

VERBUNDPROJEKT PAKMEM: ANPASSUNG UND SYNTHESE VON MEMBRANEN FÜR DIE ERPROBUNG AN INDUSTRIEABWÄSSERN

Marcus Weyd, Christian Pflieger, Sebastian Meyer, Hannes Richter, Petra Puhlfürß, Michael Stahn, Ingolf Voigt
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS

MOTIVATION

Ein verantwortungsvoller und zukunftsorientierter Umgang mit der Ressource Wasser ist unentbehrlich. Rohstoffe müssen aus Abwässern abgetrennt und Abwasser muss bestmöglich aufbereitet werden, ebenso sind effiziente Aufbereitungsverfahren für Trinkwasser nötig. Ein sehr häufiges, zuverlässiges und wirkungsvolles Verfahren hierbei ist die Membranfiltration. Membranprozesse sind als energetisch effizient arbeitende und umweltschonende Trennverfahren bekannt. Insbesondere die Verwendung von keramischen Membranen ermöglicht es oft erst, Flüssigkeiten zu reinigen, Prozesswasser wieder zu verwenden oder wertvolle Substanzen zurück zu gewinnen. Vielfach lassen sich die Vorteile der keramischen Membranen noch weiter ausbauen, wenn der Membranprozess in den Gesamtprozess vollständig integriert (Temperatur, Druck etc.) werden kann. Im vorzustellenden Verbundprojekt ergänzen die Projektpartner die Gesamtprozesskette mit hauseigenen Technologieentwicklungen. Es werden entsprechende vor- als auch nachgeschaltete Prozessstufen zur keramischen Nanofiltration ergänzt. Umspannt werden diese Prozessstufen durch ein Monitoring-Verfahren zur Prozessüberwachung und -steuerung. Hierzu werden entsprechende Betriebskonzepte entwickelt. Für diese Prozessintegration am Fraunhofer IKTS sind neben der Kenntnis der Prozessparameter auch Testverfahren und -anlagen nötig, um die Membranen bei Prozessbedingungen zu evaluieren.

AKTUELLE ENTWICKLUNGEN

Ein Schwerpunkt aktueller Entwicklung im Bereich der Flüssigfiltration sind keramische Nanofiltrationsmembranen mit deutlich erhöhter Membranfläche. Die Nanofiltrationsbeschichtung erlaubt zumeist eine direkte Filtration von Wässern mit hohem Reinigungsgrad. Durch die Erhöhung der Membranfläche werden die flächenspezifischen Membrankosten reduziert und der Platzbedarf der Anlage gesenkt. Die geringe Porengröße der Membran erlaubt neben der Reduktion der organischen Fracht auch eine Teilentsalzung des Wassers. Neben Behandlung von Trinkwasser befinden sich die Membranen in der großtechnischen Erprobung zur Aufbereitung von Produced Water sowie ausgewählten industriellen Abwässern.



Bild 1: Keramische Membranen unterschiedlicher Geometrie.

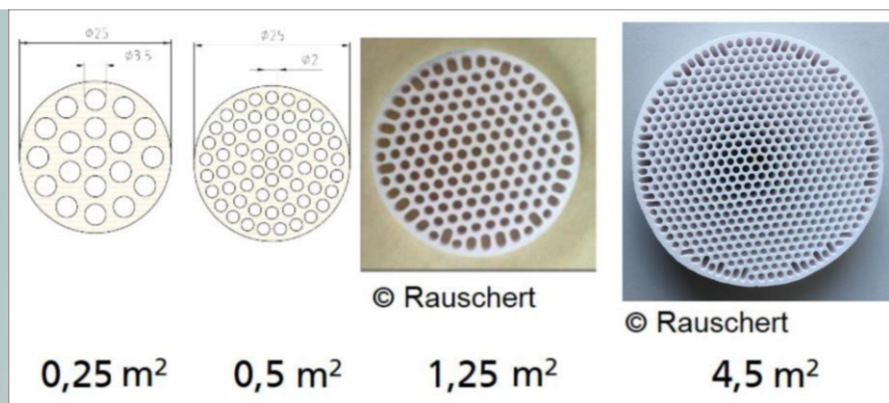


Bild 2: Entwicklungsetappen der Membranflächenvergrößerung.



Bild 3: Keramisches Hohlfaserbündel - im Labormaßstab bereits verfügbar.

Für das Projekt PAKmem wurden sowohl flach- als auch tubulare Membranträger präpariert. Diese bestehen zumeist aus hochreinem Aluminiumoxid. Auf diese Form und Stabilität gebenden Supporte werden Membranen mit Porengrößen im Bereich von 0,9 bis 1,0 nm aufbracht. Die so synthetisierten Membranen können einen kleinsten Cut-off von bis zu 200 g/mol besitzen. Die tubularen Geometrien werden als Ein- bzw. Mehrkanalrohr entwickelt und bieten je nach Anzahl an Kanälen eine Membranfläche von bis zu 1,25 m² pro 1200 mm Gesamtlänge (aktueller Stand). Die verschiedenen NF-Membranen werden im Labor zuerst einer Permporosimetrieuntersuchung unterzogen (zerstörungsfrei), anschließend werden sie bezüglich ihres Rückhaltes für ein bestimmtes Molekül charakterisiert. Hierfür kommt in Abhängigkeit der Porengröße ein entsprechendes Polyethylenglykol (PEG) zum Einsatz. Bei diesem Einstoffsystem wird der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) der Versuchslösung bestimmt und der Rückhalt entsprechend aus Feed/Retentat und Permeatprobe ermittelt.

ERGEBNISSE DER MEMBRANCHARAKTERISIERUNG

PEG-Rückhalt

In der nachfolgenden Abbildung ist der Rückhalt für PEG 600 für zwei unterschiedliche Geometrien am Beispiel einer NF450Da (Porengröße ca. 0,9 nm) Membran dargestellt. Es werden die bisherigen Membranqualitäten den der aktuellen gegenüber gestellt.

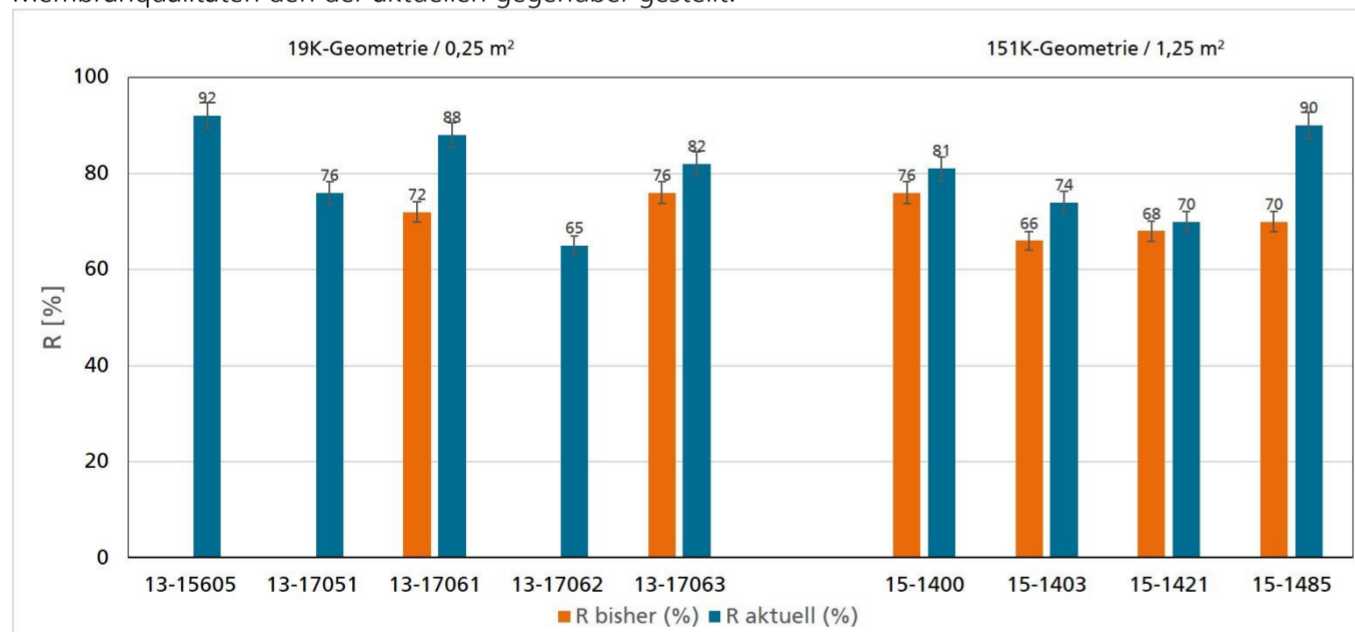


Bild 4: Vergleich der PEG 600-Rückhalt von 19K-Geometrie und 151K-Geometrie, $\Delta p = 10$ bar, $u = 3$ m/s.

Salzrückhalt

Mit NF450Da Membranen wurden komplexe Versuche zum Salzkückhalt durchgeführt. Es wurden pH-Wert, Salzkonzentration, Salzart und Transmembrandruck variiert. Bei diesen Versuchen zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede im Trennverhalten der beiden Membrangeometrien. Im Nachfolgenden ist beispielhaft die Rückhaltung von Magnesiumchlorid als Funktion des pH-Wertes für die beiden Mustergeometrien dargestellt. Der pH-Wert hat einen entscheidenden Einfluss auf den Rückhalt. Bei neutralen pH-Wert bewegt man sich im Bereich des isoelektrischen Punktes der Membran.

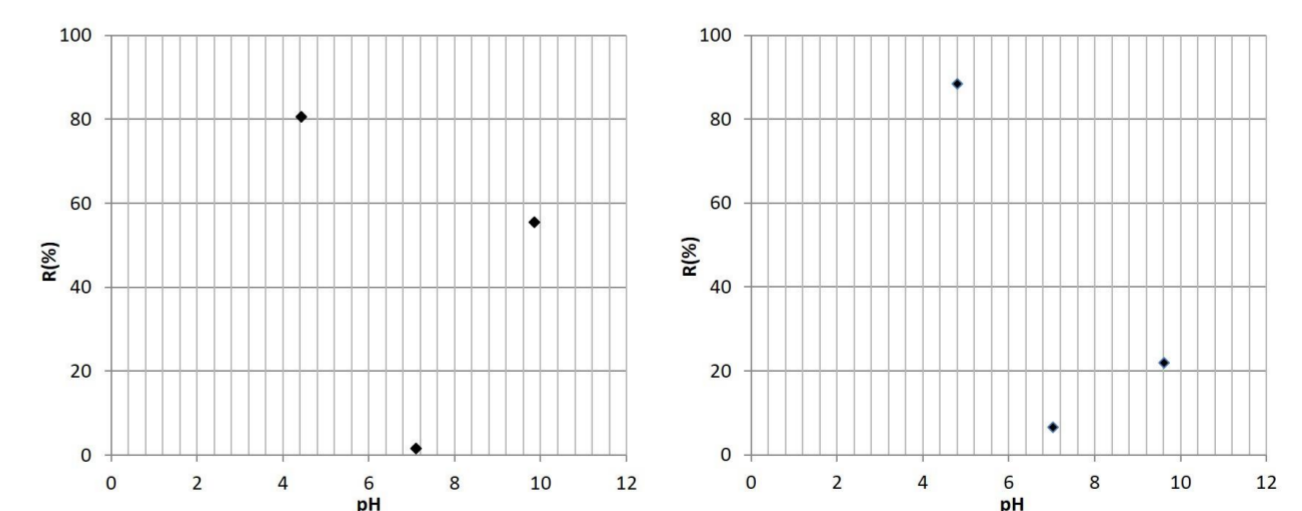


Bild 5: Magnesiumchlorid-Rückhalt einer 19K-Geometrie (li.) bzw. 151K-Geometrie (re.) in Abhängigkeit des pH-Wertes, $c = 10-2$ mol/l, 12 bar, 2 m/s.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

- Die weiterentwickelten Membranen bieten eine vielversprechende Basis für die Anwendung der Membrantechnologie zur Behandlung von salz- und organikhaltigen Abwässern.
- Es wurde eine größere Anzahl von Membranen unterschiedlicher Geometrie synthetisiert, charakterisiert und den Projektpartnern für praxisnahe Untersuchungen, u. a. im Bereich Produced Water, zur Verfügung gestellt.
- Aktuell werden letzte Anpassungen an einer Membranversuchsanlage (Bild 6) vorgenommen, die für Pilotierungsversuche bei Projektpartner Duravit eingesetzt wird, um perspektivisch die Recyclingquote der Abwässer weiter zu erhöhen.
- Membranen vergrößerter spezifischer Membranfläche werden an weitere Projektpartner geliefert und die bereits beendeten Technikumsversuche werden gemeinsam evaluiert.



Bild 6: Mobile Versuchsanlage zur Prozesserverprobung (Mikro- bis Nanofiltration).

FÖRDERUNG

Projektförderung:



Projekträger:



PAkmem: Produced Water Treatment for ReInjection by Means of Flotation-Filtration and Ceramic Nanofiltration

1. Background & Goals

Pakmem Project aims to develop processes for integrated water treatment for salt and organic removal using the example of waste water treatment from the oil and gas industry.

To test a treatment train consisting of akvoFloat™ (microflotation + ceramic microfiltration) and ceramic nanofiltration, samples of produced water were taken from Wintershall's Barnstorf facility. Historical values show that these waters contain between 30-60 mg/l of oil and 50-100 mg/l of TSS. Wintershall's treatment target in terms of oil concentration is between 2 and 20 mg/l, depending on the reinjection well. In terms of TSS there should be less than 1% of particles larger than 3 μm so potential of well and reservoir interface plugging is minimized [1].

2. Approach

Currently laboratory tests have been carried out as a preparation for the field trials to be executed in the second half of 2018.

For the lab tests produced water samples were taken from Wintershall's Barnstorf facility, after 3-phase separator and sedimentation), under the stream of nitrogen to avoid oxidation. The water is very ferrous, which can lead to oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ and precipitation of iron-oxide.

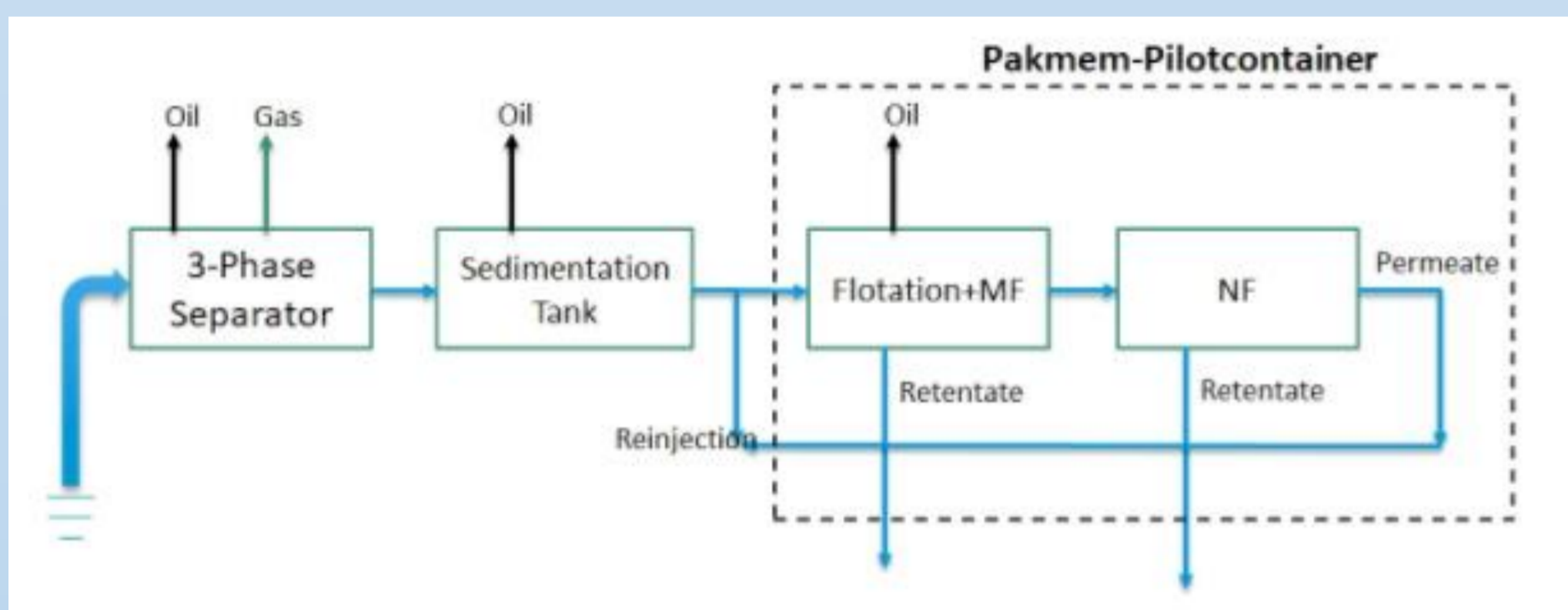


Figure 1. Scheme of the proposed PAKmem solution for the treatment of produced water.

These samples were first treated by akvoFloat™, a proprietary flotation-filtration technology that leverages the akvola MicroBubble Generator™, novel flat sheet ceramic membranes, and proprietary membrane cleaning strategies (Figure 2a).

For these preliminary lab tests, the akvoFloat effluent was passed through a 5 μm bag filter, prior to nanofiltration. Nanofiltration was carried out with novel Rauschert/Fraunhofer IKTS ceramic membranes. Nano-porous membranes are characterized with 0,8 nm pore size and the membrane molecular weight cut-off of 200 Da (Figure 2b).

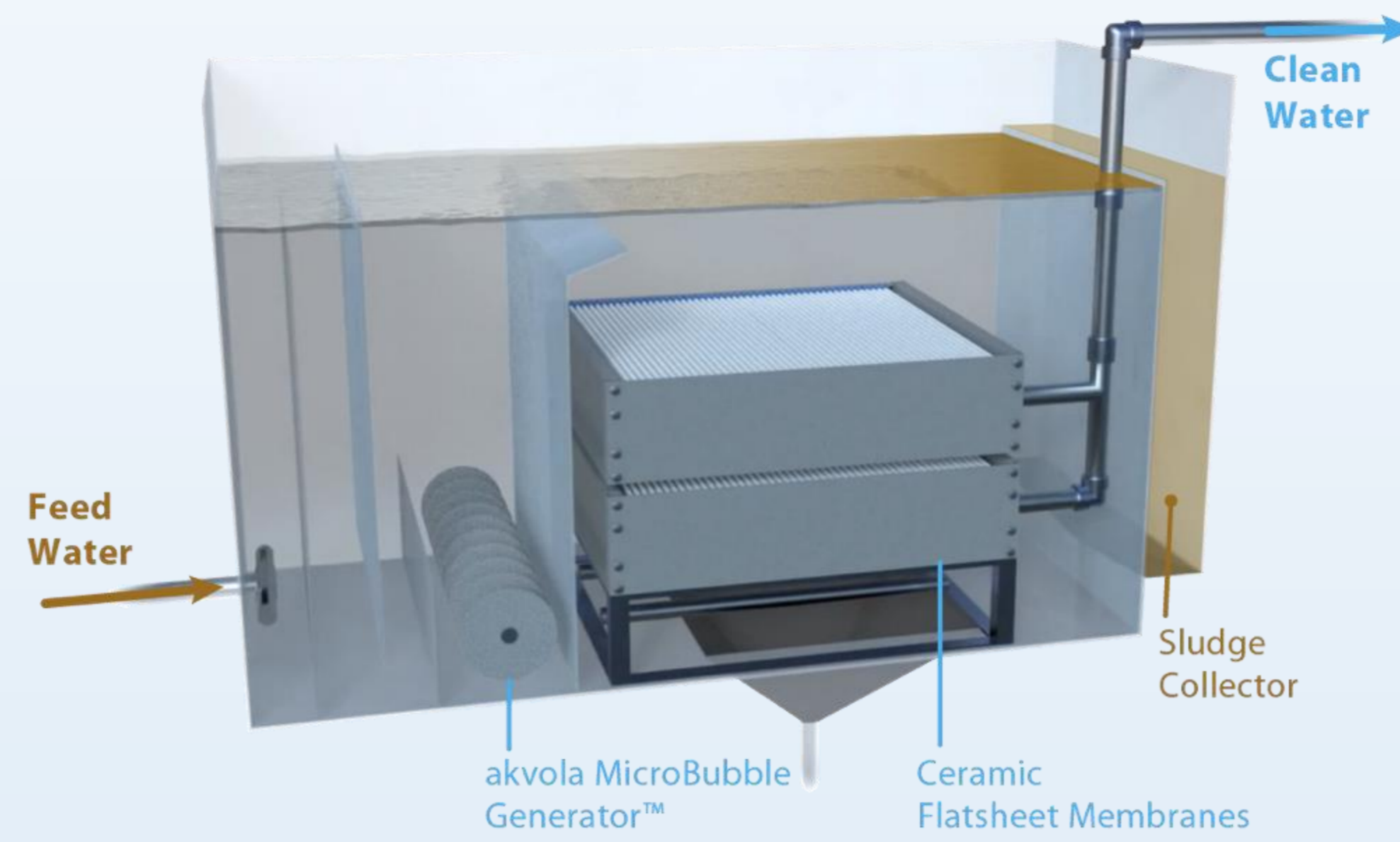


Figure 2a) akvoFloat™ flotation-filtration

2b) Rauschert/IKTS ceramic membranes



3. Results

akvoFloat™ permeate:

Although the permeate looked completely clear directly after filtration (left sample), iron-oxide precipitated after exposure to air, elevating the TSS concentration few hours after filtration.



	July 2017			January 2018		
	Feed water	Permeate	Reduction (%)	Feed water	Permeate	Reduction (%)
Oil (mg/L)	20	< 1	> 95	0,53	0,17	68
COD (mg/L)	14.560	9.560	35			
TSS (mg/L)				204	153,2	25
TOC (mg/L)				42,6	40	6

Table 1. akvoFloat™ results.

Particle number and size distribution before and after akvoFloat™ and nanofiltration

Results clearly show reduction in the number of particles and the average particle diameter, even though irregularities in size distribution are noticeable due to iron-oxide post-precipitation.

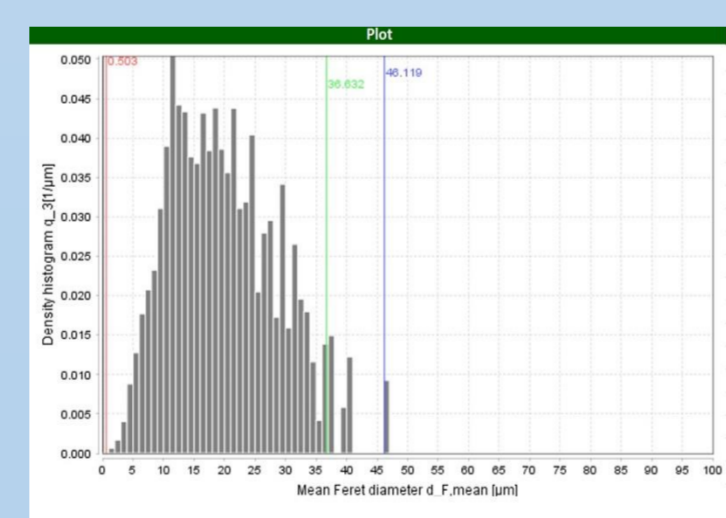


Figure 4. Produced water sample with high particle count of 10.602 particles (Dv95 = 36.632μm)

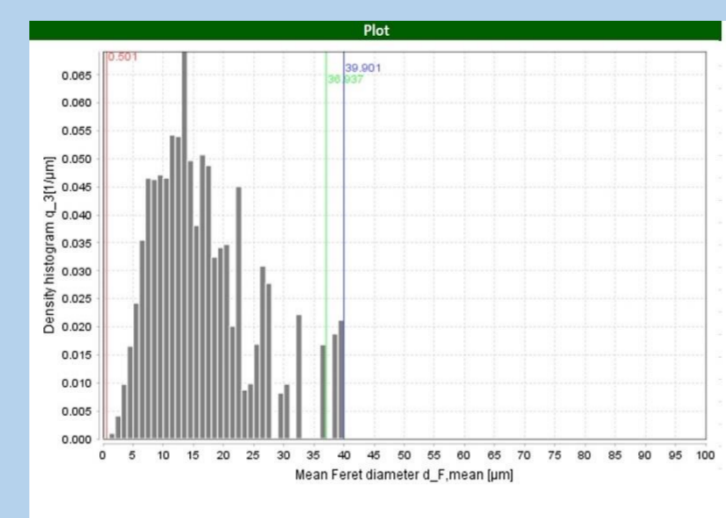


Figure 5. akvoFloat™ permeate which contains 5.523 particles (Dv95 = 36.397μm)

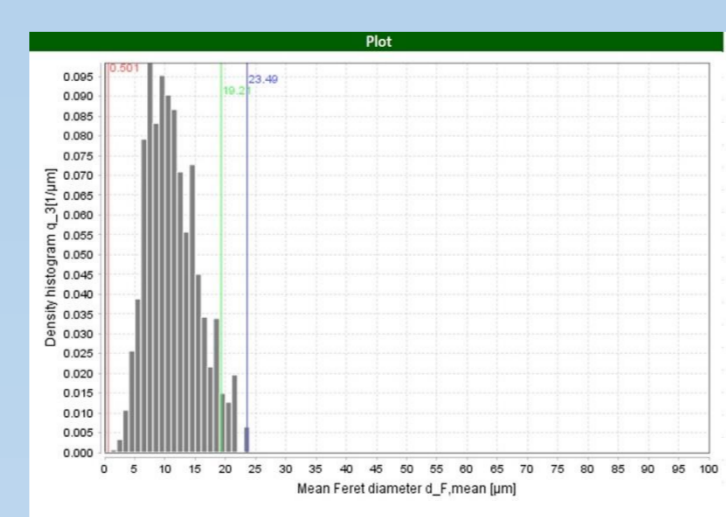


Figure 6. Nanofiltration permeate which contains 4.548 particles (Dv95 = 19.21 μm)

Nanofiltration noticeably decreased the iron-oxide post-filtration precipitation.

4. Conclusions and next steps

- A good oil removal is achieved with akvoFloat™ (Oil < 1 mg/l) so than the strictest reinjection water quality targets are met.
- High TSS concentration in both akvoFloat™ and nanofiltration effluents can be explained by the post-filtration precipitation of iron-oxide. Possible solutions will be investigated during the field trials in the second half of 2018, e.g. Keeping iron ions dissolved throughout the treatment.
- The current project progress indicates that the evaluated treatment train is promising for making the produced water reinjection strategies more reliable by reduced plugging of reinjection wells and related well workover.

5. References

- [1] [Jalel Ochi \(Total EP\)](#) | [Dominique Dexheimer \(Total EP\)](#) | [Vincent Corpel \(Total CSTJF\)](#): Produced Water *Re-Injection Design and Uncertainties Assessment*, SPE European Formation Damage Conference & Exhibition, 5-7 June, Noordwijk, The Netherlands, 2013
- [2] E&P Focus; Oil and Natural Gas Programm Newsletter, 2013

