

Erfahrungen und Anwendungspotential der Nanofiltration

Prof. Wolfgang M. Samhaber
Institut für Verfahrenstechnik
Johannes Kepler Universität Linz
A-4060 Leonding, Welser Straße 42

Einleitung

Auf dem Gebiete der Wasseraufbereitung und Trinkwassergewinnung aus Meerwasser gehören Membrantrennverfahren seit über 40 Jahren zum Stand der Technik. Die Nanofiltration, die in ihren Anfängen als Vorreinigungsprozess vor Umkehrosmoseanlagen eingesetzt worden ist, entwickelte sich in den letzten 25 Jahren in der Prozessindustrie als selektives und schonendes Aufarbeitungsverfahren für wasserlösliche Produkte und hat sich heute jene Anerkennung erworben, die ihr auch aufgrund des breiten Anwendungsbereiches zuerkannt werden muss.

Trennverfahren mit NF-Membranen werden in der Verfahrenstechnik den thermischen Trennverfahren zugezählt und weisen hier vielmals Vorteile als Alternative zu den klassischen Trennverfahren wie Extraktion, Verdampfung, Ionenaustausch und Sorptionsverfahren auf.

Membrantrennverfahren mit Porenmembranen werden hingegen den mechanischen Stofftrennverfahren zugeordnet, sofern sie zur Trennung von feindispersen festen Phasen aus Flüssigphasen eingesetzt werden. Damit wird dem aufmerksamen Leser bereits klar, dass bei der Trennung von Lösungskomponenten eine andere Art von Membranen notwendig wird, die man in diesem Sinne auch als unter nicht-poröse bzw. auch dichte Membranen bezeichnet. Dies sollte vorerst nur auf die daraus resultierenden und nicht ganz so einfach zu definierenden NF-Membranen hinweisen, wobei die Unterscheidung zwischen Umkehrosmose und Ultrafiltration in einem eigenen Abschnitt noch detaillierter Behandlung finden wird.

Das Trennpotential nicht-poröser Membranen ist sehr groß und nur durch die Einschränkungen aufgrund von mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften der Membranwerkstoffe begrenzt. Neben diesen inhärenten Werkstoffeigenschaften ist aber noch neben Stabilität und Beständigkeit die Regenerierbarkeit von verschmutzten Membranoberflächen ein wesentlicher Faktor, der die Anwendbarkeit aufgrund der Eigenschaften und Zusammensetzungen des zu trennenden Systems mitbestimmt.

Vorteile der Nanofiltration

Der generelle Vorteil bei Membrantrennprozessen gegenüber anderen Trennverfahren, sieht man von Pervaporation und Membrandestillation ab, ist grundsätzlich darin begründet, dass Membrantrennverfahren ohne Phasenänderungen funktionieren und daher auch weniger Energie für den Trennprozess benötigen. Neben diesem energetischen Vorteil bestehen aber noch eine Reihe anderer Vorteile, die Membrantrennverfahren auszeichnen. Trennungen können bei Umgebungstemperaturen und darunter und daher auch schonender und mit einer höheren Qualitätsausbeute ausgeführt werden als dies bei den klassischen Verfahren der Fall ist, wodurch sich zum Beispiel für die Aufarbeitung von empfindlichen Wirkstoffen oder von flüchtigen Produktkomponenten druckgetriebene Membrantrennverfahren anbieten.

Des Weiteren weisen Membrantrennverfahren einen einfachen apparativen Aufbau auf. Ein wesentlicher Vorteil der Trennung mit Membranen ist auch noch darin zu sehen, dass diese Trennprozesse geschlossen und inertisiert stattfinden können, also gelöste Produkte geschützt vor beispielsweise Luftsauerstoff innerhalb der Anlage gefahren werden können. Flüchtige Stoffkomponenten eines aufzutrennenden Systems werden daher im aufzutrennenden System gehalten, und werden im Produkt gewonnen; bei Eindampfung oder Destillation werden diese hingegen in entsprechenden Konzentrierungs- oder Fraktionierungsprozessen durch die dabei erforderlichen Phasen- und eventuell auch Druckänderungen desorbiert, gestrippt oder ausgetrieben, was dabei wiederum in speziellen Fällen zu Qualitätseinbußen führen kann.

Nachteile der Nanofiltration

Die Nanofiltration weist aber naturgemäß auch jene Nachteile auf, die den Membranverfahren ganz allgemein eigen sind. Es sind dies jene Faktoren, die die Membranprozesse als auf Verschmutzungen sehr empfindlich reagierende Verfahren darstellen, welche jedoch die Rektifikation und Eindampfung nur in geringem Maße beeinflussen. Als ein wesentlicher Faktor können hierbei kolloidale Inhaltsstoffe gesehen werden, die die Membranoberflächen belegen, die selektiven Trenneigenschaften im Prozess verändern und zuletzt noch die Regenerier- bzw. Reinigungseigenschaften der Membranoberflächen nachhaltig beeinflussen oder reduzieren können.

Systematik und Abgrenzung der Nanofiltration

Die Nanofiltration ist neben der Mikrofiltration, Umkehrosiose und Ultrafiltration der vierte druckgetriebenen Membrantrennprozess, dessen erste Anwendungen aus den 70er Jahren bekannt sind. Zum Beispiel hatten DDS, Desalination bzw. Osmonics bereits Mitte der 70er Jahre derartige Membranen im Programm, ohne wahrscheinlich das breite Anwendungspotenzial dieser Membranen damals noch abschätzen zu können.

Rudimentär lässt sich die Nanofiltration zwischen Umkehrosiose und Ultrafiltration einordnen, wobei sich der Name Nanofiltration erst in den 80er Jahren eingebürgert hat, wogegen in den aus dem Jahr 1986 von der European Society of Membrane Science and Technology herausgegebenen Richtlinien zur Terminologie der druckgetriebenen Membrantrennoperationen die Nanofiltration immer noch unerwähnt geblieben ist.

In den IUPAC-Empfehlungen von 1996 wird in der "Terminology for membranes and membrane processes" die Nanofiltration dann auch beschrieben und zwar mit: „pressure-driven membrane-based separation process in which particles and dissolved molecules smaller than about 2 nm are rejected“.

Die Ultrafiltration, die sich auf der einen Seite mit der Nanofiltration überschneidet, wird im weiteren darin als Trennprozess beschrieben, in dem Partikeln zwischen 2 nm und 0,1 µm getrennt werden können und auf der anderen Seite, wo sich die NF mit der Umkehrosiose (RO) überdeckt, wird die RO wiederum als Trennprozess beschrieben, in dem der angelegte Druck zu einem selektiven Transport des Lösemittels entgegen der osmotischen Druckdifferenz führt (liquid-phase pressure-driven separation process in which applied transmembrane pressure causes selective movement of solvent against its osmotic pressure difference).

An dieser Stelle müssen wir noch die Unterscheidung zwischen porösen und dichten Membranen treffen, wobei dichte Membranen keine bestimmbar Poren aufweisen und somit auch als quasi nicht-poröse Membranen bezeichnet werden (nach der IUPAC-Terminology 1996: „dense (non-porous) membrane: membrane with no detectable pores“). Die Trennmechanismen in diesen Membranen funktionieren ganz allgemein auf Basis unterschiedlicher diffusiver oder konvektiver Stofftransportvorgänge.

Gewinnt man also selektiv ein Lösemittel aus einer Lösung entgegen dem in der Lösung vorhandenen osmotischen Druck, so ist dies gem. der IUPAC-Empfehlung als RO-Prozess zu bezeichnen. Dieser Prozess ist natürlich mittels einer dichten bzw. nicht-porösen Membrane auszuführen. So werden jene Membranprozesse als RO Trennprozesse verstanden, in denen zur Konzentrierung von Lösungen osmotische Drücke überwunden werden müssen, die in der Größenordnung des aufzubringenden Betriebsdruckes liegen, wie es das klassische Beispiel der Meerwasserentsalzung zeigt, wo osmotische Drücke je nach Salzgehalt zwischen 20 und 30 bar liegen können und die Betriebsdrücke üblicherweise zwischen 40 und 60 bar. Die Charakterisierung von RO-Membranen geschieht mittels ihres NaCl-Rückhaltes unter Angabe der entsprechenden Prozessbedingungen. Diese Rückhalteraten der in der Wasseraufbereitung verwendeten RO-Membranen liegen für einwertige Ionen normalerweise bei 95 bis 99,5%.

Betrachten wir nun eine Anwendung, in der beispielsweise aus einer Peptidlösung selektiv das Lösemittel mittels einer dichten Membrane abgetrennt werden soll, so wird dieser Prozess naturgemäß auch entgegen dem osmotischen Druck erfolgen müssen und damit wäre hier definitionsgemäß von einem Umkehrosioseprozess zu sprechen, der hier aber mit einer heute üblicherweise bezeichneten Nanofiltrationsmembrane ausgeführt werden kann, die ja selektiv nur das Lösemittel, aber nicht das gelöste Peptid permeieren lässt.

In einem anderen Fall, in dem die Trennung zweier gelöster Komponenten in stark saurer Lösung stattfinden soll, wird eine sehr dichte Membrane benötigt, um die erforderliche Selektivität zur Trennung der gelösten Komponenten zu erreichen. In speziellen Fällen sind dafür sogar RO-Membranen einzusetzen, obgleich der Prozess gemäß obiger Definition als Nanofiltrationsprozess zu bezeichnen ist.

Ohne hier mit diesen Definitionen Verwirrung zu stiften, zeigt sich also bei speziellen Anwendungsfällen nicht unbedingt durch die verwendete Membrane, ob nun ein Nanofiltrations- oder ein Umkehrosioseprozess vorliegt.

Nicht-poröse Membranen, wie sie in RO- und NF-Trennprozessen verwendet werden, unterscheiden sich in ihrem Lösungs-/Diffusionsverhalten hinsichtlich des reinen Lösemittels und auch hinsichtlich des Stofftransports gelöster Komponenten. In Tabelle 1 sind die einen NF- oder RO-Prozess bestimmenden Kriterien nochmals schematisch dargestellt:

Prozessmerkmale hinsichtlich	Umkehrosmose (RO)	Nanofiltration (NF)
Transport	nur das Lösemittel	spez. gelöste Komponenten
Membranstruktur	nicht-porös	nicht-porös
gelöster Komponenten	hält alle zurück	selektiv für gelöste Komponenten

Tabelle 1: Prozesskriterien zu RO und NF-Trennungen

Charakterisierung von NF-Membranen

Die Nanofiltration ist hinsichtlich ihrer Trennpotentiale, wie schon oben erwähnt, in das Übergangsgebiet zwischen Umkehrosmose und Ultrafiltration einzuordnen.

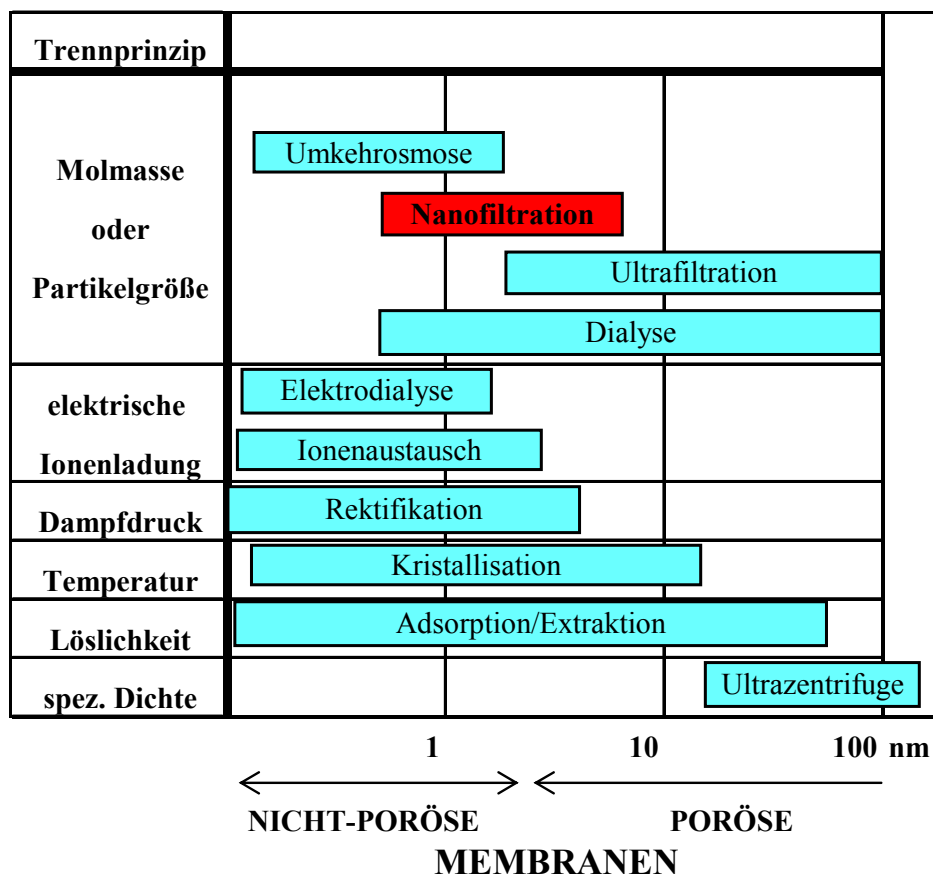


Abbildung 1: Bezug der Nanofiltration zu klassischen Trennoperationen mit Trennprinzipien

NF-Membranen sind wie RO-Membranen nichtporöse Membranen, weisen jedoch für einwertige Ionen einen Rückhalt von unter 90% auf, für zweiwertige hingegen einen Rückhaltewert, der oftmals noch über 90% liegt. Diese so bei NF-Membranen ausgeprägte (Ionen-)Selektivität zwischen ein- und mehrwertigen Ionen basiert auf dem unterschiedlichen Lösungs- und Transportverhalten von hydratisierten Ionen in der aktiven Membranstruktur, wobei einwertige, hydratisierte Ionen eine höhere Mobilität als mehrwertige Ionen in der für den Trennprozess aktiven Membranschicht zeigen. Bei niedrigen Ionenkonzentrationen spielen für das Trennverhalten noch negative Festionenladungen in der aktiven Membranschicht eine Rolle. Der Stofftransport in NF-Membranen findet zum einen Teil durch Diffusion statt, zum anderen können auch kleinere Ionen oder weniger stark hydratisierte Ionen konvektiv durch einen sogenannten viskosen Fluss durch die Membrane transportiert werden, im Gegensatz zu größeren und vollständig hydratisierten Ionen, die sich teils nicht mehr in der Membranstruktur lösen und somit auch nicht transportiert werden können.

Die Trennschnitte bei NF-Membranen hinsichtlich gelöster Stoffe liegen zwischen 200 und 1000 g/mol, wogegen diese sich bei sehr dichten RO-Membranen bei 100 g/mol zeigen (siehe dazu auch Tabelle 3). Die Charakterisierung und Unterscheidung verschiedener NF-Membranen stellt sich in der Praxis nicht so einfach dar, wie diese bei RO-Membranen über den Salzurückhalt bei bekannten Prozessbedingungen getroffen werden kann.

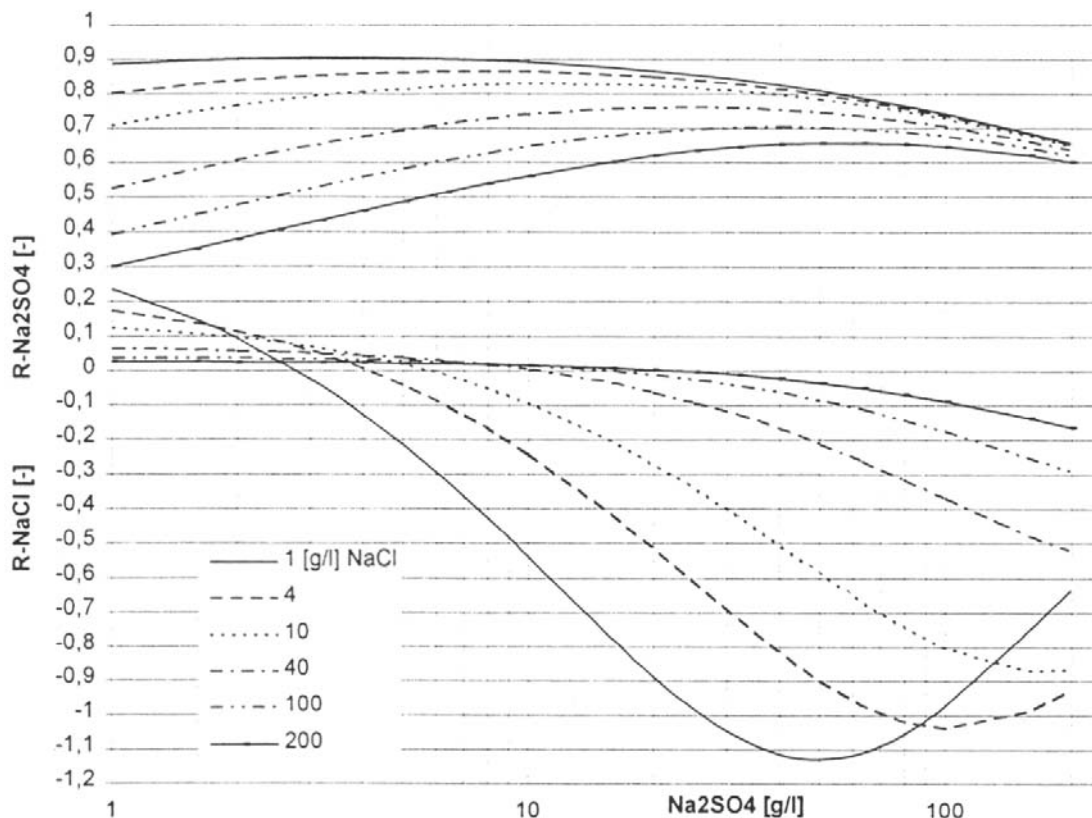


Abbildung 2: Charakterisierung der Desal G5 mittels R_{NaCl} und $R_{Na_2SO_4}$ bei einem konstanten Fluss $J_v = 5,8 \cdot 10^{-6}$ m/s und unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen [4]

Um geeignete Vergleiche anstellen zu können, werden zumindest die Rückhaltevermögen in Funktion der Permeatstromdichten von zumindest einem einwertigen und einem zweiwertigen Salz benötigt.

Dass der Vergleich von unterschiedlichen Typen von NF-Membranen nicht so einfach ist wie bei RO-Membranen wird dem Anwender klar vor Augen geführt, wenn in einem Produktionsprozess ein bestimmter NF-Membrantyp durch einen alternativen Membrantyp eines anderen Herstellers ausgetauscht werden soll.

Die Daten der Hersteller sind vergleichbar mit jenen, wie sie für RO-Membranen zur Verfügung gestellt werden, wobei mitunter auch Rückhalteraten von dem einen oder anderen zweiwertigen Salz als weiterer Richtwert spezifiziert ist.

In Tabelle 2 sind Daten einer Membrane aus einem älteren Bericht aufgezeigt, der diese Membrane unter dem Titel Umkehrosiose einordnete. Leider sind heute derartige Daten nicht mehr in den Spezifikationen von NF-Membranen verfügbar, die in dieser Darstellung doch eine eindruckliche Charakterisierung dieses Membrantyps erbracht haben. Es lässt sich aus dieser Zusammenstellung der Werte für diese NF-Membrane ein hinsichtlich Nitrat auffallendes Trennverhalten erkennen, da normalerweise Nitrat sehr gut durch dichte Membranen permeiert. Gemäß [1] wird üblicherweise bei NF-Membranen ein steigender Anionen-Rückhalt NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} und bei Kationen eine Reihenfolge von H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} beobachtet.

	Anion	OH	F	Cl	NO3	Br	HCO3	I	PO4	SO4
Cation	MW	17	19	35	62	80	61	127	95	96
H	1			32	43					15
NH4	18			13						
Li	7			17						
Na	23	2	14	15	19	23	25	32	33	55
K	39		20	13						56
Cs	133			13						
Mg	24			4	5					9
Ca	40			3						
Ni	59			3						
Cu	64			2						7

Tabelle 2: Rückhalt anorganischer Ionen NTR-7410 Nitto Report 601 [3]

In Tabelle 2 sind aus einem Nitto-Report charakterisierende Rückhaltedaten von 0,2%igen Lösungen der einzelnen Salze bei 10 bar und 25°C bestimmt worden.

Das Verhalten eines einzelnen Salzes ist bei NF-Trennungen aber unterschiedlich zu jenen Rückhaltewerten, die für das betrachtete Salz in einem komplexen System zu beobachten sind. Eine Interpretation zeigt sich schon an diesem Beispiel als sehr schwierig, will man Einzelsalzurückhaltedaten als Grundlage für die NF-Membranauswahl verwenden. Was für die Umkehrosiose der Salzurückhalt, und der molekulare Trennschnitt für die Ultrafiltration als charakterisierende Größen gegeben ist, das fehlt noch für die Nanofiltration. Bei Nanofiltrationsprozessen ist man bei der Membranevaluierung im hohen Maße auf Erfahrung angewiesen, und Untersuchungen realer Trennsysteme sind in den meisten Fällen unumgänglich.

Trenneigenschaften dichter Membranen

Üblicherweise werden die Trenneigenschaften der NF wie schon erwähnt zwischen den bekannten Verfahren der Umkehrosmose und der Ultrafiltration eingeordnet, obgleich der Übergang von einer dichten nicht-porösen Struktur zu einer porösen Trennschicht nicht stetig sein kann. Typische RO-Membranen besitzen NaCl-Rückhalte über 90% und halten Inhaltsstoffe mit einer Molmasse über 100 kmol/kg vollständig zurück. In der Tabelle 1 sind Daten über Membranrückhalte der PEC 1000 von Toray zusammengestellt [2].

Functional Group	Solute	Conc. %	MW kg/kmol	RO-Performance	
				Rejection %	Flux l/m ² h
Alcohol	Methanol	5	32	41,0	15,8
	Ethanol	5	46	92,0	12,5
	i-Propanol	5	60	99,5	13,3
	n-Butanol	5	74	99,0	12,5
	Benzylalcohol	4	108	82,0	4,2
	Ethylene Glycol	5	62	94,0	15,0
	Propylene Glycol	5	76	99,7	16,7
	Glycerine	5	92	99,9	17,9
	Phenol	1	94	99,0	10,0
Carboxylic Acid	Formic Acid	5	46	34,0	21,7
	Acetic Acid	5	60	91,0	15,4
	Propionic Acid	5	74	97,0	16,3
	Butyric Acid	5	88	99,0	15,8
	Oxalic Acid	0,5	90	99,1	28,8
	Lactic Acid	5	90	99,6	19,6
Ketone	Acetone	4	58	97	12,1
Ester	Ethyl Acetate	4	88	99,2	7,5
Ether	Tetrahydrofuran	5	72	99,8	11,7
Amine	Ethylene Diamine	5	60	99,5	3,3
Sulfoxide	Dimethylsulfoxide	5	78	99,6	14,2
Sugar	Lactose	5	360	99,9	20,8

Tabelle 3: Basic RO Performance of PEC-1000 Membrane for various solutes in aqueous solutions (organic solutes evaluated at 800 psi and 25°C)

In diesem Report sind parallel dazu auch die anorganischen Salzzückhalte mit dieser Membrane angegeben, wobei alle Werte zwischen 99,50 und 99,95% liegen mit Ausnahme der Nitratsalze, deren Rückhalt mit dieser sehr dichten Membrane mit 99% angegeben wird.

Würde man für die Aufarbeitung einer methanolischen Extraktlösung das gelöste Methanol vom im Extrakt auch gelösten Wirkstoff trennen, hätten wir wiederum bei einer sehr dichten Membrane einen NF-Prozess vorliegen, da ja aus dem Extrakt nicht selektiv Wasser abgetrennt wird, was eben nicht der Definition eines RO-Prozesses entspricht.

Kommerzielle Nanofiltrationsmembranen

Hersteller	Membrane	aktive Schicht	pH	P _{max} MPa	T _{max} °C	R _{NaCl} %	Fluss l/m ² /h	Testbed. °C g/l/MPa
Applied Membranes Inc.	NF3	-	4-11	30	45	30	52	25/2/1
DOW-Filmtec	NF 270	PA	2-11	4,1	40	50 (CaCl ₂)		25/2/0,5
DSS-Alfa Laval	NFT 50	- /PP/PE	2-10	10	50	99 (MgSO ₄)		
FLUID SYSTEMS	SR 2	TFC	4-9	0,24	45	10-30	50,8	25/2/0,38
FLUID SYSTEMS	SR 3	TFC	4-10	3,45	50	30-50	34,5	25/5/0,66
GE Osmonics-	Desal 5 (DK)	PA/PS/PE	4-11	6,8	90	50	38	25/1/0,7
GE Osmonics-	Desal G10 (GH)	PA/PS/PE	4-11	6,8	90	30	38	25/1/0,7
Hydranautics	ESNA		2-11	4,14	40	85		25/0,5/0,52
KOCH SelRo	MPS 32	-	0-14	4,1	80	70	64	30/5/3,1
KOCH SelRo	MPS 50	-	3-10	3,5	40			lösemittelstabil
Microdyn-Nadir	N30F	PES	0-14	40	95	25-35	70	
Nitto	NTR 7450	PES/P S/-	2-11	3	80	50	96	25/2/0,2
Nitto	NTR 7410	PES/P S/-	2-11	3	80	10	96	25/2/0,2
TORAY	UTC 60	PPA/-/-	3-8	4,2	45	55	29	25/0,5/0,35
TORAY	SU 620					55	30	
TRISEP	XN45-TSA	-				20	52	-/0,5/-

Tabelle 4: Zusammenstellung einiger handelsüblicher Nanofiltrationsmembranen

In der Tabelle 4 sind von einigen kommerziell erhältlichen NF-Membranen die Spezifikationen und Daten soweit von den Herstellern verfügbar gemacht zusammengestellt. Einige Informationen sind über Internet auch zum Austausch von Typen vorhanden, wobei für die anspruchsvollen Anwendungen in der Prozesstechnik hier nicht ausreichende Basisdaten zur Verfügung stehen. Im Bereich der Wasseraufbereitung und Enthärtung besteht aber die Möglichkeit, mit derartigen Daten Preis/Leistungsvergleiche anzustellen.

Beständigkeiten von Trennmembranen

Selektivitäts- Langzeituntersuchungen

Um Aussagen hinsichtlich einer wirtschaftlichen Anwendung treffen zu können, sind Membranstandzeiten zu kennen. Für neue, unkonventionelle Anwendungen stellt sich dabei immer wieder die Frage, wie lange ein Membransatz in einer Produktionsanlage entsprechend der Aufgabenstellung funktionieren wird.

Betrachten wir beispielsweise eine nitrathaltige Mutterlauge bei einem pH von 8, die noch einen Restgehalt an Produkt enthält, der sich mittels Nanofiltration zurückgewinnen und die Prozessausbeute erhöhen lässt, so erscheint diese Aufgabenstellung für eine NF-Anwendung in einer ersten Betrachtung durchführbar zu sein. Labor- und halbtechnische Untersuchungen hatten dabei einen unproblematischen Trennbetrieb mit einer speziell ausgewählten NF-Membrane gezeigt, wobei als MUSS-Kriterium für eine Produktionsanlage ein restlicher TOC (total organic carbon) von 300 ppm als Mittelwert im Permeat festgelegt war.

In der Folge wurde im Labormaßstab eine Trennanlage über einen Zeitraum von über 1000 Stunden mit Mutterlauge bei Prozessbedingungen betrieben und im Abstand von 1 bis 2 Wochen die Wasserpermeabilität und der Sulfatrückhalt bestimmt, der aus der Abbildung 3 zu ersehen ist. Der Rückhalt einer neuen Membrane des eingesetzten Typs liegt erfahrungsgemäß etwas höher. Würde man daher die Werte der ersten 100 Stunden für eine Trendliniendarstellung nicht berücksichtigen, so könnte man dafür eine lineare Abnahmefunktion annähern.

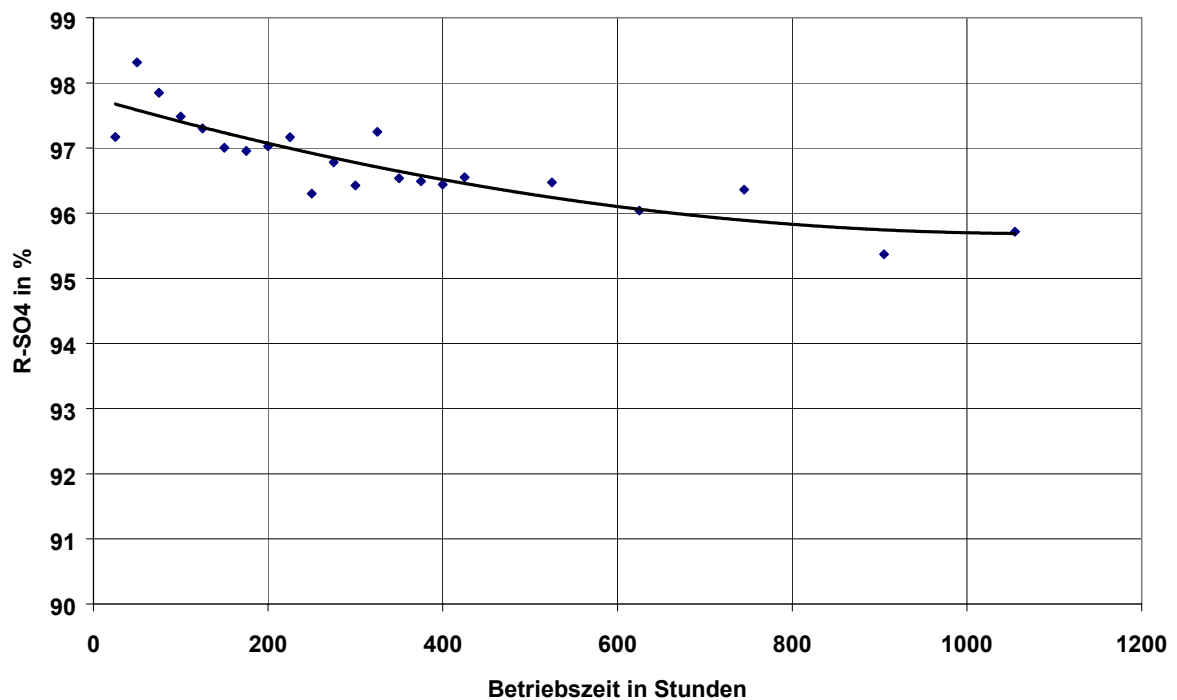


Abbildung 3: Sulfatrückhalt der gespülten NF-Membrane im Verlaufe der Langzeittests

Der Sulfatrückhalt ist neben anderen Rückhalteraten (wie auch z.B. Chlorid) für NF-Membranen eine charakterisierende Größe, der für das Trennvermögen der NF-Membrane in vorliegender Trennaufgabe von wesentlicher Bedeutung ist. Da die NF-Membrane für TOC einen dem Sulfat sehr ähnlichen Rückhalt zeigt, lässt also dieser Wert auch Rückschlüsse auf das Produkt-Rückhaltevermögen zu. So konnte in dieser Langzeituntersuchung ein vergleichbares Absinken des TOC-Rückhalts und des Sulfat-Rückhaltes festgestellt werden, wobei sich diese Abnahme des TOC-Rückhalts durchschnittlich mit 0,00035% pro Betriebsstunde errechnen ließ.

In einem getrennt eingerichteten Versuch wurde ein Membranelement über einen Zeitraum von 6 Monaten in einer Prozessmutterlauge gelagert, wobei sich ebenso ein Absinken des Sulfatrückhaltes über diesen Zeitraum und zwar von 0,0005% je Stunde gezeigt hatte.

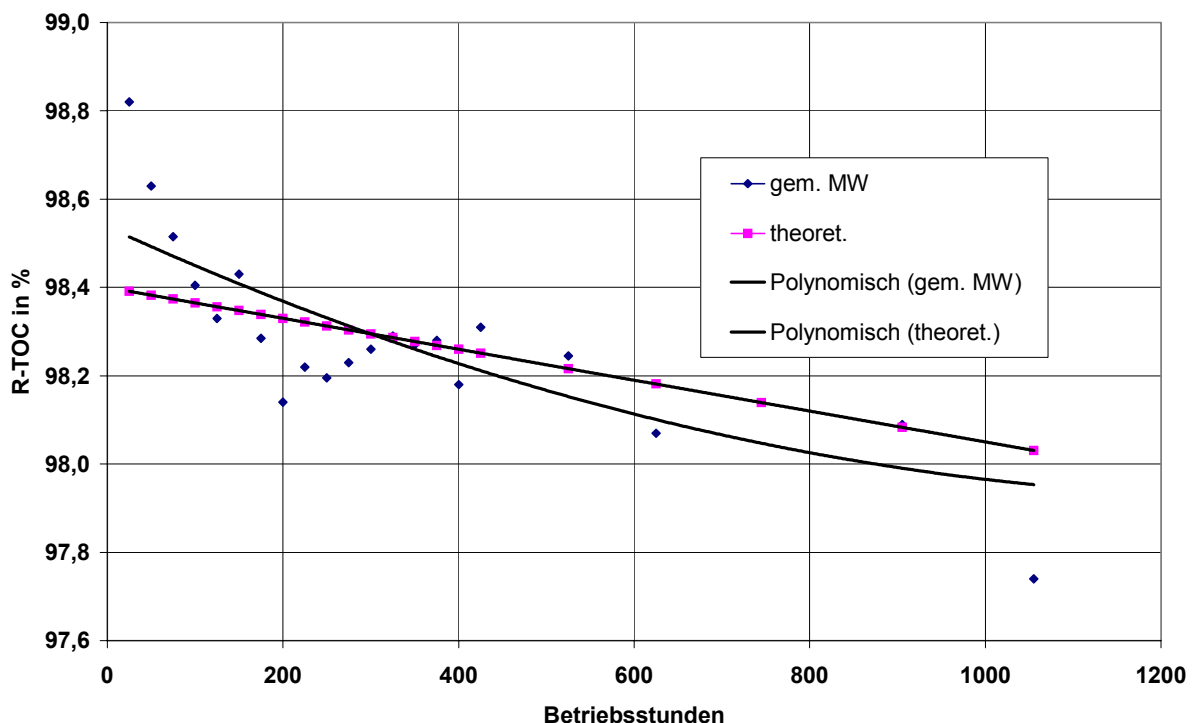


Abbildung 4: Gemessene und linearisierte TOC-Rückhaltewerte

Im Bild 4 sind wiederum die über den Untersuchungszeitraum von 1055 Stunden gemessenen TOC-Rückhaltewerte als Messwerte (MW) dargestellt, die mit einer Trennlinie 2ten Grades angenähert worden sind. Das langsame Absinken des TOC-Membranrückhalts ist hier ebenso wie für jenen von Sulfat zu erkennen. Diese Veränderungen der Membranrückhalteraten waren ebenso mit einer Erhöhung der Wasserpermeabilitätswerte der Membrane verbunden.

Um den Prozessvorgaben gerecht zu werden, kann die Membrane nur solange eingesetzt werden, als sie im Mittel Permeat mit weniger als 300 ppm TOC herstellen kann. Diese geringfügige und fast stetige Verkleinerung der Membranrückhalteraten musste auf eine entsprechende chemische Veränderung der Struktur der aktiven Schicht zurückgeführt werden, die für die Beurteilung der Membranstandzeit vor einer Anlagenausführung von großer Bedeutung und in der Folge auch entsprechend in den Betriebskostenschätzungen zu berücksichtigen ist.

Legt man dem Trennprozess ein einfaches Modell zugrunde und nimmt für die Veränderungen der Rückhaltewerte einen linearen Verlauf an, so kann damit mit den Prozessvorgaben eine Standzeit für einen industriellen Prozess bestimmt werden.

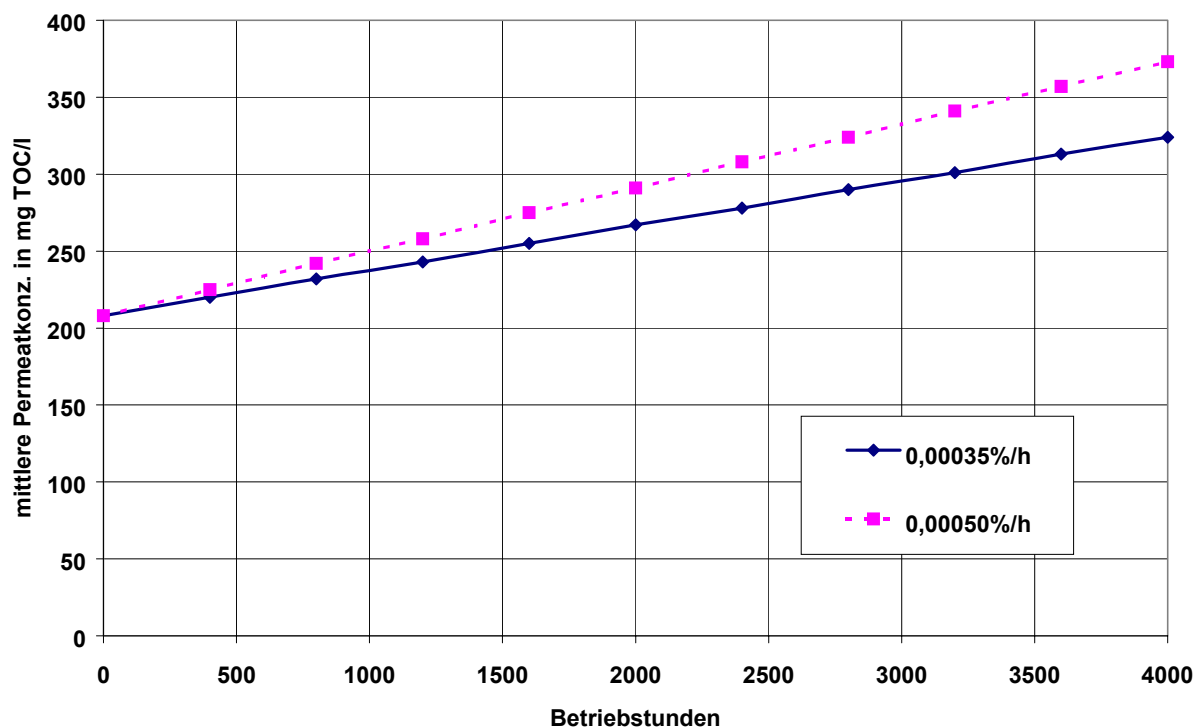


Abbildung 5: Mittlere TOC-Permeatkonzentration in Funktion der Betriebsstunden

Wie im Bild 5 ist der simulierte Betrieb hinsichtlich der mittleren Permeatkonzentration an TOC über die möglichen Betriebsstunden aufgetragen, woraus sich als nützliche Betriebsstunden der Membranen ein Wert von ca. 3'200 Betriebsstunden für eine Betriebskostenschätzung ablesen lässt.

Fouling-Untersuchungen

Die Lebenszeit einer Membrane in einer Produktionsanlage ist jedoch nicht nur von ihrer Selektivität abhängig. Neben dieser für die geforderte Trenngüte sehr wichtigen Kenngröße kann auch die Verkleinerung der Kapazität über die Betriebszeit einer Trennanlage die Standzeit der eingesetzten Membranelemente reduzieren. In Prozessanlagen, in denen synthetische Produkte gefahren werden, sind Fouling- und Scaling-Effekte nicht so verbreitet wie in Wasseraufbereitungs- und -behandlungsanlagen [8].

Selbstverständlich sind vor einer Anwendungsrealisierung Untersuchungen hinsichtlich potentieller Fouling- bzw. Scaling-Effekte unumgänglich. Es ist sicherlich kostengünstiger, halbtechnische Untersuchungen bei einer neuartigen industriellen Anwendung dieser Trenntechnik zur Abklärung von potentiellen Problemen wie diese z. B. Scaling oder Fouling sein können, vor dem Entscheid zum Bau einer Anlage durchzuführen. Im technischen Maßstab, also in einer ausgeführten Produktionsanlage, sind sicherlich derartige Untersuchungen langwieriger und kostenaufwendiger und daher nur im Ausnahmefall Pilotuntersuchungen vorzuziehen.

Methoden der Charakterisierung und Überwachung von industriellen NF-Anlagen

Erscheinungsbild	Mögliche Ursache	Diagnoseschritte	Maßnahmen
Signifikanter Rückhaltrückgang, Differenzdruckanstieg, Permeatflussreduktion	Übersättigung, Fällung von anorganischen Inhaltsstoffen (z. B. Ca-, Mg-Sulfat/Carbonat, Me-Fällungen, etc.)	Löslichkeiten der Produkt- und Nebenproduktkomponenten bestimmen (z. B. durch Eindampfversuch bei komplexer Lösung)	pH-, Konzentrationsfaktor, Temperatur Membrantyp ändern, Zusatzstoffe überlegen, Prozesswasser verbessern
Steigender Differenzdruck, fallender Rückhalt	Gelöste org. Stoffe suspendierte Kolloide Feinste Partikel,	Vorbehandlung überprüfen, Feed auf Fouling verursachende Stoffe überprüfen	Fahren bei höheren Temperaturen, Konzentrierung verringern Vorbehandlung kontrollieren.
Schneller und starker Permeatflussrückgang, jedoch ohne relevanter Erhöhung des Differenzdrucks	Adsorptionen von organischer Stoffe auf Membrane, z. B. Fette, Öle, Polymere, etc.	System auf mögliche Kontaminierung od. ev. Quellen prüfen	Andere Feedvorbehandlung (hydrophobe Filter, Aktivkohle, etc.).

Tabelle 5: Potentielle Veränderungen im Trennverhalten der Anlage und Vorschläge zur Begegnung und Lösung dieser Abweichungen vom normalen Verhalten

Andere Fragestellungen betreffen zum Beispiel auch die Verfügbarkeit von alternativ einzusetzenden Membranen. Was, wenn NF-Membranen durch analoge Trennmembranen ersetzt werden müssen und warum kann dies erforderlich werden? Hier ist vor allem das relativ kleine Angebot seitens der Hersteller die größte Herausforderung. Der Betreiber ist in vielen Fällen zufrieden, wenn die neuartige Trennanlage produziert und wird normalerweise keine weiteren Untersuchungen hinsichtlich Ersatztypen vornehmen. Der Ausgangspunkt kann durch unterschiedliche Faktoren begründet sein: Standzeit, Fouling-Eigenschaften, CIP-Eigenschaften, Prozessänderungen bei den Ausgangsprodukten, Prozessbedingungen, Preis und noch anderes mehr kann diese Forderung auslösen.

In der Folge seien hier nur einige Anregungen gegeben, wie vorzeitig darauf Vorbereitungen getroffen werden können:

- Charakterisierung der Membranen für den Prozesseinsatz,
- Beschreibung des Trennverhaltens einer ausgewählten Membrane bei realen Prozessbedingungen,
- Einführung eines geeigneten Testsystems und Bestimmung der Trenndaten in der Produktionsanlage,
- Beauftragung zur Untersuchung von potenziellen NF-Membrantypen mit dem evaluierten Testsystem (z.B. [14, 15]),
- Fahren von einzelnen Membranelementen in der Produktionsanlage im Normalbetrieb und Vergleich der Permeatqualität des Testelementes mit jener des Gesamtpermeats.

Dies sind jedoch nur Maßnahmen, die bei neuartigen und nicht vergleichbaren Anwendungen zu treffen sind. Bei Molke beispielsweise wären diese Maßnahmen nur dann zu treffen, wenn ein spezieller neuer Inhaltsstoff mit bestimmter Qualität zu produzieren ist.

Anwendungen

Typische Anwendungen der Nanofiltration sind Entsalzung von organischen Produktlösungen und damit auch ganz allgemein der bedeutende Einsatz der NF zur Trennung von organischen und anorganischen gelösten Stoffen, ferner in der Abwasserbehandlung, in der Enthärtung von Trinkwasser, Trennungen von gelösten Stoffen, die sich zumindest um den Faktor 2 bis 5 in ihren Molmassen unterscheiden.

Anwendung	Permeat	Retentat	Prozessziel/Motive
Alkalische CIP-Abläufe/Lösungen	Alkalische Reinigungslösungen	CSB, TOC, gelöste und ungelöste Stoffe, Reinigungszusätze	Rezyklierung von CIP-Flüssigkeiten, Reduzierung von Chemikalien / Kosten
Antibiotika, Wirkstoffe, Fine chemicals	Salzhaltiges Wasser	Entsalzte, gereinigte und konzentrierte Produktlösungen	Einfachere kostengünstiger Trenntechnik, Erhöhung von Qualität/Reinheit
Entfärbung von Zuckerlösungen	Entfärbte Produktlösung	Fraktion mit abgetrennten Farbstoffen	Qualität-/ Betriebskosten-Reduktion
Getränke- Genussmittelindustrie	Klarsäfte, Klarsaftkonzentrate, Konzentrierungswasser	Rückstände, Farbstoffe, konzentrierte Produkte, Extraktkonzentrate	Schönung von Wein und Bier Farbstoffisolierung/-Konzentrierung aus Presssäften
Recycling von Säuren aus Bädern	Verdünnte Säure, saure Lösungen	CSB, TOC, Ca, Al, Fe, suspendierte Stoffe, restliche Säuren	Reduzierung von Verbrauchskemikalien und Kosten
Sulfatabtrennung aus Meerwasser, Elektrolysesolen, Salzsolen zur Herstellung von Chemiesalz	Organik- und Erdalkali-freie Natriumchloridlösungen,	Erdalkali- und Organik reiche Fraktion, Rückführung zur Vorbehandlung,	Gewinnung von: hochreinem Vakuumsalz [9], Sulfatfreie Salzlösungen für Elektrolyseanlagen [10] Injektionswasser zur Eröl- und Erdgasgewinnung
Textilindustrie, Farbstoffindustrie	Farbstoffe	Rückgewinnung von Prozesswasser, Behandlung von farbstoffhaltigen Abwasser, Reduzierung von CSB, TOC	Herstellung von salzarmen Farbstoffen, höhere Reinheit/Qualität, hochreine Formulierungen
Wasser	Teilenthärtung	Aufgehärtetes Wasser	Reduzierung von Kalkabscheidungen Heizflächen/Apparaten
Weitergehende Abwasserreinigung	Gereinigtes Wasser	Restfarbstoffe, refraktäre Stoffe, CSB	Deponiesickerwasser, geklärtes Industrieabwasser

Tab. 6: NF-Anwendungsbeispiele

Anwendung	Permeat	Retentat	Prozessziel/Motive
Molke/ Molke UF-Permeat	Salzhaltig	Entsalzte Protein/ Laktose-lösungen	Gewinnung der Laktose und/oder Molkeproteine mit reduziertem Salzgehalt

Tab. 7: NF-Anwendungsbeispiele bei Molke

In der Folge ist aus Bild 6 die Aufarbeitung von Molke mit den unterschiedlichen Membrantrennverfahren gezeigt. Milch bzw. Molke ist ein klassisches und teilweise bereits konventionelles Anwendungsgebiet für Mikro-, Ultra- und auch für die Nanofiltration. Es sind hierbei eine große Anzahl von Anwendungen zu sehen, wie z. B. die Molkegewinnung und deren Aufarbeitung, sowie eben die Molkeklärung, Laktosegewinnung, Aufbereitung von Eindampfkondensat, Gewinnung von neuen Produkten aus Molke, die Salz-Molke-Aufarbeitung, etc.

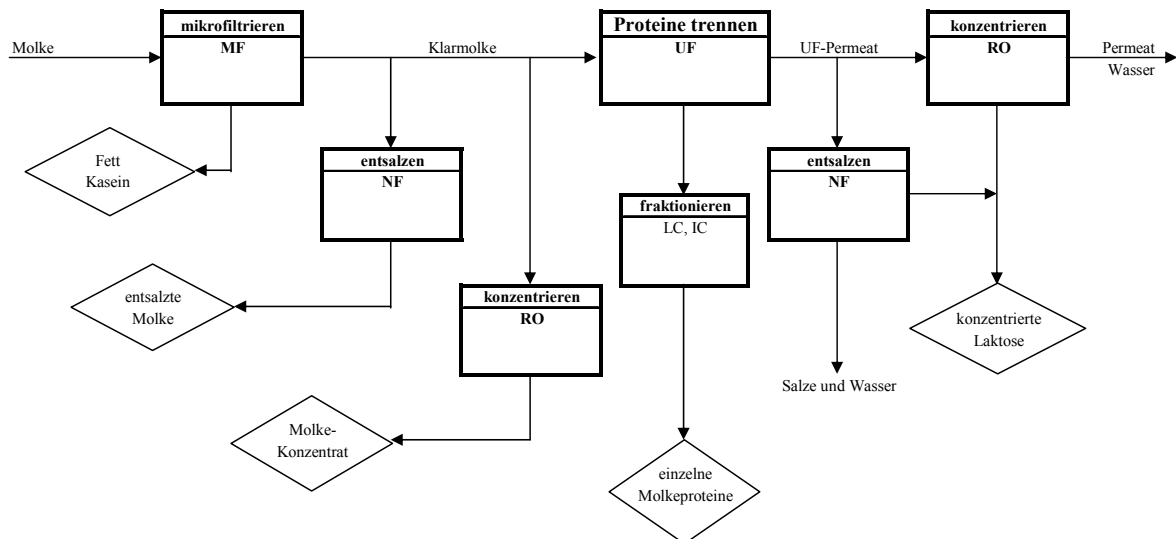


Abbildung 6: Anwendungen der Membrantechnik in der Milchaufarbeitung

Im Bereich der Lebensmittelindustrie

- Konzentrierung von Klarsäften
- Enzymabtrennung aus flüssigen Formen
- Abtrennung von Kohlehydrate,
- Trennung von Oligo- und Polysaccharide von Monosacchariden [11]

Metallverarbeitung/Galvanoindustrie

- Aufarbeitung von Beizen, Spülbäder,
- Säure-/Metallionen-Rückgewinnung

Pharma/Biotechnologie

- Wirkstoffisolierung/-Reinigung und/oder -Konzentrierung
- Aufarbeitung pflanzlicher, synthetischer, mikrobieller, tierischer Stoffe
- Feinchemikalien, organische Säuren, alkoholische Lösungen,

Umwelttechnik/Wasser/Abwasser

- Endokrine Stoffe [12]

Die Investitionskostenschätzung

Bei der Schätzung der Kosten für die Ausführung von Nanofiltrationsanlagen ist genau zu definieren, was der Anlage zugeordnet wird und was außerhalb der Anlagengrenze liegt. Die dargestellten Kostenzahlen basieren einmal auf empirischen Daten, ferner auf Firmenangeboten und auch auf Kosten von ausgeführten Anlagen. Es wurden hierbei nicht Anlagen für der Wasseraufbereitung betrachtet, da es sich in diesem Fall ausschließlich um auf spezielle Trennprozesse hin ausgelegte Anlagen handelt und nicht um Standardanlagen, wie beispielsweise für die Wasseraufbereitung oder Reinwassergewinnung, bei denen Entwicklungs- und Planungskosten auf eine größere Stückzahl verteilt werden können. Näheres zu kostengünstigen Kompaktanlagen wird im Beitrag von DI M. Zimmermann im Rahmen dieses Seminars vorgestellt.

In dieser Grobkostendarstellung sollen für derartige Spezialanlagen, wie diese für industrielle Einsätze in der Chemie, Pharma und teilweise auch im Lebensmittelbereich noch sind, die Kosten in Abhängigkeit der zu installierenden Membranfläche und hierzu wieder unterschieden werden, in welcher gewählten Modulkonfiguration (Rohr-, Platten-, Spiralmodulanlage) diese ausgeführt werden.

In den Kostenzahlen der Abbildung 7 sind in den spezifischen Investitionskosten (SIK) die Kosten für Montage, Installation, Steuerung und ein üblicher Kostensatz an Engineering inbegriffen, wobei Bauliches, Tanks, Ver- und Entsorgungsanschlüsse nicht enthalten sind.

Aus Bild 7 sind die spez. Investitionskosten, also die Kosten je m² Anlagenmembranfläche in Euro mit einer Kostengenauigkeit von $\pm 30\%$ zu entnehmen. Diese Abhängigkeiten der spez. Investitionskosten sind vorzugsweise nur im Bereich von über 100 bis 1000 m² zu verwenden. Die Membranfläche muss vor der Kostenschätzung entweder aufgrund von verschiedenen zu treffenden Annahmen (siehe Tab. 8) errechnet werden, oder sie wurde in vorausgehenden Labor- und Pilotuntersuchungen unter Anwendung der erforderlichen Richtlinien zur Maßstabsvergrößerung bestimmt.

Voraussetzungen und Grenzen einer Kostenschätzung

Mit dem hier vorgestellten Investitionskostendiagramm besteht für den interessierten Membrananwender die Möglichkeit, schon in einer relativ frühen Phase eines Projektes grob die zu erwartenden Kosten zu schätzen, um einen Kostenvergleich anzustellen, inwieweit ein derartiges ins Auge gefasstes Membranverfahren eine Wirtschaftlichkeit aufweisen könnte. Bei all diesen Schätzungen sind aber die getroffenen Annahmen genauestens festzuhalten und dazu anzuführen, worauf sich diese gemachten Annahmen begründen (Erfahrungen, ähnliches Verfahren, Vorversuche im Labor, etc.) und welche Daten nachfolgend und mit welchen Untersuchungen diese zu überprüfen sind.

Das Treffen von Annahmen ist sicherlich der wesentliche aber auch kritischste Teil einer derartigen Kostenschätzung. Diese angenommenen Daten dienen als Eingangsgrößen für die Dimensionierung der Anlagengröße und sollten daher immer als solche auch bewusst erkannt bleiben. In dieser Weise sind in der Tabelle 8 Daten oder Bereiche dargestellt, aus welchen bestimmte Werte als Annahmen festzulegen sind.

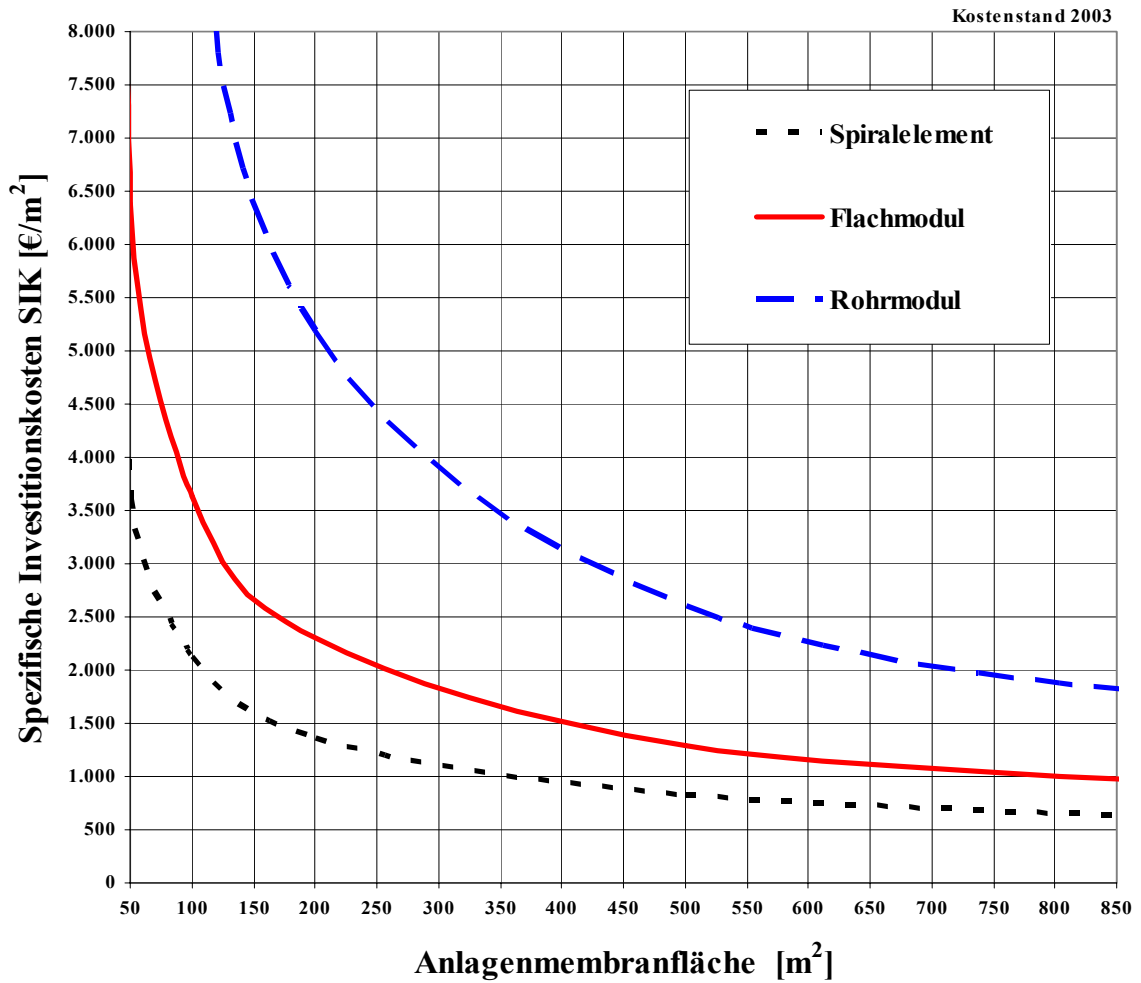


Abbildung. 7.: Spezifische Investitionskosten in Abhängigkeit der Anlagenmembranfläche

Modulkonzept	welche Modulart für das gestellte Problem geeignet erscheint.
Membrantyp	z. B. keramische oder Polymermembranen
Prozess-Permeatfluss	die z. B. in einem bestimmten Bereich erwartet werden.
Betriebsdruck	der zu erwartende erforderliche mittlere Druck im Prozess

Tabelle 8: Bereiche der zu treffenden Annahmen für grobe Kostenschätzungen

Als allgemeiner Hinweis sollte hier angeführt werden, dass Annahmen womöglich nur mit der Unterstützung von erfahrenen Fachleuten oder Experten getroffen werden, um nicht Gefahr zu laufen, potentielle Alternativen voreilig auszuschließen oder in ein Verfahren Entwicklungskosten zu investieren, die nicht wirtschaftlich durchführbar sind.

Literatur

- [1] R. Rautenbach: Membranverfahren, Grundlagen- der Modul und Anlagenauslegung, 1996, Springer Verlag
- [2] Toray Report Section 900: Concentration and Recovery of valuable Materials from their dilute aqueous solutions TSP-911, May 31, 1982
- [3] Nitto Report R-601: Nitto Reverse Osmosis Spiral Element NTR-7410 Series, August 28, 1986
- [4] M. Doloszeski; Diplomarbeit Trenneigenschaften von Nanofiltrationsmembranen in Lösungssystemen hoher Salzkonzentration (Jan. 1996) TU Wien
- [5] Website of Membrane Manufacturers:
<http://www.tcn.zaq.ne.jp/membrane/english/MembManufE.htm>
- [6] Website of Process Applications:
<http://www.tcn.zaq.ne.jp/membrane/english/ProcessE.htm>
- [7] Soltanieh Mohammad and William N. Gill: Review of Reverse Osmosis Membranes and Transport Models; Chem.Eng.Commun. Vol. 12,pp. 279-363
- [8] N. Mulhern; "Death, Taxes and RO Membrane Fouling", Water Technology, November 1995
- [9] W. Samhaber and K. Krenn: Potential of Membrane Technology for Improving the Brine Purification Process, 8th World Salt Symposium Vol. II 1209-1210 (2000)
- [10] Z. Twardowski and J. G. Ulan: Nanofiltration of concentrated aqueous salt solution, US Pat. 5,858,240 (25. Sept. 1996)
- [11] A. K. Goulas, et al.: Purification of Oligosaccharides by Nanofiltration, J. Membr. Sci. 209 (2002) 321-335
- [12] L. D. Nghiem, et al.: Estrogenic hormone removal from wastewaters using NF/RO membranes, J. Membr. Sci. Vol. 242 (2004) in press
- [13] S. K. Marttinen: Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates, Chemosphere 46 (2002) 851-858
- [14] J. Straatsma, et al.: Can nanofiltration be fully predicted by a model, J. Membr. Sci. 198 (2002) 273-284
- [15] W. Samhaber: Mathematische Formulierung der Trenneigenschaften von Membranen und deren Überprüfung im Laborversuch, Chemie-Ing.-Techn. 53, 1 (1981)