

# **Zur Bedeutung hydraulisch bedingter Deckschichtwiderstände beim Fouling Salz rückhaltender Membranen unter besonderer Berücksichtigung von Kopplungseffekten**

Dr.-Ing. Ben Mathis Keller

Dissertation am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnik der Universität Duisburg-Essen

Die Wasser-Entsalzung über dichte Membranen hat sich in den vergangenen Jahrzehnten als hochgradig wettbewerbsfähiges Verfahren am Markt etabliert und gewinnt global zunehmend an Bedeutung. Trotz einer beständig gestiegenen energetischen Effizienz bleibt der Entsalzungsprozess ein energieintensiver Prozess, dessen Optimierung weiterhin ein beträchtliches Einsparpotenzial birgt und daher aktuell Gegenstand zahlreicher Forschungsvorhaben ist. Hierbei stehen die Bildung und Vermeidung von Deckschichten im Vordergrund, die sich als Folge der Membranrückhaltung an deren Oberfläche bilden. Derartige Schichten stellen eine zusätzliche Barriere für den Wasserstrom (hydraulischer Widerstand) dar, dessen Überwindung mit zum Teil erheblichem zusätzlichem Energieaufwand verbunden ist. Grundsätzlich wird zwischen Schichten mit erhöhter Teilchenkonzentration und dynamischen Phasenübergängen (Konzentrationspolarisation) und festen oder gelartigen Schichten mit klar definierter Ausdehnung und weitestgehend fixierter Struktur (Fouling) unterschieden. Die Konzentrationspolarisation (CP) ist hierbei ein verfahrensinhärenter Vorgang, der zudem durch eine Anpassung der hydrodynamischen Bedingungen an der Membranoberfläche im Rahmen thermodynamischer Grenzen nur reduziert aber niemals vollständig vermieden werden kann. Somit kommt es beim Fouling von Entsalzungsmembranen zu einer teilweisen oder vollständigen Überlagerung dieser Schichttypen, die sich dabei gegenseitig in ihrer Struktur und Zusammensetzung beeinflussen. Bildung und Ausmaß der jeweiligen Schichttypen dürfen daher nicht unabhängig voneinander betrachtet werden.

Beide Schichttypen leisten einen individuellen Beitrag zum Energieverlust, deren jeweilige Kenntnis notwendig ist, um zielgerichtete und entsprechend gewichtete Gegenmaßnahmen gegen die entsprechenden Verursacher zu entwickeln. Der Energieverlust lässt sich zwar als Anstieg des zum Erhalten eines konstanten Produktvolumenstromes (Permeat) notwendigen Transmembrandruckes (TMP) messen. Doch mit herkömmlichen Methoden im für den Betrieb für dichte Membranen üblichen Cross-Flow Modus ist es nicht möglich, die entsprechenden Beiträge der Schichttypen am Anstieg des TMP (bspw. hydraulischer Widerstand, osmotischer Gegendruck durch die CP, Membranverblockung) getrennt voneinander zu bestimmen. Eine dazu notwendige Bilanzierung der Massen und Konzentrationen kann im Cross-Flow nur mit extrem hohem Messaufwand durchgeführt werden. Die Differenzierung wird zudem dadurch erschwert, dass Mechanismen, die den Druckverlustbeitrag der jeweiligen Schichttypen bestimmen, miteinander gekoppelt vorliegen und sich gegenseitig in ihrem Ausmaß beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuartiges Messkonzept auf Basis eines Dead-End Filtrationsmodus vorgestellt, mit dem es möglich ist, den hydraulischen Durchströmungswiderstand von kolloidalen Foulingschichten auf Entsalzungsmembranen von der CP zu entkoppeln und singular ohne Beeinflussung durch Wechselwirkungen zu ermitteln. Die dabei zum Einsatz kommende neuartige Filtrationsapparatur ist so konzipiert, dass die Schichtbildung unter hydrodynamisch wohl

definierten Filtrationsbedingungen erfolgt und alle Massen bzw. Konzentrationen exakt bilanziert werden können. So ist die Erzeugung kolloidaler Foulingschichten von beliebiger Zusammensetzung und Masse sowie unterschiedlicher Schichtstruktur möglich. Durch kontinuierliche Messung des TMP kann jeder erzeugten Schicht ein Druckverlustbeitrag (hydraulischer Widerstand) quantitativ zugeordnet werden. Ebenso können osmotische Effekte, die im Zusammenhang mit der Salzurückhaltung der verwendeten Membranen auftreten, verlässlich quantifiziert und bei der Auswertung der Messergebnisse entsprechend berücksichtigt werden. Für Foulingschichten, die bei praxisüblichen operativen Bedingungen gebildet wurden, werden so (beladungs-)spezifische hydraulische Widerstände von bis zu  $1 \times 10^{15}$  m/kg (kolloidal-partikuläre Deckschichten) bzw.  $1 \times 10^{16}$  m/kg (makromolekulare Alginatdeckschichten) nachgewiesen. Widerstände dieser Größenordnung erscheinen insbesondere bei der Entsalzung von Rohwässern mit geringem bis mittlerem Salzgehalt von hoher Relevanz zu sein.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass auf der Darcy-Beziehung basierende Widerstandsmodelle prinzipiell auf monodisperse kolloidale Schichten anwendbar sind. Bei sehr dünnen Schichten mit verhältnismäßig geringem hydraulischen Widerstand ist jedoch ein bei dichten Membranen bisher wissenschaftlich nicht beschriebener, partikelgrößenabhängiger Oberflächeneffekt zu berücksichtigen, der den Widerstand der unmittelbar an die Membran angrenzenden Partikelschichten überproportional erhöhen kann. Die Hypothese, dass dies auf eine Inaktivierung der Membranoberfläche durch aufliegende Kolloide verursacht wird, wird durch entsprechende Berechnungen gestützt. Der hydraulische Widerstand von Foulingschichten mit Kleinstkolloiden ( $< 30$  nm) ist zudem deutlich geringer, als dies klassische, für Partikel entwickelte Widerstandsmodelle, wie die Kozeny-Carman-Gleichung, vermuten lassen. Als mögliche Ursache für dieses Phänomen werden Umlagerungsvorgänge vorgeschlagen, die während der Schichtbildungsphase den makroskopischen Aufbau der Deckschicht derart beeinflussen, dass in ihr Zonen mit hochpermeablen Strukturen entstehen. Eine entsprechende Modellanpassung zur Berücksichtigung der inhomogenen Deckschichtstruktur wird vorgeschlagen. Weiterhin belegen die Messungen, dass der Widerstand bi-disperser kolloidaler Schichten in beträchtlichem Umfang von der räumlichen Verteilung der Partikelgrößen innerhalb der Schicht abhängig ist, die wiederum maßgeblich von der zeitlichen Abfolge bei der Anfiltration der Partikelgrößen bestimmt wird.

Durch eine Veränderung der Salzkonzentration (Ionenstärke) während der Bildung der Foulingschicht kann der hydraulische Widerstand kolloidaler Foulingschichten stark beeinflusst werden. Ist die Deckschicht jedoch nach einer Konsolidierungsphase (semi-fluide Phase) in ihrer Struktur ausgebildet, so kann ihr Widerstand durch eine Zu- oder Abnahme der Ionenstärke nicht mehr beeinflusst werden. Die gebildete Struktur ist damit irreversibel und kann nicht auf eine Kompression und Dekompression elektrostatischer Doppelschichten zurückgeführt werden. Vielmehr wird dieses bisher nicht wissenschaftlich beschriebene Verhalten dadurch begründet, dass das Ausmaß der oben beschriebenen Umlagerungsvorgänge durch die Ionenstärke beeinflusst wird. Hierzu wird gezeigt, dass die Zeit, die bis zur Ausbildung der fixierten Schichtstruktur an der Membranoberfläche vergeht, durch die bei sinkender Ionenstärke zunehmende Stabilität der am Schichtaufbau beteiligten Kolloide zunimmt. In Folge dessen steigt unter dem kontinuierlichen Einfluss des lokal wirksamen Strömungsfeldes die Wahrscheinlichkeit der Bildung hochpermeabler Strukturen innerhalb der Deckschicht und der hydraulische Widerstand sinkt. Eine geringfügige, reversible Änderung des gemessenen Foulingschichtwiderstandes, die in Zusammenhang mit einer Veränderung der Feed-Ionenstärke auftritt, wird durch den bereits erwähnten Prozess der Membraninaktivierung durch aufliegende Foulingpartikel erklärt. Durch die lokale Erhöhung der CP an den verbleibenden

permeablen Flächen bleibt die Salztransportrate, bezogen auf die gesamte Membranfläche, konstant während der hierzu benötigte Triebdruck steigt. Dieses Phänomen liefert erstmals eine wissenschaftliche Erklärung dafür, dass trotz einer CP-bedingten Erhöhung des TMP oftmals keine Erhöhung der Permeatkonzentration auftritt.

## Gutachter

---

Betreuer der Arbeit

- Prof. Dr.-Ing. Rolf Gimbel, Uni-DuE
- Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch, Uni-DuE

Weitere Gutachter, u.a.

- Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst, TUHH
- Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen, Uni-DuE

## Veröffentlichungen

---

**Keller, M., Panglisch, S., Gimbel, R.** (2017), Measuring hydraulic layer resistance and correlated effects in colloidal fouling of salt-retaining membranes, *Water Science and Technology: Water Supply*, 17 (4) 985-997 (doi:10.2166/ws.2016.181)

**Keller, M., Panglisch, S., Gimbel, R.** (2016), Relevance of hydraulic layer resistance and correlated effects in colloidal fouling of salt-retaining membranes, *IWA Specialized Conference - Advances in particle science and separation: Meeting tomorrow's challenges*, Oslo, Norway, 22.-24.06.2016

**Keller, M., Gimbel, R.** (2013), Eine neue Versuchsanlage für die systemunabhängige Analyse und Quantifizierung von Deckschicht-widerständen auf Umkehrosomosemembranen, *10th Aachen Conference Water and Membranes*, Aachen, Germany, 29. - 30.10.2013

**Panglisch, S., Keller, M.** (2011), Using artificial neural network for combined membrane filtration processes, *6th IWA Specialized Conference on Membrane Technology for Water & Wastewater Treatment*, Aachen, Germany, 04.-07.10.2011

**Panglisch, S., Keller, M.**, Using Artificial Neural Network for Combined Membrane Filtration processes, *International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM)*, Amsterdam, Niederlande, 24.-29.07.2011

**Panglisch, S., Keller, M., Lindner, C., Fimbres Weihs, G.A., Wiley, D., Gaeta, S., Drioli, E., Criscuoli, A.** (2011), Kapitel 7: "Optimization and modelling of seawater and brackish water reverse osmosis desalination processes", in: *Membrane Based Desalination: An Integrated Approach (MEDINA)*, Drioli, E., Criscuoli, A., Macedonio, F. (eds.), IWA Publishing, London, UK

**Keller, M., Panglisch, S.** (2009), Using Artificial Intelligence for Analyzing RO Performance, *Membrane Based Desalination: An integrated Approach (acronym MEDINA)*, EU-CHINA Workshop, Qingdao, China, 04.-6.09.2009