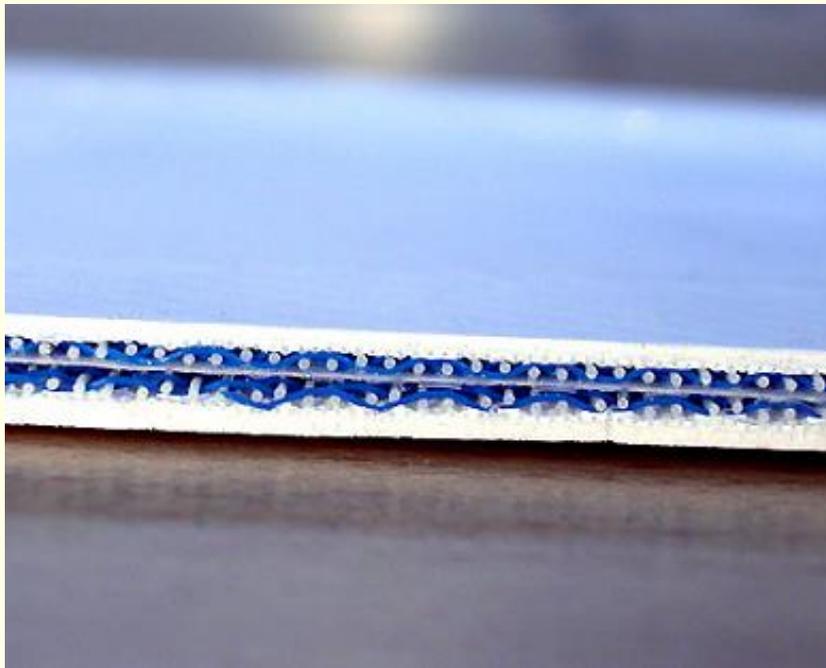


Umwelttechnik in Baden-Württemberg



Entwicklung von neuartigen Hochleistungsmembranen für die Filtration

Abschlussbericht zum Förderprogramm
"EFRE Umwelttechnik"
des Ministeriums für Umwelt, Klima und
Energiewirtschaft Baden-Württemberg



Europäische Union
Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

Umwelttechnik in Baden-Württemberg

Autoren:

Thomas Hirth
Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik (IGVT), Universität Stuttgart

Jakob Barz
Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik (IGVT), Universität Stuttgart

Beteiligte Partner:

Werner Wietschorke, EBG GmbH (InnoWa Membrane, ehemals EBG)
Armin Mohr (PE), Plasma Electronic GmbH,
Jürgen Zink (OEK), Ökoservice GmbH

Förderkennzeichen: UT 190-193
Laufzeit: 17.11.2009 - 15.11.2011

Das Projekt wurde je zur Hälfte mit Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) im Rahmen des Operationellen Programms für das Ziel „Regionale Wettbewerbsfähigkeit und Beschäftigung“ und mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert.

Dezember 2011



Europäische Union
Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

Inhaltsverzeichnis

1. Problemstellung	5
2. Stand der Wissenschaft und Technik	5
2.1. Membrankläranlagen	5
2.2. Kommerzielle Membranen	6
2.3. Mixed-Matrix-Membranen (MMM)	6
2.4. Plasmapmodifikation	7
3. Aufgabenstellung und Ablauf des Vorhabens	8
4. Ergebnisse	11
Arbeitspaket A: Dispergierung	11
Arbeitspaket B: Mixed-Matrix-Membranen	12
Arbeitspaket C: Oberflächenmodifizierung von Membranen	18
Arbeitspaket D: Plasmaanlage	27
Arbeitspaket E: Modulbau	32
Arbeitspaket F: Demonstrator	34
5. Verwertung	43
5.1. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten	43
5.2. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	45
5.3. Veröffentlichungen	46
6. Referenzen	47

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zusammenarbeit im Projekt.....	10
Abbildung 2: Konstruktion einer Trommel zur Behandlung von Pulver.....	12
Abbildung 3: Wasserfluss der Mikro- und Nanopartikel beladenen Membranen.....	14
Abbildung 4: Wasserfluss von mit Titandioxid-Nanopartikeln (P25) beladenen Membranen mit unterschiedlichem Partikelanteil	15
Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Membranen.....	15
Abbildung 6: Porometrie Ergebnisse von CNT beladenen Membranen mit unterschiedlichen Nachbehandlungen.....	16
Abbildung 7: Kurven der MWCO-Methode, Übersicht der gemessenen Siebkurven.	16
Abbildung 8: Belebtschlammfiltration mit periodischer Rückspülung.....	17
Abbildung 9: Benetzungsanalyse mit Wasser.....	19
Abbildung 10: Elementzusammensetzung ausgewählter	19
Abbildung 11: Versuchsaufbau zur Beschichtung von Membranen	20
Abbildung 12: Beispielmessung Apfelsaftfouling an plasmabeschichteter Membran.....	21
Abbildung 13: Fluoreszenzsignal von markiertem, adhärenen BSA auf beschichteten und unbeschichteten PES-Oberflächen.....	22
Abbildung 14: Mikroskopischer Vergleich beschichteter und unbeschichteter Membranen	23
Abbildung 15: Permeabilität der unbeschichteten Membran.	24
Abbildung 16: Permeabilität der Membran mit teflonartiger CHF ₃ -Beschichtung.	25
Abbildung 17: Permeabilität der Aquacer-beschichteten Membran.....	25
Abbildung 18: Nettoleistung in verschiedenen Betriebszuständen.....	26
Abbildung 19: Diagramm Vergleich ohne und mit Polyaluminiumchloridzugabe.....	27
Abbildung 20: links kathodisches und rechts floating-Potential-Anlagenkonzept.	28
Abbildung 21: Aufsicht der semikontinuierlichen Wickeleinrichtung mit Antrieben.....	28
Abbildung 22: Versuchsaufbau zur Plasmabeschichtung von Membranmaterial.....	29
Abbildung 23: Demonstrator zur Beschichtung von ca. 4 m ² in 15 Minuten.	29
Abbildung 24: Angepasste Software-Oberfläche.....	30
Abbildung 25: Mikroskopaufnahmen: Membran wie erhalten und nach Plasmabehandlung	31
Abbildung 26: Querschnitt Membrankissen.....	32
Abbildung 27: Querschnitt Membrankissen.....	32
Abbildung 28: Membrankissen Konfektionierung.....	32
Abbildung 29: Porta300-Anlage zur Beschichtung der kompletten Kissen.....	33
Abbildung 30: Stack Permeatseite.....	34
Abbildung 31: Stack mit Rahmen.....	34
Abbildung 32: Fließbild Flachmembranziehanlage.....	35
Abbildung 33: Visualisierung Flachmembranziehanlage.....	36
Abbildung 34: Rakel-Flachmembranziehanlage.....	37

Abbildung 35: Vorlegetrommel Flachmembranziehanlage.	37
Abbildung 36: Aufwickelrollen Flachmembranziehanlage.....	38
Abbildung 37: Porta300-Anlage zur Beschichtung der kompletten Kissen.....	38
Abbildung 38: Durchflüsse des großen Membranmoduls im Technikum.....	39
Abbildung 39: Delamination nahe einer Schweißnaht.	40
Abbildung 40: Durchflüsse der großen Membranmodule am Deutschen Haus.....	41

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über die verwendeten Partikel	11
Tabelle 2: Komponenten in der Herstellung der Mixed-Matrix Membranen.....	13
Tabelle 3: Überblick über Schichtsysteme auf IGVT-Membran	18

1. Problemstellung

Bereits heute sind eine ganze Reihe von kleinen und Kleinstmembrankläranlagen im praktischen Einsatz. Der Einsatz von Membranen in solchen Anlagen ist insbesondere in ökologisch sensiblen Gebieten oder bei Trinkwasserknappheit interessant. Allerdings erfordern verfügbare Membranen eine umfangreiche Peripherie (Pumpen, etc.) und einen regelmäßigen Austausch, was u.a. am Membranfouling liegt.

Das Foulingverhalten auf Membranen ist gut untersucht und in der Fachliteratur dokumentiert. Einen hervorragenden Überblick bietet M. Dohmann, T. Melin in den jährlich erscheinenden Begleitbänden „Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung“ [1], die jährlich zur Aachener Tagung 'Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik' erscheinen.

Lösungsansätze, das Foulingverhalten im Prozess günstig zu beeinflussen, werden auf verschiedenen Ebenen angegangen. Diese führten jedoch bisher noch nicht zu bahnbrechenden Ergebnissen. Gründe hierfür sind u.a. die weltweit wenigen Membranhersteller, deren Entwicklungsschwerpunkte nicht auf getauchten Flachmembransystemen für die Abwasserbehandlung liegen. So werden Membranmodule, die in anderen Anwendungen funktionieren, eben auch für die Abwasserbehandlung eingesetzt. Letztendlich fehlt es an rückspülbaren Polymermembranen, die bereits bei sehr kleinen Drücken eine hohe Permeation zeigen und bzgl. Verblockung und Rückspülung so robust sind, dass eine Vorreinigung überflüssig wird [2, 3].

Im Rahmen dieses Projektes sollten auf Nanotechnologie basierende Materialien und Verfahren (Mixed-Matrix-Membranen, Plasmadünnschichtmodifizierung), die bereits im IGVT etabliert sind [4, 5], erstmals kombiniert und für die Anwendung in der Abwasserfiltration optimiert werden, um zu neuartigen, innovativen Membranen zu kommen.

2. Stand der Wissenschaft und Technik

2.1. Membrankläranlagen

Bereits heute sind eine ganze Reihe von kleinen und Kleinstmembrankläranlagen (4 bis 50 Einwohnerwerte) im praktischen Einsatz. Kleinkläranlagen werden bisher grundsätzlich mit einer mechanischen Vorreinigung gebaut. Der abgetrennte Fäkalschlamm muss regelmäßig zu einer kommunalen Kläranlage transportiert und weiterbehandelt werden, was mit hohen Entsorgungskosten verbunden ist. Bei einer Kleinkläranlage für 4 EW fallen jährlich ca. 1,5 bis 2 Kubikmeter Fäkalschlamm an. Beim von der Fa. Ökoservice entwickelten Bio-Topp-Verfahren fallen dagegen lediglich 4 bis 5 kg geruchlose und durch UV-Bestrahlung keimfreie Trockenmasse in einem nachgeschalteten Vererdungsbecken an, deren Entsorgung bzw. Verwertung ohne bzw. mit geringstem finanziellem Aufwand verbunden ist. Dieses System ist unabhängig von kommunalen Kläranlagen. Man spricht daher von einer "abfallarmen Kleinkläranlage". Im Ausland, wo die Nutzung des stabilisierten, getrockneten und hygienisierten Schlammes als Dünger gestattet ist, kann sogar von einer "abfallfreien Kleinkläranlage" gesprochen werden. Dieses System gibt es noch nicht für Membrankläranlagen.

Das Deutsche Institut für Bautechnik, Berlin (DIBT) hat bereits mehrere bauaufsichtliche Zulassungen für Membrananlagen mit mechanischer Vorklärung erteilt. Diese Anlagen werden hauptsächlich in ökologisch sensiblen Gebieten (Wasserschutzzonen, bei Versickerung in Karstgebieten) eingesetzt und behördlicherseits vorgeschrieben. Ein anderer liegt in der Wiederverwendung des Abwassers als Brauchwasser für Toilettenspülungen, Waschmaschinen und in der Gartenbewässerung. Diese Anwendung ist besonders dann gegeben, wenn Trinkwasserknappheit vorliegt. Dies kann der Fall sein, wenn der Betreiber nicht an das öffentliche Trinkwassernetz angeschlossen ist und über einen eigenen Brunnen Trinkwasser gewinnen muss. Oftmals ist die Brunnenschüttung, insbesondere in regenarmen Monaten, so gering, dass die ausreichende Eigenversorgung gefährdet ist.

Bei allen Anlagen ist es erforderlich, dass die Ablaufqualität, insbesondere was die Keimzahl betrifft, den EU-Badegewässerrichtlinien entsprechen muss. Bei diesen Anlagen wird seitens des Instituts für Bautechnik außerdem gefordert, die Membraneinheit jährlich gegen eine regenerierte Einheit auszutauschen. Außerdem erfordern Membrananlagen der bisherigen Ausführungsweise einen höheren Energieaufwand als normale biologische Anlagen.

2.2. Kommerzielle Membranen

Die auf dem Markt angebotenen Membranen einiger renommierter Firmen wie Kubota Membrane oder Koch Membransystem (PURON) sind verfahrenstechnisch nicht zufriedenstellend, auch weil sie nicht für die Anwendung in der Abwasserbehandlung optimiert sind. Weder sind die erreichbaren Filtratflüsse noch das Verblockungsverhalten ausreichend. Die Systeme erfordern einen erheblichen anlagen- und verfahrenstechnischen Aufwand, um eine gleichbleibende Filtrationsleistung über eine längere Dauer zu erreichen.

Eine anwendungsbezogene Membranentwicklung bietet hier das Potenzial einer Verbesserung der Membraneigenschaften und damit einer Erhöhung des Wirkungsgrades, was letztendlich zu wirtschaftlichen Membranverfahren führt.

2.3. Mixed-Matrix-Membranen (MMM)

Die Zugabe von Additiven zu einer polymeren Matrix, um zu sogenannten Verbundwerkstoffen zu kommen, ist ein Konzept, das bereits seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt wird. Die Übertragung auf polymere Membranen wird bereits seit einiger Zeit intensiv erforscht und hat insbesondere von Erkenntnissen aus der Nanotechnologie profitiert.

So konnte gezeigt werden, dass der Einbau hydrophiler keramischer Al_2O_3 -Partikel in eine Membran zu höherer Permeation führt, ohne dass die Foulingeigenschaften negativ beeinflusst werden [6, 7]. Über die Zugabe von SiO_2 -Partikeln in eine Celluloseacetat-Lösung konnte die Porenbildung gesteuert werden [8]. Bei beiden Ansätzen konnte gezeigt werden, dass die mechanische Stabilität um bis zu 50% verbessert werden kann. Mit TiO_2 -Nanopartikeln wurde auch erreicht, dass das Foulingverhalten verbessert werden konnte [9].

Über die Zugabe von Partikeln kann die Viskosität der Polymerlösungen für die Membranherstellung so beeinflusst werden, dass höhere Flüsse und besserer Rückhalt resultieren [10].

Darüber hinaus wurden auch funktionelle Partikel (photokatalytische TiO_2 -Partikel [11], magnetische Fe_3O_4 -Partikel [12]) in Membranen eingebaut, um die entsprechenden Eigenschaften in Membranen zu induzieren.

Ein anderes Beispiel für MMM sind Membranen auf der Basis von Kohlenstoffnanoröhren (CNT). Im Rohmaterial liegen die Nanotubes immer als makroskopische Agglomerate mit einem Durchmesser von einigen Mikrometern bis einigen hundert Mikrometern vor, die aus unzähligen Nanotubes bestehen. Diese Agglomerate gilt es "aufzubrechen" und daraus mechanisch stabile Membranen herzustellen.

In der Literatur werden unterschiedliche Ansätze zur Nutzung von CNTs als Membranen beschrieben. Dabei werden einerseits isolierte Nanotubes [13, 14, 15, 16, 17, 18] und sogenannte aligned CNT-Polymer Membranen [19, 20, 21, 22] betrachtet, die beide von hohem akademischem Interesse sind, aber von einer industriellen Anwendungen noch weit entfernt sind.

Non-aligned Carbonnanotubes werden derzeit sowohl als reine CNT-Membranen [23, 24] als auch als CNT-Polymer-Membranen [25] diskutiert. Gerade bei CNT-Polymer Kompositen stellt sich immer wieder die Dispergierfähigkeit von CNTs in unterschiedlichen Lösemiteln bzw. Polymeren als eines der großen Probleme dar, die es zu lösen gilt [26]. Die Plasmapehandlung von CNT-Pulvern stellt einen möglichen Ansatz zur Verbesserung der Dispergierfähigkeit dar [27].

Membranen aus non-aligned mehrwandigen Nanotubes (multi-wall Nanotubes, MWNT) werden in der Literatur noch wenig beschrieben [z.B. 28], da einwandige Nanotubes (single-wall Nanotubes, SWNT) höher definiert und damit für akademische Fragestellungen sicherlich von höherem Interesse sind: Es lassen sich mit diesen sowohl Experimente definierter als auch Berechnungen und Simulationen einfacher durchführen. Für die industrielle Umsetzung sind sie aus Kostengründen jedoch derzeit vollkommen unattraktiv.

2.4. Plasmamodifikation

Niederdruck-Plasmaverfahren stellen eine gute Methode zur Erzielung unterschiedlichster Oberflächenmodifikationen dar. Die Substrate befinden sich dabei in einer Gasatmosphäre im Niederdruck, für gewöhnlich im Feinvakuum bei Drücken kleiner 1 mbar. Durch das Zünden eines Hochfrequenzplasmas (13,56 MHz) zwischen zwei Elektroden werden die Gasmoleküle ionisiert, fragmentiert und aktiviert: es entsteht ein Plasma. Chemische Reaktionen finden sowohl in der Plasmaphase als auch auf der Substratoberfläche statt.

Um die Anforderungen an die Schichten, die sich in dem hier relevanten Anwendungsbereich ergeben, zu erfüllen, bietet die Schichtherstellung mittels Plasmatechnik eine Reihe von Vorteilen gegenüber konventionellen nasschemischen Prozessen [29, 30, 31]. Je nach Prozessführung können gezielt Oberflächen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften er-

zeugt werden, wobei eine sehr gute Schichthaftung durch Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Substrat- und Beschichtungsmaterial besteht. Die Plasmatechnik eignet sich auch sehr gut zur Herstellung besonders dünner Schichten, die im Bereich von wenigen Nanometern liegen. Ein weiterer Vorteil liegt in ihrer Anwendbarkeit auf ein breites Spektrum an Substratmaterialien. Neben diesen technisch-funktionellen Aspekten bestehen auch ökonomische und ökologische Vorteile. Bei Verwendung von Niederdruckplasmaverfahren ist der benötigte Chemikalieneinsatz sehr gering, es fallen kaum Abfallprodukte an.

Mit dieser Technik ist auch schon in vielfältiger Weise im Labormaßstab demonstriert worden, dass die Oberfläche von polymeren Filtrationsmembranen gezielt in ihrer Benetzbarkeit angepasst oder die Membrancharakteristik hinsichtlich ihrer Permeabilität verändert werden kann [32, 33, 34, 35, 36]. Verschiedene Autoren haben darüber hinaus gezeigt, dass sich Filtrationsmembranen mit Hilfe der Plasmatechnik erfolgreich für spezielle Anwendungen optimieren lassen, zum Beispiel für den Einsatz in Brennstoffzellen [37, 38] oder als permselektive Membranen für die Pervaporation von Flüssigkeitsgemischen [39, 40]. Es gibt aber auch Erfolg versprechende Ansätze durch eine Plasmafunktionalisierung die Oberfläche bis in die Poren hinein derart zu verändern, dass dadurch das bei der Filtration wässriger Suspensionen und Lösungen auftretende Fouling reduziert werden kann [41, 42]. Eine wichtige Fragestellung bei der plasmachemischen Behandlung von Membranen ist die Reichweite der Wirkung des Plasmas in die poröse Struktur. Dazu sind grundlegende Untersuchungen bei Variation des Drucks, der ja die mittlere freie Weglänge der Moleküle und damit der angeregten Spezies bestimmt, und der Behandlungszeit durchgeführt worden [43, 44, 45]. Die Überführung in einen technischen Prozess bzw. der Nachweis der Machbarkeit in Form einer kontinuierlichen plasmachemischen Funktionalisierung konnte mit der Plasmafunktionalisierung von Hohlfasermembranen in Form eines kontinuierlichen Luft-zu-Luft Behandlungsverfahrens auch bereits gezeigt werden [5].

3. Aufgabenstellung und Ablauf des Vorhabens

Das Prinzip der "abfallarmen Kleinkläranlage" soll auch auf Membrananlagen übertragen werden. Die zu entwickelnde Membran sollte so robust sein, dass sie ohne mechanische Vorreinigung betrieben werden kann. Außerdem sollte die Membrananlage absolut betriebssicher arbeiten, d.h. eine Kombination der Membrananlage mit dem BioTopp-SBR-System [46] ermöglichen. Sollte die Membraneinheit aus irgendeinem Grund ausfallen, tritt automatisch die SBR-Steuerung (*Sequentielle Biologische Reinigung*) in Funktion.

Hierfür war die Entwicklung von neuartigen Hochleistungsmembranen für Filtrationsanwendungen unbedingt notwendig und zentrales Ziel des Projektes. Die Leistung der neuen Membranen wird am Beispiel der Reinigung von Abwasser demonstriert (siehe Punkt 3.1. der Förderrichtlinie).

Für diese Membranen können die folgenden Anforderungen definiert werden:

- Dauerhaft hohe Permeation (Ziel: 100 – 150 l/m²/h)
- Betrieb bei sehr kleinen Drücken (Ziel: Transmembrandrücke unter 0,3 bar)

- Reduziertes Fouling
- Leichte Reinigung - Rückspülbarkeit
- Langzeitstabilität
- Hohe Prozessrobustheit, sodass ein Verzicht auf eine Vorreinigung möglich ist
- Verbesserung der Öko-Effizienz (Ökologie und Ökonomie)

Diese Entwicklungen sollten im Projekt prototypisch in den Produktionsmaßstab überführt werden. Außerdem sollten mit diesen Hochleistungsmembranen Membranmodule gebaut und deren Leistung wird unter realen Bedingungen in einer Kläranlage, die nach dem SBR-Prinzip arbeitet, bei der Filtration von Abwasser demonstriert werden.

Letztendlich sollten diese Membranen schon bei kleinen Wassersäulen auf der Feedseite funktionieren, sodass die periphere Infrastruktur sehr einfach (wartungsarm) und kostengünstig gehalten werden kann. Auch der Energieverbrauch für die Filtration wird dadurch minimiert. Diese Membranen sollen insbesondere für kleine Wohneinheiten oder auch in Entwicklungsländern einsetzbar sein.

Die Filtrationsleistung einer Membran wird einerseits bestimmt durch die Geometrie (Porendurchmesser, Porosität, Wandstärke) und andererseits durch die Zugänglichkeit der Poren unter realen Filtrationsbedingungen (Verblockungen, Fouling). Beides sollte im Rahmen dieses Projektes systematisch untersucht und Strategien zur grundsätzlichen Verbesserung von Membranen für die Abwasserbehandlung entwickelt werden.

1. Verbesserte Membranmatrices

Im Fall der Geometrie ist zu berücksichtigen, dass bei geforderter Trenngrenze, nur Porosität und Wandstärke und diese nicht ohne Verlust an mechanischer Stabilität optimiert werden können. Deshalb sollen neuartige Kompositwerkstoffe zum Einsatz als Membranmaterialien entwickelt werden. Die polymeren Werkstoffe werden zur mechanischen Verstärkung mit (Nano-)Partikeln, (Nano-)Fasern und auch Geweben gefüllt, die z.B. über eine Quervernetzung zusätzlich stabilisiert werden können. Dadurch erhält man sogenannte Mixed-Matrix-Membranen.

2. Verbesserte Membranoberflächen

Im Fall des Fouling ist dagegen die Entwicklung einer maßgeschneiderten Membranoberfläche notwendig. Dazu soll insbesondere die Plasmatechnik eingesetzt werden. Dazu wird die Membran auf der Abwasserseite mit einer Anti-haftschiicht ausgestattet, wobei sowohl hydrophile als auch hydrophobe Strategien zum Einsatz kommen. Dies soll einerseits die Verblockung der Poren verringern und andererseits die Reinigbarkeit der Membran nach einer Verblockung vereinfachen. Es wird außerdem getestet, ob sich die innere (Poren-) Oberfläche der Membran davon unabhängig so funktionalisieren lässt, dass sich bestimmte Wirkstoffgruppen (Micropollutants) gezielt abtrennen lassen.

3. Hochleistungsmembranen

Das erklärte Ziel dieses Projektes war es, diese beiden Ansätze zusammenzuführen. Dies ist insbesondere auch im Hinblick darauf interessant, dass beim Einsatz von Nanopartikeln oder Nanofasern eine große innere Oberfläche generiert wird, die potentiell auch zur Bindung von Schadstoffen genutzt werden kann. Im Rahmen dieses Projektes sollten diese grundlegenden Erkenntnisse in den Technikumsmaßstab (Membranproduktion, Plasmafunktionalisierung, Modulbau) übertragen werden.

4. Demonstrator

Die entwickelten Membranen sollten hinsichtlich ihrer Praxistauglichkeit unter realen Bedingungen ohne mechanische Vorreinigung getestet werden. Dabei werden unterschiedliche Anström- und Regenerierungsszenarien untersucht und die Leistung der Membranen hinsichtlich Fouling und Energiebedarf minimiert.

Die im Technikum ermittelten Daten sollen unter anderem in der Anlage in der Gaststätte „Deutsches Haus“, Möhra, aber auch in anderen Kleinkläranlagen ohne mechanische Vorreinigung, die unterschiedliche Abwassereigenschaften aufweisen, wie z. B. erhöhter Fettgehalt, überprüft und vertieft werden.

Die besondere Innovation in diesem Projekt sollte in der Verknüpfung der Matrix- und Oberflächenmodifizierung liegen. Die gemeinsame Entwicklung beider Themen bietet zusätzliche Freiheitsgrade bei der Optimierung des Gesamtsystems und damit das Potenzial einer sprunghaften Leistungssteigerung der Membranen. Insgesamt bietet dieser Ansatz die Möglichkeit multifunktionelle Membranen zu entwickeln, die sich deutlich vom Stand der Technik absetzen und damit verbunden das Potenzial bieten, sich auch am Markt durchzusetzen.

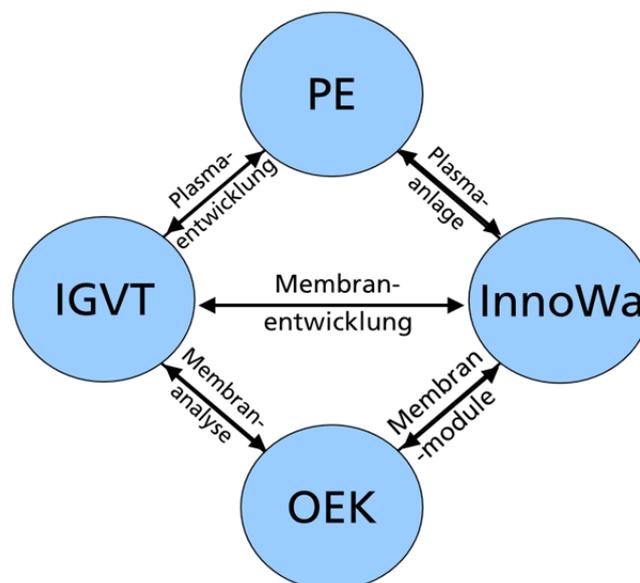


Abbildung 1: Zusammenarbeit im Projekt.

Das Projektkonsortium deckt die komplette Wertschöpfungskette für die hier beschriebene Entwicklung ab. Die Partner ergänzen sich in idealer Weise, da einerseits das Know-how der einzelnen Partner komplementär ergänzt wird, andererseits es jeweils auch eine inhaltliche Überlappung gibt, die für eine effiziente Kommunikation innerhalb des Projektes notwendig ist. Die Zusammenarbeit wird in Abbildung 1 veranschaulicht.

4. Ergebnisse

Arbeitspaket A: Dispergierung

Die in diesem Projekt entwickelten Mixed-Matrix Membranen sind poröse Systeme wobei anorganische Partikel in einer polymeren Matrix eingebettet sind. Zwei unterschiedliche Partikelsysteme wurden untersucht: Metalloxid-basierte Mikro- und Nanopartikel und Carbon Nanotubes (CNT). Eine Übersicht über die verwendeten Partikel (Herstellerdaten) ist in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht über die verwendeten Partikel

Summenformel	Partikelkennzeichnung	Partikelgröße	spez. Oberfläche [m ² /g]
SiO ₂	AEROSIL 380	7 nm	380 ± 30
TiO ₂	AEROXIDE P90	14 nm	90 ± 20
TiO ₂	AEROXIDE P25	21 nm	50 ± 15
Al ₂ O ₃	Nabalox NO 625-10	2,5 µm	1,7
Al ₂ O ₃	Almatis CL 3000 SG	3,2 - 4,6 µm	0,8-1,15
CNT	Baytubes 150 P	d=50nm, l=1 µm *	275 ± 5 *
Ruß	Degussa's Carbon Black	14 nm	330 ± 5 *

Im Rahmen des Projektes wurden stabile Dispersionen dieser Partikel in Polymerlösungen entwickelt, die für eine weitere Verarbeitung zu Membranen geeignet sind. Dazu wurden die Partikel in die üblichen Lösemittel eingebracht und unter Zugabe dispersionsfördernder Additive mit Hilfe von Ultraschall dispergiert.

Am IGVT wurden zusätzlich Plasmaverfahren zur Oberflächenfunktionalisierung der Partikel eingesetzt, ein entsprechendes Konzept für eine großtechnische Umsetzung wurde bei der Plasma Electronic erarbeitet.

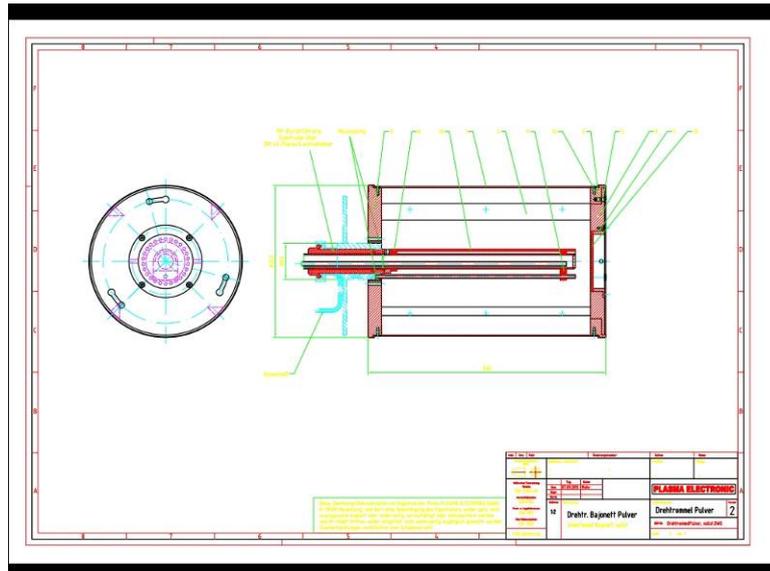


Abbildung 2: Konstruktion einer Trommel zur Behandlung von Pulver.

Die Schwierigkeit bei pulverartigen Substanzen liegt zum einen in der großen zu modifizierenden Oberfläche (Zugänglichkeit der reaktiven Spezies aus der Gasphase), zum anderen in der notwendigen hohen Pumpleistung für ein solches System. Zudem müssen die Vakuumkomponenten vor Staubangriff durch Filter geschützt werden. Des Weiteren muss die Anpumpphase so gestaltet werden, dass keine „Verpuffungen“ auftreten und das Pulver unkontrolliert verteilt wird.

All diese Punkte wurden bei der Erarbeitung eines Anlagenkonzeptes zur Behandlung von Pulver berücksichtigt (siehe Abbildung 2).

Da die Dispersionen mit unbehandelten Partikeln jedoch bereits gut darzustellen und stabil waren, wurde auf diesen zusätzlichen Verfahrensschritt aus Gründen der technischen Einfachheit verzichtet.

Arbeitspaket B: Mixed-Matrix-Membranen

Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Polymerrezepturen hergestellt und modifiziert, die für eine weitere Verarbeitung zu Mixed-Matrix-Membranen geeignet sind. Diese Arbeiten fanden am IGVT und bei der InnoWa GmbH statt. Mittels einer Rakel wurden Membranen mit verschiedenen Gewebeerstärkungen auf einer Glasplatte hergestellt. Dabei wird auf einer Glasplatte (400 x 400 mm) das Gewebe mit Klebeband fixiert. Das definiert temperierte Polymer wird an einem Ende auf den Träger im Überschuss aufgetragen. Mithilfe der Ziehrakel, die einen definierten Abstand aufweist, wird das Polymer auf dem Grundträger verteilt. Das Eindringen des Polymers in das technische Gewebe wird über die Viskosität des Polymers erreicht. Für die Weiterverarbeitung wird der so beschichtete Träger in die Klimakammer gestellt. Danach erfolgt die Ausfällung in einem Wasserbad. In weiteren Schritten wird die von der Glasplatte abgelöste Membrane gespült. Die Schichtdicken des Polymerauftrags auf die Gewebe wurden variiert.

Die folgenden Herstellungsparameter wurden angepasst:

- Fällbadtemperaturen
- Schichtdicken
- Gewebeverstärkungen (PEEK-Gewebe; PET-Monofilament-Gewebe; PP Vlies)
- Feuchtigkeit
- Chemische Nachbehandlungsschritte

Membranen wurden mit der Folienziehanlage bei InnoWa gefertigt. Hier wurden Parameter der Laborherstellung, wie oben beschrieben, auf den Technikumsmaßstab übertragen. Außerdem konnte zur Gewebeverstärkung ein Vlies aus dem Werkstoff Polypropylen eingesetzt werden. Dies war für den Labormaßstab technisch nicht realisierbar. Hier liegt neben Vorteilen der Weiterverarbeitung beim Kissenbau ein deutlicher Kostenvorteil gegenüber den technischen Geweben aus PEEK- bzw. dem PET-Monofilament-Gewebe.

Für die Oberflächenmodifizierung wurden in Bezug auf die Weiterverarbeitung verschiedene chemische Nachbehandlungsschritte definiert um für den folgenden Schritt der Plasmapolymersation zu optimieren. Anfänglich wurden Modifikationen nicht mit konfektionierten Membranen (IGVT, InnoWa) ausgeführt. Später wurden komplette Membrankissen der InnoWa GmbH plasmapolymersbeschichtet.

Für die Projektpartner wurden Muster für die weiteren Tests zur Verfügung gestellt.

In Tabelle 2 sind alle Komponenten (Lösemittel, Polymer, organische und anorganische Additive) mit dem Masseanteilbereich in der Lösung gegeben. Mit diesen Dispersionen wurden Membranen über einen Phaseninversionsprozess in Wasser hergestellt.

Tabelle 2: Komponenten in der Herstellung der Mixed-Matrix Membranen.

Substanz	Abk.	Typ/M _w	Anteil [m.-%]	Funktion
Polyethersulfon	PES	3000P	10 – 15	Polymere Matrix
N-Ethyl-2-pyrrolidon	NEP		48 – 85	Lösemittel
Polyvinylpyrrolidon	PVP	1.300.000 g/mol	2 – 8	Organische Additive
Polyethylenglycol	PEG	600 g/mol	0 – 30	
Partikel: Metalloxide:			0 – 3	Anorganische Additive
CNT:			0,04 – 0,25	

Zur anwendungsnahen Optimierung der Membranen wurden verschiedene Methoden neu etabliert bzw. an diese Anwendung angepasst:

- Rasterelektronenmikroskopie
- Kontaktwinkelbestimmung
- Porometrie

- Wasserpermeabilitätsmessungen
- Molecular Weight Cut-off (MWCO)
- Foulingverhalten: Bovine Serum Albumin (BSA) Protein Adsorption, Belebtschlammfiltration, Apfelsaffiltration

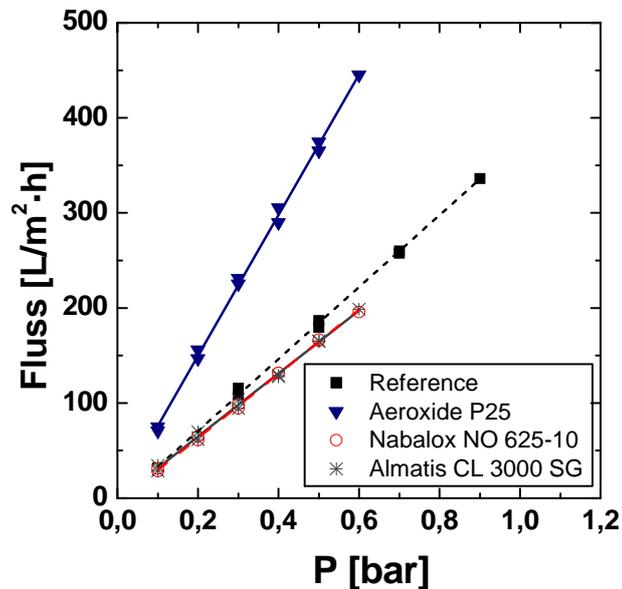


Abbildung 3: Wasserfluss der Mikro- und Nanopartikel beladenen Membranen im Vergleich zur Referenz.

Der Wasserfluss der Mikro- und Nanopartikel beladenen Membranen (Nabalox und Almatiss bzw. Aeroxide) im Vergleich zu der partikelfreien Referenz im Bereich von 0 bis 1 bar ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Mikroartikel zeigen keine Flussverbesserung im Gegensatz zu den Nanopartikeln. Deshalb wurde entschieden, mit den Nanopartikel basierten Membranen weiterzuarbeiten.

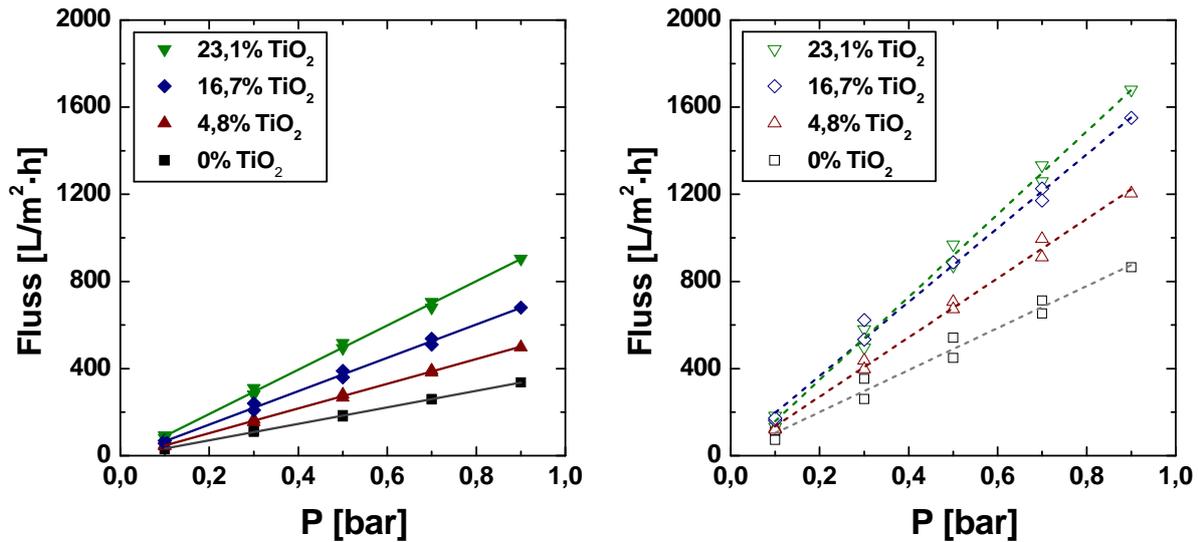


Abbildung 4: Wasserfluss von mit Titandioxid-Nanopartikeln (P25) beladenen Membranen mit unterschiedlichem Partikelanteil im Vergleich zur Referenz. Links: Membranen hergestellt mit der direkten Phaseninversion; rechts: definiertes Ausdampfen dann Phaseninversion.

Anschließend wurde der Massenanteil der Nanopartikel (insbesondere Aeroxide P25) in der Membran von 0 bis 23 Gew.% variiert. Des Weiteren wurde der Einfluss der Nachbehandlung der Membranen untersucht. Einerseits wurden die gerakelten Filme direkt ins Wasserbad gelegt, so dass direkt der Phaseninversionprozess stattfindet. Andererseits wurden die Filme in einem Klimaschrank bei einer definierten Temperatur und Luftfeuchte für eine definierte Zeit ausgedampft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4 dargestellt. Der Wasserfluss wird mit einem höheren Partikelanteil in der Membran signifikant erhöht. Der Fluss wird noch einmal gesteigert, wenn die Ausdampfprozedur angewendet wird.

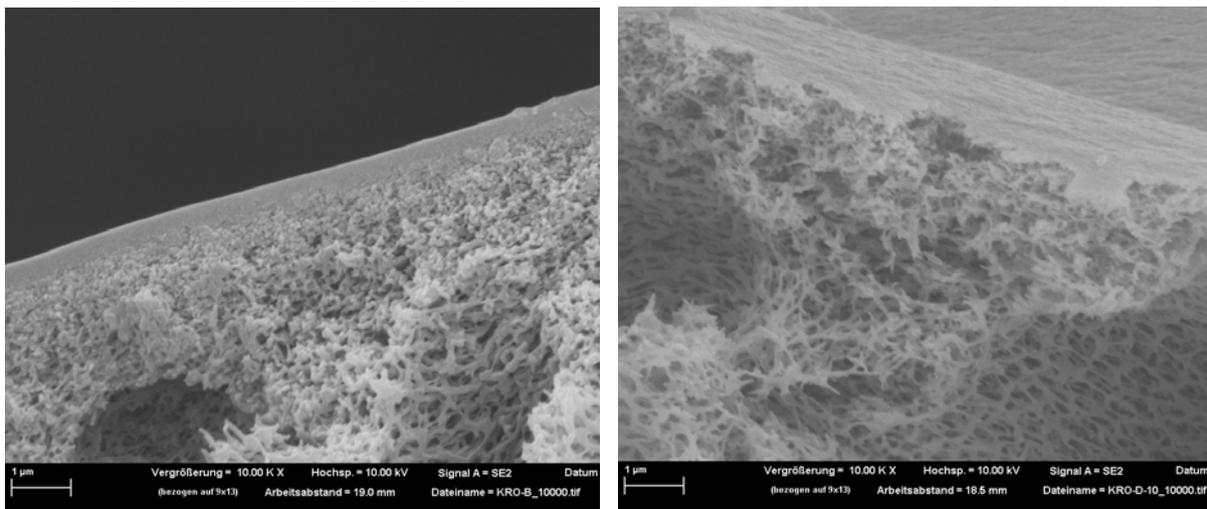


Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopie: links: direkt Phaseninversion; rechts: definiert Ausdampfen dann Phaseninversion.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Trennschicht viel dünner ist, wenn die Membranen erst ausgedampft werden bevor der Phaseninversionprozess

stattfindet (Abbildung 5). Der Membranwiderstand nimmt ab, wodurch der Wasserfluss bei vergleichbaren Drucken höher wird.

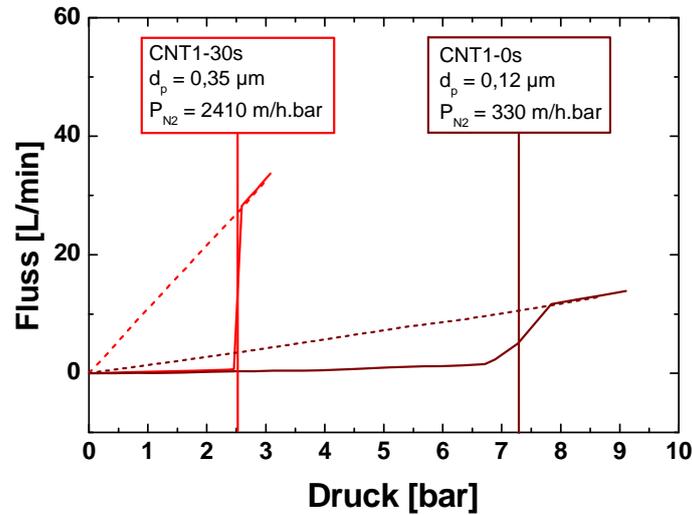


Abbildung 6: Porometrie Ergebnisse von CNT beladenen Membranen mit unterschiedlichen Nachbehandlungen. Rote Kurve: Nachbehandlung im Klimaschrank; braune Kurve: ohne Klimaschrank.

Im Fall von CNT basierten Membranen wurde die Nachbehandlung ebenso untersucht. Dieses Mal haben Porometriemessungen gezeigt, dass die Poren mit direkter Phaseninversion kleiner sind. In Abbildung 6 sind die Ergebnisse dargestellt. Der Luftfluss hängt stark ab von der Porengröße ($J \sim r^4$) und ist deshalb eine wichtige Größe zur Kontrolle der Porengröße.

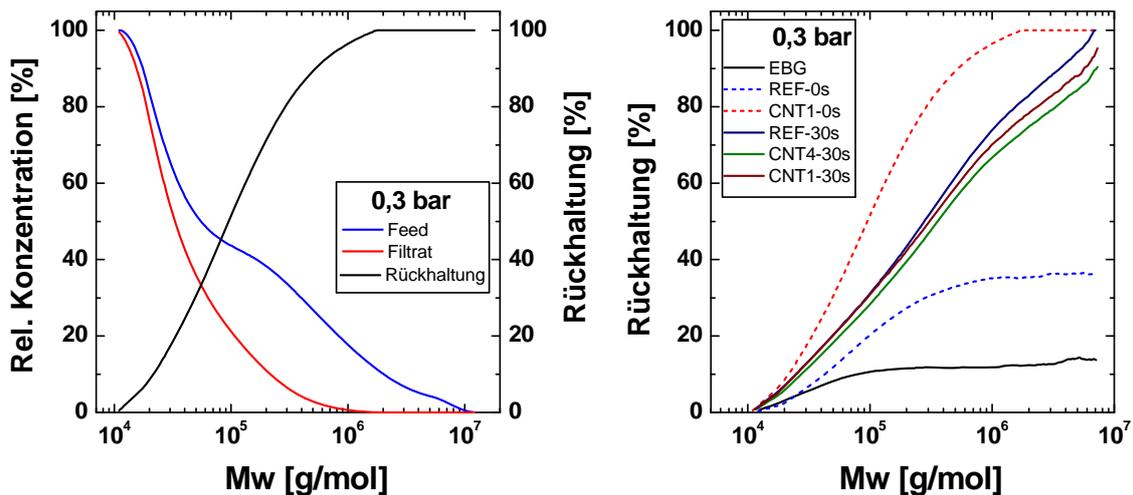


Abbildung 7: Links: exemplarische Kurven der MWCO-Methode; rechts: Übersicht der gemessenen Siebkurven.

Mit der MWCO-Methode werden Siebkurven bestimmt, indem Dextrane unterschiedlicher Größe filtriert und anschließend mittels GPC die Größenverteilung des Permeats bestimmt wird. In Abbildung 7 (links) ist exemplarisch eine Siebkurve dargestellt. Der eigentliche

MWCO, der Punkt an dem 90% zurückgehalten werden, ist $1,96 \cdot 10^5$ g/mol (= 28,3 nm). Diese Membranen sind geeignet, selbst Viren zurückzuhalten. In Abbildung 7 (rechts) sind die Siebkurven von fünf selbst entwickelten Membranen bei 0,3 bar Transmembrandruck dargestellt. Zusätzlich ist die Siebkurve einer EBG-Membran (Referenz) dargestellt, die den geringsten Rückhalt zeigt. Ansonsten weist diese sehr hydrophile Membran einen sehr hohen Fluss auf und besitzt Poren von ca. 0,6 μm im Durchmesser. Dies wurde mit der Porometrie bestimmt. Diese Porendurchmesser sind geeignet, typische Mikroorganismen eines Belebtschlammes zurückzuhalten.

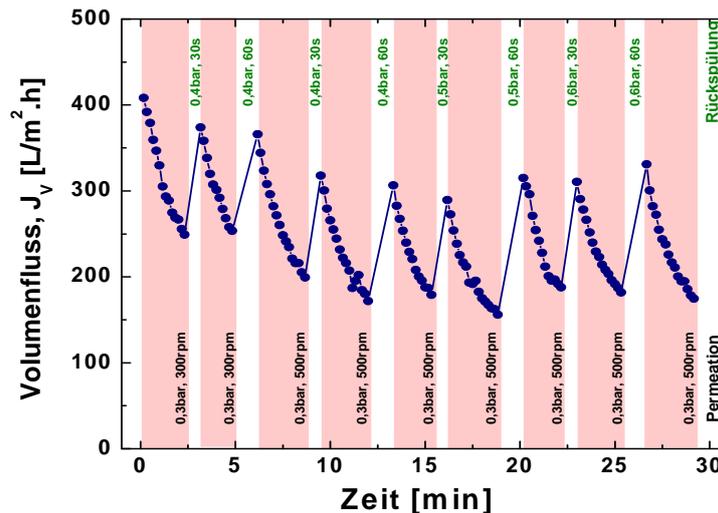


Abbildung 8: Belebtschlammfiltration mit periodischer Rückspülung von einer Membran mit 9% TiO_2 hergestellt mit der direkten Phaseninversion.

In Abbildung 8 sind die Ergebnisse der Belebtschlammfiltration mit periodischer Rückspülung dargestellt. Der Transmembrandruck wurde bei 0,3 bar konstant gehalten und die Rührgeschwindigkeit, der Rückspüldruck und die Rückspülzeit wurden variiert. Der Abfall im Volumenfluss innerhalb von ca. 2,5 Minuten wurde gemessen. Im Schnitt wurde während der Filtration der Volumenfluss um 40% reduziert. Nach der Rückspülung wurde der Volumenfluss signifikant erhöht.

Bei den nachfolgenden ersten Versuchen zur Plasmabeschichtung der Membranen zeigte sich ein entscheidender Nachteil dieser Membranen. Diese Beschichtungen werden im Feinvakuum durchgeführt, was bedeutet, dass die Membranen vollständig getrocknet werden müssen. Bei einer direkten Trocknung (Wasserentzug im Vakuum) der Membranen trat hierdurch sich eine irreversible Veränderung der Membranen auf. Die Porenstruktur schien zu kollabieren, wobei die resultierenden Veränderungen (Performanceeinbruch) nicht eindeutig dem Trocknungsschritt bzw. dem Plasmamodifizierungsschritt zugeordnet werden konnte. Es wurden deshalb verschiedene Trocknungsprozeduren (Wasser, Ethanol, Hexan) getestet, die aber nur zu einer leichten Verbesserung geführt haben.

Deshalb wurden nochmals eine Variation der Rezeptur und die Zugabe verschiedener Additive (Polyethylenglykol (PEG), Li-Salze, Ionische Flüssigkeiten) auf das Trocknungsverhalten getestet. Wurde ohne Additive eine Verringerung der Wasserpermeabilität durch Trocknung um den Faktor 10 gefunden (von $500 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ auf $50 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), konn-

te dies durch Additive und hier insbesondere PEG deutlich verbessert werden. So zeigten solche Membranen nach der Trocknung Wasserwerte von $500 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

Arbeitspaket C: Oberflächenmodifizierung von Membranen

Membranen von EBG und intern entwickelte Membranen wurden in Plasmen mit unterschiedlichen Gasmischungen behandelt, um die Oberflächen mit einer Anti-Fouling-Ausrüstung zu versehen. Da das Adsorptionsverhalten von Proteinen, Mikroorganismen und anderen, im Abwasser vorkommenden Schwebstoffen unterschiedlich sein kann, wurden mehrere Beschichtungen realisiert. Die Beschichtungen wurden in Parallelplattenreaktoren bei Radiofrequenzanregung (13,56 MHz) durchgeführt. Der Prozessdruck lag im Bereich von 20-40 Pa (abhängig von Gasmischung und Behandlungsziel). Ein Überblick über die Schichten ist in Tabelle 3 in der Reihenfolge abnehmender Benetzbarkeit mit Wasser gegeben.

Tabelle 3: Chemischer Aufbau der Antifouling-Beschichtungen auf Membranen und verwendete Precursoren.

Probennummer	Schichttyp	Prozessgas(e)	Zielschichtdicke (nm)
IGVT-P-AAc-1	carboxylhaltig	Acrylsäure+CO ₂	Ca. 3
IGVT-P-AAc-2	carboxylhaltig	Acrylsäure+CO ₂	Ca. 15
IGVT-P-SiOx-1	Glasartig	HMDSO+O ₂	Ca. 3
IGVT-P-SiOx-2	Glasartig	HMDSO+O ₂	Ca. 15
IGVT-P-CO ₂ -1	CO-haltig	CO ₂	0 (Funktionalisierung)
IGVT-P-Dioxan-1	PEG-artig	Dioxan	4,6
IGVT-P-HMDSO-1	silikonartig	HMDSO	Ca. 10
IGVT-P-CHF ₃ -1	Fluorkohlenstoff	Ar+CHF ₃	Ca. 3
IGVT-P-CHF ₃ -2	Fluorkohlenstoff	Ar+CHF ₃	Ca. 15

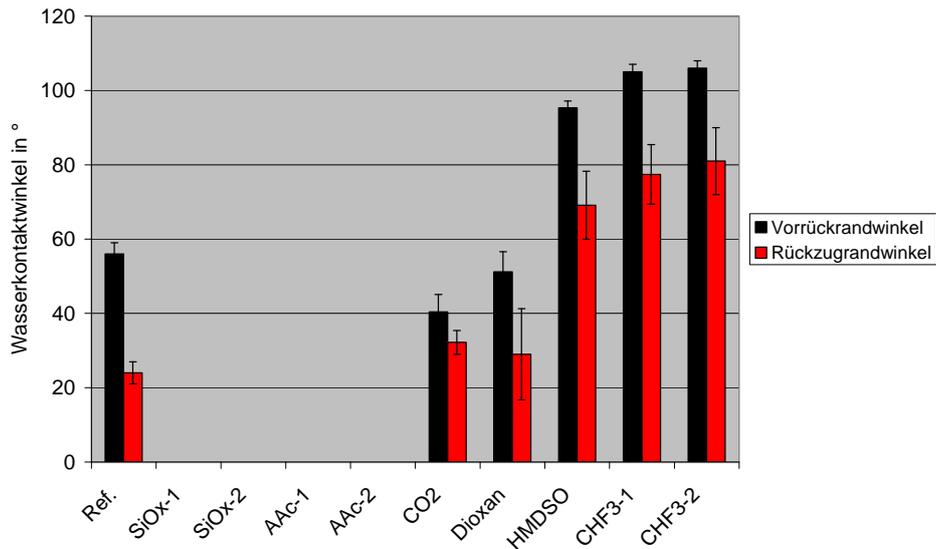


Abbildung 9: Benetzungsanalyse mit Wasser.

Die Entwicklung der Kontaktwinkel auf porenfreiem IGVT-Flachmaterial ist in Abbildung 9 dargestellt. Es wurden jeweils die Kontaktwinkel beim Vergrößern und Verkleinern des Wassertropfens gemessen, die sogenannten Vorrück- und Rückzugrandwinkel. Diese geben über die Benetzbarkeit hinaus ein Maß für die chemische Homogenität bzw. die Rauheit der Oberfläche (je ähnlicher die Kontaktwinkel sind, desto homogener und glatter ist die Oberfläche für das benetzende Medium). Kontaktwinkel von 0° (SiOx, AAc) entsprechen vollständiger Benetzung der Oberfläche.

Es ist hierbei jedoch zu erwähnen, dass z.B. die SiOx-Beschichtungen auf Membranmaterial größere Kontaktwinkel aufweisen als auf nicht-porösem Vergleichsmaterial. Dies ist u.U. auf die geringe Schichtdicke und die große Oberflächenrauheit der Membran zurückzuführen, welche eine Kontaktwinkelvergrößerung in Folge von Lufteinschlüssen (sogeannter Cassie-Fall der Benetzung) bewirken kann.

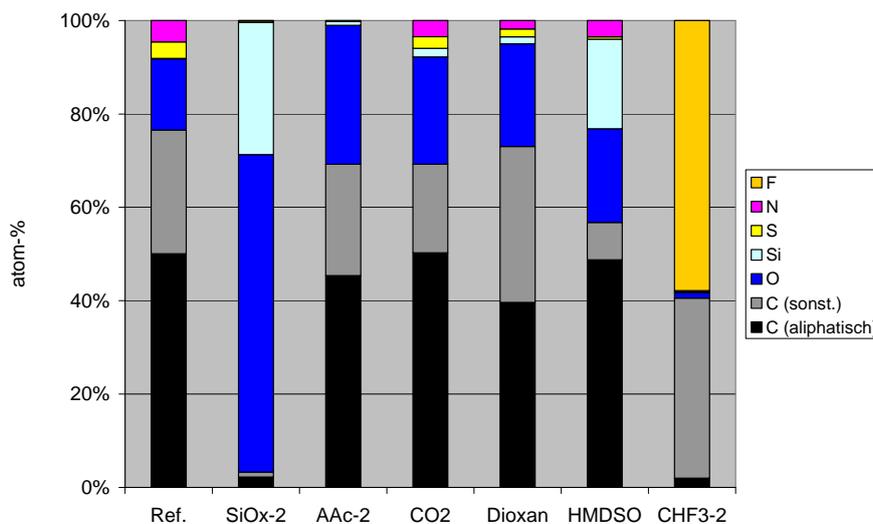


Abbildung 10: Elementzusammensetzung ausgewählter Schichten (XPS-Messungen, Informationstiefe ca. 5-10 nm).

Die Ergebnisse der chemischen Charakterisierung mittels XPS an IGVT-Material sind im Vergleich zur unbehandelten Referenz in Abbildung 10 dargestellt. Es zeigen sich die durch die Beschichtung zu erwartenden Veränderungen. Die Schichtdicken der hierbei untersuchten Schichten waren ca. 15 nm mit Ausnahme der Referenz und der aus Dioxan abgeschiedenen Schicht (ca. 4,6 nm). Die letztgenannte Schichtdicke liegt unterhalb der Informationstiefe des XPS (ca. 5-10 nm), so dass die detektierten Schwefelanteile auf das Substratsignal zurückzuführen sind. Im Detail ist darauf hinzuweisen, dass die Carboxyl-Beschichtung einen Gehalt von 15 atom-% O=C-O-X-Bindungen (erfahrungsgemäß größtenteils in Form von Carboxyl, X=H) aufzeigt. Die aus Dioxan abgeschiedene Schicht weist einen Gehalt von etwa 27 atom-% CO-Bindungen auf. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff liegt bei $c_C/c_O=2,75:1$ (Dioxan: 2:1), was auf einen guten Gruppenerhalt schließen lässt.



Abbildung 11: Links: Provisorischer Versuchsaufbau zur Beschichtung von Membranen. Rechts: Plasma im Betrieb.

Da die hydrophobe bzw. hydrophile Ausrüstung der Membrane ein vielversprechender Ansatz ist, wurden schon in einem frühen Stadium die Membranen der Fa. EGB bei der Fa. Plasma Electronic mit Standardbeschichtungen Lipocer[®] (silikonartig, hydrophob) und Aquacer[®] (glasartig, hydrophil) beschichtet. Es wurde ein provisorischer Versuchsaufbau wie in Abbildung 11 gezeigt verwendet. Die so erzeugten Schichten wurden schon in einem frühen Projektstadium sowohl an das IGVT als auch an Innova zu weiteren Untersuchungen versandt.

Zur Prozesscharakterisierung wurden die Schichtdicke und der statische Kontaktwinkel zu Wasser auf Glassubstraten bestimmt (eine Bestimmung dieser Größen auf dem Gewebe ist nicht möglich):

- Lipocer[®] (Hydrophobbeschichtung mit ca. 20 mN/m)
- Aquacer[®] (Hydrophilbeschichtung mit >60 mN/m)

Applikation auf Membranen:

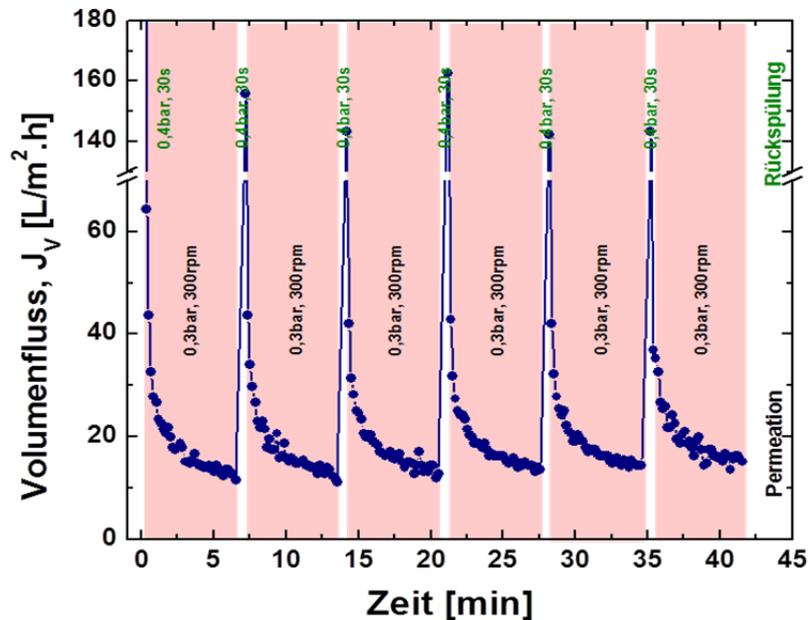
HEIMEM010610a: Hydrophobe Beschichtung (100 nm, 106° SCA)

HEIMEM010610b: Hydrophobe Beschichtung (50 nm, 105° SCA)

HEIMEM010610c: Hydrophile Beschichtung (20 nm, <10° SCA)

Es wurden dabei sowohl Membrane der Innova (ursprüngliches, steifes Gewebe), wie auch Material des IGVT für weitere Untersuchungen beschichtet.

IGVT: Hydrophil, glasartig



$$L_p = 39442 \text{ L/m}^2\text{hbar (@0,3 bar)}$$

Abbildung 12: Beispielmessung Apfelsaftfouling an plasmabeschichteter Membran.

Die durch das IGVT und Plasma Electronic beschichteten Membranen wurden am IGVT auf ihre Permabilität hin untersucht. Als Testflüssigkeit wurde hierbei naturtrüber Apfelsaft eingesetzt. Durch die enthaltenen Schwebstoffe wird in etwa das Verblockungsverhalten realer Abwässer erreicht. Durch die gleichbleibende Qualität sind Vergleichsmessungen an verschieden beschichteten Membranen deutlich aussagekräftiger als bei der Messung mit Belebtschlamm. Eine Beispielmessung mit Membranrückspülung ist in Abbildung 12 dargestellt.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Mit Plasmabehandlungen lassen sich Verbesserungen in der Rückspülbarkeit erzielen (insbes. PE, hydrophile Membran und IGVT, silikonartig)
- Der Spitzenleistungsabfall kann ebenfalls vermieden werden
- Die Minimalflüsse während des Fouling können erhöht werden (IGVT-Schichten silikonartig)
- Es sind jedoch in einigen Fällen auch Veränderungen der Wasserdurchflussmenge festzustellen, was auf eine Porenerweiterung hindeutet.

Eine weitere Komponente von Abwässern sind neben Fetten und Tensiden Proteine. Proteine besitzen unterschiedliche Molekülgrößen und Konformationen, was zu stark unterschiedlichem Adsorptionsverhalten führen kann. Dies trifft besonders auf Albumin (BSA) und Fibrinogen, ein Gerinnungseiweiß, zu. Es wurden daher Untersuchungen zur Adsorpti-

on dieser beiden Proteine auf unbehandelten und plasmabehandelten Oberflächen durchgeführt. Um Struktureffekte auf die Adsorption auszuschließen, wurde hierbei porenfreies PES verwendet.

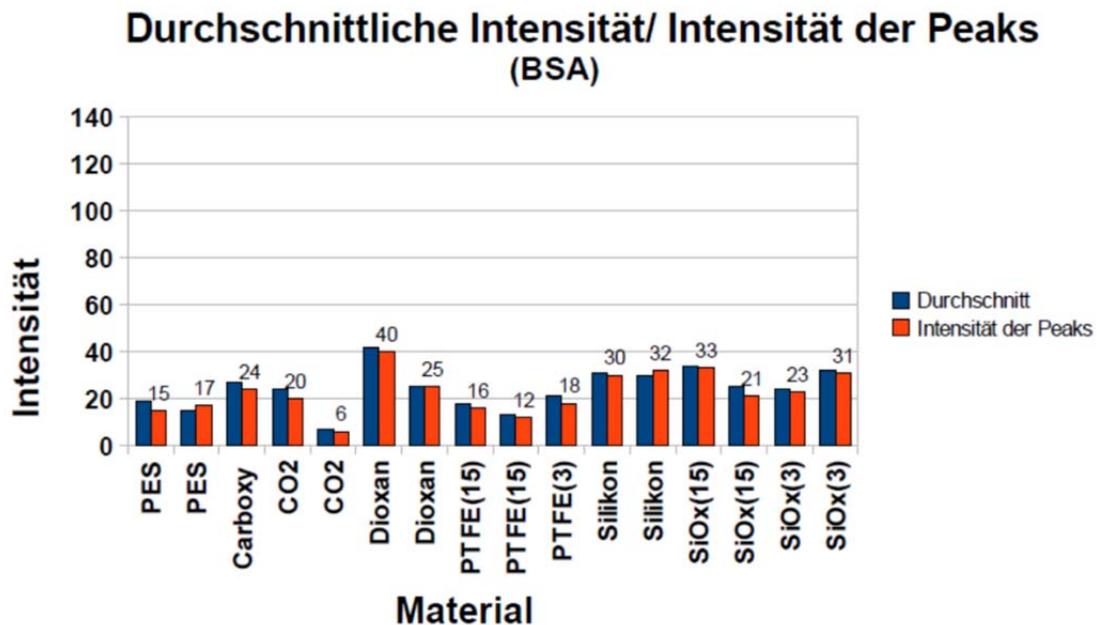


Abbildung 13: Fluoreszenzsignal von markiertem, adhärenem BSA auf beschichteten und unbeschichteten PES-Oberflächen nach Spülen der Oberfläche. Gezeigt sind die Durchschnittswerte der Fluoreszenz zusammen mit den jeweils häufigsten Intensitätswerten.

Die Proteine wurden mit Fluoreszenzfarbstoff markiert, auf die Oberfläche aufgebracht und nach einer definierten Expositionszeit abgespült, was in der Realanwendung dem Rückspülen der Membranoberfläche entspricht. Über Fluoreszenzmikroskopie wurden anschließend die irreversibel adsorbierten Proteinrückstände erfasst. Exemplarisch sind die Ergebnisse für BSA in Abbildung 13 dargestellt. Die Intensität wurde hierbei in 0-255 Einheiten erfasst. Es sind jeweils die durchschnittlichen Fluoreszenzwerte zusammen mit der am häufigsten auftretenden Intensität aufgeführt. Bei homogen fluoreszierenden Proben wären diese Werte identisch (symmetrische Verteilung, z.B. Gauß), größere Abweichungen deuten also auf Inhomogenitäten hin. Größere Abweichungen traten vor allem bei Proben auf, die starke Fluoreszenz aufwiesen, nicht jedoch bei geringen Mengen adhärenem Proteins. Es zeigte sich, dass durch Plasmabehandlungen die Adsorption von BSA und Fibrinogen in einigen Fällen reduziert werden konnte.

- Für BSA ergeben sich die geringsten Fluoreszenzsignale in der Reihenfolge CO₂<PTFE<PES. Die Unterschiede sind jedoch gering und im Bezug auf die Streuung fast nicht signifikant.
- Für Fibrinogen ergeben sich die geringsten Fluoreszenzsignale in der Reihenfolge CO₂<PEG-artig<PES=SiO_x
- Eine geringe Adsorption beider Proteine ergibt sich also für CO₂-plasmabehandelte Oberflächen.

Zusammen mit den Rückspülwerten sind also Oberflächen auf Basis von SiO_x- und CO₂-Behandlungen gemäß den Laboruntersuchungen geeignet, das Fouling zu reduzieren.

Da oleophobe Beschichtungen (PTFE-artig) gegen eine weitere Komponenten von Abwässern, nämlich Fette und Öle, wirksam sind, wurden SiO_x-Beschichtungen und PTFE-artige Beschichtungen für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Die PTFE-artigen Beschichtungen wurden am IGVT durchgeführt. Die SiO_x-Beschichtungen erfolgten bei Plasma Electronic auf Basis der Aquacer[®]-Beschichtung. Für die flächige Beschichtung wurde ein optimierter Prozess (Variation von Elektrodenabstand / Leistung) entwickelt mit folgenden Kenndaten:

- Aquacer[®] (Hydrophilbeschichtung mit >60 mN/m):
- Maximale Abscheiderate: ca. 0,3 nm/s (hoher O₂-Gehalt)

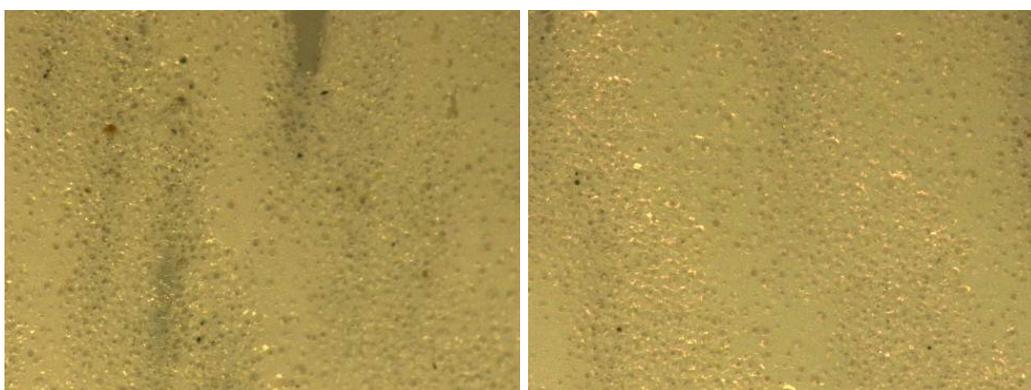


Abbildung 14: links: Membran wie erhalten, rechts: Aquacer[®]-beschichtet mit 500 nm.

Mit dieser Beschichtung sind auch bei höheren, sichtbaren Schichtdicken keine signifikanten Veränderungen des Grundmaterials verbunden (Abbildung 14).

Beschichtete Membranen wurden anschließend durch Ökoservice im Technikum mit Belebtschlamm untersucht. Es wurden 3 verschiedenen Membrantypen (unbeschichtet, teflonartige Beschichtung des IGVT und glasartige Aquacer-Beschichtung von Plasma Electronic) hinsichtlich ihres Durchsatz-, Fouling- und Rückspülverhaltens über einen längeren Zeitraum getestet. Hierzu wurden drei Behälter mit 1 m³ Volumen als Membranversuchsbehälter eingesetzt. Diese wurden mit Rücklaufschlamm der kommunalen Kläranlage Denkendorf befüllt. Da durch Ausgasung infolge des biologischen Abbaus und durch eine Population an Fliegenlarven ein natürlicher Rückgang der Biomasse zu verzeichnen war, änderten sich die Versuchsbedingungen. Zum Vergleich wurden daher zwei weitere Behälter mit einem Volumen von 1 m³ bzw. 2 m³ wurden genutzt um das Abwasser in den Membranversuchsbehältern zu verdünnen, bzw. eine Aufkonzentration mit Belebtschlamm zu erreichen. Hierdurch konnte die Biomasse und damit die Betriebsbedingungen konstant gehalten werden.

Rückspülen

Bei Rückspülversuchen konnte hinsichtlich der Rückspüldauer weder eine Verbesserung, noch eine Verschlechterung der Durchsatzleistung zwischen den einzelnen Membranen festgestellt werden. Bei einer Erhöhung des Rückspüldruckes wurden deutlich größere

Mengen an Rückspülwasser benötigt, eine signifikante Veränderung der Durchflussleistung war aber nicht festzustellen. Schlussfolgernd kann man sagen, dass Rückspüldauer und auch Rückspülintensität möglichst gering zu halten sind, um eine maximale Wirtschaftlichkeit zu erzielen.

Fouling

Bei gleicher Belüftungsweise und Intensität ist auf der unbeschichteten Membran ein ca. 1 mm starker biologischer Rasen zu erkennen, der nur an Stellen höchster Turbulenz fleckenweise aufgebrochen ist. Die teflonartig beschichtete Membran des IGVT sowie die von Plasma Electronic beschichtete Membran weisen optisch eine deutlich geringere Foulingneigung auf. Biologischer Rasen ist dort nur an den Rändern (Totzonen) vorhanden. Bei der unbeschichteten Membran wäre eine energieintensivere Belüftung notwendig um die Membranoberfläche ähnlich sauber zu halten wie bei der beschichteten und der von Plasma Electronic beschichteten Membran. Somit kann gesagt werden, dass die beschichteten Membranen mit weniger Energieaufwand betrieben werden können.

Über die Dauer der Technikumsversuche ging die Durchsatzleistung bei allen drei Membrantypen drastisch zurück wie in den folgenden Abbildungen zu sehen ist.

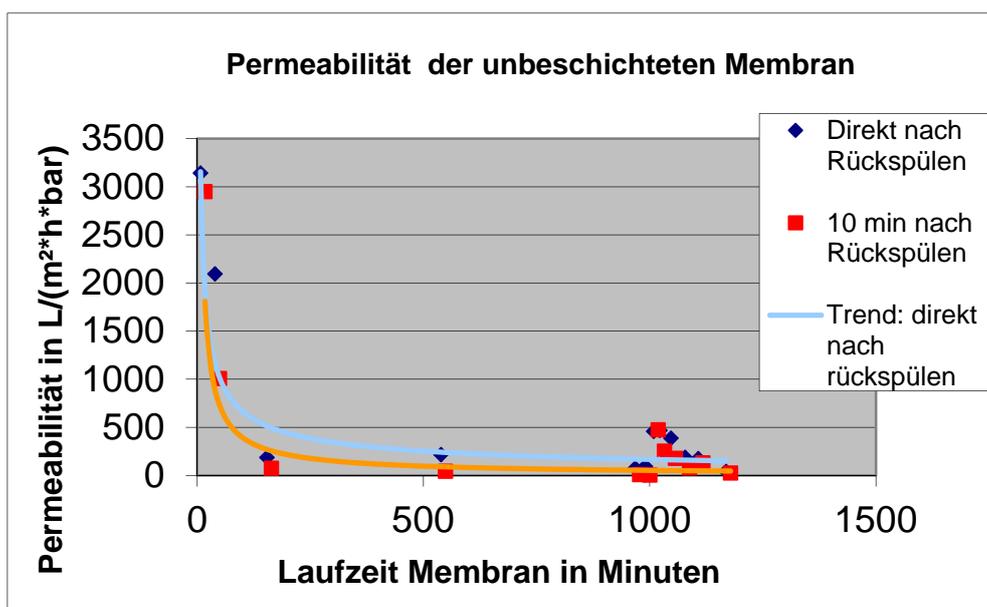


Abbildung 15: Permeabilität der unbeschichteten Membran.

In Abbildung 15 ist die Permeabilität der unbeschichteten Membranen direkt sowie 10 Minuten nach der Rückspülung aufgetragen. An den Messpunkten direkt nach dem Rückspülen ist zu erkennen, wie die Effektivität der Rückspülungen mit zunehmender Betriebszeit zurückgeht. Gleiches Verhalten zeigt sich auch wenn die Permeabilität 10 Minuten nach der zurückliegenden Rückspülung aufgetragen wird. Die Leistungssteigerung durch Rückspülen nimmt mit zunehmender Betriebsdauer ebenfalls ab, was am abnehmenden Abstand der beiden Trendlinien zu erkennen ist. Die Messungen erfolgten systembedingt (Bypass-Regelung) bei nicht konstantem Druck. Der Unterdruck schwankte zwischen -250 mbar und -500 mbar.

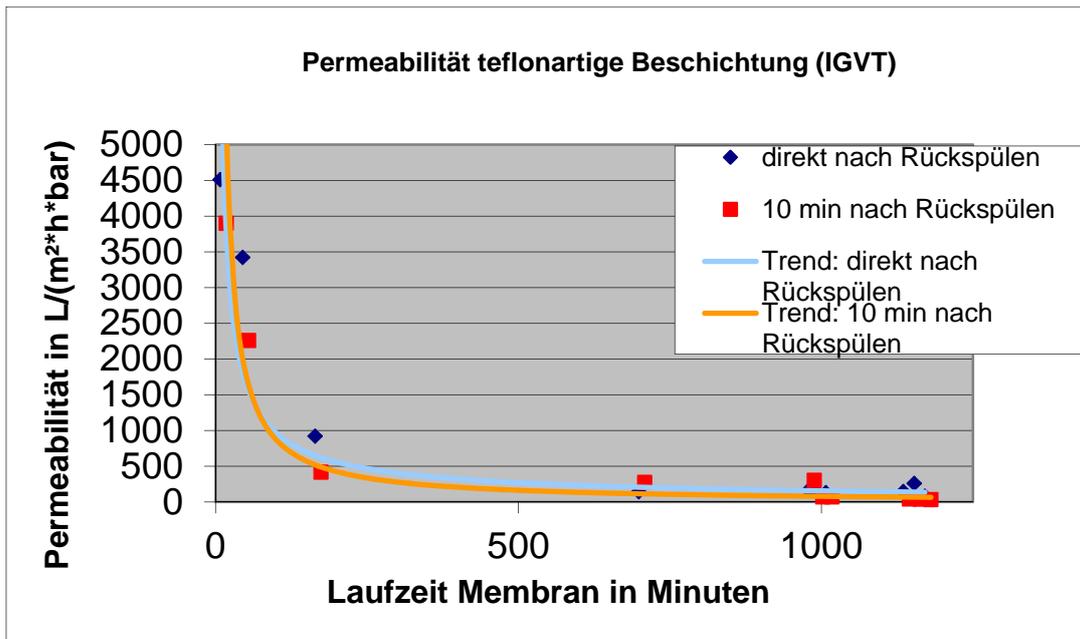


Abbildung 16: Permeabilität der Membran mit teflonartiger CHF₃-Beschichtung.

In Abbildung 16 ist die Permeabilität der teflonartigen CHF₃-Beschichtung (15 nm Schichtdicke) des IGVT wiedergegeben. Im kurzzeitigen Vergleich zur unbeschichteten Membran ist die Permeabilität nach dem Rückspülen deutlich verbessert. Nach mehreren Messzyklen ist dieser Vorteil jedoch nicht mehr feststellbar.

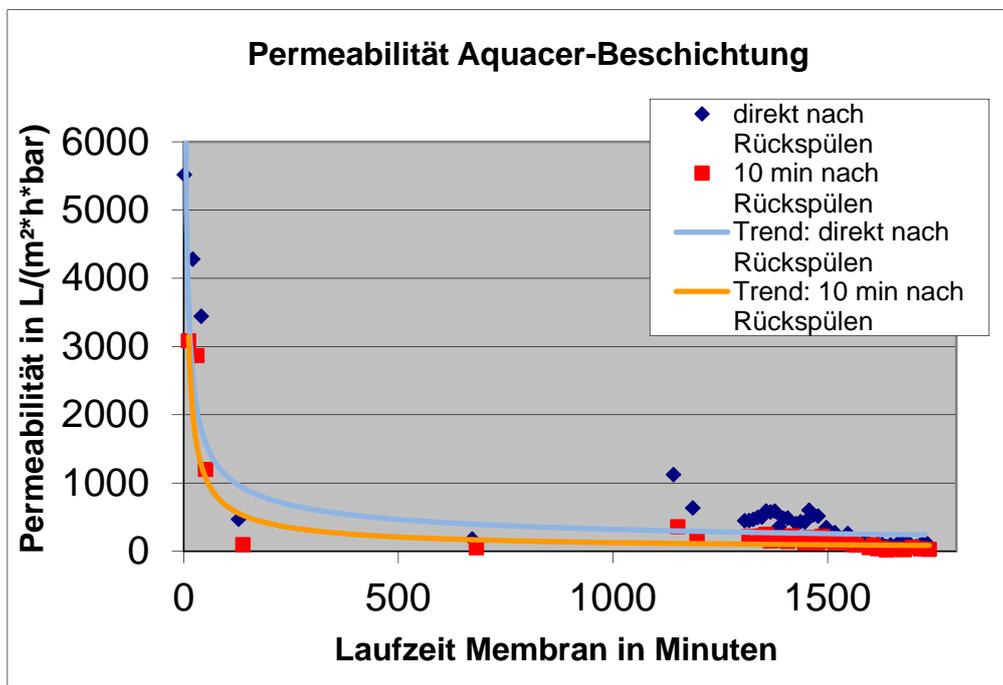


Abbildung 17: Permeabilität der Aquacer-beschichteten Membran.

In Abbildung 17 ist die Permeabilität der Aquacer-beschichteten Membran wiedergegeben. Im Vergleich zur unbeschichteten Membran werden deutlich höhere Rückspülwerte erzielt.

Am Ende der Technikumsversuche fielen die unbeschichtete und die Membran mit der teflonartigen CHF₃-Beschichtung auf einen Dauerdurchsatz von etwa 8 L/(m²h) zurück. Die

glasartig beschichtete Membran (Aquacer) hingegen erreichte immerhin einen Dauerdurchsatz von ca. 12 L/(m²h).

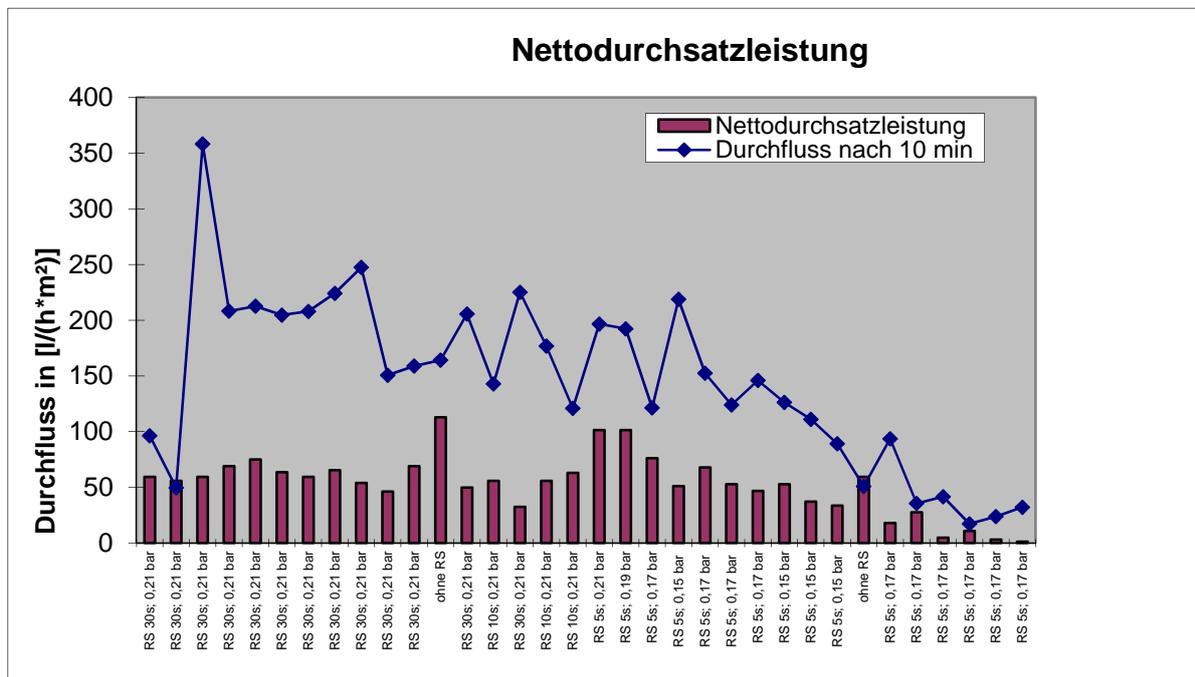


Abbildung 18: Nettoleistung in verschiedenen Betriebszuständen.

Weiter wurde der Nettodurchsatz ausgewertet um ein Betriebsoptimum zu finden (Abbildung 18). Dafür wurde die Wassermenge, die bei einer Rückspülung benötigt wurde und auch die Zeit, die eine Rückspülung in Anspruch nimmt, mit berücksichtigt. Die Auswertung ergab, dass die höchste Durchsatzmenge bei Messreihen erreicht wurde, bei denen keine Rückspülung erfolgte. Die Abkürzung RS unter dem Balkendiagramm steht für Rückspülung, die Angaben in bar sind der entsprechende Rückspüldruck. Bei Rückspülversuchen konnte hinsichtlich der Rückspüldauer weder eine Verbesserung, noch eine Verschlechterung der Durchsatzleistung festgestellt werden. Bei einer Erhöhung des Rückspüldruckes werden deutlich größere Mengen an Rückspülwasser benötigt; eine signifikante Veränderung der Durchflussleistung war aber nicht festzustellen. Schlussfolgernd kann man sagen, dass Rückspüldauer und auch Rückspülintensität möglichst gering zu halten sind, um eine maximale Wirtschaftlichkeit zu erzielen. Durch Ruhephasen der Membranen wurde eine deutliche Steigerung der Durchflussleistung festgestellt. Die Leistungszunahme durch Entspannung ist ähnlich hoch, wie sie durch Rückspülung erreicht wird. Dieser Effekt spielte jedoch nur bei längeren Ruhephasen über einige Tage eine Rolle. Aus diesem Grund ist dieses Phänomen für die Praxis kaum relevant.

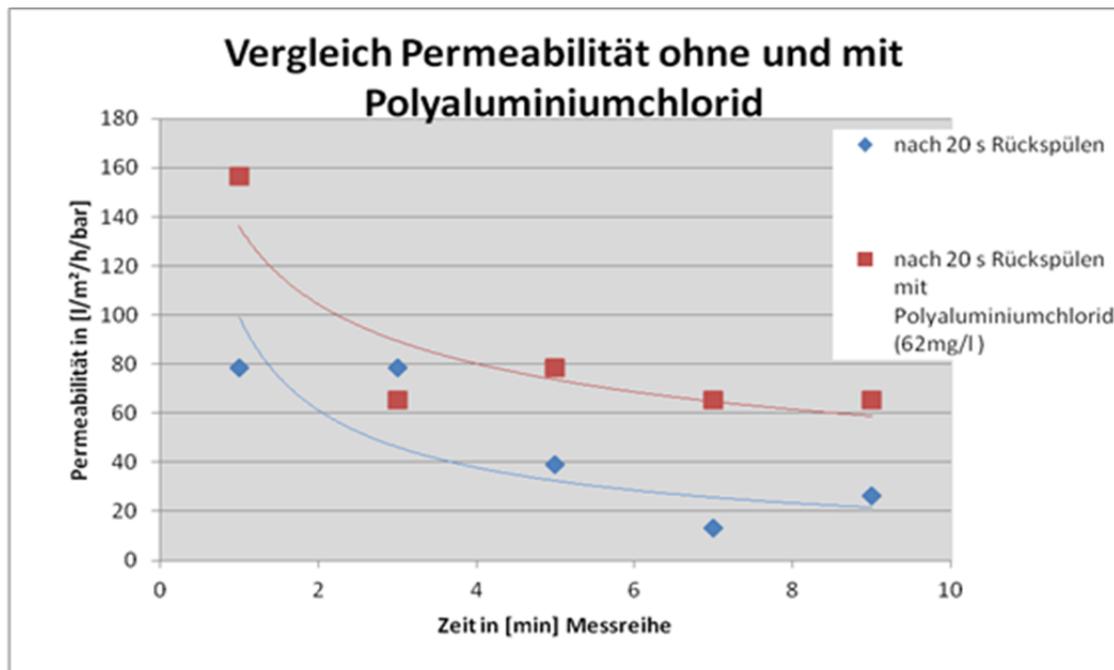


Abbildung 19: Diagramm Vergleich ohne und mit Polyaluminiumchloridzugabe.

Im Zuge der Technikumsversuche wurde auch die Auswirkung von Polyaluminiumchlorid auf die Permeabilität untersucht (Abbildung 19). Bei gleichen Randbedingungen konnte nach der Zugabe von Polyaluminiumchloridlösung auf eine Konzentration von 62 mg PAC/L eine deutliche Durchsatzsteigerung festgestellt werden.

Weitere Untersuchungen hinsichtlich des Belebtschlamm-Wasser-Gemisches wurden durchgeführt. Hierfür wurde ein Teststand mit Schlamm von 50 mL/L auf 350 mL/L und weiter auf 550 mL/L konzentriert. Erwartungsgemäß ging die Durchsatzleistung leicht zurück. Durch die Zugabe von Polyaluminiumchlorid hingegen wurde eine leichte Steigerung der Durchsatzleistung erreicht.

Arbeitspaket D: Plasmaanlage

Die Zielsetzung in diesem Arbeitspaket bestand in einer neuen Anlagentechnik, die insbesondere den Anforderungen bzgl. Wirtschaftlichkeit, Qualität, Umwelt und Prozesssicherheit Rechnung trägt.

Es wurde ein Konzept für eine semikontinuierliche Bahnwarenanlage erstellt und die Konstruktionsbasis geschaffen. Prozess- und Anlagentechnik sind bei PECVD-Prozessen sehr eng verknüpft. Während des Projektes hatte sich die beidseitig hydrophile Oberflächenmodifikation der Membranen herauskristallisiert.

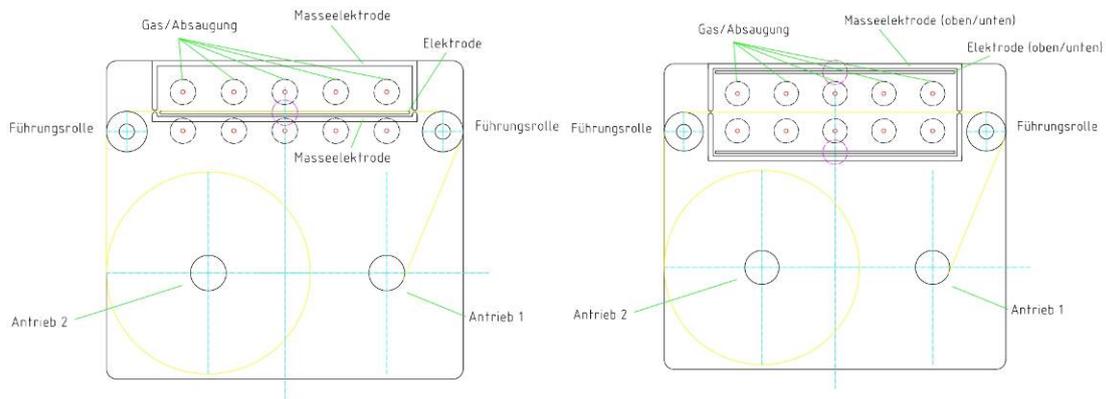


Abbildung 20: links kathodisches und rechts floating-Potential-Anlagenkonzept.

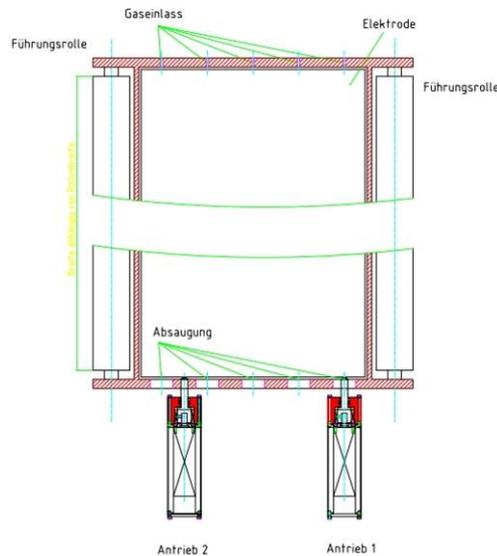


Abbildung 21: Aufsicht der semikontinuierlichen Wickeleinrichtung mit Antrieben.

Zunächst wurden zwei Anlagenkonzepte verfolgt, die auf einer RF-Gasentladung (wie sie bei Plasma Electronic und am IGVT favorisiert wird) basieren (Abbildung 20 und Abbildung 21). Beim einen Konzept wird die Membran in erster Linie von einer Seite nahe der kapazitiv gekoppelten Elektrode beschichtet (*kathodisch*). Im anderen Fall lassen sich prinzipiell beide Seiten der Membran unterschiedlich beschichten, wobei die Membran dann mit keiner der Elektroden in Kontakt kommt (*floating-Potential*). Inwieweit die zweite Lösung notwendig und machbar (unterschiedliche Precursorkonzentrationen oberhalb und unterhalb der Membran) ist, ist zukünftig noch zu klären.



Abbildung 22: Versuchsaufbau zur Plasmabeschichtung von Membranmaterial.

Aufgrund der Steifigkeit des ursprünglich favorisierten Gewebes wurden Vorversuche zum Wickeldurchmesser gefahren. Hierfür wurde ein Versuchsstand gebaut (Abbildung 22).

Diese Versuche ergaben, dass der minimale Wickeldurchmesser bei ca. 400 mm lag, was zu sehr hohen Anlagenkosten führt. Es wurde zu diesem Zeitpunkt deshalb untersucht, ob eine 3-Kammer-Batch-Anlage wie in Abbildung 23 dargestellt als Demonstrator evtl. ökonomisch sinnvoller ist:

- Wickellösung (1 m³-Einkammer-Anlage): ca. **10 m² / h** für 10 nm Schichtdicke
- Alternativ 3-Kammer-Lösung: ca. **15 m² / h** für 10 nm Schichtdicke
- Investitionskosten für Wickellösung: ca. 300'000 €
- Investitionskosten für Batch-Lösung: ca. 200'000 €

Die Batchlösung ist wirtschaftlich sinnvoller. Dies liegt an dem großen Volumenverbrauch bei Verwendung einer Wickeleinrichtung bei der Wickellösung. Die Wickeleinrichtung hat im Übrigen den Nachteil, dass unten liegende Membranschichten nur schwer gepumpt werden können und deshalb eine sehr hohe Pumpleistung für die Wickelanlage angesetzt wurde (3 Pumpstände mit einer Gesamtpumpleistung von ca. 8000 m³/h). Für die Batchlösung reicht ein Pumpstand mit etwa 4000 m³/h vollkommen aus, da die Membrane nur in einer Lage gepumpt werden müssen. Da die Pump- und Belüftungszeiten somit für die Prozesszeit keine wesentliche Rolle spielen, ist der Batch-Prozess aus wirtschaftlicher Sicht im Vorteil.

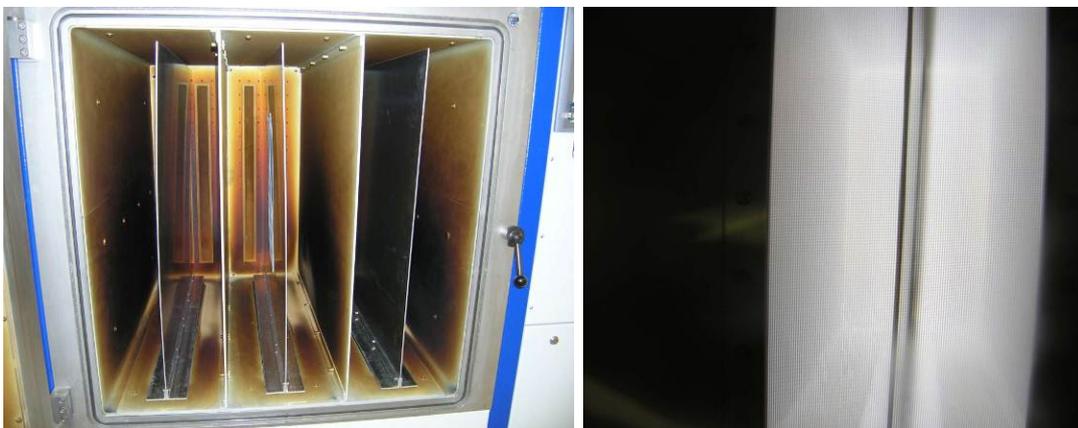


Abbildung 23: Demonstrator zur Beschichtung von ca. 4 m² in 15 Minuten.

Folglich wurde ein Demonstrator zur großflächigen Batch-Beschichtung aufgebaut (Abbildung 23).

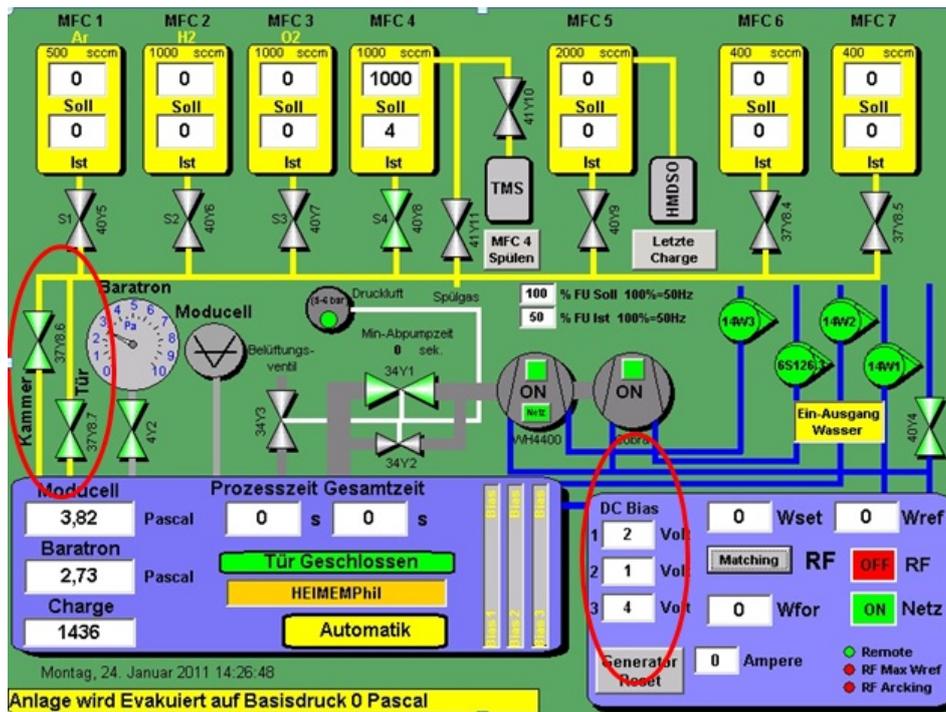


Abbildung 24: Angepasste Software-Oberfläche.

Die Steuerungs-Software, sowie Leistungs- und Gasführung mussten entsprechend angepasst werden, um eine Homogenität von 10% - Schichtdickengenauigkeit zu realisieren (Abbildung 24).

Mit Hilfe des Demonstrators konnte dann im Folgenden unter Verwendung eines anderen Precursortyps (TMDSO statt HMDSO) die Beschichtungsrate durch nochmalige Erhöhung von Gasfluss und Leistungsdichte (maximal möglich ca. $0,2 \text{ W/cm}^2$) ein weiteres Mal optimiert werden. Letzterer ist allerdings durch die Empfindlichkeit des Substratmaterials eine Grenze von ca. $0,1 \text{ W/cm}^2$ gesetzt. Bei höheren Leistungsdichten wird das Material sichtbar beschädigt (Abbildung 25).

Zusätzlich zur Optimierung des SiO_x -Prozesses, an der das IGVT maßgeblich beteiligt war, wurde auch ein CO_2 -Prozess übertragen und die Homogenität der Behandlung mittels Kontaktwinkelanalyse sichergestellt. Entgegen den Erwartungen bei reiner Oberflächenmodifikation war auch hier der Gasfluss und dessen Führung in der Kammer von entscheidender Bedeutung. Somit ergab sich dann eine aktuelle Wirtschaftlichkeitsberechnungen zu den Schichten aus dem Demonstrator, allerdings bei leicht verringerter Homogenität der Schichtdicke (20%) im Vergleich zu den vorigen Ausführungen:

Aktualisierte Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen (Aquacer hydrophil):

- Ausstoß: ca. $30000 \text{ m}^2/\text{a}$
- 3-Kammer-Lösung (Batch): ca. $18 \text{ m}^2/\text{h}$ für 10 nm Schichtdicke (im Vergleich zu den Ausführungen auf S.30 bei leicht verringerter Schichtdickenhomogenität)

- 1-Kammer-Lösung (Batch): ca. **6 m²/h** für 10 nm Schichtdicke
- Investitionskosten für Porta900: ca. 270000 € (einschichtig): -> 7,8 €/m²
- Investitionskosten für Porta300: ca. 160000 € (dreischichtig):-> 12,0 €/m²

Die treibenden Faktoren für den Preis sind in erster Linie die Personalkosten (ca. 40%) die Investitionskosten mit ca. 20% und die Precursorkosten mit ebenfalls ca. 20% der Gesamtkosten.

Zu Projektende führte die InnoWa GmbH nochmals ein neues, weniger steifes Gewebe ein, für das sich eine Wickelanlage bei sehr großen Mengen (ab ca. 100'000 m²/Jahr) wieder rechnen könnte. Für eine „Anfütterung“ des Marktes steht allerdings mit der Porta900-Anlage als Demonstrator eine völlig ausreichende Kapazität zur Verfügung.

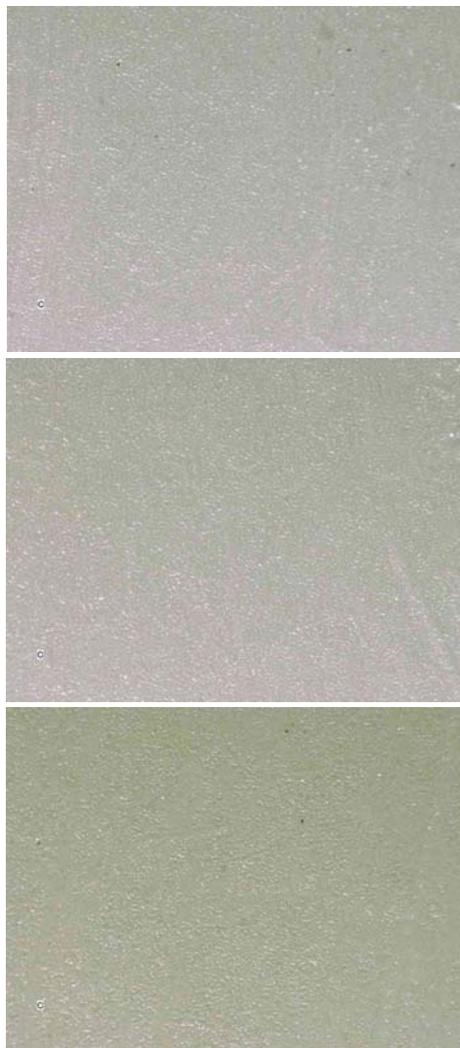


Abbildung 25: v.o.n.u.: Mikroskopaufnahmen: Membran wie erhalten, 0,1 W/cm², 0,2 W/cm².

Arbeitspaket E: Modulbau

Im Rahmen des Projekts wurde erste Membranmodulprototypen für den Einsatz zur Abwasserbehandlung im Technikumsmaßstab entwickelt. Die Membrane, die mit der Gewebeverstärkung und einem Drainagegewebe eine Einheit bildet, wurde zu einem Membrankissen gefertigt.

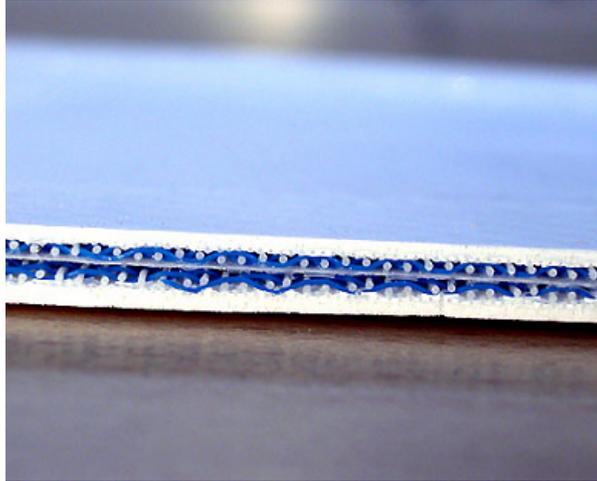


Abbildung 26: Querschnitt Membrankissen.

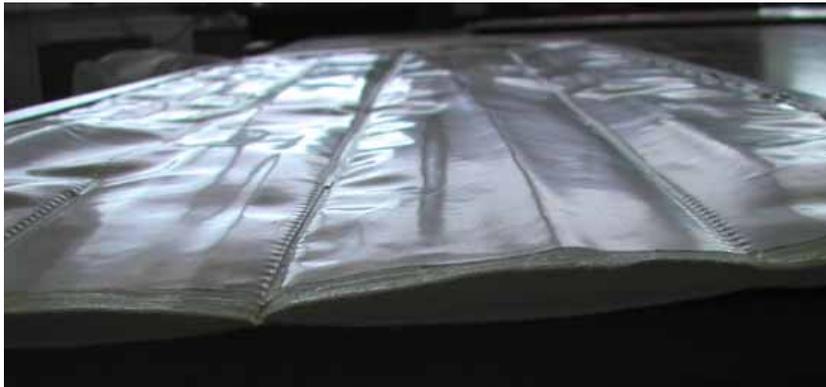


Abbildung 27: Querschnitt Membrankissen.



Abbildung 28: Membrankissen Konfektionierung.

Für den weiteren Einsatz im Demonstrator wurden aus den Membranen sogenannte Membrankissen gefertigt, die in verschiedenen Stacks eingebaut wurden. Für die Herstel-

lung der Membrankissen wurden verschiedene Technologien und verschiedene technische Gewebe verwendet bzw. angewandt. Das PP Vlies (Novatexx) hat einen Materialkostenvorteil gegenüber dem PET Monofilament von 90 %. Die weitere Verarbeitung, der Einsatz der Schweißtechnik gegenüber einer Verklebung stellt einen weiteren Vorteil in Hinblick einer Automatisierung der Herstellung der Modulkissen dar. Für den Markt sind dennoch beide technische Gewebe interessant. Das Stützgewebe PET Monofilament weist eine deutlich höhere mechanische Stabilität gegenüber dem PP Vlies auf.

- Elemente, bestehend aus gewebeverstärkte Kissen mit PET-Monofilament-Gewebe (PET Monofilament, Abbildung 26), wurden flächig Rücken an Rücken verklebt (Abbildung 27). Die Verklebung erfolgte dabei so, dass nur die obersten Textilfäden miteinander verklebt wurden und die Drainageschicht frei blieb. Die Ränder wurden ebenfalls mit Klebungen verschlossen und mit einem Schutzprofil gefasst (Abbildung 28). Ein Permeatrohr (PVC) wurde an einer Seite aufgebracht.
- Modulkissen, die als Grundgewebe ein PP Vlies (Novatexx) aufweisen, wurden thermisch bzw. Ultraschall verschweißt. Hier wurden die Membranen und der Spacer an den Rändern und in Bahnen auf längsseitig mit einer Sonotrode geschweißt, um eine bessere Stabilität gegenüber dem Druckgradienten zu gewährleisten. Das Permeatrohr wurde auch hier verklebt.

Die Membrankissen wurden nachfolgend bei der Plasma Electronic GmbH beschichtet (siehe auch Arbeitspaket F).



Abbildung 29: Porta300-Anlage zur Beschichtung der kompletten Kissen.

Für den Einsatz im Demonstratorbetrieb wurden Stacks wie in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt gebaut. Die Filtratrohre wurden verbunden. Der Rahmen wurde versteift, so dass ein Betrieb im Demonstrator möglich war.



Abbildung 30: Stack Permeatseite.



Abbildung 31: Stack mit Rahmen.

Arbeitspaket F: Demonstrator

Durch den Projektpartner InnoWa GmbH wurde mit Unterstützung von Ökoservice die Verfahrenstechnik für den Betrieb des Membrankissens konzipiert und die Konstruktion eines Membranstacks geplant, und beides anschließend aufgebaut.

Für die Erprobung der Plasmabeschichtungen wurden verschiedene Mustermembranen gefertigt Plasma Electronic und IGVT zur Verfügung gestellt. Die Plasmapolymerisation

wurde mit SiO_x-Beschichtungen und PTFE-artigen Beschichtungen hergestellt. Hieran wurden die optimalen Beschichtungsbedingungen bestimmt und im fortlaufenden Projekt auf Membrankissen übertragen.

Für den Einbau in den Demonstrator wurden danach Stacks mit Membrankissen angefertigt. Die Membrankissen wurden so angeordnet, dass eine Verblockung zwischen den Membranfahnen nicht möglich ist. Filtratseitig wurde die Verrohrung in einem Filtratsammelrohr zusammengefasst.

Die Testung des Demonstrators erfolgte danach durch den Einbau bei der Gaststätte „Deutsches Haus“ durch die Firma Ökoservice.

Die Schritte zur Erstellung des Demonstrators sind im Folgenden genauer ausgeführt.

Konstruktion, Bau und Inbetriebnahme einer Flachmembranziehanlage

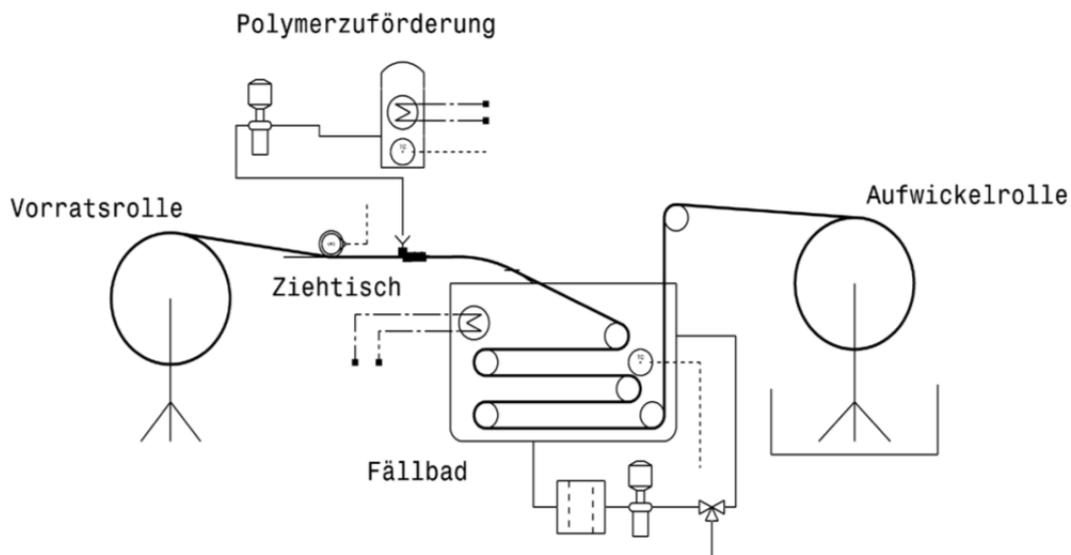


Abbildung 32: Fließbild Flachmembranziehanlage.

Bei der Konzeption der Anlage (Abbildung 32) wurde auf eine große Variabilität in Bezug auf die Anpassung von Herstellungsparametern Wert gelegt. So können die Fallbadtemperatur, Ziehgeschwindigkeit, Membranschichtdicken, Feuchtigkeit sowie die Polymertemperatur separat gesteuert und geregelt werden.

Die Konstruktionsarbeiten der kontinuierlichen Versuchsanlage umfassen:

- Fäll- und Nachbehandlungsbecken
- Mechanische Konstruktionen: Transport- und Aufwicklungssysteme, Polymerfördersystem, Rakeleinheit, Feuchtigkeitseinheit
- Elektrische Konstruktion
- MSR und Anlagensteuerung

Für die Inbetriebnahme wurden die Parameter aus den Laborversuchen auf die Pilotanlage übertragen. In den verschiedenen Regelkreisen wurden die Parameter wie Ziehgeschwin-

digkeiten, Temperaturen und Konzentration im Fällbad sowie die Klimabedingungen variiert. Die so hergestellten Membranen konnten unter gleichbleibenden Bedingungen gezogen werden.

Funktionsbeschreibung

Die Hauptkomponenten der Folienziehanlage sind: jeweils eine Vorrats- und Aufwickelrolle, ein Fällbad; ein Ziehtisch, eine Rakeleinheit, ein Polymerbehälter sowie eine Klimaeinheit. In dem Produktionsprozess wird ein Grundgewebe auf der Vorratsstrommel vorgelegt. Das Gewebe wird über den Ziehtisch durch das darunterliegende Fällbad auf die Aufwickelrolle gewickelt. Die Beschichtung mit dem Polymer erfolgt auf dem Ziehtisch. Hier ist ein Ziehkasten mit einer justierbaren Rakel montiert. Das Polymer wird aus einem Vorratsbehälter mithilfe einer Förderpumpe in den Ziehkasten gefördert. Unmittelbar nach der Beschichtung durchläuft das beschichtete Gewebe eine Klimakammer, danach wird die Membrane im darunterliegenden Fällbad ausgefällt. Die gefertigte Membrane wird auf die Aufwickeltrommel gewickelt. Die weitere Verarbeitung erfolgt von Hand.

Dieser kontinuierliche Beschichtungsprozess verfügt über folgende Regelkreise.

- Geregelte Transportgeschwindigkeit des Gewebes
- Füllstandkontrollierte Polymerzuführung
- Temperaturregeltes Polymer
- Kontrollierte Klimabedingungen
- Temperaturregeltes Fällbad
- Höhenjustierbare Rakel im Ziehkasten

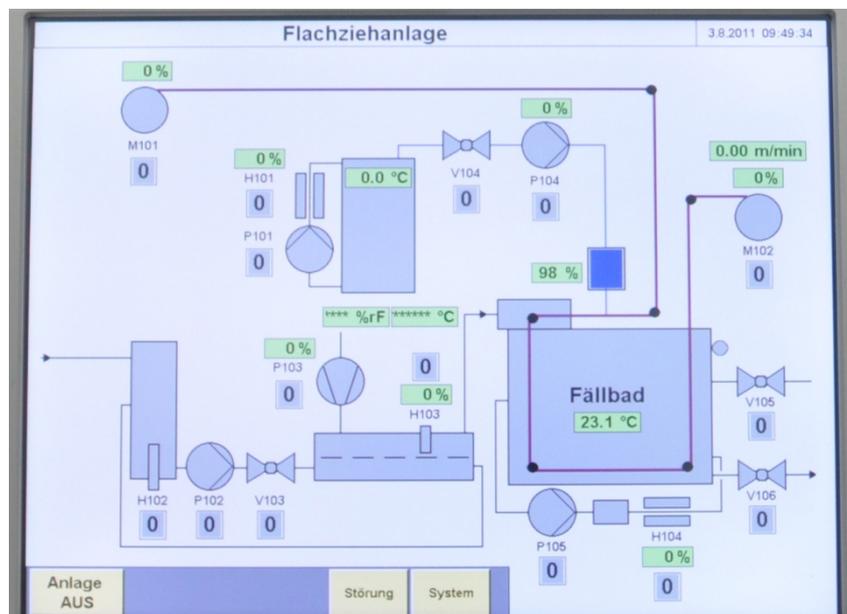


Abbildung 33: Visualisierung Flachmembranziehanlage.

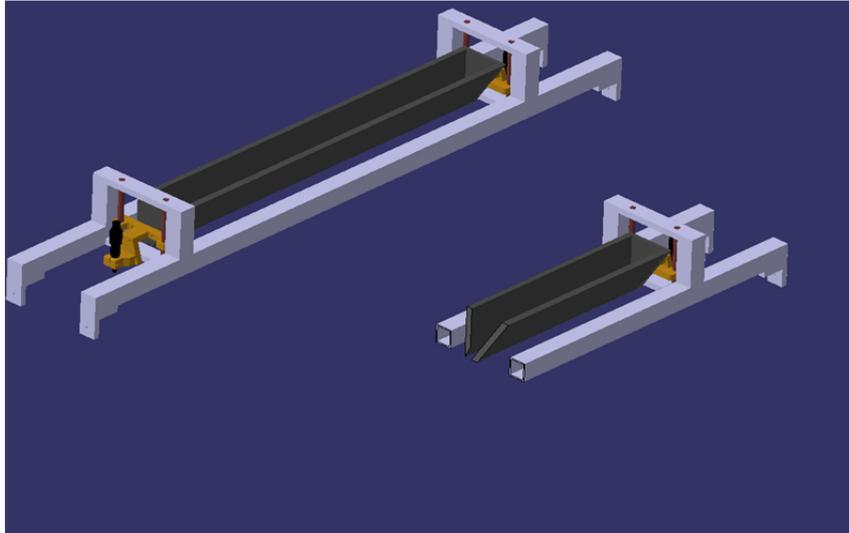


Abbildung 34: Raket-Flachmembranziehanlage.



Abbildung 35: Vorlegetrommel Flachmembranziehanlage.



Abbildung 36: Aufwickelrollen Flachmembranziehanlage.

Plasmaanlage

Die fertig konfektionierten Membrankissen konnten aufgrund ihrer Geometrie nicht auf der ursprünglich geplanten Plasma-Demonstratoranlage beschichtet werden (diese wurde für die einseitige Behandlung von Membranmaterial optimiert).



Abbildung 37: Porta300-Anlage zur Beschichtung der kompletten Kissen.

Deshalb wurde eine bei Plasma Electronic vorhandene Anlage eigens für diesen Zweck umgerüstet und der Prozess iterativ angepasst wie in Abbildung 37 dargestellt ist. Die Verwendung von komplett gefertigten Membrankissen hatte den Vorteil, dass die aufgebrauchte Schicht nicht durch weitere händische Bearbeitungsschritte beschädigt werden können.

Demonstrator-Membranmodul und Praxistests

Das Demonstrator-Membranmodul für die Kleinkläranlage Deutsches Haus wurde vor dem praktischen Einsatz im Technikum mit Belebtschlamm erprobt, um unter anderem die optimale Rückspülintensität herauszufinden. Da es sich bei dem Modul um einen empfindlichen Prototypen handelt, musste der Rückspüldruck möglichst klein gehalten werden. Nach Vorgabe von Plasma Electronic sollte dieser nach Möglichkeit bei 0,01 bar liegen, da es sich um einen empfindlichen Prototyp handelt. Es zeigte sich jedoch, dass ein Druck von mindestens 0,05 bar benötigt wird, um die Kammern des Membrankissens zu füllen. Der Rückspüldruck wurde schließlich auf 0,07 bar festgelegt, da sonst keine effektive Rückspülung zu erwarten war. Als Folge wurde eine Rückspüldauer von mindestens einer Minute benötigt um die Kammern vollständig zu füllen. Zur Festlegung der Rückspüldauer und –intensität würde ein großer Plexiglasbehälter mit Leitungswasser befüllt (gelbe und rosane Kurve in Abbildung 38) und später mit Belebtschlamm angereichert (türkisene Kurve). Um ein vollständiges Rückspülen unter allen Umständen zu gewährleisten wurde für die weiteren Versuchen 2 Minuten als Rückspüldauer festgelegt.

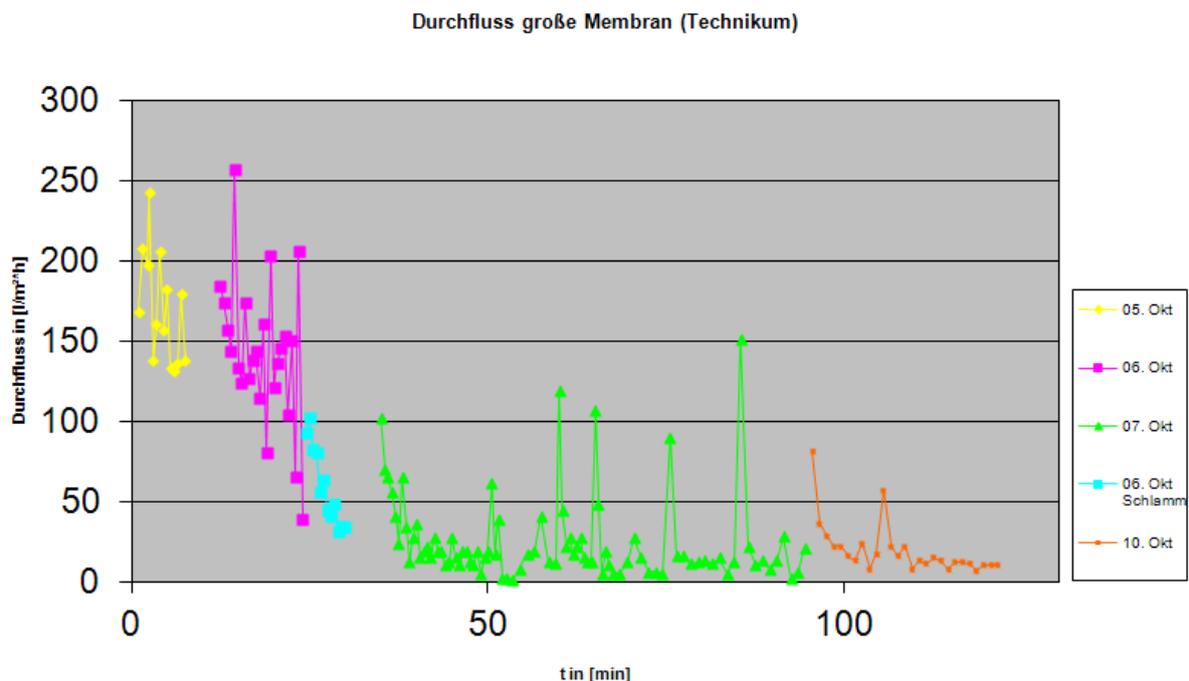


Abbildung 38: Durchflüsse des großen Membranmoduls im Technikum.

Die Ergebnisse der großen Membranen waren hinsichtlich der grundsätzlichen Wirksamkeit des Rückspülens denjenigen der kleinen Membranen (Abbildung 15) ähnlich. Jedoch ist die Durchsatzleistung der großen Membran selbst bei der Verwendung von Klarwasser deutlich geringer als die der kleinen Membran zu einem vergleichbaren Gebrauchszeitpunkt. Dies liegt mit aller Wahrscheinlichkeit an der ungünstigeren Geometrie: Das Länge-zu-Breite-

Verhältnis bei der großen Membran ist 2,6:1 im Gegensatz zu 1,4:1 bei der kleinen Membran. Die Sammelleitung für das Permeat befindet sich dabei jeweils an der kürzeren Seite, wodurch das Permeat bei den großen Modulen einen längeren Weg durch den Abstandhalter zurücklegen muss, was mit einem hohen Druckverlust einhergeht.

Das Modul 1 mit drei Membrankissen wurde anschließend im Belebungsbecken der Kläranlage am Deutschen Haus installiert und in Betrieb genommen. Die dauerhafte Durchsatzleistung pendelte sich bei etwa 12 L/(m²h) ein. Nach etwa 20 Betriebsstunden wurde das Membranmodul einer Sichtkontrolle unterzogen um zum einen die Foulingschicht zu betrachten, zum anderen aber auch um die Membran auf eventuelle Schäden zu kontrollieren, da im Permeat vereinzelte Schlammflocken beobachtet worden waren. Bei der Betrachtung der Foulingschicht fiel auf, dass die Belüftungsweise nicht optimal ist. So wurden vermutlich die Luftströme der Modulbelüftung von der Hauptbelüftung im Belebungsbecken zum Beckenrand gedrängt, wodurch sich ein unsymmetrischer Foulingabrieb zwischen den Membrankissen ergab. Der Abstand zwischen den Membrankissen ist mit ca. 8 cm relativ groß. Diese Problematik würde bei einer engeren Modulbauweise nicht oder weit weniger stark auftreten. Nach der Foulingbegutachtung wurden die Kissen mit einem frei fallenden Wasserstrahl abgespült.



Abbildung 39: Delamination nahe einer Schweißnaht.

Eine bereits bestehende Leckage wurde dabei erfasst und vergrößerte sich um ein Vielfaches (Abbildung 39). Diese Schadstelle wurde im Technikum seziiert und näher betrachtet. Hierbei wurden mehrere Beschädigungen festgestellt. Hauptschwachpunkt für große Leckagen stellte vor allem die Schweißnaht dar. Bei der Sektion wurden innerhalb sämtlicher Kissen Belebtschlammrückstände festgestellt, welche auf diese Defekte zurückzuführen sind.

Um die Messungen fortführen zu können, wurde das Modul 1 mit seinen 3 defekten Membrankissen durch das Modul 2 mit 2 neuen Membrankissen ersetzt und die Messungen fortgesetzt. An dem Modul 2 traten die Schäden nicht auf. Die Durchflusswerte sind im Folgenden diskutiert.

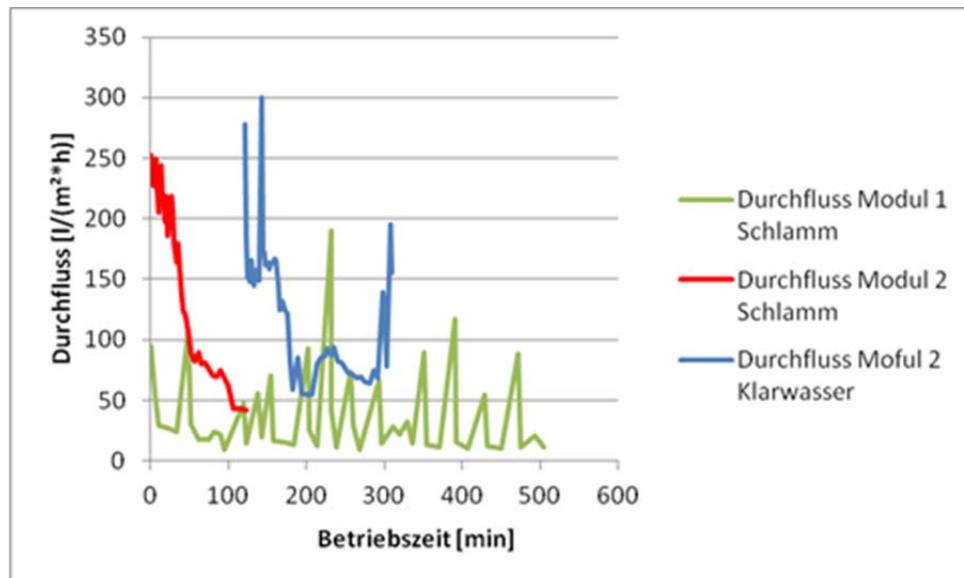


Abbildung 40: Durchflüsse der großen Membranmodule am Deutschen Haus.

Bei der Messung mit dem Modul 1 sind relativ hohe Durchflusswerte direkt nach der Rückspülung von etwa 100 L/(m²h) aufgefallen (Abbildung 40, grüne Kurve). Diese mussten bei der Auswertung aber in Zweifel gezogen werden, da sich beim Rückspülen die Membrankissen mit Rückspülwasser auffüllen und somit die erste Messung verfälscht wird. Um die Messgenauigkeit zu verbessern wurde das Volumen des Wassers ermittelt, das bei der Rückspülung aufgrund des Aufblähens des Membrankissens in demselben verbleibt und im Anschluss die Messung verfälscht. Hierfür wurde der Inhalt des Rückspülbehälters mit Methylblau eingefärbt und bei der ersten Messung das Volumen des verfärbten Wassers ermittelt. Aufgrund der unscharfen Trenngrenze konnte die Menge selbst durch mehrmalige Messung nur geschätzt werden. Die Schätzung ergab ein Volumen von etwa 30 Litern. Diese 30 Liter wurden bei der Auswertung und Messung mit dem Modul 2 mitberücksichtigt, wodurch sich eine deutlich glattere Durchflusskurve als bei Modul 1 ergab (vgl. rote und grüne Kurve in Abbildung 40). Weiter wurde an der Kläranlage am Deutschen Haus der Durchfluss in der Klarwasserphase gemessen (blaue Kurve in Abbildung 40). Dazu musste die Belüftung zur Erzeugung der Cross-Flow-Strömung ausgeschaltet werden, da die nur am Ende der Absetzphase und während des Klarwasserabzugs möglich war. Trotz fehlender Cross-Flow-Strömung ist der Durchsatz in der Klarwasserphase um ein Vielfaches höher.

Insgesamt zeigte sich, dass das Konzept der Membranfiltration mit Antifouling-ausgerüsteten Membranen zielführend ist. Das im Demonstratormodul 1 beobachtete Schichtversagen kann durch verschiedene Ursachen entstanden sein. Das Versagen trat besonders im Bereich von Schwachstellen auf (Schweißnähte) und kann auf lokale Überlastung zurückgeführt werden. Das Modul 2, welches über den Projektzeitraum hinaus in

Betrieb ist, wies diese Mängel nicht auf. Die an dem Demonstrator realisierten niedrigen Rückspüldrücke, die niedriger als die derzeit üblichen Rückspüldrücke sind, tragen zu dem Ziel der Energieersparnis des Filtrationsverfahrens bei. Wie auch gezeigt werden konnte ließe sich die Leistung des Gesamtsystemes durch Fällungszusätze weiter verbessern.

Zusammenfassung:

Die Nanopartikel in den Mixed-Matrix Membranen des IGVT zeigen einen positiven Einfluss auf die Wasserpermeabilität und die CNTs zeigen einen positiven Effekt auf Membranen mit relativ dichter Trennschicht. Ohne Nanopartikel fiel die Wasserpermeabilität geringer aus. In allen Fällen zeigte die Ausdampfzeit im kontrollierten Umfeld (Klimaschrank) einen großen Einfluss auf die Membranomorphologie und Permeabilität. Belebtschlammfiltration zeigt einen zeitabhängigen Flussabfall und nach der Rückspülung wurde der Volumenfluss signifikant erhöht.

Mit Hilfe der Ergebnisse des IGVT und eigener Arbeiten konnte bei Innova eine Membran- ziehanlage in Betrieb genommen werden, mit der im Rahmen des Projektes kontinuierlich Membrane von Rolle zu Rolle hergestellt wurden. Membranen aus dieser Herstellung wurden anschließend beim IGVT und bei der Plasma Electronic über Plasmaprozesse mit Anti-fouling-Beschichtungen ausgerüstet. Anschließend wurde diese Membrane hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht.

Die Benetzungsanalysen zeigen das zu erwartende Verhalten für den jeweiligen Schichttyp. Die Oberflächenchemie entspricht ebenfalls den Erwartungen und es lässt sich eine Verminderung des Membranfoulings feststellen. Die Oberflächenmodifikationen waren somit erfolgreich und wurden auf Membrane appliziert, welche durch die Firma Ökoservice Praxistests unterzogen wurden.

Im Technikum auf dem Werksgelände der Ökoservice GmbH und an der kleinen Kläranlage am Deutschen Haus konnten die Versuchsmembranen mit unterschiedlicher Membranoberflächenbehandlung erfolgreich auf Fouling, Rückspülbarkeit und Durchflussverhalten getestet und verglichen werden. Besonders die im Projekt entwickelte glasartige Beschichtung erwies sich dabei als die leistungsfähigste was Foulingverhalten, Rückspülbarkeit und Durchflussverhalten anbelangt. Es ließ sich eine Erniedrigung des Rückspüldruckes umsetzen, was zur Energieersparnis des Systems beiträgt.

In weiteren Versuchen erwies sich Fällungsmittel als sehr wirksames Mittel, um die Leistung der Membranen zu verbessern. Weiter konnten Relationen zwischen dem Belebtschlamm/Wassergemisch und dem Membranflux ermittelt werden. Ein Membranbetrieb in der Klarwasserphase erwies sich hier als möglicher neuer Ansatzpunkt im Kleinkläranlagenbereich, um die Membranleistung zu erhöhen, die nötige Betriebssicherheit zu gewährleisten und die Wartungsintensität zu verringern.

5. Verwertung

Die Ergebnisse dieses Projekts kommen der Region Baden-Württemberg zugute, zum einen besteht hohes Marktpotential innerhalb Europas, zum anderen aber auch auf dem globalen Markt: Dezentrales und effizientes Wassermanagement spielt bereits heute eine sehr wichtige Rolle in allen ländlichen Regionen in Industrie- und Entwicklungsländern. Während der Projektlaufzeit sind keine Entwicklungen anderer Verbände bekannt geworden die der Verwertung im Wege stehen könnten.

5.1. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Membrankläranlagen

Der Bedarf an Kleinkläranlagen nimmt beständig zu, da der Bedarf an sauberem Wasser weltweit enorm steigt. Der Trend geht dabei in Richtung der Wiederverwendung von gereinigtem Abwasser, was insbesondere im Hinblick auf die Membrankläranlagen interessant ist. Anwender sind dabei sowohl Industrie als auch Kommunen und private Einrichtungen. Allein in Deutschland beträgt der Bedarf an Kleinkläranlagen ca. 1,5 Mio., davon ca. 5 % mit Entkeimung (entspricht 75.000 Anlagen). Der zukünftige Bedarf an Grauwassernutzungsanlagen geht in die Millionen (Einsparung der Trink- und Abwassergebühr). Ein noch weitaus größerer Markt wird sich in den Entwicklungsländern bieten.

Der Wettbewerb ist dabei überschaubar. Der Hauptanbieter ist die Fa. Huber AG, Berching, die im In- und Ausland tätig ist.

Die Fa. Ökoservice plant, dass die von ihr bereits entwickelte (und beschriebene) Anlagentechnik sowie auch die Kombination der BioTopp-SBR-Anlage mit der Membraneinheit von ihr zum Patent angemeldet wird bzw. sie die Rechte für sich beansprucht (System in Möhra). Diese Systeme werden direkt von Ökoservice vermarktet, während die zu entwickelnde Membrantechnik und andere neue Ideen gemeinsam vermarktet werden. Selbstverständlich ist Ökoservice für eine Kooperation, was ihre BioTopp-Membransysteme betrifft offen.

Insgesamt bieten sich auf diesem Gebiet für die Fa. Ökoservice hervorragende Verwertungschancen und damit verbunden große Entwicklungschancen im Hinblick auf Umsatz und Personal.

Membranen

Die mit Hilfe des hier beantragten Forschungsvorhabens entwickelte Hochleistungsmembran soll für die Anwendung in der Abwasserbehandlung zeitnah verwertet werden. Sie hebt sich von den bisher benutzten Membranen durch höhere Wirksamkeit ab, welche im Wesentlichen durch zwei Gründe gegeben ist:

- wesentlich bessere Transporteigenschaften in den zu behandelnden Medien, was den Einsatz geringerer Membranflächen erlaubt bei gleichbleibender hoher Leistung
- weitere Kostenreduzierung durch verringerten anlagentechnischen Aufwand, durch Erreichen einer hohen Permeation bereits bei sehr kleinen Drücken.

Ergebnis der durchgeführten Versuche zeigt das Erreichen einer hohen Permeation bei Drücken ab 0,3 bar. Plasmapolymersierte Proben weisen ein wesentlich verbessertes Anti-foulingverhalten auf. Zum einen erreicht diese so modifizierte Membrane eine höhere Permeation gegenüber den auf Markt zur Verfügung stehenden Membranen. Diese Filtrationsleistung ist nach den Rückspülzyklen reproduzierbar. Mit diesen Membranen wird neben der Minimierung der Anlagenkosten, beispielsweise die Verwendung kleiner Pumpen bzw. dem Betrieb der Membrane ausschließlich mit hydrostatischen Drücken ein energieeffizienter Einsatz möglich. Neben dieser Effektivitätssteigerung bei der Filtration von Abwässern wird die Membrane auch durch Energie- und Materialeinsparung einen positiven Beitrag zur Umweltentlastung leisten. Letztendlich ergeben sich durch diese Membranen sowohl verringerte Investitions- als auch geringere Betriebskosten, was den Marktzugang beschleunigen wird.

Ein großes Marktpotential diese Membrananlagen liegt beim weltweiten Einsatz in Gebieten, die über keine zentralen Abwasserstrukturen verfügen. Gerade dort sind wartungsarme und kostengünstige Lösungen gefragt. Neben der hier speziell betrachteten Abwasserbehandlung bieten sich zukünftig weitere Anwendungsfelder für diese neuen Hochleistungsmembranen an für verschiedene Filtrationsanwendungen im industriellen Bereich wie Chemie, Pharma, Lebensmittel, Umwelttechnik und Maschinenbau an, wo ähnliche Fragestellungen von Bedeutung sind und wo eine Verwertung mit geringfügigen anwendungsbezogenen Anpassungen möglich ist.

Speziell für die entwickelte Membran wird ein Marktpotenzial im Bereich der Membranbioreaktoren (MBR-Anlagen) gesehen. In Europa sind in diesem Bereich 670.000 m² (2005) an Membranfläche verbaut, davon 630.000 m² von KUBOTA und ZENON, in Europa liegt nach Schätzungen das Marktpotenzial an Membranfläche bei weiteren 500.000 m² in den nächsten Jahren. Die Membranen haben in der Regel Standzeiten von einem Jahr [47]. Ziel ist es, neue Anlagen und die bestehende Anlagen mit den neuentwickelten Hochleistungsmembranen auszustatten.

Zielkunden im Abwassersegment sind neben einer Vermarktung mit Fa. Ökoservice und weiteren Anlagenbauern von MBR-Anlagen, wie Huber, Norit, Puron und Membranhersteller wie KUBOTA und weiteren OEM's.

Zielkunden im Lebensmittelsegment sind im Bereich Wein-, Bier- und Buntsäfte.

Die InnoWa ist in den vergangenen Jahren nach Umstrukturierung Ende 2007 ständig im Wachsen begriffen. Die Anpassung der Organisations- und Personalstrukturen ging bisher mit dem gewachsenen Auftragsvolumen einher.

Plasmatechnik

Der Beitrag der Plasmatechnik zur Verwertung besteht vor allem in der Bereitstellung einer praxistauglichen Prozess- und Anlagentechnik zur Beschichtung von Membranmaterialien als Bahnware. Ohne diesen Beitrag, d.h. geeignete Prozesse und Anlagen, ist eine Umsetzung der geplanten Beschichtungen in den Serienprozess unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit und des Maschinenumfeldes beim Anwender kaum möglich.

Plasma Electronic entwickelte im Rahmen des Vorhabens eine praxistaugliche Prozess- und Anlagentechnik zur Beschichtung von Membranmaterialien als Batch- oder Bahnware. Dabei entstanden zwei Anlagenkonzepte:

- mit Wickelvorrichtung zur Beschichtung flexibler Membranen
- als Batchanlage zur Beschichtung relativ starrer Membranen

Ferner wurde die Beschichtung der Membranen in der erforderlichen Qualität unter anwendungstauglichen Bedingungen technisch und wirtschaftlich nachgewiesen.

Das neue Beschichtungsverfahren und die Anlagentechnik wiesen somit im Projekt ihre Eignung zur Herstellung neuer Hochleistungsmembranen nach, die in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden sollen. Die von Plasma Electronic entwickelte Plasmaanlage stellt eine Neuheit zur Erzeugung entsprechend modifizierter Membranmaterialien dar.

Vorteile für Anwender ergeben sich aus der gezielten Beschichtungs- und damit Eigenschaftsmodifizierung, um damit neuartige Filtereffekte zu erzielen. Darüber hinaus bieten sich weitere Anwendungsbereiche an. Somit bestehen gute Erfolgsaussichten, entsprechende Membranmaterialien nach Projektabschluss unter Serienbedingungen zu beschichten und Anlagen hierzu zu vermarkten.

Die Umsetzungs- und Transferstrategien von Plasma Electronic GmbH bestehen in der Herstellung und Vermarktung von entsprechenden Plasmaanlagen und der Durchführung von Beschichtungen im Dienstleistungsauftrag.

Durch den im Projekt realisierten Demonstrator einer Batch-Anlage bestehen gute Voraussetzungen für die tatsächliche Anwendung der neuen Lösung in der Praxis. Es können zunächst im Dienstleistungsauftrag Beschichtungen durchgeführt und so der technische und wirtschaftliche Nachweis in der Praxis erbracht werden. Die hierbei gerade bei den überwiegend mittelständisch orientierten Anwendern bestehenden Hürden zum Kauf einer Anlage können so einfacher überwunden werden.

Das Projekt schafft somit die Grundlagen für eine wirtschaftliche Nutzung der Ergebnisse nach Abschluss und die Basis für eine erfolgreiche Vermarktung.

Der breite Start der Vermarktung erfolgt nach erfolgreichem Abschluss in 2012. Erste Umsätze werden ab 2012 erwartet. Es ist geplant in 2012 eine Beschichtungsanlage zu verkaufen. In den darauf folgenden Jahren sollen Stückzahl und Umsatz gesteigert werden. Parallel dazu werden Umsätze mit Dienstleistungsbeschichtungen erzielt, die einem weiteren Ausbau dieses Geschäftsbereichs dienen sollen. Bei Erreichen dieser Ziele führt das Projekt so zu einer Festigung der bestehenden Arbeitsplätze und Schaffung neuer Arbeitsplätze.

5.2 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Bis zum Ende des Projektes konnte die prinzipielle Machbarkeit des vorgelegten Konzeptes gezeigt werden. Es ist vorgesehen, innerhalb des ersten Jahres nach Projektende erste Anlagen (Membrankläranlage, Plasmabeschichtungsanlage) an ausgewählte Anwender zu verkaufen. Der Marktzugang der beteiligten Firmen schafft sowohl hierfür, als auch die an-

schließende breite Verwertung, hervorragende Grundlagen. Es sind somit gute Voraussetzungen für eine direkte Verwertung der Ergebnisse nach Projektabschluss gegeben.

Aus den Projektergebnissen erwarten die beteiligten Firmen einen Ausbau ihres Stammgeschäfts, d.h. die Projektierung von Membrankläranlagen, die Vermarktung von Membranmodulen und den Verkauf von Beschichtungsanlagen mit geeigneten Beschichtungssystemen. Nach Abschluss sind deshalb gezielte Besuche bei Anwendern, die Teilnahme an Symposien und Messen, die Erstellung von Fachartikeln und die Durchführung eigener Kundenveranstaltungen vorgesehen. Zur Unterstützung der Verwertung werden auch Publikationen im Internet und weitere Maßnahmen genutzt, die einer breiten Umsetzung am Markt dienen.

Das IGVT wird die in diesem Projekt gewonnen Erkenntnisse zukünftig auf vielfache Weise nutzen. Das IGVT verwertet seine Ergebnisse nicht durch eigene Produktion oder eigenen Vertrieb. Projektergebnisse dienen jedoch als Grundlage für zukünftige weitere Projekte. So werden die Erkenntnisse zur Plasmamodifizierung zukünftig auch für andere Membranen (z.B. für die Meerwasserentsalzung) genutzt. Hier wurde bereits erfolgreich ein neues von der EU gefördertes Projekt initiiert. Die in diesem Projekt erarbeiteten Ergebnisse stellen für das IGVT einen wichtigen Zwischenschritt auf dem Weg von grundlagenorientierten Arbeiten zur konkreten Umsetzung in die Praxis (Technologietransfer) dar. Die Ergebnisse bilden die Basis für weitere Aufträge aus der Wirtschaft und damit zur konkreten Umsetzung in neue Materialien, Produkte oder Verfahren. Für die Akquisition zukünftiger Projekte werden die Ergebnisse in Abstimmung mit den beteiligten Firmen in entsprechenden Journalen und auf Konferenzen (s.a. 5.3. Veröffentlichungen) wissenschaftlich verwertet. Eine Verwertung erfolgt aber auch über den Transfer dieses Know-hows auf neue Forschungsfelder, die in Form von industrienahen und auch öffentlich geförderten Projekten erschlossen werden sollen. Neben neuen Membrananwendungen (z.B. Übertragung auf andere Membrangeometrien, dichte Membranen), sollen diese Erkenntnisse z.B. für den Bereich der Verbundwerkstoffe oder Hochleistungsoberflächen genutzt werden.

Bei Plasma Electronic sollen nach Projektabschluss zunächst weitere Versuche bei den Partnern und anderen Anwendern durchgeführt werden, für die weitere Membranmuster in unterschiedlicher Konfiguration beschichtet werden. Ziel ist es, die neue Beschichtung unter Praxisbedingungen weiter zu testen und zu validieren. Im nächsten Schritt soll dann eine großtechnische Plasmaanlage geplant, konstruiert, gebaut und vermarktet werden. Diese Arbeiten werden im eigenen Kostenaufwand bzw. Kundenauftrag geleistet, sobald entsprechende Anfragen vorliegen. Parallel dazu wird die neue Anlagentechnik, beispielsweise auch durch Veröffentlichungen in Fachzeitschriften, Ausstellung auf Messen und im Internet, beworben, um so einen ersten Anlagenverkauf im Zielmarkt vorzubereiten.

5.3. Veröffentlichungen

Poster auf Fachkonferenzen:

Poster 1:

Moller, B.P., Vohrer, U., Hirth, Th., **High Tech Membranes of CNT Polysulfone Composites**, E-MRS 2010 Spring Meeting, 7.-11.06.2010, Strasbourg, Frankreich

Poster 2:

Moller, B.P., Vohrer, U., Hirth, Th., **High performance polymer nanofiltration membranes produced by optimizing dispersions of Multi Walled Carbon Nanotubes**, NT10: Eleventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 27.06.2010 - 02.07.2010, Montreal, Kanada

Poster 3:

Roelofs, K.S., et al., **Surface modification of mixed matrix membranes for the reduction of fouling**, ICOM – 2011; International Congress on Membranes and Membrane Processes, Amsterdam, Netherland, 23.-29. July 2011.

Poster 4:

Roelofs, K.S., et al., **Development Of Novel High-Performance Membranes For Filtration**, in 6th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water & Wastewater Treatment - 2011: 4-7 October 2011, Eurogress Aachen, Germany.

6. Referenzen

- [1] Dohmann M.; Melin T.; „Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung“ Klenkes, Aachen 2001.
- [2] M. Dosmar, “Could Membrane Fouling Be a Thing of the Past?”, *BioProcess International* 3(2): pp 62-66 (February 2005).
- [3] G. Amy, “Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes”, *Desalination* 231 (2008) 44–51.
- [4] K. S. Roelofs, T. Hirth, T. Schiestel, The Behavior of Silica-modified Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) in Ethanol-Water Systems, *Journal of Membrane Science* (submitted).
- [5] M. Müller, C. Oehr: „Plasmaoberflächenbehandlung von Hohlfasermembranen für die Blutwäsche“, *Galvanotechnik* 98/1 0,2007, S. 2516-520.
- [6] Yan, L., et al., Effect of nano-sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance, *Journal of Membrane Science*, 2006, 276(1-2), 162-167
- [7] Maximous, N., et al., Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration, *Journal of Membrane Science*, In Press, Corrected Proof
- [8] Arthanareeswaran, G., T.K. Sriyamuna Devi, and M. Raajenthiren, Effect of silica particles on cellulose acetate blend ultrafiltration membranes: Part I, *Separation and Purification Technology*, 2008, 64(1), 38-47
- [9] Bae, T.-H. and T.-M. Tak, Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration, *Journal of Membrane Science*, 2005, 249(1-2), 1-8
- [10] Bottino, A., et al., Preparation and properties of novel organic-inorganic porous membranes, *Separation and Purification Technology*, 2001, 22-23, 269-275
- [11] Tahiri Alaoui, O., et al., Elaboration and study of poly(vinylidene fluoride)-anatase TiO₂ composite membranes in photocatalytic degradation of dyes, *Applied Catalysis A: General*, 2009, 358(1), 13-20

-
- [12] Huang, Z.-Q., et al., Structures and Separation Properties of PAN \sim Fe₃O₄ Ultrafiltration Membranes Prepared under an Orthogonal Magnetic Field, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(23), 7905-7912
- [13] Corry, B., Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination. *Journal of physical chemistry B*, 2008. 112(5): p. 1427.
- [14] Kalra, A., S. Garde, and G. Hummer, Osmotic water transport through carbon nanotube membranes. 2003. 100(18): p. 10175-10180.
- [15] Holt, J.K., et al., Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes. *Science*, 2006. 312(5776): p. 1034-1037.
- [16] Sholl, D.S. and J.K. Johnson, Making High-Flux Membranes with Carbon Nanotubes. *Science*, 2006. 312: p. 1003-1004.
- [17] Wang, Z., et al., Polarity-Dependent Electrochemically Controlled Transport of Water through Carbon Nanotube Membranes. *Nano Letters*, 2007.
- [18] Striolo, A., The Mechanism of Water Diffusion in Narrow Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 2006. 6(4): p. 633-639.
- [19] Hinds, B.J., et al., Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes. 2004, American Association for the Advancement of Science. p. 62-65.
- [20] Kim, S., et al., Scalable Fabrication of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposite Membranes for High Flux Gas Transport. *Nano Lett*, 2007. 7(9): p. 2806-2811.
- [21] Prehn, K., et al., Catalytically active CNT–polymer-membrane assemblies: From synthesis to application. *Journal of Membrane Science*, 2008. 321(1): p. 123-130.
- [22] Nednoor, P., et al., Reversible Biochemical Switching of Ionic Transport through Aligned Carbon Nanotube Membranes. *Chem. Mater.*, 2005. 17(14): p. 3595-3599.
- [23] Smajda, R., et al., Morphology and N₂ Permeability of Multi-Wall Carbon Nanotube—Teflon Membranes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007. 7(4-5): p. 1604-1610.
- [24] Cooper, S.M., et al., Gas Permeability of a Buckypaper Membrane. *Nano Lett.*, 2003. 3(2): p. 189-192.
- [25] Fonseca, A., et al., Very Short Functionalized Carbon Nanotubes For Membrane Applications. *Proceedings of Aachen Membran Kolloquium*, 2008.
- [26] Vohrer, U., et al., Plasma Modification of Carbon Nanotubes and Bucky Papers. *Plasma Processes and Polymers*, 2007. 4: p. S871-S877.
- [27] Bergin, et.al., Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents. *Advanced Materials*, 2008. 20(10): p. 1876-1881.
- [28] Shi, et all, Preparatsion and Properties of Functionalized Carbon Nanotube/PSF Blend Ultrafiltration Membranes, accepted: *Journal of Membrane Science*, 2009.
- [29] R. d'Agostino, P. Favia, C. Oehr, M. R. Wertheimer: "Low-Temperature Plasma Processing of Materials: Past, Present, and Future", *Plasma Process. Polym.* 2005, 2, 7–15.
- [30] V. Bucher, *Plasmabeschichtungen für die Medizintechnik und den Life-Science-Bereich*, Jahrbuch Oberflächentechnik 2008; E. Leuze-Verlag, Bad Saulgau; Seite 150-160.
- [31] C. Oehr, *Plasma surface modification of polymers for biomedical use*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 2008, 2003, S. 40-47.

-
- [32] M. Ulbricht, Georges Belfort: "Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma. I. Treatment of polyacrylonitrile", *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 56 Issue 3, Pages 325 – 343 (2003).
- [33] M. Ulbricht, G. Belfort: "Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone", *Journal of Membrane Science* Volume 111, Issue 2, 20 March 1996, Pages 193-215.
- [34] E.F. Castro Vidaurre, C.A. Achete, R.A. Simão, A.C. Habert: "Surface modification of porous polymeric membranes by RF-plasma treatment", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 175-177 (2001) 732-736.
- [35] Dattatray S. Wavhal and Ellen R. Fisher: "Modification of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by CO₂ Plasma Treatment", *Desalination* 2005, vol. 172, no2, pp. 189-205.
- [36] Thi Dung Tran, Shinsuke Mori, Masaaki Suzuki: "Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane", *Thin Solid Films* 515 (2007) 4148–4152.
- [37] Shingjiang Jessie Lue, Te-Shun Shih, Ta-Chin Wei: "Plasma modification on a Nafion membrane for direct methanol fuel cell applications", *Korean J. Chem. Eng.*, 23(3), 441-446 (2006).
- [38] Stéphanie Roualdès,* Mauricio Schieda, Laurence Durivault, Ismaël Guesmi, Emilie Gérardin, and Jean Durand: "Ion-Exchange Plasma Membranes for Fuel Cells on a Micrometer Scale", *Chem. Vap. Deposition* 2007, 13, 361–369.
- [39] Toshio Masuoka *, Takashi Iwatsubo, Kensaku Mizoguchi: "Pervaporation membranes for ethanol-water mixture prepared by plasma polymerization. III. Perfluorocarbon membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 46 Issue 2, Pages 311 – 317 2003.
- [40] D. J. Upadhyay, N. V. Bhat: "Pervaporation studies of gaseous plasma treated PVA membrane", *Journal of Membrane Science*, Volume 239, Issue 2, 2004, Pages 255-263.
- [41] Rai-Yin Yu, Meng-Xin Ru, Zhi-Kang Xu, Jian-Li Wange, Shu-Yuan Wang: "Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH₃ plasma treatment", *Separation and Purification Technology* 45 (2005) 8-15.
- [42] Jin Zhan, Zheng Liu, Baoguo Wang, Fuxin Ding: "Modification of a Membrane Surface Charge by a Low Temperature Plasma Induced Grafting Reaction and Its Application to Reduce Membrane Fouling", *Separation Science and Technology*, Vol. 39, No. 13, pp. 2977-2995, 2004.
- [43] J. Verschuren, P. Kiekens: "Gas flow around and through Textile Structures during Plasma Treatment" *AUTEX Research Journal*, Vol. 5, No3, September 2005.
- [44] S.M. Mukhopadhyaya, P. Joshi, S. Datta, J. Macdaniel: "Plasma assisted surface coating of porous solids", *Applied Surface Science* 201 (2002) 219-226.
- [45] S. M. Mukhopadhyay, P. Joshi, S. Datta, J. G. Zhao, P. France: "Plasma assisted hydrophobic coatings on porous materials: influence of plasma parameters", *J. Physics D: Appl. Phys.* 35 (2002) 1927-1933.
- [46] Innovationspreis des Landkreises Esslingen 2005
- [47] B. Lesjean and E. H. Huisjes (2007) IWA 4th International Membrane Technologies Conference, 15 - 17 May 2007, Harrogate, UK