

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1, Institut für Verfahrenstechnik - RWTH-Aachen

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16151 N/1**

***Nanofiltration zur Grundwasseraufbereitung und Sulfatabscheidung bei der
Trinkwasseraufbereitung am Beispiel von kippenbelastetem Grundwasser in einem
Braunkohletagebaurevier***

(Bewilligungszeitraum: 01.08.2009 - 31.07.2010)

der AiF-Forschungsvereinigung

Forschungsgemeinschaft Deutsche Braunkohlen-Industrie e.V. - FDBI

Aachen, 27.10.2011

Ort, Datum

Claudia Niewersch

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Autoren dieses Abschlussberichts sind:

Claudia Niewersch, Bernhard Düppenbecker, Battogtokh Zayat-Vogel, Ee Lin Lau, Le Quynh Thu Nguyen, Sònia Juncosa Llauradó, Thomas Melin, Matthias Wessling

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Förderhinweis:

Das IGF-Vorhaben (Nummer und Buchstabe des IGF-Vorhabens laut Zuwendungsbescheid) der Forschungsvereinigung (Name der Forschungsvereinigung) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Zusammenfassung

Die hier dargestellte Studie umfasste Labor- und Pilotversuche zur Nanofiltration bzw. Nanofiltration mit integrierter Konzentratbehandlung zur Elimination von Sulfat aus belastetem Grundwasser.

Die Laborversuche zur Nanofiltration konnten die grundsätzliche Machbarkeit im kleinen Maßstab zeigen. Vier unterschiedliche Membrantypen waren geeignet, um die Anforderungen an die Permeatqualität entsprechend der Trinkwasserverordnung einzuhalten. Aus einer Untersuchung zur Scalingneigung und einer Langzeitfiltration wurde gefolgert, dass eine Filtration bis zu einer Ausbeute von 70% mit einer relativ geringen Membranverblockung möglich ist.

Im Pilotmaßstab zwei unterschiedliche Nanofiltrationsmembranen untersucht, wovon eines als Spiralwickelmodul, das andere als rückspülbares Kapillarmodul verwendet wurde. Es zeigte sich bei dem Kapillarmodul im Vergleich zu den Laborversuchen ein geringerer Sulfatrückhalt als entsprechend den Laboruntersuchungen erwartet. Das Spiralwickelmodul wies in den durchgeführten Versuchen einen höheren Anfall von Membranverblockungen auf, als nach den Laboruntersuchungen erwartet.

Oberflächenuntersuchungen der Membranen, die im Labor- oder Pilotmaßstab eingesetzt worden waren, gaben Hinweise darauf, dass das Gips-scaling nicht der entscheidende Faktor bei den Verblockungsproblemen darstellt. Einen großen Anteil macht Eisenfouling aus, in kleineren Mengen wird Kieselsäurescaling, Calciumfluorid und Calciumcarbonatscaling vermutet.

In den Versuchen mit dem Spiralwickelmodul konnte sowohl für Nanofiltration bis zu einer Ausbeute von 70% als auch für den Kombinationsprozess mit einer Ausbeute von etwa 97% die erforderliche Trinkwasserqualität im Permeat der Nanofiltration erreicht werden. Allerdings wies die Membran eine niedrigere Permeabilität auf als nach den Laborexperimenten erwartet und eine chemische Reinigung im Abstand von etwa einem Monat war erforderlich.

Es konnte im Labor- und Pilotmaßstab gezeigt werden, dass es machbar ist, den übersättigten Konzentratstrom mit Hilfe einer Gipskristallisation unter ausschließlicher Zugabe arteigener Impfkristalle auf eine Konzentration nahe der Sättigungskonzentration zu bringen und damit Sulfat aus dem System auszuschleusen. Im Labormaßstab wurde die Kristallerbauart als Fließbettreaktor [Giesen und Van der Molen, 1996] erfolgreich auf die vorliegende Problemstellung angewendet.

Entsprechend dieser Ergebnisse wurde das Ziel des Vorhabens nahezu vollständig erreicht. Es wäre wünschenswert gewesen, die Prozesskonzepte bei einer zusätzlichen, vorgeschalteten Enteisung und Entmanganung zu untersuchen, da damit eine deutliche Verbesserung der Effektivität zu erwarten ist.

Gliederung

1	Einleitung.....	6
2	AP 1: Laboruntersuchungen zur Nanofiltration.....	12
2.1	Einleitung.....	12
2.2	Material und Methoden.....	12
2.2.1	Screeningversuche.....	12
2.2.2	Untersuchungen zum Auftreten von Scaling.....	14
2.2.3	Betriebsparameterstudie im Cross-Flow-Modus.....	17
2.2.4	Langzeitfiltration Labor.....	19
2.3	Ergebnisse und Diskussion.....	20
2.3.1	Screeningversuche.....	20
2.3.2	Untersuchungen zum Auftreten von Scaling.....	22
2.3.3	Betriebsparameterstudie im Cross-Flow-Modus.....	30
2.3.4	Langzeitfiltration Labor.....	36
2.4	Fazit.....	39
3	Arbeitspaket 2: Konzentratbehandlung Labormaßstab.....	40
3.1	Einleitung.....	40
3.2	Material und Methoden.....	41
3.2.1	Kristallisation im Batch-Modus.....	42
3.2.2	Kristallisation im Rührreaktor.....	42
3.2.3	Kristallisation im Fließbettreaktor.....	44
3.3	Ergebnisse und Diskussion.....	45
3.3.1	Kristallisation im Batch-Modus.....	45
3.3.2	Kristallisation im Rührreaktor.....	46
3.3.3	Kristallisation im Fließbettreaktor.....	50
3.4	Fazit.....	53
4	Arbeitspaket 3: Pilotmaßstab.....	54
4.1	Einleitung.....	54
4.2	Material und Methoden.....	55
4.2.1	Parameterstudie Pilotmaßstab.....	56

4.2.2	Untersuchung NF270 Spiralwickelmodul	57
4.2.3	Untersuchung NF50M10 Kapillarmodul	60
4.3	Ergebnisse und Diskussion	61
4.3.1	Parameterstudie Pilotmaßstab	61
4.3.2	Untersuchung NF270 Spiralwickelmodul	63
4.3.3	Untersuchung NF50M10 Kapillarmodul	73
4.4	Fazit.....	75
5	Arbeitspaket 4: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	76
6	Arbeitspaket 5: Auslegungsgrundsätze	79
7	Danksagung	82
8	Literaturverzeichnis für diesen Bericht	82
9	Benötigt und eingesetzt.....	84
10	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	84
11	Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	85
12	Veröffentlichungen.....	86
13	Anhang	87

1 Einleitung

Dieser Bericht präsentiert die Ergebnisse des Projektes "Nanofiltration zur Grundwasseraufbereitung und Sulfatabscheidung bei der Trinkwasseraufbereitung am Beispiel von kippenbelastetem Grundwasser in einem Braunkohletagebaurevier". In diesem Projekt stand die Evaluierung der technischen und wirtschaftlichen Machbarkeit einer Verfahrenskombination aus Nanofiltration und Kristallisation zur Reduzierung erhöhter Sulfatkonzentrationen im Mittelpunkt. Als Fallbeispiel wurde ein Trinkwasserbrunnen des Verbandswasserwerks Aldenhoven verwendet. Der Brunnen befindet sich im Einflussgebiet des Braunkohletagebaus Inden I.

Erhöhte Sulfatkonzentrationen im Grundwasser treten vor allem in Folge von Tagebauaktivitäten auf. Während der Tagebauaktivität werden große Mengen an Abraum freigelegt, sowie der Grundwasserspiegel abgesenkt. Dabei können große Mengen an pyrithaltigem Boden mit dem Luftsauerstoff in Berührung kommen. Pyrit, Eisen(II)-disulfid, ist nur in strikt anaerobem Milieu stabil, so dass es bei der Umschichtung zur Oxidation kommt. Es entstehen Sulfat, Eisen(II)ionen und es kommt zu einer Versäuerung. Es wird eine Kettenreaktion ausgelöst (siehe Abbildung 1.1), so dass weitere Veränderungen der Bodenbestandteile möglich sind. Bei der weiteren Oxidation von Eisen(II)ionen kommt es zum Ausfällen von Eisenoxid und einer weiteren Absenkung des pH-Werts. In Abhängigkeit der Konzentration an Magnesium- und Calciumverbindungen im Boden kann es zu deren Lösung kommen, was zu einer Abschwächung der Versäuerung führt [Lenk und Wisotzky, 2007].

Die geologische Einheit Rurscholle stellt die Basis für das Rheinische Braunkohlerevier dar, in dem sich das Teilrevier Inden I befindet. In dessen Untergrund beträgt der mittlere Pyritschwefelgehalt etwa 0,084 Gew.% [Lenk und Wisotzky, 2007]. Der Braunkohleabbau in Inden I fand zwischen 1981 und 2000 statt. Teile des Gebietes sind mittlerweile wiederverfüllt, dort hat sich ein ca. 30 m mächtiger Grundwasserkörper zurückgebildet. Während die oben erläuterten Einflüsse aufgrund der Pyritoxidation zunächst bei gleichzeitiger stattfindender Sümpfung im Boden und Porenwasser lokal stattfindet, erfolgt eine starke räumliche Verteilung, sobald der Grundwasserkörper neu gebildet wird.

Es zeigte sich in dem Gebiet Inden I, dass die Konzentrationen an Calcium- und Magnesiumverbindungen im Boden relativ hoch ist, so dass es nur zu einer geringen Absenkung des pH-Wertes kommt. Entsprechend Messungen und einer Modellierung [Lenk und Wisotzky, 2007] stellt sich eine Absenkung auf einen pH-Wert von 6,3 im Vergleich zu dem ursprünglichen pH-Wert von 7,1 ein. Es zeigen sich deutlich erhöhte Calcium- und Sulfatkonzentrationen sowie leichte Erhöhungen der Konzentrationen an Magnesium, Natrium, Kalium, Eisen, Kieselsäure, Aluminium und Chlorid. Die Sulfatkonzentrationen steigen bis zu einem Wert von etwa 1500 mg/L an [Lenk und Wisotzky, 2007, persönliche Mitteilung Cremer, Erftverband, 2010]. Messungen in dem Grundwasserbrunnen, die vom

Ertfverband durchgeführt wurden, spiegeln diese Entwicklung wieder (Abbildungen 1.2-1.4) [persönliche Mitteilung Cremer, Ertfverband, 2010].

Ähnliche Bedingungen liegen in den Einflussbereichen der weiteren deutschen Braunkohlerevieren (Lausitz und Mitteldeutschland) vor [Preuss et al, 2007], zum Teil spielt dort auch ein deutlicheres Absinken des pH Wertes eine Rolle. Da der Kontakt des Sediments mit der Luft der entscheidende Auslöser des Problems ist, ergeben sich ähnliche Problematiken auch im Grundwasser oder in Oberflächengewässern in der Nähe von unterschiedlichen Bergbautätigkeiten wie Gold-, Eisen- und Kohleabbau. Es finden sich mehrere Studien in der Literatur, die die Problematik erhöhter Sulfatkonzentrationen in Gewässern für sehr unterschiedliche geografische Standorte beschreibt (Südafrika [Visser et al., 2001, Harries, 1985], Frankreich [Bertrand et al., 1997], Lusatia, DE [Knöller et al., 2004], Texas, USA [Andring, 2009]).

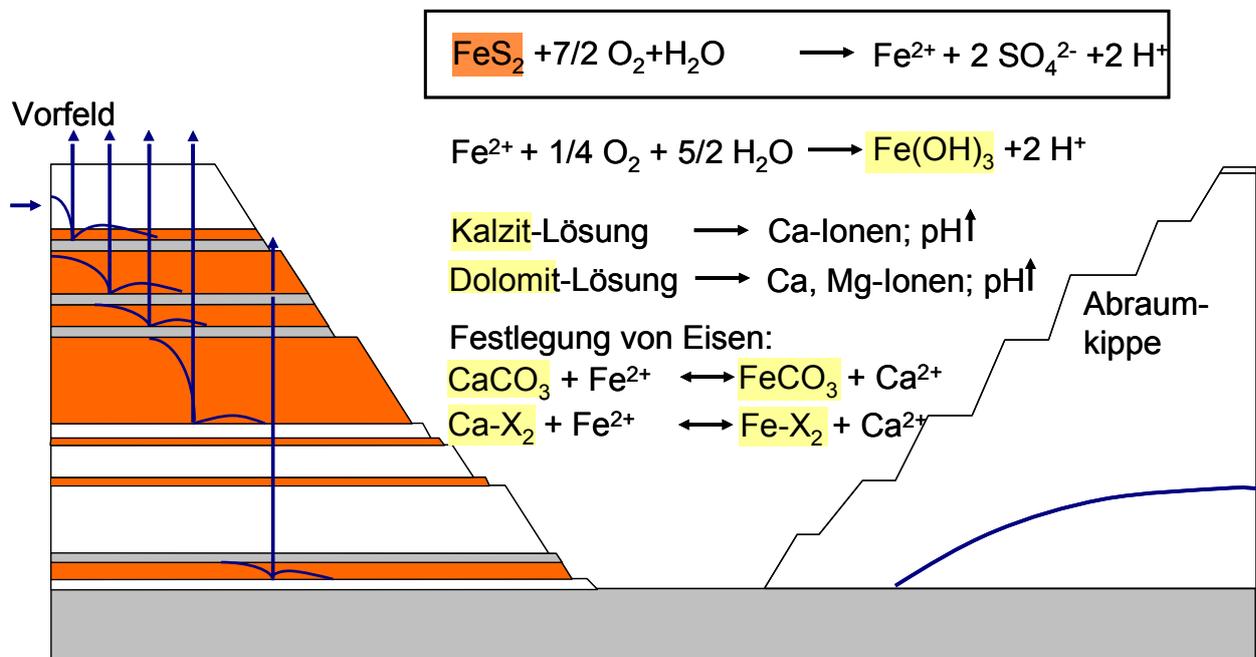


Abbildung 1.1: Vereinfachte Darstellung der Pyritoxidation und Folgereaktionen [Lenk und Wisotzky, 2007]

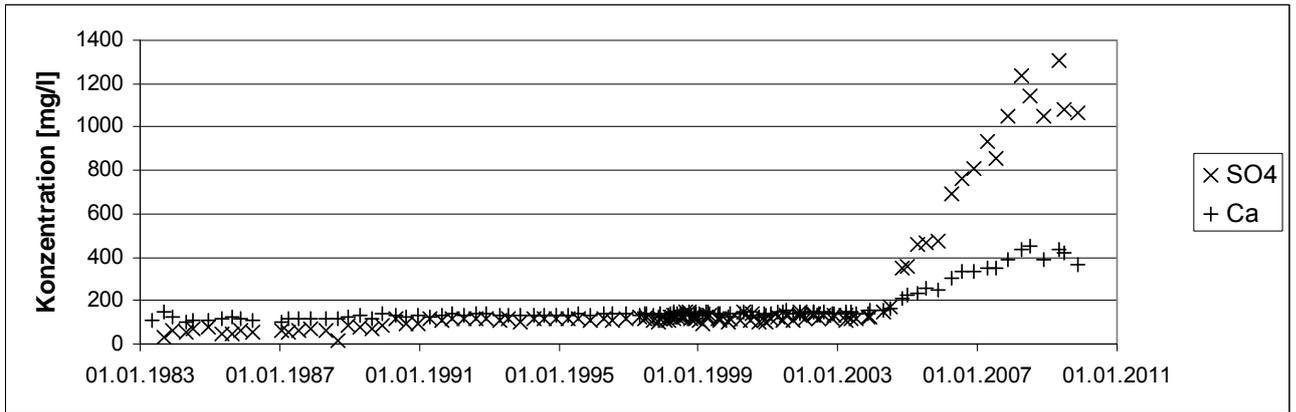


Abbildung 1.2: Entwicklung der Sulfat- und Calciumkonzentrationen im Grundwasserbrunnen 3 des Verbandswasserwerks Aldenhoven (Quelle: Erftverband, Cremer)

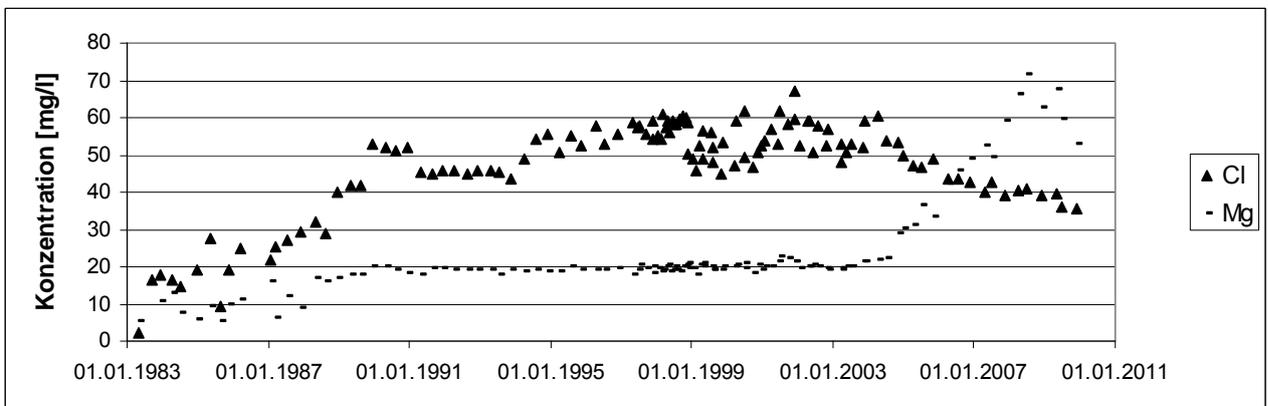


Abbildung 1.3: Entwicklung der Chlorid- und Magnesiumkonzentrationen im Grundwasserbrunnen 3 des Verbandswasserwerks Aldenhoven (Quelle: Erftverband, Cremer)

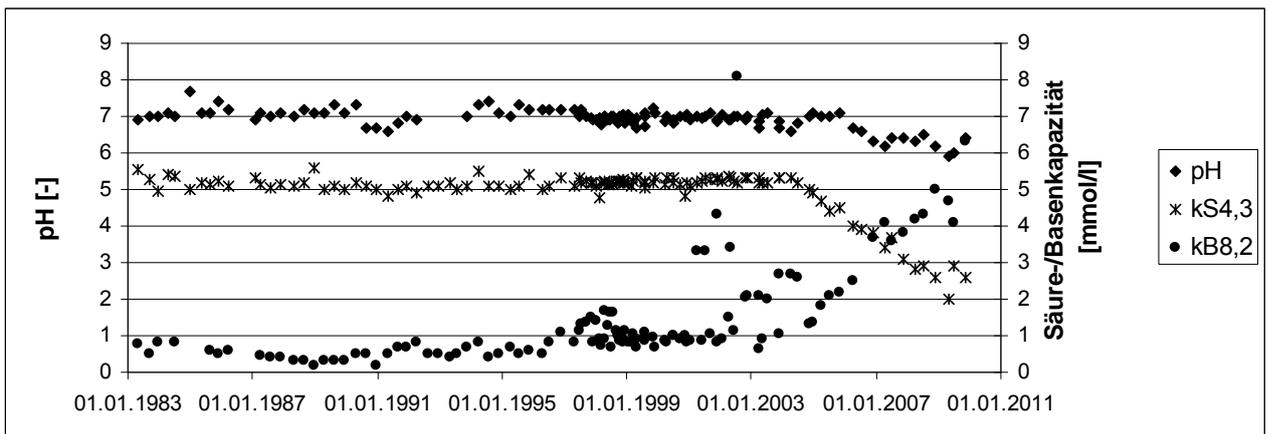


Abbildung 1.4: Entwicklung des pH Werts und der Basen - sowie Säurenkapazität im Grundwasserbrunnen 3 des Verbandswasserwerks Aldenhoven (Quelle: Erftverband, Cremer)

Um beeinflusstes Grundwasser wieder nutzbar zu machen, ist es erforderlich, den Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 240 mg/L Sulfat einzuhalten. Erhöhte Sulfatkonzentrationen können gesundheitliche Auswirkungen auf den Menschen haben, beeinträchtigen den

Geschmack des Wassers und führen zu einer erhöhten Gefahr von Korrosion im Leitungsnetz [WHO, 2008].

Mit dem Ziel, die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung einzuhalten, wurde in dem vorliegenden Projekt der Einsatz einer Nanofiltration mit einer integrierten Konzentratbehandlung durch Kristallisation untersucht. Die Projektarbeit bestand aus experimentellen Arbeiten zu beiden Prozesskomponenten im Labor- sowie Pilotmaßstab. Letztere Projektphase wurde unmittelbar auf dem Gelände des Verbandswasserwerk Aldenhoven durchgeführt. Somit konnte das belastetes Brunnenwasser direkt und semi-kontinuierlich für die Versuchsreihen genutzt werden.

Das grundsätzliche Prozessschema wird in Abbildung 1.5 gezeigt:

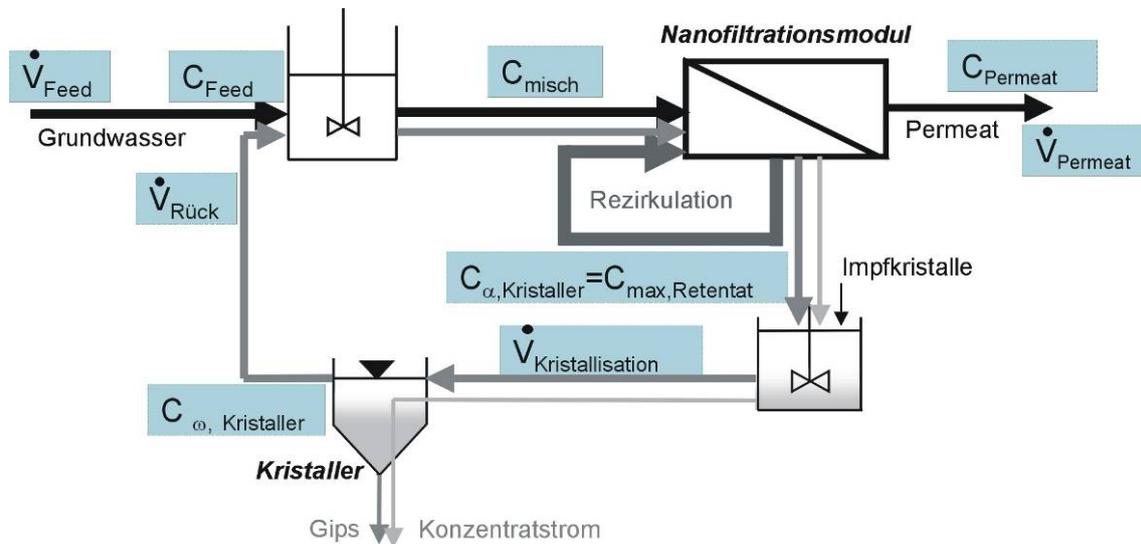


Abbildung 1.5: Prozessschema der Nanofiltration mit integrierter Konzentratbehandlung

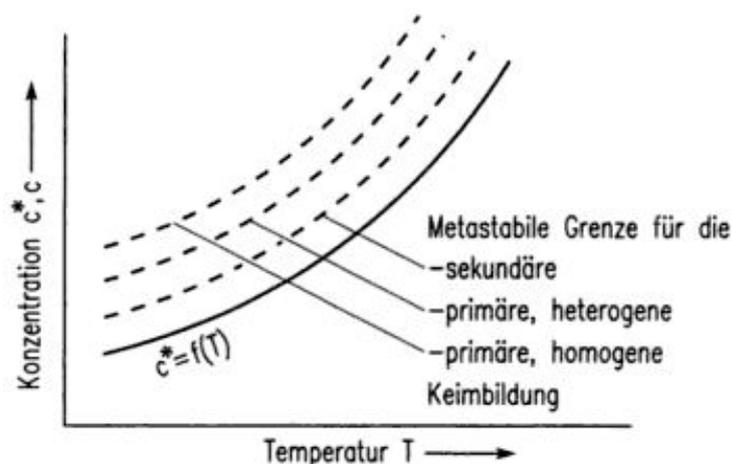


Abbildung 1.6: Sättigungsgrenze sowie metastabile Grenzen für Keimbildung von Gipskristallen nach Mersmann et al. [2005]

Die eigentliche Reduzierung der Sulfatkonzentration und damit Gewährleistung der Trinkwasserqualität leistet die Nanofiltrationsstufe. Es muss daher eine Nanofiltrations-

membran ausgewählt werden, deren Rückhalt hoch genug ist, eine Permeatkonzentration von unter 240 mg/L zu gewährleisten. Der Rückhalt einer Membran ist definiert als

$$R = 1 - \frac{c_{i,P}}{c_{i,FB}} \quad [-], \text{ mit: } c_{i,F} = \text{Konzentration der Komponente } i \text{ im Feed, } c_{i,P} = \text{Konzentration der}$$

Komponente i im Permeat

Die Wirtschaftlichkeit der Membranfiltration hängt entscheidend von der realisierbaren Permeatausbeute ab. Die Permeatausbeute ist definiert als

$$\Phi = \frac{V_P}{V_F} \quad [-], \text{ mit } V_P = \text{produziertes Permeatvolumen, } V_F = \text{eingesetztes Feedvolumen}$$

Eine hohe Permeatausbeute bedeutet die Gewinnung einer hohen Menge an Produkt pro eingesetzten Ressourcen und eine geringe Menge an Konzentrat-Abfall-Strom, der einer Entsorgung zugeführt werden muss. Um eine hohe Permeatausbeute mit einer relativ kleinen Membranfläche und dennoch hohen Überströmgeschwindigkeit entlang der Membran erreichen zu können, ist es möglich, eine direkte Rezirkulation des Retentats in den Zulauf der Nanofiltration zu realisieren. Eine hohe Überströmgeschwindigkeit ist erforderlich, um eine Konzentrationsüberhöhung bevorzugt zurückgehaltener Komponenten unmittelbar vor der Membran möglichst klein zu halten. Eine stark ausgeprägte Konzentrationsüberhöhung führt zu einer Verringerung der Triebkraft, einer Verringerung des Rückhalts und zu einer erhöhten Gefahr von Membranverblockungen.

Eine hohe Permeatausbeute bedeutet allerdings auch, dass die Aufkonzentrierung der zurückgehaltenen Stoffe steigt, im vorliegenden Fall vor allem Calcium und Sulfat. Kommt es zu einer Überschreitung der Löslichkeitsgrenze von bestimmten Stoffen, steigt die Gefahr von Scaling, also der Bildung von Kristallen auf der Membranoberfläche. Diese Gefahr ist vor allem dann gegeben, wenn die Konzentrationen die metastabile Grenze für die primäre Keimbildung überschreiten. Unterhalb dieser Grenze erfolgt die Keimbildung nur in Anwesenheit arteigener Kristalle.

Es ist möglich, die Ausbeute des Prozesses zu steigern, in dem ein relativ hoher Retentatvolumenstrom über eine Kristallisation zurückgeführt und wieder als Feed in die Nanofiltrationsstufe gelangt. Da die Ablaufkonzentration der Kristallisation gleich der oder höher als die Sättigungskonzentration ist, führt die Rückführung zu einer Erhöhung der Feedeingangskonzentration in die Nanofiltration. Dadurch, dass die auf die Nanofiltration bezogene Permeatausbeute aber deutlich verringert wird, kommt es zu einer stark reduzierten maximalen Retentatkonzentration vor der Nanofiltration. Diesen Zusammenhang zeigt Abbildung 1.7. Hier wurde exemplarisch von den Annahmen eines Feedvolumenstroms von 31,6 L/h, einer Permeatausbeute von 95%, Eingangskonzentrationen von 400 mg/L Calcium bzw. 950 mg/L Sulfat, Sättigungskonzentrationen von 600 mg/L Calcium bzw. 2000 mg/L Sulfat im Überlauf der Kristallisation und Membranrückhalten von 90% für Calcium und

von 97% für Sulfat ausgegangen. Es wird gezeigt, dass sich Feed- und Retentatkonzentrationen mit zunehmendem Rezirkulationsstrom einander annähern. Daraufhin ermöglicht es dieses Verfahrenskonzept, auch bei einer sehr hohen Permeatausbeute die maximal auftretenden Konzentrationen vor der Membran zu beschränken.

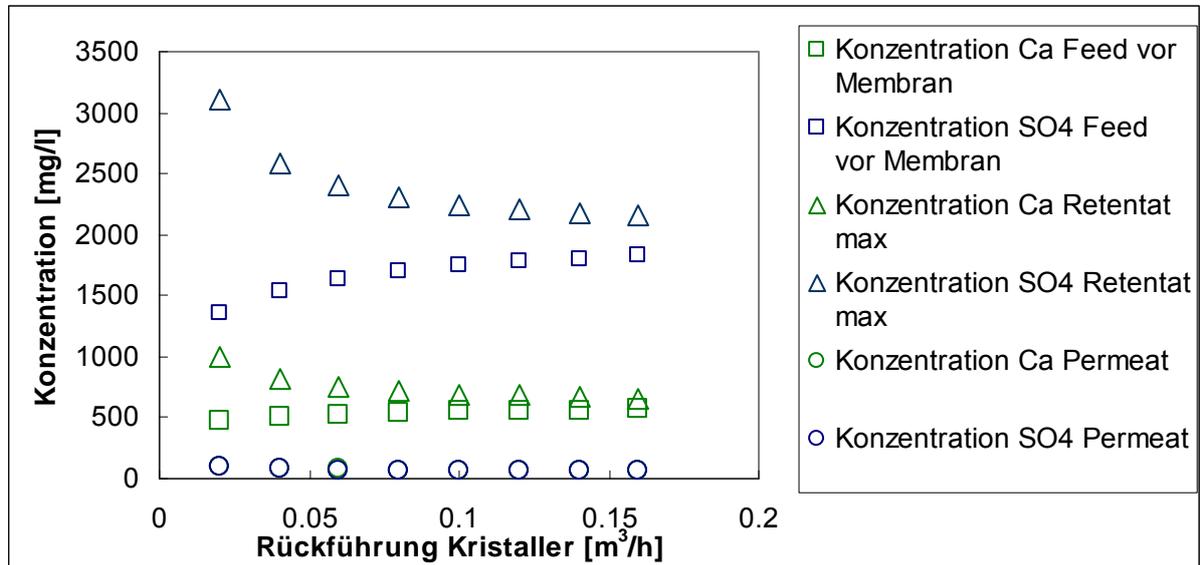


Abbildung 1.7: Berechnung der Calcium- und Sulfatkonzentrationen im Feed, Retentat und Permeat der Nanofiltration als Funktionen des rückgeführten Volumenstroms

Die Projektarbeit wurde in fünf zum Teil aufeinander aufbauenden Arbeitspaketen bearbeitet, deren Ergebnisse in den folgenden Kapiteln erläutert werden.

2 AP 1: Laboruntersuchungen zur Nanofiltration

2.1 Einleitung

In dem ersten hier dargestellten Arbeitspaket wurden experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab zur Nanofiltration durchgeführt. Zusammen mit dem Arbeitspaket 2, also den Laboruntersuchungen zur Konzentratbehandlung, produzierten diese Arbeiten erste Ergebnisse zu den Auslegungsgrundsätzen des Prozesses, aber auch die Vorbereitung zu den Pilotuntersuchungen.

Zunächst wurde durch ein Membranscreening ein Vergleich zwischen unterschiedlichen Membrantypen durchgeführt. Dadurch wurden einige besonders geeignete Typen ausgewählt, die in weiteren Laborversuchen näher für den Anwendungsfall charakterisiert wurden. Zwei Membrantypen wurden für einen Einsatz in der Pilotstudie identifiziert.

Zur Einschätzung der Scalinggefahr wurde eine umfangreiche Versuchsreihe durchgeführt, die erste Informationen dazu liefert, bei welcher Permeatausbeute ohne eine Rückführung mit Kristallisation eine signifikante Beeinträchtigung der Filtration durch Scaling zu rechnen ist.

2.2 Material und Methoden

2.2.1 Screeningversuche

Die vergleichenden Filtrationsuntersuchungen wurden mit der in der Abbildung 2.1 und im Anhang A1.1 dargestellten Cross-Flow-Filtrationsanlage durchgeführt. Die Anlage verfügt über 8 von außen nach innen überströmten Radialtestzellen für Flachmembranen mit einer Spalthöhe von 4,5 mm, von denen jeweils zwei Zellen in Reihe geschaltet sind und es daraufhin 4 parallele Stränge gibt. Die aktive Membranfläche der Zellen beträgt 64 cm², wobei die Versuche unter Verwendung eines Feedspacers mit einer Maschenweite von 3 mm und einer Spacerhöhe von 0,6 mm durchgeführt wurden. Die Anlage wurde über eine Temperierspirale im Vorlagebehälter bei einer gleichmäßigen Temperatur von 20°C betrieben. Es wurden 12 unterschiedliche Flachmembrantypen verglichen (Tabelle 2.1), wobei in einem Filtrationsexperiment jeweils 4 unterschiedliche Membrantypen eingesetzt werden konnten. Es wurde jeweils eine transmembrane Druckdifferenz (TMP) von 4,2 bar und ein Cross-Flow von 450 l/h eingestellt. Es wurden der Sulfatrückhalt und die Filtrationsleistung anhand einer Grundwasserprobe aus Brunnen 3 des Verbandswasserwerks Aldenhoven 1:1 mit deionisiertem Wasser verdünnt gemessen.

Tabelle 2.1: Die im Membranscreening verwendeten Flachmembranen, die jeweiligen Membranhersteller und -materialien

Membran	Hersteller	Material
MPT-34	Koch Membrane Systems	k.A.
SR2		k.A.
SR3		k.A.
HL	GE Osmonics	Thin Film
DK		Thin Film
DL		Thin Film
NF90	Filmtec (DowChemical)	Polyamide Thin-Film Composite
NF270		Polyamide Thin-Film Composite
NF2	Sepro	Sheet membrane
UTC 70 HB	Toray Industries	Cross linked Polyamide Composite
UTC 60		Cross linked Polyamide Composite
8040-TS80-TSA	Trisepts	ANM (Aromatic Polyamide Advanced Nanofiltration Membrane)

Zusätzlich zur Filtrationsstudie mit Flachmembranen wurde die Membran NF50M10 (Pentair X-Flow) in Form eines Kapillarmoduls in die Screening-Studie mit einbezogen. Dazu wurde eine vergleichbare Cross-Flow Anlage verwendet (Anhang A1.2), die für den Einbau des Kapillarmoduls geeignet ist. Tabelle 2.2 zeigt die Spezifikationen des verwendeten Moduls.

Tabelle 2.2: Eigenschaften des verwendeten Kapillarmoduls mit Membranen des Typs NF50M10

Länge Kapillaren	26,00 cm
Fläche pro Kapillare	12,25 cm ²
Membranfläche Modul	490,09 cm ²
	0,049 m ²
Durchmesser Kapillare	1,500 * 10 ⁻⁶ m

Um repräsentative Versuchsergebnisse zu gewährleisten, wurden die Membranen vor der eigentlichen Filtration konditioniert. Zunächst wurden dazu die Membranen für 24 h in deionisiertes Wasser eingelegt, um die Entfernung produktionsbedingter Rückstände und ein Aufquellen aufgrund der Aufnahme von Wasser in die Membranen zu erreichen. Im zweiten Schritt wurde für einen Zeitraum von 24 h eine Filtration mit VE-Wasser vorgenommen (transmembrane Druckdifferenz 4,2 bar, Überströmung 450 l/h, 20°C). Es konnte in Vorversuchen gezeigt werden, dass diese vorbereitende Filtration erforderlich ist, um die Membranen unter stationären Bedingungen untersuchen zu können (Anhang A2.1 und A2.2). Die Ermittlung der Permeatflüsse und Permeabilitäten erfolgte durch gravimetrische Messung, zur Bestimmung des Rückhalts wurden Proben mit einem Volumen von 20 ml genommen und darin die Konzentrationen an Sulfat im Feed sowie Calcium und Chlorid im Feed und Permeat photometrisch (Dr. Lange LASA 100) sowie die Konzentration an Sulfat im Permeat mittels HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie) bestimmt. Die Probennahme erfolgte nach einer einstündigen Filtration mit dem verwendeten

Grundwasser, was in einer Voruntersuchung als hinreichendes Kriterium für Stationarität bestätigt wurde (Anhang A2.3 und A2.4).

Um eine Veränderung oder Beschädigung der Membran während der Filtrationsversuche einschätzen zu können, wurden jeweils vor und nach den Filtrationen der Permeatfluss für die Filtration von deionisiertem Wasser gemessen (bei 4,2 bar transmembrane Druckdifferenz, 20°C, 450 l/h).



Abbildung 2.1: Cross-Flow-Anlage, die zum Membranscreening verwendet wurde

2.2.2 Untersuchungen zum Auftreten von Scaling

Alle hierzu durchgeführten Versuche wurden mit einer Hochdruckrührzelle durchgeführt (Abbildung 2.2 und 2.3), bei der eine Flachmembran auf dem Boden eines Stahlzylinders eingebaut wird (121 cm² aktive Membranfläche) und Permeat unterhalb kontinuierlich abgeführt wird, während das Retentat in der Zelle verbleibt. Die einzige Ausnahme stellen Retentatproben dar, die während des Versuches aus dem Retentatventil entnommen werden können. Die Überströmung über der Membran wurde mit einem Magnetrührstab bei einer Umdrehungsfrequenz von 450 U/min realisiert. Der Druck wurde mit Hilfe einer Stickstoffgasflasche aufgebracht. Eine Temperierung der Zelle erfolgte über eine Temperierspirale, die an einen Thermostaten angeschlossen wurde. Die Versuche wurden bei einer konstanten Temperatur von 20°C durchgeführt.

Die Konditionierung der Membranen vor den Versuchen im Batch-Modus erfolgte durch Einlegen der Membranen in deionisiertes Wasser für 24 Stunden und zwei Filtrationsdurchläufe, bei denen mit deionisiertem Wasser jeweils die transmembranen Druckdifferenzen 15, 25 und 35 bar für mindestens 5 Minuten eingestellt wurden. Die Reinwasserflüsse bei diesen Filtrationen wurden gemessen. Die Konditionierungsfiltration

verhindert, dass starke Änderungen der Membranen in der ersten Phase ihres Betriebs zu Ungenauigkeiten in den Messergebnissen führen. Voruntersuchungen mit Modelllösungen über das Verhalten der Membranen während dieser Konditionierung zeigen, dass die Durchführung einer zweimaligen Filtration vor dem eigentlichen Versuch zu einer deutlichen Steigerung in der Genauigkeit führt (Anhang A2.5 und A2.6).

Alle Flussmessungen der Filtrationsversuche im Batch-Modus erfolgten gravimetrisch, die Rückhalte wurden bestimmt, indem Proben aus dem Retentatventil genommen wurden und die Konzentrationen photometrisch (Sulfat Retentat, Calcium, Chlorid) bzw. mit HPLC (Sulfat Permeat) gemessen wurden.

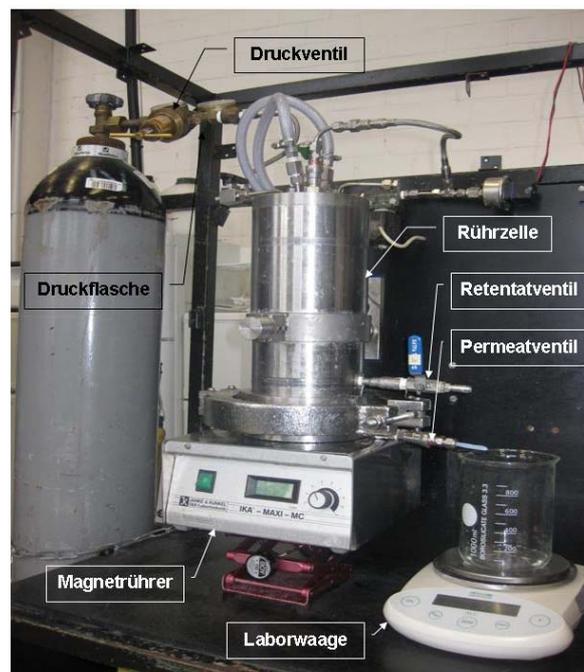


Abbildung 2.2: Versuchsanlage zur Durchführung der Filtration im Batch-Modus

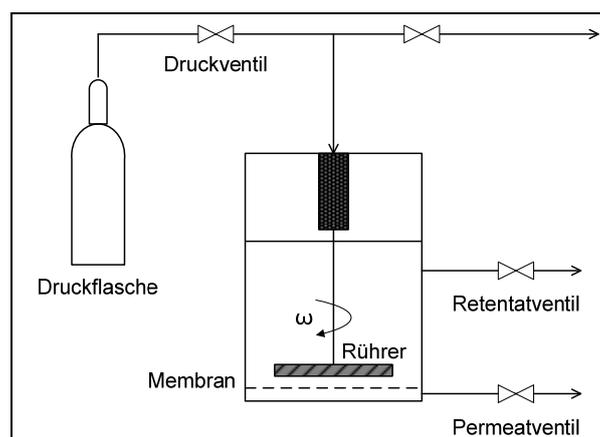


Abbildung 2.3: Vereinfachter Aufbau der Versuchsanlage zur Durchführung der Filtration im Batch-Modus

Die eigentlichen Versuche bestanden aus einer wiederholten Filtration von unverdünnten Grundwasserproben (Brunnen 3, Aldenhoven) bei einer transmembranen Druckdifferenz von

10 bar bis zu einer definierten Ausbeute. Vor und nach jeder Filtration wurde der Fluss für deionisiertes Wasser bestimmt. Bei dieser Messung wurden mit deionisiertem Wasser jeweils die transmembranen Druckdifferenzen (TMP) 15 und 25 bar für mindestens 5 Minuten eingestellt und währenddessen der Permeatfluss aufgezeichnet. Zwischen der Filtration von Grundwasser und der Flussmessung für deionisiertes Wasser wurde die Zelle marginal gereinigt, indem sie einmalig mit deionisiertem Wasser ausgespült wurde.

Eine Abnahme des Flusses für deionisiertes Wasser im Laufe der Filtrationssequenz deutet auf das Auftreten von Scaling hin.

Abbildung 2.4 zeigt das Vorgehen im Überblick. Die Versuche wurden mit vier im Membranscreening ausgewählten Flachmembranen durchgeführt bei Permeatausbeuten zwischen 40 und 80%. Bei diesen Experimenten wurde eine 5 fache Wiederholung der Grundwasserfiltration angewendet.

Zusätzlich wurde der Einfluss drei unterschiedlicher Antiscalants der Firma Genesysro untersucht (LF, LF60, SI). Deren Einfluss auf die Scalingbildung wurde gemessen, indem das Versuchsschema aus Abbildung 2.4 auf jeweils zwei bis drei unterschiedliche Konzentrationen und eine Permeatausbeute von 90% angewendet wurde.

Alle durchgeführten Versuche im Batch-Modus werden im Überblick in Tabelle 2.3 gezeigt.

Die Membran, die in dem Versuch mit einer Permeatausbeute von 80% eingesetzt wurde, wurde im Anschluss und im Vergleich mit einer unbenutzten Membran einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie (xps) unterzogen. Diese Messungen wurden im DWI an der RWTH-Aachen durchgeführt.

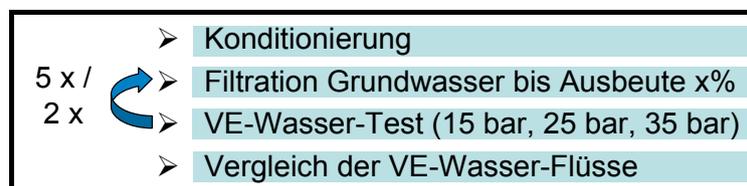


Abbildung 2.4: Vorgehen bei den Untersuchungen zum Auftreten von Scaling

Tabelle 2.3: Experimente im Batch Modus zur Scalinguntersuchung

Membran-typ	Permeat-ausbeute [%]	Medium	Wiederholungen	# Filtrationen
TS80	40	Grundwasser	5	11
DL	40	Grundwasser		11
	50			11
SR3	40	Grundwasser		11
	50			11
NF270	30	Grundwasser		11
	40			11
	50			11
	70			11
	80			11
	90	Grundwasser mit Antiscalants (Firma Genesysro):	2	15
	• 2; 3; 5 mg/L LF	10		
	• 2; 5 mg/L LF60	10		
		• 2; 5 mg/L SI		

2.2.3 Betriebsparameterstudie im Cross-Flow-Modus

Nach einer Vorauswahl durch die Versuche zum Membranscreening wurden die vier effektivsten Flachmembrantypen ausgewählt. Mit diesen Flachmembranen und dem Labor-Kapillarmodul wurden einige Versuche im Cross-Flow Betrieb durchgeführt, bei denen die Betriebsparameter transmembrane Druckdifferenz (TMP), Temperatur und Überströmgeschwindigkeit entlang der Membran systematisch variiert wurden.

Die hierzu verwendete Versuchsanlage (siehe Abbildung 2.5 und Anhang A1.3) verfügt über vier radial überströmte Testzellen mit einer aktiven Membranfläche von 55 cm² und einer Spalthöhe von 2,4 mm. Die Zellen sind je zwei in Reihe und zwei parallel angeordnet. Es wurde für die Experimente lediglich eine der zuerst angeströmten Zellen verwendet, nachdem in dieser eine Drucksonde installiert wurde, so dass der TMP genau bestimmt werden konnte. Die Anlage wird mit Hilfe einer Plungerkolbenpumpe und einem Nadelventil

gesteuert. Sie enthält einen Vorlagebehälter mit einem Fassungsvermögen von 14 L, einen Kerzenfilter zur Vorfiltration sowie eine Temperierspirale im Vorlagebehälter. Es wurden Permeatfluss gravimetrisch und Rückhalte mit Hilfe von Probenahmen und Konzentrationsmessungen ermittelt. Vor jeder Messung wurden die Betriebsbedingungen und Konzentrationen mindestens 30 Minuten lang konstant gehalten, um stationäre Bedingungen zu gewährleisten. Permeat und Retentat wurden in allen Versuchen kontinuierlich mit Ausnahme der Probenahmen in den Vorlagebehälter zurückgeführt, um die Konzentrationsbedingungen konstant zu halten. Es wurde ein netzartiger Feedspacer eingesetzt, um die Bedingungen im Spiralwickelmodul genauer abzubilden und den Stoffübergang an der Membran zu verbessern.

Die Konditionierung der Membranen erfolgte analog zu den Arbeiten zum Membranscreening - die Membranen wurden zunächst in deionisiertes Wasser eingelegt und dann einer Filtration unterzogen bei dem maximalen Druck, der in den eigentlichen Versuchen angewendet wurde.

In den Versuchen wurden die vier Membranen anhand der in Abbildung 2.6 dargestellten Versuchsmatrix getestet. Dementsprechend wurde einer der drei Parameter variiert während die übrigen zwei konstant gehalten wurden.

Darüber hinaus wurde ein Versuch mit der Membran NF270 zur Ermittlung des sogenannten kritischen Drucks durchgeführt. Dabei wurde der TMP zwischen 10 und 26 bar abwechselnd gesteigert und gesenkt (entsprechend der Reihenfolge 10, 12, 10, 14, 12, 16, 14, 18, 16, 20, 18, 22, 20, 24, 22, 26 bar). Dieser Versuch erfolgte bei einer Überströmgeschwindigkeit von 0,3 m/s und einer Temperatur von 20°C.

Alle Versuche im Rahmen der Betriebsparameterstudie wurden mit Grundwasser aus Brunnen 3 durchgeführt.

Die Konzentrationsmessungen zur Bestimmung der Rückhalte wurden analog zu den Screeningversuchen ermittelt.



Abbildung 2.5: Versuchsanlage Cross Flow Filtration

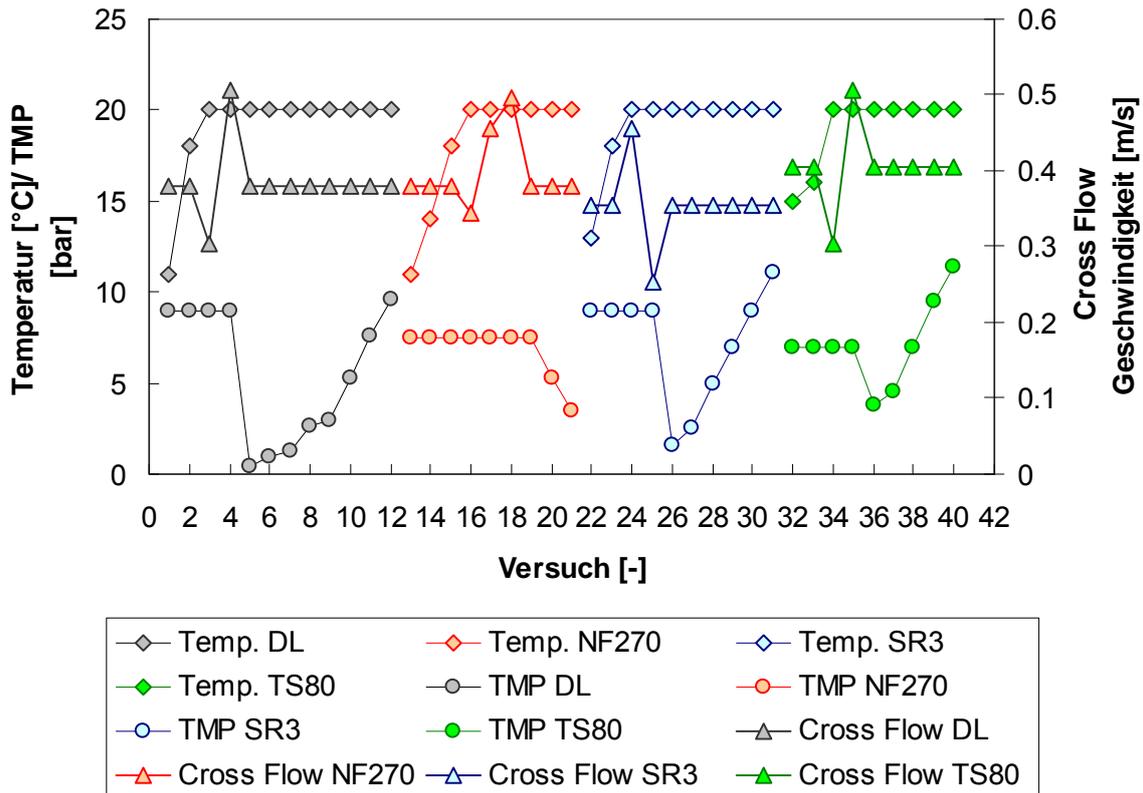


Abbildung 2.6: Versuchsmatrix zur Parameteruntersuchung der Flachmembranen

2.2.4 Langzeitfiltration Labor

Mit einer Flachmembran vom Typ NF270 wurde eine Langzeitfiltration im Labor durchgeführt. Dabei wurde die in Kapitel 2.2.3 für den Einsatz zur Parameterstudie beschriebene Filtrationsanlage verwendet. Bei der Langzeitfiltration wurden phasenweise wie bei der Betriebsparameterstudie Permeat und Retentat in den Vorlagebehälter rezirkuliert und damit die Beschaffenheit des Feed konstant gehalten. Phasenweise wurde jedoch Permeat aus dem System entfernt, um das Verhalten der Filtration bei Permeatausbeuten zwischen 0 und 65% zu beobachten. Es wurde ein konstanter TMP von 6 bar, eine konstante mittlere (flächengewichtete) Überströmgeschwindigkeit von 0,4053 m/s und eine Temperatur von 20°C (+/- 3°C) für eine Versuchsdauer von 600 h eingestellt.

Die verwendete Membran wurde im Anschluss an den Versuch analog zu der zur Scalinguntersuchung bei 80% Ausbeute eingesetzten Membran mittels xps untersucht.

Die Konzentrationsmessungen zur Bestimmung der Rückhalte wurden analog zu den Screeningversuchen ermittelt.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die im Folgenden aufgeführten Ergebnisse aus Laborversuchen lassen die ersten Rückschlüsse auf die Machbarkeit und Effektivität des Verfahrens zu. Außerdem dienten sie zur Auslegung und Vorbereitung der Pilotversuche, die in Kapitel 4 aufgeführt und diskutiert werden.

2.3.1 Screeningversuche

Die Versuche zum Membranscreening stellten die erste Versuchsreihe dar, bei der die Eignung unterschiedlicher Membrantypen für die vorgesehene Trennaufgabe beurteilt wurde. Für die Versuchsdurchführung wurden Grundwasserproben aus dem Brunnen 3 des Verbandswasserwerks Aldenhoven verwendet. Somit konnte die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse auf den konkreten Fall verbessert werden, bei gleichzeitig hoher Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit, da alle Versuche mit Feed aus derselben Probenahmetonne durchgeführt wurden und somit nicht von signifikanten Unterschieden zwischen den unterschiedlichen Versuchen ausgegangen wird.

Die Membranvorauswahl erfolgte aufgrund von Informationen aus der Literatur (Visser et al., 2001, Koch et al., 2007, Schaep et al., 1998, Heikkilä et al., 2006) und Produktinformationen, die Membranhersteller selbst zur Verfügung stellten.

Die in den Abbildungen 2.7 und 2.8 gezeigten Messergebnisse wurden unter stationären Filtrationsbedingungen ermittelt. Bezüglich der Sulfatrückhalte weisen die Membranen SR3, NF270, NF90, TS80 und DL die mit über 80% höchsten Werte auf. Da in dem angestrebten Prozess eine Reduzierung der Sulfatkonzentration auf unter 250 mg/l und bei einer höheren Ausbeute sowie weiteren Steigerung der Sulfatkonzentration im Rohwasser von Feedkonzentrationen größer 1500 mg_{sulfat}/l ausgegangen werden kann, erscheinen die Membranen mit Sulfatrückhalten deutlich unterhalb von 80% als ungeeignet für diese Anwendung.

Von den fünf damit in Frage kommenden Membrantypen weisen die Membranen NF270, SR3, TS80 und DL die höchsten Permeabilitäten (bezogen auf den effektiven Druck) auf. Daher wurden diese vier Membranen für diese Anwendung als die am besten geeigneten Membranen ausgewählt. Die Membran NF90 weist zwar eine nur leicht geringere Permeabilität als die Membrantypen DL, SR3 und TS80 auf, zeigte aber einen um etwa 10% niedrigeren Rückhalt für Sulfat als die übrigen vier Membranen, deren Sulfatrückhalte über 90% liegen. Als besonders vielversprechend erscheinen die Membranen NF270 aufgrund der signifikant höheren Permeabilität und TS80 aufgrund des hohen Sulfatrückhalts.

Die gemessenen VE-Wasserflüsse vor und nach der Filtration zeigten bei den Membranen UTC70HB, UTC60, MPF34 und HL einen deutlichen Rückgang, obwohl bei den vorhandenen Konzentrationen eine Belagbildung und damit Verstopfung der Membran nicht

zu erwarten war. Auch waren auf den Membranen keine Spuren eines Scalings erkennbar, so dass die Gründe für diesen Effekt nicht eindeutig sind. Eine Beschädigung der Membranen hätte eine Erhöhung des Flusses oder eine Verringerung des Rückhalts zur Folge, was hier nicht gegeben ist. Eine Unterschätzung des Rückhalts und damit der Eignung dieser vier Membranen liegt daher nicht vor. Daraufhin wurden bzw. werden die vier Flachmembrantypen SR3, NF270, TS80, DL weiter innerhalb der Betriebsparameterstudie und hinsichtlich des Scaling-Verhaltens untersucht.

Das zusätzlich zu den Flachmembranen untersuchte Kapillarmodul des Typs NF50M10 wird nach den Versuchsergebnissen (Abbildungen 2.23 und 2.24) als sehr geeignet für die Anwendung eingeschätzt. Die Permeabilität ist vergleichbar mit der der Flachmembran NF270, und es wurde ein Sulfatrückhalt von größer als 90% gemessen.

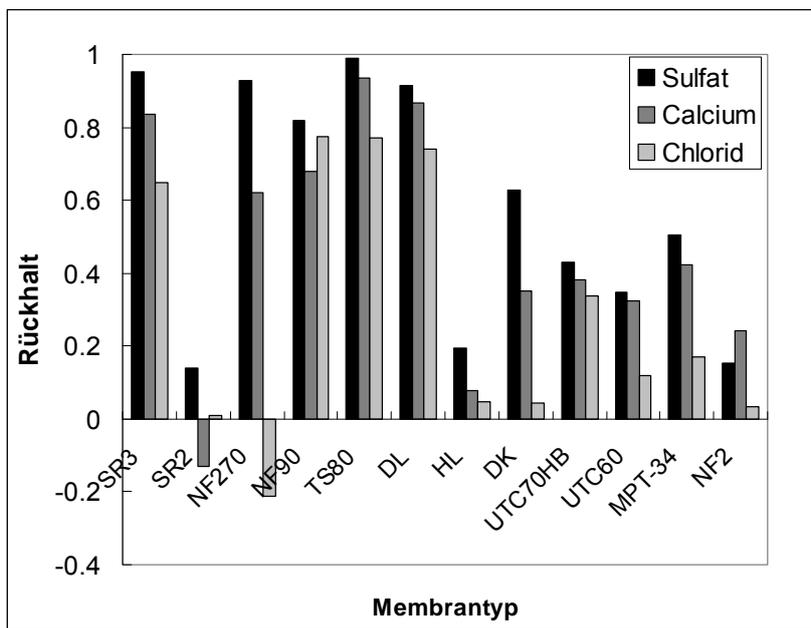


Abbildung 2.7: Gemessene Rückhalte während der Filtrationsversuche zum Membran-screening (450 l/h, 4,2 bar transmembrane Druckdifferenz, 20°C)

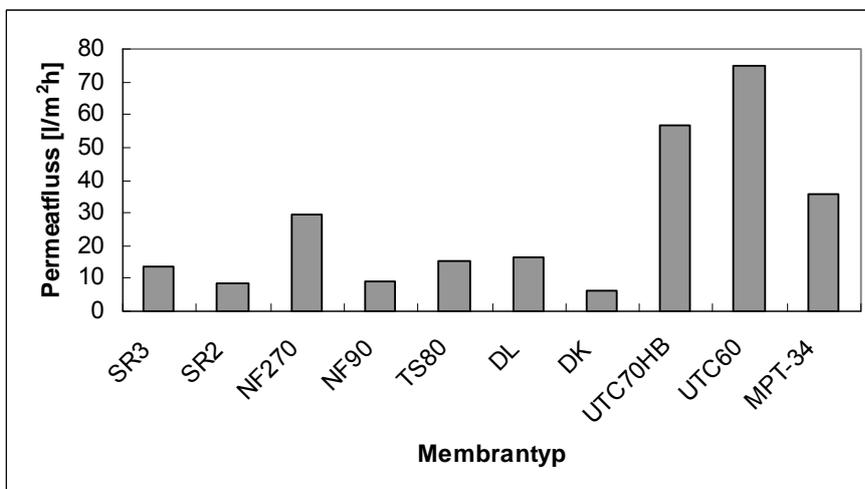


Abbildung 2.8: Direkter Flussvergleich der untersuchten Membranen

2.3.2 Untersuchungen zum Auftreten von Scaling

Bei den Versuchen zum Membranscreening wurde die Permeatausbeute durch die Rezirkulation von Retentat und Permeat extrem klein gehalten, um Rückhalt und Permeabilitäten der Membranen zunächst unabhängig von Verblockungsproblemen zu betrachten. Bei den in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen wurde eine Batchfiltration eingesetzt, um gezielt den Einfluss einer steigenden Ausbeute und vor allem das Scalingpotential zu betrachten. Da bei einem Batchversuch kontinuierlich Permeat dem System entnommen wird, das Retentat aber nicht abgeführt wird und auch kein neues Feed zugeführt wird, steigt die Permeatausbeute kontinuierlich mit der Versuchszeit an. Da eine Vielzahl an Komponenten und vor allem Sulfat und Calcium durch die Membran zu einem hohen Grad zurückgehalten werden, steigt deren Konzentration entsprechend mit der Versuchszeit stark an.

Eine Batchversuchsanordnung entspricht theoretisch einer technischen Umsetzung mit 3-End-Membranmodulen, wenn diese ohne Retentatrückführungen eingerichtet sind. Dann entspricht die Steigerung der Ausbeute axial entlang der Module der Steigerung im Batchversuch entlang der Zeit. Werden Rückführungen in der Modulanzordnung vorgenommen, wird in diesen Modulen nicht der gesamte Ausbeutebereich realisiert, sondern nur ein gewisses Intervall am oberen Ende der Gesamtausbeute.

In jedem Fall bedeutet eine hohe Ausbeute und Aufkonzentrierung die Gefahr von Scaling, also der Bildung von Kristallen auf dem Membranmodul. Eine erste Abschätzung der Effekte ist mit einer Filtration im Labor-Batch-Modus möglich.

Der starke Konzentrationsanstieg wird anhand der Abbildung 2.9 deutlich. Sie zeigt die im Retentat gemessenen Sulfat- und Calciumkonzentrationen für die Versuchsreihen mit der Membran NF270. In diesen Versuchen wurde bis zu einer jeweils unterschiedlichen Permeatausbeute, maximal aber bis 80% Ausbeute filtriert. Verglichen mit Literaturwerten und den durchgeführten Experimenten zur Kristallisation befinden sich die Konzentrationen für Calcium und Sulfat bereits ab einer Ausbeute von 50% oberhalb der Sättigungskonzentration von Gips (Calciumsulfat Dihydrat).

Die Rückhaltmessungen, die in Abbildung 2.10 gezeigt werden, zeigen den Rückhalt bezogen auf die anfängliche Feedkonzentration. Alle Membranen bis auf die Membran DL zeigen auch bei den erhöhten Ausbeuten ausreichende Rückhalte um den Anforderungen an die geforderte Permeatqualität zu genügen.

Da bereits bei einer Ausbeute von 50% eine deutliche Übersättigung zu vermuten war, wurden zunächst Batchversuche zur Untersuchung des Scalingpotentials mit Ausbeuten von 40 und 50% Ausbeute und allen vier im Screening ausgewählten Membranen durchgeführt.

Ein hohes Scalingpotential führt dazu, dass sich Kristalle auf der Membran ausbilden. Bei wiederholter Filtration ist eine zunehmende Kristallbildung zu erwarten, da die bereits vorhandenen Kristalle eine Kristallneubildung und das Kristallwachstum begünstigen. Die Anwesenheit von Kristallen auf der Membranoberfläche führt zu einer herabgesetzten

Permeabilität. Somit ist für die Filtrationsexperimente bis zu einer Ausbeute mit hohem Scalingpotential eine Herabsetzung sowohl der Permeabilität bezüglich der Grundwasserproben als auch für deionisiertes Wasser zu rechnen. In den Filtrationsreihen mit fünffacher Wiederholung ist eine kontinuierliche Abnahme der Permeatflüsse von Filtration zu Filtration die logische Konsequenz.

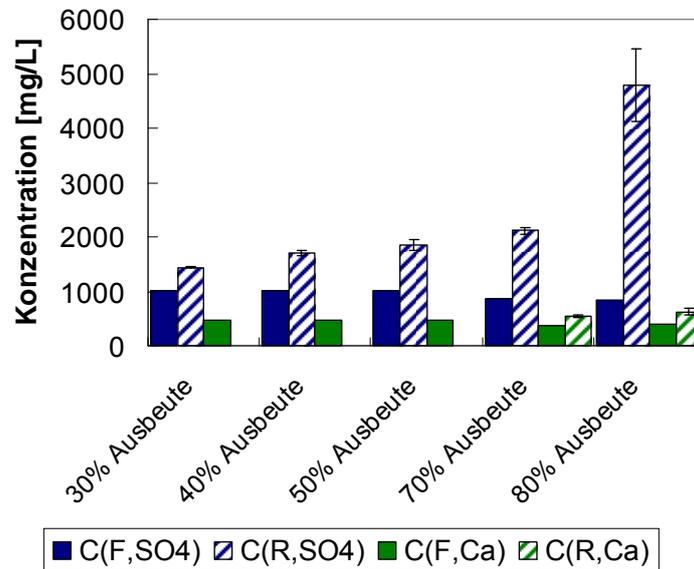


Abbildung 2.9: Retentat und Feedkonzentrationen aus Batchversuchen mit der Membran NF270 für unterschiedliche Ausbeuten

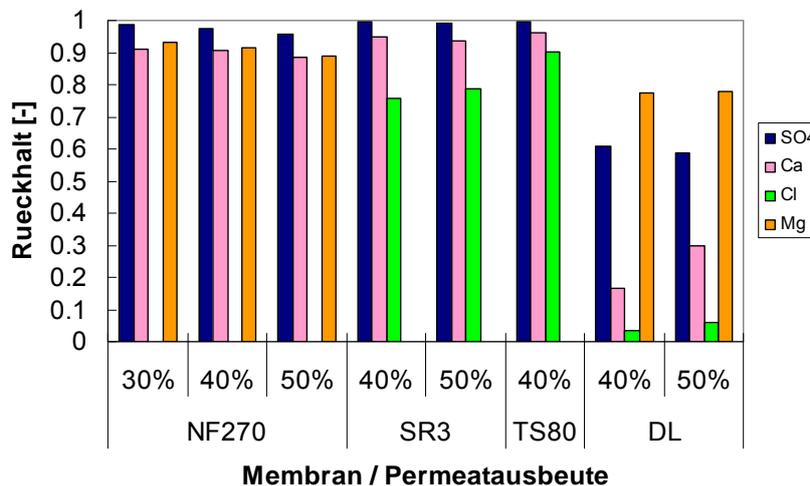


Abbildung 2.10: Sulfat-, Calcium-, Chlorid- und Magnesium-Rückhalte aus Batchversuchen für vier unterschiedliche Membranen und variierende Ausbeute.

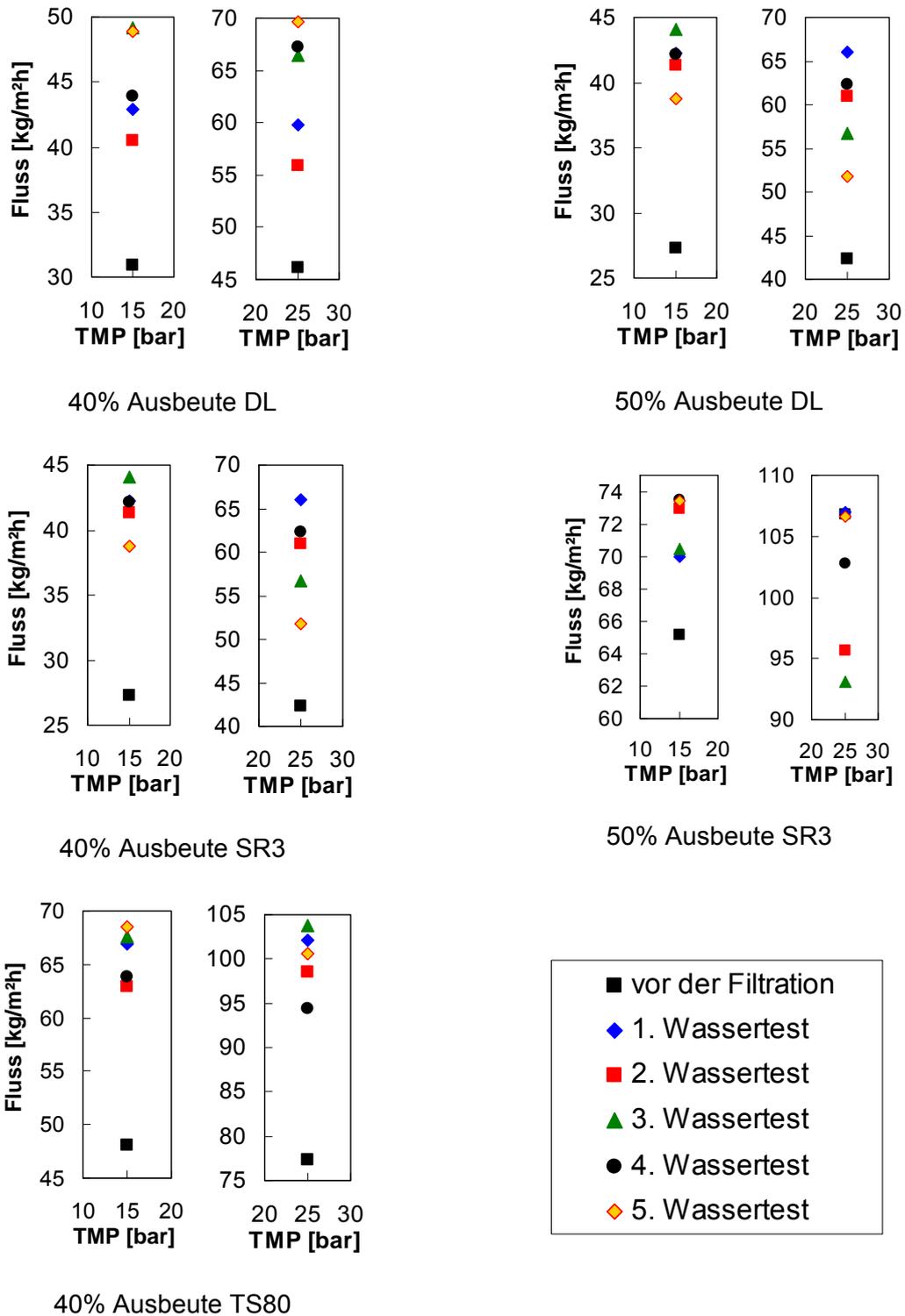


Abbildung 2.11: Permeatfluss für die Membranen DL, SR3, TS80 für die Permeatausbeuten 40 und 50% jeweils nach der wiederholten Filtration für deionisiertes Wasser

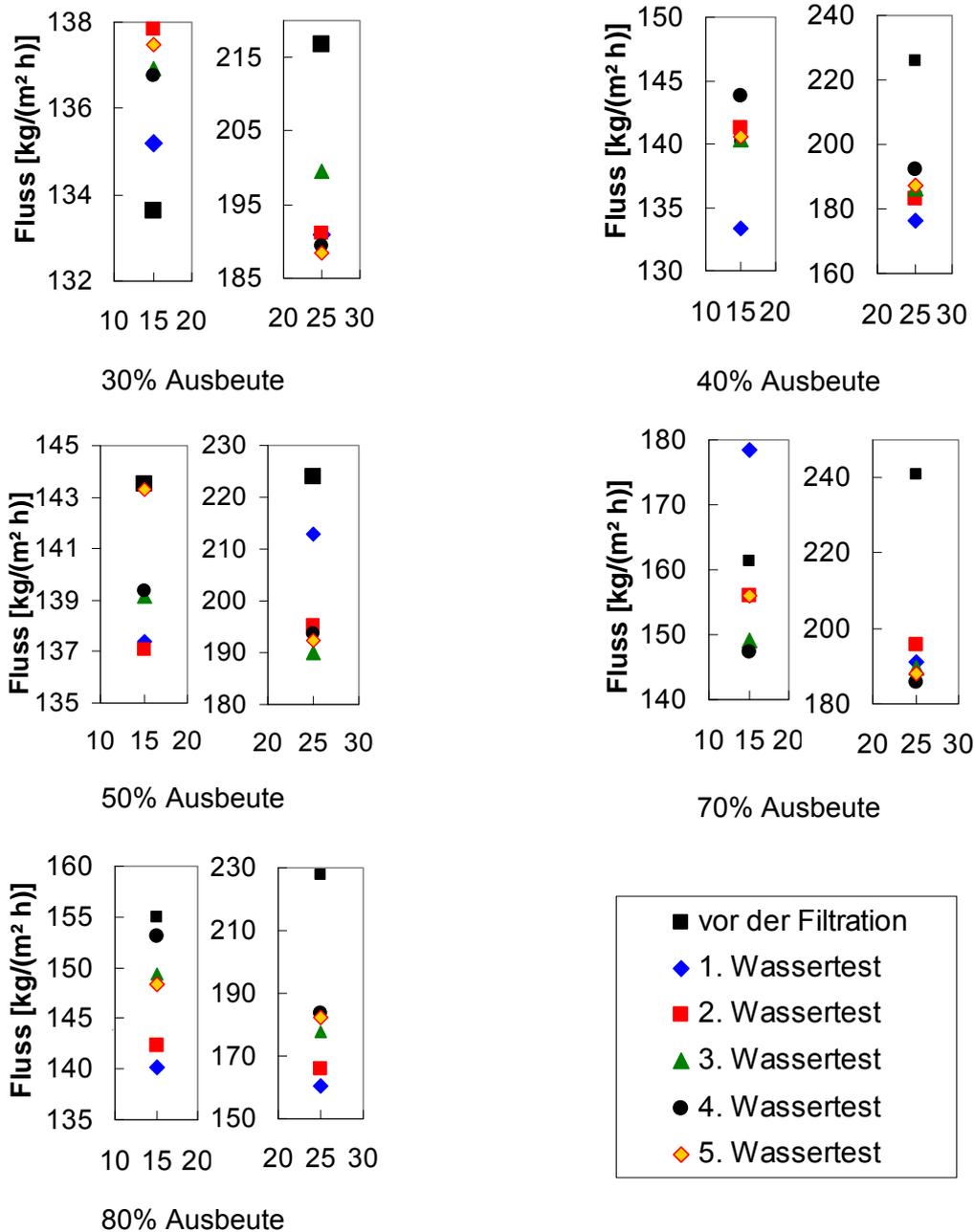


Abbildung 2.12: Permeatfluss für die Membran NF270 für die Permeatausbeuten 30, 40, 50, 70 und 80% jeweils nach der wiederholten Filtration für deionisiertes Wasser

Eine solche Beobachtung wurde in keinem der Versuche für die Permeatausbeuten 30, 40 und 50% gemacht. Das ist ersichtlich aus der Abbildung 2.11 für die Membranen DL, SR3 und TS80 sowie aus den ersten drei Diagrammen aus der Abbildung 2.12 für die Membran NF270. Es wurden daraufhin mit der Membran NF270 auch Versuche bei 70 und 80% Ausbeute durchgeführt. Für 70% Ausbeute zeigt sich ein ähnliches Bild. Weder der Permeatfluss für deionisiertes Wasser noch der Permeatfluss während der Filtration des Grundwassers an sich (Abbildungen 2.13 und 2.14) verringern sich in der Reihenfolge der wiederholten Filtrationen. In den meisten Fällen der Versuche bis maximal 70% Ausbeute trat im Vergleich zum Permeatfluss vor der ersten Filtration keinerlei Abnahme auf.

Bei dem Versuch bis zu 80% Ausbeute, bei dem eine sehr starke Übersättigung vorlag (Abbildung 2.9) wurden Hinweise auf das Auftreten von Scaling beobachtet. Hier lag der Permeatfluss für deionisiertes Wasser, der im Laufe der Versuchsreihe gemessen wurde, unter der Messung vor den Versuchen. Die Permeatflüsse für das Grundwasser an sich zeigen zwar keinen insgesamt eindeutigen Trend, aber eine sinkende Tendenz ab der dritten Filtrationswiederholung (Abbildungen 2.13 und 2.14).

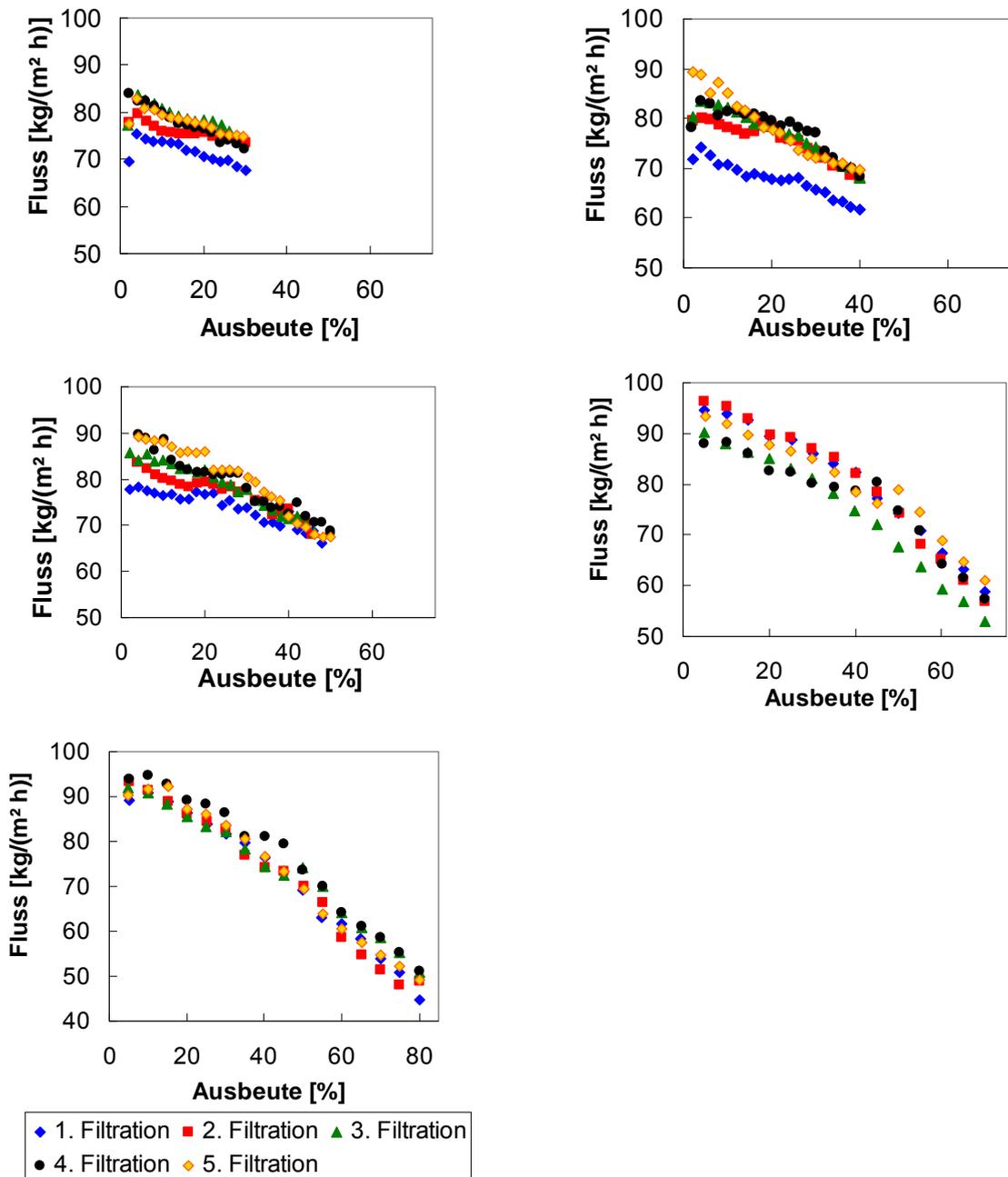


Abbildung 2.13: Permeatfluss für die Membran NF270 für die Permeatausbeuten 30, 40, 50, 70 und 80% während der wiederholten Filtration

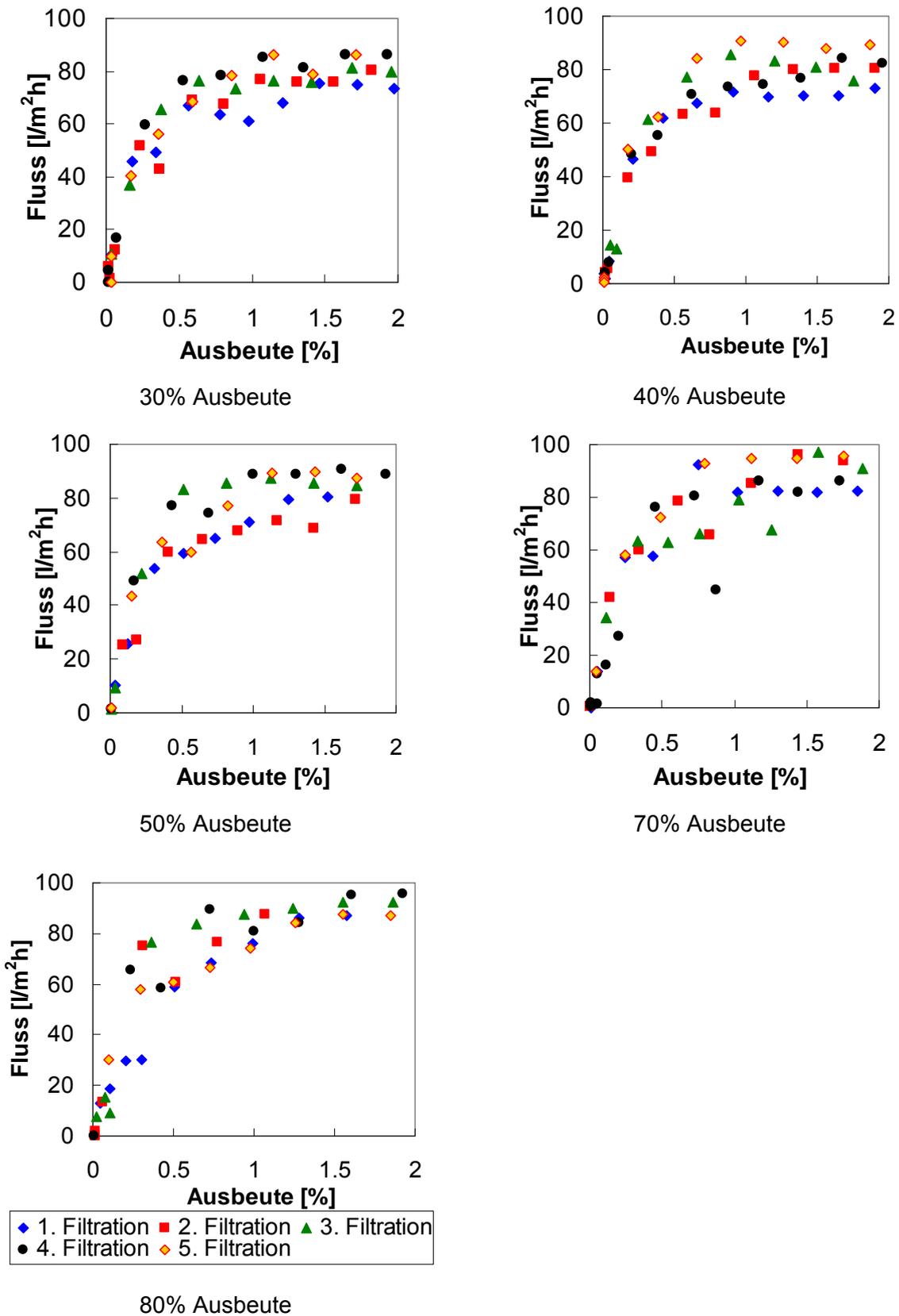


Abbildung 2.14: Permeatfluss für die Membran NF270 für die Permeatausbeuten 30, 40, 50, 70 und 80% während der Startphase der wiederholten Filtration

Da die Scalingneigung deutlich unter den Erwartungen lag, wurde eine weiterführende Oberflächenuntersuchung der für die Filtration bis 80% Permeatausbeute durchgeführt. Dazu wurde eine neue Membran des Typs 270 sowie die benutzte mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (xps) untersucht. Dabei können bis zu einer Eindringtiefe von 6-10 nm Bindungsenergien der vorhandenen Elemente bestimmt werden. Anhand dessen können Elemente und deren Bindungsenergien identifiziert und ihr anteilmäßiges Auftreten quantifiziert werden.

Für die neue Membran wurde die in Abbildung 2.15 dargestellte Zusammensetzung ermittelt. Nach Herstellerangaben besteht die aktive, also oberste Schicht der Membran aus Polyamid (C/O/N=5/1/1) und die oberste Stützschiicht aus Polysulfon (C/O/C=27/4/1). Wird der gemessene Anteil an Schwefel auf die Anwesenheit von Polysulfon zurückgeführt, ergibt sich in Tabelle 2 enthaltene Zuordnung der gemessenen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen. Die geringen Mengen an Chlorid können aus der Membranherstellung stammen, bei der häufig für die Polymerisation Monomere in Form von Chloriden wie dem Piperazin eingesetzt werden. Die geringen Konzentrationen an Natrium und Calcium können Verunreinigungen sein, die aus dem Membranherstellungsprozess und aus der Membranprobenvorbereitung stammen können.

Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 2.16 die identifizierten und quantifizierten Elemente auf der Oberfläche der Membran des Typs NF270, die zuvor in dem Batchversuch mit der Permeatausbeute 80% eingesetzt worden war. Hier sind Unterschiede erkennbar. Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff sind verhältnismäßig stärker vertreten als bei der neuen Membran und es treten zusätzliche Elemente auf. Durch Subtraktion der auf das Membranmaterial zurückführbare Elementanteile wurde eine Einschätzung der zusätzlichen Elemente vorgenommen. Hypothesen bezüglich der Verbindungen wurden sowohl anhand der bestimmten Bindungsenergien als auch unter Zuhilfenahme der Software Phreeqci [Parkhurst und Appelo, 1999] aufgestellt (Abbildung 2.17). Entsprechend der Einschätzung läge ein geringfügiges Scaling an Calciumsulfat, Kieselsäure und Calciumcarbonat vor. Zusätzlich werden Spuren an Kupfersulfat und Kupferhydroxid vermutet.

Insgesamt konnte die Oberflächenuntersuchung die Ergebnisse der Filtrationsexperimente dahingehend bestätigen, dass es bei einer Ausbeute von 80% Hinweise auf ein beginnendes Scaling auf der Membran gibt. Die Ergebnisse aus diesem Arbeitsbereich wurden dahingehend für den weiteren Verlauf des Projektes gedeutet, dass eine Empfehlung der Ausbeute von 70% als obere Grenze sinnvoll erscheint.

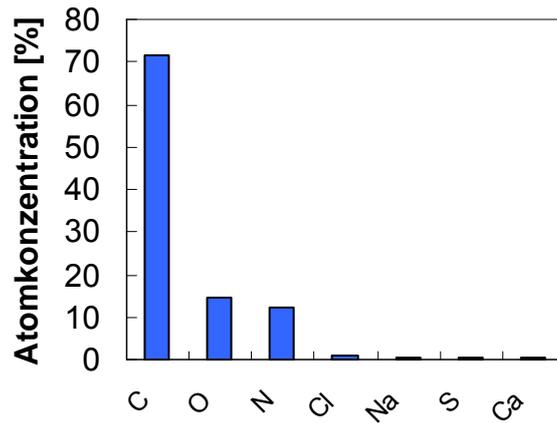


Abbildung 2.15: Ergebnis der xps Messung der unbenutzten Membran

Tabelle 2.4: Zuordnung der in der xps Messung bestimmten Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel

[%]	PA	PS	Δ
S	-	0,36	0
N	12,1	-	0
O	12,1	1,44	1,01
C	60,6	9,72	1,21

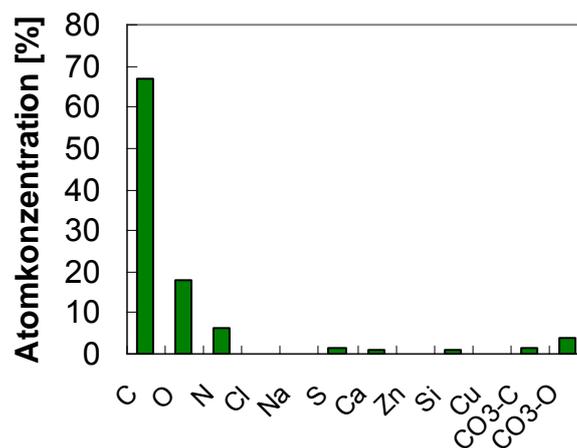


Abbildung 2.16: Ergebnis der xps- Messung für die Membran nach dem Einsatz in den Batchversuchen

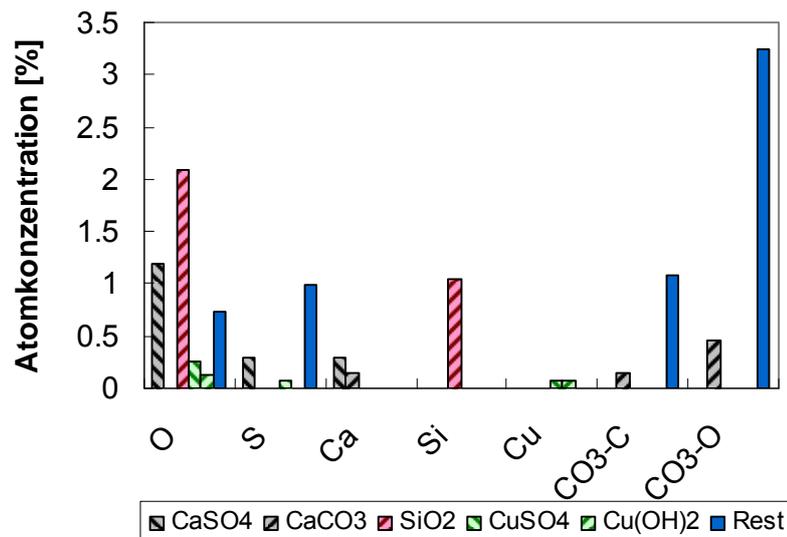


Abbildung 2.17: Einschätzung der auf der benutzten Membran zusätzlich aufgetretenen Elemente und ihre Verbindungen

Bei den Versuchsreihen unter Einsatz der drei unterschiedlichen Antiscalants wurde keine zunehmende Verringerung des Permeatflusses weder für deionisiertes Wasser noch für das Grundwasser festgestellt. Damit sind diese Versuchsergebnisse ein erster Hinweis darauf, dass bei Einsatz dieser drei Antiscalants, auch in den niedrigsten eingesetzten Konzentrationen eine deutlich höhere Ausbeute als 70%, vermutlich bis zu 90%, möglich ist.

In der Literatur ist für einen sehr ähnlichen Anwendungsfall beschrieben, dass eine Ausbeute von 80% erreicht werden konnte bei Dosierung von $1,2 \text{ g/m}^3$ eines Antiscalants, das Polycarboxylsäure basiert [Lipp et al., 2011].

2.3.3 Betriebsparameterstudie im Cross-Flow-Modus

Der Großteil der Laboruntersuchungen im Cross-Flow-Modus diente dazu, den Einfluss der Betriebsparameter transmembrane Druckdifferenz (TMP), Temperatur und Überströmgeschwindigkeit auf die Effektivität der Membranfiltration einschätzen zu können. Hierbei wurde eine Ausbeute von nahezu Null verwendet, da hier zunächst die Einflüsse eines möglichen Scalings nicht vordergründig betrachtet werden sollten.

In einer ersten Untersuchung wurde für die Membran NF270 und das Grundwasser eine Methodik eingesetzt, die im Mänttari und Nyström [2000] beschrieben wurde und dazu dient, die sogenannte "kritischen Druckdifferenz" zu bestimmen. Es handelt sich dabei um eine sinnvolle obere Grenze des TMPs, deren Überschreitung zu einer deutlich verringerten Effektivität der Nanofiltration aufgrund verringerter Permeabilität und höherer Neigung zur Konzentrationspolarisation führt [Mänttari und Nyström, 2000]. Die zwei folgenden Kriterien können zur Identifikation des kritischen Drucks herangezogen werden:

- Die Abweichung der Steigung des Permeatflusses als Funktion des TMPs von der für VE-Wasser
- Eine Abweichung der gemessenen Permeabilitäten bei Steigerung der transmembranen Druckdifferenz bzw. bei deren Reduzierung

Bei der durchgeführten Versuchsreihe wurde das zweite Kriterium bereits bei einer transmembranen Druckdifferenz von 10 bar festgestellt, das erste Kriterium erst signifikant bei 16 bar (siehe Abbildung 2.18). Entsprechend dieser Ergebnisse ist die Anwendung einer transmembranen Druckdifferenz von 16 bar als obere Grenze zu sehen.

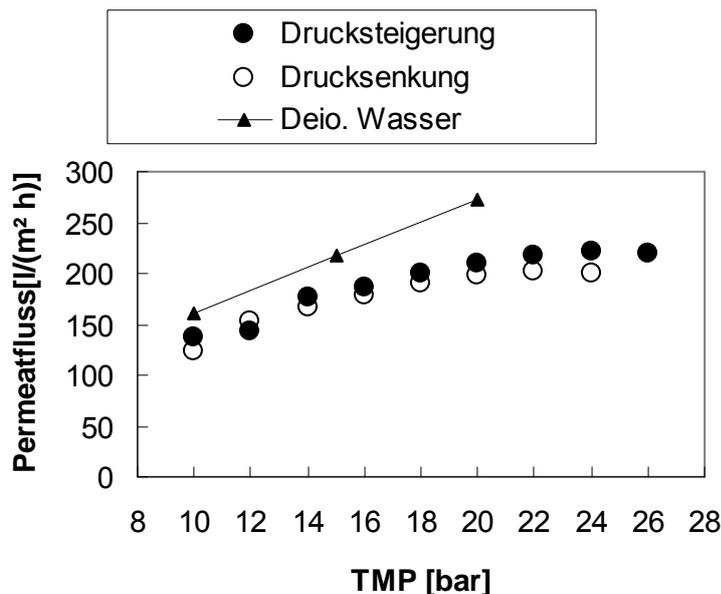


Abbildung 2.18: Permeatfluss bei Einstellung den folgenden transmembranen Druckdifferenzen (in der Reihenfolge): 10, 12, 10, 14, 12, 16, 14, 18, 16, 20, 18, 22, 20, 24, 22, 26 bar bei Filtration von Grundwasser mit der Membran NF270

Der TMP stellt bei der Nanofiltration einen wichtigen Einflussparameter dar. Der Stofftransport gelöster Komponenten durch die Membran erfolgt zu einem entscheidenden Anteil durch Diffusion. Bei einer Erhöhung des TMPs kommt es zu einer etwa linearen Steigerung des Wasserflusses. Die Diffusion ist jedoch vom Konzentrationsgradienten abhängig und nicht direkt vom Druckunterschied. Daraufhin kommt es zu einem Anstieg des Rückhalts mit steigendem TMP. Für sehr kleine Druckdifferenzen ist der Kurvenverlauf sehr steil und flacht dann zunehmend ab. Dabei ist der genaue Verlauf von den Membraneigenschaften, den gelösten Komponenten sowie der Gesamtzusammensetzung der Lösung abhängig.

In den vorliegenden Versuchen ist die Steigerung des Rückhalts im Wesentlichen für Chlorid und Calcium zu beobachten. Für Sulfat und Magnesium ist selbst bei den geringsten verwendeten Druckdifferenzen ein konstanter Verlauf zu beobachten. Einzige Ausnahme stellt die Membran DL dar. Hier ist grundsätzlich ein relativ niedriger Rückhalt für alle gemessenen Komponenten zu beobachten, und auch für Sulfat und Magnesium zeigt sich

eine steigende Tendenz mit steigendem TMP. Dieses Ergebnis stellt die Eignung der Membran DL für das angestrebte Ziel deutlich in Frage.

Der Einfluss von Temperatur und Überströmgeschwindigkeit auf den Rückhalt stellte sich als sehr gering heraus. Die Messwerte für Rückhalte, die bei konstantem TMP, aber variiert Temperatur und Überströmgeschwindigkeit gemessen wurden, sind in den Abbildungen 2.19 bis 2.22 gesondert gekennzeichnet. Die einzigen signifikanten Abweichungen von der Tendenz der Messwerte ergaben sich bei der Membran TS80 für den Einfluss der Temperatur. Hier konnte jedoch kein eindeutiger Mechanismus festgestellt werden, da die Temperatursenkung auf 15 bzw. 16°C in einem Fall (Magnesium) zu einer signifikanten Erhöhung des Rückhalts führte und in einem Fall (Calcium) die Temperaturabsenkung auf 15°C eine leichte Verringerung des Rückhalts bedeutete.

Für die drei Membrantypen mit Ausnahme der Membran DL zeigen die Versuchsergebnisse, dass ein hoher Sulfatrückhalt auch bei sehr niedrigen Druckdifferenzen erzielt werden kann. Der relativ niedrige Chloridrückhalt spiegelt den Mechanismus der Ionenselektivität bei Nanofiltrationsmembranen wider. Für das vorliegende Stoffsystem ist er außerdem darauf zurückzuführen, dass mit Sulfat ein Anion vorliegt, das die Membran nur sehr bedingt passieren kann. Als Gegenionen, die erforderlich sind, um einen gewissen Transport von etwa Natrium-, Calcium- und H⁺-Ionen zu erlauben, kommen daher vor allem Chloridionen in Frage. Der Rückhalt wird somit durch die Wechselwirkung mit vorhandenen Kationen herabgesetzt.

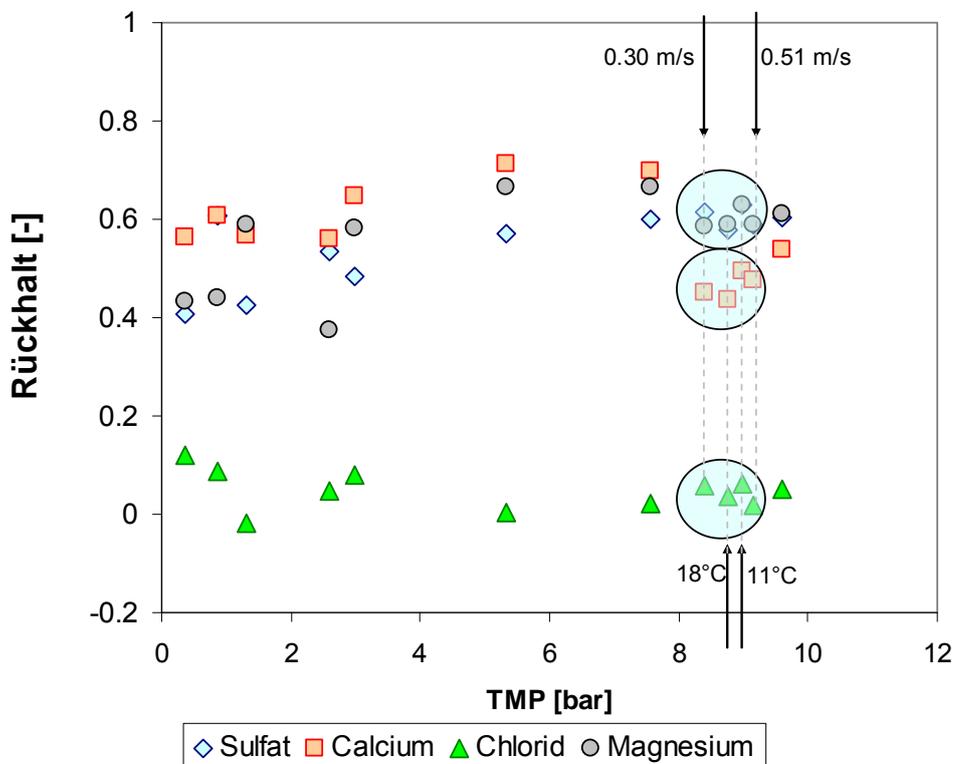


Abbildung 2.19: Rückhaltmessungen für die Membran DL (außer an den markierten Stellen wurde eine mittlere (flächengewichtete) Überströmgeschwindigkeit von 0,38 m/s und eine Temperatur von 20°C verwendet)

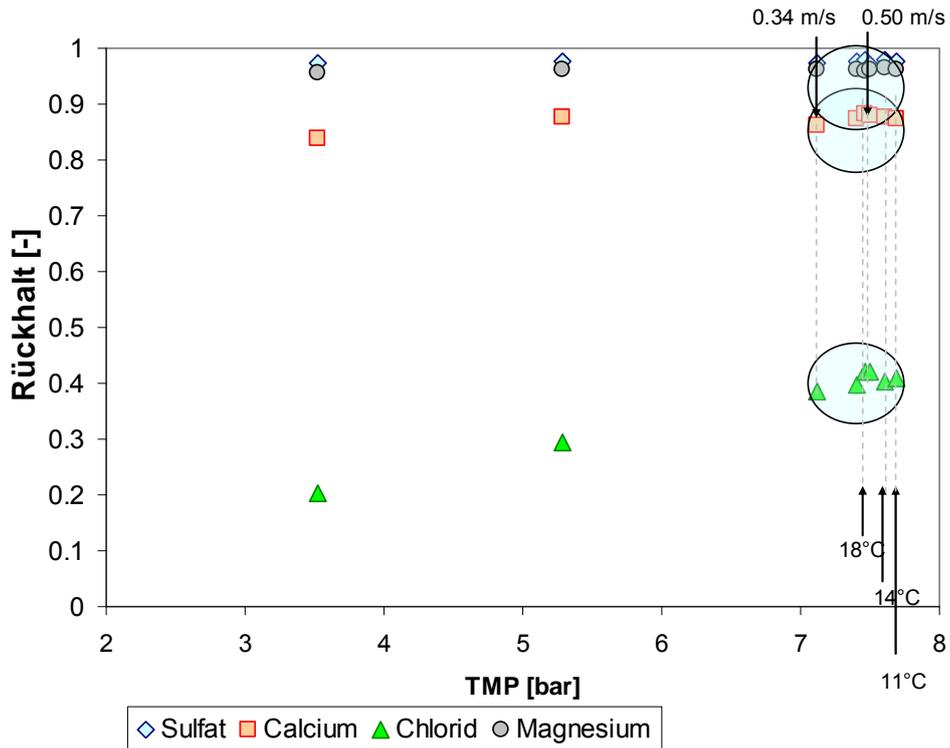


Abbildung 2.20: Rückhaltsmessungen für die Membran NF270 (außer an den markierten Stellen wurde eine mittlere (flächengewichtete) Überströmgeschwindigkeit von 0,38 m/s und eine Temp. von 20°C verwendet)

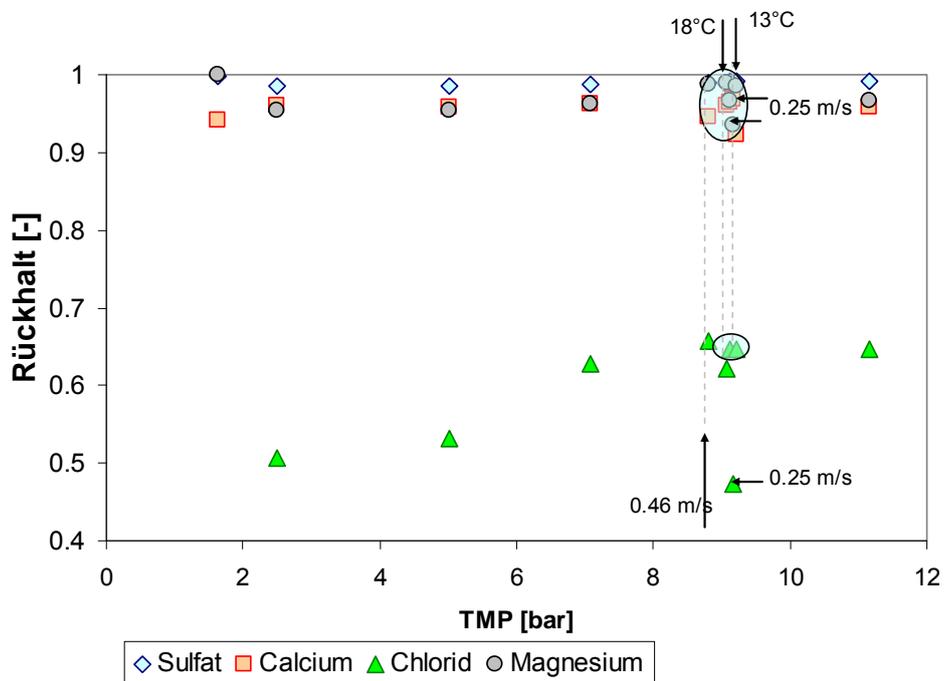


Abbildung 2.21: Rückhaltsmessungen für die Membran SR3 (außer an den markierten Stellen wurde eine mittlere (flächengewichtete) Überströmgeschwindigkeit von 0,35 m/s und eine Temperatur von 20°C verwendet)

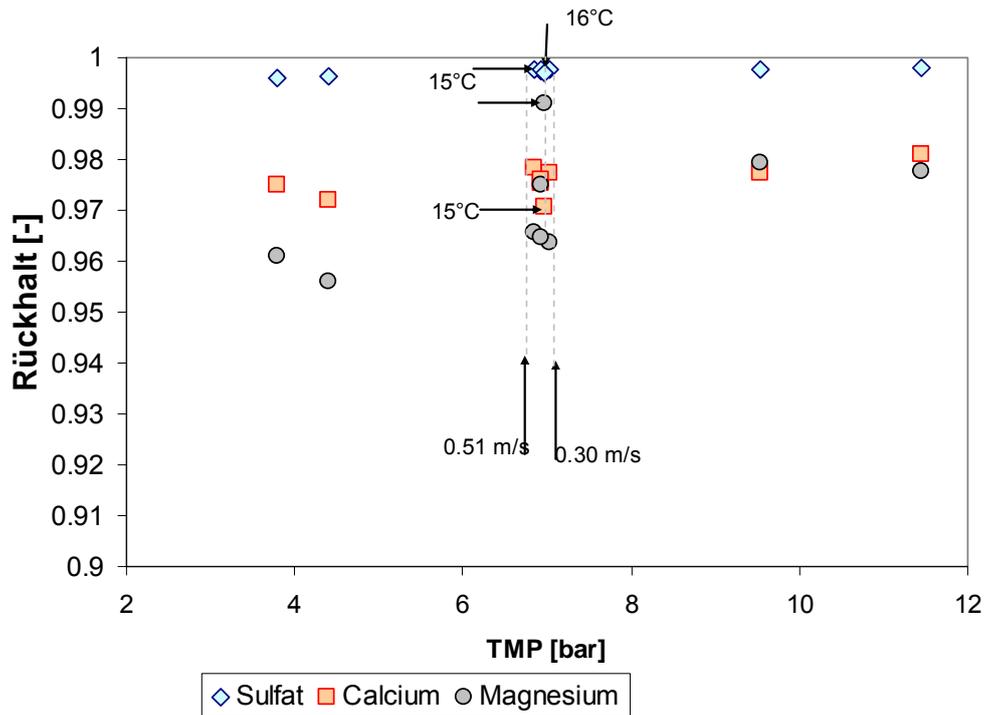


Abbildung 2.22: Rückhaltmessungen für die Membran TS80 (außer an den markierten Stellen wurde eine mittlere (flächengewichtete) Überströmgeschwindigkeit von 0,41 m/s und eine Temperatur von 20°C verwendet)

Die Ergebnisse, die für das Kapillarmodul NF50M10 erzielt wurden (Abbildung 2.23) zeigen einen gleichfalls sehr hohen Sulfatrückhalt und einen zum Teil sogar negativen Chloridrückhalt. Desweiteren war ein Einfluss der Überströmgeschwindigkeit messbar, allerdings lediglich bezüglich des Rückhalts für Chlorid.

Neben den Rückhalten ist der Permeatfluss eine entscheidende Messgröße, da er signifikant für die Kosten der Filtration ist. Bei niedrigeren druckspezifischen Permeatflüssen ist der Einsatz einer höheren Druckdifferenz oder einer höheren Membranfläche erforderlich, um einen festgelegten Produktvolumenstrom zu erzeugen. Im direkten Vergleich beim Membranscreening zeigte die Membran NF270 den höchsten Permeatfluss dieser vier Membrantypen. Bei den in diesem Kapitel vorgelegten Messungen ergab sich ein Fluss, der unterhalb des Flusses der Membran DL und quasi konstant mit den Flüssen der anderen beiden Membranen war (Abbildung 2.24). Diese Unterschiede können an dem unterschiedlichen Druckbereich, der abweichenden Zusammensetzung oder daran liegen, dass das Flussverhalten signifikant zwischen mehreren Membrantypen auch vom selben Typ abweichen kann. Um eine sicherere Aussage zur Permeabilität in diesem Prozess zu treffen, sind Versuche mit größeren Flächen, also der Einsatz von Membranmodulen heranzuziehen.

Es wurde keine signifikante Abhängigkeit des Permeatflusses von der Überströmgeschwindigkeit beobachtet. Dies, in Zusammenhang mit den Rückhaltmessungen, zeigt, dass Konzentrationspolarisationseffekte bei den angewendeten Überströmgeschwindigkeiten nur sehr geringfügig auftreten.

Für alle Membranen gab es einen in etwa linear steigenden Verlauf des Permeatflusses als Funktion der Temperatur (Abbildung 2.25). Der eingestellte Temperaturbereich 11 bis 20°C ist etwa der für die Pilotversuche zu erwartende Bereich. Der beobachtete Verlauf ist durch eine Viskositätszunahme mit steigender Temperatur zu erklären.

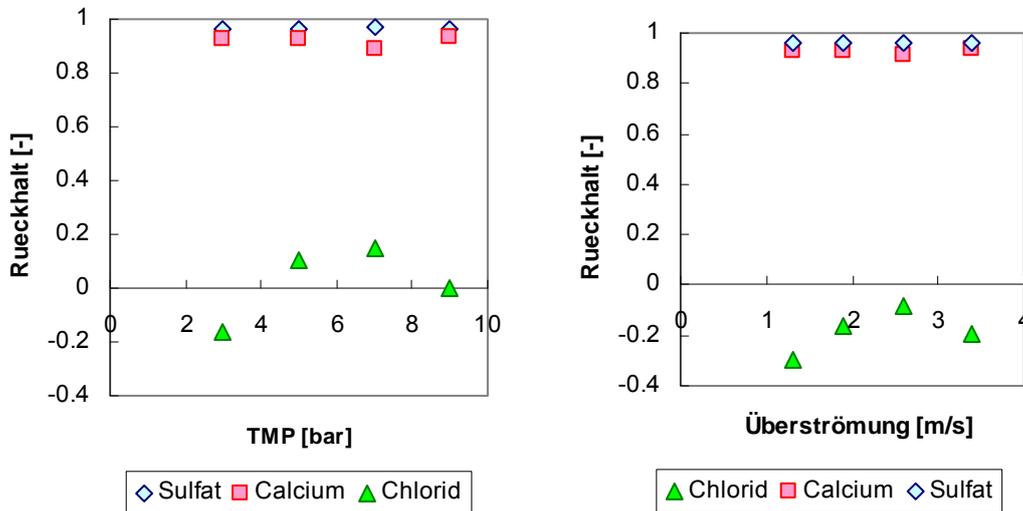


Abbildung 2.23: Rückhaltmessungen für das Kapillarmodul NF50M10 im Labormaßstab (Überströmgeschwindigkeit bei Variation des TMP: 1,9 m/s; TMP bei Variation der Ü.G.: 3 bar)

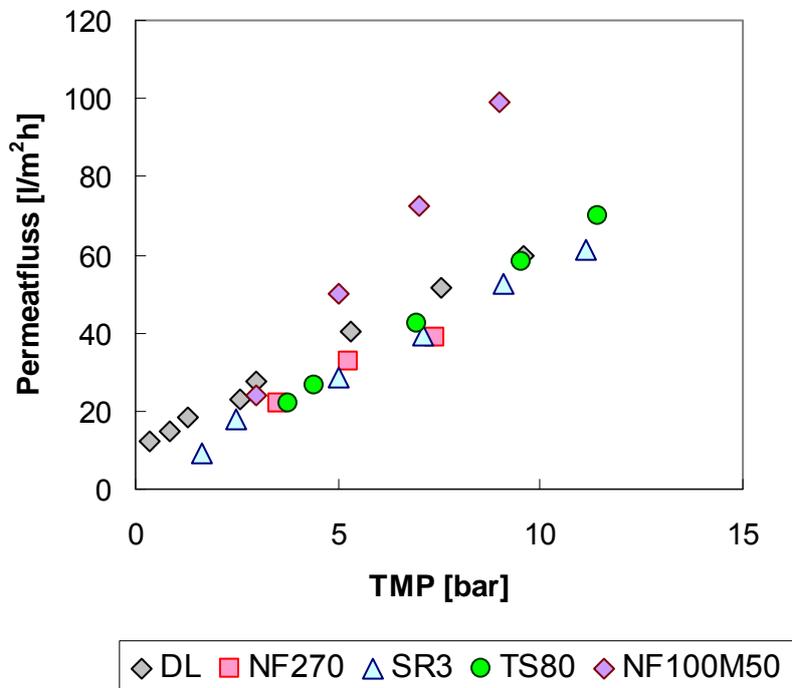


Abbildung 2.24: Messungen der Permeatflüsse in Abhängigkeit des TMP (20°C, mittlere Überströmgeschwindigkeiten: 0,38 m/s(DL); 0,38 m/s (NF270); 0,35 m/s (SR3); 0,4 m/s (TS80); 1,9 m/s (NF50M10))

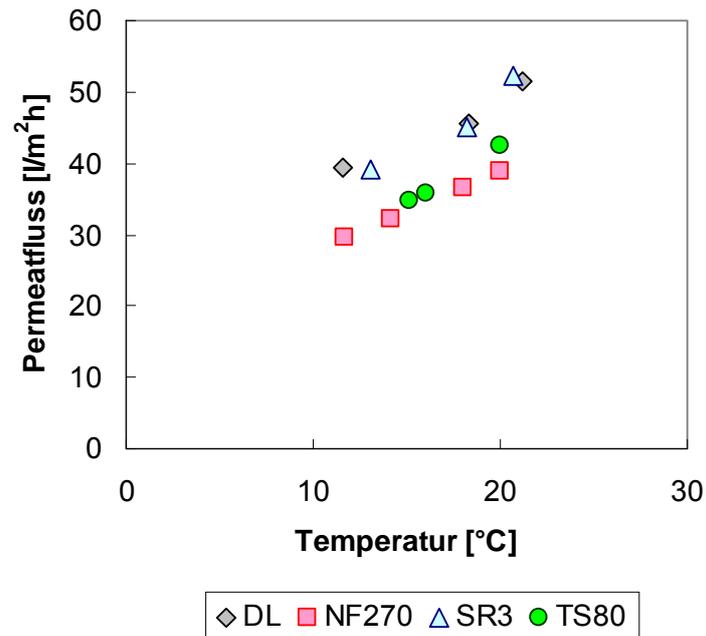


Abbildung 2.25: Permeatfluss in Abhängigkeit von der Temp (TMP+Ü.G.: 0,38 m/s + 9 bar (DL); 0,38 m/s + 7,5 bar (NF270); 0,35 m/s + 9 bar (SR3); 0,4 m/s + 7 bar (TS80))

2.3.4 Langzeitfiltration Labor

Während alle bisher beschriebenen Versuche bzw. Meßpunkte lediglich einer Filtrationsdauer von maximal einigen Stunden entsprachen, wurde bei der in diesem Kapitel beschriebenen Messung eine Filtrationsdauer von etwa dreieinhalb Wochen angewendet. Damit ist dieser Versuch eine erste Annäherung an die Versuchsbedingungen des Pilotversuchs. Ein dennoch vorhandener Unterschied zu einem kontinuierlichen Experiment besteht offensichtlich darin, dass das filtrierte Wasser rezirkuliert wird. Es werden also Permeat und Retentat im Vorlagebehälter wieder vermischert. Damit wird über den gesamten Zeitraum dasselbe Stoffsystem immer wieder der Trennung unterzogen. Damit liegen während des Versuchs durchgehend sehr vergleichbare Konzentrationsbedingungen vor. Andererseits kann Scaling im Vergleich zu einem kontinuierlichen Versuch dadurch begünstigt werden, dass für die Bildung von Kristallkeimen mehr Zeit vorliegt. Scalingeffekte durch Stoffe, die nur in kleinen Konzentrationen vorliegen, können demgegenüber unterschätzt werden, da diese, falls sie ausfallen, in dem rezirkulierenden System deutlich verringert werden, während es in einem kontinuierlichen Versuch einen ständigen Nachtransport gibt.

Die eingesetzte Membran NF270 wies über die gesamte Versuchsdauer einen Sulfatrückhalt von über 97,5 % auf und war damit auch über einen längeren Zeitraum und höherer Ausbeute in der Lage, die erforderliche Permeatqualität zu gewährleisten. Der Permeatfluss

wies jedoch über den Versuchszeitraum eine signifikant sinkende Tendenz auf. Für die Zeiträume, in denen durch Entfernung von Permeat die Ausbeute und damit die Aufkonzentrierung erhöht wurde, ist das durch die Steigerung der osmotischen Druckdifferenz zu erklären. Da dieses Phänomen aber auch in den Zeiträumen auftrat, in denen die Ausbeute konstant gehalten wurde, ist der Aufbau einer Membranverblockung zu vermuten. Der Permeatfluss ging von zunächst etwa 60 l/m²h auf etwa 33 l/m²h zurück, was Permeabilitäten von 10 und 5,5 l/m²hbar entspricht. Die stärkste Abnahme wurde in den Zeiträumen beobachtet, in denen die Ausbeute von 0 auf etwa 0,48, von 0,48 auf etwa 0,58 bzw. von 0,58 auf etwa 0,62 realisiert wurde.

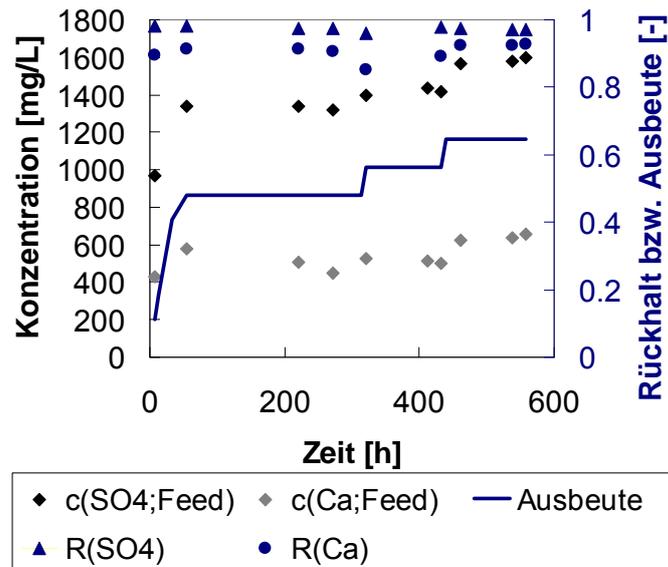


Abbildung 2.28: Calcium- und Sulfatrückhalt, Konzentrationsmessungen sowie Ausbeute für den Laborlangzeitversuch

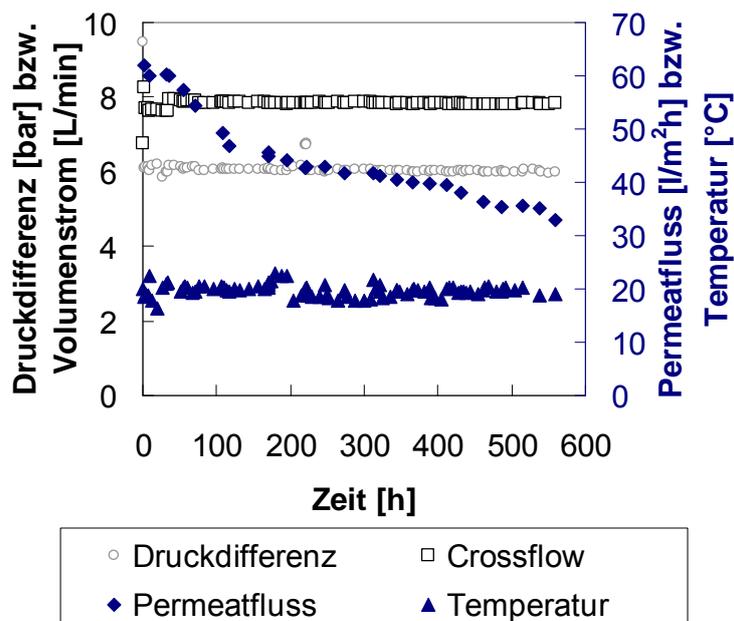


Abbildung 2.27: TMP, Temperatur, Crossflow sowie Permeatfluss für den Laborlangzeitversuch

Um das Auftreten einer Membranverblockung genauer zu untersuchen, wurde die Membran nach der Versuchsdurchführung - analog zu der Membran nach der Batchfiltration bis zu einer Ausbeute von 80% - mit einer xps Messung untersucht.

Die nachgewiesenen Elemente (Abbildung 2.28) wurden ebenfalls mit der Messung der unbenutzten Membran verglichen und eine Einschätzung bezüglich zusätzlich vorhandener Verbindungen auf der Membranoberfläche vorgenommen (Abbildung 2.29). Im Gegensatz zu der Membran nach der Batch-Filtration wurde kein CaSO_4 nachgewiesen, aber relativ geringe Konzentrationen an Calciumcarbonat, Calciumoxid, Zinkverbindungen und Kieselsäure.

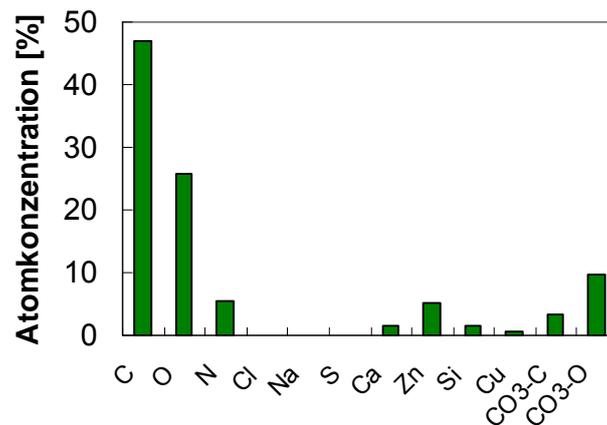


Abbildung 2.28: Ergebnis der xps- Messung nach dem Einsatz im Langzeitversuch

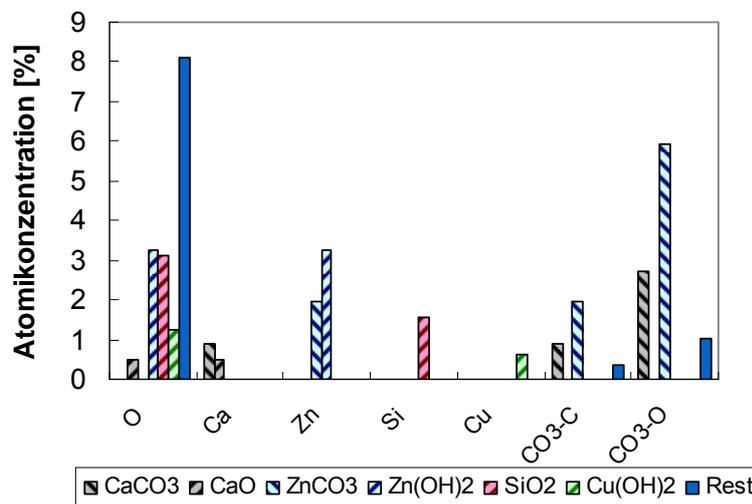


Abbildung 2.29: Einschätzung der zusätzlich aufgetretenen Elemente und ihre Verbindungen für die in der Langzeitfiltration benutzten Membran

2.4 Fazit

Aufgrund der Ergebnisse, vor allem des direkten Vergleichs der unterschiedlichen Membrantypen, wurden die Membranen DL, NF270, SR3, TS80 und NF50M10 als die am besten geeigneten Membranen identifiziert. Die Einschätzungen der Membran DL und NF270 werden abgeschwächt durch die Ergebnisse der Betriebsparameterstudie. Danach ist es fraglich, ob die Membran DL einen ausreichenden Sulfatrückhalt aufweist. Die deutliche Überlegenheit der Membran NF270 bezüglich der Permeabilität gegenüber den anderen drei Flachmembranen wird ebenfalls in Frage gestellt. Da die hohe Permeabilität jedoch bei der Langzeitfiltration und der Messung zur Bestimmung der kritischen Druckdifferenz deutlich höhere Werte aufwies, wurde diese Membran als Spiralwickelmodul für die Anwendung in der Pilotstudie ausgewählt.

Da die Membran NF50M10 in den Laborversuchen sogar noch vorteilhaftere Eigenschaften aufwies als die getesteten Flachmembranen, wurde diese ebenfalls ausgewählt, so dass im Pilotmaßstab zwei unterschiedliche Membrantypen (NF270 und NF50M10) und zwei unterschiedliche Modulformen (Spiralwickelmodul und Kapillarmodul) untersucht wurden.

Die Untersuchungen zeigten weiterhin, dass bei Überströmgeschwindigkeiten von etwa 0,35 m/s bei Flachmembranen und etwa 1,5 m/s bei dem Kapillarmodul keine entscheidenden Einflüsse durch Konzentrationspolarisation zu erwarten sind. Der Temperatureinfluss auf die Permeabilität war in dem angewendeten Temperaturbereich etwa linear.

Die Voruntersuchungen zum Scalingverhalten ergaben, dass im Batch-Modus keine messbaren Einflüsse auf den Permeatfluss bis zu einer Ausbeute von 70% vorlagen. Bei einer Ausbeute von 80% wurden ein leichter Rückgang und damit eine leichte Auswirkung einer Membranverblockung festgestellt. Die Oberflächenuntersuchung ergab ebenfalls, dass die Filtration bis 80% Ausbeute geringe Oberflächenveränderungen hervorrief. Die Langzeitfiltration bis etwa 62% Ausbeute ergab allerdings schon einen leichten Permeatflussrückgang. Hier ist nach der Oberflächenuntersuchung mit der Bildung von Ablagerungen zu rechnen allerdings keine Kristallisation von CaSO_4 .

Aufgrund dieser Versuchsergebnisse wurde das Verblockungspotential der Membranen bei einer Ausbeute von 70% im Pilotmaßstab untersucht sowie der Kombinationsprozess mit einer Gesamtausbeute von über 95%. Die Ergebnisse lassen zudem vermuten, dass unter Einsatz der drei getesteten Antiscalants oder ähnlichen eine höhere Ausbeute möglich wäre. Da im Fokus dieses Projektes aber die Untersuchung des Gesamtprozesses steht und dieser vermutlich auch ohne den Einsatz von Antiscalants realisiert werden kann, wurde auf den Einsatz von Zusatzstoffen in den Pilotversuchen verzichtet.

3 Arbeitspaket 2: Konzentratbehandlung Labormaßstab

3.1 Einleitung

Das Ziel des Projektes war die Untersuchung des Kombinationsprozesses Nanofiltration und Kristallisation als Konzentratbehandlung. Im Labormaßstab wurden diese beiden Prozesse separat untersucht, während im Pilotmaßstab der kombinierte Betrieb vorgenommen wurde.

In diesem Kapitel werden drei Phasen der Untersuchung des Kristallisationsprozesses im Labor aufgeführt. Zunächst wurden Untersuchungen mit einem sehr einfachen Aufbau im Batch-Modus durchgeführt, um die grundsätzlichen Phänomene zu beobachten. Anschließend wurden im kleinen Maßstab zwei Möglichkeiten zur technischen Realisierung betrachtet: zum einen die Kombination aus einem gerührten Kristallisationsbehälter und einem Sedimenter und zum anderen die Kristallisation und simultane Trennung im Fließbettreaktor.

Wie in Abbildung 3.1 zu erkennen ist, ist bei den für den zu untersuchenden Prozess relevanten Temperaturen eine Kristallisation von Gips zu erwarten. In dem Temperaturbereich ist die Löslichkeitsgrenze von Gips nur geringfügig temperaturabhängig. Der Literatur kann entnommen werden, dass die Löslichkeit und die Kinetik der Gipskristallisation signifikant von der Anwesenheit fremder Ionen und der Ionenstärke des Systems beeinflusst wird.

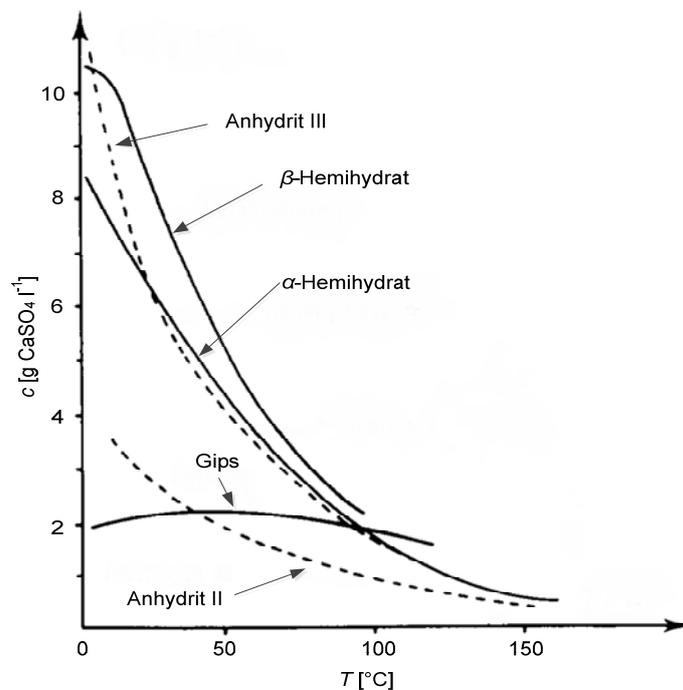


Abbildung 3.1: Übersicht über das System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. [modifiziert nach Amathieu und Boistelle, 1988]

Die Zugabe von Impfkristallen beschleunigt den Konzentrationsabbau in der übersättigten Lösung immens. Ohne Impfkristallzugabe liegt eine deutlich höhere Induktionszeit vor, bis es zur Bildung von Kristallkeimen kommt. Bei Impfkristallzugabe kann außerdem das Wachstum der bereits vorhandenen Kristalle sofort ohne Induktionszeit beginnen. Es wurde im Vergleich zwischen dem Einsatz arteigener Impfkristalle und zwei unterschiedlicher artfremder Impfkristalle bei der Gipskristallisation eine kürzere Induktionszeit, aber auch eine langsamere Wachstumsgeschwindigkeit beobachtet [Gill und Nancollas, 1979].

3.2 Material und Methoden

Alle durchgeführten Laborversuche zur Konzentrataufbereitung wurden mit Grundwasser aus dem Brunnen 2, der sich auf dem Gelände des Verbandswasserwerks Aldenhoven befindet, durchgeführt. Die Proben wurden anschließend im Labor mit der in Kapitel 2 beschriebenen Membranrührzelle unter Verwendung der Membran NF270 aufkonzentriert, so dass übersättigte Systeme vorlagen.

Die Zusammensetzung des Brunnenwassers vor der Aufkonzentrierung ist in Tabelle 3.1 gezeigt.

Unmittelbar nach jeder Probenahme wurden die Proben mittels eines Spritzenvorsatzfilters (Chromafil® RC-45/25, Porenweite 0,45 µm) gefiltert, um Partikel zu entfernen. Weiterhin wurde die Konzentrationsmessung anschließend photometrisch unter Einsatz von Küvettentests der Firma Hach Lange durchgeführt. Als Impfkristalle wurde in allen Versuchen von der Firma Merck bezogener Gips verwendet (Gips, gefällt zur Analyse, Emsure®).

Tabelle 3.1: Eigenschaften des Grundwassers aus Brunnen 2 [Messung Verbandswasserwerk Aldenhoven; Erftverband]

Messgröße/Bezeichnung	Messwert	Einheit	Wert (berechnet)	Einheit
pH-Wert	6,5	[-]	-	-
Elektrische Leitfähigkeit (bezogen auf 25°C)	1,605	[mS cm ⁻¹]	-	-
Natrium	11,3	[mg l ⁻¹]	0,49	[mmol l ⁻¹]
Kalium	3,45	[mg l ⁻¹]	0,09	[mmol l ⁻¹]
Magnesium	47,3	[mg l ⁻¹]	1,95	[mmol l ⁻¹]
Calcium	349	[mg l ⁻¹]	8,71	[mmol l ⁻¹]
Nitrat (NO ₃)	2,21	[mg l ⁻¹]	0,04	[mmol l ⁻¹]
Sulfat	761	[mg l ⁻¹]	7,92	[mmol l ⁻¹]
Chlorid	38,2	[mg l ⁻¹]	1,09	[mmol l ⁻¹]
Kohlendioxid (CO ₂), frei	117	[mg l ⁻¹]	-	-

3.2.1 Kristallisation im Batch-Modus

Die Versuche im Batch-Modus wurden in einem 1-L-Becherglas durchgeführt, das kontinuierlich im Wasserbad temperiert wurde und mit einem vierflügeligen Propellerrührer aus Edelstahl bei einer Drehzahl von 500 min^{-1} gerührt wurde. Es wurden fünf Versuche mit bzw. ohne Impfkristallzugabe sowie bei unterschiedlichen Temperaturen und Anfangskonzentrationen durchgeführt.

3.2.2 Kristallisation im Rührreaktor

Ein zylindrischer Rührreaktor aus Polyethylen eines Volumens von 370 ml wurde im Wasserbad temperiert und mit einem vierflügeligen Propellerrührer aus Edelstahl bei einer Drehzahl von 500 min^{-1} gerührt. Nach einer anfänglichen Befüllung und Impfkristallzugabe in den Reaktor wurde er kontinuierlich mit vortemperiertem Konzentrat durchströmt. Dazu wurde eine Schlauchpumpe ISM 831 der Firma Ismatec verwendet (Abbildungen 3.2 und 3.3).

In der zweiten Versuchsreihe wurden nach der anfänglichen Zugabe Impfkristalle kontinuierlich nachdosiert, indem eine zweite Schlauchpumpe ISM 831 der Firma Ismatec kontinuierlich einen kleinen Volumenstrom einer Gips suspension in den Rührreaktor förderte (Abbildung 3.4). Die Probenahmen erfolgten im Ablauf des Rührreaktors, der anschließend in den Sedimentationsbehälter führte. Es wurden Versuche bei unterschiedlicher mittleren Verweilzeit, Impfkristallkonzentration und Temperatur durchgeführt.



Abbildung 3.2: Versuchsaufbau Rührreaktor

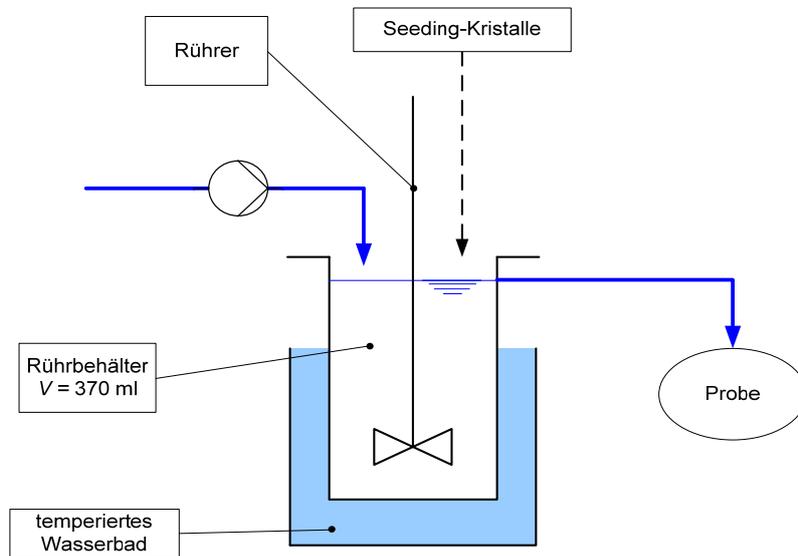


Abbildung 3.3: Versuchsaufbau Rührreaktor, diskontinuierliche Impfkristallzugabe

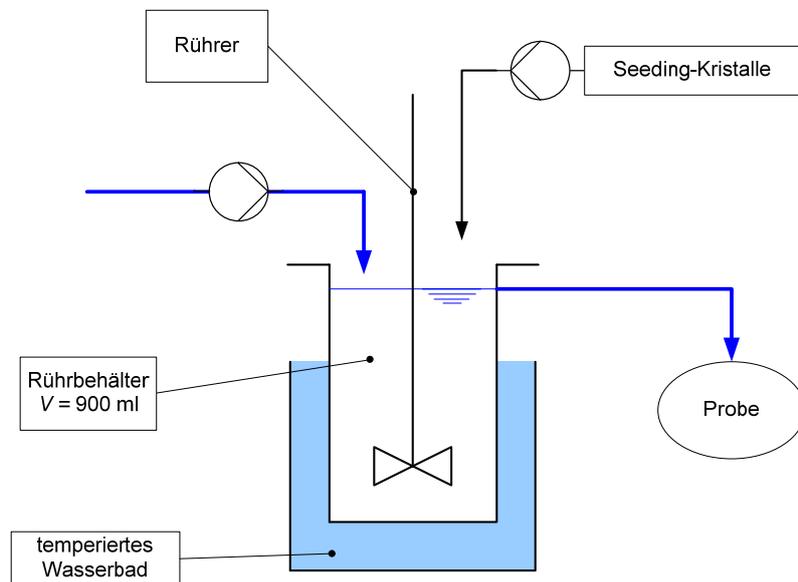


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau Rührreaktor, kontinuierliche Impfkristallzugabe

3.2.3 Kristallisation im Fließbettreaktor

Der Fließbettreaktor wurde als zylindrisches Rohr aus Plexiglas (PMMA) mit einem Durchmesser von 24 mm realisiert. Das untere Ende wurde mit einer Plexiglasplatte verschlossen, die in einem Winkel von 45° installiert wurde. An der seitlich unterst möglichen Stelle sowie in einer Höhe von 49 mm wurden Löcher mit Durchmessern von 10 mm gebohrt und mit Schlauchtüllen verbunden. Das Reaktorvolumen betrug damit etwa 220 ml. Für die experimentelle Durchführung wurde zum Teil eine gesättigte Gipslösung, zum Teil aufkonzentriertes Brunnenwasser mit einer Schlauchpumpe ISM 831 der Firma Ismatec durch die untere Öffnung in den Reaktor gepumpt, nachdem zuvor das Fließbett in Form von Gipskristallen auf dem Boden des Reaktors platziert worden war. In den Experimenten wurden die Proben am Überlauf, also an der oberen Bohrung genommen. Die Anfangskonzentrationen wurden aus einer Probe der Lösung vor dem Einpumpen gemessen. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt.

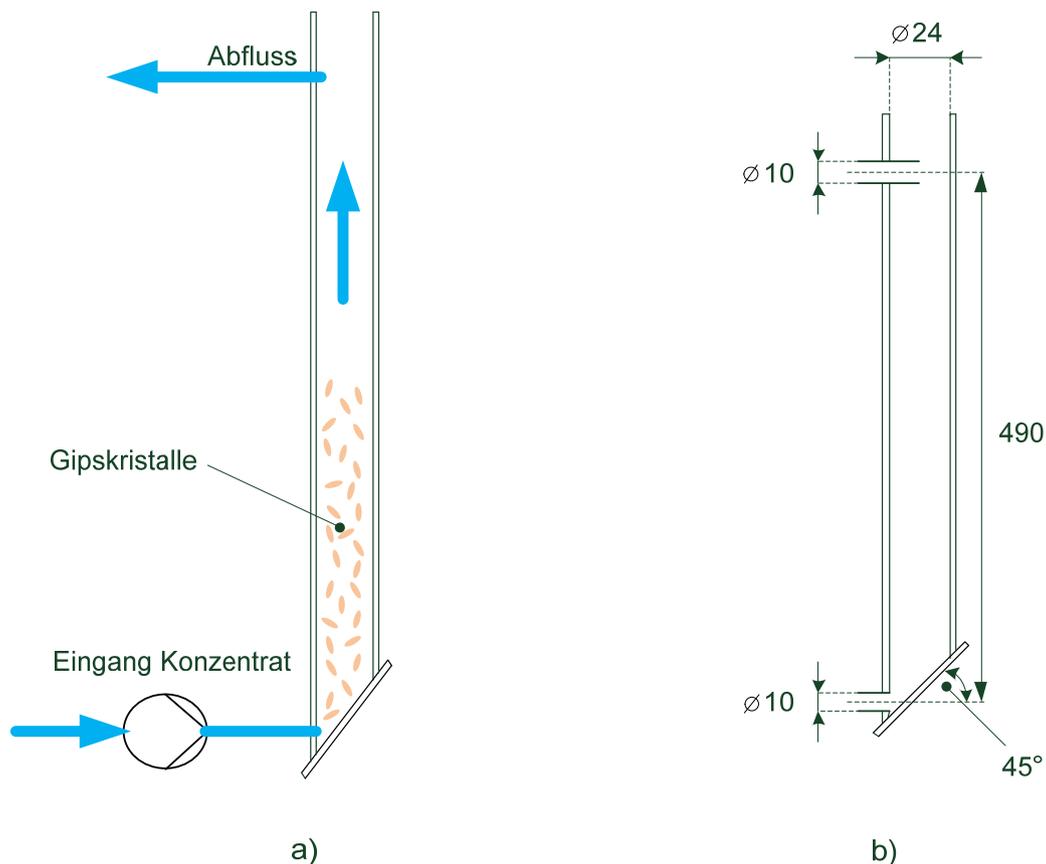


Abbildung 3.5: (a) Schematische Darstellung des Fließbettreaktors, (b) Seitenansicht und Bemaßung des Fließbettreaktors

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Kristallisation im Batch-Modus

Die Ergebnisse zeigten wie erwartet einen deutlich effektiveren Prozess bei dem Einsatz von Impfkristallen. Der einzige Versuch ohne Impfkristallzugabe (34, siehe Abbildung 3.6) weist keine stabile Konzentrationsabnahme auf. Abbildung 3.6 enthält weiterhin den zeitlichen Konzentrationsverlauf der beiden durchgeführten Versuche mit einer Impfkristallzugabe von 2 g/L und bei einer Temperatur von 20°C. Es zeigte sich, dass die anfänglich unterschiedliche Konzentration einen Einfluss auf den Versuchsverlauf hatte. Die Probe, die in der Nanofiltration stärker aufkonzentriert wurde (30, Abbildung 3.6) erreichte in der Versuchszeit eine etwas stärkere Konzentrationsabnahme. Aber die in der letzten Probe gemessene noch vorhandene Konzentration ist in dem Fall der höheren Ausgangskonzentration höher. Das entspricht der Tatsache, dass die Löslichkeit von der Gesamtzusammensetzung abhängt und bei höherer Ionenstärke höher ist.

Für die Experimente mit niedrigerer Temperatur wurde eine langsamere Konzentrationsabnahme beobachtet (Abbildung 3.7). Hierbei wurden drei Versuche mit etwa konstanter Anfangskonzentration durchgeführt. In einem Fall (31) zeigte sich eine deutlich verlangsamte, in einem anderen Fall (32) eine leicht verlangsamte Kristallisation. Da die Gipslöslichkeit nur unwesentlich von der Temperatur abhängt, wird der Verlauf der Kurve nicht auf eine Änderung der Löslichkeit sondern auf eine Beeinflussung der Kinetik zurückgeführt.

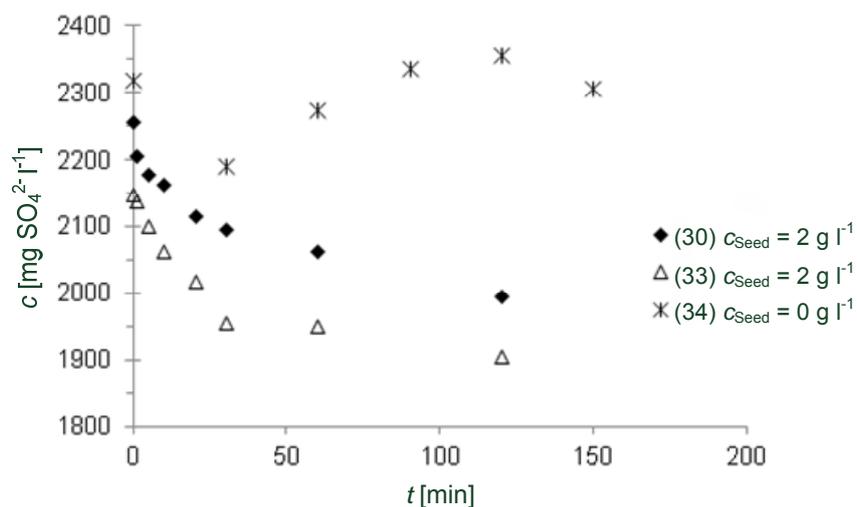


Abbildung 3.6: Konzentrationsverlauf bei der Kristallisation im Batch-Modus bei 20°C mit und ohne Impfkristallzugabe

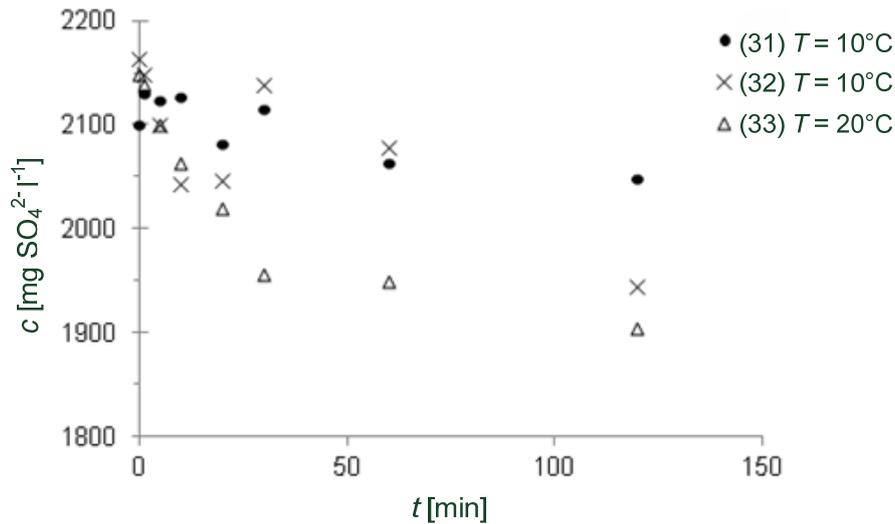


Abbildung 3.7: Konzentrationsverlauf bei der Kristallisation im Batch-Modus bei 20°C und 10°C mit Impfkristallzugabe

3.3.2 Kristallisation im Rührreaktor

In den Versuchen mit diskontinuierlicher, also einmaliger Impfkristallzugabe zu Beginn des Versuchs wurde eine deutliche Konzentrationsreduzierung bis etwa zur 0,5-fachen mittleren Verweilzeit beobachtet (siehe Abbildung 3.8). Anschließend stiegen die Konzentrationen wieder an, bis nach etwa der 3-fachen mittleren Verweilzeit wieder in etwa die Ausgangskonzentration erreicht wurde. Dieses Verhalten weist daraufhin, dass die Rate der sekundären Keimbildung zu gering ist, um die Anzahl an Kristallen bzw. die Kristalloberfläche auf einem nahezu konstanten Niveau zu halten.

In diesen Versuchen hatte die mittlere Verweilzeit keinen erkennbaren Einfluss, man konnte jedoch erkennen, dass der Konzentrationsverlauf bei einem Versuch mit geringerer Ausgangskonzentration nach unten verschoben war. Dieses Ergebnis entspricht den Erkenntnissen aus dem Batch-Versuch und damit auch der Tatsache, dass eine Erhöhung der Ionenstärke zu einer Erhöhung der Löslichkeit führt.

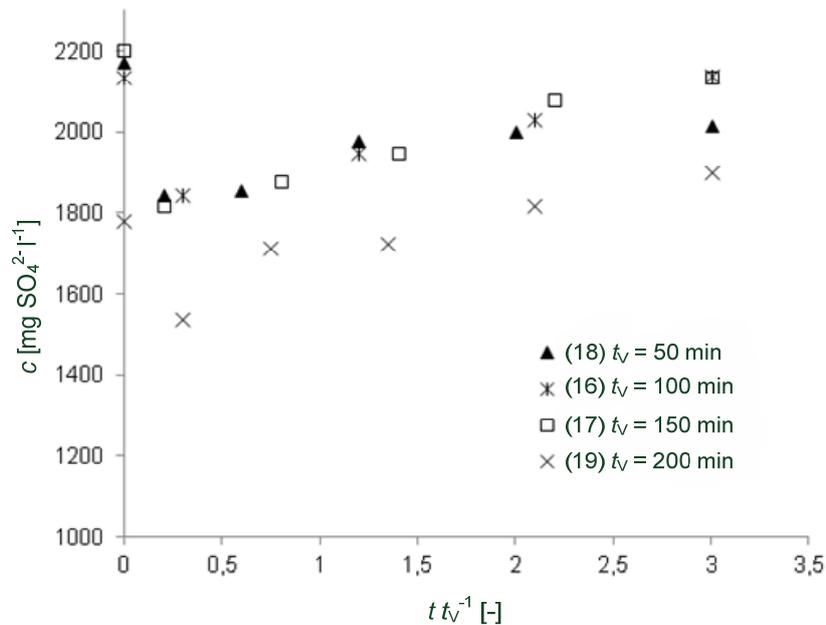


Abbildung 3.8: Konzentrationsverlauf bei einmaliger Impfkristallzugabe in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit t_V , Temperatur 20°C, Impfkristallkonzentration 20 g/L

Die Versuchsreihe mit kontinuierlicher Impfkristallzugabe erlaubte es, die Konzentration im Ablauf dauerhaft zu reduzieren. Die maximale Konzentrationsreduzierung zeigte sich bei etwa dem 0,6 fachen der mittleren Verweilzeit. Es zeigte sich, dass eine Erhöhung der mittleren Verweilzeit auf 70 Minuten im Vergleich zu 30 und 50 Minuten bei einer Impfkristallkonzentration von 20 g/L einen deutlich stärkeren Konzentrationsabbau erlaubte. Analog konnte bei einer Impfkristallkonzentration von 2 g/L eine Effektivitätssteigerung erreicht werden, indem die mittlere Verweilzeit von 70 auf 140 Minuten erhöht wurde (Abbildungen 3.9 und 3.10).

Die Impfkristallkonzentration erwies sich ebenfalls als signifikanter Einflussparameter. In dem Bereich 2 bis 20 g/L konnte eine deutliche Abhängigkeit der Konzentrationsabnahme von der Impfkristallkonzentration beobachtet werden (Abbildung 3.11). Dieser Zusammenhang ist darauf zurückzuführen, dass die Wachstumsgeschwindigkeit von der Kristalloberfläche abhängt. Es zeigte sich, dass die Konzentrationsabnahme als Funktion der Impfkristallkonzentration einen degressiven Verlauf aufweist (Abbildung 3.12), so dass mit einer Steigerung der Impfkristallkonzentration über 20 g/L hinaus keine deutliche Effektivitätssteigerung zu erwarten ist.

Der Einfluss der Temperatur stellte sich vergleichbar zu den Ergebnissen aus den Batch-Versuchen dar. Eine Temperaturabnahme senkt offensichtlich die Kristallbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit, so dass eine geringere Absenkung der Konzentrationen erreicht werden konnte (Abbildung 3.13).

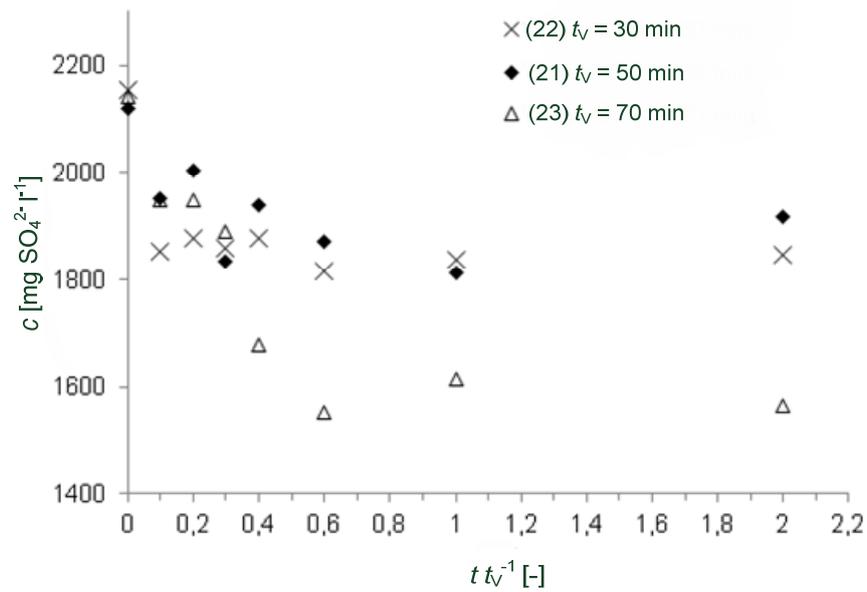


Abbildung 3.9: Konzentrationsverlauf bei kontinuierlicher Impfkristallzugabe in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit t_v , Temperatur 20°C, Impfkristallkonzentration 20 g/L

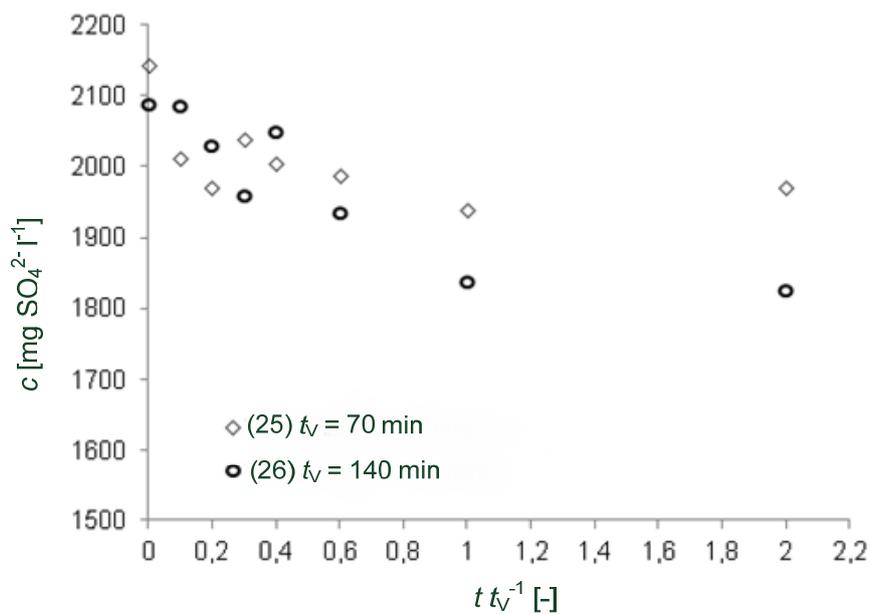


Abbildung 3.10: Konzentrationsverlauf bei kontinuierlicher Impfkristallzugabe in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit t_v , Temperatur 20°C, Impfkristallkonzentration 2 g/L

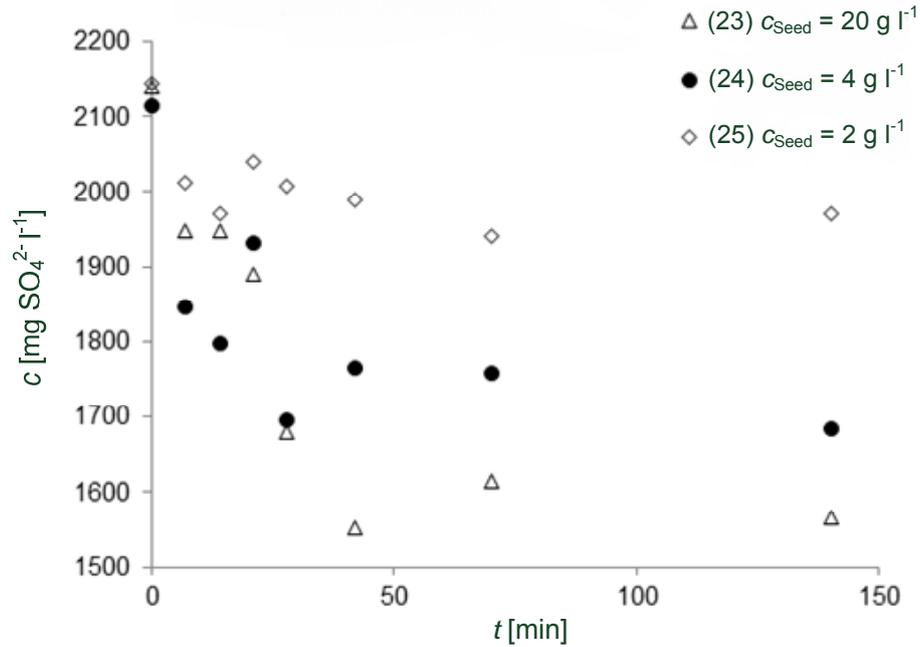


Abbildung 3.11: Konzentrationsverlauf bei kontinuierlicher Impfkristallzugabe in Abhängigkeit von der Impfkristallkonzentration, Temperatur 20°C, mittlere Verweilzeit t_V 70 min

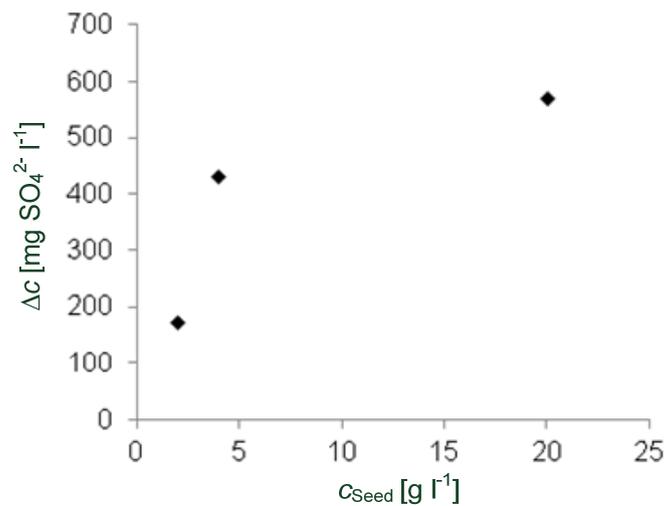


Abbildung 3.12: Konzentrationsreduzierung bei kontinuierlicher Impfkristallzugabe in Abhängigkeit von der Impfkristallkonzentration, Temperatur 20°C, mittlere Verweilzeit t_V 70 min

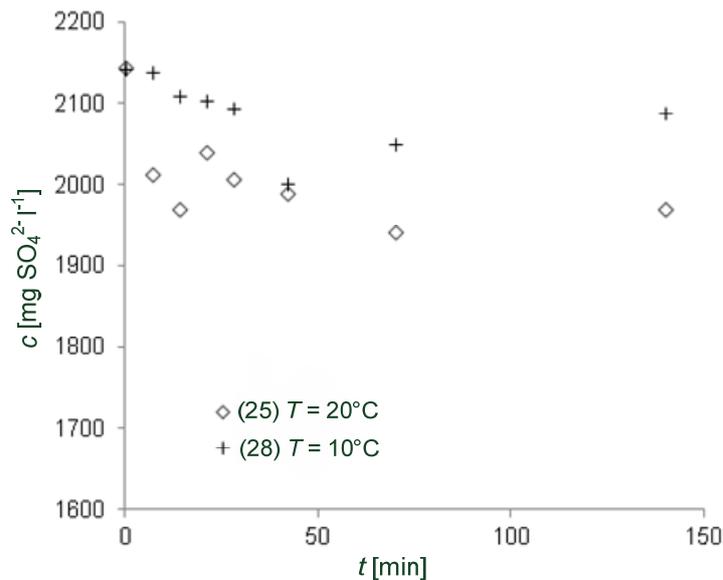


Abbildung 3.13: Konzentrationsverlauf bei kontinuierlicher Impfkristallzugabe in Abhängigkeit von der Temperatur, Impfkristallkonzentration 2 g/L, mittlere Verweilzeit t_V 70 min

3.3.3 Kristallisation im Fließbettreaktor

Der Fließbettreaktor stellt eine platzsparende Alternative zu einer Kombination aus Rührreaktor und Sedimenter dar. Ein solcher Aufbau wurde bereits in der Literatur [Giesen und Van der Molen, 1996] beschrieben und wurde im Rahmen dieses Projektes im Labormaßstab für das Brunnenwasser ausgelegt und getestet.

Der erste Versuch bestand darin, einen geeigneten Volumenstrom durch den Reaktor zu ermitteln, bei dem sich einerseits ein Fließbett ausbildet, andererseits aber ein minimaler Anteil an Kristallen aus dem Reaktor ausgetragen wird. Dieses Experiment wurde mit einer künstlich gesättigten Gipslösung durchgeführt statt mit Brunnenwasser. Der Versuch wurde wiederholt bis als Optimum ein Volumenstrom von 15 ml/min ermittelt wurde, was einer Leerrohrgeschwindigkeit von $0,5526 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ und einer mittleren Verweilzeit von 14,7 min entspricht. Die visuelle Beobachtung der Wirbelschicht zeigt Abbildung 3.14.

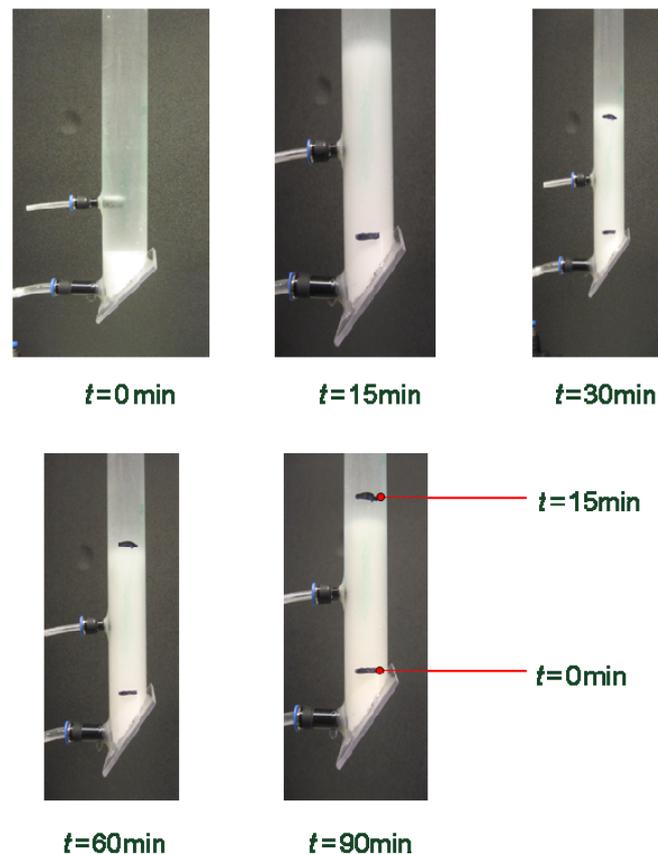


Abbildung 3.14: Aufbau des Fließbetts mit einer gesättigten Gipslösung als Fluid

Es wurden die Konzentrationsverläufe in zwei Versuchen beobachtet, in denen der Reaktor zunächst mit einer gesättigten Gipslösung durchströmt wurde, dann aber für einen Zeitraum von 45 min bzw. 70 min mit aufkonzentriertem Brunnenwasser betrieben wurde. Weiterhin wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem der Versuch mit aufkonzentriertem Grundwasser gestartet wurde und bis zum Versuchsende nach etwa 115 Minuten lediglich mit diesem Medium durchströmt wurde.

In den beiden Versuchen nach dem ersten Konzept wurde zum Zeitpunkt $t=0$ mit dem Durchströmen mit Grundwasser begonnen. Idealerweise befindet sich zum Zeitpunkt $t=t_v$ lediglich Grundwasser in dem Reaktor. Der noch bis ca. $t=25\text{min}$ andauernde Anstieg weist auf die Nichtidealität des Reaktors hin. In dem darauffolgenden Zeitintervall bleibt die Konzentration deutlich unter der Anfangskonzentration, aber deutlich über der Konzentration in der gesättigten Gipslösung (Abbildungen 3.15 und 3.16). Nach Beendigung des Versuches, sobald wieder die gesättigte Gipslösung gepumpt wurde, erfolgte eine deutliche Abnahme der Konzentration.

Bei einer Anfangskonzentration von rund 2100 mg/L konnten in den oben beschriebenen Versuchen unter den effektivsten Bedingungen Konzentrationsreduzierungen bis auf etwa 1600 mg/L Sulfat erreicht werden. Diese Konzentration liegt auch signifikant höher als die Sulfatkonzentrationen in der gesättigten Gipslösung, was aber auf den Einfluss von Fremdionen zurückzuführen ist. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass der Einsatz des Fließbettreaktors in der beschriebenen Auslegung eine deutliche aber nicht maximale

Reduzierung der Konzentration ermöglicht. Dazu wäre eine Erhöhung der Verweilzeit, also ein längerer Reaktor, erforderlich.

In dem Experiment nach dem zweiten Konzept zeigt sich ein analoges Bild, allerdings ohne die beschriebenen Anfangs- und Endeffekte (Abbildung 3.17). Hier und auch bei den anderen beiden Versuchen wurden zum Teil leicht steigende Konzentrationen im Versuchszeitraum beobachtet. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung der Impfkristalle und damit eine Verringerung der Impfkristallobersfläche. Damit würde die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle abnehmen. Dieses Phänomen weist darauf hin, dass in einer technischen Umsetzung ein Austausch der Feststoffe regelmäßig vorgenommen werden muss, es müssen also neue Impfkristalle zugegeben werden und sedimentierte Kristalle am Boden des Reaktors entfernt werden.

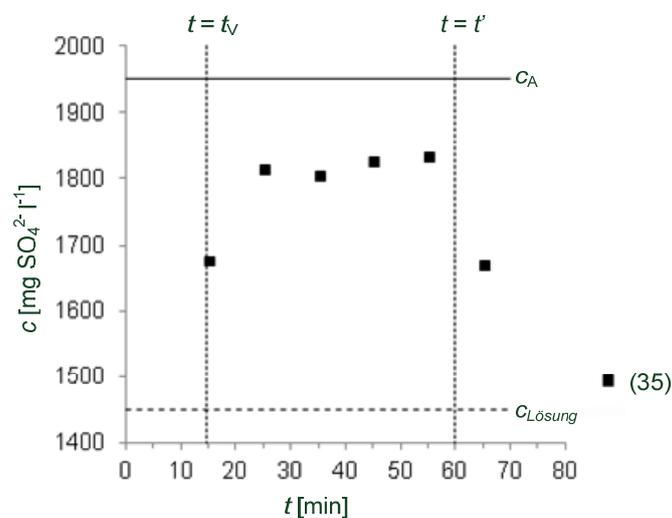


Abbildung 3.15: Kristallisation mittels Fließbettreaktor, Temperatur 20°C, Impfkristallkonzentration 20 g/L, mittlere Verweilzeit 14,7 min (vor und nach dem Experiment Durchströmung mit einer gesättigten Gipslösung)

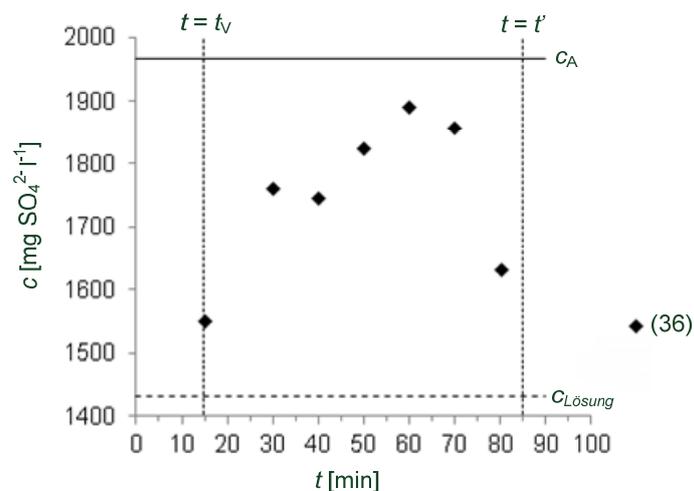


Abbildung 3.16: Kristallisation mittels Fließbettreaktor, Temperatur 20°C, Impfkristallkonzentration 20 g/L (vor und nach dem Experiment Durchströmung mit einer gesättigten Gipslösung)

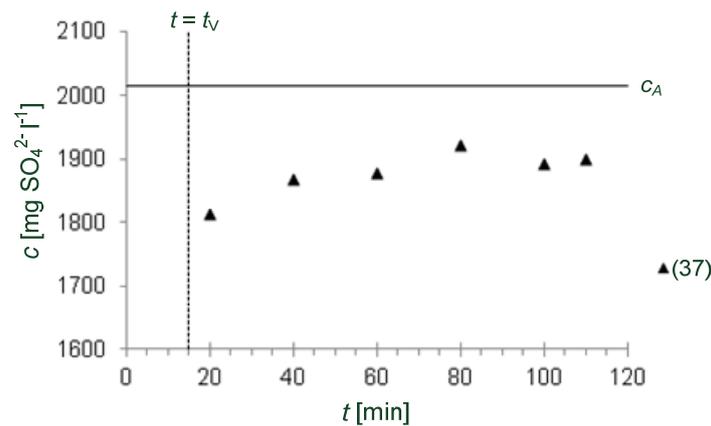


Abbildung 3.17: Kristallisation mittels Fließbettreaktor, Temperatur 20°C, Impfkristallkonzentration 20 g/L

3.4 Fazit

Die Konzentration, die in nach dem Kristallisationsprozess vorliegt, hängt entscheidend ab von den folgenden Einflussgrößen:

- Anfangszusammensetzung (also indirekt Aufkonzentrierung durch die Membran und Rückhalte unterschiedlicher Ionen durch die Membran)
- Verweilzeit
- Impfkristallkonzentration
- Temperatur

Die Ergebnisse aus diesen Laborversuchsreihen wurden auf die Pilotversuche übertragen. Allerdings wurden die Arbeiten zum Teil zeitlich parallel durchgeführt, so dass in den ersten Versuchen im Pilotmaßstab noch nicht die Erkenntnis vorlag, dass die Impfkristallzugabe in jedem Fall kontinuierlich erfolgen muss.

Zur Auslegung der Sedimentationsstufe im Pilotmaßstab wurde eine Abschätzung der Sinkgeschwindigkeit unter Verwendung einer Partikelgrößenverteilung der Gipssuspension aus den Laborversuchen vorgenommen (Abbildung 3.18). Entsprechend dieser wird eine Sinkgeschwindigkeit zwischen 0,24 und 6 mm/s erwartet. Die Ergebnisse der Fließbettversuche legen nahe, dass die Sinkgeschwindigkeit bei über 0,55 mm/s liegt. Diese Größen wurden bei der Auslegung der Pilotanordnung berücksichtigt.

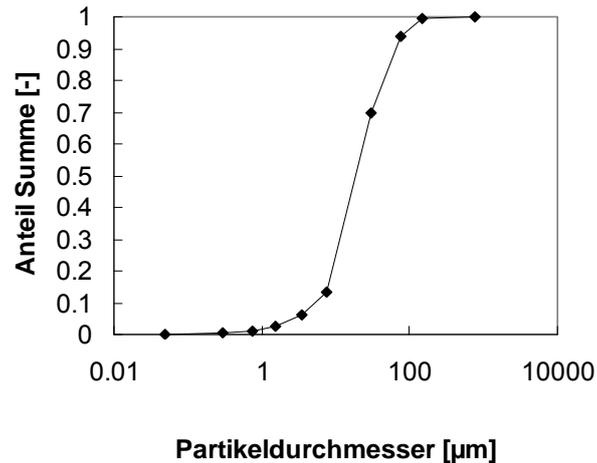


Abbildung 3.18: Partikelgrößenverteilung der Gips suspension aus den Laborversuchen zur Kristallisation im Batch-Modus.

4 Arbeitspaket 3: Pilotmaßstab

4.1 Einleitung

Aufbauend auf den Ergebnissen der Laboruntersuchungen wurden Versuchsreihen im Pilotmaßstab durchgeführt. Diese Experimente erstreckten sich von Mitte Juni 2010 bis Ende Juli 2011. Parallel zu den ersten Versuchsläufen, die lediglich die Nanofiltration bei einer Ausbeute von 70% untersuchten, erfolgten die Auslegung und der Bau der Kristallisationsanlage. Ab Mitte November 2010 folgten Versuchsreihen zum Kombinationsprozess.

Die Pilotanlage wurde auf dem Gelände des Verbandswasserwerks Aldenhoven platziert, in unmittelbarer Nähe dreier belasteter Tiefbrunnen. Der Tiefbrunnen 3, der für die Laborversuche zur Nanofiltration beprobt wurde, wies allerdings in der Zwischenzeit erheblich gesteigerte Konzentrationen an Mangan und Eisen auf. Da eine Enteisung und Entmanganung als Vorbehandlung nicht praktikabel war, wurde wie für die Laborversuche zur Kristallisation der Tiefbrunnen 2 für die Pilotuntersuchungen herangezogen.

4.2 *Material und Methoden*

Die verwendete Pilotanlage zur Nanofiltration wurde in einem wärmeisolierten Container betrieben. Die Anlage verfügt über drei Kreiselpumpen. Eine Feedpumpe ermöglicht in Kombination mit einem Retentatventil die Steuerung von TMP und Feedvolumenstrom. Eine Rezirkulationspumpe erlaubt die direkte Rezirkulation eines hohen Volumenstroms (je nach Modul bis zwischen 2500 und 5000 l/h) und damit die Einstellung der Überströmgeschwindigkeit. Eine weitere Kreiselpumpe wird für den Einsatz einer Rückspülung verwendet.

Als Vorlage wurde ein Kunststoffbehälter mit einem Fassungsvermögen von 2,5 m³ verwendet, der regelmäßig aus dem Tiefbrunnen 2 befüllt wurde. Während der Versuche lediglich zur Nanofiltration wurde er neu befüllt, sobald der Behälter fast entleert war. Bei den Versuchen zum Gesamtprozess war es erforderlich, ein möglichst geringes Intervall auszuwählen, damit die Konzentrationsschwankungen aufgrund dieser diskontinuierlichen Verdünnung nicht zu groß wurden.

Der Behälter stand zunächst in den ersten Monaten außerhalb des Containers, wurde aber zur Ermöglichung des Winterbetriebs im November 2010 zusammen mit zwei Heizkörpern und der Kristallisationsanlage in den Container eingebaut. Der Wassertransport aus dem Vorlagetank in die Nanofiltration wurde mit einer Tauchpumpe über einen Kerzenfilter realisiert. Es wurden 20 x 2,5 Zoll Kerzenfilter aus PP verwendet mit einer Porengröße zwischen 5 und 50 µm.

Während der Vorlagebehälter im Freien aufgestellt war, wurde eine lichtundurchlässige Folie installiert, um Algenbildung einzuschränken. Für den Betrieb während des Winters wurden alle Zuleitungen außerhalb des Containers durch ein Rohr mit einer Begleitheizung geführt.

Basierend auf den Laborversuchen wurden Module der Membrantypen NF270 und NF50M10 eingesetzt. Die Membran NF270 kam als 40 x 4 Zoll Spiralwickelmodul mit einer Membranfläche von 7,6 m² zum Einsatz. Beim Einsatz dieses Moduls war zum Teil der vom Hersteller angegebene maximale Cross-Flows von 3600 l/h der limitierende Faktor für die Überströmgeschwindigkeit. Da der Druckverlust beim Spiralwickelmodul einen sehr schnellen Anstieg aufwies, konnten die Pumpen in den meisten Fällen nur noch eine geringere Überströmung leisten.

Das Kapillarmodul wies ebenfalls Abmaße von 40 x 4 Zoll auf bei einer Membranfläche von 3,5 m² und einem Durchmesser der einzelnen Kapillaren von 1,5 mm. Hier konnten Überströmgeschwindigkeiten bis nahezu 1,3 m/s realisiert werden, wobei die Pumpenleistung auch hier den limitierenden Faktor darstellte.



Abbildung 4.1: Versuchscontainer, Vorlagebehälter und Leitung zum Tiefbrunnen

4.2.1 Parameterstudie Pilotmaßstab

Während des Betriebs nur der Nanofiltration wurden der Einfluss des Permeatflusses und der Überströmgeschwindigkeit auf das Trennergebnis untersucht. Ersteres Experiment wurde für beide Module durchgeführt, letzteres für das Kapillarmodul.

Es wurde jeweils eine konstante Ausbeute von 70% eingestellt. Während der Untersuchung unterschiedlicher Permeatflüsse lag für das Kapillarmodul eine Überströmgeschwindigkeit von 1,1 m/s und für das Spiralwickelmodul ein Cross-Flow von 2900 L/h vor.

Bei der Untersuchung der Überströmgeschwindigkeit für das Kapillarmodul wurde ein Permeatfluss von 25,7 L/m²h eingestellt.

4.2.2 Untersuchung NF270 Spiralwickelmodul

Da sich bei den ersten Versuchen im Pilotmaßstab herausstellte, dass das Kapillarmodul zwar hervorragende Eigenschaften bezüglich der Prävention von Verblockungen aufwies aber ein zu niedriges Rückhaltevermögen, wurde der größte Teil der Untersuchungen zum Gesamtprozess mit dem Spiralwickelmodul NF270 durchgeführt. Aufgrund wiederholter technischer Probleme mit dem automatisch betriebenen Nadelventil zur Regelung der Druckdifferenz sowie der Regelungssoftware, wurde ein großer Teil der Experimente mit dem Spiralwickelmodul mit einem manuell betriebenen Kugelventil sowie manueller Steuerung der Pumpen durchgeführt. Die Experimente wurden zum Teil bei konstantem TMP, zum Teil bei konstantem Permeatfluss durchgeführt, wobei es während der manuellen Steuerung zu einer gewissen Abweichung von den eingestellten Betriebsparametern kam, da diese nur in gewissen Abständen nachgeregelt werden konnten.

Probenahmen wurden in Abständen zwischen einem und vier Tagen vorgenommen und die Konzentrationen photometrisch im Labor des Instituts untersucht.

Die Anlagenkonfiguration beim Betrieb des Gesamtprozesses beinhaltet zusätzlich zur Nanofiltration zwei Mischreaktoren und einen Pumpensumpf zur Kristallisation, die schwerkraftgesteuert durchströmt werden (Abbildung 4.2). Aus dem Pumpensumpf wurde das Retentat mit Hilfe einer Tauchpumpe zum Teil rezirkuliert, zum Teil in den Sedimenter gepumpt. Der Überlauf des Sedimenters wurde in den Vorlagebehälter zurückgeführt (Abbildungen 4.3 und 4.4).

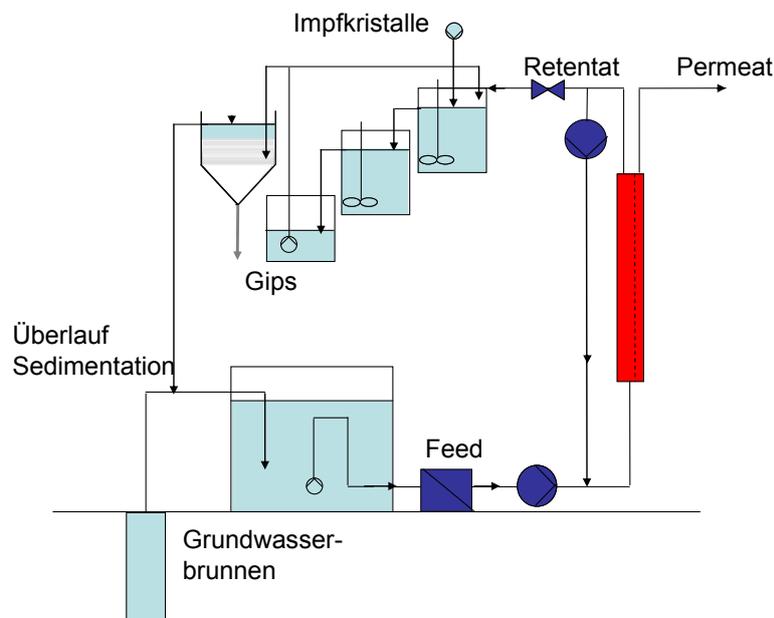


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Aufbaus Gesamtprozess

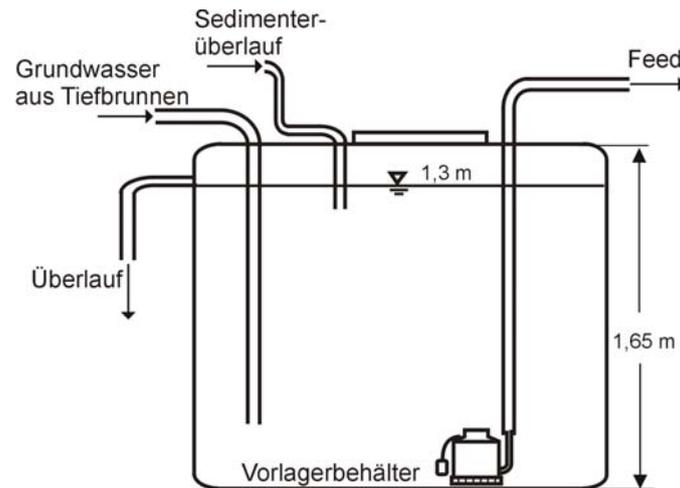


Abbildung 4.3: Aufbau Vorlagebehälter

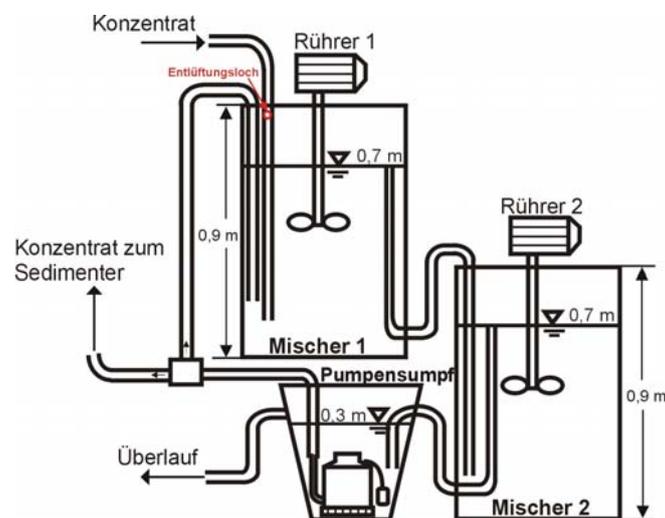


Abbildung 4.4: Aufbau Kristallreaktoren

Es wurden im Abstand von etwa einem Monat chemische Reinigungen durchgeführt, da sich der Druckverlust erhöhte und die Permeabilität verringerte. Dabei wurden drei unterschiedliche Reinigungsvarianten verwendet (Tabelle 4.1). Vor dem Einsatz der Reinigungskemikalien wurde die Anlage einige Minuten mit Leitungswasser durchgespült. Die Reinigungslösungen durchströmten die Anlage jeweils etwa 5 Minuten und wurden unmittelbar danach verworfen, bevor sie für mindestens 20 Minuten durch die Anlage rezirkuliert wurden. Anschließend wurde zum Teil eine Einwirkzeit von einem Tag abgewartete, bevor die Reinigungslösung mit Leitungswasser ausgespült wurde. Anschließend wurde der nächste Schritt begonnen oder die Versuchsreihe fortgesetzt.

Tabelle 4.1: Versuchsphasen der Pilotanlage

	Modus	Parameter	Zeitraum
1	Nanofiltration NF270*	$V_P = 56,8$ L/h; $V_{Rez} = 2000-3600$ L/h; Ausbeute= 70%	25. August 2010 bis 15. November 2010
2	Nanofiltration NF270*	$V_P = 42,8$ L/h; $V_{Rez} = 2000$ L/h; Ausbeute= 20% / 30% / 50%	
3	Nanofiltration NF270*	$V_P = 30$ L/h; $V_{Rez} = 2000$ L/h; Ausbeute= 17%	
4	Chemische Reinigung	Spülschritt 1 und 3: 150 ml/ 50 L P3-aquaclean ACS (Firma Kruse) Spülschritt 2 und 4: 150 ml/ 50 L P3-aquaclean SAL (Firma Kruse) + 40 ml 33% iges HCL/ 50 L	16. November 2010
5	Gesamtprozess NF270*	$V_P = 30$ L/h; $V_{Rez} = 2000$ L/h; Membranausbeute= 17%	1h-200h***
6	Chemische Reinigung	Spülschritt 1 und 3: 150 ml/ 50 L P3-aquaclean ACS (Firma Kruse) Spülschritt 2 und 4: 150 ml/ 50 L P3-aquaclean SAL (Firma Kruse) + 40 ml 33% iges HCL/ 50 L	
7	Gesamtprozess NF270	TMP = 2,3 (+/-0,5) bar; $V_{Rez} = 1800-2000$ L/h Membranausbeute= 5-10%	200h-500h***
8	Gesamtprozess NF270	TMP = 2,3 (+/-0,1) bar; $V_{Rez} = 2000$ L/h Membranausbeute= 5-7%	500h-700h***
9	Chemische Reinigung (mit anschließend ca. 350 h nur NF)	Spülschritt 1: Natronlauge (pH 12) Spülschritt 2: Phosphorsäure (pH 1-2) Spülschritt 3: Natronlauge (pH 12)	
10	Gesamtprozess NF270	TMP = 2,5 (+/-0,2) bar; $V_{Rez} = 2000$ L/h Membranausbeute= 16-17%	1050h-1200h***
11	Gesamtprozess NF270	TMP = 3 (+/-0,3) bar; $V_{Rez} = 1750-2000$ L/h Membranausbeute= 13-16%	1200h-1600h***
12	Chemische Reinigung (mit anschließend ca. 350 h nur NF)	Spülschritt 1: Natronlauge (pH 12) Spülschritt 2: Phosphorsäure (pH 1-2) Spülschritt 3: Natronlauge (pH 12)	
13	Gesamtprozess NF270	TMP = 2,4 (+/-0,2) bar; $V_{Rez} = 1500-1750$ L/h Membranausbeute= 12%	1950h-2050h***
14	Gesamtprozess NF270	TMP = 3,3 (+/-0,5) bar; $V_{Rez} = 1500-250$ L/h** Membranausbeute= 12-18%	2050h-2400h***
15	Modulwechsel		22. März 2011
16	Gesamtprozess NF270	TMP = 1,7 (+/-0,2) bar; $V_{Rez} = 1800$ L/h** Membranausbeute= 17-30%	0-500h****
17	Chemische Reinigung	Spülschritt 1: Zitronensäure (pH 1-2) Spülschritt 2: Natronlauge (pH 12)	
18	Gesamtprozess NF270	$V_P = 30$ L/h (+/-16 L/min); $V_{Rez} = 1500-2200$ L/h Membranausbeute= 22 (+2/-11)%	500h-1350h****
19	Chemische Reinigung bei 1250h	Spülschritt 1: Zitronensäure (pH 1-2) Spülschritt 2: Natronlauge (pH 12)	
20	Gesamtprozess NF270	$V_P = 41$ L/h (+/- 5 L/min); $V_{Rez} = 3000$ L/h Membranausbeute= 34%	1350h-1420h****

* automatischer Betrieb; **Messung zum Teil oder komplett defekt

***Versuchsstart 16. November 2010 mit einigen wartungsbedingten/reinigungsbedingten Unterbrechungen

****Versuchstart 22. März 2011 mit zwei Unterbrechungen für chemische Reinigungen

In den Startphasen der Versuche zum Gesamtprozess wurde eine kleine membranbezogene Ausbeute eingestellt, so dass ein Verhältnis von Volumenstrom Permeat/ Volumenstrom Feed von etwa 1:4 vorlag. Dieser Wert war in einer Auslegungsrechnung als sinnvoll abgeschätzt worden. Der Retentatvolumenstrom wurde anschließend in die Kristallisationsanlage geführt und vollständig rezirkuliert. Die Befüllungs- und -intervalle des Vorlagebehälters wurden gesenkt.

Einen Überblick über die durchgeführten Versuche gibt Tabelle 4.1. In dem Versuchszeitraum erfolgte ein Modulwechsel, nach dem ein neues NF270 Spiralwickelmodul eingebaut wurde und das gebrauchte zerlegt und einer Oberflächenuntersuchung unterzogen wurde.

4.2.3 Untersuchung NF50M10 Kapillarmodul

Der Betrieb des Kapillarmoduls erfolgte analog zu den Beschreibungen in Kapitel 4.2.2, konnte jedoch vollständig im automatischen Betrieb durchgeführt werden. Dieses Modul verfügt außerdem über die Möglichkeit einer Permeatrückspülung. Dementsprechend wurde nach jeder halben Stunde Filtration fünf Minuten lang mit Permeat zurückgespült.

In der ersten Versuchsreihe mit dem Kapillarmodul wurde die Nanofiltration alleine untersucht, es wurden 56,7 L/h Permeatvolumenstrom, eine Ausbeute von 70% und ein direkt rezirkulierter Volumenstrom von 4000 L/h eingestellt.

Die zweite Versuchsreihe umfasste eine Anwendung des Kombinationsprozesses mit diesem Modul. Hierbei wurden der Permeatvolumenstrom in drei und der rezirkulierte Volumenstrom in zwei Stufen gesteigert:

- $V_P = 52,6 \text{ L/h}$; $V_{\text{Rez}} = 4000 \text{ L/h}$; Ausbeute = 34,5%
- $V_P = 80,2 \text{ L/h}$; $V_{\text{Rez}} = 4000 \text{ L/h}$; Ausbeute = 44,5%
- $V_P = 100 \text{ L/h}$; $V_{\text{Rez}} = 5000 \text{ L/h}$; Ausbeute = 50%

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Parameterstudie Pilotmaßstab

In den Pilotversuchen hing der Rückhalt vom Permeatfluss ab. Für das Kapillarmodul wurde im Vergleich zu den Versuchen mit dem Labormodul ein wesentlich geringerer Sulfatrückhalt gemessen. Bei einer Ausbeute von 70% konnte der Grenzwert von 250 mg/L im Permeat nur für einen Permeatfluss über 20 l/m²h und auch dann nur relativ knapp eingehalten werden (Abbildung 4.5).

Es konnte kein deutlicher Anstieg des Rückhalts als Funktion der Überströmgeschwindigkeit entlang der Membran festgestellt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Konzentrationspolarisation in dem gesamten untersuchten Bereich ein relativ geringes Ausmaß annahm (Abbildung 4.6).

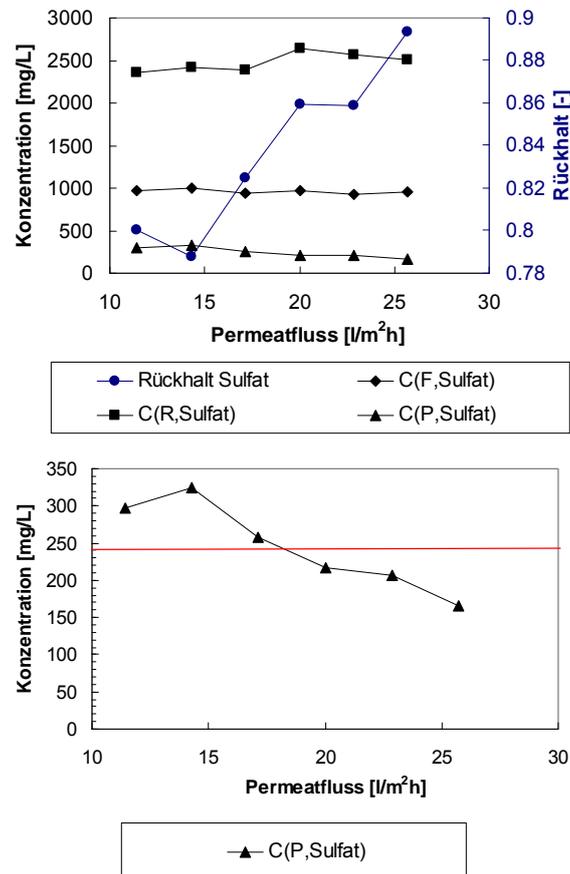


Abbildung 4.5: Sulfatrückhalt und -konzentrationen in Abhängigkeit vom Permeatfluss für das Kapillarmodul NF50M10 bei einer Überströmung von 1,1 m/s

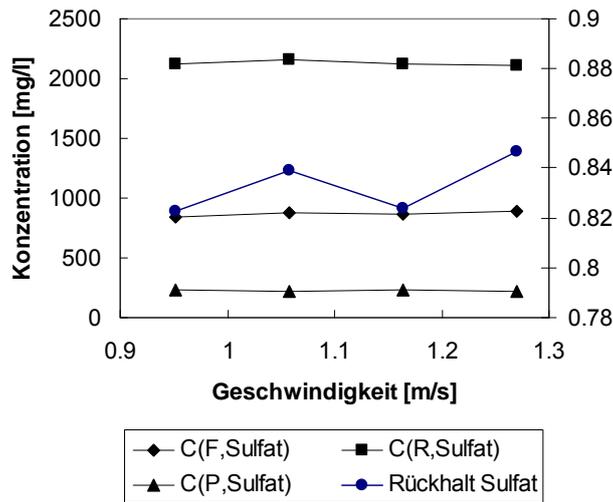


Abbildung 4.6: Sulfatrückhalt und -konzentrationen in Abhängigkeit von der Überströmung für das Kapillarmodul NF50M10 bei einem Permeatfluss von 25,7 L/m²h

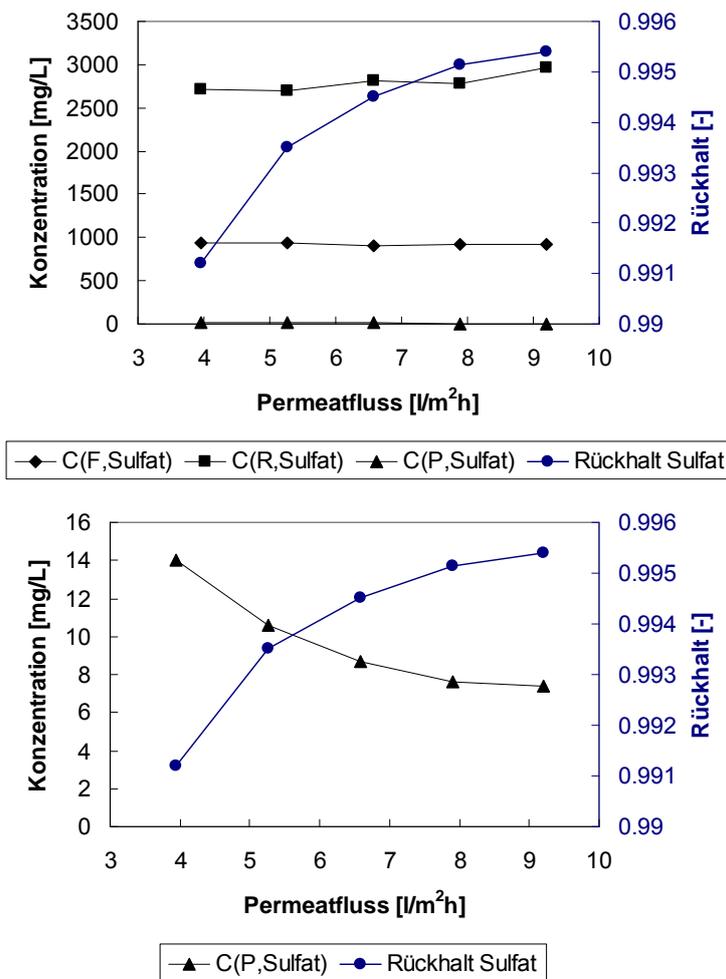


Abbildung 4.7: Sulfatrückhalt und -konzentrationen in Abhängigkeit vom Permeatfluss für das Spiralwickelmodul NF270 bei einer Überströmung von 2900 L/h

Das Spiralwickelmodul NF270 dagegen wies in dem Experiment zur Abhängigkeit des Rückhalts vom Permeatfluss im Pilotmaßstab bei einer Ausbeute von 70% einen sogar höheren Sulfatrückhalt als in den Laboruntersuchungen auf. Er konnte mit einer Steigerung des Permeatflusses auf 9 l/m²h bis zu 99,55% gesteigert werden. Die Sulfatkonzentration lag in dem gesamten TMP-Bereich im Permeat mit unter 14 mg/L deutlich unter dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung. Der hier gemessene Rückhalt von über 99% erlaubte es auch bei noch steigenden und stärker übersättigten Sulfatkonzentrationen die geforderte Trinkwasserqualität zu gewährleisten.

4.3.2 Untersuchung NF270 Spiralwickelmodul

Das Spiralwickelmodul NF270 wurde zunächst etwa 900 Stunden ohne eine Kristallisation betrieben (Abbildung 4.8). In diesem Zeitraum wurde der in 4.3.1 beschriebene Versuch durchgeführt und die Kristallisationsanlage aufgebaut. Bei der zunächst eingestellten Ausbeute von 70% war das Retentat mit Sulfatkonzentrationen zwischen 2100 und 2346 mg/L sowie Calciumkonzentrationen zwischen 661 und 833 deutlich für Gips übersättigt (Abbildung 4.9). Im späteren Verlauf des Versuchs wurden kleinere Ausbeuten von zwischen 17%-50% eingestellt, bei denen lediglich eine leichte bis gar keine Übersättigung existierte.

Während dieser Versuchsreihe wurde eine kontinuierliche Abnahme der Permeabilität von anfangs bis zu 4 L/m²hbar bis auf etwa 1,2 L/m²hbar beobachtet. Damit war die Permeabilität schon zu Versuchsbeginn deutlich niedriger als im Labormaßstab. Der Permeabilitätsverlust wurde in seinem Fortschreiten durch die Verringerung der Aufkonzentrierung nicht beeinflusst. Diese Tatsache widerspricht der Vermutung, dass das Auskristallisieren von Gips auf der Membran das Absinken der Permeabilität verursachte.

Zum Ende dieser Versuchsreihe war nicht eindeutig zu klären, ob die zunehmende Permeabilitätsabnahme in Zusammenhang mit dem langen Anlagenstopp bei etwa 450 h stand.

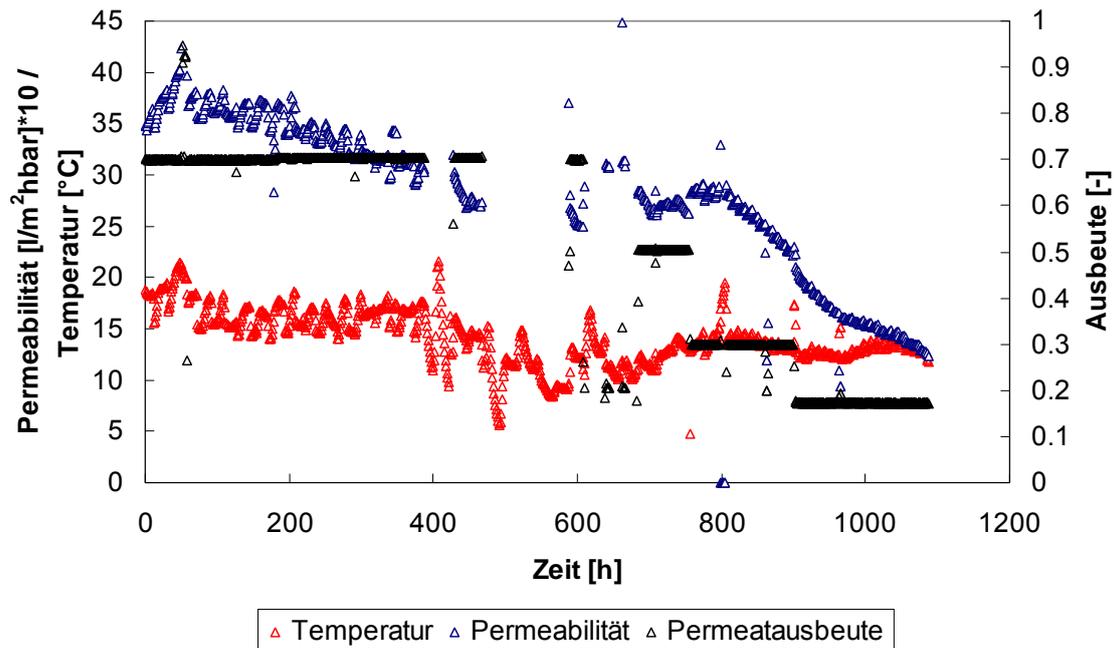


Abbildung 4.8: Versuchsergebnisse zum ersten NF270 Modul ohne Kristallisation

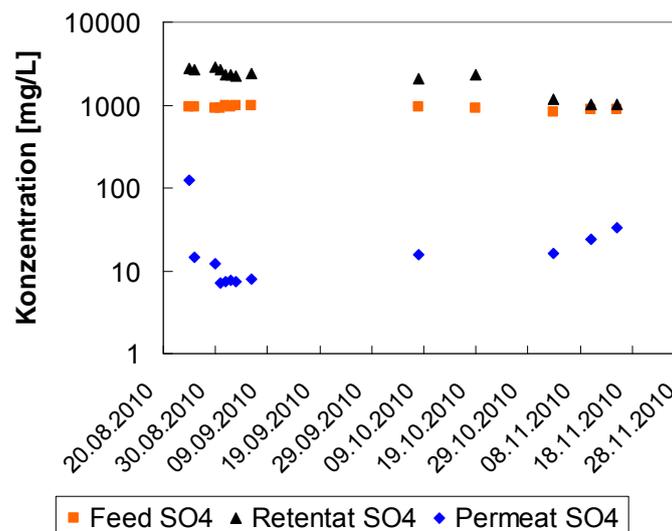


Abbildung 4.9: Versuchsergebnisse zum ersten NF270 Modul ohne Kristallisation

Während des gesamten Versuchszeitraums lagen die Sulfatkonzentrationen im Permeat deutlich unter 250 mg/L (Abbildung 4.9). Das entspricht den Erwartungen nach den bisherigen Ergebnissen. Allerdings ist gegen Ende des Versuchs ein leichter Rückgang des Rückhalts zu beobachten, der aber durch die Verringerung des Permeatflusses erklärt werden kann. Die zuletzt vorgenommene Einstellung entspricht der nach den Laborversuchen geplante Einstellung für die Untersuchung des Gesamtprozesses. Hier muss ein relativ geringer Permeatfluss verwendet werden, da der Retentatvolumenstrom etwa das Vierfache des Permeatflusses betragen sollte, um eine ausreichende Verringerung der maximalen Retentatkonzentration zu gewährleisten.

Die ersten zwei Versuche zur chemischen Reinigung zu Beginn des ersten Versuchs zum Gesamtprozess und etwa 200 Betriebsstunden später zeigten keinen nennenswerten Effekt auf die Permeabilität. Daher wurden für die weiteren Reinigungsversuche andere Chemikalien getestet - zunächst Phosphorsäure und Natronlauge. Daraufhin konnte zumindest ein teilweise wiederherstellen der Permeabilität bei der dritten und vierten chemischen Reinigung erreicht werden.

Trotz des bereits beeinträchtigten Moduls wurden die ersten Versuche zum Gesamtprozess vor dem Modulwechsel gestartet, um eine Optimierung des Versuchsaufbaus zur Kristallisation zu ermöglichen (Abbildung 4.10).

Wie bereits im Kapitel 4.2 beschrieben, wurde der Gesamtprozess gestartet, indem das Retentat in die Kristallisation geleitet und anschließend vollständig rezirkuliert wurde. Aufgrund einiger technischer Probleme mit der Nanofiltrationsanlage musste der erste Versuch nach kurzer Zeit abgebrochen werden und bei etwa 200h wurde nach einer chemischen Reinigung zum zweiten Mal die Kristallisation gestartet. Hierbei wie auch in den ersten Ansätzen zu Beginn des ersten Versuchs, konnte ein langsamer Anstieg der Feed-, Retentat- und Sedimenterüberlaufkonzentrationen beobachtet werden (Abbildung 4.11). Dieser Konzentrationsanstieg resultiert aus der Rückführung und damit zu Beginn 100%igen Permeatausbeute der Nanofiltration. Solange die Löslichkeit noch nicht überschritten ist, trägt die Impfkristallzugabe zur Konzentrationszunahme bei. Sobald das Retentat für Gips übersättigt ist, ist eine Kristallisation in den Reaktoren zu einem gewissen Grad zu erwarten. Kann eine konstante Abflusskonzentration aus der Kristallisation erreicht werden, ist damit ein weiterer Anstieg der Feedkonzentrationen gestoppt und das Ziel der Konzentratbehandlung erreicht. Aufgrund dieses langsamen Anstiegs und dann sofortigen Abreicherung der Konzentration sind in der kontinuierlichen Verschaltung im Vergleich zu den Laborversuchen zur Kristallisation kleine Übersättigungen zu erwarten und damit auch kleinere zu realisierende Konzentrationsdifferenzen.

In den zwei ersten Versuchsphasen (bis etwa 1550 h), in denen noch nicht alle Ergebnisse aus den Laborversuchen zur Kristallisation vorlagen, wurde eine Impfkristalldosierung einmal pro Tag und eine Auffüllung des Vorlagebehälters etwa alle drei Tage vorgenommen. Es wurden stark schwankende Temperaturen und Konzentrationen gemessen. Außerdem zeigte sich, dass die Durchmischung der Rührbehälter anfangs unzureichend war. Daraufhin wurden im Laufe der ersten zwei Versuchsphasen eine teilweise Rückführung des Retentats aus dem Pumpensumpf in den ersten Rührreaktor installiert sowie optimierte Rührer. Ab der zweiten Versuchsphase wurde das Intervall der Vorlagennachfüllung aus dem Tiefbrunnen auf 8 Stunden herabgesetzt. In der Versuchsphase ab etwa 1950 h schließlich wurde eine kontinuierliche Impfkristallzugabe vorgenommen und aufgrund dessen sowie aufgrund der optimierten Durchmischung eine dauerhafte Trübung in den Kristallisationsreaktoren festgestellt. Es ließ sich in den Versuchen damit nach der Optimierung eine Konzentration an suspendierten Impfkristallen von 0,4 g/L bei einer mittleren Verweilzeit von größer als 170 min realisieren.

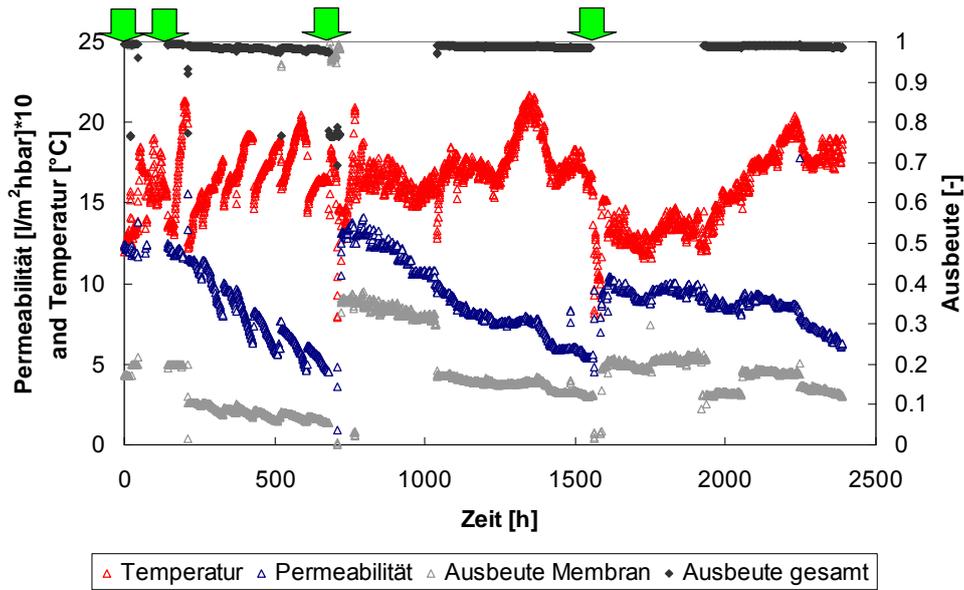


Abbildung 4.10: Versuchsergebnisse zum ersten NF270 Modul in Kombination mit der Kristallisation

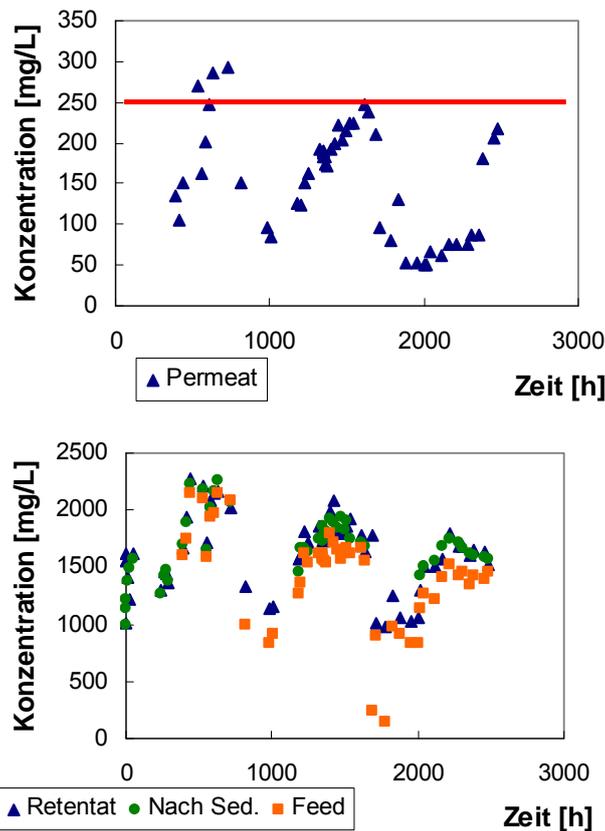


Abbildung 4.11: Versuchsergebnisse zum ersten NF270 Modul in Kombination mit der Kristallisation

Es konnte beobachtet werden, dass die maximalen Feed und Retentatkonzentrationen im Laufe der Versuchsreihen kleiner wurden. In den drei Versuchsphasen konnte der Sulfatgrenzwert von 250 mg/L im Permeat nicht durchgehend eingehalten werden. Das lag

zum Einen an der erhöhten Aufkonzentrierung und damit höheren Feedkonzentration. Zum anderen wurde eine Abnahme des Membranrückhalts für Sulfat beobachtet. Das wird auf den bei konstanter TMP-Einstellung deutlich sinkenden Permeatfluss, die aufgrund des steigenden Druckverlusts abnehmende Überströmung und die offensichtlich zunehmende Membranverblockung zurückgeführt [Schäfer et al., 2004]. Dass die Membranverblockung eine entscheidende Rolle spielt, wird dadurch deutlich, dass der Rückhalt jeweils nach den zwei erfolgreichen chemischen Reinigungen deutlich erhöht wurde (Abbildung 4.11).

Im Laufe der ersten Versuchsreihen trat bereits die Vermutung auf, dass vor allem das im Grundwasser enthaltene Eisen ein entscheidender Faktor für die auftretende Membranverblockung darstellt. Die Kerzenfilter zeigten einen starken Belag und mussten in sehr kurzen Abständen (ca. alle 4 Tage) gewechselt werden. Trotz der Vorfiltration waren Eisenpartikel im Konzentrat und als Verunreinigung im sedimentierten Gips erkennbar. Daraufhin wurde das zuerst eingesetzte Modul entfernt und die Oberflächen bezüglich der Verblockung untersucht. Außerdem wurde für die zwei durchgeführten Versuchsphasen mit dem neuen Spiralwickelmodul NF270 eine Vorfiltration mit einem Kerzenfilter mit kleinerem Porendurchmesser (5 μm) sowie eine auf Eisenfouling optimierte Reinigungsstrategie vorgenommen, indem statt Phosphorsäure Zitronensäure eingesetzt wurde (Abbildung 4.12).

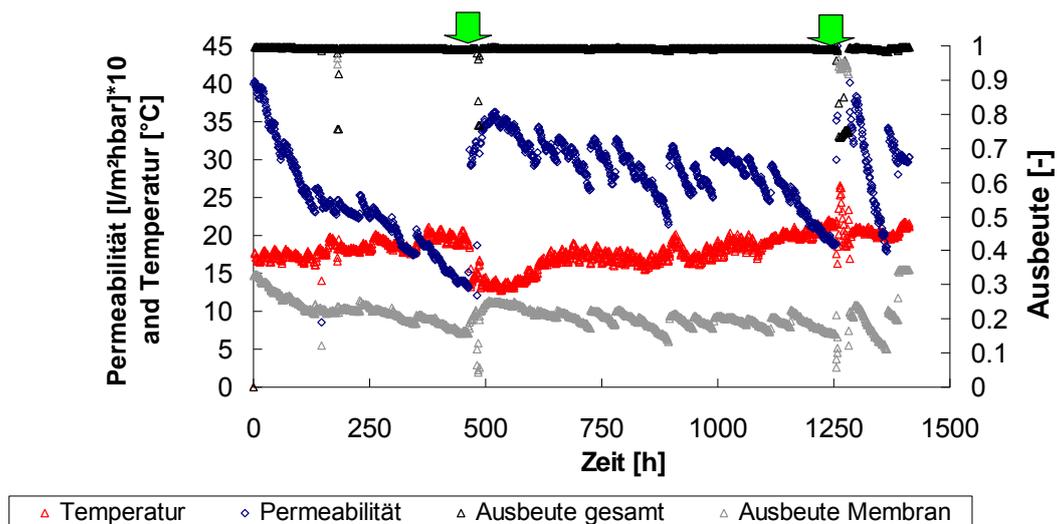


Abbildung 4.12.: Versuchsergebnisse zum zweiten NF270 Modul in Kombination mit der Kristallisation

Nichtsdestotrotz zeigten sich auch bei Einsatz des neuen Moduls in allen drei durchgeführten Versuchsphasen starke Permeabilitätsverluste. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass durch die chemischen Reinigungen nach etwa 500 h und nach etwa 1250 h die anfängliche Permeabilität nahezu wieder herstellbar war. Aufgrund der starken Abnahmen des Permeatflusses bei konstantem TMP wurde in der zweiten Versuchsphase der Permeatfluss nahezu konstant gehalten. Die Änderung der Einstellung dazu, die im Abstand von etwa 48 Stunden vorgenommen wurde, konnte jedoch starke Schwankungen von in Einzelfällen bis zu 50% nicht verhindern. Nach der regelmäßigen manuellen Nachjustierung kam es zu

sprunghaften aber nicht dauerhaften Wiederanstiegen der Permeabilität. Vermutlich hängt dies damit zusammen, dass die Neujustierung zum Teil ein kurzzeitiges Stoppen der Anlage und in der Regel eine kurzzeitige starke Erhöhung des Feedvolumenstroms mit sich brachte, was eine Destabilisierung der Membranverblockung verursachen kann.

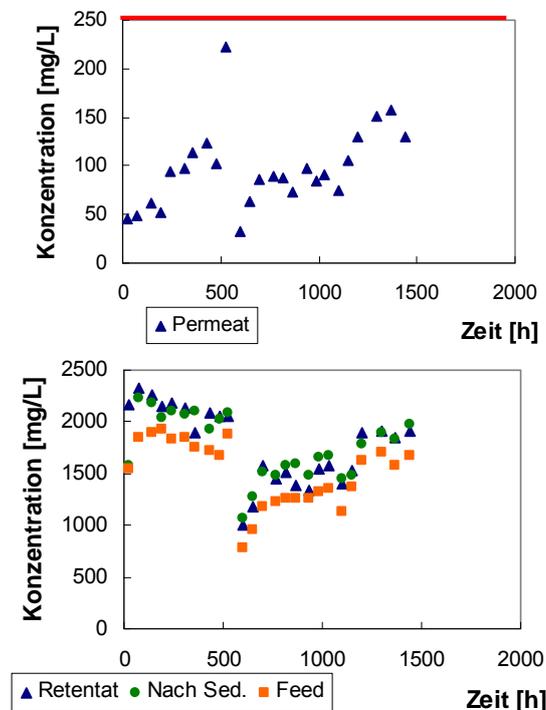


Abbildung 4.13: Versuchsergebnisse zum zweiten NF270 Modul in Kombination mit der Kristallisation

Entsprechend einer vermutlich geringeren Membranverblockung und einem etwas höher eingestellten Permeatfluss zeigte sich das Rückhaltevermögen der Membran in diesen Versuchsphasen höher als für den Versuch zum Gesamtprozess mit dem ersten Modul (Abbildung 4.13). Der Grenzwert für das Permeat wurde konstant eingehalten, allerdings zeigte die Sulfatkonzentration eine steigende Tendenz zum Ende der Versuchsphasen.

Da während des Modulwechsels die Inhalte der Kristallisationsanlage nicht entleert wurden und auch der Inhalt des Vorlagebehälters konstant gehalten wurde, lagen bereits hohe Konzentrationen im Feed und Retentat zu Beginn der ersten Versuchsphase vor. Da der Rückhalt der Membran zu Beginn deutlich höher war, kam es zu einem kurzzeitigen Anstieg, dann sanken die Konzentrationen aber aufgrund der Kristallisation. Nach der ersten chemischen Reinigung zeigte sich dann ein langsamer Anstieg, der erst bei etwa 1200 h in eine Sättigung überging.

Eine mögliche Erklärung für diesen langsamen aber langanhaltenden Anstieg ist die fortschreitende, leichte Temperaturerhöhung in dieser Versuchsphase, die eine leichte Erhöhung der Sättigungskonzentration zur Folge hat. Diese Erklärung ist allerdings fraglich, da wie in Kapitel 3 erläutert der Temperatureinfluss auf die Sättigungskonzentration bei Gips

als sehr klein eingeschätzt wurde, und die gesamte Temperaturschwankung lediglich zwischen 15 und 22°C stattfand. Weitere Möglichkeiten könnten eine langsame Verschlechterung der Kristallisationseffektivität durch den Einsatz recycelten Impfkristallmaterials oder eine langsame Veränderung des Brunnenwassers sein.

Um die Ursache der Membranverblockung genauer zu untersuchen, wurde das zuerst eingesetzte Membranmodul zerlegt und einige Proben aus dem Membranmaterial ausgeschnitten. Mikroskopische Aufnahmen zeigen einen offensichtlich starken Belag mit Eisenfouling, in dem nur vereinzelt Kristallartige Verunreinigungen sichtbar sind. Die im Vergleich dazu in Abbildung 4.14 gezeigten Gipskristalle zeigen eine gewisse Ähnlichkeit und lassen den Schluss zu, dass vereinzelt Gipskristalle auf der Oberfläche nicht auszuschließen sind.

Die xps Messungen gaben keinen Hinweis auf ein Gips-Scaling, weisen aber ebenfalls die Anwesenheit von Eisen in relativ großer Menge nach (Abbildung 4.15). Es wurden außerdem, wenn auch in relativ kleinen Anteilen Calcium, Fluor und Silizium nachgewiesen. Es scheint also Calciumcarbonat-, Calciumfluorid und Kieselsäurescaling in kleinen Mengen stattzufinden.

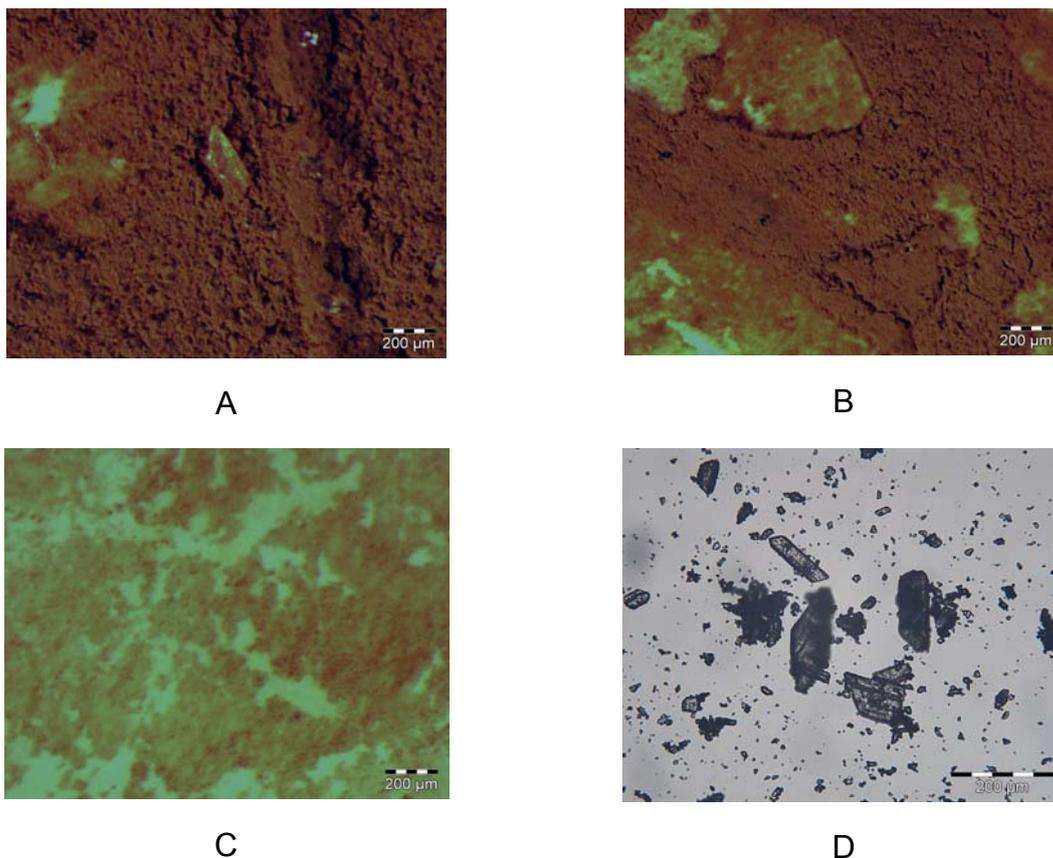


Abbildung 4.14: Mikroskopische Aufnahmen der benutzten Membranoberfläche; (A) Membran nach Benutzung; (B) Membran nach Benutzung und Reinigung mit deionisiertem Wasser; (C) Membran nach Benutzung, Reinigung mit deionisiertem Wasser und mechanischer Reinigung; (D) Gipskristalle zum Vergleich

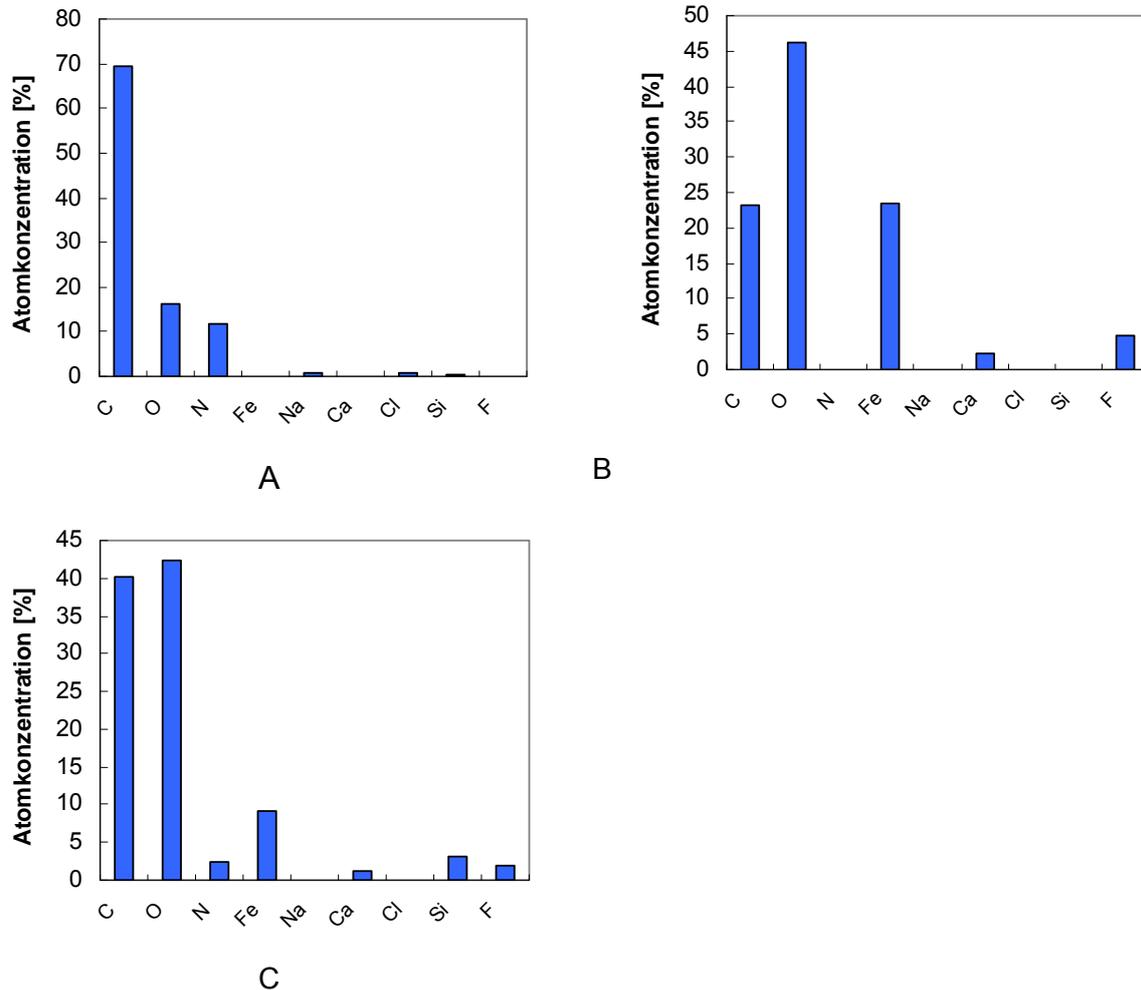


Abbildung 4.15: xps Messungen der unbenutzten (A) und benutzten (B) sowie benutzten und mit deionisiertem Wasser gespülten Membran (C)

Um eine Einschätzung der Möglichkeit zum Impfkristallrecycling zu ermöglichen, wurden Partikelgrößenverteilungen für Proben aus dem Mischreaktor, dem Sedimeter und dem Pumpensumpf vorgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass sich in dem sedimentierten Gips nur eine sehr leichte Verschiebung der Partikelgrößenverteilung ergeben hat (Abbildungen 4.16 und 4.18). Das weist darauf hin, dass ein Recycling in der ersten Schleife möglich sein sollte und auch ein mehrstufiges Recycling nicht ausgeschlossen ist. Eine Partikelgrößenverteilung für eine Probe aus dem Sedimeter nach dem Einsatz von recyceltem Gips zeigt deutlich vergrößerte Partikel (Abbildung 4.19). Sollte ein mehrstufiges Recycling vorgesehen sein, muss die Entwicklung der Partikelgröße und der Betrieb der Kristallisation weiter gründlich beobachtet werden.

Im Pumpensumpf zeigte sich entgegen der Erwartung ebenfalls eine verschobene Partikelgrößenverteilung (Abbildung 4.17). Dies weist darauf hin, dass in der gegenwärtigen

Anlagenkonfiguration eine signifikante Menge an vor allem größeren Gipskristallen im Pumpensumpf verbleibt und/oder dort weiter wächst.

Die Abbildung 4.20 zeigt frische Impfkristalle im Vergleich zu aus dem Sedimeter gewonnenen Gips. Hier zeigt sich deutlich die Verunreinigung durch Eisen.

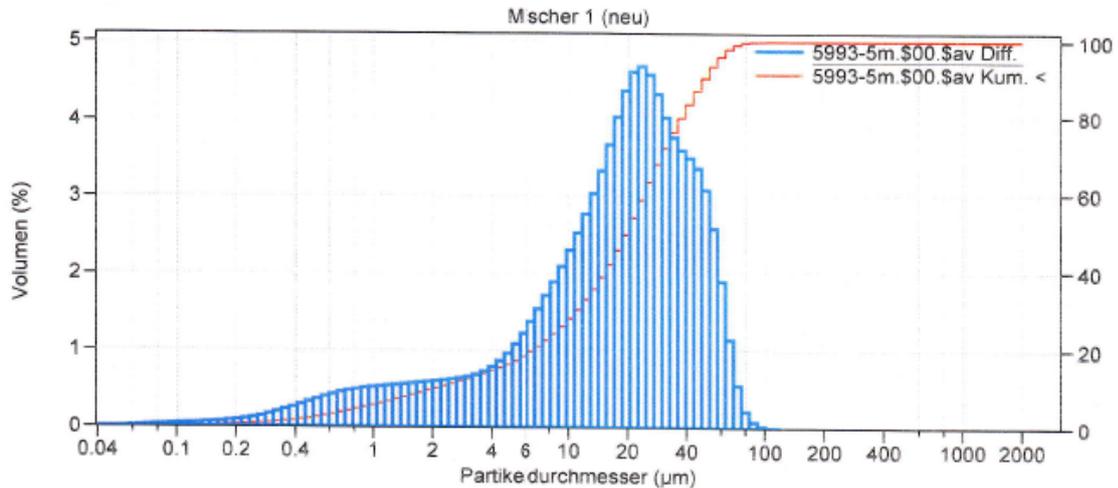


Abbildung 4.16: Partikelgrößenverteilung für eine Probe aus dem Mischreaktor 1

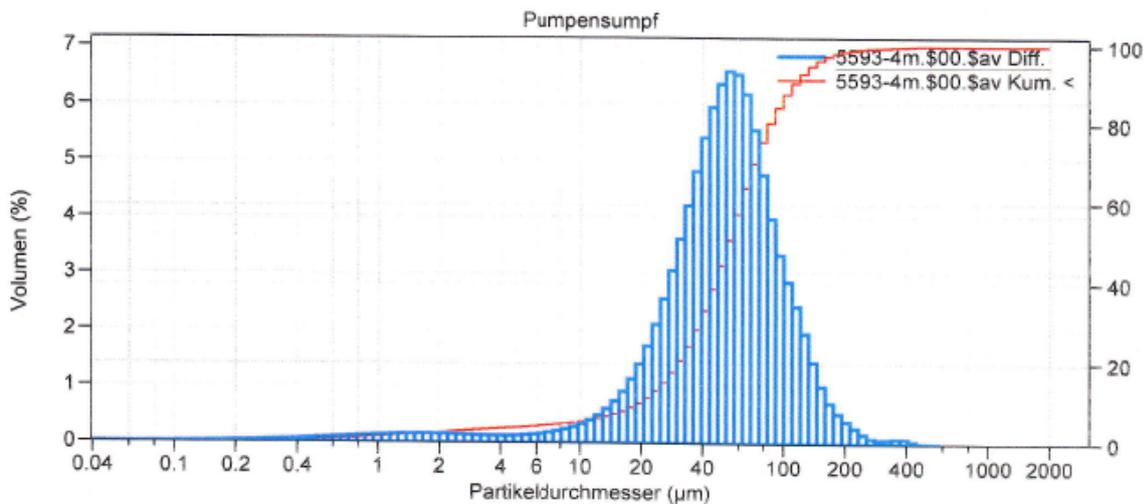


Abbildung 4.17: Partikelgrößenverteilung für eine Probe aus dem Pumpensumpf

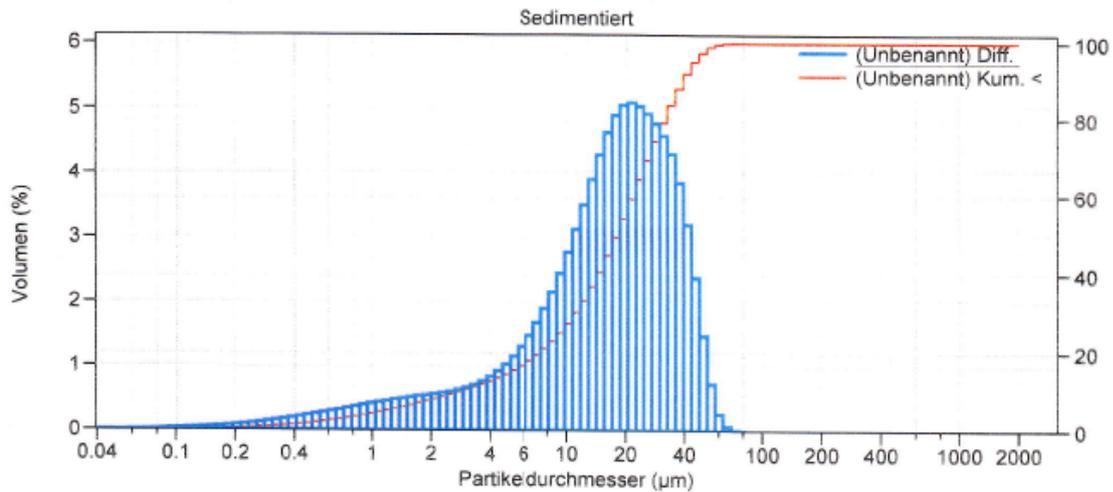


Abbildung 4.18: Partikelgrößenverteilung für eine Probe aus dem Sedimeter

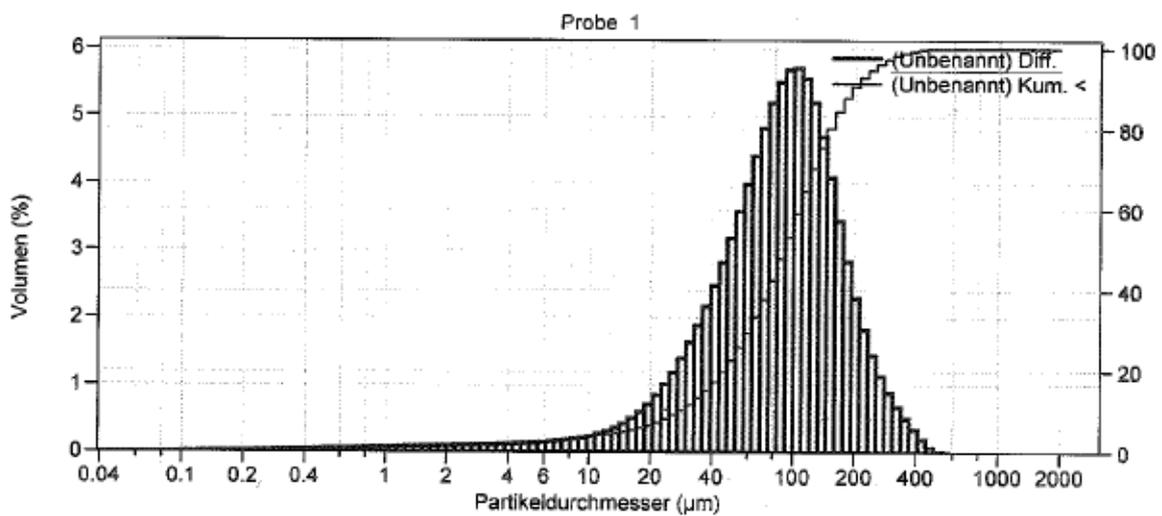


Abbildung 4.19: Partikelgrößenverteilung für eine Probe aus dem Sedimeter nach Einsatz von recyceltem Gips



Abbildung 4.20: Vergleich zwischen frischen Impfkristallen und aus dem Sedimeter gewonnenen Gips

4.3.3 Untersuchung NF50M10 Kapillarmodul

Das Kapillarmodul weist im Vergleich zum Spiralwickelmodul den Vorteil der Rückspülbarkeit auf. Die in den durchgeführten Versuchen gewonnenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass beim Einsatz des Kapillarmoduls die Gefahr einer Verblockung signifikant kleiner ist und dass ein längerer Betrieb ohne den Einsatz einer chemischen Reinigung und ohne einen nennenswerten Permeabilitätsverlust möglich ist (Abbildung 4.21). Die gezeigten Messwerte wurden bis zu einer Betriebsdauer von etwa 57 Tagen bei der alleinigen Anwendung der Nanofiltration und in der Phase nach 57 Tagen Betriebsdauer im Gesamtprozess aufgenommen.

Allerdings zeigte sich, dass die Rückhalteleistung der Membran nicht ausreichte, um den geforderten Grenzwert für Sulfat einzuhalten. Bei der ersten Versuchsphase wurde der Grenzwert noch zum Teil eingehalten (Abbildung 4.22), bei den Versuchen zum Gesamtprozess zeigte sich jedoch eine weitere deutliche Reduzierung des Rückhalts und damit deutliche Überschreitung der Grenze 250 mg/L im Permeat. Somit weist das Modul zwar hervorragende Eigenschaften zur Vorbeugung gegen Membranverblockung auf, hat aber keinen ausreichenden Sulfatrückhalt, um die Qualitätsanforderung an das Permeat zu erfüllen.

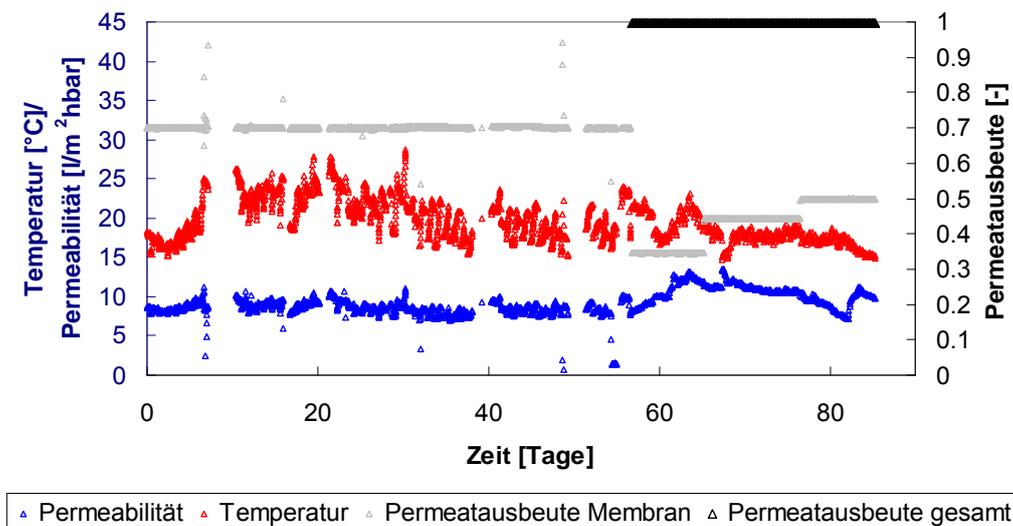


Abbildung 4.21: Versuchsergebnisse für das Modul NF50M100 mit und ohne Kristallisation

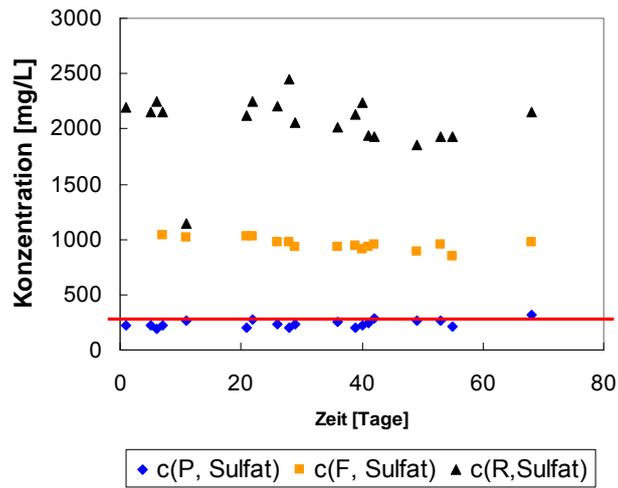


Abbildung 4.22: Versuchsergebnisse für das Modul NF50M100 ohne Kristallisation

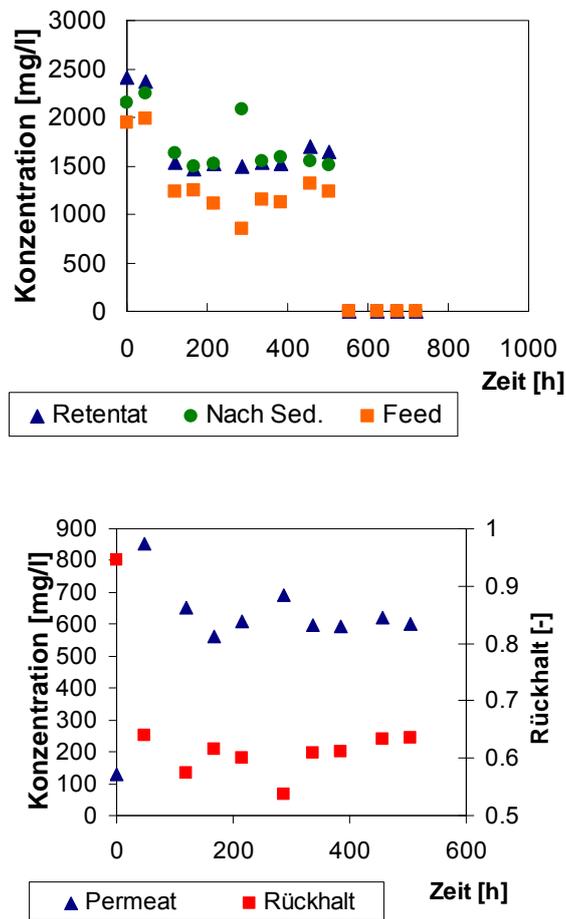


Abbildung 4.23: Versuchsergebnisse für das Modul NF50M100 mit Kristallisation (ab 57 Tage)

4.4 Fazit

Die Ergebnisse aus den Pilotversuchen zeigten die grundsätzliche Machbarkeit der beiden Verfahrenskonzepte – Einzelprozess Nanofiltration bis zu einer Ausbeute von 70% und Nanofiltration in Kombination mit einer Kristallisation als Konzentrataufbereitung - bei Einsatz des Spiralwickelmoduls NF270. Für beide Konzepte konnte eine Einhaltung des Sulfatgrenzwerts im Permeat erreicht werden. Gleichzeitig wurde Optimierungsbedarf festgestellt. Aufgrund eines starken Verlusts an Permeabilität musste relativ häufig eine chemische Reinigung durchgeführt werden. Es konnte nach Entwicklung eines verbesserten Reinigungskonzeptes eine sehr gute Reinigungsleistung erzielt werden. Allerdings implizieren diese Versuchsergebnisse die Notwendigkeit eines regelmäßigen Anfalls von Chemikalienkosten.

Die Untersuchung des Kapillarmoduls NF50M10 weist darauf hin, dass der Einsatz rückspülbarer Kapillarmodule statt Spiralwickelmodule eine stabilere Aufrechterhaltung der Permeabilität erlaubt. Allerdings wies das eingesetzte Kapillarmodul einen nicht ausreichenden Rückhalt auf, um die geforderte Permeatqualität zu erreichen. Eine Weiterentwicklung des Kapillarmoduls bietet das Potential zu einer deutlichen Optimierung des Verfahrens.

Die Untersuchung des benutzten Membranmoduls ergab vor allem ein hohes Maß an Eisenfouling. Dementsprechend wird die Vorschaltung einer Enteisung als sinnvolle und voraussichtlich effektive Optimierungsmaßnahme beurteilt.

5 Arbeitspaket 4: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Auf Grundlage der in den beschriebenen Versuchsreihen gewonnenen Ergebnisse wurden Kostenschätzungen für die Anwendung der Nanofiltration alleine und für den Einsatz des Gesamtprozesses erarbeitet.

Dabei wurden die folgenden Annahmen verwendet:

- Trinkwasser-Produktvolumenstrom der Anlage: 100 m³/h
- Reinigungszeit: 8 h/Monat
- Membranpreis: 17 €/m² [pers. Mitteilung Fa. Lenntech]
- Energiepreis: 0,15 €/kWh
- Konzentratentsorgungskosten: 0,35 €/m³ [Stauder et al., 2007]
- Abschreibungszeitraum der Anlage: 10 Jahre
- Wartungskosten: 1% der Investitionskosten
- Personalkosten: 150 T€/Jahr
- Zitronensäure: 1 €/kg
- Natronlauge: 64 €/t

Weiterhin wurde als Abschätzung für die Permeabilität aufgrund der Pilotversuche ein Wert von 2 L/m²hbar angenommen. Es handelt sich dabei verglichen mit den Ergebnissen aus der letzten Versuchsphase mit dem zweiten Modul des Typs NF270 um einen relativ konservativen Wert. Durch weitere Maßnahmen zur vorgeschalteten Eisenentfernung oder im Falle der Möglichkeit, ein rückspülbares Modul mit vergleichbarem Rückhalt einzusetzen, wäre eine signifikante Erhöhung der Permeabilität zu erwarten.

Für die Investitionskostenabschätzung ist die in Abbildung 5.1 dargestellte Korrelation verwendet worden. Sie ergab sich anhand einer Literaturquelle [Samhaber und Kepler, 2005] und einer persönlichen Mitteilung [Tylla, 2011]. Es wurden die in der Abbildung aufgeführten Funktionen zur Inter- und Extrapolation verwendet. Es ist zu erwarten, dass vor allem diese Abschätzung noch großen Unsicherheiten unterlegen ist, da die in der Berechnung in Abhängigkeit vom TMP verwendeten Membranflächen zwischen 8000 und 50.000 m² liegen und damit eine sehr große Bandbreite abdecken.

Für die Variante Nanofiltration ohne integrierte Konzentratbehandlung wurde eine Permeatausbeute von 70% angesetzt. In Abhängigkeit vom TMP, der zwischen 1 und 6 bar variiert wurde, ergaben sich die in Abbildung 5.2 dargestellten Gesamtkosten. Es zeigt sich, dass die Energiekosten im Vergleich zu den Membranersatzkosten und den Investitionskosten bei den verwendeten Annahmen eine relativ kleine Rolle spielen, so dass ein relativ hoher TMP Wert von 7,5 bar mit 0,58 €/m³ das Minimum darstellt. Diese

Druckdifferenz liegt deutlich im zulässigen Betriebsbereich des Nanofiltrationsmoduls NF270 und unterhalb der ersten Abschätzung für die kritische Druckdifferenz.

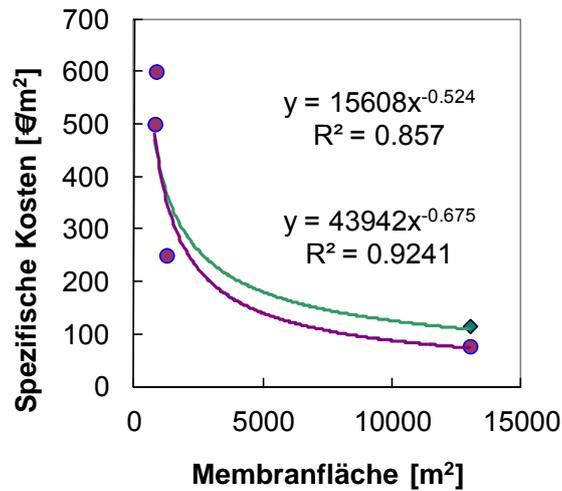


Abbildung 5.1: Abschätzung für die Investitionskosten pro m² Membranfläche [Samhaber und Kepler, 2005, Tylla, 2011]

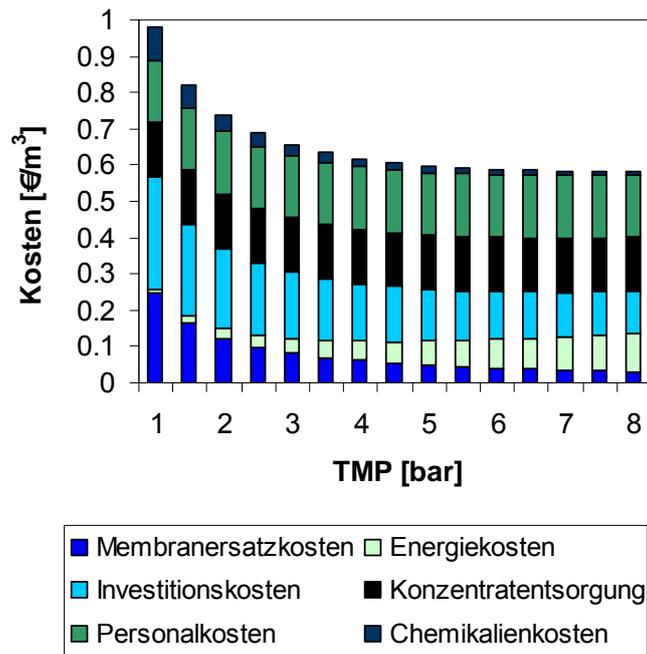


Abbildung 5.2: Kostenschätzung für den Betrieb der Nanofiltration ohne integrierte Konzentratbehandlung (70% Ausbeute)

Für die Abschätzung der Kosten für die Prozesskombination wurde zusätzlich die Annahme getroffen, dass das Verhältnis Volumenstrom Retentat zu Volumenstrom Permeat gleich 5 ist. Es wurde weiterhin von einer Gesamtausbeute von 97% ausgegangen. Bisher wurden die zusätzlichen Investitionskosten für die Kristallisationsstufe und die Kosten für Verwertung oder Entsorgung des Gipses sowie die Kosten für eine Beschaffung der Impfkristalle nicht in die Abschätzung miteinbezogen. Es wurde damit zunächst davon ausgegangen, dass die

Impfkristalle nach einer Anfahrphase zu 100% aus dem gewonnen Gips verwendet werden kann und der Überschussgips kostenneutral verwertet werden kann.

Trotz der noch nicht veranschlagten Investitionskosten für die Kristallisation ergaben sich für den Kombinationsprozess unter diesen Annahmen etwas höhere Gesamtkosten von im Minimum 0,64 €/m³ bei einem TMP von 3,5 bar. Es ergeben sich wesentlich höhere Energiekosten, da ein größerer Volumenstrom auf das entsprechende Druckniveau gebracht werden muss.

Der Vergleich zwischen den beiden Verfahren wird signifikant von den Konzentratentsorgungskosten bestimmt. Dazu wurde bislang ein Wert angenommen, der in der Literatur als Entsorgungskosten für eine Trinkwasserentsalzungsanlage angegeben wurde [Stauder et al., 2007]. Die Konzentratentsorgungskosten machen bei der Nanofiltration ohne integrierte Konzentratbehandlung bereits einen signifikanten Teil aus. Bei einer weiteren deutlichen Steigerung wäre zu erwarten, dass der Kombinationsprozess wirtschaftlich vorteilhafter wäre. Bei einer signifikanten Steigerung der Energiekosten ohne proportionale Steigerung der Aufbereitungskosten wäre der Einzelprozess Nanofiltration die deutlich wirtschaftlichere Option.

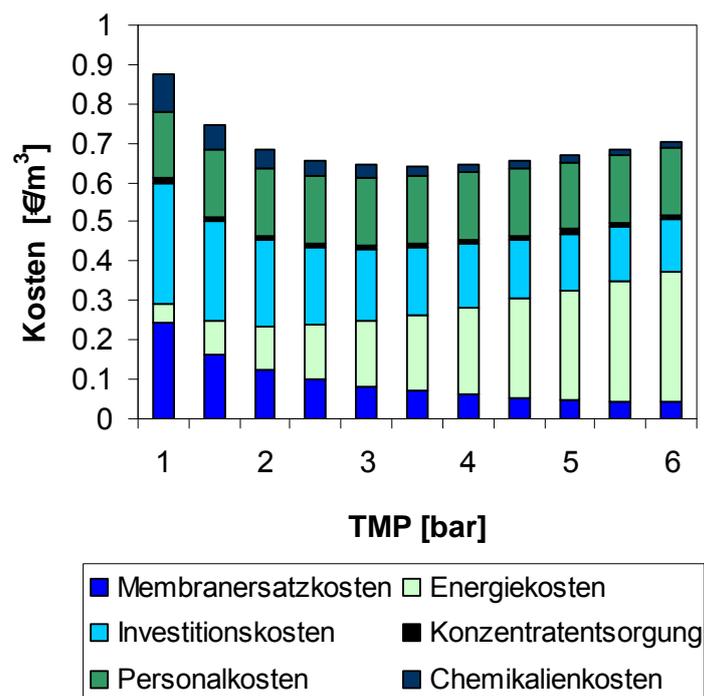


Abbildung 5.3: Kostenschätzung für den Gesamtprozess ohne zusätzliche Investitionskosten für die Kristallisation

6 Arbeitspaket 5: Auslegungsgrundsätze

Im Folgenden werden die in den einzelnen Kapiteln bereits erläuterten Auslegungsgrundsätze als solche formuliert und zusammengefasst:

Zur Auslegung der Nanofiltration ist zunächst eine Membran auszuwählen, die für das zu behandelnde Wasser und in einem möglichst großen Permeatflussbereich einen Sulfatrückhalt von über 92% aufweist. Als Beispiele für geeignete Membranen können nach den durchgeführten Untersuchungen die Membranen NF270, SR3 und TS80 genannt werden.

Vorteilhaft ist eine Membran mit einer hohen Permeabilität, so dass bei niedrigem Druck noch ein hoher Permeatfluss erreicht werden kann. Eine Membran mit einem stabilen Rückhalt zwischen 92 und 95% ist ideal, da in dem Fall die erforderliche Permeatqualität gewährleistet werden kann und gleichzeitig eine hohe Energieeffizienz vorliegt.

Es gibt Hinweise darauf, dass eine Rückspülung zu einer deutlichen Effizienzsteigerung führt. Daher wäre der Einsatz eines rückspülbaren Moduls wie das untersuchte Kapillarmodul von großem Vorteil, allerdings muss notwendigerweise ein Rückhalt größer oder gleich 92% vorliegen. Kann eine Rückspülung vorgenommen werden, erwies sich ein Rückspülintervall von 30 Minuten und 5 Minuten Rückspülzeit als praktikabel.

Die anzuwendende transmembrane Druckdifferenz darf ein gewisses Minimum nicht unterschreiten, um den erforderlichen Membranrückhalt zu gewährleisten. Um dieses untere Grenze zu bestimmen muss der Rückhalt der ausgewählten Membran in Abhängigkeit vom TMP gemessen werden. Außerdem darf die Grenze der Druckstabilität der Membran und des Moduls nicht überschritten werden. Idealerweise liegt eine Untersuchung hinsichtlich der kritischen Druckdifferenz vor, die dann unterschritten wird. Abgesehen von diesen oberen und unteren Grenzen sollte der TMP als Einflussfaktor für die Prozesskosten optimiert werden.

Um eine effektive Kristallisation zu realisieren muss ein geeignetes Reaktorkonzept entwickelt werden. Mögliche, in dieser Arbeit getestete Möglichkeiten sind ein Rührreaktor in Kombination mit einer Sedimentation oder ein Fließbettreaktor, jeweils unter kontinuierlicher Zugabe von arteigenen Impfkristallen. Die kontinuierliche Dosierung konnte mit einer Schlauchpumpe als Suspension mit einer maximalen Konzentration von 350 g/L suspendiertem Gips realisiert werden.

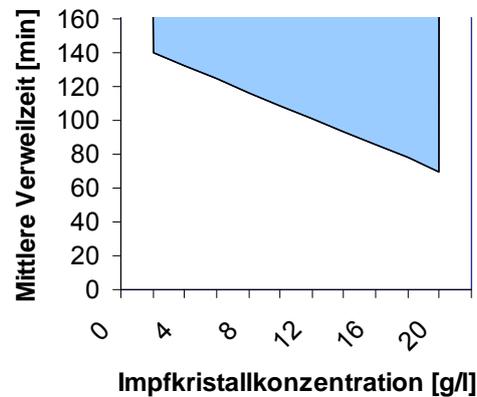


Abbildung 6.1: Effektiver Bereich für die Kombination aus Impfkristallkonzentration und mittlerer Verweilzeit

Aufgrund der Laborexperimente konnte der in Abbildung 6.1 blau markierte Bereich für die Kombination aus Impfkristallkonzentration und Verweilzeit als effektiv beurteilt werden. Da sich herausstellte, dass die Funktion Konzentrationsabnahme über Impfkristallkonzentration einen degressiven Verlauf aufwies, ist davon auszugehen, dass auch Werte unterhalb des blauen Bereiches ausreichend für einen stabilen Betrieb sind, solange man sich in dem Bereich 2 bis 20 g/L Impfkristallkonzentration befindet. Hinzu kommt, dass die auftretende Übersättigung in der direkten Prozesskombination als geringer zu erwarten ist als in den Laborversuchen angesetzt wurde, und damit die zu reduzierende Konzentrationsdifferenz geringer ist. Die in Abbildung 6.1 gezeigten Resultate sind also als sehr konservative Auslegungsgrößen zu verwenden. Die Versuche im Pilotmaßstab etwa wurden bei einer geringeren Impfkristallkonzentration erfolgreich durchgeführt (0,4 g/L Impfkristallkonzentration bei einer Verweilzeit von etwa 170 min). Eine Optimierung ist im Einzelfall durchzuführen, auch, da die Sättigungskonzentration abhängig von Fremdionen und der Ionenstärke ist.

Es ist zu beachten, dass in den hier durchgeführten Versuchen Calcium stets mindestens stöchiometrisch in dem aufkonzentrierten Grundwasser enthalten war. Ist dies in einem Anwendungsfall nicht gegeben, muss Calcium beispielsweise in Form von Kalkmilch zugegeben werden.

Außerdem ist darauf hinzuweisen, dass Impfkristalle mit der in Abbildung 3.18 dargestellten Partikelgrößenverteilung verwendet wurden. Werden wesentlich größere Impfkristalle verwendet, in die Oberfläche, an die Ionen zum Kristallwachstum adsorbieren können, kleiner, so dass mit einer größeren Verweilzeit bzw. größerer Impfkristallkonzentration gearbeitet werden muss.

Es wurde eine signifikante Temperatursensitivität des Verfahrens beobachtet. Da der Konzentrationsabbau bei einer Temperatur von 10°C im Vergleich zu 20°C wesentlich langsamer abläuft, muss die Kombination Impfkristallkonzentration und Verweilzeit etwa um den Faktor 2 zu groß dimensioniert werden, wenn Temperaturen um 10°C erwartet werden. Für noch niedrigere Temperaturen muss eine weitergehende experimentelle Auslegung vorgenommen werden.

Bei der Verwendung einer separaten Sedimentation kann mit Hilfe der Dichte und der Partikelgrößenverteilung die Sinkgeschwindigkeit und damit schließlich die erforderliche Fläche des Sedimenters berechnet werden. Im vorliegenden Fall wurden Sinkgeschwindigkeiten zwischen 0,24 und 6 mm/s abgeschätzt und damit eine benötigte Sedimentationsfläche von 0,03-0,75 m².

Für den eingesetzten Fließbettreaktor wurde eine optimale Leerrohrgeschwindigkeit von 0,55 m/s ermittelt.

In der Auslegungsrechnung (siehe Kapitel 1) wurde das erforderliche Verhältnis zwischen Retentatvolumenstrom und Permeatvolumenstrom für Anlagen mit Rezirkulationsbetrieb abgeschätzt. Je höher dieses Verhältnis ist, umso besser ist die Prävention von Gips-scaling einzuschätzen. Ein Verhältnis von 4:1 sollte nicht unterschritten werden.

Die Ergebnisse der Pilotstudie weisen deutlich daraufhin, dass eine Vorbehandlung mittels Enteisung und Entmanganisierung die Effektivität und Wirtschaftlichkeit des Prozesses deutlich verbessern wird, da die Verblockung hauptsächlich durch Eisenfouling verursacht wurde. Entsprechend den durchgeführten Versuchen wird eine chemische Reinigung mit Zitronensäure und Natronlauge im Abstand von etwa 30 Tagen empfohlen. Dabei muss der abschließende Reinigungsschritt unmittelbar vor der Wiederaufnahme der Filtration die Reinigung mit Natronlauge darstellen.

Der Einsatz von Antiscalants wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weitergehend untersucht, kann aber als Maßnahme in Erwägung gezogen werden, sollte lediglich die Nanofiltration ohne Kristallisation betrieben werden oder sollte es erforderlich sein, Scaling durch andere Komponenten als Gips (wie Kieselsäure, Calciumcarbonat oder Calciumfluorid) zu bekämpfen [Lipp et al., 2011].

7 Danksagung

Die Autoren möchten sich sehr bedanken bei der Firma Genesysro für die Unterstützung in Form der Bereitstellung der verwendeten Antiscalants sowie bei der Firma Toray für die Bereitstellung der Flachmembranen UTC 70HB und UTC 60.

Außerdem möchten die Autoren einen großen Dank aussprechen für die sehr tatkräftige Unterstützung durch die Mitarbeiter des Verbandswasserwerks Aldenhoven.

Weiterer Dank gilt Herrn Dr. Kaufmann vom DWI an der RWTH-Aachen für die Durchführung der xps-Messungen zur Oberflächenuntersuchung.

8 Literaturverzeichnis für diesen Bericht

Amathieu, L., Boistelle, R.: Crystallization of gypsum from dense suspension of hemihydrates in water. *Journal of Crystal Growth* 88 (2) (1988) 183-192

Andring, M. J., Analyzing distribution of sulfate in groundwater using chemical cross-plots and gis, the Hill Country, Texas. Geological Sciences, Jackson School of Geosciences, The University of Texas. Paper No. 13-5. 2009

Bertrand, S.; Lemaître, I.; Wittmann, E. Performance of a nanofiltration plant on hard and highly sulphated water during two years of operation. *Desalination* 113. 1997. 277-281

Giesen, ir.A, van der Molen, J.G. The Crystalactor - Waste water treatment by crystallization without waste production. DHV Water BV. Amerfoort, Februar 5, 1996

Gill, J. S., Nancollas, G. H.: The growth of gypsum crystal on barite and calcite. *Desalination* 29 (3) (1979) 247-254.

Harries, R.C.. A field trial of seeded reverse osmosis for the desalination of a scaling-type mine water. *Desalination* 56. 1985. 227-236

Heikkilä, H.; Mänttari, M.; Nyström, M.; Lindroos, M. Verfahren zur Aufreinigung von Maltose. PatentDe. DE60114048T2 06.07.2006 EP-Veröffentlichungsnr.: 0001354067

Knöller, K.; Fauville, A.; Mayer, B.; Strauch, G.; Friese, K.; Veizer, J. Sulfur cycling in an acid mining lake and its vicinity in Lusatia, Germany. *Chemical Geology* 204. 2004. 303-323

Koch, T.; Preuss, V.; Koch, R. Weitergehende Grubenwasserreinigung - Sulfatentfernung mittels Nanofiltration. *Proceeding der: 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen in Aachen, 03./31.10.2007. Aachen (ISBN 3-86130-888-6)*

Lenk, S., Wisotzky, F., Chemische Beschaffenheit und modellierte Genese von Grundwässern in Braunkohlenabraumkippen des Tagebaus Inden, *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 12. 2007. 301-313

Lipp, P., Gronki, T., Lueke, J., Lanfervoss, A., Baldauf, G., Sulphate Removal from Ground Water - a Case Study. *gwf international S1/2011 Volume 152. 2011. 46-51*

Mänttari, M.; Nyström, M.. Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science*. 170. 2000. 257-273

Mersmann, A., Kind, M., Stichlmair, J.: *Thermische Verfahrenstechnik, Grundlagen und Methoden, 2. wesentlich erweiterte und aktualisierte Auflage, Springer, Berlin, 2005*

Parkhurst, D.L., Apello, C.A.J., *User's Guide to phreeqc (version 2)- a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigations Report 99-4259, Denver, Colorado, 1999*

Samhaber, W. M., Kepler, J., *Erfahrungen und Anwendungspotential der Nanofiltration, VDI Wissensforum - Membrantechnik in der Prozessindustrie, Berlin. 2005*

Schäfer, A.I., Andritsos N., Karabelas A.J., Hoek E.M.V., Schneider R., Nyström, M., Fouling in nanofiltration. In: *Nanofiltration - principles and applications. Edited by A. I. Schäfer, A. G. Fane, T. D. Waite. 2004*

Schaep, J.; Van der Bruggen, B.; Uytterhoeven, S.; Croux, R.; Vandecasteele, C.; Wilms, D.; Van Houtte, E.; Vanlerberghe, F.. Removal of hardness from groundwater by nanofiltration. *Desalination* 219. 1998. 295-302

Stauder, S., Klinger, J., Baldauf, G., Mück, H., Einsatz der Membrantechnik zur Entsalzung eines harten, chlorid- und selenhaltigen Grundwassers, Energie/Wasser-praxis 6. 2007, 10-15

Visser, T.J.K.; Modise, S.J.; Krieg, H.M.; Keizer K.. The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration. Desalination 140. 2001. 79-86

WHO, Guideline for Drinking-Water Quality. Third Edition, World Health Organisation, Genf, 2008

9 Benötigt und eingesetzt

Für das Forschungsvorhaben wurde zur Untersuchung des Verfahrens im Pilotmaßstab als Leitungen Dritter eine Nanofiltrationsanlage gemietet. Wie im Kapitel 4 erläutert wurde diese Anlage benötigt und eingesetzt, um das Projektziel zu erreichen und die dargestellten Ergebnisse zu produzieren.

Ausgaben für Geräte über 2500 € wurden weder geplant noch getätigt.

Während des gesamten Zeitraums wurde eine wissenschaftliche Mitarbeiterin mit Ausbildung Diplom mit der Hälfte einer Vollzeitstelle eingesetzt. Es erfolgte eine Zusammenarbeit mit studentischen Hilfskräften und einer Laborantin in dem geplanten Umfang. Zur Koordination, Durchführung und Auswertung der Vielzahl an experimentellen Untersuchungen wurde die geplante Arbeitszeit vollständig benötigt.

10 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Untersuchungen im Labormaßstab waren von essentieller Bedeutung, und zwar zum Verständnis der Prozesse, zur Vorbereitung der Pilotversuche und zur Erarbeitung von Auslegungsgrundsätzen der Prozesse. Die Pilotversuche, die eine erste Umsetzung der Verfahrenskonzepte darstellt, waren in der Form notwendig, um das Projektziel zu erreichen und die Machbarkeit dieses Verfahrens zu untersuchen und eine erste Wirtschaftlichkeitsanalyse vornehmen zu können. Diese wiederum ist notwendig und angemessen, um die Machbarkeitsstudie abzuschließen. Somit waren sowohl die praktische Arbeit als auch die Analyse der Ergebnisse notwendig und angemessen.

11 Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die folgenden Punkte zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft wurden bereits durchgeführt:

- Es wurden fünf Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt (14.09.2009; 02.04.2010; 05.10.2010; 15.03.2011; 20.07.2011).
- Ergebnisse aus dem Forschungsprojekt wurden in Vorlesungsveranstaltungen für Studierende der RWTH-Aachen integriert. Ausserdem flossen Erkenntnisse in den Vortrag über Nanofiltration des 6. Hochschulkurses Membrantechnik ein, der vom 26. bis 28. Mai 2010 in Aachen vom Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik in Aachen organisiert wurde. Das Ziel dieses Membrankurses ist es, interessierten Vertretern unterschiedlicher Industriezweige ein Basiswissen über Membran-technik zu vermitteln.
- Es wurden zwei Präsentationen auf Konferenzen gehalten:
 - 28. Dechema-Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet Jahrestagung 2010 (mit Kurz-Veröffentlichung in Chemie-Ingenieur-Technik)
 - 6th IWA Membrane Technology Conference 2011 (mit Kurz-Veröffentlichung im Proceeding)
- Es wurde eine Posterpräsentation auf dem 13. Aachener Membran Kolloquium, 27. und 28. Oktober 2010 in Aachen gehalten mit einer Veröffentlichung im Tagungsband.
- In Kontakt mit zwei Firmen fand ein Ergebnistransfer in die jeweiligen Firmen statt.

Geplant ist des Weiteren die Veröffentlichung der Ergebnisse in einem internationalen Journal.

12 Veröffentlichungen

C. Niewersch, L.Q.T. Nguyen, T. Melin:

Nanofiltration zur Sulfatelimination aus Grundwasser im Einflussgebiet des Rheninschen Braunkohlereviere

ProcessNet-Jahrestagung, Aachen (Chemie-Ingenieur-Technik), 21-23.09.2010

C. Niewersch, L.Q.T. Nguyen, T. Melin:

Nanofiltration of groundwater with high sulfate concentrations - integrated concentrate treatment

13th Aachener Membran Kolloquium, Aachen, 27-28 October 2010

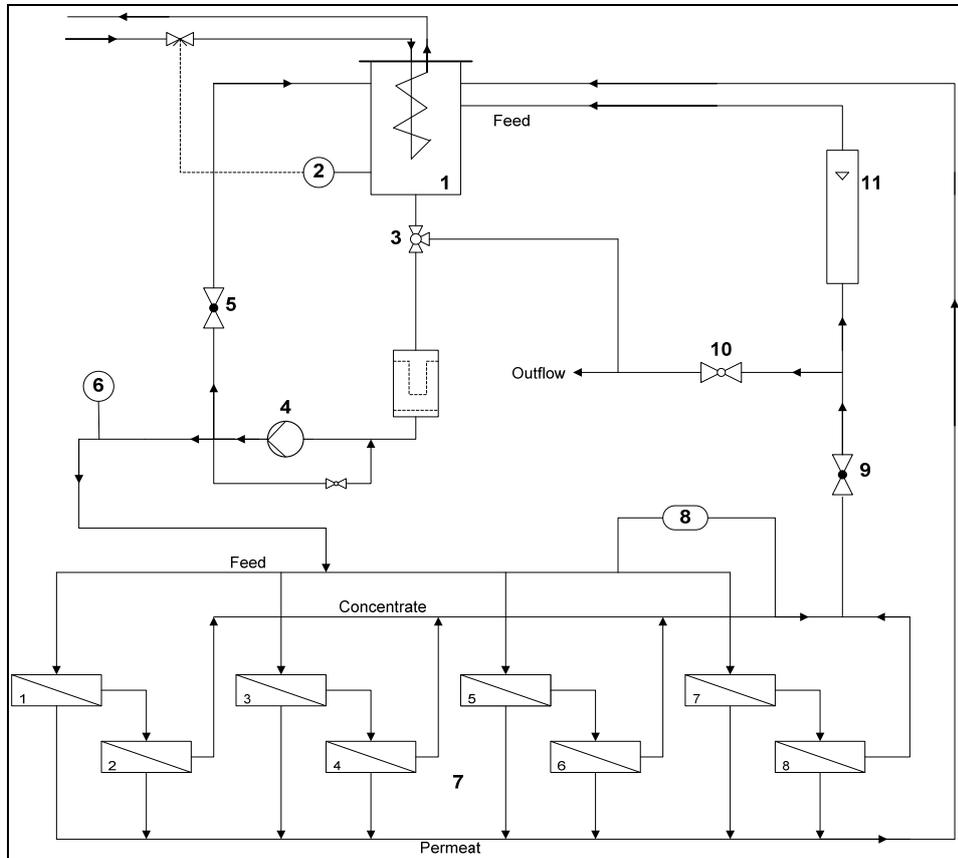
C. Niewersch, B. Zayat-Vogel, T. Melin, M. Wessling:

Nanofiltration for sulfate elimination in groundwater affected by open coal mining

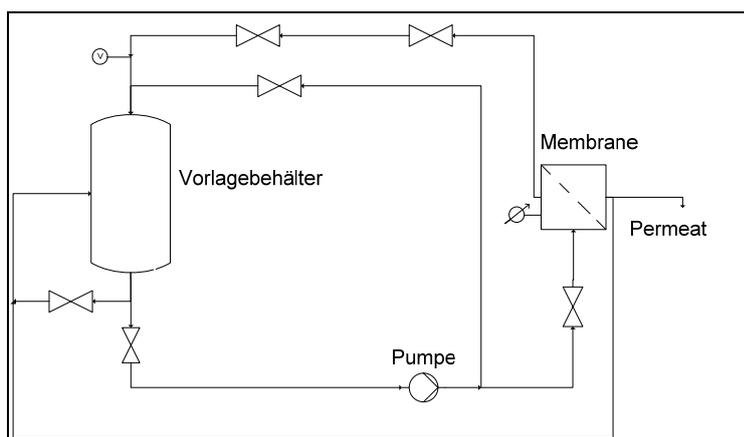
6th IWA Membrane Technology Conference, Aachen, 4-7 October 2011

13 Anhang

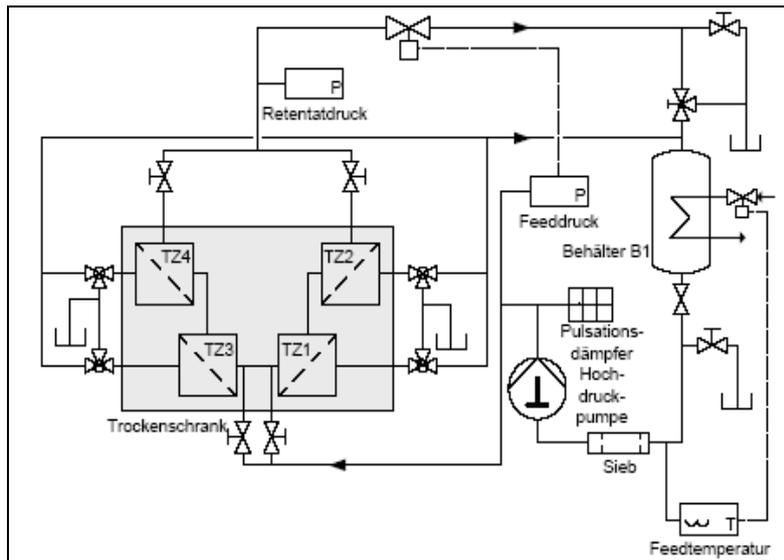
A1: Schaltbilder der verwendeten Cross-Flow-Anlagen



A1.1: Für das Membranscreening verwendete Cross-Flow-Anlage mit acht Radialtestzellen (jeweils zwei in Reihe geschaltet, so dass es vier parallele Stränge gibt)

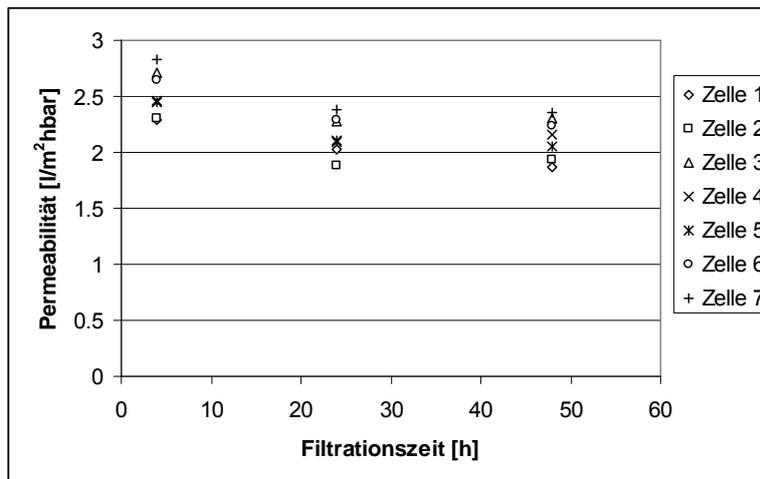


A1.2: Für die Untersuchung des Kapillarmoduls verwendete Membrantestanlage

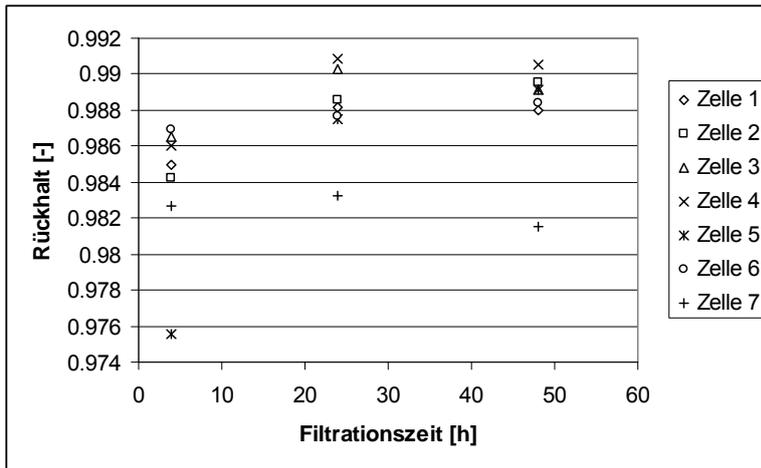


A1.3: Für die Parameterstudie verwendete Cross-Flow-Anlage mit zwei Radialtestzellen (jeweils zwei in Reihe geschaltet, so dass es zwei parallele Stränge gibt)

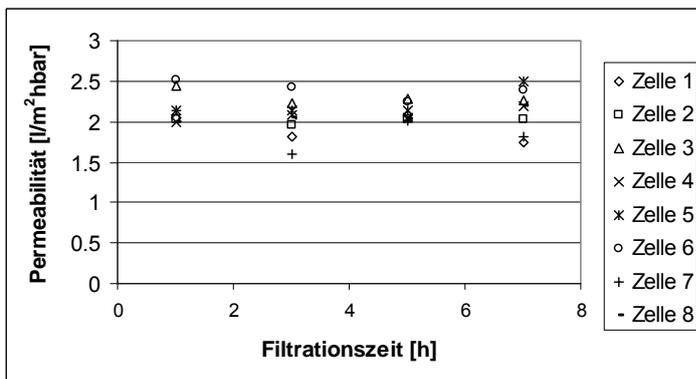
A2: Untersuchung der Erreichung von stationären Bedingungen



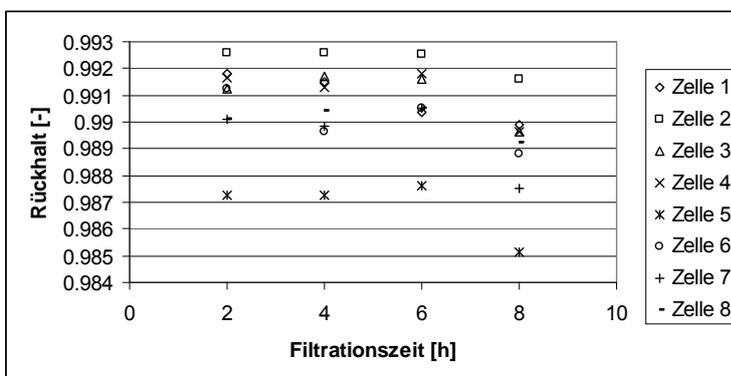
A2.1: Erreichen eines stationären Zustandes bei Verwendung der Cross-Flow-Anlage mit 8 Testzellen mit Permeabilität bezogen auf den Betriebsdruck als Kriterium (Versuchsdurchführung: Grundwasserprobe Brunnen 3 1:1 mit deionisiertem Wasser verdünnt, 4,2 bar transmembrane Druckdifferenz, 440 l/min, 20°C, Membran NF90)



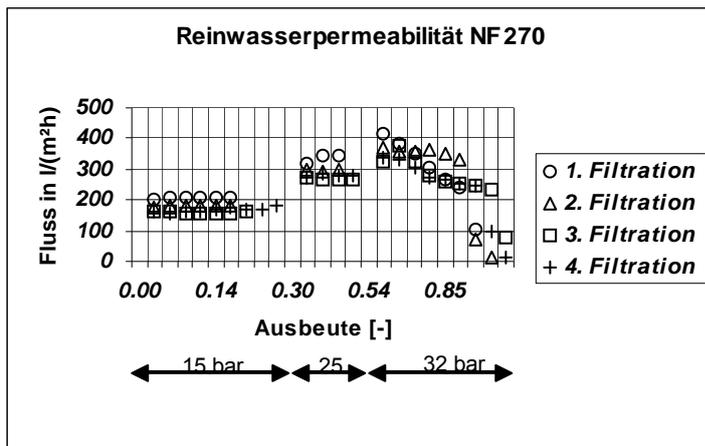
A2.2: Erreichen eines stationären Zustandes bei Verwendung der Cross-Flow-Anlage mit 8 Testzellen mit Sulfatrückhalt als Kriterium (Versuchsdurchführung: Grundwasserprobe Brunnen 3 1:1 mit deionisiertem Wasser verdünnt, 4,2 bar transmembrane Druckdifferenz, 440 l/min, 20°C, Membran NF90)



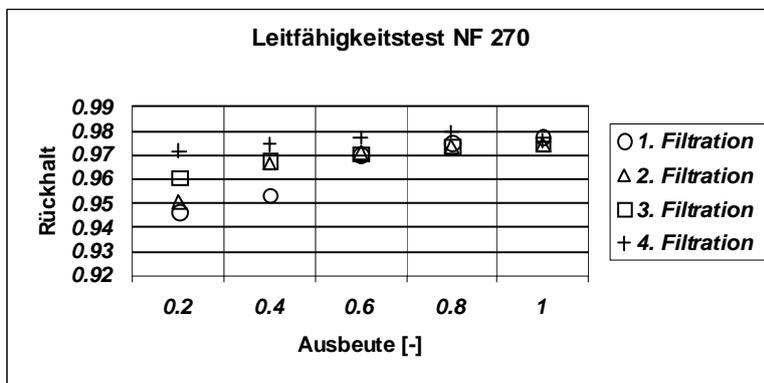
A2.3: Stationarität für die Probennahme mit der Permeabilität bezogen auf den Betriebsdruck als Kriterium (Versuchsdurchführung: Grundwasserprobe Brunnen 3 1:1 mit deionisiertem Wasser verdünnt, 4,2 bar transmembrane Druckdifferenz, 440 l/min, 20°C, Membran NF90, Cross-Flow-Anlage mit 8 Testzellen)



A2.4: Stationarität für Probennahme mit dem Sulfatrückhalt als Kriterium (Versuchsdurchführung: Grundwasserprobe Brunnen 3 1:1 mit deionisiertem Wasser verdünnt, 4,2 bar transmembrane Druckdifferenz, 440 l/min, 20°C, Membran NF90, Cross-Flow-Anlage mit 8 Testzellen)



A2.5: Erreichen eines stationären Zustandes bei Verwendung der Rührzelle mit VE-Wasser-Fluss als Kriterium (Membran NF270, 20°C)



A2.6: Erreichen eines stationären Zustandes bei Verwendung der Rührzelle mit Magnesiumsulfatrückhalt als Kriterium (2 g/l MgSO₄ in VE-Wasser, Membran NF270, 20°C)