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 0die 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 Verfahrensingenieur 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.

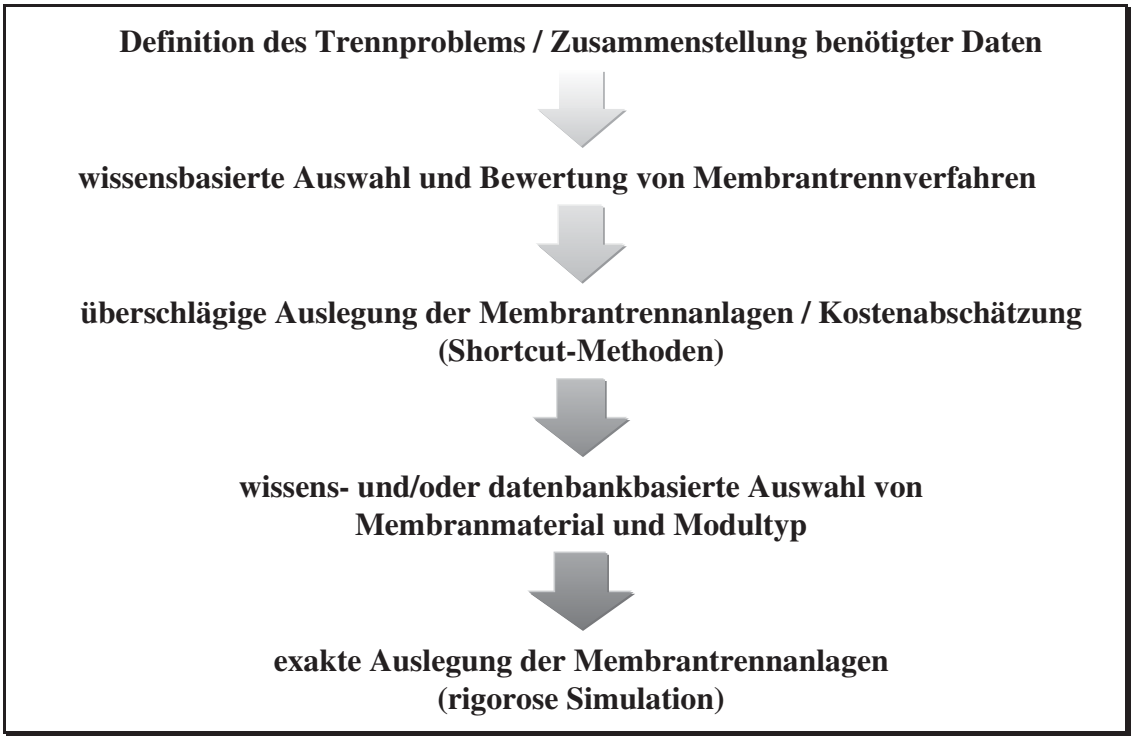

Abbildung 1: Hauptbearbeitungsschritte des Gesamtkonzepts

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 Ausstrittsströme, 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. m^3 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 Einzelfallösungen 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/.

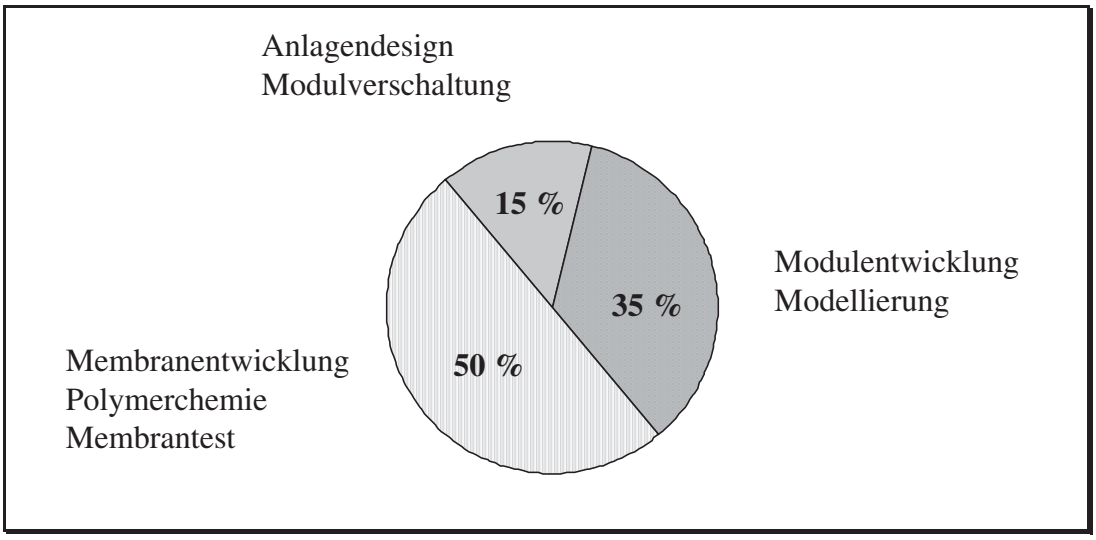

Abbildung 1-1: Forschungsaktivitäten Membrantrenntechnik /Uppa00/

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® (**Pro**cess **Syn**thesis), 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 Einzelfallösungen 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.

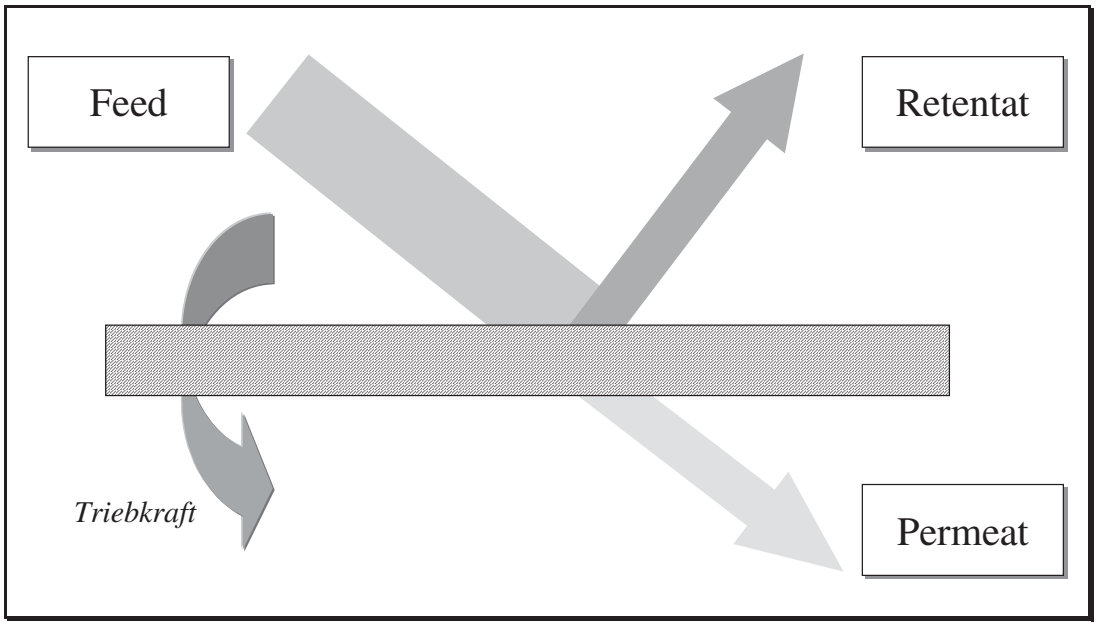

Abbildung 2-1: Prinzip der Trennwirkung einer Membran

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.

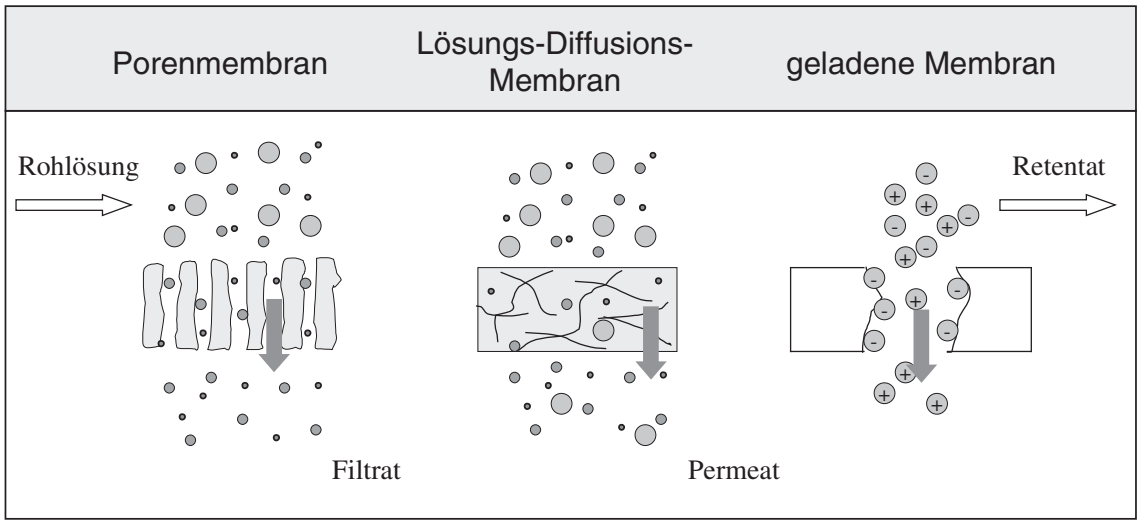

Abbildung 2-2: Mechanismen der Stofftrennung mit Membranen nach /Paul00/

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.