

Positionspapier

# MEMBRANEN FÜR DIE TRENNTÉCHNIK ANWENDUNGSPOTENZIALE FÜR DEUTSCHLAND



**PROCESSNET**  
EINE INITIATIVE VON DECHEMA UND VDI-GVC



Deutsche Keramische  
Gesellschaft e.V.

**DGM**

**Herausgeber:**

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.,  
Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

VDI Verein Deutscher Ingenieure e.V.,  
VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf

DGMT Deutsche Gesellschaft für Membrantechnik e.V.,  
Geschäftsstelle am ZWU, Universitätsstr. 2, 45141 Essen

**Redaktion**

Prof. Dr. Ingolf Voigt, Fraunhofer IKTS  
Prof. Dr. Stefan Panglisch, Universität Duisburg-Essen, DGMT  
Dr.-Ing. Bernd Krause, Gambro Dialysatoren GmbH (Baxter)  
Dr. Claudia Weidlich, DECHEMA-Forschungsinstitut

Dr. Bernd Bauer, FUMATECH BWT GmbH  
Dr. Peter Berg, inge GmbH (DUPONT)  
Dr. Roland Haseneder, Technische Universität Bergakademie Freiberg  
Dr. Peter Kreis, Evonik Operations GmbH  
Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kulozik, Technische Universität München  
Prof. Dr. Mathias Ulbricht, Universität Duisburg-Essen  
Dr. Louis Villain, Sartorius Stedim Biotech GmbH  
Dr. Hartwig Voß, VMT Consulting

**Layout und Gestaltung**

Stephanie Anderseck  
Martin Kunath

**Titelbild**

Trinkwasseraufbereitung aus Grundwasser mit Ultrafiltrationsmembranen im Wasserwerk Würzburg. Installierte Membranfläche: 6.200 m<sup>2</sup>. Aufbereitungskapazität: 3.500-11.400 m<sup>3</sup>/Tag (Bild: inge GmbH).

Januar 2022

<b>1. Kurzfassung</b>	<b>4</b>
<b>2 Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>3 Membranen und ihre Eigenschaften</b>	<b>8</b>
3.1 Polymere Membranen	8
3.2 Anorganische Membranen	10
<b>4 Anwendungspotenziale</b>	<b>12</b>
4.1 Anwendungspotenzial zur Wasseraufbereitung	12
4.2 Anwendungspotenzial in der chemischen Verfahrenstechnik	13
4.3 Anwendungspotenzial in der Lebensmitteltechnologie	15
4.4 Anwendungspotenzial in der Biotechnologie	17
4.5 Anwendungspotenzial in der Medizintechnik	18
4.6 Anwendungspotenzial in der Energiespeicherung und -wandlung	20
4.7 Anwendungspotenzial in der Energieverfahrenstechnik	23
4.8 Anwendungspotenzial zur Behandlung von Bergbauabwässern	26
<b>5 Membranherstellung in Deutschland</b>	<b>28</b>
5.1 Herstellung organischer Membranen in Deutschland	28
5.2 Herstellung anorganischer Membranen in Deutschland	30
<b>6 Membranforschung in Deutschland</b>	<b>31</b>
6.1 Forschung und Entwicklung von Polymermembranen	31
6.2 Forschung und Entwicklung von anorganischen Membranen	32
<b>7 Verbände und Netzwerke</b>	<b>35</b>
<b>8 F&amp;E-Bedarf</b>	<b>37</b>
<b>9 Referenzen</b>	<b>40</b>

# Kurzfassung

Die Trennung von Stoffgemischen ist eine technische und biologische Grundoperation. Während sich die Natur für die Stofftrennung einer Vielzahl von Membranen bedient (Gefäßwandungen, Zellwände, Membranproteine etc.), stellt die Nutzung von Membranen in Industrie und Technik häufig eine Ausnahme dar. So wird z. B. die chemische Verfahrenstechnik durch klassische Trennverfahren dominiert, wie Destillation/Rektifikation, Extraktion, Kristallisation oder Ad- bzw. Absorption.

Im Vergleich zu diesen Verfahren benötigt die Membrantrennung nur einen Bruchteil der Energie. Voraussetzung für die Membrantrennung ist jedoch eine selektive, hoch permeable und langlebige Membran. Dabei kommen unterschiedliche Membranmaterialien zur Anwendung. Polymermembranen sind preiswert und lassen sich hochautomatisiert herstellen und durch Schweißen und Kleben zu Modulen verarbeiten. Anorganische Membranen sind chemisch stabiler und auch bei hoher Temperatur einsetzbar. Membrantrennung ist als schonendes Trennverfahren nahezu universell in vielen Branchen einsetzbar.

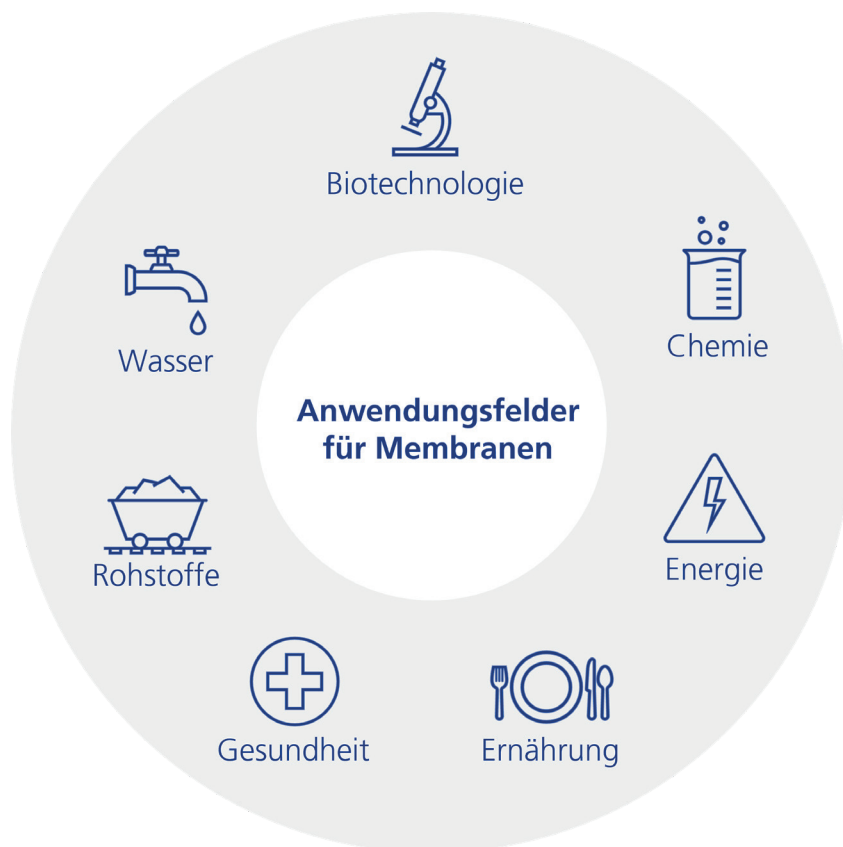
Das heute größte Anwendungsgebiet ist die Abwasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung. In der chemischen Verfahrenstechnik werden aufwendige thermische Trennungen zunehmend durch Membranen abgelöst. In der Lebensmitteltechnik werden Membranen als schonendes Verfahren zur Sterilisation und Klarfiltration eingesetzt. Innerhalb der Biotechnologie finden Membranen eine breite Anwendung zu Aufreinigung von Biologika (Viren/Vakzinen, monoklonalen Antikörpern, rekombinanten Proteinen, Nukleinsäuren etc.). In der modernen Medizin übernehmen Membranmodule häufig zentrale Funktionen von Organen, z. B. exkretorische Funktionen von Niere und Leber oder den in den Lungen stattfindenden Gasaustausch.

In Brennstoffzellen, Batterien und Elektrolyseuren trennen Membranen die Kathoden- und Anodenräume. In einem sich verändernden Energiemix hin zur Nutzung regenerativer Energiequellen spielen Membranen eine wichtige Rolle zur Biogasreinigung, Wasserstoffspeicherung („Power-to-Gas“), Herstellung synthetischer Kraftstoffe („Power-to-Chemicals“) und Schließung von CO<sub>2</sub>-Kreisläufen.

Die Aufbereitung von Bergbauabwässern dient der Reduzierung von Umweltauswirkungen, der Erfüllung von Umweltauflagen und zunehmend der Wertstoffgewinnung.

Deutschland hat bei der Membrantechnik viel zu bieten. Bezogen auf die Membranherstellung liegt Deutschland weltweit je nach Membranart und Anwendung auf vorderen Plätzen. Es gibt international führende F&E-Aktivitäten in der Membranentwicklung und Membranverfahrenstechnik. Das spiegelt sich auch in einer starken ProcessNet-Fachgruppe Membrantechnik mit über 400 Mitgliedern und einer *Deutschen Gesellschaft für Membrantechnik e.V.* verbunden mit der *European Membrane Society (EMS)* und der *World Assoziaton of Membrane Societies (WA-MS)* wider.

Es lohnt sich, in die Membranentwicklung zu investieren. Neue Membranmaterialien, effiziente Transport- und Trennprinzipien, selbstreinigende und -regenerierende Membranen, fluiddynamisch optimierte Membranmodule, selbstregelnde Membranprozesse, neue Membranherstellungsverfahren, Kombination von Membrantrennung und anderen Trennverfahren und Membranreaktoren werden diskutiert. Membranen können als Materials-Hub in der Materialforschung eine breite Wirksamkeit entfalten.



# Einleitung

Als Membranen bezeichnet man dünne, teildurchlässige (semipermeable) Bauteile. Die Teildurchlässigkeit bedeutet, dass in einem flüssigen oder gasförmigen Stoffgemisch (Feed) einzelne Komponenten schlechter durch die Membran permeieren als andere oder sogar komplett zurückgehalten werden. Für technische Anwendungen werden große Membranflächen mit geringer Membrandicke benötigt, um hohe Durchsätze mit geringem Energieaufwand zu erzielen. Dies erreicht man bevorzugt durch die Herstellung einer dünnen Membranschicht – meist etwas dünner als 1  $\mu\text{m}$  (Vergleich: 1 Blatt Papier ist ca. 100  $\mu\text{m}$  dick) – auf einem porösen Träger (Support). Die Membranen werden in Form von Flachmembranen gestapelt oder gewickelt und in Form von Rohrmembranen oder Hohlfasermembranen zu Modulen gebündelt. Diese Module werden in Anlagen strömungsoptimiert zu großen Membranflächen von bis zu 1.000-10.000  $\text{m}^2$  verbaut.

Die Membrantechnik schließt mit abnehmender Porengröße technisch an die konventionelle Filtration bei einer Porengröße von etwa 1  $\mu\text{m}$  an. Mit Poren kleiner 1  $\mu\text{m}$  dienen poröse Membranen zur Abtrennung von partikulären und kolloidalen Teilchen (Trübstoffen) und Mikroorganismen, ab Porengrößen von  $< 1 \text{ nm}$  zur Abtrennung im molekularen Bereich (Molekularsiebe, Kohlenstoffröhren). Eine wichtige Gruppe sind dichte Membranen, die aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit und Beweglichkeit Komponenten in gelöster Form oder als Ionen aus einem Stoffgemisch trennen können (Umkehrosmose, Gastrennung).

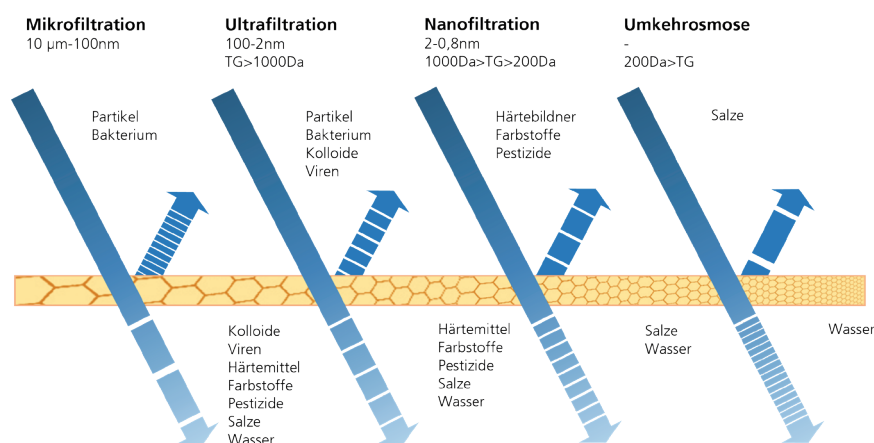


Abb. 1: Übersicht Membrantechnik im Bereich Flüssigfiltration (Bild: eigene Darstellung Fraunhofer IKTS).

Triebkraft für die Membrantrennung ist der Gradient im chemischen bzw. elektrochemischen Potenzial, der sich je nach Membranverfahren als Gradient im Druck, Partialdruck (bzw. Fugazität), der elektrischen Ladung oder der Stoffkonzentration ausdrückt. Membranverfahren sind gegenüber thermischen Verfahren erheblich günstiger und verbrauchen z. B. gegenüber der Destillation 80 % weniger Energie (Abb. 2).

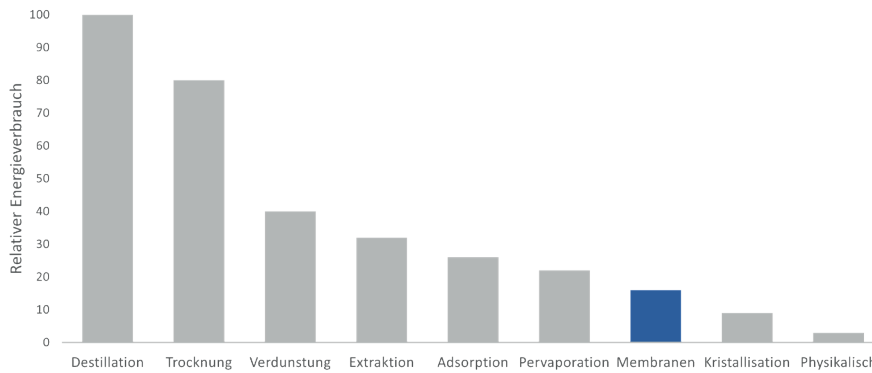
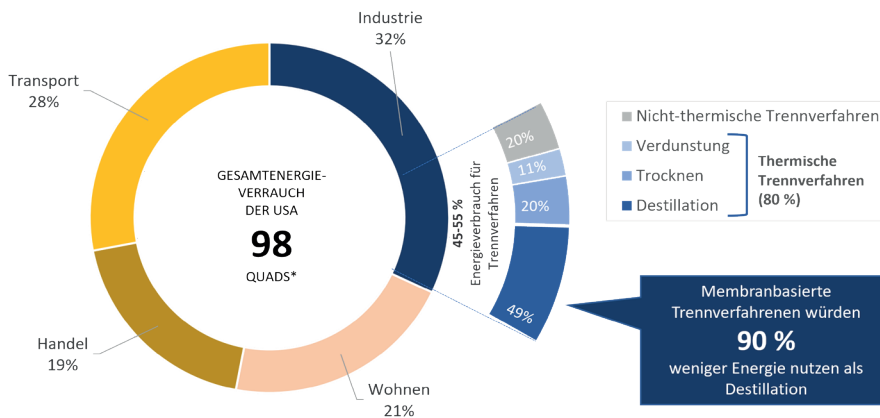


Abb. 2: Relativer Energieverbrauch von Trennverfahren im Vergleich zur Destillation [1].

In entwickelten Industrieländern entfällt ca. 16 % des Energieverbrauchs auf die Stofftrennung, die etwa zur Hälfte durch Destillation realisiert wird (Abb. 3). Bei einem Ersatz der Destillation durch Membrantrennung könnte man ca. 10 % des Gesamtenergieverbrauchs einsparen.



\*Ein Quad ist eine Energieeinheit, die 1 Billion British Thermal Units entspricht (1BTU entspricht ungefähr 0,0003 Kilowattstunden)

**KOSTEN REDUZIEREN:** Auf chemische Trennverfahren entfallen etwa die Hälfte des Energieverbrauchs der US-Industrie und 10-15 % des gesamten Energieverbrauchs des Landes. Durch die Entwicklung von Alternativen, die keine Wärme verbrauchen, könnten 80 % dieser Trennverfahren 10-mal energieeffizienter werden.

Abb. 3: Anteil der Trenntechnik am Energieverbrauch in den USA und Potenzial der Membrantechnik [2].

# Membranen und ihre Eigenschaften

## 3.1 Polymere Membranen

Der überwiegende Anteil von Membranen in industriellen Anwendungen besteht aus organischen Polymeren, weil sich Struktur und Eigenschaften dieser Materialien sehr gut variieren lassen und weil die Verarbeitung zu Membranen sehr flexibel aus Lösung, Schmelze oder via in situ Polymerisation möglich ist. Mit einfach skalierbaren Herstellungsverfahren lassen sich Membranen mit allen relevanten Arten von Barrierestrukturen (makro-, meso-, mikroporös, dicht, geladen), Morphologien (symmetrisch, asymmetrisch) sowie Formen (flächig, kapillar, tubular) herstellen. Von besonderer Bedeutung ist die Herstellung von porösen Membranen ggf. mit einer sehr dünnen dichten Barrierschicht aus Lösungen des Membranpolymers durch Formgebung als Film oder Kapillare und anschließende Phasenseparation („Phaseninversion“) [3].

Membranen mit poröser Barriere, v. a. für Ultrafiltration (UF) und Mikrofiltration sowie in Membrankontaktern oder als Träger für Kompositmembranen, bestehen aus Hochleistungspolymeren wie Polysulfonen oder Polyvinylidenfluorid bzw., wenn mit den Anforderungen der Anwendung vereinbar, kostengünstigen Massenpolymeren wie Polypropylen oder Polyethylen [3].



*In industriellen Anwendungen werden überwiegend organische Polymere genutzt, weil ihre Strukturen und Eigenschaften sehr variabel sind.«*

Die Struktur des Membranpolymers ist für den eigentlichen Trenneffekt nur bei Membranen mit dichter, mikroporöser oder geladener Barriere entscheidend. Deshalb gibt es zur Trennung von homogenen Mischungen mittels Nanofiltration (NF), Umkehrosmose (UO), Pervaporation (PV), Gastrennung (GT) oder Elektrodialyse (ED) Membranen aus diversen speziellen Polymeren (Abb. 4) [3]. Wesentlich sind Dünnschicht-Kompositmembranen, z. B. eine in situ synthetisierte Schicht aus einem aromatischen Polyamid auf einer porösen Polysulfon-Membran für NF oder UO oder eine Schicht aus einem, teils vernetzten, Polydimethylsiloxan auf einer porösen Polyacrylnitril-Membran für die GT organischer Dämpfe sowie PV oder NF organischer Mischungen.

Auch integral-asymmetrische Membranen mit einer dünnen, dichten Trennschicht auf einer porösen Substruktur aus demselben Polymer, hergestellt durch Phaseninversion, finden wichtige industrielle Anwendungen, z. B. Membranen aus Celluloseacetat oder Polyimid für die GT.





Abb. 4: Polymermembranen für Brennstoffzellen und Elektrolyse (Bild: FUMATECH BWT GmbH).

Symmetrische Membranen aus Ionenaustauscherpolymeren, z. B. Ionics<sup>®</sup>, Neosepta<sup>®</sup>, Selemion<sup>®</sup> und fumasep<sup>®</sup>, werden für die Stofftrennung mittels ED eingesetzt, sind aber auch relevant für energietechnische Anwendungen (Brennstoffzelle, Wasserelektrolyseur).

In allen Fällen können durch die Wahl geeigneter Kombinationen von organischen Polymeren und Herstellverfahren Membranen mit hoher Trennleistung, in der Regel mit einem optimalen Kompromiss zwischen Permeabilität und Selektivität, erhalten werden. Dennoch gibt es intensive Forschungsarbeiten zur Verbesserung des Verhältnisses zwischen Permeabilität und Selektivität, v. a. in Bezug auf eine engere Porengrößenverteilung bei hoher Porosität für UF-Membranen oder von Trennschichten mit einer definierten Mikroporosität bzw. Vernetzung und Dicke für NF- oder GT-Membranen [4], [5].

Die Grenzen für die Anwendung von polymeren Membranen resultieren aus einer, im Vergleich zu anderen festen Materialien, eingeschränkten thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität. Während für viele industrielle Anwendungen von Membranen hohe Temperaturen vermieden werden können, sind die Einschränkungen in Bezug auf einen begrenzten pH-Bereich in wässrigen Systemen sowie eine begrenzte Toleranz gegenüber organischen Lösungsmitteln oft kritischer. Auch hierzu gibt es wesentliche Entwicklungen von robusteren polymeren Membranen mit hoher Trennleistung [5].

### 3.2 Anorganische Membranen

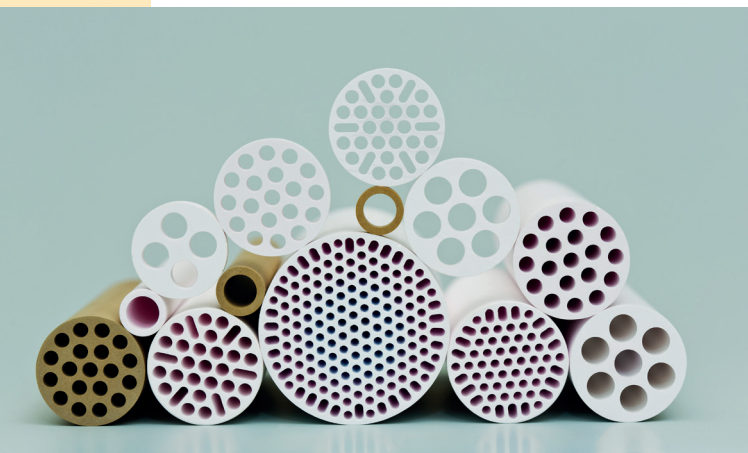
Keramische Membranen, Kohlenstoffmembranen und metallische Membranen bilden die Gruppe der anorganischen Membranen. Zu den keramischen Membranen gehören oxidkeramische Membranen (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.), nichtoxidkeramische Membranen (z. B. SiC) und Glasmembranen.

Die besonderen Eigenschaften der anorganischen Membranen zeigen sich in ihrer hohen Stabilität unter chemisch-korrosiver, thermischer und mechanischer Belastung. Die hohe offene Porosität bei MF-, UF- und NF-Membranen bleibt auch bei hohen Prozessdrücken erhalten (keine Kompaktierung). Die hohe Permeatleistung und Lebensdauer kompensiert in vielen Anwendungen den höheren Preis der anorganischen Membranen im Vergleich zu Polymermembranen.



*Die besonderen Eigenschaften anorganischer Membranen zeigen sich in ihrer hohen Stabilität unter Belastung.«*

Anorganische Membranen werden überwiegend asymmetrisch als dünne Schicht auf einem rohr- oder scheibenförmigen, porösen, keramischen oder metallischen Träger ausgebildet (Abb. 5). Im Bereich der Flüssigfiltration (MF, UF, NF) sind anorganische Membranen sehr erfolgreich im Einsatz und weisen einen sehr hohen technologischen Reifegrad (Technology Readiness Level, TRL) auf. In der Gastrennung, Pervaporation und Dampftrennung gibt es sehr vielversprechende F&E-Aktivitäten und erste Nachweise der Funktionstüchtigkeit unter Anwendungsbedingungen.



*Abb. 5: Rohr- und scheibenförmige anorganische Membranen (Bild links: Fraunhofer IKTS, Bild rechts: Rauschert Kloster Veilsdorf GmbH).*

Eine erste Gruppe von gastrennenden anorganischen Membranen hat Nanoporen mit einem Porendurchmesser kleiner 0,7 nm. Damit ist nur für wenige Gasmoleküle Platz, sodass keine Permeation im Sinne der klassischen Strömungslehre stattfinden kann. Gasmoleküle diffundieren durch die Poren, wobei die Trennung durch Größenausschluss oder durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der Gasmolekü-

le erreicht wird. Geeignete Materialien sind Zeolithe und Kohlenstoff, die je nach Zeolithtyp und Kohlenstoffmodifikation exakte Porengrößen zwischen 0,25 nm und 0,7 nm abbilden. Bei der Synthese dünner Membranschichten kommt es darauf an, dass keine interkristallinen Hohlräume entstehen, die naturgemäß erheblich größer wären und die Selektivität schnell zunichtemachen.

Neben den nanoporösen Membranen gibt es anorganische Schichten mit hohen Leitfähigkeiten für atomaren Wasserstoff oder mit hoher Ionen- bzw. gemischter Ionen-/Elektronen-Leitfähigkeit, die vor allem für die Wasserstoff- und Sauerstoffpermeation interessant sind. Hier werden Palladium und Palladiumlegierungen sowie Oxide mit Defektstruktur im Sauerstoffteilgitter verwendet. Die Diffusion in diesen dichten Materialien ist ideal (unendlich) selektiv und ermöglicht die Gewinnung der reinen Gase. Die hohe Aktivierungsenergie für die Diffusion der Sauerstoffionen in diesen Materialien erfordert Anwendungstemperaturen von 850 °C. Durch Verwendung von Hochtemperaturwärmetauschern lässt sich die Wärme zu 95 % in der Membrananlage halten, sodass eine sehr energieeffiziente Sauerstoffgewinnung aus Luft ermöglicht wird.

Tab. 1: Übersicht anorganischer Membranen.

Material	Porengröße	Anwendung	TRL
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000 ... 50 nm	MF, UF (Wasser, Getränke)	9
TiO <sub>2</sub>	200 ... 0,9 nm	MF, UF, NF (Wasser, Getränke, Löse- mittel)	9
ZrO <sub>2</sub>	100 ... 3 nm	MF, UF (Wasser, Getränke, Löse- mittel)	9
SiO <sub>2</sub>	0,4 ... 0,5 nm	PV	9
SiC	200 nm	MF (Wasser)	9
VYCOR-Glas	100 ... 5 nm	MF, UF (Medizin, Sensorik)	
Kohlenstoff	< 0,5 nm	GT (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> /C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , H <sub>2</sub> O/C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , etc.)	4
Zeolithe	0,41 nm	VP (Wasser/Lösemittel)	9
	0,25 ... 0,7 nm	GT (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> /C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , etc.)	4
Palladium, Palladium-Legie- rungen	dicht	GT (H <sub>2</sub> -Abtrennung)	8
Ionenleitende Oxide (ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> etc.)	dicht	Elektrolyte für Batterien, Brennstoff- zellen u. Elektrolyseure	9
Ionen/Elektro- nen-mischlei- tende Oxide (Perwoskite, Fluorite)	dicht	GT (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> )	7
	O <sup>2</sup> /e <sup>-</sup> -leitfähig H <sup>+</sup> /e <sup>-</sup> -leitfähig		3

# Anwendungspotenziale

## 4.1 Anwendungspotenzial zur Wasseraufbereitung

Auch aufgrund ihres breit gefächerten Anwendungspotenzials nimmt die Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung eine exponierte Stellung ein. Hierbei dominieren im Wesentlichen druckgetriebene Membranprozesse. Weltweit wird UO für die Entsalzung von **Meerwasser- und Brackwasser** zur Frisch-, Trink- und Prozesswassergewinnung eingesetzt. In Deutschland dient die UO zur sogenannten Inlandentsalzung und hier im Wesentlichen zur Enthärtung. In einigen Fällen wird die UO auch zur Entfernung von Nitrat und Mikroschadstoffen eingesetzt, wobei hier insbesondere zur Nitratentfernung zukünftig eine stärkere Nachfrage zu erwarten ist. NF-Membranen können zum Einsatz gelangen, wenn primär zweiwertige Ionen wie Härtebildner, Sulfat oder Huminstoffe entfernt werden sollen. Aufgrund ihrer weitgehend unselektiven Rückhaltung kann der Einsatz von NF oder UO besonders sinnvoll sein, wenn mehrere Aufbereitungsziele wie Enthärtung, Entsalzung und die Entfernung organischer Stoffe gleichzeitig erreicht werden sollen.



*Die Umkehrosmose ist weltweit unerlässlich für die wirtschaftliche Meerwasser- und Brackwasserentsalzung.«*

Ein neueres Einsatzgebiet der UO ist die **Aufbereitung reduzierter bzw. anaerober Grundwässer**, was die in einigen Fällen notwendige Vorbehandlung des Zulaufwassers durch eine Enteisenung verzichtbar macht. Mit der MF und UF lassen sich partikuläre und kolloidale Wasserinhaltsstoffe mit hohem Wirkungsgrad, beispielsweise bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser (Fluss, See, Talsperre), Quellwasser, oberflächen-beeinflusstem Grundwasser, schlammhaltigem Wasser (z. B. aus der Filterspülung) oder von Grundwasser, entfernen. Aufbereitungsziel ist die praktisch vollständige Entfernung von partikulären Wasserinhaltsstoffen inkl. Mikroorganismen und Viren. In Kombination mit einer Flockung wird auch eine weitergehende Entfernung organischer Inhaltsstoffe erreicht. Gasförmige Störstoffe, beispielsweise CO<sub>2</sub>, Methan oder in industriellen Anwendungen O<sub>2</sub>, können durch Membrankontaktoren (MK) entfernt werden. Hydrophobe Porenmembranen erlauben dabei den Transport gasförmiger Inhaltsstoffe, verhindern jedoch den Flüssigkeitsdurchtritt.

In der kommunalen Abwasserbehandlung in Deutschland werden fast ausschließlich MF und UF als Membranbelebungen mit dem Ziel der **Hygienisierung** eingesetzt. Aufgrund der geringen Porengröße der Membranen werden dabei auch Mikroplastikpartikel und antibiotikaresistente Keime praktisch vollständig zurückgehalten. Bei

dieser Variante wird die Membran in oder hinter das Belebungsbecken gesetzt und ersetzt damit die Nachklärung. Daraus resultierend besteht die Möglichkeit, Schlammkonzentration und -alter zu steigern, was zu einer Steigerung der Anlagenkapazität führt. Neben der Anwendung in kommunalen Kleinkläranlagen und Großklärwerken werden zunehmend auch Schiffskläranlagen mit dieser Technologie ausgestattet. Die Kombination von MF und UF mit einer Dosierung von pulverförmiger Aktivkohle vor der Membran wird in der weitergehenden Abwasseraufbereitung zur Entfernung von Mikroschadstoffen im Sinne einer 4. Reinigungsstufe eingesetzt. Ziel ist die Vermeidung der Kontamination von Oberflächengewässern mit Mikroschadstoffen, um zum einen aquatische Lebensformen zu schützen und zum anderen Trinkwasseraufbereitungsanlagen zu entlasten, die diese Gewässer als Ressource nutzen. Ist das Ziel darüber hinaus eine Wasserwiederverwendung, ist der Einsatz einer nachgeschalteten UO praktisch alternativlos.

Membrankontaktoren werden eingesetzt, um Ammonium-Stickstoff, z. B. aus anaerob behandeltem Abwasser/Schlamm, zu entfernen und einer Wiedernutzung zuzuführen. In der Reinstwasserherstellung ist die Kombination aus Umkehrosmose, Membranentgasung und Elektrodeionisation (EDI) zum Stand der Technik geworden. Die EDI ersetzt die Ionenaustauscheranlagen in der Reinstwassergewinnung vom Kraftwerkswasser bis zum Pharmawasser und seit kurzer Zeit auch im „Water-for-Injection“.

In industriellen Anwendungen wird Membrantechnik entweder als produktionsintegrierte oder nachgeschaltete Maßnahme eingesetzt. In der industriellen Abwasserbehandlung dienen Membranverfahren primär dem Abwasserrecycling und dem Wiedereinsatz als Brauchwasser sowie der Sickerwasseraufbereitung auf Deponien in Kombination mit einer biologischen Stufe. Membranprozesse sind dabei exzellent miteinander zu kombinieren, da sie unterschiedliche Wasserinhaltsstoffe adressieren und die Systeme modular aufgebaut sind.

## **4.2 Anwendungspotenzial in der chemischen Verfahrenstechnik**

Der Einsatz von Membranverfahren zur Lösung von Trennaufgaben gewinnt in der Verfahrenstechnik zunehmend an Bedeutung. F&E-Aktivitäten von Industrie, Forschungsinstituten und Universitäten zielen darauf, dieses Potenzial zu erschließen und in Anwendungen umzusetzen. Dabei ist anzumerken, dass die Mehrzahl von großtechnisch realisierten Anwendungen in der Regel nicht offengelegt ist und sich erst bei intensivem Studium der Patentliteratur erschließt.

Generell zielen die Anstrengungen hauptsächlich darauf, Trennoperationen unter Nutzung von Membranverfahren als integralem Bestandteil chemischer Produktionsprozesse zu etablieren, um:

- bestehende Verfahren zu verbessern oder
- neuartige Verfahrenskonzepte zu ermöglichen,

die zu einer Reduktion des Ressourcen- und Energieverbrauchs, der Investitionskosten und damit auch der Herstellkosten für ein Produkt führen.

Die überwiegend eingesetzten Membranverfahren sind die druckgetriebenen Verfahren MF, UF, NF und UO, die in wässrigem, aber auch nichtwässrigem Medium durchgeführt werden können. Die partialdruck- bzw. fugazitätsgetriebenen Verfahren GT, DP und PV sowie die durch ein elektrisches Potenzial getriebene Elektrodialyse (ED) spielen dagegen noch eine geringere Rolle mit jedoch großen Zuwachsraten. Das Interesse gilt weiterhin der Nutzung von Membranen bei **Stoffaustauschprozessen** (Membrankontaktoren), bei der **Hochtemperaturgastrennung** und in **Membranreaktorkonzepten**.



*Membranen unterstützen die Vermeidung, Abtrennung und Nutzung von CO<sub>2</sub> und leisten damit einen wesentlichen Beitrag für den Klimaschutz.«*

Die umfassende Nutzung der Membrantechnik in chemischen Prozessen steht sicherlich erst am Anfang. Eine Reihe technischer Anwendungen konnten jedoch bereits etabliert werden. Beispielfelder sind:

- Abtrennung gelöster Nebenprodukte und Konzentrierung von gelösten Farbstoffen, Pigmenten und nanopartikulären Produkten (NF, UF, MF) [6]-[8]
- Recycling suspendierter und homogener Katalysatoren (NF, UF, MF), in der Regel eng mit der Reaktionsstufe kombiniert [9]-[12]
- Abtrennung von Wertstoffen aus Syntheseausträgen und Rückführung in die Synthesestufe (NF, UF, MF) [13], [14]
- Fraktionierung oder Restmonomerabtrennung von Polymeren (UF) [15]-[17]
- Zellabtrennung, Produktkonzentrierung und Produktreinigung (UF, MF) sowie Freisetzung organischer Säuren (bipolare ED) im Rahmen der weißen Biotechnologie [18], [19]
- Wasserstoffabtrennung und Rückführung bei der Ammoniaksynthese, Einstellung von Synthesegaszusammensetzungen, CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Methan und O<sub>2</sub>-Abtrennung aus Luft (GT) [20], [21]
- Abwasserkonzentrierungen (UO, NF, UF, MF) [22] und Konzentratbehandlung für abwasserfreie Produktionsprozesse (Zero Liquid Discharge, ZLD)
- Abtrennung organischer Dämpfe aus Ab- und Prozessgasströmen zur Schließung von Stoffkreisläufen [23]

Interessante Anwendungspotenziale deuten sich insbesondere im Zusammenspiel mit der aktuell sehr rasant fortschreitenden Entwicklung anorganischer Membranen an,

die bei hohen Temperaturen eingesetzt werden können bzw. werden müssen, z. B. wasserstoffleitende Metallmembranen, gemischtleitende Keramikmembranen für den Sauerstoff- oder Wasserstofftransport sowie nanoporöse Keramikmembranen für die Wasserstoff- und Wasserabtrennung (Abb. 6). Mit diesen neuen Membranentwicklungen werden sich neue Anwendungsfelder unter anderem auch im Bereich der Membranreaktoren eröffnen, die bisher nicht zugänglich waren. Die Membranverfahren stehen dabei zwar mit den etablierten thermischen Stofftrennoperationen in Konkurrenz, führen aber oft in Kombination mit diesen zu neuen besseren Prozessketten.

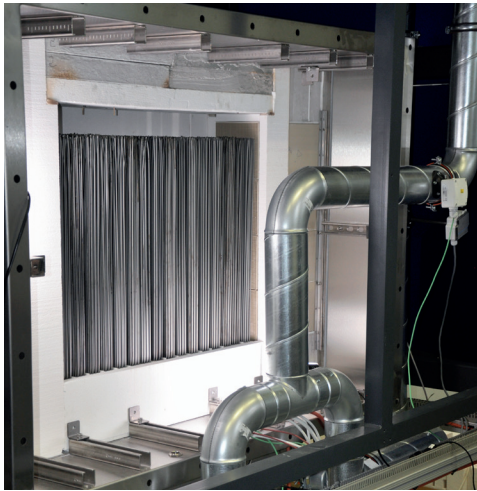


Abb. 6: Blick in eine Membrananlage zur Abtrennung von  $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$  reinem  $\text{O}_2$  aus Luft bei einem Energieverbrauch von  $0,5 \text{ kWh/Nm}^3$  (Bild: Fraunhofer IKTS).

Weiterhin können GT-Membranen eine wesentliche Rolle bei der Schließung von Kohlenstoffkreisläufen spielen, z. B. durch die **Abtrennung von  $\text{CO}_2$  aus Ab- und Prozessgasströmen** oder die bedarfsgerechte Bereitstellung von  $\text{H}_2$ . Dabei können Block-Co-Polymermembranen mit hohen Permeanzen und Selektivitäten genauso von Bedeutung sein wie neue Generationen temperaturstabiler Polyimidmembranen oder Mixed-Matrix-Membranen, welche die Vorteile anorganischer und polymerer Membranwerkstoffe kombinieren.

### 4.3 Anwendungspotenzial in der Lebensmitteltechnologie

Die Membrantrenntechnik spielt in der Lebensmitteltechnologie eine prägende Rolle als maßgeblicher Innovationstreiber. Es kommen keramische und Polymermembranen zum Einsatz, bisher mit einem dominanten Anteil von Spiralwickelmodulen.

In der Milchindustrie, dem größten Einzelproduktsegment mit einer langen Historie im Einsatz von Membranen, wird **Milch und Molke mittels Umkehrosmose (UO) konzentriert**. Mikro- und Ultrafiltration (MF/UF) werden zum **Fraktionieren von Milch** in ihre Hauptbestandteile in Upstream-Prozessen vor der Herstellung von Produkten bzw. zum **mechanischen Entkeimen** von Milch zur Verlängerung der Haltbarkeit

ohne zusätzliche thermische Last genutzt. Ein Anwendungspotenzial für die UO ergibt sich bei größeren landwirtschaftlichen Betrieben, um dort Milch für einen effizienteren Transport zum verarbeitenden Betrieb zu konzentrieren [24].

Die Elektrodialyse (ED) findet Einsatz bei der **Reduktion des Mineralstoffgehalts von Milch/Molke**, wenn diese zur Herstellung von humanmilchadaptierten 'Infant Foods' in der Zusammensetzung modifiziert werden müssen, oder bei der **Entsäuerung von Wein** zur Vermeidung von Weinsteinbildung.

Das bessere Beherrschen der Deckschichtbildung durch Biopolymere ist Gegenstand aktueller Forschung. Bei keramischen Membranen ist es mittels des Uniform-Transmembrane-Pressure(UTP)-Konzepts mit beidseitig überströmten Membranen oder mittels Gradientenmembranen bereits gelungen, große Fortschritte bei der Prozessintensivierung zu erzielen. Ähnliches gelingt in einem neueren Ansatz bei keramischen Membranen mit stärkeren Selektivschichten zur Reduktion des Wasserflux bei gleicher nomineller Trenngrenze [25]. Bei Polymermembranen deuten sich vergleichbare Entwicklungen an [26]. Ferner ist zu erwarten, dass zukünftig Hohlfaser- bzw. Kapillar-Modulkonzepte stärker zum Einsatz kommen werden.

Die Integration von membranrentenntechnischen Grundoperationen in lebensmitteltechnologische Prozessketten findet, wie in der Biotechnologie, im Up- und Downstream statt. Beispiele sind die Aufbereitung der oft komplexen Rohstoffe zur variablen Produktgestaltung, die Valorisierung von Prozessnebenströmen und Mischphasen sowie umweltgerechtere Prozesse bei der Herstellung der unterschiedlichen Produktsegmente (u. a. Milch, Getränke, Nebenströme der Fleisch- und Ölherstellung) [27]. Das nachfolgende Schema in Abb. 7 zeigt MF/UF beispielhaft im integrierten Einsatz zur Milchproteinfraktionierung im Diafiltrations-(DF)-Modus [28].

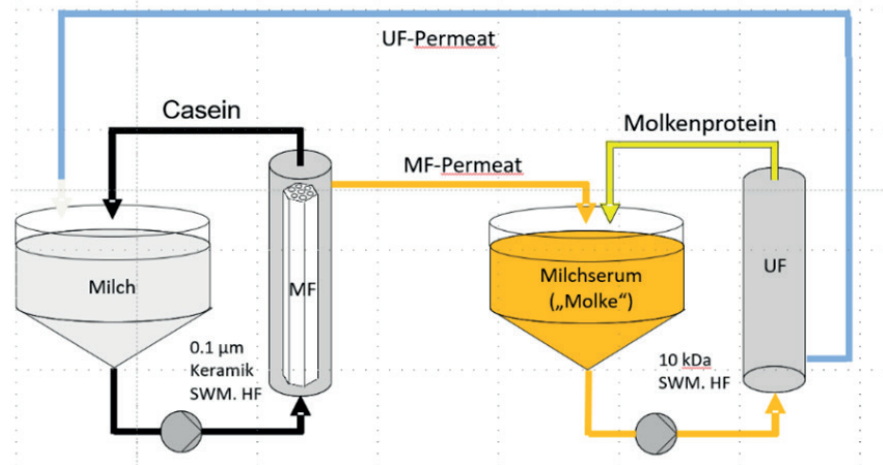


Abb. 7: Milchproteinfraktionierung mittels Mikro- und Ultrafiltration [28] (Bild: Bearbeitung von U. Kulozik).

Die größeren Proteine (Casein) werden mittels MF (0,1 µm) angereichert, die kleineren „Molken“-Proteine im MF-Permeat mittels UF konzentriert. Das proteinfreie UF-Permeat wiederum wird in einem geschlossenen Kreislauf als DF-Medium zum vollständigen Auswaschen der Molkenproteine der MF zugeführt.



## 4.4 Anwendungspotenzial in der Biotechnologie

Membranen finden eine breite Anwendung innerhalb der Biotechnologie, wobei ihre **Haupteinsatzgebiete** im Bereich der **Aufreinigung von Biologika** (Viren/Vakzinen, monoklonalen Antikörpern, rekombinanten Proteinen, Nukleinsäuren etc.) liegen (Abb. 8). Zusätzlich finden sie ebenfalls **Anwendung in der Laborfiltration, Analyse oder der In-vitro Diagnostik**. Membransysteme zeichnen sich dabei insbesondere durch ihre inhärenten Eigenschaften, wie Selektivität, hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und ihrer potenzielle Fähigkeit, den Kontakt oder die Durchmischung zweier Phasen an einer Grenzfläche zu kontrollieren, aus. Weiterhin ermöglicht die technologische Reife der Membranherstellungsverfahren eine präzise Steuerung von Struktur und Eigenschaften hinsichtlich des angestrebten Einsatzgebietes.

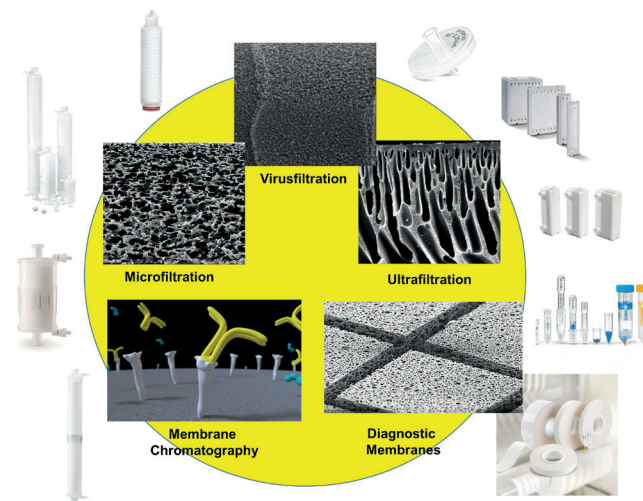


Abb. 8: Membrananwendungen in der Biotechnologie (Bild: Sartorius Stedim Biotech GmbH).

Die Vielzahl der verfügbaren natürlichen und synthetischen Basispolymere zur Herstellung von Membranen ermöglicht darüber hinaus eine Steuerung der Oberflächeneigenschaften mittels unterschiedlicher Synthesestrategien (unspezifische/spezifische Interaktionen, Fouling). Die Immobilisierung von Liganden mit unterschiedlichen Interaktionsmodi (IEX, HIC, Affinität) liefert Zugang zu Membransystemen, durch deren Einsatz chromatographische Grundoperationen ersetzt werden können.

*»Steril- und Ultrafiltrationsverfahren werden in nahezu jedem biotechnologischen Prozess eingesetzt.*

Die Mikro- und insbesondere **Sterilfiltration von Fermentationsmedien, Puffersystemen und Biologika-Produkt pools** ist bereits ein Standardverfahren innerhalb der Industrie. Ultrafiltrationsverfahren werden ebenfalls in fast allen biotechnologischen Prozessen eingesetzt. Der Schwerpunkt liegt hier im Bereich **Puffertausch, Produktkonzentrierung oder Abtrennung von Verunreinigungen** basierend auf dem Größenausschlussprinzip.

Eine Vielzahl von Zellkulturprozessen setzt zudem Filtration als integralen Bestandteil der Strategie zur Virusentfernung ein. Die dabei zum Einsatz kommenden Membransysteme zeichnen sich durch eine sehr enge Porengrößenverteilung sowie robuste Virusentfernung bis zu mehreren Größenordnungen für die kleinsten humanpathogenen Viren aus.

**Membranchromatographie** stellt eine Grundoperation mit wachsendem Einsatz im Downstream-Prozess von Biologika dar. Hohe spezifische Oberflächen in Kombination mit kurzen diffusiven Weglängen führen zu hohen Bindungskapazitäten bei gleichzeitig schneller Prozessführung. Der Einsatz von Einwegsystemen reduziert zudem erheblich den Reinigungs- und Qualifizierungsaufwand. Darüber hinaus finden Membransysteme ebenfalls Einsatz jenseits der Filtration von Flüssigkeiten wie im Bereich der **Belüftung von Bioreaktoren** oder als **Sterilkonnektor** in aseptischen Prozessen (Vakzinherstellung).

Membranprozesse sind bereits gut innerhalb der biopharmazeutischen Industrie etabliert und bieten weiterhin ein hohes Innovationspotenzial. Derzeitige Engpässe und Herausforderungen hinsichtlich der Produktivitätssteigerung können effektiv durch innovative membranbasierte Lösungen adressiert werden (z. B. Membranchromatographie). Auch im Bereich der Diagnostik sind die Fortschritte der Membrantechnologie zielführend hinsichtlich der Einsparung von Kosten, Materialien und Arbeit (Multikanal-strukturierte Membranen für Multiplex-Read-Outs).

## 4.5 Anwendungspotenzial in der Medizintechnik

**Polymer-Membranen** finden heute vielfältige **therapeutische Anwendung** in der modernen Medizin. Die Membranmodule übernehmen dabei häufig zentrale Funktionen von Organen, z. B. exkretorische Funktionen von Niere und Leber oder den in den Lungen stattfindenden Gasaustausch.



*Weltweit verlassen sich 3,8 Millionen Patienten mit Nierenversagen auf membrangestützte Dialyseverfahren.«*

Polymer-Membranen werden aber auch eingesetzt als selektive Membranadsorber, zum Beispiel zur **Entfernung von bakteriellen Toxinen und Entzündungsmediatoren** aus dem Blut von Patienten mit akuten Infektionen, als Filtermedium zur **Abtrennung bzw. Fraktionierung von Blutplasmakomponenten**, als Zellträger für Biohybridsysteme oder als Bioreaktoren zur therapeutischen Expansion von Stammzellen. Neben den therapeutischen Anwendungen werden Polymermembranen auch in einer Vielzahl von diagnostischen Systemen verwendet, z. B. in **Mikrodialysesystemen zum kontinuierlichen Monitoring von Substanzen in Geweben**.

Die bedeutendste kommerzielle Anwendung von Membranen in der Medizintechnik begann vor über 60 Jahren mit der Nierenersatztherapie. Neben der Transplan-

tation ist die **Dialyse** die einzige Therapieoption zur chronischen Behandlung von Patienten mit endgradigem Nierenversagen. Der größte Anteil der jährlich weltweit produzierten Membranfläche wird heute in der Dialyse eingesetzt. Keine der technischen Membrananwendungen hat bis dato die für diese Anwendung erforderliche Produktionskapazität erreicht. Im Jahr 2020 wurden ca. 3,8 Millionen Patienten mit Nierenversagen weltweit behandelt (Abb. 9), wobei die Anzahl jährlich um 5 bis 7 % zunimmt. Die Anzahl der weltweit benötigten Dialysatoren betrug im Jahr 2020 ca. 390 Millionen. Dies entspricht einer Membranfläche von ca. 700 Millionen m<sup>2</sup>. Bei der Dialyse werden üblicherweise dichte UF-Membranen auf der Basis von Polyethersulfon oder Polysulfon eingesetzt. Modifizierte Cellulose oder andere Spezialpolymere sind in Nischenbereichen im Einsatz.



Abb. 9: Dialysebehandlung (Bild: Gambro Dialysatoren GmbH).

**Membranoxygenatoren** beschreiben einen weiteren wichtigen Bereich und werden in Herz-Lungen-Maschinen bei Herzoperationen und in Lungenunterstützungssystemen eingesetzt. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Geräte sind Membranen, welche als Trennmedium zwischen dem Patientenblut und einem Gasstrom den Austausch von Sauerstoff und Kohlendioxid ermöglichen und damit die Funktion der Lunge weitgehend ersetzen können. Hier kommen hydrophobe, poröse oder gasdichte Membranen zum Teil mit Beschichtungen zum Einsatz. In neuen klinischen Studien wird auch die Anwendung bei Patienten mit schweren Lungenerkrankungen untersucht, um den mit der mechanischen Beatmung assoziierten Stress auf die Lungen zu reduzieren, was zur Protektion der Lungen und möglicherweise zur signifikanten Reduktion der Patientensterblichkeit beitragen kann. Die für diese Anwendung eingesetzte Membranfläche erreicht jedoch nur weniger als 0,5 % der Menge an Membranfläche, die für die Hämodialyse benötigt wird.

*»In Membranoxygenatoren ermöglichen Membranen den Austausch von Sauerstoff und Kohlendioxid in Patientenblut und ersetzen dadurch weitestgehend die Funktion einer Lunge.*



Auch die Sauerstoffbereitstellung für die Membranoxygenatoren kann vorteilhaft mit einer Membrananlage vor Ort erfolgen. Keramische Sauerstoffionen/Elektronen-Mischleitende Membranen trennen reinen Sauerstoff aus der Luft ab und sind preiswerter und flexibler als eine Versorgung mit Flaschensauerstoff oder Sauerstofftank [29]. Erste Prototypen solcher Membrananlagen sind im Einsatz.

In der modernen Medizin wurden in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl unterschiedlichster **Blutfraktionierungsprozesse** – also die Trennung von Blut in eine zellfreie Plasmafraktion und in eine mit den Blutzellen angereicherte Fraktion – entwickelt. Hierbei werden mikroporöse Polymermembranen teilweise in Kombination mit Sekundärfiltern, Plasma-Adsorbentien oder anderen Behandlungsverfahren (Temperatur, UV-Licht) eingesetzt. In den meisten Behandlungsverfahren wird das gereinigte Plasma oder eine Plasmafraktion dem Patienten wieder zugeführt. Lediglich beim Plasmaaustausch wird die abgetrennte Plasmafraktion verworfen und durch Substitutionslösungen oder Spenderplasma ersetzt.

Durch ihre besonderen Oberflächeneigenschaften können Membranen in der Medizintechnik, und insbesondere in der Blutbehandlung, vielfältig eingesetzt werden. Aufgrund des direkten Blutkontakts mit der Membran muss sichergestellt werden, dass Blutbestandteile und Reaktionskaskaden nicht in hohem Maße aktiviert werden. Hierfür werden teilweise Beschichtungen auf Basis von hydrophilen Polymeren oder Proteinen eingesetzt.

Die Membrantechnologie eröffnet viele weitere Anwendungen in der Medizin zur Behandlung von:

- seltenen Erkrankungen,
- Patienten, bei denen der Einsatz von Medikamenten schwierig ist, z. B. Schwangerschaftsvergiftung (Präeklampsie) oder
- Patienten mit Leberversagen.

Die Möglichkeiten sind weitaus vielfältiger als hier aufgelistet. Häufig können Patientengruppen mit bestehenden Behandlungsansätzen nicht ausreichend behandelt werden. Hier können neue membranbasierte Therapieansätze lebensverlängernd oder heilend sein. Auch bestehende Membransysteme, z. B. für die Hämodialyse sind weiter zu optimieren, um die Lebenserwartung und -qualität der Patienten weiter zu verbessern.

## **4.6 Anwendungspotenzial in der Energiespeicherung und -wandlung**

Weltweit herrscht Einigkeit über das Ziel, die Erwärmung der Atmosphäre auf höchstens zwei Grad Celsius, im Idealfall kurzfristig auf 1,5 Grad Celsius zu begrenzen. Nur so lassen sich katastrophale Folgen des Klimawandels noch verhindern. Auch die Europäische Kommission hat mit dem „Green Deal“ einen Weg zur Dekarbonisierung der Wirtschaft bis 2050 maßgeblich vorgezeichnet. Sektoren mit der höchsten Kohlendioxid-Emission sind die Energiegewinnung, die Industrie, die Gebäudetechnik und der Verkehr. Eine Elektrifizierung der Industrie und die Abkehr von fossilen Brennstoffen muss rasch umgesetzt werden. Die notwendigen großen Mengen an erneuerbaren Energien sollen vorzugsweise über Solar- und Windenergie, aber auch über Biomasse oder Meeresenergie erzeugt und bereitgestellt werden.

Für die effiziente Nutzung einer CO<sub>2</sub>-neutralen Elektrizität sind neue **Energiewandler** und **Energiespeicher**, speziell Kurzzeit- und Langzeit-Stromspeicher, notwendig. Hier kommen Membranen zum Einsatz, um einen elektrischen Kurzschluss zu vermeiden und gleichzeitig den selektiven Transport von ionischen Ladungsträgern zu ermöglichen.

*»Die meisten chemischen und elektrochemischen Energiespeicher und Energiewandler verwenden Membranen zur kontrollierten Ladungstrennung.*



Für die direkte Verwendung und Speicherung von Strom sind Batterien unerlässlich. Die bekannteste Batterie mit flüssigem oder gelartigem Elektrolyt ist die Lithium-Ionen-Batterie. Hier werden mikroporöse Membranen aus typischerweise Olefinen eingesetzt, die sowohl im Nassverfahren unter Verwendung von Additiven als Porenbildner als auch im Trockenverfahren durch warmes und kaltes Verstrecken von hochmolekularen, teilkristallinen Polymeren hergestellt werden. Heute werden 2 bis 50 nm mikroporöse PE/PP-Monolayer- wie auch PP/PE/PP-Trilayermembranen mit Schmelzsicherungsfunktion eingesetzt. Das Trockenverfahren ergibt meist Membranen höherer Leistungsdichte, das Nassverfahren aufgrund der Porenmorphologie eine höhere Zyklenfestigkeit. Bis 2025 wird ein Markt für **LiB-Separatoren** von mehr als 4 bis 5 Milliarden m<sup>2</sup> jährlich erwartet. Als Sekundärmarkt für Membranen ergibt sich zusätzlich die **Herstellung von batteriefähigem Lithiumhydroxid**. Hier werden insgesamt mehr als 2 Mio. m<sup>2</sup> an Ionenaustauschermembranen für die Konzentrierung von wässrigen Lithiumlösungen bis zur Konvertierung von Lithiumsalzen in Lithiumhydroxid benötigt.

Nicht immer kann die elektrische Energie unmittelbar verwendet werden. Die fluktuierende Erzeugung von erneuerbarem Strom macht **Langzeitspeicher** notwendig. Als elektrochemische Langzeitspeicher für die regionale Stromerzeugung gelten sogenannte **Flussbatterien** als gut geeignet. Hier wird die Energiewandlung von der Energiespeicherung örtlich getrennt. Über die Größe der Elektrolytspeichertanks kann die Speicherzeit an die Bedürfnisse angepasst werden. Typische Speicherzeiten von 2 bis 7 Stunden sind wirtschaftlich darstellbar. Der heute am häufigsten verwendete Elektrolyt ist aus Lösungen von Vanadiumsulfat in den Oxidationsstufen +2, +3, +4 und +5 aufgebaut. Seine Standzeit ist nahezu unbegrenzt und Batterien mit einer Betriebszeit >10 Jahre sind bekannt. In den letzten Jahren wurden Flussbatterien bis 100 MWh in Betrieb genommen. Rein organische Elektrolyte aus nachwachsenden Rohstoffen, beispielsweise aus Lignin oder Redox-aktiven Polymeren, werden aktuell am Markt eingeführt. Für solche Batterien werden etwa 0,5 bis 1,5 m<sup>2</sup> Ionenaustauschermembran je 1 kW Leistung installiert. Der Markt für Flussbatterien in der Energiewende wird im Bereich mehrerer TWh eingeschätzt. Solche Batterien werden auch als kapazitive Pufferspeicher zwischen dem elektrischen Netz und den Kurzzeitspeichern, d. h. beispielsweise Ladestationen, betrachtet.

Bei Verwendung von erneuerbarer Energie in allen Sektoren unserer Wirtschaft übersteigt der Bedarf an erneuerbarem Strom die theoretisch möglichen Produktionsmengen in industrialisierten Regionen. Neben den Anwendungen im Verkehr müssen

Möglichkeiten zur Dekarbonisierung der Industrie geschaffen werden. Deshalb muss die erneuerbare Energie über große Strecken transportiert werden können. Nach dem heutigen Stand des Wissens stellt grüner Wasserstoff den einzigen speicherbaren, transportierbaren, handelbaren und importfähigen Energieträger dar.

In einer solchen **Wasserstoffwirtschaft** ergeben sich vielfältige Anwendungen:

- Membranen für die Herstellung von Reinstwasser in der Elektrolyse von Wasser durch Umkehrosmose und Elektrodeionisation (EDI)
- Beständige Separatoren für die alkalische Elektrolyse zur Wasserstoffgewinnung
- Protonenleitende Membranen für die Elektrolyse
- (Hydroxid-) Anionenleitende Membranen für die AEM-Elektrolyse
- Protonenleitende Membranen für Brennstoffzellen
- Hydroxid-leitende Membranen für alkalische Brennstoffzellen
- Membranen zur Kohlendioxid-Gewinnung und Konzentrierung
- Membranen für die elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid zu Intermediates wie Kohlenmonoxid, Methan, Methanol, Ameisensäure und E-Fuels
- Membranen für die Konditionierung von Wasserstoff für die weitere Verwertung oder Speicherung sowie für die Abtrennung von im Erdgasnetz transportiertem Wasserstoff

In Europa sollen bis 2050 etwa 500 GW grüner Wasserstoff durch Elektrolyse hergestellt werden. Daraus könnte sich ein Markt von 25 Mio. m<sup>2</sup> Membranen für die Elektrolyse und ein Bedarf an 100.000 m<sup>3</sup>/Jahr Reinstwasser durch EDI ergeben. Dieser Wasserstoff wird u. a. bei der Stahlherstellung verwendet, wo jede Tonne Rohstahl etwa 1.900 kWh Wasserstoff notwendig macht.

Der neue große Volumenmarkt für **protonenleitende Membranen** resultiert jedoch aus der Elektromobilität. Sollte perspektivisch nur 1 % der jährlichen weltweiten Fahrzeugneuzulassungen auf einer Brennstoffzellen-elektrischen Mobilität basieren, würde dadurch jährlich ein Marktpotenzial von 3,9 Mio. m<sup>2</sup> protonenleitenden Membranen und 2,8 Mio. m<sup>2</sup> Befeuchtermembranen für die Kathodenluft entstehen. Aus den bereits heute angekündigten Flottengrößen kann bis 2025 ein Membranbedarf von knapp 2 Mio. m<sup>2</sup> Brennstoffzellenmembranen abgeleitet werden.

Die Anforderungen an Membranen für verschiedene Energieanwendungen sind grundsätzlich miteinander vergleichbar. Der Wirkungsgrad aller Prozesse muss durch einen geringeren elektrischen Widerstand der Membranen verbessert werden. Dies wird zumeist durch Ionomere mit erhöhter Ionenleitfähigkeit und durch dünnere Membranen und Separatoren erreicht. Dabei werden die Grenzen durch die heute verwendete Produktionstechnik und durch Sicherheitsanforderungen gesetzt.

Im Sinne einer Nachhaltigkeit steht die gesamte Industrie vor der Notwendigkeit eines Stoffrecyclings und einer Rückgewinnung und Wiederverwendung von Lösemitteln

und Hilfsstoffen. Daneben muss die Standzeit der Membranen unter Anwendungsbedingungen verbessert werden und schließlich die Verwendung beispielsweise von fluorierten Elektrolyten und Ionomen minimiert werden.

Die Anwendung von Membranen in der Energiewandlung und Energiespeicherung stellt die höchsten Anforderungen im weltweit kompetitiven wissenschaftlichen Umfeld. Insbesondere im Feld der Batterieseparatoren erfolgt die wirtschaftliche Nutzung bereits zu mehr als 90 % in Japan, China und Korea. Im Gebiet der Brennstoffzellenmembranen besteht Gefahr, dass sich die Märkte vergleichbar verschieben. Wenigstens in der Wasserstofferzeugung sollten die F&E-Ergebnisse hier verwertet werden.

## 4.7 Anwendungspotenzial in der Energieverfahrenstechnik

Die Energieversorgung ist in einem strukturellen Wandel. Neue Rohstoffquellen, aber auch die Verarbeitung neuer Rohstoffe erfordern den verstärkten Einsatz von energieeffizienten Verfahren, wie sie Membranverfahren bieten können, und legen heute die Grundlage für unsere Zukunft.

Für die **Aufbereitung von Biogas** werden CO<sub>2</sub>-selektive Membranen zur Gastrennung erst seit ca. 15 Jahren eingesetzt. Trotzdem haben sie sich mittlerweile zum Benchmark hinsichtlich Energie- und Kosteneffizienz bei der Trennung von CO<sub>2</sub> von CH<sub>4</sub> entwickelt. Hier werden bevorzugt Membranmaterialien mit hohen CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Selektivitäten von über 30 (z. B. Polyimide) in einem 3-stufigen Membranverfahren eingesetzt, um sowohl hohe Ausbeuten als auch hohe Reinheiten bei kleinen Rezirkulationsraten zu erreichen und das Biomethan, das auf der Hochdruckseite anfällt, direkt ins Erdgasnetz einzuspeisen können.

Um das Biomethan auch zu verflüssigen, ist eine weitere Abreicherung des CO<sub>2</sub> im Methan auf wenige ppm CO<sub>2</sub> erforderlich, so dass ein weiterer Trennschritt notwendig ist. Dies kann zum einen über eine weitere Membrantrennung, zum anderen aber auch mittels Adsorption geschehen. Aktuelle Bestrebungen zielen darauf, die eingesetzten Membranmaterialien deutlich schneller, aber auch unempfindlicher gegenüber Spurenkomponenten (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S etc.) zu machen.

**Membranen zur Trennung von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> im Erdgas** werden weltweit schon über 30 Jahre erfolgreich eingesetzt und sind auch hier Stand der Technik. Insbesondere bei hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Erdgas ist die Gaspermeation gegenüber einer reaktiven Absorption (Aminwäsche) vorzuziehen. Allerdings ermöglichen erst neuere plastifizierungsstabilere Membranmaterialien auch hohe Selektivitäten bei den meist hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken im Erdgas und verbessern somit die Ausbeute und Energieeffizienz der Verfahren signifikant. Zudem kann eine deutliche Verringerung des Methanschlupfes erreicht werden. Neue Entwicklungen von „Impurity tolerant membranes“ zeigen, dass Membranen durchaus robust in diesem rauen Umfeld sein

können und Standzeiten deutlich erhöht werden. Ein weiterer Vorteil dieser Membranen ist, dass die notwendige Vorreinigung reduziert oder auch ganz weggelassen werden kann.

Neben der Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Erdgas werden Membranen auch zum Einstellen der Kohlenwasserstoff- und Wasserdampftaupunkte eingesetzt. Membranmaterialien, Aufgabenstellung und Entwicklungsbedarfe beim Wasserdampf sind ähnlich denen beim CO<sub>2</sub>. Für die **Abtrennung von Kohlenwasserstoffen** werden gummiartige Membranen verwendet. Diese haben sich in harschen Umgebungsbedingungen bewährt. Der Forschungsbedarf liegt hier in der Entwicklung selektiverer Hochflussmembranen bei gleichzeitiger Bereitstellung einer angepassten Modulttechnologie.

Sowohl bei „**Power-to-Gas**“ als auch bei dem eng verwandten „Power-to-Chemicals“ ist Wasserstoff ein zentraler Baustein für die Energiewende und wird daher aktuell als idealer Ersatz für Kohle, Öl und Erdgas sowohl in der Industrie als auch im Verkehr gesehen. Kommerziell verfügbare **glasartige Gastrennmembranen** sind meist auch sehr wasserstoffselektiv (z. B. Polysulfon, Polyimid) und werden z. B. in der Rückgewinnung des H<sub>2</sub> bei der Ammoniakherstellung aus einem Spülgas technisch erfolgreich eingesetzt.

Während bei der Wasserstoffgewinnung aus **Synthesegas** eine kryogene Trennung mit anschließender Adsorption zur Aufreinigung des H<sub>2</sub> Stand der Technik ist, werden bei der **Einstellung des Syngasverhältnisses** schon seit über 30 Jahren Membranverfahren eingesetzt, bei denen das CO von der Membran zurückgehalten wird und H<sub>2</sub> bevorzugt durch die Membran permeiert.

Zukünftig besteht im Rahmen von „Power-to-Gas“ auch die Möglichkeit, Wasserstoff über das vorhandene Erdgasnetz zusammen mit Erdgas zu transportieren und später wieder aus der **Erdgasleitung mit einem hybriden Trennverfahren** aus einem Membranverfahren und einer Adsorption energieeffizient und in hoher Reinheit zu gewinnen. Hierfür kommen sehr selektive Membranen zum Einsatz, z. B. Polyimide.

Während Wasserstoff bei den meisten Membranmaterialien schneller als CO<sub>2</sub> permeiert und evtl. energieintensiv wiederverdichtet werden muss, gibt es mittlerweile auch neuere Membranentwicklungen, die es erstmals zulassen, H<sub>2</sub> auf der Hochdruckseite zu behalten. Das CO<sub>2</sub> geht bei den sogenannten Multiblock-Copolymer-Membranen ca. 10- bis 15-mal schneller als H<sub>2</sub> durch die Membran und ermöglicht so neue Anwendungsfelder im Bereich der **CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Trennung**. Diese Materialien können auch in der Trennung von CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (z. B. Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen, siehe Abb. 10) und CO<sub>2</sub>/CO eingesetzt werden, da sie gerade bei Raumtemperatur hohe Selektivitäten von über 50 aufweisen. H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-selektive Membranen können so wesentliche Elemente für die Sektorkopplung, die Schließung von Kohlenstoffkreisläufen und die Dekarbonisierung sein.

Die **Stickstoffgewinnung** aus der Luft ist der größte Markt für Membrananwendungen zur Gaspermeation. Hier werden auch die meisten unterschiedlichen Materialien eingesetzt (PPO, Polycarbonat, PS, PI etc.). Insbesondere wenn keine hohen Reinhei-



ten des  $N_2$  (95 bis 99,5 %) benötigt werden, wie dies z. B. oft bei Inertisierungen der Fall ist, und die benötigten Mengen eher im Bereich bis zu 1.000 Nm<sup>3</sup>/h liegen, sind Membranverfahren meist kosteneffizienter im Vergleich zu Benchmarkverfahren wie der Adsorption oder kryogenen Trennungen.



Abb. 10: Zweistufige Membrananlage für die Abtrennung von  $CO_2$  aus Rauchgas (Bild: T. Brinkmann, Hereon).

Bei dieser Anwendung fallen sauerstoffangereicherte Ströme als Abfallstrom an, für die es zukünftig gilt, diese effizienter zu nutzen. Wenn jedoch reiner Sauerstoff benötigt wird, so kann dies aufgrund  $O_2/N_2$ -Selektivitäten kleiner 10 nicht mehr effizient durch Polymermembranen gelöst werden. Auf Basis mischleitender keramischer Membranen ist dies jedoch möglich. Diese Keramiken werden bei Temperaturen über 800 °C für Sauerstoff permeabel und ermöglichen so die **Abtrennung des für Verbrennungsprozesse benötigten Sauerstoffs** aus Luft mit einer sehr hohen Reinheit. Für kleine Mengen bis zu 10 Nm<sup>3</sup>/h sind solche Anlagen mittlerweile kommerziell verfügbar und energetisch vergleichbar zu klassischen dezentralen Anlagen die Adsorption verwenden.

Weitere Anwendungen von Membranverfahren finden sich in der Aufarbeitung flüssiger und anderer Kraftstoffe. Auch bei der **Bioethanolentwässerung** haben sich Membranverfahren (PV und DP) seit ca. 20 Jahren am Markt etabliert, um selektiv das Wasser auszuschleusen. Gebaut werden diese Membranverfahren meist in Kombination/Verschaltung mit einer Rektifikationskolonne. Perspektivisch bieten hydrophile Zeolithmembranen auch in der Erdgastrocknung eine energieeffiziente Alternative zur bestehenden thermischen Aufbereitung von organischen Lösemitteln wie Triethylenglykol (TEG).

Potenzielle Anwendungsfelder von Membranen liegen auch in der klassischen **Erdölverarbeitung**. Neue Polymermembranen, die in Lösungsmitteln auch bei Temperaturen von 200 °C stabil sind (Organic Solvent Nanofiltration, OSN), können es zukünftig ermöglichen, die Hauptkolonne bei der Erdöldestillation zu entlasten und leichtsiedende Komponenten (wie z. B. Leichtbenzin) mit Siedepunkten kleiner 200 bis 300 °C vorab abzutrennen und somit die energieintensive klassische Trennung energetisch zu verbessern.

## 4.8 Anwendungspotenzial zur Behandlung von Bergbauabwässern

Die Aufbereitung von Bergbauwässern ist nicht nur zur Reduzierung der Bergbau-bedingten Umweltauswirkungen und zur Erfüllung der Umweltauflagen notwendig. Auch Faktoren wie Wassermangel und Versorgungsproblematiken, die eine Wiederverwertbarkeit als Prozesswasser erfordern, sowie Kostensenkung und zusätzliche Wertstoffgewinnung spielen hier eine Rolle. Membrantechnik als Reinigungsmethode kann zur Lösung all dieser Problemstellungen einen wesentlichen Beitrag leisten [30]-[32].

Wissenschaftliche Artikel, die sich mit dem Einsatz der Membrantechnologie zur **Reinigung von Bergbauwässern** (Grubenwässern) beschäftigen, erschienen bis Ende der 1980er Jahre nur selten. Erst seit den 1990ern findet man eine belastbare Anzahl Artikel zu dieser Thematik. Damit hält die Technologie, die bis dahin aufgrund der hohen Energiekosten ähnlich wie bei der Meerwasserentsalzung eher selten verwendet wurde, Einzug in die Reinigung von Grubenwasser (Abb. 11) [33].

Zu diesen Bergbauwässern zählen vor allem Acid Mine Drainage (AMD) sowie weitere Ab- und Prozesswässer des Bergbaus und der Erzaufbereitung. Die chemische Zusammensetzung kann dabei äußerst unterschiedlich sein, ist jedoch zumeist geprägt von den Elementen des abgebauten Erzes. Die Einleitung von unerwünschten oder belasteten Wässern in Seen, Flüsse oder den Grundwasserleiter können zu starken Veränderungen im Ökosystem führen. Da die auftretenden Wässer aufgrund der Oxidation sulfidischer Stufen häufig sehr niedrige pH-Werte von minus 3,6 bis plus 5,6 aufweisen, werden Schwermetalle mobilisiert und die Umweltrelevanz damit stark erhöht [34].

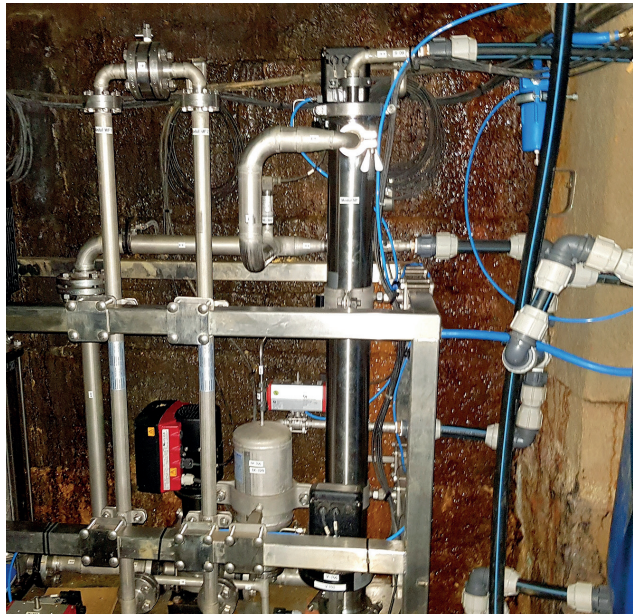


Abb. 11: On-site-Membrananlage, 1. Sohle Forschungsbergwerk „Reiche Zeche“ Freiberg (146 m Tiefe) (Bild: TU Bergakademie Freiberg, ITUN).

So sind verschiedenste Applikationen mittlerweile als „Stand der Technik“ verfügbar und werden industriell breit eingesetzt [35]. Die Bandbreite reicht von „Zero Liquid Discharge“ über Sickerwasseraufbereitung bis zur Gewinnung von Wertmetallen aus den Prozess- und Abwässern [36]. Im Jahr 2019 belief sich der weltweite Einsatz der Membrantechnik im Minenbereich auf 389 Bergbau-Standorte, darunter Standorte zur Erzeugung von Trinkwasser aus AMD (eMalaheni Südafrika 50.000 m<sup>3</sup>/d), zur Sulfatentfernung (Monongalia USA 55.000 m<sup>3</sup>/d) und zur Metallrückgewinnung (Yanacocha Peru 66.000 m<sup>3</sup>/d) [37].

*»Insbesondere mit der Nanofiltration ist die selektive Gewinnung von Wertstoffen wie bei der Aufbereitung von in situ gewonnenen Biolaugungslösungen möglich .*



Eine vielversprechende technologische Entwicklung ist die Kombination von Membrantechnik mit alternativen Bergbauverfahren wie der mikrobiologischen Laugung. Letztere wird schon seit langem im Bereich der Kupfer-, Gold- oder Urangewinnung eingesetzt. Ein neuer Ansatz besteht in der In-situ-Laugung mit angeschlossener Membranaufbereitung [38] sowie der innovativen Weiterentwicklung – der Integration einer hybriden Membrananlage vor Ort in einem Minensystem [39]. Gerade mit Blick auf kritische Rohstoffe ist eine möglichst selektive Trennung der Wertstofffraktionen in den vielfältigen fluiden Stoffströmen des Bergbaus und dessen Aufbereitungsschritten im aktuellen Fokus der Forschung [40], [41].

Mit Hilfe der Membrantechnik, insbesondere der Nanofiltration, ist die selektive Gewinnung von Wertstoffen wie bei der Aufbereitung von in situ gewonnenen Biolaugungslösungen möglich. Dabei gehen der Nanofiltration geeignete Vorbehandlungsschritte, wie die Mikro- oder Ultrafiltration, voraus. Durch Umkehrosmose oder Membrandestillation kann anschließend die Aufkonzentrierung der aus der Nanofiltration resultierenden metallhaltigen Lösung stattfinden. Durch simultane Trennung von Wert- und Schadstoffen kann hierbei eine deutliche Erhöhung der Nachhaltigkeit erreicht werden. Auch für die Nutzung alternativer Rohstoffquellen im Sinne des „Urban Mining“ sind die hier aufgeführten Techniken von großem Interesse.

# Membranherstellung in Deutschland

## 5.1 Herstellung organischer Membranen in Deutschland

Die in Deutschland ansässigen Membranhersteller decken ein umfassendes Produktportfolio der organischen Membranen ab (Tab. 2, Abb. 12). Darunter sind Membranen, die sowohl für etablierte Verfahren wie die Wasseraufbereitung eingesetzt werden, als auch Membranen für neue, stark wachsende Verfahren wie die Brennstoffzellentechnologie oder die Wasserstofferzeugung mittels Elektrolyse.



*Die größten Membranmengen werden in Deutschland für die Hämodialyse in Form von Kapillarmembranen hergestellt, gefolgt von Membranen für die Wasser-, Lebensmittel- und Abwasserfiltration.*

Tab. 2: Hersteller organischer Membranen in Deutschland (alphabetisch).

Hersteller	Produkt Anwendung
BASF (Celtec®)	Protonenleitende Membranen PEM-Brennstoffzellen und H <sub>2</sub> -Separation
Baxter AG	Kapillarmembranen Medizintechnik (Hämodialyse)
Berghof Membrane Technology GmbH	Rohrmembranen Lebensmittel-, Abwasserfiltration
Evonik Industries AG	Flachmembranen, Kapillarmembranen, NF (lösemit- telstabil) Gastrennung (N <sub>2</sub> , Biogas, Erdgas, H <sub>2</sub> , He und O <sub>2</sub> )
Fresenius AG	Kapillarmembranen Medizintechnik (Hämodialyse)
Fumatech BWT GmbH	Flachmembranen Elektrodialyse, Brennstoffzelle
GMT Membrantechnik GmbH	Flachmembranen Gastrennung, Dampfpermeation, organophile NF
inge GmbH (Du Pont AG)	Kapillarmembranen (Mehrkanal), MF, UF Wasser-, Bier-, Weinfiltration
MANN + HUMMEL (Microdyn Nadir)	Flach-, Kapillarmembranen, MF, UF, NF, UO Wasser-, Lebensmittel-, Abwasserfiltration
3M Deutschland GmbH (vormals Membrana)	Flachmembranen, Kapillarmembranen, MF, UF Wasser-, Weinfiltration, Gasaustausch, Dialyse
Sartorius AG	Flachmembranen UF, MF Biotechnologie, Medizin
Veolia (vormals Lanxess AG)	Flachmembranen, UO Wasseraufbereitung

Sowohl Kapillarmembranen (UF), Rohrmembranen (MF und UF) sowie Flachmembranen werden im größeren Maßstab produziert. In kleineren Produktionsmengen, aber für teilweise schnell wachsende Märkte, werden Spezialmembranen hergestellt. Diese kommen beispielsweise in der Medizintechnik, in der Biotechnologie, beim Gasaustausch, bei der Gastrennung oder in speziellen industriellen Trennprozessen zum Einsatz.



Abb. 12: Membranhersteller in Deutschland (Bild: Fraunhofer IKTS).

## 5.2 Herstellung anorganischer Membranen in Deutschland

Keramische Membranen dominieren den Markt der anorganischen Membranen, der 2020 weltweit 273 Mio. US\$ betrug [42]. Europa hält daran einen Anteil von 29,7 %. Deutsche Hersteller keramischer Membranen (Tab. 3) produzieren zusammen ca. 65.000 m<sup>2</sup> Membranen pro Jahr (18,5 % der weltweit hergestellten Membranen).



*Innerhalb Europas ist Deutschland das Land mit den meisten Herstellern keramischer Membranen.«*

Deutschland ist führend bei Innovationen auf dem Gebiet der keramischen Membranen. **atech** war Vorreiter bei der Fertigung glasgebundener keramischer SiC-Membranen. 1993 entwickelte **Kerafol** keramische Filtertaschen, die als energiesparende Rotationsfilter eingesetzt werden können und damit die Filtration hochviskoser Flüssigkeiten ermöglichen. **Rauschert** war der weltweit erste Hersteller keramischer Nanofiltrationsmembranen mit einer Trenngrenze < 1000 Da. **TAMI** wich von der runden Kanalform in Rohrmembranen ab und optimierte damit Anströmquerschnitt und Membranfläche. **Nanostone** kombinierte die Vorteile der Rohrmembranen und Flachmembranen in einer extrudierten Mehrkanalplatte. **Saint-Gobain** war der erste Hersteller von rekristallisierten SiC-MF-Membranen. Die Membranherstellung ist auf MF-, UF- und NF-Membranen beschränkt. Membranen für die GT, PV und DP werden prototypisch vom Fraunhofer IKTS angeboten.

Tab. 3: Hersteller anorganischer Membranen in Deutschland (alphabetisch).

Hersteller	Produkte Anwendung
atech innovations gmbh	Ein- und Mehrkanalrohre MF, UF
GEA Westfalia Separator Group GmbH	Ein- und Mehrkanalrohre, Rotationsfiltertaschen MF, UF
KERAFOL Keramische Folien GmbH & Co. KG	Rotationsfiltertaschen, Mehrkanalplatten, Scheiben MF, UF
MANN + HUMMEL GmbH	Kapillaren, Mehrkanalrohre MF, UF
Nanostone Water GmbH	Mehrkanalplatten MF, UF
Pall Filtersystems GmbH (Schumasiv®)	Ein- und Mehrkanalrohre MF, UF
Rauschert Kloster Veilsdorf GmbH (inopor®)	Ein- und Mehrkanalrohre, Mehrkanalplatten, Rotationsfiltertaschen MF, UF, NF
Saint-Gobain Industriekeramik Rödental GmbH (Crystar®)	Ein- und Mehrkanalrohre, Waben MF
Smart Membranes GmbH	Scheiben MF, UF
TAMI Deutschland GmbH (INSI- DECéRAM®, ISOFLUX®)	Ein- und Mehrkanalrohre, Scheiben MF, UF

# Membranforschung in Deutschland

## 6

### 6.1 Forschung und Entwicklung von Polymermembranen

Treiber für die Entwicklung neuer Membranpolymere und Herstellungsverfahren sowie eines innovativen Prozessdesign sind:

- Kosten für Investition und Betrieb zu senken,
- Anwendungsfelder noch breiter zu fächern und
- Leistungsfähigkeit der Membran und der Membranprozesse maßgeschneidert für eine Anwendung zu optimieren.

Diese Innovationen in Forschung und Entwicklung führen auch zu einem gesteigerten Umweltschutz bei der Herstellung:

- Ersatz gefährlicher Lösungsmittel,
- Verwendung erneuerbarer Materialien für die Membranproduktion und
- Wiederverwendung von Membranmodulen.

Auf lange Sicht werden noch viele weitere Entwicklungen in der Materialwissenschaft erforderlich sein, um neue, fortschrittliche Membranen herzustellen. Solche Membranen müssen auf einfachere Weise hergestellt werden und vielseitiger sein als bestehende. Hierzu werden „Werkzeuge“ eingesetzt, wie die Selbstorganisation, die Mikro- und Nanofabrikation oder die Nutzung von „Bausteinen“, z. B. maßgeschneiderte Block-Copolymere oder 1D-, 2D- und 3D-Materialien. Ein wesentliches Element kann hier die Ausnutzung der Möglichkeiten der Digitalisierung sein, um mit ihnen die Herstellungsverfahren zu beschreiben und basierend auf diesen Simulationen zu optimieren.

Bei den Ingenieurwissenschaftlern rücken seit einiger Zeit die synergistische bzw. hybride Kombination der Membranprozesse mit weiteren Reaktions- und Aufbereitungsverfahren stärker in den Fokus von Forschung und Entwicklung. Hierzu gehört auch die Konstruktion leistungsfähiger Membranmodule, die es erlauben, die intrinsischen Membraneigenschaften in den Prozess zu überführen, und die Entwicklung von Softwaretools, die das Einsatzverhalten genau abbilden.

Tab. 4: Forschung zu Polymere Membranen in Deutschland (alphabetisch).

Forschungseinrichtung	Membran-entwicklung	Verfahrens-entwicklung
DVGW - Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe		X
Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP, Potsdam	X	
Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB, Stuttgart	X	
Friedrich-Schiller Universität Jena	X	
Helmholtz-Zentrum Hereon	X	X
Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin		X
IWW Zentrum Wasser, Mühlheim		X
Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe	X	X
Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung IOM, Leipzig	X	
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden IPF, Dresden	X	
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen	X	X
Technische Hochschule Berlin		X
Technische Universität Dortmund		X
Technische Universität Dresden		X
Technische Universität Hamburg		X
Technische Universität Köln		X
Technische Universität München		X
TU Bergakademie Freiberg		X
Universität der Bundeswehr München		X
Universität Duisburg-Essen	X	X
Universität Hamburg	X	
Universität Rostock		X
Universität Stuttgart	X	

## 6.2 Forschung und Entwicklung von anorganischen Membranen

Die Entwicklung anorganischer Membranen für nichtnukleare Anwendungen wurde international durch die Universitäten Montpellier (Frankreich) und Twente (Niederlande) Mitte der 1980er Jahre initiiert [43]. Deutschland griff diese Entwicklungen Anfang der 1990er Jahre auf und bestimmte wenig später den internationalen Stand mit. Dies gelang durch umfangreiche Aktivitäten auf dem Gebiet der angewandten Forschung bis hin zur Prototypenentwicklung und Demonstration durch das Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e. V. (heute Fraunhofer IKTS Hermsdorf) ab 1993 und dem Forschungszentrum Jülich GmbH ab 2000 (Abb.13).



»Aktuelle F&E-Schwerpunkte liegen auf Membranen für die Gastrennung, Pervaporation und Dampfpermeation sowie Membranen für Kombinationsverfahren und Membranreaktoren.



Aktuelle F&E-Schwerpunkte liegen auf Membranen für die GT, PV und DP sowie Membranen für Kombinationsverfahren (Membrandestillation, -extraktion, -adsorption) und Membranreaktoren. Dabei werden einerseits Materialien mit sub-Nanoporen (Zeolithe, MOFs, CNTs, Graphen) als dünne, geschlossene Schicht auf stabilen porösen Trägern abgeschieden. Die Trennung wird durch die Porengröße (Molsiebefeekt) und/oder die Sorptionswechselwirkungen zwischen Molekülen und der Membranoberfläche bestimmt. Andererseits werden dichte Materialien mit gemischter Leitfähigkeit (Mischoxide) oder Diffusionsfähigkeit (Wasserstoff in Palladium) für die O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Abtrennung entwickelt.

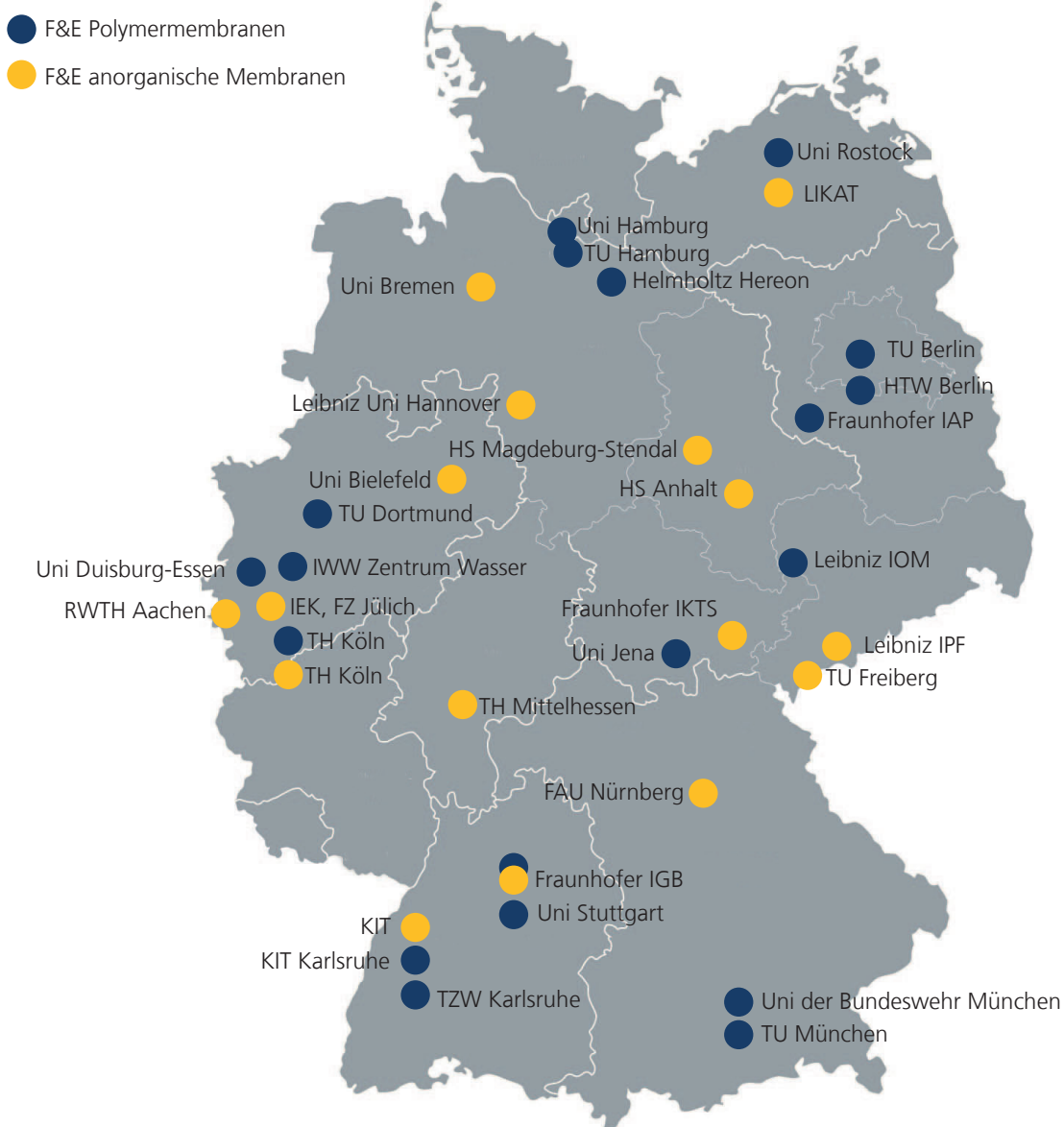


Abb. 13: Membranforschung in Deutschland (Bild: Fraunhofer IKTS).

Anwendungen liegen vor allem in der chemischen Verfahrenstechnik zur Produkttrennung und -reinigung, der Umwelttechnik (Wasseraufbereitung, Abgasreinigung) und der Energietechnik (Wasserstoff, Biogas, Erdgas, Sauerstoff, Trocknung, Entsalzung) (Tab. 5).

Tab. 5: Forschung zu anorganischen Membranen in Deutschland (alphabetisch).

Forschungseinrichtung	Membranentwicklung	Verfahrensentwicklung
Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB, Stuttgart	Mischoxide, Pd-Legierungen, Hohlfasern	
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Hermsdorf	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiC, Zeolithe, Graphen, CNT, MOF, Mischoxide, Palladium-Legierungen	MF, UF, NF, GT, VP, DP, Membrandestillation, Membranextraktion, Membranadsorption, Membranreaktoren
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Chemische Reaktionstechnik	Zeolithe, MOF	
Hochschule Anhalt, Köthen		MF, UF, NF, GT, Membranreaktoren
Hochschule Magdeburg-Stendal	Polymermembranen auf Keramikträger	
Institut für Bioverfahrenstechnik und Pharmazeutische Technologie, Technische Hochschule Mittelhessen, Gießen		MF, UF
Institut für Energie- und Klimaforschung IEK, Forschungszentrum Jülich, Jülich	Graphen, Mischoxide, Sol-Gel-Membranen	Membranreaktoren, Prozessintegration
Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT), KIT, Eggenstein-Leopoldshafen	Palladium-Legierungen	Mikroreaktionstechnik
Leibniz Universität Hannover	Mischoxide, Zeolithe, MOF, Graphen	Membranreaktoren
Leibniz-Institut für Katalyse e. V. (LIKAT), Rostock	Zeolithe	Membranreaktoren
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen	Hohlfasern	
Technische Hochschule Köln	Hohlfasern	Hochdruckverfahren zur GT
Technische Universität Dresden		MF, UF, NF, Membrandestillation
TU Bergakademie Freiberg	Zeolithe, Sol-Gel-Membranen	MF, UF, NF, Membrandestillation, Hochdruckverfahren
Universität Bielefeld	Kohlenstoffmembranen	GT
Universität Bremen	ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> , SiC, SiOC	

# Verbünde und Netzwerke

7

## ProcessNeT-Fachgruppe Membrantechnik EINE INITIATIVE VON DECHEMA UND VDI-GVC

ProcessNet ist die deutsche Plattform für Verfahrenstechnik, Chemieingenieurwesen und Technische Chemie. Die Fachgruppe Membrantechnik mit über 400 Mitgliedern informiert die Fachöffentlichkeit im Rahmen von Veranstaltungen über neueste Entwicklungen und Anwendungen und fördert den wissenschaftlichen Nachwuchs. Im Rahmen von jährlich stattfindenden Fachgruppentagungen mit wechselnden Schwerpunktthemen findet ein reger Austausch zwischen Akademie und Industrie statt. Der Dialog und die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit anderen Fachgruppen sind von entscheidender Bedeutung. Entsprechend vielfältig sind die Schnittstellen zu anderen Fachgebieten wie der Reaktionstechnik, Biotechnologie und Prozessintensivierung. Weitere Themengebiete sind die Aufbereitung nachwachsender, synthetischer und fossiler Energieträger.

## Deutsche Gesellschaft für Membrantechnik

Die Deutsche Gesellschaft für Membrantechnik (DGMT) wurde im Jahr 2000 als unternehmensneutraler Fachverband von membran- und modulherstellenden Unternehmen, Unternehmen im Anlagenbau, beratenden Sachverständigen, Betreibern, Forschungseinrichtungen und interessierten Fachleuten aus verschiedenen Arbeitsbereichen gegründet. Ziel der DGMT ist es, den Einsatz und die Verbreitung der Membrantechnik in Deutschland zu fördern und ein Netzwerk zwischen Unternehmen, Verbänden, Forschungseinrichtungen, Behörden, politischen Stellen und Einzelpersonen aufzubauen. Sie soll zudem ein Forum für Diskussionen zum Transfer von Technologien und Know-how bei Fragen zur Membrantechnik bieten. Mit diesem Anspruch betreibt die DGMT zielgerichtet Öffentlichkeits- und politische Arbeit, organisiert regelmäßig Seminare, Schulungen und Fachveranstaltungen, unterstützt die Messepräsenz von Mitgliedern und begleitet deren Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Gleichzeitig kooperiert und kommuniziert die DGMT mit anderen Fachverbänden und internationalen Membranverbänden.

## Arbeitskreis Keramische Membranen



Mit dem Arbeitskreis Keramische Membranen besteht in Deutschland ein sehr aktives Netzwerk der Membranentwickler, Membranproduzenten, Verfahrensentwickler, Anlagenbauer und Anwender. Er wurde im Jahr 2000 durch den Gemeinschaftsausschuss Hochleistungskeramik der Deutschen Keramischen Gesellschaft (DKG) und der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde (DGM) gegründet. 2010 wurde die Trägerschaft um ProcessNet und 2012 um die DGMT erweitert. Es finden regelmäßig halbjährliche Treffen mit 20 bis 35 Teilnehmern statt. Dabei werden zu ausgewählten Themen Vorträge gehalten und diskutiert. Über viele Jahre hat sich der Arbeitskreis mit der reproduzierbaren Charakterisierung keramischer MF- und UF-Membranen beschäftigt. Seit 2012 organisiert der Arbeitskreis ein Membransymposium im Rahmen des AICHEMA-Kongresses.

Aus dem dargestellten Stand der Membranherstellung und des Anwendungspotenzials lässt sich folgender F&E-Bedarf ableiten:

## Membranherstellung

- Herstellung von Polymermembranen durch Phaseninversion mit nachhaltigen und REACH-konformen Lösemitteln
- Aufbringen temperaturstabiler Polymermembranen auf anorganische Trägerstrukturen
- Additive Verfahren (3D-Druck) zur Herstellung komplexerer Träger- und Membranstrukturen
- Membran- und Modulgestaltung gemäß den Gestaltungsprinzipien des Hygienic Design (nach EHEDG-Kriterien)

## Membraneigenschaften

- Erhöhung der Stabilität (Temperatur, Druck, chemische Beständigkeit) von Membranen und damit Erweiterung des Einsatzspektrums
- Verbesserung der Selektivität und Permeanz von Membranen
- Kombination der Vorteile der Polymermembranen (Verarbeitbarkeit, niedriger Preis) und anorganischen Membranen (höhere Permeanz) in Kompositmembranen (Mixed-Matrix-Membranen)
- Nachbau von biologischen Membranen für technische Anwendungen (Bioinspirierte Membranen)
- Selbstheilende Membranen, die bei auftretendem Leistungsabfall durch Deckschichtbildung oder Defektbildung selbständig reagieren
- Selbstregelnde Membranen, die sich bezüglich der Selektivität und Permeanz an den Bedarf der Anwendung anpassen
- Variable und CIP-stabile Oberflächenmodifizierung von Membranen zur Reduktion von Adsorption und Deckschichtbildung beim Filtrieren bzw. zur besseren Abspülbarkeit von Deckschichten auf Membranen
- Weiterentwicklung des UTP-/Gradientenmembrankonzepts für Polymermembranen
- Katalytisch aktive Membranen für Membranreaktoren
- $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionenleitende Membranen

## Modellierung

- Modellierung und Simulation der Membranprozesse und der Gesamtprozesse
- Etablierung allgemein akzeptierter Simulationstools für Membranmodule zur Einbindung in Prozesssimulatoren
- Beschreibung des Permeationsverhaltens unter Verwendung von KI-Methoden in Grey-Box-Modellen, welche das Einsatzverhalten von Membranmodulen in Kombination mit einer genauen Beschreibung der Strömungsführung ermöglichen

## Membranprozesse und -anwendung

- Integration von Membranfunktionalität in Reaktoren und Trennapparaten zur Prozessintensivierung (Membranreaktoren)
- Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten von Membranverfahren
  - in der Sektorkopplung
  - der Dekarbonisierung
  - und in Zero-Discharge-Ansätzen
- Neue Membranmodule mit optimierter Strömungsführung und möglichst verlustfreier Überführung intrinsischer Permeationseigenschaften in den Modulmaßstab bei gleichzeitiger Kapazitätserhöhung
- Weiterentwicklung des Forward-Osmose(FO)-Konzepts und Entwicklung von effizienten FO-Modulen für nachhaltigere Anwendungen, z. B. in der Lebensmitteltechnologie
- Vertiefung von Ansätzen bei alternativen Strömungsformen bzw. Strömungsführung zur Verminderung der Deckschichtbildung auf Membranen („dynamische“ (bewegte) Membranen, pulsierende Strömung, Strömungsumkehr, Rückspülen, Turbulenzpromotoren)
- Kombination von Membranverfahren mit thermischen Trennverfahren (Membran-Destillation, Membran-Extraktion, Membran-Adsorption)
- Modulentwicklung für Hochtemperatur- und Hochdruckanwendungen
- Neuartige Dichtungskonzepte in der Membrananwendung

Membranen spielen bereits heute eine branchenübergreifende wichtige Rolle in der Trenntechnik. Die aktuellen, globalen Herausforderungen des Klimawandels, der Rohstoffverknappung, Energieversorgung, der Ernährung und der Gesundheitsfürsorge sind ohne effiziente Trenntechnik nicht lösbar. Membranen haben dabei das mit Abstand größte Potenzial. Gastrennende Membranen und intelligente, programmierbare, selbstregelnde Membranen stehen noch am Anfang. Neue additive Fertigungsverfahren sowie neue Verfahren der Beschichtung und Funktionalisierung auf atomarem Level werden die Integrationsdichte weiter erhöhen. Man wird die Membrantrennung in der lebenden Natur besser verstehen und nachbauen können (Biologisierung der Technik).

In den zurückliegenden Jahren ist die Membranentwicklung in unterschiedlichen Programmen gefördert worden. Häufig standen Anwendungen im Vordergrund und der Aufwand für die Materialentwicklung wurde unterschätzt. Mit einer gezielten Förderung der Membranforschung könnten sich Membranen zu einem wirklichen Material-Hub entwickeln.

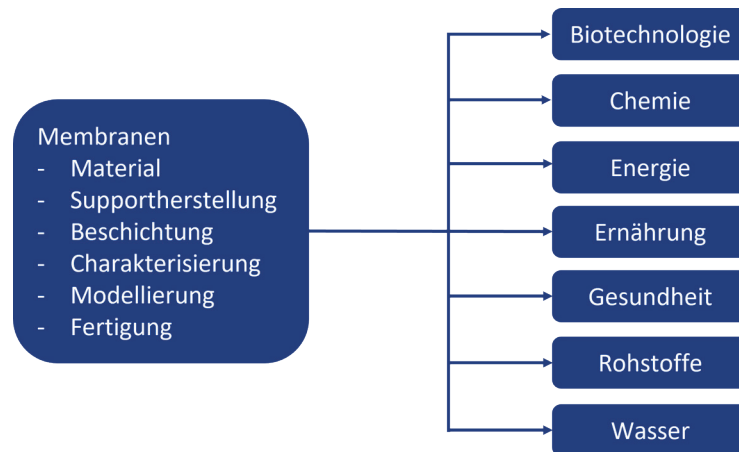


Abb. 14: Membranen als Material-Hub mit Anwendungsbranchen.

# Referenzen

- [1] BCS Corporated, Oak Ridge National Laboratory. „Materials for Separation Technologies: Energy and Emission Reduction Opportunities“, 2005.
- [2] D. S. Sholl and R. P. Lively, „Seven chemical separations to change the world“, *Nature* 532, 2016, 435–437.
- [3] M. Ulbricht. „State of the art and perspectives of organic materials for membrane preparation“, in *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 2nd Edition (Eds.: E. Drioli, L. Giorno, E. Fontananova), Elsevier, ISBN: 9780444637758, 2017, Vol. 1, 2017, 85-119. auch publiziert in: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12252-8>.
- [4] M. Ulbricht. „Design and synthesis of organic polymers for molecular separation membranes“, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 28, 2020, S.60-65.
- [5] S. P. Nunes, et. al. „Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes“, *Journal of Membrane Science*, 598, 2020, 117761.
- [6] G. Schröder, et al. „Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung von Salzen sulfonssaurer Azofarbstoffe“, DE 102004025443 A1, 2005.
- [7] A. Karpov, et al. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Mikroorganismen mit oberflächenmodifizierten, nanopartikulären Kupfersalzen, WO 2011/067186 A1, 2010.
- [8] L. Vicum, et al. „Process for the Preparation of nanoparticulate Zinc Oxid“, WO 2010/018075 A1, 30.07.2009.
- [9] A. Löffler, et al. „Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen“, WO 2007/135154 A1, 2007.
- [10] J. C. Tsou, et al. „Method for producing Toluylenediamine by Hydrogenating Dinitrotoluene“, US 2011/0275858 A1, 2009.
- [11] S. Birnbacher, et al. „Membrantrennverfahren zur Hochsiederabtrennung bei der Herstellung von 1,3-Dioxolan-2-onen“, WO 2009/106605 A1, 2009.
- [12] J. Herwig, et al. „Selektivhydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen“, EP 1 457476 A1, 2005.
- [13] U. Müller, et al. „Verfahren zur Herstellung eines zeolithhaltigen Feststoffes“, WO 2004/007369 A1, 2002.
- [14] A. Diefenbacher, et al. „Method for Producing Sodium Dithionite“, US 2008/0187484 A1, 2005.
- [15] U. Steuerle, et al. „Verfahren zur Fraktionierung von in Wasser löslichen oder dispergierbaren aminogruppenhaltigen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung“, WO 00/67884, 1999.
- [16] H. Voß, et al. „Process for Purification of Polyether Block Copolymers“, US 2020010618 A1, 2019.
- [17] M. Angel, et al. „Aqueous Polymer Dispersion based on N,N-Diethylaminoethyl-Methacrylate, its Preparation and Use“, US 2014/0335182 A1, 2014.
- [18] J. Therre, et al. „Verfahren zur Filtration von Homopolysacchariden“. WO 2014/135417 A1, 2013.
- [19] T. Melin, et al. „Bipolare Membranen“, DE 102009013207 A1, 2009.
- [20] G. Baumgarten, et al. „Verfahren zu Trennung von Gasen“, WO 2012/000727 A1, 2010.
- [21] Evonik (2021). *We celebrate 10 Years Sepuran® GREEN*. [Online] Verfügbar unter: <https://www.sepuran.com/product/sepuran/de/>.



- [22] A. Diefenbacher, et al. „Process for Separating Propylene Glycol from aqueous Compositions“, US 2008/0289948 A1, 2006.
- [23] K. Ohlrogge, et al. „2.9 Progress in the Use of Membrane Technology to Separate Volatile Organic Compounds (VOCs)“. In: Drioli, E., Giorno, L., and Fontananova, E. (eds.), *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, second edition, Oxford: Elsevier, 2017, S. 226–255. .
- [24] G. Brans et al. „Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges.“ *J. Membrane Sci.*, 243(1–2), 2004, S. 263-272.
- [25] A. Piry, et al. „Effect of membrane length, membrane resistances and filtration conditions on the fractionation of milk proteins by microfiltration“. *J. Dairy Sci.*, 95 (4) 2012, S. 1590-1602.
- [26] M. Hartinger, et al. „Milk protein fractionation by custom-made prototypes of spiral-wound microfiltration membranes operated at extreme crossflow velocities“. *J. Membrane Sci.*, 605, 2020, 118110.
- [27] R. Field, et al. (eds.). „Engineering Aspects of Membrane Separation and Application in Food processing“. CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, Boca Raton, 2017.
- [28] J. Toro-Sierra, A. Tolkach, U. Kulozik. „Fractionation of  $\alpha$ -Lactalbumin and  $\beta$ -Lactoglobulin from whey protein isolate using selective thermal aggregation: An optimized membrane separation procedure and re-solubilization techniques at pilot plant scale“. *Food Bioprocess Technol.*, 6 (4), 2013, S. 1032-43.
- [29] J.-Th. Kühnert, R. Kriegel, I. Voigt. „Inorganic Membranes for sophisticated Separation Processes“. *Filtrieren und Separieren, Global Guide 2020-2022*, S. 172-175
- [30] A. Rieger, et al. „Mine Water treatment by membrane filtration processes – experimental investigations on applicability“. *Desalination and Water Treatment* 6, 2009, S. 54-60.
- [31] H. Al-Zoubi, et al. „Nanofiltration of Acid Mine Drainage“, *Desalination and Water Treatment*, Volume 21, 2010, S. 148-161.
- [32] T. J. K. Visser, et al. „The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration“. In: *Desalination* 140 (1), 2001, S. 79–86. DOI: 10.1016/S0011-9164(01)00356-3.
- [33] J. J. Schoeman, A. Steyn. „Investigation into alternative water treatment technologies for the treatment of underground mine water discharged by Grootvlei Proprietary Mines Ltd into the Blesbokspruit in South Africa“. *Desalination* 133 (1), 2001, S. 13-30.
- [34] C. Wolkersdorfer, „Grubenwasserreinigung – Beschreibung und Bewertung von Verfahren“. – 114 Abb., 29 Tab.; Heidelberg: Springer, 2020.
- [35] PALL Corporation. „Wasseraufbereitung im Bergbau. Filtrations- und Separationstechnologien für die Wasseraufbereitung in der Bergbauindustrie“, 2012.
- [36] Saltworks Technologies Inc. (2020). *Mining & Metals - Water solutions & brine management for mining & metals*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.saltworkstech.com/applications/mine-water-treatment/>.
- [37] S. Chesters (2019). *Keeping Mine-Water Membranes Clean*. [Online]. Verfügbar unter: <https://waterinmining.net/wp-content/uploads/sites/61/2019/04/Steve-Chesters.pdf>.

- [38] Hatch Associates Ltd. (2017). *BIOMore - An alternative mining concept. A new mining concept for extraction metals from deep ore deposits by using biotechnology. D4.4 PLS pre-concentration, product recovery and effluent treatment*. [Online] Verfügbar unter: [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwi3wJCs4uf-pAhWksKQKHfC\\_CikQFjAAegQIARAB&url=https%3A%2F%2Fec.europa.eu%2Fresearch%2Fparticipants%2Fdocuments%2FdownloadPublic%3FdocumentIds%3D080166e5b1693b29%26appid%3DPPGMS&usg=AOvVaw18Zwe88UCr9eD72ZcLjZyF](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwi3wJCs4uf-pAhWksKQKHfC_CikQFjAAegQIARAB&url=https%3A%2F%2Fec.europa.eu%2Fresearch%2Fparticipants%2Fdocuments%2FdownloadPublic%3FdocumentIds%3D080166e5b1693b29%26appid%3DPPGMS&usg=AOvVaw18Zwe88UCr9eD72ZcLjZyF).
- [39] A. Werner, R. Haseneder, J.-U. Repke. „Design and Conception of a Membrane Pilot Plant for the In Situ Treatment of Bioleaching Solutions“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 91 (1-2), 2019, S. 145–150. DOI: 10.1002/cite.201800087.
- [40] J. Y. Sum, A. L. Ahmad, B. S. Ooi. “Selective separation of heavy metal ions using amine-rich polyamide TFC membrane“, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 76, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.052>.
- [41] K. Meschke, et al. „Characterization and performance evaluation of polymeric nanofiltration membranes for the separation of strategic elements from aqueous solutions“, *Journal of Membrane Science* 546, 2018, S. 246–257, doi: 10.1016/j.memsci.2017.09.067.
- [42] LP Information, Inc. (LPI). „Global Ceramic Filtering Membrane Market Growth 2020-2025“, 2020.
- [43] A. J. Burggraaf, L. Cot. „Fundamentals of inorganic membranes science and technology“, Elsevier Science B.V., 1996, ISBN 0-444-81877-4.



