

# Zusammenfassung des Abschlussberichts zum Projekt W-UFO II:

## "Untersuchung des Membranfoulings bei der Behandlung von ölhaltigen Abwässern: Einfluss von Tensiden und Co-Tensiden"

**Berichtszeitraum:**

**September 2020 - Oktober 2021**



## Bearbeitung

**Universität Duisburg-Essen**  
**Fakultät für Ingenieurwissenschaften**  
**Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnik**

Lotharstr. 1  
47057 Duisburg  
[www.uni-due.de/wassertechnik/](http://www.uni-due.de/wassertechnik/)

Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch (Projektleiter)  
Telefon: 0203 379 -3477  
[stefan.panglisch@uni-due.de](mailto:stefan.panglisch@uni-due.de)

Dr. rer. Nat. Ibrahim ElSherbiny  
[ibrahim.elsherbiny@uni-due.de](mailto:ibrahim.elsherbiny@uni-due.de)

M.Sc. Hasan Idrees  
[hasan.idrees@uni-due.de](mailto: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

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Projektziele</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zusammenfassung der Fortschritte und Änderungen des ursprünglichen Zeitplans</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Überblick über Projektergebnisse und wesentliche Resultate</b>	<b>2</b>
3.1	Material und Methoden	2
3.1.1	Herstellung von Modell-Öl-Emulsionen	2
3.1.2	Filtrationsversuche im Bench- und Labormaßstab	3
3.1.2.1	Filtrationsversuche im Benchmaßstab	3
3.1.2.2	Filtrationsversuche im Labormaßstab	4
3.2	Ergebnisse und Diskussion	5
3.2.1	Filtration von Modell-Öl-Emulsionen unter Verwendung von Flachmembranen	5
3.2.2	Filtration von ölhaltigem Abwasser mit Kapillarmembranen	10
<b>4</b>	<b>Schlussfolgerung und Ausblick</b>	<b>18</b>
<b>5</b>	<b>Referenzen</b>	<b>21</b>

## Abkürzungsverzeichnis

CF	Konstanter Fluss
CMC	Kritische Mizellenkonzentration
CP	Konstanter Druck
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
$d_{32}$	Sauter-Durchmesser
FS	Flachmembranen
GC-FID	Gas chromatography – flame ionization detector
HF	Kapillarmembranen (im Englischen Hollow Fiber)
HPH	Hochdruckhomogenisator
MM	Oberflächenmodifiziertes Kapillarmembranmodul
MWCO	Molecular Weight Cut-Off
NP	Normalisierte Permeabilität
OWWE	Oily Waste Water Effluent = Produced water nach der ersten und zweiten Behandlungsstufe
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PES	Polyethersulfon
$P_m$	Permeabilität der Membranen
$P_w$	Reinwasserpermeabilität
$P_{w0}$	Initiale Reinwasserpermeabilität
SDS	Natriumdodecylsulfat
SM	Standard-Kapillarmembranmodul
TMP	Transmembrandruck
TOC	Total Organic Carbon
UF	Ultrafiltration
US-EPA	United States Environmental Protection Agency

## 1 Einleitung und Projektziele

Ziel der W-UFO-Forschungsprojektreihe ist die Entwicklung eines effizienten membranbasierten Behandlungsverfahrens zur weitergehenden Reinigung von sogenanntem „Produced Water“ (ölhaltiges Abwasser), welches als Nebenprodukt bei der Öl- und Gasproduktion anfällt. Das zu entwickelnde Verfahren soll die Ölkonzentration im Ablauf der vorangegangenen Abwasserbehandlung (nachfolgend OWWE = Oily Waste Water Effluent genannt) unter Einsatz von polymeren Ultrafiltrationsmembranen (UF) im Dead-End-Betrieb so weit reduzieren, dass entweder eine Wiederverwendung oder eine Direkteinleitung des aufbereiteten Wassers ermöglicht wird. Die Ölkonzentration im Ablauf bestehender Abwasserbehandlungsanlagen liegt hierbei in der Regel im Bereich von 20 – 100 mg/L, und die durchschnittliche Größe der Öltröpfchen beträgt  $< 1 \mu\text{m}$ .

Um das Ziel zu erreichen, ist es wichtig i) die Leistung der UF-Membranen bei der Filtration verschiedener ölhaltiger Zuläufe (Feed) unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen sowie ii) die damit einhergehenden Fouling-Mechanismen genauer zu verstehen. Daher wurde die W-UFO-Forschungsprojektreihe zunächst in vier Teilprojekte unterteilt (W-UFO I - IV). Gemäß des ursprünglichen Forschungsplans (siehe W-UFO II-Antrag, Seite 5) zielte W-UFO I darauf ab, den Einfluss der Größenverteilung der Öltröpfchen auf Fouling-Mechanismen und Koaleszenzphänomene sowie den Einfluss von Salz in der Feed-Lösung auf die Stabilität von Öl-Nanoemulsionen<sup>1</sup> und die Fouling-Mechanismen zu untersuchen. Die Ergebnisse des ersten Teilprojektes, welches am 31.07.2019 abgeschlossen wurde, wurden im dazugehörigen Abschlussbericht vorgestellt [1]. Basierend auf den entsprechenden Erkenntnissen von W-UFO I konzentrierte sich W-UFO II auf die Auswirkungen der Verwendung von Tensiden und Co-Tensiden auf die Stabilität von Öl-Nanoemulsionen, die UF-Membranleistung und die Fouling-Mechanismen. In dem hier vorliegenden deutschen Kurzbericht sind die wesentlichen Ergebnisse von W-UFO II aufgeführt. Die detaillierte Beschreibung aller durchgeführten Experimente und der jeweiligen Ergebnisse ist im englischen Abschlussbericht zu finden.

---

<sup>1</sup> Emulsionen mit Tröpfchengrößen unter  $1 \mu\text{m}$  werden in der Literatur unter verschiedenen Bezeichnungen geführt, z. B. Mikroemulsionen, Nanoemulsionen, ultrafeine Emulsionen, Submikronemulsionen, Emulsoide oder Mini-Emulsionen. In letzter Zeit werden sie jedoch hauptsächlich als Mikro- oder Nanoemulsionen bezeichnet. Nach gängiger Terminologie liegen die Hauptunterschiede zwischen Mikro- und Nanoemulsionen in der thermodynamischen oder kinetischen Stabilität. Im Allgemeinen sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabile und isotrope Emulsionen. Nanoemulsionen haben eine geringere thermodynamische und kinetische Stabilität. Die in dieser Studie verwendeten Modell-Emulsionen weisen unterschiedliche Zusammensetzungen und Mischungsverhältnisse von Öl, Wasser, Tensiden, Co-Tensiden und Salzen auf. Damit ist nicht gewährleistet, dass sie thermodynamisch stabil sind. Aus diesem Grund und um Verwechslungen zu vermeiden, werden die hergestellten Emulsionen im weiteren Verlauf des Berichts als Nanoemulsionen bezeichnet.

## 2 Zusammenfassung der Fortschritte und Änderungen des ursprünglichen Zeitplans

Der Projektstart von W-UFO-II erfolgte im September 2020. Alle Arbeitspakete wurden dem Arbeitsplan folgend zu den geplanten Zeitpunkten gestartet. WP1 diente dazu, die OWWE imitierenden ölhaltigen Modell-Abwässer als Feed für die Experimente vorzubereiten. Anschließend wurden in WP2 Filtrationstests unter Verwendung von Flach- und Kapillar-UF-Membranen durchgeführt. Parallel dazu wurden die experimentellen Ergebnisse wie geplant in WP3 ausgewertet und analysiert. Aufgrund der COVID-19-Bedingungen im Herbst 2020 und zu Anfang 2021 waren jedoch der Zugang zur Universität sowie den Laborkapazitäten erheblich eingeschränkt, was zu einer Verzögerung von WP2 und WP3 führte. Daher wurde das W-UFO II-Vorhaben um 2 Monate (bis Oktober 2021) verlängert.

## 3 Überblick über Projektergebnisse und wesentliche Resultate

### 3.1 Material und Methoden

#### 3.1.1 Herstellung von Modell-Öl-Emulsionen

Obwohl das Konzept der Zubereitungsmethode für die Modell-Öl-Emulsionen bereits im W-UFO I-Projekt entwickelt wurde, wurde das Verfahren im W-UFO II-Projekt weiter optimiert.

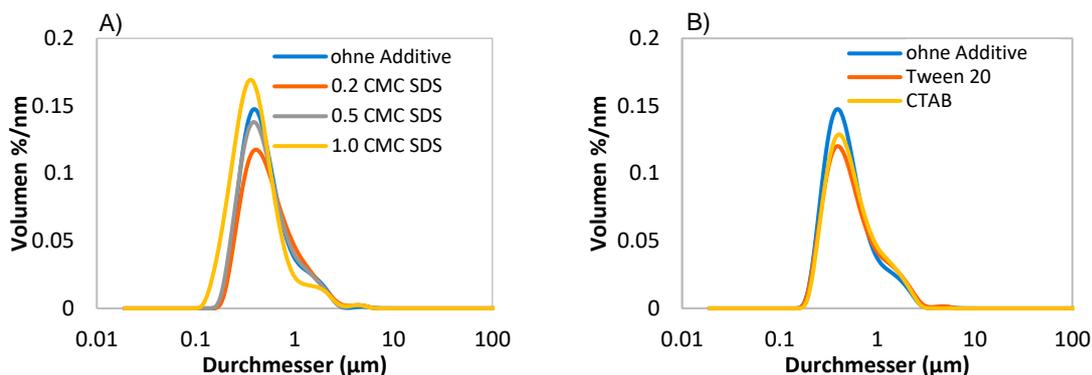
Ein leichtes Standard-Rohöl (Typ: AR-2048, von Alpha Resources LLC, USA) wurde deionisiertem Wasser ohne jegliche weiteren Zusätze zugesetzt, und ein Hochgeschwindigkeits-Stator-Rotor-Mischer (Ultra-Turrax® T 25, IKA®, Deutschland) wurde verwendet, um ein Öl-Wasser-Gemisch herzustellen. Das so erhaltene Gemisch wurde dann zweimal durch den Hochdruckhomogenisator (HPH 2000/4-SH5, IKA®, Deutschland) bei einem Druck von 1.000 bar geleitet. Die so hergestellte Öl-in-Wasser-Nanoemulsion wurde entweder direkt für die Experimente in den jeweiligen AP eingesetzt oder als Basis für weitere Dosierungen verwendet. Hierbei wurden zugesetzt (einzeln oder in Kombination):

- ein künstliches Meerwassersalz (ASW = Artificial Sea Water)
  - Reef Salt, Aqua Medic, Deutschland Hauptelemente in g/kg: Na<sup>+</sup>: 254, Mg<sup>2+</sup>: 30, Ca<sup>2+</sup>: 11, K<sup>+</sup>: 10, Cl<sup>-</sup>: 488, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>: 60, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 4, H<sub>2</sub>O: 142)
- verschiedene Dispergiermittel (d. h. Tenside und Co-Tenside)
  - Natriumdodecylsulfat (SDS; Molekulargewicht 288,38 Da; anionisches Tensid)
  - Polysorbat 20 (Tween® 20; Molekulargewicht 1.227,72 Da; nicht-ionisches Tensid)
  - Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB; Molekulargewicht 364,45 Da; kationisches Tensid) und 2-Pentanol (Molekulargewicht 88,15 Da; Co-Tensid).

Es wurden verschiedene Tensidkonzentrationen eingestellt: 0,2, 0,5 und 1 CMC (kritische Mizellenkonzentration), wobei 1 CMC ~2,4 g/L SDS, 0,074 g/L Tween 20 und 0,333 g/L CTAB entspricht. Das Co-Tensid, 2-Pentanol, wurde in einem konstanten Gewichtsverhältnis von 7 : 6 (Tensid : 2-Pentanol) verwendet. Das ASW wurde jeweils nur in einer Konzentration von 3,5 g/L dosiert.

Die Größenverteilung der Öltröpfen wurde mit einem Laserbeugung-Partikelgrößenanalysator (Modell: LS 13320, Beckman Coulter, USA) gemessen. Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC; Shimadzu TOC-L, Japan) wurde als Hauptparameter zur Bestimmung des Ölgehalts im ölhaltigen Feed und im Permeat verwendet.

Vor den Filtrationsexperimenten wurden die Modell-Öl-Emulsionen weitergehend charakterisiert, um die Auswirkungen der Additive auf die Größenverteilung der Öltröpfen zu untersuchen; beispielhafte Diagramme sind in **Abbildung 1** dargestellt. Öl-Nanoemulsionen, die nur leichtes Rohöl und Wasser enthalten (d. h. ohne Zugabe von Tensiden, Co-Tensiden oder ASW, im Weiteren bezeichnet als "ohne Additive"), wiesen eine Größenverteilung der Öltröpfen im Bereich von 0,1 – 10  $\mu\text{m}$  mit einem mittleren Sauter-Durchmesser von  $d_{32} = 0,58 \mu\text{m}$  auf. Darüber hinaus ergab die Messung von Öl-Nanoemulsionen mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen keine signifikanten Veränderungen in der Größenverteilung der Öltröpfen. So waren die mittleren Sauter-Durchmesser der Öl-Nanoemulsionen mit den Konzentrationen 0,2, 0,5 und 1 CMC (vgl. **Abbildung 1 A**)  $d_{32} = 0,64, 0,58$  bzw.  $0,48 \mu\text{m}$ . Ähnlich wurden für Öl-Nanoemulsionen mit Tween 20 und CTAB bei einer Konzentration von 1 CMC mittlere Sauter-Durchmesser  $d_{32}$  von 0,62 und  $0,64 \mu\text{m}$  gemessen (**Abbildung 1 B**).



**Abbildung 1: Unterschiedliche Volumengrößenverteilung von Öl-Nano-Emulsionen (A) ohne Additive sowie mit 0,2, 0,5 und 1 CMC SDS, (B) ohne Additive sowie mit verschiedenen Tensiden - Tween 20 und CTAB - bei Konzentrationen von 1 CMC.**

Zusätzlich wurde die Konzentration der 16 wichtigsten Arten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK, gemäß US-EPA) im Feed und im Permeat bei der Gesellschaft für Bioanalytik (GBA, Gelsenkirchen, Deutschland) in Anlehnung an die DIN 38407-39:2011-09 und unter Verwendung eines GC-MS (Modell: 5973, Hewlett-Packard, USA) analysiert.

### 3.1.2 Filtrationsversuche im Bench- und Labormaßstab

#### 3.1.2.1 Filtrationsversuche im Benchmaßstab

In dieser Arbeit wurden verschiedene Typen von Polyethersulfon (PES) Ultrafiltration-Flachmembranen (FS) getestet: Nadir<sup>®</sup> UP150 P und Trisep<sup>®</sup> UB50, beide bezogen von Mann+Hummel (früher bekannt als "Micodyn Nadir"). Die FS-Membranen wiesen einen

Molecular Weight Cut-off (MWCO) von etwa 150 bzw. 50 KDa für UP150 und UB50 auf. Filtrationsversuche mit Öl-in-Wasser-Nanoemulsionen wurden mit einer vollautomatischen Dead-End-Filtrationseinheit im Labormaßstab (Convergence B.V., Niederlande) durchgeführt. In einem Membranhalter (Tami Industries, Frankreich) wurden Flachmembranen mit einer aktiven Oberfläche von 13,8 cm<sup>2</sup> installiert. Abschließend wurden sowohl Filtrationsexperimente bei konstantem Fluss von 240 L/(m<sup>2</sup>·h) als auch bei konstantem Druck von 0,4 bar für ein bis zwei Stunden durchgeführt, wobei ein konstantes Gesamtvolumen von ~300 L/m<sup>2</sup> filtriert wurde.

### 3.1.2.2 Filtrationsversuche im Labormaßstab

Multibore®-Kapillarmembranen (HF; im Englischen Hollow Fiber) mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von etwa 20 nm wurden von der Inge-DuPont GmbH (Greifenberg, Deutschland) bezogen. Die verwendeten HF-Membranmodule hatten eine aktive Oberfläche von 510 cm<sup>2</sup>. Filtrationsexperimente von Öl-in-Wasser-Nanoemulsionen wurden mit einer automatisierten Filtrationsanlage (Convergence B.V., Niederlande) durchgeführt. Modell-Öl-Emulsionen wurden bei einem konstanten Fluss von 100 L/(m<sup>2</sup>·h) für insgesamt sechs Filtrationszyklen filtriert (dies entspricht einem filtrierten Gesamtvolumen von ca. 450 L/m<sup>2</sup>). Auf jeden Filtrationszyklus (Dauer: 45 Minuten) folgte eine hydraulische Rückspülung mit einem Fluss von 230 L/(m<sup>2</sup>·h) über eine Dauer von 60 Sekunden. Danach wurde reines Wasser für 5 Minuten bei einem Fluss von 100 L/(m<sup>2</sup>·h) durch die Membran gefiltert, um die Reinwasserpermeabilität ( $P_w$ ) nach jedem Zyklus zu bestimmen. Nach Beendigung des Filtrationsexperiments wurden zwei chemische Reinigungen als sogenannte Cleaning-in-Place Schritte unter Verwendung von SDS in einer Konzentration von 0,5 CMC, gefolgt von NaOCl in einer Konzentration von 200 mg/L (als freies Chlor) bei einem pH-Wert von 12 durchgeführt.

Die Abscheideleistung wurde durch Messung der Ölkonzentration sowohl im Zulauf ( $C_f$ ) als auch im Permeat ( $C_p$ ) in einem bestimmten Zeitintervall bewertet; die Retention ( $R$ , %) wurde nach **Gleichung 1** berechnet:

$$Retention (R, \%) = \frac{C_f (feed) - C_p (Permeate)}{C_f (Feed)} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 1}$$

Alle Filtrationsversuche, die bei konstantem Fluss durchgeführt wurden, wurden zwei- bis fünfmal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu untersuchen. Zur quantitativen Bewertung der Reproduzierbarkeit wurde die Standardabweichung ( $\sigma_i$ ) der normalisierten Permeabilität  $NP_i$  für jeden registrierten Messpunkt  $i$  (je ein Messpunkt wurde alle 5 Sekunden registriert) gemäß Gleichung 2 berechnet.  $NP_i$  ist hier definiert als Verhältnis der Permeabilität am Messpunkt  $i$  zur initialen Reinwasserpermeabilität  $P_{w0}$ . Anschließend wurde die durchschnittliche Standardabweichung aller Punkte ( $\sigma_{tot}$ ) nach Gleichung 3 berechnet und für die Reproduzierbarkeitsbewertung zu Grunde gelegt.

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{j=N} (NP_{i,j} - NP_{i,av})^2}{N_i}}$$

Gleichung 2

$$\sigma_{tot} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \sigma_i}{n}$$

Gleichung 3

Während N die Anzahl der Wiederholungen für jeden Filtrationsversuch ist, ist n die Anzahl der Punkte in jedem einzelnen Versuch. Versuche mit durchschnittliche Standardabweichungswerten  $\sigma_{tot} \leq 0,05$ ,  $0,05 < \sigma_{tot} \leq 0,1$  und  $0,1 < \sigma_{tot}$  wurden als gut, mittelmäßig bzw. schlecht reproduzierbar eingestuft.

Dahingegen wurden die Filtrationsversuche bei konstantem Druck nur einmal durchgeführt und nur 15 von 30 Versuchen zur Wiederholung ausgewählt.

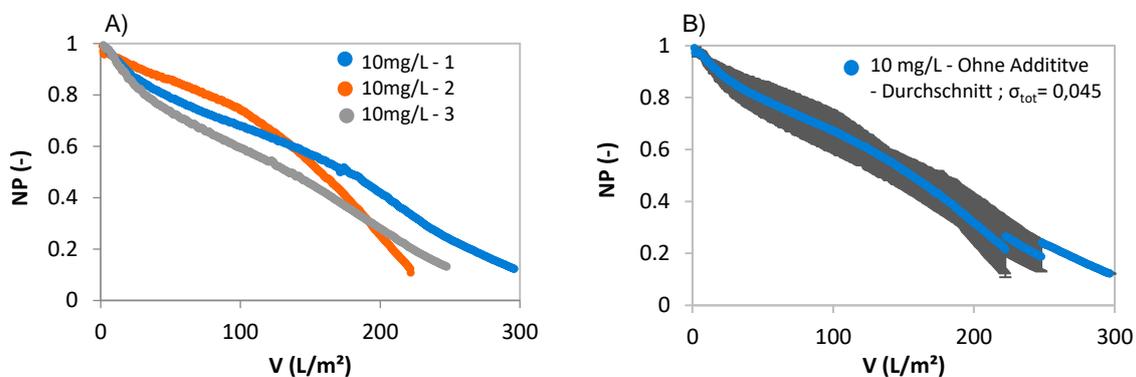
## 3.2 Ergebnisse und Diskussion

### 3.2.1 Filtration von Modell-Öl-Emulsionen unter Verwendung von Flachmembranen

Im Rahmen des W-UFO II-Projekts wurden mehr als 150 Filtrationsexperimente mit FS-Membranen und verschiedenen Modell-Öl-Emulsionen durchgeführt. Die meisten dieser Versuche wurden mit UP150 P Membranen unter konstanten Durchfluss- / Druckbedingungen durchgeführt. Zunächst wurden Referenzversuche mit Öl-Nanoemulsionen ohne Additive durchgeführt. **Abbildung 2** zeigt die Kurve der normalisierten Permeabilität für Versuche bei konstantem Fluss und einer Ölkonzentration von 10 mg/L. **Abbildung 2 A** zeigt die Filtrationskurven von drei Wiederholungen, **Abbildung 2 B** zeigt die Durchschnittskurve der drei Wiederholungen mit Min / Max-Fehlerbalken. Es ist zu erkennen, dass zwei der drei Versuche abgebrochen werden mussten, bevor 300 L/m<sup>2</sup> filtriert wurden, da der Feed-Druck den maximal zulässigen Druck von 3 bar überschritten hatte. Dies führt auch zu einer unregelmäßigen Form der Durchschnittskurve in der letzten Phase des Versuchs (Volumen V > 200 L/m<sup>2</sup>). Die durchschnittliche Standardabweichung dieses Versuchs lag bei etwa 0,045, was auf eine akzeptable Reproduzierbarkeit des Tests hinweist. Um die Unregelmäßigkeiten bei der Darstellung von Durchschnittskurven zu vermeiden, wurde an deren Stelle eine repräsentative Filtrationskurve zusammen mit der jeweiligen durchschnittlichen Standardabweichung als Indikator für die Reproduzierbarkeit des Experiments dargestellt. Eine Liste aller durchgeführten Versuchen sowie die entsprechende Filtrationskurven sind im Anhang des vollständigen, englischsprachigen Berichts aufgeführt.

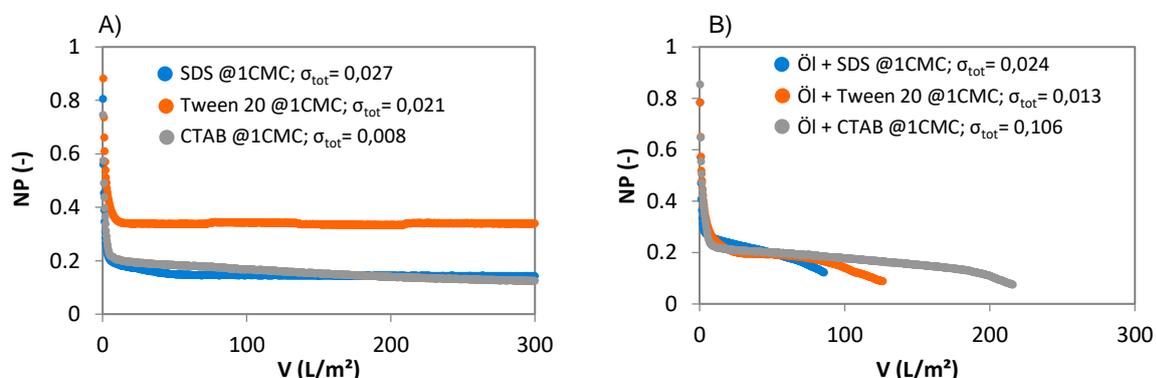
Wie in **Abbildung 2 A und B** zu sehen ist, wurde in den Versuchen ein stetiger Rückgang der normalisierten Permeabilität aufgrund von starkem Membranfouling festgestellt. Am Ende des Filtrationsversuchs hat die Membran etwa 90 % ihrer Leistung verloren. Unter

Berücksichtigung der Ergebnisse von W-UFO I lässt sich das Fouling durch kombinierte Fouling-Mechanismen (Standard Blocking, Intermediate Blocking und Kuchenfiltration) erklären, die sowohl auf die Beziehung zwischen der Porengröße der Membran und der Größenverteilung der Öltröpfchen als auch auf die hydrophob-hydrophoben Wechselwirkungen (zwischen Öl und Membranmaterial) zurückgeführt werden können. Wird die Größenverteilung der Öltröpfchen in den Nanoemulsionen (siehe **Abbildung 1**) mit dem MWCO der verwendeten Membran (150 kDa, was einer Porengröße von etwa  $< 30$  nm entspricht) verglichen, so ergibt sich, dass die Membran in der Lage sein sollte, die dispergierten Öltröpfchen hauptsächlich durch Oberflächenfiltration zurückzuhalten. Dennoch könnten einige wenige Öltröpfchen geringer Größe oder gelöste Ölbestandteile die Poren passieren und im Inneren der Membranmatrix zurückgehalten werden, was zu den oben genannten kombinierten Fouling-Mechanismen führen würde.



**Abbildung 2:** Normalisierte Permeabilität für UP150 P FS-Membranen bei 10 mg/L Öl (ohne Additive) bei einem Fluss von  $240 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ; (A) für 3 Wiederholungen und (B) als Durchschnitt der 3 Wiederholungen mit Min / Max-Fehlerbalken

Die Kurven der normalisierten Permeabilität für drei Referenzfiltrationstests mit Tensidlösungen (SDS, Tween 20 und CTAB) ohne Öl bei einer Konzentration von 1 CMC sind in **Abbildung 3 A** dargestellt.



**Abbildung 3:** Normalisierte Permeabilität für UP150 P FS-Membranen bei einem Fluss von  $240 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  für (A) Referenzversuche nur mit Tensiden bei 1 CMC und (B) mit 10 mg/L Öl und Tensiden bei 1 CMC

Für alle Tenside zeigte sich eine schnelle und starke Abnahme der Membranpermeabilität zu Beginn der Filtration, gefolgt von einem Plateau. Dieses Verhalten könnte auf die Ausbildung einer sich schnell bildenden porenverblockenden Schicht von Tensidmolekülen an der Membranoberfläche hin, gefolgt von der Ausbildung eines Kuchens mit keinem oder einem nur sehr geringen Widerstand erklärt werden. Aufgrund der geringen Größe der Tenside ist es allerdings eher wahrscheinlich, dass ein großer Teil der Tenside in die Membranporen dringt und sich im Stützgerüst der Membran (Membranmatrix) adsorptiv anlagert, einhergehend mit einem starken Anstieg des Widerstands. Nach Ausbildung eines Gleichgewichts kommt es dann zu keiner weiteren Anlagerung, und der Widerstand steigt nicht weiter an. In weiteren Experimenten (siehe vollständiger Bericht, Abschnitt 3.2.1.2) wurde zudem festgestellt, dass eine Verringerung der Tensidkonzentration zwar zu einem generell gleichen Verhalten führt, jedoch ein geringeres Membranfouling verursacht, was die Hypothese des adsorptiven Foulingmechanismus mit Ausbildung einer von der Ablaufkonzentration abhängigen Gleichgewichtsbeladung in der Matrix unterstützt. Ein adsorptives Foulingverhalten wurde auch von anderen Forschern berichtet, bspw. Trinh et al (2019) [2].

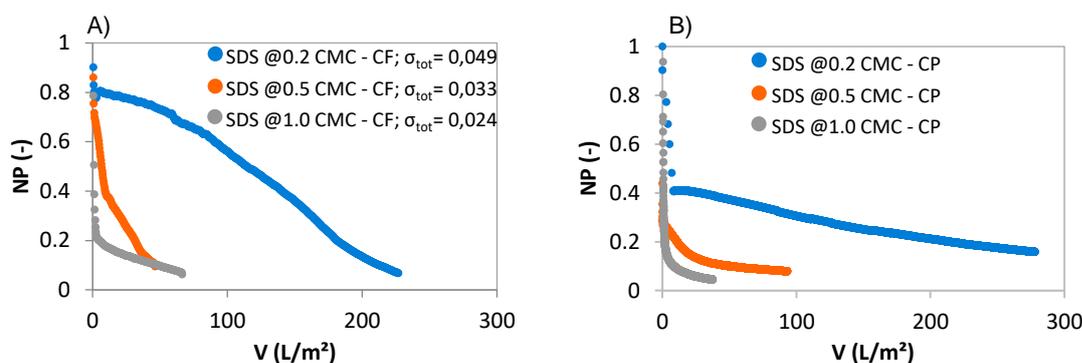
Versuche mit SDS, Tween 20 und CTAB führten zu einer Abnahme der normalisierten Permeabilität von 80 %, 65 % bzw. 80 % bei einer Konzentration von 1 CMC. Bei den geringeren Konzentrationen von 0,2 und 0,5 CMC zeigte sich grundsätzlich ein gleiches Verhalten, wobei das Plateau jedoch je nach Tensid-Konzentration bei höheren Permeabilitäten lag.

Es ist demnach festzustellen, dass die Tenside unabhängig von ihrem unterschiedlichen Typ (d. h. ionisch bzw. nicht-ionisch) ein analoges Fouling-, bzw. Adsorptionsverhalten zeigen, was darauf hindeutet, dass die Adsorption über eine hydrophob-hydrophobe Wechselwirkung zwischen der relativ hydrophoben PES-Membran und dem hydrophoben Schwanz der Tensidmoleküle erfolgt. Der geringere Rückgang beim Einsatz von Tween 20 im Vergleich zu dem von SDS und CTAB könnte auf dessen nicht-ionischen Charakter zurückzuführen sein, was eine stärkere Affinität zu hydrophoben Substanzen ausdrückt. Dieser Befund ist recht interessant, vor allem, weil er nicht zu den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Auswirkungen von Tensiden auf das Fouling von Membranen passt. So berichteten Trinh et al. (2019) über eine Zunahme, keine Auswirkung und eine Abnahme des Permeatflusses einer Mikrofiltrationsmembran bei der Filtration von CTAB, Tween 20 bzw. SDS [2]. Matos et al. (2016) geben an, dass bei Keramikmembranen ein stärkeres Fouling bei der Filtration von Emulsionen beobachtet wurde, die mit Tensiden stabilisiert wurden, deren Ladungen entgegengesetzt zu der der Membran waren [3].

Filtrationsexperimente mit tensidhaltigen Öl-Nanoemulsionen zeigten ein Foulingverhalten, welches zumindest in der Anfangsphase eher mit den Referenzversuchen vergleichbar ist, in denen nur Tenside verwendet wurden, als mit den Referenzversuchen, in denen Öl-Nanoemulsionen ohne Additive verwendet wurden. **Abbildung 3 B** zeigt hierzu beispielsweise die

normalisierte Permeabilität für Filtrationsexperimente mit Öl-Nanoemulsionen, die Öl mit 10 mg/L und Tenside mit 1 CMC enthalten. Im weiteren Verlauf der Filtration kommt es dann zu einem stärker werdenden Fouling durch das Öl, was durch den Abbruch der Filtration vor der Filtration von 300 L/m<sup>2</sup> verdeutlicht wird. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das Fouling unter den eingestellten Bedingungen zwar wesentlich von den Tensiden im Modell-Feed beeinflusst wird, aber das Öl ebenfalls einen Einfluss auf das Fouling hat, welcher mit der Dauer der Filtration größer wird.

Parallel dazu wurde der Einfluss verschiedener Konzentrationen der Tenside auf die Membranleistung untersucht. **Abbildung 4** zeigt beispielhaft die normalisierte Permeabilität für Filtrationsexperimente mit Öl-Nanoemulsionen mit den unterschiedlichen SDS-Konzentrationen von 0,2, 0,5 und 1 CMC, bei einer Ölkonzentration von 10 mg/L und einem konstanten Fluss von 240 L/(m<sup>2</sup>·h) (**Abbildung 4 A**) sowie bei einem konstanten Druck von 0,4 bar (**Abbildung 4 B**).

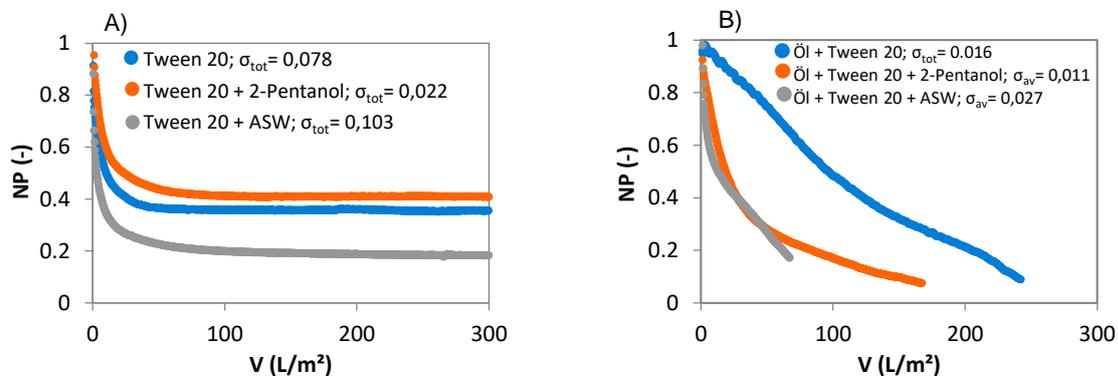


**Abbildung 4:** Normalisierte Permeabilität für UP150 P FS-Membranen mit 10 mg/L Öl und 0,2, 0,5 und 1 CMC SDS, bei (A) konstantem Fluss (CF) von 240 L/(m<sup>2</sup>·h) und (B) konstantem Druck (CP) von 0,4 bar

Es zeigt sich, dass die Entwicklung der normalisierten Permeabilität für Filtrationsexperimente bei 0,5 CMC mehr oder weniger ähnlich ist zu der bei Experimenten mit 1 CMC. Dies gilt sowohl für Experimente bei konstantem Fluss als auch bei konstantem Druck. Öl-Nanoemulsionen mit einer SDS-Konzentration von 0,2 CMC führen dahingegen zu einem geringeren Permeabilitätsabfall als bei 0,5 und 1 CMC. In Falle des konstanten Flusses wurde zu Beginn der Filtration ein schneller Permeabilitätsabfall von 20 % gemessen, gefolgt von einem gleichmäßigen allmählichen Rückgang, der nach der Filtration von ~210 L/m<sup>2</sup> etwa 90 % erreichte. Ein solcher Permeabilitätsabfall wurde bei Tensidkonzentrationen von 0,5 und 1 CMC schon nach einer Filtration von weniger als 50 L/m<sup>2</sup> gemessen. Bei einem Betrieb mit konstantem Druck wurden im Allgemeinen ähnliche Trends beobachtet wie bei den Experimenten mit konstantem Fluss. Dennoch konnten Unterschiede beobachtet werden, insbesondere bei einer SDS-Konzentration von 0,2 CMC. So wurde bei den Filtrationsexperimenten im Vergleich zum Betrieb mit konstantem Durchfluss ein etwas steilerer Permeabilitätsabfall in der frühen

Filtrationsphase beobachtet. Insgesamt kann das Fouling-Verhalten für beide Betriebszustände, d.h. konstanter Fluss und konstanter Druck, jedoch als vergleichbar angesehen werden. Vor allem, wenn man bedenkt, dass die Experimente für jeden Betriebsmodus mit unterschiedlichen Filtrationsanlagen durchgeführt wurden. Daher konzentrierten sich die weiteren Experimente nur auf den Betriebsmodus konstanter Durchfluss, da dieser in der Praxis häufiger verwendet wird als ein Betrieb bei konstantem Druck.

Im Anschluss wurden der Einfluss des Co-Tensids und des Meerwassersalzes auf das Fouling der FS-Membranen für alle drei Arten von Tensiden untersucht. **Abbildung 5** zeigt die normalisierte Permeabilität für Versuche mit Tween 20 bei einer Konzentration von 0,2 CMC und mit Dosierung von 2-Pentanol sowie ASW. In **Abbildung 5 A** sind die Versuche ohne Öl als Referenz dargestellt, in **Abbildung 5 B** mit der Dosierung von 10 mg/L Öl.



**Abbildung 5:** Normalisierte Permeabilität für UP150 P FS-Membranen mit Tween 20, 2-Pentanol und ASW, bei einem Fluss von 240 L/(m²·h) (A) Referenz ohne Öl und (B) mit 10 mg/L Öl.

Ähnliche Versuchen wurden ebenfalls mit SDS sowie CTAB durchgeführt (siehe vollständige Berichtsversion, Abschnitt 3.2.1.3). Bei den Referenzexperimenten ohne Öl war bei Zugabe des Co-Tensids (2-Pentanol) ein etwas geringerer Abfall der normalisierten Permeabilität zu beobachten, wobei der Effekt im Falle von SDS deutlicher ausfiel als bei den beiden anderen Tensiden. Dies könnte mit der verbesserten Löslichkeit des Tensids in Wasser zusammenhängen, was zu einer geringeren Adsorption an bzw. in der Membran führt.

Die Dosierung des Salzes in einer Konzentration von 3,5 g/L veränderte dahingegen das Foulingverhalten in den Referenzversuchen auf unterschiedliche Weise. Im Falle von SDS war ein geringeres Fouling und im Falle von Tween 20 ein um ca. 15% stärkeres Fouling zu beobachten. Die Referenzversuche mit CTAB und Salz waren nicht reproduzierbar, da sich CTAB bei Zugabe von ASW nur sehr schwer in Wasser lösen ließ. Der uneindeutige Einfluss der Salze deutet auf gegensätzliche Effekte, möglicherweise in Verbindung mit einer potenziellen Mizellenbildung hin. Es ist bekannt, dass Salze die Löslichkeit von Tensiden in Wasser verringern und die CMC senken [4]. Auf der einen Seite könnte die Mizellenbildung die Konzentration der freien Tenside und damit die Gleichgewichtsbeladung bzw. das Fouling an bzw. in der

Membran verringern. Andererseits hat eine Mizelle mit ca. 2 nm durchaus eine Größe im Bereich kleinerer UF-Poren, was zu einer Verblockung dieser Poren und damit zu einem verstärkten Fouling führen kann.

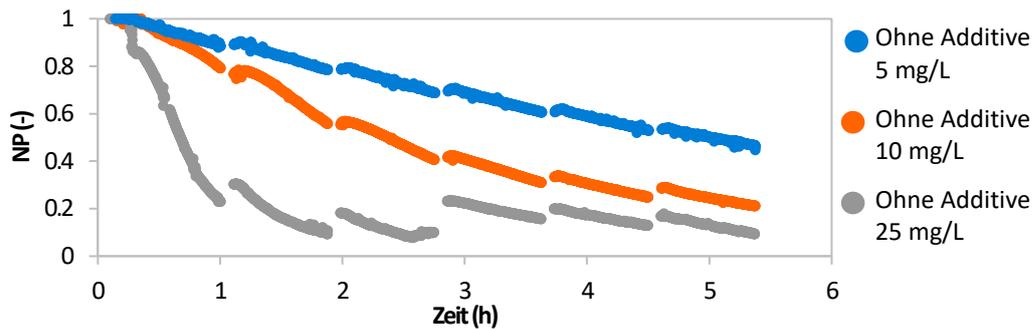
Entsprechende Referenzversuche mit FS und Modell Öl-Emulsionen mit Salzen aber ohne Tenside wurden in W-UFO I durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Dosierung von Salzen zu geringerem Membranfouling führte, unabhängig davon, ob die Salze in Form von Einzelsalzen, z. B. NaCl oder CaCl<sub>2</sub> oder als Gemisch, z. B. ASW dosiert wurden [1]. Die Wechselwirkung zwischen SDS und ASW und ihr Einfluss auf das Foulingverhalten von HF-Membranen durch Modell Öl-Emulsionen wurden ebenfalls in früheren Arbeiten untersucht. Es wurde festgestellt, dass sowohl SDS als auch ASW das Fouling der Membranen tendenziell reduzieren. Die Wechselwirkung von SDS und ASW verursachte jedoch zusätzliches Membranfouling [5].

Insgesamt kann man aus den Experimenten zur Ein-Zyklus-Filtration mit FS-Membranen im Labormaßstab schließen, dass die Dosierung der Tenside, Co-Tenside und ASW das Membranfouling von Öl-Emulsionen unter den verwendeten Versuchsbedingungen verstärken. Das stärkere Fouling der Membran ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein adsorptives Fouling durch die Tenside auf der Membranoberfläche und höchstwahrscheinlich innerhalb der interporösen Struktur aufgrund der geringen Molekülgrößen der Tenside zurückzuführen. Interessanterweise kommt es bei Überschreiten einer kritischen Tensidkonzentration (ca. 0,5 CMC für 10 mg/L Öl) zu einem dominierenden Einfluss der Tenside auf das Fouling gleich zu Beginn der Filtration. Im weiteren Verlauf der Filtration gewinnt das Öl bzw. die Deckschichtbildung zunehmend an Einfluss.

Es ist allerdings zu beachten, dass bei diesen Experimenten keine mechanische Rückspülung durchgeführt wurde. Trotz der wichtigen Erkenntnisse zu den grundlegenden Mechanismen aus den Untersuchungen mit Flachmembran waren daher Experimente mit rückspülbaren Kapillarmembranen unerlässlich.

### 3.2.2 Filtration von ölhaltigem Abwasser mit Kapillarmembranen

Zunächst wurden Referenzfiltrationstests mit Modell-Öl-Emulsionen ohne Additive bei unterschiedlichen Ölkonzentrationen von 5, 10 und 25 mg/L durchgeführt. Die jeweilige normalisierte Permeabilität ist in **Abbildung 6** Error! Reference source not found.dargestellt.



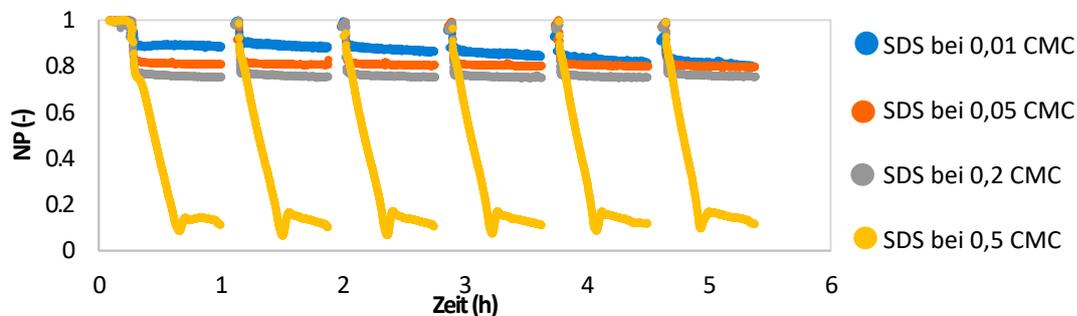
**Abbildung 6: Normalisierte Permeabilität für PES-HF-Membranen bei einem Fluss von 100 L/(m<sup>2</sup>·h) für sechs Filtrationszyklen mit Öl und ohne Additive**

Im Allgemeinen wurde mit zunehmender Ölkonzentration ein stärkerer Permeabilitätsabfall innerhalb eines Filtrationsintervalls festgestellt. Wie in Abschnitt 3.2.1 erläutert, kommt es durch das ölhaltige Feed zu einer Porenverblockung. In keinem Fall konnte durch eine hydraulische Rückspülung mit deionisiertem Wasser die anfängliche Membranpermeabilität wiederhergestellt werden. Im Gegenteil, die Rückspülung mit den üblichen Rückspülparametern zeigte kaum Effektivität. Die hydrophob-hydrophoben Wechselwirkungskräfte zwischen Öl und Membran sind offensichtlich zu stark.

Filtrationstests mit 5 mg/L Öl zeigten einen stetigen Permeabilitätsabfall mit einer Gesamtabnahme der Permeabilität von 55 %. Filtrationstests mit 10 mg/L Öl zeigten einen stärkeren Permeabilitätsabfall von 80 % nach sechs Filtrationszyklen. Darüber hinaus zeigten die Filtrationstests mit 25 mg/L Öl den stärksten Leistungsabfall in den ersten Filtrationszyklen mit einer Permeabilitätsabnahme von 80 bzw. 85 % für den ersten bzw. zweiten Zyklus. In den nächsten Zyklen stabilisierte sich die Permeabilität jedoch auf diesem niedrigen Niveau. Am Ende des sechsten Zyklus wurde „nur noch“ eine Permeabilitätsabnahme von 90 % gemessen.

Im Anschluss wurden Filtrationsversuche mit Modell-Öl-Emulsionen mit SDS durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden zunächst Referenzfiltrationstests mit einer SDS-Lösung in deionisiertem Wasser in verschiedenen Konzentrationen jedoch ohne Öl durchgeführt. SDS-Lösungen mit Konzentrationen von 0,01, 0,05 und 0,2 CMC zeigten zu Beginn des ersten Zyklus eine begrenzte Abnahme der normalisierten Permeabilität von ~10, 18 bzw. 20 %, jeweils gefolgt von einem Plateau, wie in **Abbildung 7** dargestellt. Dieses Ergebnis deckt sich mit Ergebnissen aus ähnlichen Versuchen mit Flachmembranen (vgl. **Abschnitt 3.2.1** und **Abbildung 3**). Da das niedrigmolekulare SDS unter den gegebenen Bedingungen nicht durch eine Siebwirkung von der Membran zurückgehalten werden kann, kann der anfängliche starke Rückgang der Permeabilität durch die Adsorption von SDS in der inneren porösen Struktur der Membran (d. h. der Membranmatrix) interpretiert werden. Sobald das Adsorptionsgleichgewicht erreicht ist, adsorbiert kein SDS mehr und es bildet sich ein Plateau aus.

Erstaunlicherweise konnte jedoch durch einfaches hydraulisches Rückspülen die anfängliche Membranpermeabilität vollständig wiederhergestellt werden. Die Wechselwirkungskräfte zwischen dem anionischen Tensid und der Membran sind offensichtlich nur gering. Alle weiteren Filtrationszyklen (bis zum sechsten Zyklus) zeigen im weiteren Verlauf fast das gleiche Muster wie der erste Zyklus. Es bildet sich kein irreversibles Fouling aus.



**Abbildung 7: Normalisierte Permeabilität für PES-HF-Membranen bei einem Fluss von 100 L/(m<sup>2</sup>·h) für sechs Filtrationszyklen und SDS Konzentrationen von 0,01, 0,05, 0,2 und 0,5 CMC**

Die Filtration von SDS bei 0,5 CMC zeigt einen stärkeren Rückgang der normalisierten Permeabilität zu Beginn eines jeden Filtrationszyklus, gefolgt von einem kürzeren Plateau; die Membran verlor mehr als 80 % ihrer anfänglichen Permeabilität. Dies deutet darauf hin, dass mit zunehmender Tensidkonzentration mehr SDS an der Membranmatrix adsorbiert. Dennoch konnte auch bei der höheren SDS-Konzentration die hydraulische Rückspülung die anfängliche Permeabilität der Membran vollständig wiederherstellen.

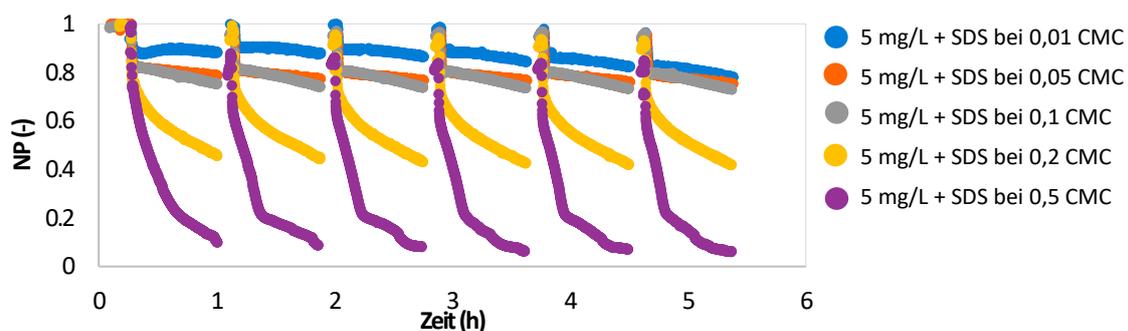
Daraufhin wurden Modell-Öl-Emulsionen mit 5 mg/L Öl und SDS in verschiedenen Konzentrationen von 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 und 0,5 CMC filtriert. Die normalisierte Permeabilität ist in **Abbildung 8** dargestellt. Wie schon bei den Versuchen mit den Flachmembranen ist auch hier zu erkennen, dass die Abnahme der Permeabilität vergleichbarer ist zu der entsprechenden Abnahme bei den Referenzversuchen mit SDS ohne Öl als zu der bei den Versuchen mit Modell-Öl-Emulsionen ohne Additive. Dementsprechend werden die Foulingmechanismen auch bei Kapillarmembranen höchstwahrscheinlich von der Adsorption des Tensids (SDS) an die Membranmatrix dominiert. So zeigten Filtrationsexperimente mit Modell-Öl-Emulsionen mit 0,01 CMC SDS und 5 mg/L Öl einen Permeabilitätsabfall nach sechs Zyklen von ~ 20 % im Vergleich zu ~ 60 % bei der Filtration von Modell-Öl-Emulsionen mit 5 mg/L Öl und ohne Additive.

Die erhebliche Verbesserung der Rückspülbarkeit der abgelagerten Öltropfen von der Membran durch die Dosierung von SDS kann zum einen auf die Ausbildung einer Zwischenschicht aus SDS zwischen Öl und Membran zurückgeführt werden. Diese Schicht und mit ihr zusammen das zurückgehaltene Öl lassen sich dann vergleichsweise einfach durch die Rückspülung entfernen. Zum anderen könnte die Dosierung der Tenside zu einer Verbesserung der

Durchmischung zwischen Öl und Wasser durch Verringerung der Grenzflächenenergie führen, was ebenfalls die Rückspüeffizienz erhöhen könnte. Darüber hinaus kann auch eine kombinierte Wirkung beider Mechanismen auftreten.

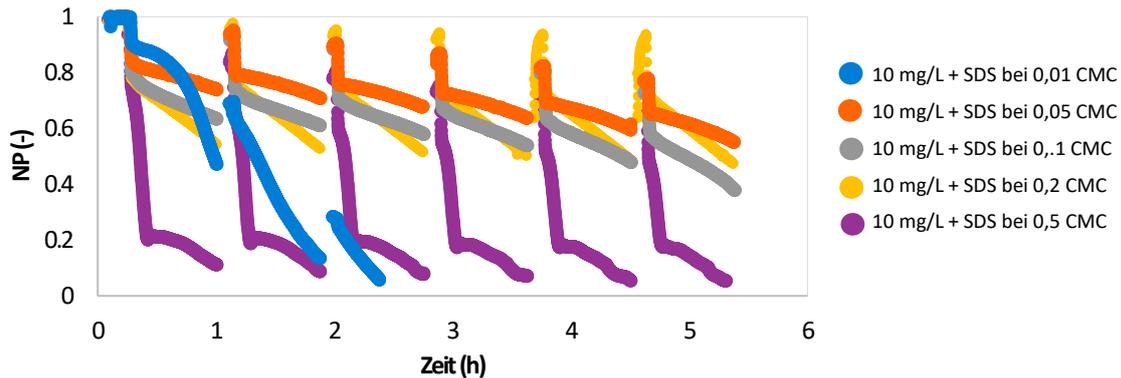
Ein vergleichbares Fouling-Verhalten wurde für andere Modell-Öl-Emulsionen mit bis zu 0,1 CMC SDS beobachtet. Zwar führte eine steigende SDS-Konzentration zu einem stärkeren Rückgang der normalisierten Permeabilität (im Falle von SDS bei 0,5 CMC ungefähr 90 %), was den dominanten Einfluss von SDS auf das Membranfouling zeigt. Andererseits konnte aber auch bei diesen Modell-Öl-Emulsionen am Ende eines jeden Zyklus mehr als 95 % der anfänglichen Permeabilität durch eine hydraulische Rückspülung wiederhergestellt werden.

Dieser im Forschungsvorhaben gefundene Effekt eröffnet die Möglichkeit eines kontrollierbaren irreversiblen Foulings, was unter Umständen die Filtration von Ölkonzentrationen im Dead-End Betrieb ermöglichen könnte, die bislang nur im Cross-Flow mit sehr hohen Überströmgeschwindigkeiten aufzubereiten sind.



**Abbildung 8:** Normalisierte Permeabilität für PES-HF-Membranen bei einem Fluss von  $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  für sechs Filtrationszyklen mit  $5 \text{ mg/L}$  Öl und SDS Konzentrationen von 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 und 0,5 CMC

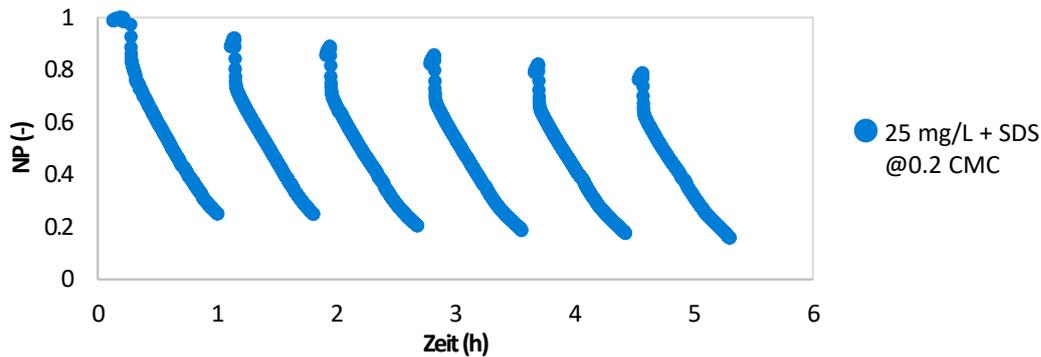
Anschließend wurden weitere Filtrationsversuche mit Modell-Öl-Emulsionen mit der höheren Ölkonzentration von  $10 \text{ mg/L}$  durchgeführt (**Abbildung 9**). Die Zugabe von SDS in Konzentrationen im Bereich von 0,05 - 0,5 CMC förderte auch hier die Reversibilität des Foulings. Allerdings erwies sich die Zugabe von SDS in einer Konzentration von 0,01 CMC als unzureichend, so dass das Filtrationsexperiment bereits nach drei Zyklen abgebrochen werden musste.



**Abbildung 9:** Normalisierte Permeabilität für PES-HF-Membranen bei einem Fluss von 100 L/(m<sup>2</sup>·h) für sechs Filtrationszyklen mit 10 mg/L Öl und SDS in Konzentrationen von 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 und 0,5 CMC

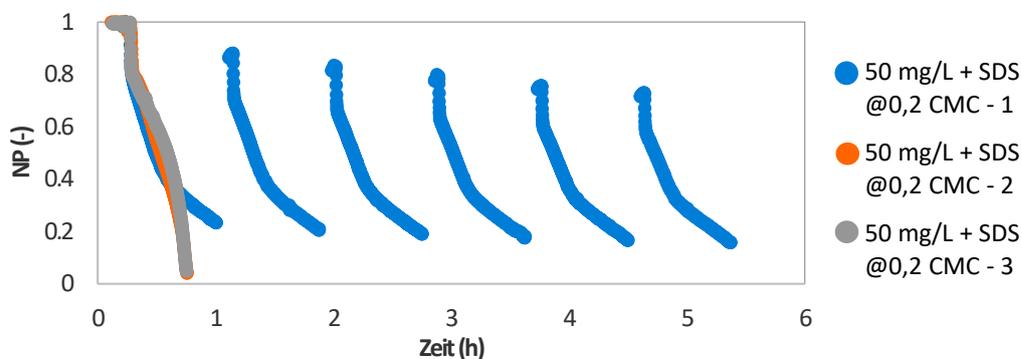
Der Transmembrandruck überschritt den maximal zulässigen Druck von 4 bar. Bereits im ersten Zyklus wurde ein starker Permeabilitätsabfall von 50% gemessen und die hydraulische Rückspülung war nicht in der Lage, die ursprüngliche Membranpermeabilität wiederherzustellen (starkes irreversibles Fouling durch hydrophobe-hydrophobe Wechselwirkung). Dies zeigt, dass es ein kritisches Verhältnis zwischen SDS- und Ölkonzentration gibt, welches für den gewünschten Effekt überschritten werden muss. Eine Erhöhung der SDS Konzentrationen führte daraufhin tatsächlich zu einer verbesserten Reversibilität. Allerdings verstärkt sich bei höher werdenden SDS-Konzentrationen auch das Fouling durch das SDS selbst. Die Modell-Öl-Emulsion mit 0,5 CMC SDS zeigte bspw. einen Permeabilitätsabfall von 80 % innerhalb des ersten Zyklus, der beim sechsten Zyklus auf 90 % anstieg. Die hydraulische Rückspülung konnte jedoch 80 % der anfänglichen Permeabilität wiederherstellen, was bedeutet, dass die Membran nach sechs Zyklen nur 20 % irreversibles Fouling aufwies. Eine Dosierung von 0,2 CMC SDS scheint in diesem Zusammenhang bei den in dieser Versuchsreihe eingestellten Bedingungen optimal gewesen zu sein.

Darüber hinaus wurde die Ölkonzentration weiter auf 25 und dann auf 50 mg/L bei einer konstanten SDS-Konzentration von 0,2 CMC erhöht. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 10** bzw. **Abbildung 11** dargestellt. Die Erhöhung der Ölkonzentration führte zu einem stärkeren Permeabilitätsabfall von 75 % bzw. ~80 % innerhalb des ersten Zyklus für 25 bzw. 50 mg/L im Vergleich zu ~50 % im Falle von 10 mg/L. Obwohl bei höheren Ölkonzentrationen tatsächlich ein stärkeres Fouling der Membran erwartet wurde, war der gemessene Leistungsabfall viel geringer als befürchtet; bei Filtrationsexperimenten mit Ölkonzentrationen von 25 bzw. 50 mg/L wurde nach fünf Zyklen ein irreversibles Fouling von etwa 22 % bzw. 28 % festgestellt. Es ist erwähnenswert, dass über eine derartige Membranleistung bei so hoher Ölkonzentration im Dead-End-Betrieb bisher in der Literatur nicht berichtet wird.



**Abbildung 10: Normalisierte Permeabilität für PES-HF-Membranen bei einem Fluss von 100 L/(m<sup>2</sup>·h) für sechs Filtrationszyklen mit 25 mg/L Öl und SDS in einer Konzentrationen von 0,2 CMC**

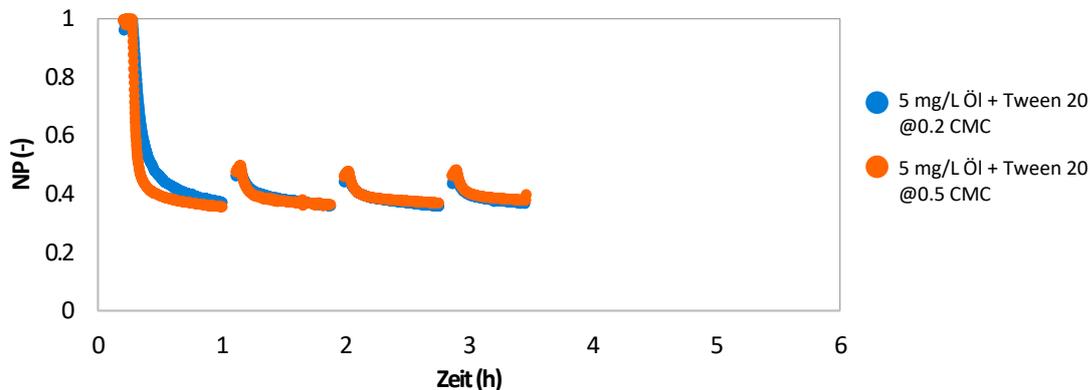
Dennoch waren die Filtrationsversuche bei der Ölkonzentration von 50 mg/L und SDS in einer Konzentration von 0,2 CMC nicht immer erfolgreich. Wie in **Abbildung 11** dargestellt, wurden der zweite und der dritte Versuch (orange und graue Kurven) während des ersten Filtrationszyklus automatisch abgebrochen, da der Transmembrandruck den Grenzwert von 4 bar überschritt. Einem zu starken Absinken der Permeabilität in einem Zyklus könnte ggf. durch Anpassung von Betriebsbedingungen (z. B. Verkürzung der Dauer des Filtrationszyklus) entgegengewirkt werden. Diese Option soll im nächsten Teilprojekt der W-UFO Reihe untersucht werden.



**Abbildung 11: Normalisierte Permeabilität für PES-HF-Membranen bei einem Fluss von 100 L/(m<sup>2</sup>·h) für sechs Filtrationszyklen mit 50 mg/L Öl und SDS in einer Konzentrationen von 0,2 CMC für drei Wiederholungen**

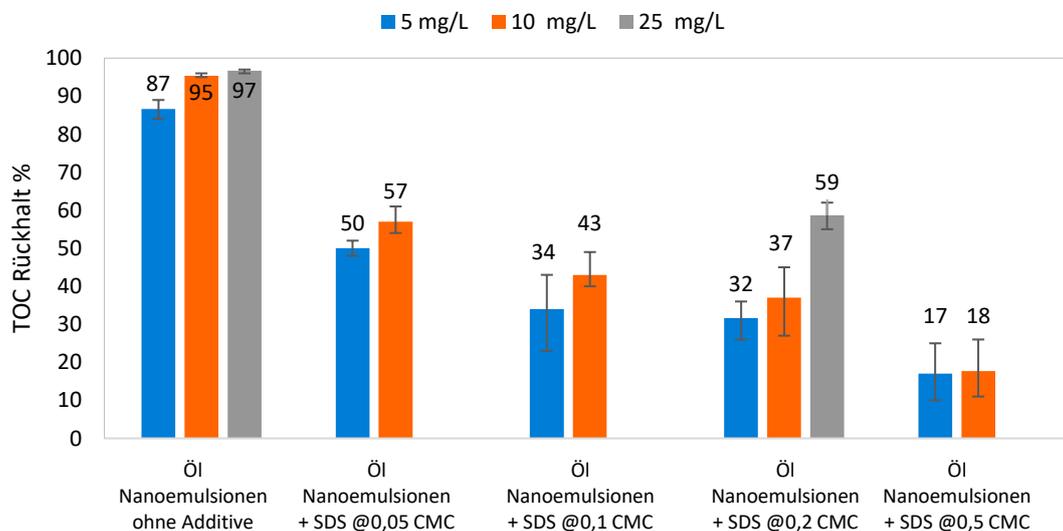
Ähnliche Filtrationsexperimente mit einer Modell-Öl-Emulsionen mit 5 mg/L Öl und dem nicht-ionischen Tween 20 in Konzentrationen von 0,2 und 0,5 CMC zeigten erhebliches, nicht rückspülbares Membranfouling. **Abbildung 12** Error! Reference source not found. zeigt für beide Konzentrationen von Tween 20, dass die normalisierte Permeabilität beim ersten Zyklus um mehr als 60 % der ursprünglichen Permeabilität abnahm. Danach konnte die hydraulische Rückspülung weniger als 15 % der anfänglichen Permeabilität wiederherstellen. Eine derart starkes irreversibles Fouling durch Tween 20 kann auf seinen nicht-ionischen Charakter zurückgeführt werden, welcher eine zu starke hydrophob-hydrophobe Wechselwirkung zwischen

dem verlängerten lyophilen (nicht-ionischen) Schwanz in Tween 20 und dem relativ hydrophoben Membranmaterial hervorruft.



**Abbildung 12: Normalisierte Permeabilität für PES-HF-Membranen bei einem Fluss von 100 L/(m<sup>2</sup>·h) für vier Filtrationszyklen mit 5 mg/L Öl und Tween 20 bei 0,2 und 0,5 CMC**

Während der Filtrationsversuche wurde zusätzlich die Trennleistung der Membranen analysiert. In **Abbildung 13** ist die Rückhaltung des TOC in den Filtrationstests mit Modell-Öl-Emulsionen mit 5, 10 und 25 mg/L Öl und verschiedenen SDS-Konzentrationen (0, 0,05, 0,1, 0,2 und 0,5 CMC) dargestellt.

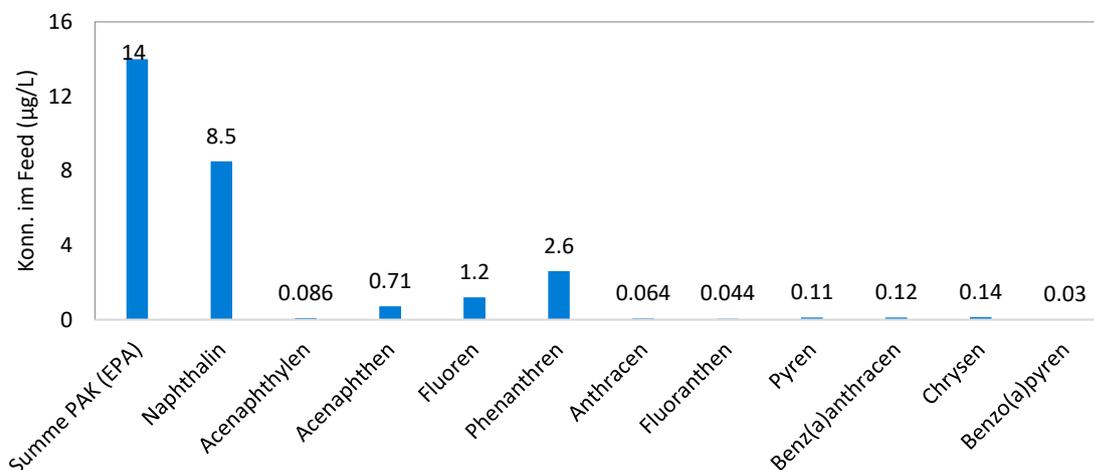


**Abbildung 13: TOC-Rückhalt von PES-HF-Membranen für Modell-Öl-Emulsionen mit unterschiedlichen Öl- und SDS-Konzentrationen bei konstantem Fluss von 100 L/(m<sup>2</sup>·h·bar). Die dargestellten Werte sind der Durchschnitt von drei Proben, die zu Beginn und am Ende des ersten Zyklus und zu Beginn des zweiten Zyklus genommen wurden.**

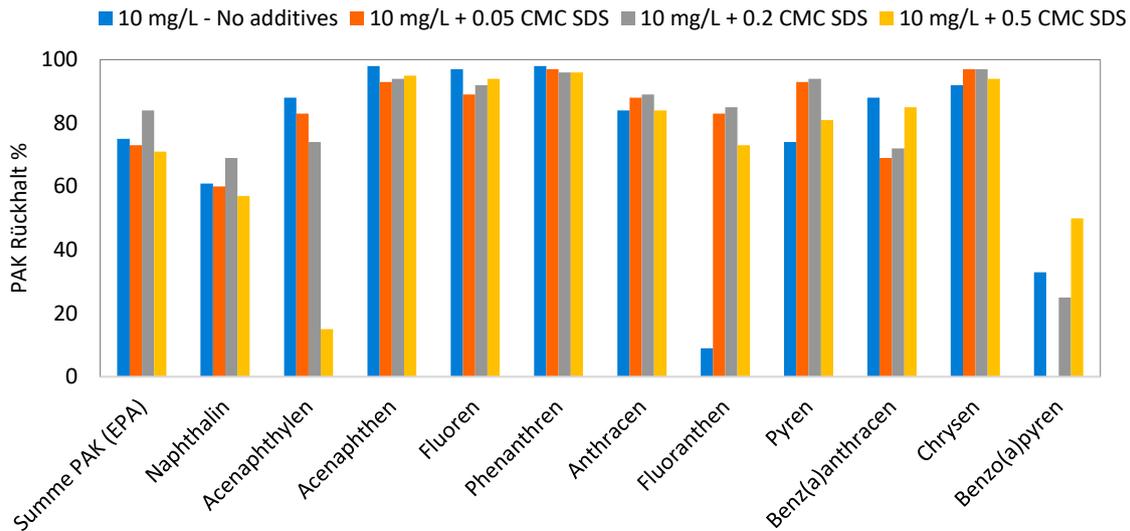
Generell zeigte sich, dass der TOC-Rückhalt umso höher war, je höher die Ölkonzentration im Feed war. Bei den Referenzversuchen ohne Additive wurden TOC- Rückhaltungen von 87 %, 95 % und 97 % bei Ölgehalten von 5, 10 bzw. 25 mg/L ermittelt. Trotz eines sehr positiven Einflusses auf die Foulingneigung der Membran wurde festgestellt, dass die Zugabe von SDS

den TOC- Rückhalt deutlich verringert, wobei der Membranrückhalt mit steigender SDS-Dosierung abnahm. SDS wird nicht durch die Membran zurückgehalten und erhöht damit die TOC-Konzentration im Permeat. Die damit verbundenen Nachteile sollen nun im nächsten Teilprojekt der W-UFO Reihe untersucht werden

Um zu bestätigen, dass die verschiedenen Öl-Komponenten trotz Dosierung von SDS von der UF-Membran zurückgehalten werden können und die SDS Passage der Hauptgrund für die hohen TOC-Werte im Permeat ist, wurden Zulauf und Permeat aus Filtrationsexperimenten mit Modell-Öl-Emulsionen mit 10 mg/L Öl und SDS in verschiedenen Konzentrationen (0, 0,05, 0,2 und 0,5 CMC) weitergehend analysiert. Die Konzentrationen der 16 wichtigsten Komponenten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK, gemäß US-EPA) wurden bestimmt. **Abbildung 14** zeigt die 11 der 16 Komponenten, die in der Modell-Öl-Emulsion ohne SDS-Zugabe über der Nachweisgrenze gefunden werden konnten. **Abbildung 15** zeigt die berechnete Rückhaltung der PES-HF-Membran für die entsprechenden PAK. Bis auf Acenaphthylen und Fluoranthren wurde für keine der PAK-Verbindungen eine signifikante Veränderung des Membranrückhalts aufgrund unterschiedlicher SDS-Dosierungen festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass die Dosierung von SDS nicht zu einer höheren Passage von Ölbestandteilen führt, sondern der Anstieg des TOC nur auf die Passage des SDS durch die Membran zurückzuführen ist.



**Abbildung 14: Konzentration von 11 Komponenten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Modell-Öl-Emulsionen mit 10 mg/L Öl (als TOC) und ohne SDS**



**Abbildung 15: Rückhaltung von 11 Komponenten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Modell-Öl-Emulsionen mit 10 mg/L Öl (als TOC) und verschiedenen Konzentrationen von SDS**

#### 4 Schlussfolgerung und Ausblick

Das Teilprojekt W-UFO II hat die Auswirkungen der Verwendung von Tensiden und Co-Tensiden sowie Salzen auf die

- Stabilität von Öl-Nanoemulsionen,
- UF-Membranleistung im Dead-End-Betrieb und
- zu Grunde liegenden Fouling-Mechanismen

mittels

- Flachmembranen und einer Ein-Zyklus-Filtration und
- rückspülbaren Kapillarmembranen und mehreren Zyklen

untersucht.

Insgesamt kann man aus den Experimenten mit Flachmembranen schließen, dass die Dosierung der Tenside, Co-Tenside und des Salzes das Membranfouling von Öl-Emulsionen unter den eingestellten Versuchsbedingungen verstärken. Das stärkere Fouling der Membran ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein adsorptives Fouling durch die Tenside auf der Membranoberfläche und höchstwahrscheinlich innerhalb der interporösen Struktur aufgrund der geringen Molekülgrößen der Tenside zurückzuführen. Interessanterweise kommt es bei Überschreiten einer kritischen Tensidkonzentration (ca. 0,5 CMC für 10 mg/L Öl) zu einem dominierenden Einfluss der Tenside auf das Fouling gleich zu Beginn der Filtration. Im weiteren Verlauf der Filtration gewinnt das Öl bzw. die Deckschichtbildung zunehmend an Einfluss.

Die gleiche Beobachtung konnte auch in den Versuchen mit Kapillarmembranen gemacht werden. Erstaunlicherweise konnte in den Versuchen mit SDS durch einfaches hydraulisches Rückspülen die anfängliche Membranpermeabilität vollständig wiederhergestellt werden. Die

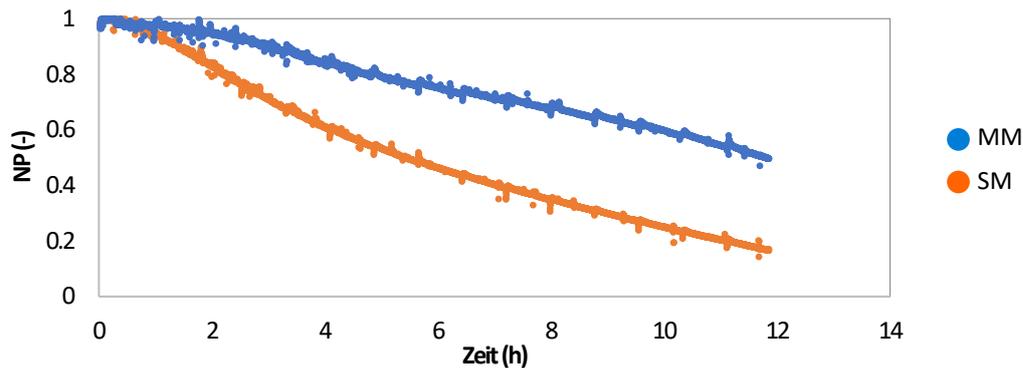
Wechselwirkungskräfte zwischen dem anionischen Tensid und der Membran sind offensichtlich nur gering. Alle weiteren Filtrationszyklen (bis zum sechsten Zyklus) zeigten fast das gleiche Muster wie der erste Zyklus. Es bildete sich kein irreversibles Fouling aus. Dieser Effekt konnte mit dem nicht-ionischen Tensid Tween 20 nicht nachgewiesen werden. Hier kam es zu starkem irreversiblen Fouling.

Die erhebliche Verbesserung der Rückspülbarkeit der abgelagerten Öltropfen von der Membran durch die Dosierung von SDS kann zum einen auf die Ausbildung einer Zwischenschicht aus SDS zwischen Öl und Membran zurückgeführt werden. Diese Schicht und mit ihr zusammen das zurückgehaltene Öl lassen sich dann vergleichsweise einfach durch die Rückspülung entfernen. Zum anderen könnte die Dosierung der Tenside zu einer Verbesserung der Durchmischung zwischen Öl und Wasser durch Verringerung der Grenzflächenenergie führen, was ebenfalls die Rückspüleffizienz erhöhen könnte. Darüber hinaus kann auch eine kombinierte Wirkung beider Mechanismen auftreten.

Es hat sich gezeigt, dass es ein kritisches Verhältnis zwischen SDS- und Ölkonzentration gibt, welches für den gewünschten Effekt überschritten werden muss. Eine Erhöhung der SDS Konzentrationen über diesen Wert führt zu einer verbesserten Reversibilität. Allerdings verstärkt sich bei höher werdenden SDS-Konzentrationen auch das Fouling durch das SDS selbst, so dass auch nach oben ein Limit gesetzt ist. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass durch die SDS-Dosierung ein Dead-End-Betrieb auch für ölhaltige Abwässer mit höheren Ölkonzentrationen (bis zu mindestens 50 mg/L) möglich ist.

Dieser im Forschungsvorhaben gefundene und bisher nicht in der Literatur beschriebene Effekt eröffnet die Möglichkeit eines kontrollierbaren irreversiblen Foulings, was unter Umständen die Filtration von Ölkonzentrationen im Dead-End Betrieb ermöglichen könnte, die bislang nur im Cross-Flow mit sehr hohen Überströmgeschwindigkeiten aufzubereiten sind.

Die Verbesserung der Rückspülbarkeit und Verringerung des irreversiblen Foulings durch die Dosierung des SDS für den Dead-End Betrieb der UF-Kapillarmembran ist sogar stärker als der Effekt, der durch die Oberflächenmodifikation derselben Membran mittels einer zwitterionischen Hydrogelbeschichtung erreicht wurde, wie er von [5] berichtet wurde. Wie in **Abbildung 16** gezeigt, ergab sich für die oberflächenmodifizierte Membran bei der Filtration einer Modell-Öl-Emulsion mit 1 mg/L Öl (ohne Additive) nach 16 Filtrationszyklen ein irreversibles Fouling von ca. 50 % im Vergleich zu etwa 80 % im Falle der nicht modifizierten Standardmembran. Darüber hinaus war die Filtration von Modell-Öl-Emulsionen mit Ölkonzentrationen größer als 5 mg/L nicht möglich. Dies deutet darauf hin, dass die Oberflächenmodifizierung zwar die Antifouling-Eigenschaften verbessern konnte, aber nicht auf großtechnische Anwendungen ausgeweitet werden kann, da ein erheblicher Teil des Membranfoulings nach wie vor irreversibel ist und die Filtration von Feed mit höheren Ölkonzentrationen nicht möglich ist.



**Abbildung 16: Normalisierte Permeabilität für die Filtration von 1 mg/L Öl ohne Additive durch eine HF-Standard-UF-Membran (SM) und eine oberflächenmodifizierte Membran (MM) für 16 Zyklen.**

In der nächsten Phase des Projekts, W-UFO III+, werden die in W-UFO I und W-UFO II erhaltenen Ergebnisse verwendet, um die folgenden Ziele zu erreichen:

- Untersuchung der Auswirkungen der SDS-Dosiermethode auf Membranleistung und Permeatqualität sowie Ermittlung der am besten geeigneten Dosierbedingungen, die den Einsatz geringerer SDS-Mengen ohne Beeinträchtigung der Gesamteffizienz des Aufbereitungsprozesses ermöglichen.
- Quantitative Bestimmung der gelösten Ölfractionen der Modell Öl-Emulsionen im Zulauf und im Permeat, und Überprüfung der entsprechenden Auswirkungen auf das Membranfoulingverhalten und die Wirkmechanismen von SDS.
- Untersuchung der Machbarkeit einer synergetischen Kombination von UF-Technologie und anderen Prozessen (bspw. Dosierung von Pulveraktivkohle (PAK) und Koagulation) zur Verbesserung der Permeatqualität und eventuell auch der Membranleistung.
- Optimierung der wesentlichen Einflussparameter, wie sie in W-UFO I und W-UFO II ermittelt wurden (d.h. SDS-Dosiermethode, Filtrationsfluss, Dauer des Filtrationszyklus, Rückspülfluss und -dauer, Filtration von Reinwasser nach der Filtration).
- Untersuchung der potenziellen Umweltauswirkungen der SDS-Dosierung und Ermittlung der tolerierbaren SDS-Konzentrationsbereiche im Permeat in Abhängigkeit der weiteren Verwendung sowie Ermittlung einer möglichen Wasserwiederverwendung.
- Validierung der Anwendbarkeit des entwickelten Behandlungsprotokolls/-verfahrens für andere Zusammensetzungen von OWE (unter Berücksichtigung anderer „Produced Water“ sites).
- Durchführung einer Nachhaltigkeits- und Kostenbewertung zur Beurteilung der Zuverlässigkeit des neuen Aufbereitungsprotokolls durch Vergleich der Investitions- und Betriebskosten der SDS-optimierten UF Dead-End-Filtration mit der bisher angewandten Cross-Flow-Membranfiltration.

## 5 Referenzen

1. Idrees, H., I. ElSherbiny, and S. Panglisch, "Weitergehende Untersuchungen zum Fouling von Ultrafiltrationsmembranen bei der Aufbereitung von ölhaltigen Wässern" (*W-UFO I*). 2019, Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnik.
2. Trinh, T.A., et al., *Microfiltration of oil emulsions stabilized by different surfactants*. Journal of Membrane Science, 2019. **579**: p. 199-209.
3. Matos, M., et al., *Surfactant effect on the ultrafiltration of oil-in-water emulsions using ceramic membranes*. Journal of Membrane Science, 2016. **520**: p. 749-759.
4. Wan, L.S.C. and P.K.C. Poon, *Effect of salts on the surface/interfacial tension and critical micelle concentration of surfactants*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1969. **58**(12): p. 1562-1567.
5. Idrees, H., et al., *Surface Modification of Ready-to-Use Hollow Fiber Ultrafiltration Modules for Oil/Water Separation*. Chemie Ingenieur Technik, 2021. **93**(9): p. 1408-1416.