

Behandlung von Membrankonzentraten mittels induzierter Fällung: Phosphatentfernung und Verringerung des Scaling-Potenzials

Projektarbeit

Technische Universität Berlin
Fakultät für Prozesswissenschaften
Institut für Technischen Umweltschutz
Fachgebiet Wasserreinhaltung

David Warschke, 217089

Betreuung:
Dipl.-Ing. Alexander Sperlich, TU Berlin
Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel, TU Berlin

Berlin, November 2008

Zusammenfassung

Beim Einsatz von Hochdruckmembranprozessen (RO, NF) zur Aufbereitung brackiger Wasser und behandelter kommunaler Abwässer entstehen Konzentrate, die hohe Salz- und Phosphatkonzentrationen aufweisen. Die Entsorgung dieser Konzentrate erfolgt im Inland meist durch Einleitung in Oberflächengewässer. Die eutrophierende Wirkung des Phosphates und die hohen Salzkonzentrationen bewirken jedoch eine Beeinträchtigung der Gewässerökologie wenn keine ausreichende Verdünnung der Konzentrate durch das Gewässer gegeben ist. Daher verbieten sich Konzentrateinleitungen in kleine bis mittlere Wasserkörper. Alternativ können zur Konzentratentsorgung Zero Liquid Discharge (ZLD)-Verfahren genutzt werden, die Konzentratströme durch Verdunstung einengen bis die gelösten Salze als Feststoffe vorliegen und eine Einleitung entfällt. Um ZLD-Verfahren wirtschaftlich einsetzen zu können, müssen die Konzentratströme minimiert werden, da die Wasserverdunstung ein energieintensiver Prozess ist. Dies erfordert die Steigerung der Ausbeute von Membranprozessen, der jedoch durch das Auftreten von Membranscaling enge Grenzen gesetzt sind.

Mit der vorliegenden Untersuchung wurden zwei Ziele verfolgt: Erstens wurde eine Verbesserung der Konzentratqualität durch die Entfernung von Phosphat angestrebt, um eine Einleitung in Gewässer zu ermöglichen. Zweitens sollte eine Steigerung der Ausbeute bei der Membranfiltration erreicht werden, um das Volumen der Konzentratströme zu minimieren. Beide Ziele sollten durch Fällung von Hydroxylapatit zur Phosphatentfernung und Calciumcarbonat zur Verminderung des Scaling-Potenzials erreicht werden.

Zur Herstellung eines NF-Konzentrates wurde gefilterter Klarlauf des Klärwerkes Berlin-Ruhleben mit einer NF-Anlage im Versuchsmaßstab bei einer Ausbeute von 80 % aufkonzentriert. Eine Konzentratprobe einer RO-Filtration von gefiltertem Klarlauf wurde aus dem Klärwerk Wulpen (Belgien) bezogen. Die Konzentrate wiesen Phosphatkonzentrationen von 1,3 mgP/L auf und waren aufgrund hoher Calciumkonzentrationen (350 mg/L) hinsichtlich Calciumcarbonat und Hydroxylapatit übersättigt. Aufgrund kinetischer Hemmung traten jedoch keine Ausfällungen aus den Konzentraten auf.

Durch Zugabe von Calcit-Kristallisationskeimen zu den Konzentraten wurde die Möglichkeit untersucht, das Ausfallen von Calciumcarbonat zu katalysieren. Eine Verringerung der Calcium- und Phosphatkonzentrationen konnte beobachtet werden, jedoch erfolgte die Kristallisation von Calciumcarbonat an den Kristallisationskeimen sehr langsam. Vermutlich wurde die Kristallisation durch die hohen DOC- und Phosphatkonzentrationen der Konzentrate gestört.

Die chemische Fällung der Konzentrate mit NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bewirkte eine sehr gute

Phosphatentfernung sowie eine schnelle und weitgehende Enthärtung. Bei der Zugabe unterschiedlicher Mengen an NaOH konnten 92-96 % der Calciumionen, 49-67 % des anorganischen Kohlenstoffes (TIC) und 91-99 % des Phosphates entfernt werden. Die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bewirkte die Entfernung von 67-84 % der Calciumionen, 73-97 % des TIC und 99-100 % des Phosphates. Phosphatrestkonzentrationen von unter $25 \mu\text{g P/L}$ konnten in den Konzentraten durch die chemische Fällung erreicht werden.

Die Enthärtung verringerte das Scaling-Potenzial der Konzentrate und ermöglichte so ein weiteres Einengen der Konzentrate. Durch Modellieren eines sekundären Membranprozesses wurde berechnet, welche Ausbeutesteigerung ohne das Auftreten von Membranscaling erreichbar wäre. Es ergaben sich Gesamtausbeuten von bis zu 98,6 %.

Abstract

The application of high pressure membrane filtration processes (NF, RO) for the treatment of brackish water and tertiary effluent generates concentrates with high salinity and high phosphate concentrations. Discharging concentrate streams into surface water bodies is a disposal method frequently practiced for inland desalination processes. However, the eutrophication potential of phosphate and the high salinity cause a degradation of receiving surface water bodies if a sufficient dilution of the concentrates is not achieved. Therefore, the discharge of concentrate streams into small to medium-sized water bodies is not a viable disposal option. An alternative is the employment of zero liquid discharge (ZLD)-processes as a disposal concept. ZLD-techniques narrow concentrate streams by evaporating water until a solid waste is produced and liquid discharges are avoided. Since the evaporation of water is a highly energy consuming process, concentrate streams have to be minimized in order to apply ZLD-processes economically. This requires an increase in the water conversion factor (WCF) of the membrane process which, however, is limited due to the formation of membrane scaling.

In this study two objectives were pursued: First, an improvement of the concentrate quality through the removal of phosphate was sought to allow for discharging concentrates into water bodies. Second, an increase in the WCF of the membrane filtration should be realized to reduce the volume of concentrate streams. Both objectives were tackled by inducing the precipitation of hydroxyapatite and calcium carbonate to remove phosphate and reduce the scaling potential, respectively.

For the production of NF concentrate, tertiary effluent from a wastewater treatment plant (Berlin-Ruhleben) was filtered by a NF pilot plant using a WCF of 0.8. A concentrate sample of a RO filtration process of tertiary effluent was obtained from the wastewater treatment plant Wulpen (Belgium). The concentrates showed phosphate concentrations of 1.3 mg P/L and were supersaturated with respect to hydroxyapatite and calcium carbonate due to high calcium concentrations (350 mg/L). However, no precipitation occurred due to kinetic inhibition.

By adding calcit seeding crystals to the concentrates the removal potential of induced precipitation of calcium carbonate was investigated. A decrease in the concentrations of calcium and phosphate was observed. The crystallization of calcium carbonate onto the seeding crystals, however, occurred very slowly. Presumably the high DOC- and phosphate concentrations in the concentrates interfered with the crystallisation reaction.

Treating the concentrates with precipitants (NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) resulted in excellent phosphate removal as well as extensive softening. Adding NaOH resulted in a decrease in the

calcium-, TIC- and phosphate concentrations of 92-96 %, 49-67 % and 91-99 %, respectively. Using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ caused a decrease in the calcium-, TIC- and phosphate concentrations of 67-84 %, 73-97 % and 99-100 %, respectively. Residual phosphate concentrations of less than 25 $\mu\text{gP/L}$ were reached in the concentrates after softening.

Due to softening the scaling potential of the concentrates was reduced, facilitating a further recovery increase. By modeling a secondary membrane filtration process, the possible recovery increase without the occurrence of scaling was calculated. Total WCFs of up to 98,6 % were projected.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergrund und Problemstellung	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Umkehrosmose (RO) und Nanofiltration (NF)	3
2.1.1	Bedeutung und Verwendung	3
2.1.2	Funktionsprinzip	4
2.1.3	Trennverhalten und Stofftransport	4
2.1.4	Konzentrationspolarisation	6
2.2	Fällung	8
2.2.1	Bedeutung und Verwendung	8
2.2.2	Thermodynamisches Gleichgewicht	9
2.2.3	Kinetik	10
2.2.4	Chemische Fällung	12
2.2.5	Fällung an Fremdoberflächen	13
2.3	Entsorgung von Membrankonzentraten	14
2.3.1	Entsorgung durch Einleitung	14
2.3.2	Zero Liquid Discharge	15
3	Material und Methoden	19
3.1	Calcit	19
3.2	Fällmittel	19
3.3	Nanofiltration und NF-Konzentrat	19
3.4	RO-Konzentrat	20
3.5	Fällungsversuche	21
3.6	Filtrationsversuche	21
4	Ergebnisse und Diskussion	23
4.1	Aufkonzentrierung des Klarlaufes	23
4.2	Fällungsversuche	24
4.2.1	Fällung mit Calcit-Kristallisationskeimen	24

4.2.2	Fällung mit Calcit-Kristallisationskeimen und Natronlauge bzw. Calciumhydroxid	26
4.2.3	Fällung mit Natronlauge und Calciumhydroxid	26
4.3	Abschätzung der Ausbeutesteigerung durch einen sekundären Membranprozess	31
4.4	Filtrationsversuche	33
5	Fazit und Ausblick	35
5.1	Fazit	35
5.2	Ausblick	36
	Abbildungsverzeichnis	37
	Tabellenverzeichnis	39
A	Analytik	41
A.1	Kationen	41
A.2	Anionen	41
A.3	Phosphat	41
A.4	DOC, TIC	41
A.5	pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperatur	42
B	Konzentrate	43
B.1	Chemische Zusammensetzung des RO- und NF-Konzentrates	43
B.2	Berechnung des Rückhaltes der NF	44
C	Fällung	45
D	ZLD	46
E	Berechnung der Gesamtausbeute	47
E.1	Herleitung der verwendeten Formeln	47
E.2	Beispielrechnung zur Ermittlung der Gesamtausbeute	48

Symbole

Abkürzungen

DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon)
NF	Nanofiltration
RO	Umkehrosmose (Reverse Osmosis)
SI	Sättigungsindex
TDS	Gesamtgehalt gelöster Salze (Total Dissolved Solids)
TIC	anorganischer Kohlenstoff (Total Inorganic Carbon)
ZLD	Zero Liquid Discharge

Formelzeichen

A	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	Membrankonstante für den Wasserfluss
B	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	Membrankonstante für den Salzfluss
c	$mg\ L^{-1}$	Konzentration
C_T	$mg\ L^{-1}$	Konzentration des anorganischen Kohlenstoffes
D	$m^2\ s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
d_h	m	hydraulischer Durchmesser
E_A	J	Aktivierungsenergie
IP	$mol^2\ L^{-2}$	Ionenprodukt
J	$L\ m^{-2}\ h^{-1}$	Permeatfluss durch die Membran
k	$m\ s^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient
K_S	$mol^2\ L^{-2}$	Löslichkeitsprodukt
\dot{m}_W''	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	Wasserfluss durch die Membran
\dot{m}_S	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	Salzfluss durch die Membran
p	bar	Druck
R^*	$bar\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}$	universelle Gaskonstante
R	1	Rückhalt
Re	1	Reynoldszahl
Sh	1	Sherwoodzahl
Sc	1	Schmidtzahl
T	K	Temperatur

v	$m s^{-1}$	Überströmgeschwindigkeit
V_m	$L mol^{-1}$	Molvolumen des Wassers
\dot{V}_P	$L h^{-1}, ml min^{-1}$	Permeatvolumenstrom
\dot{V}_F	$L h^{-1}, ml min^{-1}$	Feedvolumenstrom
$w_{S,F}$	1	Massenanteil des Salzes im Feed
$w_{S,P}$	1	Massenanteil des Salzes im Permeat
WCF	1	Water Conversion Factor, Ausbeute
x	m	Entfernung zur Membranoberfläche
α	1	Dissoziationsgrad
χ_w	1	Stoffmengenanteil des Wassers
ΔG	J	Enthalpieänderung
Δp	bar	transmembrane Druckdifferenz
δ	μm	Grenzschichtdicke
Π	bar	osmotischer Druck
ν	$m^2 s^{-1}$	kinematische Viskosität
σ	$mS cm^{-1}$	elektrische Leitfähigkeit

Indizes

B	Kernströmung
F	Feed
K	Konzentrat
M	Membran
P	Permeat

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Hintergrund und Problemstellung

Bevölkerungswachstum, wachsender Pro-Kopf-Wasserverbrauch und die Verschmutzung von Wasserressourcen verursachen insbesondere in ariden Regionen einen Mangel an zur Trinkwasserbereitstellung geeigneten Rohwässern [Hamdy u. a., 2003; Hanak, 2007]. Als Folge dessen werden in diesen Regionen zunehmend brackige Wässer zur Trinkwasseraufbereitung genutzt. Auch die Wiederverwendung kommunaler Abwässer kommt als Maßnahme zur Überwindung von Wasserknappheit in Frage und wird vielerorts gezielt zur Grundwasseranreicherung eingesetzt. Sowohl bei der Entsalzung von Brackwässern als auch bei der Abwasserwiederverwendung kommen Hochdruckmembranprozesse zum Einsatz [Van Houtte und Verbauwhede, 2008; Mills und Watson, 1994; Redondo, 2001]. Diese erzeugen neben einem gereinigten Produktwasserstrom immer auch einen Konzentratstrom, der die aus dem Rohwasser abgetrennten Stoffe enthält. Bei der Brackwasserentsalzung und der Abwasserbehandlung entstehen Konzentrate mit hohen Salz- und Phosphatkonzentrationen. Die Entsorgung dieser Konzentrate erfolgt im Inland meist durch Einleitung in Oberflächengewässer und Kläranlagen oder durch Tiefenverpressung in den Untergrund. Beim Einleiten der Konzentrate in Gewässer, die keine ausreichende Verdünnung der Konzentrate bewirken, kommt es aufgrund hoher Phosphat- und Salzkonzentrationen zur Gewässereutrophierung bzw. zu einer generellen Beeinträchtigung der Gewässerökologie. Sind geeignete Gewässer oder geologische Formationen nicht vorhanden bzw. ist deren Nutzung zur Konzentratentsorgung aufgrund gesetzlicher Bestimmungen eingeschränkt oder untersagt, kann ein Membranprozess nicht realisiert werden [Nederlof und Hoogendoorn, 2005; Pontius u. a., 1996].

Alternativen zu den erwähnten Entsorgungsmöglichkeiten sind Entsorgungsverfahren, die durch Verdunsten des Konzentrates einen Feststoff erzeugen, wodurch das Einleiten von Konzentratabwässern in die Umwelt entfällt. Diese Verfahren werden unter der Bezeichnung Zero Liquid Discharge (ZLD) zusammengefasst. Aufgrund ihres meist hohen Energieeinsatzes zur Wasserverdunstung sind sie jedoch kaum wirtschaftlich einsetzbar.

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollen durch die Behandlung von Membrankonzentraten zwei Ziele erreicht werden: Erstens soll zur Verbesserung der Einleitequalität der Konzentrate eine möglichst weitgehende Entfernung des gelösten Phosphates erfolgen. Die Steigerung der Ausbeute von Membranprozessen ist das zweite Ziel. Durch die damit verbundene Verkleinerung des Konzentratstromes können kostengünstigere ZLD-Verfahren realisiert werden, da weniger Energie zur Wasserverdunstung aufzuwenden ist. Beide Ziele sollen durch Fällung, chemisch oder durch Kristallisationskeime induziert, erreicht werden.

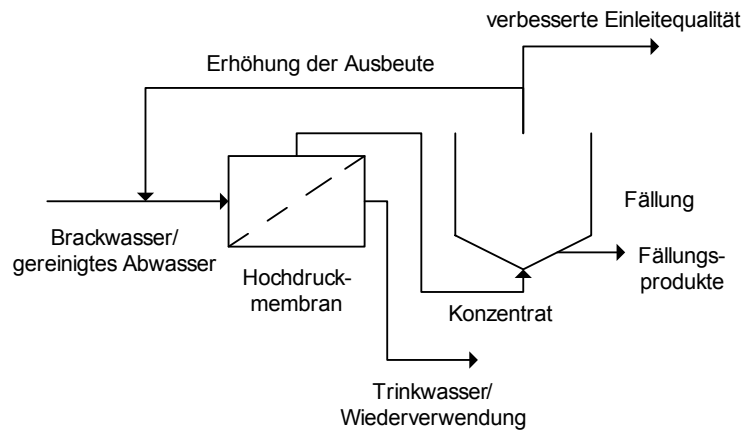


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Ziele bei der Fällung von Membrankonzentraten

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Umkehrosmose (RO) und Nanofiltration (NF)

2.1.1 Bedeutung und Verwendung

Membranverfahren lassen sich zur Trennung von fluiden Stoffgemischen verwenden. Im Bereich der Wasseraufbereitung werden v.a. druckgetriebene Membranprozesse angewendet. Man unterscheidet dabei zwischen den Prozessen der Mikro und Ultrafiltration, die zur Partikelentfernung eingesetzt und bei kleinen Drücken (1-10 bar) betrieben werden und den Hochdruckmembranverfahren NF und RO, die bei höheren Drücken (5-85 bar) gelöste Stoffe aus zu behandelnden Wässern abtrennen [Melin und Rautenbach, 2007; MWH, 2005].

Die Entwicklung von RO-Membranen begann Ende der 50er-Jahre in den USA, wo diese zur Entsalzung von Meer- und Brackwasser eingesetzt wurden. Mitte der 80er-Jahre wurden NF-Membranen kommerziell eingeführt, deren Name aus der Porengröße (10^{-9} m) ihres Materials abgeleitet ist. Aufgrund ihrer Materialeigenschaften, ihres Trennverhaltens (siehe Abschnitt 2.1.3) und ihrer im Vergleich zu RO-Membranen niedrigeren Betriebsdrücke (5-30 bar) nehmen NF-Membranen in der Literatur eine Grenzstellung zwischen RO- und Ultrafiltrationsmembranen ein [Melin und Rautenbach, 2007]. Als Anwendungsbereiche der NF sind die Enthärtung und die Entfernung von Huminstoffen aus belasteten Rohwässern zu nennen. Hochdruckmembranprozesse kommen außerdem auch bei der Wiederverwendung kommunaler Abwässer zum Einsatz, wo sie als zusätzliche Reinigungsstufe nach Kläranlagen eingesetzt werden und so behandeltes Wasser zur künstlichen Grundwasseranreicherung verwendet wird [Van Houtte und Verbauwhede, 2008; Mills und Watson, 1994].

Global betrachtet beträgt der Anteil der Hochdruckmembranverfahren an der Trinkwasserproduktion weniger als einen Prozent [Colley u. a., 2006]. Jedoch wird in den kommenden Jahren aufgrund von Bevölkerungswachstum und zunehmender Verknappung von Süßwasserressourcen in ariden Gebieten mit einer erheblichen Steigerung der Kapazitäten zur Brack- und Meerwasserentsalzung gerechnet [Fritzmann u. a., 2007; Bremere u. a., 2001].

2.1.2 Funktionsprinzip

Unter Membranen versteht man Strukturen, die für mindestens eine Komponente einer angrenzenden fluiden Mischphase permeabel, für andere Komponenten jedoch nahezu undurchlässig sind. Die Wirkungsweise von Membranverfahren beruht auf dem Vorhandensein unterschiedlicher chemischer Potentiale der zu trennenden Stoffe in den Fluidphasen auf beiden Seiten einer Membran. Als Folge dieser Potenzialunterschiede erfolgen entsprechende Stoffströme durch die Membran bis das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Phasen erreicht ist. Trennt z.B. eine semipermeable Membran (durchlässig für das Lösungsmittel, z.B. Wasser aber undurchlässig für das Salz) zwei Salzlösungen unterschiedlicher Konzentration bei gleichem Druck, so erfolgt ein Lösemittelfluß von der geringer zur höher konzentrierten Salzlösung bis die Salzkonzentration und somit das chemische Potential auf beiden Seiten der Membran gleich ist. Dieser Lösemittelfluß tritt auch bei Druckunterschieden zwischen den beiden Membranseiten auf, solange der Druckunterschied zwischen der konzentrierten und der verdünnten Seite nicht größer als die Differenz des osmotischen Druckes ($\Delta\Pi$) beider Seiten ist. Der osmotische Druck einer Lösung ist durch Gleichung (2.1) definiert.

$$\Pi = -\frac{R^*T}{V_m} \ln(\chi_w) \quad (2.1)$$

V_m ist das Molvolumen des Wassers, χ_w ist der Stoffmengenanteil des Wassers und R^* bzw. T stehen für die allgemeine Gaskonstante bzw. die Temperatur. Beim Einsatz des Verfahrens der Umkehrosmose wird durch das Aufprägen eines Druckes größer als $\Delta\Pi$ auf der Konzentratseite der Lösemittelfluß umgekehrt. Somit wird aus einer zu behandelnden Lösung (Feed) reines Lösemittel (Permeat) gewonnen und ein Konzentrat (Retentat) erzeugt.

Wichtige Größen beim Betrieb von Membranprozessen sind der Rückhalt (R) und die Ausbeute (Water Conversion Factor, WCF). In Gleichung (2.2) ist R der Anteil einer Komponente, der durch die Membran zurückgehalten wird und im Konzentrat verbleibt und c_P bzw. c_F sind die Konzentrationen dieser Komponente im Permeat bzw. in der Feedlösung. Der WCF gibt an, welcher Anteil des Feedstromes als Permeat gewonnen wird und berechnet sich aus dem Verhältnis des Permeat- (\dot{V}_P) und des Feedvolumenstromes (\dot{V}_F) (2.3).

$$R = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (2.2)$$

$$WCF = \frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_F} \quad (2.3)$$

2.1.3 Trennverhalten und Stofftransport

Typische RO-Membranen weisen hohe Salzurückhalte auf und trennen organische Stoffe mit einem Molekulargewicht von über 150 g/mol vollständig ab. Im Gegensatz dazu werden organische Stoffe von NF-Membranen erst ab einem Molekulargewicht von über 200 g/mol nennenswert zurückgehalten [Melin und Rautenbach, 2007]. Salze mit einwertigen Anionen können NF-Membranen nahezu ungehindert passieren, während Salze mit mehrwertigen Anionen zurückgehalten werden. Begründet ist diese Ionenselektivität durch negative Ladungsgruppen

auf und in NF-Membranen, die mehrwertige Anionen an der Permeation durch elektrostatische Wechselwirkungen hindern [Melin und Rautenbach, 2007]. Der Rückhalt für Anionen nimmt in der Reihenfolge NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} zu. Für Kationen wächst der Rückhalt in der Reihenfolge K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} [Melin und Rautenbach, 2007; Baker, 2004]. Bei der NF sind im Vergleich zur RO wesentlich kleinere Drücke nötig, um gleiche Permeatflüsse zu erreichen.

Die bei RO und NF eingesetzten Membranen sind überwiegend aus mehreren Schichten unterschiedlicher Materialien zusammengesetzt, was als Composite-Bauweise bezeichnet wird. Die eigentliche Stofftrennung erfolgt in der aktiven Membranschicht, die aus einem Polymerfilm von 0,3-3 μm Dicke besteht. Diese ist mit einer mikroporösen Stützschiicht aus Polysulfon und einer Vliesschiicht unterlegt, um die Stabilität der Membran zu gewährleisten. Durch die Wahl verschiedener Materialien lassen sich die Eigenschaften der einzelnen Schichten unabhängig voneinander optimieren [Petersen, 1993].

Lösungsdiffusionsmodell

Der Stofftransport in RO-Membranen kann durch das Lösungsdiffusionsmodell beschrieben werden, dem folgende Annahmen zugrunde liegen [Melin und Rautenbach, 2007; Wijmans und Baker, 1995; Fritzmann u. a., 2007]:

- Die aktive Membranschicht wird als Kontinuum aufgefasst (porenfreie Membran).
- An den Phasengrenzen zwischen Feed- bzw. Permeatphase und Membranoberfläche herrscht chemisches Gleichgewicht.
- Der Druck in der Membran ist konstant und entspricht dem Feeddruck. Der Stofftransport resultiert allein aus dem Konzentrationsgradienten.
- Die permeierenden Stoffströme beeinflussen einander nicht.

Nach dem diffusiven Transport der Komponenten der Feedphase an die Membranoberfläche erfolgt eine selektive Lösung der Komponenten in der Membran. Diese werden diffusiv durch die aktive Membranschicht transportiert, desorbieren auf der Permeatseite der Membran und gelangen durch Diffusion in den Kern der Permeatströmung. Zur Berechnung der Stoffströme von Wasser und Salz und des Rückhaltes bei der RO-Filtration von verdünnten Salzlösungen lassen sich die Gleichungen (2.4) - (2.6) verwenden [Melin und Rautenbach, 2007].

$$\dot{m}_W'' = A(\Delta p - \Delta\Pi) \quad (2.4)$$

$$\dot{m}_S'' = B(w_{S,F} - w_{S,P}) \quad (2.5)$$

$$R = \left(1 + \frac{B}{A(\Delta p - \Delta\Pi)}\right)^{-1} \quad (2.6)$$

Darin sind \dot{m}_W'' und \dot{m}_S'' die Wasser- bzw. Salzflüsse durch die Membran, A und B die Permeabilitätskonstanten der Membran für den Wasser- bzw. Salzfluss, Δp die Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite (transmembrane Druckdifferenz) und $w_{S,F}$ und $w_{S,P}$ die

Massenanteile des Salzes in der Feed- bzw. Permeatphase. Die Permeabilitätskonstanten sind vom Diffusionskoeffizienten der jeweils permeierenden Komponente und der Dicke der aktiven Membranschicht abhängig und werden in der Praxis experimentell bestimmt. Da die Salz- und Wasserflüsse entkoppelt sind, läßt sich durch eine Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz der Wasserfluss erhöhen, während der Salzfluss konstant bleibt, da er nicht vom angelegten Druck abhängig ist. Daher steigt der Rückhalt mit wachsender Druckdifferenz asymptotisch bis auf 100 % an. Des Weiteren ist gemäß Gleichung (2.6) der Salzurückhalt für einen konstanten transmembranen Fluss konzentrationsunabhängig.

Erweiterte Nernst-Planck-Gleichung

Der Stofftransport von ionogenen Lösungen in NF-Membranen kann nicht durch das Lösungsdiffusionsmodell beschrieben werden. Die in den Poren der Membran stattfindende Überlagerung von diffusivem und konvektivem Stofftransport, der Donnan-Effekt und die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der mit Oberflächenladungen versehenen Membranmatrix und den Ionen der Lösung bewirken einen veränderten Stofftransport im Vergleich zum Lösungsdiffusionsmodell. In der Theorie wird der Stofftransport in NF-Membranen durch die erweiterte Nernst-Planck-Gleichung beschrieben, wobei der praktische Nutzen dieser Gleichung aufgrund ihrer Komplexität gering ist. Sie dient eher dem qualitativen Verständnis der ablaufenden Transportvorgänge als zur Berechnung von Membrancharakteristiken [Melin und Rautenbach, 2007]. Für NF-Membranen sind folgende Eigenschaften hinsichtlich ihres Trennverhaltens typisch [Schneider, 1994]: Bei wachsender transmembraner Druckdifferenz ist ein asymptotischer Anstieg des Rückhalts zu beobachten. Im Gegensatz zur RO strebt der Rückhalt einem Grenzwert entgegen, der von der Salzkonzentration im Feed abhängig ist und für Salze mit einwertigen Ionen deutlich unter 100 % liegt. Bei der NF sind Salz- und Lösemittelfluss aufgrund des konvektiven Anteils am Stofftransport nicht entkoppelt, d.h. eine Steigerung des Feeddruckes bewirkt nicht nur eine Vergrößerung des Lösemittelflusses sondern auch eine Zunahme des Salzflusses. Bei konstantem transmembranem Druck sinkt der Rückhalt mit steigender Konzentration des Salzes, da die negativen Ladungsgruppen in der Membran bei hohen Salzkonzentrationen zunehmend durch Gegenionen abgeschirmt werden. Dadurch werden mehr Anionen durch die Membranporen transportiert. Bei Feedlösungen mit ein- und mehrwertigen Anionen sinkt der Rückhalt für das einwertige Anion mit steigender Konzentration des mehrwertigen Anions, wenn die vorhandenen Kationen die Membran in ausreichendem Maße permeieren können, wie dies für einwertige Kationen der Fall ist. Durch den hohen Rückhalt mehrwertiger Anionen müssen einwertige Anionen verstärkt die Membran passieren, um den Ladungsausgleich auf beiden Seiten der Membran zu gewährleisten. Dies wird als Donnan-Effekt bezeichnet und kann zu einem negativen Rückhalt für einwertige Anionen führen [Melin und Rautenbach, 2007].

2.1.4 Konzentrationspolarisation

Durch die Eigenschaft der RO- und NF-Membranen für Wasser permeabel und für andere Komponenten einer Lösung weniger permeabel oder nahezu impermeabel zu sein, ergeben sich in unmittelbarer Nähe zur Membranoberfläche auf der Feedseite unterschiedliche Kon-

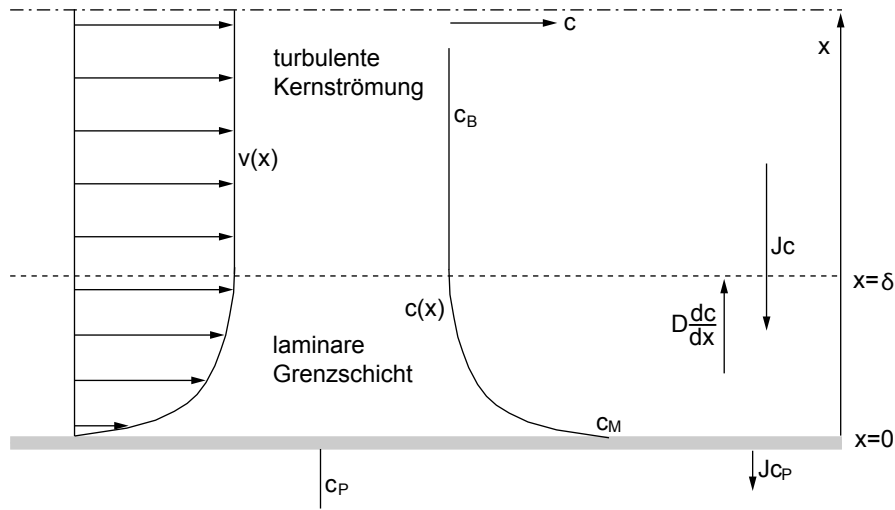


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Konzentrationspolarisation

zentrationsgradienten für die einzelnen Komponenten einer Lösung. Dies bezeichnet man als Konzentrationspolarisation. Im Kern der Feedströmung herrschen zumeist turbulente Strömungsverhältnisse, gleichbedeutend mit guter Durchmischung der Lösung und uniformen Konzentrationsprofilen der einzelnen Komponenten. In einem Film in unmittelbarer Nähe zur Membranoberfläche sinkt die Strömungsgeschwindigkeit durch Reibung, sodass eine laminare Strömung vorliegt und der Stofftransport diffusiv erfolgt. Je größer der Rückhalt für eine Komponente der Lösung ist, desto größer wird dessen Konzentration in der Grenzschicht zwischen Feedlösung und Membran. Im stationären Betriebszustand erfolgt ein diffusiver Rücktransport für diese Komponente von der Membranoberfläche zum Kern der Feedströmung. Abb. 2.1 stellt die Vorgänge, die bei der Ausbildung der Konzentrationspolarisation von Bedeutung sind, dar. Die Massenbilanz für eine zurückgehaltene Komponente in der Grenzschicht ist durch Gleichung (2.7) gegeben [Baker, 2004].

$$Jc - D \frac{dc}{dx} = Jc_P \quad (2.7)$$

Hierin ist J der Permeatfluss durch die Membran, D und c der Diffusionskoeffizient bzw. die Konzentration der zurückgehaltenen Komponente, x die Entfernung zur Membranoberfläche und c_P die Konzentration der Komponente im Permeat. Der Fluss der Komponente aus der Kernströmung zur Membran minus dem diffusiven Rückfluss ist demnach gleich dem Fluss durch die Membran. Durch Integration über die Dicke (δ) der Grenzschicht ergibt sich

$$\frac{c_M - c_P}{c_B - c_P} = e^{\left(\frac{J\delta}{D}\right)} = e^{\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (2.8)$$

worin c_M und c_B die Konzentrationen an der Membran und im Kern der Feedströmung sind.

Der Quotient aus D und δ wird als Stoffübergangskoeffizient k definiert und kann durch die Verwendung dimensionsloser Kennzahlen mit einer empirischen Sherwood-Beziehung der Form

$$Sh = \frac{kd_h}{D} = aRe^bSc^c \quad (2.9)$$

abgeschätzt werden [Gekas und Hallström, 1987], in der Sh die Sherwoodzahl und d_h der hydraulische Durchmesser des Membranmoduls ist. Die Konstanten a , b und c müssen für die jeweilige Membrangeometrie empirisch bestimmt werden. Die Reynoldszahl (Re) und die Schmidtzahl (Sc) werden durch die Gleichungen (2.10) und (2.11) berechnet, in denen v die Überströmgeschwindigkeit und ν die kinematische Viskosität des Feedstromes ist.

$$Re = \frac{vd_h}{\nu} \quad (2.10)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.11)$$

Somit kann durch das Ermitteln des Stoffübergangskoeffizienten die Konzentration einer Komponente an der Membranoberfläche mit Gleichung (2.8) abgeschätzt werden. Je kleiner der Permeatfluss durch die Membran und je größer die Strömungsgeschwindigkeit des Feedstromes ist, desto kleiner wird die Konzentrationspolarisation an der Membran.

Bei der Entsalzung von Meer- und Brackwasser mit RO-Wickelmodulen ergeben sich bei üblichen Permeatflüssen (50-85 L/m²h) Konzentrationen an der Membranoberfläche, die das 1,3-1,5fache der Feedkonzentration betragen [Baker, 2004]. Durch das Auftreten dieser Konzentrationsüberhöhungen können sich Ausfällungen an Membranen auch dann bilden, wenn die Konzentrationen der beteiligten Spezies in der Feedlösung nicht hoch genug sind, um die zugehörigen Löslichkeitsprodukte zu überschreiten. Das Auftreten von Ausfällungen an Membranen wird Membranscaling genannt und bewirkt eine Verminderung des Permeatflusses durch das Ausbilden von Deckschichten auf der Membran und ist daher zu vermeiden. In der Praxis ist deshalb die Ausbeute von RO- und NF-Prozessen neben dem osmotischen Druck auch durch das Auftreten von Scaling begrenzt.

2.2 Fällung

2.2.1 Bedeutung und Verwendung

Das Prinzip der Fällung wird bei der chemischen Enthärtung (Entfernung von Calcium- und Magnesiumionen) und Entcarbonisierung (Entfernung von Hydrogencarbonationen) in der Trinkwasseraufbereitung angewendet. Durch die Zugabe von Natronlauge oder Calciumhydroxid werden Kohlensäure und Hydrogencarbonationen in Carbonationen umgewandelt. Bei der Verwendung von Calciumhydroxid erhöht sich zudem die Konzentration der Calciumionen. Durch diese Störung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes erfolgt eine Ausfällung der gelösten Calcium- und Carbonationen als Calciumcarbonat, solange dessen Löslichkeitsprodukt in ausreichendem Maße überschritten wird (siehe Abschnitt 2.2.2).

Die Fällung von Calciumcarbonat mit Calciumhydroxid wird in Deutschland seit den 60er-Jahren zur zentralen Trinkwasserenthärtung eingesetzt und kann aus ökonomischer und ökologischer Sicht vorteilhaft sein. So können Einsparungen bei Wasch- und Reinigungsmitteln, eine effiziente Warmwasserbereitung und eine verminderte Abgabe von Schwermetallen aus Hausinstallationen erreicht werden [Melin und Rautenbach, 2007; DVGW, 2004].

2.2.2 Thermodynamisches Gleichgewicht

Zur Beschreibung von thermodynamischen Gleichgewichten bei Fällungs- bzw. Lösungsprozessen wird der Sättigungsindex (SI) eines Wassers verwendet. Dieser gibt an, inwieweit ein Wasser hinsichtlich eines bestimmten Stoffes über- oder untersättigt ist. Bei Übersättigung erfolgt eine Fällung von gelösten Stoffen aus dem Wasser, bei Untersättigung das Auflösen einer vorhandenen Festphase. Der SI kann folgendermaßen definiert werden:

$$SI = \log \left(\frac{IP}{K_S} \right) \quad (2.12)$$

wobei IP das Ionenprodukt des in Wasser gelösten Stoffes und K_S dessen Löslichkeitsprodukt bezeichnet. Ein negativer SI-Wert kennzeichnet demnach ein untersättigtes, ein positiver SI-Wert ein übersättigtes Wasser. Hat der SI den Wert null, so steht das Wasser im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem betreffenden Stoff.

Von besonderer Bedeutung in dieser Arbeit ist die Sättigung eines Wassers hinsichtlich Calcits, das durch seine geringe Löslichkeit in Membranprozessen eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung von Scaling spielt. Die Löslichkeit von Calcit wird durch folgende Gleichgewichtsbeziehung bestimmt:



Der SI eines Wassers hinsichtlich Calcit wird also durch die Konzentrationen an gelösten Calcium- und Carbonationen definiert. Die Konzentration der Carbonationen wiederum ist vom pH-Wert des Wassers abhängig und wird im geschlossenen Carbonatsystem durch die folgenden Reaktionsgleichungen und die Konstanten (K_1 , K_2) ihrer Massenwirkungsgesetze beschrieben:



Die Summe aus gelöstem CO_2 und gebildeter Kohlensäure ($H_2CO_3^*$), das Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und das Carbonation (CO_3^{2-}) sind die drei Spezies des Carbonatsystems. Die Gesamtkonzentration der Carbonate (C_T) wird durch folgende Molbilanz ermittelt:

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2.16)$$

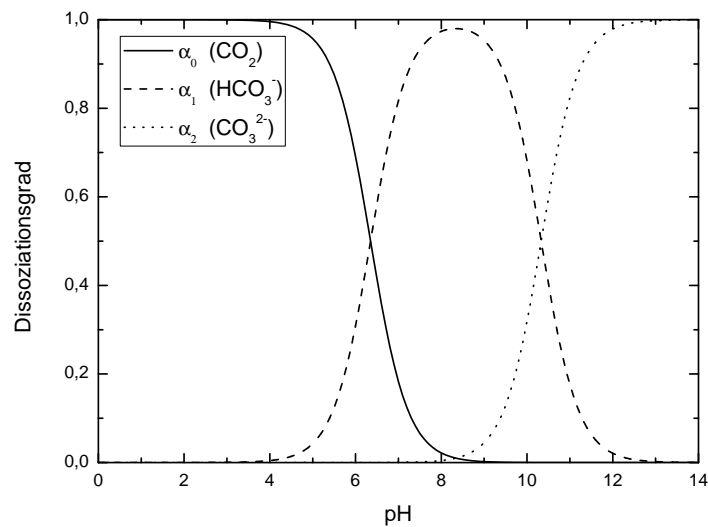


Abbildung 2.2: Dissoziationsgrade im geschlossenen Carbonatsystem

Durch Einsetzen der Massenwirkungsgesetze aus den Gleichungen (2.14) und (2.15) in die Molbilanz lassen sich die Dissoziationsgrade (α) und somit die Konzentrationen der einzelnen Carbonatspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnen. Die Konzentration der Carbonationen ergibt sich aus den Gleichungen (2.17) und (2.18).

$$[CO_3^{2-}] = C_T \alpha_2 \quad (2.17)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2} \quad (2.18)$$

Die Dissoziationsgrade der einzelnen Carbonatspezies sind in Abb. 2.2 als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Bei pH-Werten kleiner als fünf dominiert die Spezies $H_2CO_3^*$, zwischen den pH-Werten acht bis neun liegen fast ausschließlich HCO_3^- -Ionen und ab pH 11,5 fast ausschließlich CO_3^{2-} -Ionen vor.

2.2.3 Kinetik

Durch die Kenntnis von thermodynamischen Gleichgewichten kann auf das Ausfällen von Salzen aus Lösungen und die Gleichgewichtskonzentration der beteiligten Spezies geschlossen werden. Allerdings muss auch die Kinetik dieses Prozesses berücksichtigt werden. So können übersättigte Lösungen stabil sein, wenn die Bildung einer festen Phase kinetisch gehemmt ist. Dies ist zum Beispiel für die Bildung von Calcit und Hydroxylapatit der Fall [Stumm, 1992].

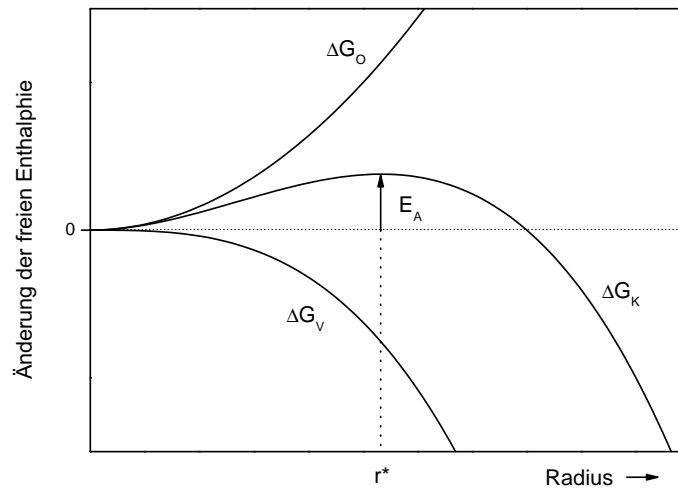


Abbildung 2.3: Änderung der freien Enthalpie bei der homogenen Keimbildung. Zum Erreichen des kritischen Radius (r^*) muss die Aktivierungsenergie (E_A) aufgewendet werden. Eigene Darstellung in Anlehnung an Kleber u. a. [1998].

Homogene Keimbildung

Bei der Bildung einer festen Phase wird zwischen Keimbildung und anschließendem Kristallwachstum unterschieden. Beim Prozess der homogenen Keimbildung gruppieren sich gelöste Ionen zu Feststoff-Clustern, die beim Erreichen einer kritischen Größe als Keime bezeichnet werden. Das weitere Anlagern von Ionen an die gebildeten Keimoberflächen wird Kristallwachstum genannt. Während für die Keimbildung eine spezifische Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss, erfolgt das Kristallwachstum spontan. Die Bildung eines Keimes ist mit einer Änderung der freien Enthalpie (ΔG_K) verbunden. Diese setzt sich aus der Änderung der freien Enthalpie beim Phasenübergang (ΔG_V) und der Enthalpieänderung bei der Ausbildung einer Phasengrenzfläche (ΔG_O) zusammen. Da beim Übergang von gelösten Ionen aus der übersättigten Phase in die Kristallphase Energie durch das Ausbilden von Bindungen frei wird, ergibt sich für ΔG_V ein negativer Wert, der proportional zum Volumen des Keimes ist. ΔG_O hingegen ist aufgrund der Grenzflächenenergie der entstandenen Phasengrenze positiv und proportional zur Oberfläche des Keimes [Stumm, 1992]. In Abb. 2.3 ist die Änderung der freien Enthalpie als Funktion des Cluster- bzw. Keimradius dargestellt. Bei kleinen Radien überwiegt ΔG_O , d.h. die freie Enthalpie des Systems wird erhöht und es muss Arbeit aufgewendet werden. Beim kritischen Radius existiert ein Maximum für ΔG_K , das der Aktivierungsenergie der Keimbildung entspricht. Bei größeren Radien überwiegt ΔG_V , d.h. die freie Enthalpie des Systems beginnt zu sinken und das Kristallwachstum verläuft spontan.

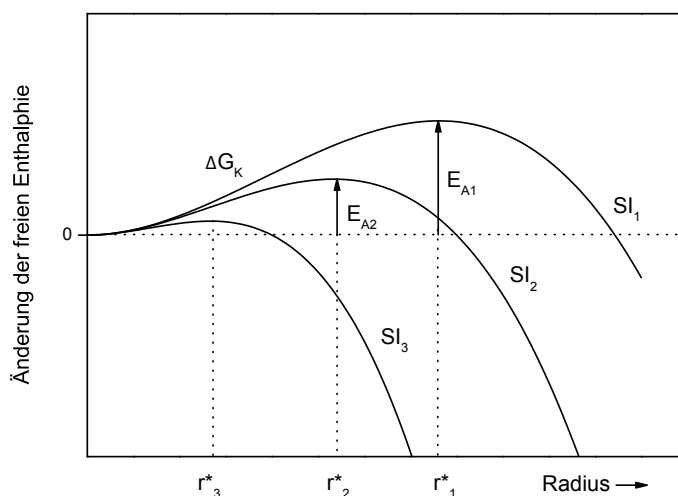


Abbildung 2.4: Aktivierungsenergien und kritische Radien bei verschiedenen Sättigungsindizes ($SI_1 < SI_2 < SI_3$)

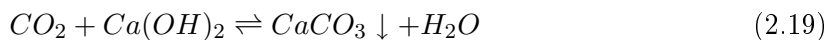
In Abb. 2.4 ist die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie und des kritischen Radius bei der Keimbildung vom SI einer Lösung dargestellt. Die Übersättigung wirkt als Triebkraft für den Phasenübergang. Je höher die Übersättigung einer Lösung ist, desto kleiner ist der kritische Radius und die Aktivierungsenergie für das spontane Kristallwachstum.

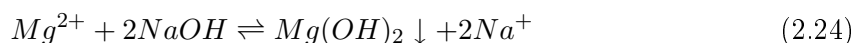
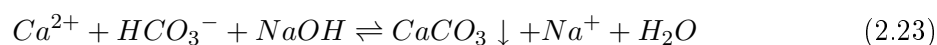
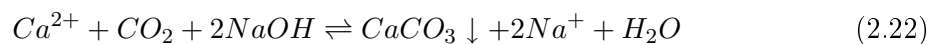
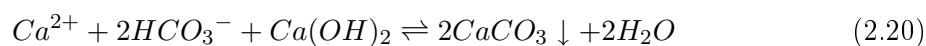
Heterogene Keimbildung

Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung, bei der Kristalle aus den gelösten Ionen einer übersättigten Lösung entstehen, erfolgt bei der heterogenen Keimbildung eine Anlagerung von Ionen aus der übersättigten Lösung an eine vorhandene Fremdoberfläche (Kristallisationskeim). Diese Art der Keimbildung ist kinetisch begünstigt, wenn die Oberfläche des Kristallisationskeimes der sich ausbildenden Kristalloberfläche ähnelt, da dann der Kristallisationskeim vergleichbar mit einem Katalysator die Aktivierungsenergie der Keimbildung senkt [Stumm, 1992]. Demzufolge eignen sich Partikel, die aus dem auszufällenden Salz bestehen am besten als Kristallisationskeime.

2.2.4 Chemische Fällung

Bei der chemischen Fällung mit Calciumhydroxid und Natronlauge laufen im Wesentlichen die folgenden chemischen Reaktionen ab [DVGW, 2004]:





Bei der Fällung mit Calciumhydroxid werden für die Entfernung von einem Mol ursprünglich im Wasser vorhandenem Calcium zwei Mol Hydrogencarbonat benötigt (2.20). Bei der Fällung mit Natronlauge wird pro Mol zu entfernendem Calcium ein Mol Hydrogencarbonat benötigt (2.23) und Calcium wird auch mit Kohlendioxid als Calciumcarbonat ausgefällt (2.22). Bei der Enthärtung mit Natronlauge wird demzufolge im Vergleich zur Enthärtung mit Calciumhydroxid bei gleicher Verminderung der Calciumkonzentration weniger als die Hälfte der Hydrogencarbonationen entfernt. Ist das Stoffmengenverhältnis der Hydrogencarbonat- zu Calciumionen kleiner als zwei, so kann durch die Kombination beider Chemikalien bei der Fällung eine möglichst weitreichende Enthärtung und Entcarbonisierung erreicht werden. Ab einem pH-Wert von 10,5 findet zusätzlich zur Calciumcarbonatfällung eine Fällung von Magnesium als Magnesiumhydroxid statt (2.21), (2.24).

Von Bedeutung im Zusammenhang mit der Membranfiltration ist die Aufsalzung durch die Erhöhung der Natriumionenkonzentration bei der Fällung mit Natronlauge, da zumindest bei der RO eine Steigerung des osmotischen Druckes herbeigeführt wird.

Die chemische Fällung kann eine Entfernung von Phosphat und DOC bewirken, weil bei ausreichender Übersättigung der beteiligten Spezies die Ausfällung von Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) auftritt und gelöste organische Verbindungen durch Mitfällung in die sich bildenden Calciumcarbonatniederschläge eingeschlossen werden [Mercer u. a., 2005; Roalson u. a., 2003].

2.2.5 Fällung an Fremdoberflächen

Auch der Fällungsmechanismus der heterogenen Keimbildung wird in der Trinkwasserenthärtung angewendet. Bei der sogenannten Schnellentcarbonisierung werden dem Wasser neben Fällmitteln auch Sandkörner zugesetzt, an denen das Calciumcarbonat bevorzugt ausfällt. Es entsteht eine Calcitschicht, an der die weitere Kristallisation von Calcit erfolgt. Die Kristallisationskeime werden in Reaktoren, die im Aufstrom betrieben werden, in Schwebelage gehalten, bis sie beim Erreichen einer bestimmten Größe absinken und in Form von Pellets abgezogen werden. Dieses Verfahren ermöglicht im Vergleich zur Langsamentcarbonisierung, bei der die Fällung ohne Kristallisationsoberflächen verläuft, eine wesentlich kürzere Aufenthaltsdauer des Wassers im Reaktor, da der bei der Langsamentcarbonisierung entstehende Calcitschlamm lange Sedimentationszeiten benötigt [DVGW, 2004].

Die Fällung an Fremdoberflächen wird von der Rohwasserqualität beeinflusst. Der DOC einer Lösung hat einen negativen Effekt auf die Fällung an Kristallisationskeimen, da DOC-Moleküle an den Fremdoberflächen adsorbieren und das Kristallwachstum stören. In mit Calciumcarbonat übersättigten Lösungen, die Calcitkristallisationskeime und verschiedene DOC-Konzentrationen aufwiesen, konnte eine Reduktion der Calcit-Kristallisationsraten und eine Erhöhung der DOC-Beladung der Kristallisationskeime bei steigender DOC-Konzentration beobachtet werden [Lebron und Suarez, 1996]. Im pH-Bereich zwischen 7,7-9 nahm die Hemmung der Calcitkristallisation durch den DOC mit steigendem pH-Wert ab, was auf bessere Bedingungen für die Adsorption des DOC an die Kristallisationskeime bei sinkendem pH-Wert zurückgeführt wurde [Lin u. a., 2005].

Eine Störung der Fällung an Kristallisationskeimen ergibt sich auch durch ortho-Phosphationen. Auch hier erfolgt eine Adsorption an die Oberfläche der Kristallisationskeime, wodurch die Calcit-Kristallisation gestört wird [Lin und Singer, 2006].

2.3 Entsorgung von Membrankonzentraten

2.3.1 Entsorgung durch Einleitung

Bei der Anwendung von Membranprozessen entsteht ein Konzentratstrom, dessen Volumen und Stoffkonzentrationen von der Qualität des Feedstromes, dem Rückhalt der Membran und der Ausbeute abhängig sind, bei der der Prozess betrieben wird. Neben der direkten Einleitung des Konzentrates ins Meer erfolgt die Konzentratentsorgung im Inland durch direkte Einleitung in Oberflächengewässer, Einleitung in Kläranlagen, Verpressung in Tiefbrunnen und Einleitung in Verdunstungsbecken [Mickley, 2006].

Bei der Konzentratentsorgung in Oberflächengewässern muss eine ausreichende Verdünnung des Konzentrates durch das Gewässer gegeben sein, sodass keine wesentliche Veränderung der Gewässergüte bzw. des Ökosystems eintritt. In diesem Zusammenhang sind vor allem die Salzkonzentrationen der Konzentrate bei der Brackwasserentsalzung zu berücksichtigen. Des Weiteren können die bei der Membranfiltration von kommunalem Abwasser entstehenden Konzentrate durch ihre Phosphatfrachten eutrophierend auf Gewässer wirken, wenn keine ausreichende Verdünnung erreicht wird.

Das Einleiten von Konzentraten in Kläranlagen stellt prinzipiell ebenfalls eine Einleitung in Oberflächengewässer dar, wobei der Konzentratstrom bereits vor der Einleitung in ein Oberflächengewässer verdünnt wird. Bei der Einleitung vor einer Kläranlage erfolgt zusätzlich eine Behandlung des Konzentrates (z.B. Entfernung von Phosphat). Bei zu großen Konzentratströmen können sich die hohen Salzgehalte jedoch negativ auf die biologischen Prozesse der Kläranlage auswirken.

Unter dem Begriff Tiefenverpressung (Deep Well Injection) versteht man das Injizieren des Konzentrates in den Untergrund in Aquifere, die unter dem Aquifer liegen, der zur Trinkwassergewinnung verwendet wird. Als Voraussetzung für die Anwendung dieser Entsorgungsmethode muss eine geologische Formation vorhanden sein, die die permanente Trennung der einzelnen Aquifere gewährleistet.

Die Entsorgung mittels Verdunstungsbecken ist in Gebieten mit sehr ariden klimatischen

Bedingungen anwendbar. Dieses Verfahren ist jedoch sehr flächenintensiv.

2.3.2 Zero Liquid Discharge

Stehen im Inland die zur Konzentratentsorgung durch Einleitung genannten Möglichkeiten nicht zur Verfügung, lässt sich ein Membranprozess nur durch das Vermeiden von Konzentratwässern realisieren. Durch eine Weiterbehandlung von flüssigen Membrankonzentraten zu deponierbaren Feststoffabfällen entfällt das Einleiten von Abwässern (Zero Liquid Discharge, ZLD). Dies wird durch thermische Verfahren erreicht, die die Konzentratlösung durch Verdampfen immer weiter einengen. Kompressionsverdampfer (Vapor Compression Evaporators oder Brine Concentrators) ermöglichen eine Volumenreduzierung der behandelten Lösung um 90-98%, wobei das entstehende Konzentrat Gesamtsalzgehalte (Total dissolved solids, TDS) von bis zu 250 g/L aufweisen kann. Das bei der Verdunstung entstehende hochreine Destillat weist oft TDS-Konzentrationen kleiner als 10 mg/L auf und kann mit dem Feedwasser des Membranprozesses verschnitten werden, sodass die gleiche Wasserqualität wie im Permeat erreicht werden kann [Mickley, 2006]. Mit Kristallisatoren (Crystallizers) kann danach eine weitergehende Einengung des Konzentrates zu einem transportierbaren feuchten Feststoff erreicht werden. In klimatisch geeigneten Gebieten kann anstatt eines Kristallisators auch ein Verdunstungsbecken nach dem Kompressionsverdampfer zum weiteren Wasserentzug verwendet werden.

Da diese thermischen Verfahren energie- und somit kostenintensiv sind, kann eine ökonomisch sinnvolle Anwendung nur dann erfolgen, wenn der zu behandelnde Konzentratstrom sehr gering ist, was gleichbedeutend mit einer hohen Ausbeute des Membranprozesses ist. Eine zu große Steigerung der Ausbeute wird jedoch durch das Auftreten von Membranscaling verhindert, das durch Übersättigung des Feedstromes mit schwer löslichen Salzen begründet ist.

Ausbeutesteigerung durch chemische Enthärtung

Eine Möglichkeit das Auftreten von Membranscaling bei einer Steigerung der Ausbeute zu vermeiden, ist die chemische Enthärtung. Gilron u. a. [2000] erreichten eine Ausbeute von 90 % bei der RO-Filtration eines Oberflächenwassers. Als Vorbehandlung vor der RO-Filtration, erfolgte nach einer Schnellfiltration eine Enthärtung bei einem pH-Wert von neun durch Hinzufügen von Natronlauge und Zugabe von Calcitpulver als Kristallisationskeim. Das Wasser wurde danach kontinuierlich durch einen 10 μm Filter mit einem 4 mm dicken Filterkuchen filtriert, wobei innerhalb von Sekunden eine Reduktion der Calciumionenkonzentration um 80 % erfolgte.

Eine andere Vorgehensweise ist die Durchführung der Enthärtung zwischen zwei Membranstufen. Der Konzentratstrom nach der ersten Membranstufe wird enthärtet und bildet nach einer Absenkung des pH-Wertes den Zulauf für eine sekundäre Membranfiltration. Untersuchungen im Labormaßstab von Williams u. a. ergaben eine mögliche Ausbeute von 95 % für die RO-Filtration von Brackwasser aus dem Colorado River. Nach einer primären RO-Filtration erfolgte die Enthärtung durch Zugabe von Natronlauge oder Calciumhydroxid bei einem pH-Wert von 10,3 ohne die Zugabe von Kristallisationskeimen. Nach Abfiltrieren der

Fällungsprodukte erfolgte eine Absenkung des pH-Wertes und eine weitere RO-Filtration. Die Konzentrationen der Calcium- und Phosphationen wurden um jeweils 96 und 84 % verringert.

Rahardianto u. a. [2007] erreichten in Versuchen im Labormaßstab eine Ausbeute von 98 % bei der RO-Filtration von Colorado River-Wasser. Dabei wurden zwischen primärer und sekundärer RO-Filtration durch Fällung mit Natronlauge und Calcitkeimen bei einem pH-Wert von 10,3 92 % der Calciumionen entfernt.

In einem Versuch im Pilotmaßstab wurde eine Ausbeute von 95 % bei der RO-Filtration von Colorado River-Wasser erreicht. Eine zwischen primärer und sekundärer RO-Filtration geschaltete Enthärtung mit Natronlauge erfolgte in einem aufwärts durchströmten Rundbecken mit einem Schwebbett, bestehend aus den Fällungsprodukten. Bei pH-Werten über zehn erfolgte eine 94%ige Calciumentfernung [Gabelich u. a., 2007].

Bond und Veerapaneni [2007] behandelten RO-Konzentrate durch chemische Fällung mit Calcit-Kristallisationskeimen in Bechergläsern und in einem Schwebbettreaktor im Labormaßstab, in dem Sand als Kristallisationskeim benutzt wurde. Die Konzentrate stammten aus bereits bestehenden Anlagen oder Versuchsanlagen zur Entsalzung von brackigen Grundwässern, Enthärtung von Oberflächenwasser und Wiederverwendung von kommunalem Kläranlagenablauf. Aus den nach der Fällung resultierenden Wasserqualitäten wurden maximal erzielbare Ausbeuten berechnet, die ohne das Auftreten von Scaling in einem sekundären RO-Prozess möglich waren. In einem Fall wurde ein im Schwebbettreaktor behandeltes Konzentrat nach Filtration einem zweiten RO-Prozess zugeführt. Es ergaben sich Gesamtausbeuten von 94-98 %.

ZLD-Kosten

Die bei der Entsorgung von Membrankonzentraten anfallenden Kosten sind in hohem Maße von den lokalen Randbedingungen abhängig. Bei der Einleitung in Gewässer oder die Kanalisation sind die Entfernung zum Gewässer und eventuell anfallende Einleitegebühren von Bedeutung. Die Bohrtiefe bestimmt die Kosten bei der Tiefenverpressung und klimatische Bedingungen beeinflussen die Kosten bei der Entsorgung mittels Verdunstungsbecken. Die ZLD-Entsorgung ist sowohl durch hohe Investitionskosten als auch den hohen Energiebedarf für das Verdampfen des Konzentrates oft das teuerste Entsorgungsverfahren [Malmrose u. a., 2004]. Modelle zur Kostenabschätzung für die verschiedenen Entsorgungsmöglichkeiten finden sich bei Mickley [2006].

Bond und Veerapaneni [2007] erstellten eine Kostenabschätzung für verschiedene ZLD-Varianten. Zunächst erfolgte ein Kostenvergleich zwischen der Konzentratentsorgung durch eine Kombination aus Kompressionsverdampfung und nachgeschalteten Verdunstungsbecken, der Behandlung mittels Kompressionsverdampfung und nachgeschaltetem Kristallisator und der alleinigen Einleitung in Verdunstungsbecken. Die Kombination aus Kompressionsverdampfung und Einleitung in Verdunstungsbecken wurde unter den gegebenen Bedingungen als günstigste Variante identifiziert und diente als Bezugsverfahren. Ein weiteres Verfahren umfasste die Behandlung des Konzentratstromes durch eine chemische Fällung und einen weiteren RO-Prozess, bevor eine Kompressionsverdampfung und letztlich die Einleitung in ein Verdunstungsbecken erfolgte. Ein schematischer Überblick zu den einzelnen ZLD-Varianten ist in Anhang D gegeben. Durch die chemische Fällung und den sekundären RO-Prozess

konnte eine deutliche Kostenreduzierung bei der Konzentratentsorgung im Vergleich zum Bezugsverfahren erreicht werden. Durch den sekundären RO-Prozess wird der an den Kompressionsverdampfer abgegebene Konzentratstrom verkleinert. Dadurch verringern sich sowohl die Investitionskosten für den kleiner zu dimensionierenden Kompressionsverdampfer als auch die Betriebskosten aufgrund des geringeren Energiebedarfes. Diese Kosteneinsparung überwiegt die zusätzlichen Kosten, die durch die chemische Fällung und die sekundäre RO-Einheit entstehen. Die Kostenabschätzung für diese Art der Behandlung ergab für verschiedene RO-Konzentrate einen Entsorgungspreis von 1,04-1,75 $\$/\text{m}^3$ gegenüber einem Preis von 3,18-3,42 $\$/\text{m}^3$ für die Entsorgung nach dem Referenzverfahren. Des Weiteren wurde eine Energieeinsparung von 68-75 % prognostiziert.

Eine weitere Möglichkeit die Kosten für ZLD-Verfahren zu senken ist die Rückgewinnung von Salzen aus den zu entsorgenden Konzentraten. Juby u. a. [2008] erstellten Kostenabschätzungen für Verfahren zur Entsorgung von RO-Konzentraten, die bei der Entsalzung brackiger Grundwässer entstanden. Ein untersuchtes ZLD-Verfahren umfasste zwei Enthärtungsprozesse, sekundäre und tertiäre RO-Prozesse, einen Kompressionsverdampfer und einen Kristallisator (siehe Verfahrensschema in Anhang D). Die Enthärtung erfolgte im ersten Schritt mit Kalkmilch und in einem zweiten getrennten Schritt mit Natriumcarbonat, wobei carbonathaltiges Magnesiumhydroxid bei der ersten Enthärtung und Calciumcarbonat bei der zweiten Enthärtung als Feststoff entstand. Der Wert dieser Nebenprodukte der Enthärtung wurde in die Kostenabschätzung des Entsorgungsverfahrens einbezogen. Für die Konzentratbehandlung ohne die Rückgewinnung von Salzen bei der Enthärtung wurde ein Preis von 3,26 $\$/\text{m}^3$ ermittelt. Wurden die Erlöse aus der Vermarktung der Salze berücksichtigt, ergab sich ein deutlich niedriger Entsorgungspreis von 0,88 $\$/\text{m}^3$.

Durch den Einsatz von Enthärtungs- bzw. Salzurückgewinnungsmaßnahmen und den damit verbundenen Kosteneinsparungen können ZLD-Verfahren in Konkurrenz zu anderen Entsorgungsmethoden treten bzw. wirtschaftlich eingesetzt werden, wenn keine alternativen Entsorgungsmöglichkeiten gegeben sind.

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 Calcit

Calcit (CaCO_3) ist der Mineralklasse der wasserfreien Carbonate zuzuordnen. In den Experimenten wurde zur Analyse bestimmtes Calcitpulver (Firma Merck) und zur Entsäuerung in der Trinkwasseraufbereitung eingesetztes Calcitmaterial (Firma Rheinkalk Akdolit) verwendet. Der Partikeldurchmesser des Calcitpulvers betrug 0,03-0,1 mm. Nach Siebung des Rheinkalk-Calcits wurde die Fraktion mit einem Durchmesser von 0,56-1 mm verwendet.

3.2 Fällmittel

Zur Fällung der Membrankonzentrate wurden 1 M Natronlauge und 2,5 %ige Kalkmilch verwendet. Beide Basen wurden mit zur Analyse geeignetem Natriumhydroxid (Firma Fluka) bzw. Calciumhydroxid (Firma Merck) hergestellt. Die Kalkmilch wurde vor jedem Versuch neu hergestellt und mit einem Magnetrührer gerührt, um eine Sedimentation der ungelösten Calciumhydroxidpartikel zu verhindern.

3.3 Nanofiltration und NF-Konzentrat

Klarlauf des Klärwerkes Berlin-Ruhleben wurde durch Langsamsand- und Ultrafiltration nachbehandelt [Zheng u. a., 2008] und anschließend in einer Nanofiltrationsanlage im Versuchsmaßstab aufkonzentriert .

In der Nanofiltrationsanlage wurde ein Wickelmodul (DOW NF270, Dow Chemical Company) im Cross-Flow-Modus betrieben, dem ein Mikrofilter vorgeschaltet war. Die erforderliche Druckdifferenz wurde von einer Kreiselpumpe (CRN-2/120, Firma GRUNDFOS) erzeugt. Zur Aufkonzentrierung wurde Klarlauf aus einem Vorlagebehälter über die Membran geleitet. Das Retentat wurde zurück in den Vorlagebehälter geleitet, während das Permeat verworfen wurde. In regelmäßigen Abständen wurden Proben des Retentats genommen sowie die Parameter Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert im Konzentrat bestimmt.

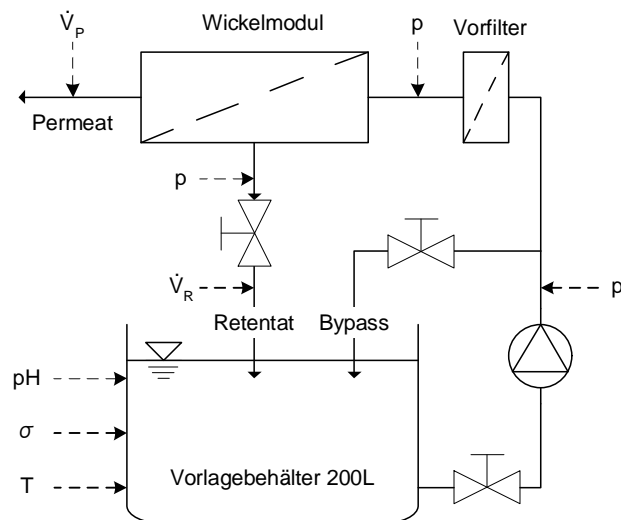


Abbildung 3.1: Schema der Anlage zur NF-Filtration (Pfeile zeigen, an welchen Punkten die entsprechende Messgrößen erfasst wurden.)

Der Druckverlust des Wickelmoduls betrug während der Filtration 0,6 - 1 bar. Der Druckverlust des Vorfilters stieg mit zunehmender Betriebszeit der Filtrationsanlage auf bis zu 7 bar an. Eine Reinigung des Vorfilters führte zu einer zeitweiligen Verringerung dieses Druckverlustes auf 2 bar. Die Volumenströme des Permeates und des Retentates betragen 65-98 L/h bzw. 750-1075 L/h. Das vorgelegte Klarlaufvolumen von 200 L wurde bis auf 40 L aufkonzentriert. Somit wurde die Membranfiltration bei einer Ausbeute von 80 % betrieben. Ein Schema der Anlage ist in Abb. 3.1 dargestellt.

3.4 RO-Konzentrat

Das in den Experimenten verwendete RO-Konzentrat stammt aus dem belgischen Wulpen. Klarlauf der Kläranlage Wulpen wird im Werk Torreele mittels Ultrafiltration und Umkehrosmose filtriert und anschließend zur Grundwasseranreicherung versickert. Es werden RO-Membranen vom Typ DOW 30LE-440 (Dow Chemical Company) verwendet, die mit einer Ausbeute von 75 % betrieben werden. Dem Zulauf der RO-Filtration werden Antiscalants und Schwefelsäure zur Verhinderung von Membranscaling zugesetzt [Van Houtte und Verbauwede, 2008]. Eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung des RO-Konzentrates ist in Tab. B.1 in Anhang B.1 gegeben.

3.5 Fällungsversuche

Alle Fällungsexperimente wurden als Batchversuche in Bechergläsern (2 L) durchgeführt. Es wurden bei jedem Versuch 1,6 L der jeweiligen Konzentratlösung mit Fällmitteln versetzt und mit einem Rührer (Eurostar-DV, Firma IKA Labortechnik) bei 250 U/min gerührt. Vor jedem Versuch wurde eine Probe zur Bestimmung der Anfangskonzentrationen von Kat- und Anionen entnommen. Dann wurde das jeweilige Fällmittel einmalig zum Batch hinzudosiert. Während der Versuchsdauer wurden Proben aus dem Batch mit einer Kunststoffspritze (Om-nifix, Firma Braun) entnommen und mittels eines Spritzenaufsatzes mit einem Cellulosenitrat Filter (Firma Sartorius) der Porenweite $0,45 \mu\text{m}$ filtriert. Nach einer Versuchsdauer von zwei Stunden wurden Proben zur Bestimmung des DOC und TIC genommen und die Versuche beendet. Die DOC- und TIC-Proben wurden ebenfalls über Cellulosenitrat-Filter filtriert. Des Weiteren wurden die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Temperatur gemessen. Die Fällungsreaktion wurde chemisch durch Zugabe von 1 M Natronlauge und 2,5 %iger Kalkmilch sowie durch Zugabe von Calcit als Kristallisationskeim induziert. Eine Übersicht zu den Fällungsversuchen ist in Tab. C.1 in Anhang C gegeben.

3.6 Filtrationsversuche

Die ungefällten und durch Fällung behandelten Membrankonzentrate wurden jeweils einer weiteren Membranfiltration im dead-end Modus unterzogen. Dazu wurde eine Druckfiltrationseinheit aus Edelstahl (Sartorius 16249, Firma Sartorius) mit einem Volumen von 200 ml verwendet, die mit einer Flachmembran (DOW NF270, Dow Chemical Company) bestückt wurde. Die eingesetzten Membranen wurden von einem Blatt kreisförmig ausgeschnitten, sodass sie dem Durchmesser der Filtrations-Einheit entsprachen. Es ergab sich eine Membranfläche von $14,5 \text{ cm}^2$. Vor jeder Filtration eines Membrankonzentrates wurde eine unbenutzte Membran in die Druckfiltrationseinheit eingesetzt. Dann wurden 0,8 L vollentsalztes Wasser durch die Membran filtriert, um diese von Rückständen aus dem Herstellungsprozess zu befreien und einen Referenzfluss durch die Membran zu bestimmen. Die Flussbestimmung erfolgte durch eine Waage (BA2100S, Firma Sartorius), die mit einem PC zur Datenaufzeichnung verbunden wurde. Anschließend erfolgte die Druckfiltration des jeweiligen Membrankonzentrates, das zuvor zur Entfernung von Partikeln über einen Cellulosenitrat-Filter der Porenweite $0,45 \mu\text{m}$ (Firma Sartorius) filtriert wurde. Zur Filtration wurde ein Druck von 10 bar durch eine Stickstoffdruckgasflasche aufgeprägt. Um Beschädigungen der Membran durch eine plötzliche Druckerhöhung zu vermeiden, wurde der Druck nicht abrupt sondern kontinuierlich innerhalb einer Minute erhöht.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Aufkonzentrierung des Klarlaufes

Die Ergebnisse der NF-Filtration des Ruhleben Klarlaufes sind in Tab. 4.1 dargestellt. Aus den gemessenen Konzentrationen im Klarlauf vor Beginn der Filtration und im Konzentrat nach dem Erreichen der gewünschten Ausbeute wurde mittels einer Massenbilanz der mittlere Rückhalt des Filtrationsprozesses bestimmt. Eine detaillierte Rechnung findet sich in Anhang B.2.

Die ermittelten Werte für den Rückhalt der einzelnen Ionen stimmen mit der Theorie der NF überein. Einwertige Ionen werden weit weniger stark zurückgehalten als mehrwertige Ionen. Der leicht negative Rückhalt des Nitrates kann durch den Donnan-Effekt erklärt werden. Die Reihenfolge der Ionen, sortiert nach zunehmendem Rückhalt, entspricht ebenfalls der Theorie (siehe Abschnitt 2.1.3), mit Ausnahme des Sulfates, das einen Rückhalt von 113 % aufweist. Diese Überschreitung des maximal möglichen Rückhaltes trat für das Sulfat auch bei einem Vorversuch auf, in dem Leitungswasser mit der NF-Anlage aufkonzentriert wurde. Der berechnete Rückhalt betrug dabei 121 %. Eine Ursache dafür könnten sulfathaltige Scalingablagerungen auf der NF-Membran sein, die beim Filtrieren gelöst wurden. Der leicht über 100 % liegende Rückhalt für Phosphat kann auf Ungenauigkeiten bei der Volumenbestimmung von Feed und Konzentrat zurückgeführt werden.

Im Vergleich zur chemischen Zusammensetzung des RO-Konzentrates weist das NF-Konzentrat ähnliche Calcium- und Phosphatkonzentrationen auf. Die Konzentrationen der einwertigen Ionen sind im RO-Konzentrat naturgemäß wesentlich höher als im NF-Konzentrat. Die chemische Zusammensetzung beider Konzentrate ist in Anhang B.1 vergleichend dargestellt.

Beim Herstellen des Klarlaufkonzentrates trat kein Membranscaling in Form von Calcit auf, da sowohl die Calciumionenkonzentration als auch der pH-Wert mit steigender Ausbeute der NF-Filtration kontinuierlich anstiegen. Dies ist in Abb. 4.1 dargestellt. Im Falle eines Ausfallens von Calcit ab einer bestimmten Ausbeute, wäre die Konzentration der gelösten Calciumionen im Konzentrat nicht weiter gestiegen. Ebenso hätte das Ausfallen von Calcit auch dem Anstieg des pH-Wertes, der durch den Rückhalt der Hydrogencarbonat- und Carbonationen bei gleichzeitigem Durchgang des gelösten CO_2 verursacht wird, entgegengewirkt.

Messgröße	Konzentration		Rückhalt
	Feed	Konzentrat	
Kalium	25,3	53,1	27,5
Natrium	103,6	228,1	30,0
Calcium	89,3	358,7	75,4
Magnesium	9,6	44	89,6
Nitrat	17,5	17,1	-0,6
Chlorid	92,7	169,2	20,6
TIC	56,2	163,9	47,9
Sulfat	105,5	584,7	113,6
Phosphat-P	269	1348	100,2
DOC	10,9	51,8	93,8
pH	7,3	8,1	
σ [mS/cm]	1,04	2,14	
T [°C]	16	28	

Tabelle 4.1: Aufkonzentrierung des Klarlaufes mittels NF bei einer Ausbeute von 80 % (Konzentrationen in mg/L und $\mu\text{g/L}$ für Phosphat-P, Rückhalt in Prozent). Die Ionen sind in Kat- und Anionen unterteilt und jeweils nach wachsendem theoretischem Rückhalt sortiert. Die ermittelten Werte für den ionogenen Rückhalt entsprechen dabei der theoretischen Reihenfolge. Einzige Ausnahme ist der zu hohe Sulfat-Rückhalt.

Die Berechnung der Sättigungsindizes gemäß Gleichung (2.12) ergab hinsichtlich Calcit und Hydroxylapatit eine Übersättigung der Konzentrate. Für Calcit ergaben sich SI-Werte von 2,33 für das NF- und 2,39 für das RO-Konzentrat. Hinsichtlich Hydroxylapatit wurde eine noch stärkere Übersättigung ermittelt. Der SI der Konzentrate betrug 16,17 (NF) bzw. 16,13 (RO). Trotz dieser Übersättigung konnten aufgrund kinetischer Hemmung keine Fällungsreaktionen in den Konzentraten beobachtet werden.

4.2 Fällungsversuche

4.2.1 Fällung mit Calcit-Kristallisationskeimen

In den Versuchen 4-6 (siehe Tab. C.1) wurden dem NF-Konzentrat Calcitpartikel verschiedener Größen und in unterschiedlichen Mengen zugesetzt, um den Umfang der Enthärtung und der Phosphatreduktion durch Kristallisation festzustellen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 4.2 dargestellt. Es konnte eine teilweise Reduktion der Calcium- und eine nahezu vollständige Reduktion der Phosphatkonzentration beobachtet werden. Eine Erhöhung der zugesetzten Calcitmenge entspricht einer größeren Calcitoberfläche, die mit den Ionen des Konzentrates in Wechselwirkung treten konnte. Daher erfolgte die Calcium- bzw. Phosphatentfernung in dem Batch mit einer größeren Calcitkonzentration (15 g/L) schneller als bei der niedrigeren Konzentration (5 g/L), wobei jeweils die gleiche Korngröße verwendet

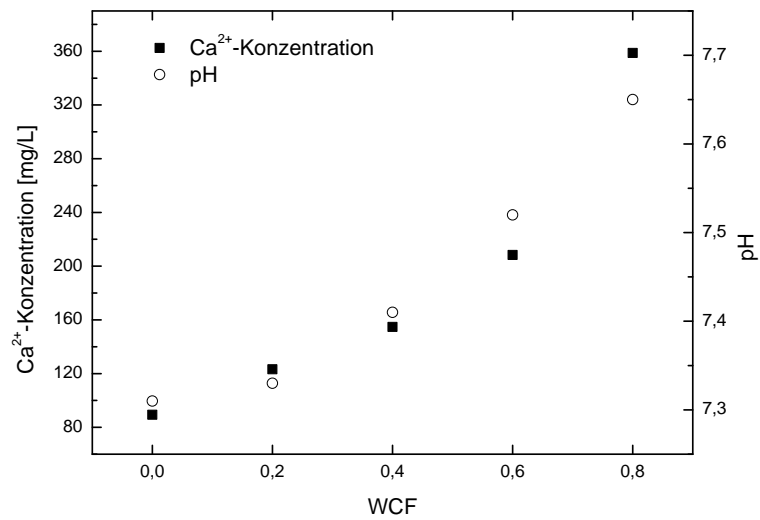


Abbildung 4.1: Aufgrund der kontinuierlichen Steigerung der Konzentration der gelösten Calciumionen und des pH-Wertes während der NF-Filtration kann das Auftreten von Calciumcarbonatausfällungen ausgeschlossen werden.

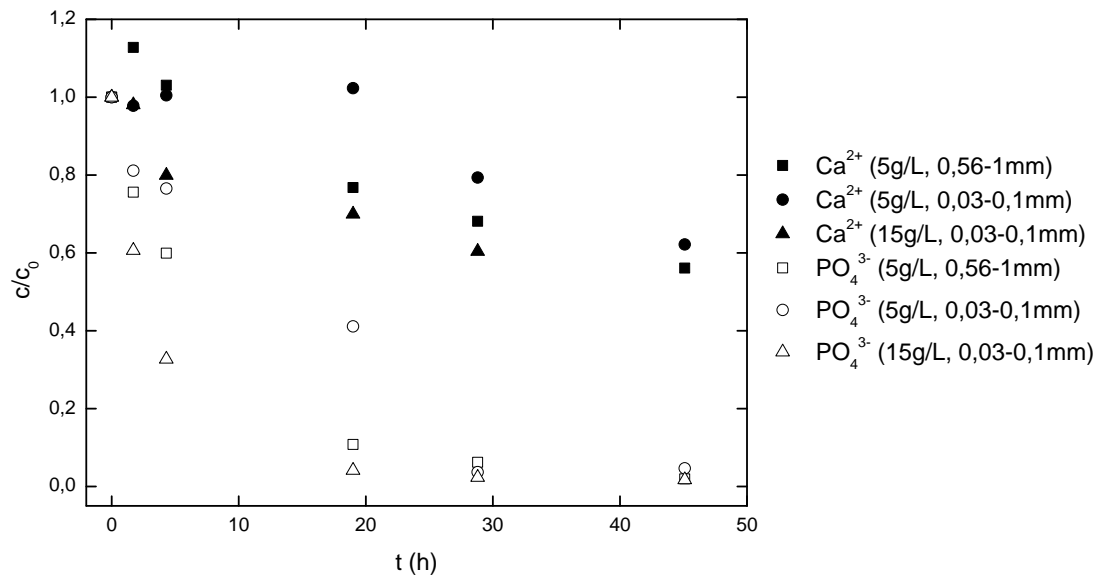


Abbildung 4.2: Verminderung der Calcium- und Phosphatkonzentration im NF-Konzentrat durch Zugabe von Calcit-Kristallisationskeimen

wurde (0,03-0,1 mm). Die schnellere Entfernung im Batch mit der kleineren Calcitoberfläche (5 g/L; 0,56-1 mm) im Vergleich zum Batch mit der größeren Oberfläche (5 g/L; 0,03-0,1 mm) ist durch die Verschiedenheit beider Calcitmaterialien bedingt, wobei das gröbere Calcit offenbar eine reaktivere Oberfläche für die Calcium- und Phosphatentfernung aufweist.

Die Verweilzeiten, die zur Calcium- bzw. Phosphatentfernung benötigt wurden, sind für eine praktische Anwendung der durch Kristallisationskeime induzierten Fällung zu lang. Als Ursachen für die langsame Kristallisation von Calciumverbindungen an den Calcitkeimen sind die hohen DOC- und Phosphatkonzentrationen des Konzentrates zu vermuten. Durch die Adsorption von Phosphat und DOC an den Calcitoberflächen wird die Kristallisation behindert. Da das RO-Konzentrat ähnliche Phosphat- und DOC-Konzentrationen wie das NF-Konzentrat aufwies, wurden mit diesem Konzentrat keine Versuche mit Calcit als Kristallisationskeim durchgeführt.

4.2.2 Fällung mit Calcit-Kristallisationskeimen und Natronlauge bzw. Calciumhydroxid

Der Einfluss von Calcit-Kristallisationskeimen auf die chemischen Fällung mit NaOH bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde untersucht. Beispielhaft seien in Abb. 4.3 die Ergebnisse der Versuche 8 und 14 dargestellt, in denen NF-Konzentrat chemisch in Gegenwart und Abwesenheit von Calcitpartikeln enthärtet wurde.

In beiden Versuchen zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede bei der Calcium- und Phosphatentfernung zwischen der An- und Abwesenheit von Calcitpartikeln. Die Störung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes und die damit verbundene steigende Übersättigung durch die Zugabe von Natronlauge bzw. Calciumhydroxid ist die treibende Kraft für die Fällung, die unmittelbar nach Zugabe der Basen durch homogene Keimbildung erfolgt. Die zugegebenen Calcitpartikel haben keinen Einfluss auf die Fällung.

4.2.3 Fällung mit Natronlauge und Calciumhydroxid

Geschwindigkeit der Fällung

Der Vergleich der zeitlichen Verläufe der Calcium- und Phosphatkonzentrationen bei der Natronlaugefällung mit denen der Calciumhydroxidfällung zeigt, dass die Calciumentfernung bei der Fällung mit Natronlauge schneller erfolgt. Als Beispiel sind die Ergebnisse der Versuche 16 und 20 in Abb. 4.4 dargestellt. In den Versuchen wurde RO-Konzentrat sowohl mit Natronlauge als auch mit Kalkmilch behandelt. Hinsichtlich der Phosphatentfernung konnte kein Unterschied zwischen den beiden Fällmitteln beobachtet werden. Das Phosphat wurde unmittelbar nach der Zugabe der Fällmittel nahezu vollständig ausgefällt. Ebenso erfolgte die Ausfällung der Calciumionen bei der Natronlaugefällung unmittelbar nach Zugabe des Fällmittels. Die Calciumkonzentration im Konzentrat blieb im weiteren zeitlichen Verlauf quasi konstant. Der geringe Rückgang der Calciumkonzentration im weiteren Verlauf bis zur 30. Minute ist durch die weitere Zugabe von Natronlauge bedingt, die erfolgte, um den gewünschten pH-Wert einzustellen. Beim Einsatz der Kalkmilch erfolgte die Calciumfällung langsamer, da sich die Calciumkonzentration im Konzentrat erst nach 30 Minuten nicht mehr

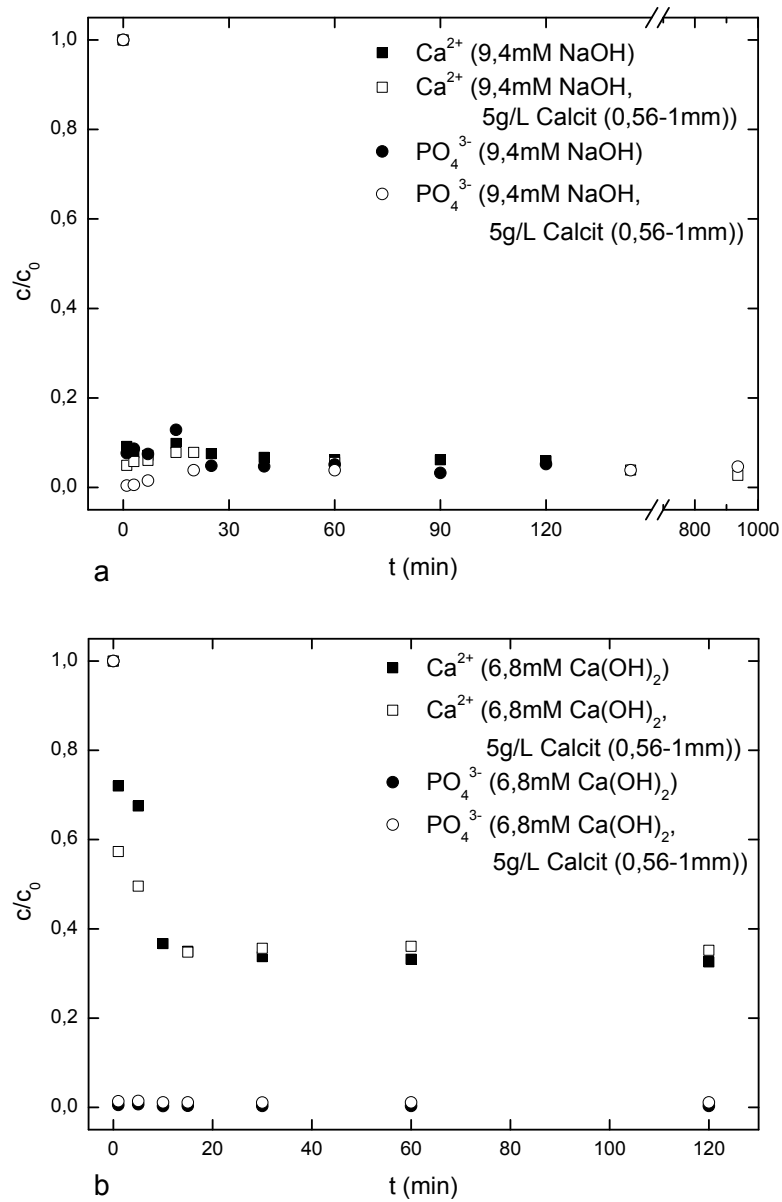


Abbildung 4.3: Einfluss von Calcitpartikeln bei der chemischen Fällung von NF-Konzentrat mit Natronlauge (a) und Calciumhydroxid (b).

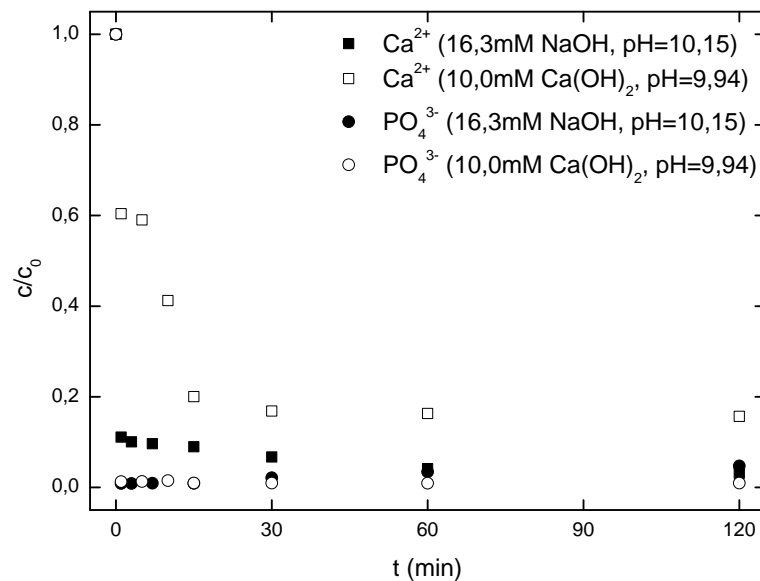


Abbildung 4.4: Vergleich der Fällung von RO-Konzentrat mit Natronlauge und Kalkmilch

veränderte. Dies resultiert aus der geringen Löslichkeit von Calciumhydroxid in Wasser. Erst im zeitlichen Verlauf löste sich die Kalkmilch vollständig, wodurch die Calciumfällung verzögert wurde. Dies konnte auch anhand des pH-Wert Anstieges beobachtet werden. Während der pH-Wert bei der Kalkmilchfällung 15 bis 30 Minuten nach der Zugabe sein Maximum erreichte, traten die höchsten pH-Werte bei der Natronlaugefällung bereits nach 3 bis 7 Minuten auf.

Entfernung von härtebildenden Ionen und Phosphat

Die bei der Fällung der Konzentrate mit Natronlauge erreichten Entfernungsraten bezüglich der einzelnen Ionen sind in Tab. 4.2 dargestellt. Den Entfernungsraten liegen die Konzentrationen der jeweiligen Ionen nach einer Versuchsdauer von 3 Minuten zugrunde, mit Ausnahme der RO-Batchansätze mit 16,3 und 22,5 mM NaOH, deren Ionenkonzentrationen nach 15 und 7 Minuten zur Berechnung der Entfernung verwendet wurden, da eine nachträgliche Dosierung von Natronlauge nach Beginn des Versuches zur weiteren Anhebung des pH-Wertes erfolgte. Die Probenahme zur Bestimmung des DOC und TIC erfolgte nach zwei Stunden, dem Ende der Versuche.

Mit zunehmender Dosierung von Natronlauge erhöhte sich die Calcium- und Phosphatentfernung. Es ergaben sich bei den Batchansätzen mit der mittleren und höheren NaOH-Konzentration jeweils Entfernungsraten von über 90 % hinsichtlich Calcium und Phosphat, sodass die Fällung mit Natronlauge prinzipiell zur Enthärtung und Reduzierung des Phos-

NaOH [mM]	NF-Konzentrat			RO-Konzentrat		
	3,1	9,4	15,6	6,3	16,3	22,5
pH	9,26	10,19	11,48	9,29	10,51	11,62
Ca ²⁺	53	92	96	62	91	92
Mg ²⁺	6	3	73	4	16	77
PO ₄ ³⁻	72	91	94	99	99	99
TIC	-	67	-	35	57	49
Na ⁺	-29	-115	-202	-29	-59	-98
SO ₄ ²⁻	0	0	0	4	5	17
K ⁺	7	5	5	-2	15	-2
Cl ⁻	0	0	1	9	7	20
DOC	-	4	-	8	14	6

Tabelle 4.2: Prozentuale Entfernung einzelner Ionen bei der Fällung mit NaOH

phatgehaltes der beiden Konzentrate geeignet ist. Die Restkonzentrationen des gelösten Phosphates betragen in den Batchansätzen mit der mittleren und höheren NaOH-Konzentration 89 bzw. 64 $\mu\text{gP/L}$ für das NF-Konzentrat und unter 25 $\mu\text{gP/L}$ für das RO-Konzentrat. Während mit zunehmender Fällungsdauer die Phosphatkonzentration im NF-Konzentrat weiter abnahm, trat im RO-Konzentrat eine Rücklösung des Phosphates auf, wobei sich Konzentrationen von 64-173 $\mu\text{gP/L}$ nach 2 Stunden ergaben. Bei der jeweils höchsten NaOH-Konzentration trat außerdem eine Fällung von Magnesium auf, die aufgrund der hohen pH-Werte der Theorie entspricht. Zum Erreichen annähernd gleicher pH-Werte in den beiden Konzentraten wurde für das RO-Konzentrat mehr Lauge benötigt. Offensichtlich ist die Pufferkapazität des RO-Konzentrates höher als die des NF-Konzentrates. Als Nachteil erweist sich die Erhöhung der Natriumkonzentration. Bei einer weiteren RO-Filtration des gefällten Konzentrates würde es zu höheren osmotischen Drücken durch diese Aufsalzung kommen. Außerdem sollte eine Aufsalzung auch vermieden werden, wenn eine Einleitung des Konzentrates in Oberflächengewässer angestrebt wird.

In Tab. 4.3 sind die Entfernungsraten der Fällung mit Kalkmilch zusammengefasst. Die Entfernungsraten wurden durch die nach einer Stunde gemessenen Konzentrationen berechnet, mit Ausnahme der Entfernungen für TIC und DOC, die wiederum nach 2 Stunden bestimmt wurden.

Ähnlich wie bei der Fällung mit Natronlauge zeigte sich auch bei der Kalkmilchfällung eine steigende Calciumentfernung mit zunehmender Menge des zugesetzten Fällmittels. Die Entfernungsraten des Calciums waren allerdings niedriger als bei der Fällung durch Natronlauge, weil Calcium als CaCO_3 nur solange ausgefällt werden kann, wie Hydrogencarbonat zur Verfügung steht. Da pro Mol entferntem Calcium zwei Mol Hydrogencarbonat entfernt werden, müsste das Stoffmengenverhältnis von Hydrogencarbonat zu Calcium in einer Lösung idealerweise zwei zu eins sein, um eine möglichst weitreichende Calciumentfernung zu erreichen. Da sowohl im NF- als auch im RO-Konzentrat dieses Verhältnis kleiner ist, lässt sich durch

	NF-Konzentrat			RO-Konzentrat		
	3,5	5,1	6,8	5,9	8	10
Ca(OH) ₂ [mM]	3,5	5,1	6,8	5,9	8	10
pH	8,87	9,11	10,05	8,74	8,84	9,94
Ca ²⁺	40	54	67	45	70	84
Mg ²⁺	11	8	11	1	4	21
PO ₄ ³⁻	97	99	100	88	99	99
TIC	-	73	95	57	74	97
Na ⁺	13	4	2	-1	2	5
SO ₄ ²⁻	2	6	3	4	7	3
K ⁺	14	3	2	0	2	9
Cl ⁻	-1	6	1	3	3	-3
DOC	-	10	13	6	12	16

Tabelle 4.3: Prozentuale Entfernung einzelner Ionen bei der Fällung mit Kalkmilch

eine Fällung mit Kalkmilch nicht die gleiche Calciumentfernung wie mit Natronlauge erzielen. Im NF-Konzentrat z.B. lag eine TIC-Konzentration von 13,5 mM vor. Bei der Fällung mit 6,8 mM Calciumhydroxid erfolgte eine fast vollständige Umsetzung des TIC (95 %) und eine Calciumreduzierung von 67 %. Im Fall des RO-Konzentrates lag die TIC-Konzentration bei 16 mM, sodass eine Calciumhydroxidkonzentration von 8 mM zur vollständigen Umsetzung des TIC erforderlich wäre. Es zeigte sich jedoch, dass erst bei einer Calciumhydroxidzugabe von 10 mM der TIC fast vollständig entfernt wurde. Dies ist wiederum auf die Anwesenheit von als Puffer wirkender Stoffe zurückzuführen, deren Umsetzung zu einem gegenüber den stöchiometrischen Berechnungen erhöhten Fällmittelverbrauch führt. Die Entfernungsraten des Phosphates übertreffen im Falle des NF-Konzentrates die Werte bei der Entfernung durch Natronlauge und auch beim RO-Konzentrat wird Phosphat bei den beiden höheren Calciumhydroxidkonzentrationen nahezu vollständig entfernt, sodass die Fällung durch Kalkmilch zur Phosphatentfernung sehr gut geeignet ist. Für beide Konzentrate ergaben sich bei den jeweils höheren Kalkmilchkonzentrationen Werte von unter 25 µg P/L gelöstem Phosphat. Als Vorteil gegenüber der Fällung mit Natronlauge tritt keine Aufsalzung auf, sodass diese Art der Fällung besonders geeignet ist, wenn es wie bei der Einleitung des Konzentrates in Oberflächengewässer weniger um eine weitreichende Calciumentfernung als vielmehr um eine möglichst vollständige Phosphatentfernung geht.

Kombiniert man bei der Enthärtung beide Fällmittel, so lässt sich bei vollständiger Umsetzung des Hydrogencarbonates mehr Calcium entfernen als bei der alleinigen Fällung mit Kalkmilch. In Tab. 4.4 sind die Ergebnisse der Fällung mit einer Mischung aus Natronlauge und Kalkmilch dargestellt. Wiederum wurden die Konzentrationen der einzelnen Ionen nach einer Stunde (bzw. zwei Stunden im Fall des TIC und DOC) zur Berechnung der Entfernung verwendet. Die Konzentrationen der beiden Fällmittel wurden dabei so gewählt, dass gemäß der Stöchiometrie eine vollständige TIC- und Calciumentfernung in den Konzentraten hätte erreicht werden müssen. Für das NF-Konzentrat sollten z.B. 4,5 mM NaOH und

	NF-Konzentrat	RO-Konzentrat
NaOH [mM]	4,5	2
Ca(OH) ₂ [mM]	4,4	7
pH	10,67	8,89
Ca ²⁺	83	76
Mg ²⁺	8	1
PO ₄ ³⁻	100	99
TIC	91	77
Na ⁺	-58	-5
SO ₄ ²⁻	3	6
K ⁺	2	0
Cl ⁻	1	2
DOC	13	14

Tabelle 4.4: Prozentuale Entfernung einzelner Ionen bei der Fällung mit Natronlauge und Kalkmilch

4,4 mM Ca(OH)₂ zu einer Calciumentfernung von 8,9 mM und einer Entfernung des TIC von 13,3 mM führen, was den jeweiligen Konzentrationen im NF-Konzentrat entsprach. Diese theoretischen Entfernungen wurden zwar nicht erreicht, jedoch konnte bei einer vergleichbaren TIC-Entfernung wie im Fall der oben erwähnten Fällung mit 6,8 mM Ca(OH)₂ eine deutlich höhere Calciumentfernung erreicht werden. Demzufolge konnte die theoretische Überlegung bestätigt werden, wonach sich durch eine spezifische Mischung der beiden Fällmittel eine höhere Calciumentfernung bei nahezu vollständiger TIC-Entfernung erzielen lässt als im Fall der alleinigen Enthärtung mit Kalkmilch. Die Ergebnisse der Fällung des RO-Konzentrates zeigen wiederum, dass für eine weitergehende Enthärtung eine größere Menge an Fällmittel hätte eingesetzt werden müssen.

Hinsichtlich der Phosphatentfernung wurden ähnliche Raten wie bei der Kalkmilchfällung erreicht (die Restkonzentration des gelösten Phosphates betrug weniger als 25 µg P/L), so dass das Mischen der beiden Fällmittel eine Möglichkeit darstellt, eine gute Enthärtung und Phosphatentfernung bei reduzierter Aufsalzung durch Natrium zu erreichen, wenn Konzentrate mit Hydrogencarbonat zu Calciumverhältnissen von kleiner als zwei vorliegen.

4.3 Abschätzung der Ausbeutesteigerung durch einen sekundären Membranprozess

Das Auftreten von Membranscaling limitiert die maximal mögliche Ausbeute eines Membranprozesses. Zur Abschätzung des Scaling-Potenzials der Konzentrate kann der SI verwendet werden. Durch die chemische Fällung der Konzentrate und das Absenken des pH-Wertes auf das Niveau der unbehandelten Konzentrate wird dieser verringert. In einem sekundären Membranprozess kann somit eine weitere Einengung der Konzentrate erreicht werden. Mit steigender Ausbeute erhöht sich der SI erneut und somit das Scaling-Potenzial der Konzen-

Konzentrat	Enthärtung	WCF _{prim.}	WCF _{sek.}	WCF _{gesamt}
NF	9,4mM NaOH	0,8	0,9	0,980
NF	6,8mM Ca(OH) ₂	0,8	0,93	0,986
NF	4,5mM NaOH, 4,4mM Ca(OH) ₂	0,8	0,93	0,986
RO	16,3mM NaOH	0,75	0,8	0,950
RO	10mM Ca(OH) ₂	0,75	0,93	0,983
RO	2mM NaOH, 7mM Ca(OH) ₂	0,75	0,74	0,935

Tabelle 4.5: Steigerung der Ausbeute

trate. Durch die Kenntnis der Ausbeute bis zu der das weitere Einengen der Konzentrate ohne das Auftreten von Scaling möglich ist, lässt sich eine Gesamtausbeute des Membranprozesses mit zwischengeschalteter Konzentratenthärtung berechnen. Der Calcit-SI lässt sich als Funktion des Rückhaltes der Calcium- und Carbonationen und der Ausbeute der sekundären Membranfiltration berechnen. Mit den Gleichungen (2.17) und (2.18) wurde die Konzentration der Carbonationen im Konzentrat bestimmt. Der Calcit-SI der Konzentrate wurde gemäß Gleichung (2.12) aus dem IP der Calcium- und Carbonationen und dem Löslichkeitsprodukt für Calcit ermittelt.

In Tab. 4.5 sind die ohne das Auftreten von Calcit-Scaling erreichbaren sekundären- und Gesamtausbeuten aufgeführt. Der Berechnung dieser Werte liegen drei Annahmen zugrunde: Die Membranfiltration der Konzentrate erfolgte ohne das Auftreten von Scaling. Für das NF-Konzentrat ist dies plausibel, da bei der Filtration mit zunehmender Ausbeute sowohl die Calciumionenkonzentration als auch der pH-Wert im Konzentrat kontinuierlich angestiegen sind (siehe Abb. 4.1). Somit kann eine Ausfällung von Calciumcarbonat ausgeschlossen werden. Ein sekundärer Membranprozess kann demzufolge ohne das Auftreten von Membranscaling mindestens bei einer Ausbeute betrieben werden, bei der die im Konzentrat vorliegenden SI-Werte den SI-Werten der ungefällten Konzentrate entsprechen. Weiterhin wurde für die Konzentrate der sekundären Membranfiltration der gleiche pH-Wert angenommen, der in den ungefällten Konzentraten gemessen wurde. Für die sekundäre RO-Filtration wurde ein Rückhalt von 99 % für Calcium und TIC angenommen (Melin und Rautenbach [2007]). Im Falle der sekundären NF-Filtration wurden für Calcium bzw. TIC die bei der primären NF-Filtration des Klarlaufes ermittelten Werte für den Rückhalt verwendet. Durch die Kenntnis des Rückhaltes lassen sich in Abhängigkeit von der Ausbeute der sekundären Membranfiltration die Ionenkonzentrationen im Konzentrat abschätzen. Eine Beispielrechnung zur so bestimmten Gesamtausbeute ist in Anhang E aufgeführt.

Durch die Enthärtung der Konzentrate und den sekundären Membranprozess können deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden als bei der Nutzung nur eines Membranprozesses. Die erreichbaren Ausbeuten bei der sekundären Membranfiltration unterscheiden sich im Falle des NF-Konzentrates kaum. Die höhere Calciumentfernung bei der Fällung mit NaOH wird durch eine höhere Entfernung des TIC bei der Fällung mit Kalkmilch kompensiert. Eine höhere Calciumentfernung ist einer höheren TIC-Entfernung dann vorzuziehen, wenn ein Konzentrat aufgrund hoher Sulfatkonzentrationen im Zuge der sekundären Membranfiltration

hinsichtlich Calciumsulfat stärker übersättigt wäre als hinsichtlich Calcit. Im Fall des RO-Konzentrates konnte bei der Kalkmilch-Fällung die größte Gesamtausbeute erzielt werden, wobei eine ähnlich hohe Ausbeute auch durch eine optimierte Dosierung der Fällmittel bei der Kombination von Natronlauge und Kalkmilch zu erwarten ist.

4.4 Filtrationsversuche

Die rechnerisch abgeschätzte Ausbeute des sekundären Membranprozesses kann durch Filtrationsversuche validiert werden. Bei der sekundären Membranfiltration der enthärteten Konzentrate sind aufgrund des verminderten Scaling-Potenzials höhere Permeatflüsse zu erwarten als bei der Filtration der unbehandelten Konzentrate, da hier das Auftreten von Membranscaling eine Reduzierung der Permeatflüsse bewirkt. Die Filtration im Dead-End-Modus führt wegen der fehlenden Turbulenzen im Vergleich zur Cross-Flow-Filtration zu einer stärkeren Ausbildung von Scaling aufgrund der höheren Konzentrationspolarisation und dient somit als eine Art Worst-Case-Szenario bezüglich der Verminderung des Permeatflusses bei zunehmender Ausbeute.

Beim Auftreten von Membranscaling ist typischerweise eine wachsende Abnahme des Permeatflusses mit zunehmender Ausbeute oder zunehmendem Permeatvolumen bei konstanter Ausbeute zu beobachten. Die mit den verschiedenen Konzentrationen durchgeführten Scalingversuche zeigten jedoch nach einer anfänglichen Verminderung des Permeatflusses, der durch kolloidales Fouling verursacht wurde, einen nahezu konstanten Permeatfluss im Laufe der Filtration. Die Analyse der erhaltenen Permeate ergab zudem äußerst schlechte Werte für den Rückhalt der zweiwertigen Ionen und des DOC. Diese Stoffe hätten aber durch die verwendete NF-Membran in vergleichbarem Maße wie bei der primären Filtration des Klarlaufes zurückgehalten werden müssen. Daher ist von einer Undichtigkeit innerhalb der Druckfiltrationseinheit auszugehen. Schließlich konnte das Vorhandensein eines Kurzschlussstromes durch die Messung einer erhöhten Leitfähigkeit im Permeat bei der Filtration einer Calciumsulfatlösung bestätigt werden.

Kapitel 5

Fazit und Ausblick

5.1 Fazit

Die Untersuchungen zur Behandlung der Membrankonzentrate mittels Calcit-Kristallisationskeimen zeigen, dass sehr lange Verweilzeiten zur Calciumentfernung benötigt werden. Es ist davon auszugehen, dass die Calcitkristallisation durch Adsorption von in den Konzentraten vorliegendem Phosphat und DOC an den Kristallisationskeimen gestört wird.

Bei der Fällung mit Kristallisationskeimen und Fällmitteln (NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$) zeigten sich keine Unterschiede hinsichtlich des Enthärtungserfolges und der Phosphatentfernung im Vergleich zur chemischen Fällung ohne Kristallisationskeime.

Durch die chemische Fällung mit NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konnte sowohl eine sehr gute Phosphatentfernung als auch eine wirkungsvolle Enthärtung der Konzentrate erreicht werden. Die Entfernungsraten des Phosphates betragen 91-100 %. Bezüglich der Restkonzentrationen des ortho-Phosphates nach der Fällung mit Kalkmilch ergaben sich Werte von unter $25 \mu\text{g P/L}$. Durch die Fällung des NF-Konzentrates mit Natronlauge konnte eine Restkonzentration von $64 \mu\text{g P/L}$ erreicht werden. Die Fällung des RO-Konzentrates mit Natronlauge ergab hinsichtlich der ortho-Phosphatkonzentration ähnliche Werte wie die Kalkmilchfällung, jedoch trat eine Rücklösung des gefällten Phosphates mit zunehmender Fällungsdauer auf. Orientiert man sich z.B. am künftig angestrebten Zielwert von $< 50 \mu\text{g TP/L}$ für die Abläufe der Berliner Kläranlagen [Senatsverwaltung-Berlin, 2001], so erscheint die Einleitung der mit Kalkmilch gefällten Konzentrate unproblematisch. Dies setzt voraus, dass ortho-Phosphat den überwiegenden Anteil am Gesamtphosphor der Konzentrate ausmacht.

Bei der Fällung mit NaOH erfolgte die Enthärtung und Phosphatentfernung im Wesentlichen in den ersten drei Minuten nach Zugabe des Fällmittels. Bei der Fällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde eine längere Reaktionszeit (30 Minuten) für die Enthärtung benötigt, da sich die zugegebene Kalkmilch erst verzögert löste. Die Phosphatentfernung erfolgte jedoch mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei der NaOH-Fällung.

Aufgrund der chemischen Stöchiometrien ergab sich für die NaOH-Fällung eine höhere Calciumentfernung (92-96 %) als für die Kalkmilchfällung (67-84 %). Die Entfernung des TIC erfolgte bei der Kalkmilchfällung weitgehender als bei der Fällung mit NaOH.

Ein Nachteil der Fällung mit NaOH ist die Aufsalzung der Konzentrate mit Natrium.

Dies führt bei einem sekundären RO-Prozess zu einem höheren Energieverbrauch aufgrund des höheren osmotischen Druckes. Des Weiteren ist eine Aufsalzung des Konzentrates auch im Fall einer Einleitung in Oberflächengewässer ökologisch bedenklich. Durch eine Kombination beider Fällmittel in Abhängigkeit vom Calcium zu TIC-Verhältnis ließ sich bei geringer Aufsalzung eine möglichst weitgehende Enthärtung erreichen.

Die Enthärtung der Konzentrate bewirkt eine Verminderung des Scaling-Potenzials. Somit können die Konzentrate in einem sekundären Membranprozess weiter eingeeengt werden. Durch die Modellierung der maximal möglichen Ausbeute des sekundären Membranprozesses ergaben sich mögliche Gesamtausbeuten von 93-98,6 %.

5.2 Ausblick

Zur Validierung der durch Modellieren abgeschätzten Ausbeutesteigerungen ist die Durchführung von Scaling-Tests nötig. Die Versuchsbedingungen sollten dabei den Bedingungen üblicher großtechnischer Membrananlagen entsprechen (Filtrationsart (Cross-Flow), Überströmgeschwindigkeit des Feedstromes, Betriebsdrücke). Insbesondere ist auch der Einfluss weiterer Stoffe bei der Bildung von Membranscaling zu untersuchen. Mit zunehmender Steigerung der Ausbeute kann z.B. eine Übersättigung hinsichtlich Calciumsulfat in den untersuchten Konzentraten auftreten. Bei der Membranfiltration anderer Rohwässer kann Membranscaling auch durch weitere schwerlösliche Verbindungen, z.B. BaSO_4 und SiO_2 , entstehen. Daher sollte künftig untersucht werden, inwieweit die beteiligten Ionen bei der chemischen Enthärtung durch Mitfällung entfernt werden oder ob andere Behandlungsmethoden, wie der Einsatz von Flockungsmitteln, zielführend sind.

Hinsichtlich der eutrophierenden Wirkung der Konzentrate sollte neben der Bestimmung der ortho-Phosphatkonzentration auch eine Quantifizierung des organisch gebundenen Phosphors erfolgen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Ziele bei der Fällung von Membrankonzentraten	2
2.1	Konzentrationspolarisation	7
2.2	Carbonatsystem	10
2.3	Freie Enthalpie der homogenen Keimbildung	11
2.4	Aktivierungsenergie der homogenen Keimbildung	12
3.1	Anlagenschema der NF-Filtration	20
4.1	Calciumionenkonzentration und pH-Wert bei der NF-Filtration	25
4.2	Wirkung von Calcitpartikeln als Kristallisationskeim	25
4.3	Einfluss von Calcitpartikeln bei der chemischen Fällung	27
4.4	Geschwindigkeit der Fällung mit NaOH und Kalkmilch im Vergleich	28
D.1	ZLD-Verfahrensschemata	46

Tabellenverzeichnis

4.1	NF-Konzentrat	24
4.2	Entfernung bei der Fällung mit Natronlauge	29
4.3	Entfernung bei der Fällung mit Calciumhydroxid	30
4.4	Entfernung bei der Fällung mit Natronlauge und Calciumhydroxid	31
4.5	Steigerung der Ausbeute	32
B.1	Chemische Zusammensetzung des RO- und NF-Konzentrates	43
B.2	Berechnung des Rückhaltes der NF	44
C.1	Übersicht der Fällungsversuche	45

Anhang A

Analytik

A.1 Kationen

Die Messung der Kationen (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) erfolgte mit einem DX-120 Ionenchromatographen (Firma Dionex). Dabei wird die Probe mit einem Flussmittel (mobile Phase) vermischt und durch eine Trennsäule (IonPac CS12A, 4*250 mm (Firma Dionex) gepumpt. Die Kationen der Probe werden beim Durchströmen dieser Säule durch unterschiedlich starke Wechselwirkung mit dem Füllmaterial der Säule (stationären Phase) voneinander getrennt und zu verschiedenen Zeiten eluiert. Durch Messung der Leitfähigkeit des Eluates wird die Quantifizierung der einzelnen Ionen erreicht.

A.2 Anionen

Analog zum oben genannten Prinzip wurde die Bestimmung der Anionen (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) mit einem AS50 Ionenchromatographen (Firma Dionex) durchgeführt. Es wurde eine IonPac AS11-Trennsäule (4*250 mm, Firma Dionex) verwendet.

A.3 Phosphat

Die ortho-Phosphatkonzentrationen wurden mittels Fließinjektionsanalyse mit dem Gerät FIAstar 5000 Analyzer (Firma Foss Tecator) bestimmt. In einem kontinuierlich fließendem Trägerstrom erfolgt nach Zugabe der Probe eine Farbreaktion mit einer sauren Molybdänlösung sowie Zinn(II)chlorid. Das dabei entstehende Phosphormolybdänblau wird photometrisch gemessen.

A.4 DOC, TIC

Die Messung des gelösten organischen (DOC) und anorganischen Kohlenstoffes (TIC) erfolgte mit dem Gerät high TOC II (Firma Elementar Analysensysteme GmbH). Zuerst wird die Probe angesäuert und anorganischer Kohlenstoff in Form von CO_2 ausgestrippt. Danach

erfolgt die katalytische Oxidation der Probe, wobei der organische Kohlenstoff ebenfalls zu CO_2 umgesetzt wird. Die Quantifizierung des CO_2 erfolgt in einem Infrarot-Detektor.

A.5 pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperatur

Der pH-Wert wurde mit dem Gerät pH 340 (Firma WTW GmbH) gemessen. Die Kalibrierung erfolgte mit technischen Pufferlösungen bei pH-Werten von 4,01 und 7,00.

Die Leitfähigkeitsbestimmung sowie die Messungen der Temperatur erfolgt mit dem Gerät Cond 315i (Firma WTW GmbH).

Anhang B

Konzentrate

B.1 Chemische Zusammensetzung des RO- und NF-Konzentrates

Messgröße	Konzentration	
	RO	NF
Kalium	83,4	53,1
Natrium	532,4	228,1
Calcium	352,8	358,7
Magnesium	40,9	44
Nitrat	33	17,1
Chlorid	632,8	169,2
TIC	190,7	163,9
Sulfat	268,4	584,7
Phosphat-P	1339	1348
DOC	34,3	51,8
pH	8,1	8,1
$\sigma[mS/cm]$	4,23	2,14

Tabelle B.1: Chemische Zusammensetzung des RO- und NF-Konzentrates (Konzentrationen in mg/L und Phosphat-P in $\mu\text{g/L}$)

B.2 Berechnung des Rückhaltes der NF

Mittels einer Massenbilanz wurde die Konzentration im Permeat bestimmt. Das Anfangsvolumen vor Beginn der Filtration (V_F) betrug 200 L und wurde bis auf ein Konzentratvolumen (V_K) von 40 L eingengt. Daraus ergibt sich ein Permeatvolumen (V_P) von 160 L und ein Konzentrationsfaktor von 5. Die Konzentration im Permeat errechnet sich durch:

$$c_P = \frac{V_F c_F - V_K c_K}{V_P}$$

Der Rückhalt wird dann mit Gleichung (2.2) bestimmt:

$$R = 1 - \frac{c_P}{c_F}$$

Messgröße	Konzentration			Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	
Kalium	25,3	53,1	18,35	27,5
Natrium	103,6	228,1	72,475	30,0
Calcium	89,3	358,7	21,95	75,4
Magnesium	9,6	44	1	89,6
Nitrat	17,5	17,1	17,6	-0,6
Chlorid	92,7	169,2	73,575	20,6
TIC	56,2	163,9	29,275	47,9
Sulfat	105,5	584,7	-14,3	113,6
Phosphat-P	268,7	1348,2	-1,175	100,4
DOC	10,9	51,8	0,675	93,8

Tabelle B.2: Berechnung des Rückhaltes der NF (Die Konzentrationen in Feed und Konzentrat wurden gemessen; die Permeatkonzentration wurde durch eine Massenbilanz berechnet. Konzentrationen in mg/L und $\mu\text{g/L}$ für Phosphat-P, Rückhalt in Prozent)

Anhang C

Fällung

Nummer	Konzentrat	pH	Fällungsmittel			Dauer [h]	
			NaOH [mmol/L]	Ca(OH) ₂	Calcit [g/L]		
					0,56-1mm 0,03-0,1mm		
1	NF	9,26	3,1			2	
2	NF	10,19	9,4			2	
3	NF	11,48	15,6			2	
4	NF	8,26			5	45	
5	NF	8,29				5	45
6	NF	8,2				15	45
7	NF	8,46	3,1		5		16
8	NF	9,83	9,4		5		16
9	NF	11,51	15,6		5		16
10	NF	8,87		3,5			2
11	NF	9,11		5,1			2
12	NF	10,05		6,8			2
13	NF	10,67	4,5	4,4			2
14	NF	11,06		6,8	5		2
15	RO	9,29	6,3				2
16	RO	10,51	16,3				2
17	RO	11,62	22,5				2
18	RO	8,74		5,9			2
19	RO	8,84		8,0			2
20	RO	9,94		10,0			2
21	RO	8,89	2,0	7,0			2
22	RO	9,99		10,0	5		2

Tabelle C.1: Übersicht der Fällungsversuche

Anhang D

ZLD

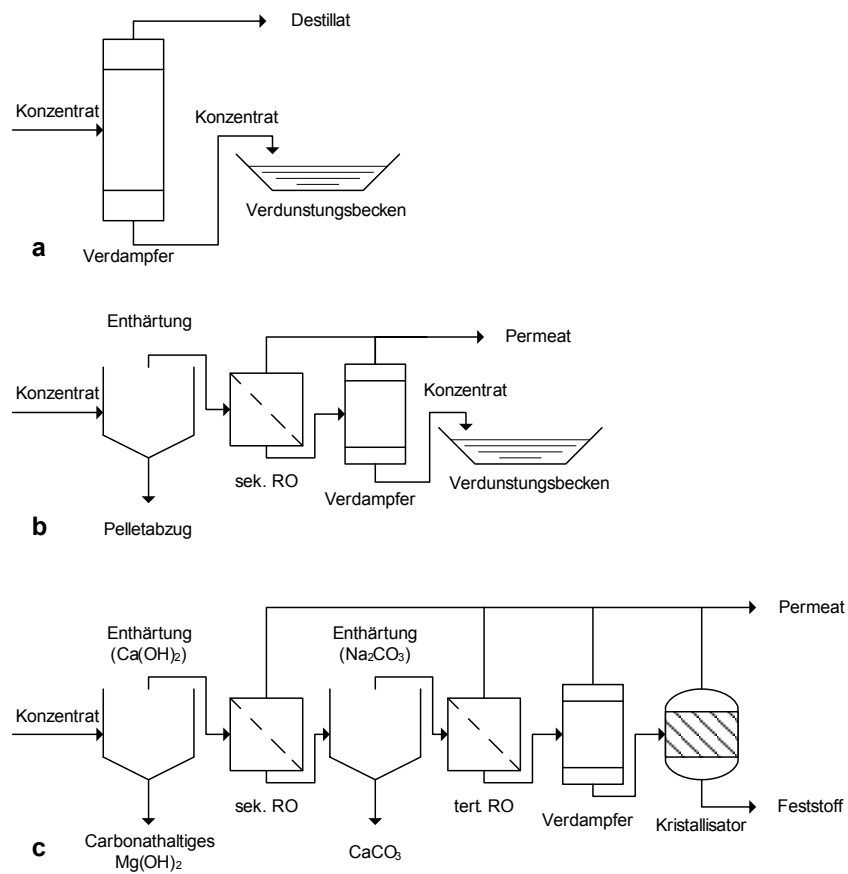


Abbildung D.1: ZLD-Verfahrensvarianten: a und b nach Bond und Veerapaneni [2007]; c nach Juby u. a. [2008]

Anhang E

Berechnung der Gesamtausbeute

E.1 Herleitung der verwendeten Formeln

Die Berechnung der Konzentration eines Iones im Konzentrat erfolgt über folgende Massenbilanz:

$$c_F * V_F = c_K * V_K + c_P * V_P$$

\Leftrightarrow

$$c_K = \frac{c_F * V_F - c_P * V_P}{V_K}$$

Mit $V_P = WCF * V_F$ aus Gleichung (2.3) ergibt sich:

$$c_K = \frac{c_F * V_F - c_P * WCF * V_F}{V_K}$$

Nun ersetzt man V_K durch $V_F - V_P$ und erhält nach Umformen:

$$c_K = \frac{c_F * V_F - c_P * WCF * V_F}{V_F - WCF * V_F}$$

Gemäß Gleichung (2.2) ergibt sich $c_P = (1 - R) * c_F$, was zu

$$c_K = \frac{c_F * V_F - [(1 - R) * c_F * WCF * V_F]}{V_F - WCF * V_F}$$

\Leftrightarrow

$$c_K = \frac{c_F - [(1 - R) * c_F * WCF]}{1 - WCF}$$

führt. Die Konzentration der Carbonationen berechnet sich aus der TIC-Konzentration (identisch mit C_T) in Abhängigkeit vom pH-Wert nach den Gleichungen (2.17) und (2.18):

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$[CO_3^{2-}] = C_T \alpha_2$$

Der Wert für den SI ergibt sich aus Gleichung (2.12):

$$SI = \log \left(\frac{IP}{K_S} \right)$$

Das IP eines Stoffes ergibt sich aus den Konzentrationen der beteiligten Spezies. Für Calcit berechnet sich das IP in den Konzentrationen aus dem Produkt der c_K -Werte für Ca^{2+} und CO_3^{2-} .

E.2 Beispielrechnung zur Ermittlung der Gesamtausbeute

Als Beispiel sei die Berechnung der Gesamtausbeute für das mit Natronlauge (9,4mM) enthärtete NF-Konzentrat aufgeführt. Die für die Berechnung erforderlichen Größen sind:

- Calciumkonzentration nach primärer NF-Filtration: 358,7 mg/L
- TIC-Konzentration nach primärer NF-Filtration: 163,9 mg/L
- Calciumkonzentration nach der Enthärtung: 25,9 mg/L
- TIC-Konzentration nach der Enthärtung: 51,6 mg/L
- Rückhalt Calcium: 0,75
- Rückhalt TIC: 0,48
- $K_1 = 10^{-6,35}$
- $K_2 = 10^{-10,33}$
- $K_S = 10^{-8,48} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
- pH=8,1
- molare Masse Calcium: 40 g/mol
- molare Masse Kohlenstoff: 12 g/mol
- Der Anteil α_2 des TIC, der zu Carbonationen dissoziiert, ist:

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6,35} * 10^{-10,33}}{10^{2*(-8,1)} + 10^{-8,1} * 10^{-6,35} + 10^{-6,35} * 10^{-10,33}} = 5,752 * 10^{-3}$$

Der maximal tolerierbare SI bei der sekundären NF-Filtration ist der SI nach der primären Filtration:

$$SI = \log \left[\frac{\frac{358,7 \text{ mg/L}}{40 * 10^3 \text{ mg/mol}} * \frac{163,9 \text{ mg/L}}{12 * 10^3 \text{ mg/mol}} * 5,752 * 10^{-3}}{10^{-8,48} \text{ mol}^2/\text{L}^2}} \right] = 2,33$$

Durch Iteration muss nun der maximale WCF gefunden werden, bei dem im Konzentrat Ca^{2+} - und CO_3^{2-} -Konzentrationen vorliegen, die einen SI ergeben, der den maximal tolerierbaren SI nicht überschreitet. Für einen WCF von 0,9 für die sekundäre NF-Filtration ergibt sich z.B. eine Calciumionenkonzentration von:

$$c_{K(\text{Ca}^{2+})} = \frac{25,9 \text{ mg/L} - [(1 - 0,75) * 25,9 \text{ mg/L} * 0,9]}{1 - 0,9} = 200,7 \text{ mg/L}$$

Analog erhält man für die TIC-Konzentration:

$$c_{K(\text{TIC})} = \frac{51,6 \text{ mg/L} - [(1 - 0,48) * 51,6 \text{ mg/L} * 0,9]}{1 - 0,9} = 274,5 \text{ mg/L}$$

Es ergibt sich eine Carbonatkonzentration von:

$$c_{K(\text{CO}_3^{2-})} = 274,5 \text{ mg/L} * 5,752 * 10^{-3} = 1,579 \text{ mg/L}$$

Schließlich errechnet sich der Calcit-SI für das Konzentrat der sekundären NF-Filtration durch:

$$SI = \log \left[\frac{\frac{200,7 \text{ mg/L}}{40 * 10^3 \text{ mg/mol}} * \frac{1,579 \text{ mg/L}}{12 * 10^3 \text{ mg/mol}}}{10^{-8,48} \text{ mol}^2/\text{L}^2} \right] = 2,30$$

Für eine Ausbeute von 0,91 würde sich analog ein SI von 2,39 ergeben und somit den ermittelten tolerierbaren Wert von 2,33 übersteigen, sodass als maximal mögliche Ausbeute für den sekundären Membranprozess ein Wert von 90 % abgeschätzt werden kann. Die Gesamtausbeute aus primärer und sekundärer Membranfiltration errechnet sich durch:

$$WCF_{gesamt} = WCF_{prim.} + ((1 - WCF_{prim.}) * WCF_{sek.}) = 0,8 + ((1 - 0,8) * 0,9) = 0,98$$

Literaturverzeichnis

- [Baker 2004] BAKER, R. W.: *Membrane Technology and Applications*. Chichester : Wiley, 2004
- [Bond und Veerapaneni 2007] BOND, R. ; VEERAPANENI, S. V.: *Zero Liquid Discharge for Inland Desalination*. 2007. – URL [http : //www.awwarf.org/research/TopicsandProjects/execSum/PDFReports/91190.pdf](http://www.awwarf.org/research/TopicsandProjects/execSum/PDFReports/91190.pdf). – Zugriffsdatum: 27. August. 2008
- [Bremere u. a. 2001] BREMERE, I. ; KENNEDY, M. ; STIKKER, A. ; SCHIPPERS, J.: How water scarcity will effect the growth in the desalination market in the coming 25 years. In: *Desalination* 138 (2001), Nr. 1-3, S. 7–15
- [Colley u. a. 2006] COLLEY, H. ; GLEICK, P. H. ; WOLFF, G.: *Desalination, with a grain of salt*. 2006. – URL [http : //www.pacinst.org/reports/desalination/desalination_report.pdf](http://www.pacinst.org/reports/desalination/desalination_report.pdf). – Zugriffsdatum: 18. August. 2008
- [DVGW 2004] DVGW: *Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren*. München : Oldenbourg, 2004
- [Fritzmann u. a. 2007] FRITZMANN, C. ; LÖWENBERG, J. ; WINTGENS, T. ; MELIN, T.: State-of-the-art of reverse osmosis desalination. In: *Desalination* 216 (2007), Nr. 1-3, S. 1–76
- [Gabelich u. a. 2007] GABELICH, C. J. ; WILLIAMS, M. D. ; RAHARDIANTO, A. ; FRNKLIN, J. C. ; COHEN, Y.: High recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization. In: *Journal of Membrane Science* 301 (2007), S. 131–141
- [Gekas und Hallström 1987] GEKAS, V. ; HALLSTRÖM, B.: Mass transfer in the membrane concentration polarisation layer under turbulent cross flow: I. Critical literature review and adaption of existing sherwood correlations to membrane operations. In: *Journal of Membrane Science* 30 (1987), Nr. 2, S. 153–170
- [Gilron u. a. 2000] GILRON, J. ; CHAIKIN, D. ; DALTROPHE, N.: Demonstration of CAPS pretreatment of surface water for RO. In: *Desalination* 127 (2000), S. 271–282

- [Hamdy u. a. 2003] HAMDY, A. ; RAGAB, R. ; SCARASCIA-MUGNOZZA, E.: Coping with Water Scarcity: Water Saving and Increasing Water Productivity. In: *Irrigation and Drainage* 52 (2003), S. 3–20
- [Hanak 2007] HANAK, E.: Finding Water for Growth: New Sources, New Tools, New Challenges. In: *Journal of the American Water Resources Association* 43 (2007), S. 1027–1035
- [Juby u. a. 2008] JUBY, G. ; ZACHEIS, A. ; SHIH, W.: *Evaluation and Selection of Available Processes for a Zero-Liquid Discharge System for the Perris, California, Ground Water Basin.* 2008. – URL [http : //www.usbr.gov/pmts/water/publications/reportpdfs/report149.pdf](http://www.usbr.gov/pmts/water/publications/reportpdfs/report149.pdf). – Zugriffsdatum: 27. August. 2008
- [Kleber u. a. 1998] KLEBER, W. ; BAUTSCH, H. J. ; BOHM, J.: *Einführung in die Kristallographie.* München : Oldenbourg, 1998
- [Lebron und Suarez 1996] LEBRON, I. ; SUAREZ, D. L.: Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter at 25°C and pH>7.5. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996), Nr. 15, S. 2765–2776
- [Lin und Singer 2006] LIN, Y. P. ; SINGER, P. C.: Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate: Speciation and thermodynamic considerations. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006), S. 2530–2539
- [Lin u. a. 2005] LIN, Y. P. ; SINGER, P. C. ; AIKEN, G. R.: Inhibition of Calcite Precipitation by Natural Organic Material: Kinetics, Mechanism, and Thermodynamics. In: *Environmental Science and Technology* 39 (2005), Nr. 17, S. 6420–6428
- [Malmrose u. a. 2004] MALMROSE, P. ; LOZIER, J. ; MICKLEY, M. ; REISS, R.: Committee Report: Current Perspectives on Residuals Management for Desalting Membranes. In: *American Water Works Association. Journal* 96 (2004), Nr. 12, S. 73–87
- [Melin und Rautenbach 2007] MELIN, T. ; RAUTENBACH, R.: *Membranverfahren.* Berlin : Springer, 2007
- [Mercer u. a. 2005] MERCER, K. L. ; LIN, Y.-P. ; SINGER, C. P.: Enhancing calcium carbonate precipitation by heterogeneous nucleation during chemical softening. In: *American Water Works Association. Journal* 97 (2005), Nr. 12, S. 116–125
- [Mickley 2006] MICKLEY, M. C.: *Membrane Concentrate Disposal: Practices and Regulation (Second Edition).* Denver : U.S. Department of the Interior, 2006
- [Mills und Watson 1994] MILLS, W. R. ; WATSON, I. C.: Water Factory 21 - The logical sequence. In: *Desalination* 98 (1994), Nr. 1-3, S. 265–272
- [MWH 2005] MWH: *Water Treatment: Principles and Design.* New Jersey : Wiley, 2005

- [Nederlof und Hoogendoorn 2005] NEDERLOF, M.M. ; HOOGENDOORN, J.H.: Desalination of brackish groundwater: the concentrate dilemma. In: *Desalination* 182 (2005), S. 441–447
- [Petersen 1993] PETERSEN, R. J.: Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. In: *Journal of Membrane Science* 83 (1993), Nr. 1, S. 81–150
- [Pontius u. a. 1996] PONTIUS, F.W. ; KAWCZYNSKI, E. ; KOORSE, S.J.: Regulations governing membrane concentrate disposal. In: *American Water Works Association. Journal* 88 (1996), S. 44–52
- [Rahardianto u. a. 2007] RAHARDIANTO, A. ; GAO, J. ; GABELICH, C. J. ; WILLIAMS, M. D. ; COHEN, Y.: High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO. In: *Journal of Membrane Science* 289 (2007), S. 123–137
- [Redondo 2001] REDONDO, J.A.: Brackish- sea- and wastewater desalination. In: *Desalination* 138 (2001), S. 29–40
- [Roalson u. a. 2003] ROALSON, S. R. ; KWEON, J. ; LAWLER, D. F. ; SPEITEL, G. E.: Enhanced softening: Effects of lime dose and chemical additions. In: *American Water Works Association. Journal* 95 (2003), Nr. 11, S. 97–109
- [Schneider 1994] SCHNEIDER, G.: *Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen*, RHTW Aachen, Dissertation, 1994
- [Senatsverwaltung-Berlin 2001] SENATSV ERWALTUNG-BERLIN: *Abwasserbeseitigungsplan Berlin*. 2001. – URL [http : //www.berlin.de/sen/umwelt/wasser/download/AB – Plan0.pdf](http://www.berlin.de/sen/umwelt/wasser/download/AB-Plan0.pdf). – Zugriffsdatum: 7. Oktober. 2008
- [Stumm 1992] STUMM, W.: *Chemistry of the solid-water interface*. Wiley, 1992
- [Van Houtte und Verbauwheede 2008] VAN HOUTTE, E. ; VERBAUWHEDE, J.: Operational experience with indirect potable reuse at the Flemish Coast. In: *Desalination* 218 (2008), Nr. 1-3, S. 198–207
- [Wijmans und Baker 1995] WIJMANS, J. G. ; BAKER, R.W.: The solution-diffusion model: a review. In: *Journal of Membrane Science* 107 (1995), Nr. 1-2, S. 1–21
- [Williams u. a.] WILLIAMS, M. ; EVANGELISTA, R. ; COHEN, Y.: *Non-thermal Processes for recovering Reverse Osmosis Concentrate: Process Chemistry and Kinetics*. – URL [http : //www.watercenter.ucla.edu/Publications/A_MWD_UCLA2002.pdf](http://www.watercenter.ucla.edu/Publications/A_MWD_UCLA2002.pdf). – Zugriffsdatum: 18. August. 2008. – Presented at the 2002 Water Technology Conference, AWWA
- [Zheng u. a. 2008] ZHENG, X. ; ERNST, M. ; JEKEL, M.: Identification and quantification of major organic foulants in treated domestic wastewater affecting filterability in dead-end ultrafiltration. In: *Water Research* (2008). – published online