

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE
Reihe II: Anwendungstechnik und angewandte Wissenschaft
Band 2

Heiner Strathmann

**Trennung von molekularen
Mischungen mit Hilfe
synthetischer Membranen**

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

TRENNUNG VON MOLEKULAREN
MISCHUNGEN
MIT HILFE SYNTHETISCHER MEMBRANEN

von

DR. H. STRATHMANN
Forschungsinstitut Berghof GmbH.

Mit 87 Abbildungen und 10 Tabellen



DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
DARMSTADT 1979

Alle Rechte vorbehalten

Kein Teil dieses Buches darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Xerographie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden.

Copyright 1979 by Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt

Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Veröffentlichung berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Strathmann, Heiner:

Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen / von Heiner Strathmann.

– Darmstadt: Steinkopff, 1979.

(Wissenschaftliche Forschungsberichte: Reihe 2, Anwendungstechnik u. angewandte Wiss.; Bd. 2)

ISBN 3-7985-0555-1

ISSN 0340-27030

Satz und Druck: Oscar Brandstetter Druckerei KG, Wiesbaden

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE
Reihe II: Anwendungstechnik und angewandte Wissenschaft

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE

II. ANWENDUNGSTECHNIK UND ANGEWANDTE WISSENSCHAFT

BEGRÜNDET VON RAPHAEL EDUARD LIESEGANG

FORTGEFÜHRT VON ROLF JÄGER

HERAUSGEGEBEN VON

DR. WERNER BRÜGEL

Ludwigshafen/Rhein

PROF. DR. A. W. HOLLDORF

Bochum

BAND 2

TRENNUNG VON MOLEKULAREN MISCHUNGEN
MIT HILFE SYNTHETISCHER MEMBRANEN



DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG

DARMSTADT 1979

Zweck und Ziel der Sammlung

Als RAPHAEL EDUARD LIESEGANG am 13. November 1947 starb, lagen 57 Bände der Sammlung vor, die er 1921 gegründet und mehr als ein Vierteljahrhundert lang herausgegeben hatte. ROLF JÄGER, sein Nachfolger in der Leitung des Frankfurter Instituts für Kolloidforschung und in der Herausgabe dieser Sammlung, betreute insgesamt 15 weitere Bände, z. T. zusammen mit WERNER BRÜGEL.

Brücken zu schlagen zwischen den einzelnen Teildisziplinen von Naturwissenschaft und Medizin, war und ist das Ziel der „Wissenschaftlichen Forschungsberichte“. Diese Aufgabe ist im Zeitalter zunehmender wissenschaftlicher und technischer Spezialisierung notwendiger denn je zuvor. Erfaßten die ersten Bände der Sammlung nach dem Ersten Weltkrieg in Form kritischer Sammelreferate die Literatur einzelner Teilbereiche, so folgten später vorwiegend monographische Darstellungen junger, inzwischen selbständig gewordener Zweige der Wissenschaft und neuer Methoden, die auf vielen Teilgebieten der Forschung allgemeine Bedeutung erlangt hatten. In jüngster Zeit stand die Darstellung physikalischer Methoden und biologischer Probleme im Vordergrund. Diese Entwicklung ließ es geraten erscheinen, ab 1972 die Sammlung in zwei einander ergänzende Reihen unterzugliedern. *Reihe I* umfaßt wie bisher Beiträge zur *Grundlagenforschung und grundlegenden Methodik*, die neue *Reihe II* soll Beiträgen zu *Anwendungstechnik und angewandten Wissenschaft* vorbehalten sein. Mit dieser Untergliederung wurde zugleich die Möglichkeit geschaffen, zu einem späteren Zeitpunkt je nach Bedarf noch weitere Untergliederungen vorzunehmen, sei es im Blick auf bisher nicht oder kaum berücksichtigte Randgebiete von Naturwissenschaft und Medizin, sei es im Blick auf deren mögliche Anwendungsgebiete. Insofern soll am Grundkonzept LIESEGANGS auch künftig festgehalten werden, als die „Wissenschaftlichen Forschungsberichte“ heute wie bei ihrer Gründung ein möglichst umfassendes Forum für den wissenschaftlich-technischen Gedankenaustausch sein sollen.

HERAUSGEBER UND VERLAG

Vorwort

Transportvorgänge an Membranen sind seit mehr als einem Jahrhundert das Ziel zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Dabei standen zunächst die natürlichen Membranen und ihre Funktionen im Mittelpunkt des Interesses, während später die Entwicklung von synthetischen Membranen und ihre Anwendung zur Trennung von molekularen Gemischen mehr und mehr in den Vordergrund rückten. Heute haben Membranen und Membranprozesse eine ganz erhebliche technische und wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Sie haben Eingang in viele Bereiche der technischen Chemie, der Lebensmittelindustrie, der Trinkwassergewinnung und Abwasseraufbereitung gefunden. In der angewandten Medizin werden Membranen heute zur Stofftrennung ebenso benutzt wie in der Mikrobiologie, der Pharmazie und der analytischen Chemie. Somit hat sich auch der Kreis derjenigen, die sich für Membranen und Membranprozesse interessieren, in den letzten Jahren stark erweitert. Waren es ursprünglich hauptsächlich Physikochemiker und Biophysiker, die sich mit Membranen und ihren Erscheinungsformen als einem Sachgebiet der physikalischen Chemie beschäftigten, so sind es heute Naturwissenschaftler, Ingenieure und Techniker aus fast allen Bereichen der Chemie, der Medizin, der Wasseraufbereitung und der Rohstoffgewinnung, die an einer Nutzung der Membranen als einfaches und wirtschaftliches Hilfsmittel zur Stofftrennung interessiert sind.

In der vorliegenden Monographie soll diesem erweiterten Interesse an Membranen und Membranprozessen Rechnung getragen werden. Sie richtet sich daher weniger an den Membranexperten als an den technisch und naturwissenschaftlich vorgebildeten Laien, der sich über die wichtigsten Membranen, ihre Funktion, ihre Herstellung sowie ihre technische Anwendung zur Stofftrennung informieren will. Thermodynamische und verfahrenstechnische Grundlagen des Stofftransportes in und an Membranen werden daher nur insoweit diskutiert, wie sie zum Verständnis der Funktionsweise der Membranen notwendig sind. Es wird vielmehr versucht eine kurze, zusammenfassende Übersicht über den gesamten Bereich der technischen Membranen und ihre Anwendungen zur Trennung molekularer Gemische zu geben, ohne Einzelheiten der verschiedenen Prozesse sowie ihre theoretischen Grundlagen näher zu diskutieren.

An dieser Stelle möchte ich allen denjenigen danken, die mit ihrer kritischen Durchsicht des Manuskriptes zum Entstehen dieses Buches beigetragen haben, sowie U. F. FRANCK und A. S. MICHAELS, die mir die grundlegenden Kenntnisse des Stofftransportes durch Membranen und seine technische Anwendung vermittelten, und R. W. BAKER, der in zahlreichen Diskussionen den Inhalt des Buches wesentlich mitbestimmt hat.

Tübingen, Mai 1979

H. STRATHMANN

Inhalt

Zweck und Ziel der Sammlung	V
Vorwort	VII
I. Historische Entwicklung und allgemeine Grundlagen	
1. <i>Historische Entwicklung</i>	2
2. <i>Struktur und Eigenschaften von synthetischen Membranen</i>	5
a) Das Modell einer neutralen Porenmembran	5
b) Das Modell einer neutralen Löslichkeitsmembran	5
c) Elektrisch geladene Membranen	5
d) Asymmetrisch strukturierte Membranen	6
3. <i>Flüsse und treibende Kräfte in Membranprozessen</i>	6
4. <i>Wirtschaftlich relevante Membranstofftrenprozesse</i>	8
a) Die Membranfiltration	8
b) Die Dialyse	11
c) Die Elektrodialyse	11
d) Die Gasdiffusion	11
Benützte Symbole	12
Literatur	13
II. Physikalische Grundlagen des Stofftransportes durch Membranen	15
1. <i>Thermodynamische Grundlagen</i>	16
2. <i>Das osmotische Phänomen und das chemische Gleichgewicht</i>	18
3. <i>Das Donnan-Potential und das elektrochemische Gleichgewicht</i>	21
4. <i>Membranstofftrenprozesse und die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse</i>	23
4.1. Grundlagen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse	23
a) Die Entropieproduktion bei irreversiblen Prozessen und die Dissipationsfunktion	23
b) Die phänomenologischen Gleichungen und die Onsager-Reziprozitätsbeziehung	24
c) Transformation der phänomenologischen Gleichungen	25
4.2. Allgemeine Beschreibung von Membrantransportvorgängen mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse	26
4.3. Membranstofftransportvorgänge in einfachen binären Systemen ohne Temperaturgradienten	28
5. <i>Membranmodelle</i>	35
5.1. Das Modell einer Porenmembran	36
5.2. Das Modell einer Löslichkeitsmembran	42
6. <i>Diffusion in Polymeren</i>	46
6.1. Kinetische Deutung des Diffusionskoeffizienten	47
6.2. Thermodynamische Beschreibung des Diffusionskoeffizienten	50
6.3. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten	51
7. <i>Löslichkeit von Stoffen in Polymeren</i>	51
7.1. Das Konzept der Löslichkeitsparameter	52
7.2. Die Verteilung von absorbierten Stoffen im Polymer und die Clusterfunktion	52
Benützte Symbole	53
Literatur	54

III. Technisch und wirtschaftlich relevante Membranstofftrennprozesse	56
1. <i>Membranstofftrennprozesse mit einer Druckdifferenz als treibende Kraft</i>	57
1.1. Die Ultrafiltration	57
1.1.1. Praktische Durchführung der Ultrafiltration	58
1.1.2. Fraktionierung von makromolekularen Stoffgemischen	60
1.1.3. Filtratausbeute und Grenzkonzentrationen bei der Ultra- und Hyperfiltration	61
1.1.4. Produktverluste bei der Ultrafiltration	63
1.2. Die Hyperfiltration	65
1.2.1. Praktische Durchführung der Hyperfiltration	66
1.2.2. Hyperfiltrationsmembranen- und systeme	68
1.3. Die Piezodialyse	69
2. <i>Membranstofftrennprozesse mit Konzentrationsgradienten als treibende Kraft</i>	71
2.1. Die Dialyse	71
2.1.1. Praktische Durchführung der Dialyse	71
2.1.2. Wirkungsgrad eines Dialysators	72
2.1.3. Entwicklung der Dialyse	74
2.2. Die Gasdiffusion	75
3. <i>Die Elektrodialyse</i>	76
3.1. Die praktische Durchführung der Elektrodialyse	77
3.2. Beschreibung wichtiger Prozeßparameter	79
3.2.1. Der Energiebedarf	79
3.2.2. Wirkungsgrad und Stromausbeute	81
3.2.3. Die Grenzstromdichte	84
3.3. Auslegung von Elektrodialyseanlagen	86
4. <i>Andere Membranstofftrennprozesse</i>	87
4.1. Die Diafiltration	87
4.1.1. Praktische Durchführung der Diafiltration	87
4.1.2. Produktverlust bei der Diafiltration	90
4.2. Diafiltration mit makromolekularen, ionenspezifischen Komplexbildnern	91
4.3. Stofftrennung durch „Carrier“-Membranen	92
Benützte Symbole	97
Literatur	98
IV. Die Herstellung von syntetischen Membranen	100
1. <i>Membranen aus anorganischen Materialien</i>	102
1.1. Keramische Membranen	103
1.2. Glasmembranen	103
1.3. Metallmembranen	103
2. <i>Synthetische Polymermembranen</i>	104
2.1. Polymersintermembranen	104
2.2. Gereckte Membranen	105
2.3. Geätzte Porenmembranen	105
2.4. Homogene Polymermembranen	106
2.5. Phaseninversionsmembranen	107
2.5.1. Die praktische Herstellung von Membranen durch Phaseninversion	108
2.5.2. Der Einfluß einzelner Herstellungsparameter auf Struktur und Funktion von asymmetrischen Phaseninversionsmembranen	111
a) Einfluß der thermischen Nachbehandlung auf eine asymmetrische Celluloseacetatmembran	111

b) Einfluß von Filmdicke und Ausdampfungsschritt auf die Filtrationseigenschaften asymmetrisch strukturierter Membranen	113
c) Einfluß der Zusammensetzung der Polymerlösung auf Struktur und Filtrationseigenschaften von Phaseninversionsmembranen	114
d) Einfluß der Fällbadzusammensetzung auf Struktur und Filtrationseigenschaften von Phaseninversionsmembranen	118
2.5.3. Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Entmischung	120
2.5.4. Diskussion der Membranbildung anhand einer Entmischungsreaktion	125
2.5.5. Die Auswahl geeigneter Polymere zur Herstellung von Membranen	132
2.6. Zusammengesetzte asymmetrische Membranen	134
2.7. Dynamisch geformte Membranen	138
2.8. Flüssige Membranen	139
2.9. Ionenaustauschermembranen	139
2.9.1. Heterogene Ionenaustauschermembranen	139
2.9.2. Homogene Ionenaustauschermembranen	141
Benützte Symbole	142
Literatur	142
V. Verfahrenstechnische Probleme bei Membranstofftrennprozessen und die Auslegung technischer Anlagen	145
1. <i>Die Konzentrationspolarisation bei Membranstofftrennprozessen</i>	145
1.1. Die Konzentrationspolarisation bei der Ultra- und Hyperfiltration	146
1.1.1. Konzentrationspolarisation ohne Niederschlagsbildung an der Membranoberfläche	147
a) Konzentrationspolarisation in einer gerührten Filtrationszelle	150
b) Konzentrationspolarisation in turbulent durchströmten Filtrationsapparaturen	153
c) Konzentrationspolarisation in laminar durchströmten Filtrationsgeräten	155
1.1.2. Konzentrationspolarisation bei der Filtration von makromolekularen Lösungen mit Niederschlagsbildung an der Membranoberfläche	158
a) Bildung einer Deckschicht als Folge der Konzentrationspolarisation und ihr Einfluß auf die Filtrationsstromdichte	159
b) Einfluß der Deckschicht auf das Trennvermögen einer nicht streng semipermeablen Membran	166
c) Kontrolle der Konzentrationspolarisation bei der Filtration von makromolekularen Lösungen	167
d) Konsequenzen der Konzentrationspolarisation für die praktische Durchführung der Filtration von makromolekularen Lösungen	169
1.2. Konzentrationspolarisation bei anderen Stofftrennprozessen	170
2. <i>Aufbau von Membransystemen und Auslegung technischer Anlagen</i>	171
2.1. Aufbau von Ultra- und Hyperfiltrationssystemen	171
2.1.1. Der Rohrmembranmodul	171
2.1.2. Folienmembranmodulkonzepte	172
a) Der Plattenmodul	172
b) Der Wickelmodul	174
2.1.3. Der Hohlfasermembranmodul	174
2.1.4. Der Kapillarrohrmembranmodul	175
2.2. Die Auslegung von praktischen Ultra- und Hyperfiltrationsanlagen	176
2.3. Elektrodialysezellen und die Auslegung von Anlagen	179
3. <i>Kosten der Stofftrennung mit Hilfe von Membranprozessen</i>	182
3.1. Wirtschaftlichkeitsberechnung von Hyper- und Ultrafiltrationsanlagen	183
3.2. Wirtschaftlichkeitsberechnung von Elektrodialyseanlagen	186
Benützte Symbole	189
Literatur	190

VI. Technische Aufwendung von Membranstofftrennprozessen und praktische Erfahrungen	193
1. <i>Anwendung der Ultrafiltration</i>	194
1.1. Ultrafiltrationsanlagen zur Trink- und Abwasserreinigung	194
1.2. Einsatz der Ultrafiltration in der Nahrungsmittelindustrie, der Chemie und Pharmazie	198
2. <i>Anwendung der Hyperfiltration</i>	200
3. <i>Anwendung der Elektrodialyse</i>	202
4. <i>Anwendung der Dialyse</i>	204
Literatur	205
Autorenregister	207
Sachregister	210
Umrechnungstabelle	215

I. Historische Entwicklung und allgemeine Grundlagen

Das Trennen von flüssigen und gasförmigen molekularen Gemischen ist eines der zentralen Probleme der chemischen Verfahrenstechnik. Zu den konventionellen Methoden der Stofftrennung gehören die Rektifikation, die Kristallisation, sowie die diversen auf Ad- oder Absorption beruhenden chromatographischen Verfahren. Keines dieser Verfahren ist universell einsetzbar, sondern optimal nur für ganz bestimmte Stofftrennprobleme geeignet. So setzt z.B. die Rektifikation relativ hohe Dampfdrücke und thermisch unempfindliche Stoffgemische voraus. Die Kristallisation kann nur dann erfolgreich eingesetzt werden, wenn die Stoffe in reiner Form auskristallisieren. Die Adsorption ist auf niedermolekulare Stoffe beschränkt. Andere Prozesse, wie die Gelchromatographie, die Gaschromatographie, die Ultrazentrifuge usw., eignen sich nicht für großtechnische Anwendungen, obgleich sie erfolgreich im Labor eingesetzt werden.

In jüngster Zeit hat ein Stofftrennverfahren mehr und mehr an Bedeutung gewonnen, das die konventionellen Methoden nicht nur ergänzt, sondern sie in vielen Fällen auch ersetzen kann, indem es die gleichen Trennprozesse schneller, wirtschaftlicher und für die Produkte schonender durchführt. Es handelt sich um die Stofftrennung mit Hilfe semipermeabler Membranen. Dabei wird ein Gemisch von verschiedenen chemischen Komponenten durch Konvektion an die Oberfläche einer Membran gebracht. Während unter der treibenden Kraft eines chemischen oder elektrochemischen Potentials verschiedene Komponenten die Membran passieren, werden andere mehr oder weniger quantitativ zurückgehalten. Die Trennung der verschiedenen Komponenten basiert auf den unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten der Stoffe in der Membranmatrix.

Membranprozesse haben gegenüber vielen anderen Stofftrennverfahren den Vorteil, daß die zu trennenden Stoffe weder thermisch belastet noch chemisch verändert werden. Sie eignen sich daher besonders zur Behandlung empfindlicher biologischer Substanzen. Außerdem gehören die Membranprozesse zu den wirtschaftlichsten Stofftrennverfahren überhaupt und eignen sich daher auch für einen Einsatz in großtechnischem Maßstab.

Obgleich erst seit wenigen Jahren geeignete Membranen in größerem Umfang zur Verfügung stehen, werden sie heute bereits erfolgreich eingesetzt, um Trinkwasser aus dem Meer zu gewinnen, industrielle Abwässer zu reinigen und dabei wertvolle Inhaltsstoffe wieder nutzbar zu machen, um Helium aus Erdgas zu gewinnen oder verschiedene azeotrope Gemische zu trennen. In der Medizin werden Membranen eingesetzt, um in der künstlichen Niere toxische Stoffe aus dem Blut zu entfernen.

In mikrobiologischen, biologischen und medizinischen Laboratorien benutzt man Membranen zur Konzentrierung, Reinigung oder Fraktionierung von makromolekularen Lösungen. Auch in der Nahrungsmittel- und pharmazeutischen Industrie werden konventionelle Stofftrennverfahren mehr und mehr durch Membranprozesse ersetzt. Da synthetische Membranen in ihren Trenneigenschaften ganz bestimmten Stofftrennproblemen weitestgehend angepaßt werden können, ergibt sich ein sehr breites Anwendungsgebiet, das sich in Zukunft sicher noch erheblich erweitern wird. Schon heute ist es möglich, Membranen mit spezifischen Transportfunktionen zu entwickeln und den in den

Membranen der lebenden Zellen stattfindenden aktiven Transport in synthetischen Membranen zu simulieren. Die technische Nutzung dieser Vorgänge ist nur eine Frage der Zeit.

Obgleich die Bedeutung der biologischen Membranen für den Stoff- und Energieaustausch des lebenden Organismus bereits seit mehr als einem Jahrhundert bekannt ist, konnte eine Nutzung synthetischer Membranen zur Stofftrennung in technischem Maßstab erst vor wenigen Jahren realisiert werden, nachdem Entwicklungen in der Polymerchemie die Voraussetzungen geschaffen hatten, Membranen mit ganz spezifischen physikalischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften herzustellen.

Für viele Wissenschaftler und Techniker ist die Membran heute noch ein schwer definierbares Objekt. Ein Biologe oder Biophysiker wird unter einer Membran im allgemeinen etwas völlig anderes verstehen als ein Chemiker oder Verfahrenstechniker. Eine exakte und allgemein gültige Definition einer Membran ist in der Tat schwierig. Sie wird jedoch erheblich einfacher, wenn die Diskussion auf synthetische Strukturen beschränkt bleibt und Phänomene, wie z. B. der aktive Transport, ausgeschlossen werden.

Eine Membran kann im weitesten Sinne als Zwischenphase aufgefaßt werden, die zwei homogene Phasen voneinander trennt und dem Transport verschiedener chemischer Komponenten unterschiedlichen Widerstand entgegensetzt. Sie kann sowohl homogen als auch heterogen in der Struktur sein; sie kann neutral sein oder positive oder negative Ladungen tragen. Die Dicke einer Membran kann zwischen einigen Nanometern und mehreren Zentimetern variieren und ihr elektrischer Widerstand mehrere tausend Megaohm oder auch nur wenige Milliohm betragen. Der Stofftransport durch eine Membran kann auf einer Diffusion von einzelnen Molekülen oder auf einem konvektiven Volumenstrom beruhen. Er kann durch einen Konzentrations-, Druck- und Temperaturgradienten oder durch eine elektrische Potentialdifferenz hervorgerufen werden. Eine Membran kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und die verschiedensten Strukturen besitzen. Oft läßt sich eine Membran besser durch ihre Funktion als durch ihren Aufbau beschreiben.

1. Historische Entwicklung

Die ersten systematischen Untersuchungen von Membranphänomenen wurden bereits 1803 von *Reuss*¹ durchgeführt. Er beobachtete, daß ein elektrischer Strom durch ein Diaphragma zu einem Volumenstrom führen kann. Dieses Phänomen wurde 1816 von *Porret*² als Elektroosmose bezeichnet. Der Begriff Osmose selbst wurde wahrscheinlich noch früher, und zwar bereits 1748, von *Nollet* eingeführt. 1828 untersuchte *Dutrochet*³ osmotische Phänomene mit Elektrolytlösungen an Membranen. Die Versuche wurden 1854 von *Graham*⁴ fortgesetzt, und ihm gelang es, mit Hilfe von Membranen in einem Dialysator verschiedene chemische Komponenten zu trennen. Er erkannte, daß Stoffe mit hohem Molekulargewicht eine Membran viel langsamer permeieren als Stoffe mit niedrigem Molekulargewicht, so daß eine Trennung von Stoffen verschiedener Molekulargewichte mit Hilfe der Dialyse möglich ist. Zur gleichen Zeit führte *Fick*⁵ seine klassischen Diffusionsexperimente an Membranen durch, und zwanzig Jahre später bestimmte der Botaniker *Pfeffer*⁶ den osmotischen Druck einer Zuckerlösung mit Hilfe einer Kupferferrocyanidmembran. Die Herstellung einer solchen Membran war bereits vorher *Traube*⁷ gelungen. Die Ergebnisse der *Pfeffer*'schen Versuche dienten *van't Hoff*⁸ bei der Ableitung seines Grenzesetzes für den osmotischen Druck einer idealen Lösung.

1887 erkannte *van't Hoff*, daß der osmotische Druck einer verdünnten Lösung mit Gleichungen, die für ein ideales Gas gelten, beschrieben werden kann. Zwei Jahre später stellten *Nernst*⁹ und *Planck*¹⁰ die Flußgleichung für die Elektrolyten in einer konvektionsfreien Schicht auf. 1903 erschienen die ersten Publikationen über Elektrodialyse¹¹.

In den ersten fünfzehn Jahren des 20. Jahrhunderts wurde die weitere Entwicklung der Membrantechnologie durch zahlreiche theoretische Arbeiten entscheidend beeinflußt. In dieser Zeit errechnete *Einstein*¹² den osmotischen Druck mit Hilfe der statistischen Mechanik, *Donnan*¹³ publizierte seine klassischen Arbeiten über Membrangleichgewichte und Membranpotentiale und *Henderson*¹⁴ entwickelte ein Verfahren zur Berechnung des Diffusionspotentials.

Während in den frühen Jahren der Membranforschung hauptsächlich natürliche Stoffe wie Schweinsblasen oder Fischhäute als Diaphragmen verwandt wurden, kamen bei den späteren Untersuchungen in der Hauptsache Nitrocellulosemembranen zur Anwendung, die nach bestimmten Rezepturen mit gut reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden konnten¹⁵.

Besonders *Bechhold*¹⁶ hat sich 1907 um die Technik, Nitrocellulosemembranen mit verschiedenen Permeabilitäten herzustellen und zu charakterisieren, verdient gemacht. Der Zusammenhang zwischen der Quellung eines Polymers und seiner Permeabilität wurde zuerst von *Kahlenberg*¹⁷ untersucht, der den Transport von Salzen und in Kohlenwasserstoff löslichen Substanzen durch eine mit Pyridin oder Äther gequollene Gummimembran bestimmte. Aufgrund dieser Experimente wurde erstmals ein Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von chemischen Komponenten in einer Membran und ihrer Permeabilität offensichtlich. Die Quellung spielt eine besonders bedeutsame Rolle in Ionenaustauschermembranen. Sie wurde in diesem Zusammenhang von *Schulze*¹⁸ untersucht.

Direkt nach dem ersten Weltkrieg nahmen die Publikationen über Membranen und Membranprozesse sprunghaft zu. *Beutner*¹⁹ publizierte seine Untersuchungen an Ölmembranen, *Horowitz*²⁰ studierte Glaselektroden, und *Collander*²¹ gab eine detaillierte Beschreibung der Kollodiummembranen, die auch bei den grundlegenden Untersuchungen von *Michaelis*²², *Bjerrum* und *Manegold*²³, sowie *McBain* und *Kistler*²⁴ Verwendung fanden.

Mit der Entwicklung und Charakterisierung von Membranen mit reproduzierbaren Eigenschaften haben sich noch besonders *Elford*²⁵ und *Zsigmondy*²⁶ beschäftigt. Die von ihnen entwickelten Herstellungsverfahren für Membranen auf Cellulosebasis werden im Prinzip noch heute angewandt. 1930 publizierte *Söllner*²⁷ seine Theorie der anormalen Osmose, indem er feststellte, daß der Transport des Lösungsmittels sowohl größer als auch kleiner sein kann als der Wert, den man nach den Gesetzen für den osmotischen Druck erwarten würde. Untersuchungen zur Elektroosmose, Elektrophorese und zum Strömungspotential wurden von *Bull*²⁸ durchgeführt. Im gleichen Jahr entwickelten *Teorell*²⁹ und *Meyer* und *Sievers*³⁰ das Modell der ionenselektiven, geladenen Membranen. 1937 wurde von der Faraday Society in London eine Diskussion über Membranphänomene durchgeführt, die bedeutende Beiträge von *Elford*³¹, *Mitchell*³² und anderen enthielt. Eine sehr umfassende Monographie über osmotische Effekte wurde im gleichen Jahr von *Schreinemakers*³³ publiziert. Während bis 1939 Kollodiummembranen das grundlegende Material für die Untersuchung von Membranphänomenen darstellten, wurden seit 1940 neue Membranmaterialien eingeführt und untersucht. In der Zeit von 1950 bis 1960 konzentrierte sich die Membranforschung in der Hauptsache auf die Entwicklung und das Studium von Ionenaustauschermembranen. Das Ziel war es, Kationen- und Anionenaustauschermembranen zu entwickeln, die einen niedrigen

elektrischen Widerstand und eine hohe Austauschkapazität besaßen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in zahlreichen Publikationen beschrieben worden, so z. B. von *Gregor*³⁴, *Kitchner*³⁵ und anderen^{36, 37}.

Transportphänomene an Ionenaustauschermembranen sind ausführlich von *Schlögl*³⁸, *Kirkwood*³⁹, *Schmid*⁴¹, *Manecke*⁴⁰ und *Spiegler*⁴² untersucht worden.

Bei der Beschreibung von Membranphänomenen wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Der erste Weg bestand in der Annahme verschiedener Membranmodelle und ganz spezifischer Mechanismen für den Stofftransport durch eine Membran.

So ist z. B. das Modell einer Porenmembran zuerst von *Schmid*⁴⁰ und später von *Mackay*⁴³ und *Meares*⁴⁴ formuliert worden. Das Modell der geladenen Porenmembranen beruht auf den Arbeiten von *Teorell*²⁹ und *Meyer* und *Sievers*³⁰. Das sogenannte Löslichkeits-Diffusions-Modell wiederum diente *Lonsdale* und anderen⁴⁵ als Grundlage für ihre Arbeiten. Der zweite Weg, der für die Beschreibung von Membranphänomenen herangezogen wurde, führte zu einer rein thermodynamischen Beschreibung und damit auch zur Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf die Membranphänomene. Grundlagen für diese Betrachtungsweise sind vor allem die Arbeiten von *Kedem*⁴⁶ und *Katchalsky*⁴⁷.

Zunächst wurden Membranen hauptsächlich von Biologen und Kolloidchemikern für Dialysezwecke verwandt. Erst ein vor ca. 20 Jahren auf breiter Basis angelegtes Programm der Vereinigten Staaten von Amerika zur Trinkwassergewinnung aus dem Meer hat entscheidend zur Entwicklung der Membranstofftrenntechnik beigetragen. Auf der Suche nach neuen Verfahren zur Entsalzung von Meer- und Brackwasser schienen Membranprozesse, wie Elektrodialyse und Hyperfiltration, vom wirtschaftlichen Standpunkt aus besonders günstig zu sein. Nachdem *Reid* und *Breton*⁴⁸ 1959 zeigen konnten, daß Salz und Wasser mit Hilfe von Celluloseacetatmembranen durch die Druckfiltration voneinander getrennt werden können, war die Anwendung von Membranen zur Stofftrennung in technischem Maßstab nur noch eine Frage der Zeit.

Große Bedeutung kommt auch den Arbeiten von *Loeb* und *Sourirajan*⁴⁹ zu, die 1962 eine asymmetrisch strukturierte Membran aus Celluloseacetat entwickelten, deren Filtrationsleistung um ein Vielfaches höher lag als die der bis dahin bekannten symmetrischen Strukturen.

Während bis Mitte der 60iger Jahre die Membranentwicklung im wesentlichen empirisch verlief, ist in den letzten 10 Jahren der Bildungsmechanismus der Membranen eingehend untersucht worden^{50, 51}.

Vor allem durch den Einsatz der Rasterelektronenmikroskopie konnte die Membranstruktur mit den verschiedenen Herstellungsparametern korreliert werden, und heute können Membranen aus den verschiedensten Polymeren mit den unterschiedlichsten Filtrationseigenschaften hergestellt werden.

Mit der Anwendung der asymmetrischen Membran ergaben sich auch zahlreiche verfahrenstechnische Probleme, von denen die Konzentrationspolarisation besonders von *Sherwood*⁵² und *Brian*⁵³ behandelt wurde. Obgleich die technische Entwicklung der Membranfiltration zunächst im wesentlichen auf die Meerwasserentsalzung gerichtet war, haben heute die Membranen Eingang in alle Bereiche der Stofftrenntechnik gefunden. 150 Jahre nach den ersten Untersuchungen an Membranen sind Membranstofftrennprozesse bereits etablierte Verfahren in der Nahrungsmittelindustrie⁵⁴, in der Pharmazie⁵⁵, bei der Gewinnung von Trinkwasser⁵⁶, bei der Aufbereitung von Industrieabwässern⁵⁷ und in biochemischen und medizinischen Laboratorien⁵⁸.

2. Struktur und Eigenschaften von synthetischen Membranen

Obgleich die vorliegende Darstellung nur auf synthetische Membranen beschränkt ist, umfaßt sie eine Reihe von unterschiedlichen Strukturen, die sich sowohl in ihrem äußerlichen Erscheinungsbild als auch in ihrer Funktion erheblich unterscheiden. Dabei lassen sich zwei Membranmodelle postulieren, die zwar Grenzfälle darstellen, mit deren Hilfe man aber die wesentlichsten Erscheinungsformen und Funktionen einer Membran gut beschreiben kann. Dies sind das Modell einer idealen Porenmembran und das Modell einer idealen Löslichkeitsmembran.

a) *Das Modell einer neutralen Porenmembran*

Das eine Extrem einer Membran stellt eine heterogene Porenstruktur dar. Sie kommt in ihrem Aufbau einem konventionellen Filter am nächsten. Sie besteht aus einer festen Struktur mit definierten Poren. Im Gegensatz zu einem normalen Faserfilter sind die Poren jedoch sehr klein. Ihr Durchmesser beträgt ca. 2–100 nm. Die Trenneigenschaften einer Porenmembran beruhen im wesentlichen auf einem Siebeffekt, d. h. die Partikel werden nach ihrer Größe von der Membran sortiert. In einer Porenmembran können daher nur Stoffe voneinander getrennt werden, die erhebliche Unterschiede in ihrem Molekül- oder Teilchendurchmesser aufweisen.

b) *Das Modell einer neutralen Löslichkeitsmembran*

Eine ideale Löslichkeitsmembran stellt das andere Extrem dar. Sie besteht aus einer homogenen Polymer-, Gel- oder Flüssigkeitsschicht, durch die alle Partikel per Diffusion, dem Gradienten ihres chemischen Potentials folgend, transportiert werden. Die Trennung verschiedener chemischer Komponenten in einer Löslichkeitsmembran wird im wesentlichen durch Unterschiede im Diffusionskoeffizienten und in der Löslichkeit dieser Komponenten in der Membranmatrix bestimmt. Im Gegensatz zu einer Porenmembran können mit Hilfe einer Löslichkeitsmembran auch Stoffe mit gleichen oder fast gleichen Molekülradien getrennt werden, sofern sich ihre Löslichkeiten in der Membranmatrix hinreichend unterscheiden.

c) *Elektrisch geladene Membranen*

Eine Löslichkeits- oder Porenmembran kann außerdem elektrische Ladungen tragen. Sie wird dann als Ionenaustauschermembran bezeichnet. Trägt sie positive Ladungen, so spricht man von einer Anionenaustauschermembran, trägt sie negative Ladungen, so wird sie als Kationenaustauschermembran bezeichnet. Die Trennfunktion von geladenen Membranen beruht in der Hauptsache auf einem Ausschluß der Co-Ionen, d. h. Ionen mit der gleichen Ladung wie die der Festionen der Membran sind nicht in der Lage in die Membran einzudringen. Die Trenneigenschaften dieser Membran sind von der Ladung und der Konzentration der Ionen in der Membran und in den Außenphasen abhängig. Strukturen, die aus nebeneinander liegenden, makroskopischen Bereichen von Anionen- und Kationenaustauschermembranen bestehen, werden als Mosaikmembranen bezeichnet.

d) Asymmetrisch strukturierte Membranen

Die Transportgeschwindigkeit der verschiedenen Komponenten durch eine Membran ist der Dicke der Membran umgekehrt proportional. Aus wirtschaftlichen Gründen jedoch sollte die Transportgeschwindigkeit möglichst groß sein, d. h. eine Membran sollte möglichst dünn sein. Allerdings ist es technisch schwierig, extrem dünne und mechanisch feste Filme oder Folien herzustellen.

Für Membranstofftrennprozesse, bei denen ein hydrostatischer Druck als treibende Kraft wirksam ist, wurden solche extrem dünne und gleichzeitig mechanisch sehr stabile Membranen als sogenannte asymmetrische Strukturen entwickelt. Sie bestehen aus einer dünnen, etwa 0,1–1 μm dicken Schicht, der sogenannten Haut, an der Oberfläche und einer grob porösen Unterstruktur.

Die Filtrationseigenschaften einer asymmetrisch strukturierten Membran werden ausschließlich von der dünnen Schicht an ihrer Oberseite bestimmt, während die poröse Unterstruktur nur zur Stützung der eigentlichen „Membranhaut“ dient.

3. Flüsse und treibende Kräfte in Membranprozessen

Eine Stofftrennung mit Hilfe von Membranprozessen kommt dadurch zustande, daß die einzelnen Komponenten eines Gemisches mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Membran transportiert werden. Die Transportgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten wird durch die treibende Kraft, die auf eine Komponente wirkt, und durch ihre Beweglichkeit und ihre Konzentration in der Membranmatrix bestimmt. Als treibende Kräfte für Membranprozesse wirken z. B. Unterschiede im hydrostatischen Druck, im elektrischen Potential oder in der Konzentration in den beiden durch die Membran getrennten Außenphasen. Die Beweglichkeit einer Komponente in der Membran wird in erster Linie durch die Teilchen- bzw. Molekülgröße und die Struktur der Membranmatrix bestimmt. Die Konzentration der einzelnen chemischen Komponenten in der Membran wird sowohl durch chemische als auch sterische Faktoren beeinflusst. Der Transport durch eine Membran wird gewöhnlich durch phänomenologische Gleichungen beschrieben, die eine Beziehung zwischen einem Fluß und den zugehörigen treibenden Kräften in Form von Proportionalitäten darstellen. Das *Fick'sche* Gesetz z. B. beschreibt die Beziehung zwischen einem Massenfluß und einem Konzentrationsgradienten, während das *Ohm'sche* Gesetz die Beziehung zwischen einem elektrischen Strom und einer vorgegebenen elektrischen Potentialdifferenz darstellt. Das *Fourier'sche* Gesetz wiederum beschreibt die Beziehung zwischen einem Wärmetransport und einem Temperaturgradienten, und das *Hagen-Poiseuille'sche* Gesetz gibt die Beziehung zwischen einem Volumenstrom und einer hydrostatischen Druckdifferenz wieder.

Diese klassischen, phänomenologischen Beziehungen sind in der Tabelle I-1 dargestellt. Sie verbinden die verschiedenen Flüsse mit der jeweils zugehörigen treibenden Kraft. Bei Membranprozessen ist es jedoch durchaus möglich, daß mehrere treibende Kräfte oder Flüsse miteinander gekoppelt sind. Dann verlieren diese einfachen, linearen Beziehungen ihre Gültigkeit. So kann z. B. ein Konzentrationsgradient in einer Membran nicht nur einen Materiestrom hervorrufen, sondern unter ganz bestimmten Bedingungen auch eine hydrostatische Druckdifferenz aufbauen. Ebenso kann eine hydrostatische Druckdifferenz nicht nur einen Volumenfluß zur Folge haben, sondern unter Umständen