



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21323 N

Entwicklung von in situ Antifouling-Beschichtungen für Umkehrosmose-Membranmodule in spezifischen Anwendungen

Laufzeit:

01.09.2020 – 31.03.2023

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Universität Duisburg-Essen
Lehrstuhl für Technische Chemie I

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)
Forschungsabteilung Wasseraufbereitung & Membrantechnik

Schlussbericht vom 31.07.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21323 N

Thema

Entwicklung von in situ Antifouling-Beschichtungen für Umkehrosmose-Membranmodule in spezifischen Anwendungen

Berichtszeitraum

01.09.2020 - 31.03.2023

Forschungsvereinigung

Umweltechnik

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1: Universität Duisburg-Essen, Technische Chemie II

Forschungseinrichtung 2: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V.

Gefördert durch:

Inhalt

1	Einleitung und Zusammenfassung	2
2	Darstellung der Ergebnisse	2
2.1	Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 1 Charakterisierung der Anforderungen der Beispielanwendungen (IUTA)	2
2.1.1	Durchgeführte Arbeiten.....	2
2.1.2	Erzielte Ergebnisse	2
2.2	Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 2: Untersuchung der Foulingmechanismen (IUTA/UDE)	2
2.2.1	Durchgeführte Arbeiten.....	3
2.2.2	Erzielte Ergebnisse	3
2.3	Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 3: Konzeptionierung und Aufbau einer Stresstestapparatur (IUTA)	4
2.3.1	Durchgeführte Arbeiten.....	5
2.3.2	Erzielte Ergebnisse	5
2.4	Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 4: Weiterentwicklung und Anpassung der Plattform zur Synthese von vernetzbaren Copolymer-Bausteinen und deren Verarbeitung zu Hydrogel- oder amphiphilen Beschichtungen (UDE).....	7
2.4.1	Durchgeführte Arbeiten.....	7
2.4.2	Erzielte Ergebnisse	7
2.5	Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 5 (TCII-UDE) Etablierung von in situ Beschichtungen von Membranen und Charakterisierung von Antifouling-Eigenschaften, Stabilität, Reinigung und Regeneration	9
2.5.1	Durchgeführte Arbeiten.....	9
2.5.2	Erzielte Ergebnisse	10
2.6	Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 6: Übertragung der Beschichtung (Upscaling) von der Flachmembran auf das Modul und Bewertung der Funktionalität und Stabilität (IUTA/UDE).....	15
2.6.1	Durchgeführte Arbeiten.....	15
2.6.2	Erzielte Ergebnisse	16
2.7	Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 7 (IUTA / TCII-UDE) Durchführung der Hochskalierung auf 4 Zoll Module und Bewertung des Stresstests hinsichtlich technischer und wirtschaftlicher Belange	21
2.7.1	Durchgeführte Arbeiten.....	21
2.7.2	Erzielte Ergebnisse	21

2.8	Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 8 (IUTA/TCII-UDE) Darstellung und Dokumentation/Transfer in die Wirtschaft	27
3	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielen der Antragstellung.....	28
3.1	AP1 (IUTA).....	28
3.2	AP2 (IUTA/UDE)	28
3.3	AP3 (IUTA/UDE)	28
3.4	AP4 (UDE).....	28
3.5	AP5 (UDE).....	29
3.6	AP6 (IUTA/UDE)	29
3.7	AP 7 (IUTA/UDE)	29
3.8	AP 8 (IUTA/UDE)	29
4	Verwendung der Zuwendung	30
4.1	Forschungseinrichtung 1 Universität Duisburg-Essen	30
4.2	Forschungseinrichtung 2 IUTA.....	30
5	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	30
5.1	Forschungseinrichtung 1 Universität Duisburg-Essen	30
5.2	Forschungseinrichtung 2 IUTA.....	30
6	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	31
6.1	Transfermaßnahmen und Veröffentlichungen.....	32
6.1.1	Maßnahmen während der Projektlaufzeit	32
6.1.2	Maßnahmen nach Beendigung der Projektlaufzeit.....	32
6.2	Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transferkonzepts	33
6.3	Angaben über gewerbliche Schutzrechte, sofern sie erworben wurden, oder ihre Anmeldung beabsichtigt ist	33

1 Einleitung und Zusammenfassung

Fouling auf Membranen ist ein komplexes Phänomen, welches die Leistungsfähigkeit der Membran beeinflusst, Reinigungen notwendig macht und ggfs. zu mechanischen oder chemischen Schäden der Membranoberfläche sowie einer Verringerung der Lebensdauer der Membran führen kann.

In unterschiedlichen Anwendungen treten verschiedene Foulings typischerweise auf. Am Markt befinden sich zwar bereits Module mit funktionalisierten Membranen, eine anwendungsspezifische Beschichtung mit der Möglichkeit die Beschichtung im Modul ggfs. zu erneuern, ist bisher noch nicht vorhanden.

An dieser Stelle setzt das Forschungsvorhaben an, in dem eine wissensbasierte Plattform für die in situ Beschichtung von Membranmodulen entwickelt wurde. Durch die Beschichtungen mit hydrophilen oder amphiphilen Hydrogelen sollen die Oberflächeneigenschaften der Membranen gezielt beeinflusst werden, um das Fouling deutlich zu reduzieren, aber gleichzeitig die Trenneigenschaften Selektivität und Permeabilität nur minimal zu beeinflussen.

Die optimalen Beschichtungsparameter wurden zunächst auf Basis von Versuchen an Membrancoupons erarbeitet und dann auf die Bedingungen in einem Membranmodul adaptiert. Mit Untersuchungen der beschichteten Flachmembranen im Labormaßstab und der Beschichtung von Modulen wurden für unterschiedliche Anwendungsfelder sowohl die Betriebsbedingungen als auch typische Foulings berücksichtigt.

2 Darstellung der Ergebnisse

Im Folgenden werden die durchgeführten Arbeiten sowie die wesentlichen erzielten Ergebnisse zugeordnet zu den jeweiligen Arbeitspaketen und zugeordnet zu den beteiligten Forschungseinrichtungen dargestellt.

2.1 Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 1 Charakterisierung der Anforderungen der Beispielanwendungen (IUTA)

Im ersten Arbeitspaket wurden die relevanten Betriebsbedingungen für die Anwendungen in der Trink- und Reinstwassererzeugung sowie in der Behandlung industrieller, ölhaltiger Abwässer identifiziert.

2.1.1 Durchgeführte Arbeiten

Es wurde ein Fragebogen erstellt, mit dem bei den jeweiligen Akteuren (Anlagenbau, Membranherstellung, Wasseraufbereitung, Prozesswassererzeugung) Betriebsdaten für unterschiedliche Anwendungen abgefragt wurden, siehe **Abb. 1**. Dabei wurden die bereits zur Antragsstellung im PA abgebildeten Unternehmen sowie weitere Unternehmen aus der Branche angesprochen.

Darüber hinaus wurden gezielt einzelne Unternehmen angesprochen, um mögliche Einflüsse durch und auf den jeweiligen Prozess abschätzen zu können. Die relevanten Betriebsbedingungen, Membrantypen und Einflussparameter wurden zusammengefasst und den Beispielanwendungen zugeordnet.

Entwicklung von in situ Antifouling-Beschichtungen von Umkehrosmosemembran-Modulen für spezifische Anwendungen

IGF Vorhaben Nr.: 21323 N



Fragenkatalog Anwendungen von Umkehrosmose

1. Frage: Welche Zielsetzung hat das Verfahren?

- Reinstwassererzeugung Meer-, Brack- und Brunnenwasseraufbereitung
- Abwasseraufbereitung (zur Einhaltung der Einleitkriterien)
- Produkt/(rock)gewinnung/Kreislaufführung

2. Frage: Welcher Branche/Gewerk gehört Ihr Unternehmen an?

Branche:

Auswahl

Gewerk:

Auswahl

3. Frage: Herkunft des Feedwassers

- Stadtwasser/Trinkwasser
 Von welchem Wasserversorgungsunternehmen:
 (z.B. Stadtwerke Essen AG)
- Flusswasser
 Welcher Fluss/an welcher Position:
 (z.B. Ruhr bei Duisburg)
- Grund-/Brunnenwasser
 Standort der Quelle (Stadt/Stadteil, Landkreis
 oder Gemeinde:
 (z.B. Essen-Borbeck)
- Seewasser
 Welcher See/Stausee/Talsperre:
 (z.B. Baldeneysee)
- Meerwasser-/Brackwasser
 An welchem Standort:

11. Frage: Eingesetzte Reinigungschemikalien

- Saure Reinigung mit HCl pH 1-2
- Saure Reinigung mit Zitronensäure pH 1-2
- Alkalische Reinigung pH 12
- Enzymatische Reinigung
- Tensidreinigung z.B. mit SDS

Bemerkungen:

12. Frage: Reinigungsbedingungen

Druck:

Überströmung/Volumenstrom:

Temperatur:

Reinigungsdauer:

Weitere Anmerkungen/Ergänzungen:

13. Frage: Heißwassersanitisation

- Nein Ja

Bei welcher Temperatur:

Intervalldauer:

Abb. 1. Auszug aus dem Fragebogen

2.1.2 Erzielte Ergebnisse

Auf Basis der Umfrageergebnisse wurden die zu betrachtenden Anwendungen beschrieben und die zu untersuchenden Einflussfaktoren dargestellt. Als ein wesentlicher möglicher Einflussfaktor bei der Beispielanwendung in der Reinstwassererzeugung wurde der Prozessschritt der sog. Heißwassersanitisierung bei 80°C identifiziert. Bei diesem Prozessschritt könnte die Beschichtung destabilisiert, verändert oder abgetragen werden. Daher wird die Anwendung entgegen der im Antrag dargestellten Spezialanwendung in der Reinstwassererzeugung breiter gefasst, sodass diese Anwendungen als Niederdruck-Anwendungen, darunter Reinstwassererzeugung, Trinkwasseraufbereitung, Wasseraufbereitung für landwirtschaftliche Nutzung, u.a. zusammengefasst werden. Diese Erweiterung betrifft vor allem die Membranauswahl. Es wurden für die weiterführende Projektarbeit exemplarisch Membrantypen zweier Hersteller ausgewählt, die einen möglichst breiten Markt abdecken.

Für die exemplarischen Anwendungen im Niederdruckbereich und in der industriellen Wasseraufbereitung wurden Steckbriefe erarbeitet und darin die wesentlichen Betriebsparameter, Foulings und Reinigungsprozeduren zusammengefasst (siehe Tab. 1).

Darüber hinaus wurden mögliche Einflüsse der Beschichtung auf den Prozess identifiziert, wie beispielsweise der Eintrag von polymeren Substanzen in das Prozesskonzentrat oder die Beeinflussung von Dichtungsmaterialien.

Tab. 1: Betriebsparameter für die zwei exemplarischen Anwendungsfelder

Parameter	Niedrig-Druck-Anwendungen	Industrie-wasseraufbereitung
Fouling	Scaling, Biofouling	Scaling, Biofouling, organisches Fouling, Ölfouling
Temperaturbereich	10 – 25 °C	Bis zu 70 °C
pH-Bereich	6,5 – 7,5	1 - 14
Betriebsdruck	bis zu 15 bar	bis zu 80 bar
Ausbeute	80 – 90 %	45 – 90 %
Feed Zusammensetzung	v.a. anorganische Salze, TDS 200 – 5000 mg/l	Anorganische Salze, organische Bestandteile, Fette und Öle, Partikel
Reinigungsprozeduren	sauer und basisch, bis zu 40 °C, ca. 3 h	sauer und basisch, bis zu 40°C, ca. 3 h, zus. mit Tensiden oder enzymatischen Reinigern

2.2 Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 2: Untersuchung der Foulingmechanismen (IUTA/UDE)

Dieses Arbeitspaket umfasste Recherchen und Versuche in Membrantestanlagen mit unterschiedlichen Foulants. Die UDE hat dabei organische Foulingsubstanzen und IUTA anorganische Fouling- und Scalingbildner betrachtet.

2.2.1 Durchgeführte Arbeiten

Mit einer Labor-Membrantestanlage wurden Foulingversuche mit definierten Wässern mit Silikatpartikeln durchgeführt und die anwendungsspezifischen Einflussfaktoren charakterisiert. Es wurden die Foulingbildner sowie wesentliche Einflussparameter z.B. Konzentration, Konzentration und Ionenstärke der Matrixionen, pH-Wert variiert.

Die Foulants wurden hinsichtlich der repräsentativen Darstellung für die Beispielanwendungen, Reproduzierbarkeit im Versuch und der Bewertbarkeit der Foulingausprägung für die Eignung als Testfoulant bewertet. Für die Auswahl des Modellfoulants für die Versuche mit Membranmodulen wurden darüber hinaus die Anlagenreinigung sowie die Messbarkeit der Foulantkonzentration in der Vorlage betrachtet. Es wurde ein erstes Foulingprotokoll für die Darstellung von partikulärem Fouling auf der Membran entwickelt. Dieses Foulingprotokoll wurde in den Labortestanlagen an beiden Forschungseinrichtungen angewendet, um die Ergebnisse miteinander zu vergleichen.

2.2.2 Erzielte Ergebnisse

Als wesentliche Kenngröße wurde die relative Änderung der Permeanz – „Relative Permeance Change (RPC)“ mit VE-Wasser und mit einer definierten Salzlösung vor und nach der Beaufschlagung mit dem Versuchswasser ermittelt. Die Permeanz bezeichnet den Permeatfluss bezogen auf die Membranfläche und den Zulaufdruck. Zur Ermittlung dieser Größe wurden vor und nach dem Foulingversuch jeweils ein Filtrationstest mit VE-Wasser und ein Leistungstest mit definiertem Salzgehalt unter standardisierten Testbedingungen durchgeführt. Zusätzlich wurde der Permeabilitäts-Verlauf während des Foulingtests ermittelt und bewertet.

Zur Identifizierung geeigneter Testfoulants wurde der Vorgang des Membranfouling verursacht durch kolloidales Silizium sowie mit drei anderen unterschiedlichen Matrices, durch Ölfouling, durch Proteinfouling und durch organisches Fouling, betrachtet. In **Tab. 2** sind die wesentlichen Vor- und Nachteile der Foulants hinsichtlich einer Eignung als Testfoulant für die Membranmodule dargestellt.

Ölfouling stellt für spezifische Anwendungen ein repräsentatives Fouling dar. Die Beurteilung der Foulingausprägung kann ausschließlich über die RPC erfolgen. Aufgrund des sehr hohen Reinigungsaufwandes für die Anlage und der Gefahr von Verschleppungen wurde Ölfouling für die weiterführenden Untersuchungen und den Stresstest im Rahmen des Projektes nicht betrachtet.

Proteinfouling mittels Bovine Serum Albumin (BSA) dient als Beispiel für organisches Fouling. Da herkömmliche org. Foulingbeläge meist eine sehr komplexe Zusammensetzung haben, ist die Vergleichbarkeit von BSA-Fouling und herkömmlichem organischem Fouling nicht gegeben. Eine Foulinglösung, mit der org. Fouling simuliert werden kann, müsste ebenfalls eine komplexe Zusammensetzung haben. Die reproduzierbare Herstellung einer solchen Lösung sowie die Gewährleistung deren Stabilität, wäre nur schwer umzusetzen. Daher dient BSA als einfaches Modell für Proteinfouling.

Als komplexere, **organische Foulinglösung** wurde ein Extrakt aus Blumenerde (Flower soil extract, FSE) untersucht. Die reproduzierbare Herstellung und Haltbarkeit dieser Lösung sind

jedoch problematisch. Daher wurde Fouling mittels FSE ebenfalls nur im Labormaßstab untersucht.

Silikatfouling wurde als geeignetes Testfouling identifiziert, um partikuläres Fouling abzubilden. Die Einflussfaktoren auf das Fouling, z.B. Strömungseffekte und Ladungseffekte, sind bekannt. Die Ausprägung von Silikatfouling kann mittels FTIR-Analysen, Gewichtsbestimmung der getrockneten Proben sowie über die Bestimmung des Si-Gehalts auf der Probe ermittelt und bewertet werden.

Bei den Untersuchungen mit kolloidalem Siliziumoxid wurde ein wesentlicher Einfluss des pH-Werts bei dem Einsatz zweiwertiger Ionen identifiziert. In den Laborversuchen wurde eine Abhängigkeit der Suspensionsstabilität in Abhängigkeit des pH-Wertes festgestellt. Eine Abhängigkeit der Foulingbildung von der Ionenstärke konnte entgegen Literaturangaben nicht eindeutig festgestellt werden. Die Versuche zeigen, dass bei einem pH-Wert von größer 9 ein größerer Permeabilitäts-Verlust festzustellen ist als bei einem pH-Wert von 7. Die Ergebnisse der Laborversuche lassen eine Überlagerung unterschiedlicher Bildungsmechanismen vermuten. Es werden weiterführende Untersuchungen dazu durchgeführt.

Tab. 2: Eigenschaften der Modellfoulants

Fouling	Ergebnisse der Laborversuche	Vorteile	Nachteile
Silikat + NaCl	keine großen Unterschiede, kaum Fouling	gut messbar, Anlagenreinigung möglich	nur sehr geringer Rückgang der Permeabilität
Silikat + CaCl ₂ , pH Einstellung	gute Foulingprävention, gute Reinigungswirkung	hohe Permeabilitätsabnahme, gut messbar Anlagenreinigung möglich	vereinfachtes Modellfoulant,
BSA	gute Foulingprävention	Anlagenreinigung möglich	vereinfachtes Modellfoulant
Öl	gute Foulingprävention	realistisches Foulant für spezifische Anwendungen	Anlagenreinigung kann nicht sicher gestellt werden
Blumenerde-Extrakt	keine gute Foulingprävention	komplexes Fouling	keine

2.3 Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 3: Konzeptionierung und Aufbau einer Stresstestapparatur (IUTA)

In diesem Arbeitspaket wurde ein Test konzipiert, mit dem die Antifoulingwirkung eines beschichteten Moduls im Vergleich mit einem unbeschichteten Modul getestet werden kann. Dabei sollte auch die Auswirkung der Reinigung des Moduls betrachtet werden.

2.3.1 Durchgeführte Arbeiten

Für die Konzeptionierung des Stresstests wurden die in AP 1 ermittelten Randbedingungen und Prozessparameter betrachtet und systematisiert.

Es wurden die typischen Bereiche für die Prozessbedingungen für das Auftreten charakteristischer Foulingtypen zusammengestellt. Daraus wurden die im Stresstest zu untersuchenden Parameter abgeleitet. Das in Laborversuchen entwickelte Foulingprotokoll wurde für die Modulversuche angepasst.

Es wurde ein Anlagenkonzept für den Parallelbetrieb zweier Module erarbeitet. Für den Parallelbetrieb wurde ein Ablaufplan entwickelt, mit dem die Bewertung hinsichtlich der Foulingprävention und hinsichtlich der Abreinigung des Foulants möglich ist.

2.3.2 Erzielte Ergebnisse

Die Versuchsanlage wurde für die Nutzung zweier 2,5 Zoll Module im Parallelbetrieb modifiziert. Dazu wurden zwei Einzelgestelle für die Druckrohre sowie für die Messung der Volumenströme Permeat und Konzentrat erstellt und an die bereits bestehende Anlage angebunden. Die Prozessführung wurde so realisiert, dass die Bilanzierung über die jeweiligen Membranmodule einzeln erfolgen kann. Dafür wurden separate Strömungsmesser sowohl in beide Permeatleitungen als auch in beide Konzentratleitungen installiert.

Um bei der Einstellung der Betriebsbedingungen flexibel sein zu können, wurde in jede Konzentratleitung ein Membranventil installiert. Zusätzlich wurden anschließend die Konzentratleitungen zusammengeführt und ein nachgeschaltetes Nadelventil installiert. Diese Konstruktion ermöglicht sowohl die individuelle Einstellung der Konzentratvolumenströme als auch die Einstellung über ein gemeinsames Ventil. Damit können unterschiedliche Prozessbedingungen nachgestellt werden.

Die Aufbauten wurden mittels Schnellverschlüssen miteinander verbunden, um möglichst flexibel und schnell zwischen der Beschichtung mit nur einem Modul und dem Betrieb mit zwei Modulen wechseln zu können (siehe **Abb. 2**).

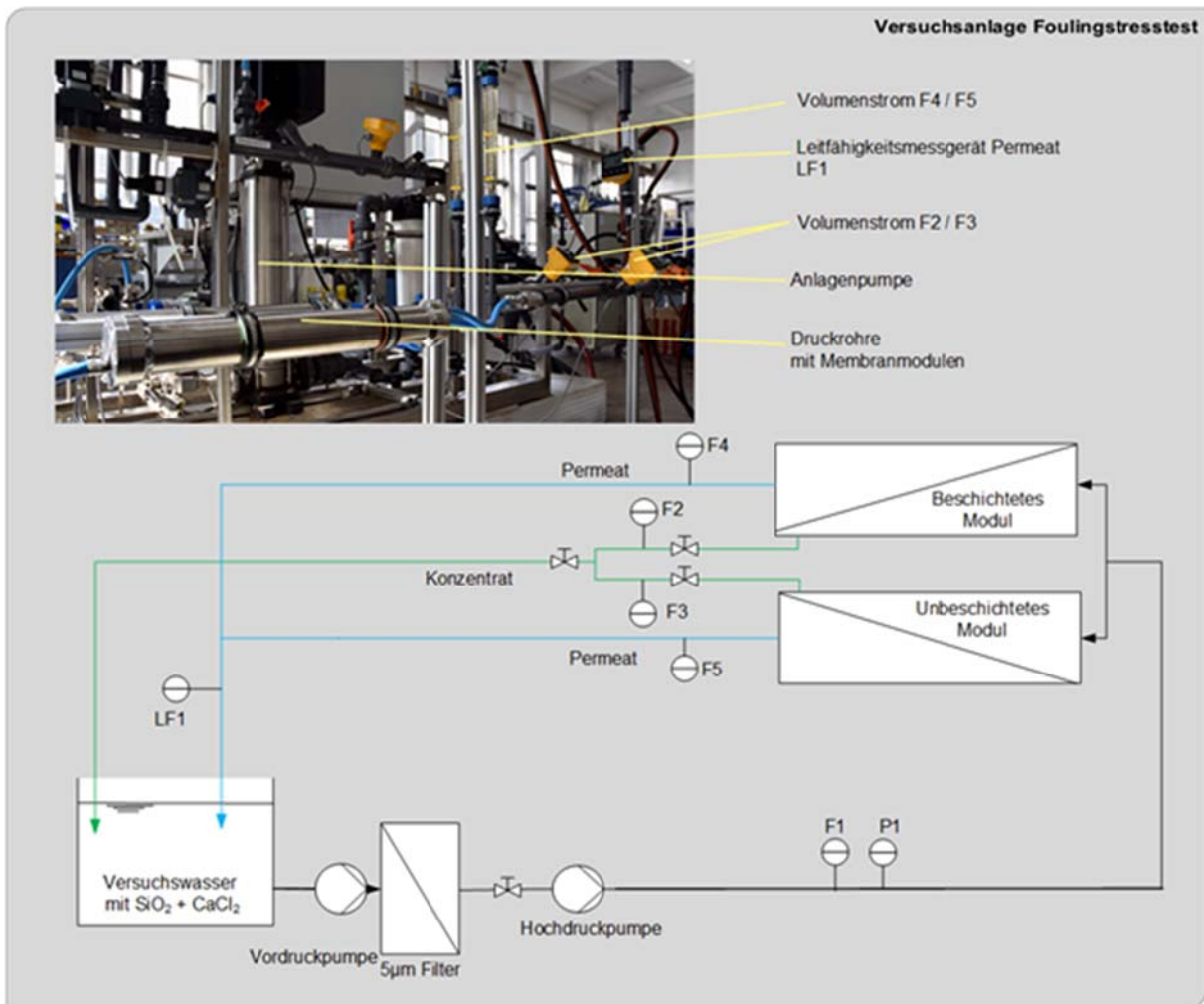


Abb. 2: Anlagenmodifikation für den Parallelbetrieb von zwei Modulen

Der Testablauf wurde wie folgt festgelegt:

1. Spülen und RPC-Test mit VE-Wasser mit beiden Modulen parallel
2. Leistungstest 2000 ppm NaCl mit beiden Modulen
3. Foulingtest entsprechend des erarbeiteten Foulingprotokolls
4. Spülen mit VE-Wasser
5. Leistungstest 2000 ppm NaCl mit beiden Modulen
6. Ausspülen der Salzlösung aus der Anlage
7. NaOH-Reinigung bei pH 12, jeweils einzeln, um eine höhere Überströmung über das einzelne Modul einstellen zu können
8. Ausspülen der Reinigungslösung
9. RPC-Test mit VE-Wasser mit beiden Modulen parallel
10. Leistungstest 2000 ppm NaCl mit beiden Modulen parallel

2.4 Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 4: Weiterentwicklung und Anpassung der Plattform zur Synthese von vernetzbaren Copolymer-Bausteinen und deren Verarbeitung zu Hydrogel- oder amphiphilen Beschichtungen (UDE)

Die aus vorherigen Studien vorliegenden Kenntnisse zur Erzeugung von Antifouling Beschichtungen auf Membranen mit Hilfe von vernetzbaren Hydrogel-Bausteinen und deren durch die Filtrationsbedingungen gesteuerten „Click“-Vernetzung sollte zu einer Plattform mit an verschiedene Foulingszenarien anpassbaren Bausteinen und Beschichtungen weiterentwickelt werden.

2.4.1 Durchgeführte Arbeiten

Durch freie radikalische Copolymerisation von HEMA und DMAEMA wurde das Vorläuferpolymer PDMAEMA-co-PHEMA synthetisiert (Abb. 3). Der Molanteil an HEMA soll 20 %, der Molanteil an DMAEMA soll demzufolge 80 % betragen. Aus dem Vorläuferpolymer wurde durch zwei unterschiedliche Synthesewege der Surface-Linker (SL) und das zwitterionische Copolymer (ZCO) hergestellt. Darüber hinaus wurde ein neues amphiphiles zwitterionisches Copolymer mit Polydimethylsiloxan-Seitengruppen (ZCO-PDMS) hergestellt (Abb. 4).

Die Polymere SL, ZCO und ZCO-PDMS wurden mittels NMR- und ATR-FTIR-Spektroskopie sowie GPC auf ihre Struktur und Zusammensetzung sowie molare Masse untersucht.

2.4.2 Erzielte Ergebnisse

Für die Synthese der Polymere SL, ZCO und ZCO-PDMS wurden 5 bis 6 Arbeitstage pro Charge benötigt. Die Ausbeute an SL und ZCO betrug 77–84 % bzw. 68–88 %. Die Ausbeute an ZCO-PDMS lag zwischen 70–88 %. Abb. 3 und Abb. 4 zeigen schematisch den Syntheseweg.

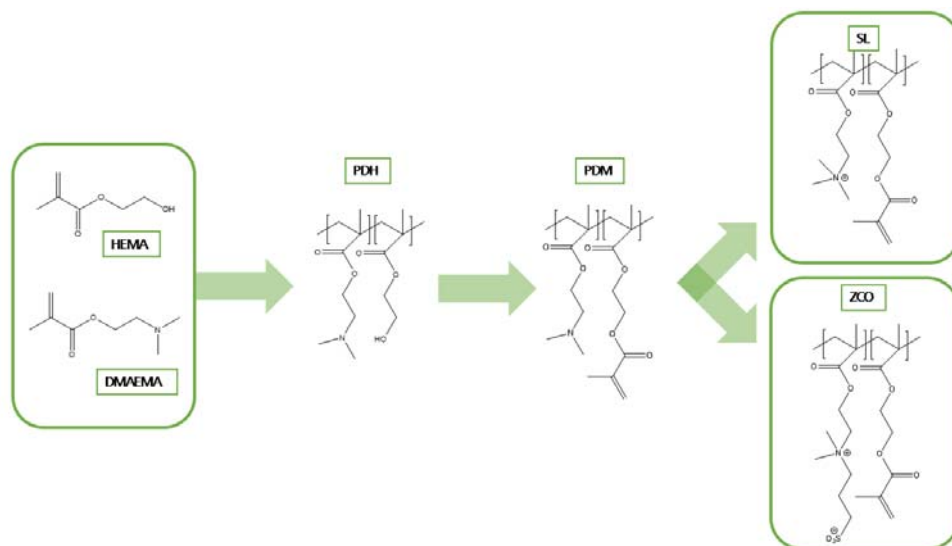


Abb. 3: Syntheseweg von SL und ZCO

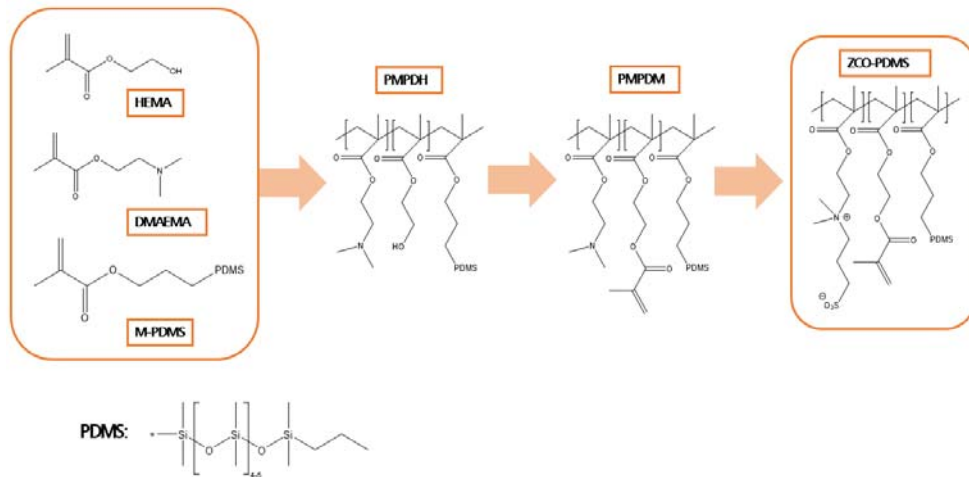


Abb. 4: Syntheseweg von ZCO-PDMS

Die NMR-Messungen zeigen, dass der HEMA-Anteil in Vorläuferpolymer für SL und ZCO bei 17 – 19 % liegt, was nahe am angestrebten HEMA-Anteil von 20 % ist. Der Anteil an Methacrylat (MA) im SL und das ZCO beträgt 18 – 19 %, was in guter Übereinstimmung mit dem HEMA-Anteil im Vorläuferpolymer ist. Die Messungen mittel NMR zeigen, dass das neue ZCO-PDMS bei der ersten Charge eine Zusammensetzung aufweist, die im gewünschten Bereich liegt. Der Anteil an Methacrylat (MA) beträgt 10 %, der Anteil an zwitterionischen (ZI) Segmenten liegt bei 83 % und der Anteil an PDMS Segmenten ist 7 %.

Im SL und ZCO konnten mittels ATR-FTIR die charakteristischen Absorptionsbanden der Vernetzungsstellen (1635 cm^{-1}) und der zwitterionischen Segmente (1035 cm^{-1}) identifiziert werden. Im ZCO-PDMS konnte zusätzlich das PDMS-Segment (789 cm^{-1}) nachgewiesen werden.

Die GPC-Messung zeigten, dass die molare Masse des Vorläuferpolymers für SL und ZCO bei $108 \pm 8\text{ kDa}$ liegt.

Je 7,1 g SL und ZCO können pro Charge hergestellt werden.

Um größere Mengen an SL und ZCO zu erhalten (für die Beschichtung kompletter Module) ist eine Hochskalierung der Synthese möglich.

GPC-Messungen für das neue ZCO-PDMS zeigen eine Molmasse M_n von 33 kDa und M_w von 160 kDa. Der PDI beträgt 4,9. Die Produktion größerer Mengen an ZCO-PDMS war nicht erfolgreich. Bei mehreren Chargen entsprach das hergestellte Produkt nicht den gewünschten Spezifikationen, weshalb aus Kosten- und Zeitgründen keine ausreichenden Mengen für eine Modulbeschichtung hergestellt werden konnten. Zudem war die Löslichkeit in Pufferlösungen (Carbonat-Puffer), die zur Beschichtung eingesetzt werden, nicht ausreichend. Der Fokus wurde daher auf das ZCO-Polymer gelegt. Tabelle 1 zeigt die Ausbeuten der hergestellten Polymere sowie deren Zusammensetzung, Molmassen und Löslichkeiten.

Tab. 3: Übersicht der Ausbeuten und Eigenschaften der hergestellten Polymere

Polymer	Ausbeute [%]	Anteil MA [%]	Anteil ZI [%]	Anteil PDMS [%]	Molmasse Mw [kDa]	Wasserlöslich	Löslich im Carbonat-Puffer
SL	77 – 84	18 – 19	81 – 82	–	108	Ja	Ja
ZCO	68 – 88						
ZCO-PDMS	70 – 88	83	10	7	160	Ja	Nein

2.5 Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 5 (TCII-UDE) Etablierung von in situ Beschichtungen von Membranen und Charakterisierung von Antifouling-Eigenschaften, Stabilität, Reinigung und Regeneration

Die Erzeugung von Antifouling Beschichtungen auf Membranen mit Hilfe von vernetzbaren Hydrogel-Bausteinen und deren durch die Filtrationsbedingungen gesteuerten „Click“-Vernetzung sollte im Labormaßstab studiert werden, um Kenntnisse zur Übertragbarkeit auf Membranen in Spiralwickelmodulen zu etablieren.

2.5.1 Durchgeführte Arbeiten

Die Auswahl, der für dieses Projekt verwendeten Basismembranen fiel auf die AG1206363 von SUEZ und die TW30 von DOW FILMTECH. Die Basismembranen wurden mittels REM, ATR-FTIR, Zeta-Potential, XPS und Kontaktwinkel charakterisiert. Bei jeder Membranprobe wurde der Salzurückhalt und die Permeabilität in einem Leistungstest bestimmt und mit den Herstellerangaben abgeglichen.

Die ersten Beschichtungen der Basismembranen erfolgten mit einer wässrigen Polymerlösung, die SL, ZCO und den Quervernetzer DTT (Dithiothreitol) enthält. Anstatt ZCO wurden auch das neue ZCO-PDMS als Baustein, zusammen mit SL und DTT für die Modifizierung der Membranen verwendet.

Die einzelnen Beschichtungen wurden bei unterschiedlichen Bedingungen (Überströmung, Druck, pH-Wert und Zusammensetzung der Polymerlösung) durchgeführt. Die beschichteten Membranen wurden ebenfalls einem Leistungstest unterzogen und mittels REM, ATR-FTIR, Zeta-Potential, XPS und Kontaktwinkel charakterisiert.

Eine Untersuchung der für die Modifizierung der Membranen relevanten Einflussparameter wurde durchgeführt. Durch ein Parameterscreening wurden die wichtigsten Parameter ausgewählt und eine Studie mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung (DOE) durchgeführt, um die Auswirkungen der einzelnen Parameter zu untersuchen. Mittels „response surface regression“ (RSR) wurde ein Modell für die Leistungsvorhersage erstellt. Ebenfalls wurden die Stabilität und Reproduzierbarkeit des Modifizierungsprotokolls überprüft. Die Modifizierungsparameter wurden in zwei Kategorien unterteilt: chemische Parameter (z.B. Konzentration des vernetzbaren zwitterionischen Polymers, Salzkonzentration in der

Pufferlösung, DTT-Konzentration) und verfahrenstechnische Parameter (z.B. Fluss beim Beginn der Modifizierung, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Modifizierungszeit).

Zur Vorhersage der relativen Änderung der Permeanz („relative permeance change“, RPC) nach der Modifikation wurde die Korrelation zwischen RPC und der relativen Endpermeanz (REP) während der Modifikation untersucht. Auf der Grundlage der vorliegenden Daten wurden mehrere vielversprechende Modifikationsparameter für die Modulmodifikation vorgeschlagen.

Die Foulingversuche im Labormaßstab für eine erste Bewertung der Beschichtungswirkung erfolgten sowohl an modifizierten Membranen als auch an unmodifizierten Membranen (Referenz). Als Foulinglösungen wurden im Dead-End System unter anderem eine Lösung mit BSA (Bovine serum albumin), eine Emulsion aus Wasser und Pumpenöl (pump oil emulsion POE) und Blumenerdeextrakt (flower soil extract FSE) verwendet.

Die in AP2 und AP4 gewonnenen Erkenntnisse führen zur Verwendung von kolloidalem Silizium als Foulant und der ZCO-Modifikation als aussichtsreichste Antifouling-Beschichtung. Der Labortest mit SiO₂-Lösung erfolgte dann im Crossflow-Versuch als 24 h Test.

Durch kontinuierliche Datenaufzeichnung wurde die Abnahme der Permeabilität während der Foulingversuche erfasst. Die Rückgewinnung der Permeabilität (PWP-Recovery), nach Spülen der Membran mit VE-Wasser wurde ebenfalls untersucht.

2.5.2 Erzielte Ergebnisse

Die kommerzielle TW30-Membran wies eine Permeanz von $3,27 \pm 0,18$ LMH/bar und einen NaCl-Rückhalt von > 98 % auf; die Membran der SUEZ AG wies $3,15 \pm 0,27$ LMH/bar und einen NaCl-Rückhalt von > 98 % auf. Die durchgeführten Leistungstests der einzelnen Membranen waren somit, bezüglich Salzurückhalt und Permeabilität, vergleichbar mit den Herstellerangaben auf den Datenblättern.

Die Messung des Kontaktwinkels und des Zeta-Potentials im pH-Bereich von 2,5 bis 10 zeigte, dass die Basismembranen für die Beschichtung mit den Copolymeren geeignet sind.

Auf den REM-Aufnahmen konnte die typische Morphologie der Polyamidschicht beobachtet werden. Aus der XPS- und ATR-FTIR-Analyse ging hervor, dass TW30 eine heterogene Oberfläche mit Polyvinylalkohol (PVA) beschichtetem Polyamid (PA) und PVA-freiem PA-Bereich aufweist. Bei der unbehandelten Membran der SUEZ AG war keine Beschichtung zu erkennen.

Nach der Modifizierung konnten die aufgebrauchte ZCO- oder ZCO-PDMS-Beschichtungen mittels XPS, ATR-FTIR, REM, Zeta-Potential und optischer Mikroskopie sowohl auf der modifizierten TW30 als auch auf der modifizierten SEUZ AG-Membran nachgewiesen und überprüft werden. Folgende Bilder in Abb. 5 zeigen beispielhafte REM-Aufnahmen von unbeschichteten und mit ZCO beschichteten TW30 Membranen.

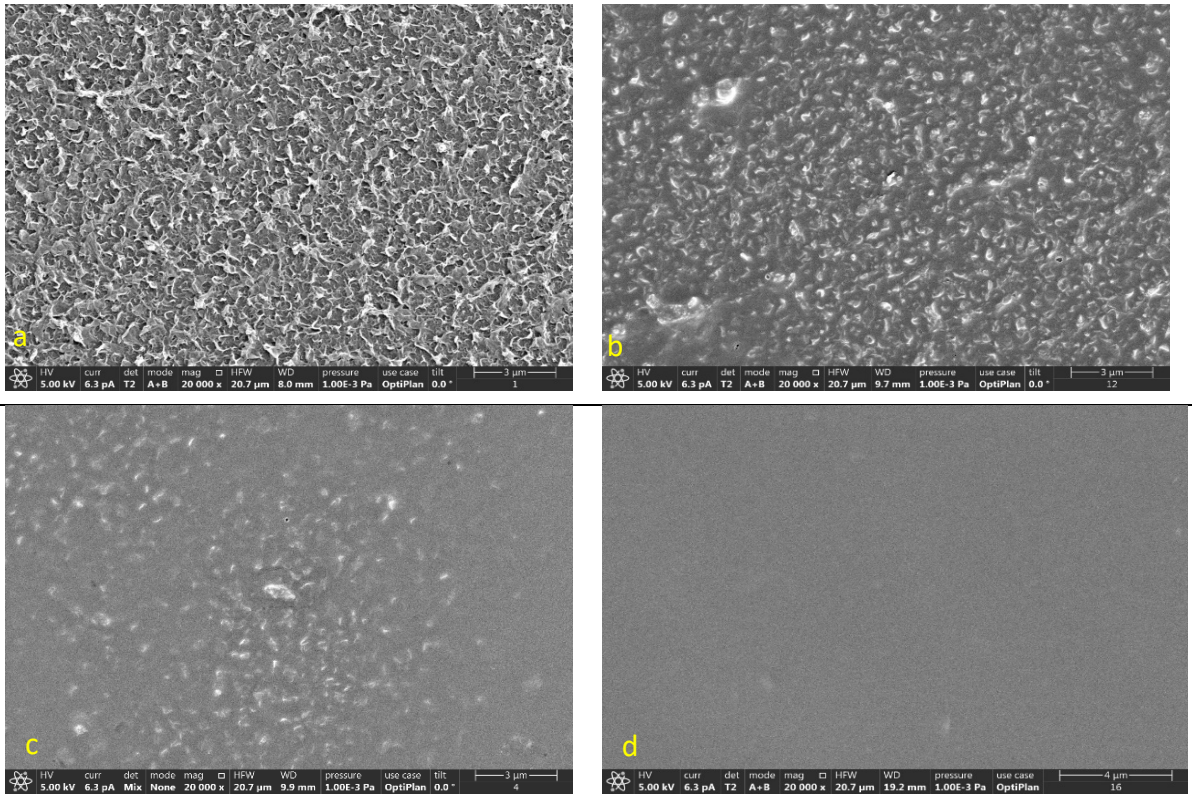


Abb. 5: a) unbeschichtete TW30-Membran, b) beschichtete TW30-Membran (RPC ~5 %), c) beschichtete TW30-Membran (RPC ~15 %), d) beschichtete TW30-Membran (RPC ~30 %)

Die RPC der modifizierten TW30 und modifizierten SUEZ AG-Membranen kann in Abhängigkeit von den verschiedenen angewandten Modifikationsparametern gut zwischen 0-30 % eingestellt werden.

Die Einflüsse der Hauptparameter und deren Kopplung wurden mittels DOE identifiziert (Abb. Abb. 6).

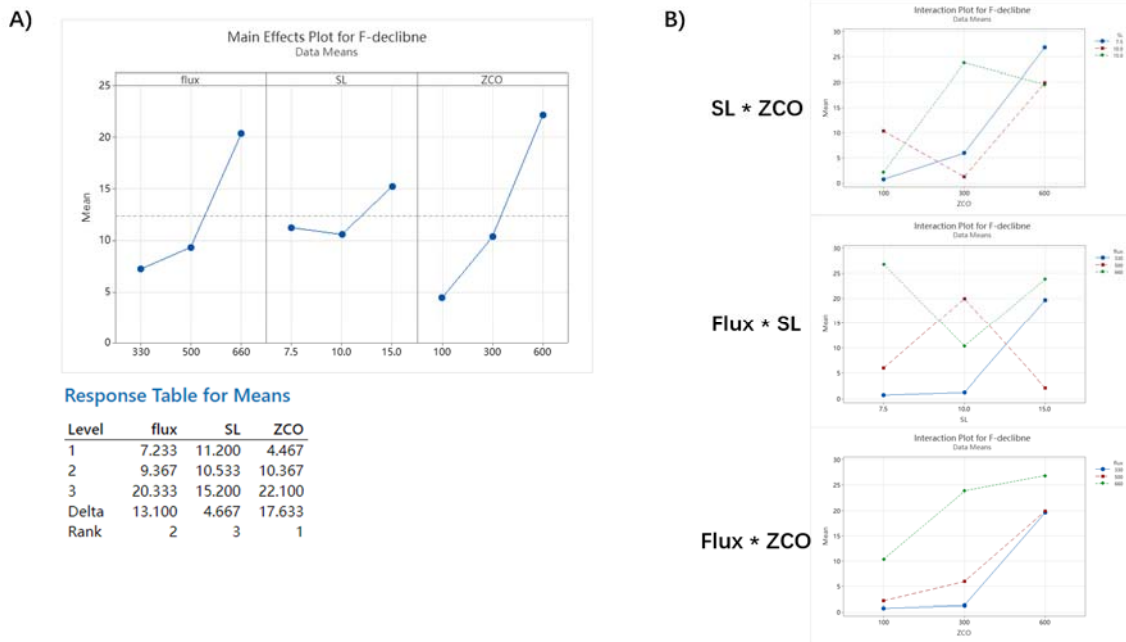


Abb. 6: Analyse der Haupteffekte (chemische Parameter: Konzentrationen von ZCO und SL, verfahrenstechnischer Parameter: Anfangsfluss) und deren Wechselwirkung

Bezüglich der Antifouling-Wirkung im Test mit BSA (5 g/L, pH = 4,8), zeigt die ZCO- oder ZCO-PDMS-modifizierte TW30-Membran während des Foulingversuchs eine ähnliche Abnahme der Permeabilität wie die unmodifizierte Membran. Jedoch zeigen die modifizierten Membranen eine höhere PWP-Rückgewinnung (100% und 99%) als die nicht modifizierte TW30-Membran (PWP-Rückgewinnung 89 %).

Beim Ölfouling zeigen die ZCO-PDMS modifizierte und die unmodifizierte Membran eine ähnliche Performance. Die ZCO-Modifikation zeigt einen deutlich stärkeren Abfall der Permeabilität. Ebenfalls ist die PWP-Recovery bei ZCO-PDMS und der unmodifizierten Membran fast vollständig, wohingegen das Ölfouling auf der ZCO-Modifikation zum Großteil irreversibel ist.

Im Fouling-Tests mit der FSE-Lösung war die ZCO-Modifikation im Vorteil gegenüber der ZCO-PDMS und der unmodifizierten Membran. Abb. 7 - Abb. 9 zeigen eine Auswahl an Foulingversuchen, die im DeadEnd-Betrieb durchgeführt wurden.

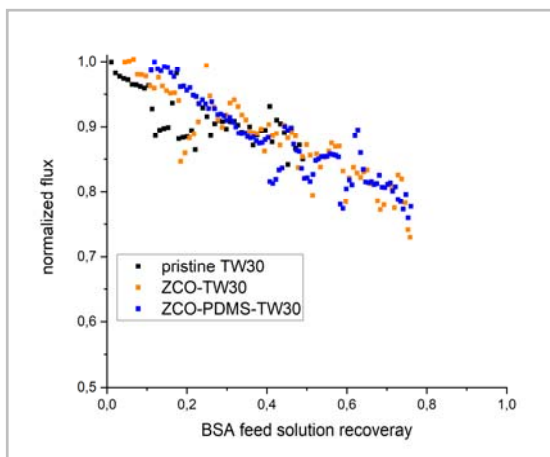


Abb. 7: Protein-Fouling mit BSA (5g/L)

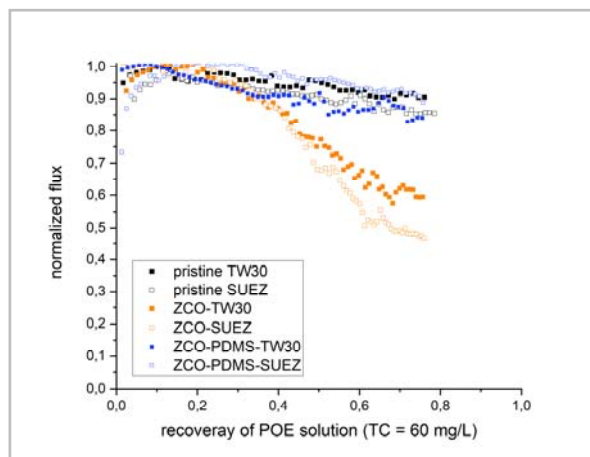


Abb. 8: Ölfouling (TOC = 60 mg/L)

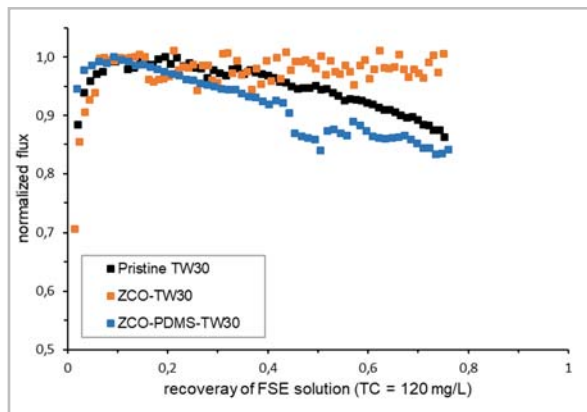


Abb. 9: Organisches Fouling mit Blumenerdeextrakt (TOC = 120 mg/L)

Beim Fouling-Test mit kolloidalen Silizium war die ZCO-modifizierte Membran resistenter gegen Partikelfouling als die unmodifizierte Membran. Nach dem Foulingtest und anschließendem Spülen zeigten beide Membranen eine PWP-Recovery von 96 – 97 % (Abb. 10).

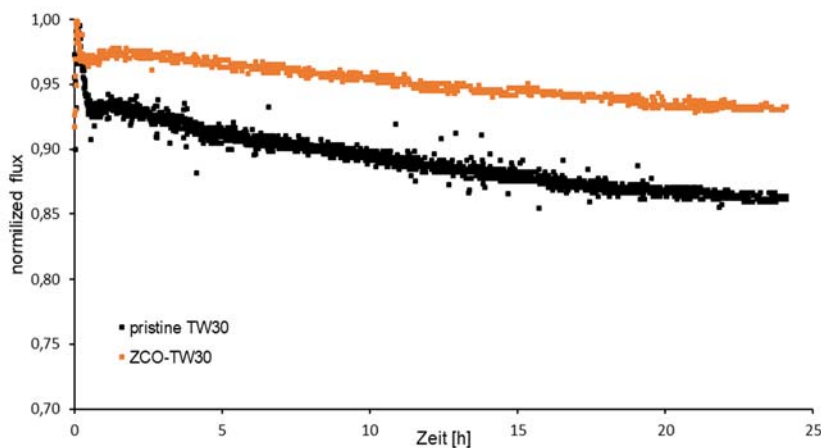


Abb. 10: Foulingtest mit kolloidalen SiO₂-Partikeln (240 mg/L SiO₂; 600 ppm CaCl₂)

Auf der Grundlage der DOE- und RSR-Studie kann das Regressionsmodell ($R^2 > 90$) zur guten Vorhersage der RPC der modifizierten TW30 aufgestellt werden. Eine gute Reproduzierbarkeit und Kontrollierbarkeit dieses Membranmodifikationsprotokolls waren somit möglich.

Um das Upscaling der Modifikation von der Laborfiltrationsanlage zur Technikumsanlage zu vereinfachen, wurde die Korrelation zwischen RPC und der Permeanz während der Filtration der Beschichtungslösung untersucht. Es ergibt sich eine gute lineare Korrelation zwischen RPC und relativer Endpermeanz (Wert bei der Beendigung der Beschichtung (REP)), wenn die chemischen Parameter konstant und die verfahrenstechnischen Parameter als Variablen verwendet werden. Insgesamt kann die REP während der Modifikation als Indikator für die Vorhersage des RPC nach der Modifikation verwendet werden (Abb. 11).

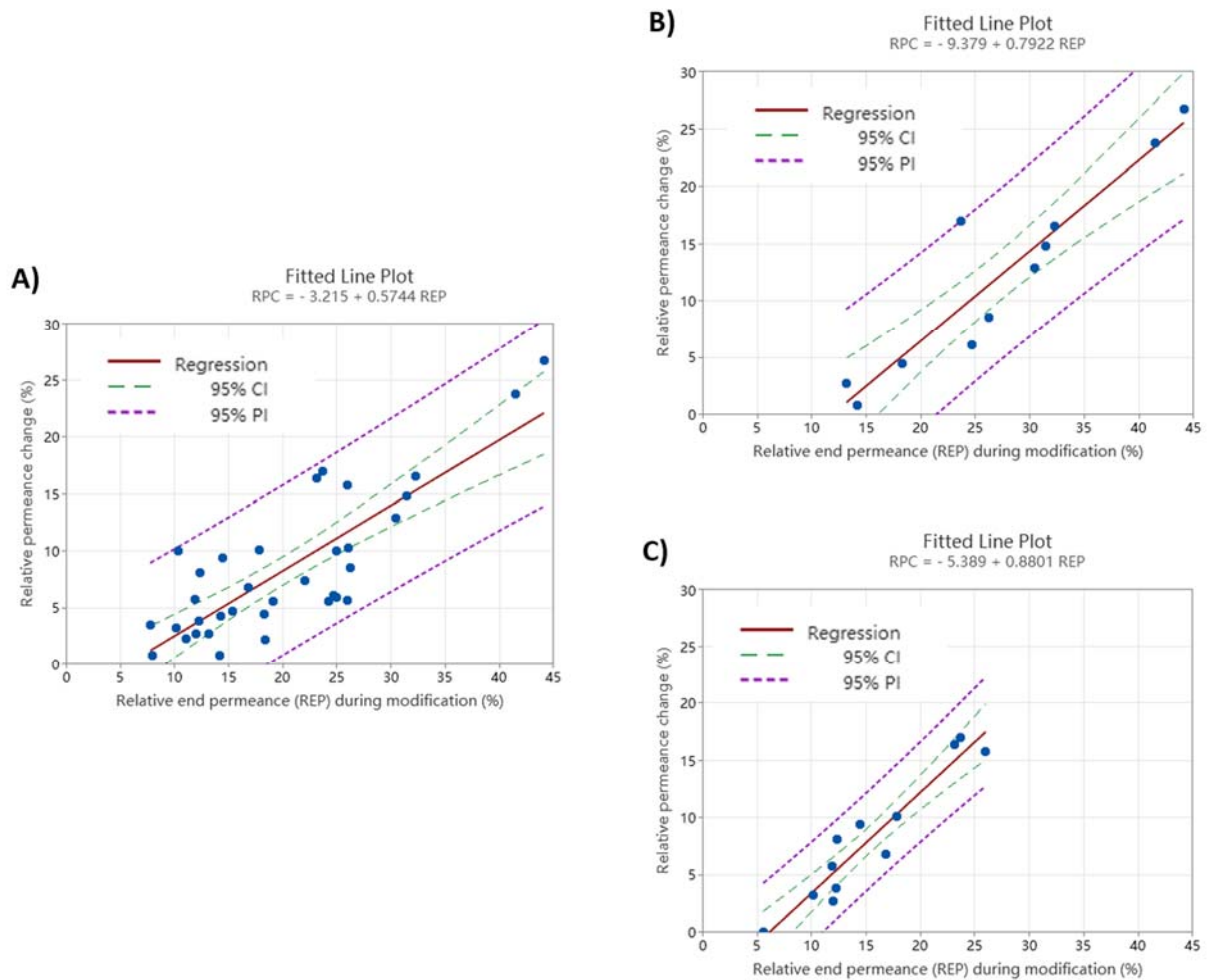


Abb. 11: Zusammenhang zwischen RPC aufgrund der Antifoulingbeschichtung und REP-Wert am Ende der Beschichtung: a) Kombination von chemischen und verfahrenstechnischen Parametern ($n = 36$); b) konstante Parameter (identische Polymerlösungen, konstante Beschichtungsdauer) und ein variierter verfahrenstechnischer Parameter (Anfangsfluss; $n = 11$); c) konstante Parameter (identische Polymerlösungen, konstanter Anfangsfluss) und ein variierter verfahrenstechnischer Parameter (Beschichtungsdauer; $n = 12$)

Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse wurden die bevorzugten Modifikationsparameter festgelegt:

1. Copolymer-Konzentration (ZCO) von 150 mg/L
2. SL-Konzentration von 10 mg/L
3. DTT-Konzentration von 10 mg/L
4. Pufferkonzentration von 0,075 mol/L
5. Permeabilität zu Beginn der Modifikation von 45 LMH
6. Temperatur von 25 °C
7. Strömungsgeschwindigkeit 0,08-0,13 m/s
8. spezifisches Volumen der Modifikationslösung von 35-54 Liter pro m² Membranfläche
9. Modifikationszeit von 1,5 - 2 Stunden

Der angestrebte RPC liegt bei < 10 % im Idealfall zwischen 3 – 5 %.

2.6 Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 6: Übertragung der Beschichtung (Upscaling) von der Flachmembran auf das Modul und Bewertung der Funktionalität und Stabilität (IUTA/UDE)

In diesem Arbeitspaket erfolgte die Übertragung der in Laborversuchen erarbeiteten Beschichtungsplattform auf Membranmodule. Dazu wurden Module mit einer Größe von 2,5“ und 50 cm Länge gewählt.

2.6.1 Durchgeführte Arbeiten

Für die Vorbereitung der Modulmodifizierungen wurde die Übertragbarkeit der Modifizierung von der Membrantestanlage der UDE auf die Membrantestanlage im IUTA untersucht. Dazu wurden Modulmodifizierungen an 2,5 Zoll Modulen mit einer aktiven Membranfläche von ca. 1 m² durchgeführt.

Um im Technikumsmaßstab eine definierte Beschichtungslösung und Anfahrvorgänge der Anlage zu berücksichtigen, wurde eine angepasste Zuführung für die Beschichtungslösung konzipiert.

Es wurden Beschichtungen von insgesamt sieben Modulen mit unterschiedlichen Volumenströmen, Konzentrationen und Dauern durchgeführt, um die Beschichtung hinsichtlich Ablauf und Verteilung der Beschichtung auf der Oberfläche zu optimieren. Die Permeanz während der Filtration der Beschichtungslösung wurde verfolgt und die relative Endpermeanz wurde als Parameter für die Einstellung der Dicke der Antifouling-Beschichtung genutzt.

Die Bewertung der Beschichtung erfolgte mit Hilfe der zuvor beschriebenen Leistungstests mit VE-Wasser und der daraus resultierenden RPC (Relative Permeance Change).

Die modifizierten Module wurden an der UDE aufgeschnitten und Proben an verschiedenen Stellen entnommen, um die Verteilung der Beschichtung innerhalb des Moduls zu ermitteln. Für die Quantifizierung der Beschichtung auf den Proben wurden ART-FTIR Messungen durchgeführt. Die Messungen wurden bei einer Wellenzahl von 1725 cm⁻¹ vorgenommen, da damit die charakteristische Absorptionsbande von $-(C=O)-O-$ erfasst wird, welche nur im ZCO-Polymer zu finden ist.

2.6.2 Erzielte Ergebnisse

Zuführung der Beschichtungslösung

Mit der Membrantestanlage wurden bei der Einstellung der Betriebsbedingungen während der Beschichtung Schwankungen des Zulaufvolumenstroms und Zulaufdrucks festgestellt, welche einen Einfluss auf die Beschichtung hatten. Darauf basierend wurde für die Modulmodifizierungen ein Konzept entwickelt, mit dem die Zuführung der Modifizierungslösung bei konstanten Betriebsbedingungen und mit minimalem Chemikalienverlust ermöglicht werden kann (Abb. 12).

Die Modulmodifizierung erfolgte über zwei Stufen. Zuerst wurden die Membran- und Anlagenbedingungen mit dem entsprechenden Betriebsdruck, den Volumenströmen und dem Zielflux mit der Pufferlösung eingestellt. Nach der Stabilisierung des Betriebs erfolgte dann die Modifizierung über einen definierten Zeitraum.

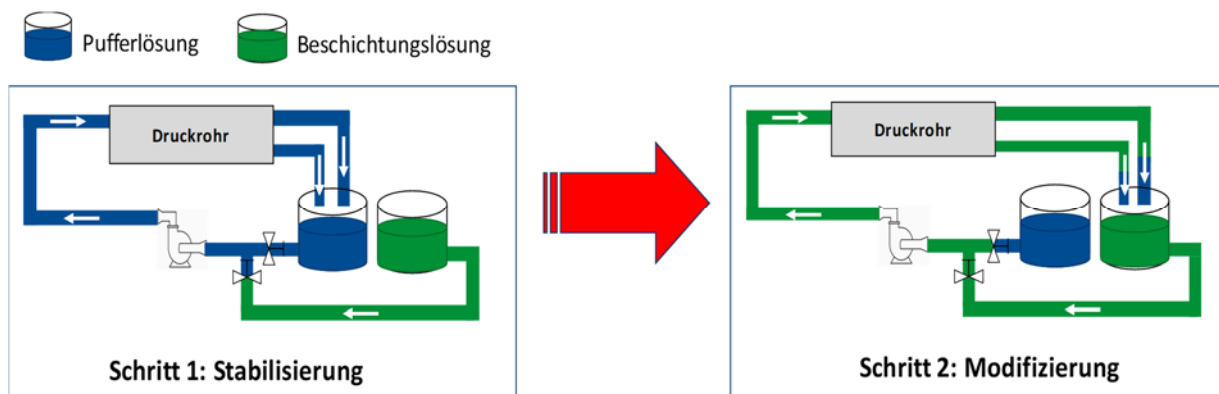


Abb. 12: zweistufiges Modifizierungskonzept: Schritt 1 – Membran- und Anlagenstabilisierung mit Pufferlösung und Schritt 2 - Modifikationsversuch mit Beschichtungspolymer und Vernetzer, gefolgt vom Waschen der Membran

Optimierung der Beschichtungsdurchführung

Für die online Verfolgung der Modulmodifizierung wurde die Permeanzreduktion während des Beschichtungsvorgangs gemessen, und die Modifizierung wurde beendet, wenn eine bestimmte Relative Endpermeanz (REP) erreicht war. Mit den Daten aus den Laborversuchen war eine Korrelation zwischen REP (unter Modifizierungsbedingungen) und der relativen Permeanzänderung der Membran nach Beschichtung und Waschen (RPC) etabliert worden (Abb. 2). Der Bewertungsparameter RPC korreliert mit der Dicke der Antifoulingbeschichtung auf der Membran und kann deshalb als eine indirekte Messgröße genutzt werden. Für die Module wurde die Permeanzänderung, nach vs. vor Modifizierung, mit VE-Wasser¹ gemessen und daraus die RPC berechnet. Die Daten aus den in der Technikumsanlage durchgeführten Modulbeschichtungen wurden mit dem Regressionsmodell für die Daten aus den Laborversuchen verglichen und damit die Übertragbarkeit der Beschichtung einer Membran aus dem Labormaßstab (Membranprobe in der CrossFlow Anlage von Simatec) auf ein Spiralwickelmodul bewertet. Die Daten aus den Versuchen 2, 4 und 5 belegen eine gute Übertragbarkeit; für Versuch 3 war die Abweichung etwas größer (Abb. 13). In Versuch 7 sollte

¹ LF < 12 µS/cm, 15,0 bar, 25°C

ein Modul für die Foulingstresstests beschichtet werden, wobei ein RPC-Wert von 10% angestrebt wurde. Dafür wurde die Modifikation bei einem REP-Wert von 25% beendet (vgl. Regressionsgerade in Abb. 2; Weiteres siehe 3.).

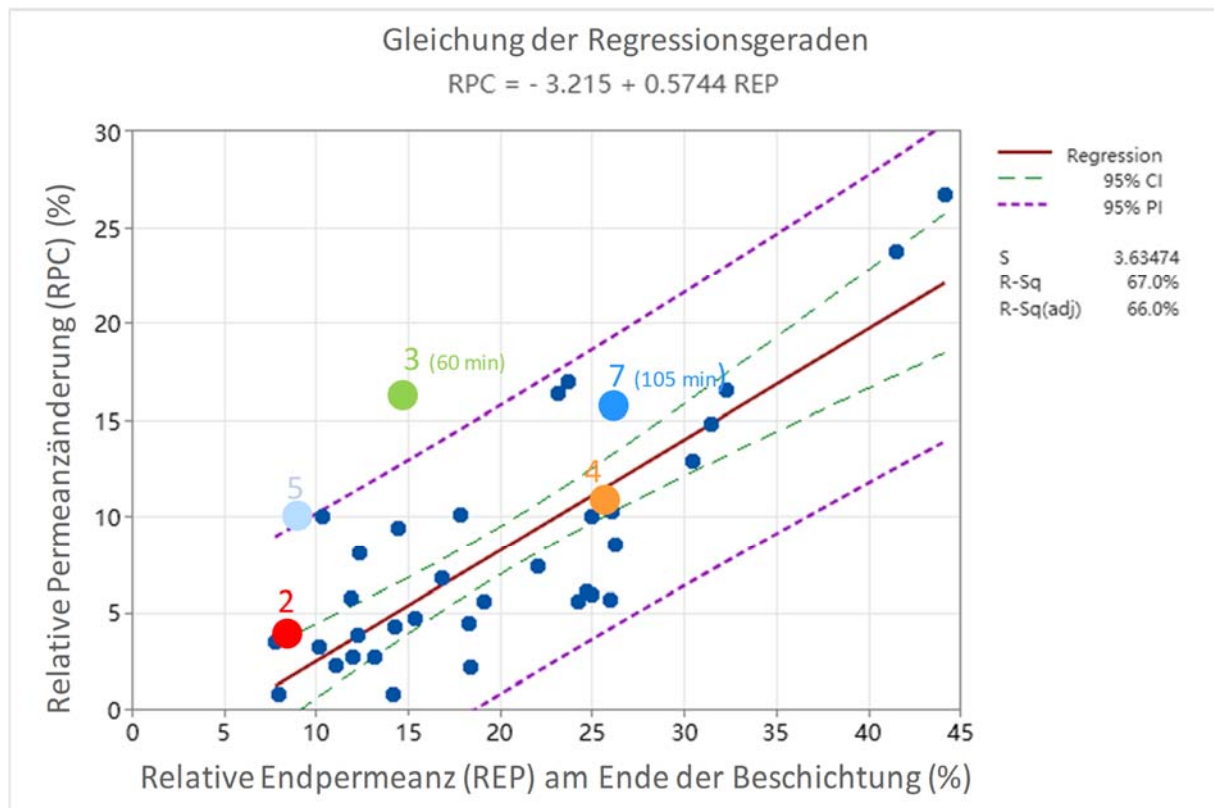


Abb. 13: Regressionsgeraden der Daten aus den Laborversuchen (blaue Punkte) und Daten für ausgewählte Beschichtungsversuche an Membranmodulen (Punkte 2, 3, 4, 5, 7).

Mit dem Aufschneiden der Module und Probenahme von Membrancoupons wurde die Beschichtungsverteilung bewertet sowie Auffälligkeiten auf der Membranoberfläche, z.B. Beläge, festgestellt.

In den ersten Beschichtungen wurden neben einer sehr starken Schaumbildung in der Beschichtungslösung ein rot-brauner Belag auf der Membran festgestellt. Daraufhin wurde die Anlage sowie die Anlagenperipherie sehr gründlich gereinigt, um mögliche Verschleppungen oder Verunreinigungen durch z.B. Korrosion oder biologische Beläge zu vermindern. Bereits geringfügige Beläge, die nicht zu einer Leistungsminderung führen, können den Beschichtungsprozess beeinflussen.

Obwohl die Ergebnisse der zweiten Beschichtung sehr gut mit den Laborergebnissen übereinstimmen, wurde eine Optimierung hinsichtlich der Oberflächenbehandlung vorgenommen. Die Membran ist handelsüblich mit einer Beschichtung versehen, was in Oberflächenanalysen mittels Zeta-Potenzial-Messungen festgestellt wurde. Daher wurde eine Reinigung mit H_2O_2 etabliert, die sowohl im Druckrohr als auch außerhalb der Anlage durchgeführt werden kann.

Tab. 4: Beobachtungen und durchgeführte Anpassungen bei den jeweiligen Beschichtungsversuchen.

Beschichtung Nr.	Beobachtung	Optimierung
1	Dünne Polymerschicht, starke Schaumbildung in der Lösung, keine Übereinstimmung mit der Regressionsgeraden, rote Foulingsschicht auf der Membran.	Optimierung des Kühlkreislaufs für die Vorlage, Optimierung des Vorlagetanks und des Zeitmanagements, gründliche Systemreinigung und Überprüfung möglicher Korrosionsspots.
2	Gute Übereinstimmung mit Laborergebnissen, einige rote Partikel auf der Membran.	H ₂ O ₂ -Spülung in der Anlage.
3	Der Test wurde nach Erreichen einer festgelegten Endpermabilität bereits nach einer Stunde beendet.	H ₂ O ₂ -Spülung des Elements außerhalb der Anlage.
4	Feststellung eines Anstiegs der Leitfähigkeit während der Beschichtung, Ergebnisse passen zu den Laborversuchen.	Vorlagetank wird gerührt.
5	Ergebnisse passen zu den Laborversuchen.	Einstellungen und Abläufe wurden übernommen.
6	Ergebnisse im Randbereich der Laborversuche, Temperatur lag in einem niedrigeren Bereich.	Vortemperierung der Anlage (Versuche bei geringeren Umgebungstemperaturen).
7	Ergebnisse passen zu den Laborversuchen.	Element für Fouling-Stresstest genutzt.

Bewertung und Optimierung der Beschichtungsverteilung über die Modulgeometrie

Bei den modifizierten Modulen wurden je Modul 20 Proben entnommen. Ein Modul besteht aus zwei Membrantaschen (Envelope – E), die wiederum aus zwei Membranblättern (Leaf – L) bestehen. Pro Membranblatt wurden fünf Proben ausgestanzt (Abb. 14).



Abb. 14: Modifiziertes und autopsiertes Modul mit gekennzeichnete Strömungsrichtung

Die IR-Messungen in Abb. 15 zeigen die räumliche Verteilung der Beschichtung innerhalb des Moduls. Es kann somit gezeigt werden, dass die Beschichtung am Feed-Eintritt des Moduls deutlich stärker ist als am Ausgang des Moduls. Das begründet sich dadurch, dass es einen Druckverlust entlang der Strömungsrichtung gibt, der dazu führt, dass sich ein Permeabilitätsgradient ausbildet. Die unterschiedlichen Permeabilitäten führen zu unterschiedlich stark ausgeprägten Beschichtungen. Wenn man berücksichtigt, dass Fouling ebenfalls durch höhere Drücke begünstigt wird, dann werden die anfälligsten Bereiche für Fouling somit auch bevorzugt von der Modifizierung bedeckt. Die folgende Abbildung 13 zeigen beispielhaft die gemessenen IR Absorption an den entnommenen Proben eines modifizierten Moduls. Hohe Absorptionswerte weisen auf Bereiche hin, an denen sich eine dickere vernetzte ZCO-Schicht gebildet hat.

Mit der Anpassung des Volumenstroms und des Permeatfluxes durch die Einstellung eines höheren Betriebsdruckes konnte die Beschichtungsverteilung vergleichmäßigt werden

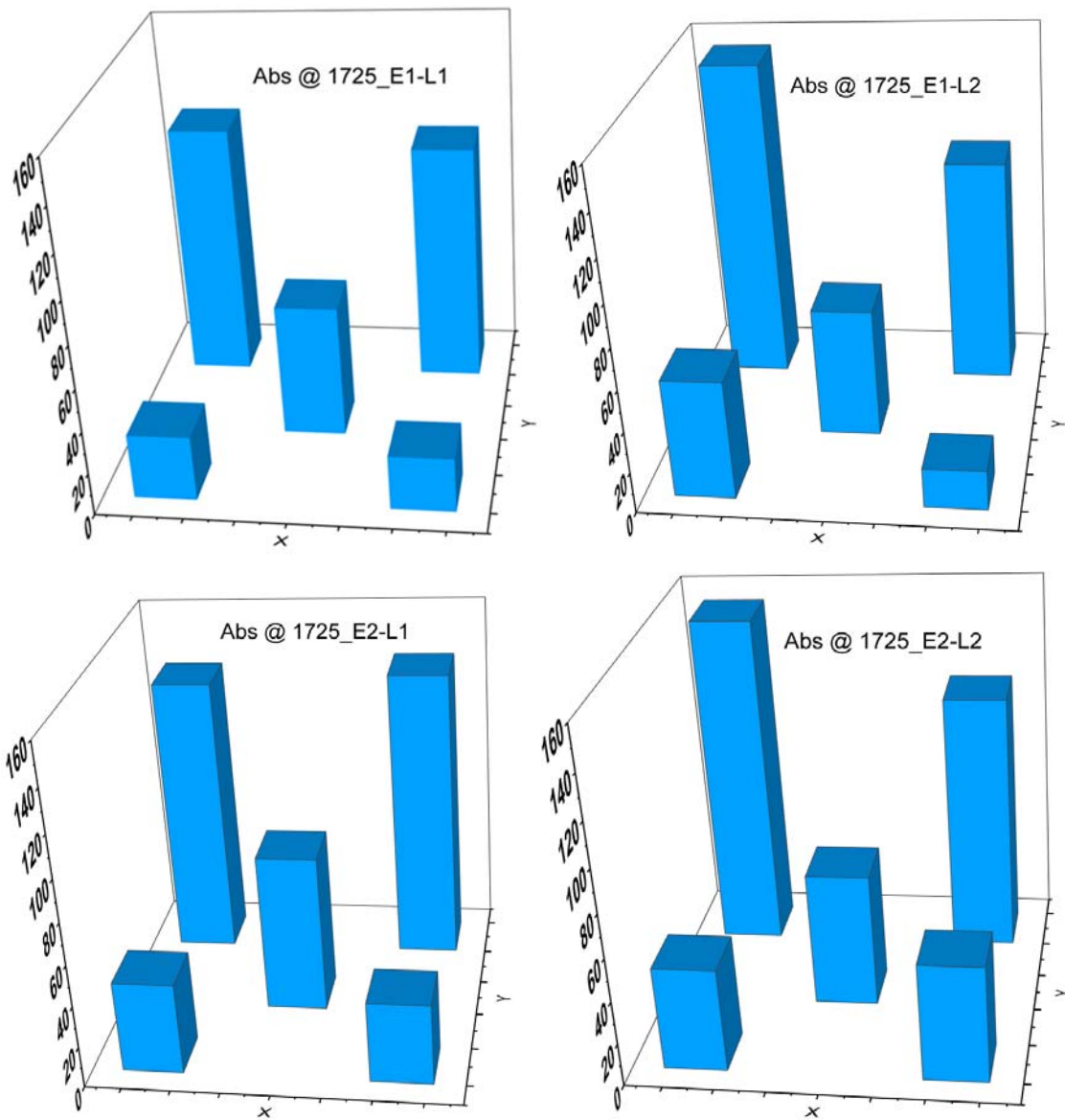


Abb. 15: Ergebnisse der IR-Messungen bei einer Wellenzahl von 1725 cm^{-1} für die vier enthaltenen Membranblätter (E1-L1, E1-L2, E2-L1, E2-L2)

Des Weiteren konnte mit dem Vorhersagemodell auch der RPC für die Modifikation an der Anlage in Forschungseinrichtung 2 im gewünschten Bereich eingestellt werden.

2.7 Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 7 (IUTA / TCII-UDE) Durchführung der Hochskalierung auf 4 Zoll Module und Bewertung des Stresstests hinsichtlich technischer und wirtschaftlicher Belange

In diesem Arbeitspaket wurden das ausgewählte und optimierte Beschichtungsprotokoll angewendet und der Stresstest zur Beurteilung des Foulingverhaltens sowie der Reinigung des beschichteten Moduls im Vergleich mit einem Referenzmodul untersucht.

2.7.1 Durchgeführte Arbeiten

Entgegen der Angaben bei der Antragsstellung wurde die Beschichtung nicht auf ein 4 Zoll Modul angewendet. Der Fouling-Stresstest wurde mit 2,5-Zoll Modulen durchgeführt. Das hatte folgende logistische und technische Gründe.

1. Verfügbarkeit von Membranmodulen; zum Zeitpunkt der Bearbeitung dieses Arbeitspaket betrug die Lieferzeit für neue Module ca. 2 Monate, die Lieferung im Projektzeitraum wäre dadurch nicht garantiert gewesen.
2. Mit den 2,5 Zoll Modulen konnte die Anwendbarkeit des Beschichtungsprotokolls erfolgreich gezeigt werden.
3. Die Optimierung der Beschichtungsverteilung über die Elementgeometrie wurde anhand der Versuche mit den 2,5 Zoll Modulen erfolgreich durchgeführt.
4. Die technischen Anlagenspezifikationen der im Untersuchungszeitraum am IUTA verfügbaren Versuchsanlage gaben einen maximalen Volumenstrom vor, mit dem die Betriebsbedingungen für zwei 2,5 Zoll-Module im Parallelbetrieb gut eingestellt werden konnten. Für Versuche im 4-Zoll-Betrieb hätten die Versuchsbedingungen aufgrund der Anlagengrenzen verändert werden müssen.

Für den Fouling-Stresstest wurden drei Module hinsichtlich ihrer Permeatleistung und ihres Salzurückhaltes charakterisiert. Ein Modul wurde für die Beschichtung und ein Modul als Referenzmodul ausgewählt. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Permeatfluss in einer ähnlichen Größenordnung liegt.

Der Fouling-Stresstest wurde nach der in AP 3 erarbeiteten Vorgehensweise durchgeführt und bewertet. Nach dem definierten Fouling der Membranen wurde eine Reinigung durchgeführt, um die Wirkung der Reinigung der Membran zu bewerten.

In Diskussion mit den PA-Mitgliedern wurden die Rahmenbedingungen für eine technische Umsetzung erarbeitet.

Die Kosten für die Beschichtung wurden auf Basis der Chemikalienkosten und Kosten für weitere Betriebs- und Hilfsmittel grob abgeschätzt und mit den PA-Mitgliedern diskutiert.

2.7.2 Erzielte Ergebnisse

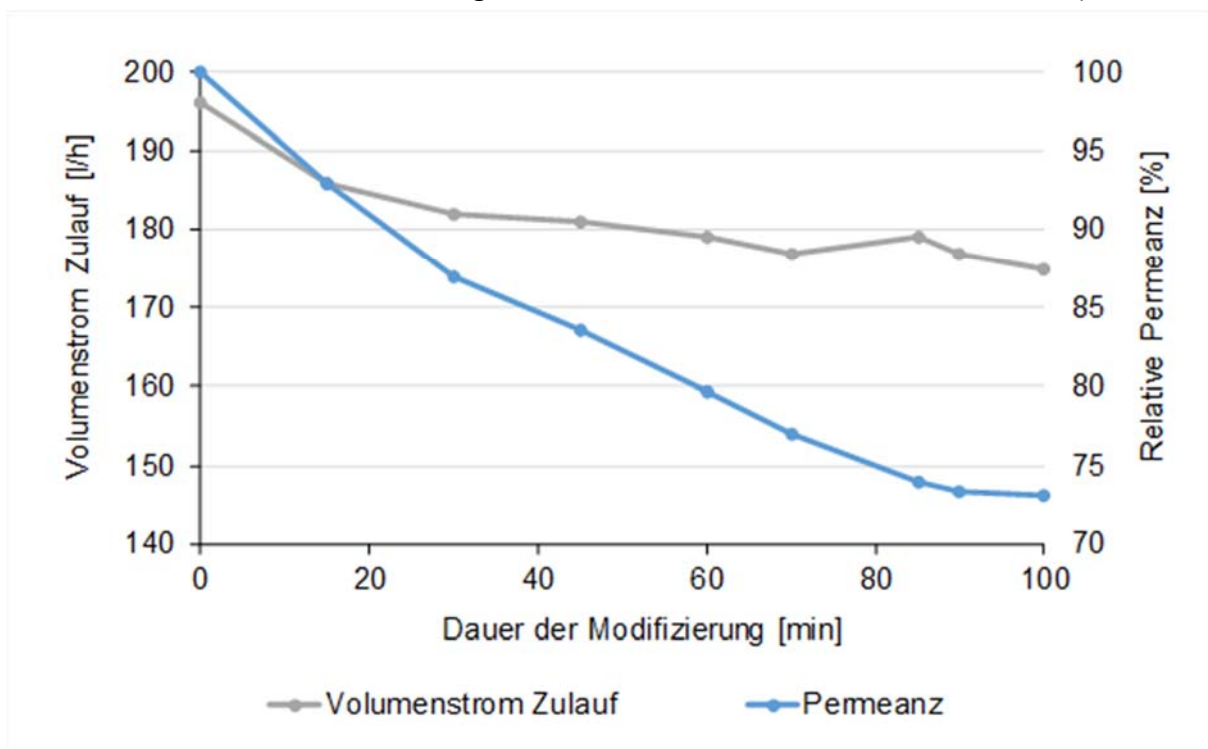
Es wurden drei Membranmodule aus einer Charge hinsichtlich der Permeanz mit VE-Wasser und NaCl-Wasser sowie hinsichtlich des Salzurückhaltes mit NaCl-Wasser charakterisiert, um die geeigneten Module für die Beschichtung und die Referenz auszuwählen (Tab. 5). Da die Beschichtung die Permeanz reduziert, wurde das Modul mit der höchsten Ausgangspermeanz für die Beschichtung ausgewählt.

Tab. 5: Übersicht der drei getesteten Membranmodule

Beschichtungsnummer	Seriennummer	Permeanz (Wasser) [l/(h*m ² *bar)]	Permeanz (NaCl) [l/(h*m ² *bar)]	SR_NaCl [%]
zu beschichtendes Modul	E2, J1496814	3,83	3,17	98,9
Referenzmodul	E1, J1496822	3,48	3,06	98,8
Back up Modul	E3, J1496745	3,76	3,33	98,8

Die Beschichtung wurde entsprechend des Beschichtungsprotokolls durchgeführt. Während der Beschichtung wurden der Zulaufvolumenstrom sowie die Relative Permeanz kontinuierlich überwacht. In Abb. 16 sind die Verläufe über die Dauer der Modifizierung dargestellt. Da sich während der Beschichtung eine Deckschicht auf der Membran aufbaut, erhöht sich der Strömungswiderstand und der Zulaufvolumenstrom nimmt ab.

Auf Basis der Daten aus den zuvor durchgeführten Beschichtungen im Labormaßstab sowie an Modulen wurde als Zielwert für die optimale Beschichtungsdicke (entspricht RPC = 10%) eine maximale Permeanzänderung während der Modifizierung (REP = 25%) identifiziert. Diese wurde bei diesem Beschichtungsversuch nach 100 Minuten erreicht (Abb. 16)

**Abb. 16: Verlauf des Zulaufvolumenstroms und der Relativen Permeanz über die Versuchsdauer**

Tab. 6: Ergebnisse für den Beschichtungsversuch

Ergebnisse Beschichtungsversuch			
Parameter	Permeanz VE-Wasser, < 30 μS , 25°C [l/(h*m ² *bar)]	Permeanz NaCl, ~3700 μS , 25°C [l/(h*m ² *bar)]	Permeanz Beschichtungs-vorgang [l/(h*m ² *bar)]
vor Beschichtung	3,83	3,17	1,81
nach Beschichtung	3,2	2,7	1,32
REP (%)			27,1
RPC (%)	16,4	14,8	

Nach der Beschichtung wurde die Anlage auf den Betrieb mit zwei parallelen Druckrohren umgebaut und das beschichtete sowie das ausgewählte Referenzmodul wurden im Parallelbetrieb mittels Leistungstest charakterisiert. Anschließend wurde der Foulingstresstest entsprechend des entwickelten Testprotokolls durchgeführt. In Abb. 17 sind die Verläufe der Relativen Permeanz über die Versuchsdauer für das beschichtete und das unbeschichtete Modul dargestellt. Für das beschichtete Modul wurde eine geringere Permeanzänderung festgestellt, als für das unbeschichtete Modul.

Um die Reinigung der Membranoberfläche beurteilen zu können, wurden beide Module jeweils mit einer NaOH-Lösung bei pH 12 gereinigt. Anschließend erfolgte erneut ein Leistungstest mit NaCl-Wasser sowie ein Test mit VE-Wasser.

In den Tabellen

Tab. 7 und Tab. 8 sind die Ergebnisse für den Foulingstresstest und die durchgeführte Reinigung (REP_F, RPC_F, RPC_R) dargestellt. Das unbeschichtete Modul zeigt eine größere Permeanzverringerung über die Versuchsdauer des Foulingtests. Auch die RPC für die Leistungstests mit VE-Wasser und mit NaCl zeigen eine geringere Reduktion für das beschichtete Modul. Für das beschichtete Modul wurde insgesamt eine geringere Reduktion der Flussleistung nach der definierten Beaufschlagung mit der Foulinglösung festgestellt. Das wird als Indikator für eine geringere Foulingausbildung bzw. für eine geringere Beeinflussung durch das Fouling gewertet.

Mit der Reinigung mittels NaOH-Lösung konnte eine Erhöhung der Permeanz gegenüber dem Ausgangswert nach der Beschichtung festgestellt werden. Das zeigt, dass eine Entfernung des Foulants erreicht wurde. Vermutlich wurde damit auch eine Teilentfernung der Beschichtung erreicht.

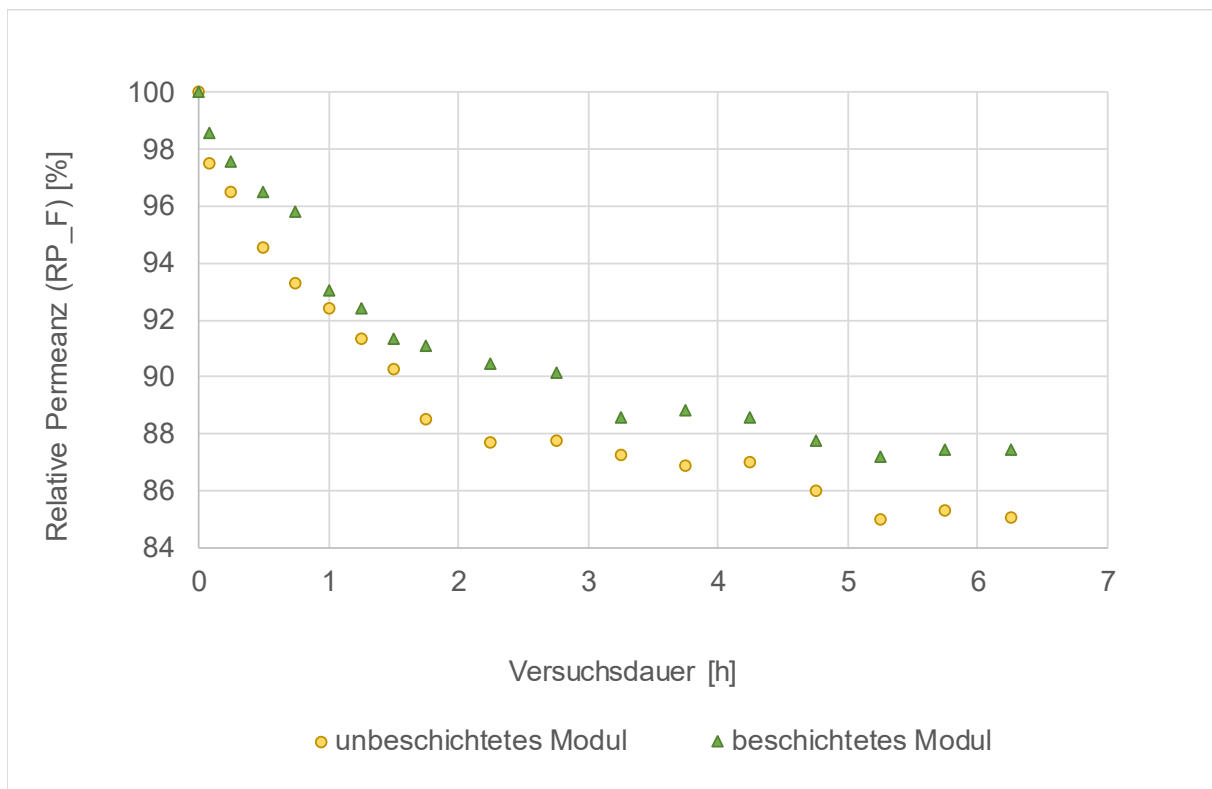


Abb. 17: Relative Permeanz für den Foulingstresstest über die Versuchsdauer

Tab. 7: Ergebnisse für den Foulingstresstest und die Reinigung für das unbeschichtete Modul

unbeschichtetes Modul			
Parameter	Permeanz VE-Wasser, < 30 μS , 25°C [l/(h*m ² *bar)]	Permeanz NaCl, ~3700 μS , 25°C [l/(h*m ² *bar)]	Permeanz Foulingtest [l/(h*m ² *bar)]
vor Foulingtest	3,31	2,83	3,13
nach Foulingtest	3,15	2,27	2,67
nach Reinigung NaOH	3,19	2,35	
REP_F (%) Foulingtest			14,9
RPC_F (%) Foulingtest	4,9	19,8	
Recovery Rate (%)	95,1	80,2	
RPC_R (%) Reinigung	3,8	16,9	

Tab. 8: Ergebnisse für den Foulingstresstest und die Reinigung für das beschichtete Modul

beschichtetes Modul			
Parameter	Permeanz VE-Wasser, < 30 μS , 25°C [l/(h*m ² *bar)]	Permeanz NaCl, ~3700 μS , 25°C [l/(h*m ² *bar)]	Permeanz Foulingtest [l/(h*m ² *bar)]
vor Foulingtest	3,20	2,96	3,21
nach Foulingtest	3,31	2,33	2,81
nach Reinigung NaOH	3,52	2,81	
REP_F (%) Foulingtest			12,6
RPC_F (%) Foulingtest	-3,4	21,3	
Recovery Rate (%)	103,4	78,7	
RPC_R (%) Reinigung	-9,9	5,1	
RPC (%) Reinigung zum Ursprungszustand	8,2	11,2	

Beurteilung hinsichtlich der technischen Umsetzung in Realanlagen

In den PA-Sitzungen wurde die mögliche technische Umsetzung der in situ Beschichtung in bestehenden Anlagen angeregt diskutiert. Dabei wurden als wesentliche Fragen die Nutzung von vorhandenen CIP (Cleaning-in-Place)-Einheiten, die Abreicherung der Beschichtungslösung, eine oft in realen Anlagen eingesetzte Konzentratrückführung sowie die Beschichtung in Anlagen mit mehreren Stufen besprochen.

Aufbauend auf den Versuchen und der Diskussion wurden für die Beschichtung von Modulen in der realen Anwendung folgende Anforderungen abgeleitet:

- Vorhandensein einer CIP-Einheit
- stabiler Betriebsdruck
- einstellbarer Anfangspermeatfluss
- Kein Regelautomatismus auf Basis der Permeatflussreduktion für den Zeitraum der Beschichtung
- Stabile Zulaufvolumenströme
- keine Konzentratrückführung, bzw. Konzentratrückführung für den Beschichtungsvorgang abgeschiebert.

Abschätzung der Kosten und Beurteilung hinsichtlich wirtschaftlicher Belange

Die Kosten für die benötigten Beschichtungschemikalien wurden ausgehend von der Laborsynthese für eine Synthese im technischen Maßstab abgeschätzt (Tab. 9). Dabei fallen die Hauptkosten für die Beschichtungspolymere (ZCO und SL) und die Vernetzerkomponente DDT an. Die Beschichtungskosten hängen von dem Verhältnis des Volumens der Beschichtungslösung und der Membranfläche ab. Dieses würde bei einer industriellen Umsetzung optimiert werden.

In Diskussion mit den PA-Mitgliedern wurde deutlich, dass die benannten Kosten in einer großtechnischen Umsetzung erheblich gesenkt werden können. Die Kosten wurden von der Industrie als akzeptabel und angemessen bewertet.

Tab. 9: Kostenabschätzung auf Basis der Chemikalienpreise und benötigten Konzentrationen

Chemikalien	Preis [€/kg]	Konzentration [mg/l]	Preis / Liter Lösung [€/L]
ZCO (Beschichtung)	1,41	300 (100)	0,42 (0,14)
SL (Beschichtung)	0,71	10	0,01
DTT (Vernetzer)	10,96	42,5 (21,3)	0,47 (0,16)
Na ₂ CO ₃ (Puffer)	0,04	7645	0,04
NaHCO ₃ (Puffer)	0,014	954	0,11
Gesamt	/	/	1,04 (0,46)

2.8 Teilziel laut Antrag Arbeitspaket 8 (IUTA/TCII-UDE) Darstellung und Dokumentation/Transfer in die Wirtschaft

Dieses AP umfasste alle Transfermaßnahmen, die im Plan zum Ergebnistransfer aufgeführt sind, darunter die Planung, Vorbereitung und Durchführung der PA-sitzungen, die direkte Ansprache von Industrieunternehmen, die Betreuung studentischer Arbeiten, Erstellung von Veröffentlichung und Präsentation der Ergebnisse auf Tagungen.

3 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielen der Antragstellung

Im Folgenden werden für jedes Arbeitspaket die erzielten Ergebnisse den im Antrag dargestellten Zielen gegenübergestellt. Da einige Arbeitspakete von beiden Forschungseinrichtungen bearbeitet wurden, ist die jeweilige ausführende bzw. hauptsächlich verantwortliche Stelle dargestellt.

3.1 AP1 (IUTA)

Im Antrag dargestellte Ziele	Erzielte Ergebnisse
<ul style="list-style-type: none"> Für die Beispielanwendungen relevante Betriebs- und Prozessbedingungen. 	<ul style="list-style-type: none"> Für die Beispielanwendungen relevante Betriebs- und Prozessbedingungen, Steckbriefe für Beispielanwendungen, Mögliche Einsatzlimitierungen.

3.2 AP2 (IUTA/UDE)

Im Antrag dargestellte Ziele	Erzielte Ergebnisse
<ul style="list-style-type: none"> Spezifische Foulingmechanismen für die ausgewählten Anwendungen. 	<ul style="list-style-type: none"> Einflussfaktoren auf anwendungsspezifische Foulingmechanismen für anorganische Foulingbildner (IUTA), Einflussfaktoren auf anwendungsspezifische Foulingmechanismen für organische Foulingbildner (UDE).

3.3 AP3 (IUTA/UDE)

Im Antrag dargestellte Ziele	Erzielte Ergebnisse
<ul style="list-style-type: none"> Stresstest-Szenario 	<ul style="list-style-type: none"> Ausgewählter Foulingmechanismus (UDE+IUTA) Erarbeitetes Foulingprotokoll (UDE+IUTA) Adaptierte Versuchsanlage für den Parallelbetrieb mit Einzeldatenerfassung (IUTA).

3.4 AP4 (UDE)

Im Antrag dargestellte Ziele	Erzielte Ergebnisse
<ul style="list-style-type: none"> Synthese unterschiedlicher Beschichtungspolymere Ermittlung der notwendigen Beschichtungsparameter 	<ul style="list-style-type: none"> Synthese unterschiedlicher Beschichtungspolymere, Optimierung der Methode von einer zweistufigen zu einer einstufigen Beschichtung.

3.5 AP5 (UDE)

Im Antrag dargestellte Ziele	Erzielte Ergebnisse
<ul style="list-style-type: none"> • Etablierung der Beschichtung im DeadEnd- und im CrossFlow-Betrieb • Charakterisierung der beschichteten Membranen • Optimierung der Beschichtung 	<ul style="list-style-type: none"> • Erstellung einer Parametermatrix mit Wichtung der Einflussparameter. • Beurteilung der Antifoulingwirkung mit Hilfe von Foulingtests im CrossFlow-Betrieb. • Beschichtungsprotokoll.

3.6 AP6 (IUTA/UDE)

Im Antrag dargestellte Ziele	Erzielte Ergebnisse
<ul style="list-style-type: none"> • Charakterisierung der beschichteten Module hinsichtlich Trennleistung und Permeabilität • Beurteilung hinsichtlich des Antifoulingverhaltens • Beurteilung hinsichtlich der Beschichtungsverteilung • Optimierung der Beschichtung 	<ul style="list-style-type: none"> • Anwendung des Beschichtungsprotokolls inkl. Charakterisierung der beschichteten Module (UDE+IUTA) • Optimierung der Beschichtungsparameter hinsichtlich der Beschichtungsverteilung (UDE) • Optimierung der Beschichtungsdurchführung (IUTA)

3.7 AP 7 (IUTA/UDE)

Im Antrag dargestellte Ziele	Erzielte Ergebnisse
<ul style="list-style-type: none"> • Transfer der Beschichtung von 2,5 Zoll auf 4 Zoll • Durchführung und Bewertung des Stresstests hinsichtlich technischer und wirtschaftlicher Belange 	<ul style="list-style-type: none"> • Durchführung des Foulingstresstests inklusive Abreinigung mit 2,5“ Modulen (UDE+IUTA), • Rahmenbedingungen für die technische Umsetzbarkeit (IUTA), • Kostenabschätzung (UDE).

3.8 AP 8 (IUTA/UDE)

Im Antrag dargestellte Ziele	Erzielte Ergebnisse
<ul style="list-style-type: none"> • PA-Sitzungen zur Diskussion der Ergebnisse • Ansprache weiterer Unternehmen • Veröffentlichungen und Vorträge 	<ul style="list-style-type: none"> • Einbindung der Angaben von PA-Mitgliedern und weiteren Unternehmen • Veröffentlichungen und Vorträge siehe Kap 6.1

4 Verwendung der Zuwendung

4.1 Forschungseinrichtung 1 Universität Duisburg-Essen

wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):

es wurden HPA-A Kräfte für insgesamt 27,18 Personenmonate eingesetzt

Ausgaben für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans): keine beantragt

Ausgaben für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):

Die bewilligten Untersuchungen zur Charakterisierung beschichteter Membranen wurde an ICAN (später ICCE) wie geplant vergeben.

4.2 Forschungseinrichtung 2 IUTA

wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):

es wurde wiss. Personal für insgesamt für insgesamt 27,31 Personenmonate eingesetzt

Ausgaben für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans): keine beantragt

Ausgaben für Leistungen Dritter: keine beantragt

5 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

5.1 Forschungseinrichtung 1 Universität Duisburg-Essen

Die geleistete Arbeit entspricht in Wesentlichen dem gestellten Forschungsantrag. Die geleistete Arbeit war notwendig und angemessen, um das Projekt erfolgreich zu bearbeiten, die geplanten Untersuchungen durchzuführen und die Entwicklung spezifischer Beschichtungen zu erreichen.

Eine geringfügige Überschreitung des Personaleinsatzes wurde rechtzeitig angezeigt.

5.2 Forschungseinrichtung 2 IUTA

Die geleistete Arbeit entspricht im Wesentlichen dem gestellten Forschungsantrag.

Obwohl das Upscaling auf die 4 Zoll Module nicht durchgeführt wurde, wurde der Versuchsumfang mit 2,5 Zoll Modulen erheblich erweitert, um dort ausreichende Erkenntnisse zum Beschichtungsablauf, zu Optimierungspotenzialen und zu den Rahmenbedingungen für ein Upscaling und eine technische Umsetzung zu erhalten.

Die geleistete Arbeit lässt sich den Arbeitspaketen des bewilligten Antrages zuordnen und war für die erfolgreiche Projektbearbeitung notwendig und angemessen.

6 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Die wissenschaftlichen Ergebnisse decken eine große Bandbreite von potentiellen Anwendungen ab. Es wurde eine wissensbasierte Plattform erarbeitet mit denen unter unterschiedlichen Analgenbedingungen Beschichtungen kontrolliert eingestellt werden können. Die potentielle Wirksamkeit hinsichtlich des Foulingverhaltens von Membranen wurde mit unterschiedlichen Modellfoulants gezeigt. Im Praxistest wurde die Wirksamkeit gegenüber Siliziumfouling aufgezeigt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Beschichtung vollständig oder teilweise abgereinigt werden kann. Damit ist es möglich eine erneute Beschichtung aufzubringen und damit eine Regeneration der Beschichtung und der Antifoulingwirkung zu erzielen.

In Kombination mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Zusammenhänge zwischen Beschichtungsdicke und sich einstellender relativer Endpermeanz könnte die Aufbringung einer dünneren Schicht für eine Regeneration erforderlich sein. Dieser Ansatz könnte bei einer technischen Umsetzung weitergehend untersucht werden.

Bereits während der Projektlaufzeit gab es Anfragen von KMU aus dem Kreis des Projektbegleitenden Ausschuss hinsichtlich potentieller Anwendungen für die entwickelten Beschichtungen. Es wird ein großes Potential für die Anwendung in der industriellen Wasseraufbereitung, der Kreislaufführung von Prozesswässern oder dem Recycling von Kühl-Schmierstoff-Emulsionen gesehen.

6.1 Transfermaßnahmen und Veröffentlichungen

6.1.1 Maßnahmen während der Projektlaufzeit

Ziel	Maßnahmen	Datum/Zeitraum
Veröffentlichung der Aktivitäten und Ergebnisse auf den Internetseiten der Projektpartner	Wissenstransfer in die Wirtschaft	Fortlaufend ab Beginn des Projektes
Betreuung studentischer Arbeiten	Förderung von Innovation in Lehre und Ausbildung	fortlaufend
Erste Sitzung des PA	Wissenstransfer in die Wirtschaft	27.01.2021
Zweite Sitzung des PA	Wissenstransfer in die Wirtschaft	24.02.2022
Dritte Sitzung des PA	Wissenstransfer in die Wirtschaft	05.12.2022
Keynote-Vortrag DGMT Tagung „Funktionale Beschichtungen von Membranen für verbesserte oder neue Trenneigenschaften“	Wissenstransfer in die Wirtschaft	23.03.2021
Vortrag im Rahmen der DGMT-Vortragsreihe auf der AICHEMA „Entwicklung von in situ Antifouling-Beschichtungen für Umkehrosmose-Membranmodule in spezifischen Anwendungen“	Wissenstransfer in die Wirtschaft	24.08.22

6.1.2 Maßnahmen nach Beendigung der Projektlaufzeit

Ziel	Maßnahmen	Datum/Zeitraum
Veröffentlichung des Endberichtes auf der Seite der Forschungsvereinigung	Wissenstransfer in die Wirtschaft	Nach Projektende
Veröffentlichung in der Zeitschrift F&S	Wissenstransfer in die Wirtschaft	1. Quartal nach Projektende
Vortrag bei der Aachener Tagung Wassertechnologie	Wissenstransfer in die Wirtschaft	24.11.2023
Kontakt zu Unternehmen für konkrete Anwendungen	Wissenstransfer in die Wirtschaft	Nach Projektende
Verknüpfung der Ergebnisse mit Forschungsergebnissen aus	Wissenstransfer und Innovation	Nach Projektende

anderen Projekten und Ableitung neuer Fragestellungen		
Publikation mit Arbeitstitel „Upscaling of in situ antifouling coating of membranes in spiral-wound modules“, vorgesehen für “Journal of Membrane Science”	Wissenstransfer in die Wissenschaft	Nach Projektende

6.2 Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transferkonzepts

Das Konzept zum Ergebnistransfer wurde entsprechend der im Antrag ausgearbeiteten Planung umgesetzt. Nach den bisherigen Erfahrungen wird die Realisierbarkeit auch der noch ausstehenden Teile des Transferkonzeptes als hoch eingeschätzt.

Insbesondere die Präsentation der Zwischenergebnisse in den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses diente dazu, die Projektergebnisse in die Industrie zu kommunizieren. Die PA-Mitglieder sehen in den Ergebnissen gute Voraussetzungen für weitere Vorhaben. Ideen für angrenzende Projekte wurden von einzelnen Unternehmen angesprochen. Bedingt durch die Corona-Pandemie konnten die PA Sitzungen ausschließlich als Online-Veranstaltung durchgeführt werden. Neben der pandemisch bedingten Einschränkung hat sich auch bei den Unternehmen mittlerweile etabliert, solchen Veranstaltungen online beizuwohnen. Unabhängig davon war das Interesse von Seiten der Industrie groß und es gibt einzelne konkrete Anwendungen für die entwickelten Beschichtungen.

Bereits während der Projektlaufzeit wurden über die bei Antragsstellung eingebundenen PA-Mitglieder hinaus weitere interessierte Unternehmen der relevanten Branchen angesprochen und bei den PA-Treffen informiert. Daraus sind interessante Kontakte zum einen zu den beteiligten Forschungseinrichtungen zum anderen auch zwischen bisher branchenfremden Unternehmen entstanden.

Darüber hinaus werden Ergebnisse in bereits platzierten und geplanten Veröffentlichungen einem breiten Publikum zur Verfügung gestellt und damit die Übertragung auch auf andere Fragestellungen gewährleistet.

Durch die Durchführung von Abschlussarbeiten am Lehrstuhl TCII der UDE findet zum einen eine Sensibilisierung von Absolventen für diese Fragestellung statt und zum zweiten werden so die Ergebnisse ebenfalls in die Industrie übertragen.

Es sind im Nachgang zu dem Projekt mehrere Veröffentlichungen geplant.

6.3 Angaben über gewerbliche Schutzrechte, sofern sie erworben wurden, oder ihre Anmeldung beabsichtigt ist

Keine Patentanmeldungen geplant