

Götz Krabbe

**Ein heuristisch-numerischer
Ansatz zur Auswahl
und Auslegung
von Membrantrennanlagen**



Cuvillier Verlag Göttingen

**Ein heuristisch-numerischer Ansatz
zur Auswahl und Auslegung
von Membrantrennanlagen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Dr.-Ing.
vom Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Götz Krabbe

aus

Schwerte

Tag der mündlichen Prüfung: 8. November 2002

1. Gutachter: PD Dr.-Ing. habil. G. Schembecker
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. J. Hapke

Dortmund 2003

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2003
Zugl.: Dortmund, Univ., Diss., 2003
ISBN 3-89873-626-1

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2003
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2003
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-626-1

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Prozeßsynthese am Lehrstuhl für Technische Chemie A der Universität Dortmund.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken. Mein besonderer Dank gilt darüber hinaus:

Herrn PD Dr.-Ing. habil. G. Schembecker für die mit viel Engagement betriebene wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die Übernahme des Erstreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Hapke für die Übernahme des Koreferats als auch den Mitarbeitern seines Arbeitsbereiches Apparatebau der TUHH, insbesondere den Herren Dr.-Ing. R. Günther und Dr.-Ing. H. Kadereit, für die hervorragende Zusammenarbeit und die wertvollen Anregungen und Diskussionen, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen der vorliegenden Arbeit hatten.

Herrn Prof. em. Dr. K. H. Simmrock Odie Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit sowie für die interessanten Diskussionen und Ratschläge, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgingen.

Den Interviewpartnern aus Industrie und Forschung für die kompetenten Beiträge und hilfreichen Anmerkungen, die maßgeblich zum Ergebnis der Arbeit beigetragen haben.

Den Herren Prof. Dr.-Ing. A. Gorak und Prof. Dr. techn. P. Walzel für ihre Mitwirkung im Prüfungsausschuß.

Den Mitarbeitern der Firma GHN für die vielen nützlichen Anregungen, die exzellente programmtechnische Unterstützung und die überaus angenehme Zusammenarbeit.

Den Kollegen des Lehrstuhls für ihre Hilfsbereitschaft und die schöne Zeit, die ich dort verbracht habe.

Nicht zuletzt meinen Eltern und Geschwistern, meinen Freunden und meiner Freundin für den steten Rückhalt während der Bearbeitung und Anfertigung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	IV
1 Einleitung	1
1.1 Ausgangssituation	1
1.2 Zielsetzung	3
2 Membrantrennverfahren.....	5
2.1 Einführung.....	5
2.2 Verfahren und Anwendungsgebiete	11
2.2.1 Umkehrosmose und Nanofiltration	12
2.2.2 Pervaporation und Dampfpermeation.....	14
2.2.3 Gaspermeation	16
2.2.4 Ultrafiltration und Mikrofiltration	17
2.3 Membranen und Module	18
2.3.1 Membranen.....	18
2.3.2 Module.....	20
2.4 Marktsituation	21
2.5 Rechneranwendungen in der Membrantechnik– Stand der Technik.....	25
3 Gesamtkonzept zur Auswahl und Auslegung von Membrantrennverfahren.....	32
3.1 Strategie.....	32
3.2 Einbindung in die Prozeßsynthese	36
4 Definition des Trennproblems.....	41
4.1 Zielsetzung und Randbedingungen	41
4.2 Identifikation der Inhaltsstoffe	42
4.2.1 Stoffbasierte Identifikation.....	42
4.2.2 Parameterbasierte Identifikation.....	43

4.3	Zusammenstellung benötigter Basisdaten	44
4.3.1	Stoffgröße und -mengenanteil	45
4.3.2	Stoffmengenstrom	52
4.3.3	Phasenzustand.....	52
4.4	Trennziel.....	54
5	Auswahl und Bewertung von Membrantrennverfahren	56
5.1	Auswahl prinzipiell einsetzbarer Verfahren.....	56
5.1.1	Zielsetzung und Randbedingungen	56
5.1.2	Überprüfung der prinzipiellen Anwendbarkeit.....	57
5.2	Bewertung der einsetzbaren Verfahren	63
5.2.1	Zielsetzung, Vorgehensweise und Randbedingungen	63
5.2.2	Trennschnittermittlung	65
5.2.3	Bewertung sinnvoller Trennschnitte.....	67
5.2.3.1	Auswahl von Bewertungskriterien	67
5.2.3.2	Heuristisch-numerische Bewertung der Trennschnitte und Verfahren	73
6	Überschlägige Auslegung von Membrantrennanlagen.....	84
6.1	Einführung in die Auslegung von Membrananlagen	84
6.2	Shortcut-Berechnung.....	86
6.3	Massen- und Energiebilanzen	91
6.4	Kostenrechnung.....	98
7	Programmtechnische Umsetzung.....	103
7.1	Anwendungsbereich	103
7.2	Entwicklungsumgebung	104
7.2.1	Entwicklungssoftware und Betriebssystem.....	104
7.2.2	Module.....	104
7.2.3	Erweiterung des Stoffdatenversorgungsmoduls zur Beschreibung von Ionen	106

7.3	Programmstruktur.....	107
7.3.1	Aufbau des Systems.....	107
7.3.2	Berechnungsroutinen	109
7.3.3	Datenbanken	113
7.4	Arbeitsweise des Beratungssystems.....	116
7.4.1	Programmablauf im Stand-alone Betrieb	116
7.4.2	Betrieb im Verbund	118
8	Anwendungsbeispiel.....	120
8.1	Problembeschreibung	120
8.2	Auswahl von Membrantrennverfahren.....	122
8.3	Bewertung prinzipiell einsetzbarer Verfahren	125
8.4	überschlägige Auslegung	127
8.5	Hybridverfahren	131
8.6	Fazit.....	133
9	Ausblick.....	135
10	Literaturverzeichnis.....	137
11	Symbolverzeichnis	150

ANHANG

Anhang A.1:	Filtrationsspektrum.....	154
Anhang A.2:	Überblick Trennleistung.....	155
Anhang A.3:	Überblick Flußraten.....	157
Anhang B:	Glossar.....	158

Zusammenfassung

Membranverfahren haben in den vergangenen 30 Jahren den Sprung vom Laborhilfsmittel bzw. Spezialverfahren mit additivem End-of-the-Pipe-Charakter zu großtechnisch einsetzbaren Trennprozessen geschafft. Doch trotz des hohen Trennpotentials, das Membranverfahren in vielen Fällen als sinnvolle Alternative zu bekannten Grundoperationen darstellen läßt, liegt deren Einsatz weit hinter den Erwartungen zurück. Eine Ursache ist die fehlende Systematik zur Berücksichtigung von Membranverfahren bei der ganzheitlichen Verfahrensentwicklung.

In dieser Arbeit wird – erstmals für das Gebiet der Membrantechnik – ein Gesamtkonzept vorgestellt, das den Verfahreningenieur bei den zentralen Aufgaben der Auswahl und Eignungsbewertung von Membrantrennverfahren, der Selektion geeigneter Membranmodule und der Auslegung gesamter Membrantrennanlagen unterstützt (Abbildung 1). Die Vorgehensweise basiert auf einer Kombination von Erfahrungswissen, Datenbankinformationen und numerischen Berechnungsroutinen.

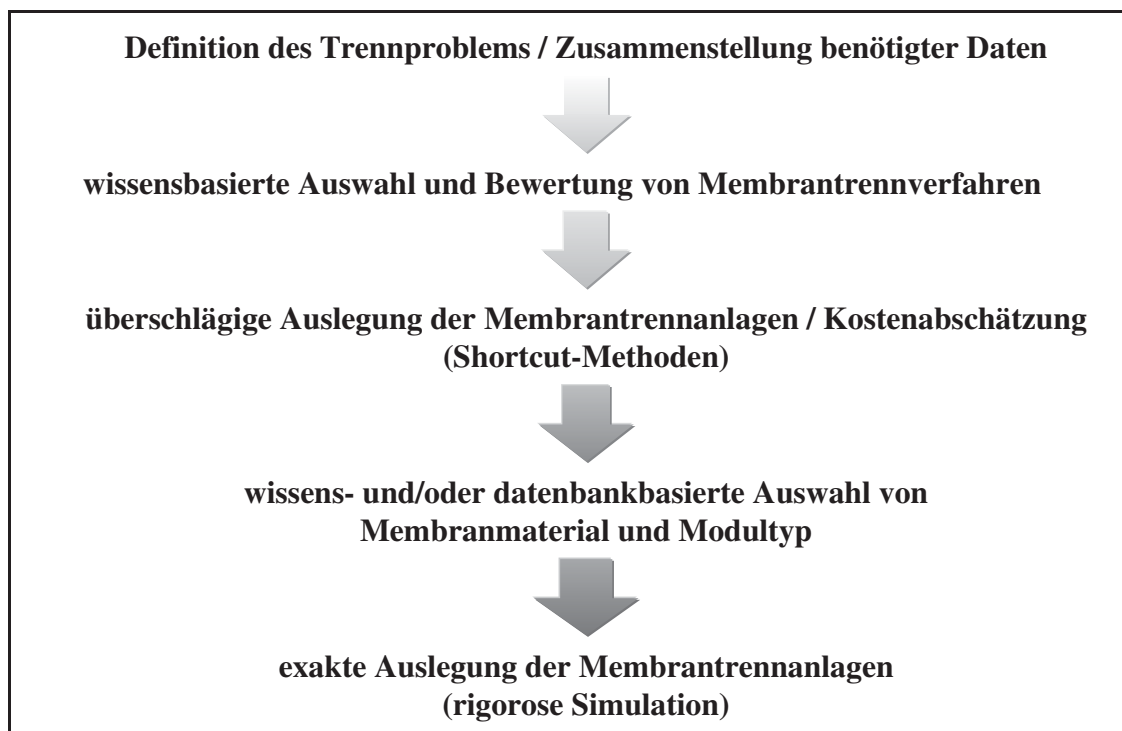


Abbildung 1: Hauptbearbeitungsschritte des Gesamtkonzepts

Die – in Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe zur Membrantrenntechnik des Arbeitsbereichs Apparatebau der TU Hamburg-Harburg – erarbeitete Strategie ist in dem heuristisch-numerischen Beratungssystem MEMPERT (Membrane Separation Process Consulting System) umgesetzt, das in den Programmverbund PROSYN[®] eingegliedert ist. Neben der Erstellung einer vollständigen programmtechnischen Entwicklungsumgebung sind die Teilaspekte zur Auswahl und Bewertung sowie überschlägigen Auslegung inkl. Kostenschätzung (Schritte eins bis drei des Gesamtkonzepts aus Abbildung 1) für die druckgetriebenen Verfahren Umkehrosmose, Nano-, Ultra- und Mikrofiltration sowie die Pervaporation, Dampfpermeation und in Teilen Gaspermeation ausgearbeitet. Die Bearbeitung der Schritte vier und fünf erfolgt(e) durch den Projektpartner.

Ausgangspunkt einer Untersuchung bildet die Definition des Trennproblems. Zur Charakterisierung des Stoffgemisches und dessen Eigenschaften werden Größen und Kriterien ausgewählt, anhand derer sich Aussagen zu oben genannten Membrantrennverfahren treffen lassen. Auswahl und Bewertung der Verfahren basieren ausschließlich auf den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Feedinhaltsstoffe, Kenntnisse über Membranmaterialien fließen nicht ein. Als Entscheidungskriterien werden – in Abhängigkeit vom betrachteten Membranverfahren – z.B. Größen wie der Phasenzustand des Feeds oder die Größe (Molmasse oder Längenmaß) und Menge sowie Polarität der Feedinhaltsstoffe herangezogen.

Zur überschlägigen Auslegung sind Routinen entwickelt worden, die gleichermaßen unabhängig vom Typ des Membrantrennverfahrens angewendet werden können. Auf Basis vorgegebener Erfahrungswerte zur Trennleistung von Membranen für das jeweilige Verfahren lassen sich die Austrittsströme, die erforderliche Membranfläche sowie die mit der Trennung einhergehenden Kosten abschätzen.

Der Leistungsfähigkeit des Tools bei der Prozeßsynthese wird an einem Trennproblem der Synthese von MEK demonstriert.

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Seit der Entwicklung synthetischer Membranen vor ca. 40 Jahren und ersten Anwendungen im Bereich der Abwasseraufbereitung hat die Membrantechnik eine rasante Entwicklung genommen. Obwohl noch eine vergleichsweise junge Technologie hat sie in zahlreichen Bereichen längst das Teststadium verlassen und kann zum Stand der Technik gezählt werden. Ein klassisches Beispiel stellt die Meer- und Brackwasserentsalzung dar, wo weltweit täglich mehr als 6 Mio. m³ Trinkwasser durch Membrananwendungen gewonnen werden /Paul99/. Durch kontinuierliche Neuentwicklungen und Verbesserungen der Membranen hat sich das Einsatzgebiet stetig auf neue Anwendungen und Bereiche erweitert /Sirk97/. Dabei hat sich eine der herausragenden Eigenschaften der Membranen, die Möglichkeit zur gezielten Anpassung an das Trennproblem, ausgezahlt /Sing98/. Anlagen vom kleinen Batchbetrieb bis hin zum großtechnischen Verfahren werden in der Literatur beschrieben /Scot95/. Einen Überblick zum aktuellen Stand der Membrantrenntechnik und ihrem Anwendungspotential gibt Kapitel 2.

Zwei Fragestellungen sind von grundlegender Bedeutung, wenn es um die allgemeine Beurteilung des Einsatzes von Membranverfahren geht /Haeg98/:

1. Kann das Verfahren im Vergleich zu traditionellen Trennoperationen vergleichbare Trennleistungen bieten?
2. Kann das Verfahren zu einem wirtschaftlich konkurrenzfähigen Preis angeboten und betrieben werden?

Überlagert wird diese Fragestellung durch die zunehmende Forderung nach umweltverträglichen und ressourcenschonenden Produktionsverfahren sowie steigenden Produktqualitäten. Gerade hier kommen die Vorteile der sauberen, produktschonenden und oft auch energiesparsamen Trennung mittels Membranen voll zur Geltung. /Wies99/. In den nächsten Jahren wird daher mit deutlichen Zuwächsen bei den Membrananwendungen gerechnet /Chem98, Filt98/.

Obwohl die Anwendungsmöglichkeiten und -vielfalt in vielen Veröffentlichungen aufgezeigt werden, ist der Einsatz dieser Technologie in den letzten zwei Jahrzehnten weit hinter den Erwartungen zurückgeblieben /Stra99, Meli99/. Als Ursache wird zumeist die immer noch geringe chemische und thermische Beständigkeit sowie begrenzte Leistungsfähigkeit (Selektivität der Trennung, Fluß durch Membran) der Membranen genannt. Verbesserungen in diesen Bereichen sind Gegenstand der Forschung, wobei sich insbesondere von neuen Werkstoffen wie den Zeolithen viel versprochen wird. Neben der Weiterentwicklung der Membranen muß aber auch ein Umdenken hinsichtlich der Anwendung von Membranverfahren stattfinden. Membranen stellen kein Allheilmittel dar. Statt der Betrachtung von Einzelfalllösungen gilt es vielmehr, die Stärken dieser Technik in Kombination mit anderen Grundoperationen, sog. Hybridverfahren, zu nutzen /Haeg98/.

Eine Ursache für das langsame Eindringen in die Industrie muß darin gesehen werden, daß trotz des großen Interesses der Industrie an Membrananwendungen in vielen Betrieben das nötige Wissen fehlt, um das Potential dieser Technik für ein gegebenes Trennproblem abschätzen zu können /Lent98/. Dies führt dazu, daß Membranverfahren bei der Entwicklung neuer Prozesse kaum beachtet werden, und wenn, dann meist nur als Standard-End-of-the-Pipe-Anwendung zur Aufbereitung von Abwässern oder Abluftströmen. In Firmen und Forschungseinrichtungen, die auf dem Gebiet der Membrantechnik tätig sind, liegt zwar enormes Expertenwissen vor, dieses dringt aber nicht oder nur unzureichend zu den Anwendern durch. Dies kann u.a. mit einer fehlenden oder unsystematischen Aufbereitung und Dokumentation des Wissens begründet werden. Hinzu kommt, daß die in den verschiedenen Branchen erworbenen Kenntnisse und Erfahrungen selten verallgemeinert und auf andere Trennprobleme übertragen werden. Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß es an Leitlinien und Werkzeugen fehlt, die dem Ingenieur bei der Frage, ob der Einsatz von Membrantrennapparaten für ein Stofftrennproblem in Betracht zu ziehen ist, beratend zur Seite stehen.

Trotz dieses ersichtlichen Defizits findet die Bearbeitung dieser zentralen Fragestellung bei den aktuellen Forschungsaktivitäten wenig Beachtung, wie Abbildung 1-1 verdeutlicht. Bei der bedeutenden und weltweit größten Membrantagung ICOM99 setzte sich nur ein Vortag von über Hundert mit diesem Thema auseinander /Icom99/.

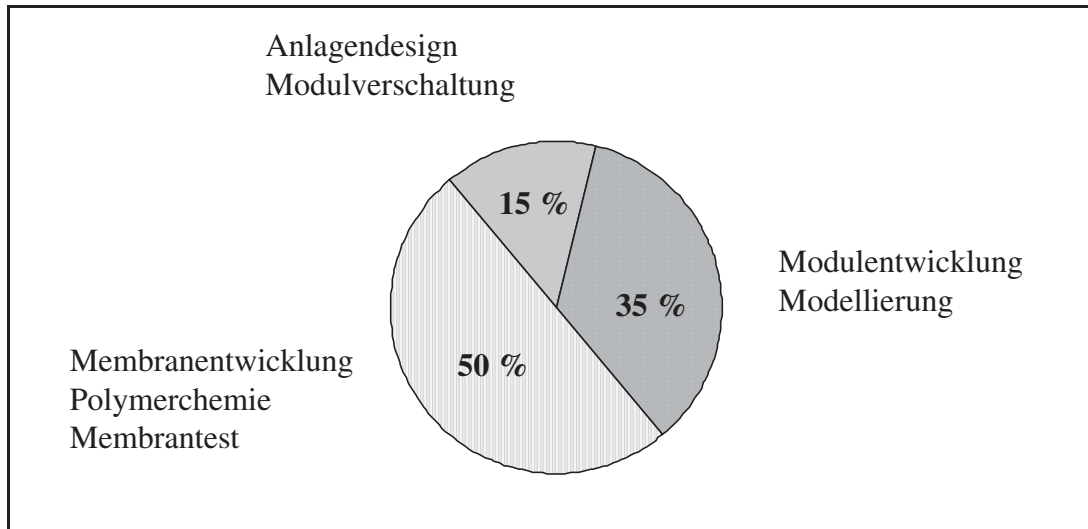


Abbildung 1-1: Forschungsaktivitäten Membrantrenntechnik /Uppa00/

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit wird eine Strategie zur Auswahl und Auslegung von Membrantrennverfahren entwickelt, die eine systematische Berücksichtigung der Membranverfahren bei der Verfahrensentwicklung erlaubt. Das Gesamtkonzept, welches in Kapitel 3 vorgestellt wird, ist in Zusammenarbeit mit der TU Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Apparatebau, entstanden.

Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Aufgabe, die prinzipielle Eignung von Membranverfahren für ein vorgegebenes Trennproblem ohne Berücksichtigung oder Kenntnis der einzusetzenden Membran beurteilen zu können. Für die Auswahl stehen somit nur die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe im System zur Verfügung (Kapitel 4 und 5). Die Wissensakquisition erfolgte über Experteninterviews und Auswertung von Literatur. Der Schwerpunkt lag auf der Selektion von Kriterien, anhand derer sich eine Aussage über die Eignung von Membranverfahren treffen läßt. Durch die Reduzierung auf das eigentliche Trennproblem und das Loslösen von der Applikation und dem Membranmaterial erlaubt diese Vorgehensweise eine Beurteilung für jeden Anwendungsfall.

Letztendlich entscheidet die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens über den Einsatz von Membranen. Aus diesem Grund ist es schon in dem frühen Stadium der Prozeßentwicklung erforderlich, erstens die aus einer Trennoperation austretenden Prozeßströme zu kennen, um die weiteren Verfahrensschritte erarbeiten zu können, und zweitens die mit der Membrantrennung verbundenen Kosten abschätzen zu können. Ziel der Arbeit ist auch die Bereitstellung von Berechnungsmethoden zur überschlägigen Auslegung von Membrantrennanlagen (Kapitel 6).

Als Methodik wird ein heuristisch-numerischer Ansatz gewählt und programmtechnisch in dem Beratungssystem MEMPERT (Membrane Separation Process Consulting System) umgesetzt (Kapitel 7). Neben den Berechnungsroutinen und Heuristiken bildet die Membranmoduldatenbank (MDB) der Technischen Universität Hamburg-Harburg, TUHH, das dritte Standbein des Gesamtkonzeptes /Guen96/. Dazu galt es, das System auf das Datenbanksystem Oracle umzustellen und an das Beratungssystem anzubinden. Bestandteil der Arbeit ist ferner die Einbindung des Programms in das Programmpaket PROSYN[®] (**P**rocess **S**ynthesis), einem unter Leitung von Prof. Simmrock am Lehrstuhl für Technische Chemie A der Universität Dortmund entwickelten Verbund kooperierender heuristisch-numerischer Systeme zur Prozeßsynthese /Sche98a/. Es soll gezeigt werden, daß das dem Gesamtsystem zugrundeliegende Konzept die Synthese von Hybridverfahren erlaubt.

Neben dem Einsatz im Verbund ist ein Stand-alone Betrieb zur Ermittlung von Einzelfalllösungen möglich. In diesem Zusammenhang fließt die Arbeit als Teilschritt in das Projekt „Membrane Toolbox“ ein, an dem folgende Arbeitsgruppen beteiligt sind /Guen98, Guen99b/:

- Institut für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen
- Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik, TU Dresden
- Gesellschaft für heuristisch-numerische Beratungssysteme mbH, Dortmund
- Verfahrenstechnischer Apparatebau, TU Hamburg-Harburg.

Das Ziel der Kooperation ist die Bündelung der Aktivitäten auf dem Gebiet der rechnergestützten Auslegung von Membrantrennanlagen.

2 Membrantrennverfahren

2.1 Einführung

Der Begriff Membran, lat. = dünnes Häutchen, wird allgemein als Synonym für ein Trennmedium verwendet, welches einen selektiven Transport zwischen zwei Phasen vermittelt. Eine knappe, präzise Definition, in der alle Aspekte einer Membran beachtet werden, ist schwierig, wie die Gegenüberstellung der Definitionen zweier Richtlinien verdeutlichen soll:

1. IUPAC Recommendations /Koro96/:

Membrane: Structure, having lateral dimensions much greater than its thickness, through which mass transfer may occur under a variety of driving forces.

2. European Society of Membrane Science and Technology /Koop95/:

Membrane: A membrane is an intervening structure separating two phases and / or acting as an active or passive barrier to the transport of matter between the phases adjacent to it.

Aus prozeßtechnischer Sicht kann die Membran vereinfacht als Filter verstanden werden: Aufgrund spezieller Mechanismen werden einzelne Komponenten einer Lösung durch die Membran transportiert (Permeat), während andere mehr oder weniger stark zurückgehalten werden (Retentat). Die Trennung ist rein physikalischer Natur, chemische Veränderungen in der Molekülstruktur der Komponenten treten bezogen auf Permeat und Retentat nicht auf (vgl. Abbildung 2-1).

Die Membran entspricht einem zusätzlich eingebrachten Hilfsstoff, der die zur Trennung erforderliche Phasengrenze erzeugt bzw. bereitstellt, ähnlich einem Lösungsmittel bei der Extraktion oder der Absorption. Die Existenz einer Membran und deren Leistungsfähigkeit für ein vorgegebenes Trennproblem stellen die entscheidenden Kriterien für den technischen Einsatz dieser Trennoperation dar. Im Klartext heißt dies: Ohne geeignete Membran kein wirtschaftlich einsetzbares Membranverfahren.

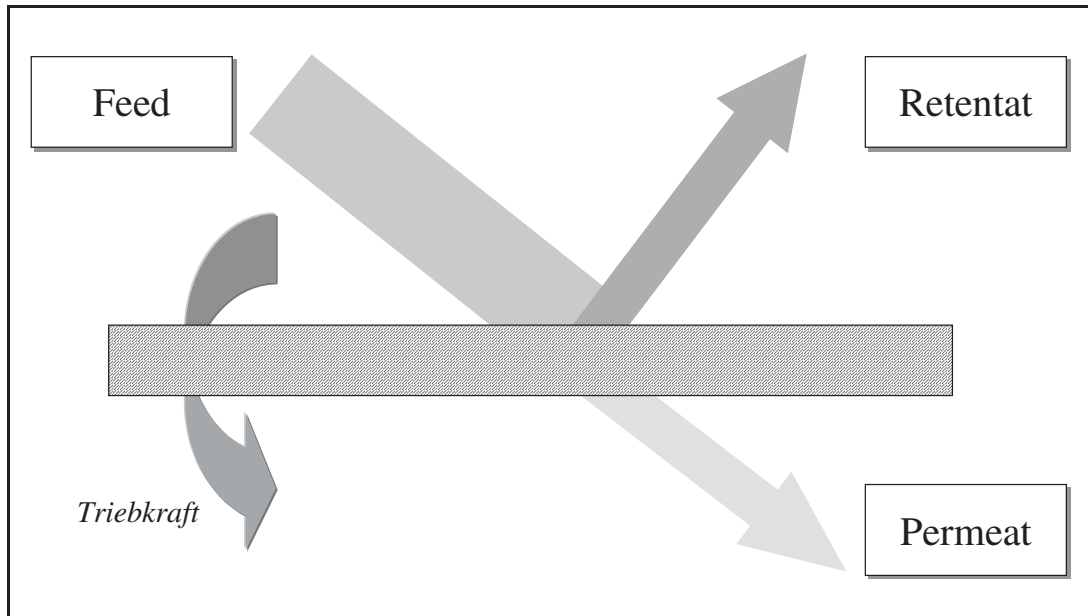


Abbildung 2-1: Prinzip der Trennwirkung einer Membran

Für die Trennwirkung einer Membran sind drei Mechanismen von grundsätzlicher Bedeutung, wobei Überlagerungen der Transportmechanismen auftreten können (vgl. Abbildung 2-2) /Paul 00/:

- Poröse Membranen: Trennung nach Größe; gelöste Bestandteile mit Dimensionen größer als der Porendurchmesser werden zurückgehalten (Siebmechanismus)
- Nichtporöse (dichte) Membranen: Trennung aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten und Diffusivitäten der permeierenden Komponenten (Lösungs-Diffusions-Mechanismus)
- Geladene Membranen: Trennung entsprechend dem Ionencharakter der Komponenten; nur entgegengesetzt geladene Spezies können die Membran passieren.

Die Ausführungen in dieser Arbeit beschränken sich auf Verfahren mit festen Membranmaterialien. Auf die Anwendung und den Trennmechanismus von flüssigen Membranen, die als technisches Trennmedium in der industriellen Anwendung zur Zeit nur eine untergeordnete Rolle spielen, wird nicht eingegangen. Für Informationen zu diesem Thema sei auf die Übersichtsartikel von Sastre /Sast98/ und Bartsch /Bart96/ verwiesen.

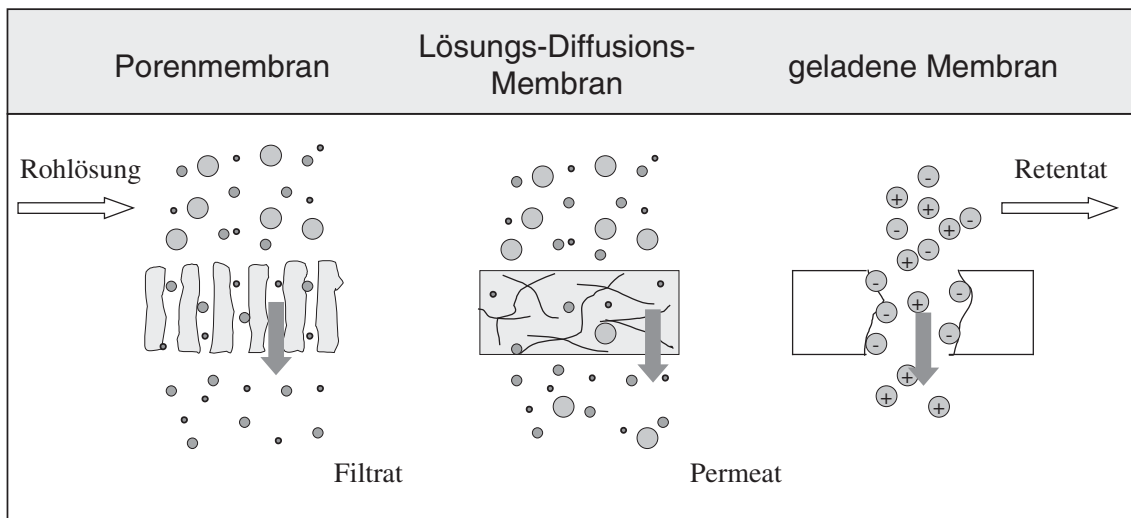


Abbildung 2-2: Mechanismen der Stofftrennung mit Membranen nach /Paul00/

Hinsichtlich der Beurteilung der Leistung einer Membran stehen zwei Fragestellungen im Vordergrund:

- Wie selektiv trennt die Membran zwischen den Gemischkomponenten?
- Wie hoch ist der Fluß durch die Membran?

In der Praxis wird ein gegenläufiges Verhalten zwischen den beiden Größen beobachtet, d.h. selektive Trennung geht einher mit niedrigen Flüssen und umgekehrt. Von der Bedeutung her ist die Trennwirkung höher einzustufen, da eine schlechte Trennung (Selektivität) nicht kompensiert werden kann, wohingegen sich ein geringerer Permeatfluß (Strom durch Membran bezogen auf Membranfläche [l/hm^2]) durch ein Mehr an Fläche ausgleichen läßt. Die Auswahl geeigneter Membranen erfordert aber immer einen Kompromiß zwischen Fluß und Trennwirkung. Da dieses Zusammenspiel entscheidenden Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hat, wird in der Membranforschung die Entwicklung von Membranen mit hoher Selektivität bei gleichzeitig hohem Fluß intensiv verfolgt.

Zur Einteilung und Unterscheidung der Verfahren wird neben dem Transportmechanismus das physikalische Prinzip zur Erzeugung der Triebkraft, der Phasenzustand beiderseits der Membran und die Größe der abzutrennenden Gemischspezies herangezogen, wie in Tabelle 2-1 dargestellt.

Membrantrennverfahren	Phasenzustand [Feed / Permeat]	Triebkraft	Anwendungsbereich
Mikrofiltration (MF)	flüssig / flüssig	Δp	Abtrennung kleiner Partikel
Ultrafiltration (UF)	flüssig / flüssig	Δp	Abtrennung von Makromolekülen
Nanofiltration (NF)	flüssig / flüssig	Δp	Abtrennung niedermolekularer Komponenten und ausgewählter Salze
Umkehrosmose (RO)	flüssig / flüssig	Δp	Abtrennung von Mikromolekülen und Salzen / Ionen
Pervaporation (PV)	flüssig / dampfförmig	Δc	Trennung flüssiger organischer Gemische
Dampfpermeation (DP)	dampfförmig / dampfförmig	Δc	Trennung dampfförmiger organischer Gemische
Gaspermeation (GP)	gasförmig / gasförmig	Δp	Trennung von Gasgemischen (nicht kondensierbar)
Elektrodialyse (ED)	flüssig / flüssig	ΔE	Abtrennung von Ionen

Δp = Druckdifferenz, Δc = Konzentrationsdifferenz, ΔE = elektrische Potentialdifferenz

Tabelle 2-1: Übersicht Membrantrennverfahren

Aus der Tabelle wird ersichtlich, daß die Trennverfahren sowohl dem klassischen Gebiet der mechanischen Verfahrenstechnik (z.B. Ultra- und Mikrofiltration) als auch dem Gebiet der thermischen Verfahrenstechnik (z.B. Gaspermeation und Pervaporation) zuzuordnen sind. Statt einer Eingliederung in diese Gebiete hat sich in den vergangenen Jahren ein eigenständiges Forschungsgebiet Membrantechnik etabliert, zu dem alle Prozesse gezählt werden, bei denen Membranen zum Einsatz kommen /Atki99/. In einer Studie von van Lente /Lent98/ wird die Entstehung dieses Forschungsgebietes kritisch beleuchtet. Der Autor zeigt auf, wie sich die Membrantechnik bedingt durch ökologische und politische Randbedingungen zu einer sogenannten „strategischen Wissenschaft“ entwickelt hat, was zu einem starken Anstieg der Forschungsaktivitäten führte, ohne letztendlich die hohen in sie gesetzten und versprochenen Erwartungen erfüllt zu haben. Folgerichtig konnte Anfang der 90er Jahre eine Skepsis gegenüber dieser noch jungen Technologie in ihrer Gesamtheit beobachtet werden – unabhängig von der Qualität der einzelnen Verfahren. Gründe und mögliche Auswege aus dieser Situation werden aufgeführt.

An dieser Stelle sei noch auf eine andere Problematik im Zusammenhang mit dem Begriff Membrantechnik hingewiesen. Bedingt durch die Unterschiedlichkeit der Verfahren und ihrer Anwendungen existieren in den verschiedenen Anwenderbranchen stark divergierende Vorstellungen zur Membrantechnik – man vergleiche beispielsweise Literatur zur Abwassertechnik, Nahrungsmittelherstellung oder Bioverfahrenstechnik. Bei Gesprächen ist die Kenntnis und Berücksichtigung des Backgrounds des Gesprächspartners von entscheidender Bedeutung, um Mißverständnissen bei Detailfragen vorzubeugen, wie eigene Erfahrungen gezeigt haben. In dieser Arbeit steht aus diesem Grund statt der Applikation (z.B. Trinkwassergewinnung) das mit jedem Verfahren zu lösende konkrete Trennproblem (z.B. Abtrennung von Ionen) im Vordergrund (vgl. Tabelle 2-1), einzelne branchenspezifische Anwendungsbeispiele werden vereinzelt nur im Zusammenhang mit der Erläuterung der Verfahren im folgenden Abschnitt genannt.

Im folgenden sei das hohe Potential der Membranverfahren anhand einer Gegenüberstellung dieser Verfahren mit traditionellen Trennoperationen verdeutlicht. Der Abbildung 2-3 kann nicht nur entnommen werden, daß die verschiedenen Membranverfahren nahezu das komplette Größenspektrum vom molekularen Bereich bis zu den Mikropartikeln abdecken, sondern vielmehr, daß sie in Konkurrenz zu den traditionellen Trennoperationen wie der Destillation oder der Extraktion stehen. Demnach lassen sich theoretisch alle mit diesen Verfahren bearbeiteten und zu bearbeitenden Trennaufgaben auch mit Hilfe von Membranen lösen.

Eine Vielzahl weiterer Gründe sprechen für den Einsatz von Membranverfahren, von denen hier die wichtigsten genannt seien:

- Saubere und umweltschonende Trennoperation /Paul98/
- Hohes Potential für energiesparsame Produktionsweise /Moli96, Muld94/
- Trennung bei moderaten Betriebsbedingungen
- Verzicht auf zusätzliche Chemikalien
- Selektive Abtrennung von Minderkomponenten
- Anpassung an jede Produktionskapazität aufgrund des modularen Aufbaus /Bils97/

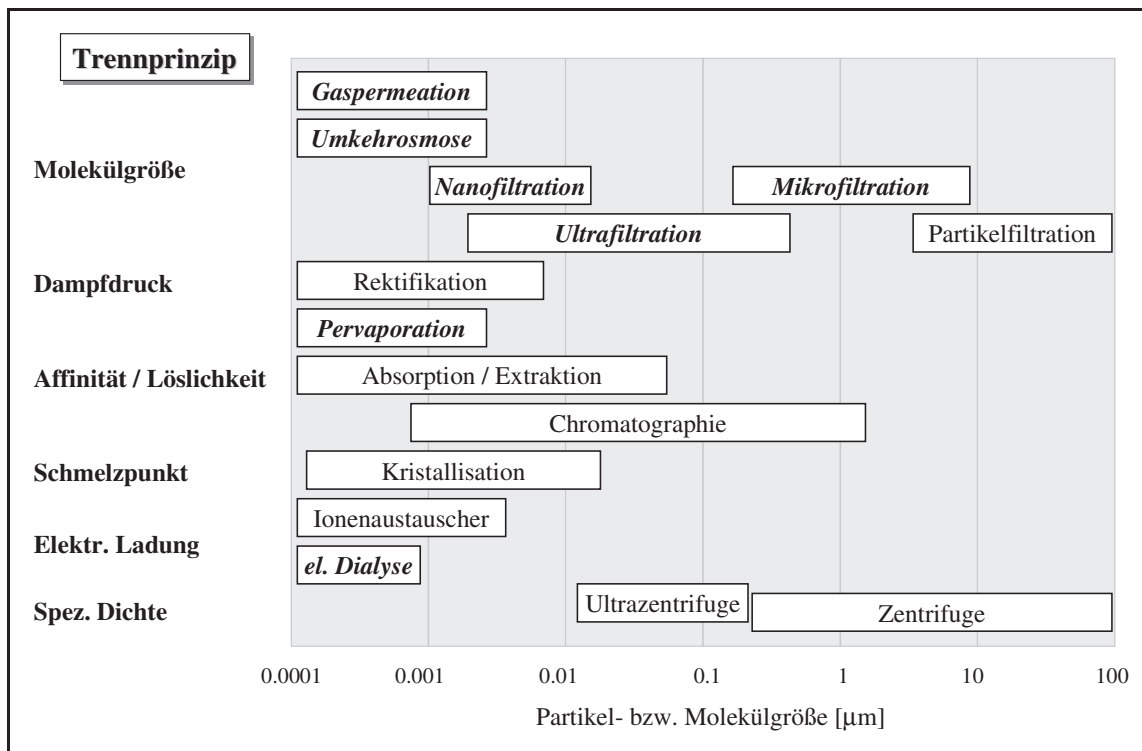


Abbildung 2-3: Übersicht Trennoperationen /Dorr96, Raut97b/

Als Nachteile sind trotz der ständigen Weiterentwicklungen immer noch die geringe chemische und thermische Beständigkeit sowie die begrenzte Leistungsfähigkeit (Fluß contra Selektivität) der Membran aufzuführen /Jira99/. Verbesserungen verspricht man sich in diesem Zusammenhang von neuartigen Membranwerkstoffen wie den Keramiken. Zu betonen ist aber, daß mit Membranverfahren immer nur ein einzelner reiner Produktstrom gewonnen werden kann. Innerhalb eines Produktionsprozesses sind weitere Verfahrensschritte zur Aufarbeitung des unreinen Austrittsstroms erforderlich.

Ausschlaggebendes Kriterium für einen prozeßintegrierten Einsatz von Membrantechnologien bleibt letztendlich der mit dem Einsatz verbundene wirtschaftliche Nutzen für den Gesamtprozeß.

Aus der Abbildung 2-3 und der Tabelle 2-1 läßt sich ableiten, daß Verfahren wie Umkehrosmose oder Ultra- und Mikrofiltration in ihren Anwendungsgebieten nicht bzw. weniger in Konkurrenz zu den traditionellen Trennoperationen stehen als vergleichsweise Gaspermeation oder Pervaporation. Darin kann ein Grund dafür gesehen werden, warum die Entwicklung der erstgenannten Verfahren und deren

technischer Einsatz weiter fortgeschritten sind als bei den anderen Anwendungen (vgl. Tabelle 2-2).

Kategorie	Verfahren	Status
weitentwickelte industrielle Membrantrenntechnologie	Mikrofiltration Ultrafiltration Umkehrosmose Elektrodialyse	Gut etablierte Trennoperation. Keine weiteren Durchbrüche zu erwarten.
sich weiterentwickelnde industrielle Membrantrenntechnologie	Nanofiltration Gaspermeation Pervaporation	Gewisse Anzahl an Anlagen vorhanden. Marktanteil und Anzahl der Anwendungen werden zunehmen.
zu entwickelnde industrielle Membrantrenntechnologie	trägergebundener Transport Membrankontaktoren Membrandestillation	Bestehende Probleme müssen gelöst werden, bevor Systeme im Produktionsmaßstab eingesetzt werden.

Tabelle 2-2: Status der Membranverfahren /Bake00/

2.2 Verfahren und Anwendungsgebiete

In diesem Abschnitt werden die Grundprinzipien der einzelnen Verfahren mit ihren Anwendungsgebieten dargestellt, die für das Verständnis der weiteren Arbeit vonnöten sind. Auf die Darstellung der Theorie, d.h. die detaillierte Beschreibung der Transportvorgänge, wird ebenso verzichtet wie auf Aussagen zum Design, da beide Punkte für eine Auswahl der Verfahren nicht relevant sind. Hier sei auf einschlägige Grundlagenliteratur verwiesen /z.B. Muld96/. Verfahren mit gleichen Trennprinzipien werden im folgenden zusammenfassend behandelt.

Hinsichtlich der Anwendungsgebiete stehen die zu den jeweiligen Verfahren gehörenden Trennprobleme im Vordergrund. Auch hier gilt, daß der Bezug auf konkrete Applikationen für die Aufgabenstellung der Verfahrensauswahl nicht von Bedeutung ist. Einen umfangreichen Überblick zu konkreten Anwendungen liefert Scott in seinem Handbuch über industrielle Membranen /Scot95/; eine aktuellere Zusammenstellung von Anwendungsbeispielen findet sich bei Hägg /Haeg98/.

Des Weiteren beschränkt sich die Vorstellung auf die großtechnisch relevanten Verfahren, d.h. technisch bereits realisierten Membrananwendungen (Spalten 1 und 2 in Tabelle 2-2) mit Ausnahme der Elektrodialyse. Neue Entwicklungen wie die Membrandestillation /Laws97/ oder Membrankontaktoren bleiben in dieser Arbeit – nicht zuletzt aufgrund fehlender Erfahrungen – unberücksichtigt.

2.2.1 Umkehrosmose und Nanofiltration

Umkehrosmose und Nanofiltration sind vom Verfahrensprinzip identisch: Durch Anlegen eines über dem osmotischen Druck der Feedlösung liegenden Drucks – genauer muß von einer Druckdifferenz zwischen beiden Seiten der Membran gesprochen werden – kann Lösungsmittel durch die Membran permeieren und aus dem Zulaufgemisch abgetrennt werden. Während bei der Umkehrosmose heutzutage Druckdifferenzen bis zu 200 bar realisiert werden, liegt die Druckdifferenz im Anwendungsgebiet der Nanofiltration mit Werten von 3 bis 30 bar deutlich niedriger, weshalb das Verfahren oft auch als „low pressure reverse osmosis“ oder „loose reverse osmosis“ bezeichnet wird. Es sei nochmals betont, daß die Druckdifferenz für die Trennung entscheidend ist und nicht der Absolutdruck auf der Feedseite, der effektiv bei Werten deutlich größer 200 bar liegen kann.

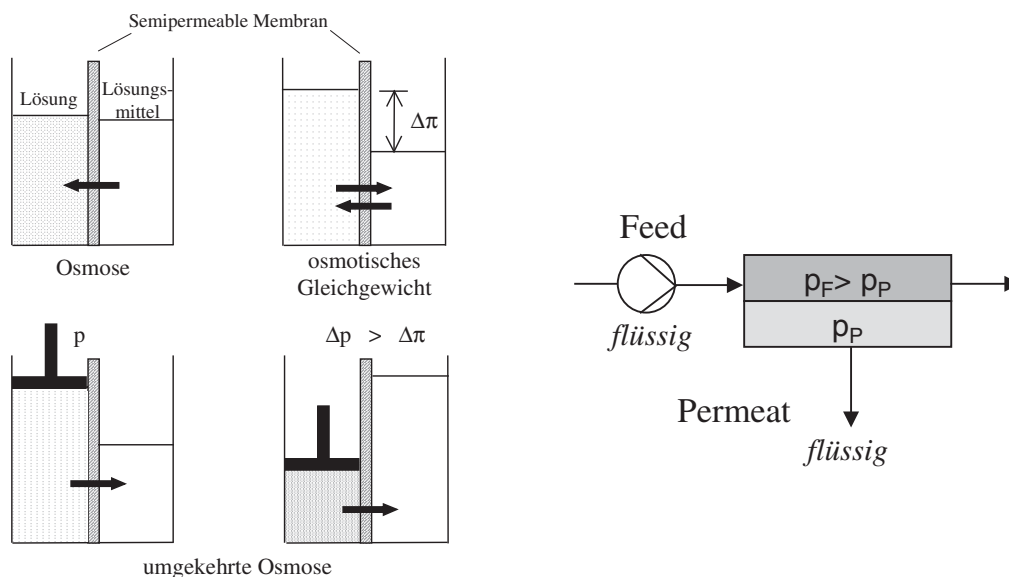


Abbildung 2-4: Prinzip der Osmose und Umkehrosmose

Umkehrosmosemembranen sind nichtporös. Bei Nanofiltrationsmembranen spricht man bereits von einer feinporösen Membran mit Porendurchmessern im Mikrobereich von 1-2 nm, meist werden sie dennoch zu den dichten Membranen gezählt.

Generell kann zwischen zwei Hauptanwendungen bzw. Trennaufgaben unterschieden werden:

- Trennung rein organischer oder wäßrig-organischer Gemische
- Trennung von Elektrolytlösungen.

Die Trennung beruht in beiden Fällen auf einem unterschiedlichen Lösungs- und Diffusionsvermögen der Gemischkomponenten in der Membran, wobei durch Modifikation der Membranoberfläche, z.B. durch Einbringen von Ladungen, die Trenneigenschaften variiert bzw. eingestellt werden können.

Unterschieden werden die Verfahren nach ihrem Cut-off, der vereinfacht als Maß für die Größe der zurückgehaltenen Stoffe zu verstehen ist, und dem Rückhaltevermögen für geladene Teilchen. Mit der Umkehrosmose werden ungeladene Verbindungen oberhalb einer Größe von ca. 1 nm und alle geladenen Teilchen zurückgehalten. Nennenswerte Rückhalte ungeladener Moleküle treten bei der Nanofiltration erst ab einer Molmasse > 200 g/mol (~ 2 nm) auf. Bei den geladenen Teilchen wirken Nanofiltrationsmembranen ionenselektiv, d.h. mehrwertige Ionen werden besser zurückgehalten als einwertige. Feststoffe werden bei beiden Verfahren vollständig abgetrennt.

Es muß gesagt werden, daß die Zuordnung bzw. Unterscheidung der Membranverfahren nicht standardisiert ist und in der Literatur nicht eindeutig verfolgt wird, wodurch leicht Mißverständnisse hervorgerufen werden. Auf diese Problematik der Zuordnung wird nochmals im Zusammenhang mit den Heuristiken zur Verfahrensauswahl eingegangen.

Abschließend seien verfahrensübergreifend einige typische Anwendungsfelder genannt:

- Entsalzung von Lösungen
- Aufkonzentrierung von Stoffen niedriger und mittlerer Molmasse
- Reinigung von Lösungen, d.h. Abtrennung von Ionen und org. Komponenten
- Fraktionierung von Lösungen, d.h.
 - Abtrennung von org. Komponenten bei Permeation einwertiger Ionen
 - Abtrennung von mehrwertigen Ionen bei Permeation einwertiger Ionen

2.2.2 Pervaporation und Dampfpermeation

Pervaporation und Dampfpermeation trennen wie die zuvor beschriebenen Verfahren im Niedermolekularbereich ($\sim < 2000$ g/mol) organisch-organisch bzw. wässrig-organischer Gemische. Sie weisen identische Trennaufgaben auf und unterscheiden sich nur im Phasenzustand des Feedzulaufs, der bei der Pervaporation flüssig, bei der Dampfpermeation dampfförmig ist. Permeatseitig liegt bei beiden Verfahren ein Dampf vor. Die Pervaporation nimmt innerhalb der Membranverfahren eine Sonderstellung ein, da mit der Permeation durch die Membran ein Phasenwechsel verbunden ist. Eine Trennung erfolgt – wie bei der Umkehrosmose – aufgrund unterschiedlichen Lösungs- und Diffusionsverhaltens der Komponenten mit bzw. in der Membran. Die Triebkraft für den Stofftransport wird durch Partialdruckabsenkung auf der Permeatseite realisiert. In der Regel geschieht dieses durch Anlegen eines Vakuums. Wenn die bevorzugt permeierenden Komponenten für die Umwelt unbedenklich sind und zudem keinen teuren Wertstoff darstellen wie im Falle von Wasser, können sie theoretisch in die Umgebung abgegeben werden. Da die Selektivität der z.Z. vorhandenen Membranen nicht immer ausreicht, um umweltbedenkliche Stoffe eines Gemisches den Umweltschutzauflagen entsprechend zurückzuhalten, und aus Gründen der Ressourceneinsparung und -schonung, wird das Permeat auskondensiert. Bei technischen Anwendungen wird das Vakuum i.d.R. über den Kondensator eingestellt. Eine andere eingesetzte Variante zur Partialdruckabsenkung stellt die permeatseitige Verwendung von Trägergas dar, die nur selten Einsatz findet, da weitere Verfahrensschritte zur Aufarbeitung des beladenen Trägergasstroms notwendig sind.

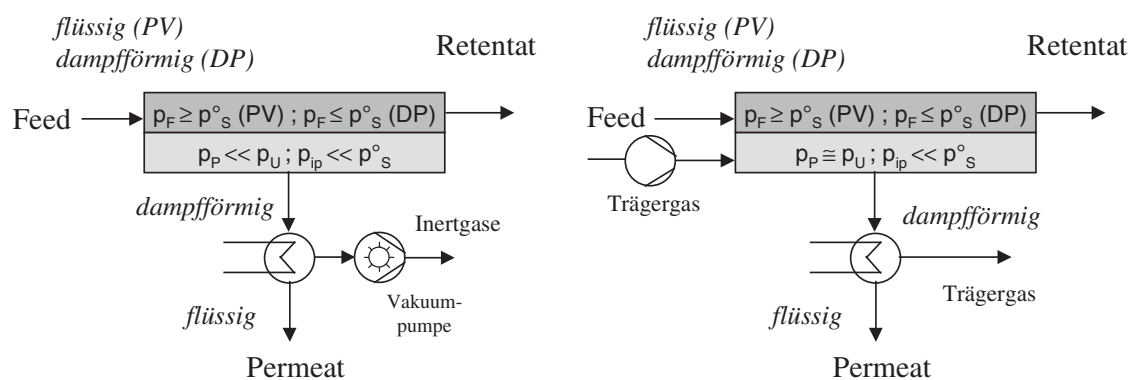


Abbildung 2-5: Verfahrensprinzip Pervaporation und Dampfpermeation

Bei der Pervaporation tritt bedingt durch den Phasenwechsel neben dem Stofftransport auch ein Wärmetransport auf. Die für die Verdampfung des permeierenden Stoffstroms benötigte Energie kann auf verschiedene Arten zugeführt werden. Im Regelfall wird sie dem Feedstrom entzogen, wodurch sich dieser abkühlt. Da der Stofftransport mit abnehmender Temperatur stark abfällt (pro 10 K um ca. 50 %), ist eine externe Beheizung des Feeds entweder kontinuierlich oder in Zwischenstufen unerlässlich (vgl. Abbildung 6-4).

Aufgrund der zusätzlichen hohen Membrankosten ist das Verfahren im Vergleich zur Destillation wirtschaftlich nur interessant für Abtrennungen von Minderkomponenten oder bei thermisch schwierigen Trennproblemen wie der Azeotropspaltung /Hinc00/. Im industriellen Einsatz befinden sich daher meist Anwendungen, in denen die Pervaporation, aber auch die Dampfpermeation, mit anderen Trennoperation wie der Destillation verknüpft sind, sog. Hybridverfahren /Lipn99a, Pres98/.

Hinsichtlich der Anwendung und der eingesetzten Membranen wird in der Literatur zwischen hydrophiler und organophiler /Lipn99b/ Pervaporation bzw. Dampfpermeation unterschieden, je nachdem, ob bevorzugt Wasser oder organische Komponenten permeieren. Da dies, wie in Kapitel 5.2 gezeigt wird, für die Auswahl der Verfahren keine Rolle spielt, wird nicht näher darauf eingegangen.

Zusammenfassend sind folgende drei Trennaufgaben für die beiden Verfahren von Bedeutung:

- Entwässerung organischer Lösungen
- Rückgewinnung organischer Komponenten aus wäßrigen Lösungen
- Trennung azeotroper oder engsiedender Gemische.

Zur Dampfpermeation wird häufig auch die Dämpferückgewinnung kondensierbarer Kohlenwasserstoffe aus Abluftströmen gezählt /Nits98/. Der Übergang zur Gaspermeation, definitionsgemäß ein Verfahren zur Trennung permanenter Gase (Temperatur liegt über der kritischen Temperatur der Gemischbestandteile), ist fließend /Ahle94/.

Eine Gegenüberstellung der im gleichen Molekularbereich arbeitenden Verfahren Umkehrosmose und Pervaporation (vgl. Abbildung 2-3) soll nochmals die Unterschiede

zwischen den Verfahren verdeutlichen. Während bei der Umkehrosmose das Lösungsmittel, also die Hauptkomponente, aus der Lösung gedrückt wird, permeiert bei der Pervaporation die Minderkomponente durch die Membran. Die Umkehrosmose wird begrenzt durch den mit der Aufkonzentrierung rasch ansteigenden osmotischen Druck. Ziel der Trennung ist meist die Gewinnung eines reinen Lösungsmittels, wohingegen das Retentat weiter aufgearbeitet werden muß. Der Pervaporation sind aus verfahrenstechnischer Sicht keine Grenzen gesetzt. Mit abnehmender Konzentration der bevorzugt permeierenden Komponente im Feed sind zur Aufrechterhaltung der Triebkraft aber extreme Unterdrücke erforderlich. Das Verfahren kann je nach Wahl der eingesetzten Membran sowohl zur Gewinnung eines reinen Retentats bei unreinem Permeat als auch zur Gewinnung eines reinen Permeats bei unreinem Retentat genutzt werden. Zur Trennung eines organisch-wäßrigen Systems mit hohem Anteil an Wasser können demnach alternativ RO und (i.d.R. organophile) PV eingesetzt werden.

2.2.3 Gaspermeation

Die Gaspermeation zur Trennung von Gasen kann als ein verfahrenstechnisch einfacher Prozeß bezeichnet werden. Je nach Anwendungsfall wird die Triebkraft durch Überdruck auf der Feedseite oder durch Unterdruck auf der Permeatseite erzeugt.

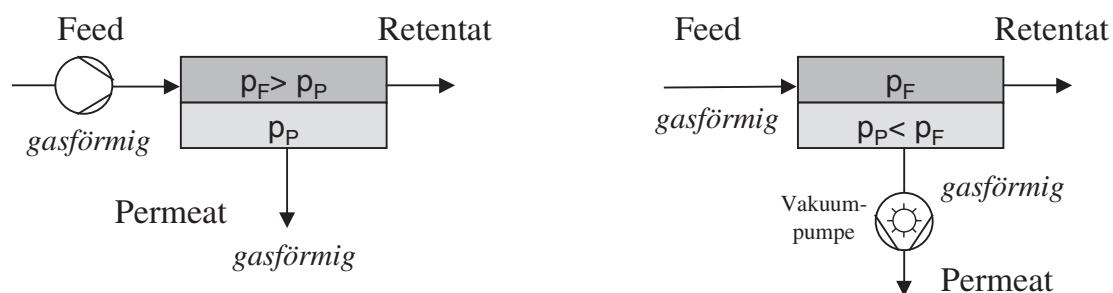


Abbildung 2-6: Verfahrensprinzip Gaspermeation

Eingesetzt werden sowohl porenfreie als auch mikroporöse Membranen. Der Trenneffekt beruht auf Unterschieden in den Diffusionsgeschwindigkeiten sowie dem Lösungspotential (porenfreie Membran) bzw. Adsorptionseffekten (mikroporöse

Membran) der gasförmigen Gemischkomponenten in/mit der Membran. Entscheidenden Einfluß auf die Reihenfolge des Permeationsverhaltens verschiedener Gase hat das Material der Membran /Ohlr99/.

2.2.4 Ultrafiltration und Mikrofiltration

Die Trennung der druckgetriebenen Verfahren Ultra- und Mikrofiltration erfolgt nach dem Siebmechanismus; Makromoleküle oder Partikel werden aufgrund ihrer Größe von der porösen Membran zurückgehalten. Die erforderlichen transmembranen Druckdifferenzen sind mit Werten von unter 10 bar sehr moderat. Bezüglich des Trennbereichs liegen die Verfahren zwischen der Nanofiltration und der klassischen Filtration. Die Abgrenzung der Verfahren untereinander ist reine Definitionssache und scheint oft willkürlich, aus verfahrenstechnischer Sicht sind sie völlig identisch. Dennoch lassen sich beiden Verfahren typische Einsatzbereiche zuweisen:

Mikrofiltration: Konzentrieren und Reinigen von Suspensionen

Ultrafiltration: Konzentrieren, Fraktionieren und Reinigen von Lösungen mit niedermolekularen Stoffen und Makromolekülen.

Zum besseren Verständnis, welche Stoffe in den Einsatzbereich des jeweiligen Verfahrens fallen, ist im Anhang eine Illustration mit einer Zuordnung von Einsatzbereich zu Größe bekannter Stoffe beigelegt (Anhang A.1).

Weniger entscheidend für die Auswahl der Verfahren als für die optimale Betriebsweise – und nur vollständigheitshalber erwähnt – wird bei der Prozeßführung zwischen statischem (dead-end) und dynamischem (crossflow) Betrieb unterschieden. Die Dead-end-Fahrweise erfordert aufgrund des kontinuierlichen Kuchenaufbaus kurze Reinigungsintervalle, weist aber einen deutlich geringeren Energiebedarf auf als die Crossflow-Filtration, bei der infolge der Überströmung der Membran der Deckschichtaufbau begrenzt wird (Abbildung 2-7).

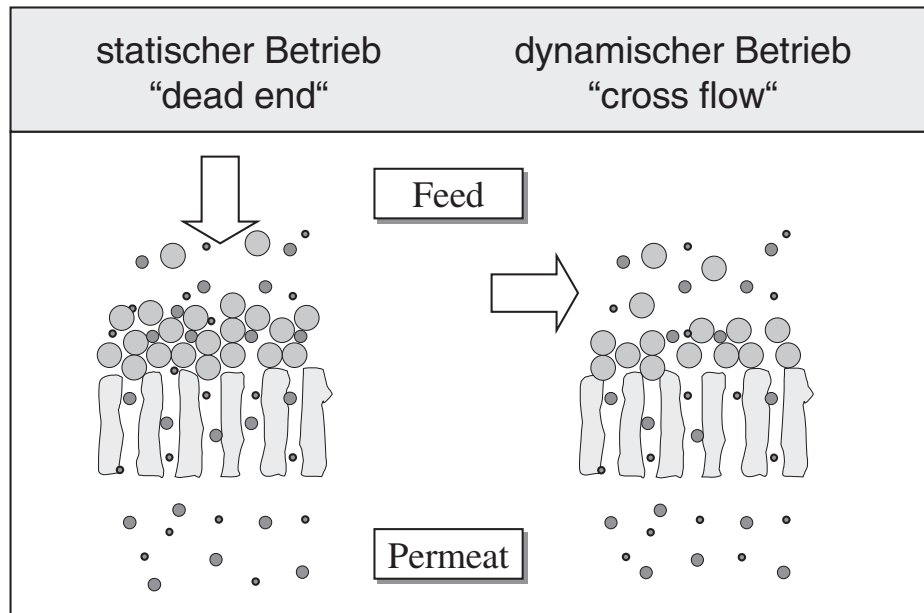


Abbildung 2-7: statischer und dynamischer Betrieb bei UF und MF /Raut97b/

2.3 Membranen und Module

Die Wahl der Membran und des Moduls, worunter man den technischen Apparat versteht, in dem die Membran integriert ist, spielen bei der Auslegung von Membranprozessen eine zentrale Rolle. In erster Linie bestimmt die Membran als Trennmedium ob und wie gut eine Trennung überhaupt möglich ist. Die Effizienz des gesamten Membranprozesses hängt aber auch vom Aufbau und den hydrodynamischen Eigenschaften des Modultyps ab /Stra98/. In diesem Abschnitt werden kurz einige Anforderungen und Kriterien genannt, die es bei der Wahl von Membran und Modultyp zu beachten gilt. Eine ausführliche Ausarbeitung zu dem Thema findet sich bei Kadereit /Kade02/.

2.3.1 Membranen

Auf die Unterscheidung der Struktur in dichte (porenfreie), mikroporöse und poröse Membranen und deren Einsatzmöglichkeiten bei den verschiedenen Verfahren wurde

bereits eingegangen. Im folgenden soll die Wahl geeigneter Materialien betrachtet werden. Wenn vom Membranmaterial gesprochen wird, ist i.d.R. der Werkstoff der aktiven Trennschicht gemeint. Membranen können aus unterschiedlichen Werkstoffen zusammengesetzt sein, sog. Kompositmembranen, bei denen jeder Werkstoff eine andere Funktion besitzt (Abbildung 2-8). Bei homogenen Membranen besteht die gesamte Membran aus ein und demselben Werkstoff.

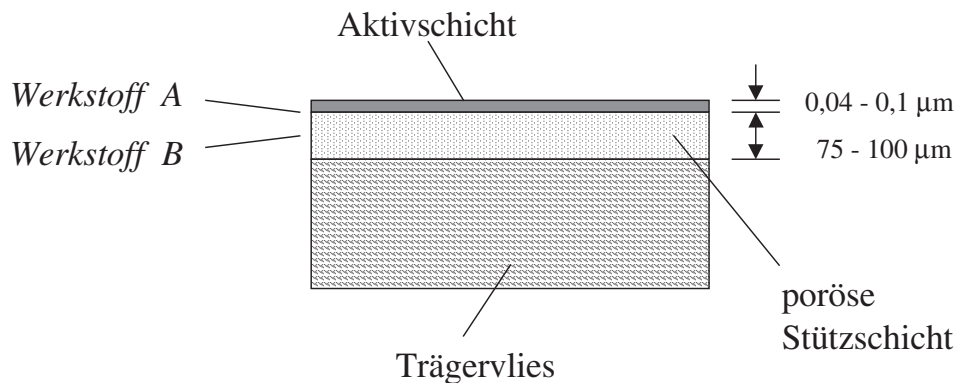


Abbildung 2-8: Aufbau einer Thin-Film-Kompositmembran

Die Palette der auf dem Markt verfügbaren Membranwerkstoffe ist sehr umfangreich und umfaßt organische Polymermembranen sowie anorganische Keramik-, Zeolith-, Metall-, Glas- und Kohlenstoffmembranen, wobei Polymere den Hauptbestandteil ausmachen. Ein großer Vorteil bei den Polymeren liegt in der Möglichkeit zur Modifikation der Membraneigenschaften durch Einbringen von z.B. Oberflächenladungen oder polaren Endgruppen, wodurch sich die Membran gezielt an das Trennproblem anpassen läßt. Solche Modifikationen sind Firmen-Know-How und selten zugänglich.

Bei der Frage nach dem optimal geeigneten Material gilt es zwischen folgenden Faktoren unter Beachtung wirtschaftlicher und sicherheitsrelevanter Aspekte abzuwägen:

- Chemische, mechanische und thermische Beständigkeit
- Trennleistung
- Lebensdauer
- Herstellungskosten.

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß anorganische Membranen den Polymermembranen hinsichtlich der Beständigkeit und damit der Lebensdauer überlegen sind, die Herstellung aber teurer ist. Die Selektivität der mikroporösen und porösen anorganischen Membranen ist durch das Molmassen- bzw. Größenverhältnis der zu trennenden Stoffe begrenzt. Polymere können dagegen „nach Maß“ synthetisiert werden, insbesondere steht bei den dichten Membranen eine große Auswahl verschiedenster Polymere mit unterschiedlichen Trenneigenschaften zur Verfügung. Die Anwendung anorganischer Membranen liegt z.Z. noch hauptsächlich im Bereich poröser Membranen (UF, MF). Die Forschung zielt bei der Entwicklung mikroporöser Keramik- und Zeolithmembranen gerade aber auf den niedermolekularen Bereich ab, wodurch ein deutlicher Schub auch bei anderen Verfahren wie der Pervaporation erwartet wird /Caro00, Irlml01/.

2.3.2 Module

Die Modultypen lassen sich hinsichtlich der verwendeten Membranform in Flachmembran- und Schlauchmembranmodule einteilen, zu denen – abgesehen von Spezialanwendungen – jeweils drei Bauformen gehören (Abbildung 2-9).

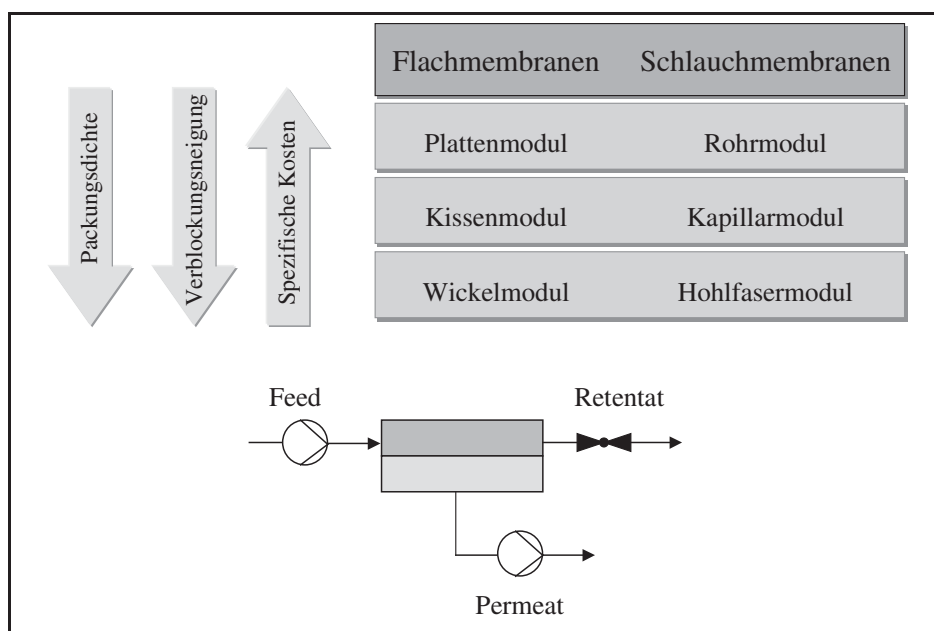


Abbildung 2-9: Module mit Flach- und Schlauchmembranen /Memb98/

Die meisten Module sind als 3-End-Module für den dynamischen Betrieb konzipiert, können aber durch Verschuß des Retentatausganges auch für den Dead-End-Betrieb genutzt werden. Die Module unterscheiden sich weiterhin in der Größe des durchströmten Querschnitts und ihrer Packungsdichte, angegeben als Fläche Membran pro Modulvolumen.

Folgende Anforderungen werden bei der Auswahl an die Module gestellt, die in ihrer Gesamtheit zu bewerten sind:

- Gute, gleichmäßige Überströmung der Membran
- Hohe Packungsdichte
- Geringe Herstellkosten
- Gute Reinigungsmöglichkeit
- Geringe hydrodynamische Druckverluste
- Kostengünstige Möglichkeit eines Membranwechsels.

In Tabelle 2-3 ist zusammengestellt, wie gut diese Kriterien von den einzelnen Modulbauarten erfüllt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Module ist verständlich, daß nicht alle Module für alle Verfahren und Aufgabenstellungen gleich gut geeignet sind. So kommt z.B. der Druckverlustcharakteristik eines Moduls bei gasförmigem Phasenzustand des Feeds eine ganz andere Bedeutung zu als bei flüssigem Zustand. Die letzte Spalte der Tabelle vermittelt eine Vorstellung über die Verwendung der Modultypen bezogen auf die verschiedenen Verfahren, wobei diese Angabe nicht als Ausschlußkriterium zu verstehen ist.

2.4 Marktsituation

Nach Erläuterung der Verfahren mit deren Einsatzgebiet und -potential sowie Vorstellung der technischen Apparate bestehend aus Membran und Modul soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick über die aktuelle Marktsituation und die Entwicklungsaussichten der Membrantechnik aufgezeigt werden. Die Ausführungen beschränken sich auf die Verfahren, auf die Nutzung der verschiedenen Membranmodule im Markt wird nicht eingegangen.

Modulbauart	Vorteile	Nachteile	verwendetes Membranverfahren
Hohlfasermodul Feed außen, Permeat innen	niedrige Kosten höchste Packungsdichte geringer Druckverlust rückspülbar, einfacher Membranwechsel	Leckagen schwer identifizierbar	GP, RO
Hohlfasermodul Feed innen, Permeat außen	niedrige Kosten, höchste Packungsdichte, rückspülbar	hoher Druckverlust, Verstopfungsneigung, komplizierte Reinigung	RO, GP, UF
Kapillarmodul	niedrige Kosten, hohe Packungsdichte, rückspülbar	rel. hoher Druckverlust, Verstopfungsneigung, geringe Druckstabilität	GP, UF, MF, PV
Rohrmodul	geringe Verblockungs- neigung, einfache Reinigung, geringer Druckverlust, rückspülbar	geringe Packungsdichte, hohe Pumpenleistung, aufwendige Verrohrung mit Umlenkungen (verursacht Druckverlust)	NF, UF, MF
Wickelmodul	niedrige Kosten, relativ hohe Packungsdichte	hohe Verblockungs- neigung, komplizierte Reinigung	RO, NF, GP, PV
Plattenmodul	geringe Verblockungs- neigung, einfacher Membranwechsel	geringe Packungsdichte, Druckverluste in Umlenkungen, aufwendige Abdichtung	RO, UF, MF, PV
Kissenmodul	niedrige Kosten, hohe Betriebsdrücke möglich (bis 200 bar)	rel. geringe Packungs- dichte, Druckverluste in Umlenkungen	RO, NF, UF, GP

Tabelle 2-3: Charakteristische Merkmale verschiedener Modulbauarten
/Haer97, Memb98/

Die in der Literatur vorzufindenden Angaben zur Marktsituation unterscheiden sich sowohl bei den betrachteten Verfahren als auch bei der Bewertungsgrundlage, wodurch ein Vergleich der Angaben nicht möglich ist. Um einen aussagekräftigen Überblick zu geben, werden im folgenden drei Studien vorgestellt. In Tabelle 2-4 werden die Verfahren hinsichtlich ihres Jahresumsatzes (Membranen und Module) aufgelistet. Berücksichtigt wird das gesamte Einsatzspektrum von Membrananwendungen, wobei der Dialyse als medizinischem Verfahren zur Blutwäsche der größte Teil zukommt /Stra98/.

Membran- prozesse	Umsatz 1996 [Mio. US-\$]	Umsatzschätzung 2000 [Mio. US-\$]	Zuwachs [% p.a.]
Dialyse	1300	2100	10
Mikrofiltration	600	960	10
Ultrafiltration	350	560	10
Umkehrosiose	250	450	12
Gasaustausch	160	260	10
Gastrennung	120	240	15
Elektrodialyse	80	130	10
Pervaporation	> 5	> 10	–
andere	75	100	10
	Σ 2940	Σ 4810	> 10

Tabelle 2-4: Jahresumsatz von Membranprozessen /Stra98/

Knauf et al. /Knau98/ haben die Anzahl der installierten Anlagen als Kriterium gewählt, wobei die Daten auf die chemische und pharmazeutische Industrie beschränkt sind. Es zeigt sich eine eindeutige Dominanz der druckgetriebenen Verfahren RO bis MF. Eine feinere Unterteilung einiger Membranverfahren mit flüssigem Feedzulauf auf Basis des Umsatzes liefert die rechte Seite der Abbildung 2-10 /Filt98/.

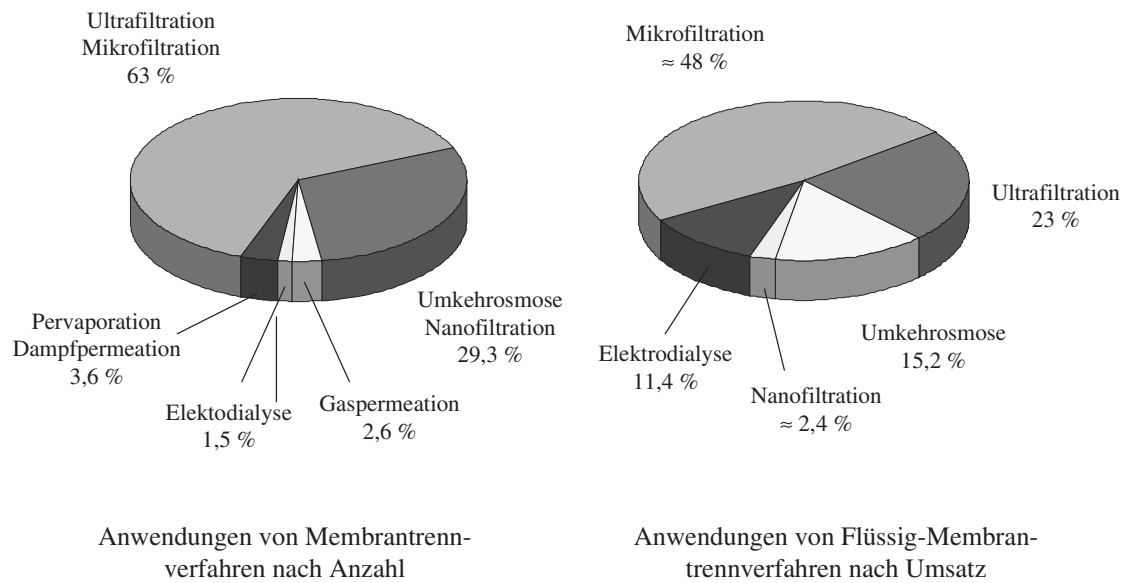


Abbildung 2-10: Marktanteile Membrantrennverfahren

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß von verschiedenen Instituten in regelmäßigen Abständen Analysen des Membranmarktes durchgeführt werden (vgl. Tabelle 2-5), was für andere Trennoperationen in dieser Häufigkeit nicht der Fall ist.

Datum	Quelle	Titel
08/00	Freedonia Group	Membrane Separation Technologies to 2004
07/00	BCC	Membrane And Separation Industry Review
08/99	BCC	Membrane & Separations Technology Industry Review
08/98	Freedonia Group	Membrane Separation Technologies to 2002
05/98	BCC	Membrane & Separations Technology Industry Review
05/98	Frost & Sullivan	European Markets for Liquid Membrane Separation Systems
98	Wiley & Sons	Membrane Separations: Applications from Aerospace to Wastewater
97	Dechema	Positionspapier des Dechema-Arbeitsausschusses Membrantechnik zum Forschungsbedarf
12/96	BCC	Membrane Technology: A new Era
07/96	Freedonia Group	Membrane Separations Technologies to 2000

Tabelle 2-5: Marktanalysen seit 1996

Veränderungen des heterogenen Marktes, gekennzeichnet durch viele, zum Großteil kleine Anbieter, unterschiedlichste Anwendungen und Speziallösungen, sowie Trends am Markt lassen sich hierin erkennen. Die Analysen dienen in erster Linie den Herstellerfirmen, einerseits zur Einschätzung der eigenen Marktposition, andererseits zur strategischen Planung neuer Forschungsaktivitäten. Für die nächsten Jahre werden für alle Verfahren Zuwachsraten im Bereich von 10 bis 15 % pro Jahr vorhergesagt (vgl. Tabelle 2-4). Aufgrund dieses schnellen Wachstums sind weitere Änderungen durch Übernahmen, Fusionen, etc., mit dem Ziel der Stärkung von Marktpositionen zu erwarten. Der prognostizierte Zuwachs spricht insgesamt für eine wachsende Akzeptanz der Membrantechnik in der Industrie, deren Stärken im Vergleich zu konventionellen Trennoperationen zunehmend erkannt werden. Durch kontinuierliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Membranmodule wird in Zukunft ein noch größeres Vertrauen in diese Technologie zu erwarten sein /Filt98/.

2.5 Rechneranwendungen in der Membrantechnik– Stand der Technik

Der Einsatz von Computern zur Lösung von Aufgabenstellungen ist Stand der Technik bei den Ingenieurdisziplinen. Die Anwendung auf immer komplexere Probleme verläuft dabei ähnlich rasant wie die Entwicklung der Computer selbst /Dono96/.

Vor diesem Hintergrund ist es nicht verwunderlich, daß für die zentralen Fragen zur Auswahl und Auslegung von Membrantrennverfahren, die da sind

- Verfahrensselektion
- Membran- und Modulauswahl
- Dimensionierung und Anlagendesign
- Optimierung und Betrieb

in den letzten Jahren zunehmend computergestützte Hilfsmittel entwickelt wurden. Im folgenden wird ein Überblick über die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Rechneranwendungen gegeben. Schwerpunkte bilden Datenbanksysteme und Rechenroutinen zur Auslegung und Optimierung von Anlagen, aber auch Systeme zu anderen Themen wie optimale Betriebsweise oder Membranentwicklung werden vorgestellt.

Umfangreiche Datenbanksysteme sind in Arbeitsgruppen an der TUHH, Günther et al., der RWTH, Rautenbach et al. und am Department of Cybernetics of Chemical Processes in Moskau, Goordev et al., entwickelt worden. Zu letztgenannten Forschungsaktivitäten sind trotz intensiver Literatursuche bis auf einen kurzen Abstract /Gord97/ keine detaillierten Angaben gefunden worden, so daß an dieser Stelle nicht ausführlicher auf sie eingegangen werden kann. In Hamburg (Module Data Base) und Aachen (IVT-Membranatlas) sind getrennt voneinander Datenbanken aufgebaut worden, in denen Daten zu weltweit kommerziell verfügbaren Membranmodulen abgelegt sind. Im Zuge einer Zusammenarbeit sind die Datenbestände ausgetauscht worden, so daß der Stand als identisch anzusehen ist. Der Datenbestand geht über den Informationsgehalt von Produktkatalogen hinaus und umfaßt die folgenden Angaben /Modu99/:

- **allgemeine Angaben** wie Hersteller, Trennverfahren, Modultyp und Membranmaterial der aktiven Trennschicht
- **geometrische Daten** wie Membranfläche, Länge, Durchmesser und Anzahl der parallel und seriell verschalteten Module und Membranen
- **Grenzwerte für Moduleinsatz** wie Temperatur- und Druckbeständigkeit, pH-Bereich und Toleranz gegenüber „Membrangiften“, beispielsweise freiem Chlor oder organischem Lösungsmitteln
- **Leistungsdaten der Module** wie Stoffsystem, Ausbeute, Permeatfluß, etc. für konkrete Anwendungsfälle.

Anhand der Einträge erhält der Benutzer nicht nur einen Überblick über die weltweit verfügbaren Module, sondern kann durch gezielte Anfragen Unterstützung bei der Auslegung von Membrantrennanlagen bekommen /Beye96/. Die Qualität des Ergebnisses hängt entscheidend von den Vorkenntnissen des Anwenders ab, der die Suchanfrage formuliert. Eine durch das System unterstützte Systematik fehlt. Als weiterer Nachteil muß gesehen werden, daß der Nutzer nur Informationen zu bereits gelösten Trennproblemen erhält. Eine Bearbeitung neuartiger Trennprobleme allein auf Basis der Datenbankeinträge ist nur bedingt möglich.

Aus diesem Grund wurden die Datenbanksysteme um zusätzliche Bausteine erweitert. Ein Ansatz zur Erweiterung der Module Data Base zu einer Membrane Toolbox wird in dieser Arbeit vorgestellt. An der RWTH Aachen ist in diesem Zusammenhang ein Managementsystem zur Membrantechnik entwickelt worden /Lohs99/. Ziel ist es, aufbauend auf den Datenbankeinträgen die Auslegung und Simulation auch für neue Trennprobleme zu ermöglichen. Unter Zuhilfenahme neuronaler Netze können Vorhersagen zum Permeationsverhalten von – in der Datenbank enthaltenen – Membran-Stoffsystem-Kombinationen getroffen werden. Zuvor muß das System für gemessene Betriebszustände und Feedzusammensetzungen trainiert werden. Für die Auslegung der Anlage wurde ein Simulator des Projektpartners Bayer AG namens MaSim integriert. Letztendlich läßt sich dank der Vorausberechnungen der experimentelle Aufwand reduzieren /Raut97a/. Die Verwendung der neuronalen Netze ist in der Arbeit für die Verfahren Umkehrosmose und Nanofiltration untersucht worden. In einer weiteren Komponente des Managers kann eigenes Erfahrungswissen, z.B. über Reinigungsprozeduren oder Verträglichkeit der Membran, abgelegt werden, welches allerdings nicht systematisch, d.h. in Form von Heuristiken, bei der Bearbeitung eingesetzt wird. Das System unterscheidet sich somit von Expertensystemen.

Die Nutzung neuronaler Netze zur Modellierung des Stofftransportes in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen wird u.a. auch in Arbeiten von Dornier /Dorn95/ (MF), Niemi /Niem95/ (RO, UF), Piron /Piro97/ (MF), Wessling /Wess95/ (GP) und Bowen /Bowe98/ beschrieben. Vorteile der Modellierung mittels neuronaler Netze gegenüber den schon lange bekannten und eingesetzten empirischen und halbempirischen Modellen bestehen in der Möglichkeit der Vorhersage der Trennwirkung für neue Zulaufbedingungen durch Anlernen des Systems.

Die oben angesprochene modellbasierte Simulation von Membranverfahren bildet den Hauptbestandteil der heutzutage genutzten Rechneranwendungen. In der Literatur findet sich eine Vielzahl verschiedener Modellansätze, von denen der Großteil in Form von Softwareprodukten umgesetzt ist. Eine erste Unterscheidung der Modelle läßt sich hinsichtlich der Modelltiefe vornehmen (vgl. Kapitel 6.1). Für eine Grobauslegung im frühen Entwicklungsstadium reichen Bilanzierungen auf Basis von Massen- und Energiebilanzen, bei denen das Membranmodul als Black-Box betrachtet wird /Drea00/. Daran schließen sich Modelle an, bei denen der Stofftransport in der Membran

beschrieben wird; sie sind verfahrensspezifisch. Derartige zumeist halbempirische Ansätze unterscheiden sich abgesehen von der Zahl der benötigten Modellparameter in der Erfassung und Beschreibung der physikalischen Phänomene und Abläufe an und in der Membran; man vergleiche beispielsweise die in Übersichtsartikeln zusammengestellten Ansätze zur PV /Feng97/ oder UF /Joen90/. Erschwerend kommt hinzu, daß auch die Struktur der Membran einfließt, der Stofftransport also zudem membranspezifisch ist. So wird dieser bei der Gaspermeation durch dichte Membranen (molekulare Diffusion in Matrix) und mikroporöse Membranen (Knudsen-Diffusion) durch verschiedene Modellvorstellungen erfaßt /Ho92/. Zur Erhöhung der Genauigkeit bei der Simulation eines Membranmoduls kann abschließend die Hydrodynamik des Apparates berücksichtigt werden, wodurch die Gültigkeit zusätzlich auf ein bestimmtes Modul begrenzt wird. Letztgenannte Modelle kommen hauptsächlich bei Optimierungsstudien zum Moduldesign (Geometrie, Strömungsführung, etc.) zum Einsatz. Kommerzielle Programme von Firmen (z.B. *RODesign* /Hydr99/, *Winflows* /Osmo99/, *ROPRO* /Flui99/) als auch Entwicklungen von Hochschulen (z.B. *gpdesign*, *pvdesign*, *rodesign* /RWTH99/, *Memsys* /Seth96/) sind in der Literatur beschrieben und z.T. auf dem Markt verfügbar.

Für die technische Auslegung von Membrantrennanlagen müssen zusätzlich zu der Modellierung des einzelnen Membranmoduls die Verschaltung von Modulen sowie die Betriebsbedingungen festgelegt werden. Hinsichtlich der Bestimmung eines optimalen Designs finden sich in der Literatur zwei Ansätze:

1. Mathematische Formulierung eines Optimierungsproblems (MINLP), bei der ausgehend von einer Überstruktur unter Vorgabe einer Zielfunktion, i.d.R. eine Kostenfunktion, die optimale Anordnung und Betriebsweise der Module ermittelt wird /Mask99/
2. Verwendung von Heuristiken, in denen Erfahrungswissen zur Verschaltung und Betriebsweise implementiert ist /Voiv98/.

Bei der mathematischen Optimierung ist ein Modell zur Beschreibung der Trennleistung der Membran unabdingbar, wofür im allgemeinen Experimente benötigt werden. Der Ansatz bietet sich zur Optimierung bereits vorhandener oder bekannter Systeme an. Systeme auf Basis von Heuristiken, sog. Expertensysteme, kommen dagegen zur Bestimmung des Anlagendesigns ohne Modellbeschreibungen aus. Auf diese wird weiter unten eingegangen.

Neben der Simulation eines einzelnen Membrantrennverfahrens kommt der Einbindung der bestehenden Simulationsroutinen in kommerzielle Flowsheeting-Programme eine zunehmende Bedeutung zu, um die Membranverfahren innerhalb eines kompletten Prozesses erfassen zu können. Die an der RWTH Aachen entwickelten Routinen sind beispielsweise in AspenPlus[®] integriert worden /Raut96/. Durch Kombination mit den in kommerziellen Programmen bereits vorhandenen Trennoperationen lassen sich Hybridverfahren abbilden und optimieren /Famy01/. Erwähnt sei, daß Membranverfahren als Grundoperation auch in aktuellen Versionen kommerzieller Flowsheeting-Programme (AspenPlus[®], Hysis, PRO/II[®], CHEMCAD[™]) standardmäßig nicht enthalten sind. Ein Grund dafür ist in der nicht vollständigen thermodynamische Beschreibung dieser Verfahren zu sehen, für deren Detailauslegung experimentelle Daten benötigt werden.

Wie bereits oben erwähnt, kann zur Auslegung von Membrantrennanlagen Expertenwissen eingesetzt werden. In der Literatur sind drei Ansätze beschrieben, bei denen Heuristiken in Kombination mit Datenbankinformationen und Berechnungsroutinen verwendet werden.

Voivontas et al. haben ein System zum Design von Umkehrosmose-Entsalzungsanlagen entwickelt /Voiv98/. Hinsichtlich des Feedzulaufs wird zwischen See- und Brackwasser unterschieden, für die in Abhängigkeit des Salzgehaltes fest implementierte Behandlungsabläufe vorgeschlagen werden. Schwerpunkt bildet die Bestimmung der Anlagenstruktur, bei der die Zahl der zur Trennung benötigten Membranstufen ermittelt wird. Neben der starren Vorgabe der Vorbehandlungsmaßnahmen, bei der Neuentwicklungen keine Beachtung finden, ist die Beschränkung auf ein Membranverfahren und die zusätzliche Einschränkung auf Membranen des Herstellers DuPont als nachteilig zu bewerten.

Bei Heller et al. steht die Frage der Eignung von Membranverfahren (RO, NF, UF) zur Aufarbeitung von Abwässern im Vordergrund /Hell98/. Zur Zeit ist das Tool nur für Abwässer der metallverarbeitenden Industrie konzipiert, Erweiterungen sind aber geplant. Als weiterer Nachteil ist die Beschränkung auf zwei Modultypen zu sehen. Heuristiken werden genutzt, um Vorschläge zur Behandlung des Abwasser unter Umweltgesichtspunkten zu generieren, z.B. Abreaktion von toxischen Ionen zu unbedenklichen Verbindungen.

Der Aufbau eines System zur Auslegung von Anlagen zur Ultrafiltration wird von Beyer beschrieben /Beyer98/. Erfahrungswissen wird sowohl bei der Auswahl geeigneter Module als auch geeigneter Membranen eingesetzt. Zudem wird überprüft, ob Ultrafiltration für ein gegebenes Trennproblem prinzipiell einsetzbar ist. Für die als sinnvoll ermittelten Lösungen können Simulationsberechnungen durchgeführt werden, wobei – wie bei den anderen Systemen – Leistungsdaten der Membran aus einer Datenbank entnommen werden. Nachteilig ist zu bewerten, daß die Regeln z.T. auf zeitlich variablen Größen wie den Kosten basieren. Um das Programm aktuell zu halten, bedarf es einer intensiven Pflege. Diese Aussage trifft auch auf die beiden anderen Systeme zu.

Obige Systeme sind in ihrem Einsatz beschränkt hinsichtlich Verfahren und/oder Applikation. Als weiterer Nachteil ist zu sehen, daß die Programme in ihrer isolierten Form keinen Vergleich mit anderen Trennoperationen ermöglichen. Ein Ansatz, bei dem Membranverfahren innerhalb einer Verfahrensentwicklung systematisch einbezogen werden, wird von Jaksland beschrieben /Jaks96/. Die Abschätzung der Eignung von Trennoperationen erfolgt auf Basis thermodynamischer Größen. Eine verfahrenstechnische Auslegung der in dem Programm berücksichtigten Membranverfahren (RO und NF sind nicht berücksichtigt) fehlt.

Die bisher beschriebenen Werkzeuge sind allesamt Hilfsmittel für die Planung und Gestaltung neuer Anlagen. Das unter dem Stichwort „DPMS – Desalination Plant Management System“ entwickelte Programm soll hingegen den Anlagenbetreiber beim Betrieb einer, in diesem Fall, Entsalzungsanlage unterstützen /Altm96/. Das System arbeitet in Kombination mit einem DCS (distributed control system), welches u.a. Betriebsdaten erfaßt und archiviert. Auf Basis eines Vergleichs dieser Daten mit Auslegungsdaten werden von dem System Abweichungen von optimalen Betriebspunkten analysiert und Gegenmaßnahmen vorgeschlagen.

Die Hauptaktivität der Forschung im Bereich der Membrantechnik liegt immer noch bei der Membranentwicklung (vgl. Abbildung 1-1). Es stellt sich die Frage, ob sich der Aufbau und die Struktur einer leistungsstarken Membran für einen konkreten Anwendungsfall durch rechnergestützte mathematische Modelle vorhersagen bzw. optimieren läßt, also quasi eine maßgeschneiderte Membran kreiert werden kann. Erste

Ansätze dazu werden in der Literatur beschrieben /Guth96, Taka99/. Vielversprechend scheint in diesem Zusammenhang das am GKSS Forschungszentrum verwendete Werkzeug des „Molecular Modelling“ zu sein, bei dem trotz erster Erfolge nach eigenen Aussagen noch erheblicher Entwicklungsbedarf besteht /Hofm00/.

Auch wenn es keine unmittelbare Rechneranwendung ist, soll abschließend kurz auf das Angebot bzw. die Möglichkeiten des Internet im Bereich der Membrantechnik eingegangen werden. Aufgrund der Schnellebigkeit kann weder ein aktueller noch vollständiger Überblick geliefert werden. In diesem Zusammenhang sei daher nur auf eine Seite hingewiesen, die seit längerer Zeit existiert und sehr nützliche Informationen bereitstellt. Es handelt sich dabei um die Experts Database der North American Membrane Society (<http://www.che.utexas.edu/nams>). Dort besteht die Möglichkeit, in Kontakt mit Experten verschiedener Teilgebiete, wie z.B. den einzelnen Verfahren, zu treten, um Fragestellungen zu Membrananwendungen beantwortet zu bekommen oder über diese diskutieren zu können. Weiterhin können Informationen über Tagungen, aktuelle Forschungsaktivitäten und Herstellerfirmen, ggf. mit zugehörigen Links, abgerufen werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß – abgesehen vom Bereich der Simulation – nur wenige rechnerbasierte Hilfsmittel entwickelt wurden. Ein Defizit besteht vor allem bei Werkzeugen zur Auswahl geeigneter Membranverfahren. Zur Zeit existiert kein Programm, mit dem alle Membranverfahren unabhängig von der Applikation vergleichend betrachtet werden können. Fragestellungen,

- ob und wie gut ein Membranverfahren für ein vorliegendes Trennproblem geeignet ist,
- wie die Trennleistung und die damit verbundenen Kosten abzuschätzen sind,
- welches Design und welche Betriebsbedingungen zu wählen sind,

können von keinem der vorhandenen Systeme in ihrer Gesamtheit bearbeitet werden.

3 Gesamtkonzept zur Auswahl und Auslegung von Membrantrennverfahren

Die Ausführungen in Abschnitt 2.5 haben gezeigt, daß zur Zeit kein Werkzeug existiert, welches die Aufgaben der Verfahrensauswahl und Anlagenauslegung von Membrantrennprozessen in sich vereint. Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals ein Konzept entwickelt, das beide Aspekte berücksichtigt. Weiterhin wird gezeigt, daß die erarbeitete Strategie innerhalb der Prozeßsynthese zum einen einen Vergleich von Membranverfahren mit anderen Trennoperationen ermöglicht, zum anderen die Synthese von Hybridverfahren, einer Kombination von Membranverfahren mit anderen Grundoperationen, unterstützt.

3.1 Strategie

Auf die Fragestellung, warum für ein gegebenes Trennproblem ein bestimmtes Membranverfahren bzw. -modul ausgewählt wurde, wird in der Literatur nicht oder nur in seltenen Fällen eingegangen. Für die Wissensakquisition zur Erstellung einer Strategie wurden aus diesem Grund – zusätzlich zur Auswertung aussagekräftiger Literatur – Gespräche mit Experten aus der Industrie geführt und deren Vorgehensweise bei der Bearbeitung verschiedener vorgegebener Aufgaben analysiert. Für die Interviews sind Experten aus verschiedenen Bereichen ausgewählt worden (Membran- und Modulhersteller, Anlagenbauer, Hochschul- und Forschungsinstitute, chemische Industrie), um unterschiedliche Vorgehens- und Sichtweisen erkennen und einbeziehen zu können. Eine zentrale Aufgabe nach der Wissenserhebung besteht in der Strukturierung der gewonnenen Erkenntnisse /Lenz91/. Bei der Auswertung der geführten Interviews konnte bei allen Experten folgende Struktur in der Arbeitsabfolge identifiziert werden:

1. Zusammenstellen aller Informationen zum Trennproblem
2. Auswahl eines Membranverfahrens bzw. einer Kombination von Membranverfahren
3. Auswahl eines Membranmoduls
4. Dimensionierung der Anlage und Festlegung der Betriebsbedingungen, ggf. unter Zuhilfenahme von Versuchen

Zur Ausarbeitung der Strategie galt es, das Wissen der Experten zu abstrahieren. Darunter ist zum einen die Übertragung von der konkreten Problemlösung zur allgemeingültigen Aussage zu verstehen, zum anderen die Anpassung und die programmtechnische Umsetzung in ein Computerprogramm. Letztgenannter Punkt erfordert, daß all die vom Experten zur Bearbeitung eines Trennproblems suggestiv, d.h. automatisch unbewußt, eingesetzten Kenntnisse und Informationen entweder in geeigneter Form in dem Programm enthalten sein müssen oder eingegeben werden können.

In Abbildung 3-1 sind die Hauptbearbeitungsschritte der konzipierten Strategie aufgezeigt, die sich im wesentlichen mit den zuvor bei den Interviews analysierten Schritten decken.

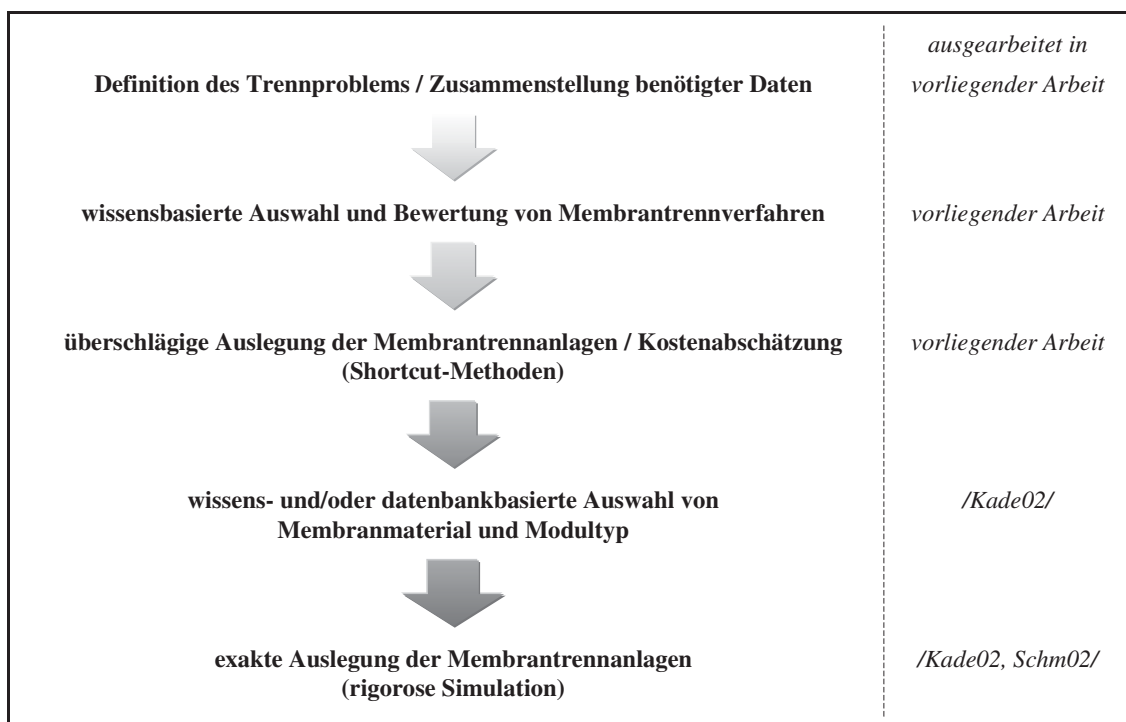


Abbildung 3-1: Strategie, inkl. Zuordnung der Bearbeitung auf Projektpartner

Die Auslegung der Anlage wurde unterteilt in eine überschlägige Dimensionierung mit Kostenschätzung und eine exakte Anlagenauslegung. Dadurch ist es möglich, bereits sehr früh auf Basis weniger Daten die Kostenschätzung als zusätzliches Kriterium zur Bewertung verschiedener Verfahren heranzuziehen. Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wird, ist die Unterteilung weiterhin für die Einbindung der Strategie in die Prozeßsynthese sinnvoll und notwendig.

Im weiteren werden die einzelnen Bearbeitungsschritte hinsichtlich ihrer Funktion und Bedeutung erläutert. Es sei darauf hingewiesen, daß das Gesamtkonzept im Rahmen dieser Arbeit erstellt und an einem Fallbeispiel (Trennung von Wasser und Essigsäure) getestet wurde. Die detaillierte Ausarbeitung der Teilschritte des Gesamtkonzeptes erfolgte entsprechend der jeweiligen Forschungsschwerpunkte bei unterschiedlichen Projektpartnern /Guen99a/ (vgl. rechte Spalte der Abbildung 3-1).

Startpunkt einer jeden Untersuchung ist die Formulierung des Trennproblems, für dessen Lösung alle erforderlichen Informationen und Daten zusammengestellt werden müssen. Dazu gehört die Charakterisierung des Feeds (Komponenten, Zusammensetzung, Druck, Temperatur, etc.) und die Vorgabe des gewünschten Trennziels. Aufbauend auf diesen Daten erfolgt anhand von Heuristiken eine Auswahl geeigneter Verfahren. Dabei wird zunächst auf Basis von K.O.-Kriterien die prinzipielle Anwendbarkeit eines jeden Verfahrens für das konkrete Trennproblem untersucht. Für – aus verfahrenstechnischer Sicht – einsetzbare Verfahren erfolgt qualitativ eine Bewertung der Eignung, so daß am Ende des Bearbeitungsschrittes der Lösungsraum auf wenige erfolgversprechende Verfahren reduziert ist. Für die Verfahren kann mittels Shortcut-Auslegungsroutinen eine Grobdimensionierung vorgenommen werden, in der die benötigte Fläche und die Stromdaten der Ausgangsströme ermittelt werden. Kostenfunktionen erlauben eine erste wirtschaftliche Betrachtung der Membranverfahren. Zur Festlegung des Anlagendesigns ist die Auswahl von Membranmaterial und Modultyp erforderlich. Dazu steht als ein Baustein die umfangreiche Module Data Base der TUHH zur Verfügung (vgl. Kapitel 2.5). Im Rahmen der Strategie ist eine Anfrage über die Gemischkomponenten realisiert. Sollen zu dem expliziten Trennproblem keine Daten vorliegen, sind sowohl Anfragen mit reduziertem Stoffgemischen als auch auf Basis von Stoffklassen (Alkohole, org. Säuren, etc.) möglich, mit dem Ziel, Ideen zu kreieren und Ansatzpunkte für experimentelle Studien zu liefern. Da für neue Anwendungen in der Regel keine Datenbankeinträge zu erwarten

sind, steht als zweites Standbein eine Wissensbasis mit Heuristiken zur Auswahl von Modultyp und/oder Membranmaterial zur Verfügung, wiederum unterteilt in K.O.- und Bewertungsregeln. Dieses Thema wird in der Arbeit von Kadereit ausführlich abgehandelt /Kade02/.

Nach Bestimmung und Auswahl geeigneter Membranmodule erfolgt das abschließende Design der Gesamtanlage. Dabei können zwei Aufgabenstellungen unterschieden werden:

Zum einen gilt es, die Trennwirkung eines Membranmoduls zu simulieren. Die in der Literatur beschriebenen gängigen Modellansätze stehen zur Verfügung. Expertenwissen wird genutzt, um eine geeignete Modellbeschreibung des Stofftransportes durch die Membran in Abhängigkeit des Stoffsystems auszuwählen /Schm02/. Für die Simulation benötigte Daten können, falls ein Eintrag zum vorliegenden Stoffsystem und der ausgewählten Membran vorhanden ist, aus der Datenbank gewonnen werden, z.B. die als Modellparameter für Berechnungen zur RO benötigten Membrankonstanten durch Regressionsrechnungen von Meßdaten. Fehlende Daten müssen aus Versuchen ermittelt werden. Ist dies nicht möglich bzw. nicht erwünscht, kann eine Simulation nur auf Basis der ungenaueren Shortcut-Berechnungsroutinen erfolgen.

Zum anderen sind die Verschaltung der Anlage zu konzipieren sowie die Betriebsbedingungen festzulegen. Auch in diesem Bereich werden auf Basis von Heuristiken Vorschläge zum Design generiert, die mittels Berechnungsroutinen simuliert werden können.

Zusammenfassend sei festgehalten, daß bei der erarbeiteten Strategie die komplexe Aufgabenstellung von Auswahl und Auslegung von Membrantrennanlagen durch optimale Kombination der Informationsarten Erfahrungswissen, Daten und Algorithmen bzw. Berechnungsroutinen gelöst wird. Abbildung 3-2 gibt nochmals Aufschluß darüber, für welche Teilaufgaben die drei Informationsarten im einzelnen genutzt werden.

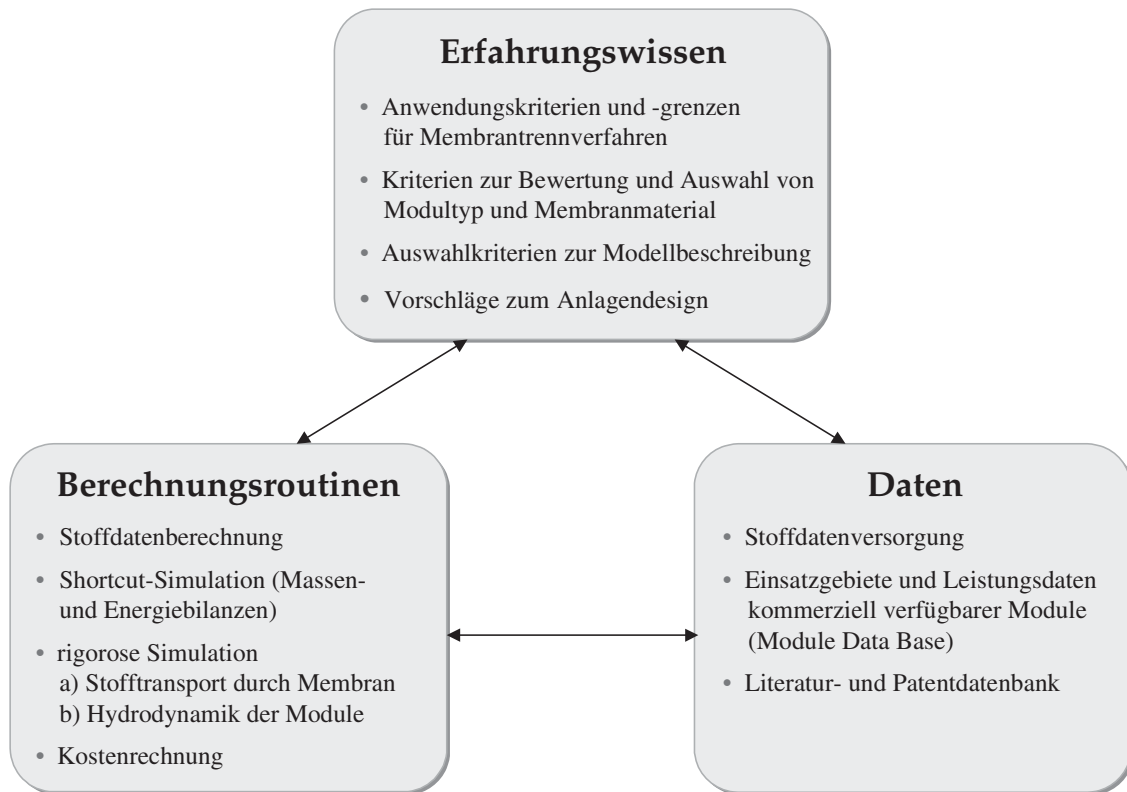


Abbildung 3-2: Verwendung der Informationsarten

3.2 Einbindung in die Prozeßsynthese

Prozesse bzw. die zugehörigen Anlagen bestehen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Teilprozesse bzw. Verfahrensschritte, in denen stoffliche und energetische Veränderungen stattfinden. Aufgrund politischer, ökologischer und ökonomischer Erfordernisse muß bei der Neuplanung der Prozeß derart gestaltet sein, daß

- die Umwelt geschont wird,
- der Einsatz stofflicher und energetischer Ressourcen minimiert ist,
- die Anlage sicher und wirtschaftlich konkurrenzfähig betrieben werden kann.

Entscheidend bei der Verfahrensentwicklung ist die ganzheitliche Betrachtung, die ein systematisches Vorgehen unter Berücksichtigung der äußeren Einflußgrößen und der Wechselwirkungen zwischen Verfahrensschritten umfaßt /Kuss00/. Im Hinblick auf die

Reduzierung der Umweltbelastung bedeutet dieses z.B., daß die Entstehung von Schadstoffen bereits während des Prozesses verhindert werden soll, so daß aufwendige „End-of-the-Pipe-Technologien“ nicht benötigt werden. Dies erfordert im allgemeinen eine Überprüfung und Optimierung der Prozeßstruktur, d.h. die Teilprozesse bzw. Verfahrensschritte sind optimal auszuwählen und aufeinander abzustimmen /Sche98a/.

Unter Prozeßsynthese wird die Entwicklung konzeptioneller Fließbilder in einem frühen Planungsstadium verstanden. Ausgehend von einer Idee zu einem Produkt werden systematisch sämtliche Verfahrensschritte hinsichtlich ihrer Eignung untersucht, wobei sukzessive das Gesamtverfahrenskonzept erarbeitet wird. Durch die schrittweise Vorgehensweise ist es möglich, Verfahrensalternativen zu erzeugen und vergleichend zu bewerten, wodurch frühzeitig nicht erfolgversprechende Prozeßvarianten eliminiert werden können. Der Lösungsraum wird entsprechend auf wenige *sinnvolle* Verfahrenskonzepte reduziert. /Sche98b, Koku99/.

Als Methodik hat sich in diesem Zusammenhang die Branch-and-Bound-Technik bewährt (Abbildung 3-3).

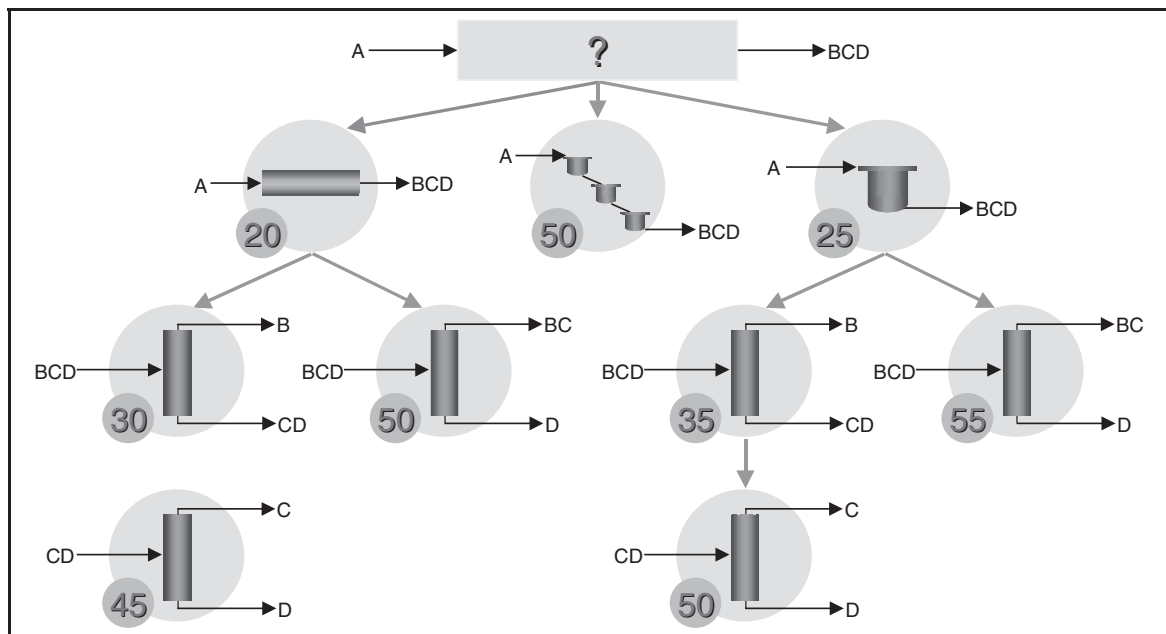


Abbildung 3-3: Branch-and-Bound Technik /Sche96/

Bei der Generierung von Prozeßalternativen wird an jedem Entscheidungspunkt zu einem Prozeßelement der Wert einer Bewertungsfunktion, im Regelfall eine

Kostenfunktion, des Prozesses bis zu diesem Knotenpunkt bestimmt. Die jeweils aussichtsreichste Alternative wird weiterverfolgt; die anderen ruhen und werden erst reaktiviert, falls sie attraktiver scheinen als die zuvor betrachtete Alternative. Diese Prozedur wird solange betrieben, bis der Prozeß zur Gewinnung des gewünschten Produktes vollständig konzipiert ist und alle weiteren Randbedingungen, z.B. Umweltauflagen, erfüllt sind. Durch zusätzliche Anwendung von Heuristiken, auf deren Basis sich die Eignung verschiedener Verfahrensschritte qualitativ bewerten läßt, kann der Prozeß beschleunigt werden /Wolf94/.

Die erarbeitete Strategie zur Auswahl und Auslegung von Membrantrennverfahren verfolgt diese Methodik. Auswahl- und Bewertungskriterien ermöglichen auf Basis weniger Informationen eine Vorselektion erfolgversprechender Membranverfahren. Für diese werden mittels der überschlägigen Auslegung einerseits die Austrittsströme ermittelt, die für die Festlegung der nachfolgenden Prozeßschritte benötigt werden, andererseits die Prozeßkosten abgeschätzt, anhand derer der Einsatz im Vergleich zu anderen Trennoperationen bewertet werden kann. Erst wenn sich ein Membrantrennverfahren als vorteilhaft erweist, wird eine Detailauslegung angestoßen, in der geeignete Membranmodule und deren Verschaltung ermittelt werden.

Bei der Einordnung bzw. Einbindung der in Abbildung 3-1 dargestellten Arbeitsabfolge in die Prozeßsynthese können demnach zwei Arbeitsphasen unterschieden werden (vgl. Abbildung 3-4) /Krab99/. In der ersten Phase zur Entwicklung konzeptioneller Fließbilder steht die Auswahl optimal geeigneter Trennoperationen im Vordergrund, wofür ein Vergleich aller möglichen Verfahren, also auch Membrantrennverfahren, vorzunehmen ist. Die Erarbeitung von Kriterien für Membrantrennverfahren sowie Methoden zur überschlägigen Auslegung inklusive Kostenschätzung ist Gegenstand dieser Arbeit (Teilschritte 1 bis 3 aus Abbildung 3-1). Nur im Falle der Auswahl einer Membrananwendung beginnt in Phase 2 die genaue Auslegung der Membrantrennanlage (Teilschritt 4 aus Abbildung 3-1). Die inhaltliche Ausarbeitung zur Detailauslegung erfolgt(e) an der TUHH durch Kadereit /Kade02/ und Schmidtke /Schm02/.

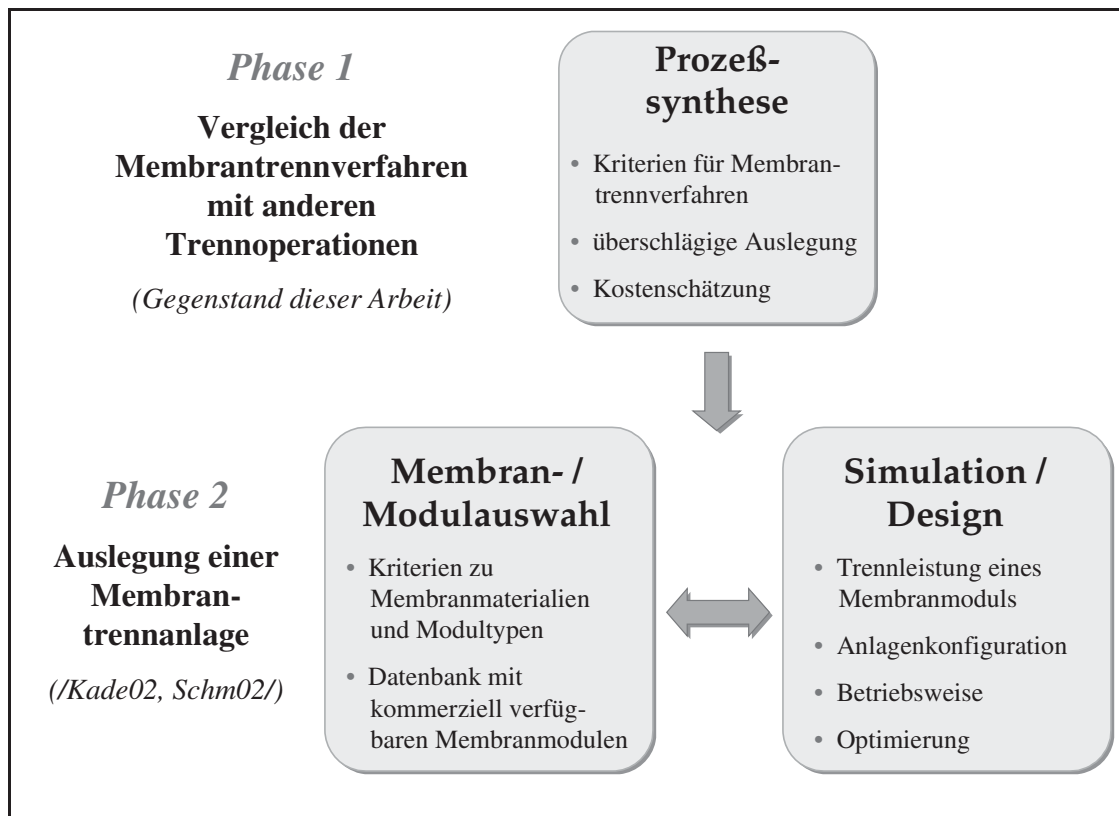


Abbildung 3-4: Integration in die Prozeßsynthese

In Kapitel 2 ist in Zusammenhang mit dem Einsatzpotential der Membranverfahren angesprochen worden, daß das Potential der Verfahren oft erst in Kombination mit anderen Grundoperationen voll zur Geltung kommt. Ein weiterer Zuwachs bei den Anwendungen hängt demnach auch davon ab, inwieweit solche Kombinationen – sogenannte Hybridverfahren – bei einer Planung berücksichtigt und als sinnvoll identifiziert werden.

Durch Anwendung obiger Systematik zur Prozeßsynthese mit ihrer schrittweisen Vorgehensweise unter Berücksichtigung aller Trennverfahren werden beliebige Kombinationen erfaßt und hinsichtlich ihrer Eignung überprüft, so z.B. die häufig in der Literatur beschriebene Kombination von Destillation und Pervaporation /z.B. Step95/, aber auch die Aufeinanderfolge verschiedener Membrantrennverfahren /z.B. Drio99/. In einigen Fällen erfordert der Einsatz von Membranverfahren eine Feedvorbehandlung, um einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlage zu ermöglichen. Aufgabe der Vorbehandlung ist es, den Anteil leistungsmindernder oder membranschädigender Komponenten zu reduzieren. Sofern verfahrenstechnische Vorbehandlungsschritte für

einen technischen und gesamtwirtschaftlich vorteilhaften Einsatz des Membranverfahrens erforderlich sind, werden diese ebenfalls durch die beschriebene systematische Methodik bei der Prozeßsynthese erkannt und ermittelt. Membran- oder modulspezifische Vorbehandlungsschritte, wie z.B. eine notwendige pH-Wert-Verschiebung, können allerdings auf der Ebene der Fließbildgenerierung nicht berücksichtigt werden, sondern erst bei der anschließenden Detailauslegung.

4 Definition des Trennproblems

4.1 Zielsetzung und Randbedingungen

Bei der Darstellung der Membranverfahren und deren Anwendungsgebiete in Kapitel 2 wurde ersichtlich, daß Membranen für unterschiedlichste Stofftrennprobleme eingesetzt werden. Zur Definition und Unterscheidung der Verfahren bzw. Beschreibung der Anwendungsgebiete wurden physikalische Eigenschaften, wie z.B. der Phasenzustand (fest-flüssig, gasförmig, etc.) als auch chemische Eigenschaften (organisch-wäßrig, Elektrolytlösung, etc.) des Stoffgemisches verwendet. Ferner können für die Auswahl und das Design biologische Eigenschaften (Existenz von Mikroorganismen) eine Rolle spielen. Eine Zusammenstellung möglicher, eigenschaftsbeschreibender Einflußgrößen führt zu einer komplexen Eigenschaftsmatrix, die es bei der Definition des Trennproblems zu berücksichtigen und zu beschreiben gilt (vgl. Tabelle 4-1).

Physikalisch	Temperatur	Geruch	osmotischer Druck	
	pH-Wert	Trübung	Feststoffanteil	
Chemisch	Viskosität	Farbe	Scherkraftempfindlichkeit	
	Leitfähigkeit	Korrosivität	...	
	Phasenzustand	Abrasivität		
	Summenparameter (vgl. 4.1.1.2)	CSB		
		BSB		
		TOC		
		DOC		
		GSG		
	Organik	Lösungsmittel	Makromoleküle	
		Kohlenwasserstoffe	Pestizide	
Fette, Öle		...		
Tenside				
Anorganik	Proteine			
	Kationen	(Na ⁺ , Ca ²⁺ , Fe ³⁺ , Mg ⁺ , Al ³⁺ , ...)		
	Anionen	(Cl ⁻ , F ⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ...)		
	Salze	(AgCl, CaCO ₃ , AgNO ₃ , ...)		
	Gase	(H ₂ S, CO ₂ , NH ₃ , HCl, ...)		
Biologisch	kolloidale Stoffe (Fe-, Mn-Hydroxide)			
	Mikroorganismen wie Algen, Bakterien, Viren, ...			

Tabelle 4-1: allgemeine Eigenschaftsmatrix eines Stoffgemisches /Kade02/

Voraussetzung, um alle Verfahren mit der gleichen Ausgangsbasis an Daten bearbeiten zu können, ist eine allgemeine, möglichst verfahrensunabhängige Formulierung des

Trennproblems. Die Schwierigkeit liegt darin, aus der Vielzahl der Eigenschaften geeignete Größen zu selektieren, anhand derer zuverlässige Aussagen zur Eignung der Membranverfahren getroffen werden können. Dabei ist zu beachten, daß die Anzahl solch charakterisierender Größen einerseits gering zu halten ist, andererseits nur solche Größen verwendet werden sollten, die leicht zu ermitteln oder abzuschätzen sind.

In den folgenden Abschnitten wird die erarbeitete Methodik zur Definition des Trennproblems mit den Schritten

1. Identifikation der Inhaltsstoffe
2. Auswahl und Zusammenstellung erforderlicher Gemisch- und Stoffdaten
3. Vorgabe des Trennziels

vorgelegt.

4.2 Identifikation der Inhaltsstoffe

Die Identifikation der Inhaltsstoffe eines Gemisches erfolgt über die chemischen Eigenschaften. Zwei Beschreibungsarten können unterschieden werden:

stoffbasierte Identifikation:	Jeder Inhaltsstoff wird eigenständig erfaßt.
parameterbasierte Identifikation:	Inhaltsstoffe werden über Summenparameter erfaßt, wobei jeder Stoff einen Beitrag zu verschiedenen Parametern liefern kann.

4.2.1 Stoffbasierte Identifikation

Die stoffbasierte Identifikation erfordert die Kenntnis aller Stoffe des Stoffgemisches. Inhaltsstoffe können sowohl eindeutige chemische Komponenten sein in Form von Molekülen oder Ionen, wie Wasser, Ethanol, NaCl oder Na⁺ und Cl⁻, als auch Substanzen, die aus einem Gemisch chemischer Komponenten bestehen wie z.B. Öl.

Erstere lassen sich über CAS-Nummer und/oder Summenformel (Struktur) eindeutig identifizieren; umfangreiche Angaben zu Stoffeigenschaften stehen – abgesehen von Ionen – in Datenbanken zur Verfügung. Für Inhaltsstoffe, die selber ein Stoffgemisch repräsentieren, kann die Identifikation aufgrund fehlender Summenformel nur über einen Namen erfolgen, zur Charakterisierung benötigte Eigenschaften müssen angegeben werden (vgl. 4.1.2). Solche Inhaltsstoffe werden in dem gesamten Membranprozeß als eigenständige Substanz betrachtet. Falls für die Trennaufgabe eine Unterscheidung erforderlich ist (dies ist z.B. der Fall, wenn eine Trennung zwischen den zu einer Substanz gehörenden Komponenten erfolgen soll), sind stellvertretend die Substanz charakterisierende Einzelkomponenten zu definieren.

4.2.2 Parameterbasierte Identifikation

Sind nicht die Inhaltsstoffe an sich, sondern bestimmte, mit den Inhaltsstoffen verbundene Eigenschaften von Interesse, so können Summenparameter verwendet werden, in denen gleichartige Eigenschaften verschiedener Inhaltsstoffe zusammengefaßt sind. Im folgenden sind typische im Bereich der Abwassertechnik verwendete Summenparameter aufgelistet, auf deren Basis sich Feedgemische charakterisieren lassen. Gerade in der Abwassertechnik wird oft auf Summenparameter zurückgegriffen, da eine genaue Bestimmung der Feedinhaltsstoffe nur unter hohem Aufwand zu realisieren ist und zudem deren genaue Kenntnis zur Aufarbeitung meist nicht erforderlich ist.

- **CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf)**: Menge an Sauerstoff, die zur Oxidation aller Inhaltsstoffe unter definierten Bedingungen verbraucht wird (engl. COD)
- **BSB (Biologischer Sauerstoffbedarf)**: Menge an Sauerstoff, die nach einem Zeitraum von 5 bis 15 Tagen benötigt wird (engl. BOD)
- **TOC (Total Organic Carbon)**: gesamter organischer Kohlenstoffgehalt
- **DOC (Dissolved Organic Carbon)**: gesamter gelöster Kohlenstoffgehalt
- **GSG (Gesamtsalzgehalt)**: Gesamtgehalt gelöster Salze (engl. TDS).

Die Summenparameter sind im Regelfall nicht unabhängig voneinander, da Einzelstoffe bei verschiedenen Summenparametern erfaßt werden (z.B. Organika beim CSB und TOC). Eine Reduzierung eines Parameters infolge einer Membrantrennung führt in einem solchen Fall ebenso zu Veränderungen bei den anderen Parametern. Für eine korrekte Beschreibung der Trennwirkung einer Membran werden also Beziehungen zwischen den i.d.R. meßtechnisch erfaßten Summenparametern benötigt. Solche Abschätzmethoden lassen sich zwar aufzustellen, unterliegen aber groben Näherungen /Grun97/. Gleiches gilt entsprechend für die Umrechnung zwischen Daten von Einzelkomponenten und Summenparametern, d.h. eine Übertragung zwischen den beiden Ansätzen zur Identifikation ist mit Fehlern verbunden und zu vermeiden. Von einer Kombination der beiden Ansätze ist aus gleichem Grund abzuraten.

Die stoffbasierte Identifikation der Inhaltsstoffe erlaubt im Vergleich zur parameterbasierten Identifikation eine genauere Beschreibung des Membrantrennprozesses, da Zusammenhänge zwischen allen Einzelkomponenten erfaßt werden können. Dieser Ansatz ist daher vorzuziehen. Die Verwendung von Summenparametern sollte nur dann erfolgen, wenn es die Datenlage erfordert, i.d.R. bei Aufgabenstellungen aus dem Abwasserbereich.

4.3 Zusammenstellung benötigter Basisdaten

Während die Identifikation der Inhaltsstoffe auf den chemischen Eigenschaften der Stoffspezies basiert, werden zur Beschreibung des Verhaltens der Einzelstoffe und des Feedgemisches die physikalische Eigenschaften herangezogen.

Die Vorgehensweise ist so gewählt, daß diejenigen physikalischen Größen, die für **alle** weiteren Bearbeitungsschritte benötigt werden, als Basisdaten vorab gesammelt und zusammengestellt werden. Weitere, für Einzelentscheidungen relevante Größen, werden erst unmittelbar am Bearbeitungspunkt ermittelt, so daß unnötige Datenbestimmungen vermieden werden. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Zusammenstellung der Basisdaten für den Fall der Identifikation über Stoffnamen. Auf

verfahrensspezifische Größen, die als Kriterium zur Auswahl und Bewertung einfließen, wird ausführlich in Kapitel 5 eingegangen.

Ein Gemisch ist durch die Größen Druck, Temperatur, Zusammensetzung und Mengenstrom eindeutig definiert. Der Phasenzustand, d.h. die Anzahl und Art der vorkommenden Phasen im Gemisch, ergibt sich entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht. Aus Abbildung 2-3 kann entnommen werden, daß die Größe (Partikelgröße oder Molgewicht) der Einzelstoffe des Gemisches ein weiteres, alle Verfahren betreffendes Datum darstellt. Diese genannten sechs Größen bilden die gemeinsame Ausgangsbasis für die weitere Untersuchung aller Verfahren. Druck und Temperatur sind eindeutig und müssen nicht weiter erläutert werden. Die Datenbeschaffenheit und -ermittlung der anderen Größen dagegen hängt von der Art des identifizierten Stoffes ab, wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen.

4.3.1 Stoffgröße und -mengenanteil

Die Identifikation dient der Bekanntgabe der Inhaltsstoffe eines Stoffgemisches unabhängig von ihrer Form (Molekül, Ion) und ihrem Zustand (gelöst, fest) im System. Für die Beschreibung des Trennproblems sind letztgenannte Größen im Detail zu spezifizieren, da sich die Trennleistung von Membranen und damit auch der Verfahren gerade daran unterscheiden lassen. Von Bedeutung ist, mit welchen „wahren“ Stoffspezies die Membran in Berührung kommt. Vor Angabe von Mengenanteil und Größe sind daher diese „wahren“ Spezies zu ermitteln. Folgende Fragen gilt es dabei zu beantworten:

- Kann es bei den eingegebenen Stoffen zu einer Dissoziation unter Bildung von Ionen kommen?
- Ist eine Veränderung in der Größenstruktur des Gemisches möglich aufgrund der Bildung von Molekülclustern oder Reaktionen, z.B. durch Dimerisierung, Agglomeration, Koagulation, Mizellbildung oder bei Emulsionen?

Beide Fälle können bereits bei der Identifikation der Stoffe, indem von vornherein z.B. bei auftretender Dissoziation die Ionen anstelle der nicht dissoziierten Substanz berücksichtigt werden, abgehandelt worden sein, so daß die Untersuchungen entfallen können. Ist dies nicht der Fall, sind die Fragestellungen sukzessive zu bearbeiten.

Abbildung 4-1 zeigt den Ablaufplan zur vollständigen Ermittlung von Größe und Mengenanteil aller Spezies im Gemisch. Voraussetzung ist die Kenntnis der Konzentration der identifizierten Stoffe, da diese u.a. bei Berechnungen zur Dissoziation benötigt werden.

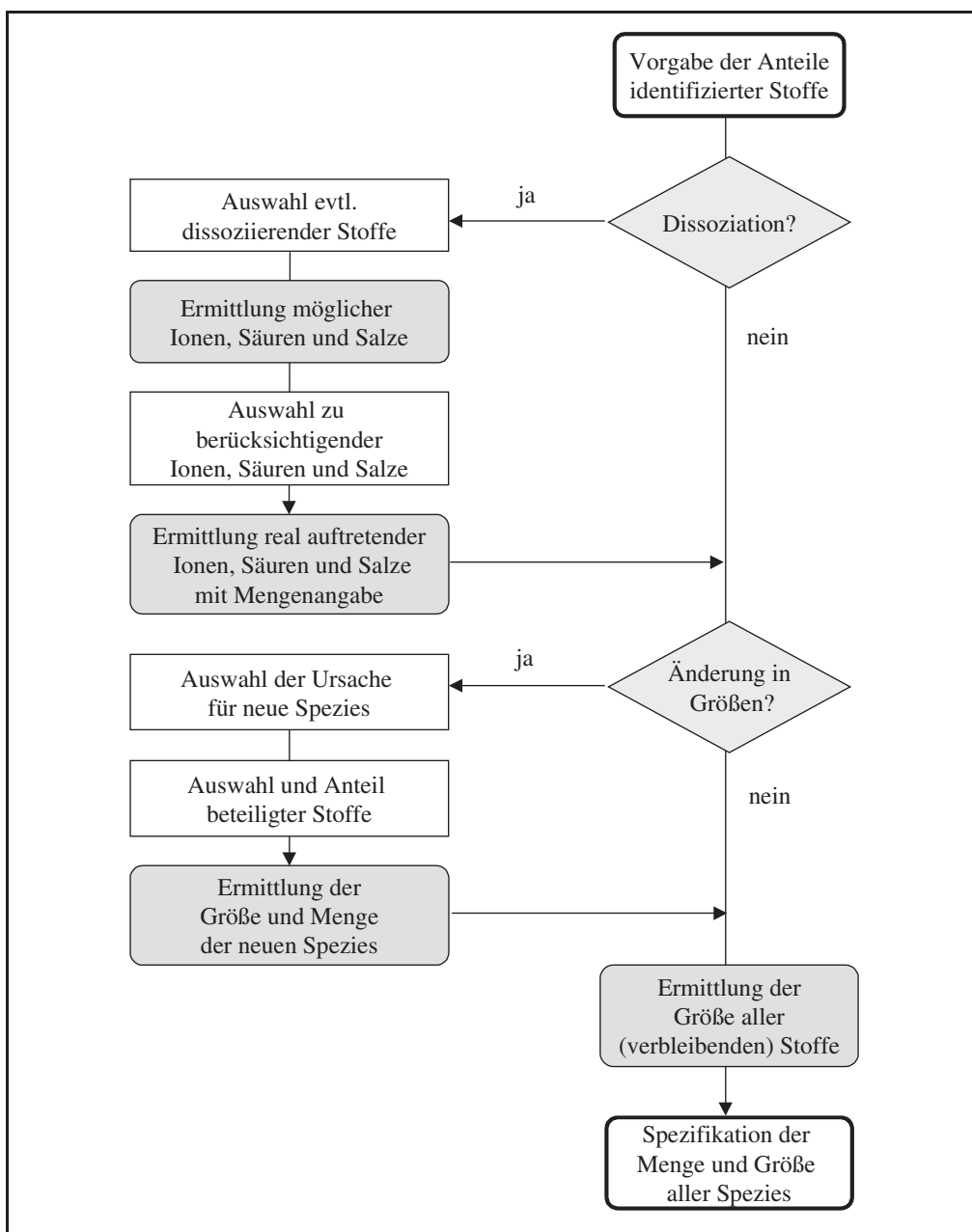


Abbildung 4-1: Ablaufplan Stoffgrößen- und Stoffmengenbestimmung

Konzentrationsangaben können in Massen- oder Molprozent erfolgen, wobei letztere für Umrechnungen ein Molgewicht verlangen. Diese Konzentrationsangabe ist daher nur für Stoffe mit bekannter Summenformel geeignet. In der Membrantechnik hat sich – auch aufgrund obiger Einschränkung – die Angabe von Massenprozenten durchgesetzt, bei Hybridverfahren sind aber auch Angaben in Molprozent von Interesse.

Salze, Säuren, Basen oder gelöste Gase können in flüssigen Medien dissoziieren. Etwaige Stoffe lassen sich über Matching mit Datenbankeinträgen ausfindig machen, wobei Datensätze nur für wäßrige Systeme vorliegen (sog. Elektrolytsysteme). Neben dem Auffinden solcher Stoffe enthalten Datenbanken auch Informationen über alle bei der Dissoziation entstehenden möglichen Ionenarten. Durch Kombinationen von Ionen verschiedener Stoffe können wiederum neue reale, d.h. in der Datenbank aufgeführte Stoffe gebildet werden. Mit Hilfe von Datenbankeinträgen wird also ein komplexes Stoffsystem bestehend aus Ionen, Säuren und Salzen erstellt. Die Existenz der einzelnen Spezies hängt vom Lösungsvermögen der Salze und dem Dissoziationsgrad der Säuren ab.

Die thermodynamische Beschreibung von Elektrolytlösungen ist sehr komplex, da im Regelfall ein Gleichgewicht zwischen drei Phasen erfaßt werden muß. Eine häufig eingesetzte Methode basiert auf einer überlagerten Berechnung von Phasengleichgewichten (Beschreibung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts) und Reaktionsgleichgewichten (Beschreibung der Gleichgewichtskinetik für Dissoziation und Lösung) /Luck96/. In der Literatur sind zahlreiche solcher Ansätze aufgeführt, die sich im wesentlichen in der Beschreibung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts unterscheiden /Reno96/. Gerade diese sind in ihrem Anwendungsbereich oft eingeschränkt auf zumeist stark verdünnte Systeme. Beabsichtigt war, auf bereits existierende Ansätze zurückzugreifen und diese zu implementieren. Dabei hat sich gezeigt, daß zur Anwendung der Berechnungen eine Fülle an Daten (u.a. binäre Wechselwirkungsparameter und Lösungskinetiken) erforderlich sind. Datenbanken mit derlei Informationen sind nicht frei zugänglich, eine eigene Zusammenstellung aus Literaturdaten ist sehr aufwendig. Aus diesem Grund ist man für genaue Berechnungen auf Ansätze und Routinen kommerzieller Tools (z.B. AspenPlus[®], AspenOLI[™]) angewiesen. Zur überschlägigen Berechnung ist eine eigene Methode entwickelt worden, die auf Daten zu Löslichkeitsprodukten von Salzen und Säurestärken von

Säuren bzw. Basen basiert (vgl. Abschnitt 7.3.2). Sie erfaßt in Näherung das Elektrolytgleichgewicht in Flüssig- und Feststoffphase. Diese Methode wird genutzt, um abzuschätzen, ob ausgefällte Salze und dissoziierte Ionen im Gemisch vorliegen, deren Kenntnis für die Auswahl von Membranverfahren von Bedeutung ist.

Bei der Ermittlungsprozedur ist nach der Generierung möglicher Ionen, Säuren, Basen und Salze eine Selektion der für die Berechnung zu berücksichtigenden Spezies vorgesehen (vgl. Abbildung 4-1). Als Ergebnis der Berechnung erhält man eine Liste mit den real im System vorliegenden Stoffspezies und deren Konzentration. Bereits bei der Stoffidentifikation gekennzeichnete Ionen werden bei der Untersuchung einbezogen.

Die Bedeutung der Frage zu möglichen Veränderungen bzgl. der Größenstruktur im Gemisch soll an einem Fallbeispiel verdeutlicht werden. Als zu trennendes Gemisch soll eine stabile Emulsion bestehend aus Wasser und Öl vorliegen. Bei der Stoffidentifikation sei der Inhaltsstoff Öl über Einzelkomponenten mit bekannter Summenformel definiert, denen jeweils als Größenangabe das Molgewicht zugeordnet ist. Die Angabe, daß es sich um eine Emulsion handelt, bleibt bei dieser Charakterisierung unbeachtet. Die Kenntnis der Tröpfchengröße der Emulsion ist aber für Membranverfahren, deren Trennwirkung im Größenbereich von Tröpfchen liegt (UF und MF), entscheidend, um Aussagen zur prinzipiellen Anwendbarkeit dieser Verfahren treffen zu können. Aus diesem Grund ist eine weitere Größenangabe – hier über die Tröpfchengröße bzw. -verteilung – vorzunehmen. Wäre zuvor das gesamte Öl als ein Inhaltsstoff des Gemisches identifiziert worden, hätte dieses automatisch hinsichtlich seiner Größe spezifiziert werden müssen. In diesem Fall ließen sich aber keine Aussagen zu eventuell möglichen Trennungen zwischen den Ölbestandteilen treffen. Eine Identifikation über definierte Komponenten ist daher vorzuziehen.

Das obige Beispiel zu Emulsionen stellt nur einen möglichen Fall dar, bei dem zusätzliche Angaben zur Größe für spätere Bearbeitungspunkte relevant sind. Generell läßt sich festhalten, daß die Größe aller Bestandteile des Gemisches, die unmittelbar mit der Membran in Berührung kommen, von Bedeutung ist. Dies liegt darin begründet, daß mit Membranen sowohl Moleküle als auch Partikel abgetrennt werden können. Als Folge dieser Systematik kann es – wie im obigen Fall – passieren, daß einige Stoffe doppelt erfaßt werden müssen.

Bevor die Effekte erläutert werden, die zu Veränderungen bei den zu berücksichtigen Größenangaben führen können, seien zunächst allgemeine Bemerkungen zur Spezifikation von Stoffgrößen vorangestellt. Wie bereits oben angedeutet, steht als Größenmaß für alle über Summenformeln oder CAS-Nummern identifizierten Stoffe das Molgewicht zur Verfügung. Für derartig nicht zu identifizierende Stoffe, denen nur ein Name zugeordnet ist, sind Größenangaben zur Charakterisierung erforderlich. Während für einige Stoffe genaue Angaben z.B. zur Partikelgrößenverteilung bekannt sein mögen, kann es sein, daß für andere Stoffe lediglich vage Vorstellungen über die wahre Größe bzw. Größenverteilung existieren. Ziel ist es im ersten Schritt zur Auswahl prinzipiell geeigneter Verfahren, mit möglichst wenig Informationen zu zuverlässigen Aussagen zu kommen. Dies bedeutet, daß die Größenangabe nur so detailliert sein muß, wie sich die Verfahren – betroffen sind RO, NF, UF und MF – in ihren Anwendungsbereichen hinsichtlich der Größe der zurückgehaltenen Stoffe voneinander abgrenzen lassen. Die in der Literatur zu diesem Thema zu findenden Angaben weisen oft starke Abweichungen auf. Um für jedes Verfahren den maximalen Gültigkeitsbereich zu erfassen, sind daher Angaben aus verschiedenen Quellen ausgewertet worden /Scot95, Stau92, Koch97, Raut97b, Pete95, Kraf96, Koop95/. Das Ergebnis zeigt Tabelle 4-2. Für die Verfahren RO und NF, die im molekularen Bereich trennen, sind Aussagen sowohl in Molgewichten als auch in Längeneinheiten aufgeführt:

Verfahren	Einsatzbereich
Umkehrosmose	< 1000 g/mol < 2 nm
Nanofiltration	150 – 3000 g/mol 1 – 10 nm
Ultrafiltration	> 1000 g/mol 2 – 300 nm
Mikrofiltration	40 – 7000 nm

Tabelle 4-2: Einsatzbereich von Membranverfahren hinsichtlich der Größe abzutrennender Stoffe

Obige Kategorisierung der Größen reicht nur für den ersten Schritt der Verfahrensauswahl. Für Kriterien zur Bewertung ist ggf. eine weitere Unterteilung vorzunehmen.

Je nach Art der Ursache, die zu Änderungen in den Größen führt, sind verschiedene Untersuchungen durchzuführen:

- Dimerisierung

Von organischen Säuren ist bekannt, daß sich in wäßrigen Lösungen in der Flüssigphase infolge von Wasserstoffbrückenbindungen Dimere ausbilden, was z.B. dazu führt, daß der Siedepunkt dieser Stoffe höher ist, als man aufgrund ihrer relativen Molmasse erwarten würde /Agre93/.

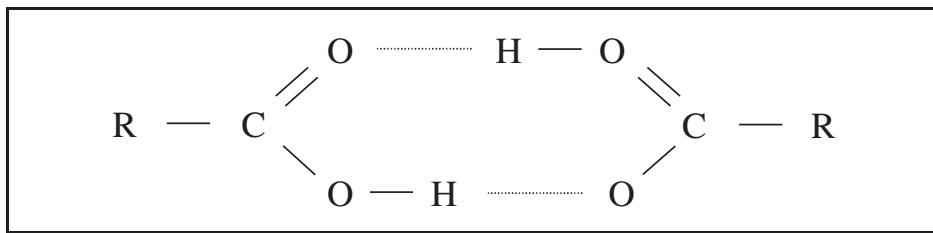


Abbildung 4-2: Dimer-Bildung bei organischen Säuren, R = Alkylrest

Die „effektive“ Molmasse der dimerisierten Komponente in der Flüssigphase ist auch für die Trennung mittels Membranen entscheidend. (Damit erklärt sich z.B. auch die Tatsache, warum Nanofiltrationsmembranen bzgl. Essigsäure Rückhalte aufweisen können, obwohl die Molmasse eines Essigsäuremoleküls deutlich unterhalb der Trenngrenze dieser Membranen liegt). Anhand von Datenbankeinträgen lassen sich Komponenten, die zur Dimerisierung neigen, ausfindig machen sowie die „effektive“ Molmasse bestimmen.

- Mizellbildung

Bei Anwesenheit von Tensiden in wäßrigen Lösungen können sich ab einer bestimmten Konzentration im Gemisch Mizellen bilden. Der Durchmesser von kugelförmigen Mizellen kann über folgende Formel abgeschätzt werden, wobei n die Kettenlänge des Alkylrests ($-C_{n-1}H_2-CH_3$) darstellt /Grue96/:

$$d = 2 \cdot (1,5 + 1,265 \cdot n) \quad [\text{Å}] \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Stäbchenmizellen besitzen Längen bis 100 nm, der Durchmesser entspricht der einer Kugelmizelle (z.B. für $n = 16$: 4,4 nm).

- Emulsionen

Zur Prüfung der Existenz von zwei flüssigen Phasen, einer Voraussetzung für Emulsionen, stehen bekannte Abschätzmethode von Berg, Snyder oder Gofrey zur Verfügung /Bueh97/, deren Anwendung allerdings die Kenntnis vieler Stoffdaten erfordert und daher auf die über Summenformel identifizierten Stoffe beschränkt ist. Größenverhältnisse lassen sich jedoch nicht vorhersagen und sind vorzugeben.

- Sonstige

Für andere, die Größenstruktur beeinflussende Effekte (z.B. Agglomeration, Koagulation) existieren keine eigenständigen Untersuchungsmöglichkeiten. In diesem Fall sind entsprechende Angaben zwingend erforderlich.

Mit Ausnahme der Dimerisierung ist der Ablauf für alle anderen Effekte identisch. Zunächst sind die für Änderungen verantwortlichen bzw. von Änderungen betroffenen Stoffe zu kennzeichnen. Danach muß der Anteil (in %) des Stoffes spezifiziert werden, mit dem dieser an der Änderung teilhat. Die Angabe ist für die spätere Beschreibung des Trennschnittes von Bedeutung. Abschließend gilt es, die Größe der neuen Spezies zu erfassen. Dies geschieht – evtl. abgesehen von der Mizellbildung, wenn die Größe mittels oben benannter Formel abgeschätzt werden kann – über eine Zuordnung der Größen in vorgegebene Bereiche, die sich aus den Angaben zu den Grenzen nach Tabelle 4-2 ergeben. Bei den Bereichen kann zwischen Übergangsbereichen zweier Verfahren und Einzelbereichen unterschieden werden. Diese Unterteilung wird für die Überprüfung der Anwendbarkeit und Bewertung der Verfahren benötigt. Für Inhaltsstoffe mit breiter Größenverteilung, die mehrere Bereiche umfassen können, ist die Verteilung auf die einzelnen Bereiche zu spezifizieren. Mit der erläuterten Methodik können sämtliche auch nicht berechenbare Fälle genau beschrieben werden unter der Voraussetzung, daß entsprechende Daten vorliegen, so z.B. die Verteilung eines dritten Stoffes zwischen den beiden Phasen einer Öl-Wasser Emulsion.

Für Stoffe, die bisher nicht über das Molgewicht oder nicht vollständig bei obiger Fragestellung zur Größenstruktur im Gemisch erfaßt wurden, sind abschließend die noch fehlenden Größenangaben zu treffen. Dazu stehen wiederum die zuvor genannten Größenbereiche für eine Einordnung zur Verfügung.

Am Ende dieses Untersuchungspunktes ist das Gemisch vollständig hinsichtlich Größe und Menge aller für Membrananwendungen relevanten, im Gemisch vorkommenden Spezies charakterisiert. Angaben zur Größe liegen als Molmasse oder Größenbereich vor. Mengenanteile sind in Massenprozent benannt oder, falls für alle Stoffe Summenformeln bekannt sind, zusätzlich in Molprozent ermittelt.

4.3.2 Stoffmengenstrom

Mengenstromangaben fließen bei der Auslegung zur Berechnung der erforderlichen Membranfläche ein (vgl. Kapitel 6). In der Membrantechnik werden im allgemeinen Massen und Volumenströme verwendet. Eine Umrechnung zwischen beiden Größen ist über die Dichte des Gemisches möglich. Abschätzungen zur Dichte sind gerade bei Fest-Flüssig-Systemen nicht einfach, diese muß ggf. meßtechnisch erfaßt werden. Thermische Trennverfahren werden häufig über Molangaben beschrieben. Für eine Nutzung von Membrananwendungen im Verbund mit solchen Trennoperationen kann eine Umrechnung von Molenströmen zu Massenströmen und umgekehrt über die Molgewichte erfolgen.

4.3.3 Phasenzustand

Membranverfahren lassen sich in ihrem Anwendungsbereich neben dem Größenbereich für zurückgehaltene Stoffe auch nach dem Phasenzustand der beteiligten Stoffe unterscheiden. Oben wurde bereits angedeutet, daß sich der Phasenzustand aus den Stoffeigenschaften bei vorgegebener Zusammensetzung und bekannten Bedingungen zu Druck und Temperatur z.B. über Gleichgewichtsberechnungen ermitteln läßt. Während sich gasförmige, flüssige und dampfförmig-flüssige Systeme gut mathematisch beschreiben lassen – für eine Vielzahl an Stoffen liegen die zur Berechnung benötigten Stoffdaten in Datenbanken vor – und sich somit die Existenz der Phasen und der beteiligten Stoffe vorhersagen läßt, stoßen Berechnungsmethoden für Systeme mit

festen Bestandteilen schnell an Grenzen, z.B. dann, wenn Feststoffe wie Biomasse oder Sand zu berücksichtigen sind. Aus diesem Grund ist für solche Stoffe die Kennzeichnung des Zustandes im Gemisch erforderlich. Die bei der Untersuchung zur Dissoziation als ausgefällte Salze ermittelten Stoffe werden automatisch als Feststoff deklariert. Entscheidend ist, daß die Einzelkomponenten spezifiziert sind und nicht das Gemisch insgesamt, da diese Information zur Generierung von Trennschnitten benötigt wird. Beispielsweise müssen sich alle Feststoffe bei Membranverfahren mit dichten oder mikroporösen Membranen (RO, NF, GP, PV) in einer Fraktion befinden (vgl. Abschnitt 5.2.2). Andersherum kann aus den Aussagen zu den Einzelstoffen auf den Zustand des Gesamtsystems geschlossen werden.

Als Ergebnis der Untersuchung erhält man – über die Kenntnis der vorliegenden Phasen im Gemisch hinaus – Angaben darüber, welche Stoffe in welcher Phase und mit welchem Anteil vorliegen.

Tabelle 4-3 vermittelt abschließend einen Überblick, welche Stoffspezies bei obiger Analyse berücksichtigt und charakterisiert werden. Neben Größe und Zustand liegen Informationen zur Menge aller Stoffe bzw. Stoffspezies des Gemisches vor. Die zusammengestellten Daten sind für alle Membranverfahren gleichermaßen von Bedeutung und bilden den Grundstock für die weitere Untersuchung. Im Einzelfall zusätzlich benötigte Stoff- oder Gemischdaten werden an entsprechender Stelle ermittelt.

Stoffspezies	Stoffbeispiel	Größe (z.T. Beispieldaten)	Zustand im System (z.T. Beispielfälle)
Inertgas	H ₂	Molgewicht 2,016 g/mol	gelöst in Flüssigkeit
Ion	Na ⁺	Molgewicht Na 22,990 g/mol	gelöst in Flüssigkeit
Salz	CaSO ₄	Molgewicht 136,138 g/mol	ausgefällter Feststoff
niedermolekulare Organika	Ethanol	Molgewicht 46,069 g/mol	gelöst in Flüssigkeit
Dimer	Essigsäure	effektives Molgewicht 120,105 g/mol	gelöst in Flüssigkeit
Makromolekül	Albumin	Größenbereiche 2 – 10 nm 10 – 300 nm	Mikropartikel in Flüssigkeit
Molekülcluster	Tensid	Größenbereiche 2 – 10 nm 10 – 40 nm 40 – 300 nm	Mizellen in Flüssigkeit
dispergierte Tröpfchen	Öl	Größenbereiche 40 – 300 nm 300 – 7000 nm	Flüssigkeit in Flüssigkeit
Teilchen	Sand	Größenbereich > 7000 nm	Feststoffpartikel in Flüssigkeit

Tabelle 4-3: Beispiel berücksichtigter Stoffspezies

4.4 Trennziel

Zur vollständigen Definition des Trennproblems zählt im allgemeinen auch die Vorgabe eines Trennziels, ausgedrückt in Reinheitsanforderungen für bestimmte Produkte. Eine Einbeziehung von Trennzielen bei Auswahl und Bewertung von Membranverfahren ist problematisch, da zu erzielende Reinheiten anwendungs- und membranspezifisch sind. Hinzu kommt, daß das Trennziel nicht unbedingt in einem Trennschnitt erreicht werden muß, d.h. Membranverfahren können eine Trennoperation innerhalb einer kompletten

Aufarbeitungssequenz darstellen. Aufgabe ist es daher auch aufzuzeigen, für welche Trennaufgaben Membrananwendungen vorteilhaft einsetzbar sind, um dem Trennziel näher zu kommen. Aufgrund beider Punkte werden bei den Kriterien zur Auswahl und Bewertung der Verfahren (siehe Abschnitte 5.1 und 5.2) nur Größen berücksichtigt, die unabhängig von der Trennzielvorgabe sind. Bei der Untersuchung dürfen allerdings verfahrenstechnisch bedingte Grenzen nicht unbeachtet bleiben. Ob letztendlich eine Trennung bis zum geforderten Trennziel, falls verfahrenstechnisch möglich, erfolgen sollte, ist im Einzelfall zu prüfen. Wirtschaftliche Vor- oder Nachteile lassen sich frühestens nach Auslegung der Membrananlage erkennen.

5 Auswahl und Bewertung von Membrantrennverfahren

5.1 Auswahl prinzipiell einsetzbarer Verfahren

5.1.1 Zielsetzung und Randbedingungen

Ziel dieses Bearbeitungsschrittes ist es, auf Basis der zuvor zusammengestellten charakteristischen Stoff- und Gemischeigenschaften frühzeitig zu entscheiden, welche der Membranverfahren für das Stofftrennproblem überhaupt in Frage kommen. Dies geschieht anhand von Ausschlußkriterien, in denen deklariert ist, welche Bedingungen unbedingt erfüllt sein müssen, damit ein bestimmtes Verfahren angewendet werden kann. „Anwenden“ heißt in diesem Zusammenhang, daß mit dem Verfahren einerseits ein Trenneffekt erzielt werden muß, andererseits dessen verfahrenstechnische Grenzen eingehalten werden.

Die im folgenden Abschnitt zur Überprüfung der Anwendbarkeit verwendeten Kriterien fundieren auf den chemisch-physikalischen Eigenschaften des Gemisches und seiner Inhaltsstoffe. Häufig in der Literatur oder von Gesprächspartnern genannte Anwendungsgrenzen beziehen sich auf Membraneigenschaften wie thermische und chemische Beständigkeit (z.B. pH-Wert oder Gehalt an freiem Chlor) oder begrenzte Leistungsfähigkeit (Verfahren zu teuer). Solche Angaben sind auf den aktuellen Stand existierender Membranen beschränkt, schließen Neu- und Weiterentwicklungen aus und sind deshalb als Kriterium ungeeignet. Aus diesem Grund finden membran- und modulabhängige Aussagen keine Berücksichtigung. An dieser Stelle der Untersuchung gilt es vielmehr zu prüfen, ob eine Anwendung aus verfahrenstechnischer und physikalischer Sicht möglich ist, und nicht um die Klärung der Fragestellung, ob Membranen für das Trennproblem existieren mögen.

5.1.2 Überprüfung der prinzipiellen Anwendbarkeit

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit werden die Definitionen und Unterscheidungsmerkmale der Verfahren aus Kapitel 2 verwendet. Generell gilt, daß Membranverfahren nicht anwendbar sind, wenn nur feste Phasen vorliegen. Sobald eine fluide Phase vorhanden ist, sind Trennungen mittels Membranen prinzipiell möglich. Durch Unterteilung der fluiden Phase in Gas bzw. Dampf und Flüssigkeit sind weitere Aussagen möglich. Gas- und Dampfpermeation sind per Definition Trennverfahren für gas- bzw. dampfförmige Gemische. Dampfpermeationen werden zur Trennung kondensierbarer Dämpfe, Gaspermeationen zur Trennung inerter Gase eingesetzt. Die Abtrennung einer kondensierbaren Komponente aus einem Gasgemisch wird zur Gaspermeation gezählt, so daß sich folgende Regeln aufstellen lassen:

Die Gaspermeation ist prinzipiell anwendbar,

wenn das Feedgemisch bei Betriebsbedingungen gasförmig ist,

und mindestens eine Komponente ein inertes (nicht kondensierbares) Gas ist.

Die Dampfpermeation ist prinzipiell anwendbar,

wenn das Feedgemisch bei Betriebsbedingungen dampfförmig ist,

und die Dampfphase mindestens zwei kondensierbare Komponenten enthält.

Analog zu der für die Eignung eines Verfahrens formulierten heuristischen Regel können entsprechend Ausschlußregeln für die Nichteignung aufgestellt werden. Diese Regeln sind bereits dann erfüllt, wenn ein Eignungskriterium nicht eingehalten wird, wie beispielhaft für die Dampfpermeation dargestellt sei:

Die Dampfpermeation ist nicht anwendbar,

wenn das Feedgemisch bei Betriebsbedingungen nicht vollständig dampfförmig ist.

Die Dampfpermeation ist nicht anwendbar,

wenn weniger als zwei kondensierbare Komponenten in der Dampfphase vorliegen.

Eine Regel ist dann gültig, wenn alle Einzelbedingungen erfüllt sind, d.h. diese gilt es jeweils zu prüfen. Der Phasenzustand kann näherungsweise – anstelle von verhältnismäßig aufwendigen Flash-Rechnungen – mit Hilfe von Heuristiken bestimmt werden. Die Abschätzung basiert auf einem Vergleich der über eine lineare Mischungsregel aus den Reinstoffsiedepunkten ermittelten durchschnittlichen Siedetemperatur des Gemisches ergänzt um einen Sicherheitsabstand zur Feedtemperatur (siehe dazu /Kobu99/). Aussagen über inerte bzw. kondensierbare, nicht inerte Komponenten lassen sich anhand der Siedetemperaturen treffen.

Die Pervaporation unterscheidet sich von der verfahrenstechnisch identischen Dampfpermeation darin, daß eine Trennung aus der flüssigen Phase heraus stattfindet. Die Abgrenzung zwischen den beiden Verfahren für Zustände im Zweiphasengebiet ist nicht eindeutig, i.d.R. werden sie – wie auch in dieser Arbeit – der Pervaporation zugeordnet. Bei beiden Verfahren liegen die Stoffe auf der Permeatseite im dampfförmigen Zustand vor. Aufgrund des prozeßbedingten Phasenwechsels bei der Pervaporation können nur Gemische getrennt werden, von denen sich wenigstens eine Komponente verdampfen läßt. Innerhalb eines wirtschaftlich vertretbaren Rahmens trifft dieses nur für Wasser und organische Stoffe zu, so daß folgende Eignungsregel aufgestellt werden kann:

*Die Pervaporation ist prinzipiell anwendbar,
wenn bei Betriebsbedingungen eine Flüssigphase vorliegt,
und die flüssigen Bestandteile nicht alle anorganisch sind.*

Die Regel basiert auf der chemischen Zuordnung der flüssigen Gemischbestandteile, die, falls bekannt, anhand der Summenformeln vorgenommen wird, ansonsten vorzugeben ist. Feststoffe oder Ionen sind bei der Pervaporation zulässig und stellen kein Ausschlußkriterium dar.

Analog zur Pervaporation findet die Trennung bei den übrigen in der Arbeit berücksichtigten Membranverfahren in der flüssigen Phase statt. Unterschiede liegen in der Größe der zurückgehaltenen Bestandteile. Als Aussage kann formuliert werden, daß ein Verfahren zur Trennung nicht geeignet ist, wenn kein Bestandteil des Stoffgemisches eine Größe aufweist, die oberhalb der unteren Anwendungsgrenze des Verfahrens liegt (vgl. Tabelle 4-2). In diesem Fall wird keinerlei Trennung erzielt.

Stellvertretend sei hier die Heuristik für die Ultrafiltration aufgeführt, in der obige Bedingungen berücksichtigt sind:

Regelbeispiel (Eignungsregel):

*Die Ultrafiltration ist prinzipiell anwendbar,
wenn bei Betriebsbedingungen eine Flüssigphase vorliegt,
und die Größe aller Feedbestandteile ermittelt wurde,
und mindestens ein Bestandteil enthalten ist, dessen Größe oberhalb der
unteren Grenze für Ultrafiltrationen (2 nm oder 1000 g/mol) liegt.*

Für die Nanofiltration gilt die Aussage unter der Einschränkung, daß keine Ionen im System vorliegen. Sobald das Gemisch Ionen enthält, sind Trenneffekte zu beobachten, womit das Verfahren nach der Definition aus Abschnitt 5.1.1 prinzipiell anwendbar ist, selbst dann, wenn obige Bedingung zur Größe verletzt sein sollte.

Die Nanofiltration unterscheidet sich in ihren Einsatzgrenzen von der Umkehrosmose demnach nur in dem maximal zulässigen Betriebsdruck, i.d.R. ausgedrückt über die osmotische Druckdifferenz. Der Maximalwert von 50 bar für die Nanofiltration beruht auf eigener Definition, für die Umkehrosmose ist der Druck aufgrund mechanischer Festigkeitsgrenzen auf max. 250 bar limitiert. Zur Überprüfung diesbezüglicher verfahrenstechnischer Grenzen sind Berechnungen zum osmotischem Druck erforderlich. Die Definitionsgleichung für den osmotischen Druck π einer Lösung

$$\pi_{\text{Lösung}} = -\frac{RT}{\tilde{V}_{\text{LSM}}} \ln |a_{\text{LSM}}|$$

(Gl. 4.2)

R = allg. Gaskonstante
 T = Temperatur
 \tilde{V}_{LSM} = partielles molares Volumen
 a_{LSM} = Aktivität des Lösungsmittels

hat als Bezugspunkt das reine Lösungsmittel /Raut98/. Dieser Druck entspricht der osmotischen Druckdifferenz nur für den Fall, daß reines Lösungsmittel permeiert und alle anderen Komponenten vollständig zurückgehalten werden. Bei geringerem

Rückhalt stellt sich die Druckdifferenz als Differenz der osmotischen Drücke entsprechend obiger Definitionsgleichung zu beiden Seiten der Membran dar (vgl. Abschnitt 7.3.2):

$$\Delta\pi_{\text{Membran}} = \pi_{\text{Retentatseite}} - \pi_{\text{Permeatseite}} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Die osmotische Druckdifferenz beschreibt einen Gleichgewichtszustand, bei dem keine Trennung stattfindet. Um eine Trennung zu erzielen, müssen Drücke oberhalb der osmotischen Druckdifferenz aufgeprägt werden. Der Betriebsdruck sollte mindestens 10 % größer sein. In der Praxis werden üblicherweise Drücke mit 1,5 bis 2-fachem Wert angelegt.

Für die Abschätzung des erforderlichen Betriebsdrucks müssen die bevorzugt permeierende Komponente, im Regelfall das Lösungsmittel, und sinnvolle Rückhalte für alle anderen Gemischkomponenten bekannt sein. Für eine Vielzahl an Stoffen bzw. für Stoffklassen finden sich in der Literatur Angaben zum Rückhalt, die trotz ihres Bezugs auf eine bestimmte Membran stellvertretend für das Verfahren in Näherung Gültigkeit besitzen. Entsprechende Daten sind ausgewertet und – ergänzt mit Angaben aus Expertengesprächen (/Koch99/) – zusammengestellt worden und stehen in einer Auswahlliste zur Verfügung (vgl. Anhang A.2). Die Angaben sind als grobe Richtwerte zu verstehen. Mit dem Kriterium zum Betriebsdruck, welches im Unterschied zu den anderen Kriterien Angaben zur Trennleistung voraussetzt, werden zwei Ziele verfolgt. Zum einen kann frühzeitig geprüft werden, ob das vorgegebene Trennziel mit dem Verfahren erreichbar ist, zum anderen läßt sich feststellen, wie weit ggf. eine Trennung, d.h. eine Aufkonzentrierung von Komponenten, überhaupt möglich ist. Das Kriterium kann übergangen werden, wenn es in diesem Untersuchungsstadium nicht von Interesse ist.

Im folgenden ist anhand einer Eignungsregel für die Nanofiltration die schrittweise Abarbeitung der Bedingungen am Beispiel des Betriebsdrucks dargestellt.

Oberregel:

*Die Nanofiltration ist prinzipiell anwendbar,
wenn bei Betriebsbedingungen eine Flüssigphase vorliegt,
und der Feedstrom Ionen enthält,
und der Betriebsdruck unterhalb der Grenze für Nanofiltrationen liegt.*

Bemerkung zur Regel:

Makromolekulare Substanzen oder disperse Phasen werden aufgrund ihrer im Vergleich zu Ionen größeren Größe automatisch zurückgehalten und sind für die Entscheidung nicht von Bedeutung.

Bedingungsregel zum Betriebsdruck:

*Der Betriebsdruck liegt unterhalb des Grenzwertes für ein Verfahren
wenn die Rückhalte für alle zurückgehaltenen Komponenten ermittelt wurden,
und auf Basis dieser Angaben die osmotische Druckdifferenz bestimmt wurde,
und der sich durch einen vorgegebenen Zuschlagsfaktor daraus ergebende
Betriebsdruck kleiner als der Grenzwert für das Verfahren ist.*

Einen abschließenden Gesamtüberblick über die bei den einzelnen Verfahren berücksichtigten Kriterien gibt die folgende Abbildung:

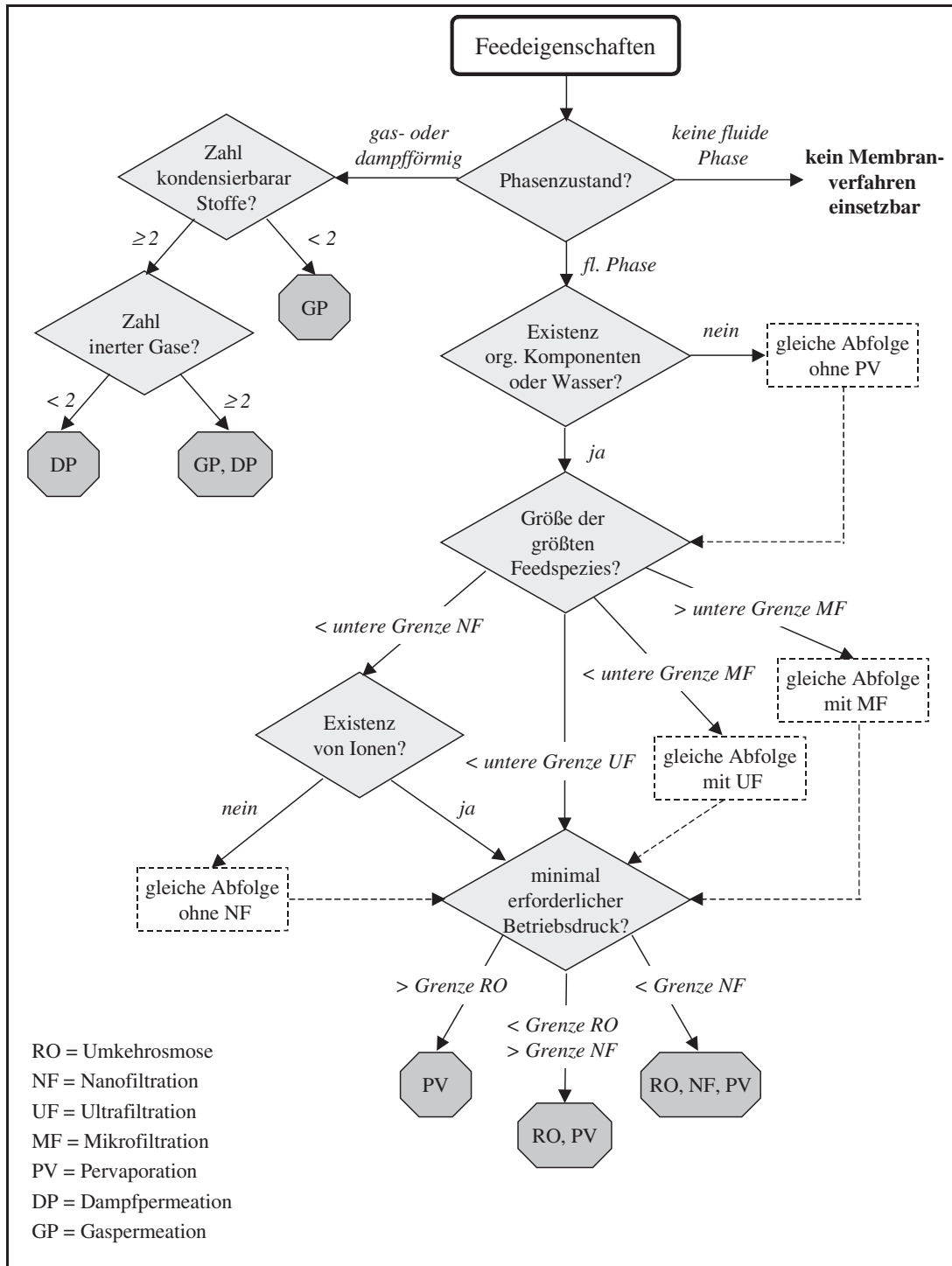


Abbildung 5-1: Überblick Anwendbarkeitsprüfung

5.2 Bewertung der einsetzbaren Verfahren

5.2.1 Zielsetzung, Vorgehensweise und Randbedingungen

Bisher wurde überprüft, welche Membranverfahren für das vorliegende Trennproblem überhaupt einen Trenneffekt aufweisen, da nur solche Verfahren prinzipiell als Trennverfahren in Frage kommen. In diesem Abschnitt sollen nun Heuristiken vorgestellt werden, anhand derer sich Aussagen treffen lassen, wie gut die prinzipiell einsetzbaren Membranverfahren für die Trennaufgabe geeignet sind. Im Rahmen dieser Arbeit sind diesbezüglich die Verfahren mit flüssigem Zulauf sowie die Dampfpermeation untersucht worden. Die Bewertung eines Verfahrens erfolgt innerhalb des Anwendungs- bzw. Leistungsbereiches des jeweiligen Verfahrens, d.h., es wird geprüft, wie gut sich eine Trennung für das vorliegende Gemisch mit seinen Eigenschaften realisieren läßt, um ein vorgegebenes Trennziel entweder direkt zu erreichen oder diesem näher zu kommen (vgl. Abschnitt 4.4). Aufgrund der Verschiedenheit der Membranverfahren unterscheiden sich die Verfahren bei komplexen Gemischen hinsichtlich optimaler Trennschnitte. Aus diesem Grund erfordert eine systematische Untersuchung zur Bewertung von Membranverfahren eine Ermittlung sinnvoller Trennschnitte je Verfahren und deren separate Beurteilung.

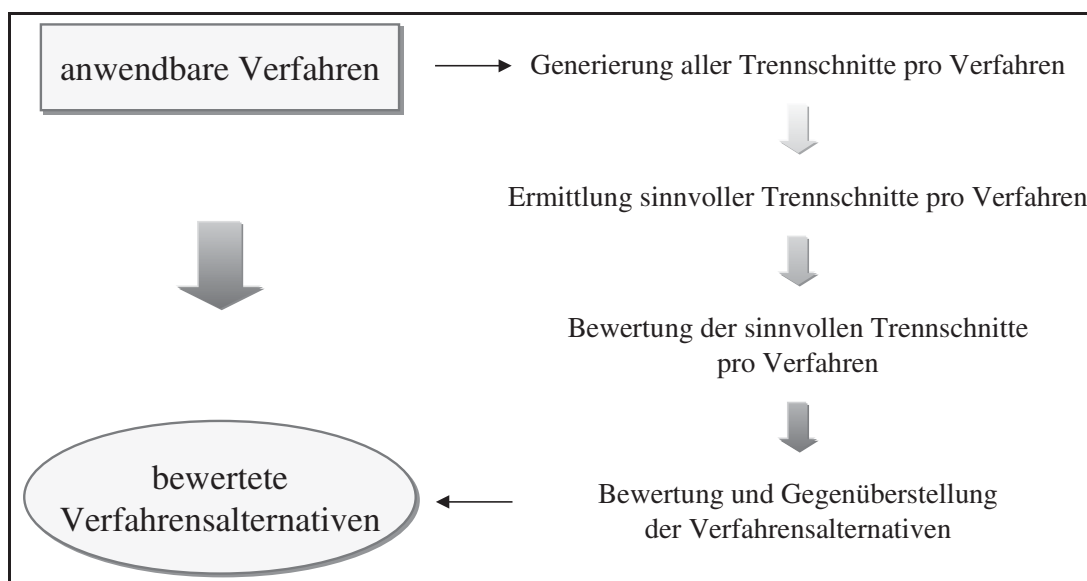


Abbildung 5-2: Ablaufplan Bewertung

Die Gesamtbewertung des Verfahrens entspricht dem oder den bestbewerteten Trennschnitt(en) eines jeden Verfahrens (vgl. Abbildung 5-2).

Aufgrund der Unterschiede in den Trennprinzipien und Anwendungsbereichen bei den Verfahren läßt sich keine allgemeine Kriterienmatrix aufstellen, die auf alle Verfahren gleich anzuwenden ist. Da die Kriterien also von Verfahren zu Verfahren differieren, ist Vorsicht bei einer vergleichenden Betrachtung unterschiedlicher Membranverfahren geboten. Vergleiche zwischen Membranverfahren sind interessant, wenn die Einsatzbereiche sich überschneiden. Sie sind aber nur zulässig, wenn die Verfahren aus verfahrenstechnischer Sicht identisch sind und gleiche Kriterien angewendet werden, wie z.B. im Fall von UF und MF. Kriterien zum Vergleich verfahrenstechnisch unterschiedlicher Verfahren wie PV und RO oder PV und Destillation, letzteres in der Literatur häufig vorzufinden, sind kritisch zu betrachten und werden in dieser Arbeit nicht einbezogen, da, um korrekte Aussagen zu einem Ranking aller Verfahren zu erhalten, Vergleichskriterien zwischen den Membranverfahren sowie allen anderen Trennoperationen notwendig wären. Gerade im Bezug auf Membrananwendungen werden oft wirtschaftliche Parameter aufgeführt, die sich mit der Zeit ändern können. Diese kommen innerhalb der Gesamtstrategie der Prozeßsynthese erst zum späteren Zeitpunkt bei der Auslegung mit gleichzeitiger Kostenabschätzung zum Tragen. Ziel ist es an dieser Stelle, auf Basis physikalisch-chemischer Eigenschaften des Stoffgemisches die Eignung eines Verfahrens zu bewerten. Eigenschaften der Membran werden nicht berücksichtigt. Darin liegt ein Unterschied zu dem bei Jaksland erwähnten Ansatz, bei dem zur Auswahl von Membranverfahren mit dichten Membranen das Löslichkeitsverhalten zwischen Membranmaterial und Stoffkomponenten, ausgedrückt über Hansen Löslichkeitsparameter, angesetzt wird /Jaks96/. In der Arbeit werden allerdings weder Aussagen zur Qualität noch zur Beschaffung der zur Ermittlung der Parameter benötigten Daten getroffen. Aus einer Arbeit von Lennemann, der spektrometrische Messungen an Membranen zur Bestimmung von Löslichkeiten (Hansen Parameter) durchgeführt hat, wird ersichtlich, daß eine Vielzahl an Meßdaten erforderlich sind, die z.Z. in Datenbanken nicht zur Verfügung stehen /Lenn99/. Daher empfiehlt sich die Verwendung von Löslichkeiten, die zudem in ihrer Anwendung eingeschränkt sind auf Polymere, nicht zur Verfahrensauswahl.

5.2.2 Trennschnittermittlung

Mit der Zahl steigender Gemischkomponenten k nimmt die Zahl zu generierender Trennschnitte mit zwei Fraktionen exponentiell mit 2^{k-1} zu. Um nicht auf jeden Trennschnitt die Bewertungskriterien anwenden zu müssen, ist es sinnvoll, vorab die Zahl der generierten Trennschnitte für jedes Verfahren auf wenige sinnvolle Trennschnitte zu reduzieren. Limitierungen treten in erster Linie aufgrund von Größenbedingungen auf. Dabei kann zwischen Verfahren mit poröser und dichter Membran unterschieden werden. Poröse Membranen trennen aufgrund der Größe der Stoffe im Gemisch. Alle Ionen, gasförmigen Bestandteile und niedermolekularen Substanzen passieren die Membran, d.h. müssen in einer Fraktion vorkommen. Dichte Membranen halten alle Feststoffe und Stoffe ab einer bestimmten Größe zurück. Danach lassen sich bei der Ermittlung möglicher Trennschnitte folgende notwendige Bedingungen formulieren:

- Notwendige Bedingungen für Verfahren mit poröser Membran (UF, MF)
 - Alle Stoffe mit einer Größe kleiner als die untere Anwendungsgrenze für poröse Membranen müssen in einer Fraktion vorkommen.
 - Die Größte Größe der einen Fraktion darf nicht größer sein als die kleinste Größe der anderen Fraktion, wobei dieser Wert der kleinsten Größe oberhalb der unteren Anwendungsgrenze für poröse Membranen liegen muß.
 - Alle gelösten Ionen müssen in einer Fraktion sein, aber nicht in derselben Fraktion mit Stoffen, deren Größe kleiner ist als die untere Anwendungsgrenze für poröse Membranen.
 - Stoffe mit breiter Partikelgrößenverteilung dürfen nur in einer Fraktion vorkommen (Einschränkung: keine Fraktionierung innerhalb einer Stoffkomponente zugelassen).

- Notwendige Bedingungen für Verfahren mit dichter Membran (RO, NF, PV)
 - Alle Stoffe mit einer Größe größer als die obere Anwendungsgrenze für dichte Membranen müssen in einer Fraktion vorkommen.
 - Eine Fraktion darf nicht nur aus Ionen und ggf. ihrer nicht dissoziierten Säure bestehen (man braucht Lösungsmittel).
 - Alle Feststoffe müssen in einer Fraktion sein.
 - Feststoffe und höherwertige Ionen müssen in derselben Fraktion vorkommen.

Bei Emulsionen tritt bei der Trennschnittermittlung die Besonderheit auf, daß bei Verfahren mit poröser Membran die Größe der emulgierten Tropfen zu beachten ist, wohingegen bei dichten Membranen auch die Größe der an der Emulsion beteiligten Stoffe von Bedeutung ist. Für den Fall, daß zwei Inhaltsstoffe im gleichen Größenbereich liegen, muß der Größenbereich weiter unterteilt werden, d.h. detailliertere Angaben über die Größenverteilung der Stoffe sind notwendig, um entscheiden zu können, ob eine Trennung zwischen den Stoffen dieses Bereiches theoretisch möglich ist oder nicht.

Die Zahl der zunächst anhand der obigen Einschränkungen erhaltenen möglichen Trennschnitte kann unter Berücksichtigung der Definitionen der Membranverfahren für jedes Verfahren weiter reduziert werden. Dabei kommen auch Heuristiken zum Einsatz, die wenig aussichtsreiche Trennschnitte ausschließen. Dies soll am Beispiel der Nanofiltration erläutert werden, für die folgende Bedingungen gelten:

- Alle Stoffe mit einer Größe größer als die obere Anwendungsgrenze für Nanofiltrationen müssen in einer Fraktion vorkommen.
- Alle Stoffe mit einer Größe kleiner als die untere Anwendungsgrenze für Nanofiltrationen müssen in einer Fraktion vorkommen.
- Gleichgeladene Ionen müssen in einer Fraktion sein.
- Höherwertige Ionen und Stoffe größer als die obere Anwendungsgrenze liegen in einer Fraktion.

Die erste Bedingung erfaßt alle Stoffe, die auf jeden Fall zurückgehalten werden, die zweite entsprechend alle Stoffe, die die Membran passieren. Bedingung drei berücksichtigt die Tatsache, daß eine selektive Trennung zwischen gleichgeladenen Ionen nicht oder nur unzureichend möglich ist. Zwar wird bedingt durch unterschiedliche Rückhalte für gleichgeladene Ionen ein Trennung zwischen diesen Ionen stattfinden /Raut98, Hagm99/, diese reicht aber aufgrund der geringfügigen Unterschiede nicht für ein wirtschaftliches Verfahren aus. Bedingung vier schließlich liegt der Fakt zugrunde, daß der Rückhalt höhergeladener Ionen bei der Nanofiltration größer ist als deren Durchtritt. Aus diesem Grund müssen sie eine Fraktion mit den Stoffen bilden, die aufgrund ihrer Größe zurückgehalten werden.

Analog zum obigen Beispiel lassen sich mit Hilfe von Heuristiken, in denen vergleichbare Bedingungen enthalten sind, die sinnvollen Trennschnitte für alle anwendbaren Membranverfahren ermittelt.

5.2.3 Bewertung sinnvoller Trennschnitte

Für die Bestimmung der Gesamtbewertung eines Membranverfahren werden die verbleibenden sinnvollen Trennschnitte einzeln hinsichtlich ihrer Eignung untersucht. Die beste Bewertung der Einzelergebnisse zu einem Membranverfahren legt die Gesamtbewertung für dieses Verfahren fest. Zusätzlich zu der Bewertung aller anwendbaren Membranverfahren stehen dank dieser Vorgehensweise gleichzeitig Informationen über die jeweils geeignetsten Trennschnitte zur Verfügung, was für die Ausarbeitung weiterer Aufbereitungsschritte im Rahmen einer Prozeßsynthese von Bedeutung ist.

5.2.3.1 Auswahl von Bewertungskriterien

Ein Schwerpunkt in der Ausarbeitung zur Bewertung von Trennschnitten lag in der Selektion geeigneter Kriterien. Unter der zuvor begründeten Randbedingung, daß die Bewertung membranunabhängig zu erfolgen hat, verbleiben für die Auswahl möglicher Kriterien die chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften des Zulaufgemisches sowie dessen Inhaltsstoffe. Abbildung 5-3 verdeutlicht die Vorgehensweise der Wissensakquisition zur Identifikation geeigneter Kriterien. Zum einen wurden Kriterien aus Gesprächen mit Experten abgeleitet. Zum anderen sind Literaturstellen hinsichtlich potentieller Kriterien analysiert worden, die wiederum in die Diskussion bei den Expertengesprächen einfließen, um so einen Abgleich zwischen den in der Literatur gefundenen Informationen und den Aussagen der Experten herbeizuführen. Für die erarbeiteten Kriterien wurden Heuristiken aufgestellt, deren Gültigkeit anhand von ausgewählten Anwendungsbeispielen aus der Literatur überprüft wurde. Eine Heuristik wurde in die Wissensbasis übernommen, wenn sich die

Ergebnisse der gewählten Beispiele zuverlässig abbilden ließen. Permanente Tests mit weiteren Anwendungsbeispielen führten zu einer ständigen Kontrolle und Weiterentwicklung der Wissensbasis.

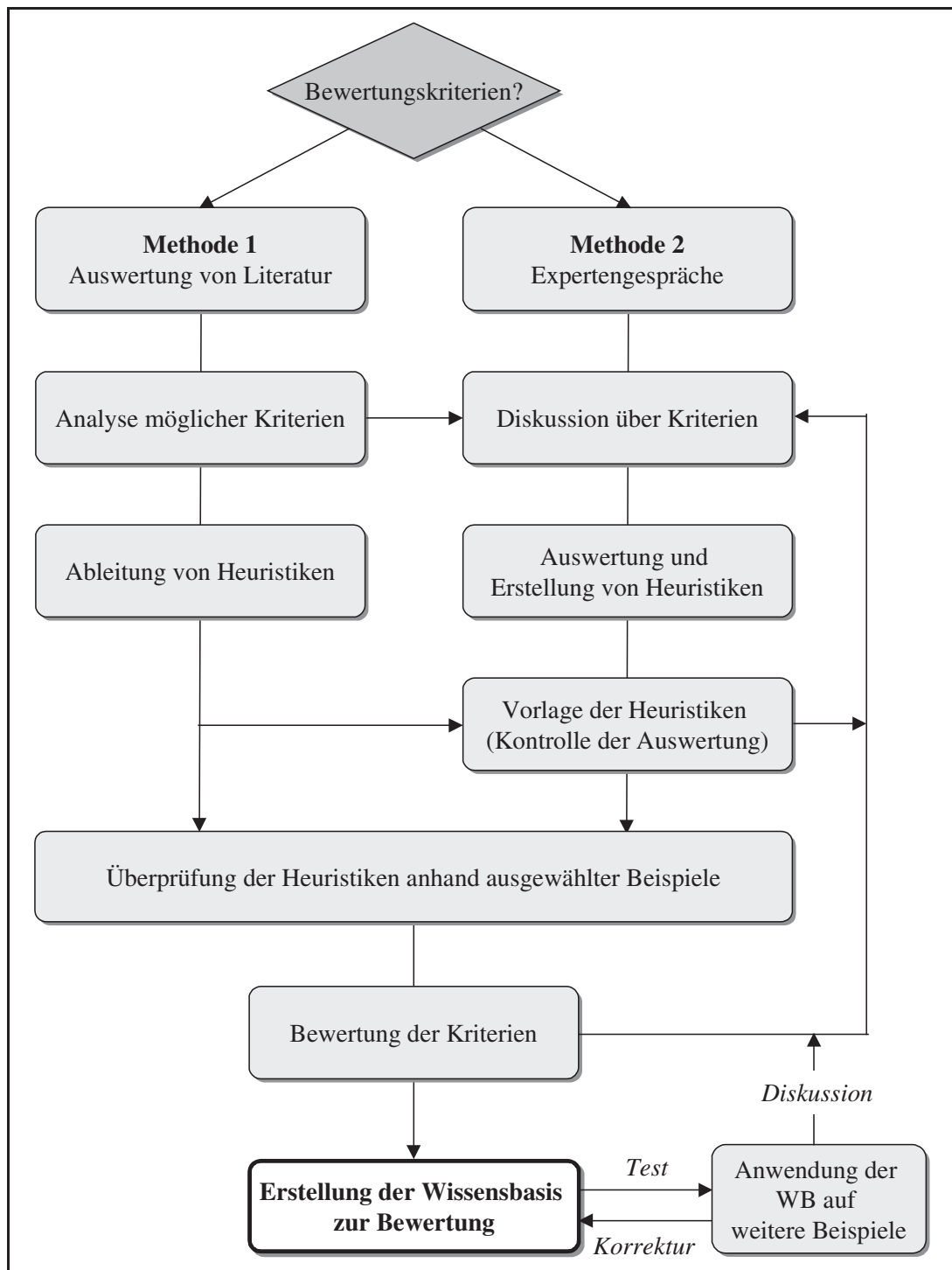


Abbildung 5-3: Wissensakquisition zur Bewertung

Tabelle 5-1 gibt einen Überblick über die in den Heuristiken zur Bewertung der einzelnen Verfahren verwendeten Kriterien.

	RO	NF	UF	MF	PV	DP
Größe* der Inhaltsstoffe	X	X	X	X	X	X
Menge / Konzentration von Inhaltsstoffen	X	X	X	X	X	
Polarität der Inhaltsstoffe	X	X			X	X
Gemischverhalten					X	
Existenz inerter Gase					X	X
Wertigkeit von Ionen		X				
Betriebsgrenzen (osmotischer Druck)	X					
Auftreten von Fouling*	X	X	X	X	X	
Auftreten von Scaling*	X	X				

Tabelle 5-1: Überblick Bewertungskriterien (* Begriffserklärung im Glossar)

Generell lassen sich dabei zwei Arten von Kriterien unterscheiden. Auf der einen Seite Kriterien, die unabhängig vom Trennschnitt sind. Es handelt sich dabei um Größen, die die Trennoperation in ihrer Gesamtheit beeinflussen, wie Fouling oder Scaling. Auf der anderen Seite Kriterien, die Eigenschaften der Stoffe verschiedener Fraktionen zueinander erfassen, wie Polaritätsunterschiede oder Größenverhältnisse. Diese können mit den betrachteten Trennschnitten variieren. Die Tabelle verdeutlicht, daß je nach Verfahren unterschiedliche Kriterien zum Einsatz kommen. Die folgenden Ausführungen zu einigen wichtigen Kriterien zeigen zudem, daß die Art der Berücksichtigung eines Kriteriums, wie z.B. der Größe der Inhaltsstoffe, von Verfahren zu Verfahren differieren kann. Auf die im folgenden nicht näher erläuterten Kriterien wird bei der Darstellung der Heuristiken im nächsten Abschnitt eingegangen.

➤ Größe der Inhaltsstoffe

Je größer der Unterschied zwischen den Größen zweier zu trennender Komponenten ist, desto selektiver wird eine Trennung möglich sein. Für Verfahren mit dichten Membranen ist das Verhältnis der Molmassen, bei Verfahren mit poröser Membran die

Differenz der Partikelgrößen entscheidend /Koch99/. Neben dem Verhältnis der Größen zueinander ist auch die absolute Größe der Inhaltsstoffe von Bedeutung, da z.B. ein Einsatz von Verfahren nur Sinn macht, wenn der Wert des Trenncuts zwischen zwei Fraktionen innerhalb des Anwendungsbereiches des jeweiligen Verfahrens liegt.

➤ Menge / Konzentration der Inhaltsstoffe

Angaben zur Menge beziehen sich nicht auf die Frage der prinzipiellen Trennbarkeit von Komponenten, sondern betreffen in erster Linie das Design (z.B. benötigte Fläche) und den Betrieb (z.B. Frequenz von Reinigungszyklen) einer Anlage. Pauschal kann nicht gesagt werden, daß ein Verfahren bzw. Trennschnitt besser oder schlechter geeignet ist, wenn größere oder kleinere Mengen abgetrennt werden. Eine Ausnahme bildet die Pervaporation, wo es bei idealen Gemischen – bedingt durch die benötigte Energie zur Verdampfung – vorteilhaft ist, die Fraktion mit geringerem Anteil permeieren zu lassen. Tendenzielle Aussagen lassen sich aber treffen, wenn die Größe der Inhaltsstoffe hinzugezogen wird. Demnach gilt, daß ein Verfahren weniger geeignet ist, wenn das Retentat große Mengen an Stoffen enthält, die in ihrer Größe oberhalb des Anwendungsbereiches des Verfahrens liegen. Das Vorschalten einer anderen (Membran-) Trennoperation, in dessen Anwendungsbereich diese Bestandteile fallen, erweist sich in den meisten Fällen (abhängig vom Gesamtvolumenstrom) als insgesamt wirtschaftlich vorteilhaft. Eine Betrachtung von Anteil und Größe wird außerdem genutzt, um ein mögliches Versagen von porösen Membranen durch Verblockung abzuschätzen.

➤ Polarität

Intensive Analysen von Literaturdaten haben gezeigt, daß sich anhand der Unterschiede in den Polaritäten von Komponenten prinzipielle Aussagen zur Trennbarkeit von wäßrig-organischen und rein organischen Gemischen bei Verfahren mit dichten Membranen treffen lassen. Je höher die Differenz der Polaritäten der zu trennenden Stoffe ist, um so wahrscheinlicher ist eine Trennung zwischen den Stoffen zu realisieren. Für PV und DP decken sich diese Ergebnisse mit Aussagen von Experten /Sulz00, Kueh00/. Die Gültigkeit dieser Aussage ist streng genommen beschränkt auf Polymermembranen (Trennleistung der Membran wird von Wechselwirkungen der Stoffe mit dem Membranmaterial bestimmt, Polarität ist Maß für Löslichkeit in der

Membran), da nur Versuchsergebnisse für diese Werkstoffe vorlagen und dementsprechend ausgewertet werden konnten. Ausführliche Meßreihen zu neuartigen Materialien, die sich in der Entwicklung befinden, wie z.B. Zeolithmembranen, und möglicherweise auf anderen Trenneffekten basieren (Molsiebeckeffekt /Hoem98/), lagen zum Zeitpunkt der Untersuchung nicht in ausreichender Zahl vor, so daß weder das Kriterium der Polarität überprüft noch andere Kriterien, die diese Werkstoffe einbeziehen, abgeleitet werden konnten. Eine Anwendung des Polaritätskriteriums auf die im gleichen Bereich trennende RO sowie die NF zeigten auch für diese Verfahren gute Ergebnisse. Allerdings muß gesagt werden, daß nur wenige systematische Untersuchungen zur Trennbarkeit solcher Gemische mit RO und NF existieren, die im Rahmen dieser Arbeit herangezogen und diesbezüglich untersucht werden konnten /Knau96, Lauf97, Schm99/.

Gegenstand der Untersuchung dieser Arbeit war auch, eine geeignete Maßzahl zur Abschätzung des Polaritätseffektes zu finden. In diesem Zusammenhang wurden zwei Größen betrachtet. Zum einen die von Fried auf Basis homologer Gruppen aufgestellten Polaritätszahlen, zum anderen tabellierte Dipolmomente von Komponenten. Fried hat in seiner Arbeit zur Auswahl von Hilfsstoffen für Extraktiv- und Azeotroprektifikationen chemisch ähnlichen Stoffen Wertigkeiten für die Polarität zugeordnet und in Richtung abnehmender Polarität sortiert (Tabelle 5-2) /Frie90/.

Chemisch ähnliche Gruppe	Polarität
Wasser	10
Gesättigte Säuren	20
Diöle	50
Primäre Alkohole	70
Aliphatische Amine	80
Aliphatische Ketone	90
Aliphatische Aldehyde	100
Ester	110
Aromatische Alkohole	130
Alkane	180

Tabelle 5-2: Polaritätsreihe der chemisch ähnlichen Gruppen, (Auszug aus /Fried90/)

Die Polaritätszahlen eignen sich für einen qualitativen Vergleich zwischen Komponenten unterschiedlicher homologer Reihen. Aus den Analysen zur Anwendbarkeit der beiden Größen hat sich ergeben, daß sich die Trennbarkeit zweier Stoffe besser über die Differenz der Polaritätswertigkeiten als über die Differenz von Dipolmomenten abbilden und voraussagen läßt. Ungenauigkeiten ergeben sich allerdings dadurch, daß der Einfluß der Kettenlänge z.T. unzureichend erfaßt wird (Methanol besitzt gleichen Polaritätswert wie langkettige Alkohole).

➤ Fouling und Scaling

Beide Effekte führen zu einem Leistungsabfall beim Betrieb von Membrananlagen, sie sind unabhängig vom betrachteten Trennschnitt. Während Fouling alle Verfahren mit flüssigem Zulauf gleichermaßen betreffen kann, tritt Scaling (auch anorganisches Fouling genannt) vornehmlich bei dichten Membranen auf. Das Auftreten von Fouling führt insgesamt zu einer Abwertung in der Eignung der Verfahren im Vergleich zum Nichtauftreten von Fouling. Ob mit Fouling zu rechnen ist, läßt sich anhand von Heuristiken nicht vorhersagen; bei Existenz Fouling-verursachender Substanzen im Feed (Zusammenstellung bekannter Substanzen steht zur Verfügung /Kade02/) kann davon ausgegangen werden. Scaling kann auftreten, wenn das Zulaufgemisch Ionen enthält und nach überschlägiger Abschätzung eine Ausfällung von Salzen für die Retentatzusammensetzung festgestellt wurde. Falls Scaling prozeßbedingt nicht durch geeignete Maßnahmen (z.B. Änderung des pH-Wertes, Zugabe von Anti-Scaling-Mitteln) verhindert oder reduziert werden kann, ist die Eignung des Verfahrens abzuwerten. Die Beurteilung zur Anwendung von Gegenmaßnahmen beschränkt sich z.Z. auf einen Vergleich mit bekannten Anwendungsfällen /Shei99, Brem99/.

Beide Effekte sind als Kriterium berücksichtigt worden, um bei einer Gesamtverfahrensentwicklung Unterschiede in der Eignung von Membranverfahren für vorbehandelte und nicht vorbehandelte Zulaufgemische herausarbeiten zu können. Für den Fall, daß nur Membranverfahren in ihrer Eignung gegenübergestellt werden sollen, können die Einflüsse, da sie – wie im Falle des Foulings – alle Verfahren gleichermaßen abwerten, unbeachtet bleiben. Eine Differenzierung in der Bewertung des Foulings für die einzelnen Verfahren auf Basis von Heuristiken ist z.Z. nicht möglich.

5.2.3.2 Heuristisch-numerische Bewertung der Trennschnitte und Verfahren

Im vorherigen Abschnitt sind die Kriterien aufgelistet und bereits z.T. erläutert worden, anhand derer die Trennschnitte und damit letztendlich auch die Gesamtverfahren bewertet werden. Die Bewertung eines Trennschnitts setzt sich aus den Einzelbewertungen der jeweils relevanten Kriterien zusammen, wobei für jede Teilbewertung ein Zahlenwert vergeben wird. Aus den Zahlenwerten der Einzelkriterien wird numerisch ein Gesamtzahlenwert ermittelt, der die Gesamtbewertung wiedergibt. Diesem Endwert sind qualitativ Aussagen zur Eignung zugeordnet (vgl. Tabelle 5-3).

Gesamtbewertungsfaktor	Eignung des Verfahrens / Trennschnitts
Faktor > 0,9	Verfahren sehr gut geeignet
$0,8 < \text{Faktor} \leq 0,9$	Verfahren gut geeignet
$0,5 < \text{Faktor} \leq 0,8$	Verfahren moderat geeignet
$0,1 < \text{Faktor} \leq 0,5$	Verfahren bedingt geeignet
Faktor $\leq 0,1$	Verfahren prinzipiell geeignet

Tabelle 5-3: Bewertungsskala zur Eignung

Der Berechnung des Gesamtzahlenwertes liegt kein für alle Verfahren gleicher Algorithmus zugrunde, da sich sowohl die Kriterien als auch deren Gewichtung bei den Verfahren unterscheiden. Die Ermittlung des Endwertes aus den Teilwerten wurde für jeden Fall derart vorgenommen, daß die Ergebnisse der Bewertung mit den Aussagen aller Fallbeispiele übereinstimmen. Diese Vorgehensweise ist zulässig, da eine Bewertung nur innerhalb des Leistungsvermögens eines Verfahrens angestrebt wird und kein Vergleich zwischen den Verfahren getroffen werden soll.

Im folgenden werden die Grundzüge zur Bewertung von Trennschnitten für die einzelnen Verfahren anhand ausgewählter Heuristiken vorgestellt.

Allen Heuristiken ist gemein, daß zur Bewertung eine Unterscheidung zwischen Permeat- und Retentatfraktion notwendig ist. Die Zuordnung der Fraktionen erfolgt verfahrensabhängig über die Eigenschaften der Stoffe in den beiden Fraktionen des

jeweiligen Trennschnitts. Enthält eine Fraktion z.B. einen Stoff mit einer Größe unterhalb der unteren Anwendungsgrenze des betrachteten Verfahrens, so muß es sich bei der Fraktion um das Permeat handeln. Andere einfache Regeln besagen, daß das Lösungsmittel bei RO und NF im Permeat vorliegt oder Ionen, Makromoleküle und Feststoffe sich aufgrund fehlenden oder vernachlässigbaren Dampfdrucks bei der PV im Retentat befinden müssen (etwaige Bedingungen wurden bereits bei der Trennschnittermittlung berücksichtigt). Es gibt auch Fälle, z.B. bei der PV, in denen beide Fraktionen sowohl Permeat- als auch Retentatfraktion darstellen können. Beide Trennschnitte sind hierbei gesondert zu bewerten.

Mikro- und Ultrafiltration:

Die Verfahren werden gemeinsam betrachtet, da die verwendeten Bewertungskriterien „Größe der Inhaltsstoffe“, „Menge der Inhaltsstoffe“ und „Auftreten von Fouling“ identisch sind (vgl. Tabelle 5-1). Die Vorstellung der Heuristiken zur Mikrofiltration soll gleichzeitig genutzt werden, um den hierarchischen Aufbau der Wissensbasis aufzuzeigen (Abbildung 5-4):

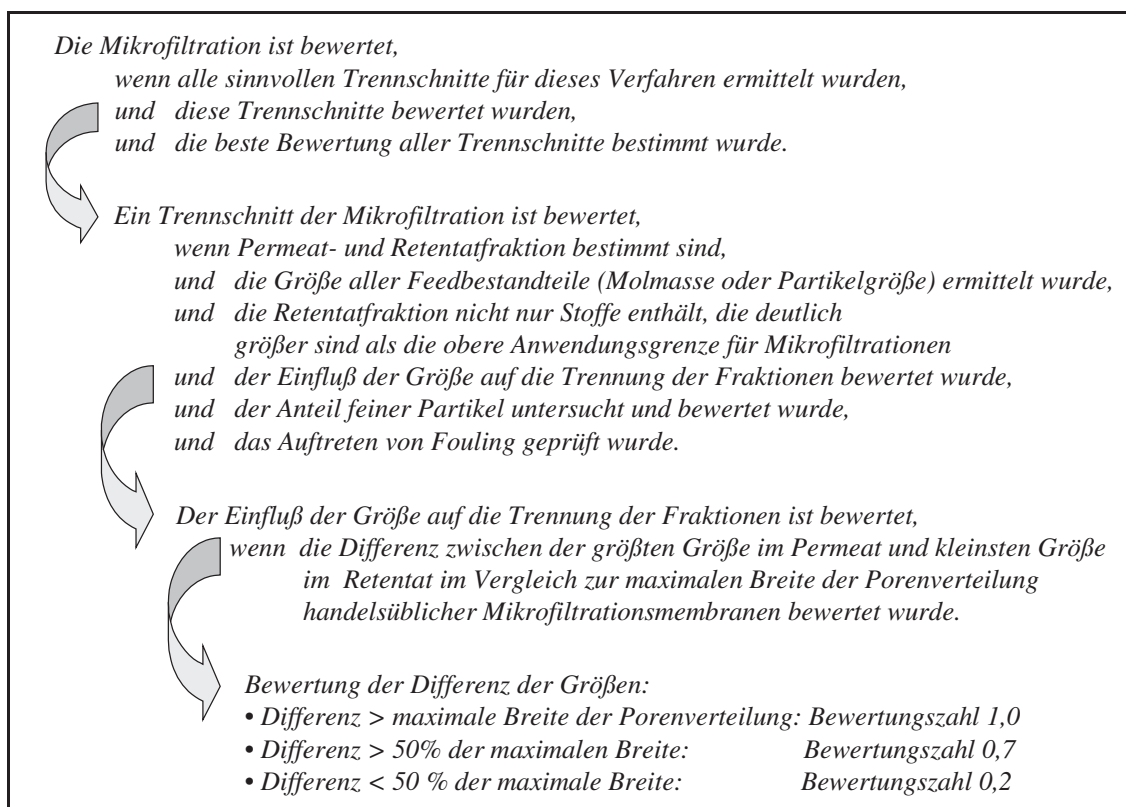


Abbildung 5-4: Bewertungsschema für Mikrofiltration (Auszug)

Bedingungen in Heuristiken werden in untergeordneten Heuristiken weiterverfolgt, bis letztendlich jedem Bewertungskriterium eine Bewertungszahl zugeordnet ist. Die Ergebnisse der Einzelbewertungen aller Kriterien werden übergeordnet zu der Gesamtbewertung verrechnet.

Entscheidendes Kriterium für die Bewertung eines Trennschnitts stellt die Größendifferenz zwischen dem kleinsten Retentat- sowie dem größten Permeatbestandteil dar. Deren Bewertung bildet die Obergrenze der Gesamtbewertung (vgl. unterste Heuristik aus Abbildung 5-4). Die Bewertung über die Differenzen der Größen setzt voraus, daß sich eine Membran mit einem nominellen Porendurchmesser herstellen läßt, der zwischen den Partikelgrößen bzw. Molmassen der Permeat- und Retentatfraktion liegt. Es sei angemerkt, daß die Unterteilung in Differenzbereiche zur qualitativen Abstufung der Eignung innerhalb der Verfahren dient und nur als grobes Screening zu verstehen ist: Tendenziell läßt sich sagen, daß eine Trennung um so selektiver möglich sein wird, je größer die Differenz zwischen den zu trennenden Inhaltsstoffen ist. Da die Trennleistung aber auch maßgeblich von der sich ausbildenden Deckschicht bestimmt wird (sog. Kuchenfiltration), deren Struktur wiederum von der Art der Partikel (Form, Beschaffenheit, etc.) abhängt, sind im Bereich der porösen Membranen Tests mit dem zu trennenden Medium unabdingbar, um zuverlässige Aussagen zu erlangen /Koch99/.

Alle anderen Kriterien führen zu einer Abwertung in der Eignung der Verfahren, d.h. zu einer Reduzierung in der Bewertungszahl, die sich aus der Größendifferenz ergibt. Mit der Betrachtung des Anteils an feinen Partikeln (Größen im unteren Anwendungsbereich der Verfahren) wird der Effekt erfaßt, daß die Poren aufgrund von Tiefenfiltration verblocken können, was zu einem Abfall des Permeatflusses führt. Für den Extremfall kann gesagt werden:

Ein Trennschnitt der Mikro- / Ultrafiltration ist bedingt geeignet,
wenn Permeat- und Retentatfraktion bestimmt sind,
und die Größe aller Feedbestandteile (Molmasse oder Partikelgröße)
ermittelt wurde,
und die Retentatfraktion ausschließlich Bestandteile enthält, deren Größe bzw.
Molmasse im unteren Anwendungsbereich des Verfahren liegt.

Analoges gilt für den Fall, daß nur Bestandteile zurückgehalten werden, deren Größe oberhalb der oberen Anwendungsgrenze liegt, da die Trennwirkung von für das jeweilige Verfahren charakteristischer Membranen für deren Abtrennung als „zu gut“ eingestuft werden muß, d.h. deren Trenncut nicht erforderlich ist.

Obwohl die Verfahren bei der Formulierung der Heuristiken (bewußt) nicht unmittelbar miteinander verglichen werden, wird über die Betrachtung der Anteile in den Randbereichen (bezogen auf die Größe) ihres Anwendungsgebietes indirekt ein Ranking vorgenommen. So ergibt sich bei sehr hohen Anteilen in dem Übergangsbereich zweier Verfahren (MF zu UF, aber auch NF zu UF) eine bessere Bewertung für das jeweils im kleineren Größenbereich trennende Membranverfahren.

Umkehrosmose:

Die Umkehrosmose ist das einzige Verfahren, bei dem eine prozeßtechnische Betriebsgrenze Beachtung findet. Es läßt sich sagen:

*Ein Trennschnitt der Umkehrosmose ist bedingt geeignet,
wenn Permeat- und Retentatfraktion bestimmt sind,
und die Aufkonzentrierung aufgrund hoher erforderlicher osmotischer
Druckdifferenzen bzw. Betriebsdrücke sehr gering ist.*

Als ein Maß zur Bewertung wird der Grad der Aufkonzentrierung betrachtet, der sich auf Basis eines iterativen Verfahrens abschätzen läßt (vgl. Abschnitt 7.3.2). Die Aufkonzentrierung steht unmittelbar im Zusammenhang mit der Konzentration an Stoffen, die zum osmotischen Druck beitragen, also (gelösten) Salzen und Ionen sowie niedermolekularen organischen Verbindungen. Je höher z.B. die Konzentration an gelösten Salzen ist, um so geringer ist der Grad der Aufkonzentrierung bis zur maximal zulässigen osmotischen Druckdifferenz. Konzentrationsmaße eignen sich als Kriterium allerdings schlechter als ein rechnerisch ermittelter Wert, weil sich die Einflüsse unterschiedlicher Stoffspezies auf den osmotischen Druck heuristisch nur schwer erfassen lassen. Während obige Aussage auf Lösungen mit und ohne Elektrolyt zutrifft, müssen diese bei der Formulierung von Eignungsregeln unterschieden werden. Bei Elektrolyten kann generell davon ausgegangen werden, daß sie physikalisch gut vom Lösungsmittel abzutrennen sind und demnach gilt:

*Ein Trennschnitt der Umkehrosmose ist sehr gut geeignet,
wenn Permeat- und Retentatfraktion bestimmt sind,
und das Zulaufgemisch nur Lösungsmittel und gelöste Salze enthält,
und hohe Aufkonzentrierungen möglich sind bzw. die im Trennziel geforderte
Aufkonzentrierung realisiert werden kann,
und kein Scaling auftritt.*

Bei wäßrig-organischen oder rein organischen Gemischen spielen zusätzlich die Stoffeigenschaften eine Rolle. Zur Bewertung der Trennschnitte muß das Zusammenspiel der trennschnittbestimmenden Abläufe „Lösung in der Membran“ und „Diffusion durch die Membran“ erfaßt werden. Eine gute Abtrennung ist zu erwarten, wenn ein Stoff im Vergleich zu den übrigen Gemischkomponenten sich sowohl stärker in der Membran löst als auch stärker durch diese diffundiert. Für Fälle, in denen nur einer der beiden Effekte überwiegt, wird die Trennung zwar schlechter aber dennoch möglich sein. Um zu einer Bewertung zu kommen, gilt es demnach, Unterschiede im Lösungsvermögen und Diffusionsverhalten der Stoffe zueinander zu erarbeiten. Aussagen zur Diffusion werden anhand der Größe (Molmasse) getroffen. Als Maß für das Lösungsvermögen wird die Polarität verwendet. Da es nur auf eine vergleichende Betrachtung der Stoffe ankommt und somit nur zu gewährleisten ist, daß die Vergleichsbasis identisch ist, reicht diese vereinfachte Darstellung aus. Zur Bewertung der beiden Einflüsse auf die Eignung des Trennschnitts werden angesetzt:

- **Größe** Verhältnis der kleinsten Molmasse des Retentats zur größten Molmasse des Permeats, Bewertungszahlen in Abhängigkeit der Größe des Verhältnisses
- **Polarität** Differenz der Polaritätszahlen (entsprechend der Aufstellung nach Fried, vgl. Tabelle 5-2) zwischen der polarsten Komponente der einen Fraktion und der unpolarsten Komponente der anderen Fraktionen, Bewertungszahlen in Abhängigkeit der Größe der Differenz.

Die Gesamtbewertung beider Effekte ergibt sich aus der Kombination der beiden Einzelbewertungen über ein geometrisches Mittel.

Bei der Festlegung der Bewertungszahlen zur Polarität nimmt Wasser eine Sonderstellung ein, da eine Trennung von Organika schon bei geringeren Polaritätsdifferenzen möglich ist als vergleichsweise die Trennung zwischen zwei niedermolekularen organischen Verbindungen. Weiterhin werden gesonderte Bewertungszahlen für

den Stoff Methanol verwendet, in diesem Fall vor allem deshalb, weil der Polaritätswert in der Reihe nach Fried (vgl. Tabelle 5-2) schlecht abgebildet wird. Zusätzlich zu der Differenz in den Polaritätswerten zwischen Retentat und Permeat wird auch die Spannbreite der Polaritätswerte innerhalb einer Fraktion betrachtet. Für den Fall, daß in einer Fraktion stark polare und unpolare Stoffe vorliegen, werden Abwertungszahlen berücksichtigt und subtrahiert, um zu erfassen, daß beide Stoffe in der Fraktion nicht mit gleicher Reinheit zu erwarten sind, sondern insgesamt mit einer unschärferen Trennung zu rechnen ist. Die Bewertungszahlen stellen sich wie folgt dar (Tabelle 5-4):

Kriterium	zwischen den Fraktionen		innerhalb einer Fraktion	
	Differenz	Bewertungs- zahl	Spannbreite	Abwertungs- zahl
<i>Polarität</i>				
Gemisch enthält Wasser und / oder Methanol (bei „und“ in einer Fraktion)	> 60 30 – 60 10 – 30 < 10	1,0 0,9 0,7 0,5	< 40 40 – 80 > 80	0,0 0,2 0,4
Gemisch enthält weder Wasser noch Methanol	> 100 60 – 100 30 – 60 < 30	1,0 0,9 0,7 0,5	falls Stoff mit Polarität < 30 in Fraktion: < 120 > 120	0,0 0,2
Trennung zw. Wasser und Methanol		0,8		
<i>Größe (Molmasse)</i>	Verhältnis	Bewertungs- zahl		
	> 4 2 – 4 1,5 – 2 < 1,5	1,0 0,9 0,7 0,4		

Tabelle 5-4: Bewertungszahlen für Polarität und Größe

Die Eignungsregel des Trennschnitts für nicht elektrolythaltige Lösungen niedermolekularer Verbindungen lautet letztendlich:

Ein Trennschnitt der Umkehrosmose ist sehr gut geeignet,
wenn Permeat- und Retentatfraktion bestimmt sind,
und das Gemisch nur Wasser oder niedermolekulare organische Komponenten enthält,
und die Differenz in den Polaritätszahlen zwischen der polarsten Komponente der einen Fraktion und der unpolarsten Komponente der anderen Fraktion groß ist,
und das Verhältnis der Molmassen der kleinsten Komponente im Retentat zur größten Komponente im Permeat groß ist,
und kein Fouling auftritt.

Da die bisherigen Heuristiken bei Existenz von Partikeln oder Makromolekülen, die vollständig zurückgehalten werden, aber keinen oder nur einen geringen Beitrag zum osmotischen Druck leisten, nicht greifen, müssen gesonderte Regeln formuliert werden.

Ein Trennschnitt der Umkehrosmose ist schlecht geeignet,
wenn Permeat- und Retentatfraktion bestimmt sind,
und die Größe aller Feedbestandteile (Molmasse oder Partikelgröße) ermittelt wurde
und die Retentatfraktion nur Stoffe enthält,
die deutlich größer sind als die obere Anwendungsgrenze.

Mit dieser Regel wird – wie zuvor bei der Mikro- und Ultrafiltration – berücksichtigt, daß ein Verfahren nur dann sinnvoll ist, wenn die eigentliche Trennaufgabe in den Anwendungsbereich des Verfahrens fällt. Je weiter dieser verlassen wird, desto weniger eignet sich das Verfahren zur Trennung.

Unter Berücksichtigung aller relevanten Kriterien nach Tabelle 5-1 erhält man zusammengefaßt folgende allgemeingültige Heuristik zur Bewertung der Umkehrosmose, die auf Gemische mit beliebigen Inhaltsstoffen angewendet werden kann. Die Gesamtbewertung setzt sich aus den Ergebnissen aller Einzelbedingungen zusammen:

Ein Trennschnitt der Umkehrosmose ist bewertet,
wenn Permeat- und Retentatfraktion bestimmt sind,
und die maximal mögliche Aufkonzentrierung bestimmt
und deren Grad bewertet wurde,
und alle polaren Inhaltsstoffe beider Fraktionen identifiziert
und deren Polarität bestimmt wurde,
und der Effekt der Polarität auf den Trennschnitt bewertet wurde,
und der Effekt der Molmassen dieser Inhaltsstoffe auf den Trennschnitt
bewertet wurde,
und der Anteil an Inhaltsstoffen mit einer Größe oberhalb der
oberen Anwendungsgrenze bestimmt und bewertet wurde,
und das Auftreten von Scaling geprüft wurde,
und das Auftreten von Fouling geprüft wurde.

Nanofiltration:

Die erarbeiteten Heuristiken zur Umkehrosmose können nahezu identisch auf die Nanofiltration übertragen werden, sie unterscheiden sich lediglich in zwei Punkten: Erstens wird auf die Betrachtung der osmotischen Druckdifferenz verzichtet, da die Angabe einer Obergrenze bei der Nanofiltration – im Unterschied zur Umkehrosmose – reine Definitionssache ist und nicht auf prozeßtechnischen Gründen basiert. Zweitens fließt die Wertigkeit der Ionen als zusätzlich Kriterium zur Bewertung von Trennschnitten ein. Es gilt:

Ein Trennschnitt der Nanofiltration ist sehr gut geeignet,
wenn Permeat- und Retentatfraktion bestimmt sind,
und das Zulaufgemisch nur Lösungsmittel und gelöste Salze enthält,
und höherwertige Ionen und einwertige Ionen in verschiedenen
Fraktionen vorliegen,
und kein Scaling auftritt.

Folgende zwei Fälle dagegen führen zu einer Abwertung bzw. schlechteren Bewertung eines Trennschnittes:

1. In einer Fraktion befinden sich einwertige und höherwertige Ionen.
2. In einer Fraktion befinden sich einwertige Ionen und Stoffe mit einer Größe oberhalb der oberen Grenze für NF.

Beiden Fällen liegt die Tatsache zugrunde, daß eine Trennung zwischen ein- und höherwertigen Ionen bzw. einwertigen Ionen und größeren Inhaltsstoffen höher zu bewerten ist als der Rückhalt einwertiger Ionen. Die beiden Fälle wurden aber nicht bereits bei der Trennschnittermittlung ausgeschlossen (vgl. Abschnitt 5.2.2), da der – wenn auch geringe – Rückhalt für einwertige Ionen bei der Nanofiltration durchaus vorteilhaft genutzt werden kann. Bei Gemischen mit hoher Konzentration an gelösten Salzen, bei denen die Umkehrosmose aufgrund einer geringen Aufkonzentrierung schlecht bewertet wird bzw. das gewünschte Trennziel nicht zu erreichen ist, besteht mittels der Nanofiltration die Möglichkeit, den osmotischen Druck der Lösung durch Abtrennung höherwertiger und/oder Anteilen einwertiger Ionen soweit zu reduzieren, daß das Trennziel in einer nachgeschalteten Umkehrosmose realisiert werden kann.

Pervaporation und Dampfpermeation:

Die Beurteilung der Trennung basiert im wesentlichen auf der Kombination der Kriterien zur Polarität und Größe der Komponenten, wie sie bereits bei der Umkehrosmose dargestellt wurde. Als Besonderheit kommt hinzu, daß das Gemischverhalten berücksichtigt wird, um die typischen Anwendungsfälle der Abtrennung von Minderkomponenten und die Überwindung/Trennung von Azeotropen zu erfassen (bei der RO ist letztgenannte Anwendung nicht bekannt, aber denkbar). Falls das zu trennende Gemisch weder azeotrop noch engsiedend ist, was über eine Gemischanalyse basierend auf thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen ermittelt wird, sind Trennschnitte (vollständige Abtrennung) bei der PV besser geeignet, in denen die permeierenden Komponenten den Minderanteil darstellen. Grund ist der geringere einzubringende Energiebedarf für die Verdampfung. Die Bewertung des Mengenkriteriums (Tabelle 5-5), welches als Faktor mit in die Berechnung des Bewertungsfaktors aus Größe und Polarität eingeht, erfolgt entsprechend dem Gesamtgehalt der Permeatkomponenten im Zulaufgemisch. Für Gemische, in denen beide Fraktionen sowohl Retentat als auch Permeat bilden können, läßt sich anhand dieser Bewertungsregel abschätzen, welcher Schnitt günstiger sein wird. Generell wird nicht unterschieden, ob die polaren oder unpolaren Stoffe permeieren, da dies aus physikalischer Sicht für die Trennung keinen Unterschied macht. Die Tatsache, daß Trennleistungen heutzutage zur Verfügung stehender Membranen in dieser Hinsicht deutlich differieren, wird bei der Aufstellung von Heuristiken nicht beachtet, da die

Trennleistung – anders als der verfahrensabhängige Energiebedarf – eine Größe darstellt, die sich aufgrund der Weiterentwicklung bei den Membranen ständig ändert. Die Trennleistung (Selektivität und Fluß) fließt erst bei der überschlägigen Auslegung der Membrananlage ein.

Mengenanteil der permeierenden Komponenten [Gew. %]	Bewertungszahl
gering: < 0,3	1,0
mittel: 0,3 – 0,5	0,7
hoch: > 0,5	0,2

Tabelle 5-5: Bewertungszahlen für Permeatanteil

Bei azeotropen Gemischen, für die zur Erreichung des Trennziels eine Auftrennung von Azeotropen erforderlich ist, wird der Anteil der permeierenden Komponenten nicht beachtet. Nur in Ausnahmefällen (Azeotropzusammensetzung liegt nahe an einem Reinstoff) erfolgt die vollständige Abtrennung, zumeist werden DP und PV zur Überwindung eines azeotropen Punktes eingesetzt. Aus prozeßtechnischer Sicht können besonders die Fälle interessant sein, in denen eine Komponente mit verschiedenen anderen Azeotrope bildet (z.B. wäßriges Lösungsmittelgemisch), da eine Abtrennung dieser Komponente eine nachfolgende Aufarbeitung erheblich erleichtern würde. Solche Betrachtungen hängen nicht nur vom Trennziel ab, sie lassen sich zudem schwer bewerten. Aus diesem Grund reduziert sich die Untersuchung der Trennbarkeit bei azeotropen Gemischen auf die Kombination aus Größe und Polarität.

Als neues Kriterium kommt der Anteil inerter Gase hinzu. Die Existenz inerter Gase führt zu einer Verringerung der Triebkraft der kondensierbaren Komponenten bei PV und DP /GKSS99/, wodurch sich die Gemische nur mit erhöhtem Aufwand trennen lassen (zur Kondensation werden tiefere Temperaturen benötigt). Daraus resultiert eine Abwertung in der Eignung der beiden Verfahren:

Pervaporation bzw. Dampfpermeation sind bedingt geeignet, wenn das Gemisch sehr hohe Anteile inerter Gase enthält.

Weiterhin wird analog zu den anderen Verfahren der Anteil weiterer aufgrund der Größe (z.B. Makromoleküle) oder des Phasenzustands (z.B. Biomasse) zurückgehaltener Stoffe berücksichtigt, die ebenso zu einer Abwertung in der Gesamtbewertung führen.

Abschließend seien nochmals alle Kriterien zusammengestellt, die bei der Bewertung eines Trennschnitts der Pervaporation zum Einsatz kommen:

Ein Trennschnitt der Pervaporation ist bewertet,
wenn Permeat- und Retentatfraktion bestimmt sind,
und alle polaren Inhaltsstoffe beider Fraktionen identifiziert
und deren Polarität bestimmt wurde,
und der Effekt der Polarität auf den Trennschnitt bewertet wurde,
und der Effekt der Molmassen dieser Inhaltsstoffe auf den Trennschnitt
bewertet wurde,
und das Gemischverhalten des Gemisches bestimmt wurde und bei nicht
azeotropen oder engsiedenden Gemischen der Anteil der permeierenden
Inhaltsstoffe bestimmt und bewertet wurde,
und die Existenz und der Anteil an Stoffen mit einer Größe oberhalb der oberen
Anwendungsgrenze für dichte Membranen bestimmt und bewertet wurden,
und die Existenz von inerten Gasen geprüft wurde,
und das Auftreten von Fouling geprüft wurde.

Bei der DP ist der Anteil der permeierenden Komponenten auch bei idealen Gemischen nicht von Bedeutung, da keine Energie zur Verdampfung benötigt wird. Dementsprechend entfällt die Unterscheidung hinsichtlich des Gemischverhaltens. Ebenso wird Fouling nicht betrachtet, da in rein dampfförmigen Gemischen keine Foulingverursachenden Bestandteile enthalten sind.

6 Überschlägige Auslegung von Membrantrennanlagen

6.1 Einführung in die Auslegung von Membrananlagen

Neben der rein heuristischen Beurteilung der Membranverfahren wird bereits im frühen Stadium der Prozeßplanung ein wirtschaftlicher Vergleich dieser Verfahren mit anderen Verfahrensalternativen angestrebt. Voraussetzung für eine Kostenbetrachtung ist die mathematische Beschreibung des Membrantrennprozesses. Die Modelle müssen eine Aussage über die Qualität der Trennung und die damit einhergehenden Betriebs- und Investitionskosten liefern.

Die Berechnungsmethoden lassen sich in zwei Gruppen einteilen, die in Abbildung 6-1 gegenübergestellt sind.

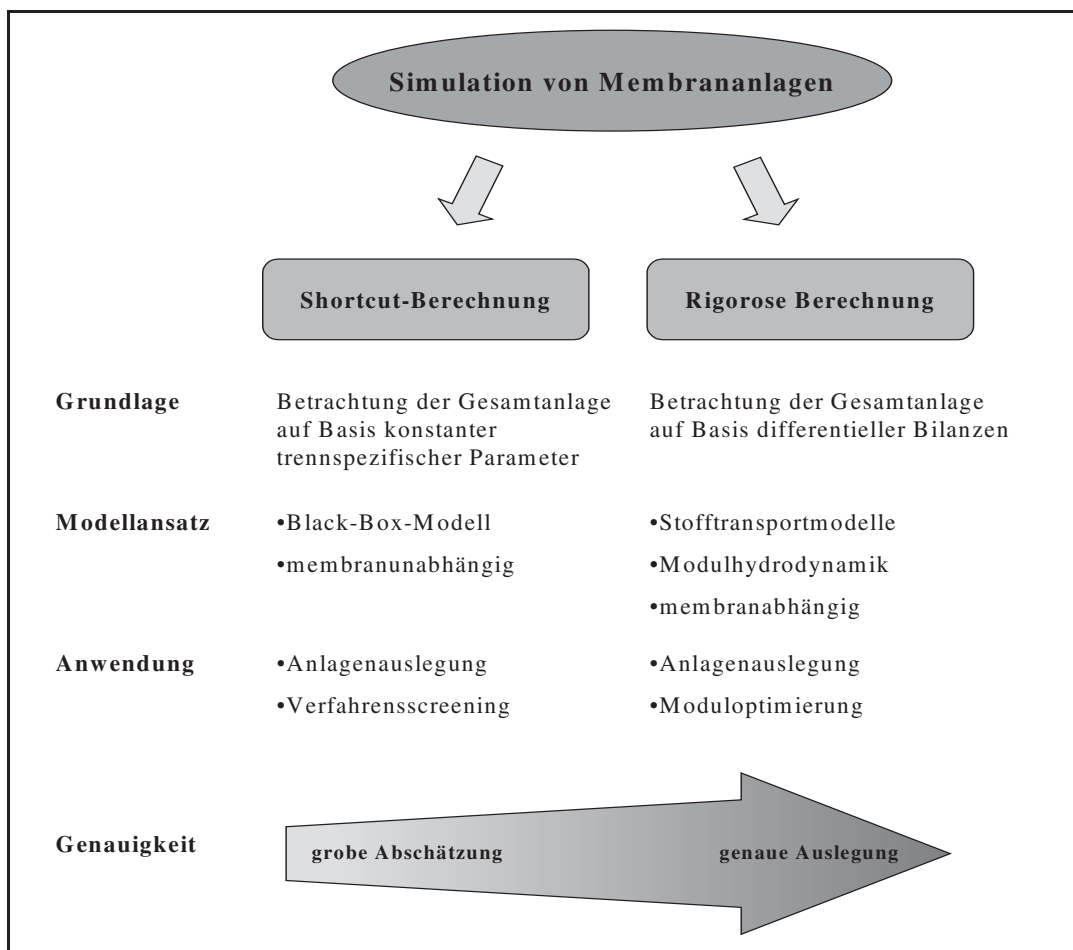


Abbildung 6-1: Berechnungsmethoden für Membranprozesse

Allgemeine Basis für die Anlagenauslegung sind die Erhaltungsgleichungen für Masse, Stoffart, Impuls und Energie. Zur exakten Beschreibung werden zudem Beziehungen benötigt, die den Stofftransport der Komponenten in Abhängigkeit der sich über die Lauflänge des Moduls ändernden Betriebs- oder Randbedingungen wie Druck, Temperatur, Zusammensetzung oder Überströmungsgeschwindigkeit erfassen.

Stofftransportmodelle stellen einen lokalen Zusammenhang zwischen Fluß und vorhandener Triebkraft her. Im wesentlichen lassen sich zwei Ansätze unterscheiden, in denen sich der Mechanismus für den Transport einer Komponente durch die Membran widerspiegelt: Zum einen der Transport durch Poren, der Anwendung bei der Beschreibung der Verfahren mit poröser Membran (UF und MF) findet, zum anderen der Transport aufgrund von Diffusion, der bei Verfahren mit dichter Membran, z.B. RO und PV zugrunde gelegt wird. In der Literatur sind für beide Mechanismen zahlreiche Modellansätze beschrieben /Mats94/. Eine allgemein anerkannte Beschreibung wie bei anderen Grundoperationen existiert zur Zeit nicht, ist aber Gegenstand aktueller Forschungsaktivitäten /Marr01/. Ein Grund ist in der hohen Zahl der für den Stofftransport in den Modulen verantwortlichen Mechanismen und Einflußgrößen (vgl. Abbildung 6-2) zu sehen, die sich mathematisch z.T. schwer fassen lassen. Als Beispiel seien hier die Wechselwirkungen der Feedkomponenten untereinander als auch die Wechselwirkung mit dem Membranmaterial genannt, die zu ausgeprägten Nichtidealitäten und Kopplungseffekten führen.

Für die Anlagenauslegung kommen zumeist halbempirische oder rein empirische Modelle zum Einsatz. Während bei den halbempirischen Modellen nur wenige Versuche zur Bestimmung von Modellparametern vonnöten sind, da die wesentlichen physikalisch-chemischen Phänomene in dem Modell erfaßt werden, beruhen empirische Modelle auf einer Vielzahl von Versuchen mit dem Realsystem.

Beiden Modellen ist gemein, daß Membranmaterial und ggf. Modultyp bereits bekannt sein müssen. In dem Stadium der Verfahrensauswahl liegen diese Informationen nicht vor, eine Anwendung exakter Auslegungsmethoden auf Basis von Stofftransportmodellen ist deshalb nicht möglich. Nach dem Gesamtkonzept zur Auswahl und Auslegung von Membrananlagen (vgl. Kapitel 3) erfolgt eine exakte, rigorose Simulation nach dem Bearbeitungsschritt „Auswahl von Membranmaterial und Modultyp“. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von Kadereit und Schmidtke

verwiesen /Kade02, Schm02/. Auf Einzelheiten zu Transportmodellen wird in dieser Arbeit daher verzichtet.

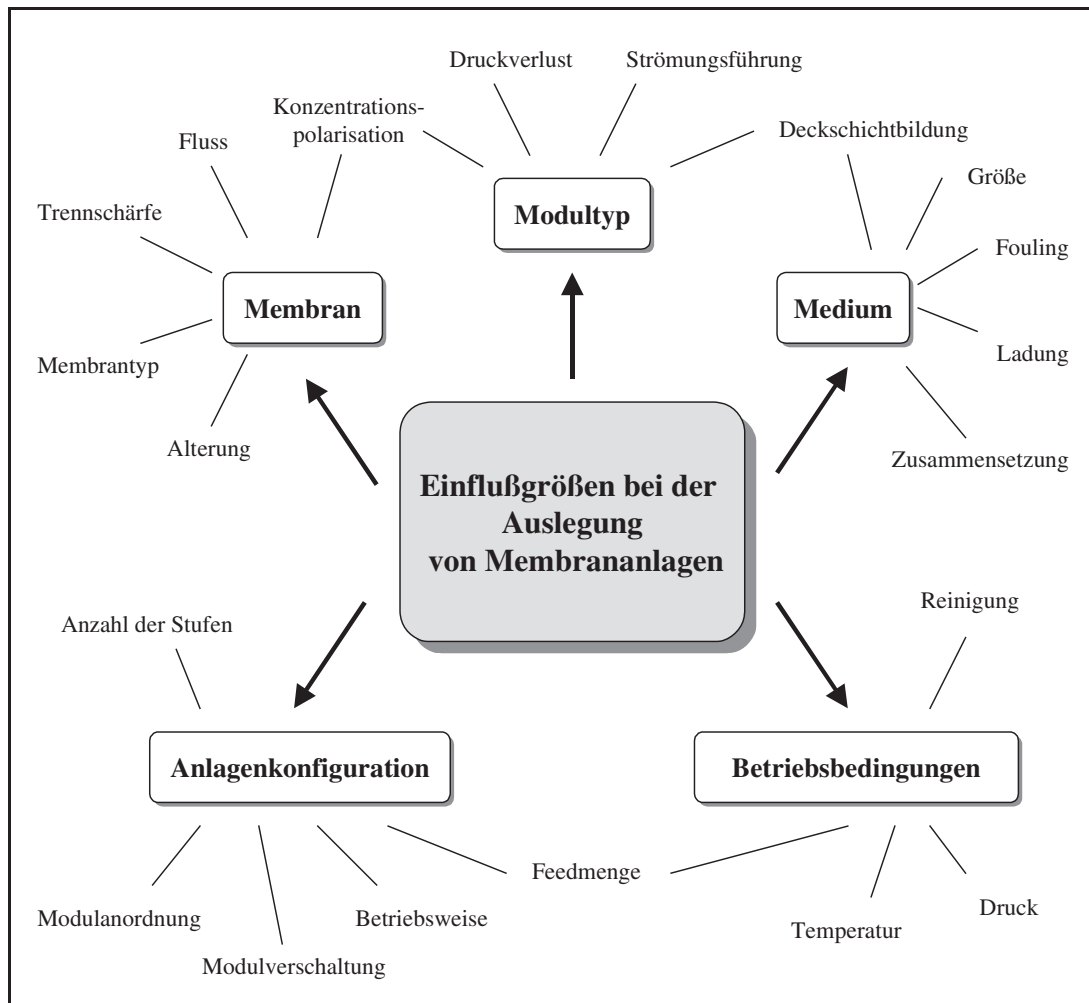


Abbildung 6-2: Einflußgrößen für Berechnungsmodelle

6.2 Shortcut-Berechnung

Wie bereits vorab betont, soll die Überprüfung der Eignung von Membranverfahren für ein vorliegendes Trennproblem in dem frühen Planungsstadium der Prozeßsynthese ohne Auswahl eines Membranmaterials oder Modultyps erfolgen. Dies bedeutet, daß auf experimentelle Versuche verzichtet werden muß. Um dennoch erste Vorstellungen über die Größenordnung der für die Trennung zu erwartenden Kosten gewinnen zu können, werden sog. Shortcut-Berechnungsmethoden erarbeitet, die eine überschlägige

Abschätzung der Prozeßströme, der erforderlichen Membranfläche, der einzubringenden Pumpenleistung und ggf. des Utilitybedarfs (Heiz- und Kühlmedium, Energie) liefern. Statt der differentiellen Beschreibung der Transportprozesse innerhalb des Moduls wird die Anlage als Gesamtheit – Black Box – betrachtet. Den Methoden liegt keine physikalische Bedeutung zugrunde. Die Vereinfachung liegt in der Verwendung konstanter trennspezifischer Parameter, die eine Aussage über die Trennleistung der gesamten Membrananlage geben. Zwei Parameter sind in diesem Zusammenhang von Bedeutung:

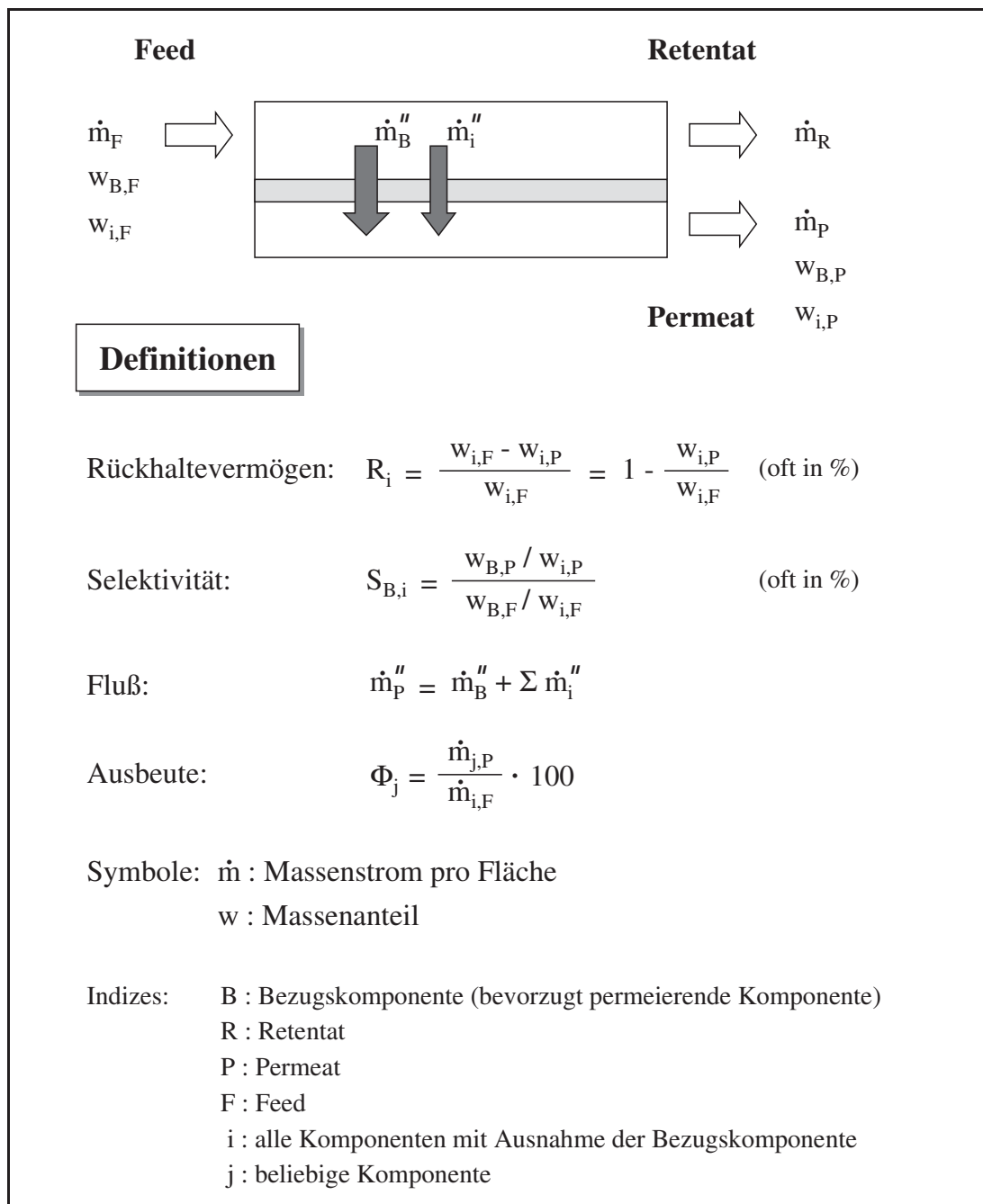
- Selektivität oder Rückhaltevermögen der Membran bezüglich einer Komponente
- Fluß der permeierenden Komponenten durch die Membran.

Die Größen Selektivität und Rückhaltevermögen beschreiben die Qualität der Trennung aufgrund der Membran. Sie stellen einen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen einer zurückgehaltenen Komponente im Feed und Retentat bzw. einer permeierenden Komponente im Feed und Permeat her. Die Wahl des Konzentrationsmaßes ist frei, muß bei Angabe von Zahlenwerten aber jeweils deutlich gekennzeichnet sein, da die Werte sich unterscheiden. Die Abbildung 6-3 enthält die Definition der Größen, die bei den im folgenden vorgestellten Shortcut-Methoden verwendet werden. Bezugs Komponente der Selektivität ist die bevorzugt permeierende Komponente, also diejenige mit dem absolut höchsten Fluß durch die Membran. Das Rückhaltevermögen wird für alle Komponenten angegeben, die im Vergleich zur bevorzugt permeierenden Komponente zurückgehalten werden oder einen geringeren Fluß aufweisen. Da der direkte Bezug auf diese Komponente fehlt, kann der Rückhalt entgegen der Darstellung in zahlreichen Veröffentlichungen auch negative Zahlenwerte annehmen, wie folgendes Zahlenbeispiel verdeutlicht.

Feed:	$w_{1,F} = 0,5$	Permeat:	$w_{1,P} = 0,55$
	$w_{2,F} = 0,3$		$w_{2,P} = 0,4$
	$w_{3,F} = 0,2$		$w_{3,P} = 0,05$

In diesem Fall stellt Komponente 2 die bevorzugt permeierende Komponente dar. Das Rückhaltevermögen von Komponente 3 beträgt 0,75, das Rückhaltevermögen von Komponente 1 dagegen ist negativ mit einem Wert von -0,1. Dieses kleine Beispiel

zeigt, daß der Begriff der Rückhaltung, der z.B. im Bereich der Wasseraufbereitung häufig verwendet wird, nur dann sinnvoll ist, wenn die Membran mit Ausnahme des Lösungsmittels alle Komponenten nahezu vollständig zurückhält. Selektivitäten, oft auch als Trennfaktoren bezeichnet, besitzen dagegen immer Werte ≥ 1 , wobei der Wert 1 bedeutet, daß beide Komponenten in gleicher Weise durch die Membran treten, also keine Trennung zwischen den Komponenten stattfindet. Für obiges Beispiel betragen die Werte $S_{2,1} = 1,21$ und $S_{2,3} = 5,33$.



Entscheidend für die Genauigkeit der Abschätzmethode ist die Vorgabe realitätsnaher Werte für Selektivität und Rückhaltevermögen. Die Werte müssen das Trennverhalten handelsüblicher Membranen des jeweilig betrachteten Verfahrens wiedergeben. Erste Anhaltspunkte können aus den Leistungsdaten von Herstellern, die in der Moduldatenbank abgelegt sind (vgl. Abschnitt 7.3.3), gewonnen werden. Darüber hinaus sind Ergebnisse aus Parameterstudien oder andere Literaturangaben analysiert und tabellarisch abgelegt worden (vgl. Anhang A2). Beispielhaft soll die Methodik an einer Studie zum Trennverhalten von Membranen bei der Umkehrosmose von Elektrolytlösungen erläutert werden /Lipp93/. Untersucht wurde der Einfluß der Konzentration, der Membraneigenschaften und der Betriebsbedingungen auf die Rückhaltung von Ionen von Einzelsalz- und Mehrsalzlösungen. Aus den Ergebnissen konnte abgeleitet werden, daß der mittlere Rückhalt bei optimalen Bedingungen generell für zweiwertige Ionen > 96 % und für einwertige Ionen > 90 % beträgt. Eine Unterscheidung zwischen gleichgeladenen Ionen, z.B. aufgrund der Ionenstärke, wie in der Arbeit vorgenommen, ist für die grobe Abschätzung nicht erforderlich. Diese Werte sind mit Angaben von Mitarbeitern der Firma Koch /Koch99/, die eine analoge Vorgehensweise wählen, abgeglichen. Es sei an diese Stelle darauf hingewiesen, daß bei Mehrstoffsystemen aufgrund von Kopplungseffekten die Vorhersage von Rückhalten mit einem erheblichen Fehler behaftet sein kann. Allgemeingültige Tendenzen lassen sich nicht feststellen. So kann der Rückhalt bzgl. einer Komponente in binären Systemen bei Zugabe einer dritten Komponente sowohl ab- als auch zunehmen /Ditg96/. Beim Vergleich zweier Membranen können zudem gegensätzliche Effekte auftreten. Während eine Membran bezüglich einer Komponente sehr selektiv wirkt, eine andere Komponente dagegen schlecht zurückhält, kann eine andere Membran umgekehrtes Verhalten aufzeigen. Für die Vorgabe von Werten wird zugrunde gelegt, daß sich eine optimale Membran finden läßt. Beiden Effekten kann Rechnung getragen werden, indem für die Berechnung kleinere Werte angesetzt werden. Des weiteren ist darauf hinzuweisen, daß beide trennspezifischen Größen eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Feedstroms und den Betriebsbedingungen aufweisen /z.B. Schn94 (NF), Klat93 (PV)/. Für die Abschätzung wird ein Betrieb unter „optimalen“ Betriebsbedingungen angenommen.

In der Methodik über die Auswertung von Parameterstudien zur Ermittlung sinnvoller Vorgabewerte für die Shortcut-Berechnung fließen die Erkenntnisse aus Kapitel 5 ein,

d.h. die Parameter Stoffgröße, Molgewicht, Polarität oder Ionenladung werden berücksichtigt.

Je nachdem, welche Daten vorhanden sind oder zuverlässiger erscheinen, kann mit Selektivitäten oder Rückhalten gerechnet werden. Im Allgemeinen hat sich die Angabe von Rückhalten bei den Verfahren RO, NF, UF und NF durchgesetzt, wohingegen bei der PV und DP üblicherweise Selektivitäten verwendet werden.

Entscheidende Größe für die Bestimmung der Membranfläche, ein bedeutender Kostenfaktor des Membranmoduls, ist der Fluß durch die Membran, angegeben in l/m^2h oder kg/m^2h . Die Shortcut-Methoden erfordern eine Vorgabe dieses Wertes. Die Fläche berechnet sich dann aus dem Verhältnis von Gesamtpermeatstrom zu Fluß. Nachteil der Membranverfahren ist das gegenläufige Verhalten von Selektivität bzw. Rückhalt und Fluß. Hohe Selektivitäten gehen i.d.R. einher mit geringen Flüssen und umgekehrt. Zur Erzielung gewünschter Produktspezifikationen kommt der Selektivität eine höhere Bedeutung zu. Während der Nachteil geringer Flüsse durch Erhöhung der Membranfläche kompensiert werden kann, erfordern geringe Selektivitäten mehrstufige Prozesse, die gegenüber Alternativverfahren meist nicht konkurrenzfähig sind /Raut97b/. Die Vorgabe des Flußwertes für die Berechnung muß zur Angabe der trennqualitätsbeschreibenden Größe passen. Hohe Selektivitäten bzw. Rückhalte bei gleichzeitig hohen Flüssen bedeuten eine hohe Trennleistung und geringe Kosten und sind Ziel der Membranforschung, als Vorgabe zur Abschätzung aber nicht realistisch. Zur Ermittlung sinnvoller Größenordnungen für den Fluß sind die Daten der Moduldatenbank ausgewertet worden, wonach für jedes Verfahren ein repräsentativer Mittelwert bzw. Wertebereich vorgeschlagen wird (vgl. Anhang A.3).

Eine andere Zielsetzung verfolgt die Auslegung auf Basis von Ausbeuten (auch Wiederfindungsrate, im englischen Sprachgebrauch ‚splitting factor‘). Die Größe beschreibt die Verteilung jeder Feedkomponente auf die Produktströme, kann daher für jede Trennoperation in der Verfahrenstechnik angewendet werden. Durch Vorgabe der Permeatzusammensetzung und Bestimmung der Kosten für die vorgegebene Trennaufgabe kann ermittelt werden, welche Trennleistung, z.B. Selektivität oder Fluß, eine Membran mindestens aufweisen muß, damit das Membranverfahren im Vergleich zu anderen Verfahren konkurrenzfähig ist.

Da die Auslegung anhand der vorgestellten Größen Fluß, Selektivität, Rückhaltevermögen und Ausbeute membranunabhängig ist, können die zugrundeliegenden Stoffbilanzen der Methoden auf jedes Membranverfahren angewendet werden. Diese sind durch Bilanzen zu ergänzen, in denen die verfahrensspezifischen Besonderheiten wie Pumpenleistung oder Utilitybedarf erfaßt werden. Aus diesem Grund werden allgemeingültige Bilanzen zusammenfassend dargestellt und nur die jeweiligen Besonderheiten der einzelnen Verfahren separat formuliert.

6.3 Massen- und Energiebilanzen

Die folgenden Methoden sind gültig für kontinuierliche, einstufige Prozesse. Grundlage ist die Betrachtung einer zusammenhängenden Membranfläche. Weitere Annahmen sind:

- vernachlässigbare Konzentrationspolarisation,
- keine feed- und permeatseitigen Druckverluste.

Betrachtet wird die Gesamtanlage, wobei, mit Ausnahme der Rechnung mit Ausbeuten, feedseitig mit Mittelwerten für Druck, Temperatur und Konzentrationen gerechnet wird. Als Input werden ferner die Angaben eines konstanten mittleren Flusses über die Membran sowie mittlere Rückhalte oder Selektivitäten für jede Komponenten mit Ausnahme der bevorzugt permeierenden Komponente benötigt. Im Unterschied zur Auslegung auf Basis von Ausbeuten, bei der die Zusammensetzung der Prozeßströme definiert wird, ist zudem die Vorgabe einer Design-Spezifikation erforderlich. Die folgende Auflistung zeigt Design-Spezifikationen, zwischen denen gewählt werden kann:

- Gesamtpermeatstrom
- Ausbeute der Gesamtanlage
- Permeatkonzentration aller Komponenten ohne Bezugskomponente
- Permeatkonzentration einer Zielkomponente

- Gesamtpermeatkonzentration
- Retentatkonzentration aller Komponenten ohne Bezugskomponente
- Retentatkonzentration einer Zielkomponente
- Gesamtrezentatkonzentration
- Gesamtabreicherungsfaktor im Permeat
- Abreicherungsfaktor einer Zielkomponente im Permeat
- Gesamtaufkonzentrierungsfaktor im Retentat
- Aufkonzentrierungsfaktor einer Zielkomponente im Retentat
- Maximale Anreicherung (nur RO und NF).

Bei Vorgabe mehrerer Zielkonzentrationen im Permeat oder Retentat wird solange gerechnet, bis alle Spezifikationen mindestens erfüllt sind, wodurch für einige Komponenten bessere Trennungen erzielt werden als erforderlich (System ist überbestimmt).

Bei höheren Aufkonzentrierungen kann es aufgrund der vereinfachenden Berücksichtigung eines Konzentrationsmittelwertes für die Feedseite zu Ungenauigkeiten kommen. Untersuchungen haben gezeigt, daß bei Unterteilung der Anlage in Z Abschnitte (im Regelfall $Z = 5$) gemäß

$$\frac{w_{F,z+1}}{w_{F,z}} = \text{const} = \left(\frac{w_R}{w_{F,\text{ein}}} \right)^{1/Z} \quad \text{mit } z = 1, 2, \dots, Z \quad (\text{Gl. 6-1})$$

und Verwendung des logarithmischen Mittelwertes der feedseitigen Konzentration für jeden Abschnitt nach

$$\bar{w}_{F,z} = w_{F,\log} = \frac{w_{F,z+1} - w_{F,z}}{\ln \left(\frac{w_{F,z+1}}{w_{F,z}} \right)} \quad (\text{Gl. 6-2})$$

gute Übereinstimmung mit der genauen numerischen Lösung der differentiellen Betrachtungsweise erzielt werden /Raut97b/. Liegen sehr hohe Aufkonzentrierungen vor (Faktor > 10), kommt es trotz der Unterteilung zu starken Abweichungen, die z.B. zur Bestimmung zu kleiner Membranflächen führen.

Zur Lösung der Massenbilanzen für jeden Abschnitt z stehen folgende Gleichungen zur Verfügung. Je nach Einheit des vorgegebenen Flusses wird mit Volumen- oder Massenströmen gearbeitet. Die im folgenden dargestellten Formeln beschränken sich auf Massenströme.

Gesamtmassenbilanz:
$$\dot{m}_{F,z} = \dot{m}_{R,z} + \dot{m}_{P,z} \quad (\text{Gl. 6-3})$$

Massenbilanz für Komponente i :
$$\dot{m}_{F,z} w_{i,F,z} = \dot{m}_{R,z} w_{i,R,z} + \dot{m}_{P,z} w_{i,P,z} \quad (\text{Gl. 6-4})$$

logarithmischer Mittelwert:
$$\bar{w}_{i,F,z} = \frac{w_{i,R,z} - w_{i,F,z}}{\ln\left(\frac{w_{i,R,z}}{w_{i,F,z}}\right)} \quad (\text{Gl. 6-5})$$

mittlere Permeatkonzentration:

a) Rückhalt:
$$\bar{w}_{i,P,z} = (1 - R_i) \cdot \bar{w}_{i,F,z} \quad (\text{Gl. 6-6})$$

b) Selektivität:
$$\bar{w}_{i,P,z} = \frac{\bar{w}_{B,P,z} \cdot \bar{w}_{i,F,z}}{S_{B,i} \cdot \bar{w}_{B,F,z}} \quad (\text{Gl. 6-7})$$

Abschnittsausbeute:
$$\eta_z = \frac{\dot{m}_{i,P,z}}{\dot{m}_{i,F,z}} \quad (\text{Gl. 6-8})$$

Permeatmassenstrom:
$$\dot{m}_{i,P,z} = \eta_z \cdot \dot{m}_{i,F,z} \quad (\text{Gl. 6-9})$$

Membranfläche:
$$A_{M,z} = \frac{\dot{m}_{i,P,z}}{\text{Fluss}_m} \quad (\text{Gl. 6-10})$$

Zum Abschluß erfolgt eine Aufsummierung der Abschnittswerte:

Gesamtpermeatstrom:
$$\dot{m}_{P,ges} = \sum_z \dot{m}_{i,P,z} \quad (\text{Gl. 6-11})$$

Gesamtpermeatqualität:
$$w_{P,ges} = \frac{\sum_z (\bar{w}_{i,P,z} \cdot \dot{m}_{i,P,z})}{\dot{m}_{P,ges}} \quad (\text{Gl. 6-12})$$

Gesamtfläche:
$$A_{M,ges} = \sum_z A_{M,z} \quad (\text{Gl. 6-13})$$

Die Auslegung über Ausbeuten erfolgt anhand der Gleichungen 5-1, 5-2, 5-11, 5-12 und der Definitionsgleichung:

$$\text{Ausbeute für jede Komponente } j: \quad \Phi_j = \frac{\dot{m}_{j,P}}{\dot{m}_{j,F}} \quad (\text{Gl. 6-14})$$

Zur Bestimmung von Druck und Temperatur der ausgehenden Ströme werden weitere Bilanzen benötigt. Für die druckgetriebenen Verfahren RO und NF wird ein isothermer Betrieb angenommen. Das Permeat fließt frei ab. Der Retentatdruck wird über den Betriebsdruck bestimmt, der aus der osmotischen Druckdifferenz mit folgender Annahme abgeschätzt wird: Am Ende des Moduls, also für die Retentatzusammensetzung, soll noch mindestens die Hälfte des mittleren Flusses anfallen. Ausgehend von der Annahme, daß bei höheren Drücken Membranen mit geringeren Flüssen zum Einsatz kommen (mechanisch stabilere Membranen sind kompakter), wird abhängig von der osmotischen Druckdifferenz im Retentat / Permeat eine Permeabilität (Fluß bezogen auf Druck in $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$) bestimmt und die notwendige Druckdifferenz ermittelt, die diesen geforderten Fluß erzeugt. Der Betriebsdruck ergibt sich aus der Summe von osmotischer Druckdifferenz, die nach den Beziehungen aus Kapitel 7.3.2 ermittelt wird, und der zur Aufrechterhaltung des Flusses berechneten Druckdifferenz. Auf diese Weise wird der in der Praxis angewandten Verfahrensweise Rechnung getragen, bei der das Verhältnis zwischen Betriebsdruck und osmotischer Druckdifferenz um so größer gewählt wird, je höher die osmotische Druckdifferenz ist.

Bei den Membranverfahren mit Phasenübergang, PV und DP, wird zur Bestimmung von Druck und Temperatur eine vereinfachte Wärmebilanz durchgeführt. Die linke Seite (Variante 1) in Abbildung 6-4 zeigt das übliche Verfahrensprinzip einer Pervaporation. Auf die technisch unbedeutenden Verfahren mit elektrischer Beheizung /Boed93/ wird nicht eingegangen. Aufgrund der Verdampfung des Permeats kühlt sich der feedseitige Strom kontinuierlich ab. Da der Fluß mit abnehmender Temperatur stark abfällt (bis zu 50 % pro 10 K), werden Zwischenaufheizungen eingesetzt. Das Permeat wird auskondensiert. Die Temperatur entspricht der Kondensationstemperatur, die durch Wahl des Kühlmediums festgelegt ist. Der Permeatdruck ergibt sich aus dem zugehörigen Dampfdruck. Eine vielversprechende Neuentwicklung auf dem Gebiet der Module ist auf der rechten Seite von Abbildung 6-4 dargestellt, die nach ersten Erkenntnissen höhere Wirkungsgrade aufweisen soll /Molt99, Hein00/. Wesentliche

Merkmale sind die kontinuierliche Beheizung des Zulaufgemisches auf Siedezustand und das Ausnutzen der Naturkonvektion zur Überströmung der Module.

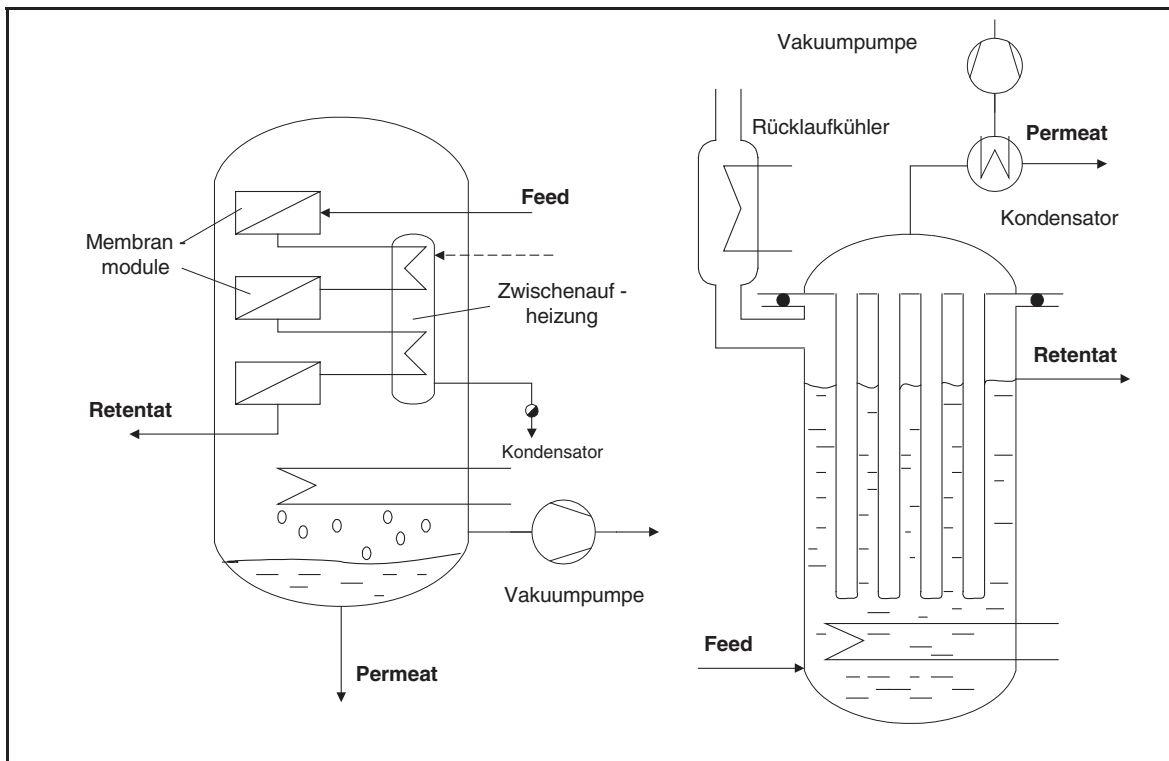


Abbildung 6-4: Verfahrensprinzipien für Pervaporationsanlagen

Die im folgenden vorgestellte Bilanzierung erfasst beide Verfahrensprinzipien. Die eingehenden und austretenden Wärmeströme sind in Abbildung 6-5 dargestellt.

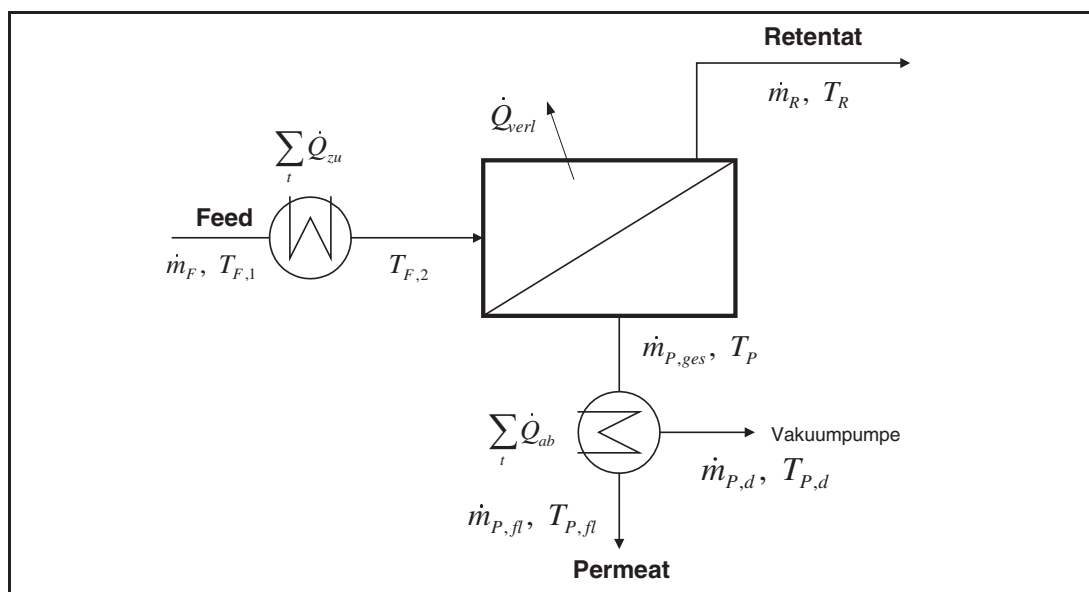


Abbildung 6-5: Wärmebilanz Pervaporationsanlage

Die Gesamtwärmebilanz einer PV-Anlage ergibt sich danach zu :

$$\dot{Q}_{m_F} + \sum_t \dot{Q}_{zu} = \dot{Q}_{m_R} + \sum_t \dot{Q}_{ab} + \sum_t \dot{Q}_{m_{p,fl}} + \sum_t \dot{Q}_{m_{p,d}} + \dot{Q}_{verl.} \quad (\text{Gl. 5-15})$$

mit

$$\sum_t \dot{Q}_{zu} \quad \text{Gesamtwärmebedarf für Beheizung des Feedstroms}$$

$$\sum_t \dot{Q}_{ab} \quad \text{Gesamtwärmeabfuhr für Kühlung der überhitzten Permeatdämpfe und Kondensation.}$$

Für die Rechnung mit kontinuierlicher Beheizung nach Variante 2 gilt für die Anzahl $t = 1, 2, \dots, T$ der Teilmodule der Gesamt-PV-Anlage: $T = 1$.

Folgende Annahmen werden für die Bilanz getroffen:

- vernachlässigbare Verlustwärmern im Modul ($\dot{Q}_{verl.} = 0$)
- vollständige Kondensation
- Anteil der Gaskühlung klein gegenüber Kondensationswärme
- vernachlässigbarer Temperaturabfall über Membran
- Einsatz des gleichen Kühlmediums für jede Stufe (bei Variante 1)
- Retentat der letzten Stufe wird nicht geheizt (bei Variante 1)
- $\Delta T_{\text{Kühlmittel}} = 10 \text{ K}$.

Die Dampfpermeation unterscheidet sich von der Pervaporation durch den dampfförmigen Feedzustand. Es wird isothermer Betrieb angenommen, womit eine Wärmezufuhr entfällt. Isotherme Betriebsweise liegt ebenfalls bei PV-Variante 2 vor. Für den nichtisothermen Fall nach Variante 1 ist eine Vorgabe der zugelassenen Gesamtabkühlung $\Delta T_{\text{Abkühlung}}$ des Retentats erforderlich.

Der gesamte Permeatstrom erfährt bei der Pervaporation einen Übergang in die Dampfphase. Die dem Feedstrom für die Verdampfung entzogene Wärme wird durch externen Heißdampf nachgeführt. Die benötigte Wärmebedarf entspricht der Verdampfungsenthalpie des Permeats bei Betriebsbedingungen abzüglich der zugelassenen Abkühlung des Retentats. Da der Fluß mit steigender Temperatur

zunimmt, wird die Pervaporation bei einer Temperatur nahe der thermischen Stabilitätsgrenze der Membran durchgeführt. Der ggf. für die Aufheizung des Feedstroms auf Betriebstemperatur benötigte Wärmebedarf kann somit noch hinzukommen (Gl. 5-16).

$$\dot{Q}_{\text{Heiz,ges}} = \dot{m}_{P,\text{ges}} \cdot \Delta h_{v,P,f} - \bar{c}_{p,R} \cdot \dot{m}_{R,\text{ges}} \cdot \Delta T_{\text{Abkühlung}} + \dot{m}_{F,\text{ges}} \cdot \bar{c}_{p,F} \cdot (T_{\text{Bet}} - T_F)$$

mit $\Delta h_{v,P,f}$ spezifische Verdampfungsenthalpie des Permeats bei Betriebsbedingungen

\bar{c}_p mittlere spezifische Wärmekapazität.

Der benötigte Kühlbedarf berechnet sich aus der Verdampfungsenthalpie des Permeatstroms unter Permeatbedingungen, d.h. Kondensationstemperatur und Gleichgewichtsdampfdruck:

$$\dot{Q}_{\text{Kühl,ges}} = \dot{m}_{p,\text{ges}} \cdot \Delta h_{v,P,p}, \quad (\text{Gl. 5-17})$$

wobei $\Delta h_{v,P,p}$ spezifische Verdampfungsenthalpie des Permeats bei Permeatbedingungen.

Abschließend sei nochmals betont, daß die – abgesehen von der Betriebstemperatur – bekannte, starke Abhängigkeit des Flusses von Feedkonzentration und Permeatdruck, der durch die Wahl des Kühlmediums vorgegeben ist, bei der Bilanzierung der PV und DP nicht einfließt, stattdessen eine realistische Vorgabe des Flusses für die gegebenen bzw. gewählten Bedingungen vorausgesetzt wird.

Abbildung 6-6 zeigt zusammengefaßt die Größen, die in die Shortcut-Berechnung eingehen sowie deren Ergebnisse, die die Grundlage für die im nächsten Abschnitt beschriebene Kostenrechnung bilden.

Die Genauigkeit der vorgestellten Berechnungsroutine läßt sich nicht pauschal abschätzen, da sie entscheidend von der Vorgabe der Werte Fluß und Selektivität oder Rückhaltung abhängt. Qualitativ läßt sich sagen, daß sie um so ungenauer wird, je höher die Aufkonzentrierung ist. In diesem Fall weichen die als konstant angenommenen Werte deutlich von den in der Realität beobachteten sich ändernden Werte ab, z.B. aufgrund des Einflusses der Änderung der feedseitige Konzentration über die Lauflänge

des Moduls. Die Effekte lassen sich über einen Mittelwert nur unzureichend beschreiben.

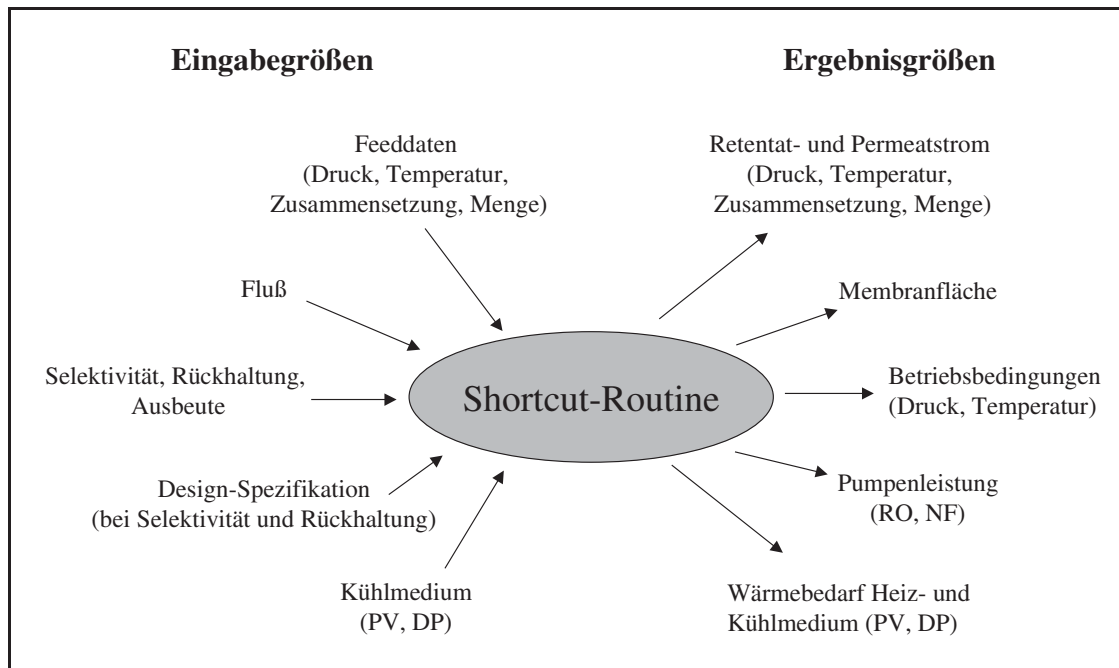


Abbildung 6-6: Eingabe- und Ergebnisgrößen der Shortcut-Berechnung

6.4 Kostenrechnung

Die Kenntnis der Betriebs- und Investitionskosten bietet die Möglichkeit, schon bei der Verfahrensentwicklung die Membrantrenntechnik mit anderen, konventionellen Grundoperationen zu vergleichen. Darüber hinaus können die Kosten verschiedener Trennschnitte bei Mehrstoffgemischen gegenübergestellt werden und neben der heuristischen Bewertung ein weiteres Entscheidungskriterium für die Auswahl geeigneter Trennschnitte darstellen. Dies ist deshalb interessant, da bei der Shortcut-Berechnung erstmals trennspezifische Größen eine Rolle spielen, somit qualitativ gut bewertete Trennschnitte sich aufgrund kleiner Flüsse oder geringer Selektivitäten als sehr kostenintensiv erweisen können.

Die Membrananlage wird als Teilprozeß eines Gesamtverfahrens oder Bestandteil eines Betriebsverbunds betrachtet. Alle benötigten Utilities stehen zur Verfügung.

Die Kosten können wie folgt aufgeschlüsselt werden:

a) Investitionsausgaben K_I

- spezifische Membrankosten K_{spez}

Der auf die Membranfläche bezogene Ansatz umfaßt alle Kosten der Erstinstallation eines kompletten Membranmoduls, beinhaltet damit die Kosten für Verrohrung, MSR-Technik, Pumpen, Wärmetauscher, etc.. Informationen zu den spezifischen Membrankosten können Herstellerangaben entnommen werden.

$$K_I = K_{spez} \cdot \text{Fläche} \quad (\text{Gl. 5-18})$$

mit K_{spez} = spezifische Membrankosten [DM/m²].

b) jährliche Betriebskosten

Zur Berechnung ist die Angabe einer jährlichen Betriebszeit N (in Stunden pro Jahr) erforderlich. Im einzelnen werden als Kostenfaktoren betrachtet und je nach Verfahren aufsummiert:

- Membranwechselkosten K_W

Die Trennleistung der Membran nimmt mit der Zeit ab, z.B. aufgrund von Alterungsprozessen oder nicht abreinigbaren Verschmutzungen. Im Regelfall werden Membranen nach einer Standzeit a ausgetauscht. Die Kosten setzen sich zusammen aus

$$K_W = \frac{K_{Membran} \cdot \text{Fläche}}{a} \quad (\text{Gl. 5-19})$$

mit $K_{Membran}$ = Membrankosten [DM/m²].

- Kosten für Utilities:

Bestimmt werden die Kosten durch Wahl der Utilities. Da der Heizdampf keinen direkten Einfluß auf die Leistung des Moduls hat, kann Dampf auf dem Druckniveau eingesetzt werden, der zur Erwärmung des Gemisches auf die ursprüngliche Betriebstemperatur ausreicht. Das Kühlmedium dagegen legt den Permeatdruck fest. Abbildung 6-7 verdeutlicht die Auswirkungen auf die Membranfläche (kleiner Permeatdruck bedeutet großer Fluss und kleine Fläche) und die Kosten. Die Wahl des Kühlmediums stellt damit ein Optimierungsproblem dar.

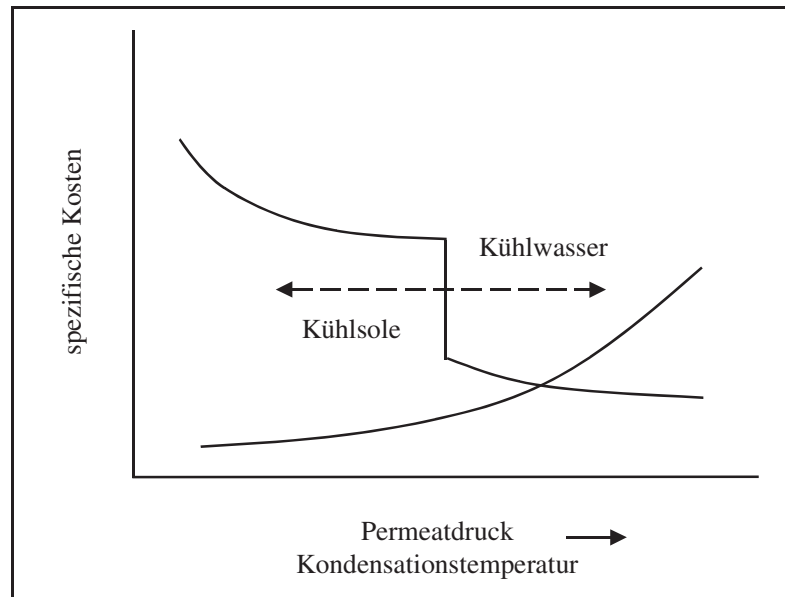


Abbildung 6-7: Kostenentwicklung für variierte Permeatdrücke /Vier95/

Für die Kostenberechnung ist anzusetzen:

- Kosten für Heizmedium K_{Heiz}

$$K_{Heiz} = \frac{\dot{Q}_{Heiz} \cdot K_D}{\Delta h_{v,D}} \cdot N \quad (\text{Gl. 5-20})$$

mit K_D = Heizdampfpreis [DM/t]

$\Delta h_{v,D}$ = Verdampfungsenthalpie Dampf.

- Kosten für Kühlmedium $K_{Kühl}$

$$K_{Kühl} = \frac{\dot{Q}_{Kühl} \cdot K_K}{\bar{c}_{p,K} \cdot (T_{K,aus} - T_{K,ein})} \cdot N \quad (\text{Gl. 5-21})$$

mit $K_K = \text{Kühlmittelpreis [DM/t]}$

- Stromkosten K_S

Darunter fallen Kosten für den Betrieb der Pumpen bei druckgetriebenen Verfahren. Sie ergeben sich aus dem Betriebsdruck p_{Betr} , dem Volumenstrom \dot{V}_F , dem Pumpenwirkungsgrad η und dem Strompreis K_{Strom} nach den Beziehungen

$$K_S = K_{Strom} \cdot P_{el} \cdot N \quad (\text{Gl. 5-22})$$

$$\text{mit } P_{el} = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}_F}{\eta} \quad (\text{Gl. 5-23})$$

$$\Delta p = p_{Betr} - p_F \quad (\text{Gl. 5-24})$$

Nochmals hingewiesen sei darauf, daß die erarbeitete Kostenberechnung für die Trennung mittels Membranen als überschlägige Abschätzung zu verstehen ist mit dem Anspruch, dem Benutzer erste Vorstellungen über die Größenordnung der zu erwartenden Kosten zu geben. Genauere Berechnungen sind erst nach Wahl der technischen Membranmodule und Festlegung der Anlagenkonfiguration möglich.

Auf Basis der einfachen Berechnungen lassen sich aber auch bei Vorgabe eines max. Kostenpunktes für die Membrantrennoperation, der sich z.B. aus einem Vergleich mit anderen Trennoperationen ergibt, umgekehrt überschlägige Aussagen ableiten, wie groß die Trennleistung einer Membran und/oder die Kosten der Membran sein müssen bzw. dürfen, damit sich ein Einsatz eines Membranverfahrens wirtschaftlich rechnet.

Abschließend sind alle Daten in einer graphischen Übersicht zusammengefaßt (Abbildung 6-8).

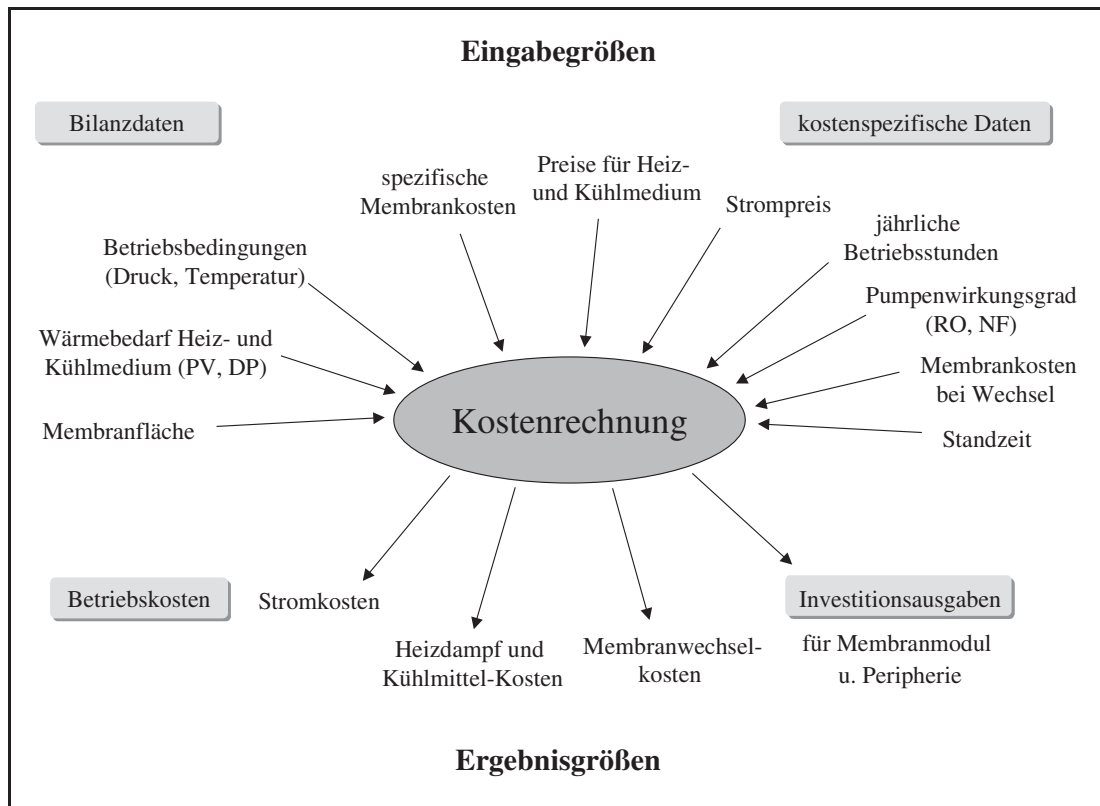


Abbildung 6-8: Eingabe- und Ergebnisgrößen der Kostenberechnung

7 Programmtechnische Umsetzung

7.1 Anwendungsbereich

Die in den Kapiteln 3 bis 6 vorgestellte Strategie unter Verwendung von Heuristiken, Datenbanken und Berechnungsalgorithmen ist in dem heuristisch-numerischen Beratungssystem MEMPERT (**MEM**brane **EXPERT**system) umgesetzt. MEMPERT kann sowohl als Komponente innerhalb des Prozeßsynthesewerkzeugs PROSYN[®] zur konzeptionellen Entwicklung von Gesamtverfahren genutzt werden (Abschnitt 7.4.2) als auch – dank der angewendeten Modultechnik – im Stand-alone Betrieb zur Bearbeitung konkreter Fragestellungen zur Membrantrenntechnik (Abschnitt 7.4.1). Die für MEMPERT entwickelten Modulbausteine (Kapitel 7.3) und deren Schnittstellen stehen ferner als Grundgerüst der als Kooperationskonzept geplanten „Membrane Toolbox“ zur Verfügung, die durch weitere Bausteine der anderen Projektpartner ergänzt wird.

Der Planungingenieur kann einerseits die Einzelkomponenten zum Design und zur Modulauswahl direkt aufrufen, andererseits sich von MEMPERT bei einer komplexen Fragestellung bei allen Entscheidungsschritten beginnend mit der Auswahl geeigneter Verfahren bis hin zum Design der gesamten Membrantrennanlage beratend leiten lassen. An allen Entscheidungspunkten werden von dem Beratungssystem konkrete, bewertete Lösungsvorschläge geliefert, die vom Benutzer mittels einer implementierten Erklärungsfunktion nachvollzogen werden können. Der Benutzer hat stets die Möglichkeit, in die Entscheidungsfindung einzugreifen. Eigene Ideen und Erfahrungen können zusätzlich eingebracht und deren Auswirkungen analysiert werden. Alle Ergebnisalternativen werden von dem Programm verwaltet und stehen jederzeit zur Ansicht zur Verfügung (vgl. Abschnitt 7.4.1).

MEMPERT ist sowohl als Werkzeug für Experten als auch Ingenieure mit geringen Fachkenntnissen geeignet. Der Anwender regelt über seine Eingabe den Grad der Beratung durch das System, so daß Experten schnell über – für sie bekannte – Teilaspekte hinweggehen können.

7.2 Entwicklungsumgebung

7.2.1 Entwicklungssoftware und Betriebssystem

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die genutzten Softwarekomponenten und deren Verwendung für das Programm MEMPERT.

Software	Verwendung
IF/Prolog	Heuristiken, Schnittstellen
Oracle-SQL	Moduldatenbank
Fortran 77	Berechnungsroutinen

Die deklarative Programmiersprache IF/Prolog bildet den eigentlichen Kern der Entwicklung, in der neben der heuristischen Komponente die Programmabfolge und Verwaltung inkl. Schnittstellen zu den anderen Sprachen realisiert wurde. Als Plattform zur Entwicklung kam ein Unix-Betriebssystem der Firma Sun (Solaris 2.6) zum Einsatz. Das Modul ist – wie auch alle anderen PROSYN[®]-Module – unter X-Windows verschiedener Unix Systeme lauffähig. Eine Portierung nach Windows/NT befindet sich z.Z. in der Umsetzung.

7.2.2 Module

Im Zusammenhang mit der Entwicklung und programmtechnischen Umsetzung heuristisch-numerischer Systeme am Lehrstuhl für Technische Chemie A der Universität Dortmund ist mit der Zeit eine umfangreiche Bibliothek vorgefertigter Routinen entstanden, die als Grundgerüst für Neuentwicklungen zur Verfügung stehen. Diese Routinen sind verschiedenen Modul-Komponenten zugeordnet, denen unterschiedliche Aufgaben zukommen. MEMPERT nutzt die im folgenden vorgestellten Module /Bonm98, Gott00/.

◆ **Stoffdatenverwaltung und -berechnungsmethoden**

Das Modul verwaltet alle Stoff- und Gemischdaten, die während des Problemlösungsprozesses zu einem Verfahren benötigt werden. Weiterhin werden sämtliche Zugriffe auf Stoffdatenbanken und Stoffdatenermittlungsroutinen über das Modul abgewickelt. Die zentrale Verwaltung der Daten gewährleistet eine konsistente Datenbasis und -erhaltung bei Nutzung verschiedener Programmbausteine des PROSYN[®]-Verbunds.

◆ **Allgemeine Utilities und Oberfläche**

Standardisierte Ein- und Ausgabemasken sowie die Oberflächenverwaltung der Fenster und Applikationen werden als *allgemeine Utilities* bereitgestellt. Zudem sind eine Reihe häufig verwendeter Routinen für die allgemeine Nutzung zusammengestellt.

◆ **Allgemeine Hilfe**

Dieses Modul stellt die Grundlage für allgemeine, modul- bzw. systemübergreifende Benutzerhilfen zur Verfügung. Kontextbezogene Hilfetexte können zu jedem Zeitpunkt einer Bearbeitung über den „Hilfe“-Button im Programmfenster aufgerufen werden und bieten Unterstützung (Verständnis, Eingabehilfen) bei Fragen des Systems an den Benutzer.

◆ **Grafik-Utilities**

Diese Modul-Komponente beinhaltet eine Toolbox für die Gestaltung von Grafiken zur visuellen Darstellung von Diagrammen, technischen Skizzen, Fließbildern, etc..

◆ **Erklärungskomponente**

Die Erklärungskomponente stellt eine Toolbox zur Programmierung der Erklärungsfunktion zur Verfügung, in der die Methodik der Abarbeitungsstrategie heuristisch-numerischer Systeme implementiert ist. Bei dieser wird die Abarbeitung von Fragestellungen in drei Arbeitsschritte untergliedert. Im ersten Schritt hat der Benutzer die Möglichkeit, Anfragen des Systems direkt durch Eingaben zu beantworten, womit die Abarbeitung beendet ist. Fehlt die Kenntnis zur Beantwortung der Frage, kann über

einen „*unbekannt*“-Button die Abarbeitung von Heuristiken zur Systemermittlung von Ergebnissen aktiviert werden (Schritt 2). Diese werden im letzten Schritt zusammengestellt und dem Benutzer angezeigt, der sie bestätigen, ändern oder durch eigene Eingaben überstimmen kann. Die Quellen aller Ergebnisse und Eingaben werden über die Erklärungskomponente protokolliert. Um die Systementscheidungen transparent zu machen, ist eine Visualisierung gesamter Entscheidungsbäume und eine Zusammenstellung aller entscheidungsrelevanten Kriterien in nachvollziehbarer Form enthalten.

Ziel der Verwendung der Modul-Bibliothek ist es, die Kompatibilität aller heuristisch-numerischen Systeme des PROSYN[®]-Verbunds untereinander zu gewährleisten und die Einbindung neuer Einzelkomponenten wie MEMPERT zu erleichtern. Schnittstellen zur Kommunikation zwischen den Modulen bzw. zum Aufruf von Modulen sind Bestandteil der Bibliothek. Die Module sind offen und können durch eigene Routinen unter Beachtung der jeweiligen Standards ergänzt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Datenbanken und Berechnungsmethoden sind je nach ihrer Funktionalität in obigen Modulen integriert oder als eigenständiges Modul umgesetzt worden (vgl. Kapitel 7.3).

7.2.3 Erweiterung des Stoffdatenversorgungsmoduls zur Beschreibung von Ionen

Die zum Zeitpunkt der Bearbeitung vorliegende Version zur Stoffdatenversorgung und -verwaltung im sogenannten Blackboard-Verwaltungs-Modul (BVM) war beschränkt auf ungeladene Stoffverbindungen, deren eindeutige Identifikation mittels Stoffdatenbanken anhand der CAS-Nummer erfolgte /Trot00/. Ungeladene Stoffe werden innerhalb des Moduls als Stofftyp „Stoff“ verwaltet. Die Zuordnung des Stofftyps ist für die Bereitstellung von Berechnungsroutinen von Bedeutung. Um die Behandlung von Ionen zu ermöglichen, wurde das Modul um den Stofftyp „Ion“ erweitert. Da CAS-Nummern für Ionen nicht existieren, Ionen aber im Gegensatz zu ungeladenen Stoffen eindeutig anhand der Summenformel zu identifizieren sind, wird für die Identifikation die Summenformel herangezogen, für deren Schreibweise strikte Regularien bestehen

(SO₄²⁻ zulässig, SO₄²⁻ nicht zulässig). Ionen werden von ungeladenen Stoffen automatisch anhand des Ladungszustands „+“ oder „-“ erkannt und entsprechend verwaltet. Zur Prüfung der Existenz von eingegebenen Ionen wird ein Vergleich mit in einer Datenbank abgelegten, bekannten Ionen durchgeführt (zur Datenbank siehe 6.3.3). Den als Stofftyp „Ion“ verwalteten Ionen lassen sich einige typische Stoffdaten zuordnen, wie z.B. Ladung (positiv oder negativ), Wertigkeit (einwertig, zweiwertig, etc.), Ionenradius oder Ionenstärke. Die Erweiterung des BVM auf Ionen war eine Anforderung, um Membranverfahren bearbeiten zu können. Da das BVM-Modul die zentrale Verwaltung von Daten für alle Teilsysteme von PROSYN[®] darstellt, steht die Funktionalität der Beschreibung von Ionen auch diesen zur Verfügung.

Salze, Säuren und Basen können z.Z. nur in einer Summenformeldarstellung ohne Klammern (z.B. Ca O₂ H₂) eingegebenen werden, da Klammern vom System nicht erkannt werden. Eine Umstellung zur Eingabe von Formeln vom Typ Ca(OH)₂ oder K₃[Fe(CN)₆] ist geplant.

7.3 Programmstruktur

7.3.1 Aufbau des Systems

Hinsichtlich der Programmstruktur läßt sich MEMPERT in die Bereiche

- heuristische Module
- numerische Module
- Datenbanken

untergliedern.

Abbildung 7-1 verdeutlicht, für welche Arbeitsschritte innerhalb der Bearbeitungsstrategie diese drei Programmbereiche, die unterschiedliche Informationsarten repräsentieren (vgl. Kapitel 3), gezielt zum Einsatz kommen. Ferner wird die Verknüpfung mit bzw. Integration von anderen Modulen aufgezeigt.

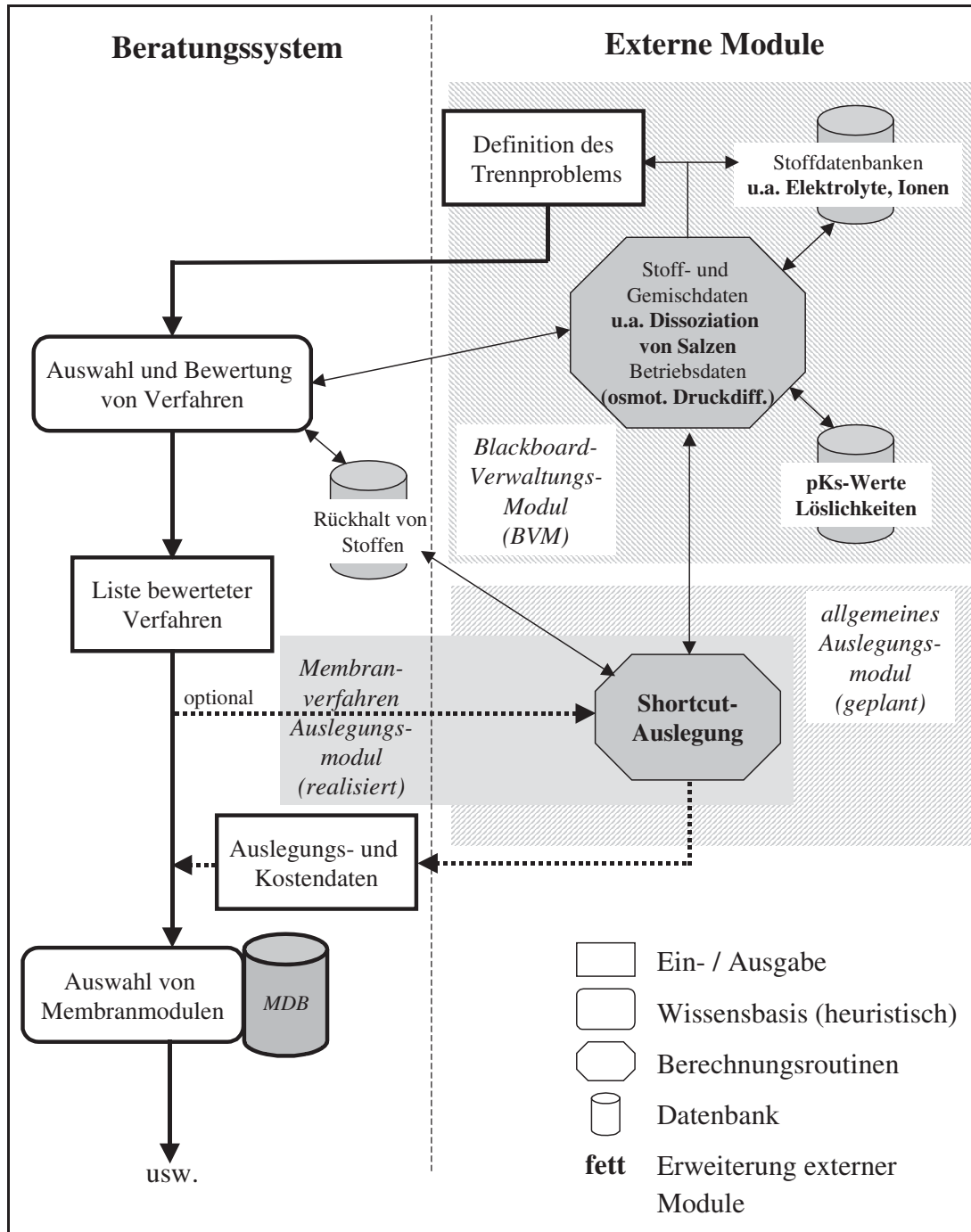


Abbildung 7-1: Aufbau des heuristisch-numerischen Systems MEMPERT, reduziert auf die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Arbeitsschritte bzw. Programmkomponenten

Heuristische Module dienen der Auswahl und Bewertung von Verfahren sowie von Membranmodulen. Für erstgenannten Punkt sind die Wissensbasen und deren Struktur ausführlich in Kapitel 5 erläutert worden. Die Auswahl und Bewertung von Modulen ist Gegenstand der Arbeit von Kadereit /Kade02/.

Numerische Berechnungsroutinen werden auf der einen Seite für die Bestimmung benötigter Stoff- und Gemischdaten und der osmotischen Druckdifferenz genutzt. Die erarbeiteten Routinen (Abschnitt 7.3.2) sind im BVM implementiert worden. Auf der anderen Seite basiert die komplette Auslegung von Membranverfahren nach Kapitel 6 auf Berechnungsroutinen. Für die Auslegungsrechnungen ist ein eigenständiges Modul erstellt worden, welches als Bestandteil in ein geplantes übergeordnetes Auslegungsmodul sämtlicher Verfahren einfließen soll. Das Modul kann unabhängig vom Programm MEMPERT für gezielte Fragestellungen zum Design aufgerufen werden.

Bei den Datenbanken kann zwischen Stoffdatenbanken und der Moduldatenbank unterschieden werden. Erstere werden für die Berechnung von Stoffdaten benötigt, sie sind Bestandteil des BVM. Die Moduldatenbank ist analog zum Auslegungsmodul als separates Modul mit Ein- und Ausgabe erstellt worden, welches auch eigenständig aufgerufen und genutzt werden kann.

7.3.2 Berechnungsroutinen

➤ Berechnungen zur Ionenkonzentration und Ausfällung

Die im Rahmen der Arbeit erstellte Abschätzung zur Ionenkonzentration und Ausfällung von Salzen basiert auf der Theorie idealer Elektrolyte /Falk71/. Bevor auf die berücksichtigten Modellvorstellungen eingegangen wird, sei zunächst die Vorgehensweise verdeutlicht.

1. Zerlegung aller als dissoziierend definierten Stoffe in Ionen: für Säuren mittels der Datenbank zur Säurestärke, für Salze mittels der Elektrolytdatenbank (vgl. Abschnitt 7.3.3)
2. Generierung und Anzeige aller möglichen Ionenpaarkombinationen, Selektion der zu berücksichtigenden Paare durch Benutzer
3. Bestimmung der Löslichkeitsprodukte und Dissoziationskonstanten anhand von Datenbankeinträgen und/oder Benutzereingaben
4. Berechnung der Konzentration aller Ionen, nicht dissoziierter Säuren und ggf. ausgefallener Salze.

Grundlage der Beschreibung der Löslichkeit von Salzen in Wasser bildet die Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung von Nernst: Ein Salz der Form $A_m B_n$ dissoziiert entsprechend der Gleichgewichtskinetik zu



Nach dem Massenwirkungsgesetz

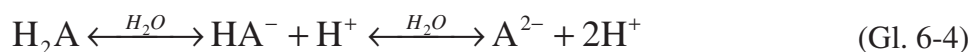
$$K_c = \frac{c(A^{n+})^m \cdot c(B^{m-})^n}{c(A_m B_n)} \quad c = \text{Konzentration [mol/l]} \quad (\text{Gl. 6-2})$$

und unter der Annahme, daß die Konzentration des undissoziierten Teils des Salzes in der Lösung konstant ist, erhält man für das „stöchiometrische“ Löslichkeitsprodukt,

$$K_{L,A_m B_n} = K_c \cdot c(A_m B_n) = c(A^{n+})^m \cdot c(B^{m-})^n \quad (\text{Gl. 6-3})$$

mit dessen Kenntnis im Falle der Überschreitung die Konzentration des Salzes und der Ionen bestimmt werden kann. Bei Nichtüberschreitung des Wertes ergibt sich die Konzentration eines Ions – unter Beachtung der Stöchiometrie – aus der Konzentration des eingegebenen Stoffes. Die in Fortran 77 erstellte Routine ist zur Zeit beschränkt auf aus zwei Ionen bestehende Salze. Komplexe werden nicht beachtet. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit findet sich in den tabellierten Löslichkeitsprodukten. Mögliche Umsalzungseffekte (Ausfällung schwerlöslicherer Salze bei Zugabe weiterer, evtl. auch anderer Ionen), die in dem Ansatz nach Nernst enthalten sind, werden berücksichtigt.

Die elektrolytische Dissoziation von Säuren wird – bei Vorgabe eines pH-Wertes – auf Basis des Massenwirkungsgesetzes für Säure-Base-Reaktionen aus der Säurestärke K_S („stöchiometrische“ Dissoziationskonstante) ermittelt. Bei mehrprotonigen Säuren sind die auftretenden Dissoziationsstufen zu beachten. Dies sei am Beispiel einer zweiprotonigen Säure erläutert:



$$K_{S1} = \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})} \quad (\text{Gl. 6-5})$$

$$K_{S2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} \quad (\text{Gl. 6-6})$$

Statt der Säurestärke K_S wird meist der negative logarithmische Exponent $\text{p}K_S$ (Säure-Exponent) angegeben:

$$\text{p}K_S = -\log K_S \quad (\text{Gl. 6-7})$$

Die dargestellten Berechnungsvorschriften beschreiben das ideale Verhalten von Elektrolyten, d.h. Wechselwirkungen bzw. Kopplungseffekte zwischen Ionen und Wärmetönung werden nicht erfaßt. Zur Wiedergabe des realen Verhaltens sind allgemein die Konzentrationen durch Aktivitäten a zu ersetzen:

$$a = \gamma c \quad \gamma = \text{Aktivitätskoeffizient} \quad (\text{Gl. 6-8})$$

Der Aktivitätskoeffizient ist normalerweise kleiner eins und strebt mit zunehmender Verdünnung (ideale Lösung) gegen eins, so daß Aktivität und Konzentration in Näherung gleich sind. Der Koeffizient läßt sich für ein z -fach geladenes Ion i durch die Beziehung

$$\log \gamma_i = -\frac{0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{Gl. 6-9})$$

gut abschätzen, wenn die nach

$$I = 0,5 \cdot \sum_i (z_i^2 \cdot c_i) \quad (\text{Gl. 6-10})$$

definierte Ionenstärke I der wäßrigen Elektrolytlösung den Werte 0,1 nicht überschreitet. Bei höheren Konzentrationen sind weitere Korrekturgrößen einzuführen /Verf86/. Die obige Methodik darf in solchen Fällen nur als grobe Abschätzung verstanden werden.

➤ Berechnung des osmotischen Drucks

Für die Berechnung des osmotischen Drucks stehen verschiedene Berechnungsmethoden zur Verfügung, die sich in ihren Gültigkeitsbereichen unterscheiden (vgl. Tabelle 7-1, mit: π = osmotischer Druck, R = allg. Gaskonstante, T = Temperatur, \tilde{V} = partielles molares Volumen):

Methoden	Gültigkeitsbereich	Formel	Quelle
Definition		$\pi_L = -\frac{RT}{\tilde{V}_{LSM}} \cdot \ln(\gamma_{LSM} \cdot x_{LSM})$ $\gamma = \text{Aktivitätskoeffizient}$ $x = \text{Molanteil}$	/Muel86/ /Raut81/ /Step92/
unendliche Verdünnung	- idealverdünnte Lösungen (Elektrolyt + organisch) - keine Dissoziation	$\pi_L = \frac{RT}{\tilde{V}_{LSM}} \cdot \sum_i x_i = RT \cdot \sum_i c_i$ $x = \text{Molanteil}$ $c = \text{Molarität}$	/Falk71/ /Muel86/ /Raut81/
van't Hoff	- ideale Elektrolyte - Berücksichtigung der Dissoziation über Faktor	$\pi_L = \frac{RT}{\tilde{V}_{LSM}} \cdot \sum_i (x_i \cdot \beta_i)$ $\beta_i = 1 + \alpha_i \cdot (\nu_i - 1)$ $x = \text{Molanteil}$ $\beta = \text{van't Hoff'scher Faktor}$ $\alpha = \text{Dissoziationsgrad}$ $\nu = \text{Zahl der Ionen pro dissoziiertem Molekül}$	/Falk71/ /Muel86/ /Raut81/
Lewis, Bjerrum	- reale Elektrolyte	$\pi_L = \theta \cdot \frac{RT}{\tilde{V}_{LSM}} \cdot M_{LSM} \cdot \sum_i (\nu_i \cdot b_i)$ $\theta = \text{osmotischer Koeffizient}$ $M = \text{Molgewicht}$ $b = \text{Molalität}$ $\nu = \text{Zahl der Ionen pro dissoziiertem Molekül}$	/Falk71/ /Kory93/ /Muel86/ /Verf86/

L = Lösung, LSM = Lösungsmittel, i = Komponente i ohne Lösungsmittel

Tabelle 7-1: Berechnungsformeln zum osmotischen Druck

Die osmotische Druckdifferenz ergibt sich aus der Differenz der osmotischen Drücke für Retentat- und Permeatseite. Für die Berechnung ist die Vorgabe der Rückhalte aller Komponenten mit Ausnahme des Lösungsmittels (besser: bevorzugt permeierende Komponente) erforderlich. Die Abschätzung der maximal möglichen Aufkonzentrierung erfolgt iterativ, wobei vereinfacht konstante, konzentrationsunabhängige Rückhalte angenommen werden.

➤ Berechnung von Molarität und Molalität

Im Zusammenhang mit den Berechnungen zur Ionenkonzentration und zum osmotischen Druck sind Umrechnungen zwischen den Konzentrationsmaßen Mol- und Massenanteil und den dort verwendeten Maßen Molarität (mol/l) bzw. Molalität (mol/kg Lösungsmittel) durchzuführen. In der folgenden Tabelle 7-2 sind die Umrechnungsformeln zusammengestellt (ρ = Dichte, M = Molgewicht, LSM = ein oder mehrere Lösungsmittel):

Basis	Molarität c [mol/l]	Molalität b [mol/kg]
Massenanteil w	$c_i = \rho \cdot \frac{w_i}{M_i}$	$b_i = \frac{w_i}{M_i \cdot \sum w_{LSM}}$
Molanteil x	$c_i = \rho \cdot \frac{x_i}{\sum (x_j \cdot M_j)}$	$b_i = \frac{x_i}{\sum (x_{LSM} \cdot M_{LSM})}$

Tabelle 7-2: Umrechnung zwischen Konzentrationsmaßen

7.3.3 Datenbanken

➤ Stoffdatenbanken

Für die Stoffidentifikation und die Berechnungen zur Dissoziation von Säuren und Salzen bzw. zum Ausfällen von Salzen nach obiger Vorgehensweise sind drei Datenbanken erstellt worden, die im folgenden kurz erläutert werden (Abbildung 7-2). Allen Datenbanken ist gemein, daß ihre Gültigkeit auf wäßrige Systeme (Elektrolytlösungen) beschränkt ist.

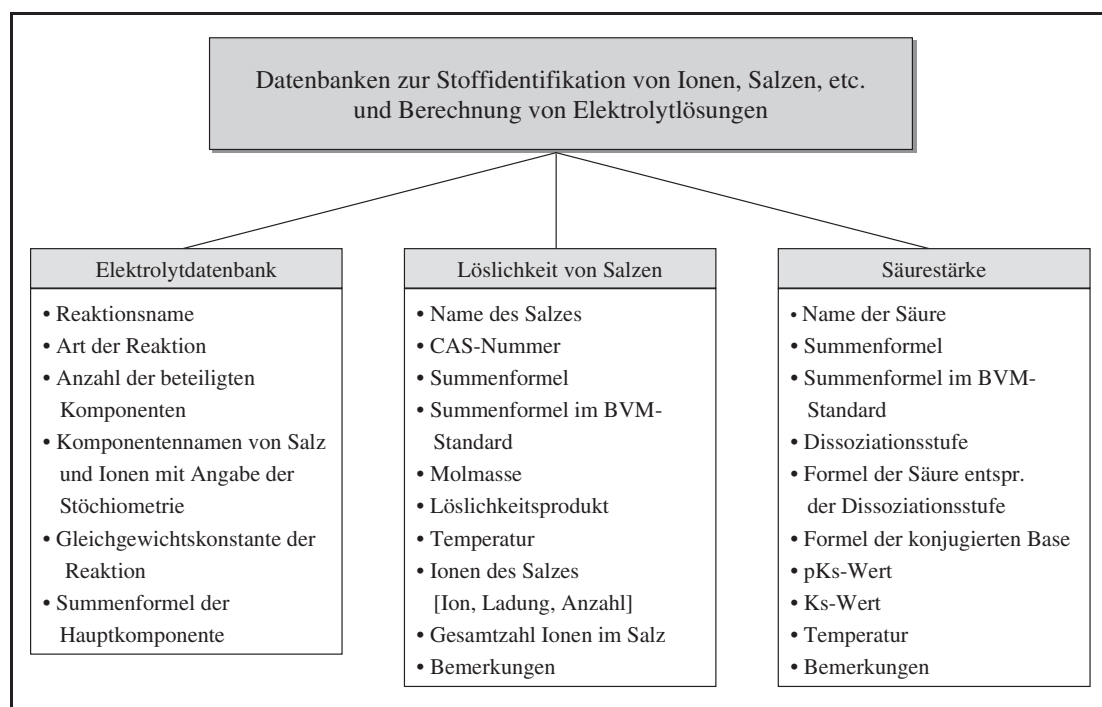


Abbildung 7-2: Stoffdatenbanken des Systems

Elektrolytdatenbank:

In der Elektrolytdatenbank ist eine Zuordnung von nicht dissoziierten Elektrolyten (Komponentenname und Summenformel) mit den zugehörigen Ionen (dissoziierte Form des jeweiligen Elektrolyts mit Summenformeln der beteiligten Ionen) erstellt. Anhand der Einträge werden über einen Programmalgorithmus alle prinzipiell möglichen im System vorkommenden Ionen, Salze, Basen und Säuren (mit Dissoziationsstufen) generiert, die zur Auswahl für die weitere Untersuchung des Zulaufgemisches stehen. Informationen zu den Elektrolyten (Anzahl > 800) sind der Literatur /Holl85/ entnommen.

Löslichkeit von Salzen:

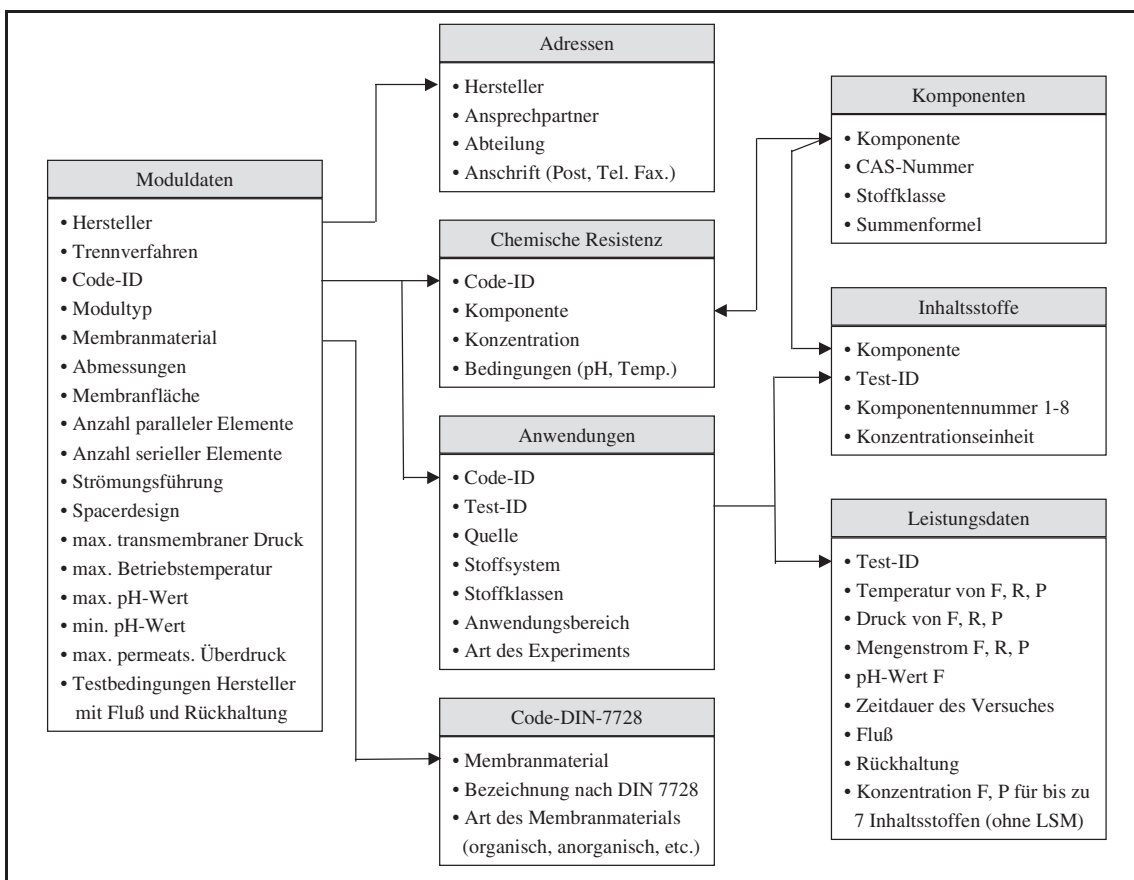
Die Datenbank enthält Einträge zu Löslichkeitsprodukten von Salzen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten entstammen im wesentlichen der Sammlung elektrochemischer Daten von Dobos /Dobo75/. Der Datenbestand umfaßt über 800 Einträge bei 520 verschiedenen Salzen.

Säurestärke:

Säurestärken gängiger organischer und anorganischer Säuren und Basen (Umfang > 60) bei verschiedenen Temperaturen mit Berücksichtigung von Dissoziationsstufen sind aufgelistet. Die Daten sind Tabellen von Dobos und Müller entnommen /Dobo74, Muel86/.

➤ Moduldatenbank

Gegenstand der Arbeit war die Übertragung der am Arbeitsbereich Apparatebau der TUHH als 4D-Datenbank (Software der Firma 4th Dimension) erstellten Module Data Base in eine Oracle Umgebung. Dies war notwendig, um einen Datenaustausch zwischen den Wissensbasen, Auslegungsrechnungen und der Moduldatenbank in der UNIX-Entwicklungsumgebung zu gewährleisten. Dabei konnte auf bereits in der Forschungsgruppe existierende Schnittstellen zu Oracle zurückgegriffen werden. Abbildung 7-3 zeigt die Struktur der in Oracle erstellten Datenbank.



F: Feed, R: Retentat, P: Permeat, LM: Lösungsmittel

Abbildung 7-3: Struktur der Moduldatenbank /Kade02/

7.4 Arbeitsweise des Beratungssystems

Das heuristisch-numerische System MEMPERT kann sowohl Stand-alone als unabhängiges Beratungssystem zur Auswahl und Auslegung von Membranverfahren als auch im Verbund kooperierender heuristisch-numerischer Beratungssysteme PROSYN[®] bei der Generierung kompletter Verfahrensfliessbilder eingesetzt werden.

7.4.1 Programmablauf im Stand-alone Betrieb

Die Systemabarbeitung ist benutzerorientiert. Sämtliche Bearbeitungsschritte des Systems werden über das Hauptmenü gestartet. Dieses ist nach Funktionalitäten unterteilt in fünf Hauptmenüpunkte, deren Untermenüpunkte zum Start bzw. Aufruf einer Aktion über Pull-Down-Menüs angewählt werden können (Abbildung 7-4).

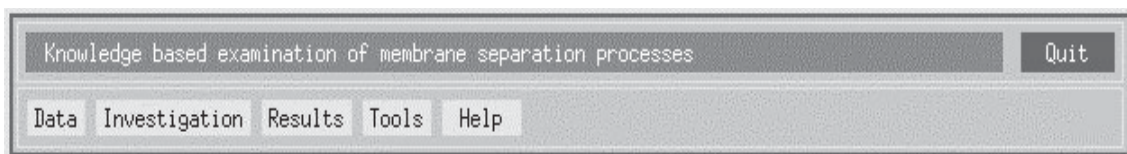


Abbildung 7-4: Hauptmenü von MEMPERT

Eine Sitzung startet mit der Öffnung eines neuen Projektes unter dem Hauptmenüpunkt *Data*. Alle zur Bearbeitung des Projektes erforderlichen Basisdaten (Feedzusammensetzung, Stoffdaten, etc.) sind einzugeben und werden projektbezogen abgespeichert. Neben dem Start neuer Projekte können auch bereits zuvor eingegebene Projekte geladen werden. Der Menüpunkt enthält weiterhin die Unterpunkte *Defaults*, *Utilities* und *Presets*. Unter *Defaults* werden verschiedene Standardeinstellungen für ein Projekt definiert. Sowohl die Anwendungsgrenzen nach Tabelle 4-2, die Angabe des maximal zulässigen osmotischen Drucks für NF und RO als auch Zuordnungen von Werten zu den in den Heuristiken verwendeten qualitativen Größen wie z.B. dem Anteil („sehr hoch“, „hoch“, ...) sind dort vorgegeben und können vom Benutzer geändert werden. Damit besteht die Möglichkeit, die Kriterien in den Heuristiken in gewissem Umfang nach eigenem Ermessen anzupassen. Unter dem Menüpunkt *Utilities* sind

Daten über die für den Membranprozeß zur Verfügung stehenden Heiz- und Kühlmedien (Druck, Temperatur, Kosten, etc.) sowie den Strompreis in einer Liste zusammengestellt, die für die Kostenrechnung benötigt werden. Weiterhin die Benutzung des Tools betreffende Voreinstellungen zur Oberfläche (Protokollfenster) oder Druckerauswahl sind unter *Presets* spezifiziert.

Die inhaltliche Bearbeitung der Aufgabenstellung erfolgt unter dem Menüpunkt *Investigation*. Die Untermenüpunkte entsprechen den Bearbeitungsschritten der heuristisch-numerischen Strategie nach Kapitel 3. Jeder Bearbeitungsschritt kann inklusive aller bis dahin ermittelten Daten als eigene Alternative gespeichert werden (Abbildung 7-5).

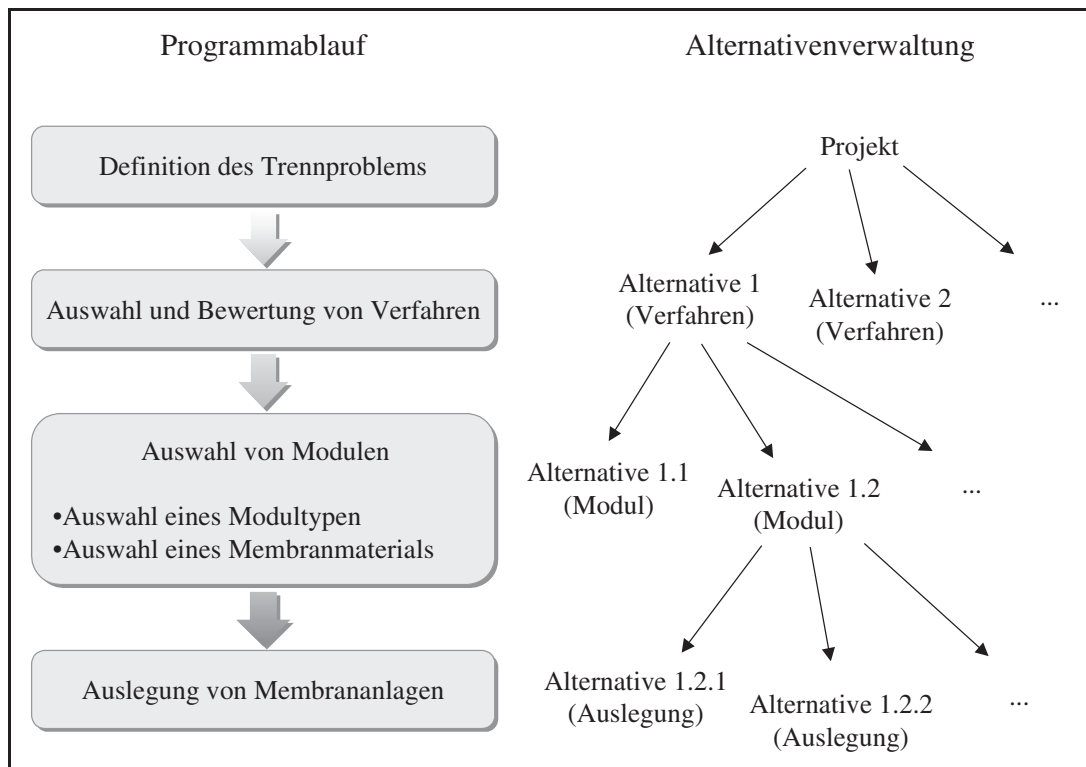


Abbildung 7-5: Alternativenverwaltung

Die Ergebnisse zu jeder Bearbeitungsebene eines Projektes können unter dem Hauptmenüpunkt *Results* eingesehen werden. Weiterhin ist ein Einblick in die Entscheidungsfindung (Abarbeitung der Heuristiken, Erklärungskomponente) möglich.

Der Menüpunkt *Tools* enthält die Aufrufe zum Start der Einzelkomponenten „Moduldatenbank“ und „Auslegung/Simulation“. Zusätzlich können das BVM zur Berechnung spezieller Stoffdaten und eine Projektverwaltung aufgerufen werden.

Unter *Help* befinden sich allgemeine Benutzerhilfen zur Anwendung des Programms.

7.4.2 Betrieb im Verbund

Die in Kapitel 3.2 vorgestellte Branch-and-Bound Strategie der Prozeßsynthese zur Entwicklung konzeptioneller Verfahrensfließbilder ist in dem heuristisch-numerischen Programmverbund PROSYN[®] umgesetzt /Sche96, Sche97c/. PROSYN[®] besteht aus einer Vielzahl eigenständiger Systeme, jeweils spezialisiert auf ein Teilgebiet, die einem projektleitenden und koordinierenden Manager untergeordnet sind. MEMPERT stellt das Spezialmodul für Membranprozesse im Themengebiet Trenntechnik dar (Abbildung 7-6).

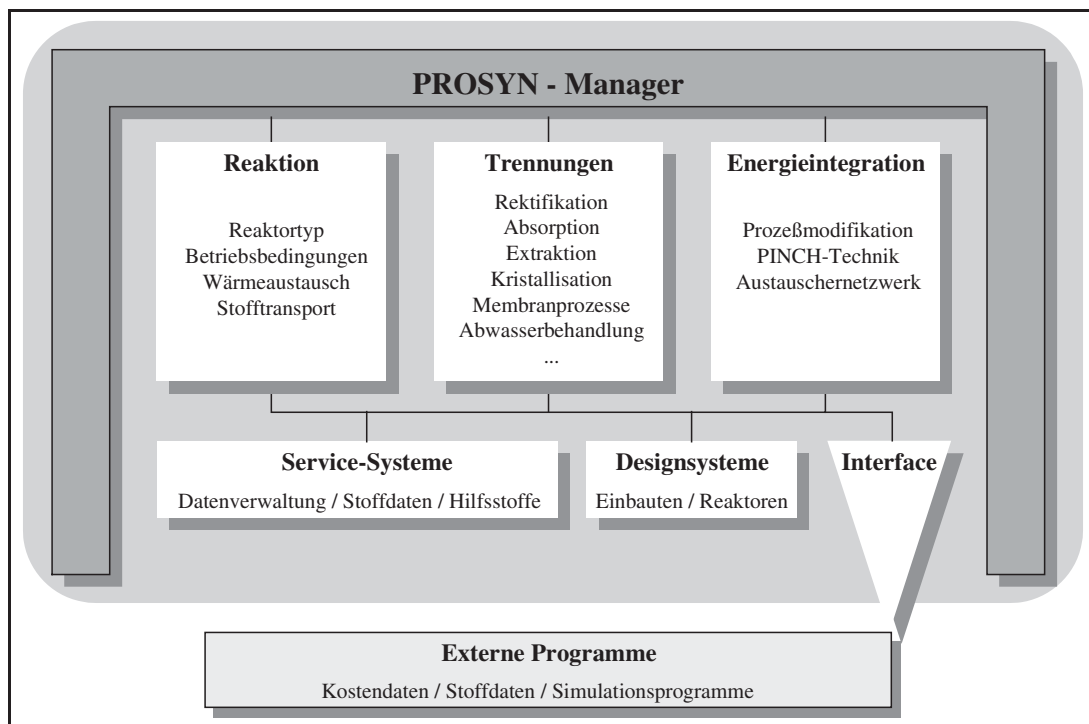


Abbildung 7-6: Programmverbund PROSYN[®]

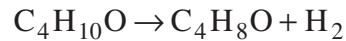
Ermittlungsziel und Randbedingungen sind dem PROSYN-Manager bekannt, der die Aufgabe der Generierung von Prozeßalternativen übernimmt. Dazu besitzt der Manager ein breites Wissen über das gesamte Aufgabengebiet, das ihm – auf Basis einer vergleichenden Betrachtung – ermöglicht zu entscheiden, welche Operationen für die jeweiligen Aufgabenstellungen innerhalb der Abarbeitung am besten geeignet sind. Im Verbundbetrieb übernimmt er somit die Auswahl und Bewertung sowie überschlägige Auslegung von Membranverfahren (Phase 1 in Abbildung 3-4). Erst bei Detailfragen zu einem Themengebiet, im konkreten Fall zur Auswahl von Membranmodulen und dem Design der Anlage (Phase 2), werden die Spezialisten-Systeme wie MEMPERT aufgerufen.

8 Anwendungsbeispiel

Anhand eines Fallbeispiels soll die Vorgehensweise des Programms MEMPERT zur Auswahl, Potentialbewertung und überschlägigen Auslegung von Membranverfahren demonstriert werden. Als Trennaufgabe ist ein Prozeßschritt innerhalb der Synthese von MEK ausgewählt worden. Nach der Philosophie der heuristisch-numerischen Prozeßsynthese – Generierung von Verfahrensalternativen durch Betrachtung verschiedener Grundoperationen in jedem Stadium der Verfahrensplanung – ist auch der Einsatz der Membrantrenntechnik für jede Trennaufgabe zu prüfen. Das Beispiel stellt kein „klassisches“, d.h. aus der Literatur bekanntes Trennproblem für Membranverfahren dar. Da eine Vielzahl der in der Literatur beschriebenen „typischen“ Trennaufgaben (u.a. Wasser-Essigsäure, Wasser-Ethanol, Ölemulsion und Meerwasserentsalzung) mit dem Tool bereits während der Entwicklungsphase bearbeitet wurden, um dieses auf Richtigkeit (Ermittlung korrekter Ergebnisvorschläge) zu überprüfen, ist an dieser Stelle bewußt ein Beispiel gewählt worden, an dem sich die Stärke des Tools innerhalb einer Prozeßsynthesestudie anschaulich demonstrieren läßt. Ob ein Membrantrennverfahren für die betrachtete Aufgabenstellung letztendlich zum Einsatz kommt, hängt von der Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens ab. Die Gesamtbetrachtung ist nicht Gegenstand dieser Arbeit und wird in dem Beispiel nicht weiter verfolgt. Das Programm liefert aber alle Rahmenbedingungen, um Membranprozesse bei der Prozeßplanung einbeziehen zu können. Ziel ist es aufzuzeigen, wie eine systematische Analyse zum Einsatz von Membranverfahren abläuft.

8.1 Problembeschreibung

Betrachtet wird die Synthese von MEK (Methyl-Ethyl-Keton), einem bedeutendem Keton, welches u.a. Anwendung als Lack- und Harzlösemittel und bei der Entparaffinierung von Schmierölen findet /Weis76/. Großtechnisch wird MEK hauptsächlich durch katalytische Gasphasendehydrierung von 2-Butanol gewonnen /Ullm01/:



Der Umsatz der Reaktion liegt im Bereich von 90 %. Aus diesem Grund muß in der Aufarbeitung das Produkt MEK von dem nicht umgesetzten Butanol getrennt werden. Abbildung 8-1 zeigt das Blockschema einer anhand einer Prozeßsynthesestudie ermittelten Verfahrensalternative /Wolf94/.

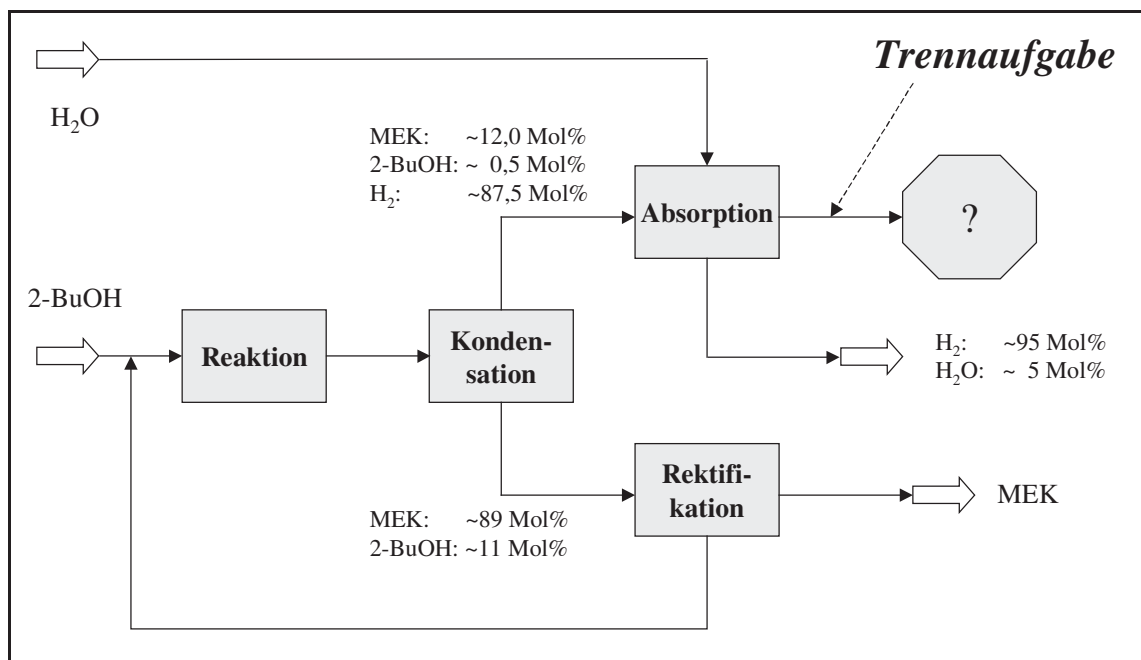


Abbildung 8-1: Verfahrensalternative MEK-Produktion /Pros00/

Nach der Kondensation des Reaktorausstrittsstroms wird der gasförmige Strom mit Wasser gewaschen, um die Restmenge (Anteil ca. 8 Gew. %) des nicht auskondensierten Produktes zu gewinnen. Diese Alternative zeichnet sich im Unterschied zu anderen Verfahrensalternativen wie einer nachgeschalteten Kondensation mit Ammoniak oder einer Wäsche mit dem Edukt 2-Butanol dadurch aus, daß Produktverlust an MEK (2. Kondensation) oder Verlust an Lösungsmittel bei der Absorption (Wäsche mit 2-Butanol) vermieden werden kann /Sche00/. Der verbleibende Gasstrom bestehend aus Wasser und Reaktionsprodukt H₂ enthält keine Wertprodukte und kann einer Verbrennung zugeführt werden. MEK ist vollständig im Waschwasser gelöst. Die Zusammensetzung und der Zustand des Stroms sind wie folgt (Tabelle 8-1):

Zusammensetzung		Massenanteil	Molanteil
2-Butanol		0,007	0,002
MEK		0,188	0,055
Wasser		0,805	0,943
Zustand			
Temperatur	[K]	316,16	
Druck	[MPa]	0,1013	
Phasenzustand	[-]	flüssig	
Massenstrom	[kg/h]	4368,11	

Tabelle 8-1: Stromdaten des Trennproblems

Da das Gemisch bezüglich seines thermodynamischen Verhaltens zwei binäre Azeotrope (Wasser/2-Butanol und Wasser/MEK) aufweist (vgl. Abschnitt 8.3), gestaltet sich eine destillative Trennung sehr aufwendig. Eine attraktive Verfahrensalternative stellt die Extraktion zur Abtrennung des Wassers dar; als Lösungsmittel kann z.B. 1,1,2-Trichlorethan verwendet werden /Pros00/. Dabei entsteht neben dem nahezu reinen Wasser (Molanteil > 99 %) ein Stoffgemisch, in dem sich hauptsächlich MEK befindet. Dessen Aufarbeitung ist wiederum aufgrund des Gemischverhaltens (Azeotropie) aufwendig. Statt der Extraktion soll in diesem Beispiel daher die Trennung mittels Membranverfahren untersucht werden. Diese scheinen auf den ersten Blick deshalb vielversprechend zu sein, weil mit ihnen eine Abtrennung des „azeotropbildenden“ Wassers aus dem Gemisch möglich ist, was die nachfolgende Aufarbeitung zur Gewinnung von MEK erleichtern würde.

8.2 Auswahl von Membrantrennverfahren

Für die Auswahl möglicher Membrantrennverfahren sind zusätzliche Angaben zur Charakterisierung des Feeds erforderlich (vgl. Kapitel 4.3). Folgende Benutzereingaben werden getroffen:

- Dissoziation von Inhaltsstoffen keine Dissoziation
- Größenveränderung bei Inhaltsstoffen infolge von Dimerisierung, Mizellbildung, etc. keine Größenänderungen

Zusätzliche für Einzelkriterien und -verfahren benötigte Daten werden an jeweiliger Stelle eingegeben oder ermittelt. Ein Beispiel für ein solches Datum zur Überprüfung der Anwendbarkeit der Umkehrosmose ist die Abschätzung des Betriebsdrucks auf Basis der osmotischen Druckdifferenz zwischen Retentat und Permeat. Ist dem Benutzer nicht bekannt, ob der zur Trennung benötigte Betriebsdruck oberhalb einer vorgegebene Grenze für den Einsatz der Umkehrosmose liegt, kann durch Wahl von ‚unknown‘ eine Berechnung angestoßen werden. Ausgangspunkt der Berechnung ist der ungünstigste Fall einer vollständigen Rückhaltung der nicht permeierenden Komponenten, welcher zu einem Maximalwert bei der osmotischen Druckdifferenz führt. Dazu wird von dem Benutzer die Vorgabe der bevorzugt permeierenden Komponente verlangt. Aufgrund der hohen Konzentration von Wasser wird dieser Stoff vom Programm als Vorschlag vorbelegt und vom Benutzer übernommen. Die osmotischen Drücke auf Retentat- und Permeatseite werden nach Definition des osmotischen Drucks (vgl. Abschnitt 7.3.2) über die Aktivitätskoeffizienten berechnet, für deren Bestimmung eine NRTL-Ansatz verwendet wird. Die maximale osmotische Druckdifferenz überschreitet die vorgegebene maximale Betriebsgrenze von 250 bar, für die Austrittsströme der Trennung bei diesem Grenzwert – ermittelt durch schrittweise Zurücknahme des Rückhalts von 2-Butanol und MEK unter Annahme identischen Rückhalts für beide Stoffe – erhält man folgende Zusammensetzungen (Tabelle 8-2, Angaben in Gew. %):

Zusammensetzung	Feed	Permeat	Retentat
2-Butanol	0,007	0,0013	0,0279
MEK	0,188	0,0178	0,8090
Wasser	0,805	0,9809	0,1631

Tabelle 8-2: maximale Trennleistung für RO

Prinzipiell kann die Umkehrosmose eingesetzt werden. Neben der Umkehrosmose kommt nur noch die Pervaporation in Betracht. Verfahren mit poröser Membran sowie

die Nanofiltration führen per Definition zu keinem Trenneffekt für das Stoffsystem und sind damit ungeeignet. Die Anwendung von Dampf- und Gaspermeation kommt aufgrund des Phasenzustandes nicht in Frage.

Am Beispiel einer Bildschirmphotographie zur Ergebnisausgabe des Bearbeitungspunktes Anwendbarkeit von Membrantrennverfahren soll stellvertretend die Programmoberfläche dargestellt werden (Abbildung 8-2). Bei Ergebnisanzeigen wie in diesem Beispiel kann der Weg der Lösungsfindung – im konkreten Beispiel zu jedem Verfahren – über den Button ‚How‘ aufgerufen und nachvollzogen werden. Weiterhin kann sich der Benutzer anzeigen lassen, warum eine bestimmte Frage oder Ausgabe innerhalb der Abarbeitung erfolgt („Why“-Button). Zu jeder Maske existiert ferner eine Hilfefunktion.

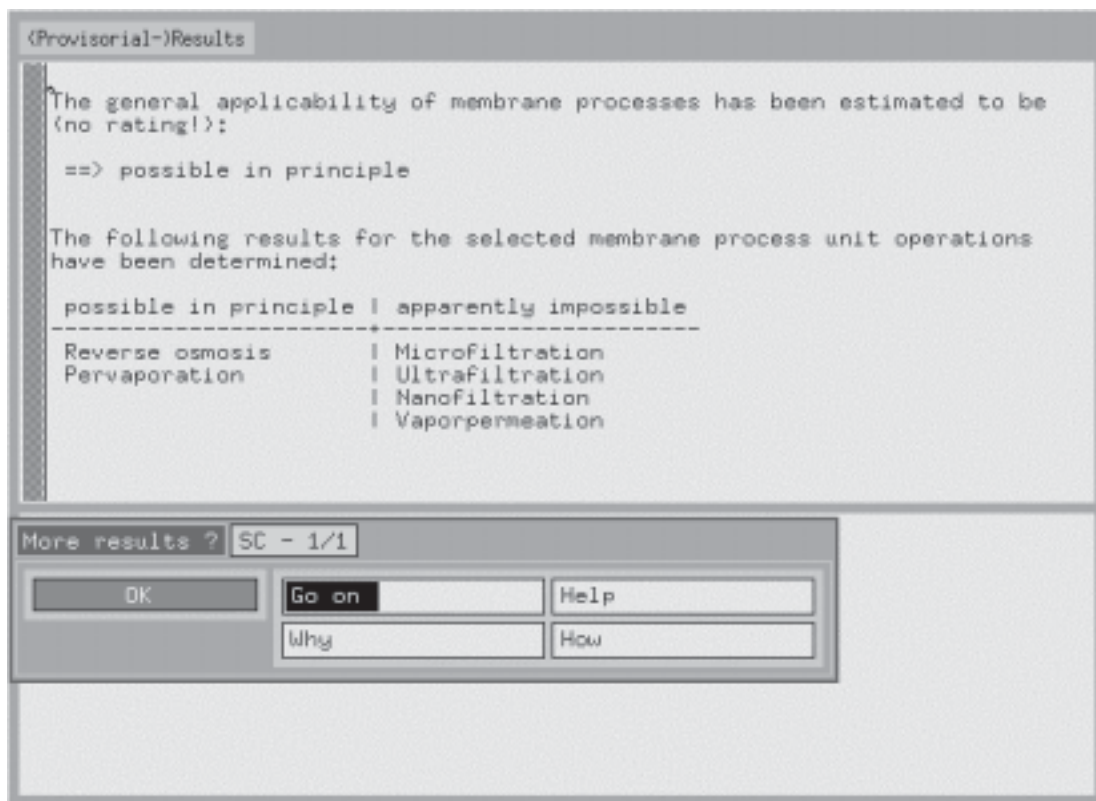


Abbildung 8-2: Auswahl einsetzbarer Membrantrennverfahren

8.3 Bewertung prinzipiell einsetzbarer Verfahren

Eine Bewertung wird für die beiden als prinzipiell einsetzbar ermittelten Verfahren Umkehrosmose und Pervaporation durchgeführt. Die Bearbeitung der Verfahren erfolgt nacheinander. Da bei vorliegendem Trennbeispiel eines wäßrig-organischen Gemisches für beide Verfahren das Kriterium der Polarität eine Rolle spielt, sei zunächst die Zuordnung der Polaritätswerte dargestellt (Tabelle 8-3).

Komponente	chemische Gruppe	Polaritätswert
Wasser	Wasser	10
2-Butanol	Sekundärer Alkohol	71
MEK	Aliphatisches Keton	90

Tabelle 8-3: Zuordnung von Polaritätswerten

Die Generierung sinnvoller Trennschnitte ist für beide Verfahren identisch. Von den drei möglichen Kombinationen wird die Kombination mit Wasser und MEK in einer Fraktion vom System als nicht sinnvoll ermittelt (polarste und unpolare Komponente in einer Fraktion) und nicht für eine weitere Untersuchung vorgeschlagen. Die Systementscheidung kann, falls gewünscht, vom Benutzer überstimmt werden. Ein Auftreten von Fouling wird in beiden Fällen nicht angenommen, Scaling kann aufgrund fehlender Salze bzw. Ionen nicht eintreten.

Umkehrosmose:

Da bei der Bestimmung des osmotischen Drucks Wasser als bevorzugt permeierende Komponente vorgegeben wurde, müssen die Fraktionen, die Wasser enthalten, die Permeatfraktion darstellen. Der Trennschnitt, bei dem Wasser und Butanol von MEK getrennt werden, wird aufgrund der geringen Polaritätsdifferenz zwischen Butanol und MEK als bedingt geeignet bewertet. Die Abtrennung des Wasser von den organischen Komponenten dagegen ist auf Basis der Kriterien zur Polaritäts- und Größendifferenz als sehr gut zu bewerten:

Permeat	Retentat	Bewertung
Wasser	2-Butanol, MEK	sehr gut geeignet
Wasser, 2-Butanol	MEK	bedingt geeignet

Pervaporation:

Für die Bewertung greifen die gleichen Kriterien zur Polarität und Größe der Gemischbestandteile wie bei der Umkehrosmose. Hinzu kommt das thermodynamische Verhalten des Gemisches, das sich wie folgt darstellt (Tabelle 8-4):

Gemisch	thermodynamisches Verhalten	Azeotropzusammensetzung [Gew. %]
Wasser / 2-Butanol	binäres Azeotrop	26,8 / 73,2
Wasser / MEK	binäres Azeotrop	10,9 / 89,1
2-Butanol / MEK	kein binäres Azeotrop	–
Wasser / 2-Butanol / MEK	kein ternäres Azeotrop	–

Tabelle 8-4: Gemischverhalten (bei Druck = 1 bar)

Betrachtet werden sowohl Trennschnitte, bei denen das Wasser permeiert (hydrophile PV), als auch jene, bei denen organische Komponenten bevorzugt permeieren (organophile PV). Da es sich um ein azeotropes Gemisch handelt, wird der Anteil der permeierenden Komponente im Feed nicht als Bewertungskriterium berücksichtigt (vgl. Abschnitt 5.2.3.2). Insgesamt ergibt sich folgende Bewertung:

Permeat	Retentat	Bewertung	Bemerkung
Wasser	2-Butanol, MEK	sehr gut geeignet	hydrophile PV
Wasser, 2-Butanol	MEK	bedingt geeignet	hydrophile PV
2-Butanol, MEK	Wasser	sehr gut geeignet	organophile PV
MEK	Wasser, 2-Butanol	bedingt geeignet	organophile PV

Bei der auf den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten basierenden Bewertung werden demnach die hydro- und organophile PV gleich

eingestuft. Starke Unterschiede bei den Flüssen und Selektivitäten kommerzieller Membranen zu beiden Varianten der PV fließen erst bei der Auslegung ein, die sich wiederum deutlich auf die Kosten auswirken.

8.4 überschlägige Auslegung

Bevor auf die Auslegungsrechnungen eingegangen wird, soll zuvor anhand der Darstellung des thermodynamischen Verhaltens des ternären Gemisches im Dreiecksdiagramm (Abbildung 8-3) die Trennaufgabe für das Membrantrennverfahren erarbeitet werden.

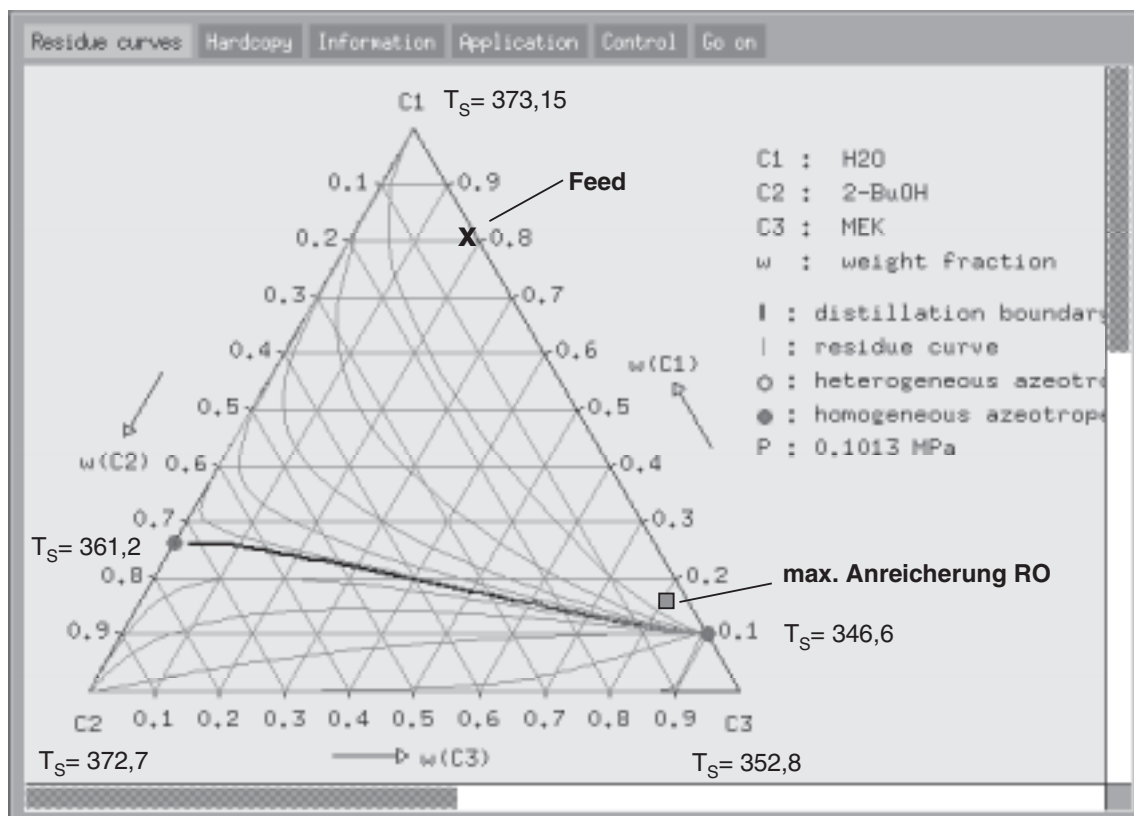


Abbildung 8-3: Dreiecksdiagramm des ternären Gemisches (Druck = 1 bar)

Gesamtziel ist die Gewinnung reinen Produktes an MEK, die Rückführung des Eduktes 2-Butanol sowie die Wiedergewinnung des Lösungsmittels Wasser. Da alle drei Stoffe

nicht in einem Schritt mit einem Membranverfahren gewonnen werden können, sind folgende Alternativen zu prüfen:

- Gewinnung eines reinen Produktes (MEK, 2-Butanol oder Wasser)
- Vereinfachung des Trennproblems für nachfolgende Verfahrensschritte.

Als reines Produkt kommt nach den Ergebnissen zur Bewertung der Trennschnitte nur Wasser in Frage, zur Auftrennung von MEK und 2-Butanol sind weitere Trennoperationen erforderlich. Das Hauptaugenmerk muß darauf gelenkt werden, ob sich die Trennaufgabe durch Anwendung eines Membranverfahrens erleichtern läßt. Eine interessante Alternative ergibt sich, wenn mit der Membrantrennoperation die Grenzdestillationslinie überwunden werden kann, da in diesem Fall die Komponenten MEK und 2-Butanol destillativ getrennt werden können.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, daß dieses mit der Umkehrosmose nicht möglich ist, da der Punkt der maximalen Anreicherung im gleichen Destillationsgebiet liegt (gilt auch für andere Drücke, da Azeotrope keine starke Druckabhängigkeit aufweisen). Obwohl eine Trennung zwischen den Gemischkomponenten als sehr gut bewertet wird, stellt sich der Einsatz der RO für das Gesamtverfahren als nicht sinnvoll heraus. Im weiteren wird daher nur die Pervaporation betrachtet.

Für die Kostenbetrachtung innerhalb der Auslegung werden folgende Utilities ausgewählt und folgende Preise zugrunde gelegt (Tabelle 8-5):

Medium	Temperatur [K]	Druck [bar]	Wärmeleistung [kJ/kg]	Preis [DM/t]
Dampf	384	1,5	–	26,7
Kühlwasser	293	1	41,8	1

Tabelle 8-5: Utilities

Als Basis zur Beschreibung der Trennleistung bei den Auslegungsrechnungen zur PV werden Selektivitäten verwendet. Da bei einer Feedtemperatur von 316,16 K sehr niedrige Flüsse zu erwarten sind, wird eine Vorwärmung des Feeds auf Zulauf-temperaturen nahe der Siedetemperatur von 353,8 K berücksichtigt. Ergebnisse einer

Designstudie zur hydrophilen PV mit verschiedenen Vorgaben zur Trennleistung und zur Designspezifikation (Permeatstrom und Restgehalt Wasser im Permeat) unter Beachtung der Kostenpunkte (ohne Vorwärmung)

- spezifische Membrankosten [DM/m²]: 1100 (Polymermembran)
- Membranlebensdauer [a]: 2
- Membranwechselkosten [DM/m²]: 500

sind in Tabelle 8-6 zusammengefaßt (Anteile in Gew. %):

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Größe							
Fluß [kg/m ² h]	2,5	2,5	10	10	10	2,5	10
Selektivitäten:							
- MEK	100	100	100	500	500	100	500
- 2-Butanol	50	50	50	100	100	50	100
Designspezifikation:							
- Permeatstrom [kg/h]	3000	3500	3500	3500	3400		
- Restgehalt H ₂ O im Retentat						7	7
Permeat							
- H ₂ O	99,446	98,936	98,936	99,718	99,805	98,969	99,768
- 2-BuOH	0,038	0,072	0,072	0,044	0,030	0,070	0,036
- MEK	0,516	0,992	0,992	0,238	0,165	0,961	0,196
Massenstrom [kg/h]	3000	3500	3500	3400	3400	3491	3461
Retentat							
- H ₂ O	38,954	6,169	6,169	3,018	12,701	7,000	7,000
- 2-BuOH	2,152	3,231	3,231	3,347	3,052	3,207	3,214
- MEK	58,894	90,600	90,600	93,635	84,247	89,803	89,786
Massenstrom [kg/h]	1358,1	868,1	868,1	868,1	986,1	877,1	907,1
Energiebedarf [kW]							
- Wärme	2140	2469	2469	2484	2418	2463	2458
- Kälte	2111	2453	2453	2469	2400	2447	2442
Membranfläche [m ²]	1200	1400	350	350	340	1396	346
Investitionsausgaben [TDM]	1320,0	1540,0	385,0	385,0	374,0	1536,0	380,7
Betriebskosten [TDM/a]	1076,9	1245,0	982,9	988,3	961,8	1242,0	977,9

Tabelle 8-6: Ergebnisse der Auslegungsrechnungen zur hydrophilen PV

Die Vorgaben zu den Selektivitäten in den Fällen 1-3 und 6 sowie dem Fluß von $2,5 \text{ kg/m}^2\text{h}$ entsprechen Mittelwerten handelsüblicher Polymermembranen für die gegebenen Zulaufbedingungen. Flüsse von $10 \text{ kg/m}^2\text{h}$ und die hohen Selektivitäten (Fälle 4, 5 u. 7) sind nach heutigem Stand nur mit neuartigen Membranwerkstoffen wie Zeolithen zu erzielen, deren spezifische Membrankosten mit ca. 3000 DM/m^2 deutlich höher liegen. Setzt man diesen Kostenpunkt für die Kostenrechnung an, so erhält man z.B. für den Fall 7 Investitionsausgaben in Höhe von 1038 TDM.

Folgende Schlußfolgerungen können aus den Berechnungen gezogen werden:

- Zur Überwindung der Grenzdestillationslinie sind große Permeatströme erforderlich, die maßgeblich die Kosten des Membrantrennprozesses beeinflussen.
- Die Erhöhung der Selektivität (bei konstantem Fluß) hat geringen Einfluß auf die Betriebskosten, kann sich ggf. aber aufgrund der höheren Reinheit der Austrittsströme für den Gesamtprozeß als vorteilhaft erweisen.
- Die Erhöhung des Flusses (bei gleichbleibenden Selektivitäten) bewirkt – wie zu erwarten – eine deutliche Reduzierung der Fläche. Trotz erheblich höherer Herstellkosten sind die auf neuartigen Werkstoffen basierenden Membranen im konkreten Fall wirtschaftlich vorteilhaft.

Zum heutigen Zeitpunkt erhältliche organophile Membranen der PV, z.B. PDMS-Membranen, weisen im Mittel deutlich geringere Selektivitäten (zumeist < 50) und Flüsse ($< 0,5 \text{ kg/m}^2\text{h}$) auf. Ohne auf die Ergebnisse der Auslegungsrechnungen im einzelnen einzugehen, seien hier die beiden wesentlichen Erkenntnisse einer Designstudie festgehalten:

1. Die Grenzlinie läßt sich bei geringen Selektivitäten zwischen MEK (bevorzugt permeierende Komponente) und Wasser überwinden, wenn die Permeatströme klein sind. In diesem Fall sind beide Austrittsströme unrein und müssen weiter aufgearbeitet werden.
2. Die Überwindung der Grenzdestillationslinie sowie die Gewinnung von Wasser in Reinheiten größer 99 Gew. %, welches in den Prozeß als Waschmittel zurückgeführt wird, erfordern Selektivitäten größer 120 zwischen MEK und Wasser. Aufgrund der geringen Flüsse wird eine Membranfläche von fast 2000 m^2 benötigt, womit die Investitionsausgaben auf über 2000 TDM ansteigen. Die Betriebskosten liegen um 550 TDM/a.

Der Einsatz der organophilen PV stellt sich für den vorliegenden Fall unter Berücksichtigung des heutigen Stands verfügbarer Membranen trotz des Vorteils, daß die Minderkomponenten permeieren, bestenfalls als wirtschaftlich gleichwertig zur hydrophilen PV dar.

8.5 Hybridverfahren

Aufgrund des hohen Anteils der permeierenden Komponente Wasser bei der hydrophilen PV sind der Permeatstrom und dadurch bedingt die Investitions- und Betriebskosten des Membranverfahrens sehr groß. Eine Analyse der Daten Tabelle 8-6 läßt erkennen, daß der Anteil des Permeatstroms, der zur Überwindung der Grenzdestillationslinie, dem eigentlichen Ziel der Membrananwendung, benötigt wird, im Vergleich zum Gesamtpermeatstrom klein ist. Die Hauptmenge an Wasser muß permeieren, um in die Nähe der Grenzlinie zu kommen.

Vor diesem Hintergrund wird innerhalb der Prozeßsynthese auch geprüft, ob ein Hybridverfahren bestehend aus Destillation (Annäherung an Grenzdestillationslinie) und Membranverfahren kostengünstiger ist (Abbildung 8-4). Bei vorliegendem Trennproblem wird der Brüden der Destillation dampfförmig als Feedstrom in die Membrantrennanlage geführt; bei dem Membranverfahren handelt es sich demnach um eine DP.

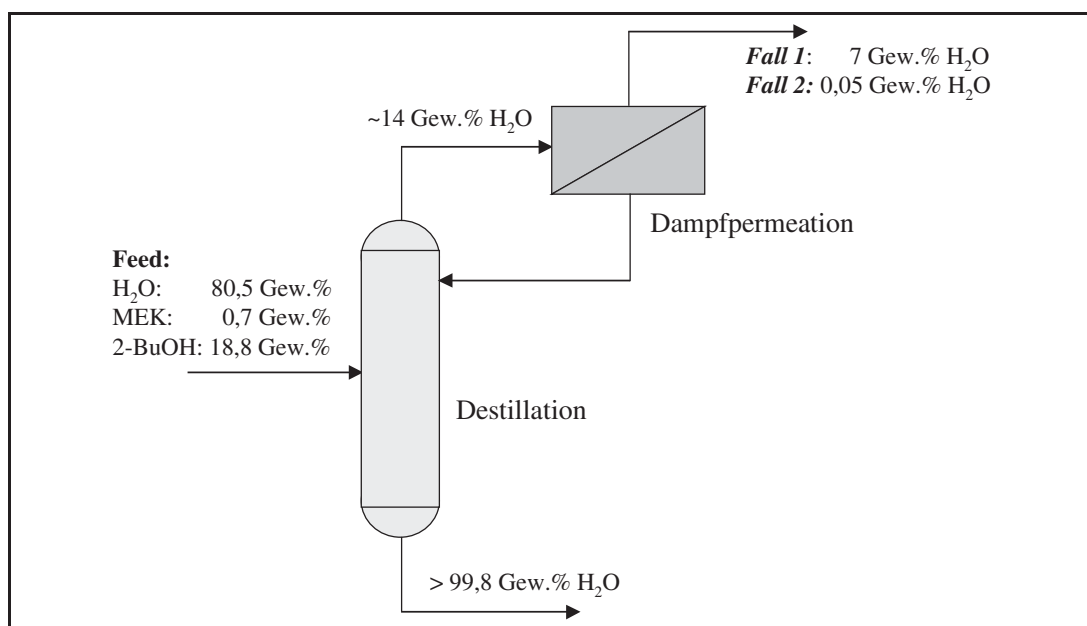


Abbildung 8-4: Verfahrensschema des Hybridverfahrens

Da die Bewertungskriterien von DP und PV für den Fall azeotroper Gemische identisch sind (vgl. Abschnitt 5.2.3.2), ist die DP – also auch wenn sich Brüden und Ausgangsfeed in ihren Zusammensetzungen unterscheiden – als sehr gut geeignet zu bewerten (vgl. Abschnitt 8.3).

Bei den Auslegungsrechnungen zum Hybridverfahren sind zwei Fälle betrachtet worden, deren Kosten in Tabelle 8-7 denen der PV gegenübergestellt sind:

Verfahren	Membranfläche [m ²]	Investitions- ausgaben [TDM]	Betriebskosten [TDM/a]
PV (Fall 6)	1396,4	1536,0	1242,0
PV (Fall 7)	346,1	380,7	977,9
PV (Fall 7 + Zeolith)	346,1	1038,3	1151,0
organophile PV	1820,0	2002,0	553,4
Fall 1: (7 Gew. % im Retentat):			
Destillation	–	402,9	296,1
Dampfpermeation	34,0	37,4	10,1
Hybridverfahren	34,0	440,3	306,2
Fall 2: (0,05 Gew. % im Retentat):			
Destillation	–	403,7	302,0
Dampfpermeation	63,4	69,7	18,7
Hybridverfahren	63,4	474,4	320,7

Tabelle 8-7: Kostenvergleich Pervaporation und Hybridverfahren

Die beiden Fälle unterscheiden sich in der Trennleistung der Membraneinheit. In Fall 1 wurde bei der DP eine Abtrennung des Wassers bis zu einem Restgehalt von 7 Gew. % im Retentat berücksichtigt (entspricht der Designspezifikation der Fälle 6 und 7 aus Tabelle 8-6), was zur Überwindung der Grenzdestillationslinie ausreicht. Dieser

Retentatstrom muss in zwei weiteren Trenneinheiten aufgearbeitet werden, um die Restmengen an MEK und 2-BuOH zurückzugewinnen zu können. Wird Wasser vollständig in der Dampfpermeation abgetrennt (Fall 2), so wird zur Trennung von MEK und 2-BuOH nur ein weiterer Aufarbeitungsschritt benötigt. Für die Auslegungsrechnungen wurden bei der Destillation in beiden Fällen eine Anreicherung auf 14 Gew. % Wasser im Kopf sowie eine Sumpfreinheit größer 99,8 Gew. % angesetzt. Für die Dampfpermeation sind Selektivitäten und Flüsse einer Standardpolymermembran (Fälle 1 u. 2 aus Tabelle 8-6) zugrunde gelegt worden, wobei bei stärkerer Abreicherung des Wassers (hier auf 0,05 Gew. %) ein kleinerer mittlerer Fluss angesetzt wurde, da im Bereich kleiner feedseitiger Konzentration an Wasser aufgrund der geringer werdenden Triebkraft der Fluss abnimmt. Das Permeat der DP, welches Restmengen an MEK enthält (ca. 8 bzw. 11 Gew. %), wird der Destillationskolonne zugeführt. Die Auslegung der Kolonne mit Kostenrechnung erfolgte mit AspenPlus[®] bzw. AspenCalc (Version 9.2).

Die Hybridverfahren erweisen sich eindeutig als vorteilhaft, erst recht, wenn man bedenkt, daß in der Kostenrechnung zur PV die Vorwärmung des Feeds nicht enthalten ist und zudem die Hybridprozesse hinsichtlich der Betriebsbedingungen nicht optimiert wurden, z.B. bezüglich des wirtschaftlich optimalen Anteils an Wasser im Kopf der Kolonne. Der Hybridprozeß nach Fall 1 weist gegenüber Fall 2 zwar geringere Kosten auf, doch stellt sich die Aufarbeitung des Retentatstroms aufwendiger dar. Diese Verfahrensvariante wird sich nur dann rentieren, wenn im Gesamtprozeß eine der Retentataufarbeitung ähnliche Trennaufgabe anfällt, d.h. keine eigenständige Trennsequenz erforderlich ist.

8.6 Fazit

Die Betrachtung der Ergebnisse zeigt, daß die alleinige Anwendung eines Membranverfahrens für das vorliegende Trennproblem nicht sinnvoll ist; die Kombination von Destillation und Dampfpermeation in einem Hybridverfahren weist deutlich geringere Investitions- und Betriebskosten auf. Auch bei niedrigeren

Herstellkosten und höheren Flüssen bleibt der hohe Anteil an Betriebskosten bei der hydrophilen PV bedingt durch die zur Verdampfung des großen Permeatstroms benötigte Energie erhalten, so daß das Verfahren auch bei Verbesserungen in der Leistungsfähigkeit von Membranen nicht in Frage kommen wird. Verbesserungen in den Eigenschaften und Kosten organophiler PV-Membranen und einhergehend geringere Investitions- und z.T. auch Betriebskosten dagegen können die organophile PV als Verfahrensalternative interessant werden lassen.

Das in dieser Synthese gefundene Hybridverfahren erweist sich gegenüber der Extraktion mit 1,1,2-Trichlorethan, bei der die Kosten inklusive Regeneration des Lösungsmittels bei der Prozeßsynthese mit 1843,2 TDM (Investitionsausgaben) und 509,6 TDM (Betriebskosten) /Pros00/ abgeschätzt werden, als wirtschaftlich vorteilhaft.

Das Beispiel hat veranschaulicht, daß sich Membranverfahren – auch in Kombination mit anderen Trennoperationen als Hybridverfahren – auf Basis der erarbeiteten Systematik schnell und zuverlässig bei einer Prozeßsynthese einbeziehen lassen. Ersichtlich wurde auch die Bedeutung der überschlägigen Auslegungsrechnung mit Kostenabschätzung.

9 Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß sich Aufgabenstellungen zur Membrantrenntechnik mit Hilfe einer heuristisch-numerischen Ermittlungsstrategie schnell und zuverlässig bearbeiten lassen. Das auf dieser Strategie basierende, entwickelte Tool MEMPERT ermöglicht – erstmals für dieses Gebiet – eine vollständige und zusammenfassende Erarbeitung aller Syntheseaspekte beginnend mit der Auswahl von Membranverfahren und deren Eignung bis hin zum vollständigen Design der Membrantrennanlage. MEMPERT eignet sich sowohl im Stand-alone Betrieb bei gezielten Fragestellungen zur Membrantechnik als auch im PROSYN-Verbund bei der Generierung kompletter Verfahrensflißbilder. Durch Kombination mit Synthesewerkzeugen für andere Trennoperationen im Verbund finden bei einer Untersuchung auch Hybridverfahren Berücksichtigung. Das Beratungssystem MEMPERT kann als Hilfsmittel für die Entwicklung neuer Membranprozesse als auch für die Überarbeitung bereits bestehender Prozesse genutzt werden.

Innerhalb der Arbeit ist eine vollständige, programmtechnische Entwicklungsumgebung für alle Teilarbeiten zu MEMPERT erstellt worden. Diese steht weiterhin als Grundgerüst für das Forschungsvorhaben „Membrane-Toolbox“ zur Verfügung. Hinsichtlich der inhaltlichen Aspekte dieser Arbeit zur Verfahrensauswahl und überschlägigen Auslegung bietet sich eine Weiterentwicklung bei folgenden Punkte an:

- Wissensbasis

Für die Gaspermeation sind Heuristiken zur Bewertung einzuarbeiten. Ferner sollte das System um weitere bedeutende Membrantrennverfahren wie z.B. die Elektrodialyse ergänzt werden.

- Gemischdatenberechnung

Bei hohen Konzentrationen oder starken Elektrolyten zeigen sich starke Abweichungen von der Theorie der idealen Elektrolytlösungen. Zur Erfassung des Effektes wird allgemein der Aktivitätskoeffizient als Korrekturfaktor für die Konzentration in der Flüssigphase eingesetzt. Für die Ermittlung von Löslichkeit und Dissoziation sollten

daher bekannte – zumeist auf der Theorie realer Elektrolytlösungen nach Debye-Hückel aufbauende – Ansätze zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten zur Verfügung gestellt werden, z.B. der Elektrolyte NRTL-Ansatz nach Chen oder der halbempirische Ansatz nach Bromley-Pitzer. Neben der Bereitstellung verschiedener Ansätze in Form numerischer Routinen empfiehlt es sich ferner, die Auswahl geeigneter Berechnungsmethoden heuristisch zu unterstützen.

- Auslegung

Erweiterung der Shortcut-Berechnungsmethoden hinsichtlich der Berücksichtigung mehrstufiger Membrantrennprozesse (RO: Stufen arbeiten bei verschiedenen Drücken), die im Vergleich zu einstufigen Prozessen Kostenvorteile aufweisen können. Bei der Berechnung sollten verschiedene Zielfunktionen zur Optimierung angeboten werden, u.a. minimale Membranfläche, minimale Betriebskosten (vgl. /Groe91/).

10 Literaturverzeichnis

- /Agre93/ Agreda, V.H.; Zoeller, J.R.:
„Acetic acid and its derivatives“
Verlag Marcel Dekker, 1993
- /Ahle94/ Ahlers, R.:
„Gaspermeation als Membranverfahren zum Recycling organischer
Lösungsmittel aus Abluft“
Dissertation, RWTH Aachen, 1994, Verlag Shaker
- /Altm96/ Altmann, T.:
„DPMS – Desalination Plant Management System“
Desalination 107 (1996), S. 53-57
- /Atki99/ Atkinson, S.:
„A brief history of membrane science“
Filtration & Separation 36 (1996), Nr. 1, S. 28
- /Bake00/ Baker, R.W.:
„Membrane Technology and Applications“
Verlag McGraw-Hill, 2000
- /Bart96/ Bartsch, R.A.; Way, J.D.:
„Chemical separations with liquid membranes: An overview“
ACS symposium series 642 (Chemical Separations with liquid
Membranes), 1996, S. 1-10
- /Beye96/ Beyer, F.; Günther, R.; Hapke, J.:
„Einsatz einer Datenbank als Hilfsmittel für die Auslegung von
Membrantrennanlagen“
Chem.-Ing.-Tech. 68 (1996), Nr. 3, S. 292-295
- /Beye98/ Beyer, F.:
„Datenbankunterstützte, wissensbasierte apparate- und verfahrens-
technische Auslegung von Anlagen zur Ultrafiltration“
Dissertation, TUHH, 1998, Verlag VDI
- /Bils97/ Bilstad, T.:
„Membrane operations“
Wat. Sci. Tech. 36 (1997), Nr. 2-3, S. 17-24
- /Boed93/ Boeddeker, K.W.; Bengtson, G.; Pingel, H.; Dozel, S.:
„Pervaporation of high boilers using heated membranes“
Desalination 90 (1993), S. 249-257

- /Bonm98/ Bonmann, R.:
*„Heuristisch-numerische Vorauswahl von Einbauten für
Rektifikationskolonnen“*
Dissertation, Universität Dortmund, 1998, Verlag Shaker
- /Bowe98/ Bowen, W.R.; Jones, M.G.; Yousef, H.N.S.:
*„Prediction of the rate of crossflow membrane ultrafiltration of colloids:
A neural network approach“*
Chemical Engineering Science 53 (1998), Nr. 22, S. 3793-3802
- /Brem99/ Bremere, I.; Kennedy, M.; Mechel, P.; van Emmerik, R.; Witkamp, G.J.;
Schippers, J.:
*„Controlling scaling in membrane filtration systems using a
desupersaturation unit“*
Desalination 124 (1999), S. 51-62
- /Bueh97/ Bühner, C.:
*„Erarbeitung und Überprüfen von Methoden zur Vorhersage von
Mischungslücken“*
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie A,
Universität Dortmund, 1997
- /Caro00/ Caro, J.; Noack, M.; Kölsch, P.; Schäfer, R.:
„Zeolite membranes – state of their development and perspective“
Microporous and Mesoporous Materials 38 (2000), S. 3-24
- /Chem98/ *„\$1 billion market predicted for membrane separation technologies“*
Chemical Engineering & Technology 21 (11), 1998, S. 850
- /Ditg96/ Ditgens, B.; Fischbach, R.; Laufenberg, G.; Kunz, B.:
*„Aufbereitung organisch-wässriger Systeme mittels Reversosmose –
Entwicklung eines Gedankenmodells zum Stofftransport“*
Chem.-Ing.-Tech. 68 (1996), Nr. 8, S. 965-970
- /Dobo75/ Dobos, D.:
„Electrochemical Data“
Verlag Elsevier, 1975
- /Dono96/ Donohue, T.F.:
„Impact of Information Systems on Engineering“
Technology in Society 18 (1996), S. 127-135
- /Dorn95/ Dornier, M.; Decloux, M.; Trystram, G.; Lebert, A.:
„Dynamic modeling of crossflow microfiltration using neural networks“
Journal of Membrane Science 98 (1995), S. 263-273
- /Dorr96/ Firmenprospekt der Fa. Dorr-Oliver, Stand 1996

- /Drea00/ Dream, R.F.:
„*How to Design Nano-, Ultra- and Microfiltration Systems*“
Chemical Engineering (2000), Nr. 1, S. 84-89
- /Drio99/ Drioli, E.; Lagana, F.; Criscuoli, A.; Barbieri, G.:
„*Integrated membrane operations in desalination processes*“
Desalination 122 (1999), S. 141-145
- /Falk71/ Falkenhagen, H.:
„*Theorie der Elektrolyte*“
S. Hirzel Verlag, 1971
- /Famy01/ Famy, A.; Mewes, D.; Ebert, K.:
„*Hybride Membranprozesse für die Entwässerung von Lösungsmitteln*“
Preprints zum „8. Aachener Kolloquium“, 2001, S. 113-116
- /Feng97/ Feng, X.; Huang, Y.M.:
„*Liquid Separation by Membranes: A Review*“
Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), S. 1048-1066
- /Filt98/ „*Angaben zum Europäischen Markt*“
Filtern und Separieren 12 (1998), Heft 6, S. 270-271
- /Flui99/ *Ropro6.1*
Auslegungssoftware für Umkehrosmoseanlagen der Fa. Fluid Systems,
Stand 1999
- /Frie90/ Fried, A.:
„*Erstellung eines wissensbasierten Beratungssystems zur Auswahl von
Zusatzstoffen für Hilfsstoffrektifikationen in der Prozeßsynthese*“
Dissertation, Universität Dortmund, 1990, Verlag VDI
- /GKSS99/ Expertengespräch mit Prof. K.W. Böddeker, GKSS Forschungszentrum
Geesthacht, 1999
- /Gott00/ Gottschalk, A.:
„*Ein Beitrag zur heuristisch-numerischen Energieintegration chemischer
Prozesse*“
Dissertation, Universität Dortmund, 2000, Verlag Shaker
- /Gord97/ Gordeev, L.S.; Menshutina, N.V.; Korsakov, A.A.; Shishulin, D.V.,
Lebedev, E.O.:
„*The information system for membrane-based processes*“
Abstract of lecture group „Information Systems and Data Banks“,
ACHEMA 1997
- /Grue96/ Grüne, J.
„*Tensidrückgewinnung mit Membrantechniken*“
Schriftenreihe „Praxis-Forum“, 1996

- /Grun97/ Grund, M.:
„*Synthese zusammengesetzter Prozeß- und Abwasserbehandlungsverfahren*“
Dissertation, Universität Dortmund, 1997, Verlag Shaker
- /Groe91/ Gröschl, A.:
„*Umkehrosmose organisch-wäßriger Systeme, Stofftransport in Membranen und Verfahrensentwicklung*“
Dissertation, RWTH Aachen, 1991
- /Guen96/ Günther, R.; Hapke, J.:
„*Design of membrane separation plants using a module data base*“
Desalination 104 (1996), S. 119-128
- /Guen98/ Guenther, R.:
„*Die Membrantoolbox als Meilenstein zur Integration von Membrantrennverfahren in die Prozeßsynthese*“
Vortrag auf der DECHEMA Jahrestagung 1998
- /Guen99a/ Günther, R.; Schembecker, G.; Krabbe, G.; Kadereit, K.:
„*Die Membrane Toolbox – Teil 1: Gesamtübersicht und Anwendungsbeispiel Umkehrosmose*“
Filtern und Separieren 13 (1999), Heft 2, S. 51-56
- /Guen99b/ Günther, R.; Kadereit, H.; Melin, T.; Paul, D.; Ripperger, S.; Schembecker, G.:
„*The Membrane Toolbox as a Milestone for the Integration of Membrane Separation Processes in Process Synthesis*“
Vortrag auf der Tagung ICOM99, Toronto, Kanada, 1999
- /Guth96/ Guthrie, J.T.; Lin, L.:
„*Computer-aided design and optimisation of membrane formulations*“
Journal of Membrane Science 113 (1996), S. 87-92
- /Haeg98/ Hägg, M.-B.:
„*Membranes in chemical processing – A review of applications and novel developments*“
Separation and Purification Methods 27 (1998), Nr. 1, S. 51-168
- /Haer97/ Härtel, G.; Pöttschke, J.:
„*Möglichkeiten und Perspektiven der Membrantechnik – eine Übersicht*“
UTA / 97, S. 453-459
- /Hagm99/ Hagmeyer, G.:
„*Rückhaltung von binären und ternären Elektrolytmischungen durch Nanofiltrationsmembranen unter besonderer Berücksichtigung der Kohlensäurespezies*“
Dissertation, Mühlheim an der Ruhr, 1999

- /Hein00/ Heinzlmann, W.:
„*Integration der Pervaporation und Dampfpermeation in chemische und biotechnologische Prozesse*“
Preprints zu den Berliner Membrantagen, 2000
- /Hell98/ Heller, M.; Garlapati, S.; Aithala, K.:
„*Expert membrane system design and selection for metal finishing waste water treatment*“
Expert Systems With Applications 14 (1998), S. 341-353
- /Hinc00/ Hinchliffe, A.B.; Porter, K.E.:
„*A comparison of membrane separation and distillation*“
Trans IChemE 78 (2000), Part A, Nr 3, S. 255-268
- /Ho92/ Ho, W.W.S.; Sirkar, K.K.:
„*Membrane Handbook*“
Verlag van Nonstrand Reinhold, 1992
- /Hoem98/ Hömmerich, U.:
„*Pervaporation und Dampfpermeation mit Zeolithmembranen – Einsatzpotential und Verfahrensintegration*“
Dissertation, RWTH Aachen, 1998, Verlag Mainz
- /Hofm00/ Hofmann, D.; Paul, D.:
„*Membranen aus dem Computer?*“
Nachrichten aus der Chemie 48 (2000), Nr. 2, S. 127-133
- /Holl85/ Hollemann, A.F.; Wiberg, E.:
„*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“
Verlag de Gruyter, 1985
- /Hydr99/ *RODesign 6.2*
Auslegungssoftware für Umkehrosmoseanlagen der Fa. Hydranautics,
Stand 1999
- /Icom99/ Tagungsband zur ICOM99 („*International Congress on Membranes and Membrane Processes*“), Toronto, Kanada, 1999
- /Irm101/ Irmiler, H.W.:
„*Dynamische Filtration mit keramischen Membranen*“
Vulkan-Verlag Essen, 2001
- /Jaks96/ Jaksland, C.:
„*Separation Process Design and Synthesis Based on Thermodynamic Insights*“
Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Dänemark, 1996

- /Jira99/ Jirage, K.B.; Martin, C.R.:
„New developments in membrane-based separations“
Trends in Biotechnology 17 (1999), Nr. 5, S. 197-200
- /Joen90/ Jönsson, A.-S.; Trägårdh, G.:
„Fundamental Principles of Ultrafiltration“
Chem. Eng. Process. 27 (1990), S. 67-81
- /Kade02/ Kadereit, H.:
„Ein Beitrag zur Integration der Membranverfahren in die
Prozeßsynthese“
Dissertation in Vorbereitung, TUHH, 2002
- /Klat93/ Klatt, S.:
„Zum Einsatz der Pervaporation im Umfeld der chemischen Industrie“
Dissertation, RWTH Aachen, 1993, Verlag Shaker
- /Knau96/ Knauf, R.:
„Umkehrosmose nicht-wäßriger Lösungen“
Dissertation, RWTH Aachen, 1996, Verlag Shaker
- /Knau98/ Knauf, R.; Meyer-Blumenroth, U.; Semel, J.:
„Einsatz von Membranverfahren in der chemischen Industrie“
Chem.-Ing.-Tech. 70 (1998), Nr. 10, S. 1265-1270
- /Kobu99/ Kobus, A.; Röhm, H.-J.:
„Potentialbewertung von industriellen Prozessen durch Einsatz
intelligenter DV-Tools in der Verfahrensentwicklung“
Chemische Technik 51 (1999), Nr. 1, S. 12-19
- /Koch97/ *Partikelgröße und Filtrations-Spektrum*
Informationsblatt der Fa. Koch Membrane Systems, Stand 1997
- /Koch99/ Expertengespräche mit Dr. H.-W. Rösler und M. Paulitschek,
Fa. Koch Membrane Systems, Düsseldorf, 1999
- /Koop95/ Koops, G.-H.:
„Nomenclature and symbols in membrane science and technology“
European Society of Membrane Science and Technology, 1995
- /Koro96/ Koros, W.J.; Ma, Y.H.; Shimidzu, T.:
„Terminology for membranes and membrane processes
(IUPAC Recommendations 1996)“
International union of pure and applied chemistry,
Macromolecular Division, Commission on functional polymers,
Working party on membrane nomenclature
- /Kory93/ Koryta, J.; Dvorak, J.; Kavan, L.:
„Principles of Electrochemistry“
Verlag Wiley, 1993

- /Kraf96/ Kraft, A.:
„Niedrig-Energie-Membranverfahren zum Biomasserückhalt in Abwasserreinigungsanlagen“
VDI/GVC Jahrbuch 1996, S. 247-269, VDI-Verlag
- /Krab99/ Krabbe, G.; Günther, R.; Hapke, J.; Kadereit, H.; Schembecker, G.:
„Integration of membrane technology into process synthesis – exemplary separation of acetic acid – water“
Tagungsband „Scientific Computing in Chemical Engineering II“, 1999, S. 168-175, Springer Verlag
- /Kueh00/ persönliche Mitteilungen von Herrn Raiser, Fa. Kühni AG, 2000
- /Kuss00/ Kussi, J.S.; Leimkühler, H.-J.; Perne, R.:
„Ganzheitliche Verfahrensentwicklung und –optimierung aus industrieller Sicht“
Chem.-Ing.-Tech. 72 (2000), Nr. 11, S. 1285-1293
- /Lauf97/ Laufenberg, G.:
„Selektivität und Stofftransport bei der Reversosmose organisch-wässriger Mehrkomponentensysteme“
Dissertation, Universität Bonn, 1997, Verlag VDI
- /Laws97/ Lawson, K.W.:
„Membrane Distillation“
Journal of Membrane Science 124 (1997), Nr. 5, S. 1-25
- /Lenn99/ Lennemann, F.:
„Membrane Inlet Spectrometry for Bioreactors – Modelling and Application for Gases and Liquids“
Dissertation, TUHH, 1999
- /Lent98/ van Lente, H.; Rip, A.:
„The rise of membrane technology: from rhetorics to social reality“
Social Studies of Science 28 (1998), Nr. 2, S. 221-254
- /Lenz91/ Lenz, A.:
„Knowledge Engineering für betriebliche Expertensysteme: Erhebung, Analyse und Modellierung von Wissen“
Dt. Univ.-Verlag, 1991
- /Lipn99a/ Lipnizki, F.; Field, R.W.; Ten, P.-K.:
„Pervaporation-based hybrid process: A review of process design, applications and economics“
Journal of Membrane Science 153 (1999), S. 183-210
- /Lipn99b/ Lipnizki, F.; Hausmanns, S.; Ten, P.-K.; Field, R.W.; Laufenberg, G.:
„Organophilic pervaporation: prospects and performance“
Chemical Engineering Journal 73 (1999), S. 113-129

- /Lipp93/ Lipp, P.:
„Zum Einfluß der Rohwasserzusammensetzung auf das Trennverhalten von Membranen bei der Umkehrosmose wäßriger Lösungen“
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1993
- /Lohs99/ Lohscheidt, M.:
„Neuronale Netze in einem Managementsystem der Membrantechnik“
Dissertation, RWTH Aachen, 1999, Verlag Shaker
- /Luck96/ Luckas, M.:
„Berechnung und Modellierung komplexer Phasen- und Reaktionsgleichgewichte in wäßrigen Lösungen“
Chem.-Ing.-Tech. 68 (1996), Nr. 4, S. 390-398
- /Marr01/ Marriott, L.I.; Sörensen, E.; Bogle, I.D.L.:
„Detailed mathematical modelling of membrane modules“
Computers and Chemical Engineering 25 (2001), S. 693-700
- /Mask99/ Maskan, F.; Johnston, L.P.M.; Wiley, D.E.:
„Optimization of RO network design“
Vortrag auf der Tagung ICOM 99, Toronto, Kanada, 1999
- /Mats94/ Matsuura, T.:
„Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes“
CRC Verlag, 1994
- /Memb98/ „Membranprozesse – von den Grundlagen zu den aktuellen Prozessen“
Hochschulkurs des Instituts für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen, 1998
- /Meli99/ Melin, T.:
„Einsatzmöglichkeiten der Membrantechnik in der Prozeßindustrie“
Preprints zum „7. Aachener Kolloquium“, 1999, S. 197-224
- /Modu99/ Produktinformationen zur Module Data Base, Stand 1999,
Vertrieb über TuTech, TUHH-Technologie GmbH, Hamburg
- /Moli96/ Molinari, R.; Gagliardi, R.; Drioli, E.:
„Methodology for estimating savings of primary energy with membrane operations in industrial processes“
Desalination 100 (1996), S. 125-137
- /Molt99/ Molter, B.; Heinzelmann, W.:
„Verfahrens- und modultechnische Lösungen für „untypische“ Anwendungsfälle der hydrophilen Pervaporation“
Preprints zum „7. Aachener Kolloquium“, 1999, S. 179 ff
- /Muel86/ Müller, G.-O.:
„Lehrbuch der angewandten Chemie, Band II“
S. Hirzel Verlag, 1986

- /Muld94/ Mulder, M.:
„Energy requirements in membrane separation processes“
in ‚Membrane Processes in Separation and Purification‘,
Crespo, J.G.; Bödekker, K.W. (ed.), Verlag Kluwer, 1994
- /Muld96/ Mulder, M.:
„Basic principles of membrane technology“
Verlag Kluwer, 1996
- /Niem95/ Niemi, H.; Bulsari, A.; Palosaari, S.:
„Simulation of membrane separation by neural networks“
Journal of Membrane Science 102 (1995), S. 185-191
- /Nits98/ Nitsche, V.; Ohlrogge, K.; Stürken, K.:
„Abtrennung organischer Dämpfe mit Membranen“
Chem.-Ing.-Tech. 70 (1998), Nr. 5, S. 512-523
- /Ohlr99/ Ohlrogge, K.:
„Membranverfahren zur Trocknung von Druckluft und
Prozessgasströmen“
Preprints zum „7. Aachener Kolloquium“, 1999, S. 163-174
- /Osmo99/ Winflows 2.1
Auslegungssoftware für Umkehrosmoseanlagen der Fa. Osmonics,
Stand 1999
- /Paul98/ Paul, D.; Sikdar, S.K.:
„Clean production with membrane technology“
Clean products and processes 1 (1998), S. 39-48
- /Paul99/ Paul, D.:
„Polymer membranes in separation processes“
Chemie in unserer Zeit 32 (1998), Nr. 4, S. 197-205
- /Paul00/ Paul, D.:
„Membranen, Made in Germany“
Preprints zu den Berliner Membrantagen, 2000
- /Pete95/ Peters, T.:
„Membrantechnik bei der Prozeßwasser- und Abwasseraufbereitung“
VDI-Seminar Aufbereitung und Entsorgung von Industrieabwasser und
Prozeßwässern, 1995
- /Piro97/ Piron, E.; Latrille, E.; Rene, F.:
„Application of artificial neural networks for crossflow microfiltration
modelling: black-box and semi-physical approaches“
Computers & Chemical Engineering 21 (1997), S. 1021-1030

- /Pres98/ Pressly, T.G.; Ng, K.M.:
„*A Break-Even Analysis of Distillation-Membrane Hybrids*“
AIChE Journal 44 (1998), Nr. 1, S. 93-105
- /Pros00/ PROSYN[®]-Schulungs-Kurs
Fa. GHN, Dortmund, Stand 2000
- /Raut81/ Rautenbach, R.; Albrecht, R.:
„*Membrantrennverfahren – Ultrafiltration und Umkehrosmose*“
Otto Saale Verlag, 1981
- /Raut96/ Rautenbach, R.; Knauf, R.; Struck, A.; Vier, L.:
„*Simulation and design of membrane plants with AspenPlus*“
Chemical Engineering Technology 19 (1996), S. 391-397
- /Raut97a/ Rautenbach, R.; Lohscheidt, M.; Gerick, M.; Nickel, A.:
„*Neuronale Netzwerke – Werkzeug zur Membranauswahl*“
Vortrag GVC-Jahrestagung 1997 in Dortmund,
vgl. Chem.-Ing.-Tech. 69 (1997), Nr. 9, S. 1330
- /Raut97b/ Rautenbach, R.:
„*Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*“
Springer Verlag, 1997
- /Raut98/ Rautenbach, R.; Lohscheidt, M.:
„*Einfluß der Kationen auf die Selektivität von Nanofiltrationsmembranen*“
Filtrieren und Separieren 12 (1998), Nr. 4, S. 155-160
- /Reno96/ Renon, H.:
„*Models for excess properties of electrolyte systems: Molecular bases and classification, needs and trends for new developments*“
Fluid Phase Equilibria 116 (1996), Nr. 1-2, S. 217-224
- /RWTH99/ Auslegungsprogramme des Institutes für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen
gpdesign 2.1: Auslegung technischer Gaspermeationsanlagen
pvdesign: Auslegung technischer Pervaporationsanlagen
rodesign 4.1: Auslegung und Simulation von Umkehrosmoseanlagen
Stand 1999
- /Sast98/ Sastre, A.M.; Kumar, A.; Shukla, J.P., Singh, R.K.:
„*Improved techniques in liquid membrane separations: An overview*“
Separation and Purification Methods 27 (1998), Nr. 2, S. 213-298
- /Sche96/ Schembecker, G.; Simmrock, K.H.:
„*Heuristic-Numeric Process Synthesis with PROSYN*“
Vortrag ISPE 1995 in Snowmass, Colorado USA
AIChE Symposium Series, Vol. 92, No. 312, 1996

- /Sche98a/ Schembecker, G.:
„Prozeßsynthese durchbricht den Widerspruch zwischen Umweltschutz und Wirtschaftlichkeit“
Innovationspreis der Haltermann AG, 1998
- /Sche98b/ Schembecker, G.:
„State-of-the-Art and Future Development of Computer-Aided Process Synthesis“
Vortrag auf 36. Tutzing Symposium zum Thema „Computer Application in Process and Plant Engineering“,
DECHEMA Monographie Vol. 135, S. 129-139, 1998
- /Sche98c/ Schembecker, G.:
„Conceptual Flowsheet Design with PROSYN“
Vortrag auf dem Syllabus Symposium „Process Synthesis – Art And Applications“, 3. Feb. 1998, Amsterdam, Niederlande
- /Sche00/ Schembecker, G.:
„Hueristisch-numerische Prozeßsynthese unter Berücksichtigung der Energieintegration“
Habilitation, Universität Dortmund, 2000
- /Schn94/ Schneider, G.:
„Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen“
Dissertation, RWTH Aachen, 1994, Verlag Shaker
- /Schm99/ Schmidt, M.; Mirza, S.; Schubert, R.; Rödicker, H.; Kattaneck, S.; Malisz, J.:
„Nanofiltrationsmembranen für Trennprobleme in organischen Lösungen“
Chem.-Ing.-Tech. 71 (1999), Nr. 3, S. 199-206
- /Schm02/ Schmidtke, O.:
Dissertation in Vorbereitung, TUHH, 2002
- /Scot95/ Scott, K.:
„Handbook of Industrial Membranes“
Verlag Elsevier Advanced Technology, 1995
- /Seth96/ Sethi, S.; Wiesner, M.R.:
MEMSYS, Auslegungsprogramm mit Kostenbetrachtung für Ultra- und Mikrofiltrationsprozesse, Entwicklung an der Rice University, Houston, Stand 1996
- /Shei99/ Sheikholeslami, R.:
„Fouling mitigation in membrane processes“
Desalination 123 (1999), S. 45-53

- /Sing98/ Sing, R.:
„Industrial membrane separation processes“
Chemtech, April 1998, S. 33-44
- /Sirk97/ Sirkar, K.K.:
„Membrane separation technologies: current developments“
Chem. Eng. Comm. 157 (1997), S. 145-184
- /Stau92/ Staude, E.:
„Membranen und Membranprozesse“
VCH-Verlag, 1992
- /Step92/ Stephan, K.; Mayinger, F.:
„Thermodynamik, Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen“
Springer Verlag, 1992
- /Step95/ Stephan, W.; Noble, R.D.; Koval, C.A.:
„Design methodology for a membrane / distillation column hybrid process“
Journal of Membrane Science 99 (1995), S. 259-272
- /Stra98/ Strathmann, H:
„Nicht ganz am Ziel“
Process, März 1998, S. 28-29
- /Stra99/ Strathmann, H.:
„Membrane processes for sustainable industrial growth“
Membrane Technology 113 (1999), Nr. 9, S. 9-11
- /Sulz00/ persönliche Mitteilungen von Frau Maus, Fa. Sulzer Chemtech, 2000
- /Taka99/ Takaba, H.; Mizukami, K.; Oumi, Y.; Kubo, M.; Chatterjee, A.; Fahmi, A.; Miyamoto, A.:
„Application of integrated computational chemistry system to the design of inorganic membranes“
Catalysis today 50 (1999), S. 651-660
- /Trot00/ von Trotha, F.-T.-T.;
„SEMPERT – Ein heuristisch-numerisches Ermittlungssystem für Ingenieurdaten“
Dissertation, Universität Dortmund, 2000, Verlag Shaker
- /Ullm01/ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,
Sixth Edition, 2001 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH
- /Uppa00/ Uppaluri, R.V.S.:
„Synthesis of Membrane Systems“
Vortrag auf dem „Annual Research Meeting 2000“, UMIST, Manchester, England, 2000

- /Verf86/ Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 7: Stoffwerte, VCH-Verlag, 1986
- /Vier95/ Vier, J.:
„Pervaporation azeotroper wässriger und rein organischer Stoffgemische – Verfahrensentwicklung und –integration“
Dissertation, RWTH Aachen, 1995, Verlag Shaker
- /Voiv98/ Voivontas, D.; Papafotiou, K.; Assimacopoulos, D.; Mitsoulis, E.:
„A Hybrid Expert-Procedural System for the Design of Reverse-Osmosis Desalination Plants“
Can. Journal of Chem. Eng. 76 (1998), S. 1102-1109
- /Weis76/ Weissermel, K., Arepe, H.-J.:
„Industrielle organische Chemie“
Verlag Chemie, 1976
- /Wess95/ Wessling, M.; Mulder, M.H.V.; Bos, A.; van den Linden, M.; Bos, M., van den Linden, W.E.:
„Modelling the permeability of polymers: a neural network approach“
Journal of Membrane Science 68 (1995), S. 193-198
- /Wies99/ Wiesner, M.R.; Chellam, S.:
„The promise of membrane technology“
Environmental Science & Technology 33 (1999), Nr. 17, S. 360 A-366 A
- /Wolf94/ Wolff, A.:
„Heuristisch-numerisches Managementsystem zur Synthese chemischer Verfahren“
Dissertation, Universität Dortmund, 1994, Verlag Shaker

11 Symbolverzeichnis

Formelzeichen

a	Aktivität
b	Molalität
A_M	Membranfläche
Δc	Konzentrationsdifferenz
ΔE	elektrisches Feld
c	Molarität
\bar{c}_p	mittlere spezifische Wärmekapazität
d	Durchmesser von Kugelmizellen
$\Delta h_{v,D}$	Verdampfungsenthalpie Heizdampf
$\Delta h_{v,p,f}$	spezifische Verdampfungsenthalpie des Permeats bei Betriebsbedingungen
$\Delta h_{v,p,p}$	spezifische Verdampfungsenthalpie des Permeats bei Permeatbedingungen
I	Ionenstärke
k	Anzahl Gemischkomponenten
K	Kosten
K_D	Heizdampfpreis
K_I	Investitionsausgaben
K_K	Kühlmittelpreis
K_S	Stromkosten
$K_{Membran}$	Membrankosten
K_{spez}	spezifische Membrankosten
K_{Strom}	Strompreis
K_W	Membranwechselkosten
\dot{m}	Massenstrom
n	Kettenlänge Alkylrest ($-C_{n-1}H_2-CH_3$)
M	Molgewicht
N	jährliche Betriebszeit
p	Druck
pK_S	Säurestärke
Δp	Druckdifferenz
P_{el}	elektrische Leistung
\dot{Q}	Wärmestrom
R	allgemeine Gaskonstante

R	Rückhalt
S	Selektivität
T	Temperatur
ΔT	Temperaturdifferenz
\tilde{V}	partiell molares Volumen
w	Massenanteil
\bar{w}	mittlere Massenkonzentration
x	Molanteil
z	Ladung eines Ions
α	Dissoziationsgrad
β	van't Hoffscher Faktor
θ	osmotischer Koeffizient
Φ	Anlagenausbeute
η	Pumpenwirkungsgrad
$\eta_{m, z}$	Abschnittsausbeute
ν	Zahl der Ionen pro dissoziiertem Molekül
π	osmotischer Druck
$\Delta\pi$	osmotische Druckdifferenz
ρ	Dichte

Indizes, tiefgestellt

<i>ab</i>	Abfuhr
<i>aus</i>	Austritt
B	Bezugskomponente, bevorzugt permeierende Komponente
<i>Betr</i>	Betriebsbedingungen
<i>d</i>	Dampfförmig
<i>ein</i>	Eintritt
F	Feed
<i>fl</i>	flüssig
i	Komponente i, meist Lösungsmittel oder bevorzugt permeierende Komponente
j	Komponente j, meist Gelöstes
ges	gesamt
<i>Heiz</i>	Bezug auf Heizmedium
<i>K, Kühl</i>	Bezug auf Kühlmedium
log	Logarithmus
LSM	Lösungsmittel
P	Permeat
R	Retentat

S	Sättigung
U	Umgebung
<i>verl.</i>	Verlust
<i>z</i>	Abschnittsnummer
<i>zu</i>	Zufuhr
1, 2, 3	Komponenten-Nummer im Gemisch

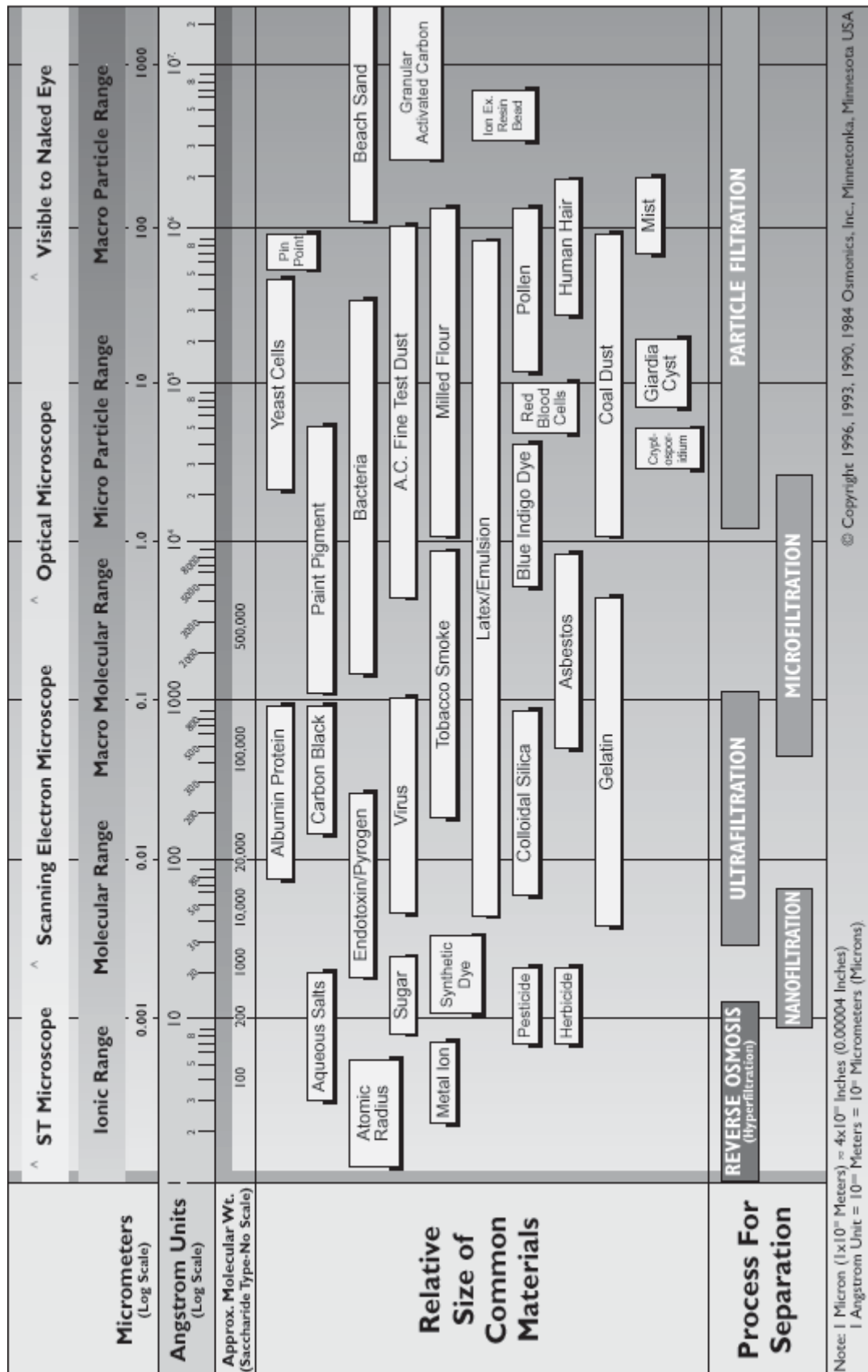
Indizes, hochgestellt

°	Normalzustand
“	spezifischer Permeatstrom (flächenbezogen)

Abkürzungen

BSB	biologischer Sauerstoffbedarf
BVM	Blackboard-Verwaltungs-Modul
CAS	Chemical Abstracts
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DCS	d istributed c ontrol system
DOC	gelöster organischer Sauerstoff (d issolved o rganic c arbon)
DP	Dampfpermeation
DPMS	Desalination Plant Management System, Entwicklung an der TU Dresden
EMILY	E lectronic M embrane I nformation L ibrary
F	Feed
GP	Gaspermeation
GSG	Gesamtsalzgehalt
IVT	Institut für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen
MDB	Module Data Base, Entwicklung an der TUHH
MEK	Methyl-Ethyl-Keton
MF	Mikrofiltration
NF	Nanofiltration
P	Permeat
PV	Pervaporation
R	Retentat
R	Alkylrest
RO	Umkehrosmose
RWTH	Rheinisch-Westfälisch Technische Hochschule
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (t otal o rganic c arbon)
TU	Technische Universität
TUHH	Technische Universität Hamburg-Harburg
UF	Ultrafiltration
WB	Wissensbasis

Anhang A.1: Filtrationsspektrum (Fa. Osmonics, 1996)



Anhang A.2: Überblick Trennleistung

Bemerkung:

Die folgenden Daten basieren auf einer Sichtung bzw. Auswertung von

- in der Moduldatenbank vorhandenen Anwendungsfällen
- Expertengesprächen
- Literaturangaben.

Der Rückhalt für ein Feedbestandteil hängt – neben der gewählten Membran – von einer Vielzahl weiterer Größen ab. Genannt seien an dieser Stelle:

- Konzentration der zurückgehaltenen Komponenten im Feed
- Betriebsbedingungen (z.B. Temperatur, Überströmungsgeschwindigkeit)
- Wechselwirkungen mit anderen Feedbestandteilen.

Die folgenden Angaben dürfen daher nur als grobe Richtwerte verstanden werden, die Versuche nicht ersetzen können.

Der gängigen Praxis für wäßrige Lösungen entsprechend werden für Umkehrosmose und Nanofiltration Rückhalte, für Pervaporation und Dampfpermeation Selektivitäten aufgeführt. Bei rein organischen Gemischen niedermolekularer Substanzen dagegen wird bei allen vier Verfahren mit Selektivitäten gearbeitet. Angaben zu Ultra- und Mikrofiltration werden aus zweierlei Gründen ausgespart:

1. Die Abtrennung beruht in vielen Fällen auf einer Kuchenfiltration, d.h. aus Membrandaten kann nicht auf den Rückhalt geschlossen werden.
2. Aber: Die Verfahren werden i.d.R. so ausgelegt, das ein Rückhalt von 100 % für die abzutrennenden Bestandteile (z.B. Makromoleküle, Partikel) erzielt wird.

Die Werte der zweiten Tabelle können ebenso bei der organophilen Pervaporation / Dampfpermeation für den Fall angesetzt werden, daß die organische Komponente von Wasser getrennt wird. Bei rein organischen Gemischen liegen die in der Literatur aufgeführten Selektivitäten (vornehmlich Angaben aus Laborstudien) bei der organophilen Pervaporation / Dampfpermeation wie auch bei der Umkehrosmose und Nanofiltration im Bereich 1 bis 20, abhängig von der Differenz der Polaritäten der zu trennenden Komponenten.

Verfahren	Stoffspezies	Rückhalt [%]
Umkehrosiose	einwertige Ionen	90 – 95
	mehrwertige Ionen	> 96
	Makromoleküle u. Feststoffe	100
	Organika > 100 kg/kmol *	50 – 90
	Organika > 150 kg/kmol *	bis 100
Nanofiltration	einwertige Ionen	15 – 50
	mehrwertige Ionen	> 80
	Organika > 150 kg/kmol *	30 – 60
	Organika > 200 kg/kmol *	70 – 85
	Organika > 300 kg/kmol *	90 – 95
	Organika > 500 kg/kmol *	bis 100
	Feststoffe	100

* wäßrig-organische Lösungen

Verfahren	Stoffspezies	Selektivität
Hydrophile Pervaporation / Dampfpermeation	gesättigte Säuren	2 – 5
	Diole	5 – 20
	primäre Alkohole (ohne Methanol)	40 – 60
	aliphatische Ketone, Aldehyde, Ester, etc.	> 100
	höher molekulare Substanzen	> 200
	Feststoffe	→ ∞ (z.B. 10 ⁵)
	Ionen	→ ∞ (z.B. 10 ⁵)

Anhang A.3: Überblick FlußratenBemerkung:

Die folgenden Daten basieren auf einer Sichtung bzw. Auswertung von

- in der Moduldatenbank vorhandenen Anwendungsfällen
- Expertengesprächen
- Literaturangaben.

Aufgrund starker Abhängigkeiten der Flussrate von u.a. folgenden Größen

- Konzentration der zurückgehaltenen Komponenten im Feed
- Betriebsbedingungen (z.B. Temperatur, transmembrane Druckdifferenz)
- Reinheitsanforderungen, d.h. gewünschter Rückhalt von Komponenten

können die Angaben lediglich als Anhaltspunkte verstanden werden.

Verfahren	Membranwerkstoff	Fluss [kg/h m ²]	Default-Wert
Umkehrosmose	Polymer	- wäßrige Lösung: 20	20
		- nicht wäßr. Lösung: 0,5 - 5	2
Nanofiltration	Polymer	20 – 70	40
	Keramik	30 – 100	
Ultrafiltration	Polymer	20 – 100	80
	Keramik	50 – 200	
Mikrofiltration	Polymer	20 – 250	120
	Keramik	50 – 400	
Hydrophile Pervaporation / Dampfpermeation	Polymer	- > 10 % Wasser: 2 – 3 - < 0,5 % Wasser: 0,5	2,5
Hydrophile Pervaporation / Dampfpermeation	Keramik	- > 10 % Wasser: 6 – 10 - < 0,5 % Wasser: 0,5 – 1	
Organophile Pervaporation / Dampfpermeation	Polymer / Keramik	0,2 – 1	0,5

Anhang B: Glossar

- **Applikation**

Branchenbezogenes Anwendungsgebiet von Membranverfahren, z.B. Abwassertechnik, Trinkwassergewinnung, Lebensmittelindustrie, Bioverfahrenstechnik.

- **Cut-off**

Parameter zur Charakterisierung des Trennverhaltens von Membranen (meist UF).
Repräsentiert das Molgewicht der kleinsten Komponente, die zu 90 % von der Membran zurückgehalten wird.

- **Fouling**

Ablagerung von suspendierten oder gelösten Bestandteilen auf der Membranoberfläche oder in Membranporen, die zu einer Abnahme der Permeatstroms und oft auch zu einer Veränderung des Trennverhaltens der Membran führt.

- **Größe**

Allgemeine Bezeichnung der für die Trennung relevanten „Dimension“ (Längenmaß und Molgewicht) eines Feedbestandteils.

- **Inerte**

Bezeichnung für gasförmige Substanzen mit niedrigem Siedepunkt (z.B. $T_S < 100 \text{ K}$).

- **Minderkomponente**

Bestandteil mit geringem bzw. kleinstem Anteil im Gemisch.

- **Scaling**

Ablagerung kristalliner anorganischer Feststoffe hervorgerufen durch feedseitige Überschreitung des Löslichkeitsproduktes (Ausfällung),
auch: anorganisches oder precipitatives Fouling

- **Stoffspezies**

Überbegriff zur Bezeichnung eines Feedbestandteils, der als Ion, Verbindung (eindeutige Komponente) oder Gemisch aus Verbindungen (z.B. Öl) vorliegen kann.

- **Trennleistung**

Beschreibung der Leistungsfähigkeit einer Membran hinsichtlich der Trennwirkung (Selektivität der Trennung, Rückhalt von Stoffen) und des Flusses (Strom pro Fläche Membran).

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name: Götz Krabbe
Geburtsdatum: 22.04.1970
Geburtsort: Schwerte
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulischer und beruflicher Werdegang:

1976 – 1980: Grundschule Lichtendorf, Dortmund

1980 – 1989: Gymnasium an der Schweizer Alle, Dortmund

06/89 – 09/90: Zivildienst, Evangelisches Krankenhaus Schwerte

10/90 – 06/96: Studium der Chemietechnik, Universität Dortmund

08/96 – 03/99: Wissenschaftlicher Angestellter
08/99 – 03/00: Lehrstuhl für Technische Chemie A
Fachbereich Chemietechnik, Universität Dortmund

04/99 – 07/99: Wissenschaftlicher Angestellter
F+E Managementgesellschaft mbH, Dortmund

seit 05/00: Bayer AG, Leverkusen
Zentrale Technik – Technische Entwicklung
Systemverfahrenstechnik

Kurzzusammenfassung

Membranverfahren haben in den vergangenen 30 Jahren den Sprung vom Laborhilfsmittel bzw. Spezialverfahren mit additivem End-of-the-Pipe-Charakter zu großtechnisch einsetzbaren Trennprozessen geschafft. Doch trotz des hohen Trennpotentials, das Membranverfahren in vielen Fällen als sinnvolle Alternative zu bekannten Grundoperationen darstellen läßt, liegt deren Einsatz weit hinter den Erwartungen zurück. Eine Ursache ist die fehlende Systematik zur Berücksichtigung von Membranverfahren bei der ganzheitlichen Verfahrensentwicklung.

In dieser Arbeit wird – erstmals für das Gebiet der Membrantechnik – ein Gesamtkonzept vorgestellt, das den Verfahreningenieur bei den zentralen Aufgaben der Auswahl und Eignungsbewertung von Membrantrennverfahren, der Selektion geeigneter Membranmodule und der Auslegung gesamter Membrantrennanlagen unterstützt. Die Vorgehensweise basiert auf einer Kombination von Erfahrungswissen, Datenbankinformationen und numerischen Berechnungsroutinen.

Die erarbeitete Strategie ist in dem heuristisch-numerischen Beratungssystem MEMPERT (Membrane Separation Process Consulting System) umgesetzt, das in den Programmverbund PROSYN[®] eingegliedert ist. Neben der Erstellung einer vollständigen programmtechnischen Entwicklungsumgebung sind die Teilaspekte zur Auswahl und Bewertung sowie überschlägigen Auslegung inkl. Kostenschätzung für die druckgetriebenen Verfahren Umkehrosmose, Nano-, Ultra- und Mikrofiltration sowie die Pervaporation, Dampfpermeation und in Teilen Gaspermeation ausgearbeitet.

Ausgangspunkt einer Untersuchung bildet die Definition des Trennproblems. Zur Charakterisierung des Stoffgemisches und dessen Eigenschaften werden Größen und Kriterien ausgewählt, anhand derer sich Aussagen zu oben genannten Membrantrennverfahren treffen lassen. Auswahl und Bewertung der Verfahren basieren ausschließlich auf den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Feedinhaltsstoffe, Kenntnisse über Membranmaterialien fließen nicht ein. Als Entscheidungskriterien werden – in Abhängigkeit vom betrachteten Membranverfahren – z.B. Größen wie der Phasenzustand des Feeds oder die Größe (Molmasse oder Längenmaß) und Menge sowie Polarität der Feedinhaltsstoffe herangezogen.

Zur überschlägigen Auslegung sind Routinen entwickelt worden, die gleichermaßen unabhängig vom Typ des Membrantrennverfahrens angewendet werden können. Auf Basis vorgegebener Erfahrungswerte zur Trennleistung von Membranen für das jeweilige Verfahren lassen sich die Austrittsströme, die erforderliche Membranfläche sowie die mit der Trennung einhergehenden Kosten abschätzen.

Der Leistungsfähigkeit des Tools bei der Prozeßsynthese wird an einem Trennproblem der Synthese von MEK demonstriert.

