

Sulfatabreicherung mittels Vorwärtsosmose und Hohlfasertauchmodulen – SULFAMOS –

Zuwendungsempfänger

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart

Förderkennzeichen

02WV1573E

Projektlaufzeit

01.05.2021 – 30.04.24

Projektleiter

Dr. Thomas Schiestel

Projektkonsortium

- G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH (Projektkoordination)
- fluvicon GmbH
- MionTec GmbH
- ZBL Borna
- Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik
- Hochschule für Technik und Wirtschaft, HTW Dresden



I. Kurzdarstellung

I.1. Aufgabenstellung

Zu den Folgen des Braunkohletagebaus in Deutschland gehört die großflächige Eisen- und Sulfatbelastung von Grund- und Oberflächenwässern. Ziel des SULFAMOS-Projektes war es u.a., ein Verfahren auf Basis der kontinuierlichen Vorwärtsosmose (VO) zu entwickeln und zu demonstrieren, um Sulfat aus Abwässern, Oberflächen- und Grundwässern abzureichern, so dass sie als Bewässerungs- und Trinkwasser nutzbar sind. Dazu sollten beim Projektpartner IGB leistungsstarke und robuste VO-Membranen mit außenliegender Trennschicht entwickelt und in ausreichender Menge an die Projektpartner geliefert werden. Die Membranen sollten dann in offenen Tauchmodulen in Sulfat-haltigen Lösungen getestet werden.

I.2. Wissenschaftlicher und technischer Stand zum Projektbeginn

Die Verfügbarkeit von kommerziellen VO-Membranen war und ist nach wie vor beschränkt. Es gibt nur wenige Anbieter mit einem begrenzten Angebot. VO-Hohlfasermembranen mit außenliegender Trennschicht waren nicht verfügbar.

I.3. Planung und Ablauf

Ursprünglich war die Entwicklung von sogenannten *thin-film-composite*-Hohlfasermembranen mit außenliegender Trennschicht geplant. In der ersten Projektphase hat sich gezeigt, dass geeignete Träger für solche Membranen kommerziell nur eingeschränkt verfügbar sind. Die entwickelten VO-Membranen zeigten außerdem eine zu große Streuung der Trenneigenschaften und waren insgesamt für die Anwendung in offenen Tauchmodulen mechanisch nicht ausreichend stabil.

Es wurde deshalb entschieden, die Entwicklungsarbeiten auf VO-Membranen auf Basis von Celluloseacetat zu konzentrieren, mit dem Ziel eine außenliegende Trennschicht bei solchen Membranen zu erreichen.

I.4. Wesentliche Ergebnisse

Es wurde ein Spinnprozess für VO-Hohlfasermembranen auf Basis von Celluloseacetat entwickelt. Dabei wurde mit Spinnlösungen mit dem Polymer gelöst in einem grünen Lösemittel gearbeitet. Nach einer Optimierung des Spinnprozesses auf der im IGB vorhandenen Spinnanlage (siehe Abbildung 1) und einer notwendigen thermischen Nachbehandlung der Membranen zeigten diese in der Nanofiltration einen Rückhalt > 90 % für Sulfationen. Die Membranen konnten in der VO eingesetzt werden und es wurden

Wasserflüsse zwischen 2 und 5 LMH ermittelt (Abbildung 2). Der Spinnprozess wurde soweit auf skaliert, dass 200 m Hohlfasermembran pro Spinnversuch hergestellt werden konnten. Im Projekt wurden insgesamt ca. 2500 m VO Hohlfasermembran hergestellt und von jeder Charge die Leistungsdaten ermittelt. Insgesamt wurden 1600 m dieser Membranen an die Projektpartner ausgeliefert.

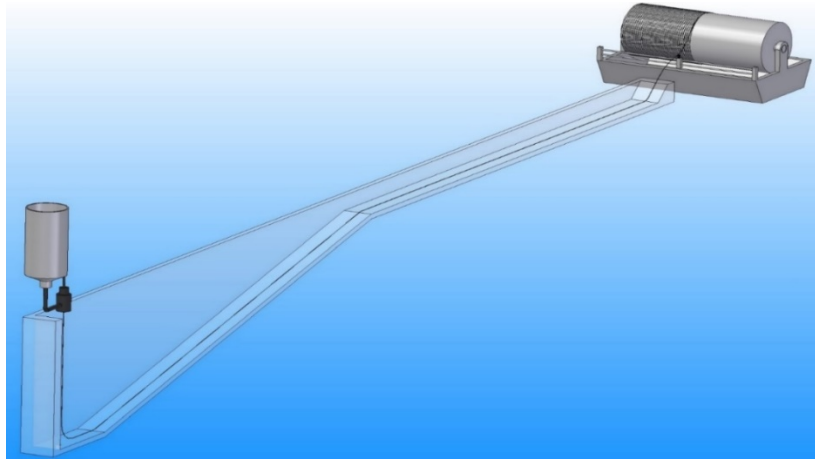


Abbildung 1: Schematische Darstellung der im Projekt eingesetzten Hohlfaser-Naßspinnanlage.

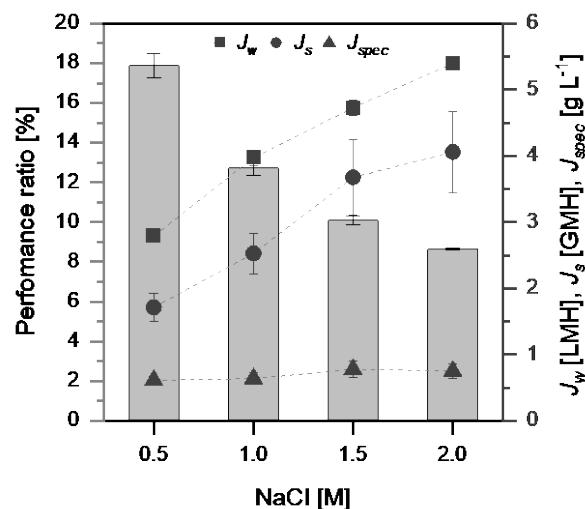


Abbildung 2: Wasser- und Salzflüsse der Celluloseacetat Membranen für verschiedene Konzentrationen an Zuglösung.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Mit den VO-Membranen des IGB wurden beim Partner fluvicon offene Tauchmodule als auch Standardrohrmodule als Referenz gebaut. Diese konnten dann an der HTWD in vorhandenen Strömungskanälen und in den Anlagen bei fluvicon getestet werden.

II. Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung

Aufgabe des IGB war die Entwicklung geeigneter Vorwärtsosmose-Hohlfasermembranen (AP 1) und die Bereitstellung einer ausreichenden Menge dieser Membranen an den Projektpartner fluvicon (AP 2) für den Modulbau. Dabei galt es, die folgenden Anforderungen zu berücksichtigen:

- Der Sulfat-Rückhalt sollte > 90% sein (Meilenstein).
- Als Zielkorridor für den Wasserfluss wurden 2 - 5 LMH definiert.
- Ausreichende Stabilität für die Nutzung in offenen Tauchmodulen
- Im Antrag war eine Skalierung in den Maßstab 0,1 m² Membranfläche pro Tauchmodul geplant. Bei den anfänglichen Diskussionen im Projekt hat sich aber gezeigt, dass es bei den Projektpartnern einen größeren Bedarf an Membranen gibt. Dies wurde bei der Arbeitsplanung entsprechend berücksichtigt.

AP 1 Entwicklung von VO-Hohlfasermembranen

Ursprüngliche Planung war, VO-Membranen vom Typ *thin-film-composite* zu entwickeln. Dazu war es notwendig, mit geeigneten porösen Trägern (AP 1.1.2.) zu arbeiten, die anschließend über Grenzflächenpolymerisation beschichtet wurden (AP 1.1.3.). Da mit diesen Membranen die speziellen Anforderungen des Projektes nicht erfüllt werden konnten, wurden im Projekt alternativ VO-Celluloseacetat Membranen entwickelt (AP 1.1. b).

AP 1.1.2. Entwicklung geeigneter Hohlfaserträger

Für die spätere kontinuierliche Herstellung von VO-Hohlfasermembranen (AP 2.2.3) wurde zu Beginn des Arbeitspakets eine Marktrecherche für Polyethersulfon-Hohlfasermembranen auf Rolle, die sich für eine *outside-in*-Filtration eignen, durchgeführt und entsprechende Hersteller und Lieferanten angefragt. Lediglich die MicroPESTTM vom 3MTM war auf Rolle verfügbar. Weitere Membranproben von verschiedenen Herstellern wurden mit einer Länge von ca. 1 - 1.5 m zur Verfügung gestellt. Da eine kontinuierliche Herstellung mit Rollenware einfacher ist, wurden im weiteren Verlauf bevorzugt Beschichtungsversuche mit der MicroPESTTM-Membran für die weitere Nutzung in SULFAMOS für die VO durchgeführt.

AP 1.1.3. Entwicklung der VO-Membranen-Außenbeschichtung

Für die Außenbeschichtung der Hohlfasermembran mittels Grenzflächenpolymerisation wurde ein Verfahren mit mehreren Tauchschritten etabliert. Hierfür wurden zwölf Faserstücke in der in Abbildung 3 dargestellten Vorrichtung manuell eingebaut.

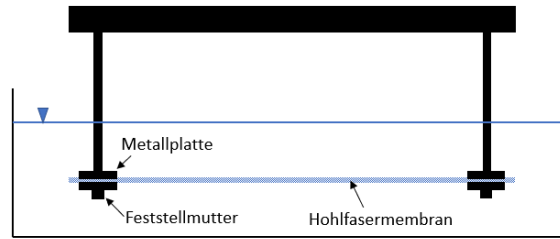


Abbildung 3: Aufbau zum beschichten der Hohlfasermembranen mittels Grenzflächenpolymerisation.

Die Grenzflächenpolymerisation wurde durchgeführt, indem die Faserstücke nach einer Quellung in Wasser zuerst in eine wässrige Aminlösung getaucht wurden. Die getränkten Fasern wurden nach einer definierten Trocknungszeit in eine Hexanlösung getaucht, die ein Säurechlorid enthielt, um so die Amidschicht auf der Faser zu erzeugen. Als Amin wurde *m*-Phenylendiamin (mPDA) und als Säurechlorid Trimesoylchlorid (TMC) verwendet (Abbildung 4). Bei der Beschichtung wurden verschiedene Parameter für eine optimale Ausbildung einer Polyamid-Trennschicht auf der Hohlfaser untersucht. Es wurden die Konzentration der Monomere - Amin und Säurechlorid - variiert, die Verwendung von Tensiden und Additiven sowie eine thermische Nachbehandlung untersucht. Als Referenz dienen dabei die Beschichtungsbedingungen mit einem mPDA-Gehalt von 1 Gew.-% und einem TMC-Gehalt von 0.05 Gew.-%.

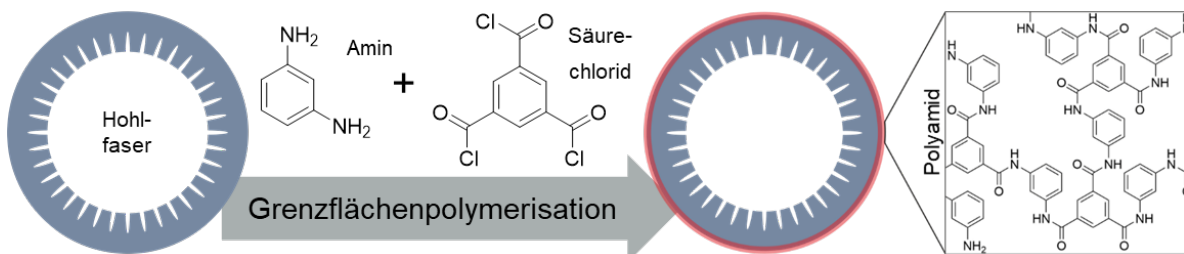


Abbildung 4: Chemie der Grenzflächenpolymerisation.

Die beschichteten Fasern wurden auf ihre Wasserpermeanz und ihre Trenngrenze untersucht. Dafür wurden Wasserfluss- und Rückhaltemessungen durchgeführt. Ziel war dabei, für das Sulfat-Ion Rückhalte von über 90 % zu erreichen. Es wurden für die Rückhaltemessungen anionische Farbstoffe wie Eosin Y, Methylorange und 4-Nitrophenol als Natriumsalze und Magnesiumsulfat mit einem Gehalt von 500 ppm in wässriger Lösung verwendet.

Für eine beschleunigte Entwicklung wurde ein Teststand aufgebaut, mit dem bis zu 8 Membranproben parallel getestet werden konnten. In Abbildung 5 sind beispielhaft Rückhalte der beschichteten Membranen gezeigt, bei denen (a) die Konzentration des Amins (mPDA) variiert und (b) unterschiedliche Mengen am Tensid Natriumdocedylsulfat (SDS) in der aminhaltigen Beschichtungslösung verwendet wurden.

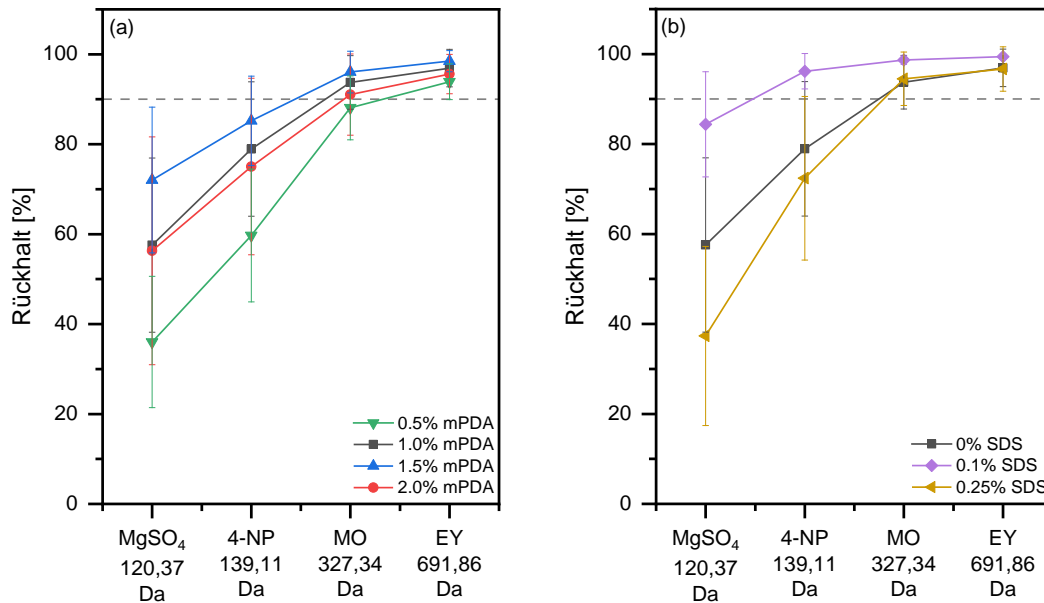


Abbildung 5: Rückhalte der beschichteten Hohlfasermembranen für Magnesiumsulfat (MgSO₄), 4-Nitrophenol (4-NP), Methylorange (MO) und Eosin Y (EY) mit den jeweiligen Molekülmassen (in Da). (a) Variation des Amingehalts; (b) Zusatz von Tensid (SDS) in der Aminlösung mit 1% mPDA.

Bei der Verwendung der MicroPESTTM konnte bei der Variation des Amingehalts ein Optimum bei 1.5 Gew.-% festgestellt werden, jedoch konnte der gewünschte Rückhalt an Sulfat nicht erreicht werden. Die Verwendung von Tensiden wurde untersucht, um die Benetzung der Hohlfasermembran zu verbessern. Auch hier konnte ein Optimum festgestellt werden bei der Verwendung der MicroPESTTM und SDS. Mit einem Gehalt von 0.25 Gew.-% und somit über der kritischen Mizellkonzentration von SDS¹ wurde ein geringerer Rückhalt festgestellt als ohne Verwendung von SDS. Hingegen konnte unterhalb der kritischen Mizellkonzentration (0.1 Gew.-% SDS) ein erhöhter Rückhalt gemessen werden. Hierbei wurden einzelne Werte des Magnesiumsulfat-Rückhalts über 90 % erzielt, jedoch konnte im Mittelwert der gewünschte Rückhalt noch nicht ganz erreicht werden.

Werden die Wasserflüsse mit den Magnesiumsulfat-Rückhalten korreliert, ist, wie in Abbildung 3 dargestellt, eine Abnahme des Wasserflusses mit steigendem Rückhalt zu erkennen. Für die Anwendung in der Vorwärtsosmose sind jedoch beide, ein hoher Wasserfluss und ein hoher Rückhalt relevant, um den Prozess der Vorwärtsosmose effizient gestalten zu können. So wurden weitere Parameter des Beschichtungsprozesses untersucht, um sowohl den Rückhalt als auch den Fluss zu steigern. Ein Parameter war der Einbau der Fasern in die Vorrichtung für die Beschichtung. Diese wurden hierfür mit einer Kraft von 0.1 N eingespannt und anschließend unter Referenzbedingungen beschichtet. Die ersten Rückhalts- und Flussmessungen zeigen in Abbildung 6 (b) den gewünschten Sulfatrückhalt bei ähnlichen Flüssen analog der Referenzbeschichtung (Abbildung 6 (a) 1% mPDA).

¹ 7-10 mM (20-25°C; laut Hersteller (Sigma Aldrich)) entsprechen 0.20-0.28 Gew.-%

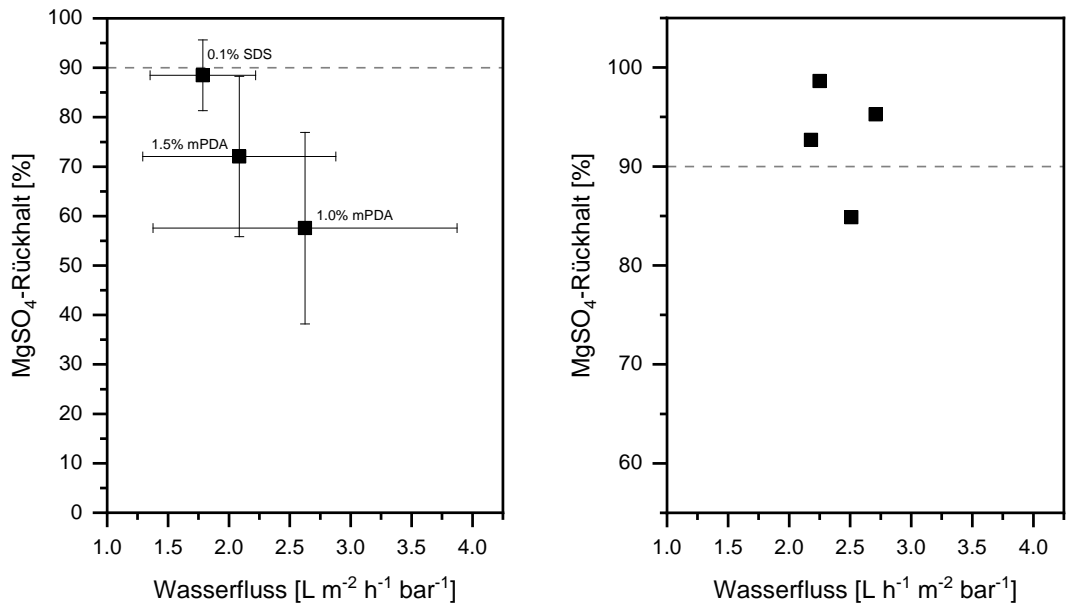


Abbildung 6: Magnesiumsulfat-Rückhalte in Abhängigkeit des Wasserflusses der beschichteten Hohlfasermembranen. (a) Beschichtung mit 1.5 Gew.-% mPDA und 0.1 Gew.-% SDS; (b) Beschichtung mit Einspannung bei 0.1 N und Referenzbeschichtung.

Die Versuche zur Entwicklung der Hohlfasermembran und deren Außenbeschichtung zeigen somit deutlich, dass ein Rückhalt von Sulfat >90 % erreicht werden kann.

Die beschichteten Fasern wurden ebenfalls auf ihre Eigenschaften in der Vorwärtsosmose untersucht. So wurde der Wasserfluss und der inverse Salzfluss gemessen, wobei während der Vorwärtsosmose als Zuglösung 1 M NaCl im Lumen der Hohlfasermembran und als Feedlösung Reinstwasser bei Raumtemperatur verwendet wurde. In Abbildung 7 sind die Flüsse der gemessenen Membranmodule aus den Beschichtungsversuchen mit variierendem Amingehalt dargestellt.

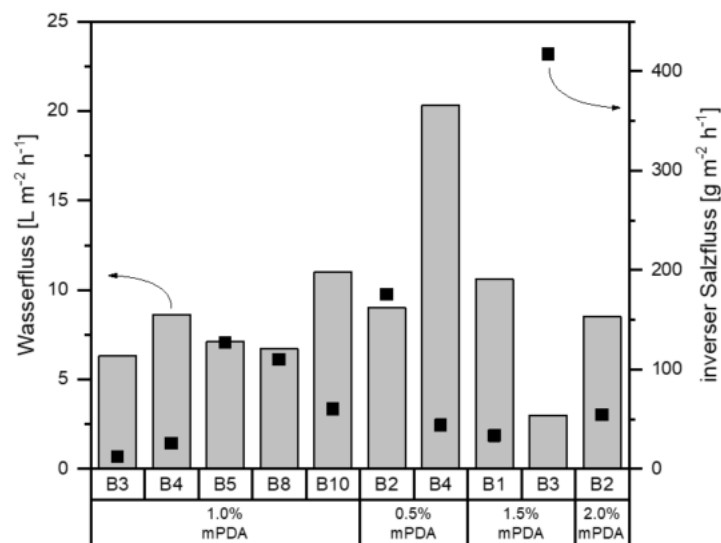


Abbildung 7: Wasserfluss (Säule) und inverser Salzfluss (Punkt) der beschichteten Hohlfasermembranen mit unterschiedlichem Amingehalt in der Vorwärtsosmose (Zuglösung 1 M NaCl; Feedlösung Reinstwasser).

Im Gegensatz zu den Rückhalten ist bei der Vorwärtsosmose kein einheitliches Bild bezüglich den Beschichtungsparametern erkennbar. So schwanken die Wasserflüsse im Bereich von $20 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bis $3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und der Salzfluss zwischen $417 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und $12 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Obwohl die Membranen, die mit 1.5 Gew.-% mPDA beschichtet wurden, im Vergleich beim Rückhalt die höchsten Werte erzielt haben, zeigt vor allem Modul B3 den höchsten Salzfluss. Somit ist innerhalb dieser Messungen kein Zusammenhang zwischen Rückhalt und Vorwärtsosmose gegeben.

Es konnte somit gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, eine Außenbeschichtung auf einer Hohlfasermembran mittels Grenzflächenpolymerisation zu generieren, die sowohl den gewünschten Sulfatrückhalt aufweist und in der Vorwärtsosmose eingesetzt werden kann.

Allerdings war die Reproduzierbarkeit der Beschichtungen noch nicht ausreichend und außerdem hat sich bei Vorversuchen zu den Tauchmodulen beim Partner HTW gezeigt, dass die mechanische Festigkeit sowohl der HF-Träger, als auch der TFC-Beschichtung im Tauchkanal für die Anwendung nicht ausreichen.

AP 1.1.b. Entwicklung geeigneter VO-Celluloseacetat-Membranen

Da mit der MicroPESTTM keine reproduzierbaren Trennschichten über die Grenzflächenpolymerisation erhalten werden konnten, die einen ausreichenden Sulfat-Rückhalt von 90 % besitzen, wurde die kontinuierlichen Tauchbeschichtung eingestellt.

Als Alternative wurden Hohlfasermembranen aus Celluloseacetat (CA) über Phaseninversion entwickelt, welche sich ebenfalls für die Vorwärtsosmose (VO) eignen. Hierfür wurde ein Spinnverfahren unter Verwendung eines grünen Lösemittels und eine thermische Nachbehandlung in feuchter Luft etabliert. Die thermische Nachbehandlung ist dabei nötig, um die gesponnenen Hohlfasermembranen für die VO nutzbar machen zu können.

Am IGB wurde ein Nass-Spinnprozess für Celluloseacetat-Hohlfasermembranen etabliert, um Membranen mit einer selektiven Außenschicht und dadurch einen hohen Sulfatrückhalt zu entwickeln. Zusätzlich wurden Alternativen für die in der Membranherstellung verwendeten schädlichen Lösemittel wie *N*-Methylpyrrolidon, *N,N*-Dimethylformamid oder *N,N*-Dimethylacetamid für die Herstellung der Hohlfasern genutzt. Hier kam das grüne Lösemittel Agnique® AMD 3 L (AMD, *N,N*-Dimethylactamid) der BASF zum Einsatz.

Für die Herstellung der Fasern wurde eine Spinnanlage des IGBs genutzt und damit über eine Kombination aus einem Verdampfungs- und Nichtlösemittel-induzierten Phaseninversionsprozess Hohlfasermembranen hergestellt. Mit dieser Anlage ließen sich in einem Spinnversuch ca. 100 m Hohlfasermembran herstellen.

Es wurden unterschiedliche Formulierungen für die Membranherstellung und somit für den Spinnprozesses untersucht. Hierfür wurden die Anteile an CA, AMD und Aceton variiert und deren Viskosität bei einer Scherrate von 60 s^{-1} bestimmt, wie Abbildung 8 zeigt.

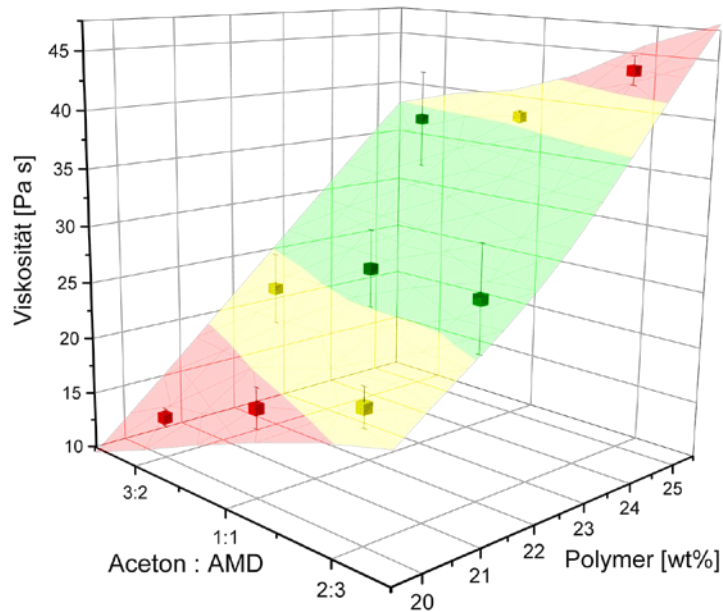


Abbildung 8: Viskosität der unterschiedlichen Formulierungen bei einer Scherrate von 60 s^{-1} .

Die in Grün dargestellten Zusammensetzungen erlaubten es, einen stabilen Spinnprozess durchzuführen, um so reproduzierbar Hohlfasermembranen herstellen zu können. Die in Gelb dargestellten Zusammensetzungen konnten zu Hohlfasern gesponnen werden, jedoch war kein stabiler Spinnprozess möglich. Die in Rot dargestellten Zusammensetzungen waren nicht zu Hohlfasermembranen verarbeitbar.

Für das Projekt wurden die Hohlfasern, die aus einer Zusammensetzung von 25 Gew.-% CA in einem Lösemittelgemisch von 3 : 2 Aceton/AMD gesponnen wurden, verwendet. Diese Hohlfasern zeigten die nötige Druckstabilität in den Rückhaltemessungen (Nanofiltration) und somit eine ausreichende mechanische Stabilität, um sie als Tauchmodul einsetzen zu können. Für die Nutzung in der Vorwärtsosmose wurde die hergestellten Hohlfasermembranen thermisch nachbehandelt, um eine selektive Trennschicht zu erzeugen. Dabei wurden zwei unterschiedliche Methoden der Nachbehandlung untersucht: in Wasser (20 min, $95 \text{ }^\circ\text{C}$) und in feuchter Luft (Klimakammer, 95 % RH, 20 min, $95 \text{ }^\circ\text{C}$, Abbildung 9).



Abbildung 9: Aufbau für die thermische Nachbehandlung der Membranen in feuchter Luft in einer Klimakammer.

In Abbildung 10 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt der Hohlfasermembran (a) zu sehen und deren Trennschicht (b-d), welche nicht (b), in Wasser (c) und in der Klimakammer (d) nachbehandelt wurden.

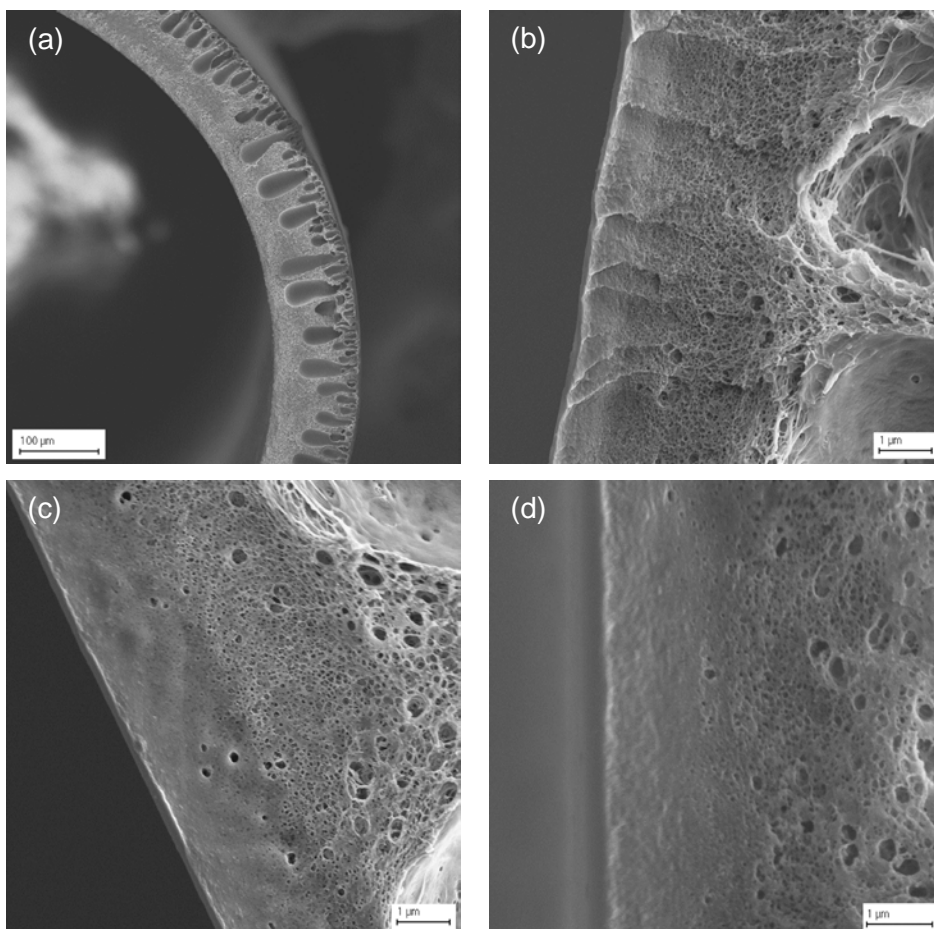


Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten CA-Hohlfasermembran. (a) Querschnitt einer Membran; selektive Außenschicht (b) ohne thermische Nachbehandlung, (c) in Wasser, (d) in feuchter Luft.

In der Aufnahme des Querschnitts sind neben der gewünschten offenporigen Schwammstruktur und der dichten, selektiven Außenschicht auch Makroporen zu erkennen. Werden die thermischen Nachbehandlungen der Außenschicht betrachtet, so sind sowohl bei der Nachbehandlung in Wasser als auch in der feuchten Luft eine Verdichtung der Poren im Vergleich zu der unbehandelten Faser zu erkennen.

Des Weiteren wurden die hergestellten Hohlfasermembranen hinsichtlich ihres Rückhalts untersucht. Um die Trenngrenze zu bestimmen, wurden verschiedene anionische Farbstoffe und Magnesiumsulfat verwendet, um deren Rückhalt in einer Nanofiltration zu bestimmen. Als Farbstoffe kamen Eosin Y (EY), Methylorange (MO) und 4-Nitrophenolat (NP, Natriumsalz) zum Einsatz. In Abbildung 11 sind die Rückhalte der in Wasser und in feuchter Luft nachbehandelten CA-Hohlfasermembranen dargestellt.

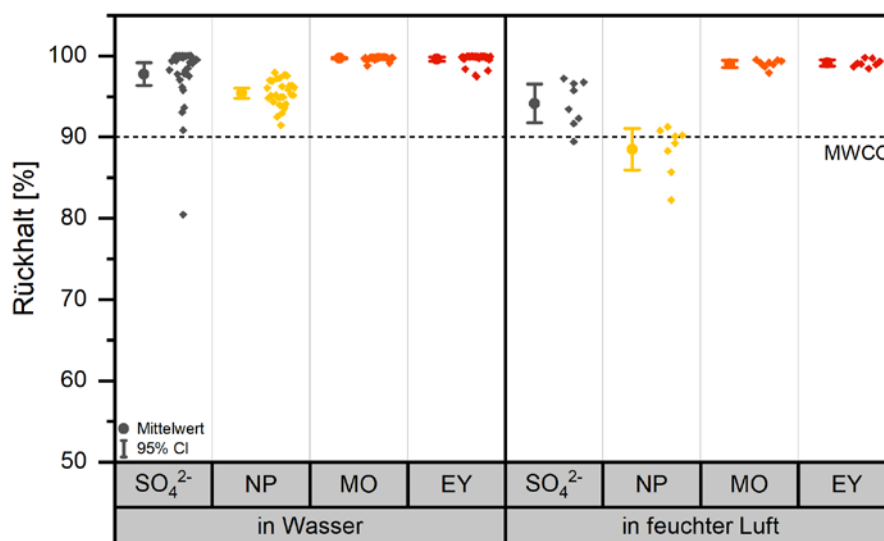


Abbildung 11: Rückhalte der unterschiedlich nachbehandelten CA-Hohlfasermembranen der verschiedenen anionischen Farbstoffe Eosin Y (EY), Methylorange (MO) und 4-Nitrophenolat (NP, Natriumsalz) und Magnesiumsulfat (SO₄²⁻). CI: Konfidenzintervall von 95 %.

Sowohl die nachbehandelten Fasern in Wasser und feuchter Luft zeigen den erforderlichen Sulfatrückhalt vom über 90 %. Werden die CA-Hohlfasermembranen miteinander verglichen, so zeigt die in feuchter Luft nachbehandelte Faser einen geringeren Rückhalt an 4-Nitrophenol und einen etwas geringeren Sulfatrückhalt, wobei dieser höher ist als der Rückhalt des 4-Nitrophenols. Dies liegt an der Ladung des Sulfats, die eine Hydrathülle erzeugt und somit einen größeren hydrodynamischen Radius als das Nitrophenol besitzt. Zusätzlich liegt das 4-Nitrophenol nur teilweise geladen vor – aufgrund der phenolischen Hydroxygruppe. Die Rückhaltemessungen lassen darauf schließen, dass die thermische Nachbehandlung in feuchter Luft ausreicht, um mit diesen CA-Hohlfasermembranen Untersuchungen bezüglich der Vorwärtsosmose durchzuführen.

Für die Vorwärtsosmose wurden die Fasern in Module eingebaut, um deren Wasserfluss in L m⁻² h⁻¹ (LMH) und reversen Salzfluss der Zuglösung in g m⁻² h⁻¹ (GMH) zu bestimmen. Als

Zuglösung wurde dabei eine 1 M NaCl-Lösung und als Feed-Lösung Reinstwasser verwendet. In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der Vorwärtsosmose dargestellt.

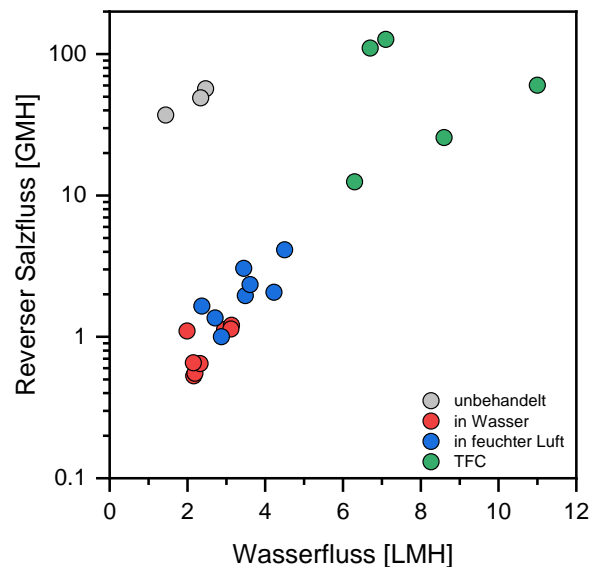


Abbildung 12: Reverser Salzfluss der unterschiedlich behandelten CA-Hohlfasermembranen und der TFC-Membranen in Abhängigkeit deren Wasserflusses.

Es wurden sowohl unbehandelte CA-Hohlfasermembranen als auch nachbehandelte Membranen untersucht. Zusätzlich wurden diese mit den TFC-Membranen vom Projektbeginn verglichen. Die TFC-Membranen zeigen zwar einen hohen Wasserfluss, jedoch einen zu hohen reversen Salzfluss, der sich später für die Gipsfällung negativ auswirkt. Ähnlich hohe reverse Salzflüsse weisen die unbehandelten CA-Hohlfasermembranen auf. Werden die CA-Fasern thermisch nachbehandelt, sinkt der reverse Salzfluss auf bis unter 1 GMH und der Wasserfluss steigt unabhängig von der Art der Nachbehandlung. Die in Wasser behandelten CA-Hohlfasermembranen zeigen einen vergleichsweise geringeren Salzfluss aber auch einen geringeren Wasserfluss als die in feuchter Luft behandelten Fasern auf.

Insgesamt konnten in AP 1 VO-Hohlfasermembranen entwickelt werden, die die anfangs diskutierten Anforderungen erfüllen.

AP 2: Aufskalierung der VO-Membranherstellung

Im Projekt wurden Hohlfasermembranen aus Celluloseacetat (CA) über Phaseninversion entwickelt, welche sich für die Vorwärtsosmose (VO) eignen, insbesondere wegen ihrer Robustheit auch für die spezielle Anwendung im Projekt SULFAMOS. Hierfür wurde ein Spinnverfahren unter Verwendung eines grünen Lösemittels und eine thermische Nachbehandlung in feuchter Luft etabliert. Für die weitere Skalierung wurde eine vorhandene Spinnanlage entsprechend angepasst (Abbildung 13).

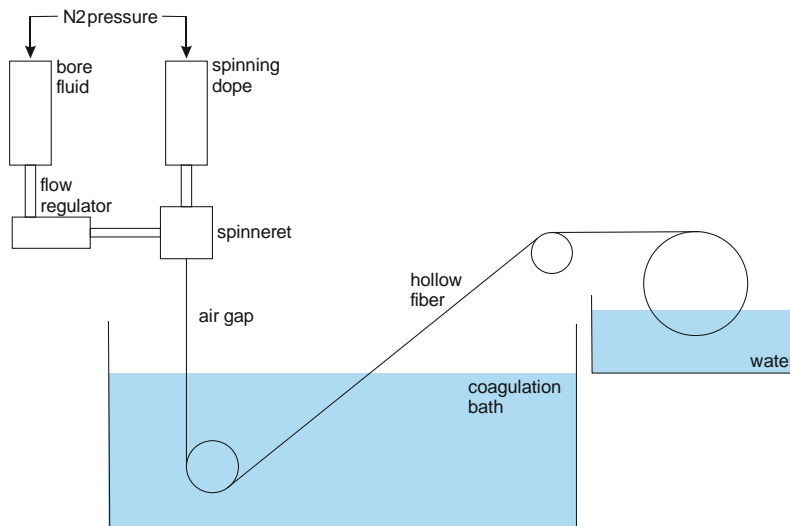


Abbildung 13: Schema der angepassten Anlage zur Herstellung der Hohlfasermembranen.

Mit dieser Anlage lassen sich mittlerweile in einem Spinnversuch ca. 200 m Hohlfasermembran herstellen.

Für das Projekt wurden, wie zuvor beschrieben, die Hohlfasern, die aus einer Zusammensetzung von 25 Gew.-% CA in einem Lösemittelgemisch von 3 : 2 Aceton/AMD gesponnen wurden, verwendet. Diese Hohlfasern zeigten die nötige Druckstabilität in den Rückhaltemessungen (Nanofiltration) und somit eine ausreichende mechanische Stabilität, um sie als Tauchmodul einsetzen zu können.

Insgesamt wurden in AP 2 14 Chargen mit je 200 m hergestellt (Abbildung 14; insgesamt mehr als 2000 m) und entsprechend in der Klimakammer nachbehandelt.

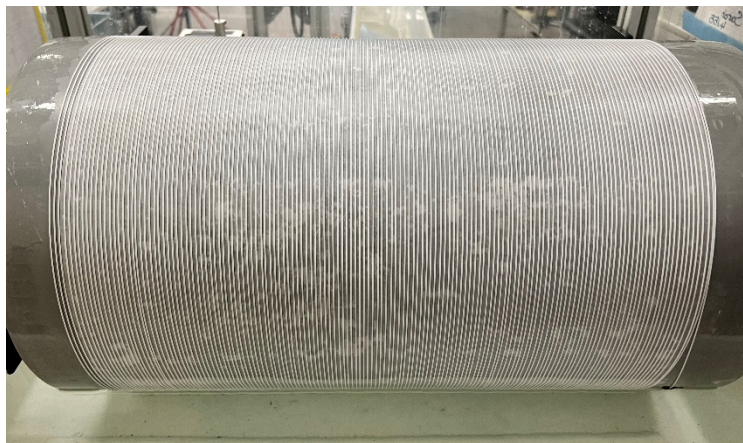


Abbildung 14: Haspel nach Spinnversuch gefüllt mit 200 m Celluloseacetat-Hohlfasermembran.

Bei allen Chargen wurde eine Qualitätskontrolle durchgeführt und Proben von jeder Charge in der Vorwärtsosmose getestet (Abbildung 15).

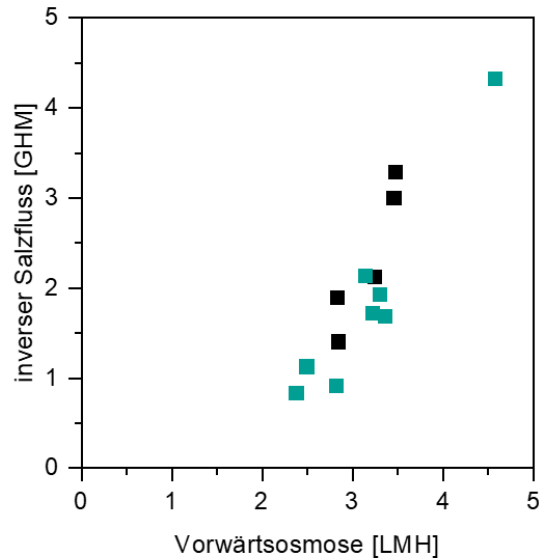


Abbildung 15: Inverser Salz- und Wasserfluss in der Vorwärtsosmose für die unterschiedlichen Chargen.

Anschließend wurden Membranen in 50 cm Stücken an den Projektpartner fluvicon zum Bau der Tauchmodule übergeben (insgesamt ca. 1600 m). Dies entspricht ungefähr 6 m² Membrantrennfläche. Im Antrag waren in AP 2.2.3. Tauchmodule mit ca. 0,1 m² Trennfläche geplant. Mit den gelieferten Mengen lassen sich also bis zu 60 dieser Module bauen.

II.2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Projektmittel wurden prinzipiell wie ursprünglich geplant eingesetzt.

Der weitaus größte Anteil waren Personalmittel. Ein kleiner Teil dieser Mittel wurde für die interne und externe Koordination des Projektes genutzt. Der Rest wurde für die Entwicklung der SULFAMOS Membranen direkt eingesetzt, sowohl für die wissenschaftliche Koordination, als auch für die labortechnische Umsetzung. Außerdem wurden mit den Mitteln Material bezahlt, das für die labortechnische Umsetzung notwendig war.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Über die komplette Laufzeit des Projektes wurden die Entwicklungen kontinuierlich vorangetrieben. Im IGB wurde in der ersten Phase intensiv an TFC-Beschichtungen gearbeitet. Als sich abzeichnete, dass solche Membranen für die Projektanwendung nicht geeignet sind, wurde der Fokus auf robustere Celluloseacetat Membranen gelegt. Hier konnten geeignete Membranen entwickelt und für das Projekt auf skaliert werden. Insgesamt konnten den Partnern deutlich mehr VO-Membranen zur Verfügung gestellt werden, als ursprünglich im Antrag eingeplant.

Insofern wurden die Projektmittel wie geplant ganz überwiegend für die eigentliche Membranentwicklung verwendet und damit deutliche Fortschritte im Vergleich zur Ausgangssituation erreicht.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das Projekt SULFAMOS hat dem IGB auf unterschiedlichen Ebenen wesentliche neue Erkenntnisse gebracht:

- Im IGB konnte umfangreiches Wissen zur Herstellung von FO-Membranen, sowohl für TFC-, als auch für Celluloseacetat-Membranen aufgebaut werden.
- Diese Erfahrung kann zukünftig in neuen Entwicklungsprojekten genutzt werden, um für andere VO-Anwendungen maßgeschneiderte Membranen herzustellen.
- Das IGB hat im Projekt durch die intensive Zusammenarbeit mit den Partnern vertiefte Kenntnisse und damit auch Einblicke in die konkreten, realen Herausforderungen der Oberflächenwasser Behandlung gewonnen.
- Auch diese Erfahrung kann zukünftig in weiteren Projekten genutzt werden.

Diese Erkenntnisse werden zukünftig genutzt, um VO Membranen weiter zu entwickeln und in konkrete Anwendungen zu überführen. Anfragen aus der Industrie und von Forschungskonsortien werden regelmäßig über verschiedene Kanäle (z.B. IGB Homepage, Publikationen) an das IGB herangetragen.

Im Rahmen des Projektes SULFAMOS wurden außerdem eine ganze Reihe studentischer (Abschluss-) Arbeiten betreut:

Alexander Weißhaar

- Masterarbeit – Studien zur Herstellung polymerer Kompositmembranen für die Vorwärtsosmose mittels Grenzflächenpolymerisation – Universität Frankfurt, *Laufzeit: Januar 2021 – Juli 2021*

Salma Legzouli

- Masterthesis – Entwicklung hydrophiler polymerer Membranen für die Vorwärtsosmose – Hochschule Aachen, *Laufzeit: September 2021 – Juli 2022*

Daniel Fahrner

- Masterarbeit – Entwicklung von Herstellungsprozessen für Komposit-hohlfasermembranen – Hochschule Heilbronn, *Laufzeit: September 2021 – April 2022*

Birk Achenbach

- Masterarbeit – Development of Cellulose Acetate Hollow Fiber Membranes for Forward Osmosis Applications –Hochschule Mannheim, *Laufzeit: März 2022 – August 2022*

Johanna Buschmann

- Bachelorarbeit – Biobasierte Beschichtung von Hohlfasermembranen für die Osmoseanwendung – Hochschule Osnabrück, *Laufzeit: März 2022 – Oktober 2022*

D.h. das IGB ist im Projekt seinem Bildungsauftrag nachgekommen.

II.5. Fortschritt auf dem Gebiet

Nachfolgend ist eine Auswahl relevanter Publikationen nur aus dem Jahr 2024 zu finden, die bei einer aktuellen Recherche gefunden wurden:

- Anh-Vu, N., Nomura, Y., Hidaka, T., & Fujiwara, T. (2024). Forward osmosis membrane process: A review of temperature effects on system performance and membrane parameters from experimental studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(5), 113429. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113429>
- Gao, C., Zhao, M., Zeng, S., Pei, J., Wang, X., Li, C., . . . Liu, Z. (2025). Synthesis of sandwich structure forward osmosis membrane with calcium-carboxyl modified polyamide and tannic acid-Fe³⁺ interlayer and its application in coconut water concentration. *Separation and Purification Technology*, 352, 128223. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128223>
- Golgoli, M., Farahbakhsh, J., Najafi, M., Khiadani, M., Johns, M. L., & Zargar, M. (2024). Resilient forward osmosis membranes against microplastics fouling enhanced by MWCNTs/UiO-66-NH₂ hybrid nanoparticles. *Chemosphere*, 359, 142180. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142180>
- He, M., Feng, L., Wang, J., Gao, Y., Zhang, W., Nie, L., . . . Wang, L. (2024). Zr-BTB nanosheets assist in optimizing the structure of forward osmosis membranes to enhance the lithium concentration performance. *Journal of Membrane Science*, 706, 122963. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122963>

- He, M., Zhang, W., Zhang, H., Lian, J., Gao, Y., Wang, J., . . . Wang, L. (2024). Controlling amine monomers via UiO-66-NH₂ defect sites to enhance forward osmosis membrane performance for lithium recovery. *Chemical Engineering Journal*, 493, 152321. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152321>
- Jiang, Y., Zhao, P., Xu, S., Liu, H., Zhang, W., Song, W., & Wang, X. (2024). Structurally tuned polyamide membranes via the polyvinylpyrrolidone-modulated interfacial polymerization reaction for enhanced forward osmosis performance. *Desalination*, 585, 117753. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117753>
- Pang, S.-Y., Zuo, H.-R., Ma, G.-D., Duan, M., & Li, X.-L. (2024). Quantitative analyzing the effect of pore distribution on formation of active layer for forward osmosis membrane. *Surfaces and Interfaces*, 51, 104693. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104693>
- Yan, M., Xi, Y., Jiang, N., Li, Q., Zheng, S., Hu, Y., . . . Huang, M. (2024). High-performance thin film composite forward osmosis membrane for efficient rejection of antimony and phenol from wastewater: Characterization, performance, and MD-DFT simulation. *Journal of Membrane Science*, 703, 122847. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122847>
- Zhao, S., Sun, N., Dou, P., Lin, S., & He, T. (2024). Structure parameter as an intrinsic property of thin-film composite forward osmosis membrane. *Desalination*, 581, 117616. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117616>

Dies zeigt, dass das Thema VO-Membranen nach wie vor wissenschaftlich hochaktuell ist. Allerdings hat sich während der Laufzeit von Sulfamos die Situation bei den kommerziellen Anbietern solcher Membranen nicht wesentlich geändert. Hier ist noch immer nur eine beschränkte Auswahl an Membranen erhältlich.

II.6. Veröffentlichungen

- Götz, T., Achenbach, B., & Schiestel, T. (2023). Cellulose Acetate Hollow Fiber Membranes for Forward Osmosis Using the Green Solvent Agnique AMD 3 L. *ACS Applied Polymer Materials*, 5(6), 4411-4418. doi:10.1021/acsapm.3c00522.
- Götz, T., Achenbach, B., & Schiestel, T. (2023). Cellulose acetate hollow fiber membranes for forward osmosis applications, *EUROMEMBRANE 2022*, Sorrento, Vortrag

III. Erfolgskontrollbericht / Wiss.-techn. Ergebnisse

1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Das Projekt SULFAMOS wurde im Rahmen des BMBF-Programms „Wasser-Forschung und Wasser-Innovationen für Nachhaltigkeit – Wasser:N“ durchgeführt. In diesem Programm soll ein interdisziplinärer und sektorenübergreifender Austausch u.a. zwischen Akteuren aus Wissenschaft und Wirtschaft initiiert werden. Zu den Schwerpunktthemen von Wasser: N gehören u. a. sauberes Wasser und optimiertes Wassermanagement.

Im Projekt SULFAMOS hat ein interdisziplinäres Konsortium aus zwei akademischen Partnern und vier KMUs intensiv zusammengearbeitet. Es wurde das sehr aktuelle Thema der Sulfatabreicherung aus Oberflächenwasser mittels Vorwärtsosmose umfassend untersucht und damit für die beiden oben genannten Schwerpunktthemen wesentliche Erkenntnisse gesammelt.

2. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

In einer ersten Phase wurden am IGB *thin-film-composite*-Membranen mit außenliegender Trennschicht entwickelt. Diese zeigten zwar gute Trenneigenschaften und waren prinzipiell in der Vorwärtsosmose einsetzbar, die Reproduzierbarkeit und insbesondere die mechanische Festigkeit war für die geplante Anwendung nicht ausreichend, wie Vorversuche im Strömungskanal bei der HTW gezeigt haben.

Deshalb wurden in der zweiten Phase VO-Membranen auf der Basis von Celluloseacetat als Alternative entwickelt. Diese zeigten sehr gute Trenneigenschaften, konnten in der Vorwärtsosmose eingesetzt werden und waren ausreichend mechanisch stabil. Diese Membranen konnten dann auch in ausreichender Menge dem Projekt zur Verfügung gestellt werden.

Insgesamt hat das IGB im Rahmen des Projektes seine Erfahrung zur Entwicklung und Herstellung von Vorwärtsosmose Membranen, sowohl für die *thin-film-composite*, als auch die Celluloseacetat Membranen umfangreich ausbauen. Durch die gute Zusammenarbeit im Projekt konnte hier auch ein vertiefter Einblick in diese spezifische Applikation und die Bedürfnisse der Anlagenbauer und Endanwender gewonnen werden.

3. Fortschreibung des Verwertungsplans

3.1. Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen

Im Rahmen des Projektes SULFAMOS wurden vom IGB keine Patente angemeldet.

3.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die Fraunhofer-Gesellschaft als gemeinnützige Forschungseinrichtung und in Übereinstimmung mit den Satzungszwecken (Auftragsforschung, Technologietransfer) verwertet ihre

Ergebnisse nicht durch eigene Produktion oder eigenen Vertrieb. Projektergebnisse dienen als Grundlage für weitere Projekte. Insbesondere hat das IGB durch dieses Projekt seine etablierten Technologien zur Entwicklung Vorwärtsosmose-Hohlfasermembranen weiterentwickelt. Damit hat das IGB seine Position im weltweiten Wettbewerb der Membranentwickler nachhaltig gestärkt und ausgebaut.

Durch die durchgeführten und weiterhin geplanten Aktivitäten (Messe Teilnahme, Vorträge/Poster auf Konferenzen, Publikationen, Homepage) wurde das Projekt bereits intensiv beworben. Dadurch kommt es zu regelmäßigen Anfragen aus der Industrie und aus Forschungskonsortien. Es wird weiterhin ein hohes Potenzial für weitere Aufträge aus der Wirtschaft und zur konkreten Umsetzung in neue Produkte oder Verfahren gesehen.

3.3. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Im Rahmen des Projektes wurden umfassende Erfahrungen zur Entwicklung von *thin-film-composite* und Celluloseacetat-VO-Membranen gesammelt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit diese Ansätze an neue Fragestellungen zur Aufarbeitung anderer Wasserquellen zu adaptieren. Die Publikation der Ergebnisse ist bereits teilweise erfolgt, weitere Aktivitäten sind noch geplant. Insgesamt werden die wissenschaftlichen Erfolgsaussichten positiv beurteilt.

3.4. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Durch den dualen Ansatz ergeben sich viele Möglichkeiten, diese Membranen an neue Trenn-Fragestellungen anzupassen. So können ganz andere Stoffgruppen (z.B. Antibiotika) oder andere Geschäftsfelder (z.B. das Downstream-Processing in der Biotechnologie, Lebensmitteltechnologie) adressiert werden. Da andere Prozessströme andere Zielmoleküle beinhalten werden und auch andere Matrices vorliegen werden, wird auch nach Projektende eine Adaption der SULFAMOS Membranen notwendig sein. Entsprechende Entwicklungsprojekte sind am IGB in Vorbereitung. Diese Arbeiten werden auch über das Projekt hinaus, Ergebnisse liefern, die sich wissenschaftlich in Form von Publikationen verwerten lassen.

4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Die erfolgreiche Umsetzung der *thin-film-composite*-VO-Membranen ist an der mangelnden Verfügbarkeit kommerzieller Hohlfaser-Träger auf Rolle gescheitert. Der zur Verfügung stehende Träger war einerseits zu dünn und damit mechanisch zu wenig stabil für eine Applikation in offenen Tauchmodulen und andererseits für die Grenzflächenpolymerisation zu makroporös.

5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die Projektergebnisse wurden bereits auf zahlreichen Konferenzen und Messen, nicht zuletzt auf den „Wasser: N“ Statusseminaren vorgestellt, um möglichst viele potenzielle Nutzer zu erreichen. Weitere Aktivitäten sind geplant (z.B. Publikationen, Konferenzteilnahmen).

6. Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Da aus technischen Gründen der ursprüngliche Fokus der Membranentwicklung von *thin-film-composite* auf Celluloseacetat verschoben werden musste, kam es zu leichten Verzögerungen im Projekt. Des Weiteren kam es durch die Corona Pandemie und die damit zusammenhängende Einstellung von Laborarbeiten im März/April 2020 zu Verzögerungen. Unter Berücksichtigung dieser Punkte wurde die ursprüngliche Ausgaben- und Zeitplanung aber weitgehend eingehalten.

IV. Berichtsblatt - Kurzfassung des Vorhabens

Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Institute für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart	Förderkennzeichen: 02WV1573E
Thema: Sulfatabreicherung mittels Vorwärtsosmose und Hohlfasertauchmodulen – SULFAMOS –	
Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2021 – 30.04.2024	

Projektbeschreibung:

Zu den Folgen des Braunkohletagebaus in Deutschland gehört die großflächige Eisen- und Sulfatbelastung von Grund- und Oberflächenwässern. Ziel des SULFAMOS-Projektes war es u.a., ein Verfahren auf Basis der kontinuierlichen Vorwärtsosmose (VO) zu entwickeln und zu demonstrieren, um Sulfat aus Abwässern, Oberflächen- und Grundwässern abzureichern, so dass sie als Bewässerungs- und Trinkwasser nutzbar sind. Dazu sollten leistungsstarke und robuste VO-Membranen mit außenliegender Trennschicht entwickelt, in ausreichender Menge geliefert und in entsprechende Module verbaut werden.

Projektergebnisse:

Es wurde ein Spinnprozess für VO-Hohlfasermembranen auf Basis von Celluloseacetat entwickelt. Dabei wurde mit Spinnlösungen mit dem Polymer gelöst in einem grünen Lösemittel gearbeitet. Nach einer Optimierung des Spinnprozesses und einer notwendigen thermischen Nachbehandlung der Membranen zeigten diese in der Nanofiltration einen Rückhalt > 90 % für Sulfationen. Die Membranen konnten in der VO eingesetzt werden und es wurden Wasserflüsse zwischen 2 und 5 Lm⁻²h⁻² ermittelt. Der Spinnprozess wurde soweit aufskaliert, dass 200 m Hohlfasermembran pro Spinnversuch hergestellt werden konnten. Im Projekt wurden insgesamt ca. 2500 m VO Hohlfasermembran hergestellt und von jeder Charge die Leistungsdaten ermittelt. Insgesamt wurden 1600 m (~6 m² Membranfläche) dieser Membranen für den Bau der Membranmodule zur Verfügung gestellt.