



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2024

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21335 N

Sensorische Prozessüberwachung in Umkehrosmoseanlagen

Laufzeit:

01.11.2020 – 31.10.2023

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)
Forschungsabteilung Wasseraufbereitung & Membrantechnik

Technische Universität Kaiserslautern
Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik

Schlussbericht vom 28.03.2024

zu IGF-Vorhaben Nr. 21335 N

Thema

Sensorische Prozessüberwachung in Umkehrosmoseanlagen

Berichtszeitraum

01.11.2020 - 31.10.2023

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V., Duisburg

FE 2: RPTU Kaiserslautern-Landau, Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Kurzfassung

Im Rahmen dieses Projektes wurde die Möglichkeit untersucht, Änderungen der Foulingrate an Umkehrosmose (UO)-Membranen durch inline Sensorik zu überwachen. Dabei wurde die Methode der dynamischen Extinktionsspektroskopie verwendet und in einem Sensorsystem implementiert. Ein am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik der RPTU konstruierter Prüfstand zur Bestimmung des Foulingpotenzials von gezielt angesetzten Feedwässern (Modified Foulingindex-MFI) und zeitgleicher Vermessung mit dem Sensorsystem wurde für Untersuchungen im Labormaßstab eingesetzt. Für die Untersuchungen wurden verschiedene nanoskalige Modellfoulants bestehend aus Siliziumdioxid mit unterschiedlicher Partikelgröße unter Zuhilfenahme eines modifizierten Stöber-Verfahrens definiert hergestellt. Es wurde der Einfluss von Partikelgröße, -konzentration und Partikelgrößenverteilung sowohl auf das gemessene Foulingpotential als auch auf die gemessenen optischen Eigenschaften des Foulants untersucht.

Im IUTA wurden Betreiber- und Anwenderdaten von Umkehrosmoseanlagen hinsichtlich des Foulingpotenzials ausgewertet und damit die Haupteinflussparameter herausgearbeitet und im Kontext der Foulingbildung bewertet. Es wurden exemplarische Beispielszenarien mit geeigneten Modellfoulants für die Anwendung des Sensors entwickelt. Ausgehend von Labor- und Technikumsversuchen wurden Handlungsempfehlungen zur Vermeidung und Verminderung von Foulant durch frühzeitige Maßnahmen erarbeitet.

Das entwickelte Sensorsystem wurde in einer UO-Versuchsanlage im Technikumsmaßstab implementiert. Die foulinginduzierte Reduktion der Filtratleistung von Feedwässern mit Modellfoulants wurde mit der optischen Sensormessung verglichen. Die Versuchsergebnisse, die erarbeiteten Handlungsempfehlungen sowie die bewerteten Einflussparameter wurden untereinander in Kontext gesetzt. Es wurden Ablaufschemata für die Auswertung der Sensorsignale und dem Umgang mit einem auffälligen Sensorsignal erstellt.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen konnten Handlungsempfehlungen für die Anwendung einer möglichen Früherkennung mit Hilfe eines optischen Partikelsensors gegeben werden.

Inhalt

Kurzfassung 2

1	Forschungsziel	8
2	Theoretische Grundlagen und Begriffserklärung	8
2.1	Membranfouling und Foulingarten	8
2.2	Foulingindizes - Silt Density Index und Modified Fouling Index	10
2.3	Dynamische Extinktionsspektroskopie	11
2.4	Angewendete Methoden und Bewertungsparameter	16
2.4.1	Versuchsstoffe	16
2.4.2	Messtechnik	16
2.4.3	Bewertungsparameter.....	17
3	Projektergebnisse	18
3.1	Arbeitspaket RPTU-01: Aufbau Labormessgerät DES	18
3.1.1	Durchgeführte Arbeiten.....	18
3.1.2	Erzielte Ergebnisse	19
3.2	Arbeitspaket RPTU-02: Validierung des Labormessgeräts	19
3.2.1	Durchgeführte Arbeiten.....	19
3.2.2	Erzielte Ergebnisse	20
3.3	Arbeitspaket RPTU-03: Korrelationen zwischen Foulingindizes und DES-Messungen	20
3.3.1	Durchgeführte Arbeiten.....	20
3.3.2	Erzielte Ergebnisse	20
3.4	Arbeitspaket RPTU-04: Entwicklung eines prozessfähigen Inline- Sensors	27
3.4.1	Durchgeführte Arbeiten.....	27
3.4.2	Erzielte Ergebnisse	27
3.5	Arbeitspaket IUTA-01: Charakterisierung exemplarischer Entsalzungsanwendungen und Anwenderanforderungen	31
3.5.1	Durchgeführte Arbeiten.....	31
3.5.2	Erzielte Ergebnisse	31
3.6	Arbeitspaket IUTA-02: Prozessanpassungen und Maßnahmen	35
3.6.1	Durchgeführte Arbeiten.....	35

3.6.2	Erzielte Ergebnisse der Reinigungsversuche.....	36
3.6.3	Erzielte Ergebnisse Handlungsoptionen	38
3.7	Arbeitspaket IUTA-04: Entwicklung eines Testszenarios zur Überprüfung der Analysemethode und der zugehörigen Maßnahmen	39
3.7.1	Durchgeführte Arbeiten.....	39
3.7.2	Erzielte Ergebnisse	39
3.8	Arbeitspaket IUTA-RPTU-05: Überprüfung der Inline-Messung an einer RO-Anlage im Technikumsmaßstab	43
3.8.1	Durchgeführte Arbeiten.....	43
3.8.2	Erzielte Ergebnisse	43
3.8.3	Fazit und Optimierungspotentiale	56
3.9	Arbeitspaket IUTA-03: Entwicklung von intelligenten Verknüpfungen	57
3.9.1	Durchgeführte Arbeiten.....	57
3.9.2	Erzielte Ergebnisse	57
3.9.3	Fazit und Bewertung	59
4	Gegenüberstellung der erzielten Ergebnisse zu den im Antrag dargestellten Zielen	60
5	Verwendung der Zuwendung61	
6	Begründung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	61
7	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten	61
8	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	63
8.1	Transfermaßnahmen und Veröffentlichungen	63
8.1.1	Beiträge auf Konferenzen und Veröffentlichungen.....	64
8.1.2	Maßnahmen nach Beendigung der Projektlaufzeit	66
8.2	Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transferkonzepts	66
8.3	Angaben über gewerbliche Schutzrechte, sofern sie erworben wurden, oder ihre Anmeldung beabsichtigt ist	67
9	Durchführende Forschungseinrichtung	68
	Anhang: Exkurs Herstellung von Modellfoulants mit der Stöber Synthese	73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Schematische Darstellung der drei Mechanismen einer Filtration [Nahrstedt, 2008]	10
Abbildung 2. Einfluss der Partikelgröße auf die Fluktuation des Transmissionssignals	13
Abbildung 3. Statistische Kennwerte der Fluktuation des Transmissionssignals und Herleitung des Extinktionsquerschnitts	14
Abbildung 4. Abhängigkeit des Extinktionsverhältnis unterschiedlicher Lichtwellenlängen von der Partikelgröße	15
Abbildung 5. Schnitt der Messküvette mit variabler optischer Weglänge und Darstellung des Messprinzips	18
Abbildung 6. Laboraufbau des DES-Sensors in CAD (links) und real (rechts)	19
Abbildung 7. Langzeitstabilität des Aufbaus von Lichtquellen und Detektoren	20
Abbildung 8. Fließschema des Prüfaufbaus zur Bestimmung des Foulingpotenzials von Feedwässern	21
Abbildung 9. REM Aufnahme von SiO ₂ Monosphären mit etwa 50 nm Modalwert ..	22
Abbildung 10a. Korrelationen zwischen Extinktion und MFI für 120 nm SiO ₂ Partikel	22
Abbildung 11a. Korrelationen zwischen Extinktion und MFI _{0.1} / MFI _{0.45} für bimodale Partikelsysteme im Massenverhältnis 3:1 (120 zu 400 nm Partikelgröße)	24
Abbildung 12. Realisierter Sensoraufbau	28
Abbildung 13. Verlauf der Extinktionen der unterschiedlichen Wellenlängen von Licht unter schrittweiser Zugabe von sphärischen SiO ₂ Partikeln mit mittleren Partikelgrößen von 110, 240 und 310 nm.....	29
Abbildung 14. Verlauf der Extinktionsverhältnisse der unterschiedlichen Wellenlängen von Licht unter schrittweiser Zugabe von sphärischen SiO ₂ Partikeln mit mittlerer Partikelgröße von 110 nm.....	30
Abbildung 15. Verlauf der Extinktionsverhältnisse der unterschiedlichen Wellenlängen von Licht unter schrittweiser Zugabe von sphärischen SiO ₂ Partikeln mit mittlerer Partikelgröße von 240 nm.....	30
Abbildung 16. Verlauf der Extinktionsverhältnisse der unterschiedlichen Wellenlängen von Licht unter schrittweiser Zugabe von sphärischen SiO ₂ Partikeln mit mittlerer Partikelgröße von 310 nm.....	31
Abbildung 17. Beispiel für manganhaltiges Fouling	32

Abbildung 18. Beispiel für Fouling mit hohem Aluminiumsilikatanteil	33
Abbildung 19. Beispiel für durch hohen Organik- und Algenanteil im Wasser entstandenes Fouling	33
Abbildung 20. Beispiel für überwiegend organisches Fouling.....	34
Abbildung 21. Exemplarische Ergebnisse für die Reinigungsversuche	37
Abbildung 22. Prinzipskizze der Versuchsanlage	40
Abbildung 23. Sensorsystem an der Versuchsanlage	40
Abbildung 24. Extinktion für die SiO ₂ -Suspension bei unterschiedlichen pH-Werten	44
Abbildung 25. Trübungsmessung für pH-Wert 7 und pH-Wert 9	44
Abbildung 26. Relative Filtratleistung für eine SiO ₂ -Versuchslösung (260 mg/l) mit eine Ionenstärke unter dem kritischen Maß bei unterschiedlichen pH-Werten für Testzelle (Mem) 1 und (Mem) 2.....	45
Abbildung 27. Vergleich der Extinktionen mit filtrierten und unfiltrierten Huminsäurelösungen.....	46
Abbildung 28. Relative Filtratleistung und Messwerte des Partikelsensors und Trübungsmessung	47
Abbildung 29. Aufgenommene Mittelwerte für die normierte Extinktion und die Trübung in Abhängigkeit der eingestellten Huminsäurekonzentration.....	48
Abbildung 30. Membranprobe nach Foulingversuch mit Huminsäure	48
Abbildung 31. Exemplarische Zusammensetzung des verwendeten Blumenerde- Extrakts [Quilitzsch, 2015]	49
Abbildung 32. Transmission für BE-Extrakt im Konzentrationsbereich 5 bis 60 mg/l	50
Abbildung 33. Relative Filtratleistung und Messwerte des Partikelsensors und der Trübungsmessung für BE-Extrakt.....	51
Abbildung 34. Trübungsmessung für den Laboraufbau und die CrossFlow-Versuche	52
Abbildung 35. Membranprobe nach Foulingversuch mit Blumenerde-Extrakt	52
Abbildung 36. Normierte Extinktion für Alginat	53
Abbildung 37. Normierte Extinktion für Alginat mit und ohne Anwesenheit von CaCl ₂	54
Abbildung 38. Relative Filtratleistung und Messwerte des Partikelsensors und Trübungsmessung für Alginat.....	54
Abbildung 39. Aufgenommene Mittelwerte für die normierte Extinktion und die Trübung in Abhängigkeit der eingestellten Alginatkonzentration	55

Abbildung 40. Foulingidentifikation auf Basis des Sensorsignals	57
Abbildung 41. Screenshots Softwaretool „Foulingidentifikation“	58
Abbildung 42. Ablaufdiagramm zur Maßnahmenergreifung.....	59
Abbildung 43: Überblick über die Faktoren, welche die Bildung und den Durchmesser der mit dem Stöber-Verfahren hergestellten Partikel beeinflussen [Plumere, 2012].	76
Abbildung 44. Einfluss der Ammoniak- und Wasserkonzentration auf die Partikelgröße (Stöber et al. 1968).....	77
Abbildung 45. Einfluss der Wassermenge auf die resultierende Partikelgröße im Stöberprozess	79
Abbildung 46. Einfluss der Ammoniakkonzentration auf die resultierende Partikelgröße im Stöberprozess	80
Abbildung 47. Einfluss des Co-katalysators TMED auf die resultierende Partikelgröße	81
Abbildung 48. REM-Aufnahmen der Siliziumdioxid-Partikel von Versuch E3 mit 4:1-Verhältnis (links) und Versuch E4 mit 2:1-Verhältnis (rechts).....	81
Abbildung 49. Verteilungssumme der Volumenverteilung bei unterschiedlichen Temperaturen mit dem Co-Lösungsmittel Ethanol und einem Ammoniakvolumen von 1,5 ml bei ansonsten gleichen Bedingungen	82
Abbildung 50. REM-Aufnahmen der Siliziumdioxid-Partikel von den Versuchen mit: a) 50°C und 30 nm (E28), b) 65 °C und 10 nm (E31) und c) 70 °C und 6 nm (E32).....	83

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Versuchsbedingungen für CrossFlow-Versuche mit schrittweiser Konzentrationserhöhung.....	42
Tabelle 2. Gegenüberstellung der Antragsziele und der im Projekt erreichten Ergebnisse.....	60
Tabelle 3. Maßnahmen während der Projektlaufzeit	63
Tabelle 4. Geplante Maßnahmen	66

1 Forschungsziel

Ziel des durchgeführten Forschungsprojektes war die Entwicklung eines optischen Inline-Sensorsystems zur Abschätzung des Foulingpotenzials in UO-Anlagen um in Zukunft gezielte Gegenmaßnahmen durch eine Prozesssteuerung einzuleiten. Durch experimentelle und theoretische Ergebnisse sollte hinreichend belegt werden, dass Änderungen in der Zusammensetzung der Foulants in Feedwässern überwacht werden können. Im Rahmen des Projektes sollte das Foulingpotenzial während eines UO-Filtrationsprozesses erstmals in situ ohne zusätzliche Testfiltrationen oder Probenahme bestimmt werden können.

2 Theoretische Grundlagen und Begriffserklärung

2.1 Membranfouling und Foulingarten

Fouling in der Filtertechnik beschreibt das unerwünschte Verschmutzen der Membran, wodurch bei konstantem Transmembrandruck der Durchfluss sinkt. Dies führt zu Effizienzminderung der Anlage und zu steigenden Betriebskosten. Außerdem kommt es bei Austausch oder Reinigung der Membran zu Standzeiten. Fouling kann reversibel und irreversibel sein. Bei reversiblen Fouling können die Verschmutzungen und der Filterkuchen mittels Rückflusses entfernt werden. Irreversibles Fouling entsteht durch Chemiesorption und Porenverstopfung wodurch der ursprüngliche Transmembranfluss meist nicht wiederhergestellt werden kann, weshalb die Membran oft ersetzt werden muss [Guo, 2012]. In einigen Fällen kann das irreversible Fouling zum Teil durch chemische Reinigung entfernt werden. Fouling wird durch eine Reihe komplexer chemischer und physikalischer Interaktionen zwischen Feed-Wasser und Membran verursacht. Einflussfaktoren auf die Foulinganfälligkeit von Membranen sind beispielsweise Temperatur, pH-Wert und Ionenstärke des Feed-Wassers, sowie Oberflächenmorphologie und Materialeigenschaften der Membran. Um die bestmögliche Filtereffizienz zu ermöglichen, muss das Foulingpotenzial in einer Anlage bekannt sein. Besonders in der Wasseraufbereitung muss das Foulingpotenzial aufgrund der komplexen und veränderlichen Zusammensetzung des Feed-Wassers vorhergesagt werden, um die Vorbehandlung auszulegen und die Anlage möglichst effizient betreiben zu können. Daher gibt es verschiedene Ansätze das Foulingpotenzial an Filtermembranen vorherzusagen.

Organisches Fouling:

Organisches Fouling tritt auf, wenn eine Lösung organische Substanzen wie Öle, Kohlenhydrate, Proteine, Aromastoffe, Huminsäure oder Entschäumer enthält. Diese organischen Substanzen haften an der Membranoberfläche und/oder lagern sich in der Membran ab. Es können mehrere Parameter unterschieden werden, die die Bildung von organischem Fouling beeinflussen, wie z. B. die Konzentration, Größe und Struktur der organischen Moleküle sowie die Zusammensetzung und Struktur der Membran und die Verfahren zur Behandlung der Elektromembran [Mikhaylin, 2016].

Scaling:

Scaling tritt auf, wenn eine Lösung immer stärker gegen die Zufuhrseite der Membran konzentriert wird und schließlich den Sättigungspunkt der Lösung überschreitet. Dadurch können ionische Bestandteile aus der Lösung ausgefällt werden und sich an der Membranoberfläche festsetzen. Zu den wichtigsten Scaling-Ionen, die in den Lösungen vorhanden sind, gehören Magnesium, Kalzium, Barium, Bikarbonat und Sulfat. Um die Ausfällung von Salzen zu verhindern, können Säuren und Anti-Scalants zugegeben werden.

Biofouling:

Biofouling bezeichnet das Anhaften von pflanzlichen Stoffen wie Algen und Mikroorganismen wie Bakterien an Membranen, wodurch ein Biofilm entstehen kann [Gua, 2012]. Bakterien sind allgegenwärtig und können sich auch bei geringer Anzahl leicht in einem Membransystem ansiedeln, vermehren und ansammeln. Wenn sich Bakterien auf Umkehrosmoseanlagen ansiedeln und wachsen, bildet sich eine gelartige Schicht, der sog. Biofilm. Diese Schicht besteht aus einer dichten Konzentration von Bakterien und ihren polymeren Substanzen. Die Biofilm-Ablagerungen sind schwer zu entfernen, da sie eine starke, kohäsive Schicht bilden. [Sima, 2017]

Partikuläres Fouling:

Beim kolloidalen/partikulären Fouling werden die im Zulauf vorhandenen Kolloide/Partikel durch die Permeatströmung zur Membranoberfläche transportiert, was zur Bildung einer Kuchenschicht führt. Diese Schicht behindert die Rückdiffusion von Salzen und erhöht folglich die Salzkonzentration in der Nähe der Membranoberfläche. Dieses Phänomen verursacht einen erheblichen Rückgang des Permeatflusses und wird als partikuläres Fouling bezeichnet.

Das partikuläre Fouling wird durch die Eigenschaften der Kolloide beeinflusst, wie beispielsweise Größe, Form und Ladung, sowie durch die Chemie der Einsatzlösung, wie pH-Wert, Ionenstärke und ionische Wechselwirkungen. Im Allgemeinen sind kleine Kolloide problematischer, da große Kolloide leichter durch Rückspülung entfernt werden können.

[Qasim, 2019] hat partikelförmige Stoffe in natürlichen Gewässern und Abwässern in folgende Kategorien eingeteilt:

- Absetzbare Feststoffe $> 100 \mu m$
- Suprakolloidale Feststoffe $1 \mu m$ bis $100 \mu m$
- Kolloidale Feststoffe 10 \AA bis $1 \mu m$
- Gelöste Feststoffe $< 10 \text{ \AA}$.

Kolloidale Partikel sind in natürlichen Gewässern weit verbreitet. Beispiele für aquatische Kolloide sind Tonminerale, kolloidale Kieselsäure, Eisen-, Aluminium- und Manganoxide, organische Kolloide und Schwebstoffe sowie Kalziumkarbonat-Ausfällungen [Zhu, 1997]. Partikuläres Fouling führt zu einer Verringerung des Filtratflusses und beeinträchtigt die Permeatqualität [Lee, 2006].

Daher ist das Verständnis der Methoden, die das partikuläre Fouling vorhersagen, von größter praktischer Bedeutung für die effiziente Anwendung der UO-Anlagen.

2.2 Foulingindizes - Silt Density Index und Modified Fouling Index

Besonders bei Umkehrosmose-Prozessen, welche häufige Anwendung in Wasseraufbereitungsanlagen finden, spielt die Vermeidung von Fouling eine wichtige Rolle. Seit langer Zeit wird hier der Silt Density Index (SDI) verwendet, um das Foulingpotenzial des Feedwassers vorherzusagen. Da dieser Test relativ schnell, einfach und günstig ist, hat er sich weltweit etabliert [Alhadidi, 2011]. Hierbei wird die Zeit t_1 gemessen, in der 500 ml Feed-Wasser bei 210 kPa (30 psi oder 2,1 bar) [Schippers, 1980] eine 0,45 μm Membran durchdringen. Nach einer bestimmten Zeit, meist 15 Minuten, wird der Test wiederholt und t_2 bestimmt.

$$SDI = \frac{t_2 - t_1}{t_1} * 100\% \quad (1)$$

Wie an Gleichung (1) zu erkennen, beschreibt der SDI die prozentuale Abnahme der Filtrationsrate pro Minute. Allerdings weist der SDI einige Schwächen auf. Beispielsweise wird der Test nicht für Schwankungen von Druck, temperaturabhängiger Viskosität und Membraneigenschaften wie Porengröße und Filterwiderstand, korrigiert [Alhadidi, 2011]. Außerdem existiert kein linearer Zusammenhang zwischen Partikelkonzentration und SDI.

Wegen dieser Nachteile verliert der SDI in der wissenschaftlichen Gemeinschaft zunehmend an Bedeutung und der sogenannte Modified Fouling Index (MFI) wurde 1980 von [Schippers, 1980] entwickelt. Dieser ist korrigiert für die Testbedingungen (Temperatur, Druck, Membraneigenschaften) und weist einen linearen Zusammenhang zur Partikelkonzentration auf. Hierbei wird derselbe Test wie bei dem SDI durchgeführt. Ein Unterschied besteht darin, dass beim MFI die Filtratmasse durch den Filter über die Zeit gemessen wird. Abbildung 1 zeigt die drei Mechanismen einer Filtration in einem $t/V(t)$ über $V(t)$ Diagramm. Zuerst werden die Poren des Filtermittels blockiert, anschließend kommt es zu Filterkuchenfiltration ohne – und schließlich mit Kompression.

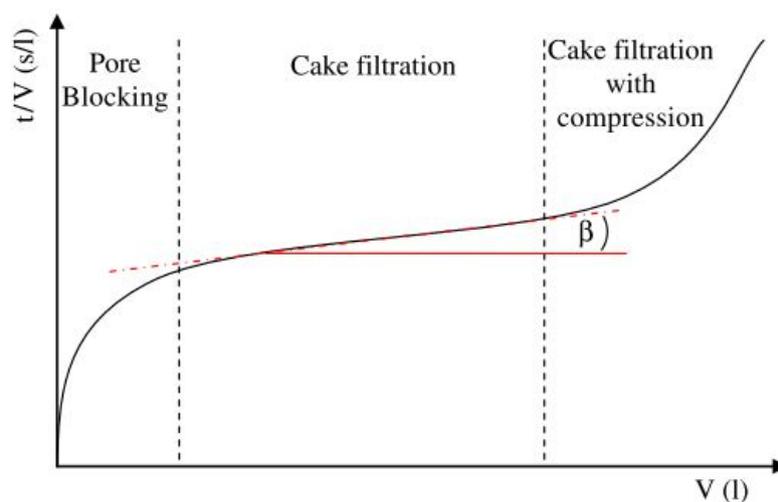


Abbildung 1. Schematische Darstellung der drei Mechanismen einer Filtration [Nahrstedt, 2008]

Wird Gleichung (1) durch $V(t)$ dividiert, resultiert daraus die entsprechende Funktion (2) für die Kuchenfiltration:

$$\frac{t}{V_F(t)} = \frac{k_{D,FK} * \eta}{2 * A^2 * \Delta p} * V_F(t) + \frac{\eta * k_{FM}}{A * \Delta p} \quad (2)$$

Unter der Voraussetzung, die verwendete Membran hat einen Porendurchmesser von 0,45 μm und einen Durchmesser von 47 mm ist der MFI_{0,45} nach Definition [ASTM, 2015] die niedrigste Steigung ($\tan(\beta) \rightarrow \min$) im Bereich der Kuchenfiltration. Daraus folgt:

$$MFI = \tan(\beta) = \frac{k_{D,FK} * \eta}{2 * A^2 * \Delta p} \quad (3)$$

Bei der MFI-Ultrafiltration (MFI-UF) werden Filtermembranen mit kleineren Porendurchmessern verwendet. Der Index des MFI beschreibt die Porengröße der verwendeten Membran in μm . Bei Membranen für die Nanofiltration wird die Porengröße in kDa angegeben.

2.3 Dynamische Extinktionsspektroskopie

Die Dynamische Extinktionsspektroskopie bezeichnet die Vereinigung von zwei Messprinzipien in einem Sensoraufbau. Sie setzt sich aus der Statistischen Extinktions-(SE)-Methode (dynamisch) und der spektralen Extinktionsmessung zusammen. Beide Teilverfahren nutzen die Abschwächung von monochromatischer Lichtstrahlung beim Durchqueren eines dispersen Stoffsystems durch Absorption, Reflexion, Brechung und Beugung.

Lichtstreuung und Lambert-Beer'sches Gesetz

Die Extinktion eines homogenen Lichtbündels, das ein Partikelsystem durchquert, kann durch das Lambert-Beer'sche Gesetz in Gleichung (5) beschrieben werden. Für unabhängige Streuung besteht eine lineare Beziehung zwischen der Extinktion eines Lichtstrahls $E(x, c_N, \lambda, m)$ dem Extinktionsprofil eines Partikels $C_{\text{ext}}(x, \lambda, m)$ und der Partikelkonzentration c_N

$$E(x, c_N, \lambda, m) = -\ln(T) = -\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = c_N \cdot C_{\text{ext}} \cdot L_{\text{mv}} \quad (4)$$

Die Extinktion ergibt sich aus der Transmission T , die aus dem Verhältnis der Intensität des transmittierten Lichtstrahls am Ausgang des Messvolumens I_T zur ursprünglichen Intensität des Lichtstrahls am Eingang des Messvolumens I_0 berechnet wird. L_{mv} ist die optische Weglänge des Lichtstrahls durch das Partikelsystem.

Da das Beer-Lambert'sche Gesetz zwei unbekannte Variablen (c_N und C_{ext}) enthält, ist zur Lösung von Gleichung (4) eine zweite Auswertequelle erforderlich. Der Extinktionskoeffizient eines Partikels C_{ext} ist in Gleichung (5) definiert als das Produkt aus dem Extinktionskoeffizienten k_{ext} und dem geometrischen Partikelquerschnitt A_p in Strahlrichtung

und ist abhängig von der Partikelgröße x , der Wellenlänge des Lichtstrahls λ und dem Brechungsindexverhältnis zwischen Partikel und Flüssigkeit m .

$$C_{\text{ext}}(x, \lambda, m) = k_{\text{ext}}(x, \lambda, m) \cdot A_p \quad (5)$$

Der Extinktionskoeffizient k_{ext} und damit auch der Extinktionsquerschnitt C_{ext} hängen vom Streuregime ab. Das Streuregime kann durch den Größenparameter α_m bestimmt werden, der durch das Verhältnis der Teilchengröße x zur Wellenlänge λ der elektromagnetischen Welle definiert ist.

$$\alpha_m = \frac{\pi \cdot x}{\lambda} \quad (6)$$

Es gibt drei Kategorien zur Klassifizierung des Streuregimes nach Größenparametern:

- $\alpha_m \ll 1$: Rayleigh Regime
einheitliche Streuung um das Partikel;
- $\alpha_m \approx 1$: Mie Regime
komplexes Streuprofil um das Partikel;
- $\alpha_m \gg 1$: Fraunhofer Regime
Abschattung gemäß der geometrischen Optik.

Für Partikelgrößen um und unterhalb der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts ist k_{ext} eine Funktion der Partikelgröße, der Wellenlänge des Lichts und der Brechungsindizes der dispersen und kontinuierlichen Phasen. Für Teilchengrößen weit oberhalb der Wellenlänge des einfallenden Lichtes folgt die Fraunhofer-Beugung den Prinzipien der klassischen geometrischen Optik. Folglich entspricht k_{ext} gleich eins.

Statistische Extinktions-(SE-)Methode

Das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz enthält mit dem Extinktionsquerschnitt und der Partikelanzahlkonzentration zwei unbekannte Größen. Mithilfe eines statistischen Ansatzes wird eine weitere unabhängige Messgröße zur Berechnung einer Partikelkonzentration und Partikelgröße ermittelt. Die statistische Auswertung setzt hierbei die Bewegung der Partikeln durch den Lichtstrahl voraus. Der im Messvolumen statistisch fluktuierende Umfang der Partikeln bewirkt eine zeitlich fluktuierende Extinktion der Lichtintensität. Die zweite unabhängige Messgröße bildet die Standardabweichung $\sigma(T)$ des messtechnisch erfassten fluktuierenden Transmissionssignals. Die zusätzliche gewonnene Information besteht darin, dass kleinere in das Messvolumen ein- und austretende Partikeln kleinere Schwankungen der Transmissionssignale bewirken, als größere Partikeln [Dannigkeit, 2015; Dannigkeit, 2016]. In der folgenden Abbildung 2 ist der Einfluss der Partikelgröße auf die Fluktuation eines Transmissionssignals dargestellt:

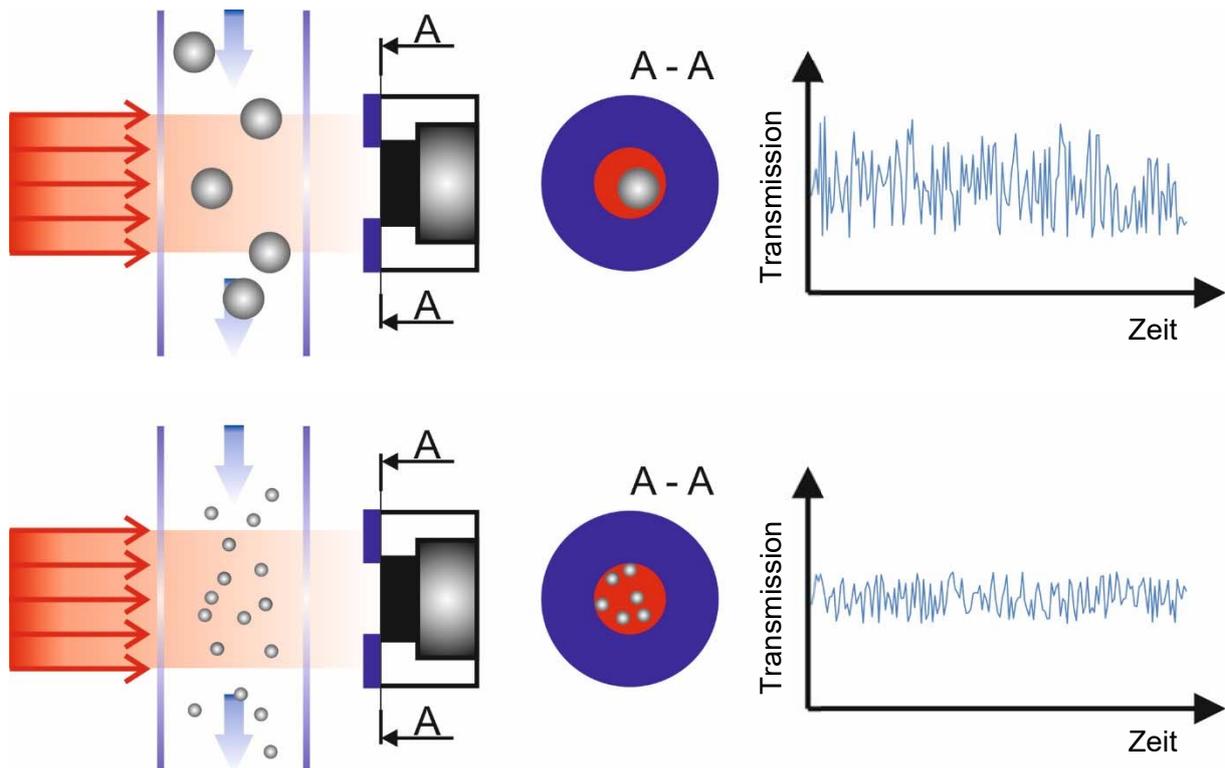


Abbildung 2. Einfluss der Partikelgröße auf die Fluktuation des Transmissionssignals

Gregory und Nelson [Gregory, 1985; Gregory, 1986] sowie Eisenlauer und Horn [Eisenlauer, 1983; Eisenlauer, 1985] befassten sich mit der statistischen Auswertung fluktuierender Transmissionssignale. Gregory und Nelson konnten einen quantitativen Zusammenhang zwischen der statistischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit einer bestimmten Anzahl monodisperser Partikeln im Messvolumen und der Standardabweichung sowie dem Mittelwert des statistisch schwankenden Transmissionssignals herleiten. Um den statistischen Ansatz anwenden zu können, muss gewährleistet sein, dass die Partikelkonzentration und die Partikelgröße im Zeitraum der Signalerfassung konstant bleiben.

Grundlage der statistischen Auswertung bildet dabei die statistische Beschreibung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit monodisperser Partikeln in einem Messvolumen V_{Mess} . Dies setzt implizit voraus, dass sich alle Partikel im Messvolumen aufhalten und damit kein Randzoneneffekt auftreten.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von NP zufällig verteilten Partikeln im Messvolumen lässt sich anhand einer Binomialverteilung beschreiben. Unter der Voraussetzung, dass der Erwartungswert der Partikelanzahl im Messvolumen μ groß ist und die Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt von genau NP Partikeln im Messvolumen damit gering ist, lässt sich die Binomialverteilung durch eine Poisson-Verteilung approximieren [Hübner, 2009; Weber, 1992]. Der Aufenthalt einer großen Partikelanzahl im Messvolumen setzt allerdings voraus, dass der Querschnitt des beleuchtenden Lichtstrahls deutlich größer ist als der projizierte Partikelquerschnitt [Dannigkeit, 2015]. Aus den Annahmen ergibt sich folgende Vereinfachung:

Der Erwartungswert einer Verteilung (mittlere Partikelanzahl) ist identisch der Varianz (Quadrat der Standardabweichung) [Wilker, 2010], sodass sich die Standardabweichung als

Wurzel der mittleren Partikelanzahl darstellen ergibt. Mit der Annahme, dass die Fluktuation der Partikelanzahl im Messvolumen zu einer äquivalenten zeitlichen Schwankung der Transmission des Lichtstrahls führt, kann eine Näherung für die Standardabweichung eines Transmissionssignals in Abhängigkeit des Extinktionsquerschnitts und der Partikelanzahl angegeben werden [Wessely, 1999; Gregory, 1985]. Der Substitution der Partikelanzahl aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz wird der Extinktionsquerschnitt wie folgt bestimmt (Abbildung 3):

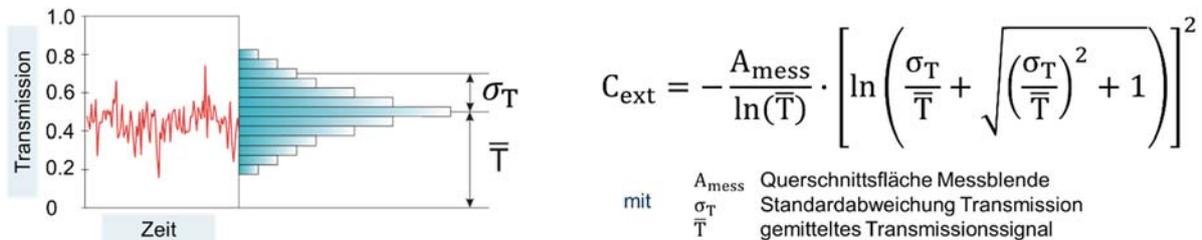


Abbildung 3. Statistische Kennwerte der Fluktuation des Transmissionssignals und Herleitung des Extinktionsquerschnitts

Spektrale Extinktionsmessung

Bei dieser Messmethode wird die Abhängigkeit der Extinktionswirkung eines Partikels von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes genutzt, um die Extinktionsquerschnitte von Partikeln kleiner als 1 μm zu bestimmen (Steinke 2012). Licht mit niedrigerer Wellenlänge wird von kleinen Partikeln stärker gestreut als Licht mit einer großen Wellenlänge. Zur Bestimmung der Partikelgröße, sowie einer angenäherten Partikelgrößenverteilung, eines dispersen Systems, wird die Extinktionen von mindestens zwei verschiedenen Wellenlängen verglichen. Aus den gemessenen Extinktionen dieser Wellenlängen lässt sich mittels der Mie-Theorie ein Verhältnis der Extinktionskoeffizienten und daraus der Extinktionskoeffizient berechnen.

$$\frac{E_i(x, c_N, \lambda_i, m)}{E_j(x, c_N, \lambda_j, m)} = \frac{c_N \cdot C_{\text{ext}}(x, \lambda_i, m) \cdot L_{\text{mv}}}{c_N \cdot C_{\text{ext}}(x, \lambda_j, m) \cdot L_{\text{mv}}} = \frac{C_{\text{ext}}(x, \lambda_i, m)}{C_{\text{ext}}(x, \lambda_j, m)} = \frac{k_{\text{ext}}(x, \lambda_i, m) \cdot A_p}{k_{\text{ext}}(x, \lambda_j, m) \cdot A_p}$$

mit $E_{i/j}$ Extinktion der Wellenlänge i bzw. j k_{ext} Mie-Extinktionskoeffizient A_p geometrischer Partikelquerschnitt

Der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der gemessenen Extinktionswerte und der Partikelgröße wird in nachfolgender Abbildung 4 dargestellt.

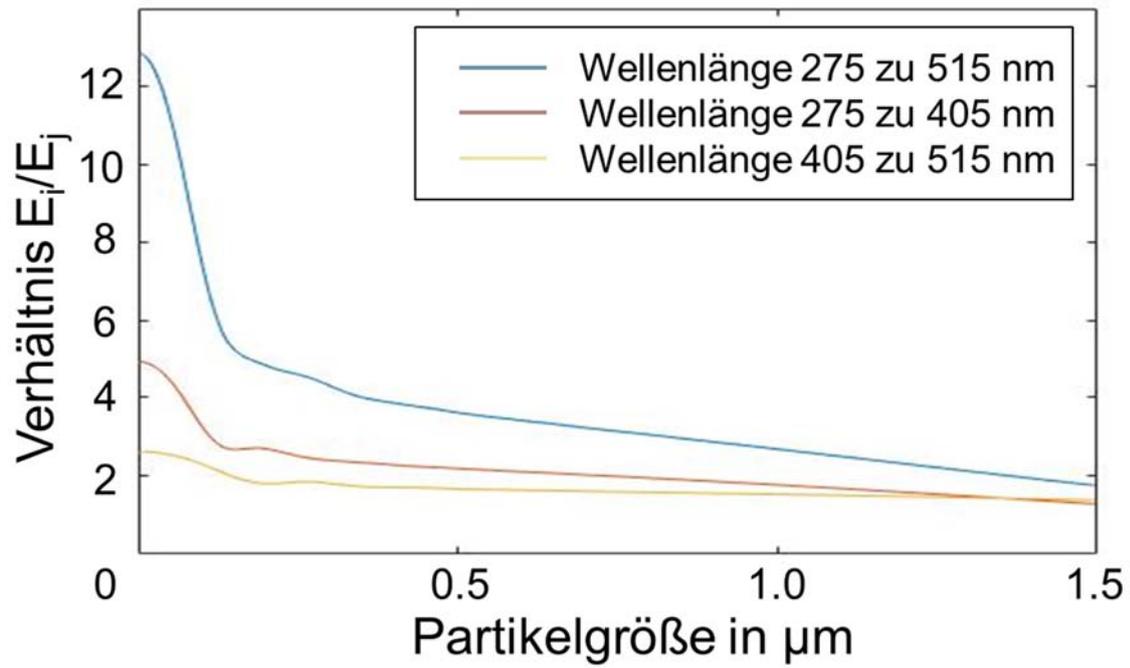


Abbildung 4. Abhängigkeit der Extinktionsverhältnisse unterschiedlicher Lichtwellenlängen von der Partikelgröße

2.4 Angewendete Methoden und Bewertungsparameter

2.4.1 Versuchsstoffe

Für die Laborversuche zur Korrelation von optischen und Filtrationseigenschaften der Foulants wurden Siliziumdioxid-Monosphären größenkontrolliert hergestellt.

Die Foulingindex-Messungen (SDI/MFI) wurden mit PES-Mikrofiltrationsmembranen unterschiedlicher Porengrößen durchgeführt.

Als Modellfoulants für die Messungen im Labor- und techniksmaßstab wurden folgende Substanzen eingesetzt.

- Aerodisp W7620 (bestehend aus 20% Aerosil) – SiO₂-Partikel
- Aerodisp W630 – (bestehend aus 29-31%) Al₂O₃-Partikel
- Calciumalginat
- Bovinum Serumalbumin
- Huminäure-Stammlösung
- Blumenerde-Extrakt

2.4.2 Messtechnik

Um die Partikelgrößenverteilungen der hergestellten Foulants zu bestimmen, wurden vorhandene optische Partikelmessgeräte verwendet. Die nachfolgend aufgeführten Geräte wurden dabei zur Analyse im angestrebten Partikelgrößenbereich verwendet:

- Statische Lichtstreuung, HORIBA LA 950, Messbereich 0,01 µm - 3000 µm
- Dynamische Lichtstreuung, HPPS, Firma Malvern, Messbereich 1 nm - 6000 nm

Parallel wurden getrocknete Proben entnommen und unter dem Rasterelektronenmikroskop des Nanostructuring Centers (NSC) der RPTU Kaiserslautern-Landau untersucht. Es wurde ein Raster-Elektronen-Mikroskop Hitachi SU8000, Auflösung kleiner 1,3 nm, verwendet.

Begleitend zu den Versuchen wurden Trübungsmessungen mit dem UV-Spektrometer Nanocolor® Advanced von Macherey-Nagel durchgeführt.

Für pH-Messungen in den angesetzten Versuchslösungen wurde das Messgerät Portavo 907 Multi von Knick mit der pH-Sonde SE 101-MS verwendet.

2.4.3 **Bewertungsparameter**

Normierte Extinktion

Die mit dem entwickelten Partikelsensor bei der jeweiligen Wellenlänge ermittelte Extinktion wurde mit der Weglänge normalisiert. In allen dargestellten Diagrammen entspricht die Extinktion der normierten Extinktion.

Filtratleistung/Flux

Die Filtratleistung bzw. Flux beschreibt bei der Membranfiltration das durch die Membran durchgesetzte Permeatvolumen im Verhältnis zur aktiven Membranfläche. Die Filtratleistung wird üblicherweise in l/(m²*h) angegeben.

$$\text{Filtratleistung} = \frac{\text{Volumenstrom Permeat}}{\text{Membranfläche}}$$

In den dargestellten Ergebnissen wird die relative Filtratleistung angegeben. Das entspricht der Filtratleistung im Vergleich zu der bei Beginn der Versuche gemessenen Filtratleistung.

3 Projektergebnisse

In den folgenden Kapiteln sind die durchgeführten Arbeiten und die erzielten Ergebnisse zugeordnet zu den Arbeitspaketen dargestellt.

3.1 Arbeitspaket RPTU-01: Aufbau Labormessgerät DES

In diesem Arbeitspaket wurde der Aufbau von dem Labormessgerät für die DES-Messung realisiert.

3.1.1 Durchgeführte Arbeiten

Es wurde eine Durchflussküvette mit variabler optischer Weglänge von 40 bis 150 mm konstruiert und aufgebaut (Abbildung 5).

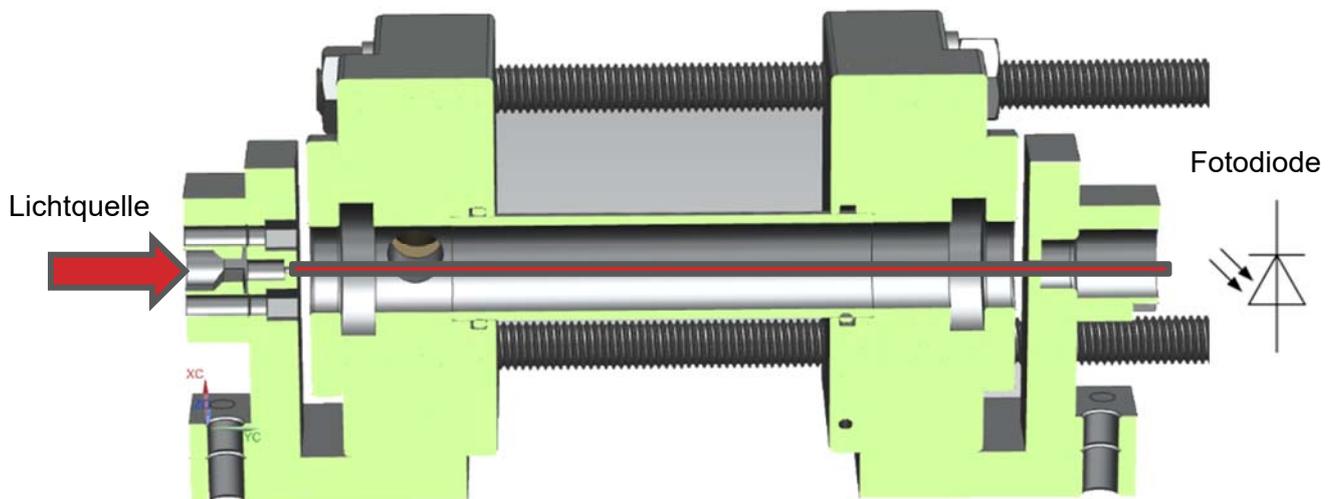


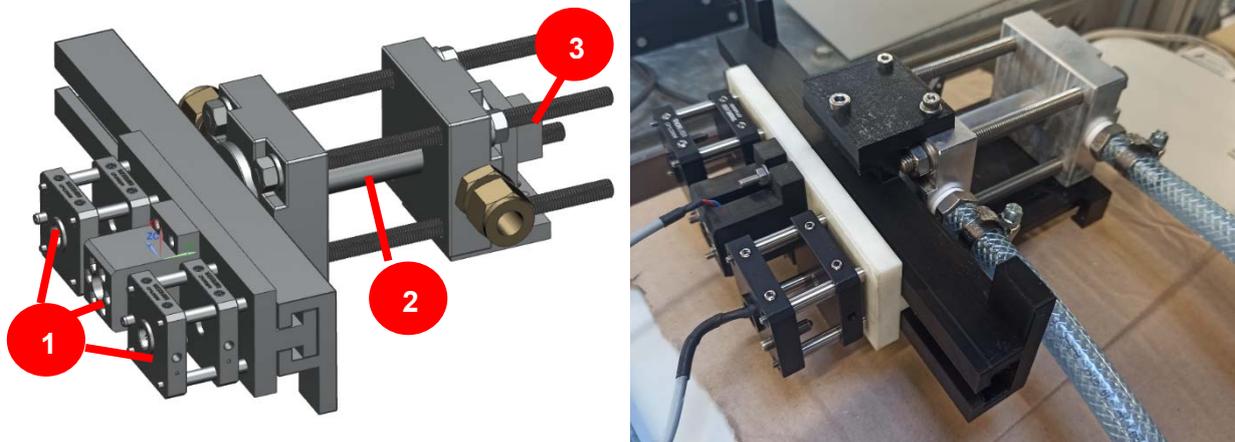
Abbildung 5. Schnitt der Messküvette mit variabler optischer Weglänge und Darstellung des Messprinzips

Als Lichtquellen wurden LEDs mit den Wellenlängen 270, 405 und 515 nm ausgewählt. Diese haben den Vorteil, dass bei einer Strom- statt Spannungsregelung, die Lichtintensität linear vom Strom abhängt. Eine in den Vorgängeraufbauten genutzte Strahlteilerschaltung mit Referenzdiode wird nicht benötigt. Zur Digitalisierung der Sensorsignale wurde eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) von Beckhoff beschafft. Diese hat den Vorteil, dass ein Leitreechner mit vorinstalliertem Windows 10 zum Auslesen der Messklemmen bereits integriert ist. Dadurch entsteht eine kompakte Elektroneinheit, welche es zudem ermöglicht, im späteren Verlauf des Projekts in AP5-MVT die Messdaten direkt in eine Cloud hochzuladen und so Standortunabhängig bereitzustellen. Zudem besteht durch die direkte Einbindung von Matlab/Simulink Modellen, die Möglichkeit Änderungen für weiterführende Untersuchungen effizient zu implementieren.

3.1.2 Erzielte Ergebnisse

Eine SPS zur Erfassung, Auswertung und Speicherung von Rohsignalen wurde aufgebaut. Diese beinhalten auch die softwareseitige Umsetzung in TwinCAT und die Erstellung einer grafischen Benutzeroberfläche (GUI). Zudem wurde ein erstes Design einer Durchflussküvette mit variabler optischer Weglänge getestet (vgl. Abbildung 6).

Abbildung 6. Laboraufbau des DES-Sensors in CAD (links) und real (rechts)



Der Aufbau besteht aus einer Lichtquelle (Pos.1), einer Durchflusszelle mit variabler optischer Weglänge (Pos.2) und einer Detektordiode (Pos.3).

Durch die in diesem Arbeitspaket durchgeführten Versuche wurden Kenntnisse über die Problematik der Kollimation von UV-Licht generiert. Es wurde gezeigt, dass eine aufwändigere Optik notwendig ist, um das UV-Licht über eine längere Strecke von 20-30 cm zu kollimieren.

3.2 Arbeitspaket RPTU-02: Validierung des Labormessgeräts

3.2.1 Durchgeführte Arbeiten

In Rücksprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurde auf die Kalibrierung des Messsystems mit Polystyrol (PSL) Monosphären verzichtet, da dies mit erheblichen Kosten verbunden ist und keinen Mehrwert für die durchzuführende Messaufgabe liefert. Stattdessen wurde ein modifiziertes Stöber-Verfahren erprobt um größenkontrolliert SiO_2 Monosphären im Partikelgrößenbereich unter 100 nm herzustellen. Es wurde der Einfluss von Wasser-, Ammoniak und TMED-Konzentration, sowie der Reaktionstemperatur untersucht.

Die Validierung des Messsystems wurde durch die Überprüfung der Langzeitstabilität der verwendeten Laserdioden (LD), bzw. LEDs, sowie der Stromregelung der Beleuchtung mit einem Aufbau aus Lichtquelle und Fotodiode untersucht. Die Lichtquelle und Fotodiode wurden wie in Abbildung 5 und 6 gezeigt, linear ausgerichtet. Ziel war der Nachweis der Möglichkeit, die Referenzdiode zur Bestimmung der Lichtintensitätsmessung entfallen zu lassen.

3.2.2 Erzielte Ergebnisse

Es konnte die Stabilität der Lichtquelle nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 7). Nach einer Aufwärmphase von etwa 20 min sind Intensitätsschwankungen von etwa 1% messbar.

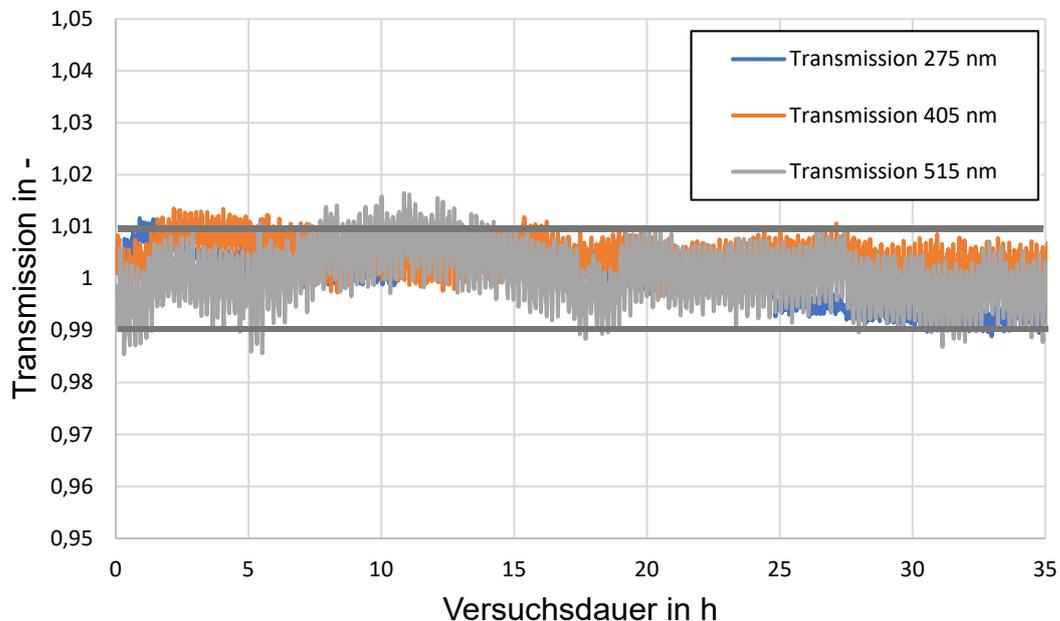


Abbildung 7. Langzeitstabilität des Aufbaus von Lichtquellen und Detektoren

Die Standardabweichungen betragen 0.48% für UV-Licht (275 nm), 0.34% für violettes Licht (405 nm) und 0.54% für grünes Licht (515 nm).

Die Ergebnisse zur Erprobung der Stöbersynthese zur größenkontrollierten Partikelerzeugung können dem Anhang entnommen werden.

3.3 Arbeitspaket RPTU-03: Korrelationen zwischen Foulingindizes und DES-Messungen

3.3.1 Durchgeführte Arbeiten

Es wurde ein Prüfaufbau zur parallelen Bestimmung des Foulingpotenzials und zur DES-Messung von Feedwässern konstruiert und aufgebaut. Für die Messung wurden die mit dem Stöberverfahren hergestellten Modellpartikel als mono- und bimodale Foulants durch Mischen unterschiedlicher Partikelgrößen (120 nm und 400 nm) in definierten Massenverhältnissen (3:1, 1:1 und 1:3) und Partikelkonzentrationen angesetzt.

3.3.2 Erzielte Ergebnisse

Das Fließschema des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 8 dargestellt.

Aufreinigung

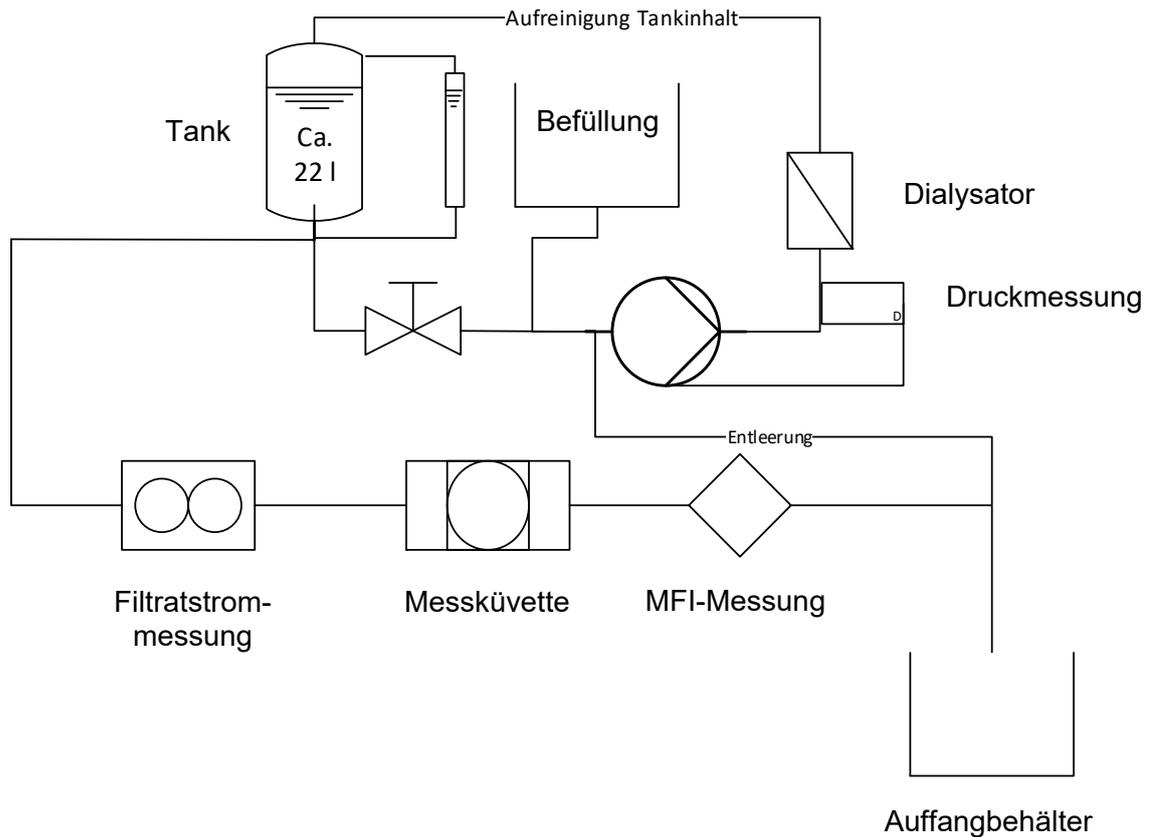


Abbildung 8. Fließschema des Prüfaufbaus zur Bestimmung des Foulingpotenzials von Feedwässern

Das Feedwasser wird einem Tank mit etwa 22 L nutzbarem Volumen vorgehalten. Die Bedruckung des Tanks erfolgt durch gereinigte Druckluft. Durch einen Bypass-Kreis bestehend aus Kreiselpumpe und Dialysator (Porengröße ~ 5 nm) kann das Feedwasser vor der dosierten Partikelzugabe aufgereinigt werden, um sonstige Kontaminationen zu beseitigen. Das so definierte Feedwasser wird durch eine Filtratstrommessung und durch die in Abbildung 6 gezeigte Messküvette und den Testfilter mit einer 0,45 µm Membran in einen Auffangbehälter geleitet. Der SDI_{15} -Wert errechnet sich durch den Quotienten des Filtratstroms zu Beginn der Messung und nach 15 min. Der $MFI_{0,45}$ -Wert errechnet sich durch Auftragung des Filtratvolumens in einem t/V - V -Diagramm und der Auswertung der Steigung des linearen Bereichs der Kuchenfiltration.

Die Sensormessungen wurden mit monodispersen und bimodalen Partikelsuspensionen durchgeführt. In Abbildung 9 wird eine synthetisierte Fraktion mit einem Modalwert von etwa 50 nm gezeigt. Die gemessene Partikelgröße liegt in einer sehr engen Größenverteilung zwischen 42 nm und 55 nm.

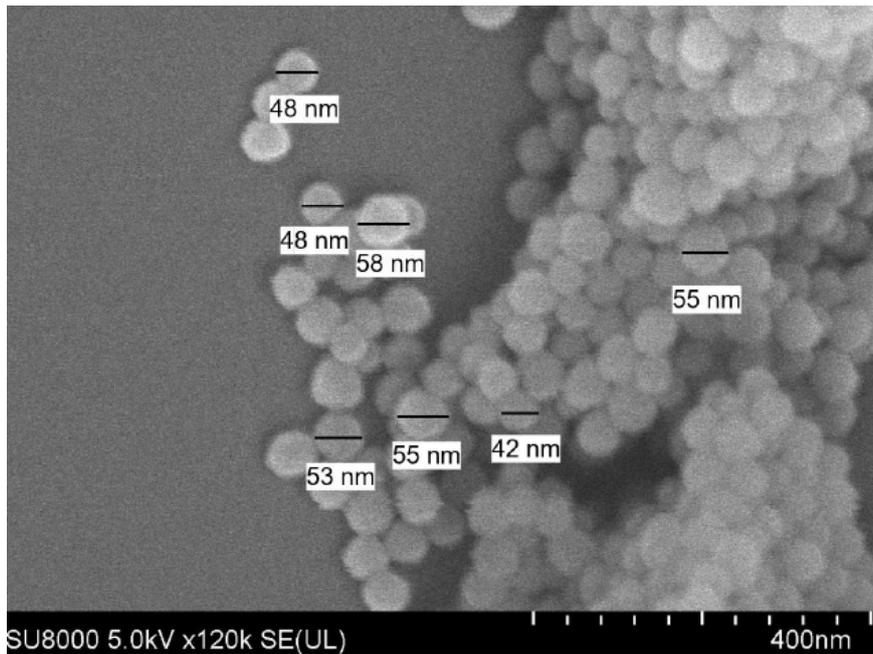


Abbildung 9. REM Aufnahme von SiO₂ Monosphären mit etwa 50 nm Modalwert

Ein linearer, bzw. teilweise linearer Zusammenhang zwischen Modified Fouling Index (MFI) und DES-Messungen konnte für Modellfoulants nachgewiesen werden. Die Korrelationen zwischen Foulingindizes und DES-Messungen wurden für Modellfoulants aus kolloidalem SiO₂ erstellt. In nachfolgender Abbildung 10 ist der lineare Zusammenhang zwischen MFI_{0.45} und UV_{275nm} Extinktion (linke y-Achse) sowie das Extinktionsverhältnis der Lichtwellenlängen 275 nm und 515 nm (rechte y-Achse) für Foulants aus Monosphären der Partikelgröße 120 (+/- 10) nm dargestellt.

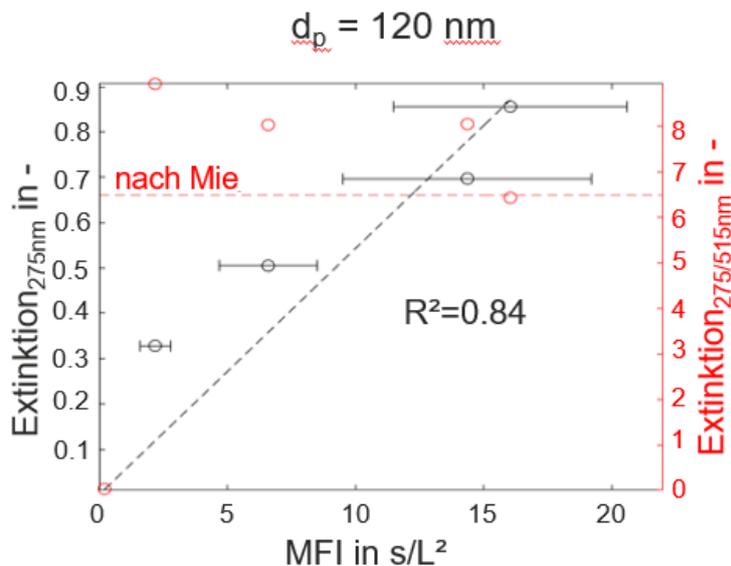


Abbildung 10a. Korrelationen zwischen Extinktion und MFI für 120 nm SiO₂ Partikel

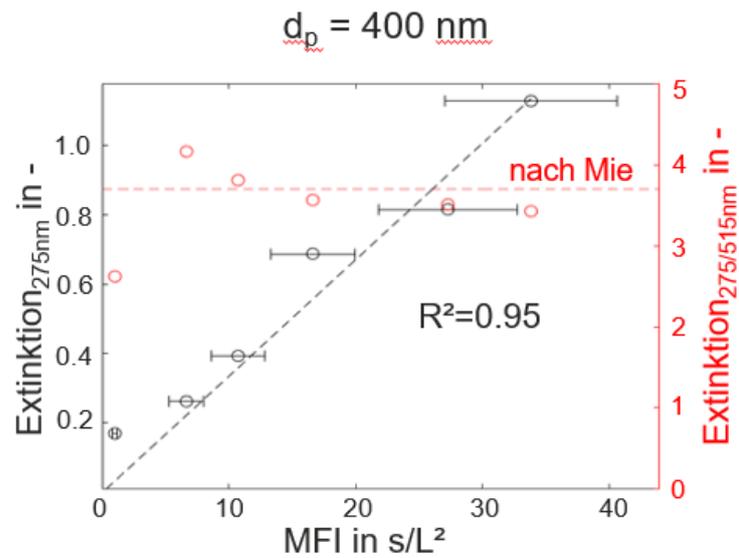


Abbildung 10b. Korrelationen zwischen Extinktion und MFI für 400 nm SiO₂ Partikel

Für bimodale Foulants konnte ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen UV-Extinktion und MFI-Messung - mit der Einschränkung, dass der Rückhalt durch die Testmembran ausreichend groß sein muss - nachgewiesen werden. Dies wurde durch Versuche mit 0.45 μm und 0.1 μm Membranen ermittelt. Die Korrelationen zwischen MFI_{0.1}, bzw. MFI_{0.45} und spektroskopischen Messungen sind in nachfolgender Abbildung 11 dargestellt. Die Modellfoulants wurden in den Massenverhältnissen 3:1, 1:1 und 1:3 angesetzt.

Massenverhältnis 3:1 120 nm zu 400 nm

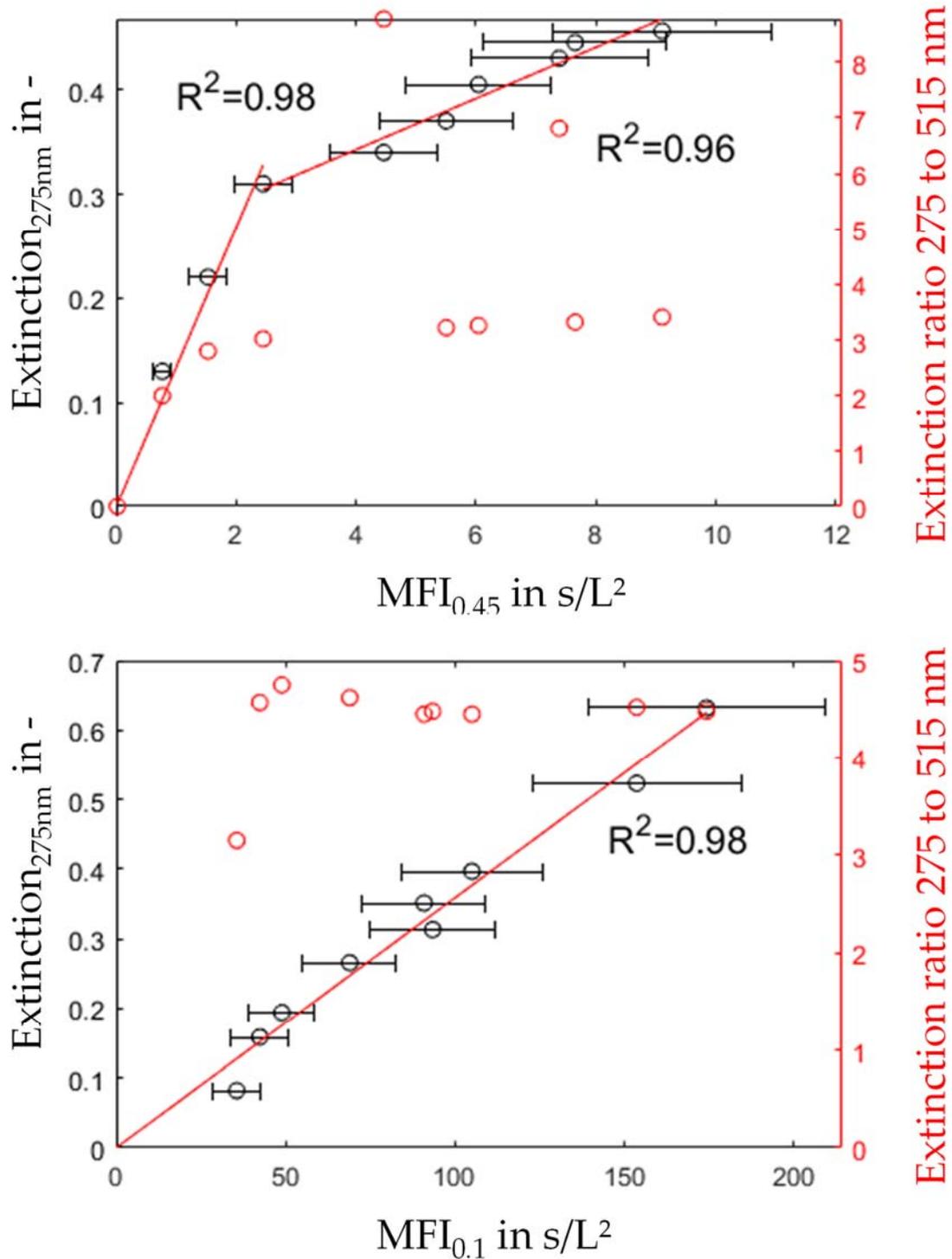


Abbildung 11a. Korrelationen zwischen Extinktion und MFI_{0.1}/ MFI_{0.45} für bimodale Partikelsysteme im Massenverhältnis 3:1 (120 zu 400 nm Partikelgröße)

Massenverhältnis 1:1
120 nm zu 400 nm

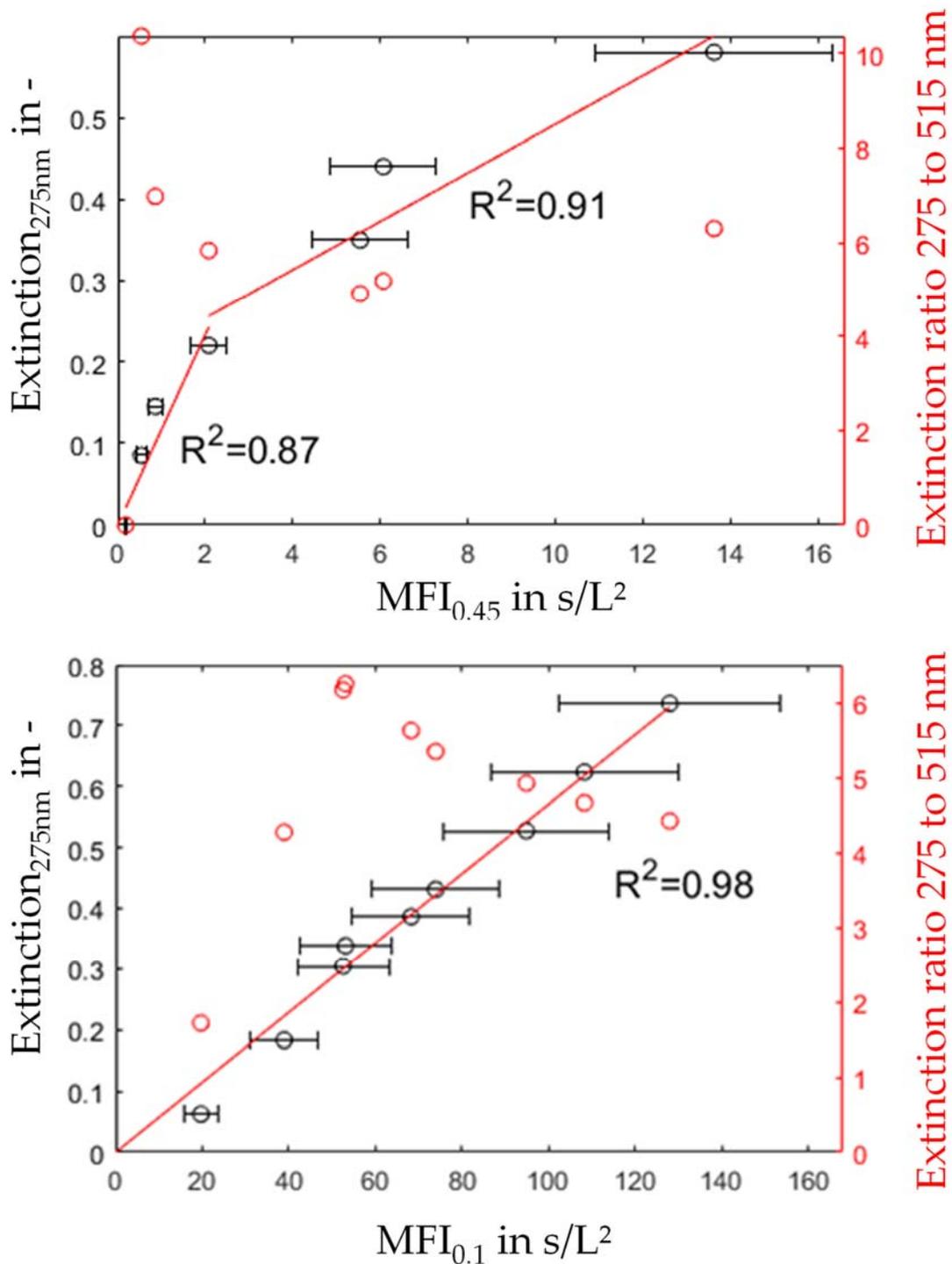


Abbildung 11b. Korrelationen zwischen Extinktion mit MFI_{0.1}/ MFI_{0.45} für bimodale Partikelsysteme im Massenverhältnis 1:1 (120 zu 400 nm Partikelgröße)

Massenverhältnis 1:3 120 nm zu 400 nm

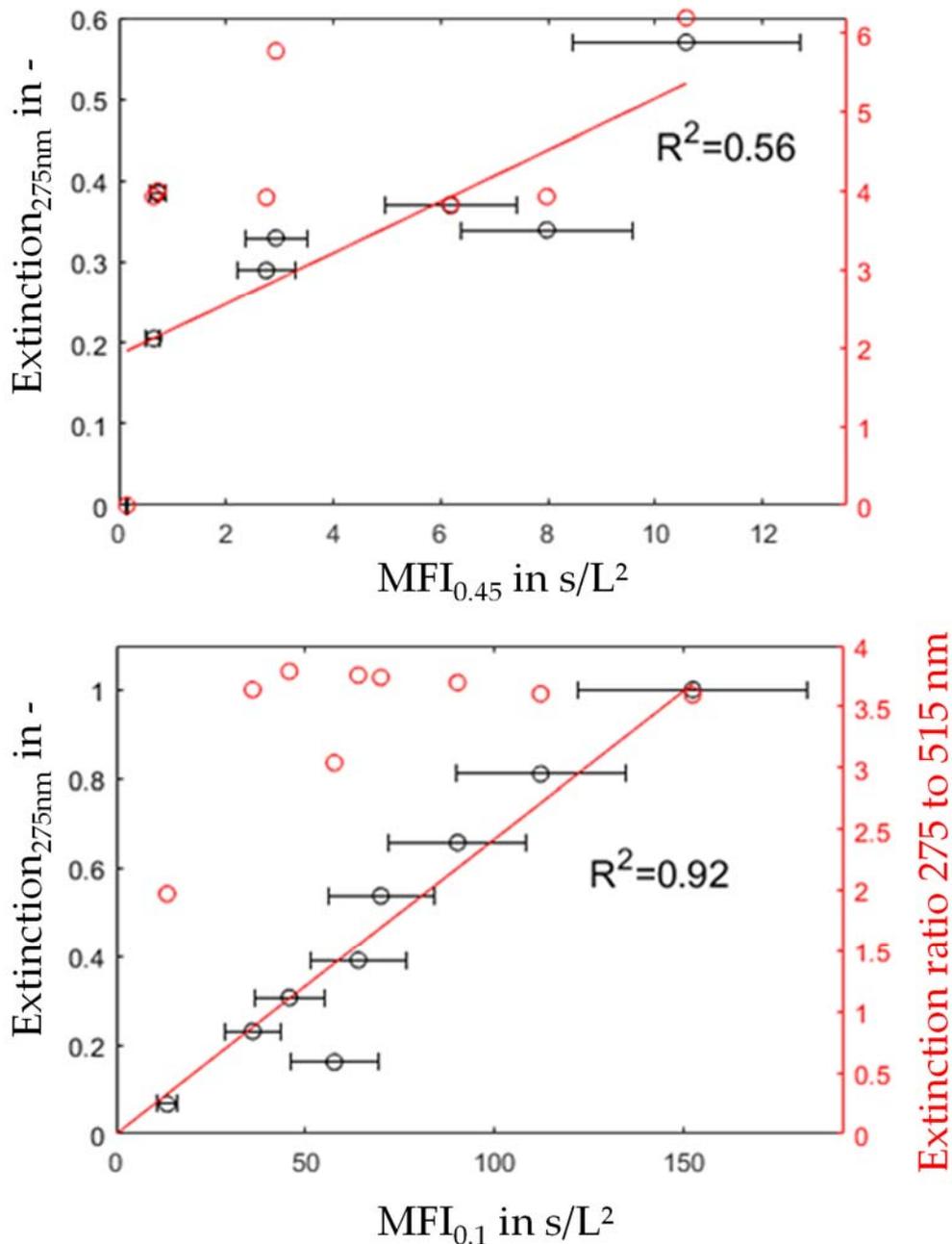


Abbildung 11c. Korrelationen zwischen Extinktion mit $MFI_{0.1}/MFI_{0.45}$ für bimodale Partikelsysteme im Massenverhältnis 1:3 (120 zu 400 nm Partikelgröße)

Ein streng linearer Zusammenhang zwischen Foulingpotenzial und spektroskopischer Messung konnte für bimodale Foulants unter Verwendung von Testmembranen kleiner der kleinsten Partikelfraktion nachgewiesen werden. Dieses Vorgehen entspricht dem aktuellen Stand der Technik (z.B. [Abunada, 2023]), um ein praxistaugliches Foulingpotenzial in realen UO-Prozessen zu bestimmen.

Die Ergebnisse wurden teilweise veröffentlicht in Weirich M., Antonyuk S.: Monitoring of Particulate Fouling Potential of Feed Water with Spectroscopic Measurements, Membranes 2023, 13(7), 64, doi.org/10.3390/membranes13070664

3.4 Arbeitspaket RPTU-04: Entwicklung eines prozessfähigen Inline-Sensors

3.4.1 Durchgeführte Arbeiten

Unter Zuhilfenahme der Erkenntnisse aus AP RPTU-01 wurde eine Durchflusszelle zur simultanen Messung von drei Lichtwellenlängen (275, 405 und 515 nm) konstruiert. Um die Messfähigkeit bei den in UO-Prozessen typischerweise vorliegenden sehr geringen Partikelkonzentrationen zu gewährleisten, wurde ein Aufbau mit variablen optischen Weglängen (Weg des Lichts durch das Feedwasser) von 10 bis 100 cm realisiert. Zur Verarbeitung der anfallenden Messdaten wurde die in AP1 eingerichtete SPS für die in AP5 vorgesehenen Messungen angepasst. Der Aufbau wurde durch Schrittweise Zugabe von SiO₂ Monosphären der Partikelgrößen 110 nm, 240 nm und 310 nm in eine umlaufende Suspension getestet.

3.4.2 Erzielte Ergebnisse

In Abbildung 12 ist der realisierte Sensoraufbau dargestellt. Die Weglänge der einzelnen Lichtquellen kann durch das Einsetzen anderer Durchflusstrecken variiert werden. Dadurch kann der Sensor an unterschiedliche Foulantkonzentrationen und -arten angepasst werden. Die Darstellung der Extinktion folgt in Form einer normierten Extinktion. Dabei wird die gemessene Extinktion auf eine optische Weglänge von 1 m hochgerechnet, um die Messungen der unterschiedlichen Wellenlängen vergleichbar zu machen. So wird beispielsweise die kürzere optische Weglänge des UV-Lichtpfades kompensiert ohne im Vergleich zu den anderen Wellenlängen einen zu geringen Wert auszugeben. Der Aufbau wird von unten nach oben durchströmt um die Ansammlung von Luftblasen zu vermeiden. Durch den modularen Aufbau konnte die in AP MVT-02 entwickelte Detektor- und Lichtquellenlösung in dreifacher Ausführung installiert werden.

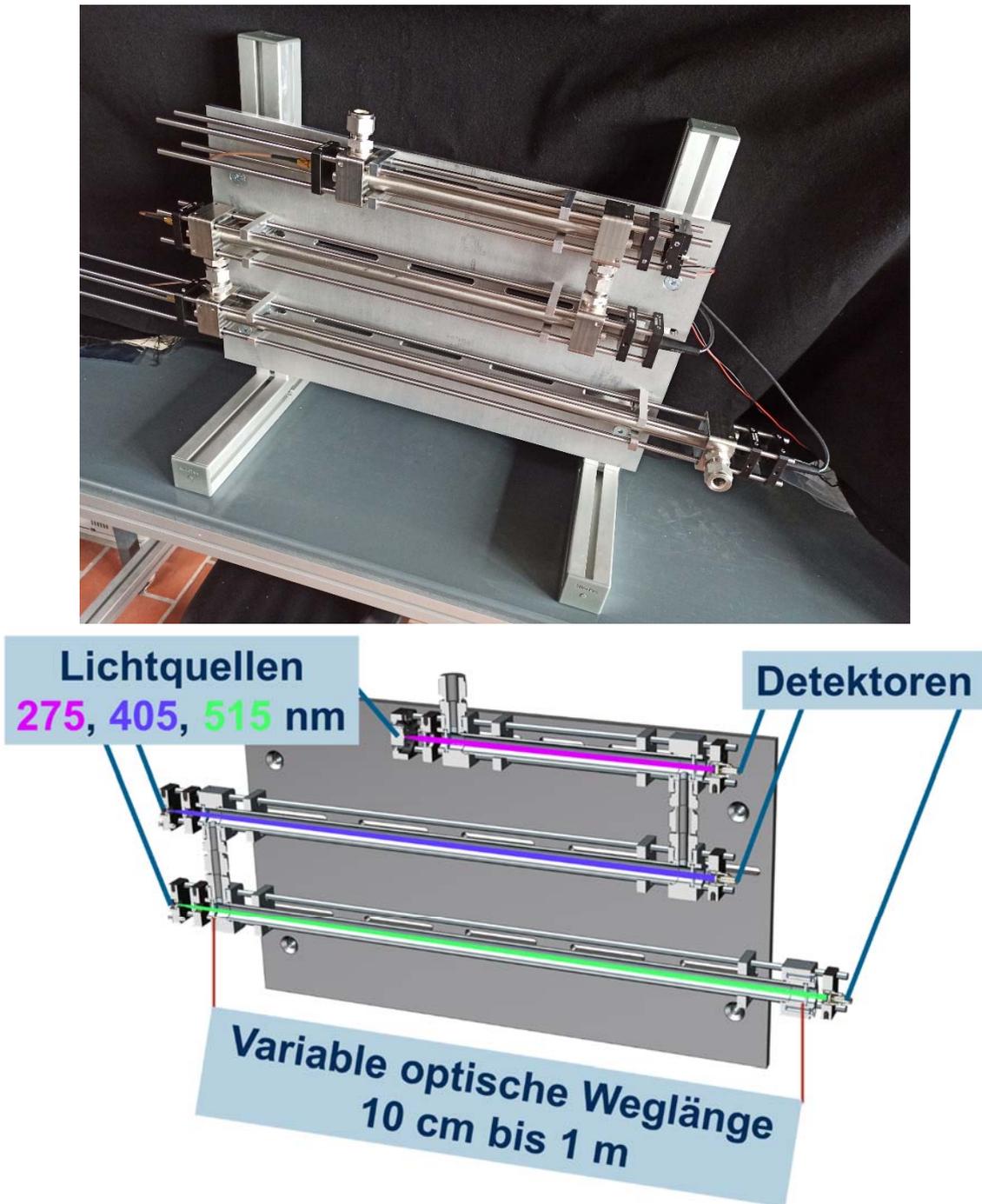
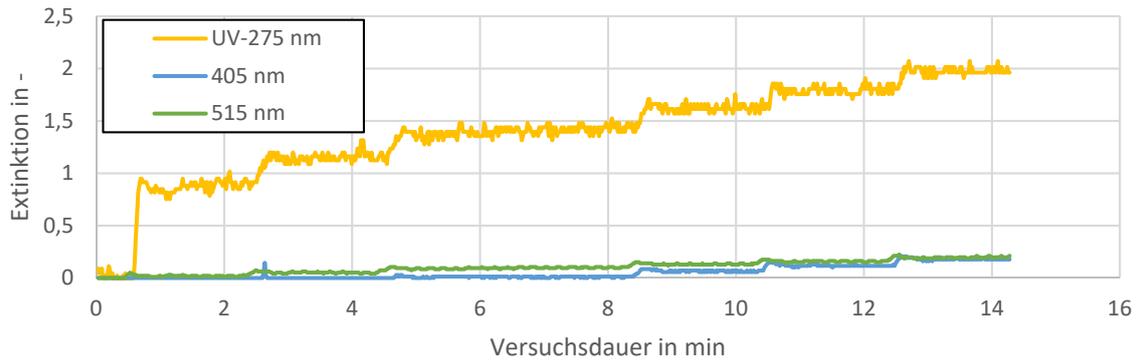


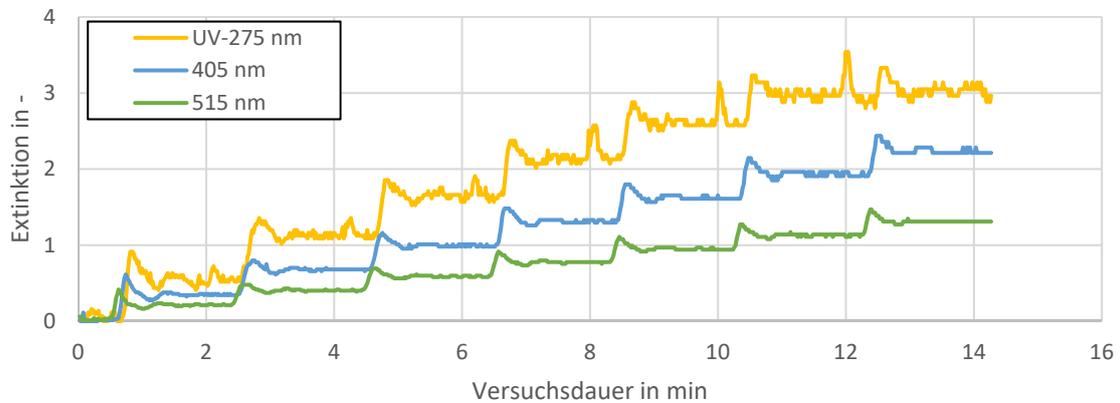
Abbildung 12. Realisierter Sensoraufbau

Der konstruierte Sensor wurde mit den optischen Weglängen 20 cm für UV-Licht, 40 cm für violettes Licht der Wellenlänge 405 nm und 55 cm für grünes Licht der Wellenlänge 515 nm getestet. Diese Einstellung resultierte aus den in AP RPTU-03 gewonnenen Erfahrungen. Das System wurde in einem Aufbau bestehend aus offenem Gefäß, Schlauchpumpe und Sensor unter schrittweiser Zugabe von Partikeln auf seine Funktionsfähigkeit geprüft (vgl. Abbildung 13).

110 nm Partikel- schrittweise Partikelzugabe



240 nm Partikel- schrittweise Partikelzugabe



310 nm Partikel- schrittweise Partikelzugabe

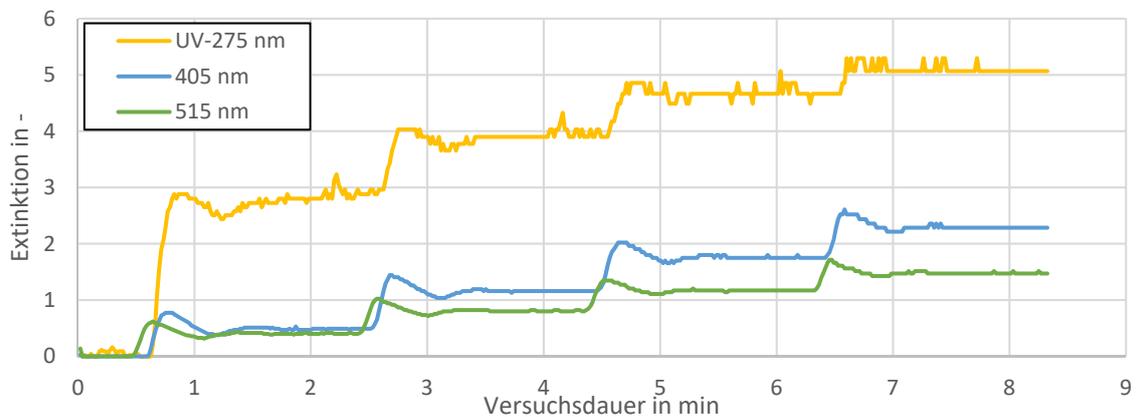


Abbildung 13. Verlauf der Extinktionen der unterschiedlichen Wellenlängen von Licht unter schrittweiser Zugabe von sphärischen SiO₂ Partikeln mit mittleren Partikelgrößen von 110, 240 und 310 nm

Es wurde gezeigt, dass eine Änderung der Partikelkonzentration wie durch das Lambert-Beer'sche Gesetz vorgegeben, durch eine proportionale Änderung der Extinktion gemessen wird.

In einem weiteren Schritt wurden die Extinktionsverhältnisse der unterschiedlichen Lichtstrahlen ausgewertet, um eine Änderung der Partikelgröße nachzuweisen. Bei einem realen Foulant entspräche dies einer Änderung des spezifischen Filterkuchenwiderstands.

In nachfolgenden Abbildungen 14-16 sind die Ergebnisse dieser Messreihe gezeigt. Dabei wurden alle 2 min schrittweise 20 μL einer etwa 5 Gew.-%-haltigen SiO_2 Suspension mit einer Eppendorf Pipettenspitze in den offenen Ausgleichsbehälter gegeben, um einen Konzentrationsprung zu verursachen. Das Gesamtfluidvolumen im Umlauf betrug etwa 1 L.

110 nm Partikel- schrittweise Partikelzugabe

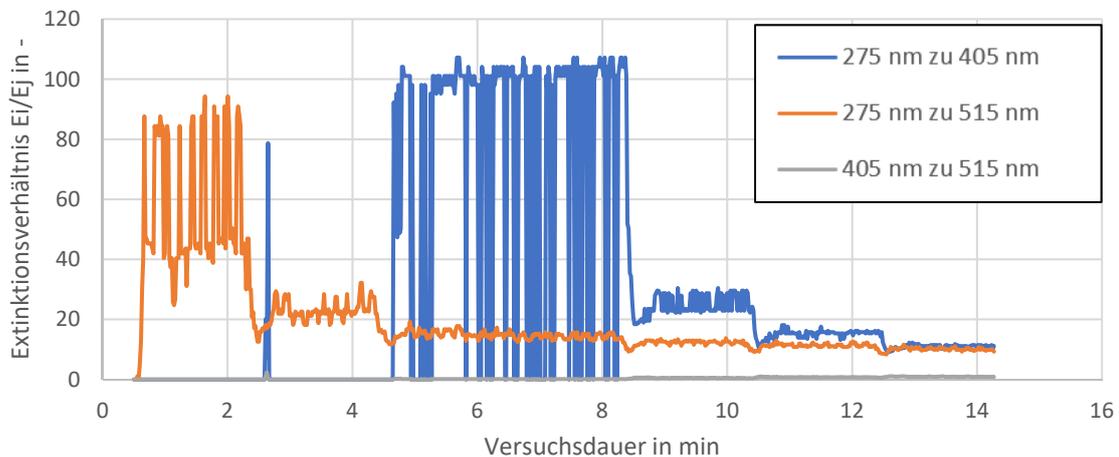


Abbildung 14. Verlauf der Extinktionsverhältnisse der unterschiedlichen Wellenlängen von Licht unter schrittweiser Zugabe von sphärischen SiO_2 Partikeln mit mittlerer Partikelgröße von 110 nm

240 nm Partikel- schrittweise Partikelzugabe

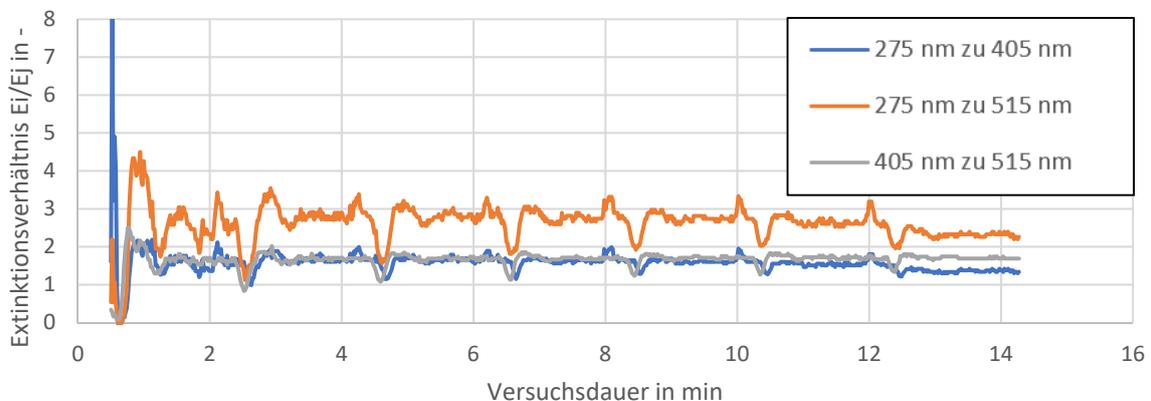


Abbildung 15. Verlauf der Extinktionsverhältnisse der unterschiedlichen Wellenlängen von Licht unter schrittweiser Zugabe von sphärischen SiO_2 Partikeln mit mittlerer Partikelgröße von 240 nm

310 nm Partikel- schrittweise Partikelzugabe

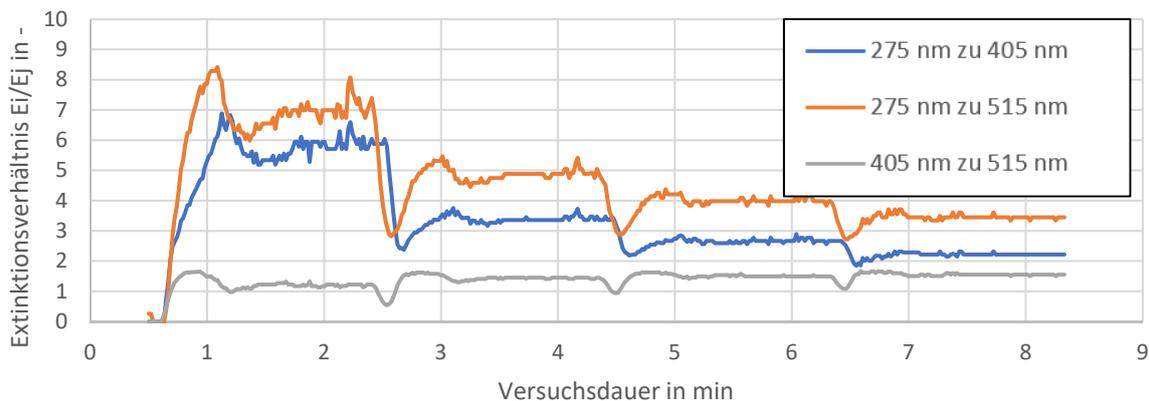


Abbildung 16. Verlauf der Extinktionsverhältnisse der unterschiedlichen Wellenlängen von Licht unter schrittweiser Zugabe von sphärischen SiO₂ Partikeln mit mittlerer Partikelgröße von 310 nm

Die Bestimmung der Extinktionsverhältnisse zeigt teilweise stärkere Abweichungen von den konstanten Werten der Theorie. Nur für die Partikelgröße von 240 nm konnten konzentrationsunabhängige Extinktionsverhältnisse der unterschiedlichen Wellenlängen bestimmt werden. Die teilweise sehr großen Abweichungen bei einer Partikelgröße von 110 nm resultiert mutmaßlich von der sehr geringen Extinktion von sichtbarem Licht mit diesen kleinen Partikeln.

3.5 Arbeitspaket IUTA-01: Charakterisierung exemplarischer Entsalzungsanwendungen und Anwenderanforderungen

In diesem Arbeitspaket wurden alle relevanten Einflussfaktoren hinsichtlich Foulingbildung eruiert und bewertet.

3.5.1 Durchgeführte Arbeiten

In diesem Arbeitspaket wurden Betriebsdaten exemplarischer Entsalzungsanwendungen aufgenommen und kategorisiert. Anhand eines Fragenkatalogs wurden von Anlagenbetreibern, Anlagenbauern und Membranherstellern Betriebsparameter, Betriebserfahrungen und Anforderungen abgefragt und anonymisiert dokumentiert. Auf Basis davon wurden die Prioritäten und Anforderungen an eine Prozessüberwachung herausgearbeitet.

Ergänzend wurden Problemstellungen, die im Rahmen der im IUTA durchgeführten Schadensbegutachtungen auftreten, anonymisiert analysiert und hinsichtlich häufig auftretender Schadensursachen durch Fouling ausgewertet.

3.5.2 Erzielte Ergebnisse

Als Ergebnisse dieser Analysen wurden ausgehend von Literaturrecherchen und Abfragen bei Industrieunternehmen die wesentlichen Einflussfaktoren auf Foulingbildung im Betrieb

von UO-Anlagen identifiziert und bewertet. Der Fokus im Rahmen des Projektes wurde auf partikuläres Fouling gelegt. Im Folgenden sind die einzelnen Einflussfaktoren und deren Priorisierung in Hinblick auf die Bedeutung für Foulingbildung in UO-Systemen beschrieben.

Rohwasserquelle und -zusammensetzung (hoch):

Der Einfluss durch die genutzte Rohwasserquelle ist hoch. Die dort enthaltenen gelösten, kolloidalen und partikulär vorliegenden Inhaltstoffe beeinflussen Foulingprozesse wesentlich. Die Inhaltstoffe werden bei der Auslegung des Gesamtprozesses berücksichtigt. Neben den foulingbildenden Substanzen üben auch andere Parameter, wie z.B. die Ionenstärke der gelösten Wasserinhaltsstoffe und der pH-Wert, einen wesentlichen Einfluss auf die Foulingbildung aus [Wang 2011].

Als besonders problematische Inhaltstoffe wurden folgende Foulingbildner identifiziert:

- Eisen + Mangan

Eisenoxide und Eisenhydroxide sowie Manganoxide kommen häufig in natürlichen Oberflächengewässern und Grundwässern vor. Je nach Region können sehr hohe Gehalte vorkommen. I.d.R. erfolgt die Abtrennung von Eisen und Mangan durch eine vorgeschaltete Enteisungs- und Entmanganungsstufe, bei der mit Hilfe von Sauerstoffzuführung die Oxidation von zweiwertigen zu dreiwertigen Ionen provoziert wird und die ausgefallenen Eisen- und Manganoxide und -hydroxide in einer Filtrationsstufe zurückgehalten werden [Stergios, 2002].

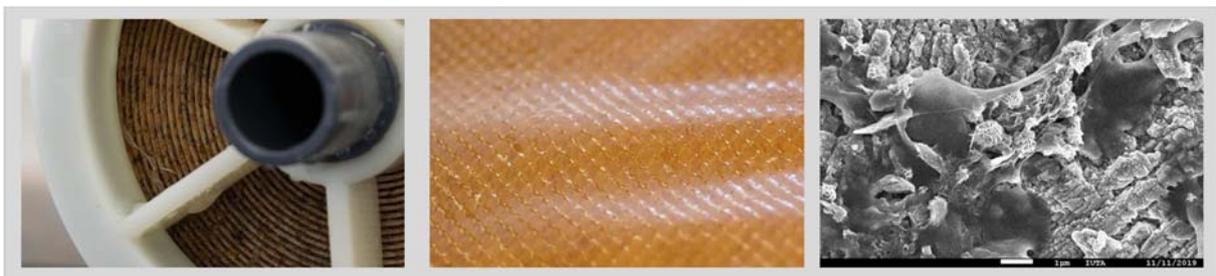


Abbildung 17. Beispiel für manganhaltiges Fouling

- Tonerden/ Mineralien (Aluminiumsilikate)

Tonerden und Mineralien sowie im Boden vorkommende, feine Bestandteile können bei Grundwasser und Oberflächengewässern eine maßgebliche Rolle spielen [Turner, 2019].

Insbesondere bei der Entnahme von Grundwasser (Brunnenwasser, engl. well water) können Schwankungen des Grundwasserspiegels den Gehalt an ungelösten Bodenbestandteilen beeinflussen.

Durch eine geeignete Filtrationsstufe werden diese Bodenbestandteile vor der Umkehrosmostufe abgetrennt. Sind die Bodenbestandteile besonders klein, reicht eine Multimediafiltration nicht aus und es muss eine Ultrafiltrationsstufe davor geschaltet werden.

Bei dieser Problematik spielen jahreszeitlich bedingte schwankende Grundwasserspiegel eine Rolle, die zu einem vermehrten Eintrag von Partikeln führen können.

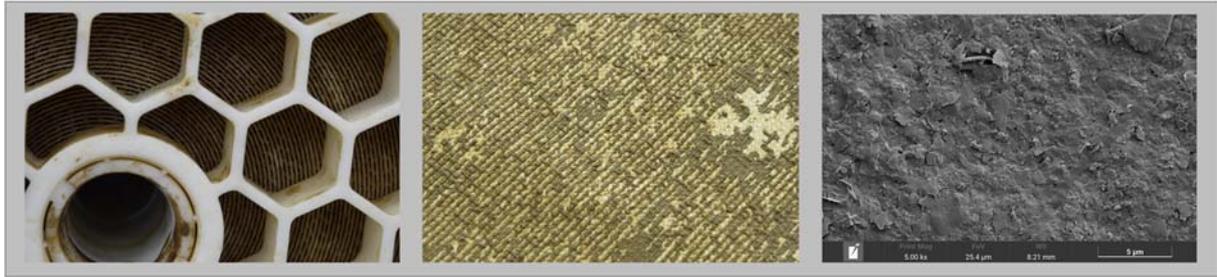


Abbildung 18. Beispiel für Fouling mit hohem Aluminiumsilikatanteil

- Algen

Algen können bei Meerwasser, aber auch Brackwasser aus Flussmündungen oder Oberflächengewässern wie Seen und Flüssen eine Rolle spielen. Algenfouling ist vor allem saisonal sehr unterschiedlich und stark von meteorologischen Einflüssen abhängig. Daher ist die Vorhersage sowie die Foulingvermeidung schwierig.



Abbildung 19. Beispiel für durch hohen Organik- und Algenanteil im Wasser entstandenes Fouling

- Organisches Fouling und Biofouling

Biofouling wird durch Adhäsion von lebenden Mikroorganismen an der Membranoberfläche erzeugt, wo sie einen Biofilm bilden können. Organisches Fouling kombiniert Ablagerung, Reaktion und Interaktion von hochmolekularen, organischen Inhaltsstoffen, wie natürlich vorkommende organische Wasserinhaltsstoffe (NOM- natural organic matter) und transparente langkettige Polymere und Partikel (TEP-transparent exopolymer particles oder EPS-exopolymeric substances) [El Batouti 2022].

NOM sind organische Inhaltsstoffe wie z.B. Huminsäure oder Fulvinsäure, die in natürlichen Gewässern vorkommen. Sie können im Zusammenspiel mit Mikroorganismen oder auch allein organisches Fouling auf der Membran erzeugen.

Unter TEP werden langkettige Polymere von Aminozuckern und Polysacchariden verstanden. TEP können in natürlichen Gewässern durch die Zersetzung von Zellbestandteilen oder durch nicht-biologische Bildung aus im Wasser vorkommenden Vorstufen (Pre-Cursor) entstehen [Berman 2011].



Abbildung 20. Beispiel für überwiegend organisches Fouling

Vorbehandlungsstufe (hoch)

Die Vorbehandlungsstufe wird angepasst an die Wasseranalyse ausgelegt. Bei schwankenden Wasserqualitäten können Vorbehandlungsschritte möglicherweise nicht wie ausgelegt wirken, wodurch es zu einem Einspülen von foulingbildenden Wasserinhaltsstoffen kommen kann.

Darüber hinaus beeinflussen der Betrieb und die Wartung der Vorbehandlungsanlagen die Zuführung zur Umkehrosmose. Werden Filter z.B. in zu großen Abständen kontrolliert und damit „Überfahren“ oder kommt es zu einem Durchbruch in der Vorbehandlungsstufe können plötzlich hohe Partikelfractionen in die Umkehrosmosestufe gelangen. Diese Fallbeispiele geschehen nicht im regulären Betrieb, sondern als Störfall und können daher im Regelfall nicht vorhergesehen werden. Deshalb können durch solche Ereignisse plötzlich signifikante Belastungen durch Fouling auf den Membranmodulen hervorgerufen werden.

Betriebsweise (mittel bis hoch)

Je nach Anwendung und Einsatzzweck werden Umkehrosmoseanlagen kontinuierlich oder intermittierend betrieben. Bei einem intermittierenden Betrieb besteht durch Anfahrvorgänge die erhöhte Gefahr, dass in Totzonen angesammelte Partikel oder gewachsene Foulingschichten auf die Membran gespült werden können.

Modulkonfiguration und Anlagenausbeute (mittel)

Die Anlagenausbeute beschreibt das Verhältnis von Permeatvolumenstrom zu Feedvolumenstrom über die gesamte Anlage. Die Anlagenausbeute kann über die Modulkonfiguration und die Regelung der Konzentratrückführung beeinflusst werden.

Durch die Anlagenausbeute wird so auch der Aufkonzentrierungsgrad über die Anlage bestimmt. Da sich partikuläres Fouling i.d.R. im vorderen Bereich der Anlage an der Membran absetzt, hat die Modulkonstruktion eine untergeordnete Rolle auf die Foulingbildung.

Reinigungsintervalle und verwendete Reinigungsmittel (niedrig)

Die Durchführung von Reinigungen kann Foulingbildung dahingehend beeinflussen, dass eventuell nur eine Teilabreinigung erfolgt und sich auf einer vorhandenen Belagsschicht Partikel bevorzugt anlagern.

Chemikaliendosierung (mittel)

In Umkehrosmoseanlagen werden Zusatzstoffe verwendet, um Scaling und Fouling auf der Membran zu vermeiden bzw. die Effekte zu mindern. Zum Einsatz kommen oft sogenannte

Antiscalantien, um Ausfällungen von anorganischen Verbindungen auf der Membran zu verhindern. Biozide werden eingesetzt, um Biofouling zu reduzieren.

Während der Vorbehandlung werden häufig Flockungshilfsmittel eingesetzt, um mögliche Störstoffe mit Hilfe von Filtration vor der Umkehrosmose abzutrennen. Gelangen diese Substanzen auf die Membranoberfläche, kann sich dadurch die Ladung und die Rauheit der Oberfläche verändern, so dass dadurch ein Anlagern von Partikeln an die Membranoberfläche begünstigt wird.

Flux und Überströmung (hoch)

Der Flux beschreibt die Permeatproduktion in Bezug auf die aktive Membranfläche und wird im Wesentlichen durch die Membraneigenschaften sowie den Druck in Abhängigkeit des osmotischen Drucks und der Temperatur beeinflusst. Durch einen erhöhten Permeatfluss durch die Membran erhöht sich der konvektive Massentransfer in Richtung Membran. Die Überströmungsgeschwindigkeit über die Membranoberfläche beeinflusst ebenfalls die Ablagerung von Partikeln [Hoek 2003].

Wahl des Membranmoduls (mittel)

Die Wahl des Membranmoduls und der Oberflächenbeschaffenheit kann einen Einfluss auf die Foulingbildung haben. Von den Membranherstellern werden sog. Low-Fouling-Module mit speziellen Anti-Foulingbeschichtungen angeboten, die zum einen die Oberflächenmorphologie, Oberflächenladung oder die Hydrophobie der Membran beeinflussen. Das Moduldesign, inklusive Spacergeometrie, beeinflusst ebenfalls das Foulingverhalten. Wie groß der Einfluss durch die Wahl des Membranmoduls ist, insbesondere bei einem hohen Aufkommen von Foulingbildnern, kann nur schwer abgeschätzt werden.

Membranmonitoring und Sensorik (mittel bis hoch)

Mit einer kontinuierlichen Überwachung der Membranleistung, insbesondere des Permeatflusses sowie des Differenzdruckes über die Membranlänge können Foulingprozesse in der UO-Anlage detektiert werden. Mit dieser Methode kann nur bereits auf der Membran entstandenes Fouling detektiert werden.

Die Messung der Trübung, der Partikellast oder des SDI/MFI können einen Hinweis auf die Veränderung des Zulaufwassers geben. Das Potential für die Foulingvermeidung auf Basis geeigneter Online-Messtechnik wird somit als hoch eingeschätzt.

3.6 Arbeitspaket IUTA-02: Prozessanpassungen und Maßnahmen

Dieses Arbeitspaket beinhaltet Literaturrecherchen, Labor- und Technikumsversuche mit dem Ziel geeignete Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Fouling zu erarbeiten.

3.6.1 Durchgeführte Arbeiten

Für in den betrachteten Anwendungen besonders relevante Beläge wurden an realen Proben die üblicherweise angewendeten Reinigungsprozeduren untersucht. Alternative Reinigungsmethoden sowie Möglichkeiten der Prozessanpassungen wurden auf Basis von

Literaturrecherchen, persönlichen Gesprächen mit Anwendern sowie Labor- und Technikumsversuchen erarbeitet.

Aufbauend auf den Untersuchungsergebnissen wurden Handlungsoptionen entwickelt und ein Maßnahmenkatalog erstellt.

3.6.2 Erzielte Ergebnisse der Reinigungsversuche

Es wurden Reinigungsversuche mit in realen Anwendungen erzeugten Belägen und im Labormaßstab definiert erzeugten Belägen durchgeführt. Es wurden die von den Membranherstellern empfohlenen Reinigungskemikalien eingesetzt. Die Untersuchungen wurden als DIP-Test im Labormaßstab mit unterschiedlichen Einwirkdauern, unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Reinigungslösungen durchgeführt. Als Reinigungslösungen wurde Zitronensäure mit pH 2, NaOH mit pH 12, SDS+ NaOH bei pH 12 und HCl mit pH 2 eingesetzt.

In Abbildung 21 sind exemplarische Ergebnisse der Reinigungsversuche nach einer zweistufigen Behandlung mit NaOH bei pH 12 und Citronensäure bei pH 2 dargestellt. Diese Vorgehensweise entspricht der üblichen Vorgehensweise ohne Kenntnisse der Belagzusammensetzung.

Bei den meisten der Beläge zeigte die Reinigung nur eine geringe oder gar keine sichtbare Wirkung. Bei überwiegend calciumhaltigen Belägen (Probe 1 und Probe 3) ist ein deutlicher Reinigungserfolg zu erkennen. Bei den Mischbelägen mit hohen Gehalten an Silizium und Aluminium (Probe 2 und Probe 6) und überwiegend organischen Belägen (Probe 5) sind keine signifikanten, visuell sichtbaren Veränderungen der Probe vor und nach der Reinigung zu erkennen.

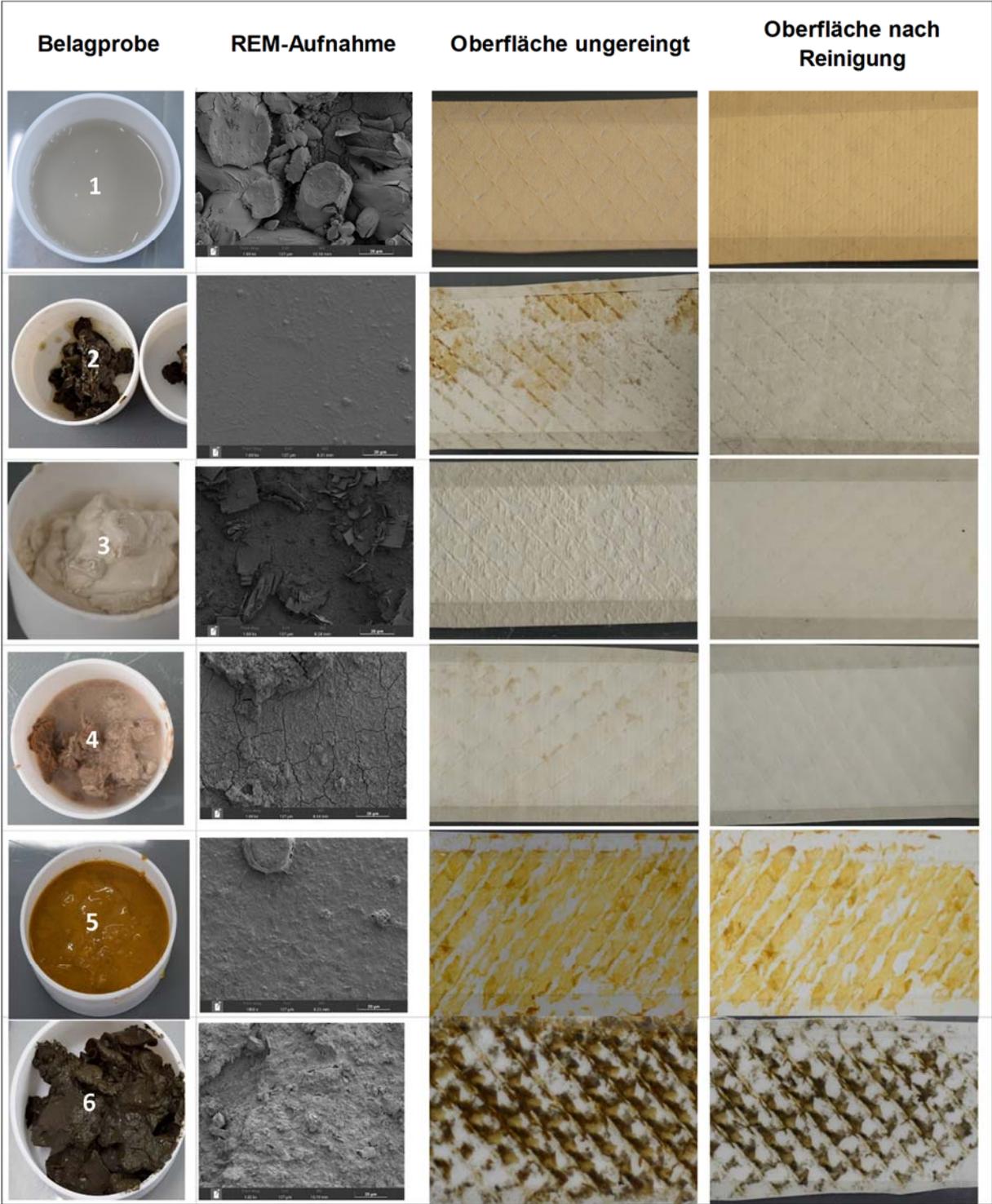


Abbildung 21. Exemplarische Ergebnisse für die Reinigungsversuche

3.6.3 Erzielte Ergebnisse Handlungsoptionen

Die möglichen Maßnahmen wurden in Prozessanpassungen und Optimierungen in Hinblick auf die Reinigung unterteilt.

Prozessanpassungen

- Überströmung erhöhen
- Anlagenausbeute reduzieren, z.B. durch
 - Reduzierung der Konzentratrückführung
 - Rückführen eines Teilstroms des Permeats
- kontinuierliche Fahrweise statt intermittierend
- Spülgänge mit Umkehrosmose-Permeat integrieren
- zeitweise Rohwasserkonzentration verringern durch Verdünnung

Optimierungen hinsichtlich der Reinigung

- frühzeitige Reinigung oder Spülgänge (z.B. nach Sensorsignal)
- Reinigung angepasst an vermutete Fouling-/Scalingzusammensetzung
- Verwendung Enzymatische Reiniger
- Entwicklung und Anwendung innovativer Reinigungsverfahren
 - mechanische Reinigung durch Eindüsen von Luftblasen (Microbubbling) [Wilson, 2013], [Dayarathne, 2017]
 - „NADES“- Natural deep eutectic solvents [Nava-Ocampo, 2021]

3.7 Arbeitspaket IUTA-04: Entwicklung eines Test szenarios zur Überprüfung der Analyse methode und der zugehörigen Maßnahmen

In diesem Arbeitspaket wurden Testfoulants identifiziert und geeignete Prozessbedingungen erarbeitet.

3.7.1 Durchgeführte Arbeiten

Für unterschiedliche Entsalzungsanwendungen und unterschiedliche Rohwasserquellen wurden exemplarische Testfoulants ausgewählt und mögliche Test szenarien und Versuchsdurchführungen betrachtet. Es wurden Vorgehensweise entwickelt und die Prozessbedingungen festgelegt.

3.7.2 Erzielte Ergebnisse

Versuchsanlage

Es wurde eine Versuchsanlage (Abbildung 22 und Abbildung 23) mit zwei Testzellen für Membrancoupons für die Versuche und zur Sensoreinbringung ausgewählt. In der Versuchsanlage wird die Versuchslösung im Kreislauf geführt. Durch die eingebaute Messtechnik können beide Testzellen separat bilanziert werden, wodurch eine Zweifachbestimmung ermöglicht wird. In dem temperierten Vorlagebehälter kann die flexible Dosierung von Foulingsubstanzen und Chemikalien zur pH-Justierung erfolgen.

Mit Hilfe einer Schlauchpumpe erfolgt eine Teilstromentnahme aus dem Vorlagebehälter in den Partikelsensor. Der im Partikelsensor vermessene Teilstrom wird nach der Messung wieder in den Tank zurückgeführt. Über eine Probenahmestelle im Zulauf zu den Messzellen erfolgt die Entnahme einer Teilprobe für die Trübungsmessung.

Die Datenerfassung der Betriebsdaten erfolgt über die integrierte Anlagensteuerung und über das Programm DasyLab. Die Datenerfassung im Partikelsensor erfolgt über die integrierte SPS.

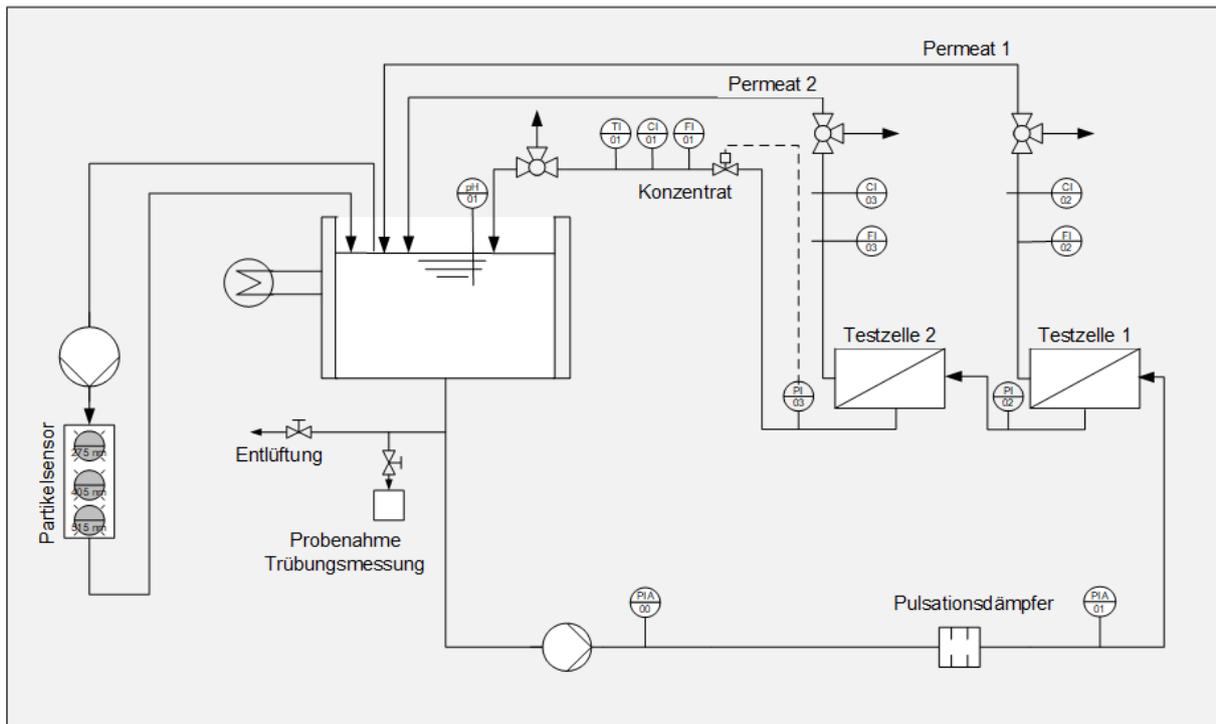


Abbildung 22. Prinzipskizze der Versuchsanlage



Abbildung 23. Sensorsystem an der Versuchsanlage

Die Vorteile bei der Nutzung der Membrancouponsanlage gegenüber einer Pilotanlage im 2,5 Zoll oder 4 Zoll-Maßstab liegen dabei in dem kleinen Versuchsvolumen und der kleinen Membranfläche. Das gibt die Möglichkeit mehrere Testfoulants zu untersuchen. Es können dabei vergleichende Versuche mit sehr definiert einstellbaren Prozessbedingungen durchgeführt werden. Die Beeinflussung durch Todvolumina in der Anlage oder anlagenbedingte Prozessschwankungen während der Versuchsdauer wird mit der Nutzung dieser Versuchsanlage minimiert.

Auswahl der Modellfoulants

Die Auswahl der Modellfoulants und der jeweiligen Konzentrationen erfolgte auf Basis von Literaturrecherchen. Es wurden vier prinzipielle Modellsysteme ausgearbeitet.

1. Modellsystem Bodenbestandteile mit partikulären und kolloidalen Bestandteilen
 - a. monodisperse Siliziumoxidpartikel mit jeweils unterschiedlichen Partikelgrößen
 - b. Siliziumoxid-Partikel (pyrogene Kieselsäure) mit einer mittleren Partikelgröße von 120 nm
 - c. Aluminiumoxidpartikel
2. Modellsystem organische, teils gelöste, teils ungelöste Bestandteile natürlicher Gewässer (Natural Organic Matter-NOM)
 - a. Huminsäure mit unterschiedlichen Filtrationsstufen
 - b. Blumenerdeextrakt mit unterschiedlichen Filtrationsstufen
 - c. Algen
3. Modellsystem „Biofouling“ durch exopolymere Substanzen
 - a. Bowinum Serumalbumin (BSA)
 - b. Natriumalginat
4. Modellsystem für Eisen- und Manganfouling

Innerhalb des Projekts wurden keine Sensormessungen an den Modellsystemen 4 und 2 durchgeführt. Diese Foulingarten treten oft gekoppelt mit anderem Fouling z.B. organischem Fouling oder Silikatfouling auf.

Versuchsparameter für die CrossFlow-Versuche

Für das Modellsystem 1 - kolloidale Bodenbestandteile wurden unterschiedliche Partikelsysteme vermessen. Bei diesem Partikelsystem wurden Foulingversuche im CrossFlow-Betrieb und Sensormessungen unter variierten Bedingungen unabhängig voneinander durchgeführt. Die Versuchsergebnisse wurden miteinander verglichen und bewertet.

Für drei ausgewählte organische Foulants (Huminsäure, Blumenerdeextrakt und Natriumalginat) wurde ein CrossFlow-Versuch mit schrittweiser Aufkonzentrierung des Foulants im Zulaufwasser konzipiert.

Die Versuche wurden mit einer Hintergrundmatrix mit NaCl-Ionen und einer Konzentration von 600 mg/l durchgeführt. Es wurde ein Volumenstrom von 30 l/h und eine Temperatur von 25°C eingestellt. Die initiale Filtratleistung wurde auf 45 l/h eingestellt. Dadurch variierte der Zulaufdruck von Versuch zu Versuch. Der pH-Wert stellte sich entsprechend der verwendeten Stammlösungen für die jeweiligen Modellfoulants ein und wurde teilweise während der Versuchsdurchführung nachjustiert.

Jeder Versuchslauf bestand aus einem Leistungstest mit der unbehandelten Membran, dem Foulingversuch mit stufenweiser Erhöhung der Konzentrationen und einem Leistungstest mit der gefoulten Membran. In Tabelle 1 sind die Versuchsbedingungen für die jeweiligen Modellfoulants aufgelistet.

Tabelle 1. Versuchsbedingungen für CrossFlow-Versuche mit schrittweiser Konzentrationserhöhung

Foulant	pH-Wert	Konzentrationen	Druck
Huminsäure	5,7 – 6,0	5 mg/l, 15 mg/l, 29 mg/l, 49 mg/l, (73 mg/l)	14,2 bar
BE-Extrakt	5,5 - 8,3	10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l, 40 mg/l, 60 mg/l	12,3 bar
Alginat	6,0 - 7,2	50 mg/l, 200 mg/l, 800 mg/l	12,7 bar

Versuchsauswertung und Bewertungskriterien

Für die Bewertung der Versuchsergebnisse wurden folgende Prozessgrößen und Messwerte betrachtet:

- Relative Änderung der Filtrateleistung als Indikator für den foulinginduzierten Leistungsabfall
 - Während des Foulingversuchs
 - Zwischen den Leistungstests vor und nach dem Foulingversuch
- Trübung
- Auf einen Meter optische Weglänge normierte Extinktion bei den drei Wellenlängen 275 nm, 405 nm, 515 nm

3.8 Arbeitspaket IUTA-RPTU-05: Überprüfung der Inline-Messung an einer RO-Anlage im Technikumsmaßstab

Dieses AP umfasst die Messung von Modellfoulants im Kontext der Belagbildung auf der Membran.

3.8.1 Durchgeführte Arbeiten

Es wurden ausgewählte Modellfoulants in relevanten Konzentrationsbereichen mit dem Sensor in einem Laboraufbau gemessen. Dabei wurden für die jeweiligen Modellfoulants relevante Fragestellungen betrachtet.

Darüberhinaus wurden CrossFlow-Versuche entsprechend der in AP IUTA-04 erarbeiteten Versuchsbedingungen durchgeführt. Im Ergebnisteil werden die Ergebnisse den Modellsystemen zugeordnet dargestellt.

3.8.2 Erzielte Ergebnisse

Modellsystem kolloidales Silizium

Mit dem Modellsystem „Kolloidales Silizium“ wurden Labormessungen zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes durchgeführt. Aus der Literatur und vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass zweiwertige Ionen sowie eine pH-Wert-Änderung die Partikelsuspension destabilisieren und Foulingbildung begünstigen.

Mit einer industriell hergestellten Partikelsuspension von Siliziumpartikeln (Aerosil) mit einer mittleren Partikelgröße von 120 nm wurden verdünnte Suspensionen im Konzentrationsbereich zwischen 15 mg/l und 260 mg/l gemessen. Als Matrixionen wurde eine Lösung mit CaCl_2 -Ionen stellvertretend für zweiwertige Ionen angesetzt.

In Abbildung 24 sind die normierten Extinktionen für die drei Sensoren für Suspensionen mit einem pH-Wert von 7 und Suspensionen mit einem pH-Wert von 9 dargestellt. Mit den Detektoren in den Wellenlängenbereichen 405 nm und 515 nm ist ein linearer Verlauf in Abhängigkeit der Partikelkonzentration für die Suspension bei pH 7 zu erkennen. Bei einer Anpassung des pH-Werts auf 9 ist eine Veränderung des Messsignals bei einer hohen Partikelkonzentration von 260 mg/l zu sehen. Dieses nichtlineare Verhalten könnte durch Mehrfachstreuungseffekte der Agglomerate oder auf die Breite der Partikelgrößenverteilung zurückzuführen sein.

Bei Betrachtung der in Abbildung 25 dargestellten Trübungsmessung im selben Konzentrationsbereich ist ein linearer Verlauf sowohl bei pH 7 als auch pH 9 erkennbar. Die Abweichung zur Extinktionsmessung könnte ebenfalls durch das unterschiedliche Messprinzip der Trübungsmessung, Seitwärts- statt Durchlichtmessung, erklärt werden.

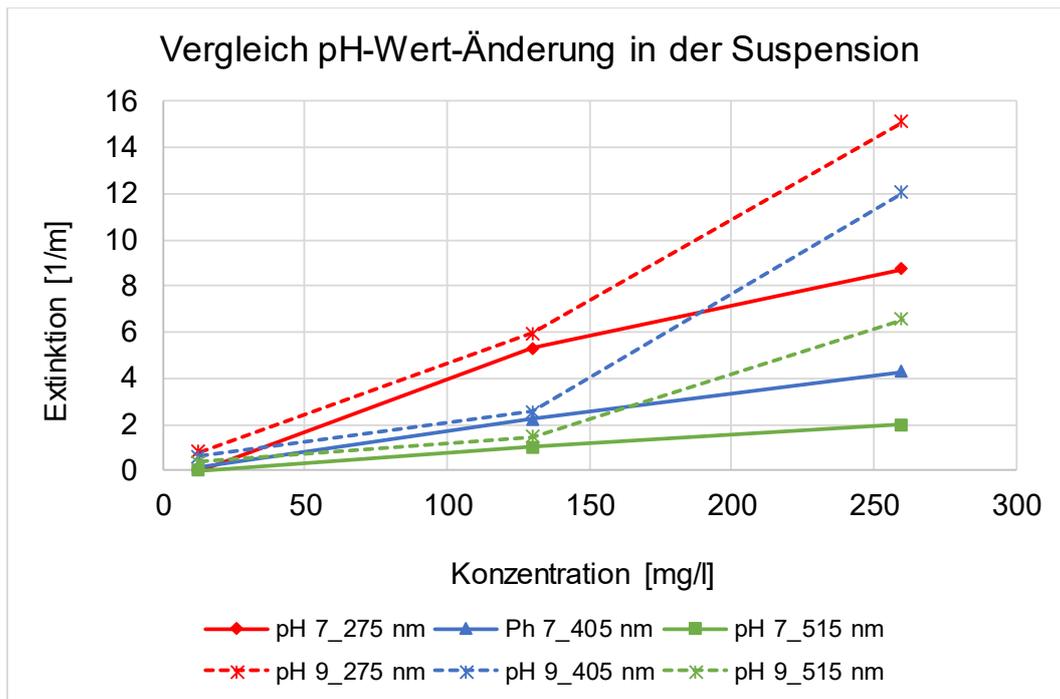


Abbildung 24. Extinktion für die SiO₂-Suspension bei unterschiedlichen pH-Werten

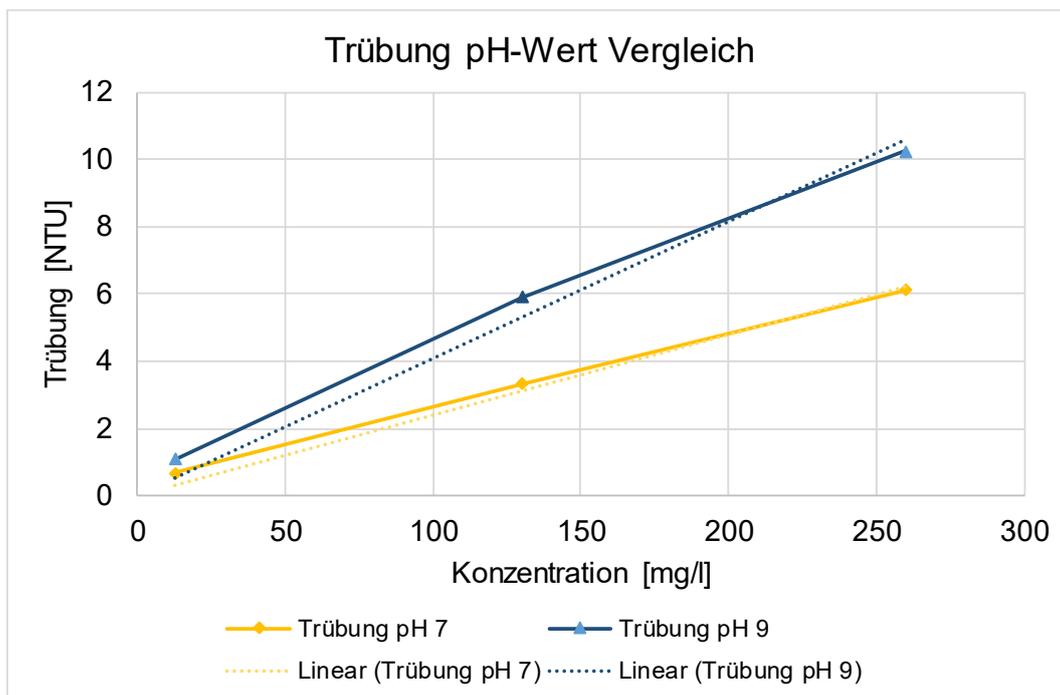


Abbildung 25. Trübungsmessung für pH-Wert 7 und pH-Wert 9

Abbildung 26 stellt den Verlauf der Filtratleistung für die Partikelsuspension mit einer SiO₂-Konzentration von 260 mg/l bei unterschiedlichen pH-Werten dar.

Über die Versuchsdauer von 20 h ist ein deutlicher Unterschied in der relativen Filtratleistung in Abhängigkeit des eingestellten pH-Werts zu erkennen. Ein hoher pH-Wert kann durch Destabilisation der Suspension den Foulingprozess begünstigen wie bereits in AP IUTA-01 beschrieben.

Es ist zu erkennen, dass bei hohen pH-Werten, also erhöhter Agglomeration, die Filtratleistung in Zelle 2 stärker reduziert ist, als in Zelle 1. Die Unterschiede zwischen Testzelle 1 und 2 liegen in ihrem Feedvolumenstrom. Durch die Reihenschaltung wird das Retentat aus Zelle 1 als Feed der Zelle 2 zugeführt. Der Feedvolumenstrom und damit die Überströmung ist in Zelle 2 bei annähernd gleichem Transmembrandruck kleiner als in Zelle 1. Dadurch können dort auch größere Partikel zur Filterkuchenbildung beitragen.

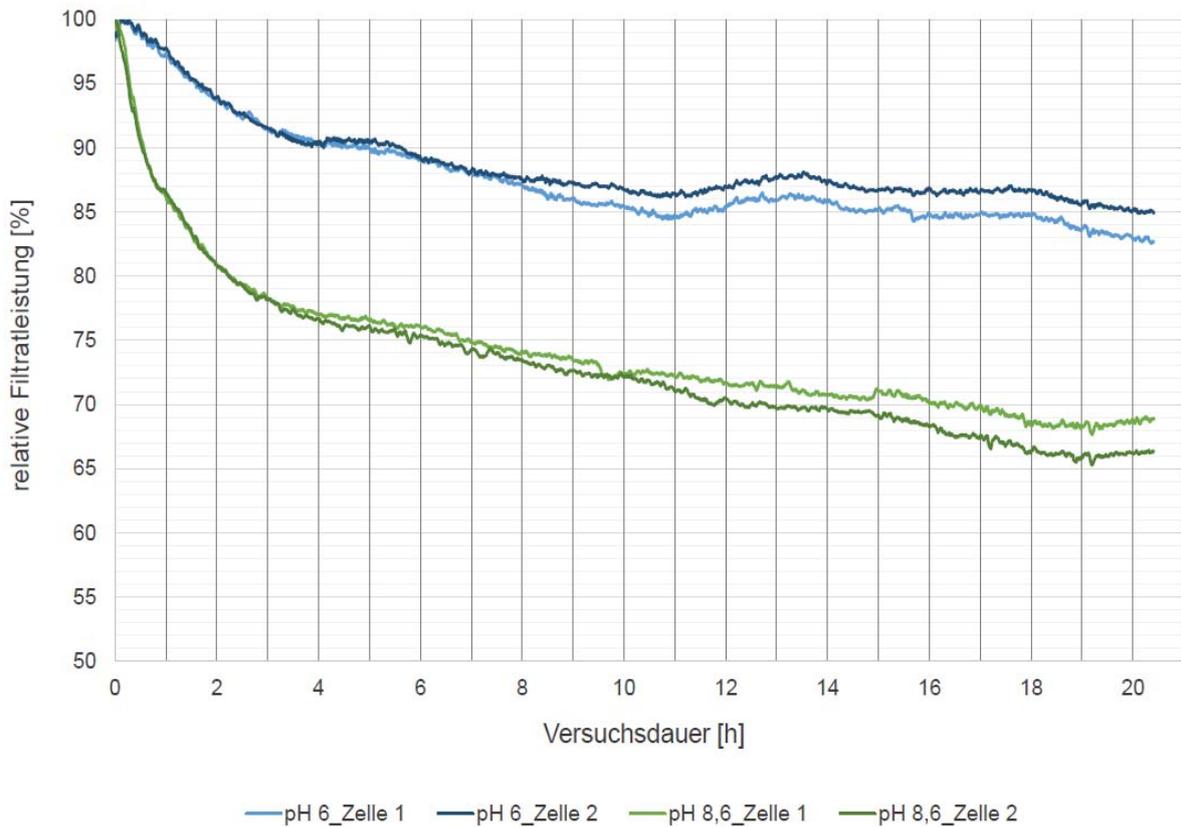


Abbildung 26. Relative Filtratleistung für eine SiO₂-Versuchslösung (260 mg/l) mit bei unterschiedlichen pH-Werten für Zelle 1 und Zelle 2

Zusammenfassung Modellsystem „Kolloidales Silizium“:

- Der pH-Wert hat einen Einfluss auf die Stabilität, bzw. Agglomerationsneigung der Suspension. Die Änderungen der Stabilität der Suspension konnten mit dem Sensor detektiert werden.
- Eine Erhöhung des pH-Werts über einen Schwellwert von 8,6 zeigt eine deutliche Verringerung der relativen Filtratleistung.
- Mit der Sensormessung werden vor allem in hohen Konzentrationsbereichen die durch eine pH Änderung hervorgerufenen Veränderungen der SiO₂ Suspension messtechnisch erfasst.
- Die Sensormessung kann frühzeitig Systemänderungen im Betrieb von UO-Anlagen, insbesondere bei hohen Konzentrationen, erfassen.

Modellfoulant Huminsäure

Bei diesem Modellfoulant spielt nicht nur die absolute Konzentration, sondern auch die Partikelgröße eine maßgebliche Rolle. Diese wird im Umkehrosioseprozess durch die Vorbehandlungsstufe beeinflusst. Da üblicherweise eine Vorbehandlung durch Filtration erfolgt, wurde eine Filtration der Huminsäure-Stammlösung mit einer Trenngrenze von 2 µm durchgeführt. Dabei wurde die Feststoff-Konzentration um ca. 50% reduziert und die Partikelgrößenverteilung hin zu kleineren Partikeln verändert.

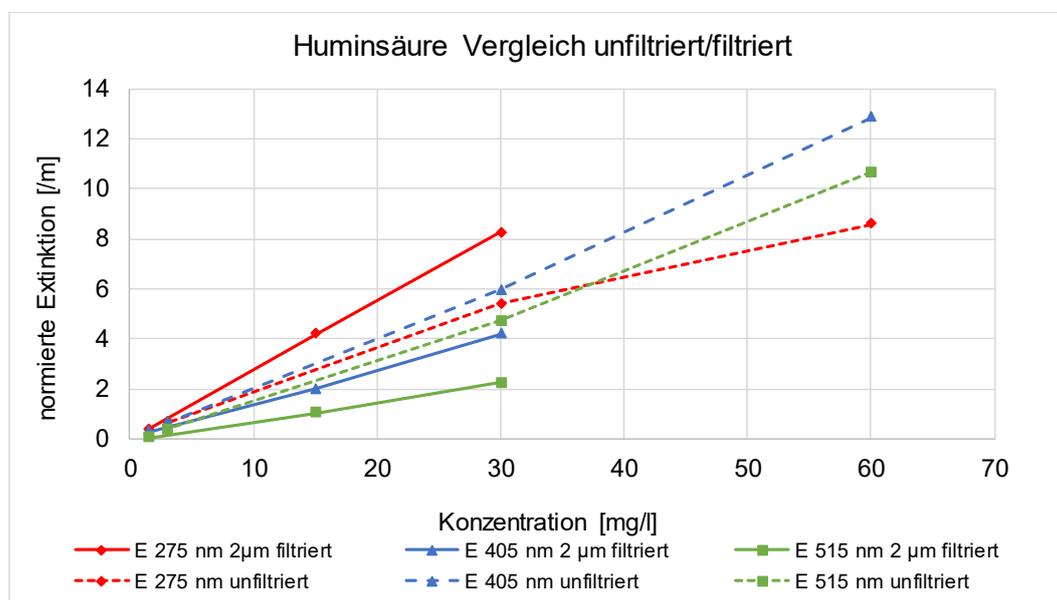


Abbildung 27. Vergleich der Extinktionen mit filtrierten und unfiltrierten Huminsäurelösungen

Bei der Auswertung der Messergebnisse ist zu erkennen, dass die drei Sensoren unterschiedliche Veränderungen zeigen. Die normierte Extinktion ist bei dem UV-Sensor mit 275 nm in der filtrierten Lösung höher als in der unfiltrierten Lösung. Bei den Sensoren mit Wellenlängen von 405 nm und 515 nm sind die Extinktionen in der filtrierten Lösung niedriger als in der unfiltrierten Lösung.

Bei den CrossFlow-Versuchen mit Huminsäure wurde die Konzentration von 5 mg/l auf 49 mg/l über eine Versuchsdauer von 3,5 Stunden stufenweise angehoben. Zur Einstellung der Konzentration wurde eine mit 2 µm filtrierte Stammlösung in die Versuchslösung dosiert.

In Abbildung 28 sind die relative Filtratleistung nach jeweiliger Erhöhung der Konzentration an Huminsäure sowie die normierten Extinktionen für die Sensoren 405 nm und 515 nm dargestellt.

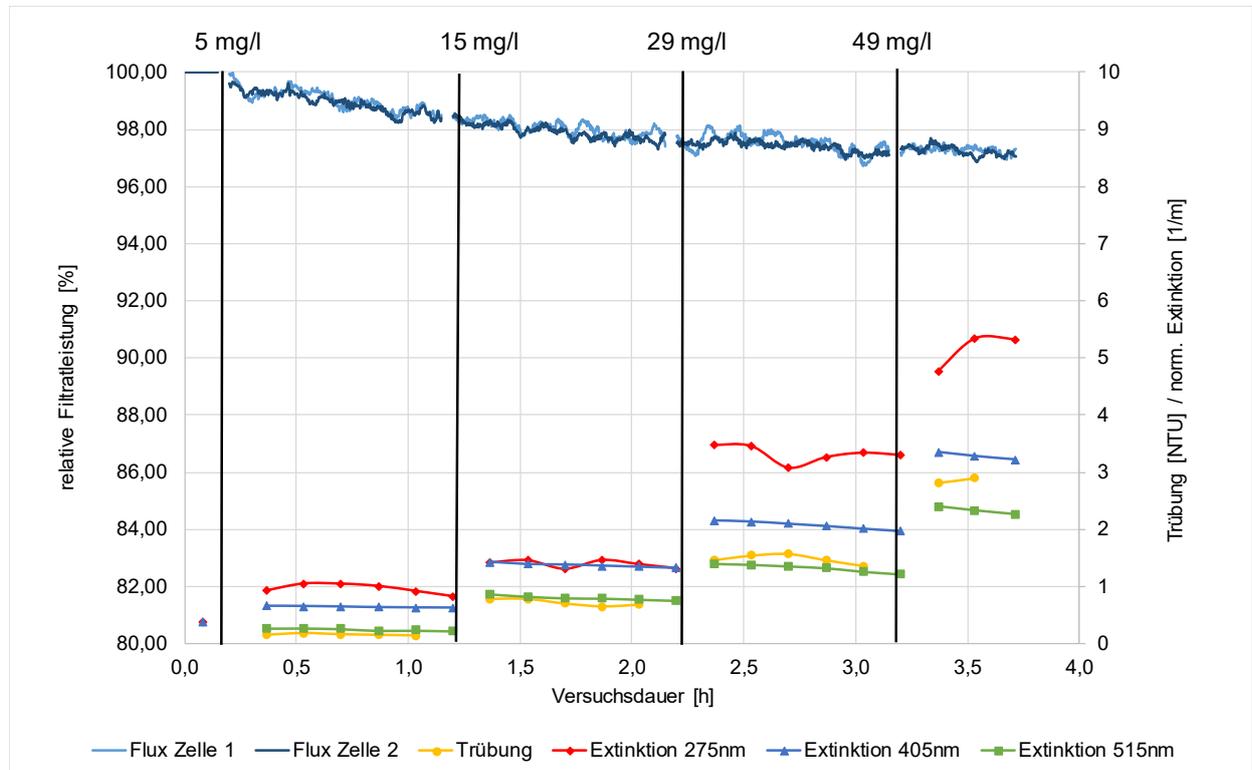


Abbildung 28. Relative Filtratleistung und Messwerte des Partikelsensors und Trübungsmessung

Es ist eine geringfügige Abnahme der Filtratleistung über die Versuchsdauer zu erkennen. Zwischen der Konzentration von 29 mg/l und der Konzentration von 49 mg/l ist keine signifikante Veränderung der Filtratleistung festzustellen. Das könnte an der Ausbildung einer hydrogelartigen Deckschicht mit geringem Durchströmungswiderstand liegen, wodurch die Deckschichtbildung nicht unmittelbar am Filtratfluss erkannt werden kann.

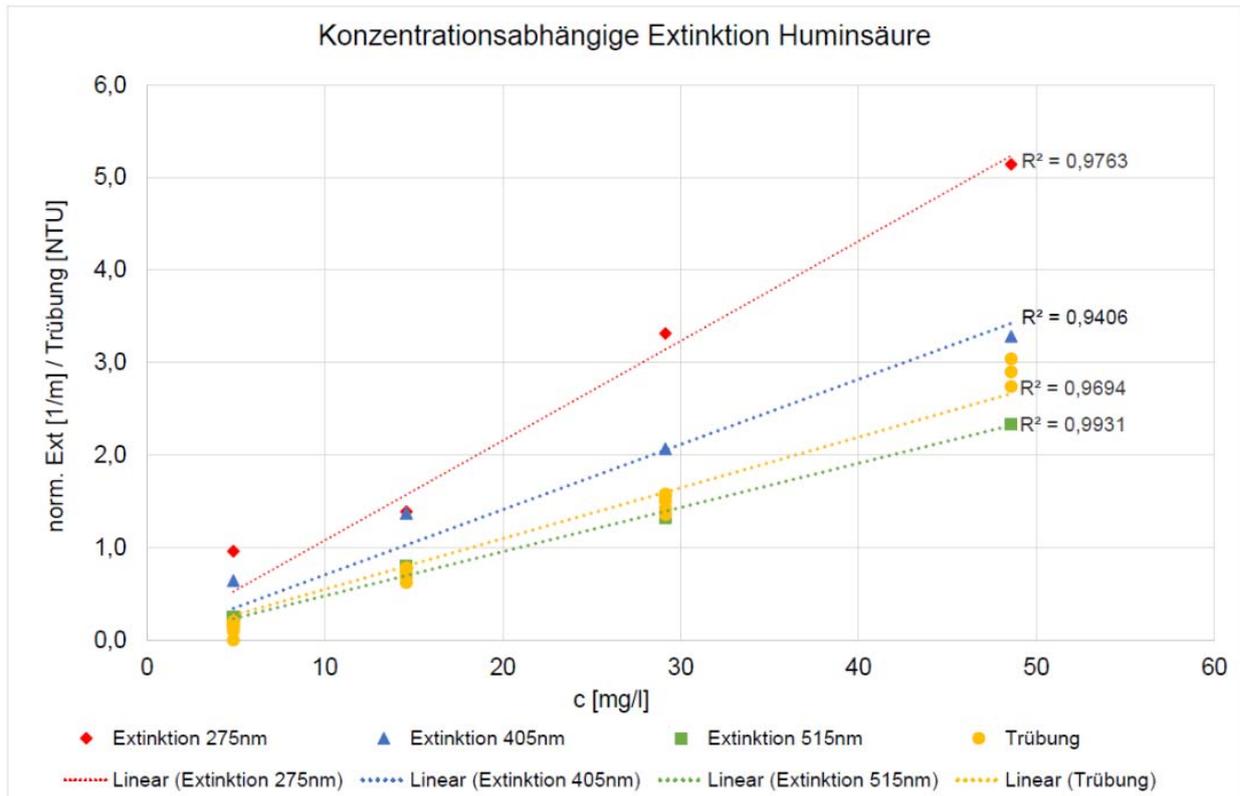


Abbildung 29. Aufgenommene Mittelwerte für die normierte Extinktion und die Trübung in Abhängigkeit der eingestellten Huminsäurekonzentration

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse für die gemittelten normierten Extinktionen für alle drei Wellenlängen sowie für die Trübung dargestellt.

Alle Messgrößen zeigen in dem gewählten Konzentrationsbereich einen linearen Verlauf. Bei dem Detektor mit 405 nm wurden die größten Schwankungen während der Messung und die größten Abweichungen vom linearen Verlauf festgestellt.

In Abbildung 30 ist die Membranprobe nach dem Foulingversuch abgebildet. Es ist zu erkennen, dass ein deutliches Fouling auf der Membranoberfläche stattgefunden hat.



Abbildung 30. Membranprobe nach Foulingversuch mit Huminsäure

Zusammenfassung Huminsäure

- Es ist ein linearer Zusammenhang zwischen den Extinktion- und Trübungssensorsignalen und der Konzentration im Bereich zwischen 0 – 60 mg/l für filtrierte Systeme mit Huminsäure zu erkennen.
- Die Veränderung der Partikelgrößenverteilung durch Filtration bewirkt entgegengesetzte Veränderungen der Sensorsignale in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen. Für die Aufklärung der verantwortlichen Mechanismen müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.
- Es wurde eine geringe Reduktion der Filtratleistung bei sichtbarem Fouling auf der Membran festgestellt.

Anwendungsmöglichkeiten:

- Anwendbar bei Veränderungen, die noch keine signifikante Änderung des Permeatflusses bewirken → als Frühwarnsystem
- Anwendbar bei plötzlichen Veränderungen der Rohwasserressource
- Anwendbar bei störfallinduzierten Konzentrations- und Partikelveränderungen, z.B.: Filterdurchbruch bei der Vorbehandlung.

Modellfoulant Blumenerde-Extrakt

Das Modellfoulant Blumenerde-Extrakt wurde durch die Extraktion mit Natronlauge aus einer kommerziell erhältlichen Blumenerde erzeugt. Die überschüssigen ungelösten, groben Bestandteile wurden mittels Filtration entfernt. Das Modellfoulant besteht aus langkettigen und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, Huminstoffen und Biopolymeren.

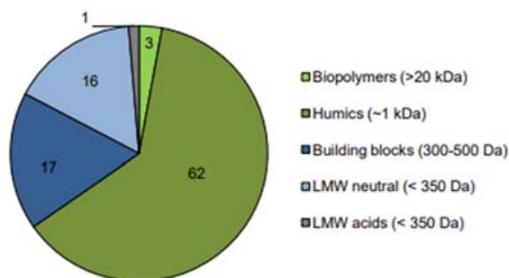


Abbildung 31. Exemplarische Zusammensetzung des verwendeten Blumenerde-Extrakts [Quilitzsch, 2015]

Mit der in Abbildung 32 dargestellten Transmission sind die Grenzen der Sensormessung mit den aktuell gewählten Weglängen erkennbar. Bereits bei Konzentrationen von 30 mg/l sind die Sensoren bei den Wellenlängen 405 nm und 515 nm an der unteren Messgrenze.

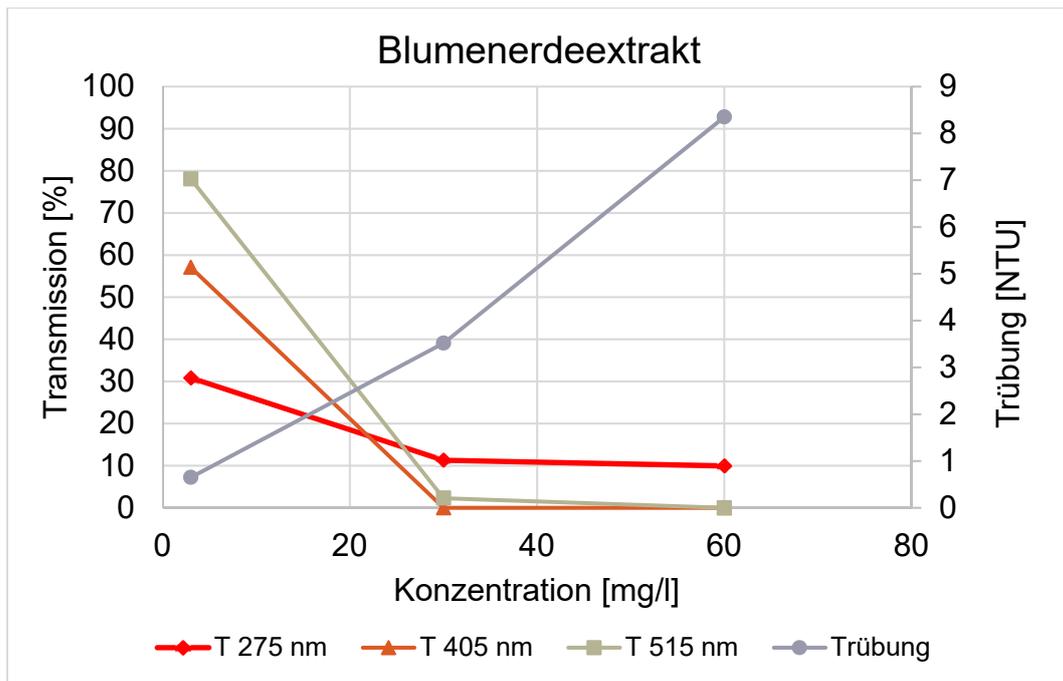


Abbildung 32. Transmission für BE-Extrakt im Konzentrationsbereich 5 bis 60 mg/l

Der in Abbildung 33 während der CrossFlow-Versuche aufgenommene Verlauf der relativen Filtratleistung (Flux) zeigte bei dem Versuch mit Blumenerde-Extrakt im Vergleich zu anderen Messungen starke Schwankungen. Die Sensormessung konnte durch einen elektrischen Fehler im Messsystem erst nach der zweiten Konzentrationserhöhung durchgeführt werden. Insbesondere für die Sensormessung im UV-Bereich (275 nm) sind sehr starke Schwankungen der Messwerte zu erkennen.

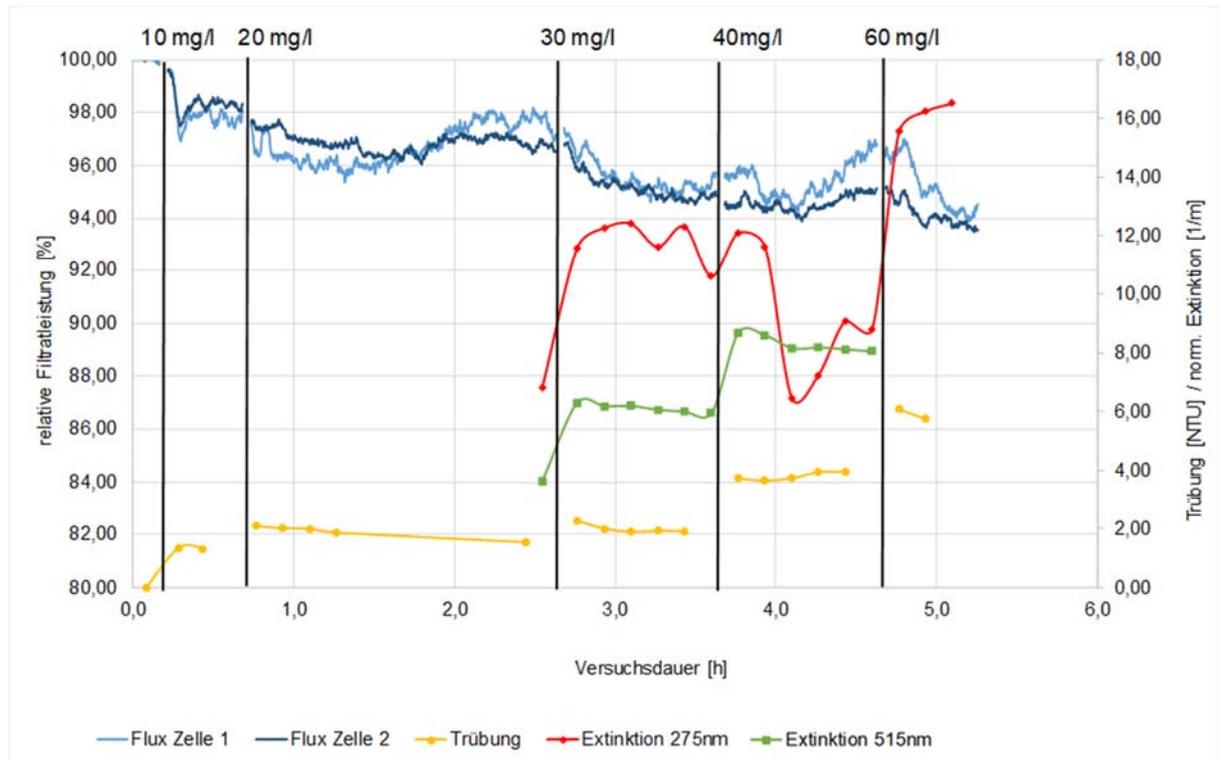


Abbildung 33. Relative Filtrateistung und Messwerte des Partikelsensors und der Trübungsmessung für BE-Extrakt

Während der Versuche wurden starke Schwankungen im pH-Wert der Versuchslösung festgestellt. Durch die Zugabe der stark basischen BE-Extrakt-Stammlösung wurde der pH-Wert bei jeder Zugabe der Foulingsubstanz erneut in den basischen Bereich verschoben. Über die Dosierung von HCl wurde der pH-Wert wieder in einen neutralen Bereich verschoben.

In Abbildung 34 sind die Messwerte für die Trübung in Abhängigkeit der in der Lösung eingestellten Konzentration bei den Labormessungen und den CrossFlow-Versuchen erkennbar.

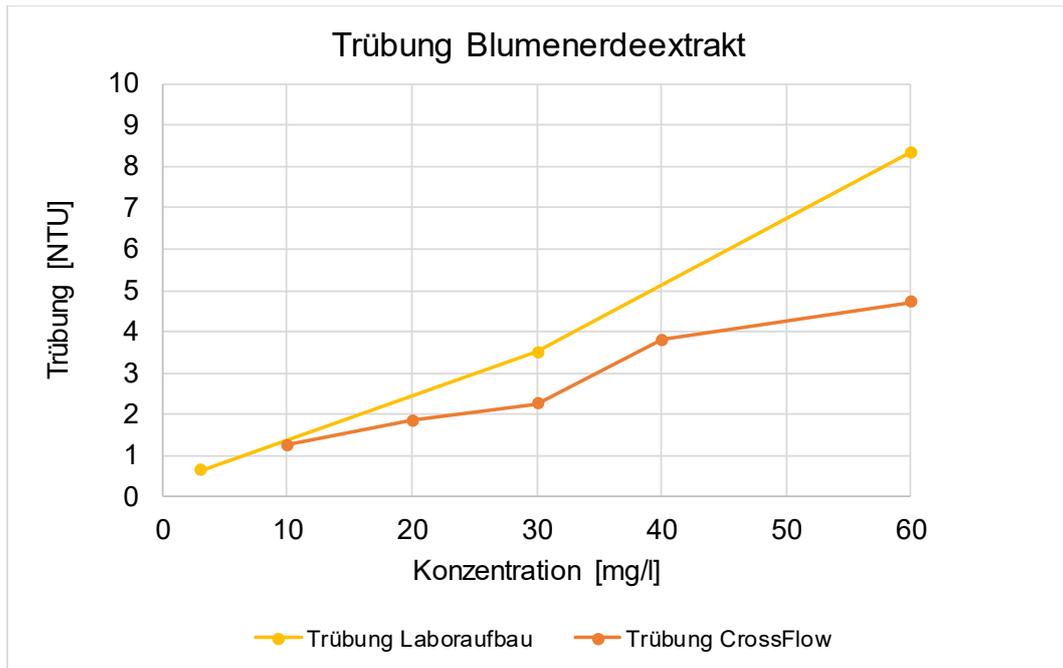


Abbildung 34. Trübungsmessung für den Laboraufbau und die CrossFlow-Versuche

Die Messwerte weichen insbesondere bei höheren Konzentrationen voneinander ab. Es wird vermutet, dass zum einen Mischvorgänge während der CrossFlow-Versuche die Messwerte beeinflussen und zum anderen eine Abreicherung der Lösung durch die Anlagerung von Bestandteilen an die Membranoberfläche stattfindet.

Dass eine Belagbildung auf der Membran stattgefunden hat, ist in Abbildung 35 zu erkennen.



Abbildung 35. Membranprobe nach Foulingversuch mit Blumenerde-Extrakt

Zusammenfassung Modellfoulant Blumenerde-Extrakt

- Es wurden Schwankungen bei der Filtratleistung u.a. durch die stark schwankenden pH-Werte während der Versuchsdurchführung verursacht. Diese wurden durch die Sensormessung detektiert.
- Die Sensormessungen waren aufgrund der Messgrenzen durch die eingestellten Weglängen nur eingeschränkt auswertbar.

Anwendbarkeit:

- Anwendbar als Frühwarnsystem bei Veränderungen der Wasserressource

Modellfoulant Alginat

Für das Modellsystem Biofouling wurden Messungen mit dem Sensor im Laboraufbau mit Alginat im Konzentrationsbereich 50 mg/l bis 800 mg/l durchgeführt.

Abbildung 36 zeigt die normierte Extinktion sowie die Trübung für Alginat in Reinstwasser. Der Messwertverlauf des UV-Sensors weist eine deutlich größere Steigung auf als die Messwerte der anderen Sensoren und der Trübung.

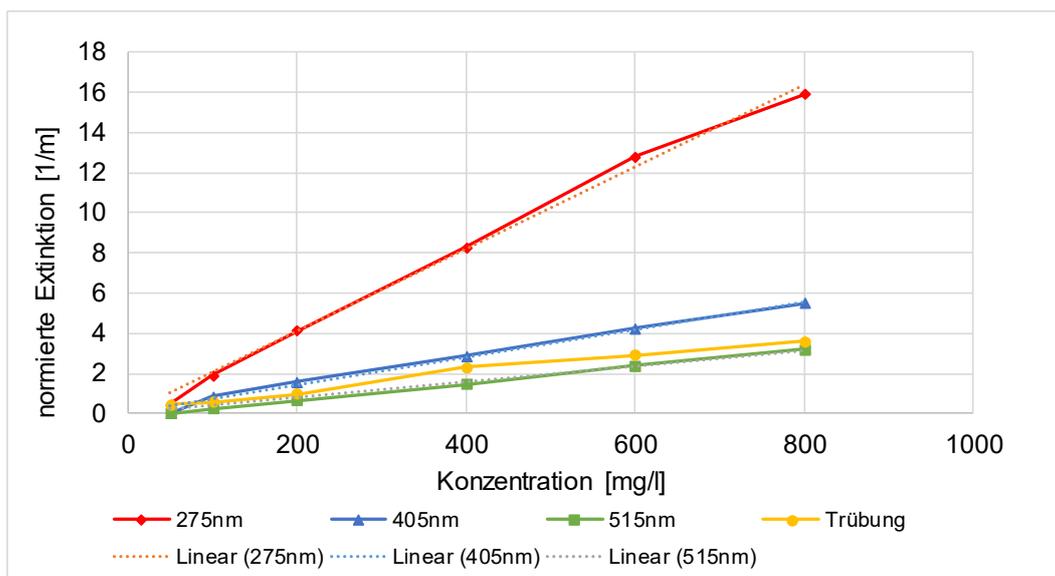


Abbildung 36. Normierte Extinktion für Alginat

In der Literatur wird die Verstärkung des EPS-Foulings bei Anwesenheit von Calciumionen beschrieben. Zusammen mit Calciumionen können sich aus dem Alginat sog. Hydrogele ausbilden, deren Eigenschaften denen von Biofouling durch EPS sehr ähnelt. In Abbildung 37 sind die relativen Extinktionen in einem Konzentrationsbereich bis 200 mg/l mit und ohne Calciumchlorid als Matrixionen dargestellt. Während das Signal des UV-Sensors (275 nm) keine signifikante Änderung anzeigt, liegen die Extinktionen für die Sensoren bei 405 nm und 515 nm mit Calciumionen höher als ohne Calciumionen. Eine mögliche Ursache könnte in der Ausflockung des Alginats liegen, wodurch entweder der oberste (UV-)Sensor nicht erreicht wird, oder die hydrogelartige Ausflockung ist im UV-Signal nicht ausreichend detektierbar. Zur hinreichenden Klärung müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

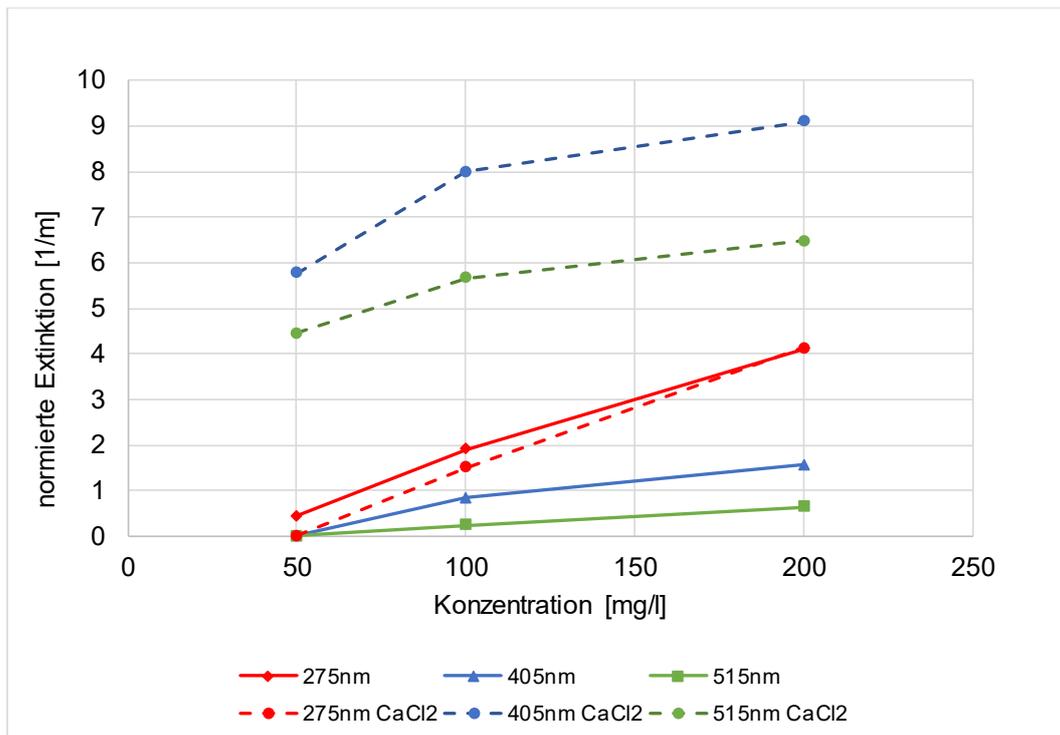


Abbildung 37. Normierte Extinktion für Alginate mit und ohne Anwesenheit von $CaCl_2$

Der CrossFlow-Versuch mit Alginate wurde mit NaCl als Matrixion durchgeführt. Abbildung 38 zeigt die Filtratleistung für den Versuch mit Alginate. In Abbildung 39 sind die normierten Extinktionen und die Trübung in Abhängigkeit der eingestellten Alginatkonzentration dargestellt.

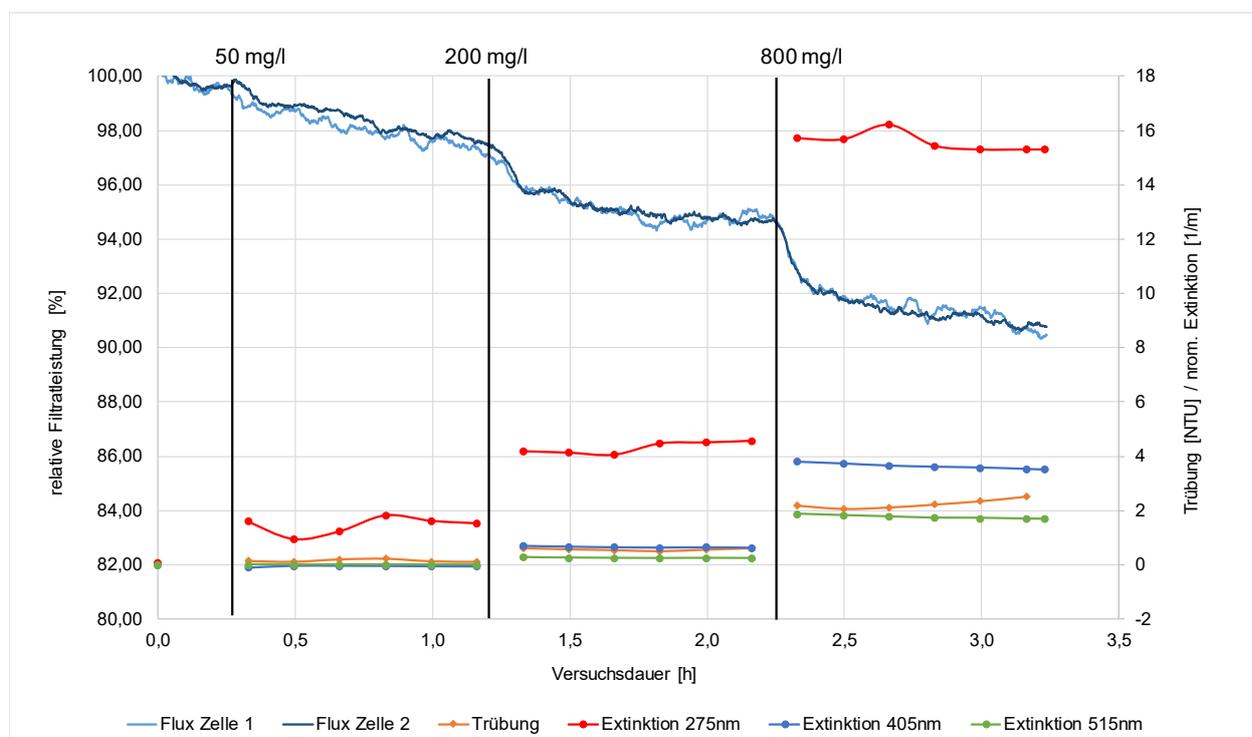


Abbildung 38. Relative Filtratleistung und Messwerte des Partikelsensors und Trübungsmessung für Alginate

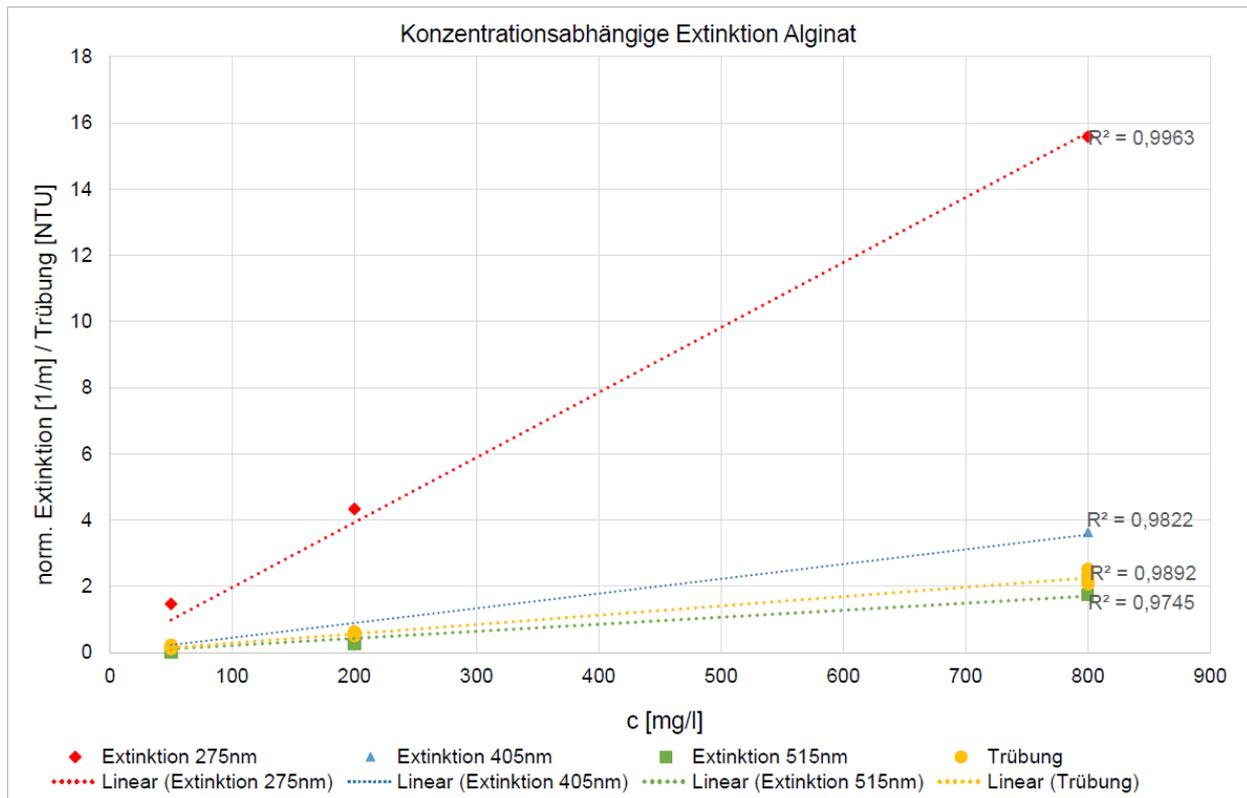


Abbildung 39. Aufgenommene Mittelwerte für die normierte Extinktion und die Trübung in Abhängigkeit der eingestellten Alginatkonzentration

In dem betrachteten Konzentrationsbereich ist ein signifikanter Abfall der Filtratleistung zu erkennen.

Ebenso wie bei den Labormessungen zeigt der UV-Sensor bei 275 nm einen deutlichen Anstieg bei Erhöhung der Alginatkonzentration in der Lösung.

Zusammenfassung Alginat

- Der UV-Sensor zeigt bei einer Konzentrationserhöhung eine größere Steigung als die anderen Wellenlängenbereiche.
- Bei Vorhandensein von Calciumionen sind die Extinktionen bei Wellenlängen von 405 nm und 515 nm erhöht.

Anwendbarkeit:

- Anwendbar bei plötzlichen Konzentrationsveränderungen an transparenten, exopolymeren Substanzen in der Lösung.
- Anwendbar bei Veränderungen der Wassermatrix oder Hydrogelbildung durch externe Einflüsse.

3.8.3 Fazit und Optimierungspotentiale

Für die unterschiedlichen Modellfoulants wurden unterschiedliche Verläufe in Abhängigkeit der Konzentration für die unterschiedlichen Wellenlängenbereiche beobachtet. Für transparente Partikel und langkettige Polymere, die ursächlich für Biofouling sind, ist der UV-Bereich sensitiv. Wenn allerdings eine Gelbildung stattfindet und auch eine deutliche Trübung in der Lösung zu erkennen ist, werden deutliche Signale im Wellenlängenbereich von 405 und 515 nm detektiert.

Die partikulären Modellfoulants für Huminstoffe zeigen für die Extinktionen in allen drei Wellenlängenbereichen lineare Verläufe, die abhängig von der Partikelgröße sind.

Für Silikatfouling wurden höhere Extinktionen bei instabilen Systemen, z.B. bei einer pH-Wert-Erhöhung, festgestellt. Plötzliche Veränderungen der Matrix, die die Stabilität des Systems beeinflussen, könnten damit erkannt werden.

Im Zusammenspiel mit anderen Messungen, wie z.B. der Trübung und Foulingindizes (SDI/MFI) sowie mit Kenntnissen über potentiell foulingbildende Substanzen in der Rohwasserquelle können mit Hilfe der Sensormessung potentiell auftretende Foulings identifiziert und Foulingcharakteristika abgeschätzt werden.

3.9 Arbeitspaket IUTA-03: Entwicklung von intelligenten Verknüpfungen

In diesem ursprünglich als AP3 betitelten Arbeitspaket wurden die Ergebnisse der vorangegangenen beschriebenen AP zusammengefasst und verarbeitet.

3.9.1 Durchgeführte Arbeiten

Für die Erstellung von Verknüpfungen wurde die unter AP 1 erstellte Datenbasis systematisiert und in eine Datenmatrix überführt. Es wurden geeignete Werkzeuge eruiert, die für die Datenverknüpfung genutzt werden können.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Labormessungen von Modellfoulants und den Messungen parallel zu den Foulingversuchen wurden Ablaufdiagramme als Entscheidungsunterstützung für Maßnahmen als Reaktion auf ein auffälliges Sensorsignal erarbeitet.

Es wurde ein Beispielprogramm mit Eingabeaufforderung auf Basis einer Pythonprogrammierung erstellt.

3.9.2 Erzielte Ergebnisse

Für die Identifikation des potentiellen Foulings können die Auffälligkeiten und Unterschiede bei den verschiedenen Wellenlängen genutzt werden.

Abbildung 40 stellt einen Ausschnitt aus einem möglichen Ablaufschema als Grundlage für ein softwarebasiertes Eingabetool dar.

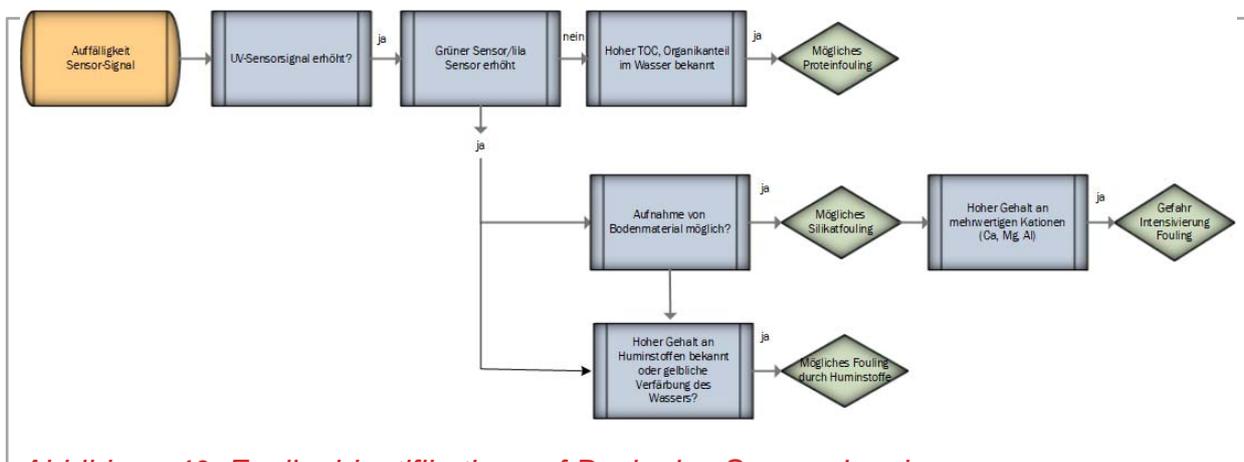


Abbildung 40. Foulingidentifikation auf Basis des Sensorsignals

Da alle Modellfoulants bei Konzentrationsveränderungen eine deutliche Veränderung des UV-Signals bewirken, wird zuerst dieses Signal abgefragt. In Abhängigkeit der anderen Sensorsignale können unterschiedliche Foulingbildner vorliegen. Mit Kenntnis der Wasserressource, z.B. hohe TOC-Gehalte oder mögliche Aufnahme von Bodenmaterial, können mögliche Foulingbildner eingegrenzt werden.

Abbildung 41 zeigt Screenshots des pythonbasierten Softwaretools. Dieses soll demonstrieren, wie eine Umsetzung mit einfachen Mittel möglich gemacht und in bestehende Strukturen eingebunden werden könnte.

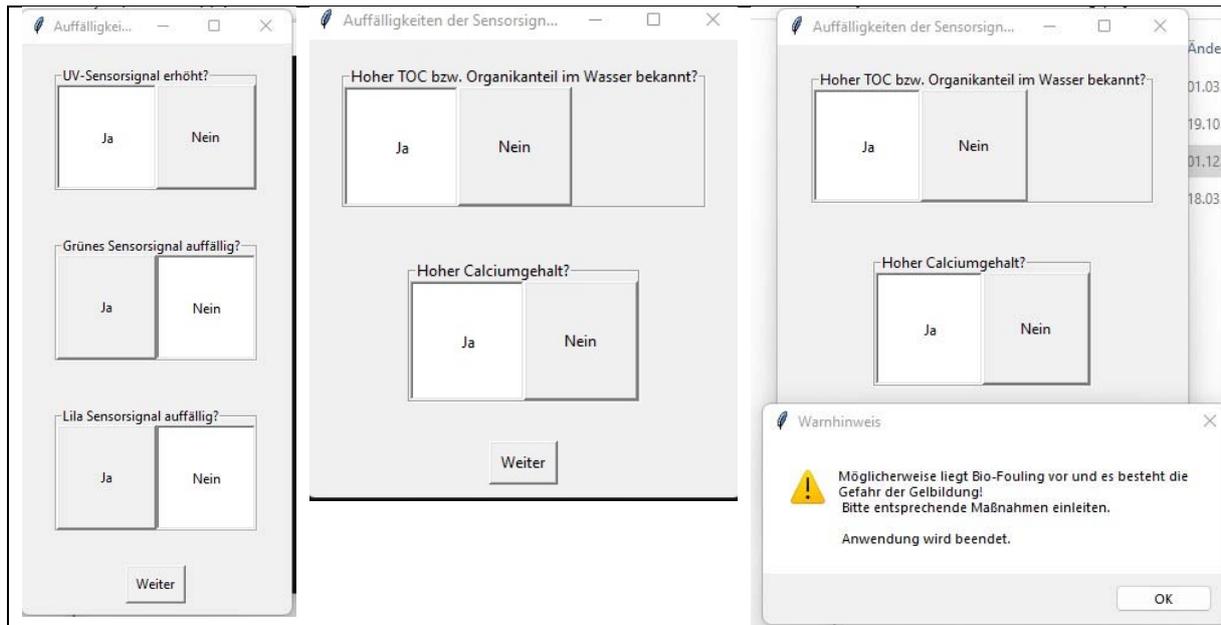


Abbildung 41. Screenshots Softwaretool „Foulingidentifikation“

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ergibt sich in der Etablierung eines Tools zum generellen Umgang mit einem auffälligen Sensorsignal unabhängig von der Foulingsspezifikation.

In Abbildung 42 ist ein Ausschnitt aus einem Ablaufdiagramm für die Ergreifung von Maßnahmen nach einem auffälligen Sensorsignal abgebildet. In der ersten Ebene erfolgen Überprüfungen einzelner Prozessparameter und Einflussfaktoren, um einzugrenzen, inwieweit es bereits zu einer Beeinflussung der Leistung gekommen ist. Des Weiteren werden äußere Faktoren, wie z.B. Veränderungen im Zulauf oder die Betriebsdauer der Module geprüft. Diese Faktoren können dann ggfs. auch noch näher spezifiziert werden, wie Veränderungen im Zulauf, die auf vorhandene Messtechnik zurückgreifen oder mögliche Störfälle in der Vorbehandlung oder bei der Chemikaliendosierung.

Im zweiten Schritt können Maßnahmen hinsichtlich der Durchführbarkeit geprüft werden.

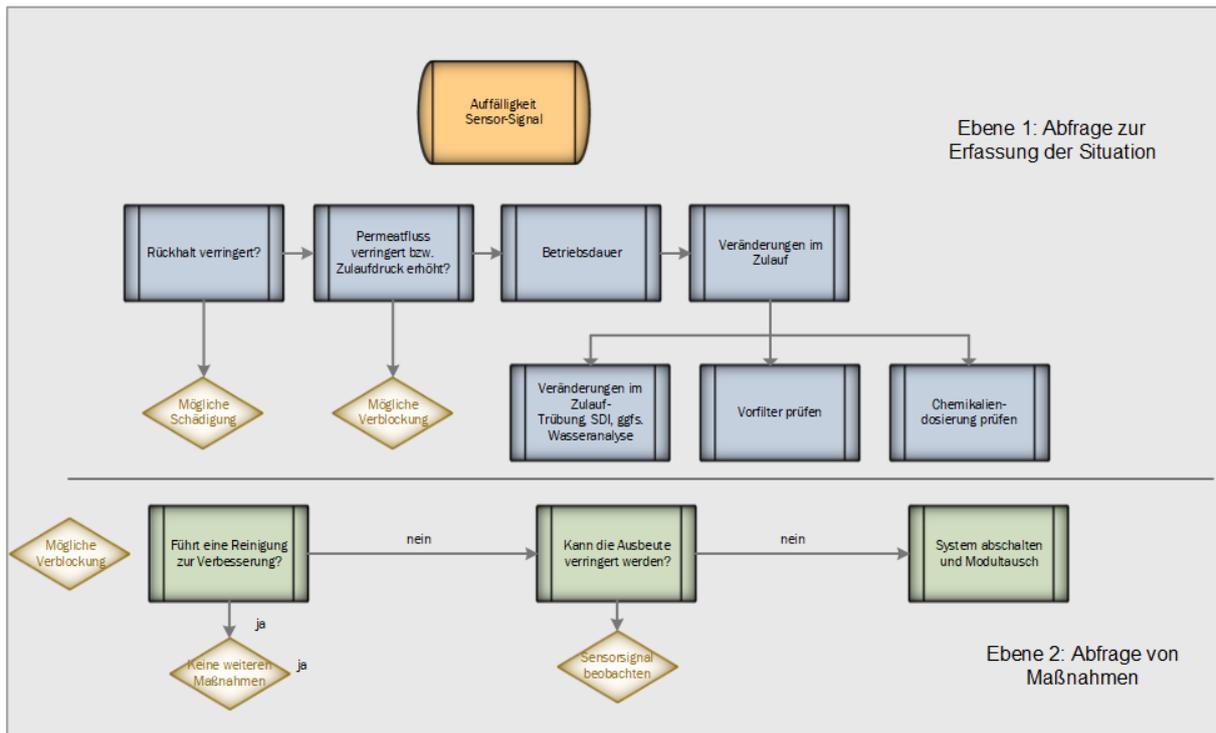


Abbildung 42. Ablaufdiagramm zur Maßnahmengreifung

3.9.3 Fazit und Bewertung

Die entwickelten Ablaufschemata bedürfen weiterhin einer menschlichen Komponente durch einen Anlagenbetreiber oder einen externen Berater, der die Situation vor Ort einschätzen kann.

Die durchgeführten Recherchen haben ergeben, dass vor allem die Anlagenbetreiber oft fachfremd sind und dadurch über kein spezifisches Wissen hinsichtlich aller möglichen Einflussfaktoren verfügen. Dort können solche Ablaufschemata helfen, eine systematische Bestandsaufnahme durchzuführen und ggfs. in Kommunikation mit weiteren Beteiligten, wie dem Anlagenbauunternehmen oder dem Membranhersteller, situationsangepasst zu handeln. Damit können schwerwiegende Foulingbelastungen reduziert und im Idealfall vermieden werden und damit die Energieeffizienz der Anlagen sowie die Lebensdauer der Membranmodule erhöht werden.

4 Gegenüberstellung der erzielten Ergebnisse zu den im Antrag dargestellten Zielen

In Tabelle 2 sind die im Projekt erreichten Ergebnisse den im Antrag benannten Zielen zugeordnet zu den Arbeitspaketen dargestellt.

Tabelle 2. Gegenüberstellung der Antragsziele und der im Projekt erreichten Ergebnisse

Arbeitspaket	Antragsziel	Erreichte Ergebnisse
AP RPTU-01	Aufbau eines Labormessgeräts	Labormessgerät mit dazugehöriger SPS wurde konzipiert und aufgebaut.
AP RPTU-02	Validierung Labormessgerät und Erzeugung von Modellfoulants	Es konnten Modellfoulants mit einstellbarer Partikelgröße hergestellt werden. Die Langzeitstabilität des Labormessgeräts wurde validiert.
AP RPTU-03	Korrelation zw. Foulingpotenzial und DES-Messungen	Mit definierten Modellsuspensionen wurden parallel DES- und MFI/SDI-Messungen durchgeführt und Korrelationen abgeleitet.
AP RPTU-04	Konstruktion eines Inlinesensors	Der Inline-Sensor wurde mit variabel einstellbaren Weglängen realisiert.
AP IUTA -01	Erfassung und Bewertung der Betriebsdaten Foulingbildner wurden charakterisiert	Die Betriebs- und Prozessparameter sowie die Foulingbildner wurden erfasst und im Kontext der Foulingbildung bewertet.
AP IUTA-02	Untersuchung von Prozessanpassungen und Maßnahmen	Empfehlungen für Prozessanpassungen und Reinigungsmaßnahmen wurden auf Basis von Untersuchungen erarbeitet.
AP IUTA-03	Entwicklung von intelligenten Verknüpfungen	Ablaufdiagramme für eine Entscheidungsunterstützung wurden erstellt.
AP IUTA-04	Erstellung von Beispielszenarien	Es wurden exemplarische Modellfoulants ausgewählt sowie Prozessbedingungen festgelegt.
AP RPTU/IUTA-05	Erprobung des Sensors mit Versuchsanlage	Versuche mit Modellfoulants in einer Anlage mit paralleler Sensormessung wurden durchgeführt. Es wurden Aussagen über die Anwendbarkeit des Sensors auf verschiedene Fragestellungen abgeleitet.

5 Verwendung der Zuwendung

Forschungseinrichtung 1 IUTA

wissenschaftlich-technisches Personal:

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A bzw. E13) im zeitlichen Umfang von 24,1 Personenmonaten eingesetzt.

Ausgaben für Gerätebeschaffung: entfällt.

Leistungen Dritter: entfällt.

Forschungseinrichtung 2 RPTU

wissenschaftlich-technisches Personal:

Wie geplant wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A) im zeitlichen Umfang von 28 Personenmonaten eingesetzt.

Ausgaben für Gerätebeschaffung: entfällt.

Leistungen Dritter: entfällt.

6 Begründung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Forschungseinrichtung 1 IUTA

Die geleistete Arbeit entspricht im Wesentlichen dem gestellten Forschungsantrag.

Die beschriebene, geleistete Arbeit war angemessen und notwendig, um die Ziele des Forschungsprojektes zu erreichen.

Forschungseinrichtung 2 RPTU

Die beschriebene, geleistete Arbeit war angemessen und notwendig, um die Ziele des Forschungsprojektes zu erreichen.

7 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Die wissenschaftlichen Ergebnisse decken eine große Bandbreite von potentiellen Anwendungen im Bereich der Umkehrosmose ab, insbesondere dort, wo Rohwasser genutzt werden, die starken Schwankungen unterliegen oder bei denen die Versorgung mit Produktwasser kontinuierlich gewährleistet werden muss.

Im Rahmen des Projektes konnten die Vorteile und Optimierungspotenziale eines auf drei Wellenlängen basierenden Messungen gezeigt werden.

Der entwickelte Sensor bietet eine Grundlage für weiterführende Entwicklungen und Optimierungen, um z.B. ein Messsystem zu entwickeln, mit dem frühzeitig Veränderungen in der Wasserressource angezeigt werden können. Eine zweite Möglichkeit besteht für Messgerätehersteller die Technologie zu nutzen, um hochspezialisierte Sensorsysteme zu entwickeln, mit denen spezifische Inhaltstoffe überwacht werden.

Die Übertragung des Sensorsystems auf andere Anwendungen, wie z.B. die Vermessung der Partikelgrößen in dynamischen Prozessen: Kristallisationskinetik, Flockung, inline Analyse der Wachstumsprozesse, Bruch- und Abriebbildung, wird angestrebt.

Die entwickelten Ablaufschemata können als Grundlage für die Beurteilung von auftretenden Schäden und Foulingcharakteristika von Anlagenbetreibern, Anlagenbauern und Ingenieurbüros genutzt werden.

8 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die primären Plattformen zur Kommunikation der Ergebnisse sind die Tagungen des projektbegleitenden Ausschusses sowie die Zwischen- und Abschlussberichte. Darüber hinaus wurden weitere Maßnahmen zum Ergebnistransfer getätigt. Die Ergebnisse wurden auf Fachkonferenzen vorgestellt und eine Veröffentlichung wurde bereits publiziert. Eine weitere Veröffentlichung der wesentlichen Erkenntnisse in Fachzeitschriften ist im Anschluss an die Projektlaufzeit geplant, z.B. in Chemie-Ingenieur-Technik.

8.1 Transfermaßnahmen und Veröffentlichungen

Tabelle 3. Maßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Zeitraum	Ziel	Stand
Maßnahme A: Tagung des projektbegleitenden Ausschuss	jährlich	A1 Vorstellung des Projekts und Diskussion der geplanten Arbeiten mit Teilnehmern	Treffen am 01.02.2021 Treffen am 13.03.2023 Treffen am 19.10.2023
Maßnahme B: Studien- und Diplomarbeiten	halbjährlich	B1 Betreuung von Studien- und Diplomarbeit	Masterarbeit zu AP1 Masterarbeit zu AP2 Studienarbeit und DAAD-Projekt zu AP3 Masterarbeit zu AP4
Maßnahme C : Berichterstattung	jährlich	C1 Vorstellung und Diskussion der Teil- und Zwischenergebnisse in den Fachgremien	Zwischenbericht 1 2020 Zwischenbericht 2-2021 Zwischenbericht 3-2022
Maßnahme D: Veröffentlichung in Fachzeitschriften	halbjährlich – jährlich	D1 Wissenschaftliche Publikation von Zwischenergebnissen	Veröffentlichung zum Prinzip in MDPI Membranes
Maßnahme E: Wissenschaftliche Konferenzen und Fachtagungen	halbjährig – jährlich ¹⁾	E1 Vorstellung und Diskussion von Ergebnissen vor Anwendungsexperten	ECCE 2021
			EuroPACT 2021

Maßnahme	Zeitraum	Ziel	Stand
			IndustrieTage Wassertechnik 2021 Online-Veranstaltung
			Kompetenzzentrum Digitale Wasser- wirtschaft 2022
			Fachgruppe Processnet Membrantechnik 2022
			WCPT 2022
			Fachgruppe Dechema Partikelmesstechnik 2023
Maßnahme F: Akademische Ausbildung	jährlich	Verwendung der Ergebnisse in der Vorlesung Mechanische Verfahrenstechnik I (Bachelor) und II (Master)	

8.1.1 Beiträge auf Konferenzen und Veröffentlichungen

Weirich M., Antonyuk S.: Monitoring of Particulate Fouling Potential of Feed Water with Spectroscopic Measurements, Membranes 2023, 13(7), 64, doi.org/10.3390/membranes13070664

Weirich, M.; Antonyuk, S.: Inline measurement of the fouling potential of reverse osmosis feed water using Dynamic Extinction Spectroscopy, ECCE21, 20.-23.09.2021, online

Weirich, M.; Blauth, F.; Antonyuk, S.: Evaluation of the fouling potential of reverse osmosis feed water by Machine Learning methods and spectroscopic measurements, EuroPACT21, 15-17.11.2021, online

Weirich, M.; Blauth, F.; Antonyuk, S.: Sensorische Prozessüberwachung in Umkehrosmoseanlagen, Processnet Membrantechnik, 3.-4.2.2022

Weirich, M.; Blauth, F.; Antonyuk, S.: Inline measurement of the fouling potential of reverse osmosis feedwater using Dynamic Extinction Spectroscopy, World Congress of Particle Technology (WCPT9), Madrid, 18.-22.09.2022

Blauth, F. Schiemann B., Weirich, M.; „Datenverknüpfung für die sensorbasierte Prozessüberwachung von Umkehrosmoseanlagen“ IndustrieTage Wassertechnik 23.10.2021

Weirich, M.; Antonyuk, S.: Entwicklung eines inline Sensors zur Überwachung des Foulingpotentials von Umkehrosmoseanlagen mittels Dynamischer Extinktionsspektroskopie, Dechema Partikelmesstechnik, 27.-29.3.2023

Sensorpräsentation auf der internationalen Messe „Powtech 2023“ in Nürnberg vom 26.-28.09.2023

8.1.2 Maßnahmen nach Beendigung der Projektlaufzeit

Tabelle 4. Geplante Maßnahmen

Maßnahme	Zeitraum	Ziel
Veröffentlichung des Endberichtes auf der Seite der Forschungsvereinigung	Halbes Jahr nach Projektende	Wissenschaftliche Publikation von Ergebnissen
Veröffentlichung in der Zeitschrift F&S	Bis $\frac{3}{4}$ Jahr nach Projektende	wissenschaftliche Publikation von Ergebnissen, Verbreitung in der Branche
Kontakt zu Unternehmen für konkrete Anwendungen	1 Jahr nach Projektende	Industriekontakt und Umsetzung

8.2 Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transferkonzepts

Das Konzept zum Ergebnistransfer wurde entsprechend der im Antrag ausgearbeiteten Planung umgesetzt.

Insbesondere die Präsentation der Zwischenergebnisse in den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses diente dazu, die Projektergebnisse in die Industrie zu kommunizieren. Die PA-Mitglieder sehen in den Ergebnissen gute Voraussetzungen für weitere Vorhaben. Ideen für angrenzende Projekte wurden von einzelnen Unternehmen angesprochen. Bedingt durch die Corona-Pandemie konnten die PA Sitzungen nur als Online-Veranstaltung bzw. als Hybrid-Veranstaltung durchgeführt werden. Neben der pandemisch bedingten Einschränkung hat sich auch bei den Unternehmen mittlerweile etabliert, solchen Veranstaltungen online beizuwohnen. Unabhängig davon war das Interesse von Seiten der Industrie groß insbesondere im Feld der Messgerätehersteller.

Bereits während der Projektlaufzeit wurden über die bei Antragsstellung eingebundenen PA-Mitglieder hinaus weitere interessierte Unternehmen der relevanten Branchen angesprochen und bei den PA-Treffen informiert. Daraus sind interessante Kontakte zum einen zu den beteiligten Forschungseinrichtungen zum anderen auch zwischen bisher branchenfremden Unternehmen entstanden.

Darüber hinaus wurden Ergebnisse in bereits platzierten und geplanten Veröffentlichungen einem breiten Publikum zur Verfügung gestellt und damit die Übertragung auch auf andere Fragestellungen gewährleistet. Durch die Vorstellung und Diskussion der Zwischenergebnisse im nationalem und internationalem Umfeld, wurde das Thema in Fachkreisen vielschichtig erörtert.

Durch die Durchführung von Abschlussarbeiten am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik der RPTU findet zum einen eine Sensibilisierung von Absolventen für diese Fragestellung statt und zum zweiten werden so die Ergebnisse ebenfalls in die Industrie übertragen.

Es sind im Nachgang zu dem Projekt noch mindestens eine weitere Veröffentlichung geplant

8.3 Angaben über gewerbliche Schutzrechte, sofern sie erworben wurden, oder ihre Anmeldung beabsichtigt ist

Keine Patentanmeldungen

9 Durchführende Forschungseinrichtung

Forschungseinrichtung1:

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V.

Bliersheimer Straße 58-60

47229 Duisburg

Telefon: (02065) 418 0

Telefax: (02065) 418 211

Leiter der Forschungseinrichtung:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen

Forschungseinrichtung 2.

RPTU Kaiserslautern-Landau,

Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik,

D-67653 Kaiserslautern

Telefon: (0631) 205 3524

Telefax: (0631) 205 3055

E-Mail-Adresse: sergiy.antonyuk@mv.rptu.de

Leiter der Forschungseinrichtung:

Prof. Dr.-Ing. Sergiy Antonyuk

Projektleiter:

Prof. Dr.-Ing. Sergiy Antonyuk

Dipl.-Ing. Franziska Blauth

Verfasser dieses Berichts:

Dipl.-Ing. Marc Weirich

Dipl.-Ing. Franziska Blauth

Literaturverzeichnis

- [Abunada, 2023] Abunada, M., Dhakal, N., Gulrez, R., Ajok, P., Li, Y., Abushaban, A., ... & Kennedy, M. D. Prediction of particulate fouling in full-scale reverse osmosis plants using the modified fouling index-ultrafiltration (MFI-UF) method. *Desalination*, 2023, 553. Jg., S. 116478.
- [Alhadidi, 2011] Alhadidi, A., Kemperman, A. J. B., Blankert, B., Schippers, J. C., Wessling, M., & Van der Meer, W. G. J. (2011). Silt density index and modified fouling index relation, and effect of pressure, temperature and membrane resistance. *Desalination*, 273(1), 48-56.
- [ASTM, 2015] ASTM. D8002-15e1 Standard Test Method for Modified Fouling Index (MFI-0.45) of Water. American Society for Testing and Materials (ASTM), West Conshohocken, PA, 2015.
- [Berman 2011] Berman, T. TEP, an Ubiquitous Constituent of NOM Is an Important Factor in Membrane Biofouling. In *Proceedings of the 2011 IWA Specialty Conference on Natural Organic Matter*, Costa Mesa, CA, USA, 27–29 July 2011; pp. 1–13.
- [Clayden, 2001] Clayden, J., Greevs, N., Warren, S., Wothers, P. (2001). *Organic chemistry*. Oxford: Oxford Univ. Press.
- [Dayarathne, 2017] H.N.P. Dayarathne, Jungwon Choi, Am Jang, "Enhancement of cleaning-in-place (CIP) of a reverse osmosis desalination process with air micro-nano bubbles", *Desalination*, Volume 422, 2017, Pages 1-4, ISSN 0011-9164, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.08.002>
- [Delay, 2015] Delay, M. (2015). *Nanopartikel in aquatischen Systemen*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.
- [Enteshari, 2020] Enteshari, M., Martínez-Monteaudo, S. I. (2020). Hydrothermal conversion of ice-cream wastewater. *Journal of Food Process Engineering* 43, 14.
- [El Batouti, 2022] El Batouti, M.; Alharby, N.F.; Elewa, M.M. Review of New Approaches for Fouling Mitigation in Membrane Separation Processes in Water Treatment Applications. *Separations* 2022, 9,1. <https://doi.org/10.3390/separations9010001>
- [Eisenlauer, 1983] Eisenlauer, J., Horn, D.: Dynamische Flockungsmessung in strömenden Systemen zur Optimierung der Anwendung von Flockungshilfsmitteln, *Wasser- und Abwasserforschung*, 1983, 16 (1), 9-15.
- [Eisenlauer, 1985] Eisenlauer, J., Horn, D.: Fibre-optic sensor technique for flocculant dose control in flowing suspensions, *Colloids and Surfaces*, 1985, 14, 121-134.
- [Ghimire, 2021] Ghimire, P. P., Jaroniec, M. (2021). Renaissance of Stöber method for synthesis of colloidal particles: New developments and opportunities. *Journal of colloid and interface science* 584, 838–865.
- [Gregory, 1985] Gregory, J.: Turbidity fluctuations in flowing suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1985, 105 (2), 357-371.
- [Gregory, 1986] Gregory, J., Neslon, D. W.: Monitoring of aggregates in flowing suspensions, *Colloids and Surfaces*, 1986, 18 (2).

[GUO, 2012] GUO, W.; Ngo, H. H.; LI, J., A mini-review on membrane fouling. *Bioresource technology*, 2012, 122. Jg., S. 27-34.

[Guo, 2017] Guo, Q., Huang, D., Kou, X., Cao, W., Li, L., Ge, L., et al. (2017). Synthesis of disperse amorphous SiO₂ nanoparticles via sol-gel process. *Ceramics International* 43, 192–196.

[Günther, 2008] Günther, T. (2008). Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO₂-Partikel. Dissertation. Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg.

[Hoek 2003] Hoek, E.M.V.; Elimelech, M. Cake-Enhanced Concentration Polarization: A New Fouling Mechanism for Salt-Rejecting Membranes. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 5581–5588. [CrossRef]

[Hübner, 2009] Hübner, G.: Stochastik – Eine anwendungsorientierte Einführung für Informatiker, Ingenieure und Mathematiker, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2009.

[Kurzweil, 2012] Kurzweil, P., Scheipers, P. (2012). *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag /Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 9th ed., Naturwissenschaftliche Grundlagen.

[Lagaly, 1997] Lagaly, G., Schulz, O., Zimehl, R. (1997). *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Heidelberg: Steinkopff.

[Latscha, 2016] Latscha, H. P., Kazmaier, U., Klein, H. (2016). *Organische Chemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

[Lee, 1997] Lee, K., Look, J.-L., Harris, M. T., McCormick, A. (1997). Assessing Extreme Models of the Stober Synthesis Using Transients under a Range of Initial Composition. *Journal of colloid and interface science* 194, 78–88.

[Lee, 2006] Lee, S.; Elimelech, M. Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces. *Environmental science & technology*, 2006, 40. Jg., Nr. 3, S. 980-987.

[Maria F. Nava-Ocampo, 2021] Maria F. Nava-Ocampo, Lamya Al Fuhaid, Robert Verpoorte, Young Hae Choi, Mark C.M. van Loosdrecht, Johannes S. Vrouwenvelder, Geert J. Witkamp, Andreia S.F. Farinha, Szilárd S. Bucs, Natural deep eutectic solvents as biofilm structural breakers, *Water Research*, Volume 201,2021, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117323>

[Mikhaylin, 2016] Mikhaylin, S.; Bazinet, L. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control. *Advances in colloid and interface science*, 2016, 229. Jg., S. 34-56.

[Nahrstedt, 2008] Nahrstedt, A., & Camargo-Schmale, J. New insights into silt density index and modified fouling index measurements. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2008, 8. Jg., Nr. 4, S. 401-411.

[Nava-Ocampo, 2021] Maria F. Nava-Ocampo, Lamya Al Fuhaid, Robert Verpoorte, Young Hae Choi, Mark C.M. van Loosdrecht, Johannes S. Vrouwenvelder, Geert J. Witkamp, Andreia S.F. Farinha, Szilárd S. Bucs, Natural deep eutectic solvents as biofilm structural breakers, *Water Research*, Volume 201,2021, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117323>

[Okubo, 2001] Okubo, T., Miyamoto, T., Umemura, K., Kobayashi, K. (2001). Seed polymerization of tetraethyl orthosilicate in the presence of colloidal silica spheres. *Colloid & Polymer Science* 279, 1236–1240.

[Pal, 2020] Pal, N., Lee, J.-H., Cho, E.-B. (2020). Recent Trends in Morphology-Controlled Synthesis and Application of Mesoporous Silica Nanoparticles. *Nanomaterials* (Basel, Switzerland) 10.

[Plumere, 2012] Plumeré, N., Ruff, A., Speiser, B., Feldmann, V., Mayer, H. A. (2012). Stöber silica particles as basis for redox modifications: particle shape, size, polydispersity, and porosity. *Journal of colloid and interface science* 368, 208–219.

[Qasim, 2019] Qasim, M., Badrelzaman, M., Darwish, N. N., Darwish, N. A., & Hilal, N. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*, 2019, 459. Jg., S. 59-104.

[Quilitzsch, 2015] Quilitzsch, M., Surface selective hydrogel grafting of ultrafiltration membranes using macromolecular initiators and the application to increase fouling resistance, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Essen, 2015

[Rao, 2005] Rao, K. S., El-Hami, K., Kodaki, T., Matsushige, K., Makino, K. (2005). A novel method for synthesis of silica nanoparticles. *Journal of colloid and interface science* 289, 125–131.

[Schippers, 1980] Schippers, J. C., Verdouw, J. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. *Desalination*, 1980, 32. Jg., S. 137-148.

[Sima, 2017] Sima, X. F., Wang, Y. Y., Shen, X. C., Jing, X. R., Tian, L. J., Yu, H. Q., & Jiang, H. Robust biochar-assisted alleviation of membrane fouling in MBRs by indirect mechanism. *Separation and Purification Technology*, 2017, 184. Jg., S. 195-204.

[Stöber, 1968] Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science* 26, 62–69.

[Stergios, 2002] Stergios G. Yiantsios, Anastasios J. Karabelas, An assessment of Silt Density Index based on RO membrane colloidal fouling experiments with iron oxide particles, *Desalination* 151, 229-238, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01015-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01015-9)

[Tan, 1987] Tan, C. G., Bowen, B. D., Epstein, N. (1987). Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature. *Journal of colloid and interface science* 118, 290–293.

[Turner, 2019] Turner, C., Donose, B. C., Kezia, Birkett, G., Pratt, S.; Silica fouling during groundwater RO treatment: The effect of colloids' radius of curvature on dissolution and polymerisation, *Water Research* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115135>

[Umweltbundesamt, 2003] Umweltbundesamt. (2003). Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU): BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/ -management in der chemischen Industrie.

[Vacassy, 2000] Vacassy, Flatt, Hofmann, Choi, Singh. (2000). Synthesis of Microporous Silica Spheres. *Journal of colloid and interface science* 227, 302–315.

[van Blaaderen, 1992] van Blaaderen, A., Kentgens, A.P.M. (1992). Particle morphology and chemical microstructure of colloidal silica spheres made from alkoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* 149, 161–178.

[van Blaaderen, 1993] van Blaaderen, A., Vrij, A. (1993). Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-silica Spheres. *Journal of colloid and interface science* 156, 1–18.

[van Helden, 1981] van Helden, A. K., Jansen, J. W., Vrij, A. (1981). Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents. *Journal of colloid and interface science* 81, 354–368.

[Wang 2011] *Membrane and Desalination Technologies*, ISBN: 978-1-58829-940-6, e-ISBN: 978-1-59745-278-6

[Weber, 1992] Weber, H.: *Einführung in die Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik für Ingenieure*, Vieweg +Teubner, Wiesbaden, 1992.

[Wessely, 1999] Wessely, B.: *Extinktionsmessung von Licht zur Charakterisierung disperser Systeme*, Dissertation, TU Dresden, 1999.

[Wilson, 2013] R. Wilson, M. Fazel, S. Jarrige, S. Chesters, Air Bubbles Enhance Membrane Cleaning: A Future Perspective, The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse 2013 / Tianjin, China REF: IDAWC/TIAN13-225

[Wilker, 2010] Wilker, H.: *Leitfaden zur Zuverlässigkeitsermittlung technischer Komponenten – Mit 86 Tabellen, 86 Beispielen*, Books on Demand, Norderstedt, 2010.

[Zhang, 2003] Zhang, J. H., Zhan, P., Wang, Z. L., Zhang, W. Y., Ming, N. B. (2003). Preparation of monodisperse silica particles with controllable size and shape. *Journal of Materials Research* 18, 649–653

[ZHU, 1997] ZHU, C. J.; LEE, Y. K. Determination of biomass dry weight of marine microalgae. *Journal of applied phycology*, 1997, 9. Jg., S. 189-194.

Anhang: Exkurs Herstellung von Modellfoulants mit der Stöber Synthese

Das Stöber-Verfahren wurde im Rahmen des Projektes eingesetzt, um Partikel mit definierten Partikelgrößen herzustellen. Daraus wurden monodisperse und polydisperse Suspensionen erzeugt.

Zur Herstellung von Partikeln aus Siliziumdioxid wurde 1968 von Stöber, Fink und Bohn ein Sol-Gel-Verfahren entwickelt, heutzutage Stöber-Verfahren genannt. Zuvor hatte bereits 1956 Kolbe die Bildung von Siliziumdioxid-Partikeln durch chemische Reaktionen beschrieben. Bei Kolbe waren jedoch hochreine Ausgangskemikalien notwendig und die Reaktion lief lediglich langsam ab. Da die von Kolbe durchgeführten Versuche zudem für Stöber et al. nicht reproduzierbar waren, führten sie eine systematische Untersuchung der Reaktionsparameter durch. Dabei entwickelten sie ein reproduzierbares Verfahren, das in weniger als einer Stunde und mit geringeren Anforderungen an die Ausgangsmaterialien monodisperse sphärische Siliziumdioxid-Partikel synthetisiert. Bei dem Stöber-Verfahren wird das kontrollierte Wachstum der Siliziumdioxid-Partikel durch die Hydrolyse von Tetraalkylsilikaten mit Wasser und die anschließende Kondensation der entstanden Kieselsäuren in einer alkoholischen Lösung erreicht. Die monomeren Kieselsäuren kondensieren dabei zuerst zu Partikelkeimen und daraufhin zu Partikeln [Stöber, 1968]. Der Alkohol dient als Co-Lösungsmittel für das Tetraalkylsilikat, da dieses selbst nicht in Wasser löslich ist [van Blaaderen, 1992]. Dagegen sind die entstandenen Siliziumdioxid-Partikel hydrophil und dispergieren in Wasser ohne zu koagulieren [Okubo, 2001]. Auf die beiden Reaktionen wird im nächsten Kapitel näher eingegangen. Als Katalysator kommt bei dem Verfahren Ammoniak zum Einsatz, welcher zu einer negativen, stabilisierenden Ladung der Partikel durch die Anhebung des pH-Werts führt. Dadurch dominiert die abstoßende Ladung der Partikel, was für die Monodispersität entscheidend ist. Zusätzlich sorgt Ammoniak für die sphärische Form der Partikel [van Blaaderen, 1992]. Der mit einem Elektronenmikroskop ermittelte Durchmesser der in ihren Versuchen erhaltenen Partikeln reicht von 50 nm bis zu 2000 nm [Stöber, 1968]. Das Partikelwachstum kann bei den Versuchen beobachtet werden, da nach der unsichtbaren Hydrolyse in der Anfangsphase die fortschreitende Kondensation der entstanden Kieselsäuren durch eine zunehmende Opaleszenz der Mischung optisch erkennbar ist. Danach geht die Lösung in eine trübe weiße Suspension über [Stöber, 1968]. In der echten Lösung der Anfangsphase, in der die Stoffe molekular verteilt im Lösungsmittel vorliegen, erfolgt keine Lichtstreuung und der Lichtstrahl ist beim Durchgang durch die Lösung nicht sichtbar [Lauth, 2016]. Die Opaleszenz bei fortschreitender Kondensation beruht auf dem in kolloidalen Lösungen auftretenden Tyndall-Effekt. Dabei wird das Licht an feinen Partikeln gestreut, sodass ein durch die Lösung gelenkter Lichtstrahl in Form einer Aufhellung sichtbar wird [Lagaly, 1997]. Dieser Effekt beruht bei Partikeln kleiner als 100 nm darauf, dass die streuenden Partikel deutlich kleiner sind als die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts. Damit wird die Rayleigh-Streuung in der kolloidalen Lösung beobachtet. Die Lösung erscheint dabei leicht bläulich, da besonders das kurzwellige blaue Licht an den Partikeln gestreut wird [Lauth, 2016]. Das Spektrum der Wellenlängen des sichtbaren Lichts liegt zwischen 400 bis 800 nm [Delay, 2015]. Sind die Partikel größer als etwa 100 nm, dann nimmt der Einfluss der Rayleigh-Streuung ab, da die Lichtwellenlänge im Vergleich zum Partikeldurchmesser nicht mehr groß genug ist. Bei Partikeln größer als 100 nm dominiert die Mie-Streuung. Dabei nimmt die Abhängigkeit der Streuintensität von der Wellenlänge mit steigender Partikelgröße ab. Hierbei liefert die Streuung von weißem Licht an großen Partikeln eine weiße Suspension [Lauth, 2016]. Der Farbumschlag und damit das Partikelwachstum erfolgen beim Stöber-Verfahren schnell. Durch die

Geschwindigkeit entstehen amorphe Partikel, die innerhalb ihrer Struktur noch Reste der Ausgangsmaterialien aufweisen können. Da sich amorphe Partikel ausbilden, existiert keine bevorzugte Wachstumsrichtung wie sie Kristallstrukturen aufweisen. Dies ist der Grund für das gleichmäßige Partikelwachstum in alle drei Raumkoordinaten, was zu sphärischen Partikeln führt. Ein Vorteil des Verfahrens ist, dass durch Reaktionsparameter die Porosität der Partikel beeinflusst werden kann. Aufgrund der nahezu idealen sphärischen Form, der geringen Breite der Partikelgrößenverteilung und der steuerbaren Porosität ergeben sich für die mittels des Stöber-Verfahrens synthetisierten Siliziumdioxid-Partikel umfangreiche Einsatzmöglichkeiten, wie z. B. bei der Produktion von hochfesten Keramiken, in katalytischen- und chromatischen Anwendungen oder bei der Herstellung von kolloidalen photonischen Kristallen [Günther, 2008].

Hydrolyse und Kondensation

Beim Stöber-Verfahren findet zunächst eine Hydrolyse- und anschließend eine Kondensationsreaktion statt. Als Hydrolyse ist eine chemische Reaktion definiert, bei der chemische Verbindungen mit Wasser reagieren. Dabei werden die chemischen Verbindungen in kleinere Verbindungen aufgespalten [Umweltbundesamt, 2003]. Das Wasser fungiert bei der Hydrolyse als Reaktionspartner und optional zudem als Lösungsmittel [Enteshari, 2020]. Die Hydrolysekapazität des Wassers ist abhängig von der Konzentration der Hydroxidionen (OH^-) und steigt mit zunehmender Konzentration an. Durch die Zugabe einer Base, wie Ammoniak (NH_3), steigert sich die Konzentration der Hydroxidionen und die Kapazität sowie Geschwindigkeit der Hydrolyse werden erhöht [Clayden, 2001]. Durch höhere Temperaturen wird die Geschwindigkeit der Hydrolyse weiter gesteigert [van Blaaderen, 1992].



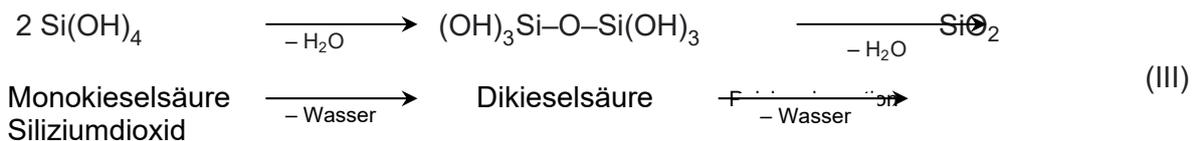
Der Katalysator Ammoniak liegt nach Gleichung (I) dissoziiert in der Lösung vor und sorgt für das basische Milieu. Zusätzlich zu Wasser und Ammoniak wird beim Stöber-Verfahren ein alkoholisches Co-Lösungsmittel eingesetzt, in der Regel Ethanol. Als Tetraalkylsilikat wird beim Stöber-Verfahren in der Regel Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet. Durch dessen Zugabe zur Lösung erfolgt aufgrund des hohen pH-Werts eine sofortige Hydrolyse [Günther, 2008]. Der Fall einer vollständigen Umsetzung ist in der Reaktionsgleichung (II) dargestellt. Aus 1 mol TEOS und 4 mol Wasser entstehen dabei 1 mol Monokieselsäure und 4 mol Ethanol.



Tatsächlich greift bei der Hydrolyse in der Regel ein Hydroxidion und nicht Wasser das Siliziumatom an, aufgrund der Ladung des Hydroxidions [van Blaaderen, 1993]. Dabei werden die Ethoxygruppen ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) schrittweise vom Siliziumatom abgetrennt. Im TEOS ist das Siliziumatom über vier Einfachbindungen mit den Ethoxygruppen verbunden. Die Abspaltung der vier Ethoxygruppen erfolgt dabei nicht mit der gleichen Wahrscheinlichkeit und Geschwindigkeit [Günther, 2008]). Die Abspaltung der ersten Ethoxygruppe stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar und erfolgt mit der geringsten Geschwindigkeit. Die Hydrolyse der weiteren Ethoxygruppen läuft umso schneller ab, je mehr Ethoxygruppen bereits

entfernt sind. Dieser Geschwindigkeitsanstieg beruht auf der abnehmenden sterischen Hinderung durch die Ethoxygruppen und durch die zunehmend positive Ladung des Siliziumatoms. Die Elektronendichte am Siliziumatom nimmt durch die stärker elektronenziehenden Hydroxygruppen (–OH) ab, wodurch die zunehmend positive Ladung am Siliziumatom entsteht. Dadurch greift das negativ geladene Hydroxidion in einer nukleophilen Reaktion einfacher an das Siliziumatom an [van Blaaderen, 1992].

Im Anschluss an die Hydrolyse findet die Kondensation statt. Für deren Beginn müssen nicht alle Tetraethylorthosilikat-Moleküle vollständig hydrolysiert sein. Ein Siliziumatom, bei dem lediglich ein, zwei oder drei Ethoxygruppen durch Hydroxygruppen ersetzt wurden, kann bereits kondensieren [Lee, 1997]. Wie die Hydrolyse stellt die Kondensation eine basisch katalysierte nukleophile Reaktion dar [van Blaaderen, 1993]. Eine Kondensation bezeichnet allgemein eine Reaktion, bei der sich eine niedermolekulare Verbindung wie Wasser, Alkohole und Wasserstoff abspaltet [Kurzweil, 2012]. Vereinigen sich zahlreiche monomere Verbindungen zu polymeren Verbindungen unter Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen, wird von einer Polykondensation gesprochen. Dabei kann beispielsweise eine Kette oder ein Netzwerk aus den monomeren Verbindungen entstehen [Latscha, 2016]. Durch die Kondensation bilden die Monomere miteinander Siloxanbindungen aus (–Si–O–Si–) [Ghimire, 2021]. Bei der Kondensation bilden die bei der Hydrolyse entstandenen Kieselsäuren unter Abspaltung von Wasser ein Netzwerk aus Siliziumdioxid aus, welches zu sphärischen Partikeln weiterwächst.



Die Reaktionsgleichung (III) zeigt die Polykondensation mit einer Wasserabspaltung von Monokieselsäuren über Di-, Tri-, Tetrakisäuren bis hin zu Siliziumdioxid-Partikeln. In der Realität liegt ein Großteil der Monokieselsäuren aufgrund des basischen pH-Werts als deprotonierte Kieselsäure (–O[–]) vor. Bei einer deprotonierten Kieselsäure findet eine Kondensation mit einer Kieselsäure mit einer Hydroxygruppe (Polykondensation) statt. Eine Kondensationsreaktion kann zudem zwischen der Ethoxygruppe (–OC₂H₅) einer unvollständig hydrolysierten Kieselsäure und der Hydroxygruppe (–OH) einer weiteren Kieselsäure unter der Abspaltung von Ethanol erfolgen [Lee, 1997]. Die Monomere reagieren bevorzugt mit höher polymerisierten Verbindungen, was auf der zunehmenden positiven Ladung des Siliziumatoms beruht, welches mit anderen Siliziumatomen über eine Siloxanbindung verbunden ist. Die Siloxanbindungen haben einen elektronenziehenden Effekt. Dadurch greift die deprotonierte Kieselsäure in einer nukleophilen Reaktion präferierend dort an [van Blaaderen, 1992]. Das Ausmaß der Vernetzung der Monomere in den Partikeln wird durch deren Grad der Hydrolyse und durch die relativen Reaktionsraten der beiden Reaktionsschritte bestimmt [Plumere, 2012]. Insgesamt ist die absolute Geschwindigkeit der Kondensation signifikant höher als die der Hydrolyse. Somit stellt die Hydrolyse den reaktionsbestimmenden Schritt des Stöber-Verfahrens dar [van Blaaderen, 1992]. Die beiden Reaktionen enden, wenn der Bestand an reagierenden Verbindungen aufgebracht ist [Günther, 2008].

Einflussfaktoren auf die Reaktion

Zahlreiche Faktoren sind bekannt, welche die Partikelgröße, Polydispersität, Form und Oberflächenstruktur der nach dem Stöber-Verfahren synthetisierten Siliziumdioxid-Partikel beeinflussen. Zwischen den verschiedenen Faktoren existieren Wechselwirkungen und Abhängigkeiten, wie in Abbildung 43 gezeigt. Im Folgenden werden die generellen Effekte der Faktoren bei ansonsten konstanten Bedingungen dargelegt, ohne auf die Wechselwirkung näher einzugehen. Zu den Faktoren, die einen Einfluss auf das Verfahren haben, zählt der pH-Wert, die Konzentration an Ammoniak, Wasser und TEOS sowie das eingesetzte alkoholische Lösungsmittel und die Temperatur.

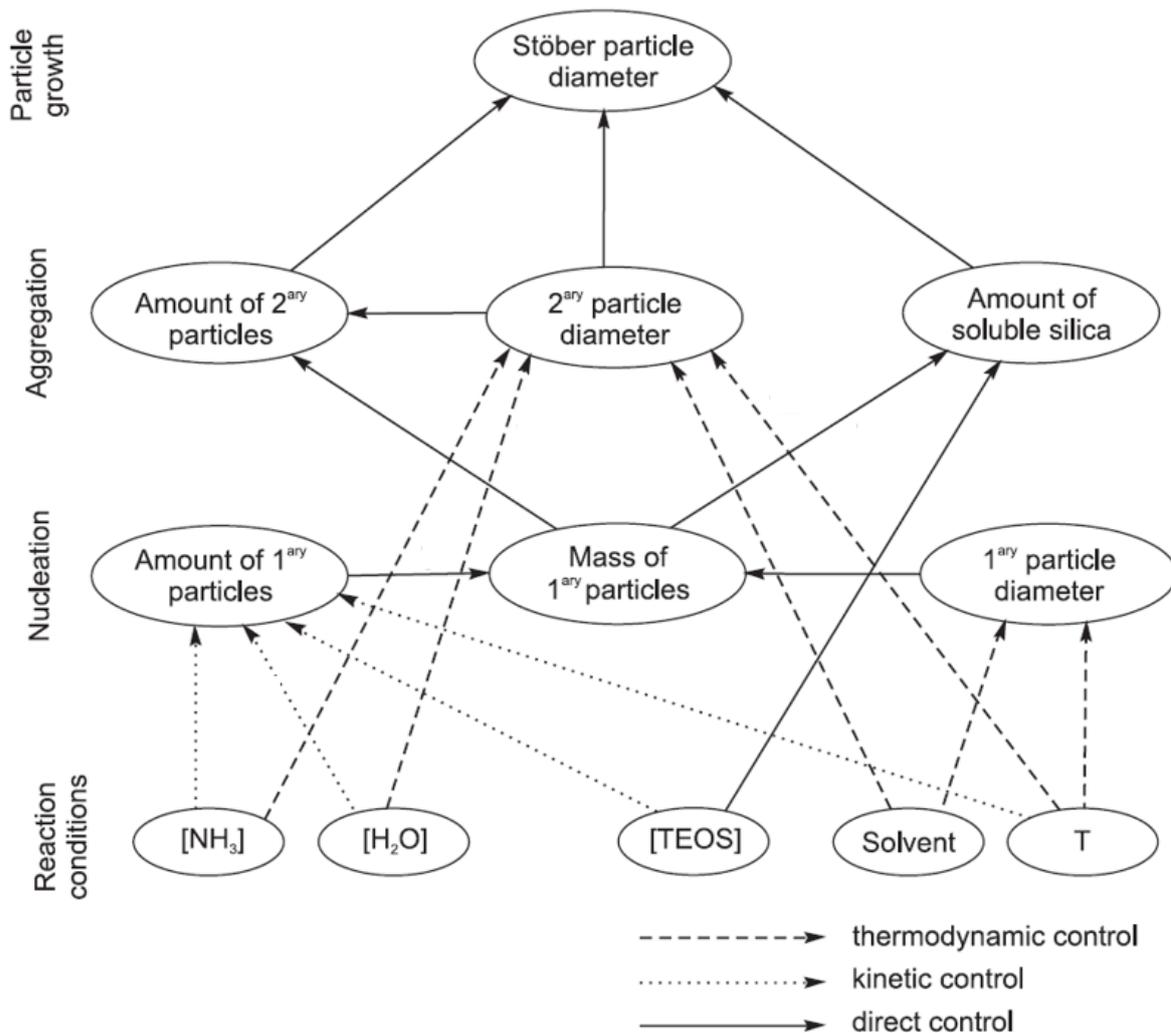


Abbildung 43: Überblick über die Faktoren, welche die Bildung und den Durchmesser der mit dem Stöber-Verfahren hergestellten Partikel beeinflussen [Plumere, 2012]

Einfluss des pH-Werts und der Ammoniakkonzentration

Die Hydrolyse ist eine Reaktion mit geringer Geschwindigkeit und erfordert in der Regel den Einsatz eines sauren oder basischen Katalysators [Rao, 2005]. Durch ein saures Milieu und in Gegenwart von Salzen entstehen gelartige Netzwerke. Im basischen Milieu und unter der

Abwesenheit von Salzen bildet sich ein stabiles Sol aus sphärischen Partikeln aus [Lagaly, 1997]. Daher wird im Stöber-Verfahren Ammoniak als basischer Katalysator eingesetzt, um sphärische Partikel zu synthetisieren. Bei Abwesenheit von Ammoniak nehmen die Partikel laut Stöber et al. eine zufällige, unregelmäßige Form an. Für die sphärische Gestalt der Partikel ist somit der Einsatz von Ammoniak elementar. Es wird angenommen, dass Ammoniak an der Oberfläche der wachsenden Partikel adsorbiert und dadurch die sphärische Form erzeugt. Durch die Erhöhung der Ammoniakkonzentration in der Reaktionslösung unter ansonsten konstanten Bedingungen wird eine Zunahme der Partikelgröße erreicht [Stöber, 1968].

Einfluss der Wasserkonzentration

Wasser ist für die Hydrolyse des TEOS notwendig. Daher steigt bei einer zunehmenden Wasserkonzentration die Rate der Hydrolyse und zudem die Partikelgröße an. Dabei wird jedoch ein Maximum erreicht. Mit einer darüber hinaus zunehmenden Wasserkonzentration nimmt die Partikelgröße wieder ab [Stöber, 1968]. Bei Wasserkonzentrationen, die das Maximum überschreiten, erhöht sich der Abstand zwischen den Monomeren. Das beeinflusst die Wachstumsrate der Partikel [Ghimire, 2021]. Der Verlauf der Partikelgröße in Abhängigkeit der Wassermenge ist in Abbildung 44 gezeigt.

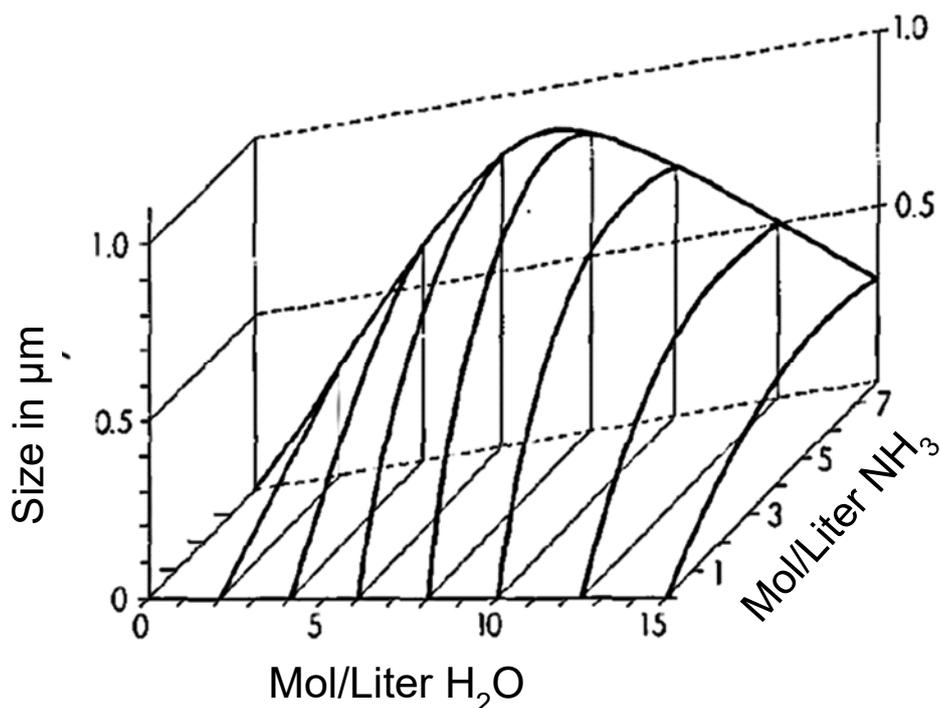


Abbildung 44. Einfluss der Ammoniak- und Wasserkonzentration auf die Partikelgröße (Stöber et al. 1968)

Einfluss der TEOS-Konzentration

Durch eine Erhöhung der TEOS-Konzentration steigt die Anzahl an Monokieselsäuren und damit nimmt der Durchmesser der Partikel zu. Die Monodispersität der Partikel existiert jedoch

lediglich bis zu einer optimalen TEOS-Konzentration. Eine Erhöhung der Konzentration darüber hinaus führt zu einer polydispersen Verteilung [Ghimire, 2021].

Einfluss des eingesetzten alkoholischen Lösungsmittels

Durch eine steigende Kettenlänge des eingesetzten alkoholischen Lösungsmittels nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab und die Partikelgröße zu. Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit beim Einsatz von Methanol am höchsten und die Partikel erreichen den kleinsten Durchmesser. Zudem nimmt die Breite der Partikelgrößenverteilung bei steigender Kettenlänge zu [Stöber, 1968]. In der Regel wird beim Stöber-Verfahren Ethanol eingesetzt, was nach Methanol die kürzeste Kettenlänge aufweist. Die Konzentration des Ethanols beeinflusst die Monodispersität und die Partikelgröße. Durch eine Steigerung der Ethanolkonzentration nimmt die Partikelgröße zu [Rao, 2005].

Einfluss der Temperatur

Durch eine Erhöhung der Temperatur nimmt der Durchmesser der Partikel und die Breite der Partikelgrößenverteilung ab. Gleichzeitig erhöht eine Steigerung der Temperatur die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Daher entstehen in kurzer Zeit eine große Anzahl an Monokieselsäuren und das kritische Sättigungsniveau für die Keimbildung wird sofort erreicht. Auf die Keimbildung und das Wachstum wird in Kapitel 2.4 näher eingegangen. Aufgrund der kurzen Keimbildungszeit bei hohen Temperaturen entstehen kleine, monodisperse Partikel. Dagegen ist bei niedrigeren Temperaturen die Geschwindigkeit der Hydrolyse deutlich reduziert, was eine längere Keimbildungszeit nach sich zieht. Daher bilden sich größere, polydisperse Partikel in geringerer Anzahl [Tan, 1987].

Modifizierte Stöber-Verfahren:

Aufbauend auf dem Stöber-Verfahren konzentrierten sich in den folgenden Jahren zahlreiche Forschungsarbeiten auf die Kontrolle, Vorhersagbarkeit, Optimierung und die Erweiterung des Anwendungsbereiches dieses Verfahrens. Zum Beispiel untersuchten Bogush et al. den Effekt verschiedener Konzentrationen an Ammoniak, Wasser und TEOS auf die Partikelgröße [Bogush, 1988]. Andere wie Tan et al. beschäftigten sich mit dem Einfluss der Temperatur auf den Durchmesser der Partikel [Tan, 1987]. Zudem wurden verschiedene Zusatzstoffe untersucht, die z. B. die kolloide Dispersion durch eine Beschichtung der Partikel sterisch stabilisieren [van Helden, 1981]. Außerdem zeigte sich, dass mittels eines Zusatzstoffs die Porosität der Partikel beeinflusst werden kann [Vacassy, 2000]. Daneben wurde der Einsatz einer Pufferlösung zur Unterdrückung von pH-Wertschwankungen untersucht. Durch die Zugabe von Essigsäure als pH-Puffer wurden während der Reaktion zeitliche Schwankungen des pH-Werts und der Ionenstärke unterdrückt. Dies brachte jedoch keine Vorteile in Bezug auf die Reaktion [Nagao, 2004]. Der Einfluss eines Elektrolyten, wie Natriumchlorid, auf die Größe der Partikel wurde ebenfalls erforscht. Dabei wurde durch eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration eine signifikante Zunahme der Partikelgröße festgestellt [Bogush, 1991; Nagao, 2000]. Durch den Einsatz von Tensiden konnte die Größe und Morphologie der Partikel zudem beeinflusst werden. Hierbei war zu beachten, dass bei zu hohen Tensidkonzentrationen Agglomerate entstanden [Guo, 2017]. Um größere Partikel zu synthetisieren, wurde eine Keimpartikel-Wachstumstechnik (seeded growth-Technik) entwickelt. Dabei werden sphärische Siliziumdioxid-Partikel nach dem Stöber-Verfahren hergestellt und als Keimpartikel verwendet. Anschließend wird dazu eine Mischung aus TEOS und Wasser oder TEOS und Ethanol mittels einer Intervallzugabe oder einer kontinuierlichen Zugabe hinzugegeben, sodass die Partikel

weiter anwachsen. Jedoch besteht dabei die Gefahr, dass eine heterodisperse Verteilung entsteht [Bogush, 1988; Zhang, 2003].

Das Stöber-Verfahren wird heutzutage weiterentwickelt, um den Anwendungsbereich des Verfahrens zu erweitern. Dazu werden z. B. Metall-, Metalloxid-, lumineszierende und fluoreszierende Nanopartikel in die Siliziumdioxid-Partikel eingearbeitet oder organische funktionelle Gruppen ins Siliziumdioxid eingefügt. Zudem wird am Einbringen von Mikro- oder Mesoporen in Siliziumdioxid-Partikel geforscht. Die Erzeugung von Kern-Schalen-Nanopartikeln aus Siliziumdioxid erweitert den Anwendungsbereich darüber hinaus. Dabei handelt es sich um einen Verbundwerkstoff, der einen inneren Kern enthält, der mit einer oder mehreren Schichten aus einem anderen Material überzogen ist [Pal, 2020; Ghimire, 2021]. Neben den praktischen Versuchen zu den nach dem Stöber-Verfahren synthetisierten Siliziumdioxid-Partikeln wurde deren Bildungsmechanismus erforscht, um eine definierte Partikelgröße vorherzusagen. Dazu wurden verschiedenste analytische Methoden eingesetzt. Diesbezüglich entwickelten Matsoukas und Gulari das Modell der Monomeraddition und Bogush und Zukoski das Modell der kontrollierten Aggregation [Matsoukas, 1988; Bogush, 1991].

Ergebnisse der Synthese von SiO₂-Monosphären

Im Folgenden sind die Einflussfaktoren auf die Partikelgrößenverteilung bei der siO₂-Herstellung mittels Stöber-Verfahren beschrieben.

- Einfluss der Wasserkonzentration

Bei der Synthese der SiO₂ Partikeln wurde lediglich ein geringer Einfluss der Wasserkonzentration auf die Partikelgröße festgestellt.

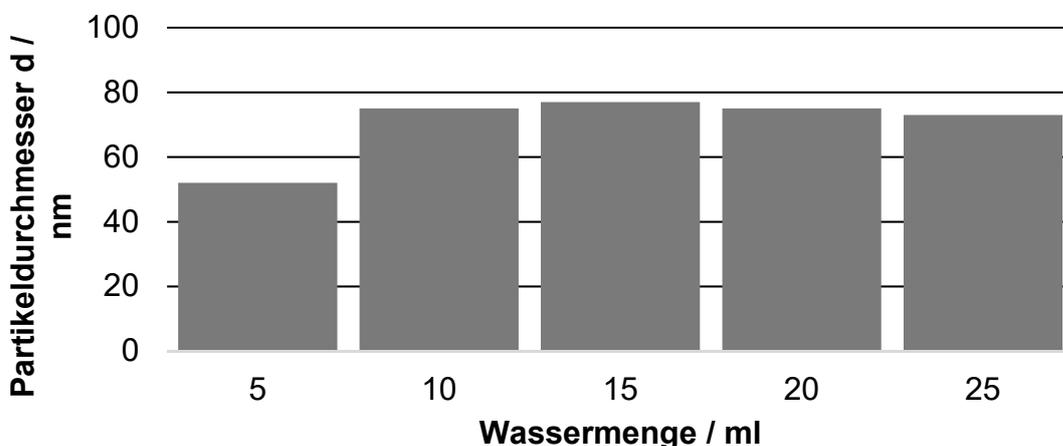


Abbildung 45. Einfluss der Wassermenge auf die resultierende Partikelgröße im Stöberprozess

- Einfluss der Ammoniakkonzentration

Um die Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung von der Ammoniakkonzentration detaillierter zu prüfen, wurden Versuche mit verschiedenen Ammoniakkonzentrationen unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt.

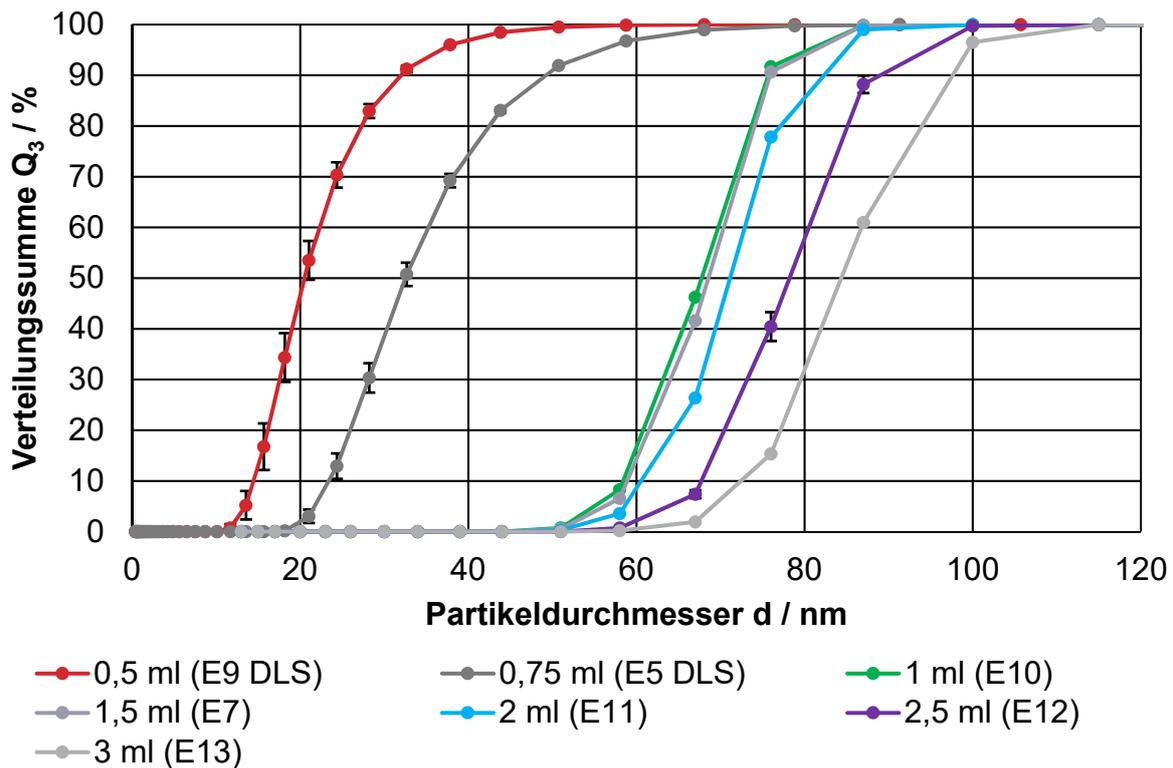


Abbildung 46. Einfluss der Ammoniakkonzentration auf die resultierende Partikelgröße im Stöberprozess

Insgesamt ist zu erkennen, dass der Partikeldurchmesser mit steigender Konzentration des Katalysators Ammoniak und damit steigendem pH-Wert der Lösung zunimmt. Dieser Einfluss der Ammoniakkonzentration deckt sich mit den Ergebnissen von Stöber et al. [Stöber, 1968]. Der Sprung zwischen den Partikelgrößen von ca. 30 nm und ca. 70 nm liegt voraussichtlich am geänderten Messverfahren (DLS und SLS Messung).

- Einfluss der Zugabe von TMED:

Es wurden Ammoniak-TMED-Verhältnisse von 1:1 bis 8:1 bei ansonsten gleichen Bedingungen getestet.

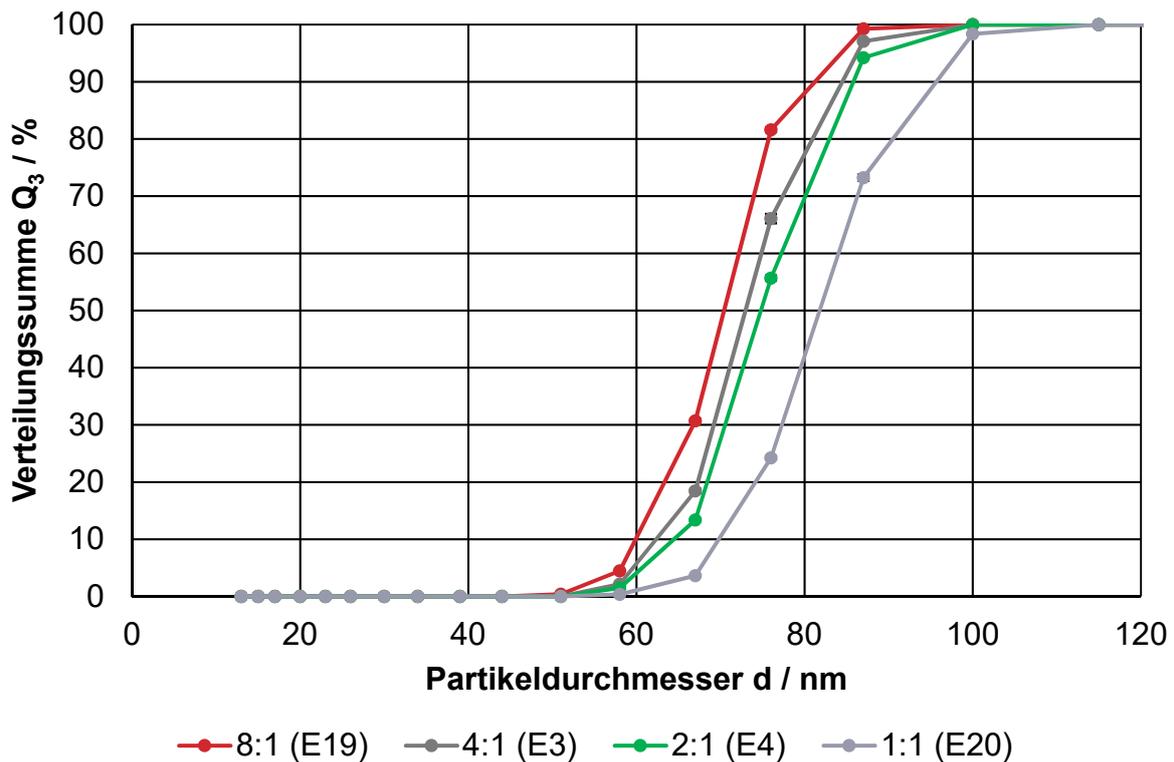


Abbildung 47. Einfluss des Co-katalysators TMED auf die resultierende Partikelgröße

Die Partikel aus dem Versuch mit einem Ammoniak-TMED-Verhältnis von 8:1 weisen die geringste Partikelgröße auf. Mit einem abnehmenden Verhältnis steigt der Partikeldurchmesser an, bis er bei dem Versuch mit dem Verhältnis 1:1 den höchsten Wert erreicht. Daraus geht hervor, dass je geringer das Ammoniak-TMED-Verhältnis, desto größer der Partikeldurchmesser.

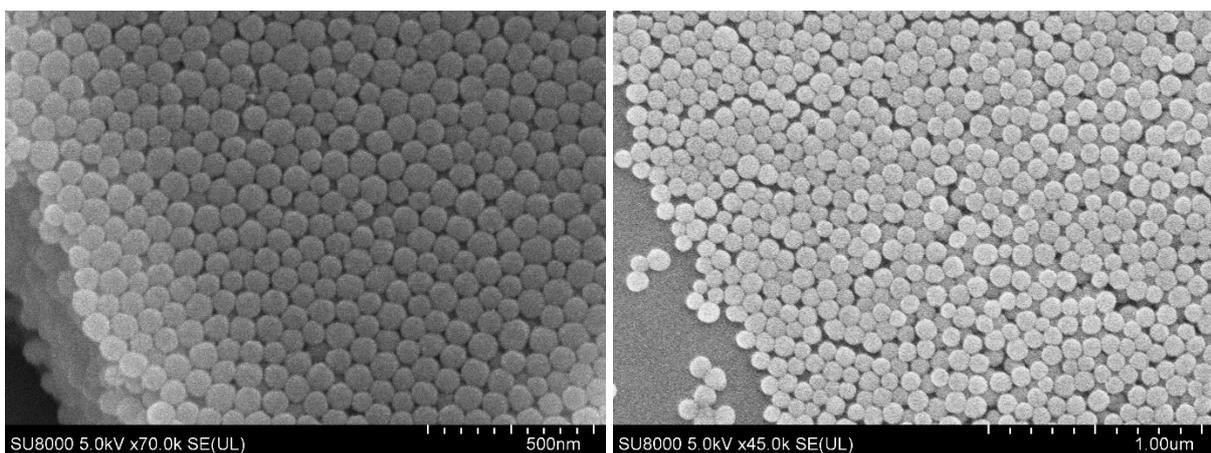


Abbildung 48. REM-Aufnahmen der Siliziumdioxid-Partikel von Versuch E3 mit 4:1-Verhältnis (links) und Versuch E4 mit 2:1-Verhältnis (rechts)

Einfluss der Temperatur:

Zur Überprüfung des Temperatureinflusses auf den Partikeldurchmesser wurde die Reaktionstemperatur zwischen 25 °C und 70 °C bei ansonsten gleichen Chemikalienkonzentrationen variiert. Dabei kam als Co-Lösungsmittel, wie in den vorherigen Versuchen, Ethanol zum Einsatz.

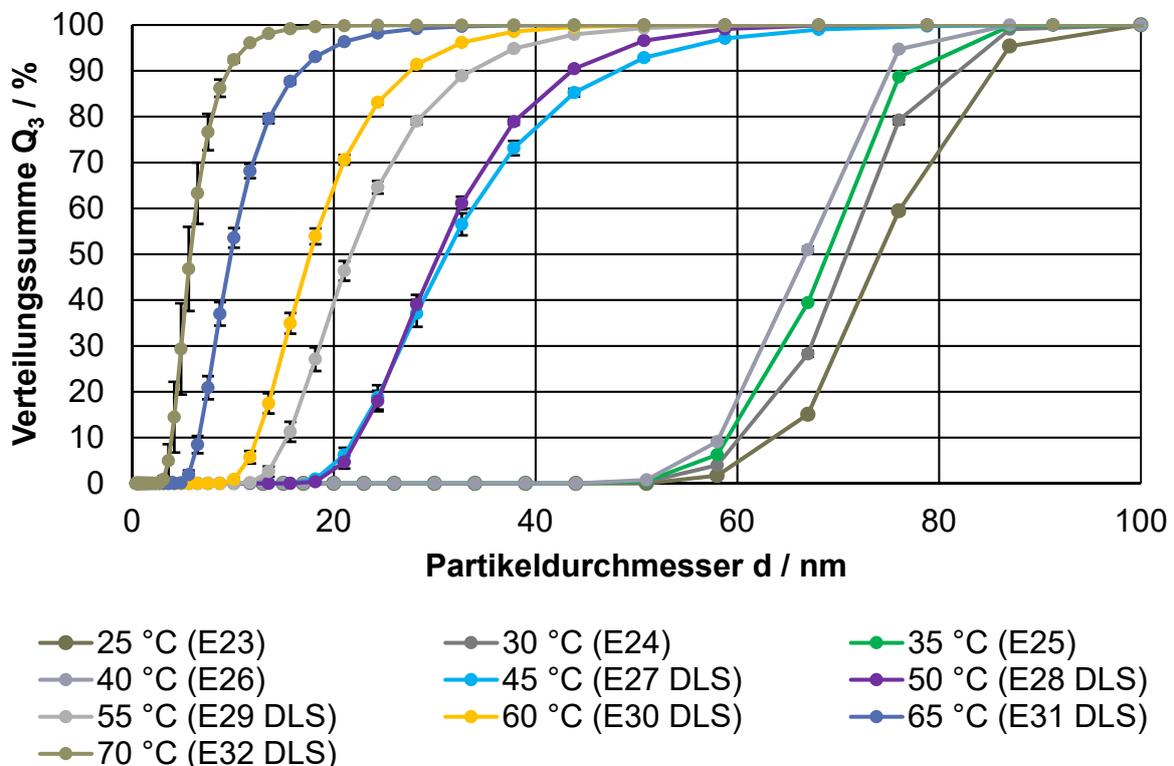


Abbildung 49. Verteilungssumme der Volumenverteilung bei unterschiedlichen Temperaturen mit dem Co-Lösungsmittel Ethanol und einem Ammoniakvolumen von 1,5 ml bei ansonsten gleichen Bedingungen

Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt der Partikeldurchmesser ab. Dabei ist ebenfalls ein signifikanter Sprung der Partikelgröße beim Wechsel der Analysemethoden festzustellen. Mittels den getesteten Chemikalienkonzentrationen konnten im Temperaturbereich von 25 °C bis 70 °C Partikel im Bereich von 74 nm bis 6 nm synthetisiert werden. Damit können durch eine Variation der Reaktionstemperatur mittels des modifizierten Stöber-Verfahrens unterschiedliche Partikelgrößen hergestellt werden.

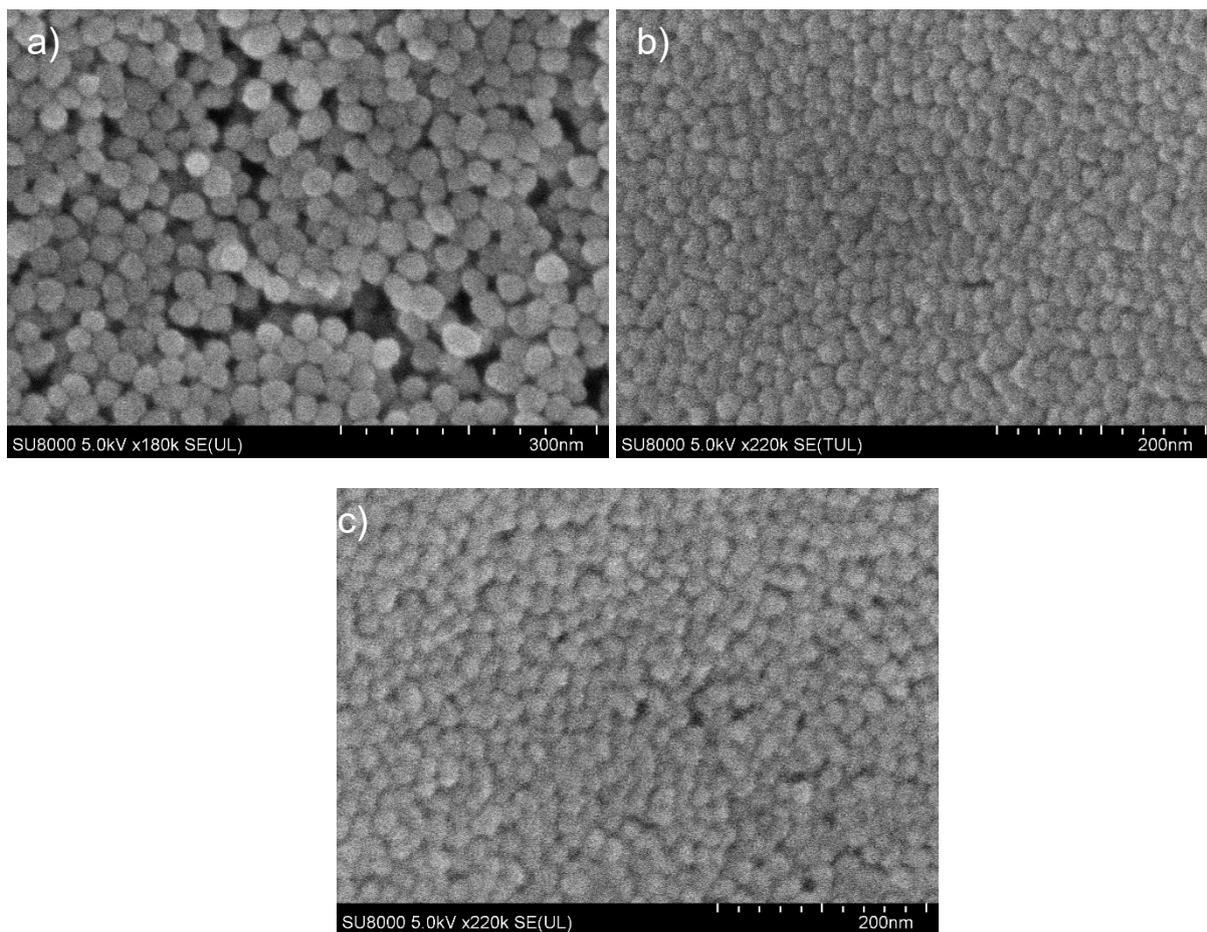


Abbildung 50. REM-Aufnahmen der Siliziumdioxid-Partikel von den Versuchen mit: a) 50°C und 30 nm (E28), b) 65 °C und 10 nm (E31) und c) 70 °C und 6 nm (E32)