei herzustellen. Um wirtschaftlich tragbare Filtrationsstromdichten zu erreichen, darf die Membran aber nicht wesentlich dicker als 0.1 bis 0.5 µm sein. Mit asymmetrischen Membranen werden diese Schwierigkeiten überwunden.

In Abb. 1 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen einer asymmetrischen und einer symmetrischen Membran einander gegenübergestellt. Die Gesamtdicke der asymmetri-

schen Membran beträgt 0.1 bis 0.5 mm. Ihre Struktur besteht aus einem relativ dicken, hochporösen Unterbau und einer extrem dünnen Haut von 0.1 bis 0.5 µm an der Oberseite. Diese Haut ist die eigentliche semipermeable Membran, während die grobe, hochporöse Unterstruktur nur zur Stützung der Haut dient und selbst weder selektive Eigenschaften aufweist noch dem Filtratfluß einen nennenswerten hydrodynamischen Widerstand entgegengesetzt. Die asymmetrisch aufgebauten Membranen haben außer der hohen Filtrationsgeschwindigkeit noch den Vorteil, daß sie nicht so schnell wie symmetrische Membranen verstopfen und leicht gereinigt werden können.

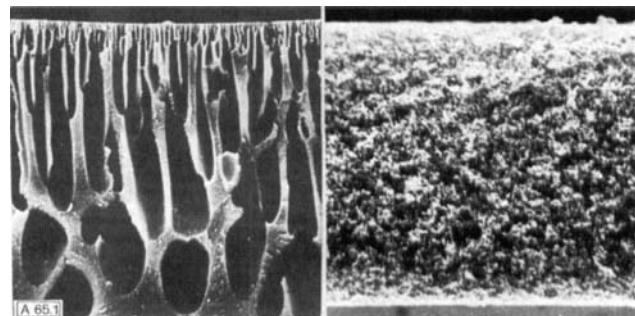


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten einer asymmetrischen Membran (links) und einer symmetrischen Membran (rechts).

Nachdem *Loeb* und *Sourirajan* 1960 zum ersten Mal eine asymmetrische Celluloseacetatmembran hergestellt hatten, die überragende Filtrationseigenschaften besaß, verlief die weitere Entwicklung zunächst rein empirisch^[13, 15, 27, 28]. Zwar wurden nun zahlreiche detaillierte Rezepturen veröffentlicht, doch war über die eigentliche Membranbildung noch nicht viel bekannt. Erst durch den umfassenden Einsatz der Rasterelektronenmikroskopie und durch systematische Untersuchungen vor allem von *Matz*, *Frommer* et al.^[29-32] wurde der Bildungsmechanismus der asymmetrischen Membran verständlich. Durch systematische Variation der Herstellungsparameter ist es heute möglich, asymmetrische Membranen mit den unterschiedlichsten Filtrationseigenschaften aus sehr vielen Polymeren herzustellen.

5.1. Die Herstellung asymmetrischer Membranen durch Phaseninversionsreaktion

Das Verfahren von *Loeb* und *Sourirajan* zur Herstellung der asymmetrischen Celluloseacetatmembran besteht aus vier wesentlichen Teilschritten:

1. Celluloseacetat wird in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit einer Konzentration von 20 bis 30 Gew.-% gelöst.
2. Die hochviskose Lösung wird als 0.2 bis 0.5 mm dicker Film auf einer Glasplatte ausgezogen.
3. Ein Teil des Lösungsmittels wird verdampft.
4. Der Film wird in ein Wasserbad getaucht, wobei das Polymer in einer festen, asymmetrischen Struktur ausfällt.

Inzwischen weiß man, daß diese Arbeitsvorschrift nicht auf Celluloseacetat beschränkt ist, sondern bei jedem filmbildenden Polymer angewendet werden kann, das in einem Lösungsmittel löslich ist und für das es ein mit dem Lösungsmittel mischbares Fällungsmittel gibt^[33, 34]. Der wichtigste Teilschritt ist die Fällung des Polymers aus einer homogenen

Mischung in einem Nichtlösungsmittel. Dieser Prozeß ist ein Sonderfall einer Reaktion, die immer zu porösen Systemen führt^[3,5] und von Kesting^[1] als Phaseninversionsreaktion bezeichnet wird. Bei der Phaseninversionsreaktion wird eine homogene Polymerlösung in ein Zweiphasensystem überführt, und zwar in eine feste, polymerreiche Phase, die das Membrangerüst bildet, und in eine flüssige, lösungsmittelreiche, polymerarme Phase, die den Inhalt der Membranporen bildet.

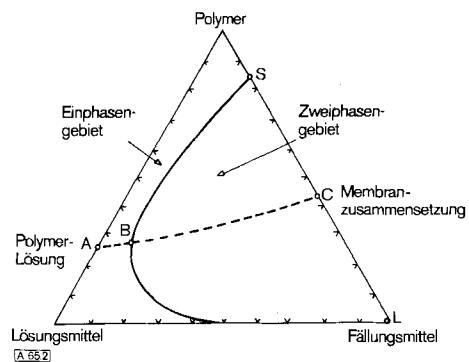


Abb. 2. Zustandsdiagramm für die Membranherstellung. Erklärung siehe Text.

Abb. 2 zeigt ein typisches Zustandsdiagramm für die Membranherstellung. Das Gesamtsystem besteht aus dem Einphasengebiet, in dem die drei Komponenten miteinander mischbar sind, und einem Gebiet, in dem das System in zwei Phasen zerfällt. Im allgemeinen liegt diese „Mischungslücke“ sehr dicht an der Lösungsmittel-Fällungsmittel-Linie, was bedeutet, daß sich praktisch kein Polymer in der Lösung befindet. Betrachtet man nun die Membranbildung anhand des Phasendiagramms, so entspricht der Punkt A auf der Linie Polymer-Lösungsmittel der Zusammensetzung der Membranlösung. Die Zusammensetzung der gefällten Membran ist durch den Punkt C auf der Linie Polymer-Fällungsmittel gegeben, d. h. im Punkt C liegen zwei Phasen nebeneinander vor: eine polymerreiche, feste Phase, deren Zusammensetzung durch den Punkt S gegeben ist und die das Membrangerüst bildet, und eine flüssige, polymerarme Phase, deren Zusammensetzung durch den Punkt L gegeben ist und die den Inhalt der Poren bildet. Die Lage des Punktes C auf der Linie S-L bestimmt die Gesamtporosität der Membran. Während des eigentlichen Fällungsprozesses durchläuft das System den Weg von A nach C. Dabei wird das Lösungsmittel durch das Fällungsmittel ersetzt. Am Punkt B zerfällt die homogene Lösung in zwei Phasen.

Die Phaseninversionsreaktion muß nicht notwendigerweise durch eine Fällung hervorgerufen werden. Eine Phasentrennung kann auch erreicht werden, wenn das Polymer-Lösungsmittel-System nicht über den gesamten Konzentrations- oder Temperaturbereich homogen mischbar ist. Besitzt ein System bei niedriger Temperatur eine Mischungslücke, so kann die Phasentrennung durch Abkühlen hervorgerufen werden. Dieser Vorgang (Thermogelation) wird in der Praxis zur Membranherstellung benutzt.

Nach Kesting^[3,6] wird ein Teil des Lösungsmittels verdampft, um ein System, das nicht über den gesamten Konzentrationsbereich mischbar ist, in zwei Phasen, d. h. in eine poröse Membran, zu überführen.

Obgleich das Zustandsdiagramm recht nützlich für die Diskussion der Membranbildung ist, sagt es doch nichts über

die mikroskopische Verteilung der Phasen aus; man kann ihm nicht entnehmen, ob die Membran wenige große oder viele kleine Poren enthält und schon gar nicht, ob sie asymmetrisch aufgebaut ist. Der asymmetrische Aufbau wird hauptsächlich durch kinetische Parameter während der Fällung bestimmt^[1, 29, 35]. Durch die Variation von Parametern, deren Einfluß auf die Membranstruktur mehr oder weniger bekannt ist, lassen sich sowohl symmetrische als auch asymmetrische Membranen herstellen. Eine umfassende Theorie, die die Bildung der asymmetrischen Struktur zweifelsfrei erklärt, gibt es allerdings bis heute noch nicht.

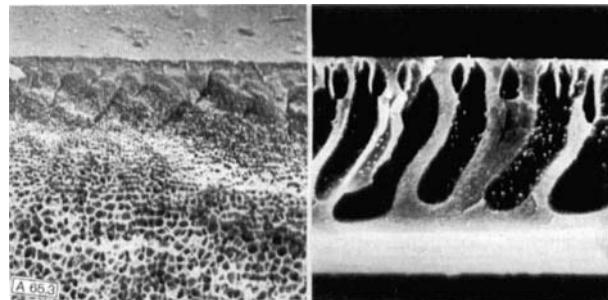


Abb. 3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten asymmetrischer Membranen mit Schaumstruktur (links) und Fingerstruktur (rechts).

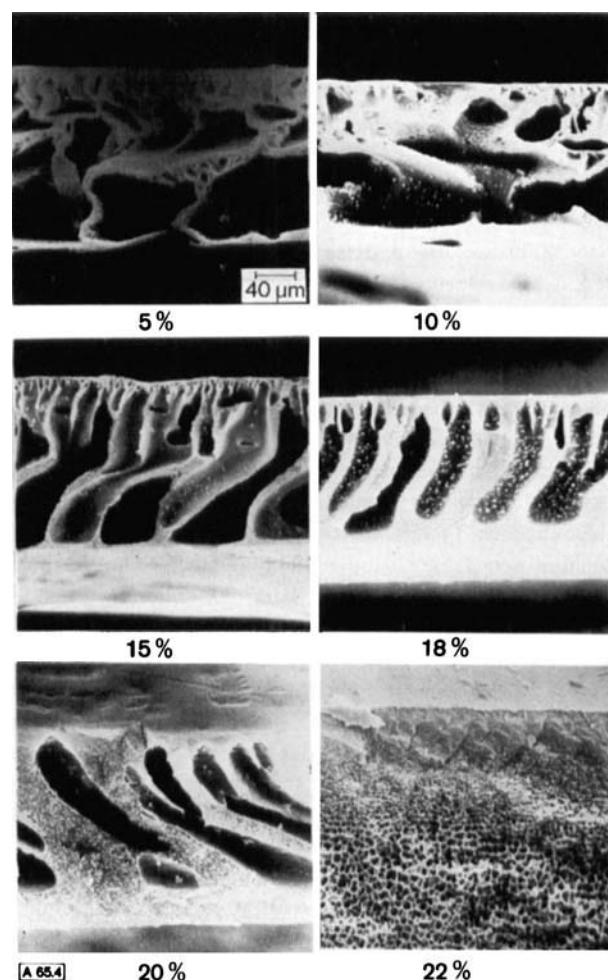


Abb. 4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Membranquerschnitten in Abhängigkeit vom Polymergehalt der Ausgangslösung (Angaben in Gew.-%).

Phänomenologisch lassen sich bei den asymmetrischen Membranen zwei typische Strukturen unterscheiden, die mit charakteristischen Membraneigenschaften verbunden sind (Abb. 3). Eine schaumartige Struktur mit einer relativ dichten, homogenen Schicht an der Oberseite ist mechanisch sehr stabil und kann bis zu Drücken von 100 bar verwendet werden. Diese Struktur eignet sich zur Trennung niedermolekularer Stoffgemische, z. B. Salz und Wasser, durch Umgekehrte Osmose. Bei Membranen mit einer fingerartigen Struktur handelt es sich im allgemeinen um Porenmembranen, die schon bei niedrigen hydrostatischen Drücken hohe Filtrationsstromdichten aufweisen. Sie besitzen kein Rückhaltevermögen für Salze. Bei Drücken von mehr als 10 bar fällt die Struktur zusammen, und die Membranen verlieren ihre guten Filtrationseigenschaften. Solche Strukturen werden daher im allgemeinen zur Ultrafiltration, d. h. zur Trennung makromolekularer Substanzen bei niedrigen hydrostatischen Drücken verwendet.

Diese beiden Membrantypen sind Grenzfälle; in der Praxis läßt sich durch Auswahl der Herstellungsparameter ein kontinuierlicher Übergang von der Schaumstruktur zur Fingerstruktur und damit eine kontinuierliche Änderung von einer dichten Entsalzungsmembran zu einer grobporigen Ultrafiltrationsmembran erreichen (Abb. 4).

5.2. Die Herstellung zusammengesetzter asymmetrischer Membranen

Seit einiger Zeit werden asymmetrische Membranen in „Composite“-Bauweise^[37-43] hergestellt, die extrem hohe Filtrationsstromdichten aufweisen und besonders für die Umgekehrte Osmose eingesetzt werden können. Bei den Composite-Membranen wird zunächst eine hochporöse, gut durchlässige und mechanisch sehr stabile Unterlage hergestellt, auf die eine 200 bis ca. 1000 Å dicke homogene Trennschicht aufgebracht wird. Dazu wird eine stark verdünnte Polymerlösung ein- oder mehrmals auf die Unterlage gegossen und anschließend das Lösungsmittel verdampft. Damit die Polymerlösung nicht in die Unterlage eindringt, wird diese in der Regel durch eine inerte Zwischenschicht maskiert, die man in nachfolgenden Waschprozessen entfernt.

Die heutigen Composite-Membranen bestehen aus zwei Materialien, da die Unterstruktur nicht vom Lösungsmittel der aufgetragenen Trennschicht angelöst werden darf. Für die hochporösen Träger werden hauptsächlich Celluloseacetat, Cellulose-nitratmischpolymere oder Polysulfone verwendet. Der Poren durchmesser des Trägermaterials muß dabei kleiner als die Dicke des aufgebrachten aktiven Filmes sein, damit die Trennschicht nicht einbricht. Für die homogene Trennschicht kommen alle Polymere in Frage, bei denen das verwendete Lösungsmittel nicht auch das Material der Unterstruktur anlöst oder auflöst. Durch die unterschiedlichen Materialien ist der Einsatz auf Bedingungen beschränkt, die für beide Materialien verträglich sind. Dieser Nachteil wird jedoch durch die sehr hohen Filtrationsstromdichten ausgeglichen.

Andere Herstellungsverfahren für asymmetrische Membranen in Composite-Bauweise, wie beispielsweise die Spreitung^[44] von Polymeren auf einer flüssigen Unterlage, die anschließend direkt auf das poröse Stützgerüst aufgetragen werden, befinden sich noch im Versuchsstadium. Ähnliches gilt auch für die Bedampfung von porösen Unterlagen in einem

Plasmastrom aus Monomeren, die auf der Unterlage polymerisieren^[44-48].

Sehr gute Filtrationsergebnisse bei Spezialanwendungen wurden mit dynamisch geformten Membranen erreicht^[49-56], die streng genommen keine Composite-Membranen sind, jedoch wie solche arbeiten. Für die dynamisch geformten Membranen können praktisch alle Ultrafiltrationsmembranen mit einem Poren durchmesser bis zu etwa 0.2 µm verwendet werden. Bei der Filtration wird der zu filtrierenden Rohlösung eine makromolekulare oder kolloidale Substanz in sehr geringen Mengen zudosiert, die von den Poren der Unterstruktur zurückgehalten wird und dabei einen Film bildet, der sogar Salz von Wasser zu trennen vermag.

6. Auswahl eines für die Membranherstellung geeigneten Polymers

Vom Membranmaterial wird eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität sowie Resistenz gegen mikrobiologischen Abbau gefordert. Während bei Porenmembranen das Material für den Trennprozeß eine untergeordnete Rolle spielt, übt es bei Löslichkeitsmembranen einen entscheidenden Einfluß auf die Trenneigenschaften aus. Löslichkeitsmembranen werden immer dann eingesetzt, wenn Moleküle mit annähernd gleichen Dimensionen getrennt werden sollen. Grundlage der Trennung sind spezielle Wechselwirkungen der Moleküle mit der Membranmatrix.

In zahlreichen Arbeiten ist der Transport von Wasser und Salz vor allem in Celluloseacetat, aber auch in anderen Polymeren untersucht worden^[2, 28, 57]. Der Wassertransport hängt mit der Zahl der polaren Gruppen in der Polymermatrix zusammen. Diese polaren Gruppen dienen als Sorptionszentren, mit denen das eindringende Wasser durch Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung treten kann. Die Wasserstoffmoleküle werden nach diesen Vorstellungen durch aktivierte Grenzflächendiffusion entlang der polaren Gruppen durch die homogene Matrix transportiert. Voraussetzung hierzu ist, daß die polaren Gruppen möglichst dicht und gleichmäßig in der Polymermatrix verteilt vorliegen^[58, 59].

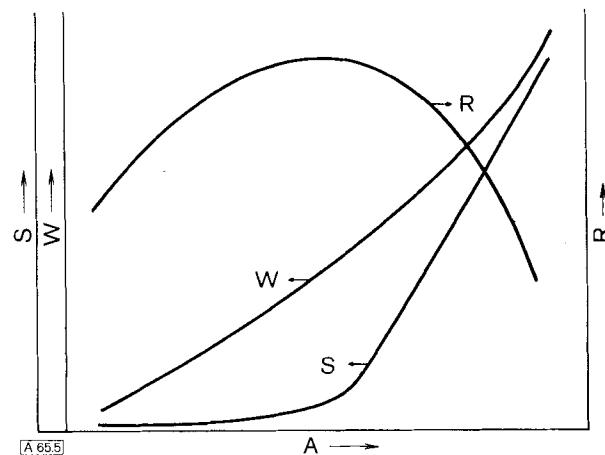


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Salzfluß (S), Wasserfluß (W), Salzrückhaltevermögen (R) und Wasserabsorption (A), schematisch.

Der Ausschluß des Salzes beruht auf der Unfähigkeit seiner unhydratisierten Ionen, in größerem Umfang mit den polaren Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Hydrati-

sierte Alkalimetall- und Halogenid-Ionen sind jedoch zu groß, um in die Polymermatrix einzudringen. Polymere mit Entsalzungseigenschaften weisen im allgemeinen bis zu etwa 20 Gew.-% Wasserabsorption auf. Bei höherer Wasseraufnahme bilden sich im homogenen Polymer zunehmend Wassercluster aus, in welche hydratisierte Ionen des Salzes eindringen können, so daß das Rückhaltevermögen nachläßt. Die Verteilung des Wassers in der Polymermatrix läßt sich nach einer Funktion von *Zimm* und *Lundberg*^[60] bestimmen. So können auch schon bei sehr geringer Wasseraufnahme weit unterhalb von 20 Gew.-% in einem Polymer Cluster vorliegen, die durch die überwiegende Wasser-Wasser-Wechselwirkung zustandekommen. Ein solches Polymer ist für die Wasserentsalzung ungeeignet. Abb. 5 zeigt den Zusammenhang zwischen Salzfluß, Wasserfluß, Salzrückhaltevermögen und Wasserabsorption^[57].

7. Verfahrenstechnische Probleme bei der Membranfiltration

7.1. Die Konzentrationspolarisation

Selbst wenn für ein bestimmtes Stofftrennproblem eine optimal angepaßte Membran vorhanden ist, ergeben sich bei der praktischen Anwendung verfahrenstechnische Schwierigkeiten, welche die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens oft stark beeinträchtigen. Eines der wichtigsten verfahrenstechnischen Probleme ist die Konzentrationspolarisation^[61-66]. Sie kommt dadurch zustande, daß bei der Membranfiltration eine Lösung durch *Konvektion* an die Oberfläche einer semipermeablen Membran gebracht wird. Während das Lösungsmittel unter der treibenden Kraft eines hydrostatischen Druckes die Membran permeiert, werden die gelösten Komponenten mehr oder weniger vollständig zurückgehalten. Sie reichern sich in der Grenzschicht an der Membranoberfläche an und diffundieren ihrem Konzentrationsgefälle folgend in die Ausgangslösung zurück. Nach einiger Zeit stellt sich ein stationärer Zustand mit konstantem Konzentrationsprofil ein: der konvektive Transport der gelösten Teilchen zur Membranoberfläche wird durch den Diffusionsstrom in die Ausgangslösung kompensiert.

Die Konzentrationspolarisation verringert die Wirtschaftlichkeit der Membranfiltration erheblich. Bei niedermolekularen Stoffen, z. B. Salzen, wird der osmotische Druck der Ausgangslösung, der durch den hydrostatischen Druck überwunden werden muß, entsprechend der Konzentrationsüberhöhung an der Membranoberfläche gesteigert. Da Filtrationsmembranen im allgemeinen nicht streng semipermeabel sind und die Menge der die Membran passierenden Stoffe ebenfalls der Konzentration unmittelbar an der Membranoberfläche proportional ist, vermindert sich durch die Konzentrationspolarisation auch die Qualität des Filtrates. Das Trennvermögen der Membran nimmt ab.

Bei der Filtration makromolekularer Substanzen kommt es durch die Konzentrationspolarisation sehr häufig zum Überschreiten der Löslichkeit und damit zu einer Deckschichtenbildung auf der Membranoberfläche. Diese Deckschichten wirken wie Sekundärmembranen, die nicht nur die Filtrationsstromdichten drastisch herabsetzen, sondern auch die Trenncharakteristik der ursprünglichen Membran völlig verändern können.

Die Konzentrationspolarisation läßt sich zwar nicht völlig ausschließen, doch kann sie durch geeignete Strömungsführung parallel zur Membranoberfläche in Grenzen gehalten werden, wie durch eingehende Untersuchungen der Transportverhältnisse an der laminaren Grenze an der Membranoberfläche gezeigt worden ist.

7.2. Entwicklung von Membranfiltrationssystemen

In großtechnischen Filtrationssystemen müssen die nachteiligen Effekte der Konzentrationspolarisation durch geeignete Strömungsführung der Rohlösung und Auslegung der Geräte möglichst gering gehalten werden. Außerdem sollte eine Filtrationsanlage preiswert und langlebig sein und nur wenig Platz benötigen. In der betrieblichen Praxis haben sich drei Systeme durchgesetzt (Abschnitt 7.2.1 bis 7.2.3).

7.2.1. Das Rohrbündelsystem

In Abb. 6 ist das Rohrbündelsystem^[67] schematisch dargestellt. Die schlauchförmigen, asymmetrischen Polymermembranen sind in poröse Rohre aus Metall oder Kunststoff eingesetzt. Damit die Konzentrationspolarisation möglichst klein wird, müssen die Rohre turbulent durchströmt werden.

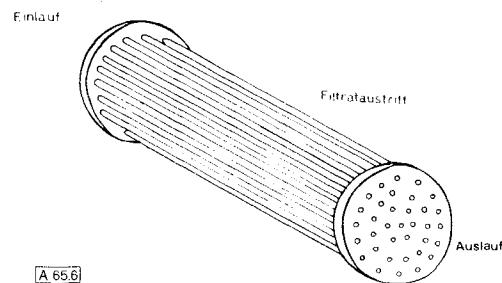


Abb. 6. Aufbau des Rohrbündelsystems, schematisch.

Der relativ große Rohrdurchmesser (ca. 2,5 cm) bedingt hohe Pumpleistungen. Das Verhältnis von installierter Membranfläche zum Apparatevolumen, die Packungsdichte, ist gering; ungünstig ist auch der relativ hohe Aufwand für die Endabdichtung, die Membranunterstützung und das Wechseln der Membranen. Vorteilhaft an diesem System ist hingegen die Möglichkeit, die Membranoberfläche mit kleinen Schaumstoffkugeln mechanisch zu säubern.

7.2.2. Das Roga-Modul

Das Roga-Modul^[68] besteht aus zwei asymmetrischen Membranen, die durch eine nicht komprimierbare, aber poröse Zwischenschicht getrennt sind. Auf die Membranen kommen zu beiden Seiten je ein strömungsführendes Gitter. In Abb. 7 ist der Aufbau des Roga-Moduls schematisch dargestellt. Die gesamte Anordnung wird aufgerollt, abgedichtet und in ein Druckrohr eingesetzt. Diese Bauweise ermöglicht die Herstellung eines kostengünstigen und kompakten Filtrationsmoduls. Probleme treten aber hier bei der Kontrolle der Konzentrationspolarisation besonders dann auf, wenn kolloidale oder makromolekulare Stoffe abgetrennt werden sollen.

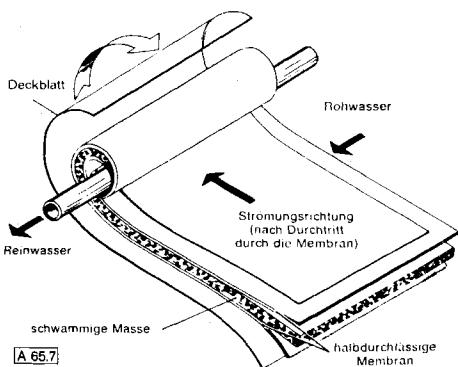


Abb. 7. Aufbau des Roga-Moduls, schematisch.

7.2.3. Das Hohlfasersystem

Die von der Firma DuPont^[69, 70] entwickelten Membranen weisen die Form einer Hohlfaser mit asymmetrischer Struktur auf, wobei die eigentliche Trennschicht an der Faseraußenseite aufgebracht ist. Die Fasern werden gebündelt, U-förmig in ein Druckrohr eingesetzt und verklebt. Die Packungsdichte eines solchen Moduls ist außerordentlich hoch. Die Fasern sind selbsttragend, so daß für die Arbeiten bei Drücken bis etwa 60 bar nur ein druckfestes Außenrohr aus Stahl, Aluminium oder glasfaserverstärktem Kunststoff benötigt wird. Mit den Hohlfasermodulen können sehr kompakte und preisgünstige Filtrationseinheiten gebaut werden, die sich vor allem bei der Meerwasser- und Brackwasserentsalzung gut bewährt haben. Für die Abtrennung makromolekularer Stoffe scheinen sie sich wegen Niederschlagsbildung auf der Membran aber nicht zu eignen. Die Niederschläge an der Außenseite der Hohlfaser können nämlich durch die ungenügende Strömungs-führung an der Faseroberfläche nur teilweise entfernt werden, so daß ein sehr großer Teil der Membranfläche für die Filtration ausfällt.

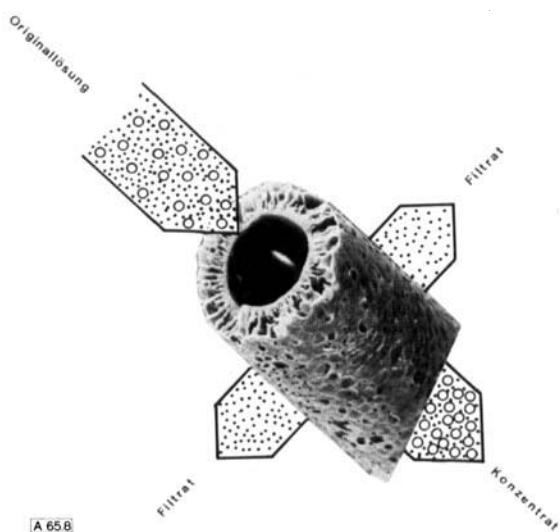


Abb. 8. Schematische Darstellung der Filtration durch Hohlfasern mit innenliegender aktiver Schicht.

Von der Firma Amicon^[71] und der Firma Berghof^[72] wurde ein anderes Hohlfaserkonzept weiterentwickelt, bei dem sich die aktive Trennschicht im Innern der Hohlfaser befindet.

Durch die Filtration von innen nach außen kann schon bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten im laminaren Strömungsbereich die Konzentrationspolarisation auf wirtschaftlich vertretbare Werte herabgedrückt werden. Abb. 8 gibt den Filtrationsvorgang schematisch wieder. Dieses neue Hohlfaserkonzept vereinigt die Vorteile des DuPontschen Hohlfasermoduls mit denen des Rohrbündelmoduls. Bisher wurden nur Ultrafiltrationen durchgeführt, da die Druckfestigkeit der Fasern noch nicht den Anforderungen der Umgekehrten Osmose genügt.

Bei allen Hohlfaser-Filtrationssystemen fallen neben gereinigten Filtraten hochkonzentrierte Lösungen an. Sie können weiter eingedampft und anschließend abgelagert werden, oder – bei hohem Anteil an organischem Material – ohne weiteres verbrannt werden.

8. Gegenwärtige und zukünftige Anwendungen asymmetrischer Membranen

Hauptanwendungsgebiete der asymmetrischen Membranen sind die Meerwasser-, Brackwasser- und Flußwasserentsalzung. Entsalzungsanlagen wurden vor allem in den USA, in Israel und in den letzten Jahren auch in der Bundesrepublik Deutschland gebaut. Das mit diesen Anlagen erhaltene Brauchwasser ist steril, entsalzt und völlig partikelfrei.

Der Fortschritt in der Polymerchemie der vergangenen Jahre erlaubt heute auch die Reinigung von industriell unreinigten Abwässern, die teilweise äußerst aggressiv sind. Hier besticht die Membranfiltration gegenüber anderen Stofftrennverfahren durch ihre energiesparende Arbeitsweise. Vor allem bei der Aufbereitung von Molkereiabwässern, von Tauchbädern zur elektrophoretischen Lackierung in der Autoindustrie und bei der Trennung von Ölemulsionen hat sich die Membranfiltration bewährt. Dabei können wertvolle Inhaltsstoffe wie beispielsweise Proteine, Lacke und Öl zurückgewonnen werden. Andere Anwendungsgebiete zeichnen sich bei der Reinigung von Brauerei-, Fisch-, Stärke-, Färberei- und Kaffeefabrikabwässern ab. In der pharmazeutischen und klinischen Industrie werden asymmetrische Membranen hauptsächlich zur Steril- und Mikropartikelfiltration eingesetzt. Vorteilhaft erscheint auch der Einsatz als künstliche Niere; möglicherweise läßt sich die langsame und wenig spezifische Dialyse durch eine schnell und mit wesentlich besserer Trennschärfe ablaufende Membranfiltration des Blutes ersetzen.

Die technische Nutzung von Membranprozessen steht sicherlich erst am Anfang^[73, 74]. Die Entwicklung bei den asymmetrischen Membranen ist auf bessere Selektivität und höhere Filtrationsgeschwindigkeiten gerichtet. Es wird vor allem nach Polymeren mit noch höherer chemischer, mechanischer und thermischer Widerstandsfähigkeit gesucht.

Bei der Entwicklung von Membranen und Membransystemen wird man sich die Natur zum Vorbild nehmen können. Die Membranen in der Natur haben für das Leben entscheidende Bedeutung, da sie vielfältige Aufgaben im Stoffwechsel von Pflanzen und Tieren erfüllen. Natürliche Membranen sind außerordentlich selektiv, haben steuerbare Trenneigenschaften, sind Informationsträger, weisen extrem hohe Transportgeschwindigkeiten auf und beteiligen sich aktiv am Stofftransport. Gelingt es der Membranforschung, nur einen Teil dieser

Eigenschaften bei synthetischen Membranen zu verwirklichen, ergeben sich sehr vielfältige neue Anwendungsmöglichkeiten.

Eingegangen am 2. Dezember 1974 [A 65]

[1] R. E. Kesting: *Synthetic Polymeric Membranes*. McGraw-Hill, New York 1971.

[2] U. Merten: *Desalination by Reverse Osmosis*. MIT Press, Cambridge, Mass. 1966.

[3] S. B. Twiwind: *Diffusion and Membrane Technology*. Reinhold, New York 1962.

[4] R. E. Lacey u. S. Loeb: *Industrial Processing with Membranes*. Wiley, New York 1972.

[5] W. F. Blatt, B. G. Huson, S. M. Robinson u. E. M. Zipilivan, *Nature* 216, 511 (1967).

[6] R. W. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 369 (1969).

[7] A. S. Michaels in E. S. Perry: *Advances in Separation and Purification*. Wiley, New York 1968.

[8] H. Strathmann, H.-D. Saier, W. Wysocki u. U. Müller, *Lebensmitteltechnik* 8, 3 (1973).

[9] H.-D. Saier u. U. v. Mylius, *Deut. Milchwirt.* 11, 307 (1974).

[10] W. Pfeffer: *Osmotische Untersuchungen*. Leipzig 1877.

[11] J. van't Hoff, *Z. Phys. Chem.* 1, 481 (1887).

[12] S. Loeb u. S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.* 1, 33 (1959).

[13] S. Loeb u. S. Sourirajan: *Advan. Chem. Ser.* 38, 117 (1962).

[14] S. Loeb u. S. Sourirajan: Univ. of California, Los Angeles, Report 60-60 (1960).

[15] S. Loeb u. S. Sourirajan, US-Pat. 3 133 132 und 3 133 137 (1964).

[16] A. G. Horvath, US-Pat. 1 825 631 (1931).

[17] R. A. Cross u. H. Strathmann in B. L. Karger, L. S. Snyder u. C. Horvath: *An Introduction to Separation Science*. Wiley, New York 1973.

[18] S. R. de Groot: *Thermodynamics of Irreversible Processes*. North Holland, Amsterdam 1959.

[19] O. Kedem u. A. Katchalsky, *Trans. Faraday Soc.* 59, 1918, 1931, 1941 (1963).

[20] H. Podall, OSW-R. & D. Rep. 303 (1968).

[21] R. Schlägl: *Stofftransport durch Membranen*. Steinkopf, Darmstadt 1964.

[22] H. Strathmann, R. W. Baker u. F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.* 76, 238 (1972).

[23] O. Kedem u. K. S. Spiegler, *Desalination* 1, 311 (1966).

[24] A. J. Staverman, *Trans. Faraday Soc.* 48, 176 (1952).

[25] J. S. Johnson, L. Dresner u. K. A. Kraus in K. S. Spiegler: *Principles of Desalination*. Academic Press, New York 1966.

[26] W. E. Clark, *Science* 138, 148 (1963).

[27] S. Loeb u. S. Manjikian, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 4, 207 (1965).

[28] C. E. Reid u. E. J. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.* 1, 133 (1956).

[29] M. A. Frommer, I. Feiner, O. Kedem u. R. Bloch, *Desalination* 7, 393 (1970).

[30] R. Matz, *Desalination* 11, 207 (1972).

[31] R. Matz, *Hydronautics Incorporated R. & D. Report 7005-4* to OSW, April 1970.

[32] R. Matz, Proc. 41st Annual Meeting Israel Chem. Soc., Okt. 1971.

[33] H. Strathmann, H.-D. Saier u. R. W. Baker, 4th Internat. Symp. on Fresh Water from the Sea, Heidelberg 1973.

[34] H. Strathmann u. H.-D. Saier, *Chem. Ing. Tech.* 46, 109 (1974), Mikrofiche MS 014/74.

[35] H. Strathmann, P. Scheible u. R. W. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.* 15, 811 (1971).

[36] R. E. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 1771 (1973).

[37] R. L. Riley, H. K. Lonsdale u. C. R. Lyons, *J. Appl. Polym. Sci.* 15, 1267 (1971).

[38] R. L. Riley, H. K. Lonsdale, C. R. Lyons u. L. LaGrange, OSW-R. & D. Rep. 386 (1969).

[39] M. Cohen u. B. Riggelman, OSW-R. & D. Rep. 400 (1969).

[40] L. T. Rozelle, J. E. Cadotte u. B. R. Nelson, OSW-R. & D. Rep. 725 (1971).

[41] L. T. Rozelle, *Polym. Prepr.* 12, 261 (1971).

[42] B. R. Nelson, L. T. Rozelle, J. E. Cadotte u. E. M. Scattergood, Environmental Protection Agency Program No. 12010 D.R.H. U.S. Government Printing Office, Washington, Nov. 1971.

[43] P. S. Francis u. J. E. Cadotte, OSW-R. & Rep. 247 (1967).

[44] P. S. Francis et al., OSW-R. & D. Rep. 177 (1964).

[45] H. Yasuda, US-Pat. 3 775 308 (1974).

[46] H. Yasuda, *Appl. Polym. Symp.* 22, 241 (1973).

[47] J. R. Hollahan, *Science* 179, 500 (1973).

[48] G. Canepa, S. Munari, C. Rossi u. R. Vigo, *Desalination* 13, 159 (1973).

[49] G. Tanny u. J. Jagur-Grodzinsky, *Desalination* 13, 53 (1973).

[50] E. Hoffer u. O. Kedem, *Desalination* 2, 25 (1967).

[51] A. E. Marcinkowsky, K. A. Kraus, H. O. Phillips, J. S. Johnson u. A. J. Shor, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 5744 (1966); US-Pat. 3 449 245 (1969).

[52] J. R. Fryer, J. L. Hutchison u. R. Peterson, *Nature* 226, 149 (1970).

[53] J. Johnson, A. Shor u. K. Kraus, *Desalination* 2, 243 (1967).

[54] C. Eyraud et al., US-Pat. 2 022 187.

[55] C. W. Saltonstall u. H. F. Shney, OSW-R. & D. Rep. 730 (1971).

[56] S. B. Sachs u. H. K. Lonsdale, *J. Appl. Polym. Sci.* 15, 797 (1971).

[57] H. Strathmann, OSW-R. & D. Rep. 726 (1971).

[58] T. A. Jameson u. T. H. Meltzer, *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 267 (1970).

[59] A. Yasuda u. C. E. Lamaze, OSW-R. & D. Rep. 281 (1967).

[60] B. H. Zimm u. J. L. Lundberg, *J. Phys. Chem.* 60, 425 (1956).

[61] H. Strathmann u. R. W. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 1197 (1970).

[62] H. Strathmann, *Chem. Ing. Tech.* 44, 1160 (1973).

[63] H. Strathmann, *Chem. Ing. Tech.* 45, 825 (1973).

[64] H. Strathmann u. B. Keilin, *Desalination* 6, 179 (1969).

[65] A. J. Shor, K. A. Kraus, J. S. Johnson u. W. T. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 7, 44 (1968).

[66] U. Merten, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 2, 229 (1963).

[67] Water Waste Treat. 9, 147 (1964).

[68] OSW-R. & D. Rep. 313 (1968); 341 (1968).

[69] Chem. Eng. 78, 54 (1971).

[70] H. I. Mahon, *Nat. Acad. Sci. Publ.* 942, 345 (1963), Proc. Desalination Res. Conf.

[71] W. F. Blatt, International Laboratory, S. 14, Nov./Dez. 1972.

[72] Dt. Pat.-Anm. P 2318 346.2, Firma Berghof (1974).

[73] U. F. Franck, Vortrag, Achema 1973.

[74] A. S. Michaels, *Chem. Eng. Progr.* 64, 31 (1968).