



CarboMembran

Projektmotivation

Wasser ist das weltweit wichtigste Lebensmittel. Es spielt eine zentrale Rolle bei der Ernährung und der Gesundheit, aber auch in der Landwirtschaft (Bewässerung) sowie als Lösungsmittel bei industriellen Prozessen. Deshalb ist die nachhaltige Versorgung mit Trink- und Brauchwasser eine der großen Herausforderungen der nächsten Jahrzehnte. Da die natürlichen Süßwasservorkommen in Zukunft nicht mehr ausreichen werden, spielt die Meerwasserentsalzung für die Trinkwasserversorgung eine Schlüsselrolle. Bei dieser Aufgabe könnten innovative Membranen auf CNT-Basis einen entscheidenden Beitrag leisten. So konnte bereits nachgewiesen werden, dass CNT bei geringerem Energiebedarf einen erhöhten Wasserfluss durch die Membran ermöglichen. Der Einsatz dieser Membranen wäre auch zur Gastrennung denkbar, um beispielsweise kostengünstig Kohlendioxid in Kraftwerken aufzufangen.

Ziel des Projekts CarboMembran war es, durch den Einsatz von CNT umweltfreundliche Konzepte zur Trinkwassergewinnung und zur Gasseparation zu erarbeiten. Dazu sollten neue Membranen (Mixed Matrix Membranen) entwickelt werden, deren Poren aus Carbon Nanotubes bestehen und die wesentlich energieeffizienter arbeiten und eine starke Steigerung der Produktivität aufweisen. Für die Meerwasserentsalzung sollten diese Membranen beispielsweise einen um den Faktor 40 verbesserten Wasserfluss als herkömmliche Membranen erlauben. Bei der Gastrennung sollten die Membranen zur Abtrennung von klimaschädlichen Gasen in Kraftwerken zum Einsatz kommen.

Projektrahmendaten

Projektteam: Bayer Technology Services GmbH, Siemens AG, RWTH Aachen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht

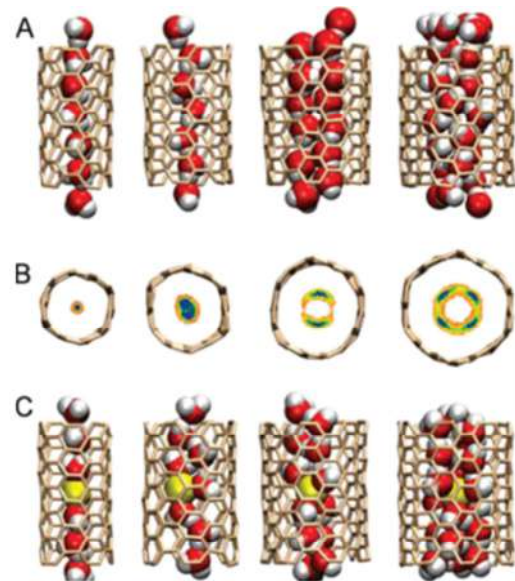
Förderkennzeichen: 03X0045

Projektlaufzeit: 01.04.2008-31.03.2011

Wesentliche erzielte Ergebnisse

Meerwasserentsalzung

In einer theoretischen Arbeit wurde das Potential von CNT Membranen im Vergleich zu einer kommerziellen RO Membran Filmtec SW30 bei konventionellen Prozessbedingungen verglichen.



Source: *JPhysChem* 11427, 112 (2008); B. Corry

diameter (Å)		size	energy change upon entering pore (kcal/mol)				
C-C	internal		total	neighboring water	pore water (excl. neighbors)	nanotube	bulk
							Na ⁺
6.6	3.2	(5,5)	12.06	10.05	-1.29	-2.21	5.51
8.1	4.7	(6,6)	11.44	8.12	-4.39	-1.65	9.37
9.3	5.9	(7,7)	3.69	4.45	-4.67	-0.96	4.87
10.9	7.5	(8,8)	-1.60	0.77	-9.15	-0.56	7.34
							H ₂ O
		(5,5)	-3.90	-0.22	-0.31	-5.41	2.04
		(6,6)	-3.57	0.01	-0.02	-5.16	1.60
		(7,7)	-2.34	0.32	0.01	-3.73	1.70
		(8,8)	-1.63	1.16	0.03	-2.91	0.09

Abb. 1 Wasser und Elektrolytfluss durch CNT Poren

Wie in Abb. 1 illustriert, fließen nach diesem Modell Wassermoleküle perlenartig ohne Kontakt zu den hydrophoben Kanalwänden durch die Poren. Kleinere Ionen werden demnach erst zu-

rückgehalten, wenn die Ionen Ihre Hydrathülle abgeben müssten. Corry berechnete hier einen maximalen Porendurchmesser von 0,5-0,6nm. Die Länge der CNT hat nur einen geringfügigen Effekt auf den Stofftransport. Bei der Annahme einer 100% Porosität könnte der Fluss zur Standardmembran um einen Faktor 1500 gesteigert werden (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Es wurde weiterhin aufgezeigt, dass eine extrem hohe Porendichte von $>>1E11$ Poren/cm² erforderlich ist. Bei der bis dato dichtesten CNT Membran als Rasenstruktur von Holt et al.ⁱⁱ wurde „nur“ eine Porendichte von $2,5E11$ Poren/cm² verwirklicht, mit der sich der tatsächliche Fluss theoretisch nur um den Faktor 4-6 steigern lässt.

Tab. 1 Theoretische Performancesteigerung CNT Membrane vs. Standard RO

diameter (Å)		salt rejection	maximal pore density		2.5×10^{11} pores per cm ²	
C-C	internal size		flow rate	improvement	flow rate	improvement
6.6	3.2	(5.5) 100%	45.2	682	0.16	2.42
8.1	4.7	(6.6) 100%	78.8	1189	0.27	4.21
9.3	5.9	(7.7) 95%	119.5	1801	0.42	6.39
10.9	7.5	(8.8) 58%	182.9	2759	0.65	9.76

[#] Numbers assume an operating pressure of 5.5 MPa and allow for an osmotic pressure of 2.4 MPa. Flow rates are measured in L cm⁻² day⁻¹. Improvements in efficiency are quoted relative to published values for a FILMTEC SW30HR-380 commercial reverse osmosis membrane.⁵⁷

Source: *JPhysChem* 11427, 112 (2008); B. Corry

Park and Holt et al.ⁱⁱⁱ untersuchten den Elektrolytrückhalt für eine CNT Membran (CNT ID=1-2nm). Die theoretisch ermittelten Kriterien eines minimalen Porendurchmessers von B. Corry werden darin bestätigt. Bei extrem geringen Salzkonzentrationen werden mehrwertige Ionen fast vollständig und einwertige Ionen zu 50% zurückgehalten. Mit leicht zunehmender Salzkonzentration (>10mM) können die Elektrolyten ungehindert durch die Poren permeieren. Dies deckt sich mit der Donnan Theorie bei NF Membranen. Negative Ladungen durch z.B. Carboxylgruppen an den Poren werden in einer Debye-Hückel Doppelschicht durch Ionen abgeschirmt.

Da eine gezielte Herstellung von CNT mit einem Durchmesser <5 Å nicht möglich ist, können CNT Membranen nicht zur Entsalzung von Meerwasser eingesetzt werden.

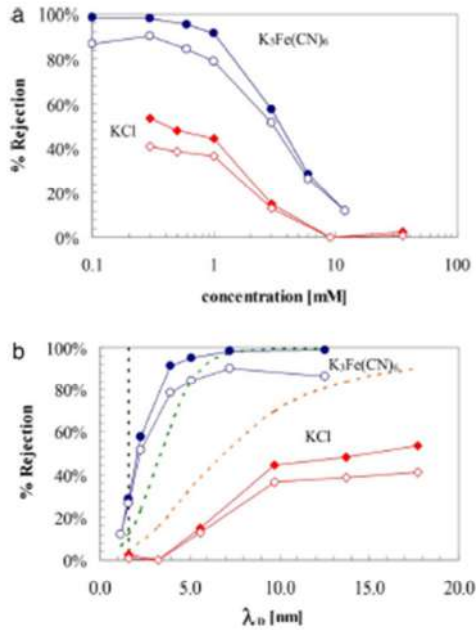


Fig. 2. Dependence of $K_3Fe(CN)_6$ (circles) and KCl (diamonds) rejections on solution concentration (a) and Debye length (b). Filled markers correspond to anions, and empty markers correspond to cations. The dashed black vertical line in b marks the average CNT diameter. Dashed green and orange lines show the rejection coefficients calculated using Donnan membrane equilibrium theory (Eq. 1) for a 1:3 and a 1:1 electrolyte, respectively. To illustrate the trends predicted by the Donnan theory, the membrane charge density is set equal to 3.0 mM.

Abb. 2 Ionen Rückhalt an 1-2nm CNT Poren

Gasseparation

Sowohl der Fluss mit CNT-Mixed Matrix Membranen als auch die Selektivität der Mixed Matrix Membranen konnten im Vergleich zu herkömmlichen Membranen deutlich gesteigert werden. Mit Single Wall-CNT konnte die Selektivität sogar verdoppelt werden.

In Tab.2 sind die erreichten Endergebnisse zusammengestellt. Im Vergleich zur unmodifizierten Referenz konnte zum einen die Permeabilität um 65 % bei gleichzeitiger Erhöhung der Selektivität um 33% gesteigert werden, zum anderen wurde der stark selektiven Modifikation mit Steigerung der Selektivität von 110% ein geringe Abnahme der Permeabilität gemessen. Beim Ergebnis I konnte der übliche Trade-off von Permeabilität und Selektivität auf Kosten einer geringeren Selektivität durchbrochen werden.

Mixed Matrix Membrane	Referenz	Ergebnis I	Ergebnis II	
Permeabilität	72 barrer	120 barrer + 65%	62 barrer	- 14%
Selektivität	71 barrer	95 barrer + 33%	150 barrer	+110%

Tab.2 Übersicht der erzielten Projektergebnisse

Mit der Tilting Methode konnten reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden; allerdings liegt die nutzbare Membranfläche noch bei ca. 30 * 30 cm². Neben den Membranparametern, wie Selektivität und Permeabilität, die nicht hoch genug liegen, muss für die Verwertung und Einsatz von Mixed Matrix Membranen in Kraftwerken eine robuste, reproduzierbare und automatisierte Herstellung der MMM vorliegen. Ein upscaling mit hohem Flächendurchsatz ist grundsätzlich durch Modifizierung des entwickelten Verfahrens möglich, ist aber noch nicht an großtechnischen Maschinen erprobt worden.

Die Entwicklung der Membran-Taschenmodule ist nach Rücksprache mit Membranherstellern noch stark von „try und error“- Methoden behaftet, Industrielle Lösungen können nur iterativ mit hohem Aufwand erarbeitet werden. Die prinzipielle Funktionsfähigkeit des Modulaufbaus wurde nachgewiesen. Für eine Testreihe in Kraftwerken ist die vorliegende Performance nicht ausreichend.

i B. Corry, J. Phys. Chem. B. 112:1427-1434. 2008
ii Holt et al., Science 312, 1034 (2006);
iii Park and Holt et al., PNAS 2008