



(10) **DE 10 2011 114 634 A1** 2013.04.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 114 634.6**

(22) Anmeldetag: **04.10.2011**

(43) Offenlegungstag: **04.04.2013**

(51) Int Cl.: **B01D 69/10** (2011.01)

B01D 69/02 (2011.01)

B01D 71/68 (2011.01)

(71) Anmelder:
MN-Beteiligungs GmbH, 79865, Grafenhausen, DE

(74) Vertreter:
**Plate Schweitzer Zounek Patentanwälte, 65203,
Wiesbaden, DE**

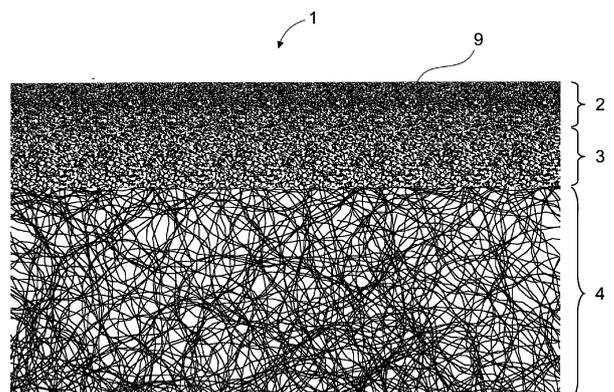
(72) Erfinder:
**Jung, Gisela, Dr., 65199, Wiesbaden, DE;
Bareth, Andreas, 65203, Wiesbaden, DE; Meyer-
Blumenroth, Ulrich, Dr., 65510, Idstein, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab.

(54) Bezeichnung: **Abrasionsbeständige Membran und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Eine abrasionsbeständige Filtrationsmembran umfasst einen porösen Träger und eine Membranschicht mit einer ersten und zweiten Zone, wobei die erste Zone eine Dicke von 8 bis 15 μm und eine mittlere Porenöffnung von kleiner/gleich 0,4 μm und die zweite Zone eine Dicke von 5 bis 40 μm und eine mittlere Porenöffnung von 0,4 bis 5,0 μm aufweist. Die Filtrationsmembran ist vorgesehen für die Abwasserbehandlung in Membranbioreaktoren, wobei dem Belebtschlamm vorzugsweise ein Reinigungsgranulat hinzugefügt wird, um dem Membranfouling entgegen zu wirken.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Filtrationsmembran, umfassend einen porösen Träger und eine Membranschicht mit einer ersten und zweiten Zone.

[0002] In einer Vielzahl industrieller und kommunaler Anwendungen, wie Abwasserreinigung und Meerwasserentsalzung werden seit Jahrzehnten Membran-gestützte Filtrationsverfahren, insbesondere die Crossflow-Filtration eingesetzt. Hierbei werden flächenhaft ausgebildete poröse Membranen tangential zur Membranoberfläche von einer zu reinigenden Flüssigkeit – weiterhin als Feed bezeichnet, überströmt. Die Porengröße der Membranen liegt je nach Anwendung im Bereich von etwa 10 Nanometer bis zu einigen Mikrometern. Das von dem Feed durchströmte Volumen, üblicherweise als Vorlauf bezeichnet, ist durch die Membran von einem Permeatraum getrennt. Zwischen Vorlauf und Permeatraum wird ein Differenzdruck von etwa 0,1 bar bis zu 100 bar angelegt, der einen Stofftransport vom Vorlauf zum Permeatraum bewirkt, wobei Permeat (bzw. Filtrat) in den Permeatraum gelangt. Für die Abwasserbehandlung eingesetzte Membranbioreaktoren (MBR) werden vorzugsweise mit einem Differenzdruck im Bereich von 0,02 bis 0,4 bar betrieben.

[0003] Bei dem MBR-Verfahren wird das Abwasser in mehreren Schritten physikalisch, chemisch und biologisch vorbehandelt, bis es die Filtrationsmembran erreicht. Durch mechanisch-physikalische Vorreinigung wird das Abwasser von Partikeln, Fasern und Grobstoffen befreit. Bei der Grobfiltration werden große Partikel, die Schäden an den Membranen verursachen können, durch Rechen und Siebe entfernt. Hieran anschließend werden üblicherweise Feinsiebe in einem Größenbereich von 0,05–3 mm zur Vorfiltration eingesetzt. Das Abwasser wird zudem durch einen Sand- und Fettfang von schweren Partikeln (z. B. Sand), Ölen und Fetten befreit.

[0004] In einem weiteren Verfahrensschritt wird das Abwasser biologisch und chemisch behandelt. In einem Belebungsbecken befindet sich Schlamm (Biomasse) mit Mikroorganismen, die hochmolekulare organische Schadstoffe enzymatisch umsetzen und eliminieren. Die nach der enzymatischen Umsetzung verbleibenden Stoffe werden von den Mikroorganismen entweder zum Zellaufbau oder zur Energiegewinnung unter Sauerstoffverbrauch genutzt. Der resultierende Sauerstoffverbrauch ist durch eine ausreichende Sauerstoffzufuhr abzudecken, weshalb Belebungsbecken mit Lüftersystemen versehen sind. Voraussetzung für die Funktion des Verfahrens ist das Verbleiben der Biomasse im System. Daher wird die Biomasse durch Membranfiltration vom gereinigten Abwasser abgetrennt und in das Belebungsbecken zurückgeführt. Zugewachsener beleb-

ter Schlamm wird als Überschussschlamm entfernt. Bevor die Biomasse vom Wasser getrennt wird, werden weitere chemische Behandlungen vorgenommen. Dabei werden in Verbindung mit einer Filtrationsstufe üblicherweise verschiedene Fällungs- und Flockungsmittel wie beispielsweise Eisenchlorid oder Polymere zur Entfernung von kolloidal und partikulär gelösten Flüssigkeitsinhaltsstoffen eingesetzt.

[0005] Einen wesentlichen Vorteil von MBR-Anlagen stellt der feststofffreie Ablauf dar. In dem Ablauf einer MBR-Anlage befinden sich keine Bakterien; durch Sorptionseffekte werden häufig sogar Viren abgetrennt. Dadurch wird die organische Restverschmutzung stark reduziert. Die hygienisch relevanten Leitwerte der EU-Badegewässerrichtlinie [75/160/EWG, 1975] werden mit MBR eingehalten. Ferner bietet der feststofffreie Ablauf sowohl im kommunalen als auch im industriellen Bereich ein großes Potenzial zur Abwasserwiederverwendung. Hier können durch Wasserrecycling bis hin zur Wasserkreislaufschließung große Wassereinsparungen erzielt werden. Ein weiterer Vorteil des MBR-Verfahrens besteht darin, dass der Gehalt an Trockensubstanz (TS) derart erhöht werden kann, dass ein Nachklärbecken nicht mehr benötigt wird und der Platzbedarf verringert werden kann. Aufgrund der Unabhängigkeit vom Sedimentationsverhalten kann die Belebtschlammkonzentration (Biomassekonzentration, ausgedrückt als TS – Trockensubstanz) gegenüber konventionellen Verfahren erhöht werden. Membranbioreaktoren werden üblicherweise mit TS-Konzentrationen von 8 bis 15 g/l betrieben. Im Vergleich mit konventionellen Belebungsverfahren kann das Reaktorvolumen eines Membranbioreaktors reduziert werden, so dass höhere Raumbelastungen möglich sind.

[0006] Filtrationsmembranen sind aus dem Stand der Technik bekannt. Einige der bekannten Filtrationsmembranen sind als zweilagiger Verbund aus einem Trägervlies und einer porösen Membranschicht ausgebildet. Vorzugsweise besteht die poröse Membranschicht aus Polyethersulfon, Polysulfon, Polyacrylnitril, Polyvinylidenfluorid, Polyamid, Polyetherimid, Celluloseacetat, Regeneratcellulose, Polyolefin oder Fluorpolymer. Die poröse Membranschicht wird beispielsweise erzeugt, indem ein Vlies oder Gewebe mit Polymerlösung beschichtet und das Polymer in einem nachfolgenden Phaseninversionsschritt ausgefällt wird. Alternativ hierzu wird eine Polymerfolie in geeigneter Weise verstreckt, wobei in der Polymerfolie Poren entstehen. Die verstreckte Polymerfolie wird dann zur mechanischen Stabilisierung auf ein Trägervlies auf laminiert. Nach diesen Methoden hergestellte Filtrationsmembranen sind kommerziell erhältlich, z. B. unter der Bezeichnung NADIR® Membranen (MICRODYN-NADIR GmbH, Wiesbaden) oder Celgard® Flat Sheet Membranes (Celgard Inc., Charlotte, NC, USA).

[0007] In dem Feed enthaltene Bestandteile, deren Durchmesser zu groß ist, um die Membranporen zu passieren, werden auf der Membranoberfläche zurück gehalten und bleiben teilweise haften. Bei der Crossflow-Filtration wird die Membranoberfläche permanent mit Feed überströmt, um die zurückgehaltenen Komponenten (Retentat) von der Membranoberfläche abzutransportieren. Auf diese Weise ist ein kontinuierlicher Filtrationsbetrieb mit konstantem Permeatfluss möglich. Die Crossflow-Betriebsweise resultiert in der typischen Bauform von Membranmodulen mit drei Anschlüssen bzw. Durchgängen für Feed, Retentat und Permeat. Membranmodule sind mit einem geschlossenen oder einem ein- oder mehrseitig offenen Gehäuse bzw. Rahmen ausgestattet, in welchem Flachfilterelemente oder in seltenen Fällen Wickelfilter gehaltert sind. Je nach Bauart weist ein Membranmodul zusätzlich zu Durchgängen zwischen den Filterelementen bzw. Durchgängen zwischen den Windungen des Wickelfilters ggf. an den Wänden des Gehäuses angeordnete Anschlüsse für Feed, Retentat und Permeat auf.

[0008] In einem Flachfilterelement wird der Permeatraum durch zwei separate Membranen oder durch zwei Teilflächen einer einstückigen Membran begrenzt. Zwischen den beiden Membranen bzw. Teilflächen ist ein poröser Permeatspacer angeordnet, der zum Einen als Stützstruktur für die empfindlichen Membranen dient, auf denen ein transmembraner Differenzdruck von bis zu 100 bar lastet, und zum Anderen Durchgänge bereitstellt, durch welche das Permeat entlang der Innenseiten der Membranen/Teilstücke abfließt. In einem Membranmodul mit mehreren Flachfilterelementen setzt sich der Permeatraum zusammen aus der Gesamtheit der Permeaträume aller Flachfilterelemente.

[0009] In Flachfiltermodulen ist eine Vielzahl von planaren Flachfilterelementen parallel zueinander in einem Stapel angeordnet. Zwischen jeweils zwei benachbarten Flachfilterelementen sind Abstandshalter angeordnet, die einen Durchgang freihalten, durch den Feed und Retentat zu- und abfließen können. Die Abstandshalter bestehen beispielweise aus Unterlegscheiben aus einem polymeren Werkstoff, die zwischen den Randbereichen bzw. Kanten, insbesondere den Ecken jeweils zwei benachbarter Flachfilterelemente angeordnet sind. Alternativ hierzu kann ein Rahmen oder Gehäuse verwendet werden, das mit äquidistanten Nuten zur Aufnahme der Ränder der Flachfilterelemente ausgestattet ist.

[0010] Für MBR geeignete Filtrationsmembranen weisen eine Trenngrenze von kleiner 200 nm und eine Betriebspermeabilität von mehr als 100 l/(m²·h·bar), vorzugsweise von mehr als 200 l/(m²·h·bar) auf. Die Trenngrenze bezeichnet den Durchmesser der kleinsten, von der Membran zurückgehaltenen Partikel.

[0011] Einer stark vereinfachten Modellvorstellung zufolge besteht eine Filtrationsmembran aus einem massiven Material, das von einer Vielzahl von zylindrischen, senkrecht zur Oberfläche der Filtrationsmembran orientierten Poren durchsetzt ist, wobei alle Poren den gleichen Durchmesser aufweisen. In diesem einfachen Modell entspricht die Trenngrenze dem Durchmesser der zylindrischen Poren. Reale Filtrationsmembranen weisen eine komplexe Morphologie mit unregelmäßigen, dreidimensional verzweigten und/oder gewundenen Poren bzw. Durchgängen auf. Die Poren realer Filtrationsmembranen weisen einen Bereich mit minimalem Durchmesser auf, der die Trenngrenze der jeweiligen Pore bestimmt. Der kleinste Porendurchmesser befindet sich im Idealfall an der Oberfläche der Filtrationsmembran, so dass sämtliche Partikel mit einem Durchmesser oberhalb der Trenngrenze nicht in die Poren eindringen und diese verstopfen können. Bei realen Filtrationsmembranen befindet sich der Porenbereich mit minimalem Durchmesser in einem von Pore zu Pore variierenden Abstand von der Membranoberfläche.

[0012] Die für das MBR-Verfahren üblicherweise eingesetzten Filtrationsmembranen weisen eine stark asymmetrische Struktur mit einer 0,5 bis 1,0 µm dicken, feinporösen Trennschicht und einer 30 bis 100 µm dicken, grobporigen Stützschiicht auf. Die Porendurchmesser der Trennschicht sind kleiner als 0,2 µm. Die fingerartigen Poren der Stützschiicht werden in Fachkreisen häufig als Kavernen bezeichnet und haben Durchmesser von bis zu 15 µm. Die zweischichtige Struktur dieser bekannten Filtrationsmembranen gewährleistet eine Trenngrenze im Bereich von 0,1 bis 0,2 µm bei zugleich guter Klarwasserpermeabilität von 800 bis 1000 l/(m²·h·bar).

[0013] Ein Problem beim Einsatz von Membranfiltern auf dem Gebiet der Abwasserreinigung stellt das sogenannte "Membranfouling" dar, das darin besteht, dass sich auf den Membranen Beläge bilden, welche die Permeation und damit die Filtrationsleistung auf Werte von 100 bis 300 l/(m²·h·bar) herabsetzen.

[0014] Bei MBR-Verfahren werden verschiedene Methoden verwandt, um das Fouling zu bekämpfen:

- (a) Vorbehandlung des Roh- oder Abwassers vor dem Einströmen in den Belebtschlamm mittels verschiedener, vorstehend erwähnter Filtrations-schritte, wozu feinmaschige Gitter mit einer Maschenweite von 0,5 bis 3 mm eingesetzt werden;
- (b) Beim "Crossflow"-Verfahren wird die zu reinigende Flüssigkeit im Kreislauf an der Membranoberfläche entlanggeführt, wozu bei getauchten Modulen Belüftungsvorrichtungen unterhalb der Membranmodule installiert sind, die eine Aufwärtsströmung induzieren;
- (c) Regelmäßige Rückspülung mit Permeat, so dass anhaftende Partikel/Verschmutzungen von der Membranoberfläche gelöst und die Poren frei

gespült werden. Voraussetzung ist, dass die jeweilige Membran rückspülbar ist;

(d) Chemische Reinigung, wobei die Filtrationsmembranen außer Betrieb gesetzt sind und ggf. zusätzliche Membranen installiert werden müssen. Die bei der chemischen Reinigung verwendeten Chemikalien wie beispielsweise Natriumhydrochlorit NaOCl belasten die Umwelt und bilden adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX). Für die chemische Reinigung wird eine zusätzliche Infrastruktur benötigt (Pumpen, Chemikalienbehälter, Leckagedetektoren, Schutzausrüstung) die kostenintensiv ist. Oftmals werden die Membranen in einem separaten Reinigungsbehälter mit geringen Volumen gereinigt, um die Menge an Reinigungschemikalien zu verringern. Dazu muss das Membranmodul aus dem Filtrationsbecken entnommen und in den Reinigungsbehälter transferiert werden. Die chemische Reinigung verursacht beträchtliche Kosten und belastet die Umwelt.

(e) Zugabe von Reinigungsgranulat zu dem Belebtschlamm, wie beispielsweise in der Veröffentlichung der Firma VA TECH WABAG GmbH, Wien, Verfasser: F. Klegraf, mit dem Titel "Beherrschung von Fouling und Scaling an getauchten Filtrationssystemen in Membranbelebungsanlagen" sowie in der Patentanmeldung DE 10 2008 021 190 A1 beschrieben. Hierbei wird mehr oder minder abrasiv wirkendes Granulat verwendet, welches in der Crossflow-Strömung mitgeführt wird und an der Oberfläche der Membranen entlang streift. Als Material für das Reinigungsgranulat sind u. a. Blähton und Polymere erprobt worden. Durch Siebe wird das Reinigungsgranulat in der MBR-Anlage zurückgehalten. Die mit der Spülluft in den MBR eingetragene Turbulenz reicht aus, um das Reinigungsgranulat gleichförmig zu verteilen. Kurz nach der Befüllung der MBR-Anlage mit Reinigungsgranulat steigt die Filtrationsleistung an und durch Steigerung der Konzentration des Reinigungsgranulats im Belebtschlamm kann nach einiger Zeit die Filtrationsleistung auf 75% des Ausgangswertes regeneriert werden. Weitere Erhöhung der Konzentration des Reinigungsgranulats verbessert die Filtrationsleistung nicht merklich. Der Einsatz von Reinigungsgranulat ist umstritten, da die sensiblen Oberflächen der Filtrationsmembranen beschädigt werden.

[0015] Da bei den bekannten asymmetrischen Filtrationsmembranen die Trennschicht lediglich 0,5 bis 1,0 μm dick ist, sind diese äußerst empfindlich gegenüber der abrasiven Einwirkung von Reinigungsgranulat. In diesbezüglichen Versuchen wurden massive Schädigungen und Durchbrüche der Trennschicht nachgewiesen. Wird die Trennschicht durchbrochen und die Kavernen der grobporigen Stützsicht geöffnet, so steigt die Trenngrenze auf einen Wert von

einigen μm an und die MBR-Anlage muss außer Betrieb genommen, dekontaminiert und instand gesetzt werden.

[0016] Neben den vorstehend erwähnten asymmetrischen Filtrationsmembranen sind im Stand der Technik Filtrationsmembranen mit gradiertem Porenprofil bekannt. Derartige Membranen zeichnen sich durch eine Trenngrenze im Bereich 0,1 bis 0,2 μm und gute Abrasionsbeständigkeit aus. Allerdings haben derartige Membranen eine niedrige Klarwasserpermeabilität von unter 200 $\text{l}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ und eine entsprechend reduzierte Betriebspermeabilität von 100 bis 150 $\text{l}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$, so dass eine MBR-Anlage nicht ökonomisch betrieben werden kann.

[0017] Die vorliegende Erfindung hat die Aufgabe, eine Filtrationsmembran bereitzustellen, die eine ökonomische Filtrationsleistung und Permeabilität aufweist, abrasionsresistent ist und sich für den Einsatz von Reinigungsgranulat eignet.

[0018] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Filtrationsmembran, umfassend einen porösen Träger und eine Membranschicht mit einer ersten und zweiten Zone, wobei die erste Zone eine Dicke von 8 bis 15 μm und eine mittlere Porenöffnung von kleiner/gleich 0,4 μm und die zweite Zone eine Dicke von 5 bis 40 μm und eine mittlere Porenöffnung von 0,4 bis 5,0 μm aufweist.

[0019] Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Filtrationsmembran sind dadurch gekennzeichnet, dass:

- die erste Zone eine Dicke von 8 bis 12 μm aufweist;
- die erste Zone eine mittlere Porenöffnung von kleiner/gleich 0,3 μm aufweist;
- die Filtrationsmembran einen mittleren Porendurchmesser von 0,04 bis 0,25 μm , vorzugsweise von 0,1 bis 0,25 μm , und insbesondere von 0,15 bis 0,25 μm aufweist;
- die Filtrationsmembran eine Klarwasserpermeabilität von 300 bis 2000 $\text{l}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ aufweist;
- die Filtrationsmembran eine Klarwasserpermeabilität von 300 bis 1000 $\text{l}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ aufweist;
- die Filtrationsmembran eine Klarwasserpermeabilität von 500 bis 1000 $\text{l}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ aufweist;
- die zweite Zone eine Dicke von 5 bis 30 μm aufweist;
- die zweite Zone eine Dicke von 10 bis 20 μm aufweist;
- die zweite Zone eine mittlere Porenöffnung von 0,4 bis 2,0 μm , vorzugsweise von 1,0 bis 3,0 μm , und insbesondere von 2,0 bis 4,0 μm aufweist;
- in der ersten Zone die mittlere Porenöffnung mit zunehmendem Abstand von einer Oberfläche der Filtrationsmembran zunimmt;

- in der zweiten Zone die mittlere Porenöffnung mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche der Filtrationsmembran zunimmt;
- die erste Zone aus Polysulfon und Polyvinylpyrrolidon besteht;
- die zweite Zone aus Polysulfon und Polyvinylpyrrolidon besteht; und
- der Träger als textiles Vlies ausgebildet ist.

[0020] Die Erfindung betrifft im Weiteren eine Filtrationsvorrichtung, die eine oder mehrere Filtrationsmembranen der vorstehend beschriebenen Art umfasst.

[0021] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Filtrationsmembranen der vorstehend beschriebenen Art zu schaffen.

[0022] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren umfassend die Schritte:

- Bereitstellen eines bahnförmigen porösen Trägers;
- Beschichten des Trägers mit einer ersten Polymerlösung aus einem oder mehreren Polymeren und einem ersten Lösungsmittel, wobei die Konzentration des Polymers in der ersten Polymerlösung einen Wert K1 hat;
- Beschichten des Trägers mit einer zweiten Polymerlösung aus einem oder mehreren Polymeren und einem zweiten Lösungsmittel, wobei die Konzentration des Polymers in der zweiten Polymerlösung einen Wert K2 hat, der größer als K1 ist; und
- Ausfällen der ersten und zweiten Polymerlösung, indem der mit der ersten und zweiten Polymerlösung beschichtete Träger mit einem Fällungsmittel beaufschlagt wird.

[0023] Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dadurch gekennzeichnet, dass:

- das erste und zweite Lösungsmittel identisch sind;
- das Polymer bzw. die Polymere der ersten und zweiten Polymerlösung die gleiche chemische Zusammensetzung haben;
- die Konzentration K1 im Bereich von 10 bis 29 Gew.-% liegt;
- die Konzentration K2 im Bereich von 22 bis 30 Gew.-% liegt;
- die Polymere der ersten und zweiten Polymerlösung gleichermaßen oder unabhängig voneinander gewählt sind aus der Gruppe, umfassend Polyethersulfon, Polysulfon, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylidenfluorid und Mischungen davon;
- das erste und zweite Lösungsmittel gleichermaßen oder unabhängig voneinander gewählt sind aus N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Aceton oder Mischungen davon;

- das Fällungsmittel gewählt ist aus Wasser oder einer Mischung von Wasser mit einem oder mehreren Lösungsmitteln, gewählt aus der Gruppe, umfassend N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Aceton oder Mischungen davon; und
- die erste und zweite Polymerlösung mittels Koextrusion durch eine Breitschlitzdüse auf den Träger beschichtet werden.

[0024] In der vorliegenden Anmeldung werden die erfindungsgemäßen Filtrationsmembranen anhand von direkt gemessenen bzw. aus Messwerten abgeleiteten Parametern beschrieben. Hierbei sind morphologische Begriffe, wie beispielweise Anzahl, Gestalt, Größe, Volumen, innere Oberfläche und Anordnung von Poren nicht wörtlich aufzufassen, sondern als direktes oder mittelbares Ergebnis einer Messung unter Berücksichtigung der zur Analyse der Messwerte herangezogenen Modelle und mathematischen Methoden zu verstehen.

[0025] Die erfindungsgemäßen Filtrationsmembranen werden insbesondere durch die folgenden drei Parameter charakterisiert:

- mittlere Porenöffnung
- mittlerer Porendurchmesser
- Klarwasserpermeabilität

die im Folgenden näher erläutert werden.

[0026] [Fig. 1](#) zeigt eine schematische Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Filtrationsmembran.

Mittlere Porenöffnung

[0027] Die mittlere Porenöffnung wird an Membran-Mikrotomschnitten mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie – nachfolgend als RTE oder STEM bezeichnet – in Verbindung mit computergestützter Bildanalyse bestimmt. Hierzu wird aus der zu untersuchenden Filtrationsmembran ein Stück mit Abmessungen im Bereich von wenigen Zentimetern ausgestanzt, mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mittels eines Ultra-Mikrotoms eine senkrecht zur Membranoberfläche orientierte Dünnschnittprobe mit einer Dicke von 400 bis 600 nm geschnitten. Die Dünnschnittprobe wird auf einem mit Formvar beschichteten Kupfergitter angeordnet und durch Sputtern mit einer etwa 5 nm dicken Platinschicht ausgestattet. Das Kupfergitter mit der Platin-beschichteten Dünnschnittprobe wird auf dem Probenhalter eines RTE, beispielsweise des Typs Philips CM 12, montiert. Anschließend wird die Probenkammer des RTE auf einen Druck von etwa 10^{-6} mbar evakuiert und ein Bild der Dünnschnittprobe aufgezeichnet. Zur Aufnahme des Bildes wird ein fotografischer Film oder der Hellfelddetektor des RTE benutzt. Die Strahlleistung des RTE, insbesondere die Stromstärke des Elek-

tronenstrahls wird minimiert, um eine Schädigung der Dünnschnittprobe weitgehend zu vermeiden.

[0028] Die mittels des RTEM abgebildete Fläche der Dünnschnittprobe ist rechteckig mit einer ersten, senkrecht zur Membranoberfläche verlaufenden Rechteckseite H und einer zweiten, parallel zur Membranoberfläche verlaufenden Rechteckseite B. Die Längen der Rechteckseiten H und B betragen mindestens 10 μm , respektive mindestens 30 μm , so dass die abgebildete Fläche eine Größe von mindestens 300 μm^2 hat.

[0029] Die maximale laterale Auflösung des RTEM liegt im Bereich von 0,5 bis 1 nm und ist bei Weitem ausreichend, um Poren mit einem Durchmesser bis hinab zu 10 nm zuverlässig aufzulösen. Bei einer Auflösung von etwa 1 nm umfassen die mit dem RTEM aufgezeichneten Bilder mindestens 3×10^8 Bildelemente bzw. Pixel, was bei einem Graustufenbild mit 8 Bit Farbtiefe bzw. 256 Graustufen einem Datenvolumen von 300 MB entspricht. Wird der Hellfelddetektor des RTEM zur Aufzeichnung des Bildes verwendet, werden die Signale bzw. Bilddaten während des Rasterns des Elektronenstrahls in einen DRAM-basierten Pufferspeicher geschrieben und auf eine Festplatte übertragen. Alternativ hierzu kann das Bild mittels eines fotografischen Films aufgezeichnet werden.

[0030] Die Dünnschnittproben umfassen mit Platin beschichtetes Membranmaterial, das mit Porenöffnungen durchsetzt ist. Der Elektronenstrahl tritt ungehindert durch die Porenöffnungen und wird mit maximaler Intensität detektiert, während das mit Platin beschichtete Membranmaterial den primären Elektronenstrahl praktisch vollständig absorbiert, so dass keine Intensität registriert wird. Daher zeichnet sich das mit dem RTEM aufgezeichnete Bild einer Dünnschnittprobe durch einen hohen Kontrast aus. Aufgrund des hohen RTEM-Kontrastes weist das Grauwert histogramm der RTEM-Aufnahmen ein bimodales Profil mit einem deutlich ausgeprägten Minimum G_{Min} auf, wobei dunkle Bildbereiche bzw. Pixel mit Grauwert kleiner G_{Min} Membranmaterial und helle Pixel mit Grauwert größer G_{Min} Porenöffnungen repräsentieren. Somit kann bei der Bildanalyse anhand des Grauwertminimums G_{Min} jeder Bildbereich bzw. jedes Pixel eindeutig als Membranmaterial oder Porenöffnung identifiziert werden. Im Wesentlichen entsprechen die RTEM-Aufnahmen der Dünnschnittproben Binärbildern, bei denen jedes Pixel entweder schwarz (Grauwert 0) oder weiß (Grauwert 255) ist.

[0031] Wird für die Aufzeichnung der RTEM-Bilder statt des Hellfelddetektors fotografischer Film verwendet, so werden die Filmnegative bzw. davon erzeugte Abzüge mittels eines Scanners digitalisiert. Hierzu wird ein kommerziell erhältlicher Flachbett- oder Negativscanner mit einer optischen Auflösung von 4800 dpi bzw. 7200 dpi eingesetzt.

[0032] Die mittels des RTEM bzw. des optionalen Fotoscans erhaltenen Digitalbilder werden einer computergestützten Bildanalyse unterzogen, die folgende Schritte umfasst:

- Berechnung des Grauwert histogramms und Bestimmung des Minimums G_{Min} , d. h. Bestimmung des Grauwertes mit der geringsten Häufigkeit bzw. der kleinsten Zahl von Pixeln mit diesem Grauwert;
- Umwandlung in ein Binärbild mit dem zuvor bestimmten Minimum G_{Min} als Schwelle, wobei allen Pixeln mit einem Farbwert kleiner/gleich G_{Min} , der Grauwert 0 (= schwarz) und allen anderen Pixeln der Grauwert 255 (= weiß) zugeordnet wird (zwecks Reduzierung der Datenmenge um den Faktor 1/8 ist es zweckmäßig, den Grauwert weiß durch die Zahl bzw. das Bit 1 zu repräsentieren);
- zeilenweise Analyse des Binärbildes mit parallel zur Membranoberfläche verlaufenden Bildzeilen, indem
 - (i) alle Pixelwerte der Bildzeile summiert werden, wobei die Summe der Pixelwerte der Gesamtlänge aller weißen Zeilensegmente entspricht (bzw. der 255-fachen Gesamtlänge, falls der Grauwert weiß durch die Zahl 255 repräsentiert wird);
 - (ii) von der Bildzeile eine um ein Pixel verschobene Kopie subtrahiert und die Summe der Differenzzeile berechnet wird, wobei die Summe der Differenzzeile der Anzahl (bzw. der 255-fachen Anzahl) der weißen Segmente in der Bildzeile entspricht;
 - (iii) der Quotient der in den Schritten (i) und (ii) ermittelten Summen berechnet wird; dieser Quotient repräsentiert die mittlere Länge der weißen Segmente der Bildzeile;
- Wiederholung der Schritte (i) bis (iii) für alle übrigen parallel zur Membranoberfläche verlaufenden Bildzeilen.

[0033] Die parallel zur Membranoberfläche verlaufenden Bildzeilen des Binärbildes entsprechen Vektoren bzw. n-Tupeln. Eine Bildzeile kann beispielsweise die in [Fig. 2](#) dargestellten Grauwerte enthalten, worin das erste und zweite weiße Segment eine Länge von 6, respektive 8 aufweisen. Dementsprechend tragen das erste und zweite weiße Segment die Summanden 6 und 8 zu der gemäß Schritt (i) berechneten Summe der Bildzeile bei.

[0034] [Fig. 3](#) illustriert den Schritt (ii), in dem die Anzahl der weißen Segmente der Bildzeile ermittelt wird, wobei von der Bildzeile eine um ein Pixel verschobene Kopie subtrahiert wird mit der Vorschrift, dass der Pixeldifferenz "0 – 1" das Resultat 0 zugeordnet wird.

[0035] Die Anzahl der weißen Segmente der Bildzeile ergibt sich dann aus der Summe der Pixelwerte der Differenzzeile.

[0036] Die Schritte (i) bis (iii) zur zeilenweisen Berechnung der mittleren Länge der weißen Segmente bzw. der mittleren Porenöffnung sind softwaretechnisch mit geringem Aufwand implementierbar. Mit einem handelsüblichen Personal Computer mit mehrkernigem Mikroprozessor der Firma Intel oder AMD und 4 GB Arbeitsspeicher kann eine RTEM-Aufnahme einer Dünnschnittprobe mit einer Bilddateigröße von 600 MB in einer Zeit von unter 10 Sekunden analysiert werden.

[0037] Die nach der vorstehenden Methode bestimmte mittlere Porenöffnung repräsentiert die Porenöffnung, die für eine die Filtrationsmembran in der Ebene der Dünnschnittprobe und senkrecht zur Membranoberfläche durchströmende Flüssigkeit als Passage zur Verfügung steht. Die mittlere Porenöffnung enthält unvollständige Information über die dreidimensionale Porenstruktur; es handelt sich um eine Reduktion der dreidimensionalen Porenmorphologie auf einen "zweidimensionalen" Parameter.

[0038] [Fig. 4](#) zeigt das Ergebnis der Analyse einer Dünnschnittprobe einer erfindungsgemäßen Filtrationsmembran.

Mittlerer Porendurchmesser

[0039] Der mittlere Porendurchmesser – im englischsprachigen Raum üblicherweise als "mean flow Pore diameter" bezeichnet – wird gemäß der Norm ASTM F 316-03 (2011) mittels Kapillarflußporometrie bestimmt. Der mittlere Porendurchmesser repräsentiert den Mittelwert der äquivalenten Durchmesser der engsten Stellen aller Poren, welche die Filtrationsmembran durchsetzen und von einem Fluid durchströmbar sind. Vollständig geschlossene und undurchgängige Poren, die in einer Sackgasse enden, werden bei der Kapillarflußporometrie messtechnisch nicht erfaßt.

[0040] Die Messungen gemäß ASTM F 316-03 (2011) können beispielsweise mit Kapillarflußporometern der Firmen Porometer.com, Quantachrome Instruments oder Porous Materials Inc. durchgeführt werden.

[0041] Vorliegend wird ein Kapillarflußporometer des Typs POROLUX 1000 von Porometer.com eingesetzt. Zur Benetzung der Filtrationsmembranen wird POREFIL (Oberflächenspannung 16 mN/m) von Benelux Scientific verwendet.

[0042] Die [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) zeigen Porometrie-Messkurven einer erfindungsgemäßen Filtrationsmembran.

[0043] Die Klarwasserpermeabilität der erfindungsgemäßen Membranen wird mit vollentsalztem (VE) Wasser bei einer Temperatur von 20°C in einem Druckbereich von 0,1 bis 0,7 bar gemessen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102008021190 A1 [\[0014\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- EU-Badegewässerrichtlinie [75/160/EWG, 1975] [\[0005\]](#)
- Norm ASTM F 316-03 (2011) [\[0039\]](#)
- ASTM F 316-03 (2011) [\[0040\]](#)

Patentansprüche

1. Filtrationsmembran (1), umfassend einen porösen Träger (4) und eine Membranschicht mit einer ersten und zweiten Zone (2, 3), **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Zone (2) eine Dicke von 8 bis 15 μm und eine mittlere Porenöffnung von kleiner/gleich 0,4 μm und die zweite Zone (3) eine Dicke von 5 bis 40 μm und eine mittlere Porenöffnung von 0,4 bis 5,0 μm aufweist.

2. Filtrationsmembran (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zone (2) eine Dicke von 8 bis 12 μm aufweist.

3. Filtrationsmembran (1) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zone (2) eine mittlere Porenöffnung von kleiner/gleich 0,3 μm aufweist.

4. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Filtrationsmembran (1) einen mittleren Porendurchmesser von 0,04 bis 0,25 μm , vorzugsweise von 0,1 bis 0,25 μm , und insbesondere von 0,15 bis 0,25 μm aufweist.

5. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Filtrationsmembran (1) eine Klarwasserpermeabilität von 300 bis 2000 $\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ aufweist.

6. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Filtrationsmembran (1) eine Klarwasserpermeabilität von 300 bis 1000 $\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ aufweist.

7. Filtrationsmembran (1) nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Filtrationsmembran (1) eine Klarwasserpermeabilität von 500 bis 1000 $\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ aufweist.

8. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Zone (3) eine Dicke von 5 bis 30 μm aufweist.

9. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Zone (3) eine Dicke von 10 bis 20 μm aufweist.

10. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Zone (3) eine mittlere Porenöffnung von 0,4 bis 2,0 μm , vorzugsweise von 1,0 bis 3,0 μm , und insbesondere von 2,0 bis 4,0 μm aufweist.

11. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,

net, dass in der ersten Zone (2) die mittlere Porenöffnung mit zunehmendem Abstand von einer Oberfläche (9) der Filtrationsmembran (1) zunimmt.

12. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Zone (3) die mittlere Porenöffnung mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche (9) der Filtrationsmembran (1) zunimmt.

13. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zone (2) aus Polysulfon und Polyvenylpyrrolidon besteht.

14. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Zone (3) aus Polysulfon und Polyvenylpyrrolidon besteht.

15. Filtrationsmembran (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger (4) als textiles Vlies ausgebildet ist.

16. Filtrationsvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die Filtrationsvorrichtung eine Filtrationsmembran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 umfasst.

17. Verfahren zur Herstellung einer Filtrationsmembran, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen eines bahnförmigen porösen Trägers;
- Beschichten des Trägers mit einer ersten Polymerlösung aus einem oder mehreren Polymeren und einem ersten Lösungsmittel, wobei die Konzentration des Polymers in der ersten Polymerlösung einen Wert K1 hat;
- Beschichten des Trägers mit einer zweiten Polymerlösung aus einem oder mehreren Polymeren und einem zweiten Lösungsmittel, wobei die Konzentration des Polymers in der zweiten Polymerlösung einen Wert K2 hat, der größer als K1 ist; und
- Ausfällen der ersten und zweiten Polymerlösung, indem der mit der ersten und zweiten Polymerlösung beschichtete Träger mit einem Fällungsmittel beaufschlagt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das erste und zweite Lösungsmittel identisch sind.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer bzw. die Polymere der ersten und zweiten Polymerlösung die gleiche chemische Zusammensetzung haben.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die

Konzentration K1 im Bereich von 10 bis 29 Gew.-% liegt.

21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration K2 im Bereich von 22 bis 30 Gew.-% liegt.

22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere der ersten und zweiten Polymerlösung gleichermaßen oder unabhängig voneinander gewählt sind aus der Gruppe, umfassend Polyethersulfon, Polysulfon, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylidenfluorid und Mischungen davon.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das erste und zweite Lösungsmittel gleichermaßen oder unabhängig voneinander gewählt sind aus N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Aceton oder Mischungen davon.

24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Fällungsmittel gewählt ist aus Wasser oder einer Mischung von Wasser mit einem oder mehreren Lösungsmitteln nach Anspruch 23.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

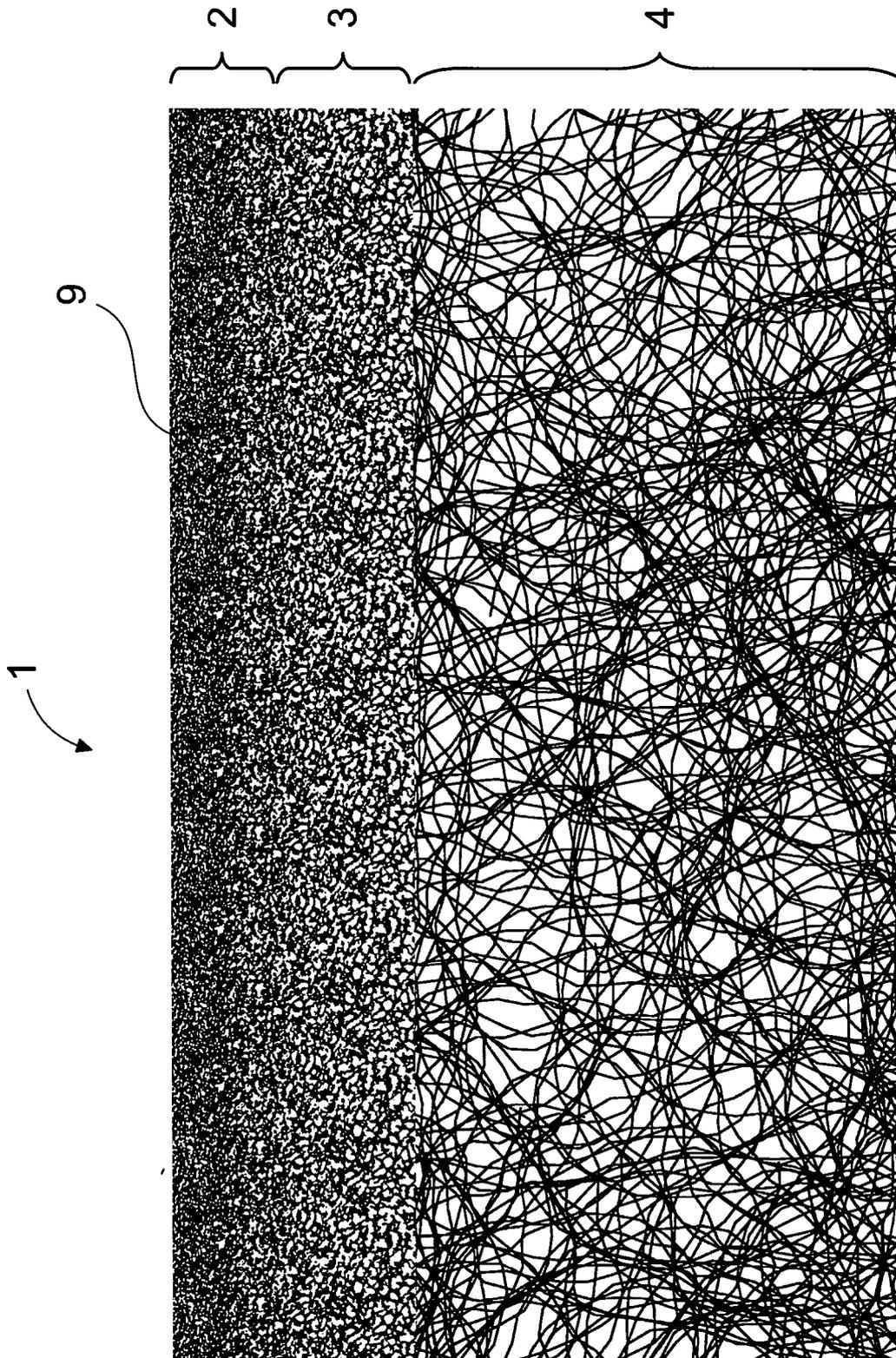


Fig. 1

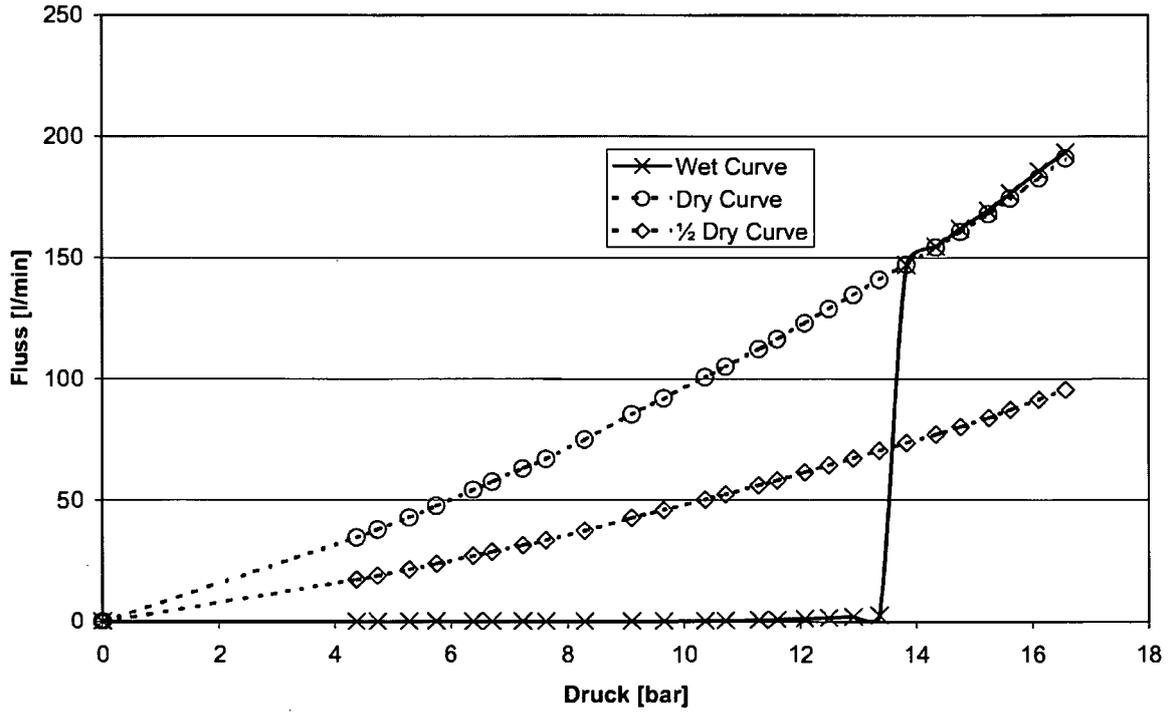


Fig. 5

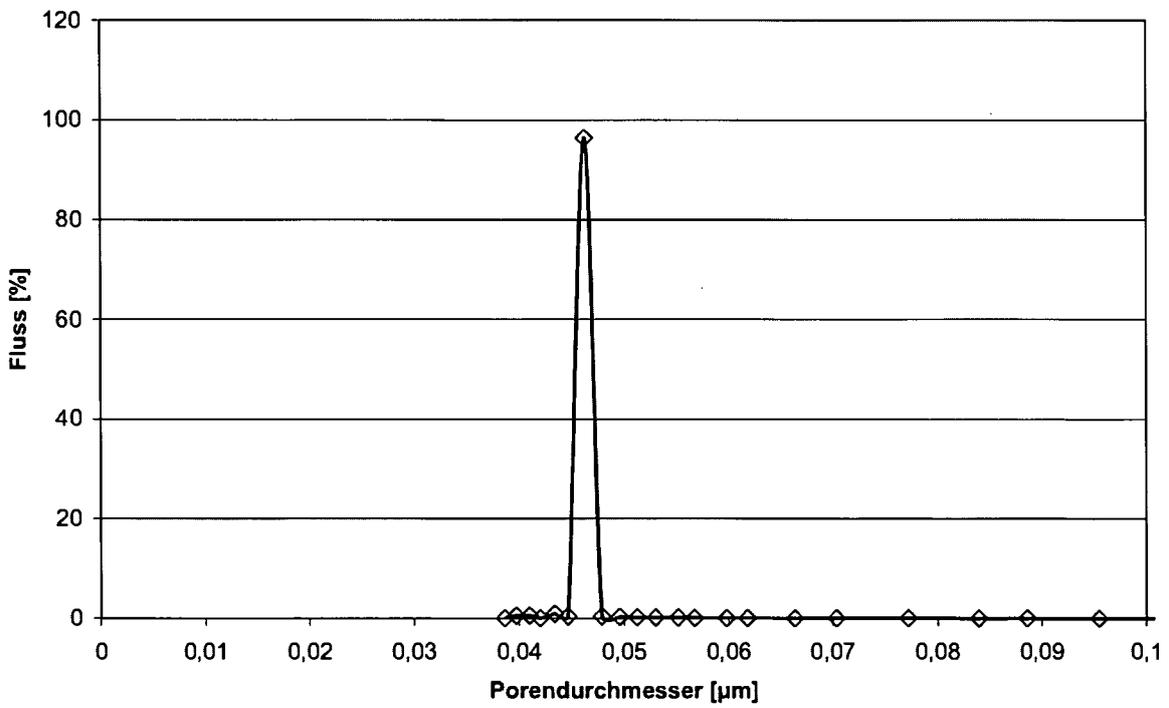


Fig. 6