

# Neue Beschichtungsmethoden zur Herstellung maßgeschneiderter säurebeständiger Umkehrosmose-Rohrmodulmembranmodule für die Aufbereitung partikelhaltiger Prozesswässer

Dr. Ralf Wolters, Johannes Kamp, Deniz Rall,  
Dr. Peter Mund, Dr. Sven Behnke, Frederik Kolinke

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



VDEh-Betriebsforschungsinstitut  
GmbH



DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE  
Providing special steel solutions



VDEh-Betriebsforschungsinstitut  
GmbH



**Kurztitel:            Rohrmembran**

**Laufzeit:            01.03.2017 - 28.02.2020**

## **Arbeitsschwerpunkte:**

- › Entwicklung und Herstellung säurebeständiger Umkehrosmose-Rohrmembranen für die Aufbereitung partikelhaltiger Prozesswässer.
- › Neuartige Beschichtungs- und Herstellungsverfahren für polymere und keramische Rohrmembranen mittels generativer Nanofabrikation und Grenzflächenpolymerisation.
- › Ermittlung der Leistungscharakteristik der Rohrmembranmodule im Labor und industrienah in Betriebsversuchen an einer Produktionslinie der Stahlindustrie.
- › Optimierung des Stoffübergang an der UO-Rohrmembran durch Modellierung.

- › **VDEh-Betriebsforschungsinstitut (BFI)**  
angewandte Forschung und Entwicklung –  
Verbundkoordinator, Membrancharakterisierung, Verfahrenskonzept
- › **CUT Membrane Technologies (CUT)**  
Entwicklung und Herstellung polymerer UO-Rohrmembranen
- › **DWI Leibniz-Institut für Interaktive Materialien (DWI)**  
Generative Nanofabrikation zur Beschichtung (anorganischer)  
Rohrmembranen
- › **Aachener Verfahrenstechnik der RWTH Aachen (AVT)**  
Chemische Verfahrenstechnik – Modellierung des Stofftransports
- › **atech innovations gmbh (Atech)**  
Entwicklung und Herstellung anorganischer UO-Rohrmembranen / Module
- › **Deutsche Edelstahlwerke GmbH (DEW)** –  
Drahtproduzent – Industrielle Erprobung des Betriebskonzepts zur  
Wasserkreislaufführung

- › **Partikelhaltige Abwässer** fallen in vielen Prozessschritten der Oberflächenbehandlung bzw. bei der Herstellung von chemischen Produkten an (Kühl- und Prozesswässer).
- › Innovative Technologien zur **Wasserkreislaufführung** können eine deutliche Verringerung des Frischwasserbedarfs bewirken.
- › Entwicklung einer neuartigen **UO-Beschichtung** auf einer porösen Rohrmembran sowie die säurestabile Herstellung des Moduls ermöglichen die Aufbereitung kleiner und mittlerer Volumenströme (100 l/h – 10 m<sup>3</sup>/h), die bislang unbehandelt entsorgt wurden.

Beispiel für den **Partikeleintrag**  
bei der Drahtcoil-Vorbehandlung  
in einer **Hochdruck-Spüle**



# Projektziel

- › Herstellung **säurebeständiger Umkehrosmose-Rohrmembranen** für die Aufbereitung partikelhaltiger Prozesswässer
- › Einsatz **neuartiger Beschichtungs- und Herstellungsverfahren** für polymere und keramische Rohrmembranen durch generative Nanofabrikation und Grenzflächenpolymerisation
- › Neuartige Membranen ermöglichen in einem Verfahrensschritt die Erzeugung eines **salz- und partikelfreien Wasserfiltrats**
- › **Betriebliche Erprobung** an einer Produktionslinie der Stahlindustrie



MS-Beizlinie bei  
DEW Specialty Steel (Hagen)

Quelle:

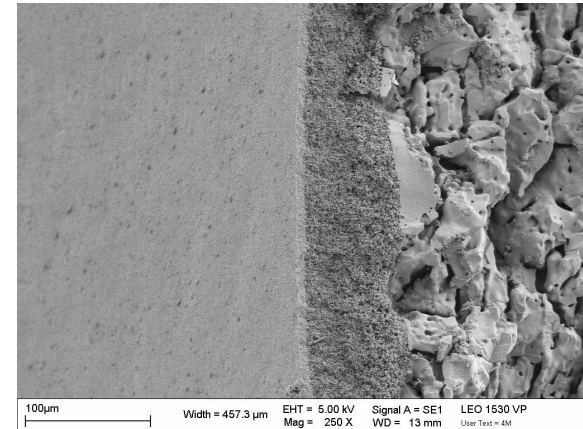
**DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE**  
Providing special steel solutions





# Projektziel

- › Keramische und polymere Rohrmembranen werden mittels **generativer Nanofabrikation** bzw. **Grenzflächenpolymerisation** beschichtet.
- › Beschichtungsverfahren an keramischen und polymeren Trägermembranen zur Erzeugung **neuer Funktionalitäten** (Umkehrosmose) u.a. zur Ionenselektivität, Säurebeständigkeit und Foulingreduktion.



**Keramische Membranen**

Quelle: **atech**  
**innovations**  
gmbh

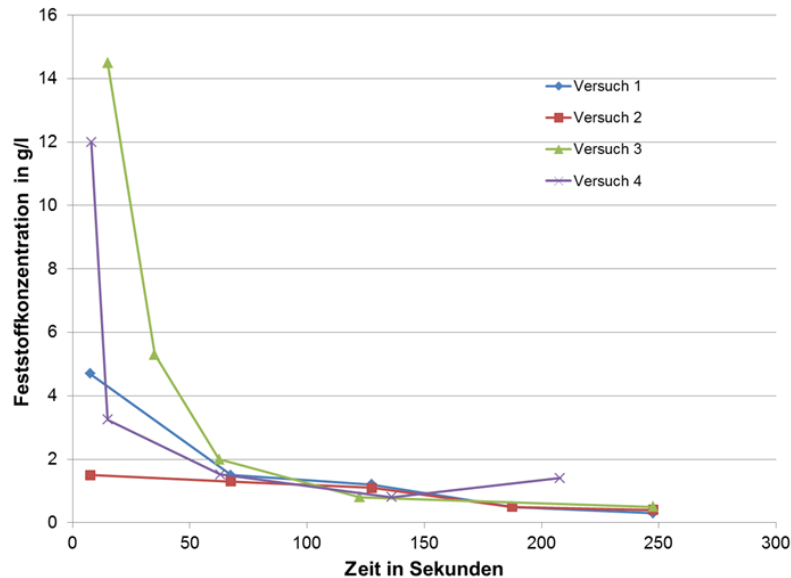


- › **Industrielle Anwendung an einer Beizlinie (DEW)**
  - Saure Spülwässer u.a. beim Beizprozess von Stählen mit Säuren
  - Behandlung verzunderter Stahldrähte in einer mit Frischwasser betriebenen **Hochdruckspüle**
  - Eintrag von Feinzunder – Spülwasser nimmt dabei Partikel und Restsäure aus der vorangegangenen chemischen Beizstufe auf
  - Partikelhaltiges Spülwasser kann nicht erneut in der Hochdruckspüle verwendet werden, weil die eingetragenen Partikel Düsen verstopfen
  - **Kreislaufführung** durch Abtrennung der Partikel und Entwicklung eines Betriebskonzepts

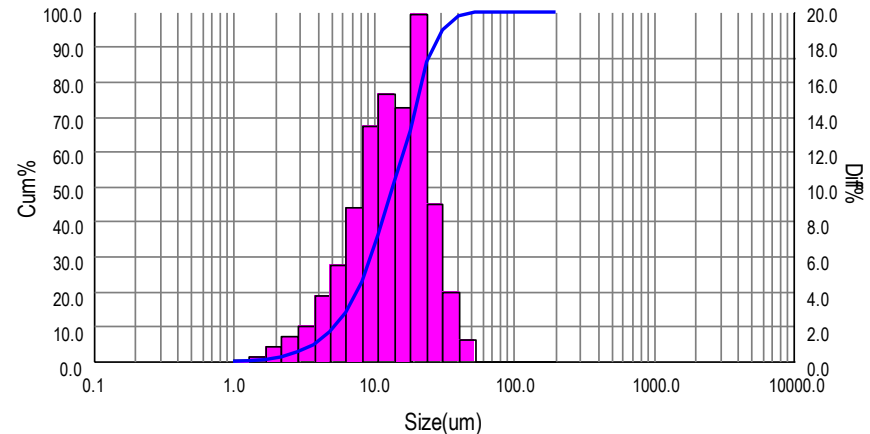


## Charakteristik Prozesswasser: Hochdruckspüle (BFI)

- › Eintrag von Partikeln sowie von Restsäure in das Spülwasser
- › Partikelfracht liegt zwischen max. 15 g/l zum Spülstart und abfallend auf 100 mg/l zum Ende des Spülvorgangs
- › pH-Wert: ansteigend von ca. pH = 2 auf pH = 4



**Zeitlicher Verlauf des Partikeleintrags  
in das Spülwasser**



**Partikelverteilung im Spülwasser  
der HD-Spüle  
(D50=13,84 µm / D90=26,73 µm)**



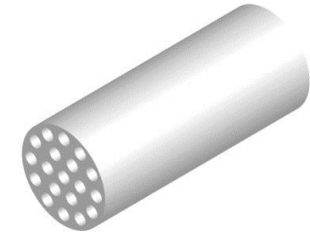
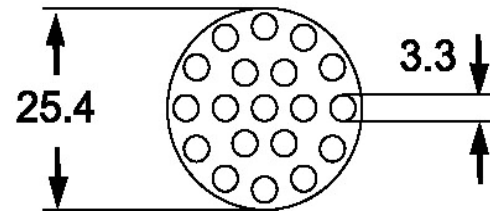
› Anorganische Membranherstellung durch atech innovations gmbh

■ Geometrie

19-Kanal Element

Länge: 1000mm

Filterfläche: ca. 0,02 m<sup>2</sup>



■ Material

Stützkörper:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Versiegelung: Epoxydharz

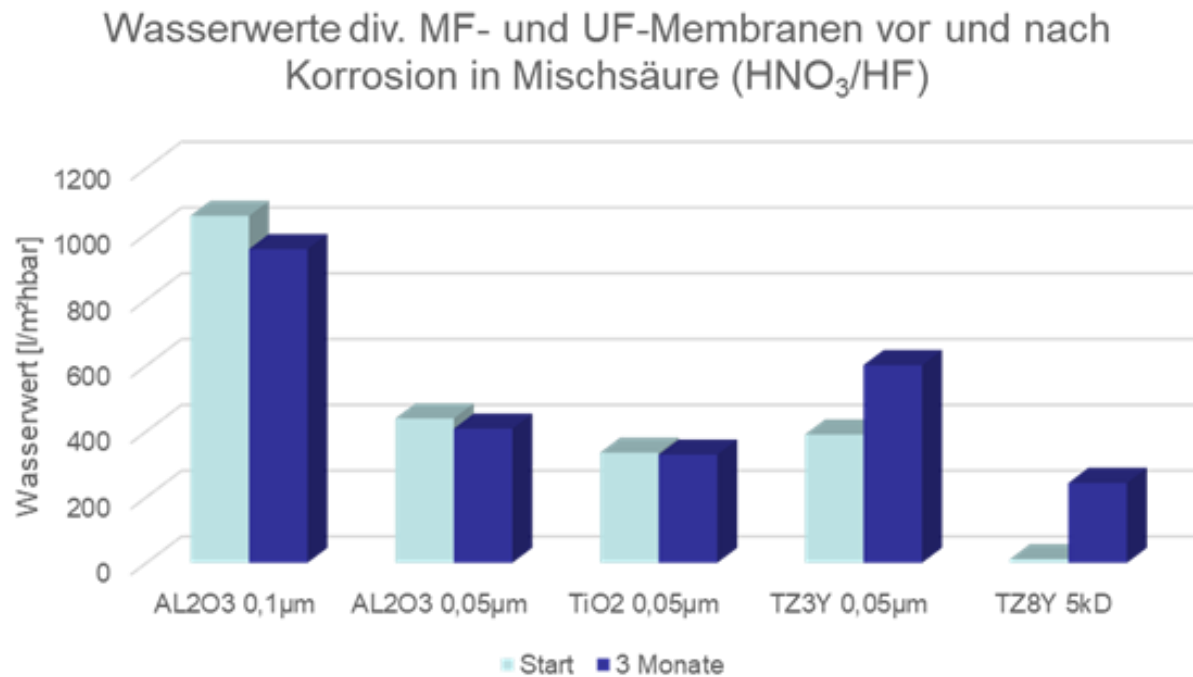
Stützmembran:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>

■ Porengröße

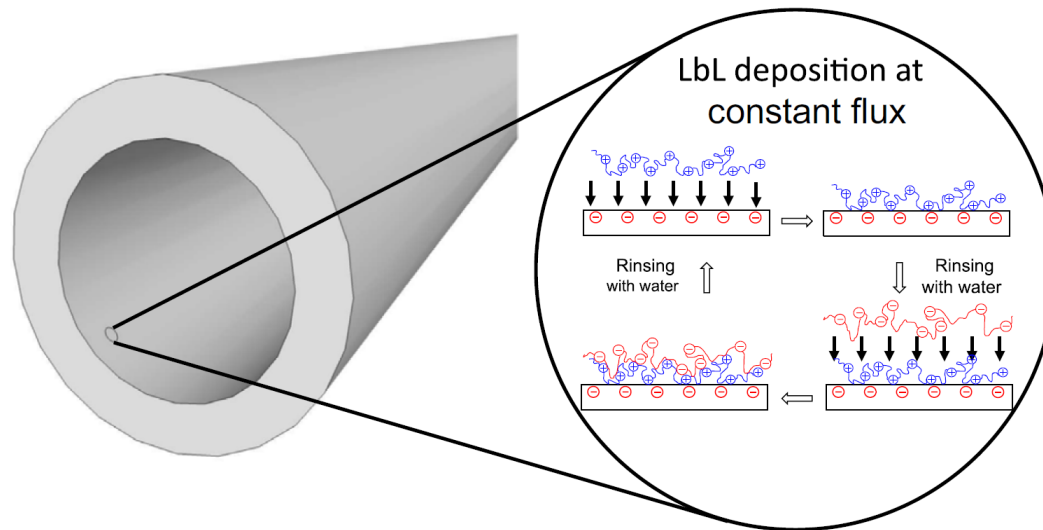
Stützkörper: 6 - 9  $\mu$ m

Stützmembran: ca. 3 nm – 200nm

- › **Korrosionsuntersuchungen nach Kontakt mit Original-Spülwasser der HD-Spüle im BFI (Kontaktzeit 3 Monate)**



## › Generative Nanofabrikation (DWI)



### Prinzip der Layer-by-Layer Membranbeschichtung

Kationische und anionische Polyelektrolyte werden im Permutationsmodus in (Nano-)Schichten aufgetragen:

- Eine negativ geladene Supportmembran wird mit einem positiv geladenen Polyelektrolyt beschichtet.
- Nachfolgend wird ein negativ geladenes Polyelektrolyt aufgetragen und somit ein Bi-Layer erzeugt.

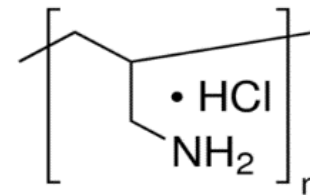
# Ergebnisse

## › Polyelektrolyte für LbL-Schicht

### Poly-Kation:

#### › Polyallylaminhydrochloride (PAH)

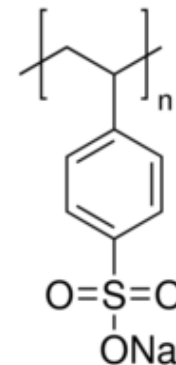
$Mw_{\text{Monomer}}$ : 57.09 g/mol  
 $Mw_{\text{average}}$ : 180,000 g/mol



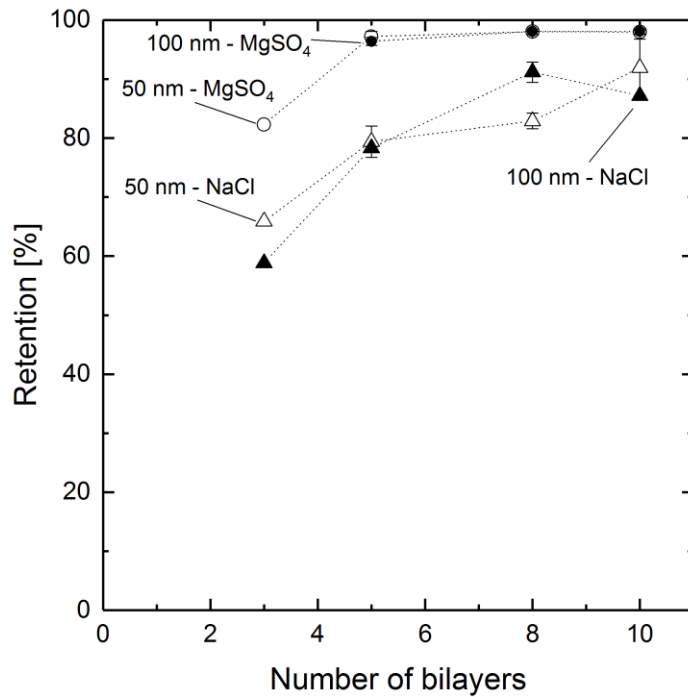
### Poly-Anion:

#### • Poly sodium 4-styrenesulfonate (PSS)

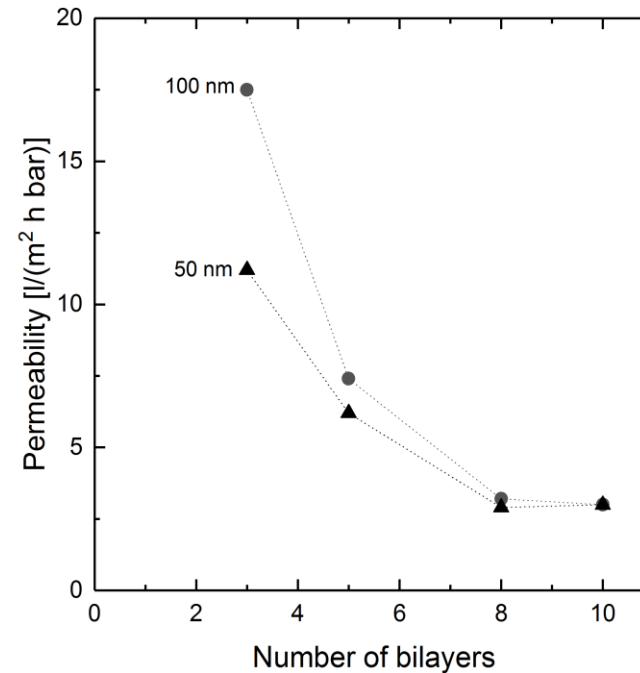
$Mw_{\text{Monomer}}$ : 206.20 g/mol  
 $Mw_{\text{average}}$ : 1,000,000 g/mol



› Generative Nanofabrikation: Salzurückhalt und Reinwasserpermeabilität

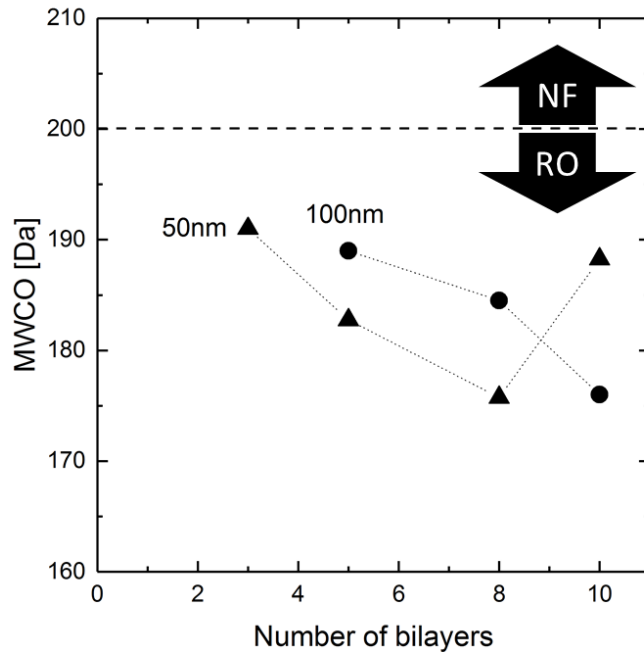


Salzurückhalt

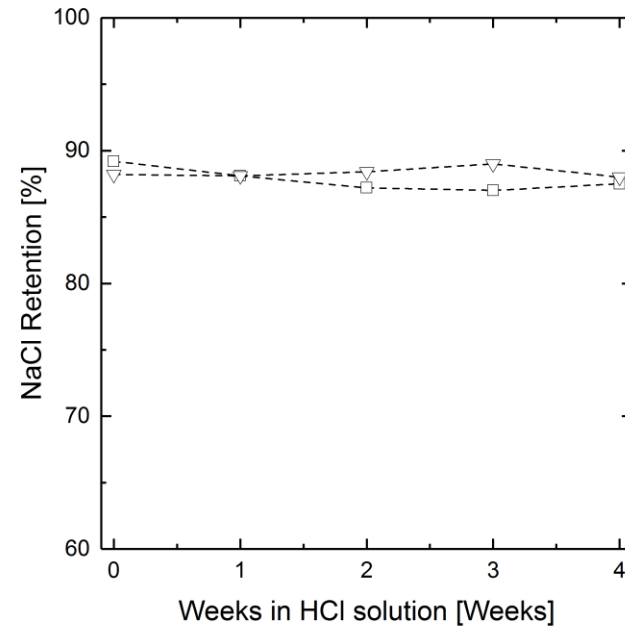


Permeabilität (VE-Wasser)

› **Generative Nanofabrikation: Trenngrenze und Säurebeständigkeit**



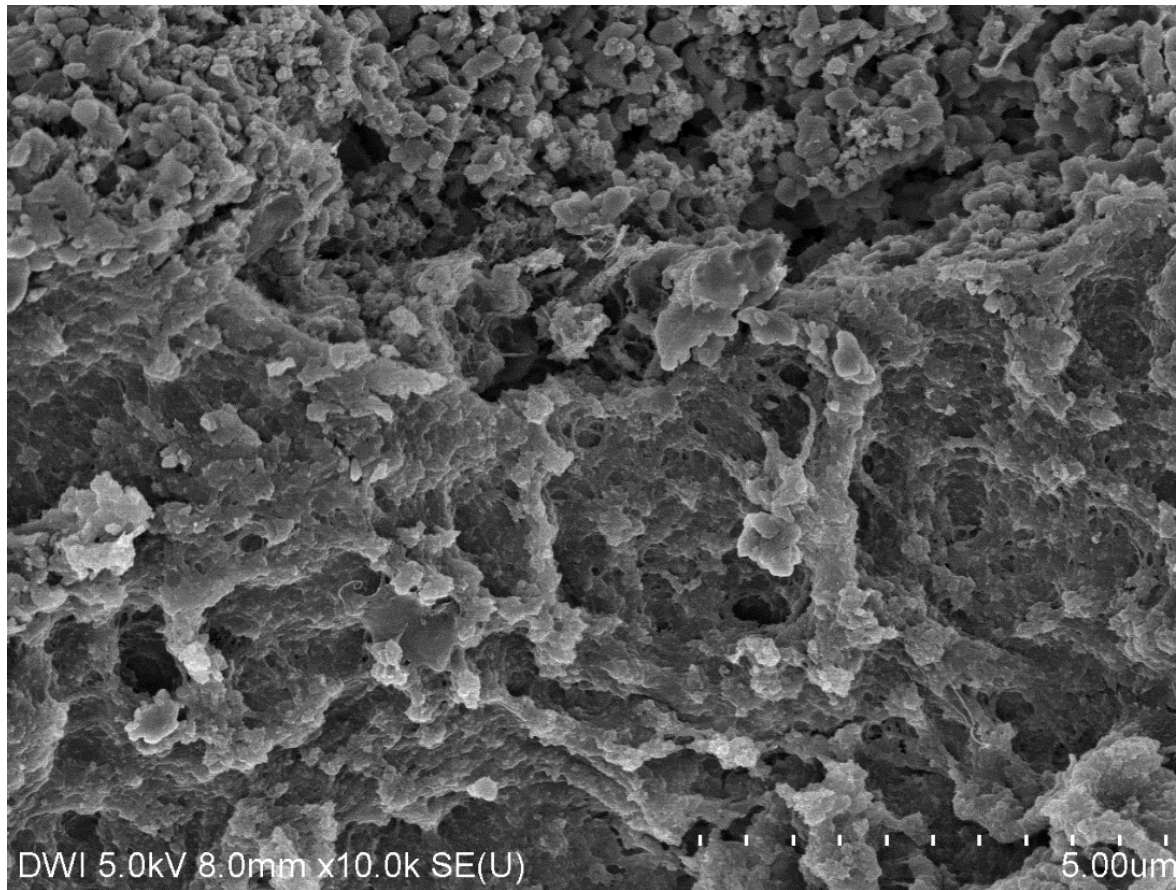
**MWCO**



**Einlegeversuche in HCl-Säure pH=2  
(0,01 mol/l)**



› **Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)**



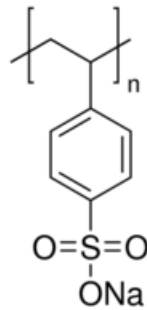
**Generative Nanofabrikation – LbL Beschichtung**

## › Generative Nanofabrikation - Ausblick

### Kovalentes Quervernetzen der Layer mit Glutaraldehyd:

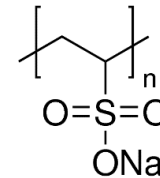
- deutlich stabilere Layer
- dichtere Layerstrukturen

### Austausch des Polyanions:



(PSS)

Poly sodium 4-styrenesulfonate



(PVSA)

Polyvinylsulfonic acid, sodium salt

- Erhöhung der negativen Ladungsdichte durch geringeres Monomergewicht des Polyanions und dichtere Layerstrukturen!

## › Prinzip der Grenzflächenpolymerisation von Rohrmembranen

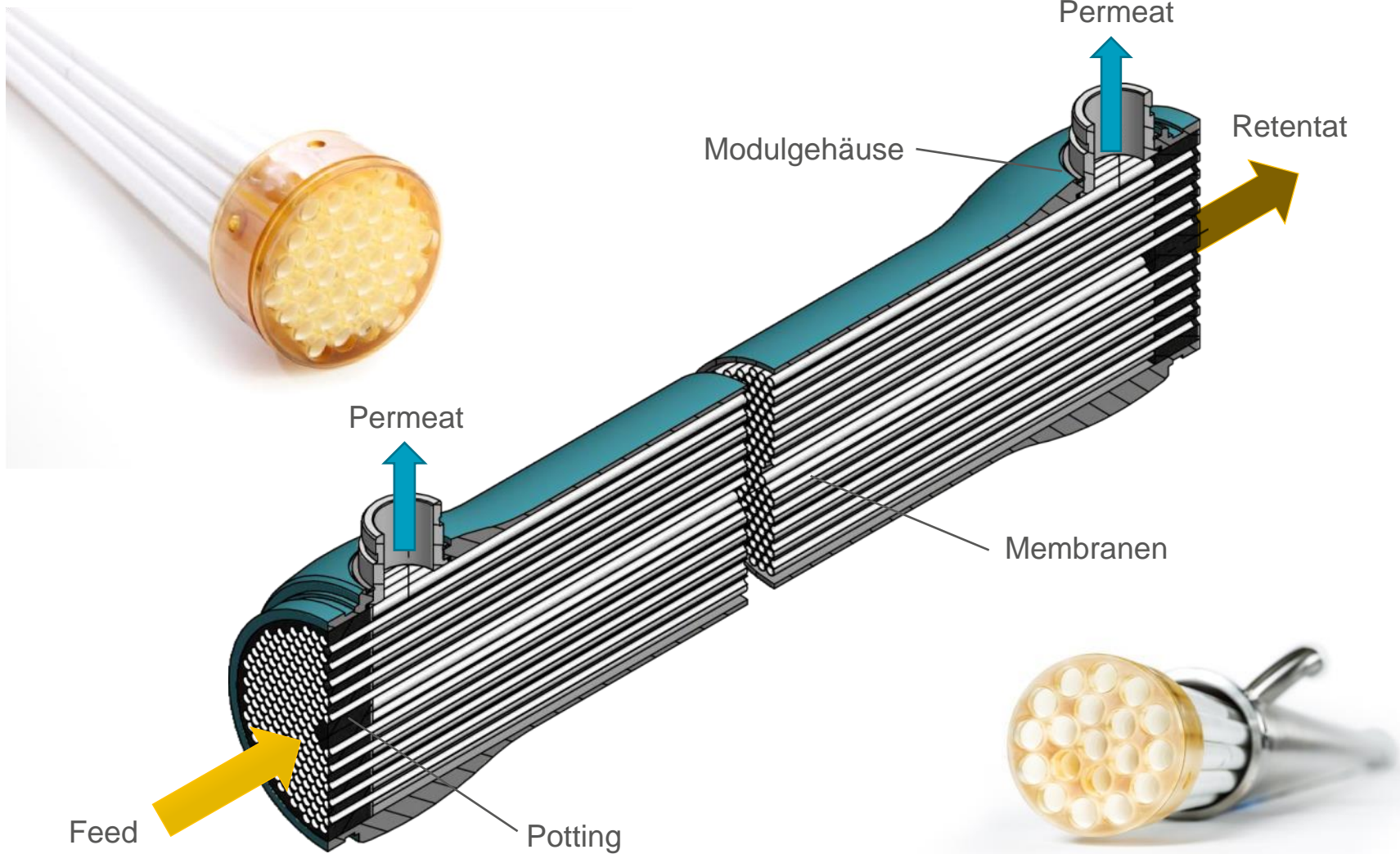
- Mittels Grenzflächenpolymerisation wird die aktive UO-Trennschicht im **Lumen einer (polymeren) UF-Rohrmembran** aufgebracht.
- Wie bei der Flachware dient eine polymere **UF-Membran** als poröse Stützschiicht, welche zur besseren mechanischen Integrität auf einem Vlies aufgebracht ist.
- Im Gegensatz zur Flachware wird bei der Herstellung von polymeren Rohrmembranen das Vliesmaterial **spiralförmig** aufgewickelt und mittels Ultraschall verschweißt, so dass die typische Rohrform entsteht.



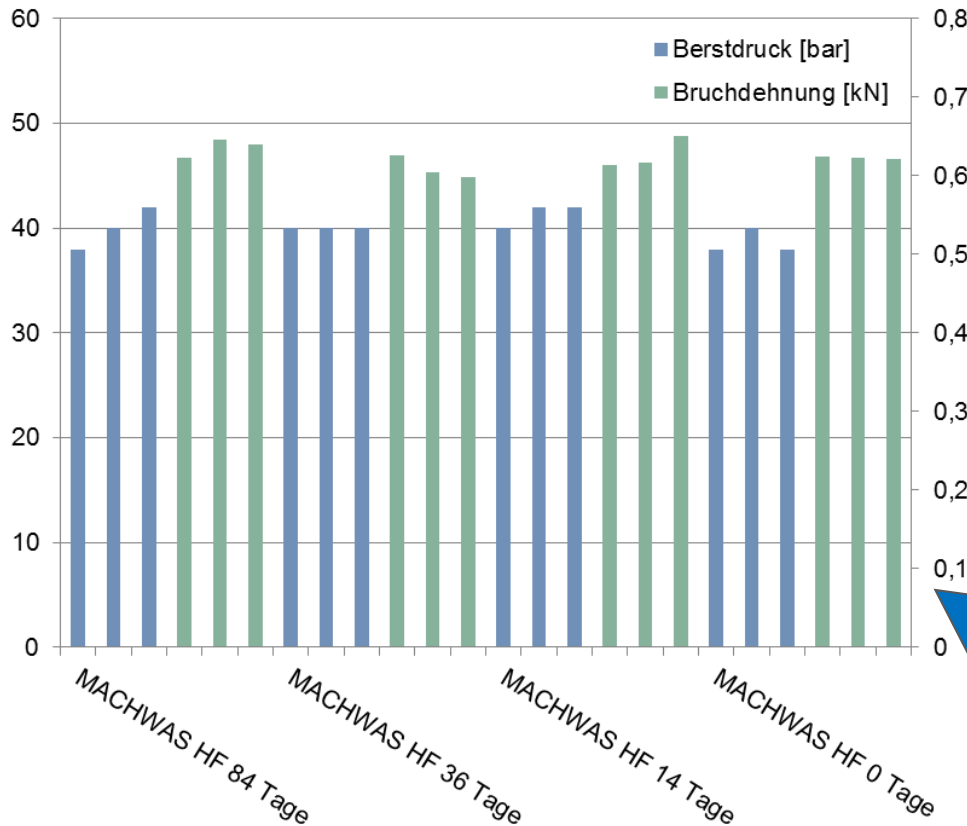
Polymere Rohrmembranen

Quelle:  **CUT**

## › Rohrmembran – Aufbau und Funktion



## › Stabilität nach Kontakt mit HF-Spüllösung



**Erfolgreiche Korrosionsuntersuchungen mit polymeren Rohrmembranen PES**

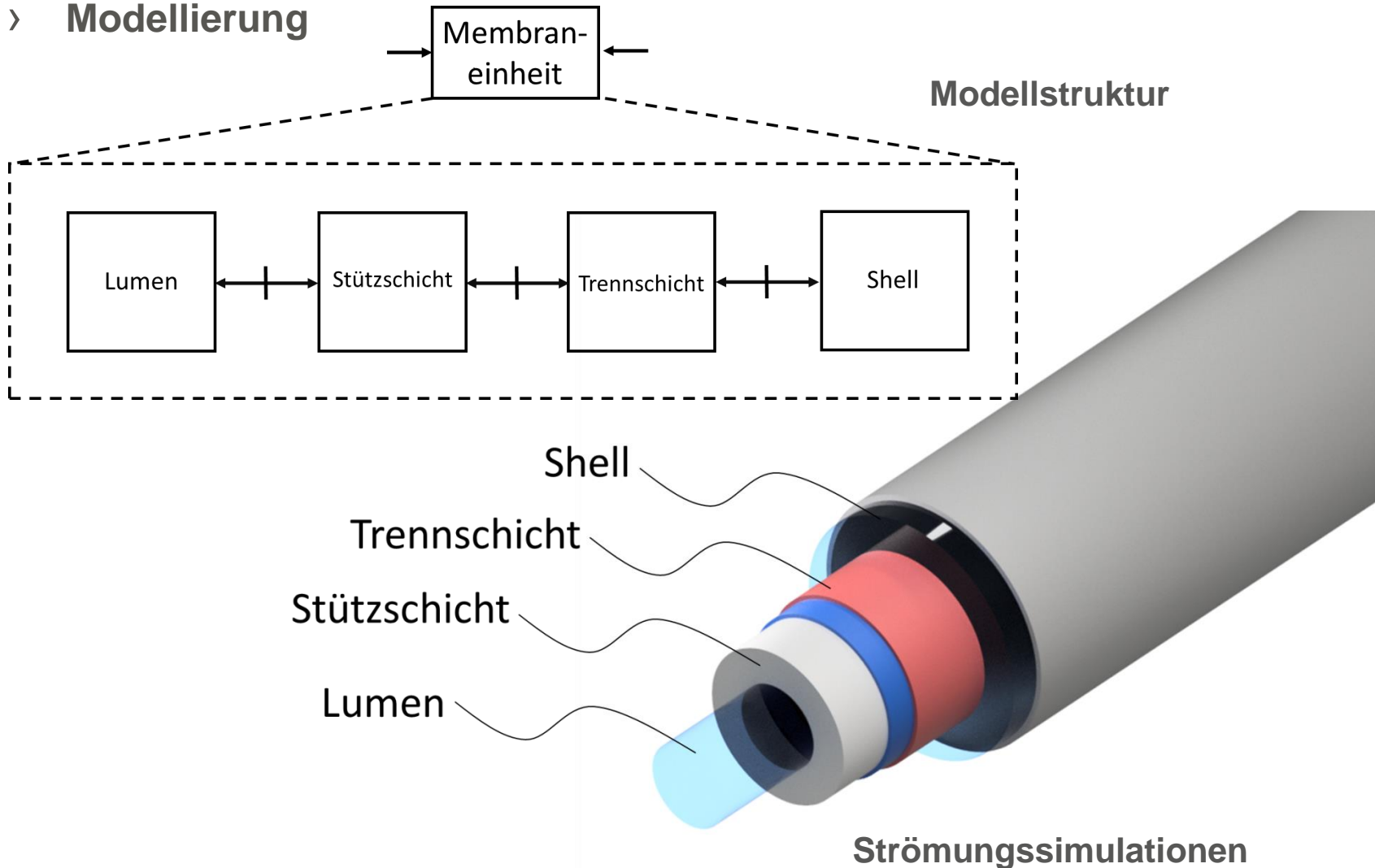
## Polymermembran

- HF-Kontaktuntersuchungen unbeschichtete PES-Rohre: chem. Beständigkeit
- Einsatz neues Vlies erfolgreich: defektfreie Beschichtung
- Herstellung neuer PVDF-Membran: Erzeugung einer homogenen Oberfläche mit guter Haftung auf Vlies möglich
- Variation Polymerrezepturen und weitere Optimierung der Beschichtungsparameter!



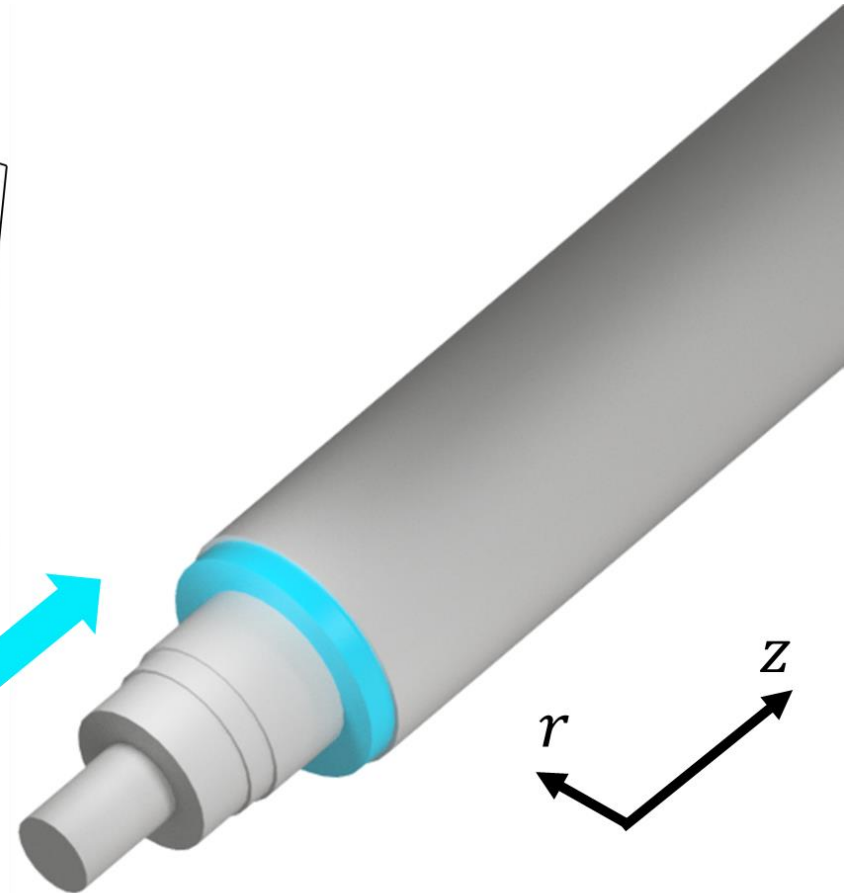
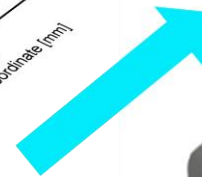
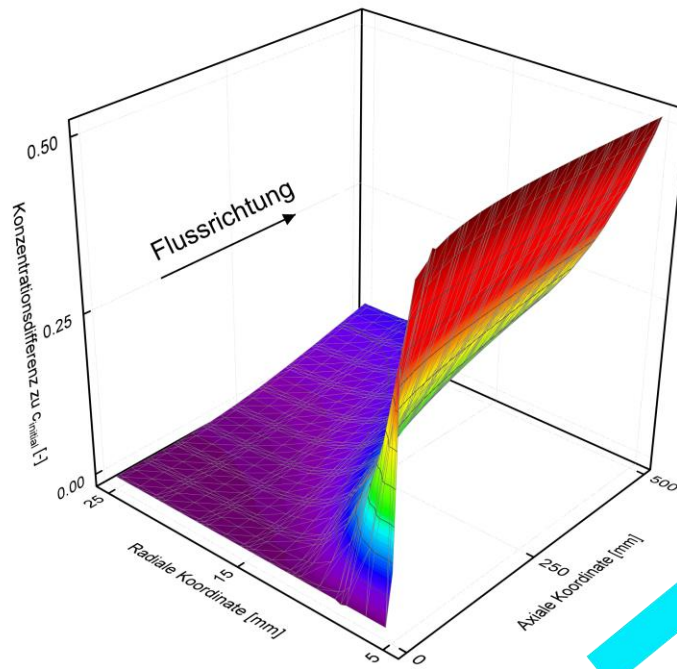


› **Modellierung**



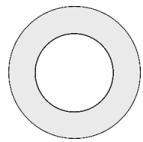


## > Modellierung

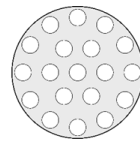


**Konzentrationen (Shell-Side)**

› **Zukünftige Modellierung**

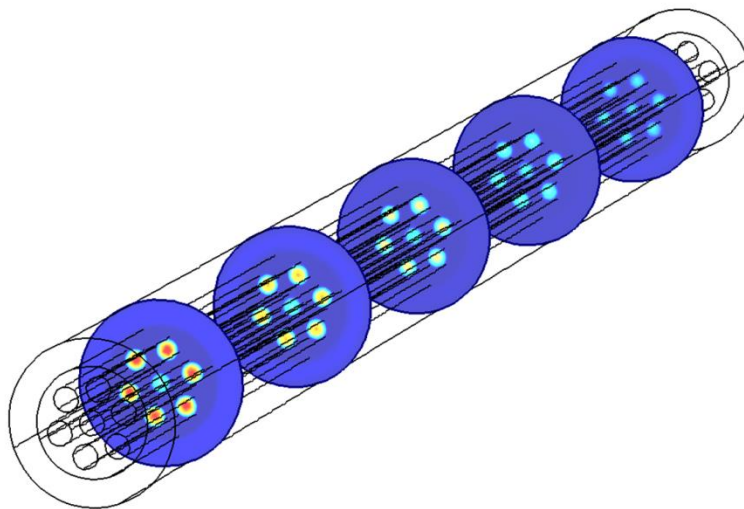


single-bore



multi-bore

**Simulationsrechnungen  
(in 2018 geplant)**



**Heptabore-  
Untersuchungen  
(MRT - Verifikation)**

## › **Innovativer Ansatz**

- Entwicklung neuartiger UO-Beschichtungsverfahren für Rohrmembranen durch **Grenzflächenpolymerisation** und **generative Nanofabrikation**
- **Ziel:** Abtrennung der Partikel und Erzeugung eines ionenfreien Permeats zur Kreislaufführung von industriellen Prozess- und Spülwässern durch Einsatz von Rohrmembranen mit einer UO-Trennschicht

## › **Erste Ergebnisse**

- Polymere und anorganische Membranen zeigen nach Einlegetests gute **chemische Beständigkeit** gegenüber mischsäurehaltigem Spülwasser (bei einer Kontaktzeit bis zu 6 Monaten)
- **LbL-Beschichtung** anorganischer Membranen sind sehr vielversprechend:
  - defektfreie Beschichtung ab 5 Bilayer möglich
  - Rückhalt für bivalente Ionen bis 98 %, für monovalente Ionen bis 90 % bei 10 Bilayern. Kategorie der Rohrmembran: Umkehrosmose
  - Permeabilität bei ca. 3 l/(m<sup>2</sup> h bar) für VE-Wasser
- **Simulationsergebnisse** beschreiben das Trennverhalten der Membranen

- › **Weiteres Vorgehen**
  - **Optimierung der Beschichtungen** für Rohrmembranen durch Variation des Stützkörpermaterials und Variation der Beschichtungsparameter
  - **Herstellung** von Labormembranen und Industriemodulen
  - **LbL-Beschichtung / Membranoptimierung:**
    - Kovalentes Quervernetzen (stabiler/dichter)
    - Austausch des Polyanions (dichter/Ladung)
  - **Polymere Grenzflächenpolymerisation:**
    - Erzeugung defektfreie UO-Beschichtung auf PES und PVDF mit neuem Vlies
  - **Laborversuche** im BFI (Original-Spülwasser)
  - **Betriebsversuche** an Produktionslinie DEW
- › **Zentraler Meilenstein: „Reproduzierbare Beschichtung“ (09/2018)**  
Festlegung auf eine geeignete UO-Beschichtung (Rezeptur, Support, Beschichtungsart) sowohl für polymere als auch anorganisch beschichtete Rohrmembranen mit Ziel einer Abtrennung der Fracht > 80 %



Membrancharakterisierung  
mit BFI-Laboranlage

# Danksagung



GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



VDEh-Betriebsforschungsinstitut  
GmbH

## Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !

Dr. Ralf Wolters  
-> [ralf.wolters@bfi.de](mailto:ralf.wolters@bfi.de)

Dr. Sven Behnke

M. Sc. Johannes Kamp

M. Sc. Deniz Rall

Prof. Dr. Matthias Wessling

Dr. Peter Mund

Hr. Frederik Kolinke



VDEh-Betriebsforschungsinstitut  
GmbH



DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE  
Providing special steel solutions

