

- [360] M. Kondo, T. Oishi, K. Tsuchiya, *J. Antibiot.* 25, 16 (1972).  
 [361] Y. Kato, P. J. Scheuer, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2245 (1974).  
 [362] S. Huneck, K. Schreiber, *Tetrahedron* 29, 3687 (1973).  
 [363] F. Arcamone, G. Franceschi, B. Gioia, S. Penco, A. Vigevari, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2009 (1973).  
 [364] F. Arcamone, W. Barbieri, G. Franceschi, S. Penco, A. Vigevari, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2008 (1973).  
 [365] H. P. Weber, D. Hauser, H. P. Sigg, *Helv. Chim. Acta* 54, 2763 (1971).  
 [366] B. E. Cross, P. Hendley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 124.  
 [367] M. Brufani, S. Cerrini, W. Fedeli, F. Mazza, R. Muntwyler, *Helv. Chim. Acta* 55, 2094 (1972).  
 [368] R. Muntwyler, W. Keller-Schierlein, *Helv. Chim. Acta* 55, 2071 (1972).  
 [369] B. P. Moore, W. V. Brown, *Aust. J. Chem.* 29, 1365 (1976).  
 [370] A. Klásek, F. Šantavy, A. M. Duffield, T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* 54, 2144 (1971).  
 [371] I. J. Borowitz, V. Bandurco, M. Heyman, R. D. G. Rigby, S. N. Ueng, *J. Org. Chem.* 38, 1234 (1973).  
 [372] R. T. Brown, A. A. Charalambides, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 553.  
 [373] H. Mishima, M. Kurabayashi, C. Tamura, S. Sato, H. Kuwano, A. Saito, *Tetrahedron Lett.* 1975, 711.  
 [374] J. Aberhart, R. C. Jain, T. Fehr, P. de Mayo, I. Szilagyi, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1974, 816.  
 [375] T. Fehr, R. C. Jain, P. de Mayo, O. Motl, I. Szilagyi, L. Baczynskyj, D. E. F. Gracey, H. L. Holland, D. B. MacLean, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1974, 836.  
 [376] D. E. F. Gracey, L. Baczynskyj, T. I. Martin, D. B. MacLean, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1974, 827.  
 [377] B. Muller, R. Achini, Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 58, 453 (1975).  
 [378] R. Achini, B. Muller, Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 57, 1442 (1974).  
 [379] W. Breitenstein, Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 58, 1172 (1975).  
 [380] B. Muller, Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 58, 483 (1975).  
 [381] D. Arigoni, D. E. Cane, B. Muller, Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 56, 2946 (1973).  
 [382] M. Brufani, L. Cellai, C. Musu, W. Keller-Schierlein, *Helv. Chim. Acta* 55, 2329 (1972).  
 [383] S. Hayakawa, E. Kondo, Y. Wakisaka, H. Minato, K. Katagiri, *J. Antibiot.* 28, 550 (1975).  
 [384] H. Minato, T. Katayama, K. Tori, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2579.  
 [385] P. Crooy, R. De Neys, *J. Antibiot.* 25, 371 (1972).  
 [386] M. B. Roberfroid, P. A. Dumont, *J. Antibiot.* 25, 30 (1972).

## Grundlagen der osmotischen Wasserentsalzung

Von Karl W. Böldeker<sup>[\*]</sup>

Durch Umgekehrte Osmose mit Hilfe semipermeabler Membranen lassen sich Salzlösungen in Wasser und in konzentriertere Salzlösungen überführen. Dieser technisch vielversprechende und für die Brackwasserentsalzung auch schon genutzte Prozeß läuft darauf hinaus, daß Wasser diffusiv von Wasser getrennt wird: Entscheidend sind die thermodynamischen Aktivitäten. In diesem Aufsatz werden Besonderheiten und Grenzen der osmotischen Stofftrennung aus einer Betrachtung der Lösungs- und der in Modellform eingeführten Membraneigenschaften abgeleitet und begrifflich gegen die Filtration abgegrenzt.

### 1. Einleitung

Osmose ist ein Grundphänomen der Natur, das den Konzentrationsausgleich zwischen Lösungen mit gemeinsamem Lösungsmittel anstrebt. Umgekehrte Osmose vergrößert die Konzentrationsunterschiede und ist insofern ein Trennungsvorgang. Beide Vorgänge sind an die Gegenwart einer halbdurchlässigen (semipermeablen) Barriere gebunden, die für das Lösungsmittel durchlässig, für den gelösten Stoff aber mehr oder weniger vollständig undurchlässig ist. Die Begriffe Osmose und Umgekehrte Osmose sind demnach ganz allgemein Richtungsbezeichnungen für den Lösungsmittelfluß durch eine semipermeable Wand zwischen lösungsmittelgleichen Lösungen unterschiedlicher Konzentration: Von verdünnt zu konzentriert (Osmose) oder von konzentriert zu verdünnt (Umgekehrte Osmose). Die Diskussion der osmotischen Effekte läuft auf eine Betrachtung der treibenden Kräfte für den Lösungsmitteltransport hinaus. In lebenden Systemen kommt nur Wasser als Lösungsmittel in Frage.

Die Bedeutung der osmotischen Erscheinungen liegt darin, daß die Zellwände des lebenden Gewebes semipermeable Eigenschaften haben, d.h. durchlässig für Wasser und undurchlässig – oder auf raffinierte Weise teildurchlässig – für die gelösten Zellinhaltsstoffe sind: Osmose ist die Physik des Lebens genannt worden. – Umgekehrte Osmose unter Verwendung synthetischer semipermeabler Membranen ist ein (im Prinzip universales) Trennverfahren, das besonders durch die Anwendung zur Entsalzung von Brack- und Meerwasser bekannt geworden ist. Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich mit wäßrigen Elektrolytlösungen.

Die Umgekehrte Osmose zählt zur allgemeinen Kategorie der Barrieren-Trennprozesse, die sich von der Umgekehrten Osmose als einem Extremfall bis zum Klassieren von Kies erstrecken. Der Unterschied in der Wirkungsweise zwischen einer semipermeablen Membran und einem Sieb liegt allerdings viel tiefer als die eingängige Vorstellung von perforierten Trennwänden mit abgestuften Porenweiten bis hinab zu molekularen Dimensionen vermuten läßt. Die Besonderheit der Umgekehrten Osmose besteht nämlich darin, daß sie es nicht mit einer Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff zu tun hat, sondern zwischen thermodynamischen Aktivitäten des Lösungsmittels differenziert: Wasser wird von Wasser

[\*] Dr. K. W. Böldeker  
 Institut für Werkstofftechnologie und Chemie  
 Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt mbH  
 Postfach 160, D-2054 Geesthacht

getrennt. Die Eigenschaften des gelösten Stoffes – einschließlich der Teilchengröße – spielen, von deren Einfluß auf die Lösungsmittelaktivität abgesehen, keine Rolle. Bei klarer Erkenntnis dieses Sachverhalts hätte sich manche mühsame Spekulation über die salzabweisenden Fähigkeiten mikroskopischer Poren, die die anschauliche Logik von „Filtern“ zu bewahren suchte, ersparen lassen. In der Nähe „idealer“ Semipermeabilität bedarf es keiner Poren, weil Wasser eine Trennmittelphase durch Diffusion passieren kann.

## 2. Osmotische Eigenschaften von wäßrigen Lösungen

Unabhängig vom Transportmechanismus beruht jeder Trennvorgang auf einem physikalischen Unterschied zwischen den zu trennenden Spezies, von der Teilchengröße bei der herkömmlichen Filtration bis zu minimalen Masseneffekten etwa bei der Isotopentrennung durch Gasdiffusion. Der fragile Unterschied bei der Umgekehrten Osmose ist also nicht der offensichtlich große Unterschied zwischen Wasser und Salz, sondern der viel subtilere zwischen reinem Wasser und Lösungswasser. Dieser Unterschied gibt sich in den kolligativen Eigenschaften osmotischer Druck, Dampfdruckerniedrigung, Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung zu erkennen, die strikt Eigenschaften des Lösungsmittels sind, und die eine Änderung der „freien Energie“ oder des „chemischen Potentials“ des Lösungsmittels zum Ausdruck bringen, wenn dessen Aktivität durch Aufnahme eines gelösten Stoffes nach

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_w \quad (1)$$

(ausnahmslos) verringert wird.  $\mu^0$  ist das Bezugspotential des reinen Lösungsmittels bei  $a_w = 1$ . Die Natur des gelösten Stoffes ist ohne Belang; die kolligativen Eigenschaften hängen nur von der Teilchenkonzentration ab (Ionen im Fall von Elektrolytlösungen).

Die Potentialverminderung bei  $a_w < 1$  (mit der Dimension „Energie“ oder „Arbeit“) ist gleich der thermodynamischen Mindestenergie, die zur Wasserentsalzung durch isotherm-reversible Entnahme von reinem Wasser aus einem „unendlich“ großen Salzwasserreservoir aufgewendet werden muß. Für Meerwasser mit einem Gesamtsalzgehalt von etwa 3,5 % liegt diese Mindestenergie bei Raumtemperatur nahe  $0,7 \text{ kWh/m}^3$ ; bei 50proz. Entnahme steigt sie auf rund  $1 \text{ kWh/m}^3$ . Der wirkliche Energieaufwand bei der Meerwasserentsalzung durch Umgekehrte Osmose liegt um gut eine Größenordnung höher, noch übertroffen von dem der technischen Verdampfung. Gelegentlich genannte Betriebskosten unterhalb dieser Aufwandsgröße basieren offenbar auf Wunschenken.

Die begrenzende Phase, in der die Differenz des chemischen Potentials zwischen benachbarten Lösungsräumen unterschiedlicher Aktivität lokalisiert ist, ist die semipermeable Membran. Sie erlaubt den Durchgang von Wasser unter der treibenden Kraft des Gefälles in seinem eigenen chemischen Potential und bildet zugleich einen unendlichen (im Falle idealer Semipermeabilität) Widerstand im Potentialgefälle des gelösten Salzes. Da die Lösung stets ein niedrigeres Potential hat als das reine Lösungsmittel, ist der Strom – wie vom gelösten Stoff gezogen – in die Lösung gerichtet: Osmose. Wenn die Lösung, also die Potentialsenke, im Volumen begrenzt ist, führt der Lösungsmittelzufluß dort zu einem

Druckanstieg. Diese wohlbekannte Erscheinung, die reife Früchte bei Regen zum Platzen bringt, stellt eine Verbindung zwischen Lösungskonzentration und äußerem Druck her. Beide beeinflussen die Lösungsmittelaktivität; während jedoch gelöste Stoffe sie erniedrigen, bewirkt der Druck eine Erhöhung.

Die formale Verknüpfung zwischen Konzentration und Druck veranschaulicht man sich, indem man in Gedanken zunächst ein mol Wasser durch Osmose von der Reinwasserseite in die Lösung übertreten läßt (worin es das partielle Molvolumen  $\bar{v}$  einnimmt) und anschließend diese Wassermenge durch Anwendung eines äußeren Druckes  $p$  wieder hinaus treibt. Die aufzuwendende Arbeit ist  $p\bar{v}$ ; der vollständige Ausdruck für das chemische Potential des Lösungsmittels lautet jetzt

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_w + p\bar{v} \quad (2)$$

Läßt man von nun an auch Druckdifferenzen über die semipermeable Membran zu, so hängt die Richtung des Lösungsmittelstromes offenbar von der relativen Größe der beiden summarischen Effekte ab. Umgekehrte Osmose bezeichnet die Situation, in der die auf gelöste Stoffe zurückgehende Potentialerniedrigung durch Anwendung eines äußeren (hydrostatischen) Druckes überkompensiert ist, so daß ein Netto-Lösungsmittelstrom aus der Lösung heraus zustande kommt. „Wasserentsalzung durch Umgekehrte Osmose“ ist demnach eine Fehlbezeichnung, handelt es sich tatsächlich doch um ein Entwässerungsrezept (was übrigens auch für die Destillation gilt) – oder sinngemäß um ein Verfahren zum (isothermen) Konzentrieren von Lösungen (siehe Abb. 1).

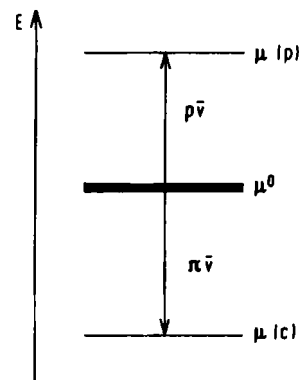


Abb. 1. Zum chemischen Potential des Wassers.  $\mu^0$  = Bezugspotential des reinen Wassers,  $p$  = äußerer Druck,  $\pi$  = osmotischer Druck,  $\bar{v}$  = partielles Molvolumen.

Von besonderem Interesse ist die Gleichgewichtssituation, in der die beiden gegenläufigen Effekte von Konzentration und Druck sich gerade aufheben. Der zugehörige Druck ist definitionsgemäß der osmotische Druck  $\pi$  der betrachteten Lösung. Er ist eine der kolligativen Eigenschaften des Lösungsmittels und muß daher streng genommen als Funktion der Lösungsmittelaktivität beschrieben werden. Mit  $p = \pi$  bei  $\mu = \mu^0$  liefert Gl. (2) für den osmotischen Druck

$$\pi = - \frac{RT}{\bar{v}} \ln a_w \quad (3)$$

Bei  $a_w = 1$  (reines Wasser) ist der osmotische Druck null. Über diese Beziehung (und analoge Ausdrücke für die übrigen kolligativen Eigenschaften) ist die – einigermaßen unanschauliche

– thermodynamische Aktivität des Lösungsmittels experimentell zugänglich. Von unmittelbarem Interesse ist der direkte Zusammenhang zwischen der analytischen Konzentration einer Lösung und dem zugehörigen osmotischen Druck. Für verdünnte Lösungen läßt sich eine solche Beziehung näherungsweise herstellen, ausgehend von der Beobachtung, daß sowohl die Lösungsmittelaktivität als auch deren Molenbruch (die Lösungsmittelkonzentration  $x_1$ ) hier nahe 1 sind, so daß  $\ln a_w \approx \ln x_1$ . Mit Näherungsformalismus gelangt man sodann nach Gl. (4) zum Molenbruch, also der Konzentration, des gelösten Stoffes ( $x_2$ , für verdünnte Lösungen proportional zu den anderen Konzentrationseinheiten)

$$\ln a_w \approx \ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 \quad (4)$$

Soweit die Näherung „verdünnt“ anwendbar ist, lautet die gesuchte Beziehung zwischen osmotischem Druck und zugrundeliegender Lösungskonzentration nun

$$\pi = \frac{RT}{\bar{v}} x_2 \quad \text{oder} \quad \pi \bar{v} = RT x_2 \quad (5)$$

Dies ist das Grenzgesetz des osmotischen Druckes nach *van't Hoff*, das in seiner Ähnlichkeit mit dem idealen Gasgesetz zu der naheliegenden, jedoch irrtümlichen Annahme geführt hat, der osmotische Druck habe die gleiche kinetische Ursache wie der Gasdruck: Impulsdruck sich bewegender Teilchen auf die Gefäßwandung. Tatsächlich meiden gelöste Elektrolyte sogar die Randzonen ihrer Lösungen, wie aus der gegenüber reinem Wasser erhöhten Oberflächenspannung gefolgert wird. Diese Beobachtung hat sogar vor einiger Zeit zu der Überlegung geführt, Süßwasser müsse sich durch einfaches Abschälen der Oberfläche von Salzwasser gewinnen lassen.

Da die kolligativen Eigenschaften von der Teilchenkonzentration abhängen, muß bei numerischen Berechnungen der Dissoziationsgrad der Elektrolyte berücksichtigt werden ( $v$  = Anzahl der Ionen, die eine Formeleinheit Salz bei „unendlicher Verdünnung“ liefern würde). Benutzt man weiterhin molale Konzentrationen für das Gelöste ( $m_2$  = Molzahl Salz je kg Lösungsmittel, d.h. je 55.5 mol Wasser), so lautet die übliche Bestimmungsgleichung für den osmotischen Druck

$$\pi = \frac{RT}{\bar{v}} \frac{v m_2}{55.5} \phi \quad (6)$$

$\phi$  ist ein empirischer „osmotischer Koeffizient“, der die naive Beziehung (5) pauschal um ionische Wechselwirkungen korrigiert (z. B. unvollständige Dissoziation bei „tatsächlicher Verdünnung“). Er findet sich für die meisten der bei der Wasserentsalzung interessierenden Elektrolyte tabelliert und ist bei den hier in Betracht kommenden Konzentrationen im allgemeinen nur wenig von 1 verschieden<sup>[1]</sup>.

Im Anwendungsbereich der hier verwendeten Näherungen kann selbst das Meerwasser mit einem Gesamtsalzgehalt von rund 3.5 % als verdünnte Lösung angesehen werden. Sein osmotischer Druck beträgt bei Raumtemperatur etwa 26 bar, bei 2 °C etwa 23 bar. Derartige Drücke werden bekanntlich in den Tiefen der Ozeane angetroffen, wo sie – im Prinzip jedenfalls – einer „osmotischen Pumpe“ zu stetem Sprudeln als Frischwasserquelle verhelfen können. Die osmotische Pumpe ist ein oben offenes, unten von einer semipermeablen Membran abgeschlossenes, zunächst leeres Rohr, das senkrecht

im Meer abgesenkt wird (für praktische Belange eine nach Konzentration und Temperatur einheitliche Lösung mit Normdichte von beinahe 1.03 g/cm<sup>3</sup>). In einer Tiefe von ungefähr 230 m wird eine Druckdifferenz über die Membran von 23 bar erreicht; sie entspricht dem osmotischen Druck des Meerwassers. Der bei weiterem Absenken sich einstellende Überdruck wird umkehr-osmotisch kompensiert, indem Süßwasser im Rohrrinneren nachsteigt, und zwar so weit, daß eine konstante Druckdifferenz von 23 bar bei  $\Delta\mu = 0$  über die Membran aufrechterhalten wird. Weil aber die Dichte des Süßwassers niedriger ist als die des Meerwassers (beide natürlich mit wachsender Meerestiefe zunehmend), bleibt der Süßwasserspiegel im Rohr nicht einfach an der 230-m-Marke stehen, sondern wird angehoben, bis er – bei einer errechneten Rohrtiefe von 8750 m – die Meeresoberfläche erreicht<sup>[2]</sup>.

Für praktische Zwecke sind Druckerhöhungspumpen handlicher. Auch dann noch ist die Entsalzung von Meerwasser durch einstufige Umgekehrte Osmose – obzwar in mehreren Pilotanlagen demonstriert – mehr ein vielbeschworenes Ziel als technische Wirklichkeit. Lösungen mit niedrigeren Salzgehalten und geringeren osmotischen Drücken sind leichter zu behandeln. Eine physiologische Kochsalzlösung, die auf den osmotischen Druck des Blutes (7.6 bar) eingestellt ist, entspricht mit einer Konzentration von 0.95 % NaCl einem „dicken“ Brackwasser – gegenwärtig die Domäne der angewandten Umgekehrten Osmose.

Der osmotische Druck ist eine zentrale Kenngröße für Auslegung und Betrieb des Umkehrosmose-Verfahrens. Zunächst einmal gibt es keine Umkehrung der Flußrichtung, bevor nicht der osmotische Druck durch einen höheren äußeren Druck überschritten ist. Damit ist eine obere Grenze für die Lösungskonzentration angedeutet, die diesem Verfahren ver-

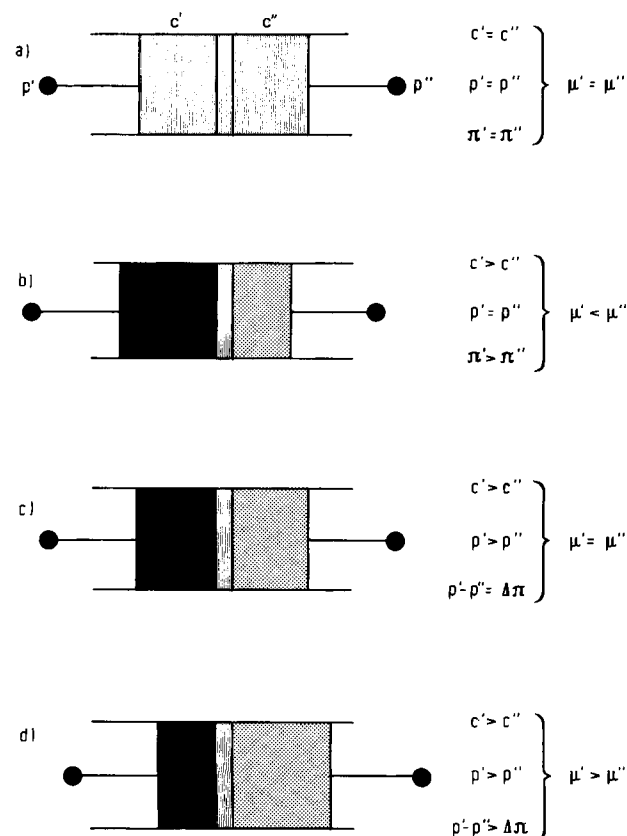


Abb. 2. Die osmotischen Situationen: a) Natürliches Gleichgewicht, b) osmotischer Volumenfluß, c) osmotisches Gleichgewicht, d) Umgekehrte Osmose.

nünftigerweise noch zugänglich ist. Während ferner eine „normale“ Filtration bis zur Entwässerung getrieben werden kann, muß die Umgekehrte Osmose mit zunehmender Wasserentnahme gegen den steigenden osmotischen Druck ankämpfen. Damit ist das erzielbare Entnahmeverhältnis von Eingangszu Produktwasserstrom limitiert; zudem hängt es von der Eingangskonzentration des Rohwassers ab.

In Abbildung 2 sind die vier osmotischen Situationen zusammenfassend dargestellt<sup>[3]</sup>. Aus der Entsprechung von Druck und Konzentration folgt unmittelbar, daß ein Lösungsmittelfluß aus einer gegebenen Lösung ebenfalls durch Erniedrigung der Aktivität (Erhöhung des osmotischen Druckes) der Gegenlösung über den Punkt der Flußumkehr hinaus bewirkt werden kann, indem man einen (beliebigen) löslichen Stoff in ausreichender Konzentration darin auflöst. Dies ist das Prinzip der Dialyse bei Umgebungsdruck (osmotische Extraktion). Wenn der lösliche Stoff zugleich Nährwert hat, wie z. B. Saccharose, könnte die osmotische Extraktion zur Ergänzung von Notwasservorräten auf See dienen<sup>[4]</sup>. Ein anderer Vorschlag sieht die hydroelektrische Stromerzeugung aus der osmotischen Verbindung des Toten Meeres mit dem Jordan vor: Der Jordan wird vom Wasser des Toten Meeres, während es zur Turbine gepumpt wird, durch Membranen „aufgesogen“, wobei – wie im obigen Beispiel – zwar kein Druckgewinn, wohl aber eine Vergrößerung des angelieferten Volumenstroms resultiert<sup>[5]</sup>.

### 3. Membran- und Transportmodell

Der bisherigen Diskussion lag das Denkmodell der „ideal semipermeablen Membran“ als einer nur auf das Potential des Lösungsmittels ansprechenden Barriere zugrunde; Hinweise auf die Vorgänge beim Transport und die Ursachen der Selektivität wurden nicht gegeben. Die dem idealen Grenzfall am nächsten kommende reale Membran ist eine „diffusionskontrollierte Löslichkeitsmembran“, deren Modell ein homogener (d. h. porenfreier) Film ist, in dem sämtliche Lösungskomponenten in verschiedenem Maße löslich sind und eine gewisse diffusive Beweglichkeit besitzen<sup>[6]</sup>. Ein Salzdurchgang wird also auch im Modell dieser Membran zugelassen (und nicht als Optimierungsfehler eingeführt). Die Selektivität wird auf Unterschiede in der Löslichkeit und Beweglichkeit der Lösungskomponenten in der Membranphase zurückgeführt, d. h. auf meßbare und in gewissem Umfang sogar beeinflussbare Membraneigenschaften. Die grundlegende Annahme bei der Modellbehandlung ist, daß es keine Kopplung zwischen den Flüssen von Wasser und Salz durch die Membran geben soll, die folglich unabhängig voneinander betrachtet werden dürfen. Obwohl dieses Modell seinerseits ein Grenzfall ist – beschränkt auf „dichte“ Membranen mit hohem Salzurückhaltevermögen –, kommt es der Beschreibung wirklicher derartiger Membranen immerhin sehr nahe. Beträchtliche Abweichungen vom einfachen Lösungs-Diffusionsverhalten deuten auf einen Porenmechanismus für den Stofftransport hin. Es handelt sich dann nicht mehr um Umgekehrte Osmose, sondern um Ultrafiltration (oder aber um Membranfehlstellen).

Aus der Kombination von lösungseigenen osmotischen Effekten mit den stofflichen Vorstellungen des Lösungs-Diffusionsmodells läßt sich die „Gebrauchsanweisung“ für die Umgekehrte Osmose in Form von Flußgleichungen für Wasser

und Salz gewinnen. Der Diffusionsfluß  $F_i$  einer Spezies  $i$  durch eine homogene Membran ist in allgemeiner Weise gegeben durch die Konzentration dieser Spezies *in* der Membranphase ( $c_i$ ), ihre Beweglichkeit *in* der Membranphase ( $m_i = D_i/RT$ , mit  $D_i$  = Diffusionskoeffizient), und die auf diese Spezies in den Membrangrenzen wirkende treibende Kraft ( $\text{grad } \mu_i$  = Gradient des chemischen Potentials innerhalb der Phasengrenzen)<sup>[7]</sup>:

$$F_i = c_i \cdot m_i \cdot \text{grad } \mu_i \quad (7)$$

In der Terminologie eines verallgemeinerten Ohmschen Gesetzes bildet das Produkt  $c_i \cdot m_i$  die „Leitfähigkeit“ der Membranphase. Das Potential wird, unter Einbeziehung der Membrandicke in den Leitfähigkeitsterm ( $\Delta y$  = Geometrie des Leiters), in externen Konzentrations- und Druckdifferenzen lokalisiert. Gl. (7) nimmt dann die Form an

$$F_i = \frac{c_i D_i}{RT \Delta y} \Delta \mu_i \quad (8)$$

$\uparrow$        $\uparrow$        $\uparrow$   
 Fluß   Leitfähigkeit   Potential

Die spezifischen Eigenheiten der Umgekehrten Osmose zeigen sich bei der Analyse der treibenden Kräfte  $\Delta \mu_i$ . Im Prinzip gilt für das chemische Potential jeder Lösungskomponente eine Gl. (2) analoge Beziehung

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + p \bar{v}_i \quad (2')$$

Für das mit dem Index  $i=1$  bezeichnete Lösungsmittel kann man den Aktivitätsterm in Gl. (2) unmittelbar durch den zugehörigen osmotischen Druck nach Gl. (3) ersetzen und erhält dann

$$\mu_1 = \mu_1^0 - \pi \bar{v}_1 + p \bar{v}_1 \quad (2), (3)$$

sowie

$$\Delta \mu_1 = \bar{v}_1 (\Delta p - \Delta \pi) \quad (9)$$

Für die Potentialdifferenz des Gelösten, Index  $i=2$ , erhält man aus Gl. (2') durch partielle Differentiation nach  $c_2$  und  $p$  (unter Berücksichtigung von  $\delta \mu / \delta p = \bar{v}$  und mit  $d \ln c = c^{-1} dc$ )

$$\Delta \mu_2 = \frac{RT}{c_2} \Delta c_2 + \bar{v}_2 \Delta p \quad (10)$$

Die partiellen Molvolumina von Wasser und Kochsalz,  $\bar{v}_1$  und  $\bar{v}_2$ , sind in eigenartigem Zufall praktisch gleich (18 ml/mol). Wenn eine hohe Konzentrationsdifferenz  $\Delta c_2$  über die Membran aufrechterhalten wird, bei hochrückhaltenden („dichten“) Membranen also, sinkt der Anteil des Druckes an der treibenden Kraft für den Salzdurchgang bis auf 1 % und kann vernachlässigt werden. – Die Konzentration  $c_2$  ist die Konzentration der externen Lösung, während  $c_1 = c_2$  in Gl. (8) die Salzkonzentration *in* der Membran bezeichnet. Das Verhältnis  $c_{\text{Membran}} / c_{\text{Lösung}}$  ist effektiv ein Verteilungskoeffizient zwischen Membran- und Lösungsphase, im folgenden mit  $K$  bezeichnet.

Bei Einbeziehung dieser treibenden Kräfte in die allgemeine Flußgleichung (8) werden die Transportgleichungen für Wasser und Salz in der Näherung des Lösungs-Diffusionsmodells in folgender Form erhalten<sup>[6]</sup>:

$$\text{Wasser (Lösungsmittel): } F_1 = \frac{c_1 D_1}{RT \Delta y} \bar{v}_1 (\Delta p - \Delta \pi) \quad (11)$$

$$\text{Salz (Gelöstes): } F_2 = \frac{K D_2}{\Delta y} \Delta c_2 \quad (12)$$

Das Resultat dieser Behandlung läßt sich in folgenden Aussagen zusammenfassen: a) Die Permeation des Wassers ist linear von dem über den osmotischen Druck des Rohwassers hinausgehenden Druckinkrement abhängig; b) die Permeation des Salzes ist völlig unabhängig vom Druck; sie ist eine Funktion der Salzkonzentrationen, genauer der Salzkonzentration an den Membrangrenzflächen; c) die beiden Flüsse sind voneinander entkoppelt – weder befördert das permeierende Wasser Salz, noch ist das permeierende Salz von Wasser begleitet.

Eine besondere Eigentümlichkeit der Umgekehrten Osmose wird bei Betrachtung der Salzurückhaltung (R) deutlich, der neben dem Produktwasserfluß ( $F_1$ ) wichtigsten Kenngröße für die Trennpraxis. Die Rückhaltung wird zweckmäßigerweise durch die analytisch erfaßbaren Salzkonzentrationen des Rohwassers ( $'$ ) und Produktwassers ( $''$ ) als

$$R = \frac{c_2' - c_2''}{c_2'}; \quad R \cdot 100 \approx \% \quad (13)$$

oder auch als Entsalzungsverhältnis  $c_2'/c_2''$  ausgedrückt. Da im betrachteten Modell die Salzpermeation von der druckbeeinflussten Wasserpermeation unabhängig ist, steigt die Rückhaltung mit steigendem Druck, einfach weil ein erhöhter Wasserdurchsatz zu einer entsprechend niedrigeren analytischen Salzkonzentration auf der Produktseite führt. Zum Unterschied zur normalen Filtration, auch wenn sie druckbeaufschlagt ist, kann bei der Umgekehrten Osmose der „Erfolg“ der Trennoperation also durch die Wahl des Betriebsdruckes – der neben der Membrancharakteristik einzigen Prozeßvariablen – gesteuert werden. Da sich die Salzkonzentration des Permeats nach dem Verhältnis der beiden Flüsse richtet, ist die Rückhaltung übrigens auch unabhängig von der Membrandicke [vgl. Gl. (14)].

Eine graphische Darstellung der Flüsse und resultierenden Rückhaltung in der vereinfachten, dabei aber bemerkenswert brauchbaren Betrachtungsweise des Lösungs-Diffusionsmodells gibt Abbildung 3. Die als Orientierungshilfe angegebenen Zahlenwerte gelten für die Meerwasserentsalzung nach dem derzeitigen Stand der Umkehrosmose-Technik. (Auf die Produktionsleistung bezogen entspricht die Membranfläche

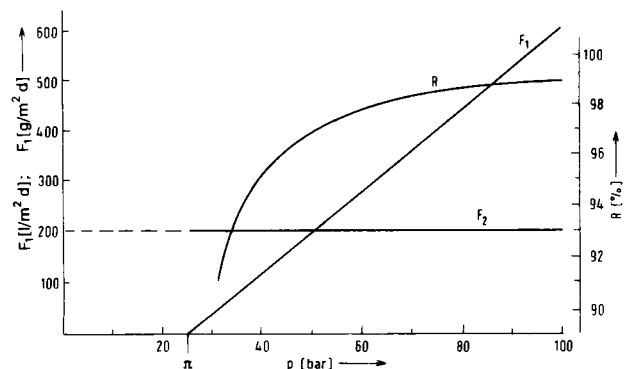


Abb. 3. Meerwasserentsalzung in der Näherung des Lösungs-Diffusionsmodells.  $F_1$ ,  $F_2$  = Diffusionsfluß von Wasser bzw. Salz;  $R$  = Salzurückhaltung;  $p$  = äußerer Druck,  $\pi$  = osmotischer Druck.

ungefähr der Wärmetauscherfläche von Verdampferanlagen.) Wie erläutert sind  $F_1$  und  $R$  druckabhängig, nicht dagegen  $F_2$ .

Der Betriebsdruck der angewandten Umkehr-Osmose beträgt in der Regel  $3\pi$ , d.h. er wird dem osmotischen Druck des Rohwassers so angepaßt, daß eine hinreichende Rückhaltung (= Entsalzung) gewährleistet ist (etwa 75 bar bei Meerwasser). Im Betrieb ist die Salzkonzentration an der Rohwasserseite der Membran allerdings höher als die analytische Konzentration ( $c_2'$ ), weil sich zurückbleibendes Salz in der Membrangrenzschicht „staut“. Die nachteiligen Effekte dieser „Konzentrationspolarisation“ kann man aus den Flußgleichungen ablesen: Mit steigendem osmotischem Druck geht nach Gl. (11) das wirksame Druckinkrement (der effektive Druck) und folglich der Produktwasserfluß zurück; außerdem erhöht ein Konzentrationsanstieg in der Membrangrenzschicht nach Gl. (12) den absoluten Salzdurchgang. Sinngemäß ist die Stofftrennung durch Umgekehrte Osmose selbst ein Polarisationsvorgang, bei dem die soeben beschriebenen stationären Effekte sich graduell einstellen, wenn das Rohwasser eine Verfahrensstrecke aus Membranen beliebiger Geometrie überströmt. Die einzige praktische Handhabe zur Beherrschung der Konzentrationspolarisation bietet die Fördergeschwindigkeit über die Membranen – ein Problem der hydraulischen Apparateauslegung.

Den bisherigen Ausführungen läßt sich entnehmen, daß die diffusionskontrollierte Umgekehrte Osmose vom Arbeitsprinzip her beinahe als Universalverfahren gelten mag, daß jedoch in der Anwendung auf praktische Stofftrennungen einige verfahrenstypische Beschränkungen existieren. Bei der Elektrolyttrennung ist das Verfahren, wie erwähnt, auf verdünnte Lösungen beschränkt – das Tote Meer (osmotischer Druck  $> 200$  bar) ist beim besten Willen nicht umkehr-osmotisch zu entsalzen. Es ist womöglich mehr als Zufall, daß die günstigsten Ergebnisse gerade bei „physiologischen“ Salzkonzentrationen (um 1 %) erzielt werden, läßt dies doch vermuten, daß synthetische (technische) Membranen nicht grundsätzlich verschieden von biologischen Membranen sind (wenn auch sicher weniger wählerisch). Es ist zudem (und auf den ersten Blick unerwartet) nicht einmal wünschenswert, die Natur wesentlich zu übertreffen: Je höher die Permeation des Wassers ist, desto stärker wird auch die Konzentrationspolarisation. Bei den bekannten Apparateformen soll der Produktwasserfluß aus Gründen der hydraulischen Beherrschung einen Wert von etwa 2000 l Permeat je  $m^2$  Membranfläche und Tag nicht übersteigen. Einige Brackwassermembranen erreichen diesen Wert bereits; Meerwassermembranen erzielen selten mehr als  $500 \text{ l m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Eine weitere Einschränkung, die nur sehr zögernd als ein Problem von grundsätzlicher Bedeutung für die Umgekehrte Osmose erkannt worden ist, betrifft die Tatsache, daß natürliche Rohwässer niemals frei von Kolloiden und Schwebstoffen – lebend und tot – sind, die sich in der Membrangrenzschicht in einer Umgebung relativ hoher Elektrolytkonzentration ansammeln. Das durch Belagbildung („fouling“) verursachte zeitliche Nachlassen der Produktwasserausbeute ist der eigentlich limitierende Faktor bei der technischen Umgekehrten Osmose.

#### 4. Membraneigenschaften

Bei der Erörterung der konzeptgegebenen Möglichkeiten ist eine Frage von besonderem Reiz, ob nämlich – ausgehend

von einem geeigneten Transportmodell – Membranen auf spezifische Trennprobleme zugeschnitten werden können. Zwar gibt auch das Lösungs-Diffusionsmodell nur wenig Auskunft darüber, wie eine Membran wirklich funktioniert, doch leistet es gute Dienste bei der planmäßigen Suche nach osmotischen Membranen. Diese umfaßt zwei völlig getrennte Problembereiche, die gesondert bearbeitet werden müssen: Es ist ein Material (Polymer oder polymerisationsfähig) zu finden, das in seinen Permeabilitätseigenschaften zwischen den zu trennenden Komponenten unterscheidet, und es muß ein Verfahren gefunden werden, aus diesem Material eine leistungs- und widerstandsfähige Membran herzustellen.

In den Flußgleichungen (11) und (12) ist die „Leitfähigkeit“ des Membranmaterials für Lösungsmittel und Gelöstes durch die Permeabilitäten  $c_1 D_1$  bzw.  $K D_2$  repräsentiert, die z.B. in Absorptions-Desorptions-Experimenten bestimmt werden. Am gründlichsten untersucht für Zwecke der osmotischen Entsalzung sind die beiden Stoffklassen der Celluloseacetate und der aromatischen Polyamide, deren Permeabilitäten für Wasser und Kochsalz in Tabelle 1 aufgeschlüsselt sind<sup>[8,9]</sup>

Tabelle 1. Wasser- und Salzpermeabilitäten ( $c_1 D_1$  bzw.  $K D_2$ ) in homogenen Membranfilmen. CA = Celluloseacetat; CTA = Celluloseetriacetat; PA = aromatisches Polyamid.

Membran	Acetyl [%]	H <sub>2</sub> O		NaCl	
		$c_1$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$D_1$ [cm <sup>2</sup> /s]	$K$ [a]	$D_2$ [cm <sup>2</sup> /s]
CA	33,6	0,29	$5,7 \cdot 10^{-6}$	0,17	$2,9 \cdot 10^{-8}$
CA	37,6	0,20	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,060	$4,3 \cdot 10^{-9}$
CA	39,8	0,16	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,035	$9,4 \cdot 10^{-10}$
CTA	43,2	0,12	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,015	$3,9 \cdot 10^{-11}$
PA	—	0,49	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,2	$1,2 \cdot 10^{-10}$

[a]  $K = (\text{g NaCl/cm}^3 \text{ Film})/(\text{g NaCl/cm}^3 \text{ Lösung})$ .

Die Selektivität ist hiernach in erster Linie den unterschiedlichen Beweglichkeiten (Diffusionskoeffizienten  $D$ ) zuzuschreiben, die – im Beispiel der Celluloseacetate – zudem besonders empfindlich gegenüber dem Acetylgehalt sind.

Die Permeation des Wassers steht in unmittelbarer Beziehung zum Wassergehalt der Membranphase ( $c_1$ ), was die Materialauswahl von vornherein auf hydrophile Polymere einengt. Da der Membranwassergehalt sich direkt in der Produktionsleistung niederschlägt, ist er eine höchst bedeutsame Zielgröße bei der Membranentwicklung – zugleich aber auch Gegenstand begrifflicher Unklarheit: Ein Membranmaterial kann das Wasser in zwei durchaus verschiedenen Einlagerungszuständen enthalten, nämlich als molekular in der Membranmatrix gelöstes „Primärwasser“ und als in Form von Tröpfchen oder Porenflüssigkeit vorliegendes „Sekundärwasser“. Während der gesamte Flüssigkeitstransport sicher von beiden abhängt, ist das Primärwasser kein Beförderungsmittel für den Salztransport, wohl aber das Sekundärwasser. Im Sinne der vom Lösungs-Diffusionsmodell postulierten Entkopplung der Flüsse von Wasser und Salz ist der in Gl. (11) und Tabelle 1 erscheinende Wassergehalt  $c_1$  ausschließlich Primärwasser. Die mit steigendem Gesamtwassergehalt irgendwann einsetzende Porenbildung gibt sich durch einen plötzlichen Anstieg im Salzdurchgang zu erkennen<sup>[10]</sup>. Die gelegentlich anzutreffende Bezeichnung „Porosität“ für den analytischen Gesamtwassergehalt ist deshalb irreführend.

Mit Hilfe der Permeabilitätsdaten läßt sich die theoretische oder stoffeigene („intrinsic“) Salzrückhaltung  $R$  eines prospek-

tiven Membranmaterials für angenommene Konzentrations- und Druckbedingungen berechnen. Die Salzkonzentration im Permeat ( $c_2'$ ) ist durch die relativen Flüsse von Salz und Wasser nach

$$c_2' = \frac{F_2}{F_1} c_1' \quad (14)$$

gegeben und daher unabhängig von der Membrandicke. Mit den Flußgleichungen des hier betrachteten Modells [Gl. (11) und (12)] erhält man aus Gl. (13) und (14) den Ausdruck

$$R = \left[ 1 + \frac{K D_2 RT}{c_1' D_1 \bar{v}_1 (\Delta p - \Delta \pi)} \right]^{-1} \quad (15)$$

worin  $c_1'$  die Wasserkonzentration des Permeats ist, praktisch also 1,0 g/cm<sup>3</sup>. Eine Membran aus CA-39,8 (vgl. Tabelle 1), die bei einem Betriebsdruck von 100 bar einer 3,5proz. NaCl-Lösung ausgesetzt wird, hat hiernach eine Salzrückhaltung von 99,8 % – wohlgernekt „stoffeigen“<sup>[11]</sup>.

Während sich die Suche nach geeigneten osmotischen Materialien noch auf einige Modellaussagen stützen kann, ist die Herstellung von Membranen aus diesen Stoffen eine weitgehend empirische Angelegenheit, eine von Erfahrungen geleitete Kunst. Da der Produktwasserfluß nach Gl. (11) umgekehrt proportional zur Membrandicke  $\Delta y$  ist, diese aber ohne Einfluß auf die Rückhaltung bleibt, haben alle Bemühungen das eine Ziel: Die Membranen so dünn wie ohne Beeinträchtigung durch Fehlstellen möglich zu machen. Erreicht wird dies mit Hilfe eines bunten Sortiments an Rezepturen und Arbeitsvorschriften, immer mit dem Ergebnis, daß die eigentliche Membran als homogene „Haut“ erscheint, die eine poröse Trägerschicht einseitig überzieht.

Bei „integral-asymmetrischen“ Membranen geht die Schichtstruktur aus einem geschlossenen Herstellungsgang mit ein- und demselben Polymer hervor. Bei „zusammengesetzt-asymmetrischen“ Membranen (Kompositmembranen) wird die Deckschicht gesondert aufgetragen, entweder in Form eines ultradünnen homogenen Polymerfilms oder durch Beschichten mit einer Polymer- oder reaktiven Monomerlösung. Die Hautstärke der integral-asymmetrischen Membranen, deren typische Vertreter die inzwischen klassischen Celluloseacetatmembranen nach *Loeb-Sourirajan*<sup>[12]</sup> sind, wird 1000 Å (0,1 µm) kaum unterschreiten; Kompositmembranen, insbesondere die neueren Polyamidvarianten<sup>[13]</sup>, mögen eine effektive Stärke von 200 Å erreichen. Es sind dies die beiden aussichtsreichsten (und einzig kommerziell verwendeten) Stoffklassen unter einer Vielfalt von Kandidaten, die bis heute auf ihre umkehr-osmotische Eignung geprüft worden sind<sup>[14]</sup>. Sie verdanken ihren Erfolg nicht allein ihren günstigen Stoffeigenschaften, sondern vor allem dem Umstand, daß diese Eigenschaften sich hier auf die Membranform übertragen lassen.

Das Bild der auf Stoffeigenschaften basierenden („intrinsic“) Membran, das alle Herstellungs- und Betriebsumstände außer acht läßt, hat manche Verwirrung gestiftet. Experimentell am nächsten kommt diesem Konzept eine Laboratoriumsmembran in kurzzeitigen Umkehrosmose-Versuchen ohne Entnahme mit „sauberen“ Salzlösungen, wenn man nur die Ausgangsleistung („initial performance“) betrachtet. Die wirkliche Leistung von Produktionsmembranen unterliegt nicht nur den für einen osmotischen Trennprozeß typischen Beschränkungen, sondern auch der technischen Auslegung der Apparate, in denen sie verwendet werden.

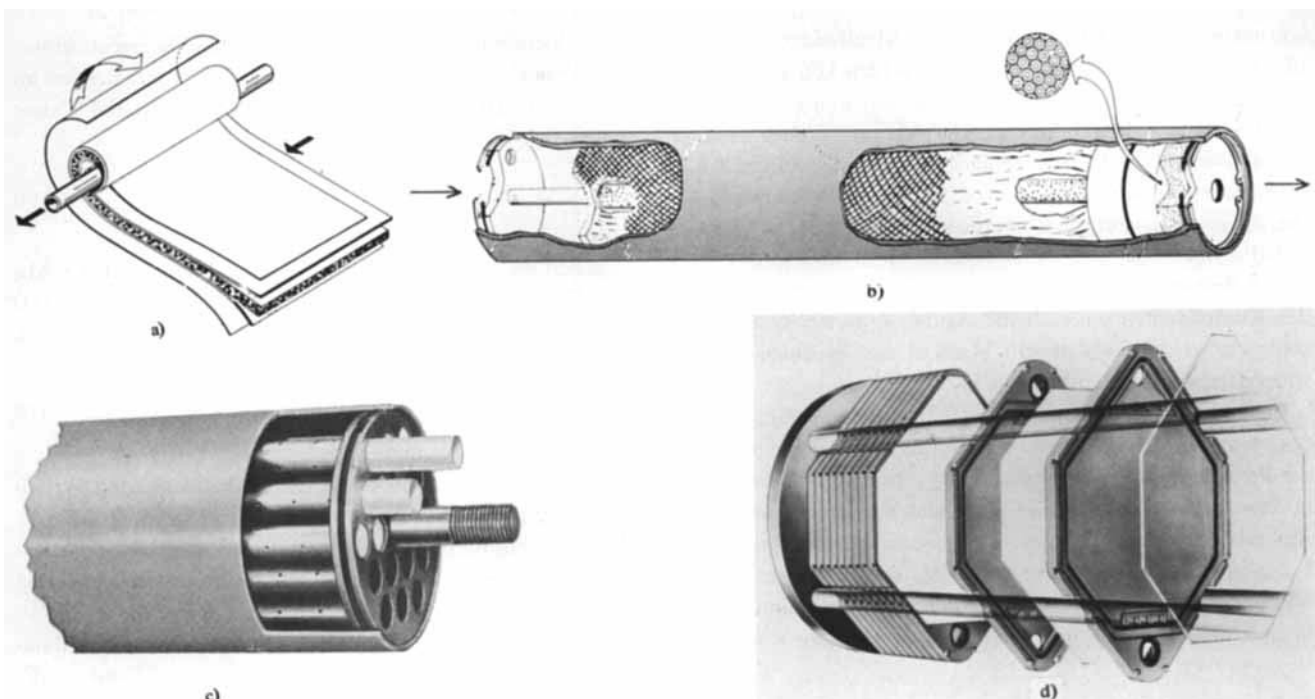


Abb. 4. Modulkonzepte der angewandten Umkehr-Osmose. Geschlossene Systeme mit vorfabrizierten Elementen mit a) spiralgewickelten Flachmembranen oder b) gebündelten Hohlfasermembranen; offene Systeme mit zugänglich installierten Membranen c) in Schlauchform oder d) als Flachzuschnitte in Serienanordnung. Gemeinsames Merkmal sind die druckfest montierten Membranen [15].

Wichtige Auslegungsformen der angewandten Umkehr-Osmose (als Modulkonzepte bezeichnet) sind summarisch in Abbildung 4 dargestellt. Die unterschiedlichen Formen sind mehr als nur geometrische Varianten der Membrannutzung: Sie bilden jeweils eigene Verfahrenskonzepte mit unterschiedlicher Eignung und Anpassungsfähigkeit an natürliche Rohwasserbedingungen. Die geschlossenen Systeme (Abb. 4a und 4b), die eine ausgeklügelte Wasservorbehandlung erfordern, bieten sich dann an, wenn es auf kontinuierlichen Mengendurchsatz bei relativ gutartigem Rohwasser ankommt, während den weniger empfindlichen offenen Systemen (Abb. 4c und 4d) auch schwierige Rohwässer und extreme Betriebsbedingungen bei im allgemeinen kleinen Kapazitäten zugänglich sind.

## 5. Ausblick

Die Umgekehrte Osmose ist ein vielversprechendes und weit entwickeltes Stofftrennungsprinzip eigener Art, dessen Glaubwürdigkeit als technische Einheitsoperation allerdings durch übereifriges Extrapolieren des konzeptgemäß Möglichen auf die Widrigkeiten wirklicher Rohwässer eingeschränkt ist. Die künftige Entwicklung wird der Zuverlässig-

keit des Verfahrens mehr Aufmerksamkeit widmen müssen als der isolierten Suche nach der Wundermembran.

Eingegangen am 8. März 1977 [A 181]

- [1] R. A. Robinson, R. H. Stokes: Electrolyte Solutions. 2. Aufl. Butterworths, London 1970.
- [2] O. Levenspiel, N. de Nevers, Science 183, 157 (1974).
- [3] K. W. Böddeker, H. Strathmann, Chem. unserer Zeit 8, 105 (1974).
- [4] J. O. Kessler, C. D. Moody, Desalination 18, 297 (1976).
- [5] S. Loeb, J. Membr. Sci. 1, 49 (1976).
- [6] U. Merten: Desalination by Reverse Osmosis. MIT Press, Cambridge, Mass. 1966.
- [7] R. Schlögl, Jahrb. Max-Planck-Ges. 1969, 135.
- [8] H. K. Lonsdale, U. Merten, R. L. Riley, J. Appl. Polym. Sci. 9, 1341 (1965).
- [9] M. A. Frommer, J. S. Murday, R. M. Messalem, Eur. Polym. J. 9, 367 (1973).
- [10] H. Strathmann, U. v. Mylius, Proc. 5th Int. Symp. Fresh Water from the Sea 4, 189 (1976).
- [11] R. L. Riley, H. K. Lonsdale, C. R. Lyons, U. Merten, J. Appl. Polym. Sci. 11, 2143 (1967).
- [12] S. Loeb, S. Sourirajan, Adv. Chem. Ser. 38, 117 (1962).
- [13] R. L. Riley et al., Proc. 1st Desalination Congr. of the American Cont. 1976, Paper II-1.
- [14] L. Dresner, J. S. Johnson, Jr. in K. S. Spiegel, A. D. K. Laird: Principles of Desalination. 2. Aufl. Academic Press, New York, im Druck.
- [15] Abb. 4a: UOP/Ajax; Abb. 4b: Du Pont; Abb. 4c: PCI/Harwell; Abb. 4d: GKSS.