

Zusammenfassung des Abschlussberichts für:
**“Weitergehende Untersuchungen zum
Fouling von Ultrafiltrationsmembranen
bei der Aufbereitung von ölhaltigen
Wässern” (W-UFO I)**

April 2018 - Juli 2019



Team:

Universität Duisburg-Essen
Fakultät für Ingenieurwissenschaften
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik
Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnik

Lotharstr. 1

47057 Duisburg

www.uni-due.de/wassertechnik/

Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch (Project PI)

Telefon: 0203 379 -3477

stefan.panglisch@uni-due.de

M.Sc. Hasan Idrees

0203 379 - 4484

hasan.idrees@uni-due.de

Projektförderung durch die
Willy-Hager Stiftung
c/o Technische Universität Kaiserslautern
Paul-Ehrlich-Straße 14
67663 Kaiserslautern

Ansprechpartnerin:

Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz

Projektzeitraum: April 2018 – Juli 2019

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Projektziel	1
3	W-UFO I Projektplan	2
4	W-UFO I Zusammenfassung der Fortschritte	2
5	Wichtigste wissenschaftliche und technische Ergebnisse	4
5.1	Material und Methoden	4
5.1.1	Herstellung von Öl-in-Wasser Nanoemulsionen	4
5.1.2	Membranen	4
5.1.3	Filtrationsexperimente	5
5.2	Ergebnisse und Diskussion	6
5.2.1	Herstellung der Nanoemulsionen	6
5.2.2	Filtrationsexperimente von ölhaltigem Rohwasser	9
5.2.2.1	Fouling-Untersuchungen von PES-Membranen bei konstantem Durchfluss	9
5.2.2.2	Membranmorphologie	11
5.2.2.3	Fouling-Untersuchungen der PES Membranen bei konstantem Druck	12
5.2.2.4	Fouling-Untersuchungen der keramischen Membranen bei konstantem Druck	14
5.2.2.5	Einfluss des Salzgehalts auf den Filtrationsprozess	15
5.2.3	Untersuchungen zur Membranreinigung	17
6	Schlussfolgerungen	17
7	Ausblick	19

1 Einleitung

Täglich werden mindestens 40 Millionen Kubikmeter umweltgefährdenden ölhaltigen Abwassers, sogenanntes "Produced Water" (PW), aus der Öl- und Gasindustrie in die Umwelt eingeleitet. Jüngste Studien zeigen, dass die weltweite Produktion von PW weiterhin stark zunehmen wird. Aus diesem Grund sind effiziente und nachhaltige Aufbereitungsmethoden zur Entfernung der ölhaltigen Schadstoffe und zur Erzeugung von Frischwasser zu einer Notwendigkeit geworden. Die Zusammensetzung von PW variiert abhängig von der geographischen Lage der Quelle. Es wurde festgestellt, dass PW leicht sauer ist, mit einem Ölgehalt von 2 - 2.000 mg/L, einem Gesamtgehalt an suspendierten Feststoffen von 1 - 1.000 mg/L und einem Gesamtgehalt an gelösten Inhaltsstoffen (mehrheitlich Salze) von 1.000 - 400.000 mg/L. Zur Aufbereitung eines PW gelten polymere poröse Membranen aufgrund ihrer hohen Ausbeute, ihres geringen Platzbedarfs, ihrer einfachen Bedienung und ihrer relativ geringen Kosten als vielversprechend. Diese Methode wird üblicherweise als Polishing- Step am Ende der Aufbereitungskette von ölhaltigen Abwässern eingesetzt, die hier noch Ölsubstanzen (Öl in Wasser Konzentration unter 20 mg/l) mit einer durchschnittlichen Öltröpfchengröße kleiner 1 µm enthalten. Bis heute wird Membran-Fouling durch das kontaminierte Wasser als eine der größten Herausforderungen für einen effizienten Betrieb angesehen. Die Kontrolle der Membranleistung sowie des Fouling-Verhaltens ist in solchen Anwendungen normalerweise kompliziert und wird in hohem Maße von den Betriebsbedingungen beeinflusst.

2 Projektziel

Das Endziel der W-UFO Forschungsprojektreihe ist es, unter Verwendung von polymeren porösen Membranen eine effiziente Behandlungsmethode für ölhaltige Abwässer zu entwickeln. Dazu ist es notwendig, ein tiefes Verständnis der UF Membranfiltrations- und Fouling-Mechanismen bei unterschiedlichen Feed- und Betriebsbedingungen zu erzielen. Das Gesamtprojekt soll in vier Teilprojekte W-UFO I – IV mit einer Laufzeit von je einem Jahr aufgeteilt werden. Dies bietet den Vorteil, dass Fokus und Ziele der nachfolgenden Teilprojekte auf Grundlage erzielter Ergebnisse bzw. Erkenntnisse bei Bedarf überarbeitet und geändert werden können. Das abgeschlossene Teilprojekt W-UFO I zielte darauf ab, den Einfluss der Größenverteilung von Öltröpfchen auf die Fouling-Mechanismen und Koaleszenzphänomene sowie den Einfluss des Salzgehalts in der Wassermatrix auf die Stabilität von Nanoemulsionen und die Fouling-Mechanismen zu untersuchen. W-UFO II wird sich auf die Auswirkungen der Verwendung von Tensiden und Co-Tensiden auf die Stabilität von Nanoemulsionen und auf die Fouling-

Mechanismen konzentrieren. W-UFO III wird sich mit der Quantifizierung der im ölhaltigen Abwasser gelösten Ölanteile und deren Einfluss auf die Foulingmechanismen befassen. Darüber hinaus wird untersucht, ob die Filtrationsleistung durch Dosierung von Pulveraktivkohle oder Flockungsmitteln gesteigert werden kann. In W-UFO IV sollen die Ergebnisse der vorangegangenen drei Teilprojekte ausgewertet werden und die Effizienz durch die Anpassung von Betriebsparametern (z. B. Membranfluss, Filtrationsmodus, Rückspülfrequenzen) und/oder der Membranoberflächeneigenschaften gesteigert werden. Es können auch Experimente im Semi-Pilotmaßstab mit realem PW enthalten sein.

3 W-UFO I Projektplan

Im April 2018 wurde W-UFO I gestartet. Der vorgeschlagene Plan enthielt vier Hauptarbeitspakete (APs). AP 1 sollte neben dem Umbau einer Dead-End Membranfiltrationsanlage auch die Entwicklung eines Excel-Arbeitsblatts zur Bewertung der Filtrationsergebnisse und der Vorhersage der Membranfouling-Mechanismen auf der Basis von Hermia und klassischen Porenblockierungsmodellen umfassen. In AP 2 sollten drei chemisch identische Öl-Nanoemulsionen mit unterschiedlichen Öltröpfchengrößenverteilungen im Bereich von 5 bis 200 nm produziert werden, die in AP 3 für Filtrationsexperimente unter Verwendung von keramischen Scheibenfilter-Membranen mit den drei Porengrößen 15 kDa, 50 kDa und 150 kDa verwendet werden sollten. Daneben sollte auch die Effizienz chemischer Reinigungen mit üblichen Reinigungschemikalien und Konzentrationen (pH 2 und 12, sowie 200 ppm freies Chlor bei pH 12,5) untersucht werden. In AP 4 sollte die Interpretation der Filtrationsergebnisse mithilfe des in AP 1 entwickelten Excel-Programms durchgeführt werden und darüber hinaus die Projektverwaltung, Berichterstattung und Veröffentlichung der Ergebnisse erfolgen.

4 W-UFO I Zusammenfassung der Fortschritte

Alle Arbeitspakete konnten erfolgreich abgeschlossen werden. Um das Endziel des W-UFO I Projekts zu erreichen, wurden jedoch Änderungen des ursprünglichen Projektplans benötigt.

- Basierend auf den experimentellen Ergebnissen, wurden zwei Parameter gegenüber dem ursprünglichen Plan geändert:
 - Es wurden Nanoemulsionen mit Öltröpfchen im Größenbereich von 50 - 2000 nm (ursprünglich geplant: 5 - 200 nm) hergestellt. Diese Anpassung wurde erstens vorgenommen, um eine reale PW-Probe zu simulieren, welche wir von einem Erdöl- und Erdgasproduzenten, Deutschland erhalten haben und für welches wir eine Öltröpfchengrößenverteilung

analysiert haben. Der zweite Grund für die Anpassung war, dass die Größe der Öltröpfchen auf die Porengrößen der Membranen derart angepasst werden sollte, dass die Tropfen möglichst kleiner oder im Bereich der Porengröße der MF und gleichzeitig größer als die Porengröße der UF sein sollten.

- Neben der geplanten Untersuchung mit Keramikmembranen, wurden auch Polymermembranen für Filtrationsexperimente bei konstantem Fluss und unter konstantem Druckbetrieb eingesetzt. Die Verwendung von kostengünstigen Polymermembranen hatte den Vorteil, dass für jedes Experiment neue Membranen genutzt werden konnten. Dies war notwendig geworden, da die Permeabilität der verwendeten Keramikmembranen durch irreversibles Fouling gesunken war und von keinem der getesteten Reinigungsmittel vollständig wiederhergestellt werden konnte. Außerdem war die Visualisierung des internen morphologischen Foulings mittels REM mit Polymermembranen leichter möglich.
- Aufgrund eines unerwarteten Pumpendefekts und weiterer technischer Probleme an der vorhandenen Filtrationsanlage, war es erforderlich, eine neue Filtrationsanlage zu kaufen. Die Anlage konnte mit Projektmitteln finanziert werden, die eigentlich zur Beschaffung des Temperaturreglers (Ministat 240w mit Regler „Pilot ONE“) vorgesehen waren. Eine vollautomatisierte Anlage wurde geplant und nach Genehmigung der Mittelumwidmung durch die Willy-Hager-Stiftung erworben. Weitere technische Probleme betrafen insbesondere den Hochdruckhomogenisator, der mehrmals außer Betrieb genommen und zur Reparatur geschickt werden musste, was zu einer Verzögerung des Projektablaufs führte. Infolgedessen wurde eine Verlängerung der Projektlaufzeit um 4 Monate beantragt und genehmigt.
- Die wichtigsten wissenschaftlichen Ergebnisse wurden auf drei internationalen wissenschaftlichen Konferenzen, „Euromembrane 2018“ in Valencia, Spanien, „Aachener Membran Kolloquium 2018“ in Aachen und „IWA Membrane Technology Conference 2019“ in Toulouse, Frankreich, als Poster präsentiert. Die Förderung durch die Willy-Hager-Stiftung wurde jeweils gewürdigt. Darüber hinaus werden die Ergebnisse im Rahmen von drei internationalen wissenschaftlichen Konferenzen als Vortrag vorgestellt:
 - „Filtech, Oktober 2019“ in Köln, Deutschland, inkl. Einreichung eines vollständigen Konferenzpapers;

- „IWA Particle Separation Specialist Conference“, November 2019, Amherst, Massachusetts, USA;
- „4th International Conference on Desalination using Membrane Technology, December 2019“, Perth, Australian.

Darüber hinaus ist geplant, die Projektergebnisse in wissenschaftlichen Journals mit peer-review zu veröffentlichen.

5 Wichtigste wissenschaftliche und technische Ergebnisse

5.1 Material und Methoden

5.1.1 Herstellung von Öl-in-Wasser Nanoemulsionen

Zur Herstellung von reproduzierbaren Öl-in-Wasser Nanoemulsionen mit einer konstanten Ölkonzentration von 5 ppm und unterschiedlichen Tröpfchengrößenverteilungen wurde ein leichtes Standardrohöl (AR-2048, 2,01 Gew.-% Schwefel, Hersteller: Alpha Resources LLC, USA) mittels einer Hochdruckhomogenisierung in Wasser dispergiert. Hierzu wurden unterschiedliche Betriebsdruckwerte, Mehrfachdurchläufe und unterschiedliche Öl/Wasser-Volumenverhältnisse untersucht. Um eine Beeinflussung der Fouling-Mechanismen der Membranen mit Emulgatoren zu vermeiden, wurden die Öl-Nanoemulsionen ohne Verwendung von Tensiden oder emulgierenden Substanzen hergestellt.

Im ersten Schritt wurde ein definiertes Volumen Rohöl unter Verwendung eines Stator-Rotor-Mischers (Modell: T25, IKA, Deutschland) eine Minute lang in reinem Wasser eingemischt. Diese Mischung wurde dann durch einen Hochdruckhomogenisator (Modell: HPH 2000/4-SH5, IKA, Deutschland) geleitet. Die Tröpfchengrößenverteilung der hergestellten Nanoemulsionen wurde mittels eines Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyser (Modell: LS 13320, Beckman Coulter, USA) gemessen. Als Hauptparameter zur Bestimmung der Ölkonzentration im Feed wurde der gesamte organische Kohlenstoff (Total organic carbon, TOC) mittels des Shimadzu TOC-L, Japan gemessen.

5.1.2 Membranen

In diesem Projekt wurde, wie in **Tabelle 1** aufgeführt, ein Satz von MF und UF Polymer- und Keramik-Flachmembranen mit unterschiedlichen durchschnittlichen Porendurchmessern verwendet. Die Keramikmembranen wurden von Tami Membranes, Frankreich, die Polyethersulfon (PES) Membranen sowohl von 3M, der Pall Inkorporation und der Inge Wassertechnologien GmbH, Deutschland bezogen. Für jedes Experiment wurde

eine neue Polymermembran verwendet, während Keramikmembranen nach der Reinigung unter Verwendung von NaOH bei pH \approx 14 und 100 °C mehrmals verwendet wurden.

Tabelle 1: Liste der Membranproben

Akronym	Durchschnittlicher Porendurchmesser bzw. MWCO	Material	Hersteller
12F	1.20 μm	PES	3M Membranes
4F	0.40 μm	PES	3M Membranes
1F	0.04 μm	PES	3M Membranes
Inge	0.02 μm	PES	inge BASF
Supor®800 (S800)	0.80 μm	PES	Pall
Supor®450 (S450)	0.45 μm	PES	Pall
Supor®100 (S100)	0.10 μm	PES	Pall
TM 140	1.40 μm	Keramik	Tami
TM 045	0.45 μm	Keramik	Tami
TM 050	50 kDa	Keramik	Tami
TM 015	15 kDa	Keramik	Tami

5.1.3 Filtrationsexperimente

Die Filtrationstests wurden mittels zweier Dead-End Filtrationsanlagen im Labormaßstab durchgeführt. Die erste Anlage ist ein automatisiertes, gesteuertes Filtrationssystem, das sowohl bei konstantem Druck (bis zu 6 bar) als auch konstantem Fluss (bis zu 2 L/h) betrieben werden kann (siehe **Abbildung 1**). Die Anlage wurde durch Convergence Industry B.V. (Niederlande) gebaut und geliefert. Die Filtration wurde mit einem konstanten Flux von 240 LMH durchgeführt und die Änderung des Transmembrandrucks (TMP) aufgrund von Fouling automatisch gemessen.

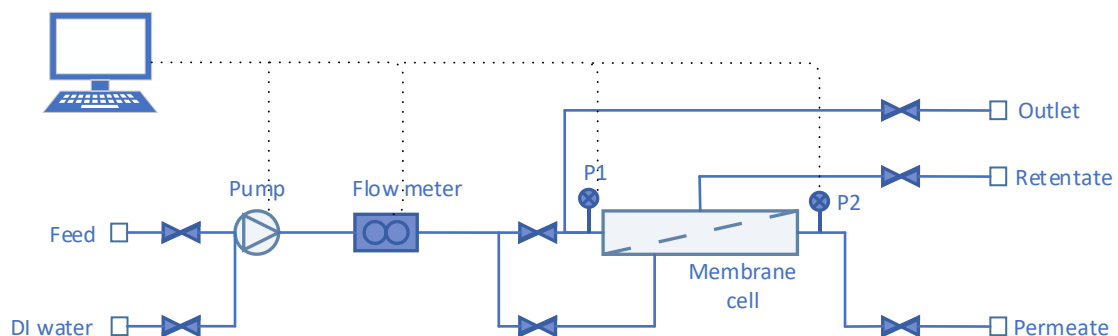


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Dead-End Filtrationseinheit im Labormaßstab bei einer konstanten Flussrate für Flachmembranen

Die zweite Filtrationsanlage (siehe **Abbildung 2**~~Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.~~) wurde so konstruiert, dass sie den ASTM-Standards (D 4189–95, 2002) zur Messung des Modifizierten Fouling Index (MFI) entspricht. Der konstante

Druck wird mittels eines Druckluftbehälters geliefert, der Volumenstrom wird in definierten Zeitintervallen bestimmt und aufgezeichnet.

Es wurden zunächst Vorfiltrationsexperimente bei einem Druck von 2,07 bar durchgeführt, in der späteren Projektphase wurde der Druck auf 0,5 bar gesenkt. Alle Filtrationsversuche wurden bei konstanter Raumtemperatur von 22 °C durchgeführt.

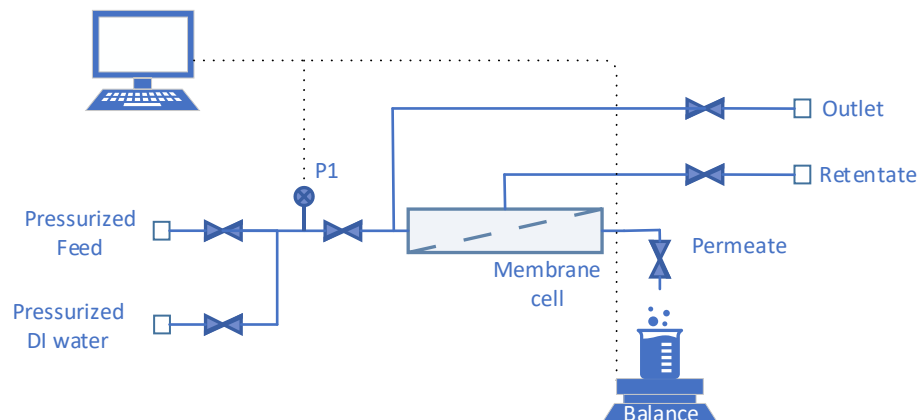


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Dead-End Filtrationseinheit im Labormaßstab bei konstantem Druck für Flachmembranen

Darüber hinaus wurde ein universelles Programm auf Basis von Excel entwickelt, um die Filtrationsdaten gemäß bekannter Filtrationsmodelle bei konstantem Druck (Hermia-Modell, 1982) und bei konstanter Filtrationsrate (Grace 1956) zu verarbeiten. Hierbei werden die Foulingmechanismen in Porenverschluss durch jeweils einen einzelnen Partikel (Complete Blocking), Kuchenfiltration (Cake Filtration), gleichzeitigen Porenverschluss und Kuchenfiltration (Intermediate Blocking) und interne Porenverstopfung durch mehrere Partikel (Standard Blocking) unterteilt. Die Ergebnisse der Versuche wurden analysiert und die zeitliche Entwicklung der Foulingmechanismen während eines Filtrationszyklus bestimmt.

Die Querschnitts- und Oberflächenmorphologien jungfräulicher und gefouelter Membranen wurden mittels REM bei Standard-Hochvakuumbedingungen untersucht.

Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit wurden in den Versuchsreihen entweder alle Versuche oder bei einer zu hohen Anzahl von Einzelversuchen ein Drittel der Versuche wiederholt.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Herstellung der Nanoemulsionen

Zur Identifikation des optimalen Herstellungsverfahrens von Nanoemulsionen wurden Adaptionsexperimente durchgeführt, mit dem Ziel, den Einfluss jeden Parameters, d. h.

Druck, Öl/Wasser Volumenverhältnisse und Mehrfachdurchläufe zu untersuchen. durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente mit einem Öl/Wasser Volumenverhältnis von 1/250 und unterschiedlichen Drücken zeigen, dass die hergestellten Nanoemulsionen eine bimodale Differenzialvolumen-Tröpfchengrößenverteilung mit zwei Peaks aufweisen, ein Hauptpeak für Öltröpfchen kleiner als 1 μm und ein zweiter Peak für Tropfen größer als 1 μm . Die Ergebnisse zeigen auch, dass höhere Drücke zu Nanoemulsionen mit einem höheren Anteil an Öltröpfchen kleiner 1 μm führen (siehe **Abbildung 3**).

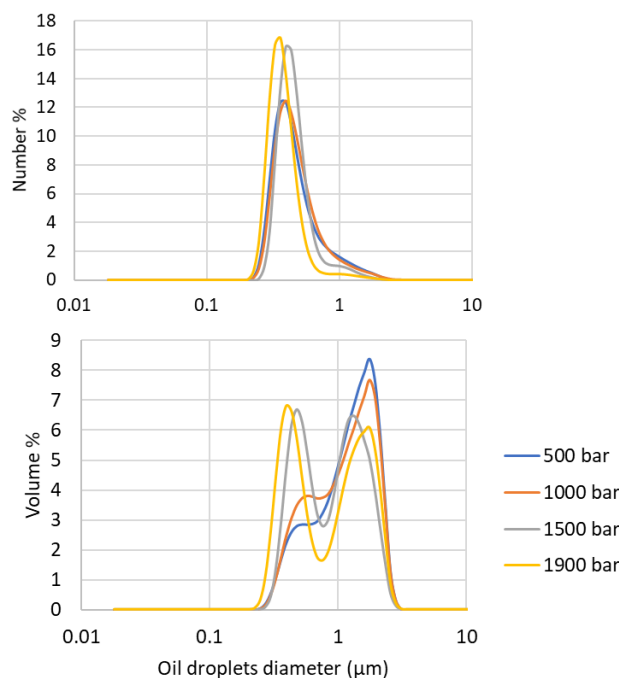


Abbildung 3: Tröpfchengrößenverteilung von Nanoemulsionen, hergestellt bei einem Druck von 500, 1.000, 1.500 und 1.900 bar und einem Öl/Wasser-Verhältnis von 1/250

Eine weitere Versuchsreihe wurde bei einem konstanten Druck von 1.900 bar durchgeführt, um den Einfluss mehrerer Homogenisierungsdurchläufe auf die Öltröpfchengröße zu untersuchen. Bis zu acht Emulgierungsdurchläufe wurden getestet. Wie **Abbildung 4** zeigt, konnte der zweite Peak durch mehrere Durchläufe verringert werden bis er nach acht Durchläufen eliminiert wurde; durch zusätzliche Durchläufe wurden keine signifikanten Änderungen mehr festgestellt. Darüber hinaus konnte die Anzahl der Durchgänge, die zur Eliminierung des zweiten Peaks benötigt wurden, auf vier verringert werden, wenn das Öl/Wasser-Verhältnis auf 1/500 reduziert wurde (siehe **Abbildung 5**). Die Stabilität der hergestellten Nanoemulsionen wurde ebenfalls untersucht; sie erwiesen sich für 24 Stunden als stabil. Um mögliche Fehler durch eine Destabilisierung auszuschließen, wurde dennoch beschlossen, für die Filtrationsexperimente immer frisch hergestellte Ölemulsionen zu verwenden.

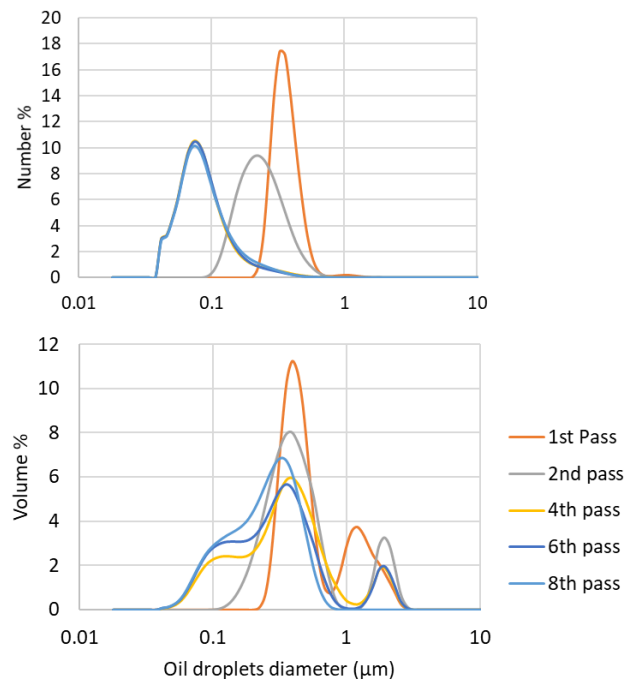


Abbildung 4: Tröpfchengrößenverteilung von Nanoemulsionen, die mit 1-8 Emulgierungsdurchläufen und einem Öl/Wasser-Verhältnis von 1/250 bei 1.900 bar hergestellt wurden

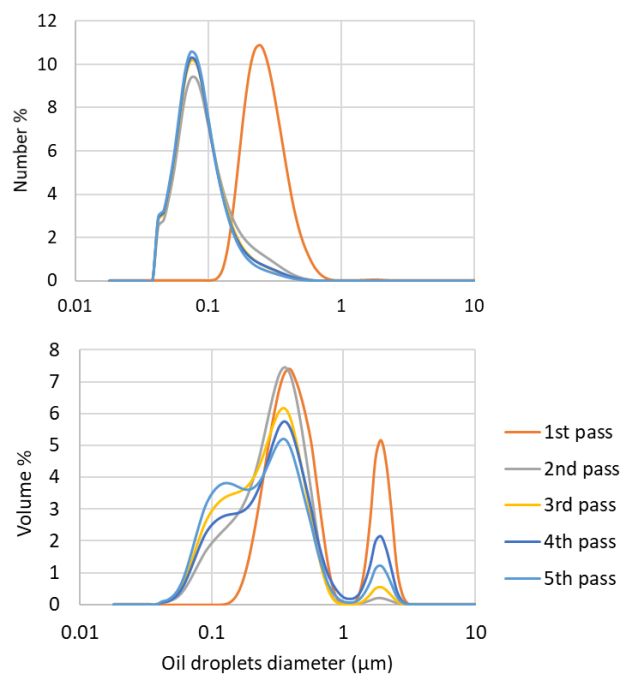


Abbildung 5: Tröpfchengrößenverteilung von Nanoemulsionen, die mit 1-5 Emulgierungsdurchläufen bei einem Öl/Wasser-Verhältnis von 1/500 bei 1.900 bar hergestellt wurden

Basierend auf den beschriebenen Ergebnissen wurden schließlich drei Parametersätze ausgewählt, um drei Nanoemulsionen E1, E2 und E3 herzustellen (siehe **Tabelle 2**).

Abbildung 6 zeigt die Tröpfchengrößenverteilung der optimierten Nanoemulsionen.

Tabelle 2: Hergestellte Nanoemulsionen und die Betriebsbedingungen

Emulsion	d_{32} (nm)	O/W	Pressure (bar)	Number of Passes
E1	150 – 250	1/1000	1.700	4
E2	350 – 450	1/500	1.700	2
E3	~ 1,000	1/500	1.000	1

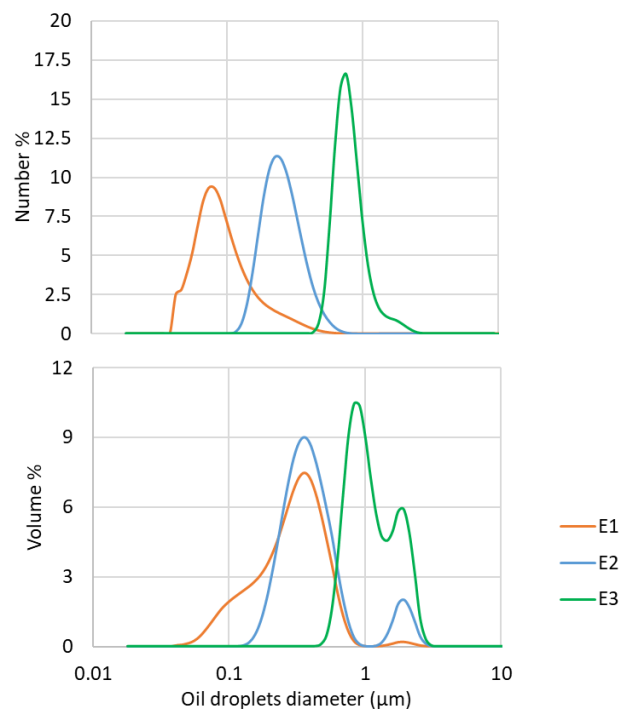


Abbildung 6: Tröpfchengrößenverteilung der hergestellten Nanoemulsionen

5.2.2 Filtrationsexperimente von ölhaltigem Rohwasser

5.2.2.1 Fouling-Untersuchungen von PES-Membranen bei konstantem Durchfluss

Die drei Nanoemulsionen E1, E2 und E3 wurden mit einer Konzentration von 5 mg/L durch die Keramik- und PES-Membranen filtriert (vgl. Kapitel 5.1.2). Hierbei konnte eine starke Beziehung zwischen dem Fouling sowie der durchschnittlichen Verteilung der Öltröpfchengrößen beobachtet werden. Die Permeabilitätsabfallkurven für die PES MF Membranen S800 (800 nm) und S450 (450 nm) unter konstanten Durchflussbedingungen sind in **Abbildung 7 A** und **B** gezeigt, in **Abbildung 8 A, B** sind die jeweiligen Fouling-Mechanismen dargestellt. E1 und E2 verursachten einen höheren Permeabilitätsabfall als E3. Ein Blick auf die Entwicklung der Fouling-Mechanismen zeigt, dass der

Hauptabfall der Membranpermeabilität durch Intermediate und Standard Blocking verursacht wurde.

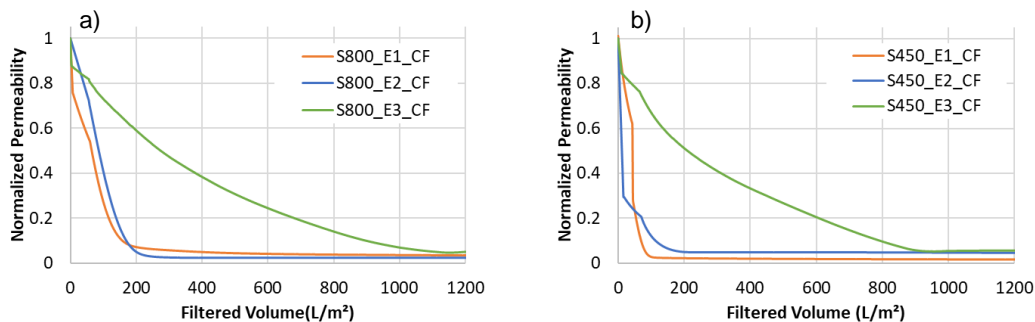


Abbildung 7: Normalisierter Permeabilitätsabfall der PES MF Membranen S800 (a) und S450 (b) während der Filtration von aus E1-, E2- und E3-Nanoemulsionen hergestelltem ölhaltigen Rohwasser bei konstantem Fluss von 1.300 LMH

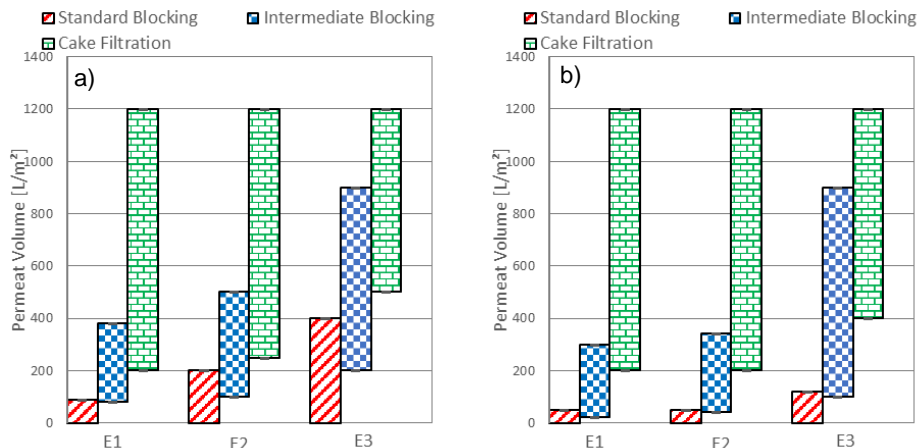


Abbildung 8: Chronologische Entwicklung des Fouling während der Filtration von E1, E2 und E3 mit PES MF Membranen S800 (a) und S450 (b), bei konstantem Fluss von 1.300 LMH

Im Fall von UF-Membranen, d. h. S100 (100 nm) und IG (20 nm) verursachte dahingegen E1 einen höheren Permeabilitätsabfall als E2 und E3 (siehe **Abbildung 9 A und B**). Dies unterstützt zusammen mit den identifizierten Fouling-Mechanismen (siehe **Abbildung 10 A und B**) die Hypothese, dass das interne Membran-Fouling mit der geringen durchschnittlichen Öltröpfchengröße zusammenhängt, denn E2 enthält einen hohen Anteil an Tröpfchen, die kleiner als die Poren der eingesetzten MF-Membranen und größer als die Poren der UF-Membranen sind.

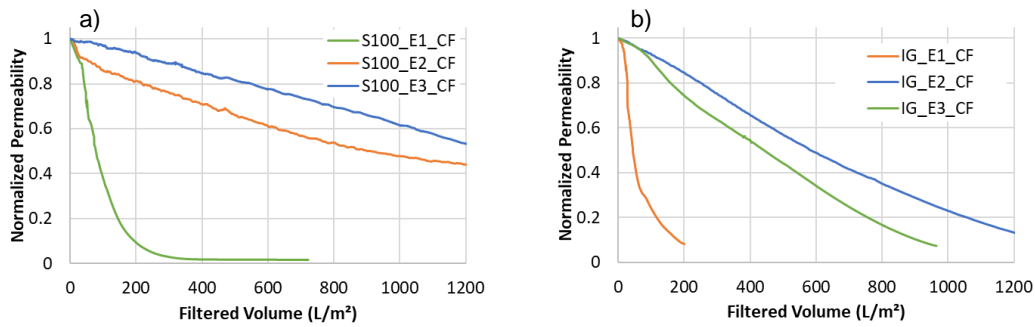


Abbildung 9: Normalisierter Permeabilitätsabfall der PES UF Membranen S100 (a) und IG (b) während der Filtration von aus E1-, E2- und E3-Nanoemulsionen hergestelltem ölhaltigen Rohwasser bei konstantem Fluss von 240 LMH

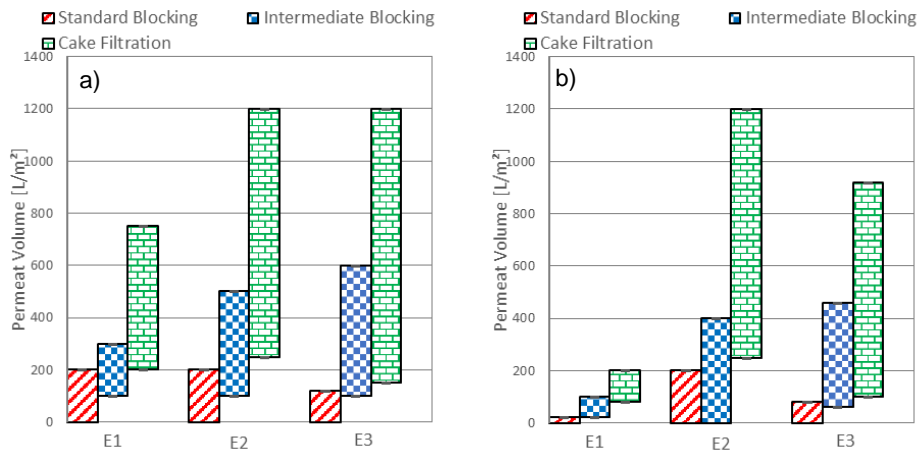


Abbildung 10: Chronologische Entwicklung des Foulings während der Filtration von E1, E2 und E3 mit PES UF Membranen S100 (a) und IG (b), bei konstantem Fluss von 240 LMH

5.2.2.2 Membranmorphologie

Die Querschnitts-REM-Aufnahme der jungfräulichen S450-Membran (vgl. **Abbildung 11**) zeigt, dass die Struktur der Membran schwammartig und ohne dichte aktive Schicht ist, also als typisch isotrop bezeichnet werden kann.

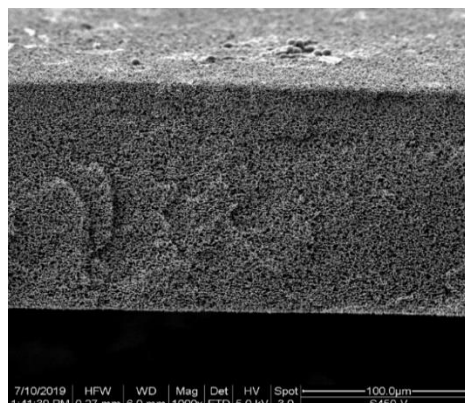


Abbildung 11: REM-Aufnahme für die neue S450-Membran (450 nm)

Zusätzlich wurden REM-Aufnahmen bei stärkerer Vergrößerung von jungfräulichen und benutzten S450-Membranen nach Filtration von E1-, E2- und E3-Nanoemulsionen angefertigt (siehe **Abbildung 12**).

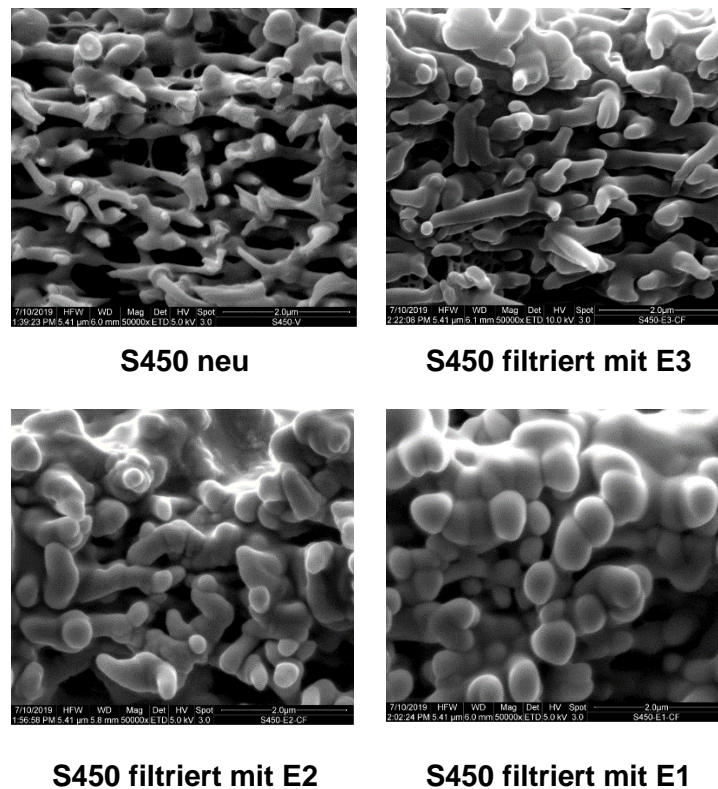


Abbildung 12: REM-Aufnahmen für jungfräuliche und genutzte S450 (450 nm) - Membranen nach Filtration von 5 mg/L E1-, E2- und E3-Nanoemulsion

Wie zu sehen ist, scheint das Fouling-Verhalten der Membran mit der Ölbeschichtung der inneren Struktur zusammen zu hängen und damit mit der unterschiedlichen Tröpfchengrößenverteilung der Nanoemulsionen. Beispielsweise wurde nach der Filtration von E3 mit größeren Öltröpfchen eine geringere Beschichtung der inneren Struktur beobachtet. Nach der Filtration von E2 mit einer mittleren Öltröpfchengröße wurde eine stärkere Beschichtung als bei E3 beobachtet und nach Filtration von E1 mit der kleinsten Öltröpfchengröße die dichteste Beschichtung. Diese Ergebnisse stützt die Hypothese, dass kleinere Tröpfchen als die Poren in die interne Struktur der Membran eindringen und dort ein irreversibles Fouling verursachen und größere Tröpfchen eine eher reversible Deckschicht mittels Kuchenfiltration erzeugen.

5.2.2.3 Fouling-Untersuchungen der PES Membranen bei konstantem Druck

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. E1-, E2- und E3-Nanoemulsionen wurden durch S800-, S450-, S100- und IG-Membranen unter einem

konstanten Betriebsdruck von 0,5 bar filtriert. Die Ergebnisse der Experimente mit den MF-Membranen S800 und S450 sind in **Abbildung 13** als normalisierte Permeabilitätskurven und in **Abbildung 14** als Fouling-Mechanismen dargestellt. E1 und E2 verursachten einen stärkeren Permeabilitätsabfall als E3, was mit dem Effekt vergleichbar ist, der bei vorherigen Experimenten mit konstantem Fluss festgestellt wurde.

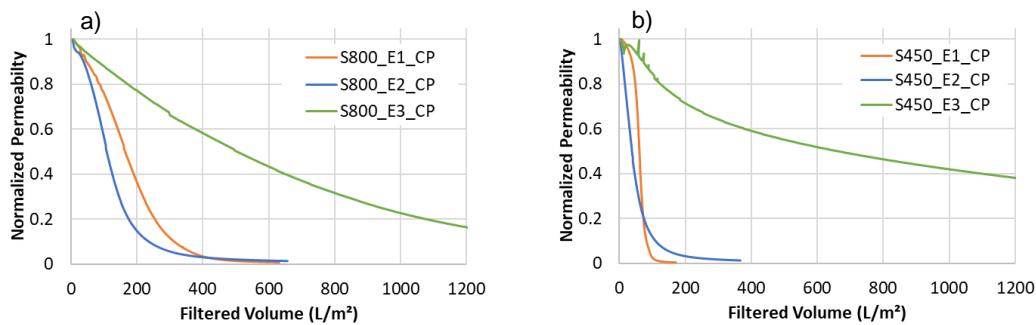


Abbildung 13: Normalisierter Permeabilitätsabfall der PES MF Membranen S800 (a) und S450 (b) während der Filtration von aus E1-, E2- und E3-Nanoemulsionen hergestelltem ölhaltigen Rohwasser bei konstantem Betriebsdruck von 0,5 bar

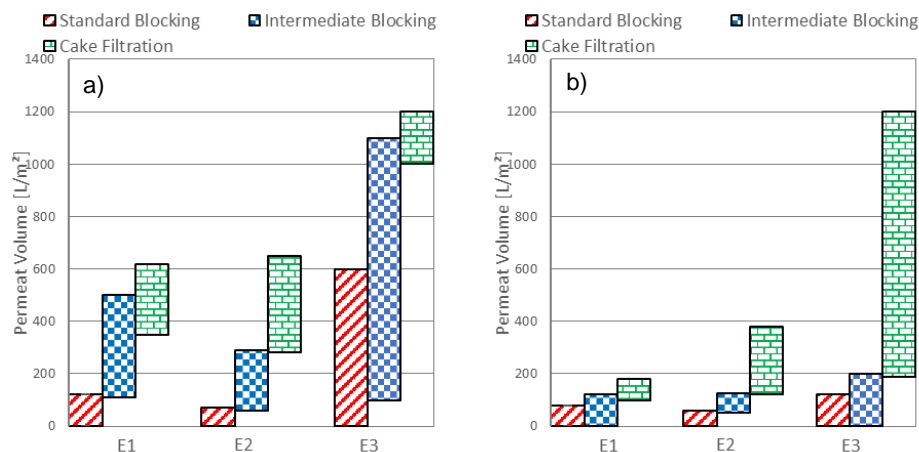


Abbildung 14: Chronologische Entwicklung des Foulings während der Filtration von E1, E2 und E3 mit PES MF Membranen S800 (a) und S450 (b) Membranen bei konstantem Betriebsdruck von 0,5 bar

Wie in **Abbildung 15** und **Abbildung 16** dargestellt, resultierten die Durchläufe mit E1 und E2 bei UF-Membranen in einem höheren Leistungsabfall als die mit E3, auch wenn erwartet wurde, dass die Durchläufe mit E2 ein mit E3 vergleichbares Verhalten aufweisen; beide Emulsionen enthalten Tröpfchen, die größer sind als die Poren der UF-Membran. Dieser Effekt könnte dadurch erklärt werden, dass von Beginn der Filtration die sehr flexiblen Öltröpfchen durch den hohen initialen TMP möglicherweise in die Poren gedrückt wurden, wodurch ein stärkeres Fouling verursacht wurde, als bei den Experimenten bei konstanten Durchflussraten mit einem sehr viel geringeren Initialdruck.

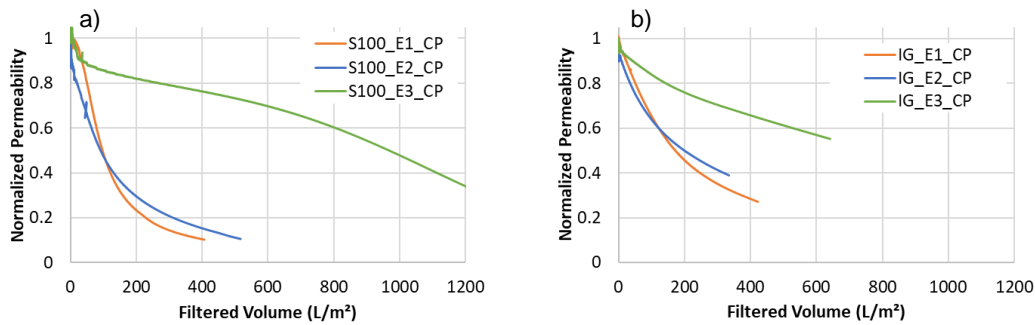


Abbildung 15: Normalisierter Permeabilitätsabfall der PES UF Membranen S100 (a) und IG (b) während der Filtration von aus E1-, E2- und E3-Nanoemulsionen hergestelltem ölhaltigen Rohwasser bei konstantem Betriebsdruck von 0,5 bar

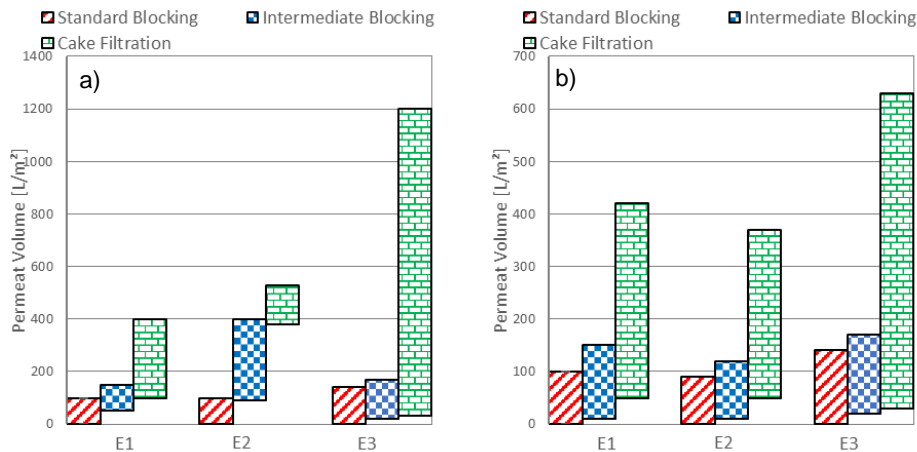


Abbildung 16: Chronologische Entwicklung des Foulings während der Filtration von E1, E2 und E3 mit PES UF Membranen S100 (a) und IG (b) Membranen bei konstantem Betriebsdruck von 0,5 bar

5.2.2.4 Fouling-Untersuchungen der keramischen Membranen bei konstantem Druck

Auch die mit keramischen Membranen durchgeführten Filtrationsexperimente bei höherem Druck unterstützen die o.g. Hypothese bezüglich des Zusammenhangs zwischen Poren- und Tröpfchengröße (siehe Kapitel 5.2.2.2). Darüber hinaus verursachten konstante Druckbedingungen unter hohem Initialdruck einen stärkere Abfall in der Permeabilität als konstante Flussbedingungen mit geringerem Initialdruck, wie in **Abbildung 17** und **Abbildung 18** gezeigt.

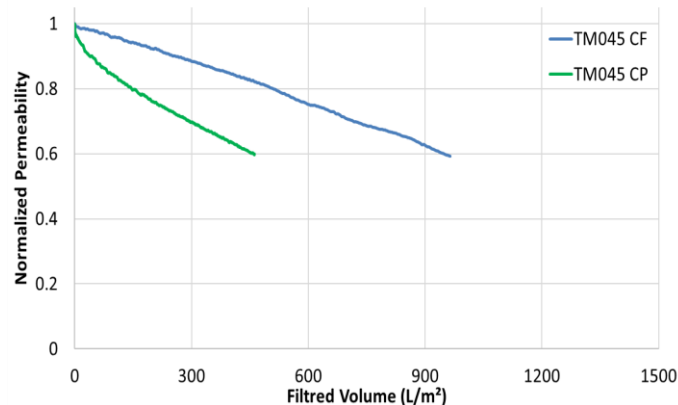


Abbildung 17: Normalisierter Permeabilitätsabfall der keramischen Membran TM 045 während der Filtration von aus E2-Nanoemulsionen hergestelltem ölhaltigem Rohwasser bei konstantem Betriebsdruck von 2.07 bar (CP) und konstantem Fluss von 1.300 LMH (CF)

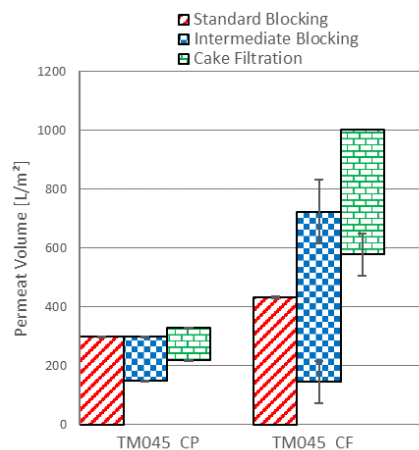


Abbildung 18: Chronologische Entwicklung des Foulings während der Filtration von E2 unter Verwendung der keramische Membran TM 045 bei konstantem Betriebsdruck von 2.07 bar (CP) und konstantem Fluss von 1.300 LMH (CF)

5.2.2.5 Einfluss des Salzgehalts auf den Filtrationsprozess

Um den Einfluss unterschiedlicher Salzkonzentrationen und -arten in ölhaltigen Wassermatrizes auf den Filtrationsprozess und Fouling zu untersuchen, wurden Experimente mit E1-Nanoemulsion mit und ohne Dosierung von 0,5 M NaCl, 0,5 M CaCl₂, 1 M NaCl, einer Mischung aus 0,5 M NaCl und CaCl₂ sowie einer Mischung zur Herstellung von künstlichem Meerwasser (Art: Reef Salt, Aquamedic, Deutschland) durchgeführt. Für diese Versuchsreihe wurden die UF Membranen S100 und S450 verwendet. Darüber hinaus wurden die Größenverteilungen der Öltröpfchen in den Emulsionen vor und nach Salzdosierung bestimmt (die Messung für die Mischung aus 0,5 M NaCl und CaCl₂ konnte diesbezüglich nicht ausgewertet werden). Die Ergebnisse zeigen, dass Salze die Stabilität des ölhaltigen Zulaufwassers stark beeinflussen und es in zu einer Vergröße-

zung der Tropfen kommt (siehe **Abbildung 19**). Hierbei zeigt sich zunächst keine bzw. nur eine geringe Abhängigkeit des Effektes von der molaren Konzentration. Die geringste mittlere Tröpfchengröße nach Dosierung der Salze zeigte sich mit der Mischung zur Herstellung künstlichen Meerwassers.

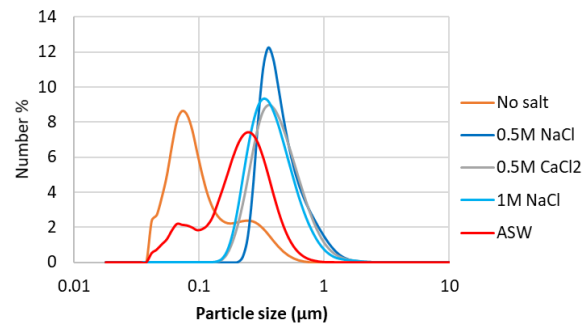


Abbildung 19: Tröpfchengrößenverteilung einer E1-Nanoemulsionen ohne und mit Dosierung von 0.5 M NaCl, 0.5 M CaCl₂, 1 M NaCl und einer Mischung zur Herstellung künstlichen Meerwassers (ASW)

Abbildung 20 zeigt die Permeabilitätskurven für die durchgeführten Versuche. Ohne eine Salzdosierung war bei beiden untersuchten Membranen das Foulingverhalten ähnlich. Die Zugabe von Salz führte jedoch zu einer signifikanten Verringerung der Permeabilitätsabnahme der S100-Membran. Die Dosierung der Mischung zur Herstellung künstlichen Meerwassers verursachte die geringste Permeabilitätsabnahme von nur etwa 10% nach einer Filtration von 1,200 L/m², wohingegen die Membranen bei Verwendung der anderen salzhaltigen Nanoemulsionen nach diesem spezifischen Durchfluss verstopft waren. Die S450-Membran zeigte dahingegen nur eine etwas geringere Foulingneigung nach Dosierung der Salze weitgehend unabhängig von Art und Konzentration der Salze. Die Ergebnisse unterstreichen noch Mal die wichtige Rolle des Zusammenspiels von Tröpfchengröße des Öls und Porengröße der Membran.

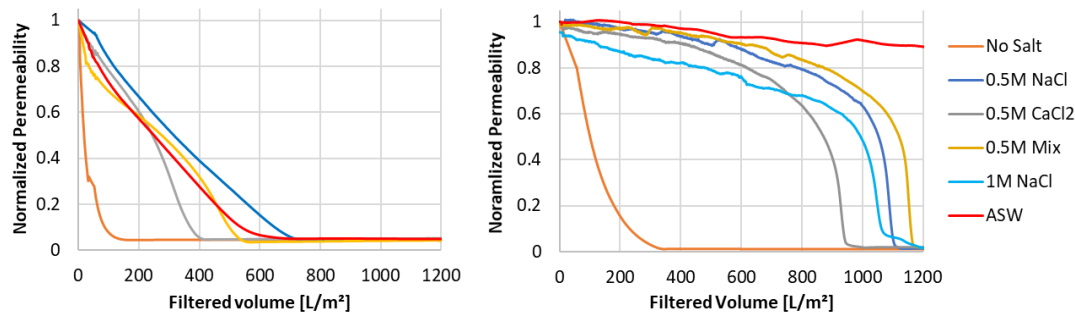


Abbildung 20: Normalisierter Permeabilitätsabfall für die Filtration einer E1-Nanoemulsionen durch S450 (links) und S100 (rechts) Membranen ohne und mit Dosierung von 0.5 M NaCl, 0.5 M CaCl₂, einer Mischung von 0.5 NaCl und CaCl₂, 1 M NaCl und einer Mischung zur Herstellung künstlichen Meerwassers (ASW)

5.2.3 Untersuchungen zur Membranreinigung

Im Rahmen von mehreren Reinigungstests wurde untersucht, ob sich die TM045 keramischen Membranen hinreichend reinigen lassen und welche Reinigungsmittel / Prozess am wirksamsten sind. Es wurden folgende Reinigungschemikalien wie in **Table 1** dargestellt verwendet: Essigsäure (CH₃COOH), NaOH, NaOCl (200 ppm freies Chlor) und eine Kombination aus NaOH, gefolgt von CH₃COOH bei verschiedenen pH-Werten.

Table 1 Übersicht verwendeter Reinigungschemikalien und zugehörige Wiederherstellung der ursprünglichen Reinwasserpermeabilität

Reinigungschemikalie(n)	pH	Wiederherstellung %
NaOCl	12.5	92.5
NaOH → CH ₃ COOH	12 → 2	92
NaOH	12	85
CH ₃ COOH	2	58.5

Danach wurden alle Membranen nochmals mit NaOCl gereinigt und die Reinigungstests erneut mit NaOH bei pH = 12 unter 60-minütigem Sieden und pH ≈ 14 unter 5-minütigem und 60-minütigem Erhitzen durchgeführt. Dadurch konnten 95 %, 97 % bzw. 98% der ursprünglichen Permeabilität wiederhergestellt werden. Dies weist darauf hin, dass das Erhitzen den Reinigungsprozess zwar verbessert, wenngleich durch keinen der angewendeten Reinigungstests die anfängliche Permeabilität wiederhergestellt werden konnte.

6 Schlussfolgerungen

Im Rahmen des Forschungsvorhabens W-UFO I wurde der Einfluss der Öltröpfchengrößenverteilung und der Membranporengröße auf die Foulingeigenschaften der Membran und die Filtrationsleistung untersucht. Die Fouling-Mechanismen von UF und MF Membranen wurden mittels Filtrationsmodellen zur Porenverblockung bewertet, wobei auch die

Änderung eines Mechanismus innerhalb eines Filtrationszyklus untersucht wurde. Zudem wurden der Einfluss von Salzen auf die Stabilität der Öltröpfchen im Feed und auf die Tröpfchengrößenverteilung und die entsprechende Auswirkung auf das Fouling sowie die Reinigungsleistung verschiedener Reiniger untersucht. Die wichtigsten wissenschaftlichen Erkenntnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Filtrationsleistung und Fouling von porösen Membranen werden maßgeblich durch die Wechselbeziehung zwischen der Öltröpfchen-Größenverteilung und der Porengröße der Membran beeinflusst.
- Im Fall der verwendeten MF-Membranen (Porengröße größer als die Tröpfchengröße der ölhaltigen Emulsionen) wurde das Fouling zu Beginn der Filtration durch Standard Blocking dominiert, danach kommt es zu einem Intermediate Blocking und im Anschluss daran zu einer Kuchenfiltration. Dies deutet darauf hin, dass der starke Abfall der Leistung von MF-Membranen hauptsächlich auf internes Membranfouling zurückzuführen ist. Diese Schlussfolgerung wird zusätzlich durch die REM-Analyse von gefaulten MF-Membranen gestützt. Auf den REM-Bildern zeigt sich das die Öltröpfchen in die innere Membranstruktur dringen und dort die Membranfasern kontinuierlich beschichten.
- Im Fall der verwendeten UF-Membranen (Porengröße kleiner als die Tröpfchengröße der ölhaltigen Emulsionen) wird das Fouling eher durch Intermediate Blocking und Kuchenfiltration dominiert. Dies bedeutet, dass Fouling von dichteren Membranen durch Produced Water eher durch Oberflächenverschmutzung statt durch eine innere Porenverblockung ausgelöst wird, wenn die Porengröße ausreichend klein ist.
- Dementsprechend wird dringend empfohlen, ölhaltige Wässer zunächst auf ihre Tröpfchengrößenverteilung zu analysieren, um die am besten geeignete Membran zu finden, d. h. eine Membran mit Poren, die kleiner sind als die Öltröpfchen der Emulsion, um eine innere Porenverblockung zu vermeiden.
- Der Einfluss von Betriebs- und Filtrationsparametern auf die Membranleistung wurde ebenfalls untersucht. Es kann festgehalten werden, dass ein hoher Anfangsdruck zu einem starken inneren Fouling und einem Abfall der Membranleistung führen kann (wie im Fall der Versuche mit konstantem Druck zu beobachten war), wenngleich bei den Versuchen bei konstantem Flux festgestellt wurde, dass ein steigender TMP im späteren Verlauf des Filtrationszyklus einen weniger schädlichen Einfluss auf die Membranleistung hat.

- Durch die Zugabe von Salzen wird die Stabilität von Öl-Nanoemulsionen dahingehend beeinträchtigt, dass größere Öltröpfchen gebildet werden; in realem, salzhaltigen Produced Water ist entsprechend mit einer Verschiebung der Größenverteilung hin zu größeren Tröpfchen zu rechnen.
- Durch eine Membranreinigung mit NaOH bei einem pH-Wert von 14, einer Temperatur von 100 °C und einer Einwirkzeit von 60 min konnten 98% der ursprünglichen Permeabilität der Keramikmembran wiederhergestellt werden. Allerdings konnte keine der untersuchten Reinigungsmethoden die Permeabilität vollständig wiederherstellen.

7 Ausblick

Aufbauend auf den Ergebnissen von W-UFO-I sollten in der nächsten Phase des W-UFO Forschungsvorhabens folgende Themen detaillierter untersucht werden:

- Die individuellen und kombinierten Einflüsse von Salzen, Tensiden und Co-Tensiden auf die Stabilität und die Tröpfchengrößenverteilung von Öl-Nanoemulsionen und der damit einhergehenden Auswirkungen auf die Membranleistung und die Foulingmechanismen.
- Der minimale kritische Druck sowie die maximale Durchflussrate, die angelegt werden können, um ein anfängliches starkes Fouling zu vermeiden. Die so ermittelten Parameter und Ergebnisse sollen dann in der weiteren Arbeit für die Untersuchung und Optimierung der Betriebsbedingungen (geplant in W-UFO IV) verwendet werden.