

Tool Partner Germany GmbH

Hochschule Karlsruhe – University of Applied Sciences (HKA)

Institute of Materials and Processes

Eignungstest einer neuartigen Membranbeschichtung für Filtrationsanlagen zur Aufbereitung von Kühlschmierstoffen

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 38877/01-21 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr.-Ing. Martin Kipfmüller

Dipl.-Wirt.-Ing. (FH) Sebastian Adam

Christian Pätzold

Linkenheim-Hochstetten, Juli 2025

Inhaltsverzeichnis

I Abbildungsverzeichnis	3
II Abkürzungsverzeichnis.....	4
1. Zusammenfassung	5
2. Einleitung	6
3. Hauptteil	7
3.1 Überblick und zeitlicher Ablauf der durchgeführten Tests	7
3.2 Vorbereitungsphase	7
3.3 Entwicklung der Vorfiltration	7
3.4 Sicherstellung der Testinfrastruktur	8
3.5 Membranbeschichtung.....	8
3.6 Durchführung der Versuche zur KSS-Aufkonzentrierung und Reinigung.....	10
3.7 Ergänzende Emulsionsversuche.....	11
3.8 Vergleich beschichteter und unbeschichteter Membranen mit KSS	11
3.8.1 A-NF.....	11
3.8.2 B-NF.....	13
3.8.3 A-BW	14
3.8.4 A-SW	15
3.8.5 B-SW	17
3.9 Reinigungsversuche	18
3.10 Langzeittests mit Reinigung	19
3.11 Analyse der Membranoberfläche	20
3.12 Orientierende Tests mit weiteren Kühlschmierstoffen und Abwasserlösungen & Analyseergebnisse	22
3.13 Ableitung und Diskussion von Optimierungspotenzialen	26
4. Diskussion der Ergebnisse	26
4.1 Vergleich unbeschichteter vs. beschichteter Membranen bei KSS-Aufbereitung	26
4.2 Projektmanagement und Herausforderungen	30
4.3 Fazit.....	31
5. Quellenangaben	32

I Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Leistungsabnahme des Wasserpermeabilitäts-Tests (WT) vor und nach Beschichtung .	9
Abbildung 2: Leistungsabnahme des Standard-Tests (ST) vor und nach Beschichtung	9
Abbildung 3: TOC-Messungen einer Permeatprobe	10
Abbildung 4: A-NF Wasserpermeabilitäts-Wert	12
Abbildung 5: A-NF Standardtest	12
Abbildung 6: B-NF Wasserpermeabilitäts-Wert	13
Abbildung 7: B-NF Standardtest	14
Abbildung 8: A-BW Wasserpermeabilitäts-Wert	15
Abbildung 9: A-BW Standardtest	15
Abbildung 10: A-SW Wasserpermeabilitäts-Wert	16
Abbildung 11: A-SW Standardtest	16
Abbildung 12: B-SW Wasserpermeabilitäts-Wert	17
Abbildung 13: B-SW Standardtest	17
Abbildung 14: Wasserpermeabilitäts-Werte	18
Abbildung 15: Permeatmenge Standard-Tests	19
Abbildung 16: Langzeit SW beschichtet Wasserwert	20
Abbildung 17: Langzeit SW beschichtet Standardtest	20
Abbildung 18: REM-Aufnahmen unbeschichtete BW-Membran (links) gegen beschichtete BW-Membran (rechts), 250-fache Vergrößerung	21
Abbildung 19: REM-Aufnahmen unbeschichtete BW-Membran (links) gegen beschichtete BW-Membran (rechts), 2000-fache Vergrößerung	21
Abbildung 20: A-SW-beschichtet, F-Qualität	23
Abbildung 21: A-SW-beschichtet, F-2-Qualität	23
Abbildung 22: A-NF-beschichtet, Leistung bei verschiedenen Druckstufen	24
Abbildung 23: A-NF-beschichtet, Leistungsabfall über Zeitverlauf	25
Abbildung 24: A-NF-beschichtet, Leistungsrückgewinnung durch Reinigung	25
Abbildung 25: A-BW unbeschichtet, Leistungsabfall über Aufkonzentrierungs- und Reinigungszyklen	27
Abbildung 26: A-SW unbeschichtet, Leistungsabfall über Aufkonzentrierungs- und Reinigungszyklen	28
Abbildung 27: A-SW beschichtet, Leistungserhaltung über Aufkonzentrierungs- und Reinigungszyklen	29

II Abkürzungsverzeichnis

AP: Arbeitspaket

Az: Aktenzeichen

BW: Brackwasser (Membrantyp für Brackwasserentsalzung, zur Abtrennung von z.B. gelösten Salzen)

CF: Konzentrationsfaktor (Verhältnis Volumen Feed zu Volumen Konzentrat)

CIP: Cleaning In Place (Reinigung vor Ort)

CO₂: Kohlendioxid

Crossflow: Tangentialflussfiltration (Filtrationsverfahren)

DBU: Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Feed: Zulaufstrom zur Membran

Fouling: Belagsbildung auf der Membranoberfläche (oft organisch/biologisch)

HKA: Hochschule Karlsruhe

IBC: Intermediate Bulk Container (Großpackmittel)

IMP: Institute of Materials and Processes (an der HKA)

KMU: Kleine und mittlere Unternehmen

Konzentrat: Aufkonzentrierter Strom nach der Membranfiltration (Retentat)

KSS: Kühlschmierstoff(e)

LHM: Liter pro Stunde pro Quadratmeter (Maß für Permeatfluss)

NF: Nanofiltration (Membrantyp für selektive Trennung von gelösten Salzen und organischen Molekülen)

Permeat: Gereinigter Strom nach der Membranfiltration (Filtrat)

PM: Personenmonat

Scaling: Belagsbildung durch Ausfällung anorganischer Salze

ST: Standard-Test

SW: Seewasser (Membrantyp für Meerwasserentsalzung, zur Abtrennung von z.B. gelösten Salzen)

TDS: Total dissolved Solids (gelöste Salze / Feststoffe)

TOC: Total Organic Carbon (Gesamter organischer Kohlenstoff)

UF: Ultrafiltration (Membrantyp für Abtrennung von nicht gelösten Feststoffen und großen organischen Substanzen z.B. Öle)

UO: Umkehrosmose (Membrantyp, engl. RO - Reverse Osmosis)

VDI: Verein Deutscher Ingenieure

WT: Wasserpermeabilitäts-Test

1. Zusammenfassung

Im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (Az: 38877/01-21) geförderten Vorhabens wurde die Eignung einer neuartigen Membranbeschichtung für die Aufbereitung von ölhaltigen Abwässern im Allgemeinen und gebrauchten Kühlschmierstoffen (KSS) im Speziellen untersucht. Ziel war es, die Umweltbelastung durch KSS-Entsorgung zu reduzieren, indem energie- und chemikalienintensive Verfahren ersetzt und Transporte minimiert werden. Die Untersuchungen wurden an der Hochschule Karlsruhe (HKA) in Kooperation mit der Tool Partner Germany GmbH durchgeführt.

Kern der Untersuchungen bildeten Versuchsreihen mit einer Flachzellen-Pilotanlage. Es wurden Standardtests zur Charakterisierung der ausgewählten Membranen (Typen NF, BW, SW), sowie Aufkonzentrierungsversuche mit verschiedenen gebrauchten KSS-Lösungen durchgeführt. Dabei wurden sowohl unbeschichtete als auch mit der neuartigen Technologie beschichtete Membranen verglichen. Ein wesentlicher Fokus lag auf der Permeatleistung (Quantität und Qualität, insb. Salzurückhaltung und TOC-Gehalt), dem erreichbaren Konzentrationsfaktor (CF), dem Grad der potenziellen Belagsbildung, dem so genannten Fouling, und dem Reinigungsverhalten über mehrere Zyklen. Zusätzlich wurde die Aufbereitung einer stark belasteten, ölhaltigen Sonderabfall-Lösung getestet. Vor diesen maßgeblichen Versuchen mit einer kleineren Membranzelle („Kleinzelle“) fanden orientierende Tests und die Beschichtung der Membranen mit einer anderen Versuchsanordnung statt („Großzelle“).

Die Ergebnisse der Kleinzellen-Versuche zeigten überraschend, dass auch unbeschichtete Membranen bedingt eine akzeptable Leistung bei der KSS-Aufbereitung erbrachten und einen hohen Konzentrationsfaktor (CF-8, ca. 88% Ausbeute) erreichten. Die beschichteten Membranen (insbesondere SW-Typ) zeigten jedoch eine signifikant höhere Stabilität gegenüber Leistungsverlusten über mehrere Aufbereitungs- und Reinigungszyklen, nämlich ca. 9% irreversibler Verlust gegenüber ca. 35% bei der unbeschichteten SW-Membran, und ca. 66% bei der unbeschichteten BW-Membranen. Zudem ließen sich die beschichteten Membranen einfacher und effektiver mit einer einzigen Art von Tensidlösung reinigen, und konnten nahezu auf ihre ursprüngliche Leistung zurückgebracht werden. Die Permeatqualität war bei beiden Membrantypen (beschichtet/unbeschichtet) sehr gut, bspw. eine Leitfähigkeit von ca. 24 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bei beschichteter SW-Membran und sehr hohe TOC-Rückhaltung von 99,9%, sodass eine Wiederverwendung als Prozesswasser oder Einleitung in das Abwassersystem möglich ist. Auch die kritische Sonderabfall-Lösung konnte mit der beschichteten Membran erfolgreich aufbereitet werden mit einer Permeatleitfähigkeit von ca. 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Die Ergebnisse bestätigen das hohe Potenzial der Membrantechnologie in Kombination mit der neuartigen Beschichtung zur signifikanten Verbesserung der KSS-Aufbereitung. Sie ermöglicht eine Reduzierung des Energie- und Chemikalienverbrauchs, minimiert Transportemissionen durch mögliche dezentrale Aufbereitung und schont Wasserressourcen durch Wasser-(Permeat)-Recycling. Als nächster Schritt wird die Übertragung der Ergebnisse auf industriell relevantere Spiralwickelmodule in einem Folgeprojekt empfohlen, um die Technologie zur Marktreife zu führen.

2. Einleitung

Die Herstellung von Metallbauteilen mittels spanender Verfahren erfordert den Einsatz von Kühlschmierstoffen. Diese Emulsionen aus Öl und Wasser kühlen, schmieren und transportieren Späne ab, nutzen sich jedoch im Gebrauch ab und müssen regelmäßig entsorgt werden. Die Entsorgung stellt eine erhebliche Umweltbelastung dar. Allein in Deutschland fallen jährlich geschätzt ca. 1 Million Tonnen verbrauchte KSS-Lösung an (Hochrechnung basierend auf VDI^[1]). Da KSS als Sondermüll eingestuft wird, ist eine aufwändige Behandlung zur Trennung der Öl- und Wasserphase erforderlich. Üblicherweise werden die verbrauchten Emulsionen bei den Anwendern (oft KMU) gesammelt, über weite Strecken zu zentralen Aufbereitungsanlagen transportiert und dort behandelt. Diese Transporte verursachen erhebliche CO₂-Emissionen.

Die gängigen Aufbereitungsverfahren weisen spezifische Nachteile auf. Die thermische Verdampfung ist sehr energieintensiv (ca. 46-80 kWh/t) und anfällig für Krustenbildung (Scaling), was den Wirkungsgrad senkt und den Wartungsaufwand erhöht. Zudem kann das Kondensat noch organische Reststoffe enthalten, die eine weitere Behandlung erfordern. Die chemische Spaltung mittels Säuren und Laugen führt zu hohen Salzfrachten im Abwasser, was oft eine nachgeschaltete Umkehrosmose (UO) nötig macht und zusätzlichen Sondermüll durch Neutralisationsschlämme erzeugt. Membranverfahren wie die Ultrafiltration (UF), standardmäßig mit Keramikmembranen, werden ebenfalls eingesetzt, sind jedoch sehr anfällig für die Bildung öliger Deckschichten (Fouling). Dies erfordert entweder eine vorgeschaltete, aufwändige Ölabscheidung oder sehr häufige, aggressive chemische Reinigungen, welche Stillstandzeiten verursachen und wiederum belastete Reinigungslösungen als Sondermüll produzieren. Konventionelle Polymer-UO-Membranen sind für direkte KSS-Aufbereitung aufgrund der direkten Foulingbildung bisher kaum geeignet. Der Einsatz der zurzeit verwendeten Technologien führt zu hohen Investitions- und Betriebskosten, signifikanter Umweltbelastung durch Energieverbrauch, Chemikalieneinsatz, Sondermüll und Transportemissionen.

Ziel des hier dokumentierten Forschungsvorhabens (DBU Az: 38877/01-21) war es, die grundsätzliche Eignung einer innovativen Membranbeschichtung für die Aufbereitung von KSS zu untersuchen und zu bewerten. Es sollte geprüft werden, ob diese neuartige Technologie das Potenzial hat, die genannten Nachteile der etablierten Verfahren zu überwinden. Konkret sollte untersucht werden, inwieweit die Beschichtung die Deckschichtbildung durch Öl-Fouling auf Membranen (UO/NF) bei direktem Kontakt mit gebrauchten KSS-Lösungen reduziert oder verhindert. Damit verbunden war das Ziel, die Prozesskette der KSS-Aufbereitung durch Wegfall der chemischen Spaltung/kompletten Ölabtrennung sowie der Senkung des Energie- und Chemikalienbedarfes, Erhöhung der Membranstandzeiten und Verlängerung der Reinigungsintervalle, zu vereinfachen. Langfristig sollte die Basis für eine dezentrale KSS-Aufbereitung direkt beim Anwender geschaffen werden, um Transporte zu minimieren und das abgetrennte Permeatwasser als Prozesswasser, z.B. Verdünnungswasser für frisch anzusetzende KSS-Lösungen wiederverwenden oder problemlos entsorgen zu können, was zur Ressourcenschonung und weiteren CO₂-Reduktion beiträgt.

Die Aufgabenstellung umfasste den Aufbau einer geeigneten Testinfrastruktur anhand einer Flachzellen-Pilotanlage an der Hochschule Karlsruhe (HKA), die Entwicklung einer Vorfiltration für die realen KSS-Proben, die Implementierung des Beschichtungsprozesses für die Testmembranen und die Durchführung systematischer Versuchsreihen. Diese beinhalteten Standardtests zur Charakterisierung der Membranen, Aufkonzentrierungsversuche mit gebrauchten KSS-Lösungen unter Variation von Betriebsparametern (Druck, Temperatur, etc.) sowie, die Analyse der Permeatqualität (Leitfähigkeit, TOC) und des Konzentrats (ggf. Brennwert). Ein zentraler Punkt war der Vergleich der Leistungsfähigkeit und Stabilität von beschichteten gegenüber unbeschichteten

Membranen über mehrere Zyklen in den Versuchen. Weiterhin sollten verschiedene KSS-Typen getestet und eine effektive, aber schonende Reinigungsstrategie, idealerweise nur mit Wasser oder milden Reinigern, entwickelt werden.

3. Hauptteil

3.1 Überblick und zeitlicher Ablauf der durchgeführten Tests

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Mai 2024 bis April 2025 an der HKA durchgeführt. Als Versuchsanlage diente eine für die Versuche technisch modifizierte Flachzellen-Pilotanlage.

Die Beschichtungen erfolgten in einer Großzelle ohne Einsatz des Feed-Spacers. In der Kleinzelle wurde der Feed-Spacer mit eingebaut, um die positiven physikalischen Eigenschaften des Spacers zu nutzen, d.h. Unterbinden einer laminaren Überströmung der Testlösung über die Membranoberfläche.

Die maßgeblichen Untersuchungen und systematischen Versuchsreihen wurden daher in einer Kleinzelle realisiert. Innerhalb dieser Versuchsanordnung erfolgte ein direkter Vergleich von unbeschichteten Standard-Polymermembranen von zwei Membranherstellern der Typen Nanofiltration (NF), Brackwasser-Umkehrosmose (BW) und Seewasser-Umkehrosmose (SW) mit Membranen desselben Typs, die zuvor mit der neuartigen Anti-Fouling-Beschichtung modifiziert wurden. Für die Hauptversuchsreihen zur Untersuchung der Aufkonzentrierungsprozesse und der zyklischen Reinigungsverfahren wurde eine gebrauchte KSS-Lösung eingesetzt. Ergänzend wurden Vortests mit verschiedenen KSS-Lösungen durchgeführt sowie ein spezifischer Versuch mit einer kritischen, stark kontaminierten Sonderabfall-Lösung am Ende des Projekts.

3.2 Vorbereitungsphase

Zu Beginn des Projekts erfolgte eine detaillierte Abstimmung zwischen den Projektpartnern, der Hochschule Karlsruhe und der Tool Partner Germany GmbH. In diesem Rahmen wurden die technischen und organisatorischen Schnittstellen definiert, die spezifischen Anforderungen an den Kleinzellen-Versuchsstand sowie an die durchzuführenden Tests präzisiert. Auf dieser Basis wurde ein detaillierter Arbeits- und Zeitplan für die Versuchsdurchführung erstellt. Die Flachzellen-Testanlage wurde anschließend entgegengenommen, wobei eine umfassende Einweisung in die Bedienung sowie eine Sicherheitsschulung erfolgten.

3.3 Entwicklung der Vorfiltration

Da die im Projekt verwendeten KSS-Proben direkt aus dem industriellen Einsatz stammten, wiesen diese einen signifikanten Anteil an Feststoffpartikeln auf. Um potenzielle mechanische Beschädigungen an Pumpe, Ventile und Sensoren der Testanlage Pumpe, sowie der empfindlichen Membranoberfläche in der Kleinzelle zu verhindern, war die Implementierung einer geeigneten Vorfiltration erforderlich. Im Hinblick auf die potenziell notwendige Automatisierung der Filtration wurden verschiedene Produkte in Betracht gezogen, welche eine genügende Filterleistung von $<5\mu\text{m}$ Korngröße ermöglichen. Angesichts der vergleichsweise geringen Mengen an KSS-Lösung, die für die einzelnen Versuche mit der Flachzellen-Testanlage benötigt wurden, konnte nach eingängiger

Analyse des Prozesses auf ein Filtersystem mit hohem Durchsatz verzichtet werden. Stattdessen wurde die jeweils benötigte KSS-Lösung vollständig mittels eines 5µm Filterbeutels vorfiltriert. Die Entscheidung für Filterbeutel erlaubt eine direkte Hochskalierung auf die geplante Spiralwickelmodul-Anlage, sowie auf spätere, industrielle Großanlagen.

3.4 Sicherstellung der Testinfrastruktur

Die Flachzellen-Testanlage wurde für die spezifischen Anforderungen der Membranbeschichtung und der KSS-Filtrationstests eigens instandgesetzt. Diese Anpassungen umfassten eine modifizierte Verrohrung der Testanlage, sowie die Implementierung externer, temperierbarer Kreislaufsysteme. Diese ermöglichten sowohl die Durchführung von Standardtests (Bestimmung des Salzurückhalts und der Wasserpermeabilität), als auch die Realisierung von Reinigungsversuchen unter definierten Temperaturbedingungen.

Die einzelnen Komponenten des Versuchssystems – namentlich die entwickelte Vorfiltration, die modifizierte Flachzellen-Testanlage (angepasst für Standardtests, Reinigungszyklen und die In-situ-Beschichtung der Membranen) – wurden zu einem funktionsfähigen Gesamtsystem integriert. Es ist anzumerken, dass die vorab nicht vorgesehene Doppelnutzung der Anlage sowohl für die Membranbeschichtung als auch für die Filtrationstests zu initialen signifikanten Verzögerungen im Projektzeitplan führte. Des Weiteren stellte sich heraus, dass das ursprünglich vorhandene Kühlsystem keine ausreichende Kühlleistung für die geplanten Versuche erbringen konnte und daher ersetzt werden musste.

3.5 Membranbeschichtung

Die Applikation der neuartigen Anti-Foulingbeschichtung erfolgte direkt in der modifizierten Testanlage an der HKA, da es nicht möglich war Membrancoupons zu erhalten, die bereits mit der Beschichtung versehen waren. Für diesen Prozess wurde zunächst die Großzelle der Testanlage genutzt. Vor der eigentlichen Beschichtung wurden die Membranen einem vorgeschriebenen, notwendigen Kompaktierungsschritt unterzogen.

Das Beschichtungsverfahren selbst umfasste zwei wesentliche Schritte: Zunächst wurden die Membranen mit einer spezifischen Lösung vorbehandelt. Diese dient als Bindungsagent, um die aktiven Komponenten der Anti-Fouling-Schicht an die Membran zu binden. Anschließend wurde eine Lösung der reaktiven Beschichtungskomponenten für eine definierte Zeitdauer unter Druck im Kreislauf über die Membranoberfläche geführt. Dieser Prozessschritt diente der Ausbildung der gewünschten Anti-Fouling-Hydrogelschicht auf der Membran. Für die nachfolgenden Tests wurden aus den in der Großzelle beschichteten Membranabschnitten kleinere Coupons ausgeschnitten und in die Kleinzelle transferiert. Im Rahmen der Vorbereitung wurde das Totvolumen des Großzellen-Systems messtechnisch zu 197 ml bestimmt, um diesen Parameter beim Ansetzen der Testlösungen und bei der Auswertung der Versuche berücksichtigen zu können.

Beschichtet wurden Membranen der Typen Brackwasser-Umkehrosmose (BW), Seewasser-Umkehrosmose (SW) und Nanofiltration (NF) von jeweils zwei Herstellern (A und B), sodass insgesamt sechs verschiedene Membrantypen modifiziert wurden: A-BW, A-SW, A-NF, B-BW, B-SW, B-NF.

Erste orientierende Tests der beschichteten Membranen, einschließlich Standardcharakterisierungen wie Reinwasserpermeabilitätstests, wurden ebenfalls in der Großzelle

durchgeführt. Bereits in dieser frühen Phase wurde beobachtet, dass die beschichteten Membranen im Vergleich zu ihrem unbeschichteten Zustand tendenziell eine durch die Beschichtung hervorgerufene, erwartete reduzierte Leistung aufwiesen.

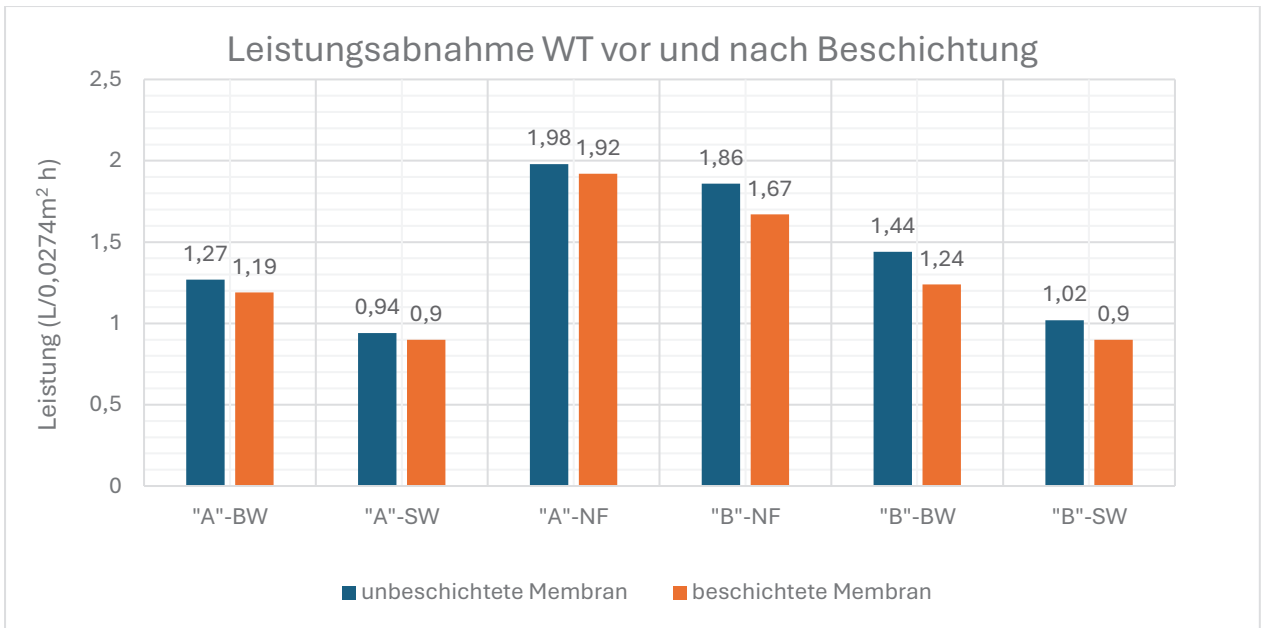


Abbildung 1: Leistungsabnahme des Wasserpermeabilitäts-Tests (WT) vor und nach Beschichtung

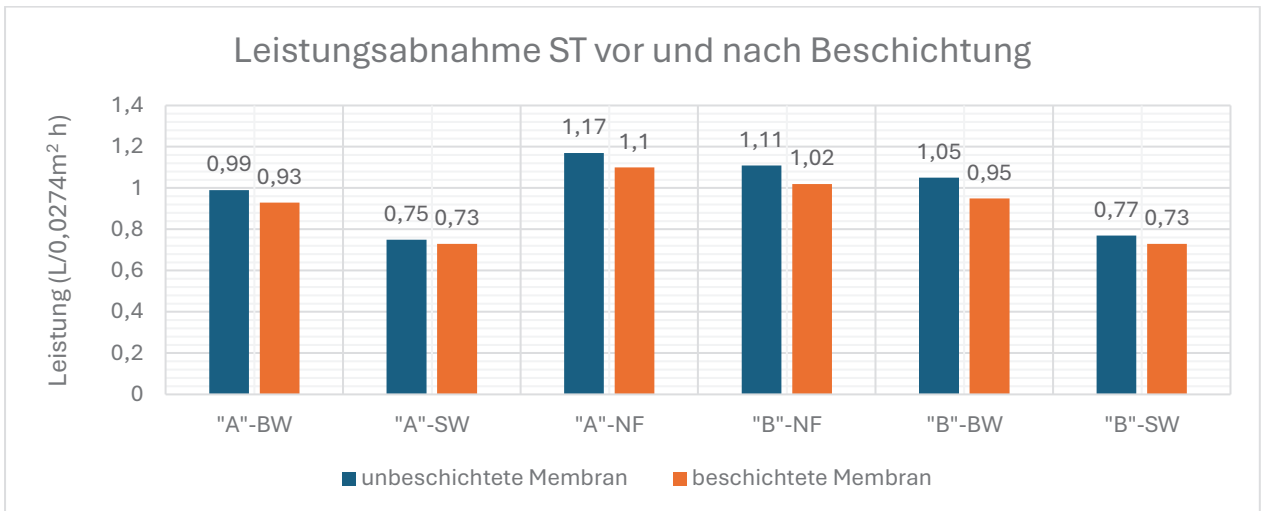


Abbildung 2: Leistungsabnahme des Standard-Tests (ST) vor und nach Beschichtung

3.6 Durchführung der Versuche zur KSS-Aufkonzentrierung und Reinigung

Die zentralen experimentellen Untersuchungen zur Aufkonzentrierung der KSS-Lösungen sowie die anschließenden Spül- und Reinigungszyklen wurden im Crossflow-Verfahren unter Verwendung der Kleinzelle durchgeführt. Als Testmaterial diente eine vorfiltrierte, gebrauchte KSS-Lösung. Getestet wurden Membrancoupons der Typen NF, BW und SW zwei verschiedener Hersteller, jeweils in unbeschichtetem und beschichtetem Zustand. Die Versuche zur Aufkonzentrierung wurden im Batch-Betrieb gefahren, wobei das Konzentrat kontinuierlich in den Vorlagetank zurückgeführt und das Permeat abgezogen wurde, mit dem Ziel, einen möglichst hohen Konzentrationsfaktor CF zu erreichen.

Zur Ermittlung optimaler Betriebspunkte erfolgte eine systematische Variation der wesentlichen Betriebsparameter, einschließlich Membrandruck, Temperatur, pH-Wert und Crossflow-Geschwindigkeit. Während der Versuche wurden in regelmäßigen Intervallen der Permeatfluss in Quantität sowie die Leitfähigkeit als Indikator für den Salzurückhalt gemessen. Von besonderer Bedeutung war die Bestimmung des TOC-Gehalts (Total Organic Carbon) im Permeat, da dieser als zentraler Indikator für die Rückhaltung der organischen KSS-Bestandteile und somit für die erzielbare Permeatqualität im Hinblick auf eine potenzielle Wiederverwendung oder Einleitung diente.

Exemplarisch ist in Abbildung 3 eine TOC-Messreihe abgebildet. Diese TOC-Messungen wurden für alle 120 Permeatproben durchgeführt.


Proben-ID	Membran	Medium	Bezeichnung	Konzentration	TOC			TC			IC (errechnet)	TOC Rückhaltung
					1.Probe ppm	2.Probe ppm	Ø-Wert ppm	1.Probe ppm	2.Probe ppm	Ø-Wert ppm		
Feed: 1:1000 verd.	/	Mischung FW-KSS-B- 5µ vorfiltriert	/	Feed	13,5	13,7	14	16,9	16,1	16,5	3	/
"original"	/	Mischung FW-KSS-B- 5µ vorfiltriert	/	Feed	/	/	13479	/	/	16115	2637	/
3.(4.) Run	"A"-S'w	FW-KSS-Mix	besch. Membran	CF1 - CF2	8	7	8	10,13	10,31	10	3	99,94
3.(4.) Run	"A"-S'w	FW-KSS-Mix	besch. Membran	CF2 - CF4	16	16	16	21,38	21	21	5	99,88
3.(4.) Run	"A"-S'w	FW-KSS-Mix	besch. Membran	CF4 - CF8	33	32	33	43,9	44,26	44	11	99,76
3.(4.) Run	"A"-S'w	FW-KSS-Mix	besch. Membran	Σ CF1 - CF8	14	13	13	18,16	17,91	18	5	99,90
Verdünnungs- Wasser	/	 Wasser	DI-Wasser ca.9 µS/cm	/	0,097	0,086	0,09	0,423	0,3974	0,41	0,32	/

Abbildung 3: TOC-Messungen einer Permeatprobe

Um eine optimale Reinigungsstrategie zu entwickeln, wurden umfangreiche Reinigungsversuche mit unterschiedlichsten Reinigern durchgeführt, wobei die Parameter Temperatur, Konzentration, Verweildauer, pH-Wert und Reinigerkombinationen variiert wurden. Die Reinigungsversuche wurden zuerst an unbeschichteten Membranen durchgeführt, die für die ersten KSS-Versuche verwendet wurden.

3.7 Ergänzende Emulsionsversuche

Als Voruntersuchung der Hauptversuchsreihen wurden spezifische Emulsionsversuche mit frischen KSS-Lösungen zweier verschiedener Hersteller durchgeführt. Für erste Tests wurde aus einem Konzentrat eine unbenutzte KSS-Lösung mit einem definierten KSS-Gehalt von 7 % angemischt. Bei den Testläufen zeigten die unbeschichteten Membranen unerwartet akzeptable Ergebnisse. Entgegen der Erwartung, dass der direkte Kontakt mit der ölhaltigen Emulsion zu einem starken Leistungsabfall führen würde, wurde nur eine mäßige Minderung der Membranleistung beobachtet. Eventuell könnte das daran liegen, dass das Öl in Emulsionsform in der KSS-Lösung vorliegt. Dies müsste in weiteren Versuchen noch untersucht werden. Für den Verlauf des Forschungsprojekts bedeutete dies jedoch, dass die unbeschichteten Membranen stärker in die Analyse der Hauptversuchsreihen eingebunden werden mussten, um den ökologischen und ökonomischen Vorteil der Beschichtung zu verifizieren.

3.8 Vergleich beschichteter und unbeschichteter Membranen mit KSS

Ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen war der direkte Vergleich des Leistungsverhaltens von beschichteten und unbeschichteten Membranen bei der Behandlung der gebrauchten, verunreinigten KSS-Lösung. Hierzu wurden zunächst eingehende Wasser- und Standardtests bzgl. Salzurückhalt, Wasserpermeabilität mit allen Membrancoupons (NF, BW, SW – jeweils beschichtet und unbeschichtet) der beiden Membranhersteller durchgeführt, um deren Ausgangsleistung zu charakterisieren.

Anschließend erfolgten Aufkonzentrierungsversuche mit der KSS-Lösung eines Herstellers, da diese in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Das Totvolumen des Systems mit der kleinen Messzelle wurde für diese Versuchsreihe zu 130 ml bestimmt und bei der Auswertung berücksichtigt. Nach Abschluss der Aufkonzentrierungsphase wurden die Wasserpermeabilitäts- und Standardtests wiederholt, um den durch den Kontakt mit der KSS-Lösung verursachten Leistungsverlust durch Fouling quantifizieren zu können.

Daraufhin wurde eine vereinfachte Reinigungsprozedur unter Verwendung des Reinigers „X“ durchgeführt. Um die Effektivität dieser Reinigung zu bewerten, wurden abschließend erneut Wasserpermeabilitäts- und Standardtests durchgeführt. Dieser Vorher-Nachher-Vergleich ermöglichte eine Beurteilung sowohl der Foulingneigung als auch der Reinigbarkeit der beschichteten im Vergleich zu den unbeschichteten Membranen.

3.8.1 A-NF

Die Charakterisierung einer A-Nanofiltrationsmembran umfasste die Bestimmung der Wasserpermeabilität bei Membrandrücken von 4,8 bar (Standardbedingung) und 10 bar sowie die Leistungsbewertung unter Standardbedingungen (4,8 bar, 25 °C) mittels einer 2 g/L Magnesiumsulfat (MgSO₄)-Lösung. Ein Vergleich zwischen einer unbeschichteten Referenzmembran und einer beschichteten Variante zeigte, dass die beschichtete Membran eine geringere Permeabilität aufwies.

Während eines Konzentrationsprozesses wurde bei beiden Membranvarianten, beschichtet und unbeschichtet, ein vergleichbares Ausmaß an Permeabilitätsrückgang beobachtet, welcher auf Effekte wie Konzentrationspolarisation und erhöhten osmotischen Druck zurückgeführt werden kann. Der MgSO₄-Rückhalt blieb dabei weitgehend stabil und wurde durch den Konzentrationsprozess nur geringfügig beeinflusst, mit einer Abnahme von initial 98,6 % auf 97,6 %. Im Verlauf der Aufkonzentrierung wurde jedoch ein temporärer Abfall des gemessenen Salzurückhalts

auf bis zu 24 % registriert. Dieses Phänomen steht im Einklang mit der bekannten Eigenschaft von Nanofiltrationsmembranen, die eine limitierte Selektivität gegenüber einwertigen Ionen aufzuweisen. Daher deutet dieser Messwert nicht notwendigerweise auf eine strukturelle Beeinträchtigung der Membranintegrität hin.

Untersuchungen zur Reinigungseffektivität mittels „X“ ergaben unterschiedliche Resultate abhängig vom nachfolgenden Testverfahren. Während bei der beschichteten Membran im anschließenden Wasserpermeabilitätstest eine partielle Wiederherstellung der Permeabilität erzielt wurde – ohne jedoch den ursprünglichen Ausgangswert vollständig zu erreichen – zeigte sich im Standardleistungstest mit MgSO₄-Lösung keine signifikante Verbesserung oder Wiederherstellung der Leistungsparameter nach der Reinigung.

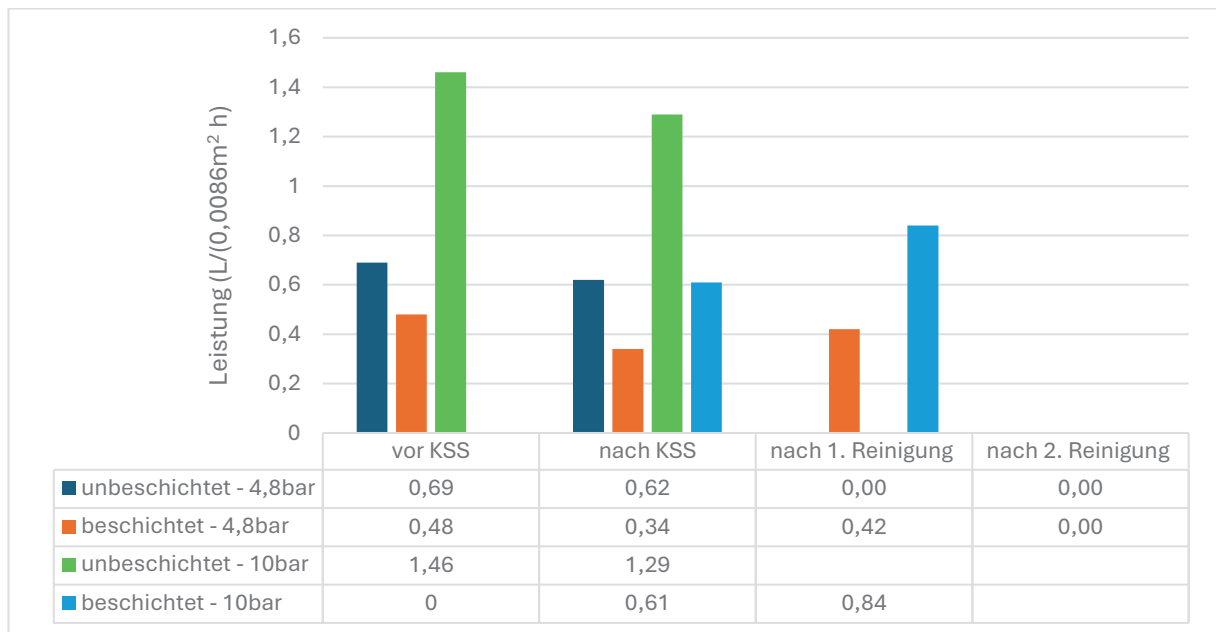


Abbildung 4: A-NF Wasserpermeabilitäts-Wert

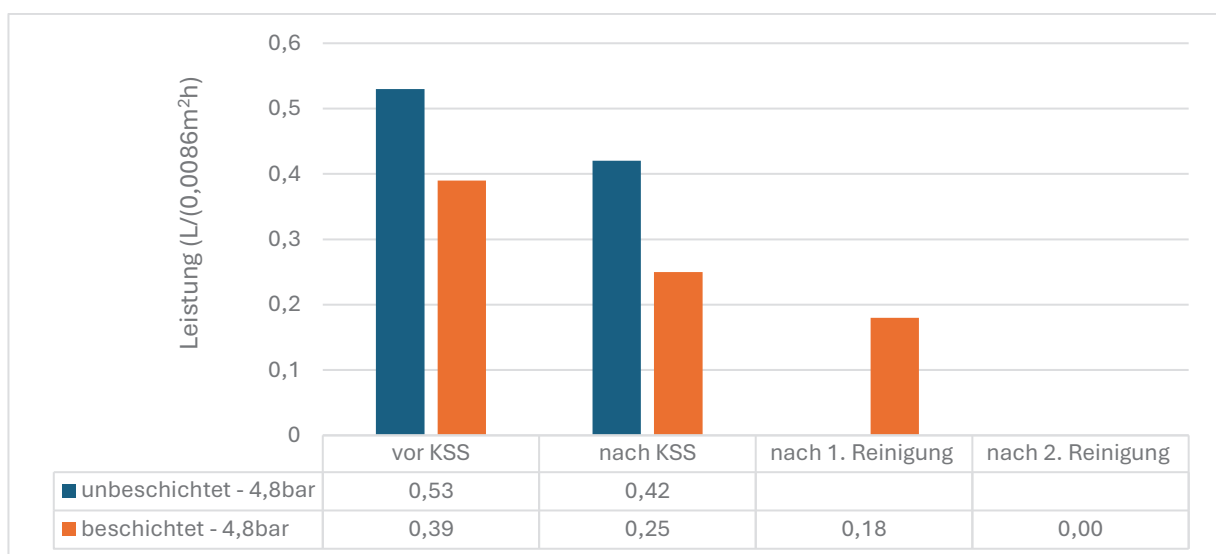


Abbildung 5: A-NF Standardtest

3.8.2 B-NF

Eine Nanofiltrationsmembran desselben Typs, jedoch von einem anderen Hersteller, wurde ebenfalls charakterisiert. Die angewandten Testbedingungen für den Wasserpermeabilitäts-Test und den Standardtest (2 g/L MgSO₄ bei 4,8 bar, 25 °C) waren identisch zu denjenigen, die für die Bewertung der A-NF-Referenzmembran genutzt wurden.

Die B-NF-Membran zeigte sowohl hinsichtlich der initialen Leistung (Permeabilität und Rückhalt) als auch bezüglich des Leistungsabfalls während des Konzentrationsprozesses ein Verhalten, das annähernd identisch zu dem der A-NF-Referenz war. Insbesondere erwies sich der MgSO₄-Rückhalt der B-NF-Membran als unbeeinträchtigt durch den Aufkonzentrierungsprozess und blieb auf einem konstant hohen Niveau.

Während die A-NF-Membran nach Reinigung im Standardtest mit MgSO₄ keine Wiederherstellung der Leistung zeigte, führte der identische Reinigungsschritt (mit „X“) bei der B-NF-Membran zu einem positiven Effekt. Dies äußerte sich in einer messbaren Verbesserung bzw. Wiederherstellung der Leistungsparameter (Flux und/oder Rückhalt) im Standardtest unter Salzlastbedingungen.

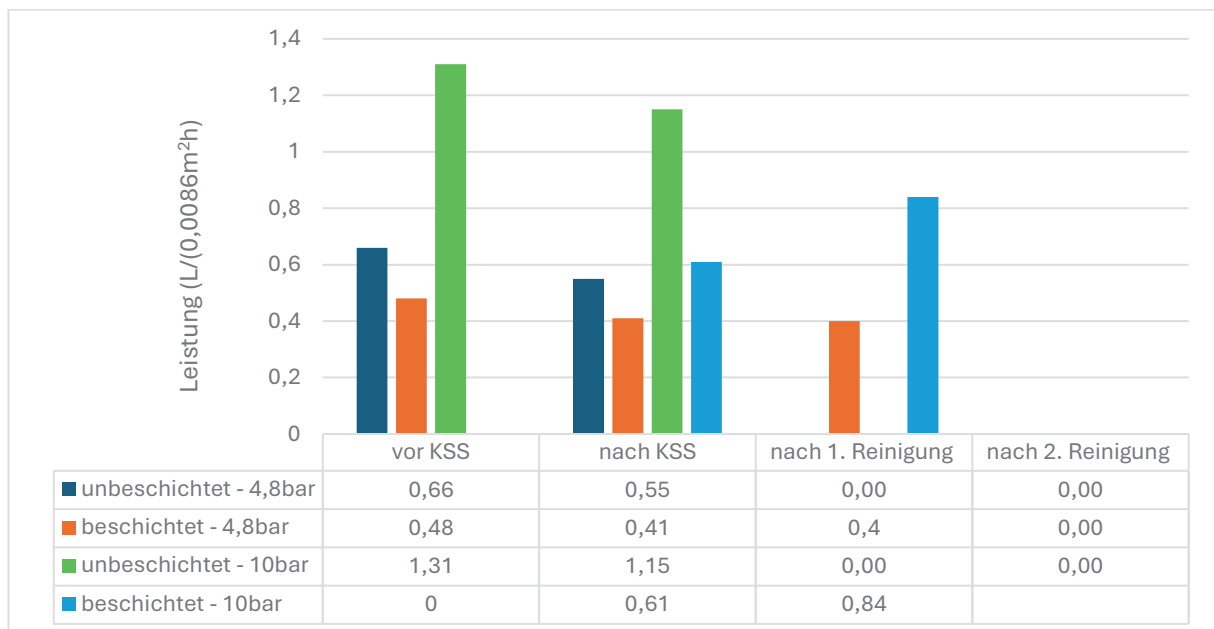


Abbildung 6: B-NF Wasserpermeabilitäts-Wert

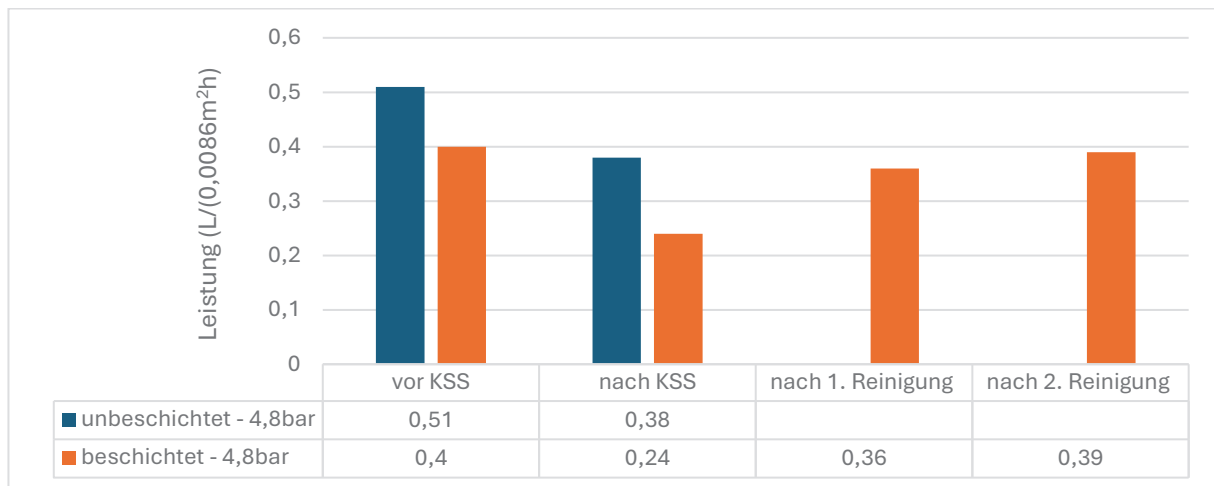


Abbildung 7: B-NF Standardtest

3.8.3 A-BW

Für die Charakterisierung einer A-Brackwasser-Umkehrosmosemembran (BW) werden folgende Testbedingungen angewendet. Der Standardleistungstest für diese Membran erfolgte bei einem Membrandruck von 15,5 bar bei 25 °C, und unter Verwendung einer Natriumchlorid (NaCl)-Testlösung mit einer Konzentration von 2 g/L. Entsprechend wurde auch die Wasserpermeabilität standardmäßig bei diesem Druck von 15,5 bar erfasst.

Da die beschichtete Membran im Vorfeld einem Kompaktierungsprozess bei 20 bar ausgesetzt war, wurde zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit zwischen der beschichteten und somit vorkompaktierten und der unbeschichteten Membran zusätzlich eine Wasserpermeabilitätsmessung bei diesem höheren Druck von 20 bar durchgeführt. Ein erneuter Test bei 15,5 bar erbrachte dann den mit der vorkompaktierten beschichteten Membran vergleichbaren realen Testwert. Damit sollten potenzielle Unterschiede im Permeabilitätsverhalten, die allein durch die unterschiedliche Druckhistorie bedingt sein könnten, berücksichtigt bzw. dokumentiert werden.

Im Rahmen der Versuche zur Aufkonzentrierung zeigte die A-BW-Membran ein stabiles Rückhaltevermögen. Es wurde keine signifikante Verschlechterung des Salzurückhalts (NaCl) durch den Konzentrationsprozess beobachtet; der Rückhalt lag durchweg bei einem hohen Niveau von mindestens 98,6 %. Auf die Messung einer B-Brackwasser-Umkehrosmosemembran wurde im Folgenden aus Zeitgründen verzichtet.

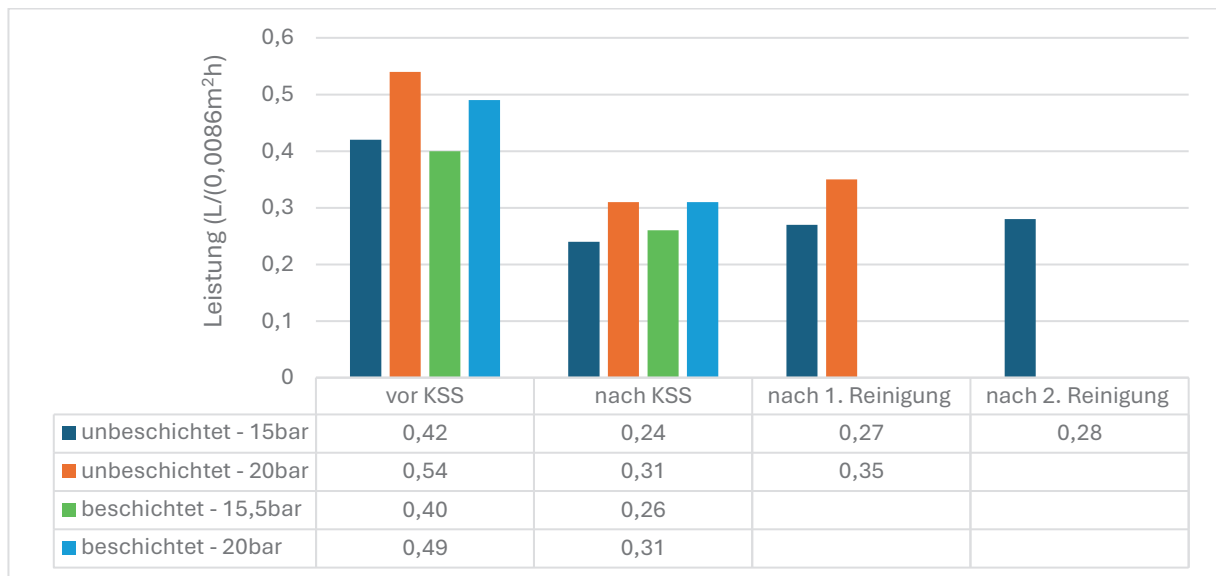


Abbildung 8: A-BW Wasserpermeabilitäts-Wert

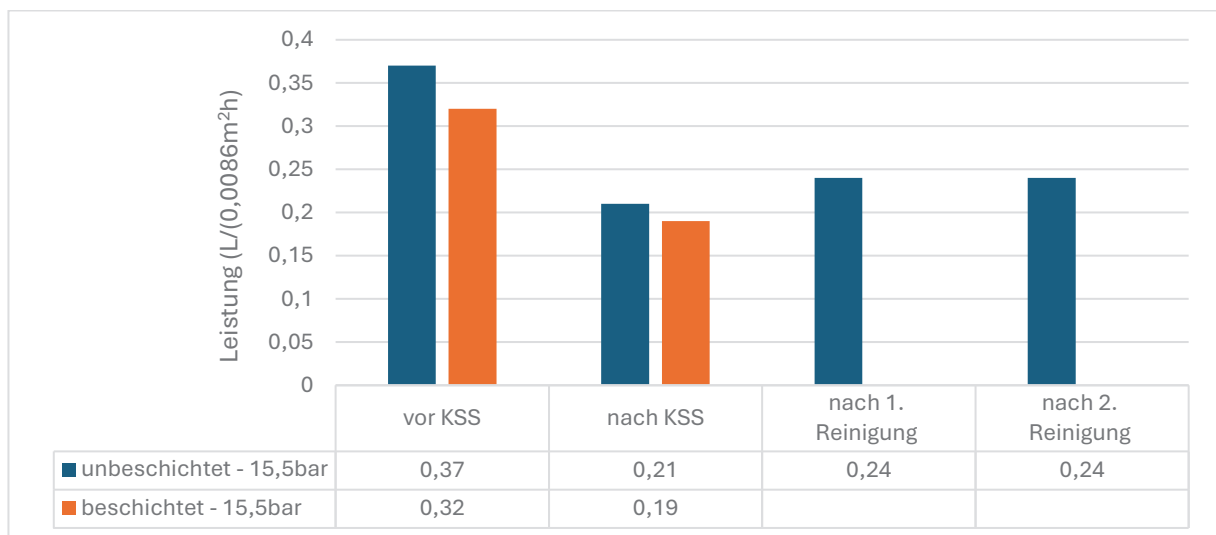


Abbildung 9: A-BW Standardtest

3.8.4 A-SW

Die Untersuchung von Meerwasser-Umkehrosmosemembranen (SW) erfolgte unter den dafür etablierten Standardtestbedingungen. Diese umfassten einen hohen Testdruck von 55,2 bar bei 25 ° C, und einer Natriumchlorid (NaCl)-Testlösung mit einer Konzentration von 32 g/L, was typische Meerwasserbedingungen simuliert. Die Wasserpermeabilität dieser Membranen wurde ebenfalls bei 55,2 bar bestimmt.

Um eine Vergleichbarkeit der Leistungsprofile mit den Brackwassermembranen (BW) herzustellen, wurden die SW-Membranen zusätzlich den Standardtestbedingungen für BW-Membranen unterzogen. Dies beinhaltete Leistungstests bei 15,5 bar mit 2 g/L NaCl sowie die Erfassung der Wasserpermeabilität bei 15,5 bar.

Die SW-Membranen demonstrierten eine hohe Leistungsfähigkeit auch bei signifikanter Aufkonzentrierung der Feedlösung. Selbst bei Erreichen eines Konzentrationsfaktors (CF) von 7,7 wurde noch ein Permeatfluss von 0,13 L/h/0,0086m² gemessen. Das hohe Rückhaltevermögen blieb dabei erhalten; der Rückhalt betrug selbst bei CF 7,7 noch 99 %.

Ein bemerkenswerter Unterschied im Vergleich zu den zuvor untersuchten Nanofiltrationsmembranen zeigte sich beim Einfluss einer Membranbeschichtung. Im Gegensatz zu den NF-Membranen, bei denen die Beschichtung zu einer reduzierten Permeabilität führte, wies die beschichtete SW-Membran eine höhere Leistung (Permeabilität/Flux) auf als die unbeschichtete Variante desselben Typs.

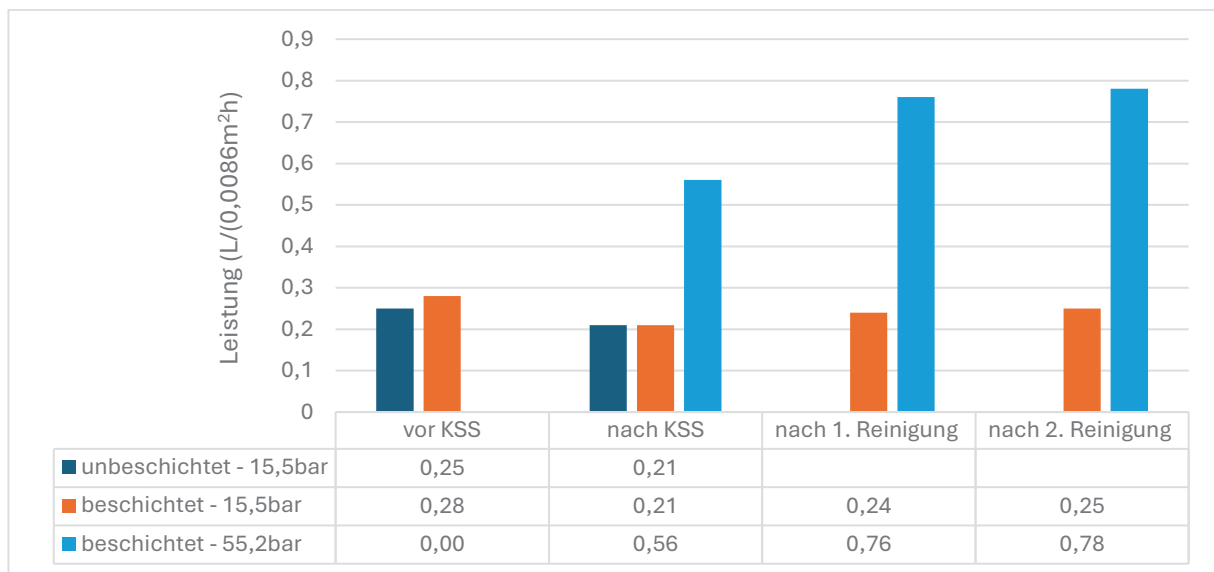


Abbildung 10: A-SW Wasserpermeabilitäts-Wert

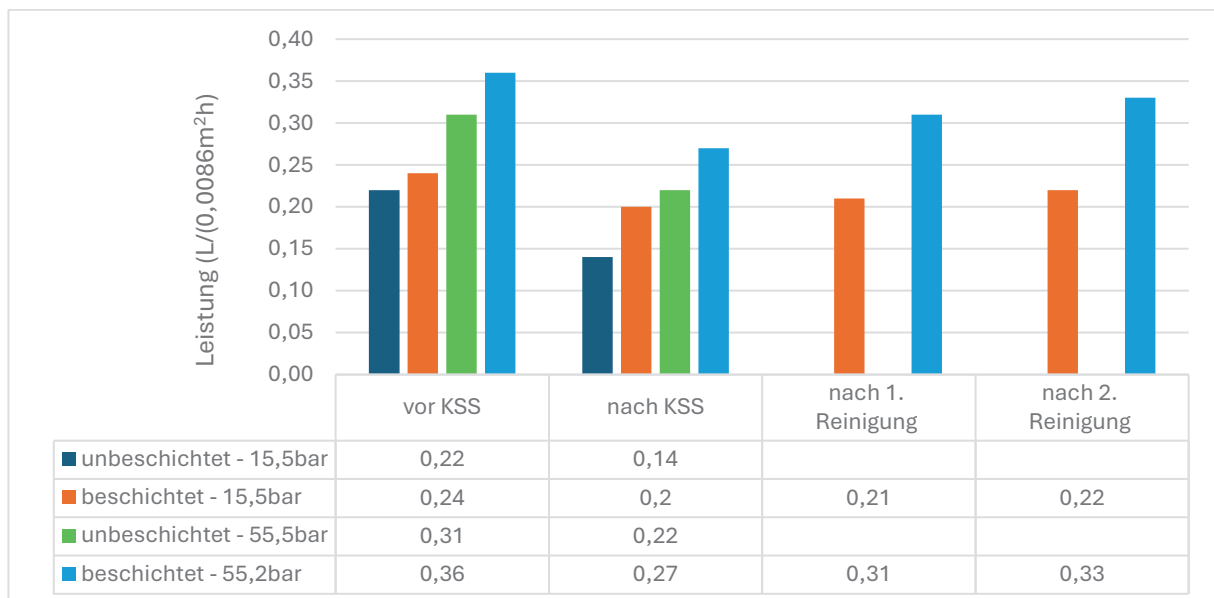


Abbildung 11: A-SW Standardtest

3.8.5 B-SW

Im Rahmen der Untersuchungen sollte auch eine B-SW-Membran charakterisiert werden. Aus Zeitgründen war es jedoch nicht möglich, die beschichtete Variante dieser Membran zu testen. Die nachfolgenden Beobachtungen beziehen sich daher ausschließlich auf die unbeschichtete B-SW-Membran im Vergleich zum entsprechenden unbeschichteten Produkt A-SW.

Beim Leistungsvergleich der unbeschichteten Membranen zeigte die B-SW-Membran unter den gewählten Testbedingungen eine höhere Permeabilität als das vergleichbare A-SW-Produkt.

Der Reinigungserfolg, evaluiert mittels des Wasserpermeabilitäts-Tests nach der Reinigung, war für die B-SW-Membran durchaus mit dem der A-SW-Membran vergleichbar. Dies deutet auf eine ähnliche Wiederherstellung der reinen Wasserpermeabilität hin.

Allerdings ergaben sich nach dem Reinigungsschritt signifikante Abweichungen bei der anschließenden Leistungsbewertung im Standardtest (55,2 bar, 32 g/L NaCl). Die hierbei für die B-Membran ermittelten Werte zeigen keine Regeneration der Membran durch die Reinigung.

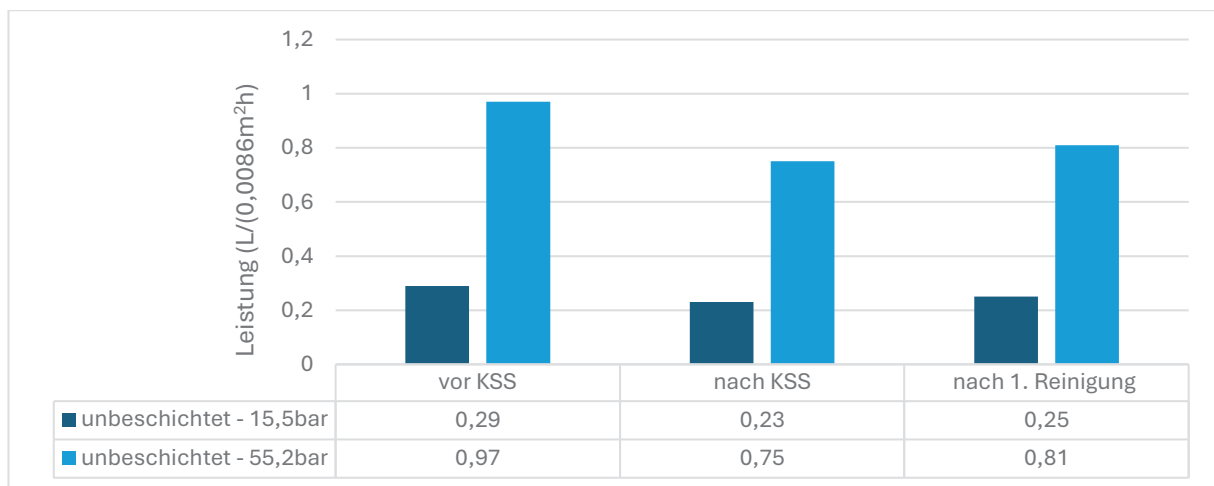


Abbildung 12: B-SW Wasserpermeabilitäts-Wert

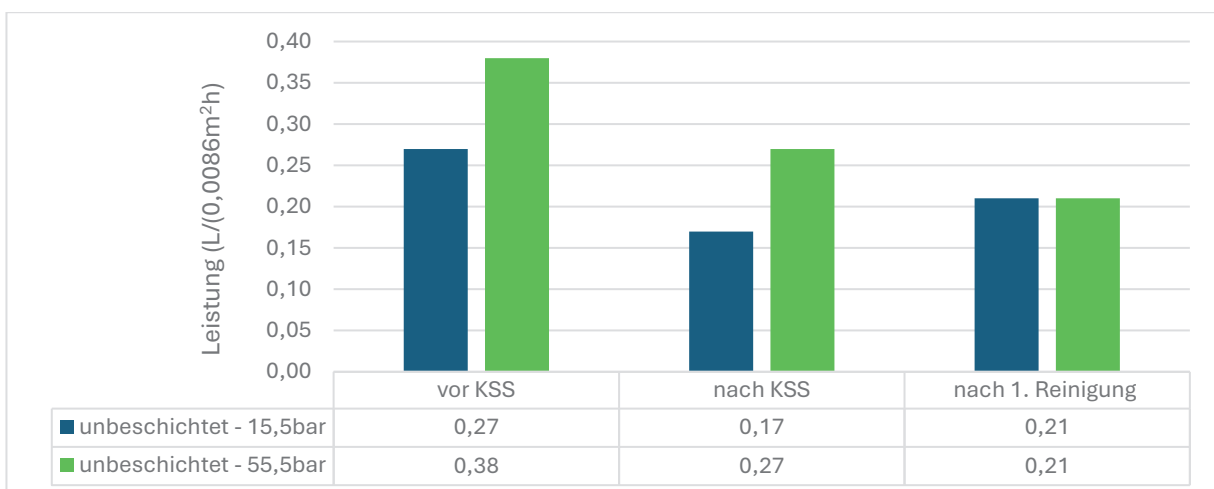


Abbildung 13: B-SW Standardtest

3.9 Reinigungsversuche

Zur Bewertung der Langzeitstabilität der unbeschichteten A-BW-Membran und zur Entwicklung einer geeigneten Reinigungsprozedur bei Exposition gegenüber KSS wurden wiederholte Zyklen aus Aufkonzentrierung und anschließender Reinigung durchgeführt. Ziel dieser Versuchsreihe war es, eine effektive und gleichzeitig materialschonende Reinigungsmethode zu identifizieren, die Fouling durch KSS adressiert.

Um eine definierte und relevante Fouling-Schicht auf der Membranoberfläche zu erzeugen, wurde die Membran initial einer dreimaligen, aufeinanderfolgenden Aufkonzentrierung der KSS-Lösung unterzogen. Im Anschluss an diese und nachfolgende Aufkonzentrierungs-Batches wurden definierte Reinigungszyklen implementiert.

Die untersuchten Reinigungsmethoden umfassten sowohl physikalische als auch chemische Ansätze. Konkret wurden physikalische Reinigungen mittels reiner Wasserspülung sowie chemische Reinigungen unter Verwendung milder Tensidlösungen (Konzentrationen: 1 % und 0,5 %) getestet. Der Fokus lag jedoch auf der Evaluierung einfacher und potenziell schonender Verfahren. Für eine umfassende Analyse wurde die Membran auch mit hoch sauren (HNO₃-Lösung), basischen (NaOH-Lösung) und oxidierenden Chemikalien (NaOCl-Lösung) behandelt.

Die Effektivität jeder Reinigungsprozedur wurde anhand mehrerer Kriterien bewertet:

- Vergleich der Membranleistung (Permeabilität und NaCl-Rückhalt im Standardtest bei 15,5 bar) unmittelbar vor und nach dem Reinigungsschritt.
- Analyse der Leistungsentwicklung, insbesondere des Permeabilitätsverlaufs im nachfolgenden Aufkonzentrierungs-Batch als Maß für die Nachhaltigkeit der Reinigung und die Entfernung von leistungshemmenden Ablagerungen.

Das übergeordnete Ziel war die Definition einer möglichst einfachen und schonenden Reinigungsprozedur, die eine zuverlässige Wiederherstellung der Membranleistung nach KSS-bedingtem Fouling gewährleistet.

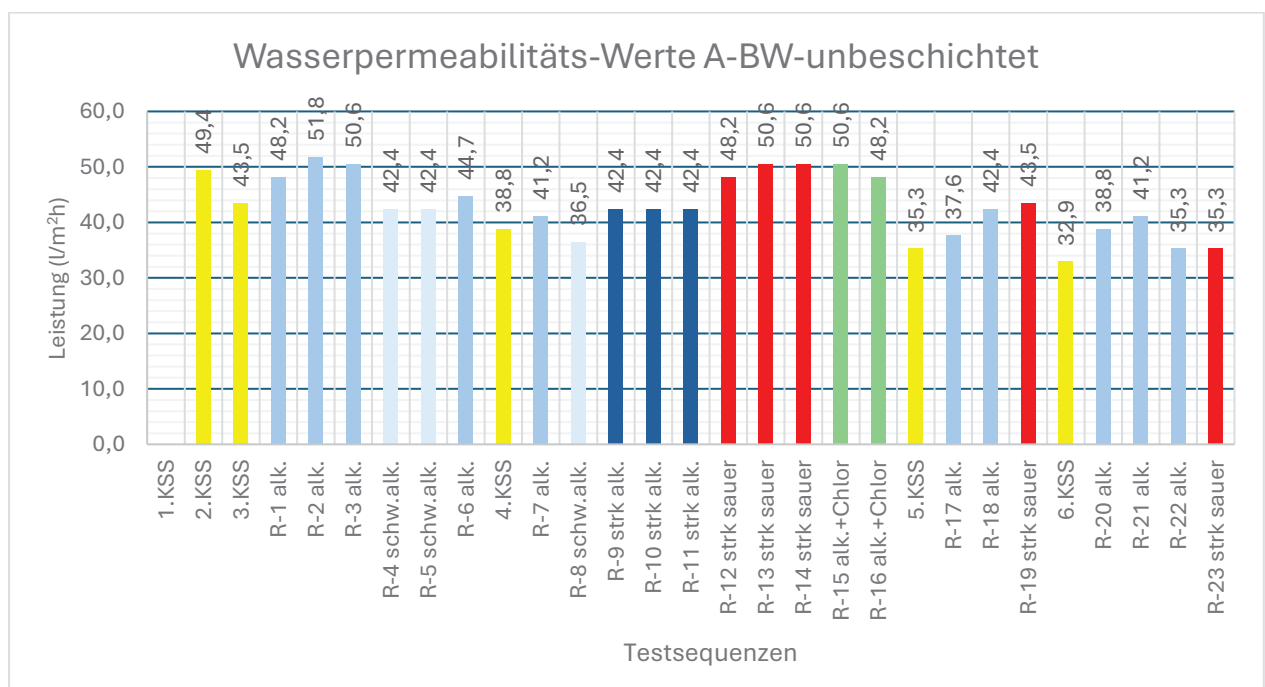


Abbildung 14: Wasserpermeabilitäts-Werte

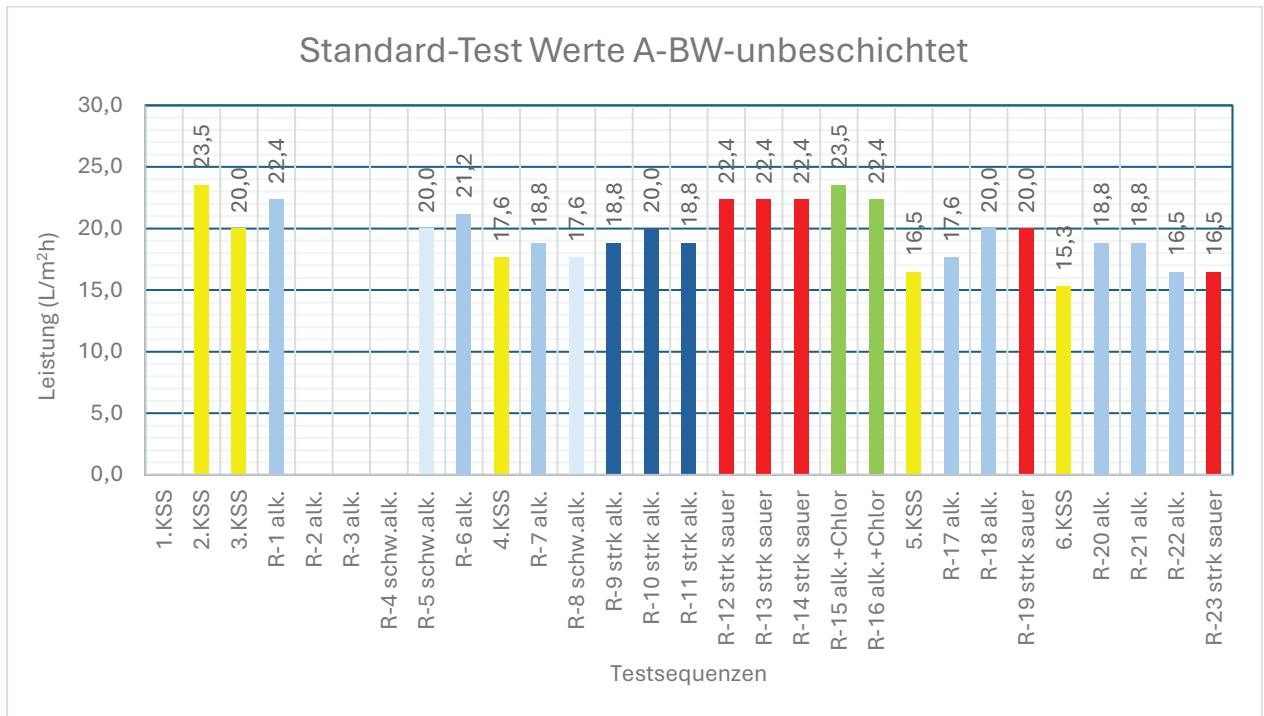


Abbildung 15: Permeatmenge Standard-Tests

3.10 Langzeittests mit Reinigung

Um die Langzeitstabilität der entwickelten Beschichtung und die Effektivität der Reinigungsprozedur speziell für beschichtete Membranen zu untersuchen, wurden erweiterte Tests durchgeführt. Als repräsentatives Substrat für diese Langzeittests wurde die beschichtete A-SW-Membran ausgewählt.

Folglich konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Beschichtung und Reinigung ausschließlich auf die beschichtete A-SW Membran.

Erste Beobachtungen aus diesen Langzeitversuchen mit der beschichteten SW-Membran deuten auf eine gute Regenerierbarkeit durch die angewandte Reinigungsprozedur hin. Dieses Verhalten scheint sich positiv von den Erfahrungen mit der unbeschichteten A-BW, insbesondere bei KSS-Fouling, abzuheben. Dies könnte auf einen vorteilhaften Effekt der Beschichtung hinsichtlich der Ablagerungsneigung bzw. Foulingresistenz oder der Effektivität der Reinigung unter den gegebenen Langzeit-Testbedingungen schließen lassen.

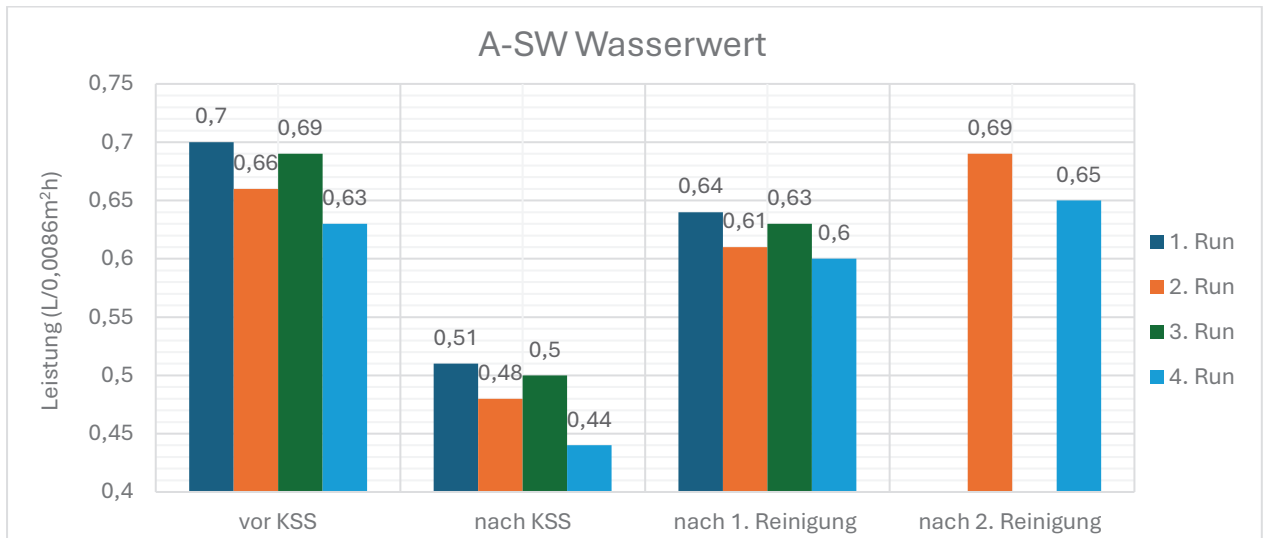


Abbildung 16: Langzeit SW beschichtet Wasserwert

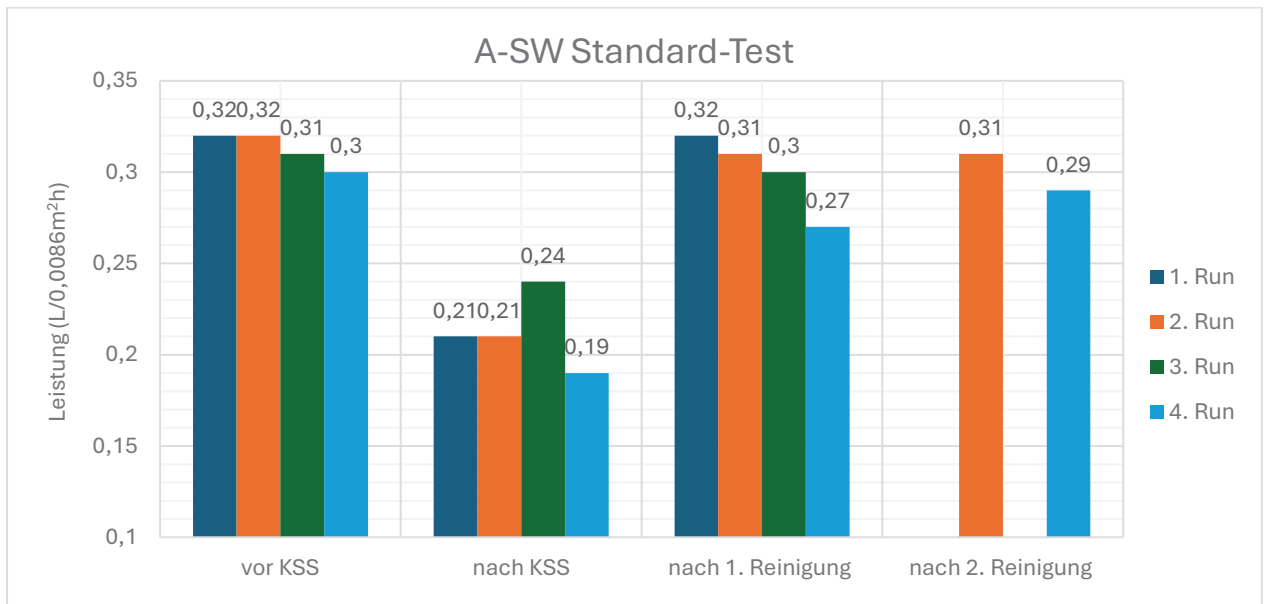


Abbildung 17: Langzeit SW beschichtet Standardtest

3.11 Analyse der Membranoberfläche

An der HKA stehen diverse Analysengeräte zur Verfügung, um Untersuchungen der Membranoberfläche durchführen zu können:

- Infrarot-Spektroskopie *IR* (Bruker Tensor II)
- Tensiometer (Dataphysics OCA 15EC)
- Elektronenraster-Mikroskop *REMxxx*

Es erfolgte eine technische Unterweisung in das Infrarot-Spektroskop und das Tensiometer, um Reihenmessungen durchführen zu können. Erste orientierende Messungen zur Kalibrierung der Messparameter wurden bereits durchgeführt.

Das REM darf nur vom hauseigenen Fachpersonal bedient werden. Mit dem REM wurden bereits Aufnahmen einer unbeschichteten und beschichteten BW-Membran durchgeführt, um die Beschichtung zu untersuchen.

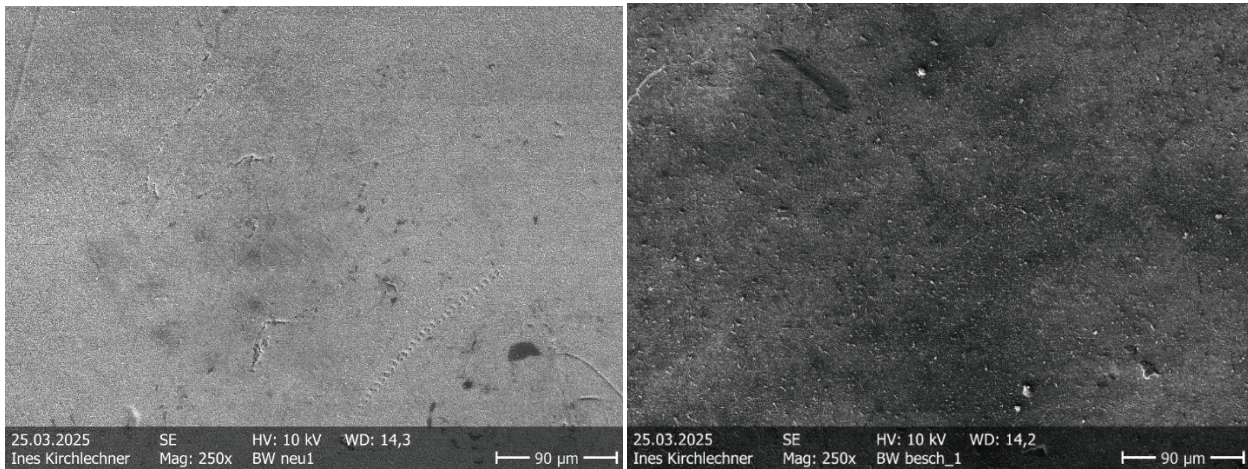


Abbildung 18: REM-Aufnahmen unbeschichtete BW-Membran (links) gegen beschichtete BW-Membran (rechts), 250-fache Vergrößerung

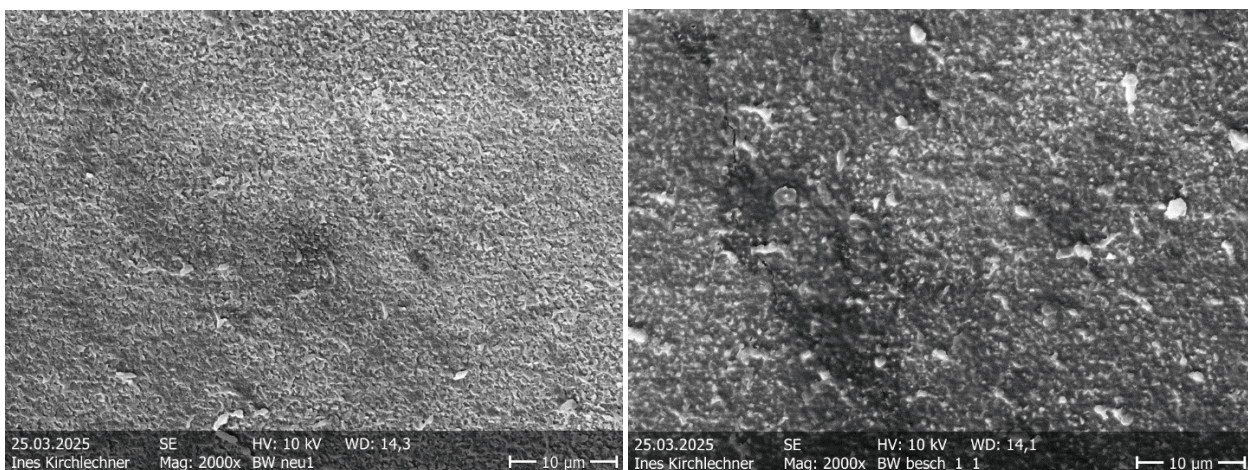


Abbildung 19: REM-Aufnahmen unbeschichtete BW-Membran (links) gegen beschichtete BW-Membran (rechts), 2000-fache Vergrößerung

Die REM-Aufnahmen zeigen eine sehr gute, homogene Beschichtung der Membran. Weitere Aufnahmen von beschichteten und unbeschichteten Membranen, mit denen KSS-Lösungen aufkonzentriert wurden, sollen noch folgen. Ebenso soll noch eine genauere Untersuchung der Kompaktierung der Polysulfon-Trägerschicht erfolgen, um potenzielle Auswirkungen von KSS-Inhaltsstoffen zu verifizieren. Hierfür werden die entsprechenden Membranmuster speziell präpariert, um die einzelnen Schichten der Komposit-Membran auf ihre Schichtdicke hin zu untersuchen.

Ebenso wurden die Polymerlösungen, die zur Beschichtung benötigt werden, nochmals auf ihre Konzentration an aktiven Substanzen hin untersucht, da weitere Beschichtungen geplant sind.

Untersuchungen der Quantität und der Qualität der Beschichtung auf den Membranen bestätigten eine gute, erfolgreiche Beschichtung.

3.12 Orientierende Tests mit weiteren Kühlschmierstoffen und Abwasserlösungen & Analyseergebnisse

Ergänzend zu den Versuchen mit den frischen KSS-Lösungen wurden orientierende Filtrationsversuche in der Kleinzelle mit weiteren industriellen Kühlschmierstoffen zweier weiterer Hersteller durchgeführt. Darüber hinaus erfolgte ein Test mit zwei hochbelasteten Sonderabfall-Lösungen einer Entsorgungsfirma (F-Qualität, F-2-Qualität), die aktuell nicht mit den gängigen Technologien aufbereitet werden können. Die bei der Entsorgungsfirma eingesetzten Keramik-UF Module setzen sich augenblicklich zu, und in den Verdampfern entstehen Beläge, die nur unter sehr hohem Aufwand wieder entfernt werden können. Diese ölhaltigen „Sonderabfälle“ mit einer hohen Salzkonzentration und einem Wasseranteil >90% können aktuell nur verbrannt werden (ca. 180kWh/m³). Entsprechend waren diese zwei Lösungen perfekt geeignet, um die Robustheit der Membrantechnologie unter anspruchsvollen Bedingungen zu prüfen.

Der Test mit den Sonderabfall-Lösungen wurden unter Verwendung einer beschichteten SW-Membran durchgeführt. Bei der ersten Lösung (F-Qualität) konnte bei einer hohen Ausgangsleitfähigkeit der Zulaufösungen von ca. 11.000 µS/cm eine gute Permeatqualität mit einer Leitfähigkeit von etwa 70 µS/cm erzielt werden. Gleichzeitig wurde eine akzeptable Permeatleistung von ca. 28 L/(m²h) [LHM] aufrechterhalten. Aufgrund des zu geringen Ausgangsvolumens der Probe war eine Aufkonzentrierung in diesem orientierenden Versuch jedoch nur bis zu einem Konzentrationsfaktor von etwa 2 möglich. Bei größerem Probenvolumen wäre eine deutlich höhere Aufkonzentrierung möglich gewesen.

Bei der zweiten Sonderabfall-Lösung, F-2-Qualität, handelte es sich ebenfalls um eine ölhaltige Flüssigkeit, allerdings mit einer bereits sehr hohen Ausgangsleitfähigkeit von ca. 32600 µS/cm. Entsprechend waren erwartungsgemäß die Permeatleistung mit ca. 4,7 L/(m²h) [LHM] und die Durchschnittsleitfähigkeit von ca. 800 µS/cm geringer bzw. höher als bei der ersten Sonderabfall-Lösung.

Ungeachtet der sehr herausfordernden ölhaltigen Sonderabfall-Lösungen konnte in beiden Fällen die Performance der SW-Membranen nach moderater Reinigung annähernd wieder hergestellt werden.

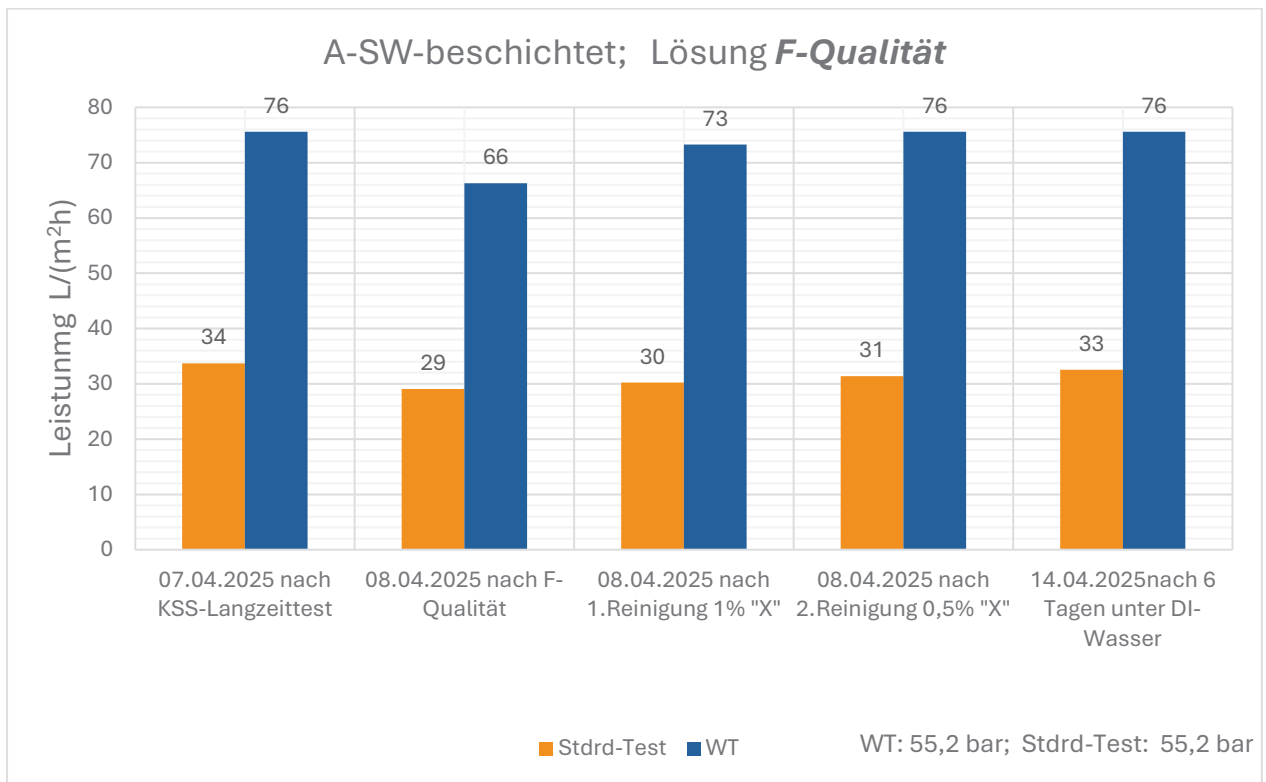


Abbildung 20: A-SW-beschichtet, F-Qualität

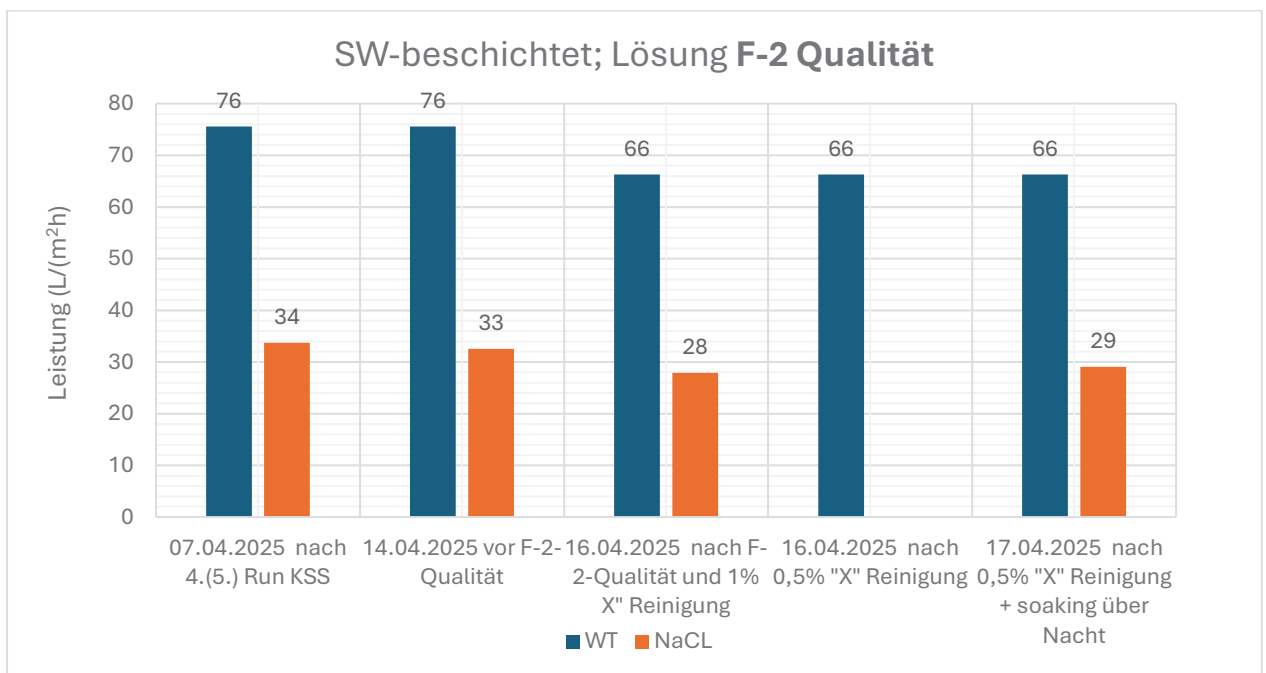


Abbildung 21: A-SW-beschichtet, F-2-Qualität

Bei Wässern mit bereits sehr hohen Leitfähigkeiten kann es sinnvoll sein, eine NF-Membran als ersten Aufbereitungsschritt zu verwenden. Dadurch kann in der Regel bereits eine gewisse Abtrennung von Inhaltsstoffen bei vergleichsweise moderaten Drücken und annehmbaren Permeat Flussraten erzielt werden. Sollte der Leitwert des NF-Permeats noch zu hoch sein, könnte dann eine weitere Aufbereitung des Permeats mit einer RO-Membran erfolgen (Permeat gestufte Fahrweise).

Daher wurde die zweite Sonderabfall-Lösung des Entsorgers (F-2-Qualifät) separat auch mit einer beschichteten NF-Membran aufbereitet. Wie vermutet startete die NF-Membran bei ca. 4-facher Leistung bei niedrigerem Feed-Druck (40 bar anstelle von 50 bar bei der SW-Membran) und bei deutlich höherem Permeatleitwert (800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ anstelle von 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bei der SW-Membran).

Um einen sinnvollen Betriebsdruck zu ermitteln, wurde eine Druckkurve gefahren, wobei die Feed-Lösung jeweils im Kreislauf gefahren wurde. Die Druckbereiche 5-10-20-30-40 bar wurden getestet.

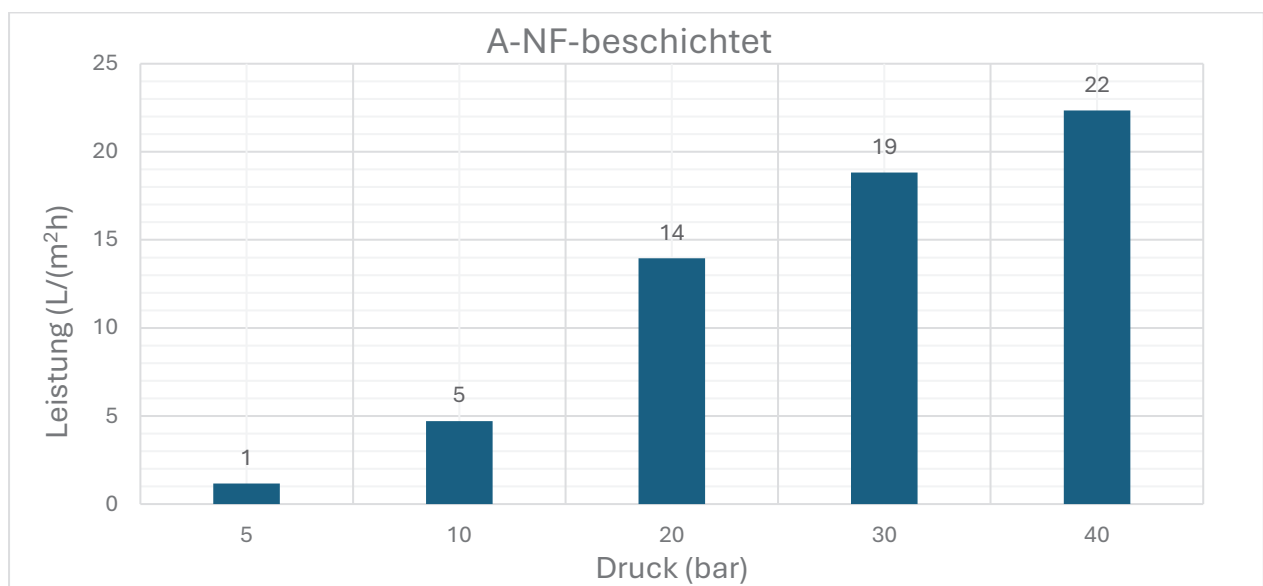


Abbildung 22: A-NF-beschichtet, Leistung bei verschiedenen Druckstufen

Aufgrund des sehr hohen Anteils an organischen Inhaltsstoffen wurde die Aufkonzentrierung bei dem für die NF-Membran max. zulässigen Betriebsdruck von 40 bar durchgeführt. Die Aufkonzentrierung wurde aus zeitlichen Gründen nur bis CF1,22 gefahren.

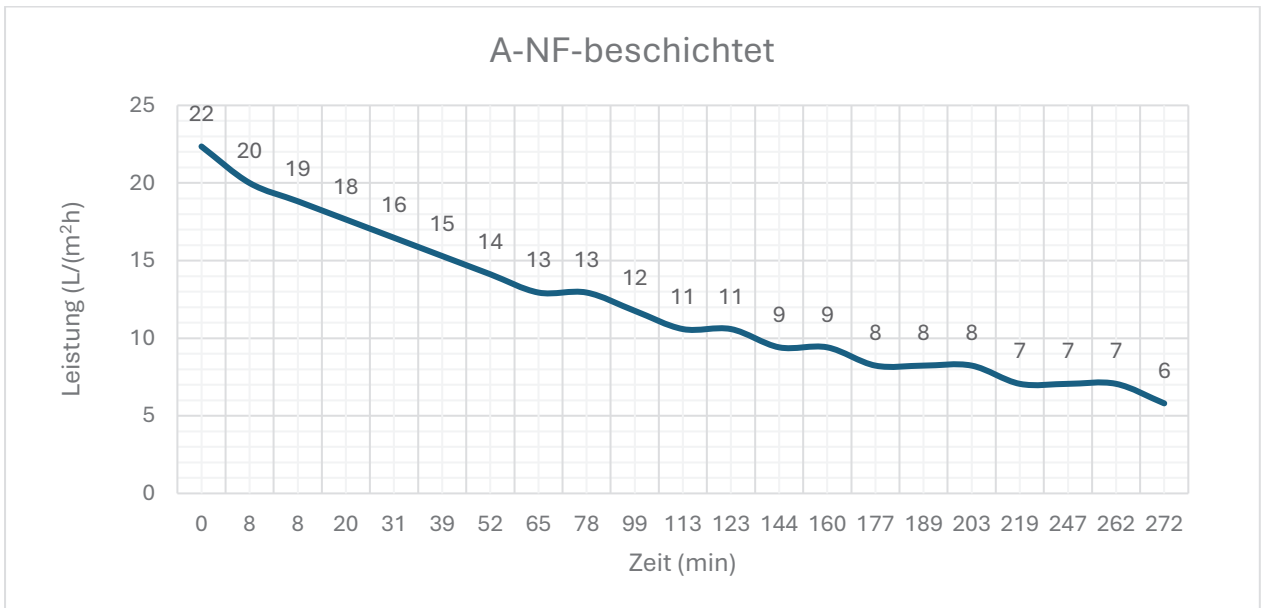


Abbildung 23: A-NF-beschichtet, Leistungsabfall über Zeitverlauf

Da die Testergebnisse für den Einsatz einer NF-Membran sprechen, sollen weitergehende Versuche mit größerer Membranfläche (ca. 7,4 m² bei einem 4“ Spiralwickelmodul) und einem deutlich größeren Ausgangsvolumen mit der geplanten größeren Testanlage gefahren werden.

Mit anschließender Reinigung („X“) konnte die Performance der NF-Membran annähernd wieder hergestellt werden.

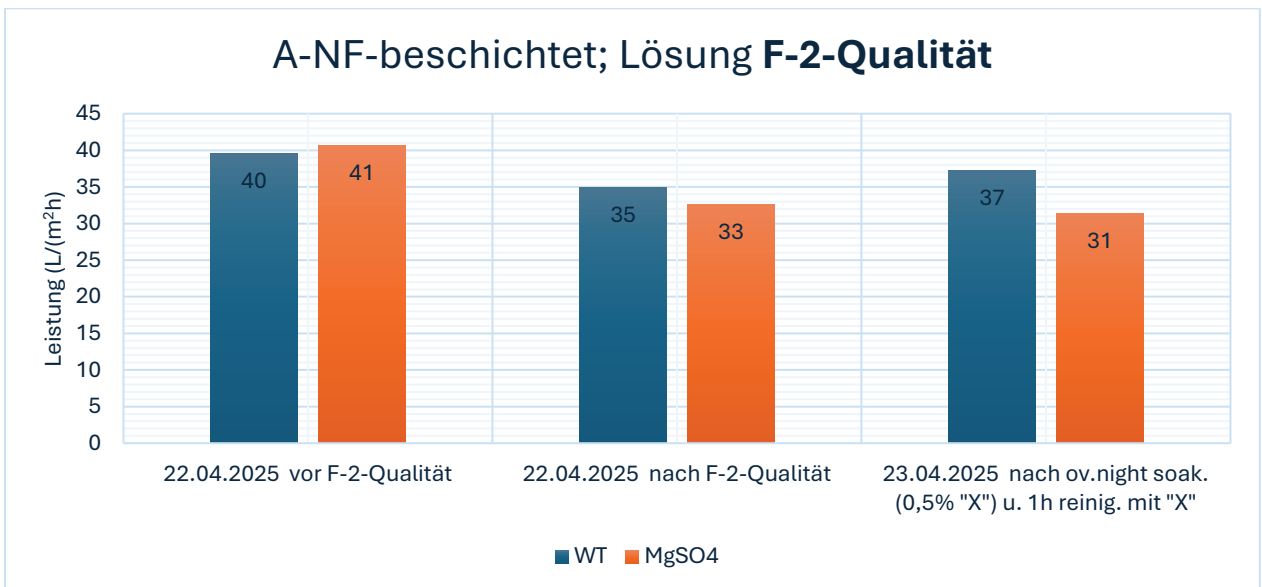


Abbildung 24: A-NF-beschichtet, Leistungsrückgewinnung durch Reinigung

Die Ergebnisse, die mit der beschichteten RO- und NF-Membran erzielt wurden, demonstrieren die grundsätzliche Eignung und Robustheit der Technologie auch für stark belastete industrielle Abwässer.

Die Bewertung der Permeatqualität erfolgte in den verschiedenen Versuchen primär anhand der Messung der elektrischen Leitfähigkeit sowie des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff (TOC). Die Analyseergebnisse zeigten generell eine hohe Rückhaltung organischer Substanzen durch die untersuchten Membranen insbesondere SW-Typ, was sich in niedrigen TOC-Werten im Permeat manifestierte. Dies unterstreicht das Potenzial des Verfahrens zur Erzeugung von Permeat, das für interne Recyclingzwecke oder zur Einleitung in öffentliche Gewässer unter Einhaltung lokaler Grenzwerte geeignet sein könnte.

3.13 Ableitung und Diskussion von Optimierungspotenzialen

Basierend auf den umfassenden Ergebnissen der Versuche in der Kleinzelle, insbesondere aus dem direkten Vergleich zwischen unbeschichteten und beschichteten Membranen sowie deren unterschiedlichem Reinigungsverhalten bei KSS-Exposition, wurden potenzielle Optimierungen für den Filtrationsprozess identifiziert und diskutiert. Dies schloss Überlegungen zur Notwendigkeit einer eventuellen Anpassung der Beschichtung für spezifische KSS-Typen oder andere anspruchsvolle Anwendungen ein, um die Langzeitstabilität und Wirtschaftlichkeit weiter zu verbessern.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1 Vergleich unbeschichteter vs. beschichteter Membranen bei KSS-Aufbereitung

Ein zentrales Ergebnis der Kleinzellen-Versuche war der direkte Leistungsvergleich zwischen unbeschichteten und beschichteten Membranen unter identischen Prozessbedingungen bei der Aufbereitung eines spezifischen KSS. Entgegen der ursprünglichen Hypothese, dass unbeschichtete Membranen durch den Kontakt mit ölhaltigen Emulsionen unmittelbar durch starkes Fouling blockieren würden, zeigten diese – insbesondere die BW- und SW-Typen – eine überraschend akzeptable initiale Leistungsfähigkeit. Sie ermöglichten ebenfalls eine Aufkonzentrierung des KSS bis zu einem Konzentrationsfaktor von CF- 8.

Der entscheidende Vorteil der Membranbeschichtung manifestierte sich jedoch bei der Betrachtung der Langzeitstabilität und des Reinigungsverhaltens über mehrere Zyklen. Dies wurde exemplarisch durch den Vergleich einer unbeschichteten BW-Membran, einer unbeschichteten SW-Membran und einer beschichteten SW-Membran evaluiert.

Bei der unbeschichteten BW-Membran wurden insgesamt 7, bei der unbeschichteten SW-Membran 2, und bei der beschichteten SW-Membran 5 Aufkonzentrierungs- und Reinigungszyklen gefahren.

Die unbeschichtete BW-Membran erlitt einen erheblichen irreversiblen Permeatleistungsverlust von ca. 66 % bezogen auf den initialen Standardtestwert nach Kompaktierung. Der Verlust bei der unbeschichteten SW-Membran betrug bereits nach der zweiten KSS Aufkonzentrierung ca. 34% bezogen auf den initialen Standardtestwert nach Kompaktierung. Der Verlust bei der beschichteten SW-Membran betrug lediglich ca. 9% nach Abzug initialer Verluste durch Beschichtung und

Einlagerungseffekte. Dieser signifikante Unterschied deutet darauf hin, dass die Beschichtung die Bildung persistenter, irreversibler Fouling-Schichten maßgeblich reduziert bzw. eine effektivere Entfernung der anhaftenden Beläge durch die angewandten Reinigungsprozeduren ermöglicht.

Der Permeatleistungsverlust ließ sich bei den unbeschichteten Membranen auch durch sehr intensive, aggressive Reinigungen nicht mehr wiederherstellen, wo hingegen eine sehr moderate Reinigungsprozedur bei der beschichteten Membran eine annähernde Wiederherstellung der Ausgangsleistung bewirkte.



Abbildung 25: A-BW unbeschichtet, Leistungsabfall über Aufkonzentrierungs- und Reinigungszyklen

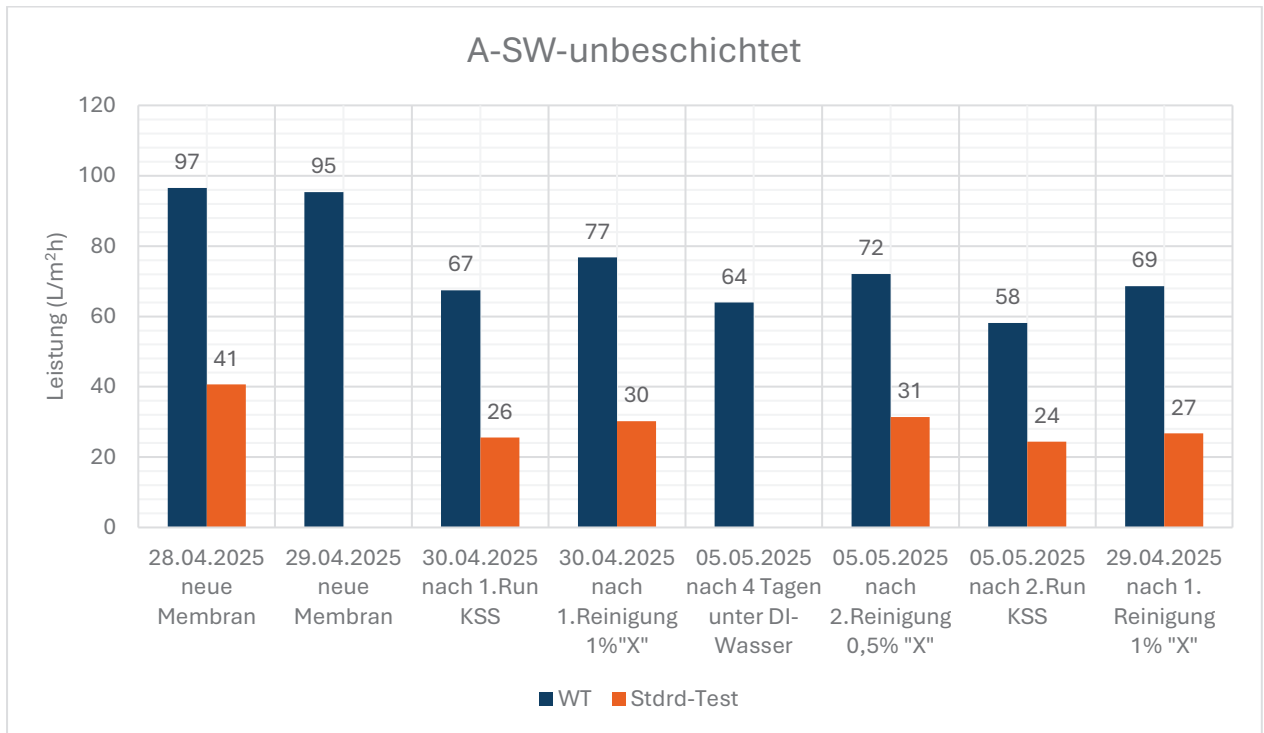


Abbildung 26: A-SW unbeschichtet, Leistungsabfall über Aufkonzentrierungs- und Reinigungszyklen

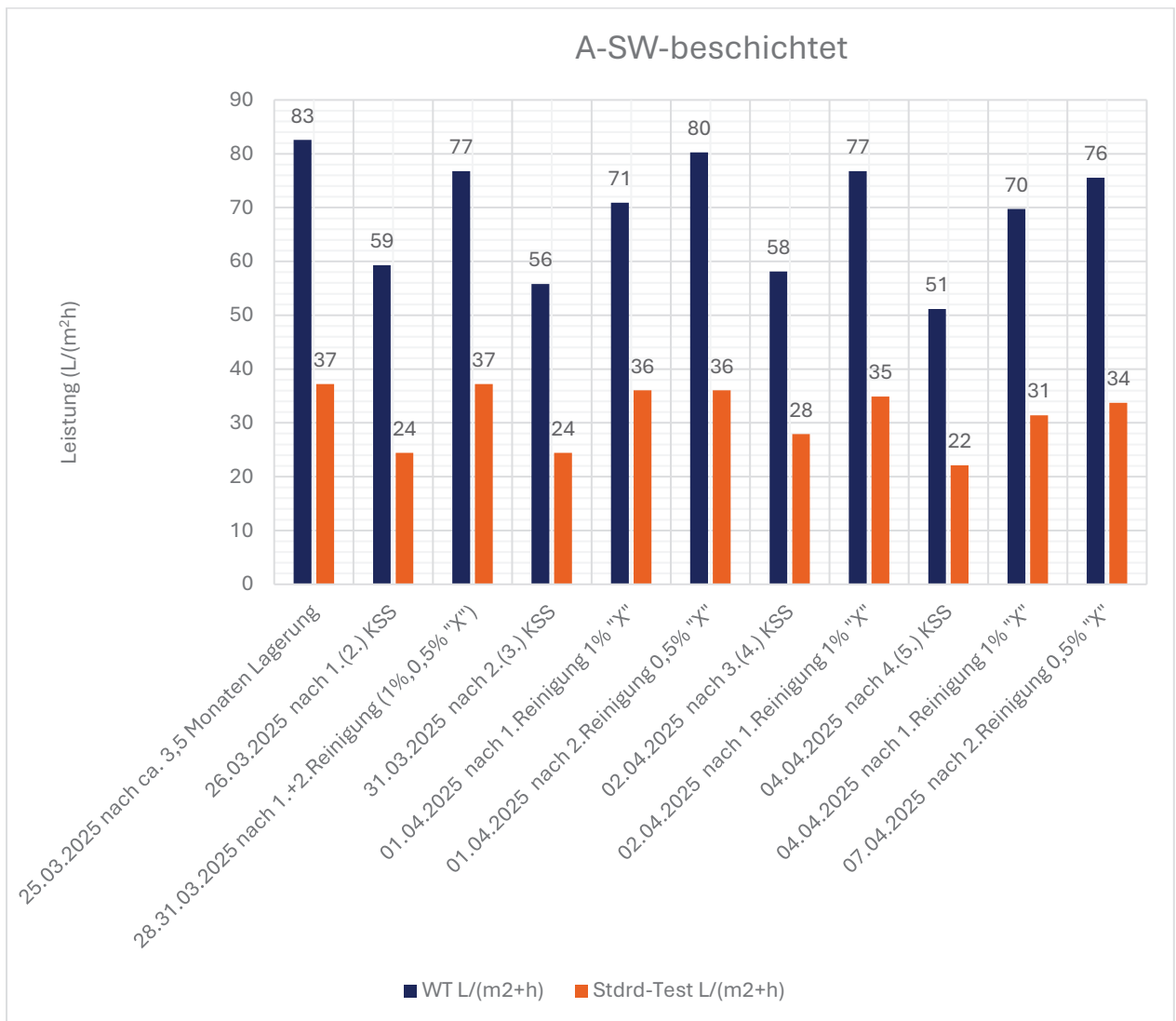


Abbildung 27: A-SW beschichtet, Leistungserhaltung über Aufkonzentrierungs- und Reinigungszyklen

4.2 Projektmanagement und Herausforderungen

Die Durchführung des Projekts war mit mehreren unvorhergesehenen Herausforderungen konfrontiert.

Personelle Ressourcen für Membranbeschichtung: Entgegen der ursprünglichen Planung war es bei Projektbeginn nicht möglich Membranmuster zu erhalten, die bereits mit der Beschichtung versehen waren. Diese Aufgabe musste daher von der Hochschule Karlsruhe übernommen werden, was die vorherige Beschaffung spezifischer Chemikalien erforderte. Diese wurden von Kollegen ausgeliehen und zum Projektende nachbeschafft.

Technische Infrastruktur für Beschichtung: Es musste geprüft werden, ob an der Hochschule Karlsruhe ein separater Teststand für die Membranbeschichtung bereitgestellt werden konnte. Eine potenziell geeignete Anlage war zwar vorhanden, hätte jedoch für die erforderlichen Prozessbedingungen auf eine deutlich höhere Druckstufe umgerüstet werden müssen. Diese Umrüstung überschritt den vorgegebenen Zeit- und Kostenrahmen des Projekts und war somit nicht realisierbar. Deshalb wurden die entsprechend beantragten Sachkosten nicht vollständig abgerufen, sondern die Firma Tool Partner hat eine Anlage gemietet.

Umbau des KSS-Teststandes: Als Alternative wurde der für die eigentlichen KSS-Filtrationsversuche vorgesehene Teststand für die zusätzliche Aufgabe der Membranbeschichtung angepasst und umgebaut. Dies erforderte die Beschaffung und den Einbau zusätzlicher Komponenten, was zu einer Verzögerung der Auslieferung des Teststandes um etwa zwei Wochen und zu zusätzlichen Kosten führte.

Unerwartetes Verhalten unbeschichteter Membranen und erhöhter Testaufwand: Die initiale Annahme, dass unbeschichtete Membranen bei KSS-Kontakt sofort versagen würden, erwies sich als nicht zutreffend. Da diese Membranen eine unerwartet akzeptable Leistung zeigten, mussten sie ebenfalls dem vollständigen Testprogramm unterzogen werden, das ursprünglich primär ausschließlich für die beschichteten Varianten geplant war. Dies führte zu einer Verdoppelung der zu testenden Membranproben im entsprechenden Arbeitspaket 6. Der dafür ursprünglich eingeplante Zeitraum von drei Monaten verlängerte sich auf fünf Monate. Es konnten während dieser Phase jedoch bereits Teilaufgaben nachfolgender Arbeitspakete bearbeitet werden.

Erhöhte Anzahl an Analysen: Die Verdoppelung der getesteten Membranproben resultierte in einer entsprechend höheren Anzahl zu analysierende Permeatproben, was den Arbeits- und Zeitaufwand für die Analytik erhöhte.

Technische Schwierigkeiten an der Pilotanlage: Mehrere technische Defekte an der Pilotanlage sowie zusätzlich notwendige Modifikationen zur Prozessoptimierung im späteren Projektverlauf führten zu weiteren, nicht eingeplanten Verzögerungen im Zeitplan.

4.3 Fazit

Das Ziel der vorliegenden Vorstudie war, die Potenziale einer Membran mit einer neuartigen Beschichtung bei der Aufbereitung von Kühlschmierstoffen zu bewerten. Dazu wurden umfangreiche Laborversuche auf einer Flachzellen-Membrananlage gefahren. Dabei hat sich bereits in Vergleichsversuchen mit herkömmlicher Membrantechnik (Nanofiltration,- Brackwasser- und Salzwassermembranen) gezeigt, dass am Markt verfügbare Membrantechnik größere Potenziale bietet als in der Branche bekannt. Im Einzelnen wurde nachgewiesen, dass Standard-Membranen eingeschränkt für die Aufkonzentrierung von KSS-Lösungen eingesetzt werden können. Allerdings zeigten die herkömmlichen Membranen deutliche Nachteile bei der Möglichkeit, durch Reinigungen die Ausgangsleistungen wieder herzustellen. Selbst sehr aufwändige, aggressive Reinigungsprozeduren waren auch dazu nicht in der Lage. Eine dauerhafte, irreversible Permeatfluss-Abnahme nach wenigen Aufkonzentrations-Batches konnte festgestellt werden.

Mit der neuartig beschichteten Membran konnten hingegen deutlich höhere Potenziale gezeigt werden. So war bei mehrmaligen Aufkonzentrierungen nur eine vernachlässigbare irreversible Permeatfluss-Abnahme zu beobachten. Eine für diese Anwendung ausgearbeitete, sehr einfache Reinigungsprozedur war ausreichend, um die Ausgangsleistung annähernd wieder herzustellen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass der Einsatz der neuen Membrantechnik ein sehr großes Potenzial hat, die Prozesse bei der Kühlstoffaufbereitung zu verbessern: durch höhere Aufkonzentrierungsraten werden die zu transportierenden Massen beim Transport mit dem LKW sowie der Energieverbrauch bei der thermischen Entsorgung signifikant reduziert. Damit können bei der industriellen Umsetzung des Verfahrens große CO₂ Einsparpotenziale realisiert werden.

Außerdem bietet die sehr hohe Qualität des abgetrennten Wassers (Permeat mit sehr niedriger Leitfähigkeit) die Möglichkeit einer zukünftigen Kreislaufführung des in den Prozessen benötigten Wassers (Wasser-Recycling). Dies würde dann zu einer Einsparung an natürlichen Ressourcen (Trinkwasser), Energie und Entsorgung von Konzentrat der normalerweise benötigten Enthärtungsanlage führen.

Um eine industrielle Umsetzung des Verfahrens sicherstellen zu können, sind allerdings weitere Forschungstätigkeiten notwendig. Die hydraulischen Gegebenheiten der Laboranlage (Flachzelle) unterscheiden sich noch deutlich von im industriellen Umfeld verwendeten Anlagen (Spiralwickelmodule). Der nächste Schritt ist deshalb der Aufbau einer entsprechenden Testanlage (4“ Spiralwickelmodul-Anlage), die eine Medienführung näher an den Randbedingungen ermöglicht, um so sicherzustellen, dass das Verfahren auch im industriellen Maßstab eingesetzt werden kann.

5. Quellenangaben

[1] Herrmann, Christoph; Madanchi, Nadine; Winter, Marius: Ökologische und ökonomische Bewertung des Ressourcenaufwands – Wassermischbare Kühlschmierstoffe. URL https://www.ressource-deutschland.de/fileadmin/user_upload/1_Themen/h_Publikationen/Studien/Studie_Kuehlschmierstoffe_barrierefrei.pdf - Juni 2017 - VDI Zentrum Ressourceneffizienz; zuletzt abgerufen Juli 2025