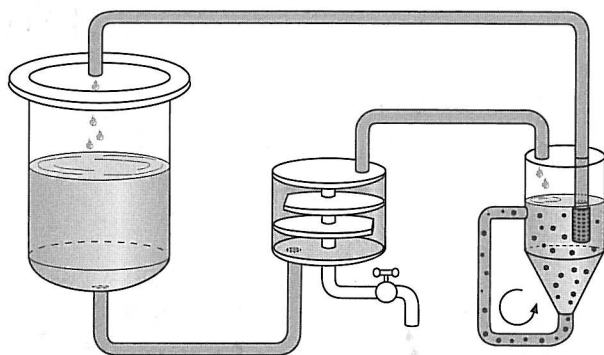




Institut für Umwelt-, Sicherheits-
und Energietechnik e.V.

im Management der
Fraunhofer-Management-Gesellschaft

UMSICHT- Schriftenreihe Band 3



Achim Hoffmann

Beitrag zur Aufbereitung
von Elektrolytlösungen mittels
Nanofiltration

Fraunhofer IRB Verlag

360 u.s.r.3:A

Fraunhofer-Institut
für Umwelt-, Sicherheits- und
Energietechnik UMSICHT
- Bibliothek -

Osterfelder Straße 3
D-46047 Oberhausen

360 U.S.R. (3) (new)

Fraunhofer-Institut
für Umwelt-, Sicherheits- und
Energietechnik UMSICHT
- Bibliothek -

Osterfelder Straße 3
D-46047 Oberhausen

Beitrag zur Aufbereitung von Elektrolytlösungen mittels Nanofiltration

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

Vom Fachbereich Chemietechnik
der Universität Dortmund genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Achim Hoffmann
aus Oberhausen

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1997

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. P.-M. Weinspach

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. U. Werner

Oberhausen 1997

Für Professor Rolf Kühn

Für Ihre beständige Unterstützung,
Ihre Disziplinsstreue, Ihre Anregungen
und Ihren kritischen Blick wäre
die Feststellung der Melodien in dieser
Form sicherlich nie möglich gewesen.

In Dankbarkeit

Ad. W.

Institut für Umwelt-, Sicherheits- und
Energietechnik e.V.
im Management der
Fraunhofer-Management-Gesellschaft

UMSICHT - Schriftenreihe Band 3

Beitrag zur Aufbereitung
von Elektrolytlösungen mittels
Nanofiltration

von Achim Hoffmann

Fraunhofer IRB Verlag

Kontaktadresse:

Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik e. V.
Osterfelder Straße 3, D-46047 Oberhausen
Telefon (0208) 85 98-0
Telefax (0208) 85 98-290
e-mail info@umsicht.fhg.de
URL <http://www.umsicht.fhg.de>

D 290

Zugl.: Dortmund, Univ. Diss., 1997

Satz und Druck: Satz- und Druckcenter des Fraunhofer-Informationszentrums
Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften.

Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

© by Fraunhofer IRB Verlag, 1997, ISBN 3-8167-4643-8
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, D-70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, D-70569 Stuttgart
Telefon (07 11) 9 70-25 00
Telefax (07 11) 9 70-25 08
e-mail irb@irb.fhg.de
URL <http://www.irb.fhg.de/verlag>

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik e.V. (UMSICHT) in Oberhausen während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter.

Dem Institutsleiter und Inhaber des Lehrstuhls für Thermische Verfahrenstechnik im Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund, Herrn Prof. Dr.-Ing. P.-M. Weinspach, danke ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit sowie für die gewährte wissenschaftliche Betätigungsfreiheit und Unterstützung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. U. Werner, dem Inhaber des Lehrstuhls für Mechanische Verfahrenstechnik im Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des Instituts UMSICHT für die kollegiale Unterstützung. Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. Kümmel und Dr.-Ing. J. Tschernjaew für ihre stete Diskussionsbereitschaft und ihre hilfreichen Anregungen, ferner den Mitarbeitern der Werkstatt für die Unterstützung beim Aufbau der Anlagen sowie den Mitarbeitern des Labors für die Durchführung zahlreicher Analysen.

Weiterhin danke ich den studentischen Hilfskräften, Studienarbeitern, Diplomarbeitern bzw. Praktikanten Hans-Joachim Balloff, Dirk Buchloh, Jörg Hilker, Eric Knoll, Marc-Henric Meyer, Stephan Schulze, Annemarie Specht und Chy Ming Tang, die mich tatkräftig bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Robert von der Westfalia Separator AG danke ich für die vielen Anregungen und die gute Zusammenarbeit sowie Herrn Emek und Herrn Rogenhofer von der GMVA Oberhausen für die praktische Problemstellung und für die Bereitstellung der untersuchten Abwässer.

Oberhausen, im Juli 1997

Achim Hoffmann

Mein Name ist

Mein Alter

Meine Adresse

Meine Hobbies

Meine Freunde

Meine Familie

Meine Schule

Meine Träume

Meine Interessen

Meine Gedanken

Meine Gefühle

Meine Wünsche

meinen Eltern

Kurzreferat

Die Nanofiltration ist ein Verfahren, das zunehmend zur Aufbereitung komplexer Prozeß- und Abwässer eingesetzt wird. Bei der Wasserenthärtung mittels Nanofiltrationsmembranen wird die selektive Trenneigenschaft dieser Membranen gegenüber Ionen unterschiedlicher Ladung ausgenutzt. Neben einem hohen Rückhalt gegenüber mehrwertigen Ionen trennt eine Nanofiltrationsmembran organische Komponenten oberhalb einer molaren Masse von etwa 300 g/mol ab.

Im ersten Teil der Untersuchungen wird eine auf grundlegenden physikalisch-chemischen Gesetzen basierende Erweiterung des Porenladungsmodells abgeleitet und anhand von Trennversuchen an konzentrierten binären Salzlösungen sowie an ternären Gemischen überprüft. Das entwickelte Modell beschreibt die Membran als mikroporöse Struktur mit zylindrischen Poren, deren Wandungen eine Oberflächenladung tragen. Da der angenommene Porendurchmesser mit ca. 1 nm zu groß ist, um Ionen aufgrund einer Siebwirkung zurückzuhalten, beruht das Trennverhalten der Nanofiltrationsmembran im wesentlichen auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen in der Lösung und den Ladungen in der polymeren Membranamatrix sowie auf den Wechselwirkungen der Ionen untereinander. Diese Wechselwirkungen werden - basierend auf den grundlegenden Beziehungen von Nernst-Planck, Poisson-Boltzmann, Donnan und Debye-Hückel - modelliert und zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Im zweiten Teil der Arbeit werden das Verfahren des externen Seedings entwickelt und die Einflußgrößen dieses aus Nanofiltration und Kristallisation bestehenden Kombinationsverfahrens untersucht. Hierbei wird die Induktionszeit ausgenutzt, um eine Lösung mit einem gering löslichen Salz an der Membran zu übersättigen, ohne daß die Kristallisation einsetzt. Die übersättigte Lösung wird in einen Kristallisator geleitet, dort unter idealen Kristallisationsbedingungen gesättigt und nach einer Fest-Flüssig-Trennung erneut in die Membranvorlage gegeben. Es können die wesentlichen Bedingungen für eine Membranfiltration ohne Scaling abgeleitet werden. Das Verfahren erweist sich als stabil und selbstregulierend bei variierenden Prozeßbedingungen. Die Anwendung des Verfahrens auf ein Abwasser aus einer REA-Anlage zeigt, daß durch das externe Seeding die an der Nanofiltrationsmembran übersättigten wenig löslichen Komponenten selektiv als Feststoff entfernt werden können. Das Permeat, das neben dem Feststoff das alleinige Produkt dieses Verfahrens ist, kann in einer anschließenden Umkehrosmose scalingfrei aufkonzentriert werden.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN DER KRISTALLISATION	7
2.1 Die Keimbildung	8
2.2 Das Kristallwachstum	15
2.3 Die Induktionszeit	16
2.4 Das Seeding	19
3 GRUNDLAGEN DER NANOFILTRATION	21
3.1 Anwendungsgebiete der Nanofiltration	22
3.2 Membranen und Module	22
3.2.1 Membranen	22
3.2.2 Module	24
3.3 Stofftransport	26
3.3.1 Stofftransport ungeladener Komponenten - das LDM	27
3.3.2 Stofftransport von Elektrolyten - das Porenladungsmodells	31
3.3.2.1 Stofftransport der gelösten Stoffe an die Membran (①→②)	32
3.3.2.2 Das Membrangleichgewicht (②→③,④→⑤)	36
3.3.2.3 Stofftransport durch die Membran (③→④)	38
3.3.3 Diskussion und Erweiterung des Porenladungsmodel	40
3.4 Weitere stofftransportbeeinflussende Faktoren	46
3.4.1 Die Temperatur	46
3.4.2 Die Membrankompaktion	47
3.4.3 Der pH-Wert	48
3.4.4 Das Fouling	50
3.4.5 Das Scaling	51
3.4.6 Deckschichtbildende Filtration	54
4 EXPERIMENTELLE GESTALTUNG	56
4.1 Die Membranrührzelle	56
4.2 Pilotanlage zur Nanofiltration	58
4.3 Pilotanlage zur Umkehrosmose	62
4.4 Meßmethoden und Analytik	64

5 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION	65
5.1 Zum Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen	66
5.1.1 Reinwasseruntersuchungen	66
5.1.2 Binäre Salzlösungen	70
5.1.2.1 Untersuchungen am MTMA-Modul	70
5.1.2.2 Untersuchungen an der Testzelle	73
5.1.3 Ternäre Salzlösungen	74
5.2 Zum Übersättigen durch die Nanofiltration	78
5.2.1 Laboruntersuchungen	79
5.2.1.1 Zur Aussagekraft von Membranrührzellenversuchen	79
5.2.1.2 Untersuchungen zum Übersättigungsverhalten	80
5.2.2 Untersuchungen an der Pilotanlage	83
5.2.2.1 Aufkonzentrierung ohne Seeding	83
5.2.2.2 Seeding im Membranmodul	88
5.3 Zur Kombination aus Kristallisation und Nanofiltration	90
5.3.1 Zur Feststoffabscheidung und -rückführung	91
5.3.2 Aufkonzentrierung von binären Calciumsulfatlösungen	93
5.3.3 Aufkonzentrierung von REA-Abwasser	102
6 ZUSAMMENFASSUNG	109
7 LITERATURVERZEICHNIS	113
8 SYMBOLVERZEICHNIS	126
9 ANHANG	128
9.1 Berechnung von Aktivitäten und osmotischen Koeffizienten für Einzelsalz- und Multikomponentenlösungen	128
9.1.1 Aktivitäten von Einzelsalzlösungen	128
9.1.2 Aktivitäten von Multikomponentenlösungen	129
9.1.3 Osmotische Koeffizienten für Einzelsalzlösungen	131
9.1.4 Osmotische Koeffizienten für Multikomponentenlösungen	132
9.2 Hydrozyklonauslegung	132
9.3 Ternäre Gemische: Meß- und Rechenaten	134

1 Einleitung

Die Substitution konventioneller thermischer Verfahren, die Prozeß- und Abwasseraufbereitung, aber auch Anwendungen im produktionsintegrierten Umweltschutz zur Optimierung von Stoffkreisläufen sind die typischen Einsatzgebiete der Umkehrosmose und der Nanofiltration.

In den letzten Jahren wurden die Anwendungsbereiche dieser Membranverfahren kontinuierlich erweitert, vor allem durch die Entwicklung säure- und basebeständiger Membranen [1,2] sowie die Bereitstellung von keramischen Membranmaterialien [3-5] und die Steigerung des Betriebsdrucks bei der Umkehrosmose [6]. Diese Entwicklungen haben gezeigt, daß das Überschreiten der bisher gegebenen physikalischen und chemischen Grenzen neue Anwendungsgebiete der Membranverfahren eröffnet.

Mit der Zielsetzung, das Konzentratvolumen, das entweder thermisch behandelt oder deponiert werden muß, zu minimieren, geht der Trend bei der Abwasseraufbereitung durch Umkehrosmose zu immer höheren transmembranen Drücken (z.Z. bis 200 bar). Dies war notwendig, da die hohen osmotischen Drücke der konzentrierten Abwasserströme eine physikalische Grenze für die Anwendung der Umkehrosmose darstellten. Es hat sich jedoch bei der Deponiesickerwasseraufbereitung gezeigt, daß oberhalb eines Druckes von 120 bar nicht mehr der osmotische Druck im Zulauf das verfahrensbegrenzende Kriterium ist, sondern die im Abwasser enthaltenen schwerlöslichen Komponenten.

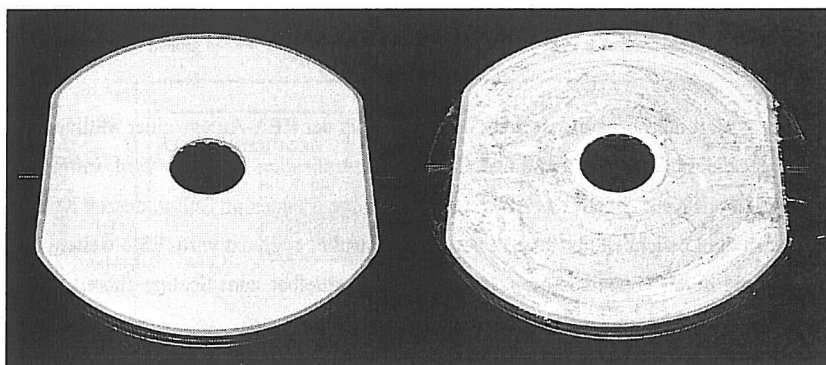


Abb. 1.1: Vergleich einer fabrikneuen Membrantasche (links) mit einer durch Calciumsulfat verkrusteten Membrantasche (rechts)

Durch die Aufkonzentrierung werden deren Löslichkeitsgrenzen überschritten, wodurch es zur Kristallisation im Membranmodul kommt. Diese Kristallisation führt, wie in Abb. 1.1 dargestellt, zu einer Verblockung der Membran (Scaling), die eine Reduzierung des Filtratflusses bis zur Unwirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Folge hat.

Die weitgehende Substitution der energieintensiven Eindampfung durch die Membrantechnik ist bei der Aufbereitung von Deponiesickerwasser bereits Stand der Technik. Bei der Aufbereitung von Abwässern aus Rauchgas-Entschwefelungsanlagen (REA) gibt es derzeit noch keine Alternative zur Eindampfung. Für die Eindampfung werden ca. 10 % des Energiepotentials des Rohmülls allein zur Aufbereitung des Abwassers benötigt, was bedeutet, daß es hier noch einer Optimierung bedarf [7]. Das REA-Abwasser enthält im Gegensatz zum Deponiesickerwasser kaum organische Inhaltsstoffe, dafür aber höhere Salzkonzentrationen. Die Menge der in Tab. 1.1 dargestellten Hauptkomponenten des REA-Abwassers hängt im wesentlichen vom Verfahrensprinzip der Rauchgasreinigung ab.

Tab. 1.1: *Einfluß des REA-Verfahrens von Müllverbrennungsanlagen (MVA) und Kraftwerken (KW) auf die Abwasserzusammensetzung [8]*

	REA-Verfahren	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄
MVA	Kalkwäsche	+	-	++	-
MVA	NaOH-Wäsche	++	-	-	++
MVA	NaOH-Wäsche + Ca(OH) ₂ -Neutralisation	++	-	++	-
KW	Kalkwäsche (Steinkohle)	+	+	++	-
KW	Kalkwäsche (Braunkohle)	+	++	++	-
KW	Kalkwäsche und Na ₂ SO ₄ -Behandlung	++	-	+	-

- : nicht enthalten + : in geringen Mengen enthalten ++ : in großen Mengen enthalten

Die Abb. 1.2 zeigt die Zusammensetzung des Abwassers der REA-Anlage einer Müllverbrennungsanlage, die mit NaOH-Wäsche und Ca(OH)₂-Neutralisation betrieben wird. Infolge der Neutralisation mit Kalk enthält das Abwasser nur geringe Mengen an Sulfat, dessen Konzentration durch die Löslichkeit der festen Phase Calciumsulfat begrenzt wird. Eine weitere Aufkonzentrierung durch Umkehrosmose würde daher unmittelbar zum Scaling führen und ist ohne vorherige Entfernung der Scalingbildner nicht sinnvoll.

Nanofiltrationsmembranen werden zur Aufkonzentrierung von organischen Inhaltsstoffen sowie zur Abtrennung von Ionen eingesetzt. Aufgrund ihres Rückhaltevermögens gegenüber Organika (Trenngrenze ca. 300 Dalton) kann ihr Porenradius - bei modellhafter Annahme einer mikroporösen aktiven Trennschicht - im Nanometerbereich angenommen werden.

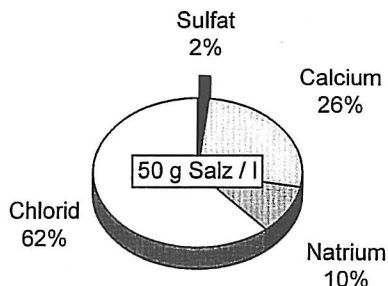


Abb. 1.2: Typische Zusammensetzung des REA-Abwassers einer Müllverbrennungsanlage mit NaOH-Wäsche und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Neutralisation (in Massen-%)

Eine weitere Eigenschaft, die eine Nanofiltrationsmembran definiert, ist der selektive Ionentrückhalt, d.h. die bevorzugte Rückhaltung einzelner, im allgemeinen mehrwertiger Ionen aufgrund von Oberflächenladungen in der polymeren Membranmatrix. Insbesondere bei Gegenwart sowohl einwertiger als auch mehrwertiger Ionen kann mit der Nanofiltration eine Aufkonzentrierung allein der mehrwertigen Ionen durchgeführt werden.

Sowohl hinsichtlich der molekularen Trenngrenze als auch hinsichtlich der aufzubringenden transmembranen Druckdifferenz läßt sich die Nanofiltration zwischen der Umkehrosmose und der Ultrafiltration einordnen (Abb. 1.3). Bei gleicher transmembraner Druckdifferenz ist bei der Nanofiltration ein gegenüber der Umkehrosmose höherer Filtratfluß zu erwarten.

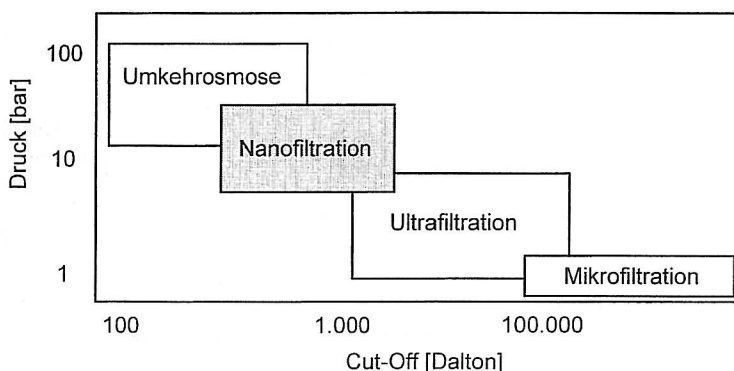


Abb. 1.3: Einordnung der Nanofiltration

Aufgrund dieser spezifischen Eigenschaften ist es mit der Nanofiltration möglich, Scalingbildner, die größtenteils aus mehrwertigen Ionen aufgebaut sind, aus Lösungen zu entfernen. Das Feed wird dabei in ein übersättigtes Konzentrat und in ein Permeat mit einem reduzierten Scalingpotential aufgetrennt. Durch die selektive Aufkonzentrierung und Übersättigung der schwerlöslichen Komponenten kommt es auch bei der Nanofiltration zum Scaling auf der Membran, wenn keine alternative Möglichkeit für den Abbau der Übersättigung existiert.

Bei der Seeding-Technik, die u.a. bei der Eindampfung von zum Scaling neigenden Flüssigkeiten eingesetzt wird, verringert die Zugabe von Kristallisationskeimen zur einzudampfenden Lösung die Bildung von Ablagerungen an den wärmeübertragenden Flächen, an denen aufgrund der Verdampfung des Lösungsmittels lokal übersättigte Zustände auftreten können. Die Zugabe von Seeding-Kristallen bewirkt dabei den bevorzugten Abbau der Übersättigung in der Lösung an den vorhandenen arteigenen Kristalloberflächen gegenüber der Kristallisation an den Wärmeaustauscherflächen.

Diese Seeding-Technik wurde bereits bei membrantechnischen Verfahren wie der Elektrodialyse [9] und der Umkehrosmose [10] eingesetzt. Im Deponiesickerwasserbereich wird die Anwendung der Nanofiltration in Kombination mit der Hochdruck-Umkehrosmose untersucht [6]. Der zulaufende Abwasserstrom wird dabei vermischt mit der Seeding-Suspension dem Membranmodul zugeführt und dort aufkonzentriert. In einem anschließenden Abscheider können Überschußkristalle und Konzentrat voneinander getrennt werden.

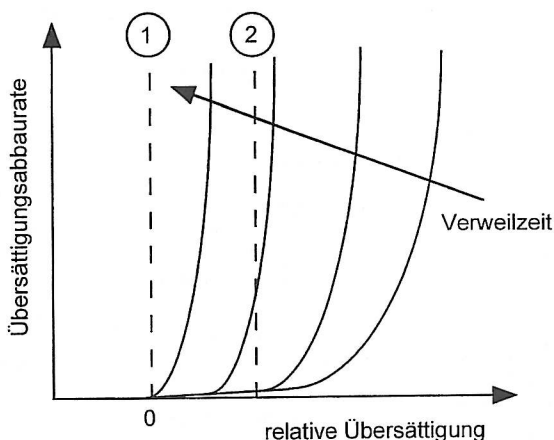


Abb. 1.4: Einfluß der Übersättigung und der Zeit auf den Übersättigungsabbau

Ein Problem, das bei dieser Verfahrensweise auftreten kann, ist, daß sich neben den bereits vorhandenen Transportwiderständen an der Nanofiltrationsmembran eine Deckschicht durch sedimentierende Kristallisationskeime aufbaut, die durch regelmäßige Spülungen entfernt werden muß.

Aus der Kristallisationstechnik ist bekannt, daß, wie Abb. 1.4 zeigt, zwischen dem Zeitpunkt des Erreichens der Übersättigung und dem Beginn der Kristallisation eine vom Stoffsystem und von der Höhe der Übersättigung abhängende zeitliche Verzögerung auftreten kann. Diese Induktionszeit stellt eine theoretische Möglichkeit dar, mit der die Deckschichtbildung beim Einsatz der Seeding-Technik für die Membranfiltration umgangen werden kann.

Eine denkbare Variante des Seedings in Kombination mit einem Membranverfahren ist in Abb. 1.5. dargestellt, in der die Membranfiltration und der Seeding-Prozeß in zwei räumlich getrennte Schritte aufgeteilt werden. Dabei soll die nahezu gesättigte Lösung durch die Membranfiltration übersättigt (②, vgl. auch Abb. 1.4) und innerhalb einer Zeitspanne, die kürzer ist als die dem Übersättigungsgrad entsprechende Induktionszeit der Kristallisation, aus dem Membransystem ausgeschleust werden. Die übersättigte Lösung wird anschließend in einer idealen Kristallisationsumgebung, d.h. an arteigenen Seeding-Kristallen, unter turbulenten Strömungsverhältnissen abgebaut. Durch die Rückführung der gesättigten (①, vgl. auch Abb. 1.4) und feststofffreien Lösung in die Membranvorlage kann ein kontinuierliches Verfahren zur Abscheidung schwerlöslicher Inhaltsstoffe in kristalliner Form ohne den Einsatz von thermischer Energie realisiert werden.

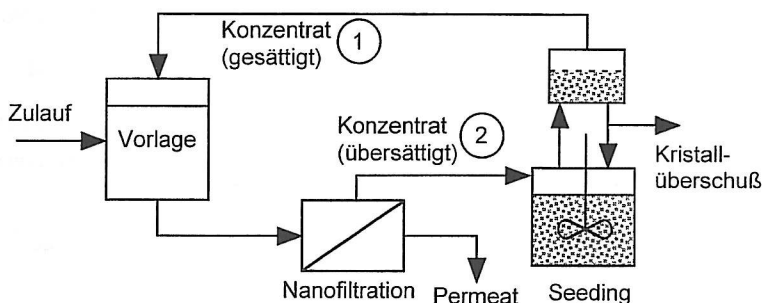


Abb. 1.5: Das Verfahrensprinzip des externen Seedings

Ein wesentlicher Bestandteil dieses Verfahrens ist die Ausnutzung von metastabilen Zuständen, d.h. das gezielte Erzeugen von übersättigten Lösungen, was in der modernen Entwicklung der Kristallisationstechnik neue Anwendungen in der Stofftrennung verspricht [11].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, den Einsatz der Nanofiltration zur Entfernung von Scalingbildnern aus Salzlösungen zu untersuchen und zu beschreiben. Obwohl Nanofiltrationsmembranen bereits in einer Vielzahl von industriellen Anwendungen eingesetzt werden, sind die Stofftransportphänomene, die an diesen Membranen auftreten, bisher nur unzureichend geklärt. Insbesondere für das Trennverhalten gegenüber ionischen Bestandteilen existiert bisher kein einheitliches Modell, das die Vorhersage des Trennverhaltens von Nanofiltrationsmembranen erlaubt. Der Schwerpunkt des ersten Teils dieser Arbeit liegt daher in der theoretischen Beschreibung der Stofftransportphänomene von Ionen an Nanofiltrationsmembranen, die dann durch experimentelle Untersuchungen verifiziert werden soll.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das Kristallisationsverhalten von übersättigten Salzlösungen an Membranen behandelt. Neben der Frage, welche Übersättigungen mit der Nanofiltration erzielt werden können, sollen das Seeding-Verfahren direkt an der Membran und insbesondere das Seeding außerhalb des Membranmoduls (externes Seeding) unter Ausnutzung der Induktionszeit untersucht werden.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse sind die Möglichkeiten und Grenzen des Kombinationsverfahrens bestehend aus Kristallisation und Nanofiltration als mechanisches Trennverfahren zur kristallinen Abscheidung gelöster Stoffe zu untersuchen.

2 Grundlagen der Kristallisation

Die Kristallisation ist für die Membrantechnik dann von Bedeutung, wenn durch die Aufkonzentrierung in der Feedlösung bzw. in der feedseitigen Membrangrenzschicht die Löslichkeitsgrenze einer der Komponenten überschritten wird. Um die Kristallisationseffekte, die bei der Membranfiltration auftreten, einordnen zu können, soll zunächst auf die theoretischen Grundlagen der Kristallisation eingegangen werden.

Als treibende Kraft bei der Kristallisation kann die Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu$ des gelösten Stoffes μ_L und des Feststoffs μ_s durch

$$\Delta\mu = \mu_L - \mu_s \quad (2.1)$$

beschrieben werden, wobei für das chemische Potential des Gelösten unter der Annahme vollständiger Dissoziation eines Salzes in v_+ Kationen und v_- Anionen

$$\mu_L = v_+ \cdot \mu_+ + v_- \cdot \mu_- \quad (2.2)$$

geschrieben werden kann.

Aus der Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht koexistierender Phasen folgt, daß das chemische Potential des Feststoffs dem chemischen Potential des Gelösten im Sättigungszustand (*) entspricht, das sich im Gleichgewicht mit dem Feststoff befindet. Damit ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\mu_s = v_+ \cdot \mu_+^* + v_- \cdot \mu_-^* \quad (2.3)$$

Das chemische Potential eines Ions i in einer Lösung wird über seine Aktivität a entsprechend

$$\mu_i = \mu_{i,0} + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (2.4)$$

beschrieben, wobei T die Temperatur und R die Gaskonstante darstellt. Aus den Gleichungen (2.1) bis (2.4) kann die thermodynamische Triebkraft des Phasenübergangs gemäß

$$\Delta\mu = R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{(a_+)^{v_+} \cdot (a_-)^{v_-}}{(a_+^*)^{v_+} \cdot (a_-^*)^{v_-}} \right] \quad (2.5)$$

abgeleitet werden, wobei der Nenner im Klammerausdruck die thermodynamische Löslichkeitskonstante des Salzes darstellt:

$$K_{SP} = (a_+^*)^{v_+} \cdot (a_-^*)^{v_-} \quad (2.6)$$

Mit der Definition der Übersättigung

$$S = \left(\frac{(a_+)^{v_+} \cdot (a_-)^{v_-}}{(a_+^*)^{v_+} \cdot (a_-^*)^{v_-}} \right)^{\frac{1}{v}} \quad (2.7)$$

vereinfacht sich Gleichung (2.5) zu

$$\Delta\mu = v \cdot R \cdot T \cdot \ln(S) \quad (2.8)$$

Dabei ist v die Summe der Anzahl der Kationen und der Anionen des Salzes. Vernachlässigt man Abweichungen vom Verhalten der idealen Lösung, kann die Übersättigung auch vereinfacht durch die Konzentration c des Salzes in der Lösung und seine Löslichkeit c^* ausgedrückt werden:

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2.9)$$

Oftmals wird zur Beschreibung des Übersättigungszustands auch die relative Übersättigung verwendet, die sich mit Gleichung (2.9) gemäß

$$\sigma = S - 1 = \frac{c - c^*}{c^*} \quad (2.10)$$

ausdrücken läßt.

Die Triebkraft für die Kristallisation wird somit durch die Übersättigung beschrieben, die direkten Einfluß auf die Stofftransportmechanismen der Kristallkeimbildung und des Kristallwachstums hat.

2.1 Die Keimbildung

Bei der Kristallkeimbildung kann zwischen drei Typen unterschieden werden, die in Abb. 2.1 dargestellt sind [12]. Die primäre homogene Keimbildung beschreibt die Kristallisation in der feststofffreien Lösung, die primäre heterogene Keimbildung die Kristallisation an Begrenzungsflächen oder an Fremdstoffen in der Lösung und die sekundäre Keimbildung die Kristallisation durch den Abrieb von in der Lösung vorhandenen arteigenen Kristallen.

Die Keimbildung ist möglich, sobald die Löslichkeitsgrenze des Stoffes überschritten wird. In Abb. 2.2 sind oberhalb der Sättigungsgrenze die metastabilen Zonen für die einzelnen Keimbildungsmechanismen eingezeichnet. Existieren in der Lösung arteigene Kristalle - diese können hinzugegeben (Seeding) oder aufgrund homogener Keimbildung entstanden sein - so findet bei geringer Übersättigung bevorzugt die sekundäre Keimbildung statt.

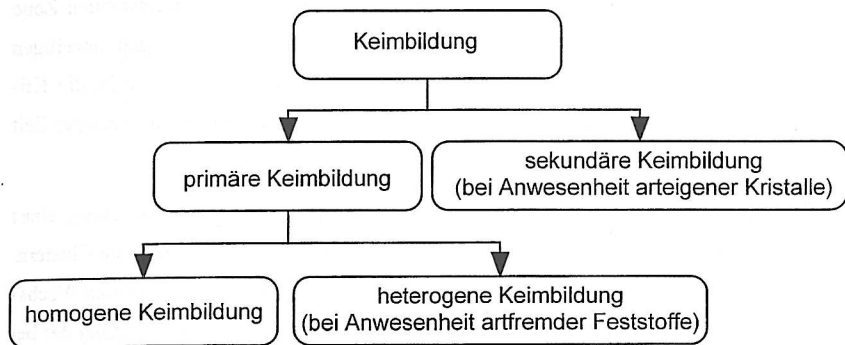


Abb. 2.1: Einteilung der Keimbildungsmechanismen

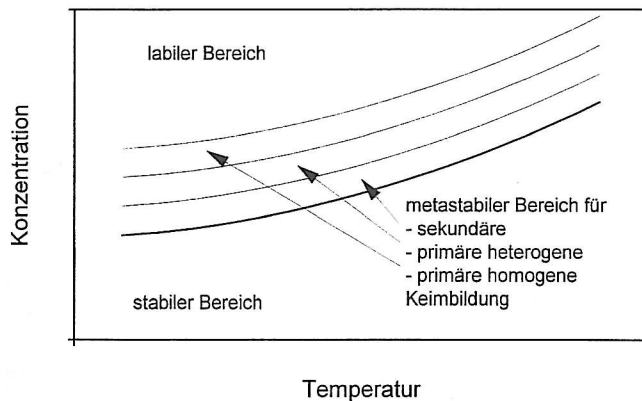


Abb. 2.2: Einfluß des Keimbildungsmechanismus auf die metastabile Zone

Existieren keine arteigenen Kristalle, so wird die Kristallisation bevorzugt an Verunreinigungen (Staub, artfremde Kristalle) in der Lösung oder an vorhandenen Oberflächen auftreten. Die primäre homogene Keimbildung hat erst bei hohen Übersättigungen Einfluß auf den Kristallisationsmechanismus.

Zwischen dem Erzeugen der Übersättigung und dem Beginn der Kristallkeimbildung kann innerhalb der metastabilen Zone eine vom Stoffsystem und der Übersättigung abhängende Zeitspanne, die Induktionszeit, gemessen werden. Die obere Grenze der metastabilen Zone wird dahingehend definiert, daß an dieser Grenze die Induktionszeit für den jeweiligen Keimbildungsmechanismus gegen Null strebt. Innerhalb der metastabilen Zone ist die Kristallisation kontrollierbar, im labilen Bereich setzt die Kristallisation innerhalb kürzester Zeit so intensiv ein, daß der Kristallisationsprozeß unkontrollierbar wird [13].

Die klassische Theorie der homogenen Keimbildung [14,15] beschreibt die Entstehung eines Keims durch das zufällige Zusammenlagern von n Einzelbausteinen zu sogenannten Clustern. Wenn die so gebildeten Cluster eine bestimmte Größe erreicht haben, ist ihr weiteres Wachstum wahrscheinlicher als ihr Zerfall. Der kritische Keimradius kann durch Betrachtung der bei der Bildung der stabileren festen Phase freiwerdenden Energie und der zur Bildung der Phasengrenzfläche A aufzuwendenden Energie bestimmt werden (Abb. 2.3). Man erhält für die Gesamtenergie Δg unter Verwendung der Avogadro-Konstante N_A und der Grenzflächenspannung γ folgenden Ausdruck:

$$\Delta g = \frac{n}{N_A} \cdot \Delta \mu - \gamma \cdot A(n) = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot \tilde{V}} - 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma. \quad (2.11)$$

Unter der Annahme eines kugelförmigen Keims läßt sich der kritische Keimradius r_c aus Gleichung (2.11) ableiten. Für den Radius r_c und die Anzahl der Bausteine im kritischen Keim n_c ergeben sich mit dem Molvolumen des Feststoffs $\tilde{V}$ folgende Ausdrücke:

$$r_c = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \tilde{V}}{\Delta \mu} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \tilde{V}}{v \cdot R \cdot T \cdot \ln(S)} \quad (2.12)$$

$$n_c = \frac{32 \cdot \pi \cdot \gamma^3 \cdot \tilde{V}^2 \cdot N_A}{3 \cdot (\Delta \mu)^3} = \frac{32 \cdot \pi \cdot \gamma^3 \cdot \tilde{V}^2 \cdot N_A}{3 \cdot (v \cdot R \cdot T \cdot \ln(S))^3}, \quad (2.13)$$

aus denen sich die Energie zur Bildung des kritischen Keims durch

$$\Delta g_c = \frac{16 \cdot \gamma^3 \cdot \tilde{V}^2}{3 \cdot (\Delta \mu)^2} = \frac{16 \cdot \gamma^3 \cdot \tilde{V}^2}{3 \cdot (v \cdot R \cdot T \cdot \ln(S))^2} \quad (2.14)$$

bestimmen läßt.

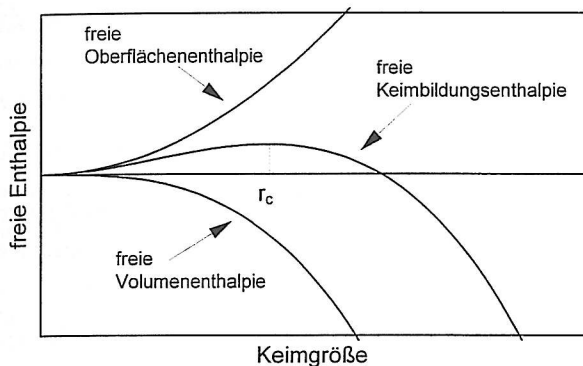


Abb. 2.3: Gleichgewichtsbetrachtung zur kritischen Keimgröße r_c

Die Häufigkeit, mit der die stabilen Cluster gebildet werden, wird als Keimbildungsrate bezeichnet, die in der praktischen Anwendung oftmals durch einen empirischen Ansatz nach

$$B = k_b \cdot S^b \quad (2.15)$$

beschrieben wird [16], wobei k_b und b experimentell zu ermittelnde Anpassungsparameter sind.

Ein physikalischer Ansatz für die Keimbildungsrate wird gegeben durch den Ausdruck [17]

$$B = Z \cdot \beta \cdot A_c \cdot \frac{N_c}{V}, \quad (2.16)$$

in dem der Stoßfaktor β die Zahl der Monomeren angibt, die pro Zeiteinheit und Fläche auf treffen. A_c gibt die Oberfläche des kritischen Keims an, und mit $\frac{N_c}{V}$ wird die Anzahl der kritischen Keime im Volumen bezeichnet. Der Zeldovich-Faktor Z korrigiert dabei den ursprünglichen Ausdruck von Volmer [14] und wird durch

$$Z = \sqrt{\frac{\Delta g_c}{3 \cdot \pi \cdot k \cdot T \cdot n_c^2}} \quad (2.17)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k definiert. Mit Gleichung (2.13) und (2.14) und der Oberfläche des kritischen Keims

$$A_c = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \quad (2.18)$$

ergibt sich

$$Z = \frac{2}{A_c} \cdot \frac{\tilde{V}}{N_A} \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{k \cdot T}} \quad (2.19)$$

Aufgrund der Annahme, daß die Clusterbildung durch zufällige Molekülzusammenstöße hervorgerufen wird, kann sie durch eine Boltzmann-Verteilung wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{N_c}{V} = c \cdot N_A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_c}{k \cdot T}\right) \quad (2.20)$$

Der Stoßfaktor aus Gleichung (2.16) kann nach [18] aus einer Betrachtung der Brown'schen Bewegung von Ionen in wäßrigen Lösungen mit dem Diffusionskoeffizienten D durch

$$\beta = \frac{3}{4} \cdot (c \cdot N_A)^{\frac{4}{3}} \cdot D \quad (2.21)$$

bestimmt werden.

Durch Kombination der Gleichungen (2.14), (2.16) und (2.19) bis (2.21) kann die Keimbildungsrate formuliert werden zu

$$B = \frac{3}{2} \cdot (c \cdot N_A)^{\frac{7}{3}} \cdot D \cdot \frac{\tilde{V}}{N_A} \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{k \cdot T}} \cdot \exp\left[-\frac{16\pi}{3} \cdot \left(\frac{\tilde{V}}{N_A}\right)^2 \cdot \left(\sqrt{\frac{\gamma}{k \cdot T}}\right)^3 \cdot \frac{1}{(v \cdot \ln(S))^2}\right] \quad (2.22)$$

Mit Hilfe der Beziehung zur Bestimmung der Grenzflächenspannung [19]

$$\gamma = 0,414 \cdot k \cdot T \cdot \left(\frac{N_A}{\tilde{V}}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \ln\left(\frac{1}{c \cdot \tilde{V}}\right) \quad (2.23)$$

kann die Keimbildungsrate der übersättigten Komponente bei Kenntnis der stoffspezifischen Daten Konzentration, Löslichkeitsprodukt, Diffusionskoeffizient und Molvolumen bestimmt werden.

Für das im experimentellen Teil dieser Arbeit verwendete Salz $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ergibt sich für eine bei der Membranfiltration realistische Übersättigung von $S = 2$ eine Keimbildungsrate von $10^{-52} \text{ l}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$. Dies bedeutet, daß bei diesen geringen Übersättigungen eine homogene Keimbildung auszuschließen ist.

Die primäre heterogene Keimbildung erfolgt an festen Oberflächen oder an Schmutzpartikeln in der Lösung. Bedingt durch die Vielzahl der möglichen stofflichen Wechselwirkungen ist bislang noch keine befriedigende Theorie zur Beschreibung der heterogenen Keimbildung entwickelt worden.

Aufgrund der höheren Keimbildungsraten bei Präsenz von artfremden Partikeln wird angenommen, daß die benötigte Energie für die Bildung des Keims bei der heterogenen Keimbildung um einen Vorfaktor f geringer ist als bei der homogenen:

$$\Delta g_{c,\text{het}} = f \cdot \Delta g_{c,\text{hom}} \quad \text{mit } 0 < f < 1 \quad (2.24)$$

Es wird vorgeschlagen, diesen Vorfaktor über den Randwinkel θ entsprechend Abb. 2.4 zu bestimmen, der in [20] zu

$$f = \frac{(2 + \cos\theta) \cdot (1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2.25)$$

berechnet wurde.

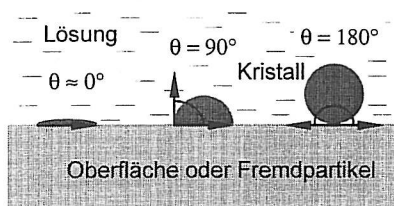
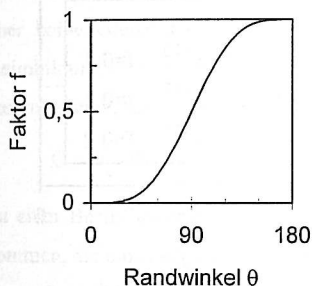


Abb. 2.4 Einfluß des Randwinkels auf die Keimbildung und auf den Faktor f

Der Ansatz aus Gleichung (2.24) wurde in einer weiterführenden Arbeit [21] um einen Korrekturfaktor Z_{het} erweitert, so daß die Keimbildungsrate bei der heterogenen Keimbildung durch den Ausdruck

$$B_{\text{het}} = \frac{3}{2} \cdot Z_{\text{het}} \cdot (c \cdot N_A)^{\frac{7}{3}} \cdot D \cdot \frac{\tilde{V}}{N_A} \cdot \sqrt{\frac{f \cdot \gamma}{k \cdot T}} \cdot \exp \left[-\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\tilde{V}}{N_A} \right)^2 \cdot \left(\frac{\gamma}{k \cdot T} \right)^3 \cdot \frac{f}{(v \cdot \ln(S))^2} \right] \quad (2.26)$$

beschrieben werden kann. Da für den Feststoff $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in [21] kein Zahlenwert für Z_{het} angegeben wird, kann nur eine Abschätzung der heterogenen Keimbildungsrate anhand der Daten für andere Stoffsysteme durchgeführt werden. Für typische Werte von f und Z_{het} wurden die Keimbildungsraten in Abhängigkeit von der Übersättigung berechnet (Abb. 2.5) und der homogenen Keimbildungsrate nach Gleichung (2.22) gegenübergestellt. Insbesondere für geringe Übersättigungen ist die Wahrscheinlichkeit für eine heterogene Keimbildung wesentlich höher als die der homogenen Keimbildung. Erst ab einer Übersättigung > 4 liegen die homogenen und heterogenen Keimbildungsraten in der gleichen Größenordnung.

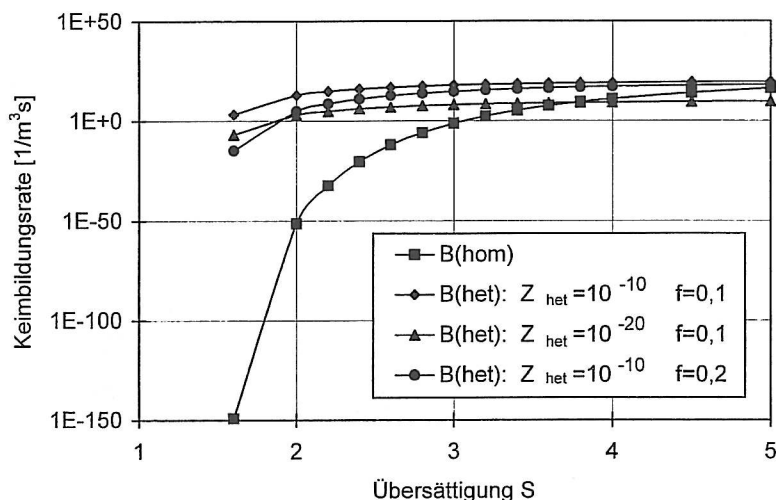


Abb. 2.5: Vergleich der homogenen und heterogenen Keimbildungsraten

Die Beschreibung der sekundären Kristallisation, also der Kristallisation bei Gegenwart artreiner Kristalle, wird in Anlehnung an Gleichung (2.15) oftmals durch einen empirischen Ansatz der Form

$$B_{\text{sek}} = k_{\text{sek}} \cdot c_{\text{S}}^{b_1} \cdot S^{b_2} \quad (2.27)$$

beschrieben [16], wobei die Parameter k_{sek} , b_1 und b_2 für jedes Stoffsystem neu bestimmt werden müssen.

2.2 Das Kristallwachstum

Unter dem Kristallwachstum versteht man den Einbau von Kristallbausteinen an der Oberfläche von stabilen Keimen oder Kristallen. In der Praxis wird dabei von einer mittleren Wachstumsgeschwindigkeit über die gesamte Kristalloberfläche ausgegangen [22], die z.B. als korngrößenabhängige Wachstumsgeschwindigkeit angegeben wird:

$$G(x) = \frac{\partial x}{\partial t} \quad (2.28)$$

Der Wachstumsprozeß kann nach einer allgemeinen Modellvorstellung in die in Abb. 2.6 dargestellten nacheinander ablaufenden Teilschritte gegliedert werden:

- Diffusion der Kristallbausteine aus der Kernlösung durch die Diffusionsgrenzschicht
- Diffusion der Kristallbausteine durch die Adsorptionsschicht
- Einbau der Kristallbausteine in das Kristallgitter

Es wird deutlich, daß die Triebkraft für den Stofftransport aus dem Konzentrationsgradienten über beide Grenzschichten entsteht, so daß das Kristallwachstum - ähnlich wie bei der Keimbildung - durch einen empirischen exponentiellen Ansatz [23] mit zwei anzupassenden Parametern k_g und g beschrieben werden kann:

$$G = k_g \cdot S^g \quad (2.29)$$

Zu einer Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit kann es durch die Ostwald-Reifung kommen, die eine Folge der Tatsache ist, daß kleine Kristalle eine höhere Löslichkeit besitzen als größere. D.h., daß in einer Suspension mit einer zunächst breiten Partikelgrößenverteilung diese sich mit der Zeit in den Grobkornbereich verschiebt und schmaler wird. Die unterschiedliche Löslichkeit (Sättigungsaktivität a^*) von Kristallen unterschiedlicher Größe läßt sich durch einen Ansatz nach Thompson-Gibbs (Kelvin-Gleichung) zu

$$a^*(r) = a^*(r \rightarrow \infty) \cdot \exp \left[r \cdot \frac{2 \cdot \gamma \cdot \bar{V}}{v \cdot R \cdot T} \right] \quad (2.30)$$

beschreiben [24]. Hierbei wird die Änderung der Aktivität des Kristalls mit dem Radius r gegenüber der Aktivität eines unendlich großen Kristalls bzw. einer ebenen Fläche berechnet.

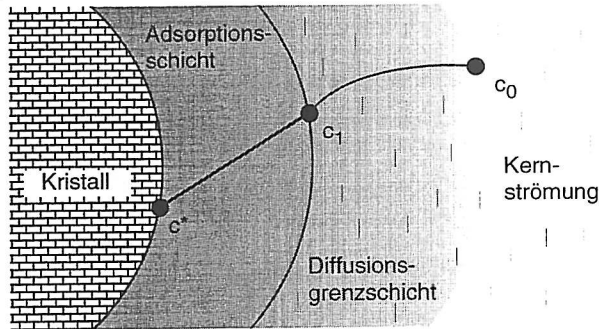


Abb. 2.6: Stofftransportmechanismen beim Kristallwachstum

Bei der Beschreibung der Kristallisationskinetik wird der Temperatureinfluss insbesondere bei den empirischen Ansätzen der Gleichungen (2.15), (2.27) und (2.29) durch einen Arrhenius-Ansatz für den Faktor k beschrieben [25]. Dabei ergibt sich ein exponentieller Ausdruck nach

$$k_{\text{b/g/sek}} = k'_{\text{b/g/sek}} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (2.31)$$

der einen präexponentiellen Faktor k' und die Aktivierungsenergie E_a enthält.

2.3 Die Induktionszeit

Die Induktionszeit wird als der Zeitraum zwischen dem Erzeugen einer Übersättigung und dem Beginn des Abbaus der Übersättigung durch die Kristallisation definiert. Die exakte experimentelle Bestimmung dieses Zeitraums ist sowohl hinsichtlich der Versuchsdurchführung als auch hinsichtlich der Meßtechnik problematisch. Zur Erzeugung übersättigter Lösungen des im experimentellen Teil dieser Arbeit verwendeten Calciumsulfat-Dihydrats gibt es eine Reihe verfahrenstechnischer Möglichkeiten, so z.B.

- Vermischung zweier gut löslicher Salze, z.B. CaCl_2 und Na_2SO_4 [26-28],

- Auflösen von Calciumsulfat-Hemihydrat [29],
- Eindampfen der Lösung,
- Membranfiltration.

Durch das Vermischen zweier Salze existiert neben den Calcium- und den Sulfat-Ionen zusätzlich eine äquivalente Ionenkonzentration, die das Löslichkeitsverhalten von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erheblich beeinflusst (Abb. 2.7). Es ist daher nicht möglich, aus der Bestimmung der Induktionszeit des Gemisches auf die Induktionszeit des reinen Stoffsystems zu schließen. Es wird außerdem aus Abb. 2.7 deutlich, daß eine Temperaturänderung im für die Nanofiltration relevanten Temperaturbereich (10 °C bis 50 °C) kaum einen Einfluß auf die Löslichkeit von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat.

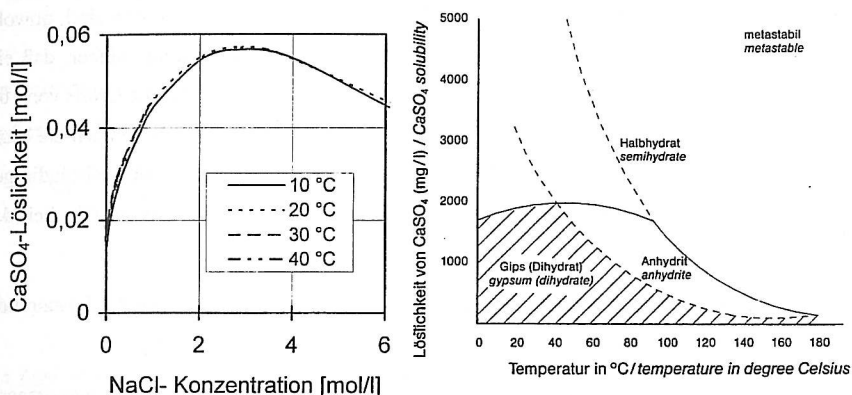


Abb. 2.7: Löslichkeit von CaSO_4 in Abhängigkeit von der Fremdionenkonzentration und der Temperatur [30,31]

Das Auflösen des bei Raumtemperatur nicht stabilen Hemihydrats führt zu einer unmittelbaren Übersättigung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Lösung, ohne daß weitere Ionen die Löslichkeit des Stoffsystems beeinflussen können. Diese Vorgehensweise ist daher eine gute Möglichkeit zur Bestimmung der Induktionszeit von reinen Calciumsulfat-Dihydrat-Lösungen.

Das Eindampfen und die Membranfiltration haben zwar den Vorteil, daß keine zusätzlichen Ionen in das System eingetragen werden, jedoch handelt es sich dabei um Vorgänge, bei denen eine unmittelbare Bildung der Übersättigung nicht möglich ist. Es werden vor dem Errei-

chen der gewünschten Übersättigung sämtliche unterhalb dieses Wertes gelegenen übersättigten Zustände, denen ebenfalls eine Induktionszeit zugeordnet werden kann, durchlaufen. Die mit dieser Vorgehensweise ermittelten Induktionszeiten werden daher, je nach Zeitraum, der nötig war, um die gewünschte Übersättigung zu erzielen, zu niedrig gemessen. Da jedoch viele praktische Anwendungen, bei denen es Probleme mit der Kristallisation von schwerlöslichen Inhaltsstoffen gibt, auf einem der genannten Verfahrensprinzipien beruhen, ist diese Vorgehensweise zur Messung der Induktionszeit zweckmäßig.

Uneinheitliche Auffassungen existieren in der Literatur ebenfalls zur Detektion der einsetzen- den Kristallisation zur Bestimmung der Induktionszeit. Während eine Reihe von Autoren den Zeitpunkt, bei dem visuell eine erste Trübung der Lösung zu erkennen ist, messen [26,32], andere photometrische oder refraktometrische Bestimmungsmethoden einsetzen [13,33], wird durch die Bestimmung der Leitfähigkeitsänderung in der Lösung [34,35] die kürzeste Induktionszeit bestimmt, da bereits Leitfähigkeitsänderungen in der Lösung zu messen sind, obwohl keine Trübung der Lösung nachweisbar ist. Dies geht mit der Betrachtung einher, daß ein stabiler Nukleus mit einer Größe von 10^{-8} m erst nach dem Wachstum auf eine Größe von 10^{-6} bis 10^{-5} m visuell erkannt werden kann [36]. Die Leitfähigkeitsmessung scheint auch die beste Vorgehensweise im Sinne der Keimbildungstheorie zu sein, da nur Ionen, die vollständig gelöst vorliegen und die nicht Bausteine eines Clusters sind, einen Beitrag zur Leitfähigkeit der Lösung leisten können.

Die Induktionszeit hängt im wesentlichen von der Höhe der Übersättigung in der Lösung und damit auch von der Art des Keimbildungsmechanismus ab, wie Abb. 2.8 zeigt.

Bei der Betrachtung der geringen Übersättigungen an Membranen kann davon ausgegangen werden, daß neben den sekundären Keimbildungsmechanismen nur die primäre heterogene Keimbildung von Bedeutung ist.

Eine theoretische Bestimmung der Induktionszeit wird durch eine Beziehung der Form

$$\log t_{\text{ind}} = \frac{\alpha_1}{(\log S)^2} - \beta_1 \quad (2.32)$$

durch zwei Anpassungsparameter α_1 und β_1 vorgeschlagen [29,37].

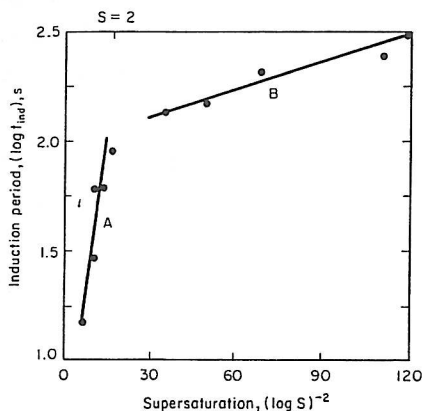


Abb. 2.8: Die Induktionszeit als Funktion der Anfangsübersättigung für Nickelammoniumsulfat. A = homogene, B = heterogene Keimbildung [25]

Ein weiterer Ansatz nach [13] beschreibt die Induktionszeit durch die Keimbildungs- (B) und die Keimwachstumskinetik (G) mit zwei versuchstechnischen Parametern α_2 und β_2

$$t_{\text{ind}} = \frac{\alpha_2}{\beta_2 \cdot B + G} \quad (2.33)$$

2.4 Das Seeding

Die Zugabe von arteigenen Kristallen zu einer übersättigten Lösung oder einer Lösung, die übersättigt werden soll, wird Seeding genannt. Dabei wird durch die erzwungene sekundäre Keimbildung die Erzeugung höherer Übersättigungen unterdrückt und so die primäre Keimbildung umgangen. Erste Anwendungen fand diese Technik zur Vermeidung von Verkrustungen auf Wärmeaustauscherflächen in der Verdampfertechnik, so z.B. auch bei der Eindampfung von REA-Abwasser [38].

In der Membrantechnik wird die Seeding-Technik bei der Aufbereitung von härtebildnerhaltigen Abwässern mit Rohrmoduln bei der Umkehrosmose [39] und mit Taschenmoduln bei der Nanofiltration eingesetzt [6]. Dabei wird die Suspension aus der aufzutrennenden Lösung und den Seeding-Kristallen über die Membran geführt. In einer anschließenden Fest-Flüssig-Trennung werden die Kristalle, die in den Prozeß zurückgeführt werden, aus dem Konzentrat entfernt. Eine umfassende Untersuchung [10] des Seedings bei der Aufbereitung von hochhär-

tehaltigen Wässern durch Umkehrosmose zeigte, daß entsprechend der Keimbildungstheorie das Seeding nur durch arteigene Kristalle wirkungsvoll bei der Vermeidung der Kristallisation auf der Membranoberfläche eingesetzt werden kann. Bei hohen Membranüberströmungen kann es jedoch zur Beschädigung der Membranen kommen.

Bei der Aufbereitung von krustenbildenden Wässern durch Elektrodialyse konnte gezeigt werden, daß in Kombination mit einer Luftblasenspülung das Verblocken der Module durch die Seeding-Kristalle verhindert werden kann [9].

Zur Beschreibung des Übersättigungsabbaus bei der in dieser Arbeit untersuchten Seeding-Technik wurde basierend auf Gleichung (2.27) ein Ansatz der Form

$$\frac{d\sigma}{dt} = -k_s \cdot c_s^{s_1} \cdot \sigma^{s_2} \quad (2.34)$$

gewählt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Feststoffkonzentration c_s in der Suspension aufgrund der Kristallisation anwächst. Die Feststoffkonzentration kann in Abhängigkeit von der Übersättigung σ und damit in Abhängigkeit von der Zeit mit der Sättigungskonzentration c^* und der Molmasse $\tilde{M}$ wie folgt beschrieben werden:

$$c_s = c_{s,0} + c^* \cdot \tilde{M} \cdot (\sigma_0 - \sigma). \quad (2.35)$$

Der Index 0 bezieht sich dabei auf den Zustand der Lösung zum Zeitpunkt $t = 0$. Bei Kenntnis der Exponenten s_1 und s_2 kann nach Integration der zeitliche Verlauf des Übersättigungsabbaus ermittelt werden.

3 Grundlagen der Nanofiltration

Nach der Einführung der ersten Umkehrosmosemembran 1965 [40] war etwa 20 Jahre später die erste Nanofiltrationsmembran kommerziell erhältlich [41]. Die ursprünglichen Namen 'Intermediate Reverse Osmosis Ultrafiltration' [42], 'Low-, Superlow-, Ultralow-Pressure Reverse Osmosis' [43] und 'Reverse Osmosis Fractionation' [44] zeigen die Ursprünge dieser Entwicklung auf. Der Begriff 'Membrane Softening' [45] bezieht eine wichtige Anwendung von Nanofiltrationsmembranen - die Wasserenthärtung - bereits im Namen mit ein. Mittlerweile hat sich jedoch der Begriff Nanofiltration durchgesetzt. Die 'Offene Umkehrosmose', oder 'Loose Reverse Osmosis' wird vom Hersteller von der Nanofiltration unterschieden und als Umkehrosmose mit geringeren Rückhaltewerten charakterisiert [1].

Der Name Nanofiltration entstand aus dem abschätzbaren Porenradius der Membran, der bei Trenngrenzen von ca. 300 Dalton im Nanometerbereich angenommen wird. Diese Namensgebung und auch die bisher entwickelten Modelle zur Beschreibung des Stofftransportes lassen die Vorstellung einer porösen Membran zu, obwohl Nanofiltrationsmembranen noch oftmals zu den 'dichten', d.h. nicht-porösen Membranen gerechnet werden [46]. Mit der Definition einer nicht-porösen Membran mit einem Porendurchmesser unterhalb 1 nm [47] wurde ein guter Kompromiß gefunden, der sowohl die Modellierung für dichte als auch poröse Membranen für die Nanofiltration zuläßt. Bei der Betrachtung des makromolekularen Gel-Gerüsts einer Nanofiltrationsmembran muß hinterfragt werden, ob bei immer kleiner werdenden Poren überhaupt noch von Poren und Porenwandungen ausgegangen werden kann und wo die Grenze erreicht wird, an der das System aufhört, heterogen zu sein.

Für die Ermittlung eines physikalisch fundierten Modells ist die zylindrische Pore jedoch eine mathematische Vereinfachung, mit deren Hilfe die in den komplexen Strukturen der Trennschicht ablaufenden Wechselwirkungen beschrieben werden können. Es ist daher sinnvoll, geometrische Modellparameter, wie Porenlänge, Porosität und Porenradius, die keinen eigentlichen physikalischen Hintergrund mehr haben, als Anpassungsparameter vorzusehen.

Neben einer Trenngrenze von ca. 300 Dalton wird die Nanofiltrationsmembran durch ihre Eigenschaft charakterisiert, Ionen selektiv zu trennen. Dabei werden mehrwertige Ionen im Vergleich zu einwertigen Ionen erheblich besser zurückgehalten.

3.1 Anwendungsgebiete der Nanofiltration

Die für Nanofiltrationsmembranen charakteristischen molekularen Trenngrenzen bilden in der Abwasseraufbereitung eine Grenze zwischen den gut und weniger gut biologisch abbaubaren organischen Komponenten. So konnten Einleitgrenzwerte hinsichtlich refraktärer Komponenten durch die Installation von Nanofiltrationsanlagen eingehalten werden [48,49]. Das gleiche Verfahrensprinzip wurde bei der Erweiterung des BioMembrat®-Verfahrens durch eine Nanofiltrationsstufe angewandt, bei der durch die Rückführung der refraktären Komponenten in die Biologie eine höhere Verweilzeit und damit auch höhere Abbauraten erzielt werden konnten [50].

Neben der Siebwirkung gegenüber organischen Komponenten wird die selektive entsalzende Eigenschaft der Membran z.B. bei der Wasserenthärtung [45] oder bei der Aufbereitung von Beizereiabwässern [51] eingesetzt.

Sowohl der Siebeffekt als auch die Salzzückhaltung wird bei der Entsalzung und Aufkonzentrierung von Lactose in der Milchindustrie [44] und bei der Entsalzung von Tensidlösungen ausgenutzt [52].

Die Abhängigkeit der Trenneigenschaft der Nanofiltrationsmembranen vom pH-Werte konnte bei der Herstellung von Milchsäure [53] und bei der Trennung von Peptiden und Aminosäuren [54] ausgenutzt werden und ermöglichte es, die selektive Rückhaltung spezifischer Komponenten durch pH-Regulierung zu steuern.

3.2 Membranen und Module

3.2.1 Membranen

Eine ideale Membran sollte eine hohe Filtratleistung, eine gute Selektivität, eine hohe mechanische, chemische, thermische und biologische Beständigkeit haben sowie langlebig und kostengünstig sein. Da eine solche Idealmembran nicht existiert, müssen anwendungsspezifische Kompromisse bei der Membranauswahl eingegangen werden.

Eine Auswahl der zur Zeit erhältlichen Nanofiltrationsmembranen ist in Tab. 2.1 aufgeführt. Obwohl noch Celluloseacetatmembranen (CA) hergestellt werden, haben sich die Kompositmembranen aufgrund ihrer guten chemischen und mechanischen Beständigkeit durchgesetzt.

Insbesondere bei hohen Drücken sind Kompaktierungen bei CA-Membranen zu beobachten, die das Trennverhalten und den Durchsatz erheblich beeinflussen können [55].

Kompositmembranen bestehen, wie Abb. 3.1 zeigt, aus einer porösen Stützschrift, einer Membranträgerschicht und aus der aktiven Trennschicht. Die aktive Trennschicht beeinflusst im wesentlichen die Trenneigenschaften der Membran, wohingegen die darunterliegenden Strukturen Einfluß auf das mechanische Verhalten der Membran, z.B. auf das Kompaktionsverhalten bei höheren Drücken, haben [55].

Tab. 3.1: Industrielle Nanofiltrationsmembranen

Membran	Hersteller	$T_{\max}$ [°C]	$p_{\max}$ [bar]	pH
Desal 5 DL	Osmonics Desal	90	68	2 bis 11
Desal 5 DK	Osmonics Desal	90	68	4 bis 11
NF 45	DOW-Filmtec	45	41	3 bis 10
NF 70	DOW-Filmtec	35	17	3 bis 9
NF CA-30	HOECHST	40	40	2 bis 8
NF PES-10	HOECHST	90	40	1 bis 14
MPF 31	Membrane Products	70	35	0 bis 14
MPF 34	Membrane Products	80	35	0 bis 14

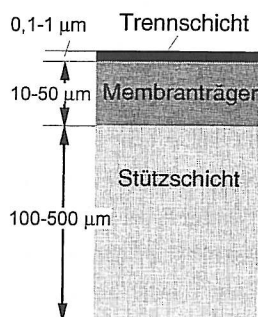
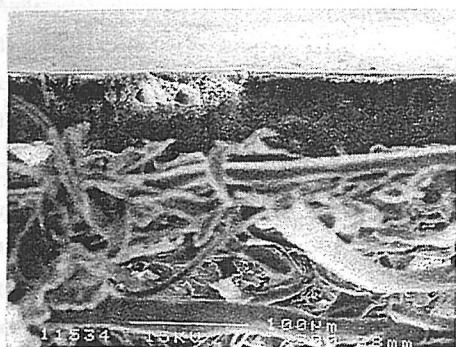


Abb. 3.1: Struktur[56] und schematischer Aufbau eine Kompositmembran

Bei der Herstellung von keramischen Nanofiltrationsmembranen ist es das Ziel der Entwicklung, ähnlich niedrige Trenngrenzen wie bei den Kompositmembranen zu erreichen. Dabei sind derzeit entweder die Permeatvolumenströme dieser Membranen im Vergleich zu Kom-

positivmembranen geringer [3,5], oder aber das Rückhaltevermögen dieser Membranen genügt nicht mehr den Ansprüchen einer Nanofiltrationsmembran [4].

3.2.2 Module

Bisher werden für die Nanofiltration im industriellen Maßstab Wickelmodule oder Taschenmodule, vereinzelt auch Platten- oder Rohrmodule angeboten.

Plattenmodule und Rohrmodule haben gemeinsam, daß sie vergleichsweise unempfindlich gegenüber Verschmutzungen sind und daß die Platten bzw. Rohre meistens einzeln austauschbar sind. Jedoch weisen sie eine geringe Packungsdichte, d.h. wenige Quadratmeter Membranfläche je Bauvolumen (vgl. Tab. 3.1), auf.

Tab. 3.2: Vergleich der Packungsdichten von Membranmodulen

Modultyp	Packungsdichte [m^2/m^3]	NF-Anwendung
Rohrmodul	80 - 450	+
Plattenmodul	100 - 400	+
Taschenmodul	200 - 400	++
Wickelmodul	< 1.000	++
Kapillarmodul	< 1.000	-
Hohlfasermodule	< 10.000	-
++: Hauptanwendung +: einige Anwendungen -: kaum Anwendungen		

Wickelemente haben von den genannten Modulen die höchste Packungsdichte. Der Aufbau eines Wickelmoduls ist in Abb. 3.2 dargestellt. Eine oder mehrere Membrantaschen werden mit einem Stützgewebe (Feed-Spacer) um ein Permeatsammelrohr gewickelt, an drei Seiten miteinander verschweißt und an der vierten Seite mit dem zentralen Permeatsammelrohr verbunden werden. In der Membrantasche liegt ein Permeat-Spacer, der - ebenso wie der Feed-Spacer für das Feed - als Abstandhalter und Drainagesystem für das durch die Membran hindurchtretende Permeat wirkt.

Das zu trennende Stoffsystem tritt kopfseitig in das Spiralmodul ein und strömt in axialer Richtung durch den vom Feed-Spacer gebildeten Kanal, während das Permeat durch den Permeat-Spacer spiralförmig zum Permeatsammelrohr fließt.

Neben den positiven Eigenschaften des Feed-Spacers bei der Erzeugung von Verwirbelungen an der Membran kann dieser auch organische und kristalline Ablagerungen an den Kontaktstellen zwischen Membran und Spacer verursachen und damit, aufgrund der schlechten Reini-

gungsmöglichkeiten, den Einsatzbereich eines Wickelmoduls für entsprechende Stoffströme reduzieren.

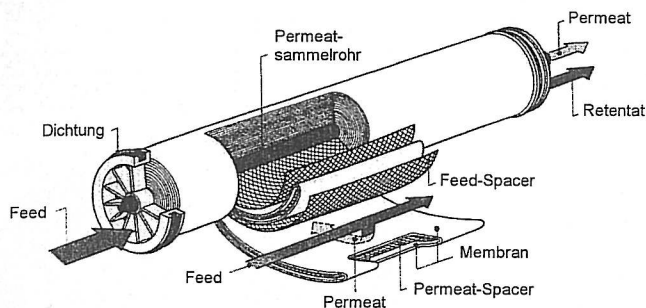


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau eines Wickelmoduls [57]

Taschen- bzw. Kissenmodule werden ähnlich wie Wickelmodule an den Rändern verklebt oder - wie in den meisten Anwendungsfällen - ultraschallverschweißt, wodurch sich eine höhere chemische Beständigkeit gegenüber den verklebten Wickelmodulen ergibt. Die an den Außenseiten geschlossenen Membrantaschen besitzen in der Mitte der Membran ein Loch, über das der im Permeat-Spacer der Tasche gesammelte Filtratvolumenstrom zentral abfließen kann. Durch O-Ring-Dichtungen wird das Permeatsammelrohr gegenüber dem Feedkanal, der durch die Membrantaschen und die Membranstützplatten gebildet wird, abgedichtet.

Die unterschiedlichen, derzeit auf dem Markt erhältlichen Taschenmodule unterscheiden sich in der Größe der Membranfläche einer Tasche und in der Strömungsführung des Feeds. In Abb. 3.3 sind für drei Modultypen das Durchströmprinzip und die Membrantaschenform aufgezeichnet. Das Modul A, das z.B. von den Firmen URT und Westfalia Separator mit unterschiedlichen Taschengrößen angeboten wird, unterscheidet sich nur geringfügig vom System der Firma ROCHEM (Modul B). In beiden Modulen fließt das Feed über eine Membrantasche und wird anschließend um 180° auf die nächste Membrantasche umgelenkt. Im Modul A erfolgen die Aufgabe und die Umlenkung am Rand der Tasche, bei Modul B wird das Feed zentral zugeführt und am äußeren Taschenrand umgelenkt. Demgegenüber steht das Modul C (MFT), in dem das Feed spiralförmig durch das Modul geleitet wird und aufgrund der fehlenden 180° Umlenkungen einen geringeren Druckverlust aufweist.

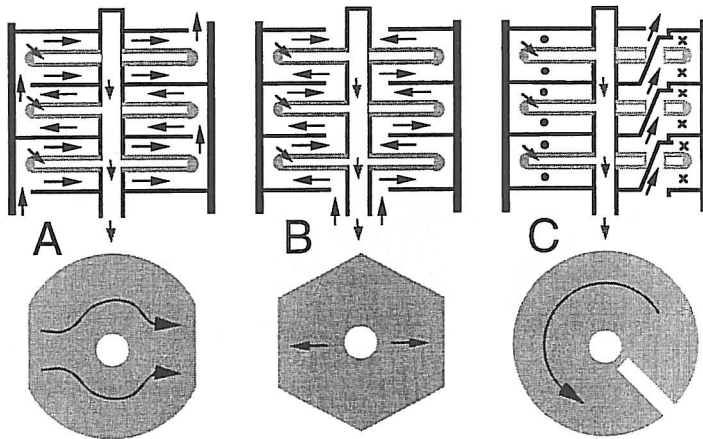


Abb. 3.3: Vergleich der Überströmungsprinzipien ausgewählter Taschenmodule

Taschenmodule haben eine geringere Packungsdichte als Wickelemente, lassen sich dafür aber besser reinigen, und die Membranen können einzeln ausgetauscht werden.

3.3 Der Stofftransport

Die bisher für die Beschreibung des Stofftransports von Elektrolyten an entsalzenden Membranen verwendeten Modelle sind zum einen phänomenologische Modelle [58] basierend auf Ansätzen der irreversiblen Thermodynamik, zum anderen das Porenladungsmodell und das Lösungs-Diffusions-Modell, das zur Beschreibung der Umkehrosmose verwendet wird.

Beim phänomenologischen Modell werden die Membranen als 'Black-box' betrachtet und die wechselseitigen Wirkungen von Membran und Stoffsystem durch phänomenologische Koeffizienten ausgedrückt. Die Anzahl der Koeffizienten wird in Abhängigkeit von den betrachteten Einflußfaktoren und dem verwendeten Stoffsystem groß, ermöglicht aber eine gute Anpassung an experimentelle Werte. Da dieses System die physikalischen Grundlagen des Stofftransports nicht einbezieht, sind Vorhersagen für andere Stoffsysteme ohne die erneute Bestimmung der phänomenologischen Koeffizienten kaum möglich.

Beim Porenladungsmodell wird der Stofftransport durch eine poröse Membran betrachtet, deren Poren eine definierte Oberflächenladung aufgrund von funktionellen Gruppen in der

Polymermatrix tragen. Die Nachteile des Porenladungsmodells lagen bisher darin, daß eine Reihe von Phänomenen, die bei der Trennung von Elektrolytlösungen an geladenen Membranen auftraten, nicht erklärt werden konnte. Insbesondere die Wechselwirkungen der Oberflächenladung mit der Ionenladung in gemischten Elektrolytlösungen konnten nur für bestimmte Stoffsysteme modelliert werden. Es wurde vorgeschlagen, das Trennverhalten von Gemischen aus Messungen von stoffspezifischen Anpassungsparametern der Einzelsalze an der Membran zu bestimmen [59]. Dies hat aber den Nachteil, daß nur die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und der Membran, nicht aber die der Ionen untereinander berücksichtigt werden können [42].

In weiterführenden Arbeiten [60,61] wurde versucht, das phänomenologische Modell mit dem Porenladungsmodell zu verknüpfen, indem den phänomenologischen Koeffizienten ein physikalischer Hintergrund zugeordnet wurde. Dies führte zu komplexen Beziehungen, die nur für bestimmte Randbedingungen analytisch gelöst werden konnten.

Das Lösungs-Diffusions-Modell (LDM) hat sich bei der Beschreibung des Stofftransports an Umkehrosmosemembranen durchgesetzt, da es in seiner vereinfachten Form mit nur einer geringen Anzahl von experimentell zu ermittelnden Daten verlässliche Voraussagen über das Membranverhalten ermöglicht. In seiner erweiterten Form [62] hat es sich neben der Beschreibung von salzhaltigen wäßrigen Lösungen auch für die Beschreibung von organisch-wäßrigen Lösungen etabliert. Schneider [56] konnte nachweisen, daß sich das LDM auch für die Beschreibung des Stofftransports von ungeladenen Komponenten an Nanofiltrationsmembranen eignet.

3.3.1 Stofftransport ungeladener Komponenten - das LDM

Der Stofftransport des Lösungsmittels durch Nanofiltrationsmembranen kann mit dem Lösungs-Diffusions-Modell zur Beschreibung des Stofftransportes an einer Umkehrosmosemembran beschrieben werden.

Die Membran wird dabei als Kontinuum aufgefaßt, und es wird ein chemisches Gleichgewicht an den Phasengrenzen vorausgesetzt. Nach einem Ansatz von Theorell [63] kann der Stofftransport über die Membran mit

$$\text{Fluß} = \text{Konzentration} \cdot \text{Beweglichkeit} \cdot \text{Triebkraft} \quad (3.1)$$

formuliert werden, wobei die Triebkraft für den Stofftransport bei nichtelektrolytischen Komponenten durch den Gradienten des chemischen Potentials gegeben ist. Es ergibt sich für den membranflächenspezifischen Stofftransport J der Komponente i der Ausdruck

$$J_i = -c_i^M \cdot \frac{D_i^M}{R \cdot T} \cdot \frac{d\mu_i^M}{dx}, \quad (3.2)$$

bei dem der Index M die Stoffdaten in der Membranphase kennzeichnet. Aufgrund der treibenden Druckdifferenz zwischen Feed und Permeat muß Gleichung (2.4) um einen Druckterm erweitert werden zu

$$\mu_i = \mu_{i,0} + R \cdot T \cdot \ln a_i + \tilde{V}_i \cdot (p - p_0). \quad (3.3)$$

Der Aktivitätsterm kann durch den osmotischen Druck einer Lösung ersetzt werden, der zu

$$\pi = -\frac{R \cdot T}{\tilde{V}_i} \cdot \ln a_i \quad (3.4)$$

definiert ist. Dieser osmotische Druck kann unter der Annahme einer ideal verdünnten Lösung näherungsweise mit der Summe der Ionenkonzentrationen bzw. der Konzentrationen ungeladener Stoffe zu

$$\pi \approx R \cdot T \cdot \sum_i c_i = b \cdot \sum_i c_i \quad (3.5)$$

berechnet werden. Für die Praxis hat sich die Bestimmung eines osmotischen Koeffizienten ϕ basierend auf der erweiterten Debye-Hückel-Theorie als sinnvoll erwiesen, mit dem der osmotische Druck auch für konzentrierte Lösungen über die Molalität m der Ionen mit

$$\pi = \phi \cdot R \cdot T \cdot \frac{\tilde{M}_{H_2O}}{\tilde{V}_{H_2O}} \cdot \sum_i m_i \quad (3.6)$$

ermittelt werden kann. Für die im experimentellen Teil dieser Arbeit verwendeten Salze sind die osmotischen Koeffizienten in Abb. 3.4 dargestellt. Die Berechnung erfolgte mit einem auf der erweiterten Debye-Hückel-Theorie basierenden Ansatz nach Pitzer [64] und ist im Anhang (9.1.3, 9.1.4) dargestellt.

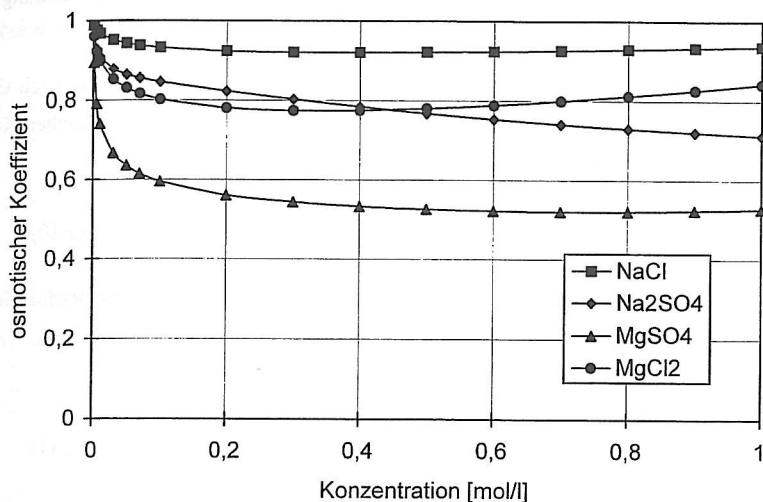


Abb. 3.4: Einfluß der Konzentration auf den osmotischen Koeffizienten verschiedener Salze

Durch die Kombination der Gleichungen (3.2) bis (3.4) ergibt sich für den Fluß des Lösungsmittels Wasser über eine Membran der Dicke L folgende Beziehung

$$J_w = \frac{c_{H_2O}^M \cdot D_{H_2O}^M \cdot \tilde{V}_{H_2O}}{L \cdot R \cdot T} \cdot (\Delta p - \Delta \pi_{H_2O}), \quad (3.7)$$

die durch Einführung der Membrankonstanten A_J bzw. A_V weiter vereinfacht werden kann zu

$$J_{H_2O} = A_J \cdot (\Delta p - \Delta \pi_{H_2O}) \quad \text{bzw.} \quad (3.8)$$

$$\dot{V}_{H_2O} = A_V \cdot (\Delta p - \Delta \pi_{H_2O}). \quad (3.9)$$

Die Membrankonstante A_J bzw. A_V kann experimentell durch Messung des Permeatflusses des reinen Lösungsmittels ($\Delta \pi_{H_2O} = 0$) für einen konstanten transmembranen Druck bestimmt werden.

Diese elementaren Beziehungen zeigen, daß der Stofftransport des Lösungsmittels über die Membran von der Konzentrationsdifferenz des Gelösten zwischen Feed und Permeat abhängt. Insbesondere bei hohen Salzkonzentrationen im Feed (z.B. Deponiesickerwasser, REA-Abwasser) und guten Rückhalteigenschaften der Membran kann die osmotische Druckdiffe-

renz die Anwendbarkeit der Membrantechnik einschränken. Dies führte zur Entwicklung der Hochdrucktechnik für die Umkehrosmose.

Entsprechend der Berechnung des Flusses des Lösungsmittels Wasser erhält man nach Gleichung (3.7) für ein organisch-wäßriges System für den Stofftransport der organischen Komponente i folgende Gleichung

$$J_i = \frac{c_i^M \cdot D_i^M \cdot \tilde{V}_i}{L \cdot R \cdot T} \cdot (\Delta p - \Delta \pi_i) = B_J \cdot (\Delta p - \Delta \pi_i). \quad (3.10)$$

Es hat sich in der Praxis gezeigt, daß bei organisch-wäßrigen Lösungen die Proportionalitätskonstanten B_J für unterschiedliche Konzentrationen in der Außenphase verschiedene Werte annehmen. Dies wurde durch eine Gleichgewichtsbeziehung der Form

$$\frac{c_i^M}{c_i^M + c_{H_2O}^M} = \frac{\kappa \cdot c_i}{1 + \kappa \cdot c_i} \quad (3.11)$$

zwischen der Außen- und der Membranphase in Anlehnung an die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme mit κ berücksichtigt [62]. Durch Kombination der Gleichungen (3.7), (3.10) und (3.11) ermittelt man für den Stofftransport der beiden Komponenten

$$J_{H_2O} = A_J' \cdot \left(1 - \frac{\kappa \cdot c_i}{1 + \kappa \cdot c_i} \right) \cdot (\Delta p - \Delta \pi_{H_2O}) \quad (3.12)$$

$$J_i = B_J' \cdot \left(\frac{\kappa \cdot c_i}{1 + \kappa \cdot c_i} \right) \cdot (\Delta p - \Delta \pi_i). \quad (3.13)$$

Der Parameter A_J' kann aus einem Reinwasserversuch, die Parameter B_J' und κ aus einem Gemischversuch bestimmt werden. Die Anwendbarkeit dieser Beziehung für die Nanofiltration wurde in [56] nachgewiesen. In Abb. 3.5 sind beispielhaft für eine wäßrige Triglycol-Lösung der Fluß und das Trennverhalten an Nanofiltrationsmembranen im Vergleich zum Modell dargestellt.

Die gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modellierung unterstreicht die Anwendbarkeit des LDM bzw. des erweiterten LDM für die Beschreibung des Stofftransports von ungeladenen Komponenten.

Neben der Aufkonzentrierung von organischen Komponenten wird die Nanofiltration zur selektiven Aufkonzentrierung von unterschiedlich geladenen Ionen eingesetzt. Da die Ladung

nicht als Parameter in das LDM eingeht, können interionische Wechselwirkungen bzw. Wechselwirkungen zwischen Ionen und Membran nicht mit diesem Ansatz erfasst werden.

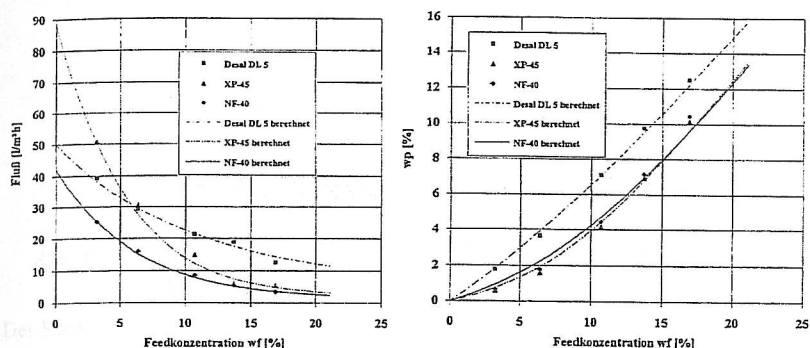


Abb. 3.5: Fluß und Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen gegenüber dem Stoffsystem Wasser-Triglycol, modelliert nach dem erweiterten LDM [56]

Den Rückhalt der Ionen auf eine Siebwirkung zurückzuführen, erscheint nicht sinnvoll, da der Durchmesser von Ionen im Subnanometerbereich liegt und daher kein Rückhalt zu erwarten wäre. Durch die Einbeziehung einer ionenspezifischen Hydrathülle und der daraus resultierenden Einschränkung der Mobilität [65] können zwar die Rückhalte gegenüber Salzen erklärt werden, die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Ionen scheint auf diesem Weg jedoch nicht möglich zu sein.

Das Ziel einer für die Praxis geeigneten Modellierung des Elektrolyttransports muß es sein, das Trennverhalten der Membran allein durch membranspezifische Faktoren auszudrücken und den Einfluß der gelösten Stoffe und des Lösungsmittels durch bekannte Stoffdaten, wie z.B. Ladung, Diffusionskoeffizient, Dichte, Molmasse etc. zu beschreiben. Hierzu soll im folgenden die allgemeingültige Anwendbarkeit des Porenladungsmodells diskutiert werden.

3.3.2 Stofftransport von Elektrolyten - das Porenladungsmodell

Der Stofftransport an Nanofiltrationsmembranen läßt sich in einzelne Schritte unterteilen, die schematisch in Abb. 3.6 dargestellt sind.

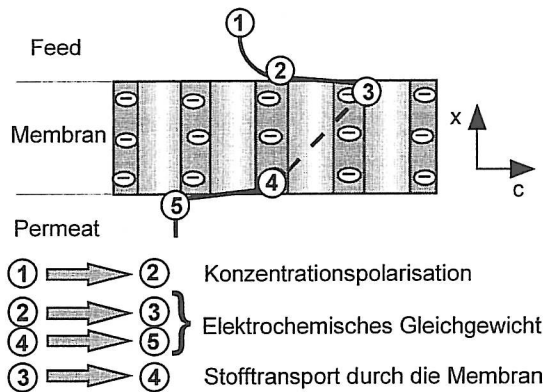


Abb. 3.6: Einteilung der Stofftransportschritte bei der Nanofiltration

Die in das Membranmodul eintretende Feedlösung muß zunächst bis zur Grenzschicht an der Membranoberfläche transportiert werden ($1 \rightarrow 2$), die auch bei turbulenter Überströmung an der Membrangrenzfläche existiert [66]. Zwischen der Grenzschicht im Feed und dem Membraninneren ($2 \rightarrow 3$) sowie an der Grenzfläche zum Permeat ($4 \rightarrow 5$) stellt sich ein Konzentrationsgleichgewicht ein. Zwischen den Konzentrationen an den Innenseiten der Membrangrenzflächen im Feed und im Permeat findet ein konvektiver, ein diffusiver und ggf. ein elektrodifusiver Stofftransport statt ($3 \rightarrow 4$). Auf die Transportschritte soll im folgenden einzeln eingegangen werden.

3.3.2.1 Stofftransport der gelösten Stoffe an die Membran

Im Gegensatz zum Transport des reinen Lösungsmittels muß bei der Filtration von Gemischen, deren Inhaltsstoffe unterschiedlich von der Membran zurückgehalten werden, der Stofftransport an die Membran mitberücksichtigt werden. Dies gilt nicht nur für Elektrolyte, sondern gleichermaßen für organisch-wäßrige Systeme, sofern die einzelnen Komponenten unterschiedlich von der Membran zurückgehalten werden. Infolge des selektiven Stofftransports durch die Membran baut sich an der feedseitigen Membranoberfläche eine Grenzschicht mit einer erhöhten Konzentration der zurückgehaltenen Komponenten auf.

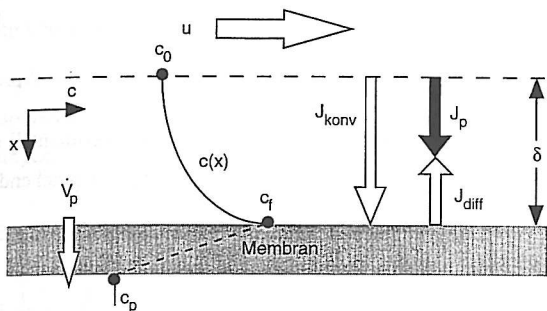


Abb. 3.7: Konzentrationspolarisation an der Membran

Der Rückhalt einer Komponente wird durch deren Konzentration im Feed c_f und deren Konzentration im Permeat c_p zu

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (3.14)$$

$$\text{bzw. } R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100\% \quad (3.15)$$

definiert.

Diese in Abb. 3.7 dargestellte Konzentrationspolarisation kann für einen Punkt an der Membranoberfläche A_M durch einen allgemeinen Stofftransportansatz mit dem Permeatvolumenstrom $\dot{V}_p$ und der Konzentration im Zulauf c_0 nach

$$0 = \frac{\dot{V}_p}{A_M} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.16)$$

beschrieben werden.

Unter den vereinfachenden Annahmen von stationären Verhältnissen, Fick'scher Diffusion und einem gegenüber dem membranorthogonalen vernachlässigbaren membranparallelen Konzentrationsgradienten kann mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} c[x=0] &= c_0 \\ c[x=\delta] &= c_f \end{aligned} \quad (3.17)$$

für eine ebene Membran mit der Grenzsichtdicke δ bzw. dem Stoffübergangskoeffizienten k durch

$$\frac{c_0 - c_p}{c_f - c_p} = \exp \left[-\dot{V}_p \cdot \frac{\delta}{D} \right] = \exp \left[-\frac{\dot{V}_p}{k_{KP}} \right] \quad (3.18)$$

die Konzentrationserhöhung bestimmt werden.

Die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten muß entweder experimentell oder über die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport unter Anwendung entsprechender Stoffübergangsgesetze erfolgen.

Dazu wird der Stoffübergangskoeffizient durch die Sherwood-Zahl Sh zu

$$k_{KP} = \frac{Sh \cdot D}{d_h} \quad (3.19)$$

mit dem hydraulischen Durchmesser, der sich aus der Querschnittsfläche A_K und dem benetzten Umfang U_K des durchströmten Kanals ergibt, zu

$$d_h = \frac{4 \cdot A_K}{U_K} \quad (3.20)$$

bestimmt.

Die Sherwood-Zahl kann anhand bekannter Beziehungen für die realisierte Strömungsform in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl Re und der Schmidt-Zahl Sc

$$Re = \frac{d_h \cdot u}{\nu} \quad (3.21) \quad Sc = \frac{\nu}{D} \quad (3.22)$$

ermittelt werden. Eine Auswahl der empirischen Ansätze mit den entsprechenden Geltungsbereichen ist in Tab. 3.3 aufgeführt.

Tab. 3.3: Ansätze zur Berechnung der Sherwood-Zahl (L =Überströmlänge)

	Geltungsbereich	Sh	Quelle
1	$30 > Re \cdot Sc \cdot d_h / L > 10.000$	$1,62 (Re \cdot Sc \cdot d_h / L)^{1/3}$	[67]
2	$Re > 10.000$	$0,04 \cdot Re^{0,75} \cdot Sc^{1/3}$	[68]
3	turbulent	$0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc^{0,33}$	[69]
4	turbulent	$0,023 \cdot Re^{0,875} \cdot Sc^{0,25}$	[70]
5	$Re > 2.300 \quad Sc > 2.000$	$0,0177 \cdot Re^{0,875} \cdot Sc^{0,296}$	[71]
6	$2.300 < Re < 10.000 ; Sc < 2.000$	$0,0177 \cdot Re^{0,875} \cdot Sc^{0,296} \cdot (Re - 1.000) / Re$	[71]

Durch Verwendung von Gleichung (3.9) sowie (3.18) bis (3.22) zur Berechnung des Permeatvolumenstroms kann bei bekannter Permeatkonzentration die Konzentration an der Mem-

branoberfläche bei Vernachlässigung des osmotischen Drucks analytisch, bei Einbeziehung des osmotischen Drucks numerisch berechnet werden.

In Abb. 3.8 wurde beispielhaft für das in dieser Arbeit verwendete Modul der Einfluß der Konzentrationspolarisation in Abhängigkeit von den Strömungsverhältnissen für ein Trennbeispiel aufgetragen.

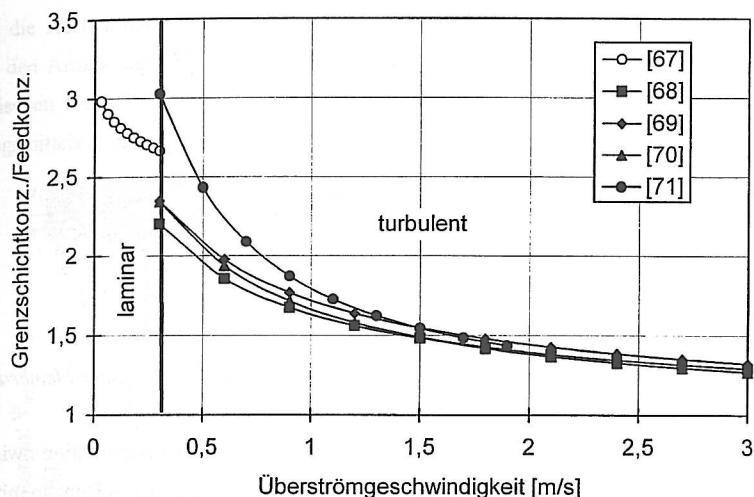


Abb. 3.8: Konzentrationspolarisation in Abhängigkeit von der Überströmungsgeschwindigkeit berechnet für das MTMA-Modul (0,1 M Na_2SO_4 -Lösung, 20 bar)

Neben der Überströmungsgeschwindigkeit haben der Rückhalt der betrachteten Komponente und der transmembrane Fluß wesentlichen Einfluß auf die Konzentrationspolarisation. Dabei bewirkt die Verbesserung der Rückhaltung oder die Erhöhung des Permeatflusses, z.B. durch Druckerhöhung, einen Anstieg der Konzentrationspolarisation. Nur bei sehr hohen Membranüberströmungsgeschwindigkeiten, die in industriellen Modulen zur Vermeidung von zu hohen Druckverlusten über das Modul nicht realisiert werden, kann die Konzentrationspolarisation vernachlässigt werden. Da das Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen erheblich von den Konzentrationsverhältnissen an der Membranoberfläche abhängt, ist die Bestimmung der Konzentrationspolarisation bei der Modellierung des Stofftransportes an industriellen Modulen zwingend notwendig.

3.3.2.2 Das Membrangleichgewicht

Eine Membran mit Oberflächenladung besitzt, wie Abb. 3.9 zeigt, in ihrem polymeren Gerüst unbewegliche Ladungen, die Festionen. Ionen in der Außenlösung mit gleichem Vorzeichen werden als Coionen und Ionen mit entgegengesetztem Vorzeichen als Gegenionen bezeichnet.

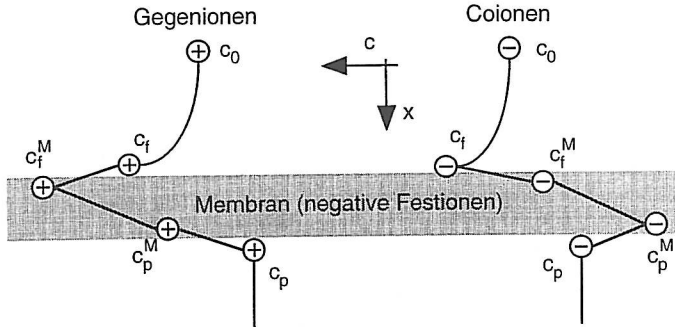


Abb. 3.9: Konzentrationsverlauf der Coionen und der Gegenionen an einer Membran mit negativen Festionen

Ein oftmals verwendeter Ansatz zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration zwischen Außenlösung c und Porenlösung c^M basiert auf der folgenden Gleichung von Donnan mit dem Potential in der Pore ψ , der Faraday-Konstanten F und der Ladung des Ions z

$$c^M = c \cdot \exp \left[-z \cdot \frac{\psi \cdot F}{R \cdot T} \right]. \quad (3.23)$$

Dies führt dazu, daß die Ionenkonzentration in der Pore höher ist als in der Außenlösung, was bereits durch Leitfähigkeitsbestimmungen an Ionenaustauscher-Membranen bestätigt werden konnte [72]. Dabei werden erheblich mehr Gegenionen in der Membran zugelassen, wohingegen Coionen in einer gegenüber der Außenlösung verringerten Konzentration in der Pore vorliegen.

Zur Berechnung des Membranpotentials postulierte Schlögl die Elektroneutralität der Membran, resultierend aus den geladenen Teilchen der Porenflüssigkeit und der Festionenkonzentration c_w mit der Wertigkeit z_w , gemäß

$$\sum_i z_i \cdot c_i^M + c_w \cdot z_w = 0. \quad (3.24)$$

Diese Randbedingung ist bei der Betrachtung der Membran als homogenes Medium gerechtfertigt, nicht aber bei einer Porenmembran, bei der eine Grenze zwischen Membranmatrix und Porenlösung klar definiert ist.

Ein anderer Weg [73,74] zur Bestimmung des Membranpotentials wurde mit der dreidimensionalen Betrachtung der Potentialverteilung in der Pore vorgeschlagen. Bei diesem Modell werden die Wechselwirkungen der Anziehungskraft zwischen Membran und Gegenionen sowie die Abschirmung der Wandladung durch die Gegenionen berücksichtigt. Dies kann durch den Ansatz nach Gleichung (3.23) und der Gleichung zur Beschreibung der diffusen elektrischen Doppelschicht nach Poisson-Boltzmann mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ϵ beschrieben werden

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} = -\frac{F}{\epsilon} \cdot \sum_i z_i \cdot c_i \cdot \exp\left[-z_i \cdot \frac{\psi \cdot F}{R \cdot T}\right]. \quad (3.25)$$

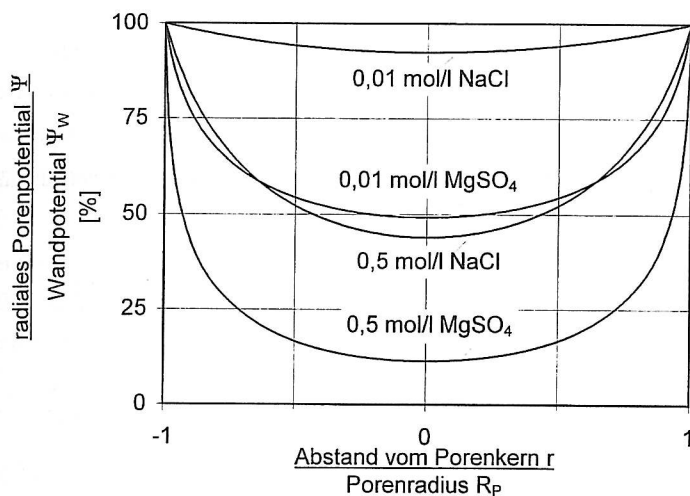


Abb. 3.10: Radiale Potentialverteilung in einer Membranpore mit Oberflächenladung

Die numerische Lösung der Differentialgleichung über den Porenradius r erzeugt eine radiale Potential- und eine damit einhergehende Konzentrationsverteilung der Ionen über die Pore. Dabei lagern sich insbesondere die mehrwertigen Gegenionen bevorzugt an den Porenwänden an und schirmen die Wandladung ab. Die maximale Coionenkonzentration liegt im Kern der Pore vor. In Abb. 3.10 wurden die radialen Potentialverteilungen für eine Pore mit 1 Nanome-

ter Durchmesser nach Gleichung (3.25) für zwei Salze und zwei Konzentrationen in der Außenphase berechnet. Es zeigt sich, daß mehrwertige Gegenionen im Vergleich zu einwertigen eine erheblich höhere Abschirmung der Wandladung bewirken.

3.3.2.3 Stofftransport durch die Membran

Zur Beschreibung des Stofftransports durch Nanofiltrationsmembranen hat sich die von Schlögel [75] um einen konvektiven Anteil erweiterte Nernst-Planck-Beziehung bewährt,

$$J_i = c_i^M \cdot v - c_i^M \cdot D_i^M \cdot \left(\frac{1}{c_i^M} \cdot \frac{dc_i^M}{dx} + \frac{d \ln \gamma_i^M}{dx} \right) - c_i^M \cdot D_i^M \cdot \frac{z_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{d\psi^M}{dx} - c_i^M \cdot \frac{D_i^M}{R \cdot T} \cdot \left(\tilde{V}_i - \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_{H_2O}} \cdot \tilde{V}_{H_2O} \right) \cdot \frac{dp^M}{dx} \quad (3.26)$$

wobei die Geschwindigkeit der Porenströmung durch den Ansatz

$$v = d_h \cdot \left(-F \cdot z_w \cdot c_w \cdot \frac{d\psi^M}{dx} - \frac{dp^M}{dx} \right) \quad (3.27)$$

berechnet werden kann.

Bei Vernachlässigung der Druckdiffusion und der Aktivitätsgradienten in der Porenlösung resultiert aus Gleichung (3.26) die vereinfachte Beziehung

$$J_i = c_i^M \cdot v - D_i^M \cdot \frac{dc_i^M}{dx} - c_i^M \cdot D_i^M \cdot \frac{z_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{d\psi^M}{dx}, \quad (3.28)$$

die mit

$$c_{i,p} = \frac{J_i}{v}, \quad (3.29)$$

den dimensionslosen Ausdrücken

$$\bar{x} = \frac{x}{L}, \quad (3.30) \quad \bar{D} = \frac{D}{v \cdot L}, \quad (3.31) \quad \varphi = \frac{F \cdot \psi}{R \cdot T} \quad (3.32)$$

und der Annahme eines konstanten Potentialgradienten über die Porenlänge L

$$\frac{d\psi^M}{dx} = \frac{\Delta\psi^M}{L} \quad (3.33)$$

nach Integration eine Formel zur Bestimmung der Permeatkonzentration liefert:

$$c_p = c_f \cdot \frac{\exp\left[-z \cdot \bar{\varphi}_f^M + \frac{1-z \cdot \bar{D} \cdot \Delta\varphi^M}{\bar{D}}\right] \cdot (1-z \cdot \bar{D} \cdot \Delta\varphi^M)}{\exp\left[-z \cdot \bar{\varphi}_p^M\right] \cdot (1-z \cdot \bar{D} \cdot \Delta\varphi^M) - 1 + \exp\left[\frac{1-z \cdot \bar{D} \cdot \Delta\varphi^M}{\bar{D}}\right]}. \quad (3.34)$$

Für die Berechnung der Aktivität in der Pore wurde zwar ein Modell vorgeschlagen [76], aufgrund der näheren Betrachtungen der gegenseitigen Beeinflussung der Ionen in der Membranpore im folgenden Kapitel wird die Aktivität im hier vorgestellten Modell vernachlässigt. Die Linearisierung des Potentials über die Membran ist eine Vernachlässigung, die zuvor angewandt wurde und deren Zulässigkeit bereits untersucht worden ist [77].

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Pore kann unter Vernachlässigung des durch den Potentialgradienten hervorgerufenen Stofftransports des Wassers (Elektroosmose) in Gleichung (3.27) und dem daraus folgenden Ansatz vom Typ der Gleichung (3.9) durch

$$v = \frac{\dot{V}_w}{A_M \cdot \varepsilon_M} \quad (3.35)$$

mit Kenntnis der Porosität der Membran ε_M ermittelt werden. Durch Kombination von Gleichung (3.31) mit Gleichung (3.35) reduziert sich die Anzahl der Anpassungsparameter infolge der Kombination von Porosität und Porenlänge der Membran zu einem Kombinationsparameter.

Der Stofftransport der Ionen setzt sich nach Gleichung (3.28) aus einem konvektiven, einem diffusiven und einem elektrodifusiven Anteil zusammen. Eine wichtige Randbedingung ist die Elektroneutralität der über die Membran transportierten Komponenten

$$\sum_i z_i \cdot c_{i,p} = 0, \quad (3.36)$$

aus der der Potentialgradient über die Porenlänge $\Delta\varphi^M$ mit Gleichung (3.34) resultiert. Für eine negativ geladene Membran bedeutet dies, daß aufgrund der - im Vergleich zu den Anionen - um ein Vielfaches höheren Kationenkonzentrationen in der Membran und dem damit verbundenen höheren konvektiven und diffusiven Stofftransport ohne den Aufbau eines entgegengerichteten Potentials die Elektroneutralitätsbedingung nicht eingehalten werden könnte. Die wenigen in der Membranpore enthaltenen Anionen werden, wie in Abb. 3.11 dargestellt, durch dieses Feld zusätzlich beschleunigt. Die Höhe der Potentialdifferenz über die Porenlänge wird damit durch die Elektroneutralitätsbedingung bestimmt.

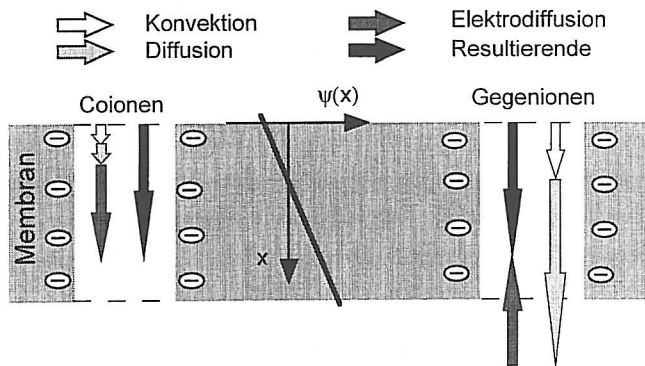


Abb. 3.11: Die drei Stofftransportmechanismen der erweiterten Nernst-Planck-Gleichung für Anionen und Kationen

3.3.3 Diskussion und Erweiterung des Porenladungsmodells

Bereits Schlögel [75] nahm an, daß durch eine genauere Betrachtung des Gleichgewichts zwischen Außenphase und Porenflüssigkeit aus Kapitel 3.3.2.2 eine Verbesserung der bestehenden Modelle möglich sein würde.

Da eine algebraische Lösung der Gleichgewichtsmodellierung an der nur numerisch lösbaren Poisson-Boltzmann-Gleichung scheitert, soll zunächst Gleichung (3.25) vereinfacht werden.

Dazu wurde ein Ansatz gewählt, bei dem die radiale Konzentrationsverteilung bei der Berechnung von Gleichung (3.25) zunächst vernachlässigt wurde, wodurch sich nach Integration der folgende analytische Ausdruck für die Berechnung der radialen Potentialverteilung mit der Wandladung ψ_w ergibt

$$\psi = \psi_w + \frac{4 \cdot F \cdot R_p^2}{\varepsilon} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R_p^2}\right) \cdot \sum_i \left(z_i \cdot c_i \cdot \exp \left[-z_i \cdot \frac{F \cdot \psi}{R \cdot T} \right] \right), \quad (3.37)$$

dessen Mittelwert nach Integration zu

$$\bar{\psi} = \psi_w + \frac{2}{3} \cdot \frac{F \cdot R_p^2}{\varepsilon} \cdot \sum_i \left(z_i \cdot c_i \cdot \exp \left[-z_i \cdot \frac{F \cdot \bar{\psi}}{R \cdot T} \right] \right) \quad (3.38)$$

bestimmt werden kann.

Ein Vergleich in Abb. 3.12 mit den durch Gleichung (3.25) numerisch bestimmten mittleren Porenpotentialen zeigt, daß diese Vereinfachung mit guter Näherung auch für höhere Konzentrationen im Zulauf verwendet werden kann.

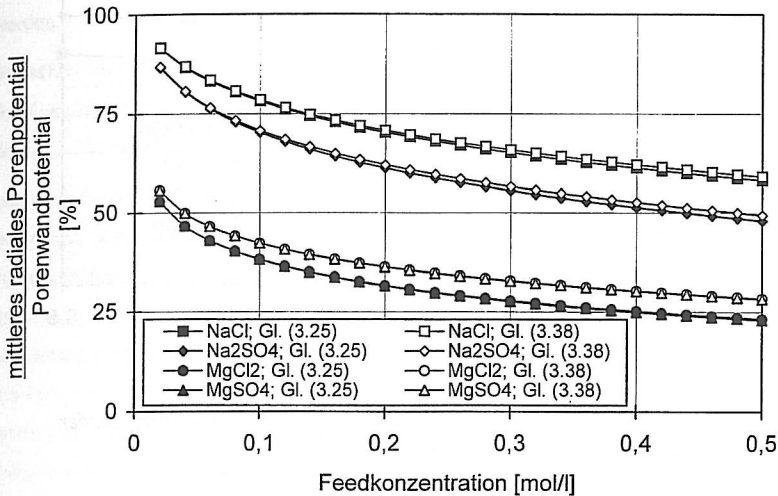


Abb. 3.12: Vergleich zwischen exakter und vereinfachter Berechnung der Porenpotentialverteilung

Die mit diesem Ansatz berechneten mittleren Porenkonzentrationen für Gegenionen und Coionen sind in Abb. 3.13 dargestellt und zeigen, daß aufgrund des exponentiellen Einflusses der Ionenladung Unterschiede von mehreren Größenordnungen zwischen den Ionenkonzentrationen in der Pore existieren.

Betrachtet man das in der Pore vorliegende System mit Hilfe der grundlegenden Debye-Hückel-Theorie, so werden in der Pore nahezu ideale Bedingungen angetroffen, um Aussagen über die Abweichung vom idealen Verhalten der Ionen machen zu können.

Nach der Debye-Hückel-Theorie hat ein Ion mit der Ladung $z \cdot e$ im Abstand r vom als Punktladung angenommenen Zentralion ein Coulomb-Potential in Höhe von

$$\psi = \frac{z \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon} \cdot \frac{1}{r} \quad (3.39)$$

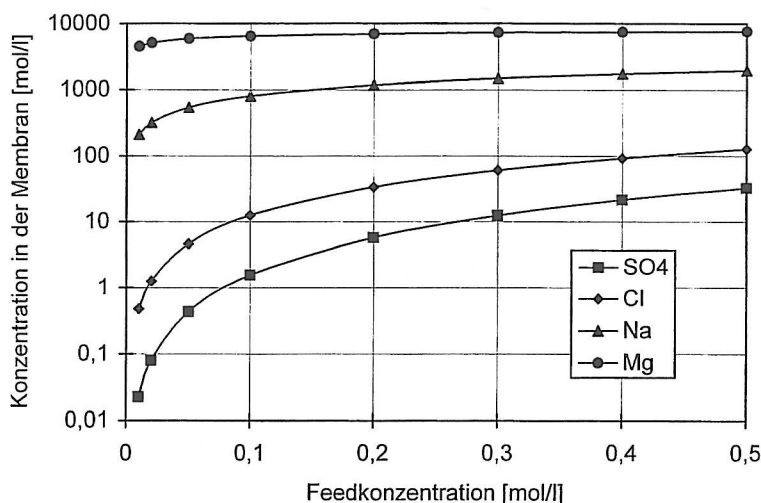


Abb. 3.13: Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration in der Membran von der Feedkonzentration für Coionen und Gegenionen.

Aufgrund der in einer neutralen Lösung in gleichen Ladungsäquivalenten vorliegenden Anionen und Kationen kommt es zu gegenseitigen Abschirmungseffekten, die das Coulomb-Potential zu

$$\psi = \frac{z \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon} \cdot \frac{1}{r} \cdot \exp\left[-\frac{r}{r_D}\right] \quad (3.40)$$

reduzieren.

Dabei ist r_D die Debye-Länge, die durch

$$r_D = \sqrt{\frac{R \cdot T \cdot \epsilon}{F^2 \cdot \sum_i (z_i^2 \cdot c_i)}} \quad (3.41)$$

bestimmt werden kann.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Debye-Länge nur für elektroneutrale Lösungen berechnet werden kann. Der Ansatz hat keine Gültigkeit für elektrisch nicht-neutrale Lösungen in einer Membranpore mit Wandpotential, da die Abschirmung der Kationen im wesentlichen durch das Porenpotential und nicht mehr - wie in der neutralen Lösung - durch die Anio-

nen erfolgt. In der Literatur wird das Verhältnis von Debye-Länge zum Porenradius der Membran gebildet [56,78,79], um Aussagen über die Anwendbarkeit von Modellen zu erhalten. Da dabei die Konzentrationsverschiebung zwischen Außenphase und Porenlösung nicht berücksichtigt wird, kann diese Vorgehensweise bei dem hier vorgestellten Modell nicht angewandt werden.

Betrachtet man die Pore einer negativ geladenen Nanofiltrationsmembran, so kann aufgrund der Kenntnis der Ladungsverteilung in der Pore das maximal abschirmbare Potential mit Gleichung (3.38) bestimmt werden.

Mit Gleichung (3.23) können die Kationenkonzentrationen in der Pore nach der Donnan-Beziehung bestimmt werden. Über die Betrachtung des Coulomb-Potentials, das durch das Porenpotential abgeschirmt wird, wird die maximal zulässige Kationenkonzentration berechnet. Diese ist erreicht, wenn die Abstände zwischen den Kationen so gering werden, daß die Abstoßung untereinander nicht mehr durch das überlagerte Porenpotential abgeschirmt werden kann. Aus Abb. 3.14 wird die Potentialverteilung um ein Kation ohne Abschirmung (a) sowie mit Abschirmung durch ein von außen angelegtes Potentialfeld (b) und mit Abschirmung in einer neutralen Elektrolytlösung (c) deutlich.

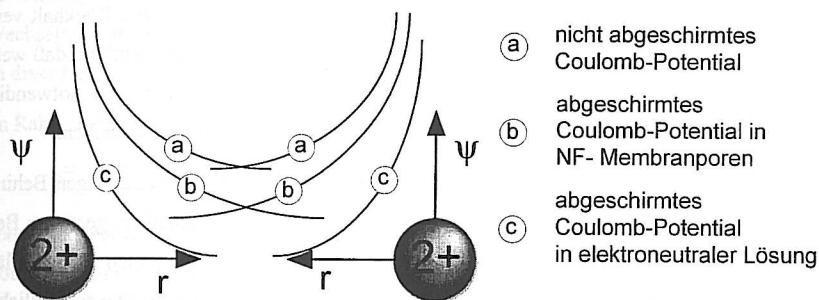


Abb. 3.14: Das Coulomb-Potential in Abhängigkeit vom Abstand zum Ion

Die maximale Kationenkonzentration kann durch eine einfache geometrische Überlegung wie folgt errechnet werden,

$$c_{\max} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\pi \cdot N_A} \cdot \frac{1}{R_{\max}^3} \quad (3.42)$$

wobei ε_p die Packungsdichte der als Kugel angenommenen Kationen und $R_{\max}$ den Radius um das Kation angibt, bei dem das positive Coulomb-Potential gleich dem negativen Porenpotential wird. Dieser Abstand kann aus der Kombination von Gleichung (3.38) mit (3.39) bestimmt werden.

In Abb. 3.15 sind für ein 1- und ein 2-wertiges Kation die nach dem Donnan-Gleichgewicht berechneten Porenkonzentrationen und die nach Gleichung (3.42) berechneten maximalen Konzentrationen aufgetragen. Es ist offensichtlich, daß für mehrwertige Kationen in einer negativ geladenen Membranpore die maximal zulässigen Werte niedriger liegen, als durch die Gleichgewichtsberechnung nach Donnan bestimmt wird. Aufgrund der geringeren Ladung trifft dies für einwertige Ionen nicht zu. Dies bedeutet, daß die Donnan-Beziehung für einwertige Kationen zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration in Nanofiltrationsmembranen benutzt werden darf, nicht aber für mehrwertige.

Dieses Ergebnis kann zur Erklärung des besseren Rückhalts von mehrwertigen im Vergleich zu einwertigen Gegenionen herangezogen werden. Bisher wurde dieser bereits von anderen Autoren gemessene Effekt nur widersprüchlich gedeutet, indem zum einen der niedrigere Diffusionskoeffizient der mehrwertigen Kationen als Erklärung diente [80], zum anderen die höhere Beweglichkeit der mehrwertigen Ionen in der Membran für den besseren Rückhalt verantwortlich gemacht wurde [81]. Diese gegensätzlichen Aussagen machen deutlich, daß weitergehende Betrachtungen der elektrostatischen Wechselwirkungen in der Pore notwendig waren, um den Trennmechanismus gegenüber mehrwertigen Gegenionen zu verstehen.

Durch die Überprüfung der Coulomb-Potentiale und den Nachweis der gegenseitigen Behinderung der mehrwertigen Kationen in der Pore existiert nun eine physikalisch gestützte Begründung für den hohen Rückhalt der mehrwertigen Gegenionen an Membranen mit Oberflächenladungen, der bisher im Widerspruch zum Porenladungsmodell stand. Die tatsächliche Gleichgewichtskonzentration der mehrwertigen Gegenionen in der Pore muß in Abb. 3.15 zwischen den berechneten Maximalkonzentrationen aufgrund Coulomb'scher Abstoßung, jedoch ohne Berücksichtigung der Anionenkonzentration in der Pore ($\blacktriangle$) und der mit der Donnan-Beziehung berechneten Konzentrationen (Δ) liegen.

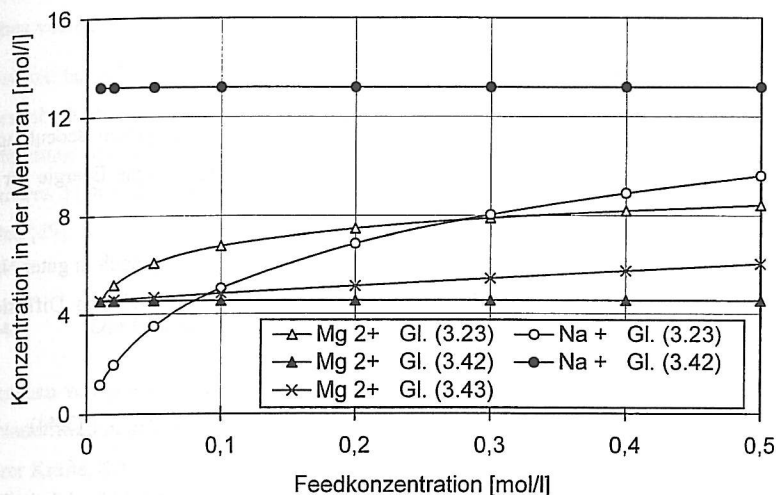


Abb. 3.15: Vergleich der Konzentrationen der Kationen in einer negativ geladenen Membran nach Gleichung (3.23), Gleichung (3.42) und nach Gleichung (3.43)

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen zeigten, daß neben dem negativen Porenpotential auch die Anionen in der Membranpore eine abschirmende Wirkung auf die Kationen untereinander haben. Die Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkungen durch die in Gleichung (3.41) definierte Debye-Länge ist nicht sinnvoll, da diese Beziehung nur für elektroneutrale Lösungen gelten kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein halbempirischer Ansatz der Form

$$c_{2+}^M = c_{2+Max}^M [c_- = 0] - c_{1+}^M + Z_A \cdot (c_- + c_{2-}) \quad (3.43)$$

vorgeschlagen, bei dem die Gleichgewichtskonzentration durch die maximale - aufgrund der Coulomb'schen Abstoßung ermittelte - Konzentration bei Abwesenheit von Anionen und durch die Proportionalität zur Anionenkonzentration in der Außenphase berechnet wird. Dabei ist die Anionenkonzentration zunächst unabhängig von der Ladung der Anionen. Diese vereinfachte Annahme kann so begründet werden, daß einerseits durch die Membrangleichgewichtsberechnung über die Donnan-Beziehung erheblich mehr einwertige als mehrwertige Anionen in der Pore zugelassen werden, andererseits aber mehrwertige Anionen eine bessere Abschirmung der Kationenpotentiale bewirken. Durch diese Vorgehensweise werden die bisher verwendeten Ansätze um einen empirischen Anpassungsfaktor Z_A erweitert.

3.4 Weitere stofftransportbeeinflussende Faktoren

3.4.1 Die Temperatur

Der Einfluß der Temperatur ist in der Praxis der Nanofiltration nur bedingt von Bedeutung, da der Vorteil der Membranverfahren gerade darin liegt, daß keine thermische Energie für den Trennprozeß benötigt wird.

Der Temperatureinfluß auf das Trennverhalten der Membranen läßt sich jedoch in guter Näherung durch die Verwendung einer Beziehung zur Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nach Wilke-Chang [82] für Wasser

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{7,4 \cdot 10^{-11} \cdot (2,6 \cdot \tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}})^{0,5} \cdot T}{\eta \cdot \tilde{V}_{\text{H}_2\text{O}}^{0,6}} \quad (3.44)$$

herleiten. In Kombination mit Gleichung (3.7) läßt sich die Temperaturabhängigkeit durch den stoffspezifischen Einfluß der Temperatur auf die Viskosität des Lösungsmittels ausdrücken.

Somit kann der Einfluß der Temperatur durch Variation von Gleichung (3.7) durch

$$J_{\text{H}_2\text{O}} = A_J(T_1) \cdot \frac{\eta(T_1)}{\eta(T_2)} \cdot (\Delta p - \Delta \pi) \quad \text{bzw.} \quad (3.45)$$

$$\dot{V}_p = A_v(T_1) \cdot \frac{\eta(T_1)}{\eta(T_2)} \cdot (\Delta p - \Delta \pi) \quad (3.46)$$

beschrieben werden, wobei in wäßriger Lösung der Temperatureinfluß auf die Viskosität durch

$$\eta = A_\eta \cdot \exp\left(\frac{B_\eta}{T}\right) \quad (3.47)$$

mit $A_\eta = 1,34 \cdot 10^{-6} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$, $B_\eta = 1941 \text{ K}$

berechnet werden kann [82].

Dies bedeutet, daß hohe Temperaturen aus vorhergehenden Prozeßschritten für die Nanofiltration ausgenutzt werden sollten, um einen maximalen Permeatvolumenstrom zu erzielen. Der Temperaturbereich wird durch die Anlagentechnik (Dichtungen, Pumpen, etc.) in den

meisten Fällen jedoch durch die Temperaturbeständigkeit der Membranen gegeben, die - abgesehen von den keramischen Versionen - im Bereich zwischen 40 °C und 90 °C liegt.

Vorteilhaft bei hohen Temperaturen ist außerdem, daß die Neigung zum Biofouling auf Membranen oberhalb von 40 °C geringer wird [83]. Nachteilig kann sich die Temperatur bei der Verwendung von hohen transmembranen Drücken auswirken, da durch die Aufweichung der polymeren Matrix die plastische Verformung und damit die Membrankompaktion gefördert werden [69].

3.4.2 Die Membrankompaktion

Abgesehen von den keramischen Werkstoffen, die derzeit noch eine unbedeutende Rolle bei der Nanofiltration spielen, sind die polymeren Nanofiltrationsmembranen durch den Einfluß äußerer Kräfte, d.h. durch den auf sie wirkenden transmembranen Druck, sowohl elastisch als auch plastisch verformbar.

Der Einfluß der Kompaktion kann durch empirisch erweiterte Ansätze der Gleichung (3.7) mit den Anpassungsparametern α_{komp} bzw. q nach

$$\dot{V}_p = A_v \cdot \exp[-\alpha_{\text{komp}} \cdot t] \cdot (\Delta p - \Delta \pi) \quad (3.48)$$

[84] oder

$$\dot{V}_p = A_v \cdot t^{-q} \cdot (\Delta p - \Delta \pi) \quad (3.49)$$

[69] beschrieben werden. Die Dauer der einwirkenden Kraft scheint somit von entscheidender Bedeutung für die Membrankompaktion zu sein.

Die Kompaktion der Membran erfolgt hauptsächlich in der porösen Stützschiicht der Membran, die auf das darunterliegende Gewebe (z.B. Permeatespacer) gepreßt wird. Dabei verformt sich die Stützschiicht an den Auflagepunkten, sodaß ein Teil der Abflußkanäle für das Permeat nicht mehr zur Verfügung steht und somit der Strömungswiderstand der Membran erhöht wird. Die eigentliche aktive Trennschiicht wird nur in geringerem Maße durch die Kompaktion beeinflusst.

3.4.3 Der pH-Wert

Der pH-Wert hatte bei der Auslegung von Umkehrosmose- und Ultrafiltrationsverfahren bisher nur Bedeutung für die Stabilität und damit für die Standzeit der Membran. Durch die Entwicklung von Nanofiltrationsmembranen, die über weite Bereiche des pH-Wertes stabil sind [1,2], wurden neue Anwendungsgebiete erschlossen. Dabei fiel auf, daß der pH-Wert der aufzutrennenden Lösungen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf das Trennverhalten der Membran hat.

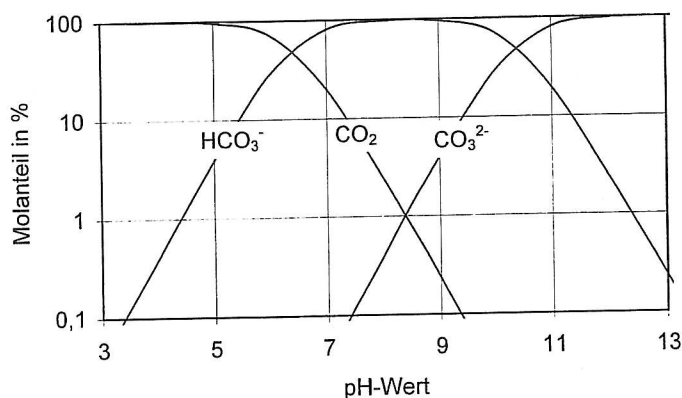


Abb. 3.16: Die pH-Wert-Abhängigkeit der Dissoziation im System $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

In den Kapiteln zuvor wurde hergeleitet, daß das charakteristische Trennverhalten gegenüber geladenen Komponenten auf der gegenseitigen Beeinflussung zwischen Oberflächenladung und gelösten Elektrolyten beruht.

Eine Reihe von Stoffsystemen hat die Eigenschaft, ihren Ladungszustand in Abhängigkeit vom pH-Wert zu ändern. Dieser Effekt kann bei Verwendung der Nanofiltration zur selektiven Trennung durch Wahl des geeigneten pH-Wertes ausgenutzt werden. Ein klassisches Beispiel ist das in Abb. 3.16 dargestellte Kohlendioxid-Hydrogencarbonat-Carbonat-System, bei dem das zweifach negativ geladene Carbonat bei hohen pH-Werten dominiert und das ungeladene Kohlendioxid nur im sauren Bereich existieren kann. Es ist daher möglich, das Rückhaltevermögen einer Nanofiltrationsmembran gegenüber Carbonaten durch Erhöhung des pH-Wertes zu verbessern [85].

Aminosäuren können je nach Typ und pH-Wert sowohl positiv, elektrisch neutral oder negativ geladen vorliegen und können somit durch Einstellung des pH-Wertes selektiv durch Nanofiltration abgetrennt werden [54,86].

Bei der Herstellung von Milchsäure wird bei der Entfernung bzw. der Aufkonzentrierung der Milchsäure die pH-Wert-abhängige Dissoziation der Milchsäure ausgenutzt, da die dissoziierte Milchsäure schlecht, die undissoziierte hingegen gut durch Nanofiltrationsmembranen permeiert [53].

Aber auch das Membranmaterial selbst besitzt - wie die Aminosäuren - einen isoelektrischen Punkt (point of zero charge), an dem die summarische Oberflächenladung der Membran Null wird. Bei solchen Membranen ist die Oberflächenladung abhängig vom pH-Wert, was durch Strömungspotentialmessungen an polymeren Membranen nachgewiesen werden konnte [87].

Auch die neu entwickelten keramischen Nanofiltrationsmembranen weisen diese Charakteristik auf. Die für die Rückhaltung von Na_2SO_4 verwendete keramische Membran in Abb. 3.17 hat einen isoelektrischen Punkt bei einem pH-Wert von 6,5. Bei $\text{pH} < 6,5$ wird die Oberflächenladung dieser Membran positiv, bei $\text{pH} > 6,5$ ist die Membran negativ geladen [4] und bewirkt durch die auftretenden Abstoßungen zwischen dem doppelt negativ geladenen Sulfat und der Membran den Rückhalt des Salzes.

Der Einfluß des pH-Wertes kann in das entwickelte Modell integriert werden, wenn der funktionale Zusammenhang von pH-Wert und Oberflächenladung bekannt ist.

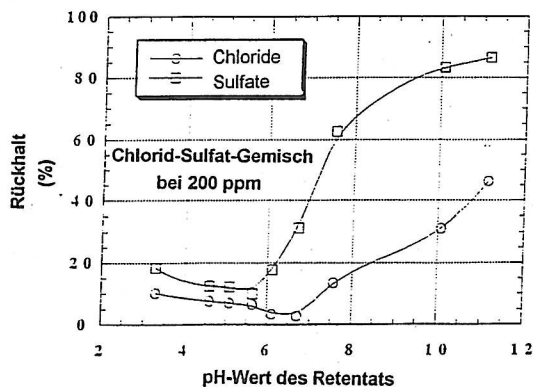


Abb. 3.17: pH-spezifischer Rückhalt einer keramischen Nanofiltrationsmembran gegenüber Na_2SO_4 [4]

3.4.4 Das Fouling

Die Belagbildung auf Membranen, die zu einer Reduzierung der Durchsatzleistung führt, wird als Fouling bezeichnet. Die sich oftmals adsorptiv bildenden Beläge können aus feindispersen Partikeln bestehen (Ton, Huminstoffe), organischen Ursprung haben (Öle, Fette) oder durch das Anheften und das Wachstum von Mikroorganismen entstehen (Biofouling). Auch chemische Reaktionen der Feedinhaltsstoffe mit dem Membranpolymer können zum Fouling gezählt werden.

Die Beeinflussung von Membrananlagen durch Fouling kann in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des abzutrennenden Stoffgemischs erheblich sein. Die direkten und indirekten Kosten, die zur Vermeidung und Nachbehandlung von Biofouling entstehen, können dabei bis zu 30 % der Betriebskosten betragen [83].

In den meisten Fällen ist es jedoch schwierig, die eigentliche Ursache des Foulings - organisch, biologisch oder partikulär - eindeutig zu benennen. Eine Methode zur Charakterisierung von Fouling ist die Bestimmung des Fouling- bzw. Kolloid- oder auch Silt-Density-Index (FI, KI, SDI) [69] über

$$KI = \frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{\Delta t} \cdot 100 \quad (3.50)$$

Dabei wird, um Beeinflussungen durch Membrankompaktion zu vermeiden, bei niedrigem Druck filtriert; in einem zeitlichen Abstand Δt werden die Zeitintervalle t_1 und t_2 zur Erzeugung von zwei gleich großen Filtratvolumina bestimmt. Setzt man für $\Delta t = 15$ Minuten, sollte der Kolloid-Index für ein Wickelmodul kleiner als 4-5 sein [88].

Bei der Beseitigung von Foulingbelägen reicht in den meisten Fällen die durch eine hohe Überströmungsgeschwindigkeit erzeugte Scherkraft aus. Es werden je nach Verschmutzung handelsübliche Membranreinigungsmittel verwendet und im Fall von Biofouling zusätzlich der Biofilm durch Biozide zerstört. Oftmals bleibt aber nur die mechanische Reinigung, z.B. durch Schwammkugeln in Rohrmodulen [86], als letzte Möglichkeit, um den Permeatfluß wieder anzuheben, eine Vorgehensweise, die jedoch nur bei Flach-, Taschen- oder Rohrmodulen möglich ist. Ein geringer Feststoffanteil im Feed kann - wenn er nicht erosiv wirkt - zusätzlich reinigende Wirkung haben [48].

Die beim Fouling wirksamen Haftkräfte können auf Adsorption, auf Wasserstoffbrückenbildung oder auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhen. Bei der Entfärbung von Sojasauce wurde festgestellt, daß eine Nanofiltrationsmembran mit Oberflächenladung ein vernachlässigbares Foulingpotential gegenüber einer ungeladenen Ultrafiltrationsmembran aufwies [90]. Der Einfluß der Oberflächenladung kann sich offensichtlich positiv auf die Fouling Eigenschaften von Nanofiltrationsmembranen auswirken, was auch durch die Beobachtung gestützt werden kann, daß das Foulingpotential um so höher wird, je näher die Membran ihrem isoelektrischen Punkt ist [91]. Andererseits wurde für ungeladene Membranen gezeigt, daß organische Stoffe an ihrem isoelektrischen Punkt die geringste Foulingneigung besitzen [92]. Die untersuchte negative Beeinflussung des Foulingpotentials durch Calciumionen [93] kann nach dem zuvor entwickelten Modell zur Beschreibung des Stofftransports von Elektrolyten leicht durch die - aufgrund der hohen Abschirmung der Calciumionen - geringe effektiv wirkende Oberflächenladung erklärt werden.

Da die meisten in der Natur vorkommenden Kolloide, Öle und Proteine selbst in pH-Bereichen < 8 noch negative Oberflächenladungen tragen [85] und die meisten industriellen Nanofiltrationsmembranen ebenfalls negativ geladen sind, ist offensichtlich, daß bei der Nanofiltration mit erheblich geringeren Foulingproblemen als bei ungeladenen Umkehrosmose- oder Ultrafiltrationsmembranen zu rechnen ist. Sollte bei einer Nanofiltration Fouling einen verfahrensbegrenzenden Einfluß nehmen, haben sich das Vorschalten eines Sandfilters [41] oder einer Mikrofiltration [94] als effektive Mittel zur Reduzierung des Foulingpotentials erwiesen.

3.4.5 Das Scaling

Die Bildung und Ablagerung von Kristallen auf der Oberfläche der Membran aufgrund der Überschreitung der Löslichkeitsgrenze dieser Stoffe wird Scaling genannt und oftmals als Stofftransportwiderstand aufgrund von Belagbildung dem Fouling zugeordnet. Insbesondere beim Einsatz von Entsalzungsmembranen stellt das Scaling von schwerlöslichen Wasserinhaltsstoffen, die durch die Membran aufkonzentriert werden, eine physikalische Grenze der wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Membrantechnik dar.

Aufgrund der Konzentrationspolarisation in industriellen Membranmodulen ist es nicht einmal notwendig, daß die Feedlösung in gesättigter Form vorliegt, um erste Kristallisationsvorgänge

zu initiieren. Die für die industrielle Anwendung wichtigsten Substanzen, die zum Scaling neigen, sind in Tab. 3.5 aufgeführt.

Tab. 3.5: Typische Scalingbildner

Salz	Molmasse [g/mol]	Dichte [kg/m ³]	Löslichkeitsprodukt [mol/l] ^v	Quelle
BaSO ₄	233,4	4.480	$1,08 \cdot 10^{-10}$	[95]
CaCO ₃	100,1	2.711	$0,87 \cdot 10^{-8}$	[95],[96]
CaF ₂	78,1	3.180	$3,95 \cdot 10^{-11}$	[95]
CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,2	2.320	$6,1 \cdot 10^{-5}$	[95],[96]
SiO ₂	60,08	≈2.650	$1,0 \cdot 10^{-10}$	[95]
SrSO ₄	183,68	3.910	$2,8 \cdot 10^{-7}$	[95],[96]

Dabei ist aufgrund der Konzentrationspolarisation und der in der Keimbildungstheorie hergeleiteten Zusammenhänge die heterogene Kristallkeimbildung bei Abwesenheit arteigener Kristalle die wahrscheinlichste Form der Kristallbildung im Membranmodul. Es hat sich gezeigt, daß die Foulingeneigenschaften von den Wechselwirkungen zwischen Feedinhaltsstoffen und Membranmaterial abhängen können. Daher ist zu erwarten, daß auch beim Scaling durch geeignete Wahl des Membranmaterials das Scalingverhalten beeinflusst werden kann. Interessant ist insbesondere die Verwendung von Membranen, die Oberflächenladungen besitzen, da durch das Potential eine Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens aufgrund der Entmischung von Anionen und Kationen in der grenznahen Schicht zu vermuten ist. Unter Verwendung des hergeleiteten Modells kann davon ausgegangen werden, daß direkt an der Membran nur geringe Konzentrationen der Coionen, dafür aber hohe Gegenionenkonzentrationen vorliegen, so daß in unmittelbarer Membrannähe eine Clusterbildung und somit die heterogene Kristallisation auf der Membran nicht möglich ist.

In den bisherigen Untersuchungen wurde versucht, das Zusammenspiel zwischen Membranfiltration und Kristallisation zu verstehen [97-101]. Für die Membranfiltration wurde in den meisten Fällen durch Berechnung der Konzentrationspolarisation die real an der Membranoberfläche existierende Konzentration berechnet. Dabei wurde zusätzlich die Beeinflussung der Konzentrationsgrenzschicht durch den Kristallisationsvorgang diskutiert und berechnet. Der Vorgang des Übersättigungsabbaus durch Kristallisation wurde einheitlich durch einen empirischen Ansatz in Anlehnung an Gleichung (2.18) in der massenbezogenen Form

$$\frac{dm}{dt} = k_m \cdot S^{n_m} \quad (3.51)$$

beschrieben, der die zeitlich anfallende Kristallmenge m durch die Übersättigung S und zwei empirische Konstanten k_m und n_m beschreibt. Für den Parameter n_m wurden die Werte 1 [70,98,99] bzw. 2 [100,101] verwendet. Abweichend von diesem Ansatz wurde außerdem eine Vorgehensweise vorgeschlagen [97], bei der in Abhängigkeit von der Feedkonzentration ohne Berücksichtigung der Konzentrationspolarisation die Belagbildung mit

$$\frac{dm}{dt} = k'_m \cdot (c_{\text{Feed}} - c_{\text{min}}) \quad (3.52)$$

modelliert wird, wobei c_{min} unterhalb der Sättigungsgrenze liegt und ein von der Versuchsführung abhängiger Parameter ist. Dieser Wert ist gleichzeitig der asymptotische Grenzwert, der sich bei der Membranfiltration von gesättigten bzw. übersättigten Lösungen im Feed einstellt, wenn man Permeat und Retentat in die Vorlage zurückführt. Ein solcher Grenzwert unterhalb der Sättigungsgrenze kann nur entstehen, wenn es zu einer ausgeprägten Konzentrationspolarisation an der Membran kommt. Da beide Ansätze die Konzentrationspolarisation direkt durch Berechnung bzw. indirekt durch Messung von c_{min} berücksichtigen, sind sie als gleichwertig zu betrachten.

Obwohl bereits viel Arbeit in die Entwicklung dieser Modelle investiert wurde, ist bisher nicht bekannt, wie und insbesondere wo Scaling initiiert wird und inwiefern es auf die Membran wirkt. Hasson geht in seinen Arbeiten [70,100,101] davon aus, daß es sich beim Scaling um die Bildung eines Kristallkeimes auf der Membranoberfläche handelt, der - im Gegensatz zur Deckschichtbildung - nur in radialer Richtung (flächig) wächst und auf diese Weise die Membran verblockt. In einer weiteren Arbeit [97] wird aufgrund von experimentellen Beobachtungen die Theorie der homogenen Kristallisation in der Lösung mit anschließender Ablagerung auf der Membran, insbesondere in Totzonen von Feed-Spacern in Wickelmodulen, vertreten. Eine homogene Keimbildung wurde bereits in Kapitel 2 als unwahrscheinlich nachgewiesen.

Gerade mit der Zielsetzung einer praktischen Anwendung ist die Kenntnis des genauen zeitlichen Ablaufs des Verblockens der Membran und der Berechnung der Konzentrationspolarisation an einer belegten Membran irrelevant, da bereits mit dem Beginn des Scalings die membrantechnische Aufbereitung - sofern keine Gegenmaßnahmen getroffen werden - kaum noch wirtschaftlich praktikabel ist.

Neben der in Kapitel 2.4 behandelten Seeding-Technik können je nach Stoffsystem scaling-vermeidende Zusatzstoffe verwendet werden. Die Wirkungsweise dieser Inhibitoren wurde in einer Reihe von Arbeiten untersucht [97,102-105]. Aufgrund der zusätzlichen Kosten und erhöhten Belastung des Konzentrats muß im Einzelfall geprüft werden, ob der Einsatz von Scaling-Inhibitoren wirtschaftlich und ökologisch sinnvoll ist.

Die Entfernung von kristallinen Verkrustungen kann im Fall von Ca-Salzen z.B. durch EDTA oder Zitronensäure erfolgen. Es muß darauf geachtet werden, daß die Verkrustungen kurz nach ihrer Entstehung entfernt werden, da bei diesen Belägen Alterungsvorgänge beobachtet werden konnten, die auf die Ostwald-Reifung der Kristalle zurückgehen [97] und zu einer erschwerten Abreinigung der Verkrustung führen.

3.4.6 Die deckschichtbildende Filtration

Ein zusätzlicher Transportwiderstand entsteht bei der Nanofiltration, wenn die aufzutrennende Lösung Feststoffpartikel enthält. Aufgrund des konvektiven Transports mit dem permeierenden Lösungsmittel an die Membranoberfläche baut sich eine Deckschicht auf, die einen zusätzlichen Filtrationswiderstand verursacht.

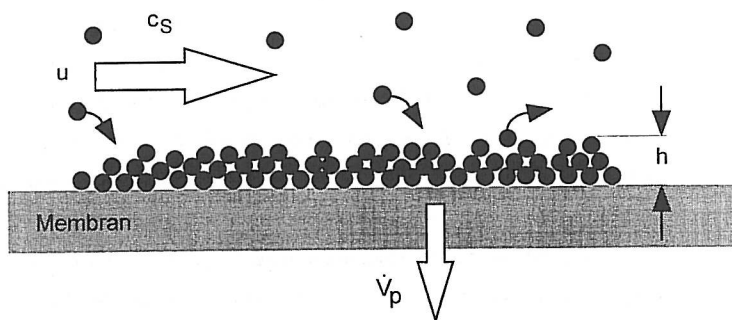


Abb. 3.18: Der Stofftransport bei der deckschichtbildenden Filtration

Die tangentielle Strömung an der Membran bewirkt eine Schubspannung an der Oberseite der Deckschicht, wodurch die Partikel zurück in die Strömung transportiert werden. Die zeitliche Änderung der Deckschichtdicke h läßt sich demnach durch eine einfache Massenbilanz für

den in Abb. 3.18 dargestellten An- und Abtransport der Partikel mit der Dichte ρ_s an der Deckschicht mit der Porosität ε_h und der Membranoberfläche A_M bestimmen,

$$\dot{m}_{AN} - \dot{m}_{AB} = A_M \cdot (1 - \varepsilon_h) \cdot \rho_s \cdot \frac{dh}{dt} \quad (3.53)$$

wobei nach [106] der abtransportierte Anteil durch eine Beziehung der Form

$$\dot{m}_{AB} = k \cdot A_M \cdot \tau \quad (3.54)$$

mit einem Stofftransportkoeffizienten k und der Wandschubspannung τ nach [107]

$$\tau = 0,04 \cdot \text{Re}^{1,75} \cdot \frac{\eta_{\text{sus}}^2}{\rho_{\text{sus}} \cdot d_h^2} \quad (3.55)$$

über die Reynolds-Zahl und die Stoffdaten der Suspension berechnet werden kann.

Der an die Membran transportierte Feststoffanteil ist gegeben durch

$$\dot{m}_{AN} = c_s \cdot \dot{V}_P \quad (3.56)$$

Eine Beziehung zur Bestimmung des Filtratvolumenstroms bei der deckschichtbildenden Filtration ergibt sich aus der klassischen Filtrationstheorie. Nach [108] ergibt sich der vom Widerstand R_M des Filtermaterials und vom spezifischen Widerstand r_c des Filterkuchens mit der Höhe h abhängige Ausdruck

$$\dot{V}_w = \frac{A_M \cdot \Delta p}{\eta \cdot (r_c \cdot h + R_M)}, \quad (3.57)$$

wobei η die Viskosität des Filtrats angibt.

Die Kombination der Gleichungen (3.53) bis (3.57) führt zu einer Differentialgleichung, mit der nach Integration der zeitliche Verlauf des Permeatvolumenstroms in Abhängigkeit von den Strömungsverhältnissen und der Feststoffkonzentration beschrieben werden kann.

Ist der spezifische Deckschichtwiderstand nicht bekannt, muß dieser gemeinsam mit k durch Anpassung an gemessene Werte ermittelt werden.

In Abhängigkeit vom Stoffsystem kann es zu Alterungserscheinungen kommen [107], die den Deckschichtwiderstand beeinflussen können, z.B. durch Kompaktion, durch die Einlagerung von Feinkorn oder bei der Ablagerung von Kristallen in gesättigter Lösung durch die Ostwald-Reifung.

4 Experimentelle Gestaltung

Für die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen wurden verschiedene Versuchsanlagen eingesetzt. Im Labormaßstab konnte im Rahmen von Batchversuchen an einer Membranrührzelle das Trennverhalten unterschiedlicher Flachmembranen untersucht werden. Aufgrund der im Labor erzielten Ergebnisse standen zwei Technikumsanlagen im Pilotmaßstab für die Nanofiltration und die Umkehrosmose für weitergehende, kontinuierliche Untersuchungen zur Verfügung. Basierend auf den zuvor erzielten Ergebnissen wurde die Nanofiltrationsanlage im Laufe der Untersuchungen schrittweise um ein Kristallisationsbeken und eine Fest-Flüssig-Trennung erweitert.

4.1 Die Membranrührzelle

Die Untersuchungen im Labormaßstab erfolgten an einer Membranrührzelle vom Typ GH-100/400 der Firma Berghof. Der Druck in der Rührzelle wird, wie in Abb. 4.1 dargestellt, durch die Beaufschlagung mit einem Gaspolster aus einer an der Zelle angeschlossenen Stickstoffflasche erzeugt.

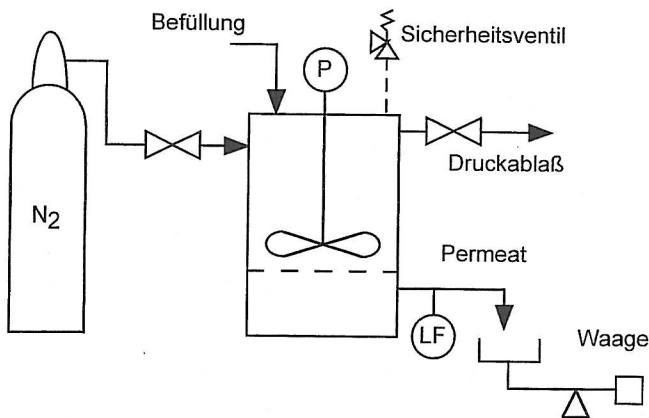


Abb. 4.1: Prinzip des Versuchsaufbaus bei der Membranfiltration mit der Rührzelle

Die Durchmischung des Flüssigkeitsvolumens erfolgt durch einen in der Zelle kurz oberhalb der Membranoberfläche installierten Magnetrührer. Das Magnetfeld wird durch einen herkömmlichen Labormagnetrührer erzeugt, auf dem die Zelle aufgebaut wird. Die bis zu einem Maximaldruck von 100 bar ausgelegte Zelle (Abb. 4.2) aus dem Werkstoff 1.4571 hat ein maximales Füllvolumen von 400 ml und besteht aus einem Ober- und einem Unterteil.

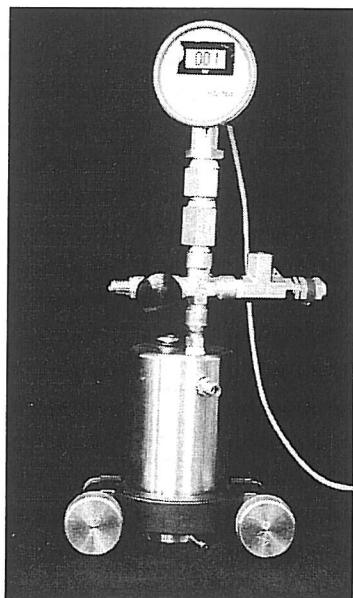


Abb. 4.2: 100 bar Membranrührzelle der Firma Berghof

Im Oberteil sind der Magnetrührer, die Anschluß- bzw. Befüllöffnungen sowie ein Manometer und ein Sicherheitsventil installiert. Der untere Teil dient zur Aufnahme der Membran ($\varnothing=75\text{mm}$), die auf einem Papierfilter und einer porösen Sintermetallplatte über dem Permeatdrainageraum liegt. Ober- und Unterteil werden mit einer Flanschkonstruktion - durch einen O-Ring abgedichtet - verspannt.

Der Einsatz der Membranrührzellen und die Aussagekraft der Versuchsergebnisse werden kontrovers diskutiert. Da dies die apparativ einfachste Form zur Durchführung der Membranfiltration ist, kann diese Vorgehensweise zumindest verwendet werden, um in Screening-Tests Aussagen über die Beständigkeit der Membran gegenüber dem zu trennenden Medium zu treffen.

Durch Rückführung des Retentats bzw. des Retentats und des Permeats kann das Verfahren entsprechend variiert werden. Die Anlage wurde aus dem Werkstoff 1.4571 gefertigt.

Mit Hilfe der zuvor ermittelten Auslegungsdaten für die Kristallisation wurden Untersuchungen zur Erweiterung der Anlagen durch einen Kristallisationsbehälter durchgeführt, wobei der Zulauf des Kristallisators hinter dem Druckminderventil der Nanofiltration kontinuierlich entnommen (1) und der Ablauf dem Retentatbehälter (2) zugeführt wurde. Der Kristallisator selbst (60 l) wurde aus Plexiglas gefertigt, wobei der Behälter im unteren Teil konisch ausgeführt ist, um Totzonen bei der Durchmischung zu vermeiden. Die Durchmischung der Suspension erfolgt mittels einer Kreiselpumpe, die den Kristaller von unten anströmt und das Medium über ein Tauchrohr entnimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der Fest-Flüssig-Trennung zur Abscheidung der Seedingkristalle aus dem Konzentratstrom untersucht. Hierzu wurden die in Abb. 4.4 dargestellten Verfahren zur Abtrennung der Feststoffe durch einen Hydrozyklon (Z) und durch einen Kerzenfilter (F) installiert.

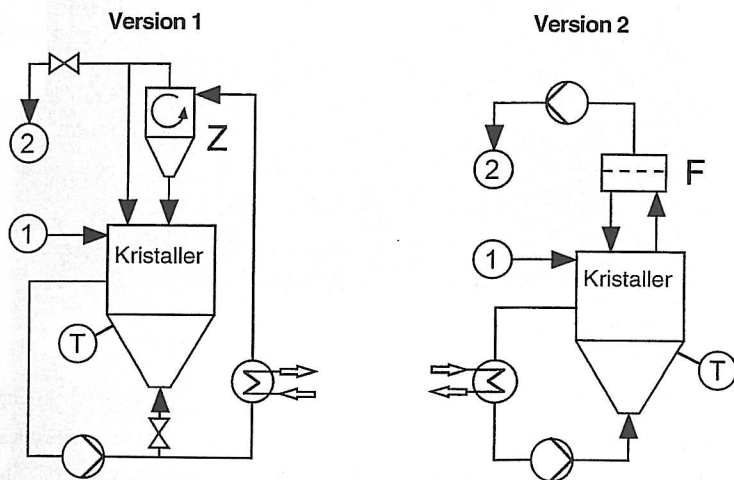


Abb. 4.4: Erweiterung der Nanofiltrationsanlage durch die Kristallisation; Version 1 mit Hydrozyklon, Version 2 mit Kerzenfilter

Der Hydrozyklon wurde in einem Bypass zum Kristaller mit der Suspension angeströmt, wobei der Unterlauf des Hydrozyklons und der nicht in den Retentatbehälter geleitete Klarlauf in den Kristaller zurückgeführt wurden. Bei der Verwendung des Kerzenfilters wurde der Klarlauf durch eine Pumpe auf der Saugseite des Filters in den Retentatbehälter gefördert.

Das Kernstück der Anlage bildet das Membranmodul. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde zum einen ein industrielles Membrantaschenmodul MTMA der Firma Westfalia Separator verwendet, zum andern eine selbstgefertigte Testzelle, in die Membranen in Form von Flachmaterial eingesetzt werden können.

Die Testzelle besteht aus einem Ober- und einem Unterteil. Ähnlich der Membranrührzelle liegt die Membran (5 cm-28 cm) auf einer porösen Sintermetallplatte, durch die das Permeat entnommen wird. Aufgrund des im Vergleich zum Membranmodul erhöhten Druckverlustes über die Testzelle lag die von der Umwälzpumpe maximal erzielbare Überströmungsgeschwindigkeit bei ca. 3,5 m/s ($2 \text{ m}^3/\text{h}$). Mit der Testzelle sollten Untersuchungen über den Aufbau der Konzentrationsgrenzschicht durchgeführt werden.

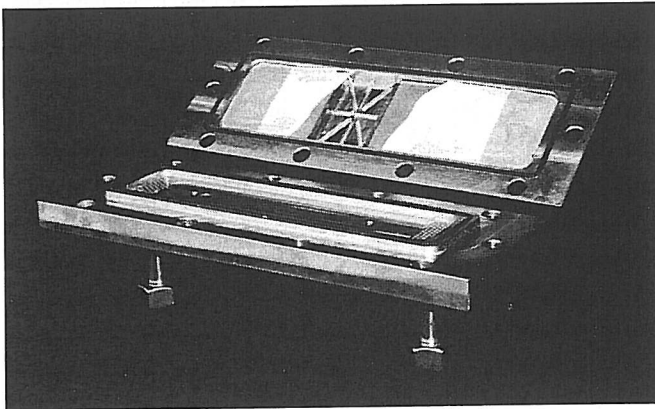


Abb. 4.5: Membrantestzelle für die Technikumsanlage

Im MTMA-Modul (Abb. 4.5) wird die Membran in Form von Membrantaschen eingebaut. Eine Tasche (Abb. 4.6) besteht aus zwei Membranflächen, die - mit der aktiven Schicht nach außen - am Rand zusammengeschnitten sind. Im Innern der Tasche befindet sich der Permeatspacer, der den Abtransport des Permeats zum zentralen Permeatsammelrohr ermöglicht. Der Permeatsammelkanal wird gegenüber dem Feedraum mit O-Ringen abgedichtet. Die Membranfläche einer Membrant Tasche wird vom Hersteller mit $0,113 \text{ m}^2$ angegeben, wobei die Fläche des verwendeten Membranmaterials zur Berechnung eingesetzt wurde. Als effektiv wirksame Fläche wurde in dieser Arbeit der Bereich, der mit einem Permeatspacer unterlegt ist, gewertet. Dieser wurde zu $0,09 \text{ m}^2$ bestimmt. Das Modul für die Nanofiltration kann va-

riabel mit 1 bis zu 20 Membrantaschen bestückt werden. In dieser Arbeit kam ausschließlich die Membran Desal 5 DL der Firma Osmonics Desal (früher Desalination) zum Einsatz.

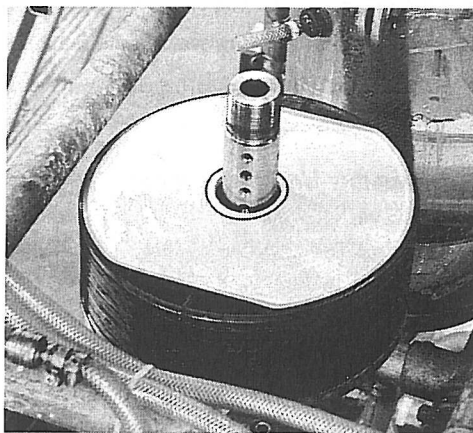


Abb. 4.6: 25 bar MTMA-Modul (Westfalia Separator)

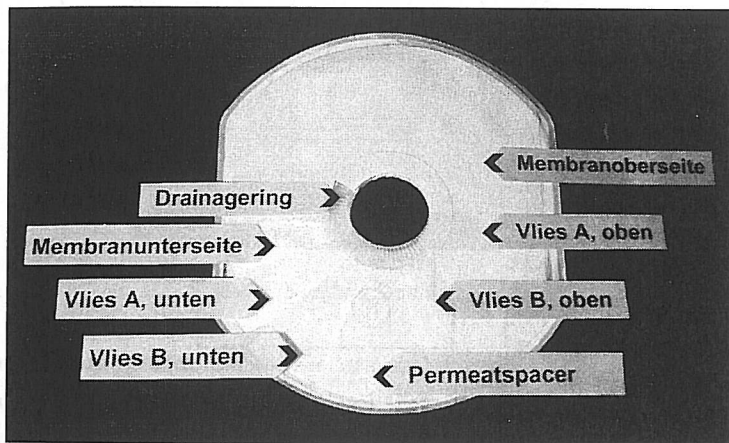


Abb. 4.7: Aufbau einer Membrantasche für das MTMA-Modul

Die Strömungsführung im Modul erfolgt durch die Stütz- und Umlenkscheiben, die das Feed im MTMA-Modul mäanderförmig (vgl. Abb. 3.3, Typ A) durch das Modul über die Membranen leitet. Die Stützscheiben besitzen strömungsoptimierte Leitkanäle [109], die eine Vergleichmäßigung der Überströmung über die gesamte Membranfläche bewirken. Es wurden

mathematische Modellierungen der Strömungsverteilung in diesem Modul vom Entwickler, der GKSS in Geesthacht, durchgeführt [110].

Der Druckbehälter wird beim MTMA-Modul von einem zylindrischen Mantel und zwei Bodenplatten gebildet, die über das zentrale Permeatsammelrohr, durch O-Ringe gedichtet, gegeneinander verspannt werden.

4.3 Die Pilotanlage zur Umkehrosmose

Ein vereinfachtes Fließbild für die Technikumsanlage für die Umkehrosmose ist in Abb. 4.8 dargestellt.

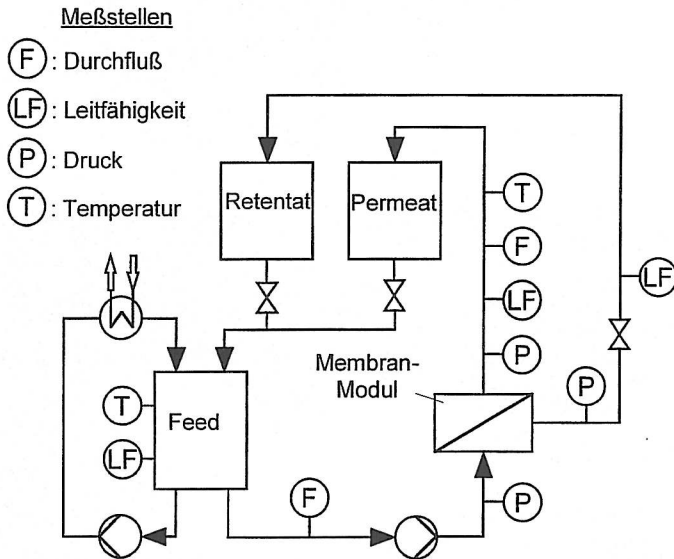


Abb. 4.8: Vereinfachtes Fließbild der Technikumsanlage für die Umkehrosmose

Die durch die Pumpenleistung in Form von Wärme in das zu trennende Stoffsystem eingebrachte Energie wird in einem Thermostatisierungskreislauf mittels eines Plattenwärmetauschers abgebaut, um eine isotherme Versuchsführung zu gewährleisten. Das Feed wird aus der Vorlage (100 l) über die Hochdruckpumpe ($V_{\max} = 900 \text{ l/h}$, $p_{\max} = 160 \text{ bar}$) in das Modul gefördert und nach Auftrennung in Permeat und Retentat am Druckminderventil auf Umge-

bungsdruck entspannt. Die Permeat- und Retentatströme werden in die entsprechenden Behälter (80 l) gefördert. Eine Umwälzpumpe im Hochdruckbereich wurde nicht installiert. Durch Rückführung des Retentats bzw. des Retentats und des Permeats kann das Verfahren entsprechend variiert werden.

Das für die Umkehrosmose verwendete Membranmodul ist ein Prototyp der Westfalia Separator AG, der für Belastungen bis 160 bar ausgelegt ist (Abb. 4.9).

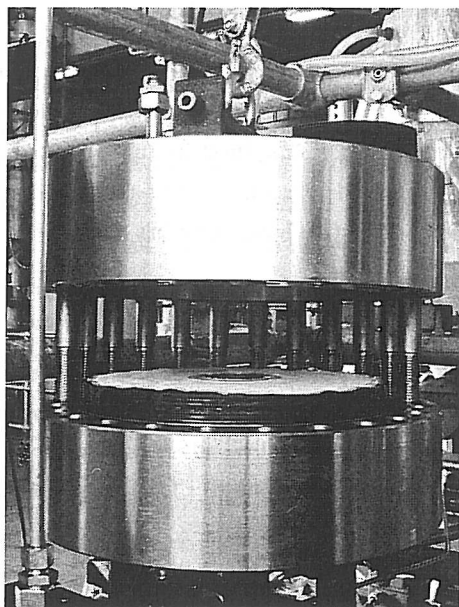


Abb. 4.9: 160 bar MTMA-Modul (Westfalia Separator)

Das Modul funktioniert nach dem gleichen Membrantaschenprinzip wie das Nanofiltrationsmodul und verwendet die gleichen Stütz- und Umlenkscheiben. Abweichend besteht der Druckkörper des Moduls aus einem Ober- und einem Unterteil, die durch 24 Schrauben miteinander - durch einen O-Ring abgedichtet - verbunden werden.

Der Prototyp beinhaltet maximal 10 Membrantaschen und besitzt im Vergleich zum 25 bar Modul kein zentrales Permeatsammelrohr. Der Hohlraum für das Permeat wird durch die zentrale Bohrung der Stützscheiben gebildet und mit O-Ringen gegen den Feedkanal abgedichtet.

Das Hochdruckmodul kam im Rahmen dieser Arbeit zur Abschätzung des Trennverhaltens von Nanofiltrationsmembranen unter höheren Druckbelastungen zum Einsatz sowie zur abschließenden Untersuchung zur Aufbereitung von REA-Abwasser, bei der das mit der Nanofiltration hergestellte Permeat der Umkehrosmose als Feed zugeleitet wurde.

4.4 Meßmethoden und Analytik

Die zur Bestimmung des Trennverhaltens von Membranen relevanten Meßgrößen sind der Rückhalt der Membran sowie die spezifische Permeatleistung in den für die Membrantechnik typischen Einheiten $l/(m^2 \cdot h)$ bzw. $l/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, bei denen das stündlich erzielte Permeatvolumen auf die Membranfläche und ggf. auf den Druck im Zulauf des Moduls bezogen wird. Zur Bestimmung des Rückhalts nach Gleichung (3.11) müssen die Konzentrationen im Permeat sowie die Konzentrationen im Zulauf des Membranmoduls bekannt sein.

Die Bestimmung des Rückhalts an der Membranrührzelle wurde über die Analyse der Permeatkonzentration und eine anschließende Stoffbilanz um die Zelle bestimmt.

Die Konzentrationsbestimmung der Ionen erfolgte bei binären Systemen - d.h. ein gelöstes Salz - über die Leitfähigkeit. Hierzu wurden bei Untersuchungen mit Probennahme ein Handgerät vom Typ LF 96-A (WTW) verwendet bzw. an den Anlagen für die On-Line-Messungen von Feed und Retentat Geräte vom Typ Smartec CLD 130 (Endress+Hauser) und für das Permeat ein 2EL6 (JUMO)

Bei Salzgemischen bzw. bei der Bestimmung der Ionenkonzentrationen im REA-Abwasser erfolgte die Bestimmung der Kationenkonzentrationen über das ICP-OES-Verfahren (Spectroflame D, FMD 07) und die Anionenbestimmung mittels Ionenchromatographie (Dionex DX-100).

Zur Abschätzung des Trennverhaltens der Fest-Flüssig-Trennung am Kristallisator wurden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen Messungen mit einem Laserbeugungsspektrometer (Microtrax X100) durchgeführt.

5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit können in drei Bereiche gegliedert werden. Zunächst sollen anhand von Untersuchungen an den Pilotanlagen die Trennmechanismen an einer Nanofiltrationsmembran ermittelt werden. Hierzu wurde, nach grundlegenden Betrachtungen, für vier Salze (MgSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl und MgCl_2) das Trennverhalten der Nanofiltrationsmembran Desal 5 DL bei den Einzelsalzen sowie bei Gemischen aus diesen Salzen bestimmt. Um die gegenseitigen Wechselwirkungen verschiedenwertiger Anionen und Kationen mit einer negativ geladenen Membran untersuchen zu können, wurden mit den Ionen Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- und SO_4^{2-} Stoffsysteme gewählt, die in der industriellen Abwasseraufbereitung von Bedeutung sind. Diese Stoffsysteme wurden bereits von einer Reihe von Autoren [5,56,80,111] untersucht, jedoch mit zum Teil unterschiedlichen Membranmaterialien und unterschiedlichen Prozessparametern (Druck, Modultyp etc.), wodurch eine quantitative Vergleichbarkeit nicht gegeben ist.

Das in Kapitel 3 beschriebene neu entwickelte Modell mit der erweiterten Gleichgewichtsbehandlung für zweiwertige Kationen soll anhand dieser Messungen auf seine Anwendbarkeit hin überprüft werden.

Im zweiten Teil wird auf die Membranfiltration an gesättigten Lösungen eingegangen. Hierzu wurden im Labormaßstab Untersuchungen zur Erzeugung und zum Abbau von Übersättigungen von Calciumsulfat-Lösungen ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zur Ermittlung der Auslegungsdaten für die Erweiterung der Nanofiltrationsanlage durchgeführt. Hierbei sollte untersucht werden, ob es prinzipiell möglich ist, Induktionszeiten bei der Aufkonzentrierung von gesättigten Lösungen mittels Membranen zu messen. Die weiterführenden experimentellen Untersuchungen zur Aufkonzentrierung von gesättigten Lösungen dienen der Abschätzung des Einflusses des Scalings und des Seeding auf das Trennverhalten der Nanofiltrationsmembran.

Im letzten Abschnitt werden die zuvor ermittelten Untersuchungsergebnisse nach der Einbindung eines Kristallisationsbeckens in die Membrananlage umgesetzt und die Leistungsfähigkeit des Verfahrens an mit Calciumsulfat-Dihydrat gesättigten Lösungen und an Abwasser aus der Rauchgas-Entschwefelungsanlage einer Müllverbrennungsanlage getestet.

5.1 Zum Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen

5.1.1 Reinwasseruntersuchungen

Die wesentlichen Einflußparameter bei der Betrachtung des Flusses des Lösungsmittels durch eine Membran sind der Druck und die Temperatur. In Abb. 5.1 ist der Permeatfluß einer Desal 5 DL in Abhängigkeit von Temperatur und Druck dargestellt. Die Bestimmung des Reinwasserflusses einer Membran ist nach dem in Kap. 3 vorgestellten Modell notwendig, um den Membranparameter A_V aus Gleichung (3.9) anpassen zu können. Durch Anwendung der Gleichung (3.46) mit (3.47) ist, wie die Modellierung in Abb. 5.1 zeigt, die Vorhersage des Permeatflusses bei unterschiedlichen Temperaturen und damit der Temperaturabhängigkeit des Parameters A_V mit guter Näherung möglich.

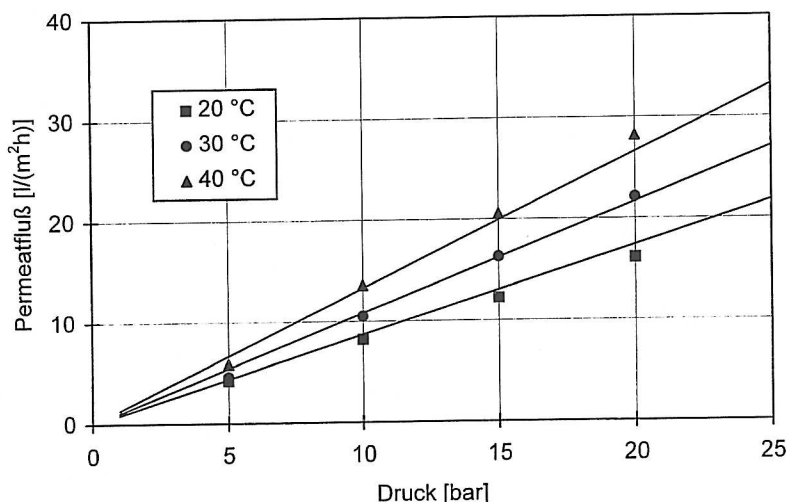


Abb. 5.1: Einfluß der Temperatur und des Drucks auf den Reinwasserfluß einer Desal 5 DL Membran

Der Einfluß der Membrankompaktion wird in vielen Arbeiten dem Fouling zugeschrieben, obwohl es sich dabei nicht um eine Belagbildung, sondern um eine Durchsatzreduzierung aufgrund plastischer Verformungen in der Membranstruktur handelt. Neue Membranen wei-

sen oft zu Beginn ihres Einsatzes einen Permeatvolumenstrom auf, der innerhalb weniger Stunden auf einen wesentlich geringeren Wert abfällt. Vielfach handelt es sich hierbei um den Einfluß der Membrankompaktion. Da bei der Aufkonzentrierung von komplexen Salzlösungen die osmotische Druckdifferenz über der Membran steigt und zur Aufrechterhaltung eines wirtschaftlichen Flusses der Druck im Feed entsprechend erhöht werden muß, wird im folgenden die Membrankompaktion näher untersucht.

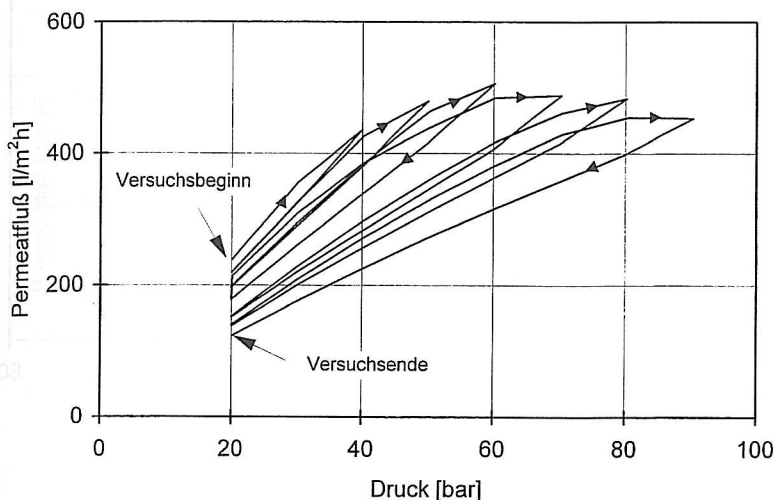


Abb. 5.2: Membrankompaktion einer Nanofiltrationsmembran

In Abb. 5.2 (oben) wurde der Einfluß des Drucks auf den Permeatvolumenstrom für VE-Wasser an einer fabrikenen Desal 5 DL Membran, die nach Herstellerangaben für einen Maximaldruck von 68 bar ausgelegt ist, gemessen. Dabei wurde der Druck schrittweise bis zu einem Maximalwert gesteigert und anschließend mit der gleichen Schrittweite erneut auf den Ausgangswert, wie in Abb. 5.2 (unten) dargestellt, reduziert. Diese Vorgehensweise wurde für den nächst höheren Maximalwert wiederholt bis zu einem Maximaldruck von 90 bar.

Die Einwirkung der plastischen Deformation der polymeren Membranstruktur auf den Durchsatz der Membran wird an den Differenzen der Permeatvolumenströme im aufsteigenden bzw. absteigenden Ast der Kurven deutlich. Diese Differenzen sind insbesondere oberhalb von 60 bar Maximaldruck erheblich, so daß eine Steigerung des Flusses oberhalb dieses Wertes nicht

mehr möglich war. Aus den Überschneidungen der Kurvenverläufe von aufeinanderfolgenden Versuchsreihen wird deutlich, daß es sich bei der Verformung der Membran sowohl um einen reversiblen als auch um einen irreversiblen Einfluß, also um eine elastische und eine plastische Kompaktion handelt.

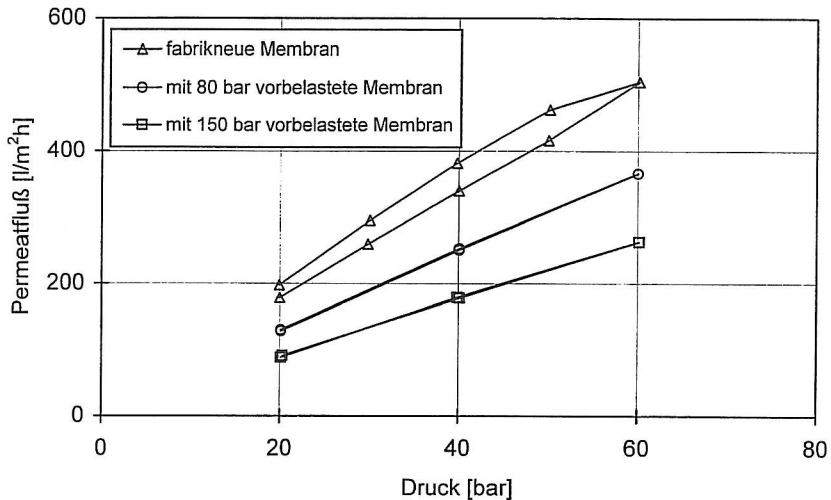


Abb. 5.3: Vergleich der Permeatflüsse von Nanofiltrationsmembranen, die mit unterschiedlichen Maximaldrücken beaufschlagt wurden

In Abb. 5.3 wurden für eine fabrikneue Membran sowie für eine Membran, die über einen längeren Zeitraum Drücken von 80 bar und für eine Membran, die einem Maximaldruck von 150 bar ausgesetzt war, die Druckabhängigkeit des Flusses aufgenommen. Hierbei wird deutlich, daß nach einer Belastung der Membran über einen längeren Zeitraum mit dem jeweiligen Maximaldruck der Zusammenhang zwischen Druck und Permeatvolumenstrom wiederum der linearen Gesetzmäßigkeit folgt und damit die Membrankonstante A aus Gleichung (3.9) bestimmt werden kann. Für die Praxis zeigt dieses Ergebnis, daß die Herstellerangaben für den Fluß einer Membran nicht unmittelbar auf den Einsatzfall bei wesentlich höheren Drücken übertragbar sind. Es zeigt aber auch, daß ein Flußabfall aufgrund von Kompaktionseffekten sich nur zu Beginn der Beaufschlagung mit dem maximalen Betriebsdruck auswirkt, sich aber

nach der plastischen Verformung der polymeren Membranstruktur ein dem Druck proportionaler Fluß einstellt.

Der Einfluß der Membrankompaktion auf das Trennverhalten wird in Abb. 5.4 sichtbar, in der die Rückhalte gegenüber NaCl-Lösungen und die Permeatflüsse von Membranen, die zuvor mit unterschiedlichen Drücken beaufschlagt worden waren, aufgezeigt werden.

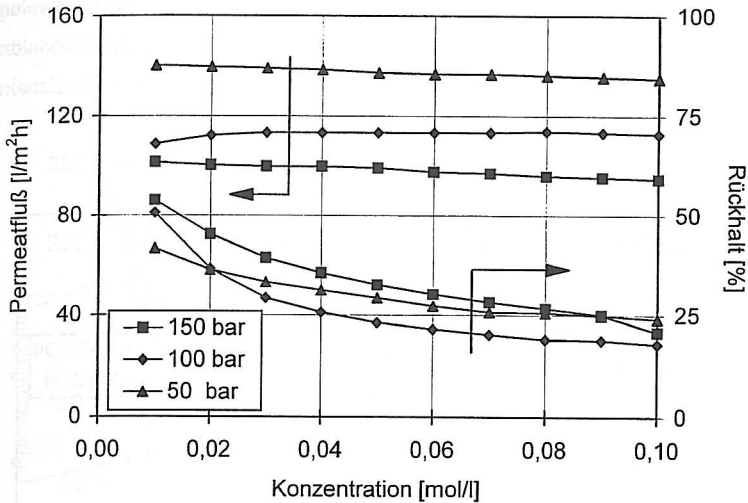


Abb. 5.4: Vergleich der Trennleistung von Nanofiltrationsmembranen, die mit unterschiedlichen Maximaldrücken beaufschlagt wurden, $p=20$ bar

Es wird deutlich, daß der Rückhalt der Membran durch die Einwirkung der Kompaktion zwar im unteren Konzentrationsbereich geringfügig verbessert werden kann, jedoch wird dies mit erheblichen Einbußen im Durchsatz des Permeats erwirkt. Damit wurde nachgewiesen, daß es sich bei der Membrankompaktion um eine im wesentlichen die Stützstruktur betreffende Veränderung der Membran handelt.

5.1.2 Binäre Salzlösungen

5.1.2.1 Untersuchungen am MTMA-Modul

Es wurden für die vier Salze MgCl_2 , MgSO_4 , NaCl , Na_2SO_4 die Rückhalte und die Permeatvolumenströme aufgenommen.

Das in Abb. 5.5 dargestellte Trennverhalten und die in Abb. 5.6 gezeigten Permeatvolumenströme der Membran wurden bei einem Druck im Feed von 20 bar und einer Moduldurchströmung von $3 \text{ m}^3/\text{h}$ - was einer mittleren Geschwindigkeit von ca. $1,5 \text{ m/s}$ im Kanal zwischen Membran und Stützplatte entspricht - aufgenommen.

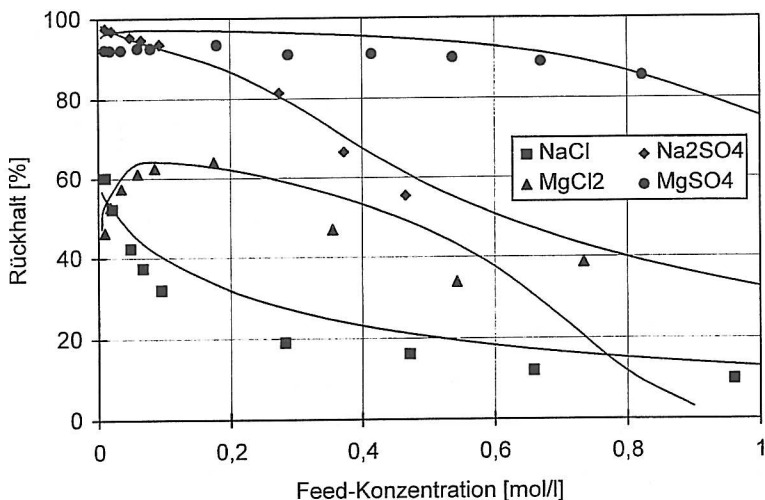


Abb. 5.5: Rückhalt einer Nanofiltrationsmembran gegenüber binären Salzlösungen : Meßpunkte und Rechenwerte nach dem in Kapitel 3 hergeleiteten Modell

Der Rückhalt von NaCl , das nur aus einwertigen Ionen besteht, nimmt schon bei geringeren Konzentrationssteigerungen erheblich ab. Aufgrund der einfachen Anionenladung sind die elektrischen Wechselwirkungen zwischen der negativen Membran und dem Anion geringer als bei mehrwertigen Anionen. Durch die verbesserte Abschirmung der Wandladung bei höhe-

ren Na^+ -Konzentrationen wird diese Wechselwirkung weiter reduziert, und der Rückhalt sinkt.

Die zu Beginn hohen Rückhalte des Na_2SO_4 resultieren aus den starken Abstoßungskräften zwischen der Oberflächenladung der Membran und dem Sulfation. Der Rückgang des Rückhaltes bei höheren Konzentrationen hat zwei Ursachen. Zum einen bewirken die zwei Na^+ -Ionen je Sulfation eine bessere Abschirmung der Wandladung, zum anderen steigt aufgrund der guten Rückhaltung und der hohen Ionenzahl ($\nu = 3$) des Salzes die osmotische Druckdifferenz über die Membran an, was zu einem aus Abb. 5.6 ersichtlichen Rückgang des Permeatvolumenstroms führt und damit auch zu einer Verschlechterung des Rückhalts.

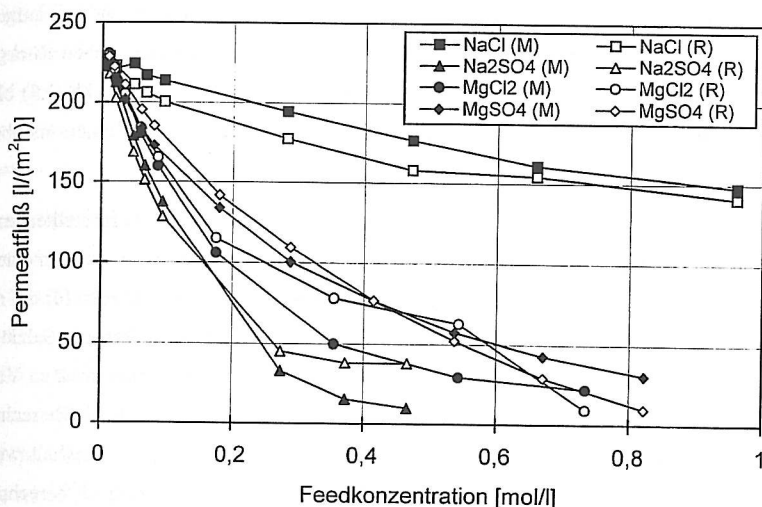


Abb. 5.6: Permeatvolumenstrom gemessen (M) und berechnet (R) für binäre Salzlösungen an einer Nanofiltrationsmembran, 20 bar

Eine Minderung des Rückhalts bei niedrigen Flüssen resultiert aus der geringeren Druckabhängigkeit des Ionentransports im Vergleich zum Lösungsmitteltransport. Eine Erhöhung des Drucks bewirkt neben einem nahezu proportionalen Anstieg des Lösungsmittelflusses nur einen wesentlich geringeren Anstieg des Ionentransports, wodurch die Konzentration im Permeat sinkt und der Rückhalt steigt.

Die hohen Rückhalte für die Magnesiumsalze bestätigen die in Kapitel 3.3.3 hergeleitete erweiterte Theorie zum Membrangleichgewicht. Für Mg^{2+} -Ionen gibt es eine - aufgrund der Coulomb'schen Abstoßung der Ionen untereinander - maximale Porenkonzentration, die höher als die durch das Donnan-Gleichgewicht berechnete Konzentration ist. Dies führt insbesondere beim MgCl_2 zu einem Anstieg des Rückhalts bei geringen Konzentrationen. Im höheren Konzentrationsbereich liegt die Maximalkonzentration für Mg^{2+} -Ionen aufgrund der ebenfalls erhöhten Anionenkonzentration in der Pore und deren Abschirmungseigenschaften für das Kationenpotential höher. Zudem geht der Permeatfluß aufgrund der drei Einzelionen des MgCl_2 erheblich zurück, was sich wie beim Na_2SO_4 auf den Rückhalt negativ auswirkt.

Der hohe Rückhalt des MgSO_4 auch bei hohen Konzentrationen erfolgt zum einen aufgrund des Ausschlusses des Sulfats aus den Poren durch die Membranladung, zum anderen aufgrund der maximalen Magnesiumkonzentration in der Membran. Durch den erheblichen Rückgang des osmotischen Koeffizienten von MgSO_4 bei hohen Konzentrationen (vgl. Abb. 3.5) bleibt der Permeatfluß auch bei hohem Rückhalt und hoher Feedkonzentration in einem meßbaren Bereich.

Die Modellierungen des Rückhalts wurden entsprechend dem in Kapitel 3 vorgestellten erweiterten Modell durchgeführt. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen. Die dazu verwendeten membranspezifischen Parameter wurden für die noch folgenden Beschreibungen des Trennverhaltens der Membran gegenüber ternären Salzlösungen nicht geändert, da das verwendete Membranmaterial für die binären und ternären Versuche dasselbe war. Eine Modellierung des Trennverhaltens der Membran ohne die Betrachtung der Coulomb'schen Abstoßungen in der Pore würde zu erheblich geringeren Rückhaltewerten für die mehrwertigen Ionen führen, da die mit der Donnan-Beziehung zu hoch berechneten Magnesiumkonzentrationen zu einer erheblich besseren Abschirmung des Wandpotentials und somit zu einem niedrigeren Rückhalt im Vergleich zum NaCl führen müßten.

Auch die Bestimmung des transmembranen Flusses aus Abb. 5.6 konnte gut mit dem Modell, das die konzentrationsabhängigen osmotischen Koeffizienten berücksichtigt, dargestellt werden. Dabei wurden zur Bestimmung des Flusses die gemessenen Permeat- und Feedkonzentrationen in das Modell zur Bestimmung der Konzentrationspolarisation eingesetzt und so die Konzentration in der Membrangrenzschicht bestimmt. Eine Vernachlässigung der osmotischen Koeffizienten bzw. die Einführung eines konzentrationsunabhängigen Beiwertes würde insbesondere für das MgSO_4 zu Ergebnissen führen, die nicht an die experimentell ermittelten Ergebnisse angepaßt werden können.

5.1.2.2 Untersuchungen an der Testzelle

Eine weitere Überprüfung der Anwendbarkeit des Modells zur Bestimmung der Konzentrationspolarisation nach der in Kapitel 3.3.2.1 beschriebenen Vorgehensweise sollte durch experimentelle Untersuchungen an der Testzelle durchgeführt werden. Ziel war es, durch die Erzeugung von hohen Überströmungsgeschwindigkeiten den Einfluß der Konzentrationspolarisation zu minimieren und somit die effektive, von den Strömungsregimen unabhängige Trennwirkung der Membran zu messen. Bei Verwendung des gleichen Membranmaterials sollte es anschließend möglich sein, durch einen Vergleich mit den am MTMA-Modul erzielten Messungen Aussagen über die Konzentrationspolarisation im MTMA-Modul zu erhalten.

In Abb. 5.7 sind die für das Salz MgCl_2 an der Testzelle ermittelten Rückhalte in Abhängigkeit von der Feedkonzentration und der Überströmungsgeschwindigkeit aufgezeichnet. MgCl_2 wurde gewählt, um die im MTMA-Modul gemessene ungewöhnliche - aber reproduzierbare - Konzentrationsabhängigkeit auf ihre Übertragbarkeit auf ein anderes Modulsystem zu untersuchen.

Der prinzipielle Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit des Salzzückhalts konnte durch die Untersuchungen an der Testzelle bestätigt werden, d.h. es konnte ein maximaler Rückhalt bei einer Feedkonzentration von ca. 0,1 M gemessen werden. Die unterschiedliche Steigung vor bzw. hinter dem Maximum muß auf die unterschiedlich breite Strömungsgeschwindigkeitsverteilung beim Modul und bei der Testzelle zurückgeführt werden. Bei der Testzelle kann von einer nahezu homogenen Überströmungsgeschwindigkeit ausgegangen werden, während im MTMA-Modul, wie in [110] gezeigt, trotz der Strömungsleitkanäle auf den Stützplatten lokale Abweichungen von der mittleren Überströmungsgeschwindigkeit auftreten.

Es wird deutlich, daß mit steigenden Überströmungsgeschwindigkeiten in der Testzelle die Rückhalte einem Grenzwert und damit einer vernachlässigbaren Konzentrationspolarisation zustreben. Eine vollständige Unabhängigkeit des Rückhalts von der Überströmungsgeschwindigkeit konnte für die maximalen Überströmungsgeschwindigkeiten von 3,5 m/s jedoch nicht erzielt werden.

Ein Vergleich der an der Testzelle erzielten Rückhalte mit dem Rückhalt am Modul zeigt außerdem, daß bei gleichen Überströmungsgeschwindigkeiten im Modul ein besserer Rückhalt zu messen war. Es wurden für die Testzelle und die Membrantasche die gleichen Membranmaterialien verwendet (Desal 5 DL), jedoch aus unterschiedlichen Produktionschargen. Es

kann daher davon ausgegangen werden, daß, wie bereits in [56] berichtet, eine quantitative Vergleichbarkeit von Trennergebnissen der gleichen Membran unterschiedlicher Chargen nicht unbedingt gegeben sein muß. Daher wurde auf eine weitere Betrachtung der Testzellenergebnisse verzichtet.

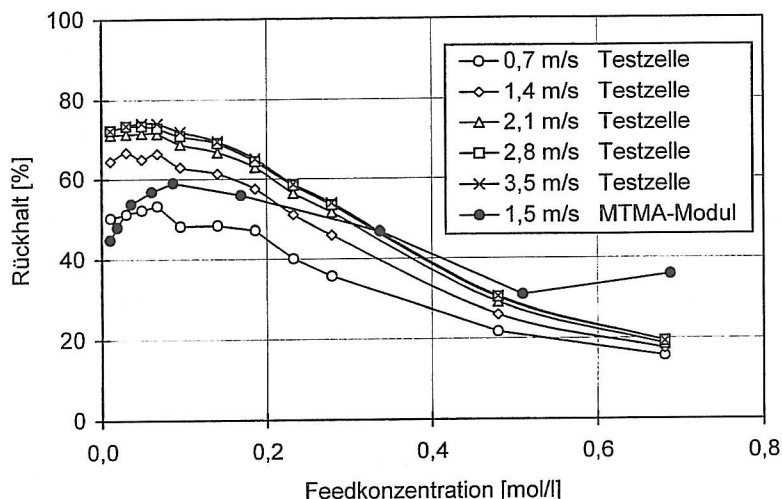


Abb. 5.7: Abhängigkeit des Rückhalts von der Feedkonzentration und der Überströmungsgeschwindigkeit an der Testzelle für MgCl_2

5.1.3 Ternäre Salzlösungen

Das quaternäre Basissystem $\text{Na}^+ \text{-} \text{Mg}^{2+} \text{-} \text{Cl}^- \text{-} \text{SO}_4^{2-} \text{-} \text{H}_2\text{O}$ enthält vier ternäre Randsysteme sowie die zwei quasiternären Systeme $\text{H}_2\text{O} \text{-} \text{MgCl}_2 \text{-} \text{Na}_2\text{SO}_4$ bzw. $\text{H}_2\text{O} \text{-} \text{MgSO}_4 \text{-} \text{NaCl}$. Es wurden die Trennversuche für diese Gemische bei transmembranen Druckdifferenzen von 10 bar bzw. 20 bar durchgeführt und modelliert.

Der klassische Nanofiltrationsversuch, mit dem das Prinzip des Donnan-Gleichgewichts beschrieben werden kann, ist in Abb. 5.8 dargestellt. NaCl wird als eine 0,02 M Lösung vorgelegt, zu der schrittweise Na_2SO_4 dosiert wird.

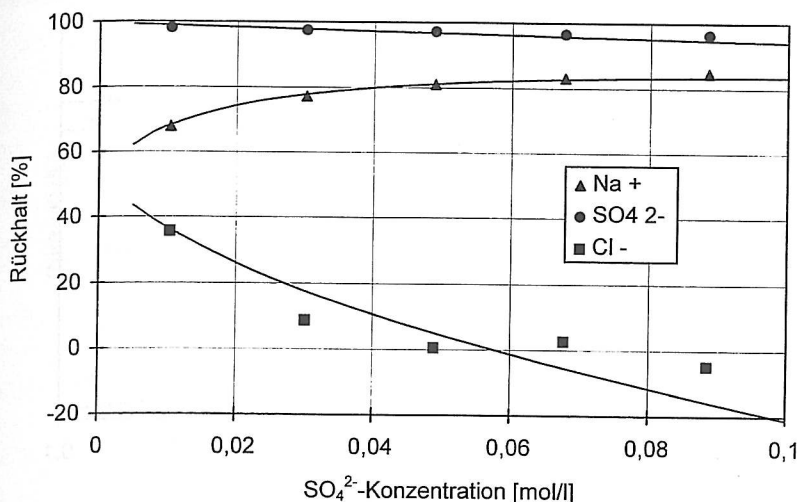


Abb. 5.8: Rückhalt der Ionen im ternären System H_2O - $NaCl$ - Na_2SO_4 , 20 bar

Die Sulfationen werden aufgrund ihrer zweifach negativen Ladung nahezu vollständig aus der Porenflüssigkeit ausgeschlossen. Das mit dem Sulfat dosierte Natriumion liegt in hohen Konzentrationen in der Porenflüssigkeit vor. Das - im Gegensatz zum Sulfat - permeable Chlorid wird zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralitätsbedingung mit dem Na^+ -Ion durch die Membran transportiert. Dabei ist die Triebkraft, die aus der Aufrechterhaltung der Elektroneutralität resultiert, höher als die Triebkraft des Konzentrationsgradienten über die Membran, wodurch die negativen Rückhaltewerte für das Chlorid erklärt werden können. Diese Vorgänge werden vom Modell tendenziell richtig dargestellt.

In Abb. 5.9 ist die Wirkungsweise der schrittweisen Zugabe von $MgCl_2$ zu einer 0,2 M $NaCl$ -Lösung aufgezeigt. Wie bei dem Versuch in Abb. 5.8 ist die den Rückhalt der Ionen bestimmende Komponente das Ion mit dem höchsten Rückhalt, das in diesem Fall das Magnesiumion ist. Das gut permeable Natriumion wird zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität mit dem gut permeablen Anion entgegen dem eigenen Konzentrationsgradienten durch die Membran transportiert, wodurch - wie in Abb. 5.8 - ebenfalls negative Rückhaltewerte gemessen werden können.

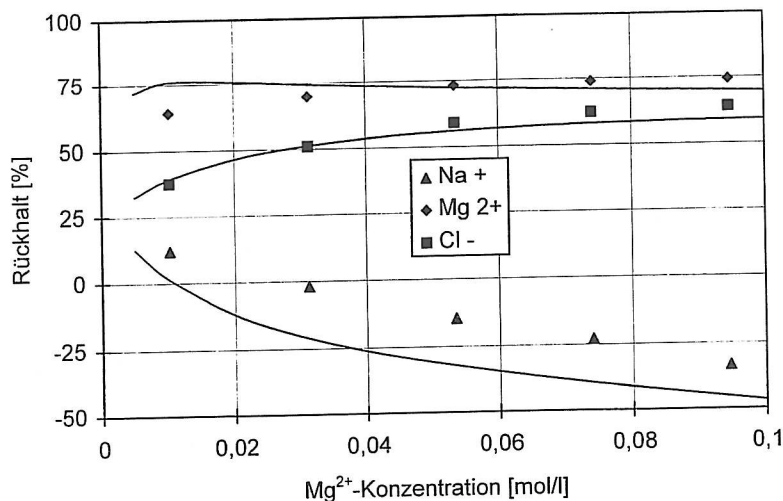


Abb. 5.9: Rückhalt der Ionen im ternären System $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$, 20 bar

Für die Modellierung dieser Stofftransportvorgänge ist die Beachtung der maximalen Ionenkonzentration in der Pore gemäß dem erweiterten Modell zwingend notwendig. Es fällt jedoch auf, daß der berechnete Na^+ -Rückhalt niedriger liegt als gemessen, was aus der im neuen Modell nicht mit aufgenommenen Wechselwirkung zwischen den zweiwertigen und einwertigen Kationen in der Membranpore resultiert. Auch wenn die einwertigen Kationen ein erheblich geringeres Potential besitzen, werden sie von den in der Membranpore in maximaler Konzentration vorliegenden zweiwertigen Kationen abgestoßen, wodurch sich auch für die einwertigen Kationen eine reduzierte Porenkonzentration einstellen kann.

In Abb. 5.10 wurde MgSO_4 schrittweise zum vorgelegten NaCl (0,2 M) dosiert. Die dargestellten Verläufe für den Rückhalt der Einzelionen stehen im Einklang mit den Ergebnissen der zuvor diskutierten Gemischversuche und der erweiterten Theorie. Die mehrwertigen Ionen werden besser zurückgehalten als die einwertigen, zum einen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen mehrwertigen Anionen und der Oberflächenladung, zum anderen aufgrund der gegenseitigen Behinderung der mehrwertigen Kationen in der Pore.

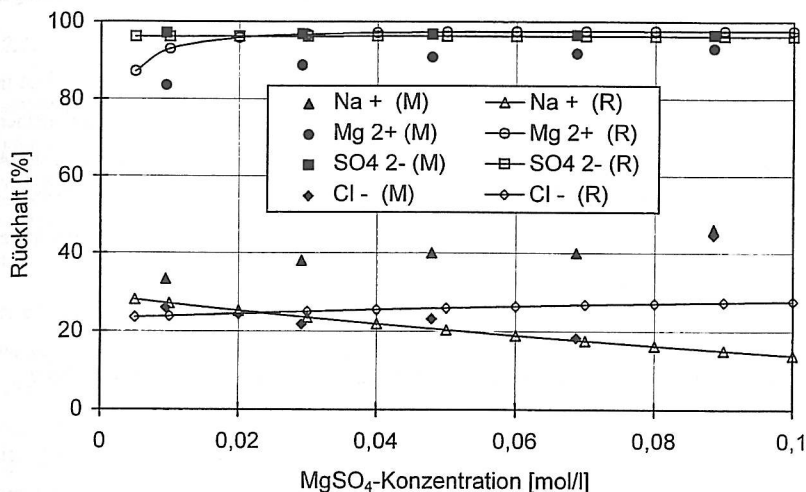


Abb. 5.10: Rückhalt der Ionen im ternären System H_2O - $NaCl$ - $MgSO_4$, 20 bar, Messung (M) und Rechnung (R)

Das Modell berechnet, wie auch schon in Abb. 5.9 diskutiert wurde, einen zu geringen Rückhalt für das Natriumion, wodurch sich automatisch für das Chlorid ebenfalls ein zu niedriger Rückhalt ergibt, um die Elektroneutralitätsbedingung aufrecht zu erhalten. Dies liegt am stark vereinfachten halbempirischen Ansatz, der den Einfluß der Anionen auf die mehrwertigen Kationen zwar berücksichtigt, nicht aber die zusätzliche Behinderung der einwertigen Kationen durch die mehrwertigen Kationen. Da eine Berücksichtigung der Abstoßung zwischen einwertigen und mehrwertigen Kationen in der Pore zu weiteren Anpassungsparametern führen würde, wurde aufgrund der befriedigenden Wiedergabe der qualitativen Verläufe darauf verzichtet.

Die Ergebnisse der weiteren Gemischversuche und der Untersuchungen bei 10 bar transmembranem Druck bestätigen die bisher genannten Stofftransportvorgänge. Sie sind dem Anhang zu entnehmen. Auch bei den im Anhang dargestellten Rückhalten wurden die membranspezifischen Anpassungsparameter bei der Modellierung des Rückhalts nicht verändert.

Trotz der fehlenden Berücksichtigung der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen ein- und mehrwertigen Kationen in der Pore hat das erweiterte Porenladungsmodell aufgrund seiner

universellen Anwendbarkeit auf Salzgemische und auf hochkonzentrierte Salzlösungen gezeigt, daß es die Stofftransportvorgänge in befriedigender Weise wiedergibt.

Das allein auf grundlegenden physikalischen Wechselwirkungen beruhende Modell ist in sich schlüssig und ermöglicht eine Bestimmung des Trennverhaltens von Nanofiltrationsmembranen allein anhand von membranspezifischen Anpassungsparametern. Die numerische Auflösung von Differentialgleichungen konnte durch geeignete Vereinfachungen, insbesondere durch Entwicklung eines analytischen Ansatzes zur Bestimmung des mittleren Porenpotentials basierend auf der Poisson-Boltzmann-Beziehung, umgangen werden.

5.2 *Aufbau von Übersättigungen durch die Nanofiltration*

Bei der Untersuchung der Erzeugung und des Abbaus von übersättigten Lösungen tritt zunächst das Problem auf, daß es sich bei übersättigten Lösungen um metastabile Systeme handelt. Daher ist es notwendig eine On-Line-Analytik zur Untersuchung der Ionenkonzentrationen in den übersättigten Lösungen einzusetzen. Da in praxisrelevanten Abwässern die Konzentration der schwerlöslichen Komponente im Vergleich zu den restlichen Inhaltsstoffen sehr gering ist (vgl. Abb. 1.2), sind die durch den Abbau der Übersättigung erzeugten Änderungen in der Leitfähigkeit nur gering im Vergleich zur Leitfähigkeit des gesamten Stoffsystems. Ein typisches REA-Abwasser besitzt z.B. eine Leitfähigkeit in der Größenordnung von 70 - 80 mS/cm. Bei dem verwendeten Leitfähigkeitsmeßgerät liegt die Fehlerabweichung unter 1% des jeweiligen Maximalwerts des Meßbereichs (in diesem Fall 100 mS/cm), d.h. 1 mS/cm. Dieser Wert entspricht der Leitfähigkeitsänderung beim vollständigen Abbau einer 50%igen Übersättigung einer Calciumsulfatlösung. Wie noch gezeigt wird, liegt dieser Übersättigungswert in der Größenordnung, die bei der Membranfiltration in der Praxis auftreten kann.

Es wurden daher die Untersuchungen zur Kinetik der Kristallisation bei der Übersättigung durch Membranfiltration an gesättigten Calciumsulfatlösungen durchgeführt und im Anschluß die Anwendbarkeit der Ergebnisse auf ein REA-Abwasser untersucht.

Wird im folgenden das Kristallisationsverhalten von Calciumsulfat diskutiert, ist damit Calciumsulfat-Dihydrat gemeint, das im für die Membrantechnik relevanten Temperaturbereich die stabile Form des Salzes darstellt.

5.2.1 Laboruntersuchungen

5.2.1.1 Zur Aussagekraft von Membranrührzellenversuchen

Die Laboruntersuchungen wurden an der Membranrührzelle durchgeführt. Der Nutzen der Membranrührzelle zur Vorhersage des Trennverhaltens von Membranen im industriellen Einsatz ist umstritten, da sich das Verfahrensprinzip von dem industriellen Modul unterscheidet. Der wesentliche Unterschied der Rührzelle zum industriellen Modul ist die Erzeugung der Überströmung und der Druckbeaufschlagung.

Bei der Erzeugung der Überströmung durch den Magnetrührer ist eine hohe Überströmungsgeschwindigkeit zur Vermeidung der Konzentrationspolarisation anzustreben, die jedoch durch die Trombenbildung in der Zelle begrenzt ist. Die Beaufschlagung des Drucks mittels eines Gaspolsters hat zur Folge, daß - in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl und vom Füllstand in der Zelle - Gasblasen in Kontakt mit der Membran kommen und so ein Teil der Membranfläche zur Gaspermeation genutzt wird. Dies führt zu einer Reduktion des Flüssigkeitsvolumenstroms. Wie Abb. 5.11 zeigt, sollte ein Füllstand von weniger als 3 cm (in ungerührtem Zustand) vermieden werden, da unterhalb dieses Füllstands der permeierende Gasanteil bei über 10% des Gesamtpermeatvolumenstroms liegen kann.

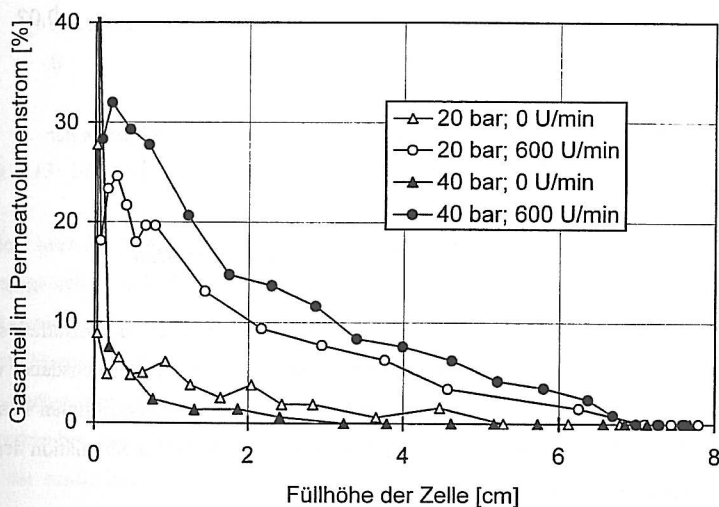


Abb. 5.11: Gasdurchsatz in Abhängigkeit vom Druck und von der Rührerdrehzahl bei der Filtration an der Membranrührzelle

Die in den weiteren Versuchen verwendete Rührerdrehzahl wurde auf einen Wert von 600 U/min festgelegt, für den ein Optimum hinsichtlich des Salzurückhalts gemessen werden konnte. In Abb. 5.12 sind die in Rührzellenversuchen gemessenen Rückhalte der untersuchten Salze im Vergleich zu Messungen an Membrantaschenmoduln aufgezeigt. Es wird deutlich, daß Membranrührzellenversuche sinnvoll zur Abschätzung des Trennverhaltens von Membranen eingesetzt werden können.

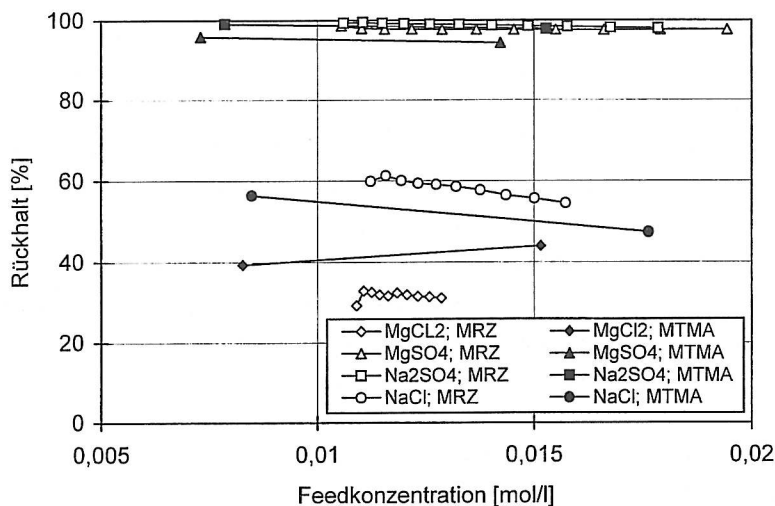


Abb. 5.12: Vergleich des Trennverhaltens einer Nanofiltrationsmembran in der Membranrührzelle (MRZ) und im MTMA-Modul (MTMA)

5.2.1.2 Untersuchungen zum Übersättigungsverhalten

Zur Erzeugung von übersättigten Lösungen wurden nahezu gesättigte Calciumsulfatlösungen in der Rührzelle bei 10 bar aufkonzentriert. Durch die Variation der Versuchsdauer war es möglich, unterschiedliche Übersättigungszustände zu erzeugen. Die übersättigten Lösungen wurden der Rührzelle entnommen und in ein Becherglas umgefüllt. Zur Simulation der Strömung im Membranmodul wurde die Lösung gerührt.

In Abb. 5.13 sind die Verläufe der Übersättigung im Becherglas für unterschiedliche Anfangsübersättigungen aufgezeigt. Mit der NaCl -Filtration konnten relative Übersättigungen von

über 100% realisiert werden. Bei diesen hohen Übersättigungen konnten erste Kristalle in der Rührzelle festgestellt werden, so daß nach dem Umfüllen in das Becherglas der Abbau der Übersättigung sofort einsetzte und keine Induktionszeit gemessen werden konnte.

Bei einer relativen Anfangsübersättigung von 80% dagegen ist bereits eine ausgeprägte Induktionsperiode erkennbar. Bei weiter abnehmender Anfangsübersättigung ($\sigma = 50\%$) werden Induktionszeiten von mehr als 6 h gemessen, in denen praktisch keine Verminderung der Konzentration stattfindet.

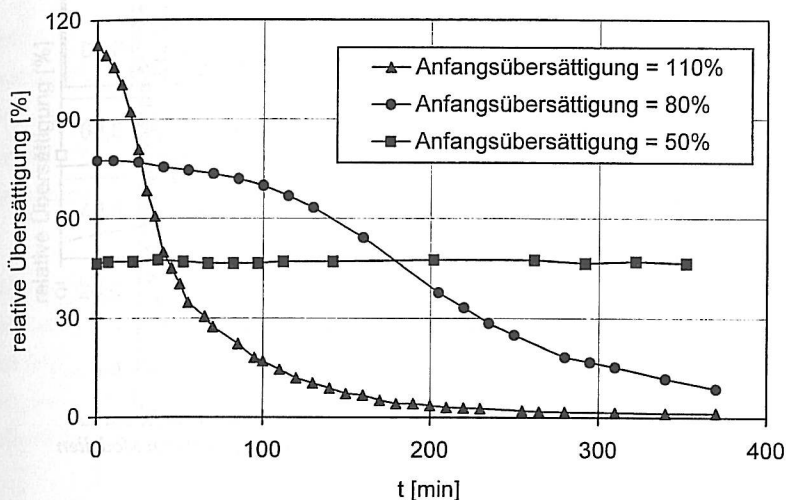


Abb. 5.13: Übersättigungsabbau einer Calciumsulfatlösung ohne Seeding

Vergleicht man die gemessenen Induktionszeiten mit den in der Literatur angegebenen Werten, so zeigt sich in Abb. 5.14, daß die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen im unteren Bereich der bisher durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der Induktionszeit liegen. Die weite Streuung der Meßdaten resultiert aus den in Kap. 2.3 beschriebenen unterschiedlichen Vorgehensweisen der einzelnen Autoren zur Erzeugung des übersättigten Zustandes. Insbesondere bei der Erzeugung durch Vermischen zweier gut löslicher Salze führt die Anwesenheit der zusätzlichen Ionen zu einer Änderung der Löslichkeitsgrenze von Calciumsulfat-Dihydrat, die von einigen Autoren bei der Auftragung ihrer Meßdaten nicht berücksichtigt wurde.

Die Modellierungen nach Gleichung (2.32) und Gleichung (2.33) deuten darauf hin, daß bei noch geringeren Übersättigungen die Induktionszeiten weiter ansteigen werden und damit die Keimbildungsrate weiter abnimmt.

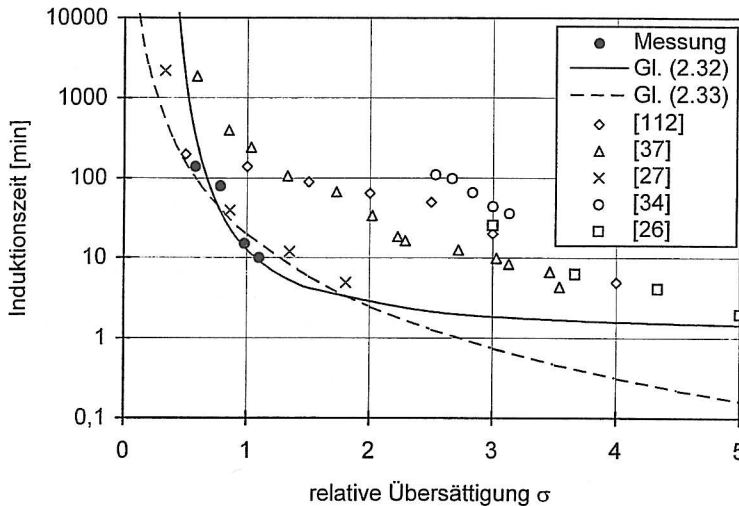


Abb. 5.14: Vergleich von Literaturdaten und experimentell bestimmten Daten zu Induktionszeiten übersättigter Calciumsulfatlösungen mit den Modellen

Diese Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, an der Membran übersättigte Zustände zu erzeugen, die über mehrere Minuten oder auch Stunden metastabil bleiben, ohne daß die Kristallisation einsetzt. Ein Verfahren mit externem Seeding, bei dem die Übersättigung feststofffrei an der Membran erfolgt und der Abbau der Übersättigung in einem räumlich getrennten Seeding-Behälter abläuft, ist aufgrund dieser Untersuchungen möglich, sofern die Übersättigung bestimmte Werte nicht überschreitet. Das Reduzieren der maximalen Übersättigung im Membransystem führt zu einer exponentiell steigenden Induktionszeit und damit zu einem geringeren Risiko des Auskristallisierens an der Membran.

Beim Seeding werden arteigene Kristalle zur Beschleunigung der Kristallisation der übersättigten Lösung hinzugegeben. In Abb. 5.15 kann die Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der zugegebenen Seedingkristallmenge abgelesen werden. Es wird deutlich, daß durch die Zugabe von Seeding-Kristallen die Kristallisationskinetik bei diesen Versuchen so beschleunigt

nigt wird, daß keine Induktionszeiten mehr meßbar waren. Eine höhere Feststoffmenge resultierte erwartungsgemäß in einer höheren Abbaurrate der Übersättigung. Die Modellierung der Abbaurrate erfolgte nach dem empirischen Ansatz aus Gleichung (2.34) und ergab für die Exponenten $n = 2$, $m = 2$ gute Näherungen. Aufgrund dieser Messungen konnten die notwendige Aufenthaltszeit einer übersättigten Lösung im Kristallisator für die Kombinationsanlage abgeschätzt und der Behälter entsprechend dimensioniert werden.

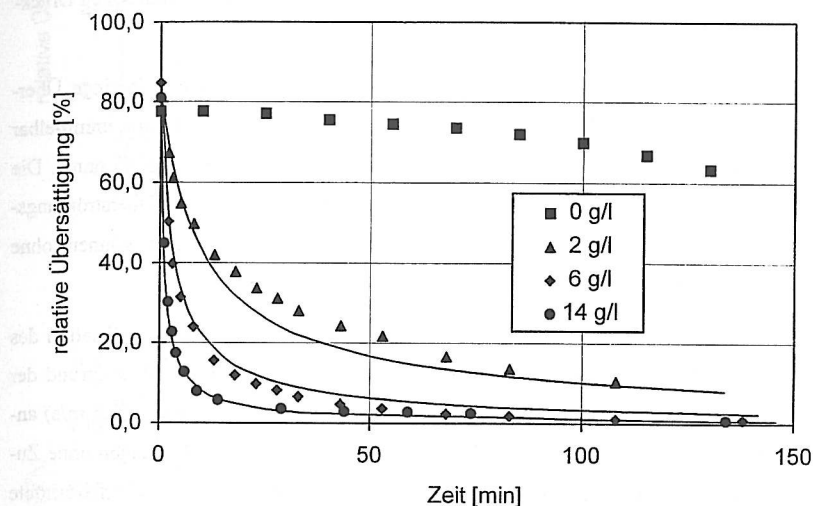


Abb. 5.15: Übersättigungsabbau einer Calciumsulfatlösung mit Seeding

5.2.2 Untersuchungen an der Pilotanlage

Aufgrund der bisher nur geringen Kenntnisse über die Einflußfaktoren der Kristallisation bei der Membranfiltration wurden die im Labormaßstab durchgeführten Aufkonzentrierungen von gesättigten Calciumsulfatlösungen im Technikumsmaßstab wiederholt, um den Einfluß der Strömungsregime auf das Kristallisationsverhalten zu ermitteln.

5.2.2.1 Aufkonzentrierung ohne Seeding

An der Technikumsanlage zur Nanofiltration wurde eine nahezu gesättigte Calciumsulfatlösung durch Rückführung des Retentats in den Vorlagebehälter kontinuierlich aufkonzentriert. In Abb. 5.16 ist der zeitliche Verlauf der relativen Übersättigung (oben) sowie des Permeatvo-

lumenstroms (unten) für unterschiedliche Prozeßbedingungen aufgetragen. Die maximal erreichbare Übersättigung ($\sigma = 90\%$) lag unterhalb des im Labor gefundenen Wertes, was durch die um $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ höhere Temperatur im Modul und die damit einhergehende günstigere Kristallisationskinetik (vgl. Gleichung (2.31)) bedingt ist.

Der Beginn der Kristallisation ist am abnehmenden Permeatvolumenstrom aufgrund der einsetzenden Deckschichtbildung deutlich zu erkennen. Die geringfügige Reduzierung des Permeatflusses zu Beginn der Versuche bei 10 bar kann auf den Anstieg der osmotischen Druckdifferenz über die Membran zurückgeführt werden.

Unter hinsichtlich der Konzentrationspolarisation ungünstigen Bedingungen (geringe Überströmung von $0,5\text{ m/s}$, hohe Druckdifferenz von 20 bar) setzte die Kristallisation unmittelbar nach Versuchsbeginn ein, so daß praktisch keine Übersättigung erzeugt werden konnte. Die Abb. 5.16 zeigt auch, daß bei geringen transmembranen Drücken und hohen Überströmungsgeschwindigkeiten relative Übersättigungen von etwa 50% aufgebaut werden können, ohne daß der Permeatvolumenstrom abnimmt.

Aus den Versuchen bei 10 bar wird ersichtlich, daß der Zeitraum bis zur Kristallisation des deckschichtbildenden Feststoffs mit steigender Überströmungsgeschwindigkeit aufgrund der geringeren Konzentrationspolarisation von 70 min ($0,5\text{ m/s}$) auf etwa 300 min ($1,5\text{ m/s}$) ansteigt. Bei transmembranen Drücken von 20 bar konnten dagegen Übersättigungen ohne Zunahme des Filtrationswiderstands nicht beobachtet werden, was auf eine durch die erhöhte Konzentrationspolarisation unmittelbar initiierte Kristallisation zurückzuführen ist.

Es ist möglich, die Grenzschichtkonzentration zum Zeitpunkt der initiierten Kristallisation durch Anwendung von Gleichung (3.18) näherungsweise zu bestimmen. Ein Vergleich dieser Grenzschichtkonzentrationen in Abb. 5.17 zeigt, daß bei einer Übersättigung oberhalb von 100% in der Grenzschicht mit Kristallisation zu rechnen ist. Bei einer maximalen Überströmungsgeschwindigkeit und einem Druck von 20 bar wird diese Aussage bestätigt, da in Abb. 5.16 zum Versuchsbeginn eine Induktionszeit andeutungsweise zu erkennen ist und die Grenzschichtkonzentration zu diesem Zeitpunkt in Abb. 5.17 zu ca. 110% berechnet werden konnte.

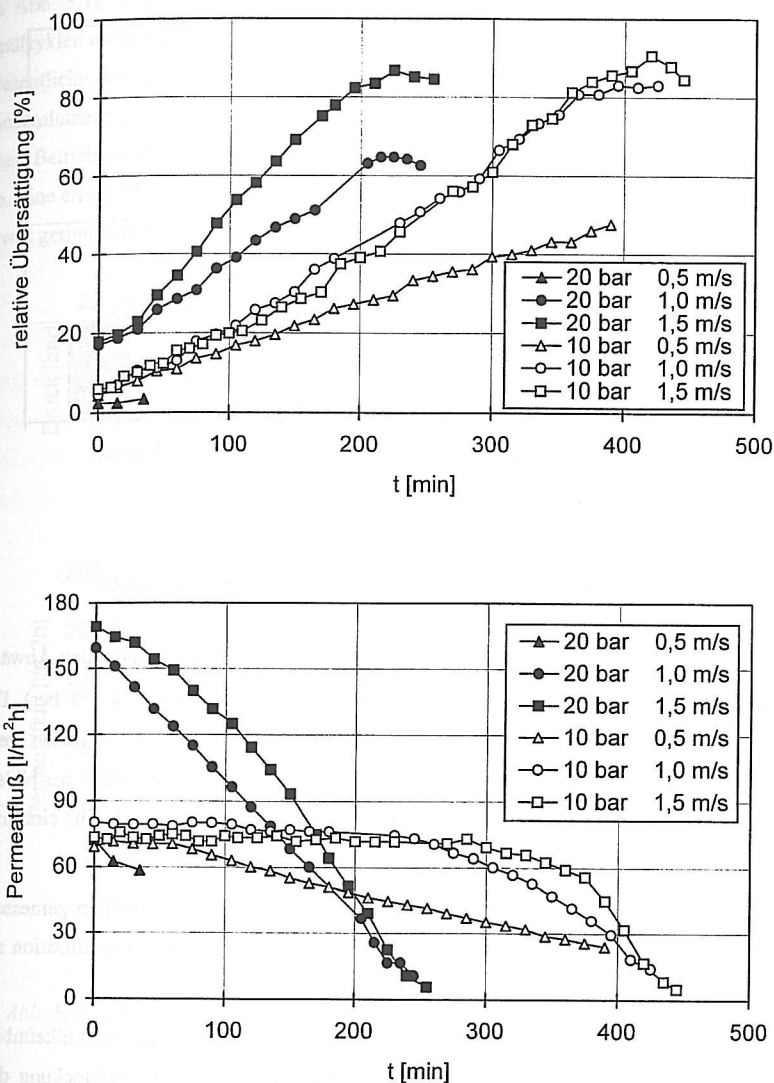


Abb. 5.16: Zeitlicher Verlauf der relativen Übersättigung (oben) und des Permeatvolumenstroms (unten) bei der Aufkonzentrierung einer gesättigten Calciumsulfatlösung

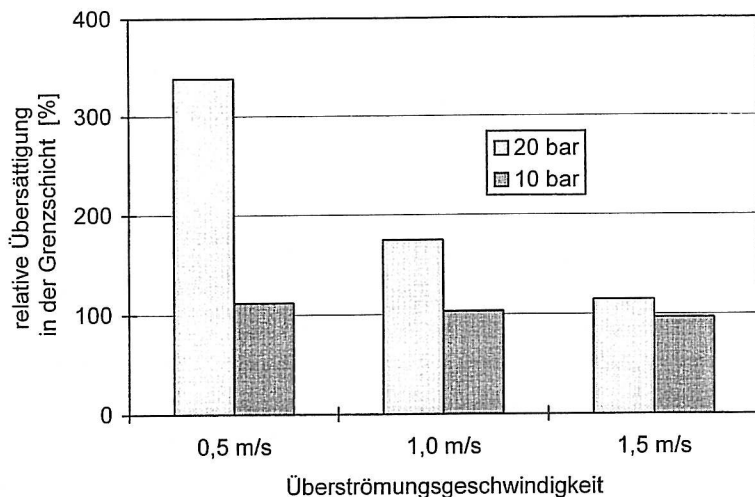


Abb. 5.17: Grenzschichtkonzentration der in Abb. 5.16 dargestellten Aufkonzentrierungsversuche zum Zeitpunkt des Permeatflußabfalls

Infolge der Anwesenheit weiterer Inhaltsstoffe liegt der osmotische Druck bei realen Abwässern wesentlich höher als in einer gesättigten binären Calciumsulfatlösung ($\pi < 1$ bar). Da solche Komponenten zumindest partiell von Nanofiltrationsmembranen zurückgehalten werden, reduzieren sich die Durchsätze zum Teil erheblich. Die Untersuchungen bei 10 bar bilden daher hinsichtlich des Durchsatzes - wie noch gezeigt wird - eine Obergrenze für eine mit hochkonzentrierten Abwässern beaufschlagte Nanofiltrationsstufe.

Die Untersuchungen zeigen, daß auch an der Technikumsanlage Induktionszeiten gemessen und bis zu 50% übersättigte Lösungen erzeugt werden konnten, ohne die Kristallisation zu initiieren.

Aufgrund dieser Versuche ist es nicht möglich, Aussagen über die Art der Kristallkeimbildung beim Scaling zu machen. Um näheren Aufschluß über die Art der Verblockung der Membran zu bekommen, wurde im Anschluß an den Versuch bei 20 bar und 1,5 m/s (Abb. 5.16) versucht, die Deckschicht durch einen Spülzyklus zu entfernen. Dieser Spülzyklus wurde durch Verringerung des Druckes von 20 bar auf den anlagenspezifischen Minimaldruck von 3,5 bar erzeugt. Es wurde mit der in der Anlage belassenen Calciumsulfatlösung gespült.

In Abb. 5.18 ist der Permeatvolumenstrom vor und nach den durchgeführten 2-minütigen Spülzyklen aufgetragen. Es wird deutlich, daß sich allein durch Verminderung des Drucks der wesentliche Anteil der Verblockung löste und der zu Beginn des Versuchs beobachtete Permeatvolumenstrom nahezu erreicht werden konnte. Nach erneutem Aufbau des ursprünglichen Betriebsdrucks fiel der Durchsatz nach weniger als einer Stunde auf den Minimalwert ab. Eine erneute Spülung konnte wiederum den Durchsatz merklich anheben, jedoch auf einen etwas geringeren Anfangswert als nach der ersten Spülung.

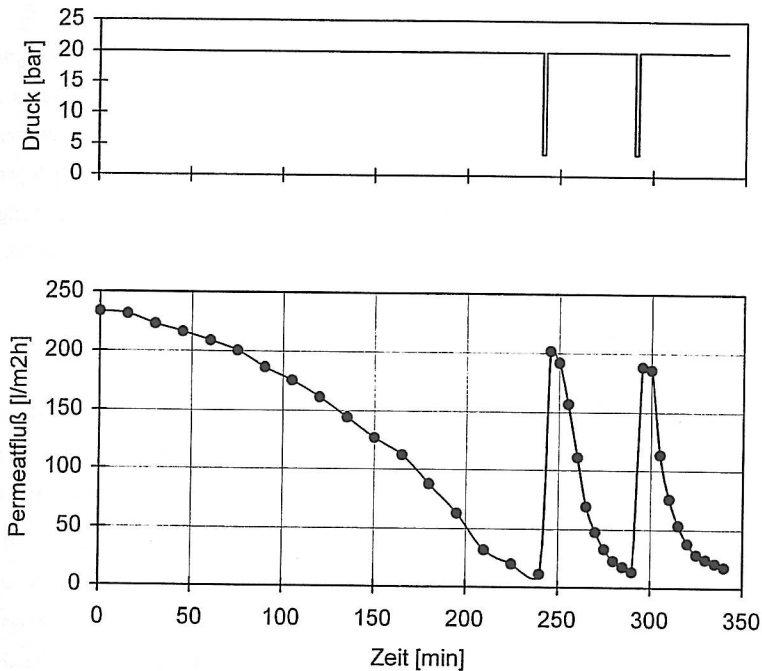


Abb. 5.18: Membranverblockung und Entfernung der Deckschicht durch Spülen bei reduziertem Druck

Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß es sich beim Scaling von Calciumsulfat - zumindest an der verwendeten NF-Membran - um eine Kristallkeimbildung in der Lösung mit anschließender - nach Erzeugung erster Kristalle - sekundärer Keimbildung handelt, die zu einer deckschichtbildenden Filtration führt. Durch die Reduktion des Drucks wird die Deckschicht entsprechend dem Modell aus Kapitel 3.4.6 abgebaut, da sich bei gleichbleibender tangentialer

Überströmung - und damit gleichbleibendem Abtransport der Kristalle - der Antransport des Feststoffs erheblich reduziert.

Durch den längeren Kontakt der Gipskristalle mit der Membran können sich örtlich stabilere Bindungen zwischen Kristall und Membran aufbauen, die nicht mehr allein durch Druckabsenkung gelöst werden können. Dies bestätigten auch die auf die Ostwald-Reifung zurückgeführten 'Alterungserscheinungen in der Deckschicht' bei den Untersuchungen von Pergov [97]. Für die praktische Umsetzung bedeutet dies, daß ein längerer Kontakt zwischen den Kristallen und der Membran vermieden werden sollte.

Es wird ebenfalls bestätigt [97], daß es sich beim Scaling nicht automatisch um eine heterogene Kristallisation auf der Membran handeln muß. Aufgrund der zuvor durchgeführten Abschätzung, daß eine homogene Keimbildung bei den vorliegenden geringen Übersättigungen auszuschließen ist, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den Kristallisationsvorgängen an Membranen mit Oberflächenladungen um eine heterogene Kristallisation an Verunreinigungen in der Feedlösung mit anschließenden sekundären Keimbildungsmechanismen handelt.

5.2.2.2 Seeding im Membranmodul

Um eine Abschätzung der Vor- und Nachteile des bereits industriell umgesetzten Seeding zu bekommen, bei dem die arteigenen Kristalle im Feed des Membranmoduls enthalten sind (internes Seeding), wurde das Filtrationsverhalten von Calciumsulfatsuspensionen untersucht.

In Abb. 5.19 sind die zeitlichen Verläufe des Permeatvolumenstroms unter Variation des Drucks dargestellt. Bei diesen Untersuchungen wurden sowohl Permeat als auch Retentat in den Vorlagebehälter zurückgeführt, so daß es sich hierbei um keinen Aufkonzentrierungsvorgang, sondern allein um eine deckschichtbildende Filtration handelt, die nach der Gleichung (3.54) mit guter Übereinstimmung modelliert werden konnte. Die Deckschicht, deren Dicke sich aus der Massenbilanz der an die Membran transportierten Feststoffe und durch die aufgrund tangentialer Überströmung abtransportierten Feststoffe ergibt, wird bei hohen Drücken schneller aufgebaut.

Es wird aus den dargestellten Messungen ersichtlich, daß der Fluß nach etwa 3 h einen vom transmembranen Druck nahezu unabhängigen Wert angenommen hat und dieser sich einem asymptotischen Grenzwert zu nähern scheint. Dieser Grenzwert entspricht nach der in Kapitel 3.4.6 dargestellten Theorie dem Gleichgewicht zwischen an die Membranoberfläche antrans-

portiertem und abtransportiertem Feststoff. Eine Beeinflussung des asymptotischen Grenzwertes ist daher nur durch die Überströmungsgeschwindigkeit oder die Feststoffkonzentration möglich.

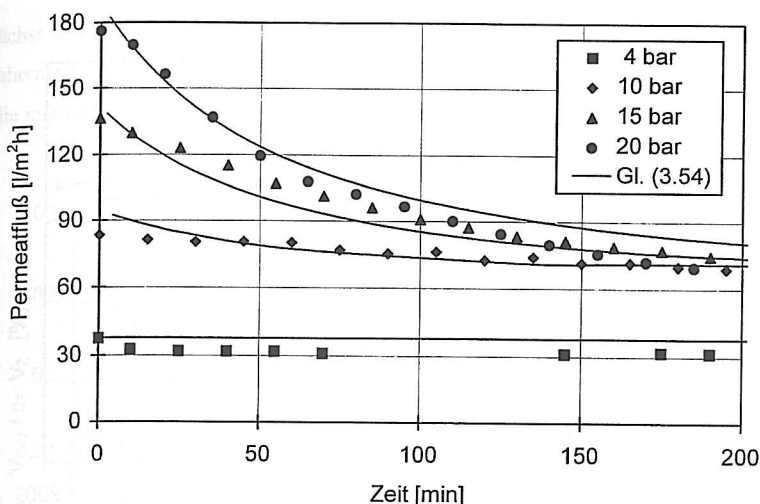


Abb. 5.19: Zeitlicher Verlauf des Permeatvolumenstroms beim Seeding in Abhängigkeit vom Druck

Der Einfluß der Feststoffmenge bei konstanter transmembraner Druckdifferenz ist in Abb. 5.20 dargestellt. Eine höhere Feststoffkonzentration führt zu einem geringeren transmembranen Fluß. Daher ist es notwendig, die Feststoffkonzentration bei der Seeding-Technik gering zu halten. Ein Taschenmodul mit 180°-Umlenkungen in der Strömungsführung zum internen Seeding einzusetzen, erwies sich insbesondere für hohe Feststoffkonzentrationen ($> 2 \text{ g/l}$) als nicht sinnvoll, da es zu Ablagerungen des Feststoffs an den 180°-Umlenkungen im Modul kam. Daher war eine Modellierung aufgrund der effektiv in der Lösung vorhandenen Feststoffkonzentration nicht möglich.

Diese Untersuchungen zeigen, daß beim internen Seeding durch die deckschichtbildende Filtration mit einem Rückgang des Permeatvolumenstroms zu rechnen ist. Eine Beeinflussung dieser Einbußen über höhere transmembrane Drücke ist nicht sinnvoll; sie kann nur über die Feststoffkonzentration der Seeding-Kristalle oder die Überströmungsgeschwindigkeit erfol-

gen. Es ist bekannt, daß Deckschichten Alterungsprozessen unterliegen können [107]. Dies führt bei der deckschichtbildenden Filtration über einen längeren Zeitraum zu einer kontinuierlichen Verringerung des Permeatflusses und nicht zu einem wie in Abb. 5.19 dargestellten asymptotischen Grenzwert.

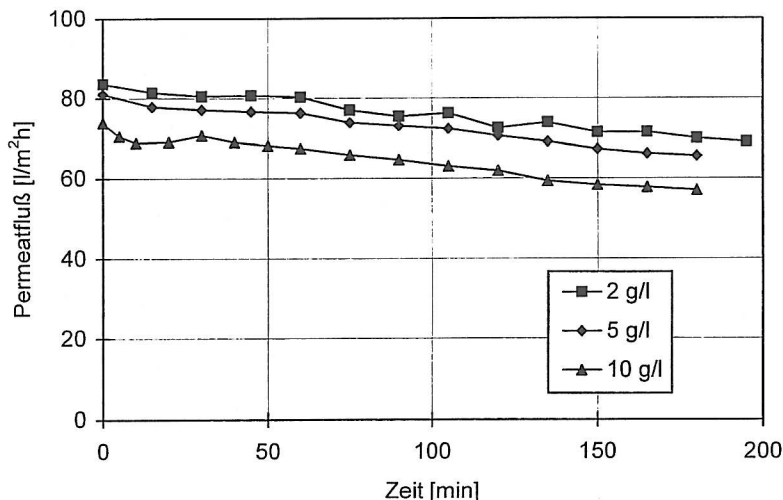


Abb. 5.20: Zeitlicher Verlauf des Permeatvolumenstroms beim Seeding in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration in der Suspension

Diese Ergebnisse bedeuten für den praktischen Einsatz, daß die Reinigungszyklen für die Membranen beim internen Seeding zur Aufrechterhaltung eines wirtschaftlichen Permeatflusses kurz gehalten werden müssen, um eine Alterung der Deckschicht zu vermeiden.

5.3 Zur Kombination aus Kristallisation und Nanofiltration

Aufgrund der zuvor durchgeführten Untersuchungen sollte das externe Seeding, also die feststofffreie Membranfiltration mit anschließendem Abbau der erzeugten Übersättigung in einem Kristallisationsbehälter, praktisch umgesetzt werden, um die Nachteile der internen Seeding-Technik zu umgehen.

5.3.1 Zur Feststoffabscheidung und -rückführung

Einen wesentlichen Bestandteil der Anlagenerweiterung bildet die Fest-Flüssig-Trennung, durch die die gesättigte Lösung feststofffrei in den Vorlagebehälter zurückgeführt werden soll. Zunächst wurde die in Abb. 4.4 dargestellte Version mit Hydrozyklon installiert, da sie die verfahrenstechnisch einfachste Vorgehensweise darstellt und auch bereits in ähnlicher Form für die interne Seedingtechnik eingesetzt wurde [39].

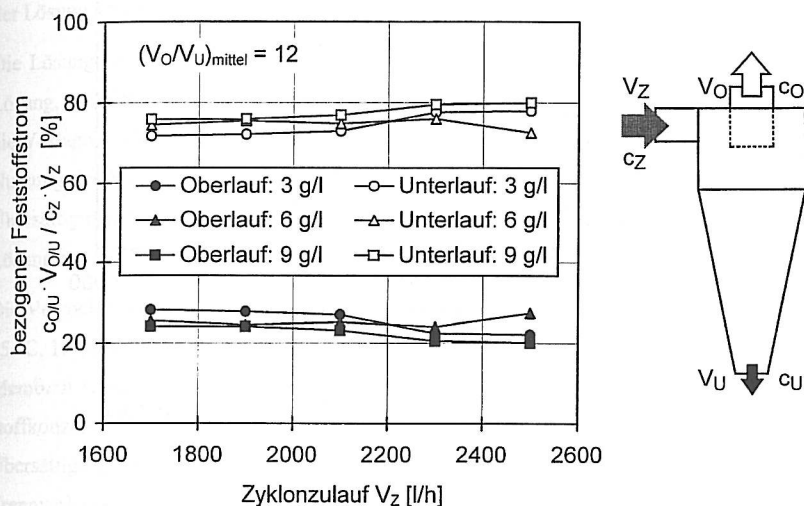


Abb. 5.21: Trennleistung des Hydrozyklons in Abhängigkeit vom Durchsatz und von der Feststoffkonzentration in der Suspension

Abb. 5.21 zeigt das Trennverhalten des Hydrozyklons, das durch das Verhältnis des Feststoffanteils in Ober- bzw. Unterlauf zum Feststoffanteil im Zulauf ausgedrückt wird.

Es wird deutlich, daß eine Trennwirkung des Zyklons hinsichtlich der Feststoffkonzentration nachweisbar ist, wobei die Zulaufmenge nur einen geringen Einfluß auf das Trennverhalten hat.

Die in Abb. 5.22 dargestellten Partikelgrößenverteilungen im Unter- und Oberlauf - hier beispielhaft für einen Zulauf von 1000 l/h - zeigen außerdem, daß die Trennwirkung des Zyklons kaum einen Einfluß auf die Partikelgrößenverteilung hat.

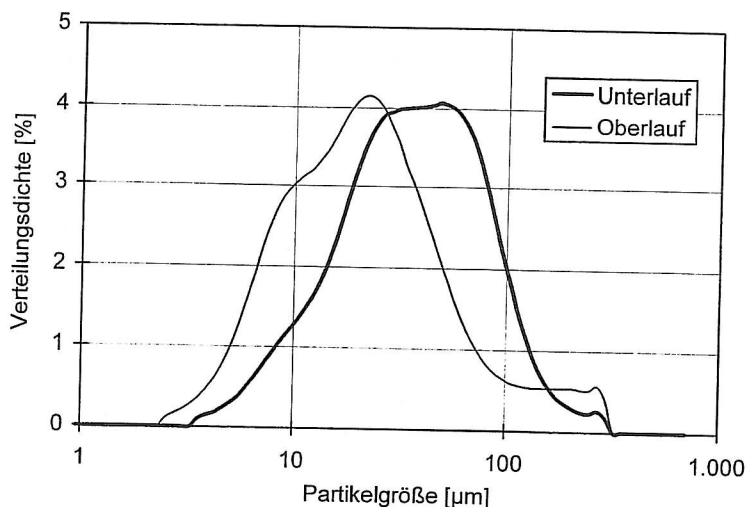


Abb. 5.22: Vergleich der Partikelgrößenverteilung in Ober- und Unterlauf des Hydrozyklons

Mit einem Feststoffanteil von durchschnittlich 30% im Oberlauf war die Trennwirkung des Zyklons jedoch zu gering, da dieser Anteil nicht durch neue Kristalle, die sich durch den Abbau der Übersättigung bilden, ersetzt werden kann.

Mit der apparativ aufwendigeren Umsetzung bestehend aus einem 1- μ m-Kerzenfilter, der im Kristaller mit filtratseitiger Saugpumpe installiert wurde, konnte das für das Kombinationsverfahren notwendige feststofffreie Filtrat erzeugt werden. Im Gegensatz zum Oberlauf des Zyklons war dieses Filtrat optisch klar und frei von Feststoffen. Daher wurde auf weitere Analysen der Partikelgrößenverteilung und des Trenngrads verzichtet.

5.3.2 Aufkonzentrierung von binären Calciumsulfatlösungen

Das Verfahren des externen Seedings kann durch eine Reihe von Prozeßparametern beeinflusst werden. Da es sich hierbei um ein System handelt, das den metastabilen Zustand von übersättigten Lösungen ausnutzt, ist es notwendig, die Beeinflussbarkeit und die Stabilität des Systems in Abhängigkeit von diesen Prozeßparametern zu untersuchen. Es wurden im Rahmen dieser Versuchsreihe der Einfluß des Drucks im Feed, des Rückhalts der Membran sowie des Verhältnisses zwischen Permeatvolumenstrom und Feedvolumenstrom für die Nanofiltration untersucht. Im Kristallisationsprozeß wurden die Temperatur im Kristaller, die Aufenthaltszeit der Lösung sowie die Anfangsfeststoffkonzentration im Kristaller variiert.

Die Lösung wurde dazu im Batchverfahren, ausgehend von einer Vorlage mit 80 bis 100 l Lösung, unter Rückführung des gesättigten feststofffreien Retentats aus dem Kristallisator in die Vorlage, aufkonzentriert. Dieses Verfahren entspricht im Vergleich mit einer industriellen Nutzung des Prozesses dem Anwendungsfall mit der maximal an der Membran auftretenden Übersättigung, da bei einem Prozeß in der Praxis kontinuierlich gesättigte bzw. untersättigte Lösung der Vorlage zugeführt und somit das Scalingpotential reduziert würde.

Die Versuchsreihen wurden ausgehend von einer Standardeinstellung, bei der die Lösung mit 35 °C, 10 bar und einem Verhältnis von 0,1 zwischen Permeat- und Feedvolumenstrom an der Membran aufkonzentriert wurden, durchgeführt. Im Kristaller wurde mit einer Anfangsfeststoffkonzentration von 6 g/l bei einer Aufenthaltszeit von 30 min bei 35 °C der Abbau der Übersättigung durchgeführt. Die Untersuchung zur Beeinflussung des Verfahrens durch das Trennverhalten der Membran resultierte aus den verschlechterten Rückhalteigenschaften der Membrantasche, die bereits für sämtliche zuvor diskutierten Untersuchungen eingesetzt worden war. Sie wurde durch eine neue Charge mit erheblich besseren Rückhalteigenschaften ersetzt.

In Abb. 5.23 sind im Vergleich zu den erzielten Ergebnissen bei der Aufkonzentrierung einer gesättigten Calciumsulfatlösung ohne Seeding (vgl. Abb. 5.16, maximale Überströmgeschwindigkeit) die Ergebnisse an der Kombinationsanlage für unterschiedliche Drücke im Membranmodul aufgetragen. Dabei sind im oberen Diagramm die relative Übersättigung im Retentat - dies entspricht dem Zulauf des Kristallers - und am Ablauf des Kristallers aufgetragen. Im unteren Diagramm ist der Permeatfluß für beide Verfahrensvarianten aufgetragen.

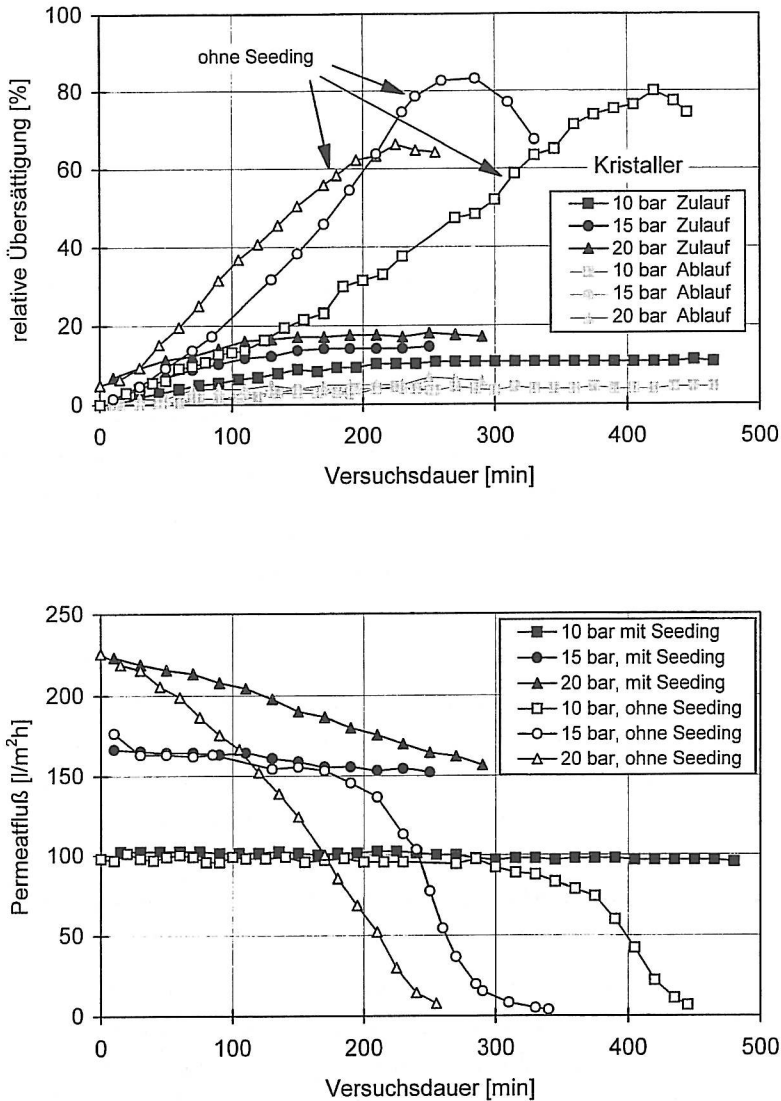


Abb. 5.23: Relative Übersättigung (oben) und Permeatfluß (unten) bei der Aufkonzentrierung von Calciumsulfat mit und ohne Seeding

Durch Zugabe von Kristallisationskeimen in den Kristallisationsbehälter konnte im Membranmodul die Übersättigung im Zulauf auf einen konstanten Wert unterhalb 10% und im Zulauf des Kristallers auf einen stationären Zustand unterhalb 20% eingestellt werden. Durch den gestiegenen Permeatfluß bei höheren Drücken stellt sich im Retentat entsprechend dem Druck eine höhere relative Übersättigung ein. Da der größere Konzentrationsgradient zwischen Zu- und Ablauf des Kristallers eine Beschleunigung der Kristallisation bewirkt, ist die Höhe der relativen Übersättigung am Kristallerablauf nahezu druckunabhängig.

Da die Zugabe von Kristallisationskeimen im Kristallisator keinen Einfluß auf die Konzentrationsverhältnisse in der Membrangrenzschicht hat, konnte das Auskristallisieren bei 20 bar zwar reduziert, nicht aber verhindert werden. Bei einem Durchsatz von ca. 90 l/m²h konnte bei der Aufkonzentrierung der Vorlage auch nach über 8 h Versuchsdauer kein signifikanter Rückgang der Durchsatzleistung festgestellt werden. Da sich das System hinsichtlich der Übersättigung bereits nach 3 h in einem stationären Zustand befand, ist eine spontan eintretende Kristallisation nicht mehr zu erwarten.

Bei einem transmembranen Druck von 15 bar war zunächst keine Kristallisation im Membranmodul festzustellen. Nach ca. 2 h Versuchsdauer deutete sich bei einer relativen Übersättigung von ca. 17% die erste Deckschichtbildung an. Eine Überprüfung der Konzentration in der Grenzschicht, wie sie auch gemäß Abb. 5.15 zuvor durchgeführt worden war, ergab eine relative Übersättigung von nahezu 100% zum Zeitpunkt der initiierten Kristallisation. Dies bestätigt die zuvor ermittelten Werte und stützt die Aussage, daß in der verwendeten Versuchsanordnung eine relative Übersättigung von 100% in der Grenzschicht unterschritten werden muß, um einen scalingfreien Betrieb des Membranmoduls zu gewährleisten.

Einen großen Einfluß auf den Abbau der Übersättigung hat die Anfangsfeststoffkonzentration im Kristaller. In Abb. 5.24 ist die Abbaurrate, die durch

$$\text{Abbaurrate} = \frac{\text{rel. Übersättigung(Zulauf)} - \text{rel. Übersättigung(Ablauf)}}{\text{rel. Übersättigung(Zulauf)}} \cdot 100 \% \quad (5.1)$$

definiert ist, für unterschiedliche Feststoffkonzentrationen aufgetragen.

Es wird deutlich, wie sich nach ca. 3 h eine konstante Abbaurrate für die verwendeten Anfangsfeststoffkonzentrationen einstellt. Dabei liegt die Abbaurrate für die maximale Feststoffkonzentration erwartungsgemäß am höchsten.

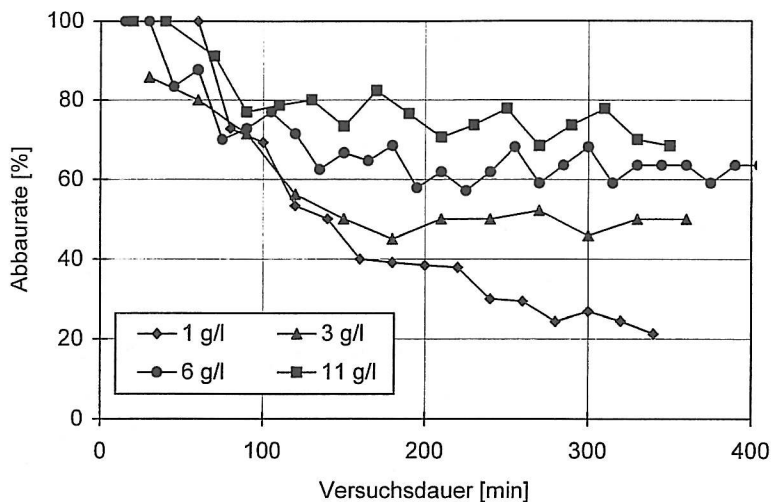


Abb. 5.24: Abbaurrate im Kristaller bei Variation der Anfangsfeststoffkonzentration

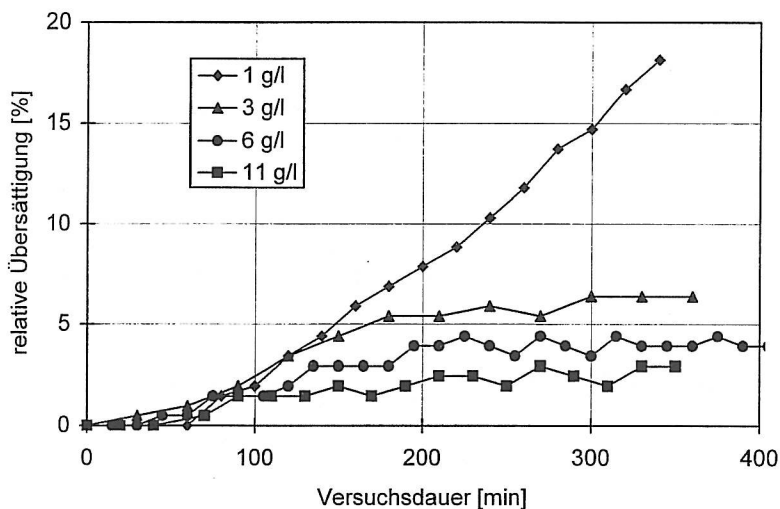


Abb. 5.25: Relative Übersättigung im Ablauf des Kristallers für verschiedene Anfangsfeststoffkonzentrationen

Für eine Anfangskonzentration von 1 g/l strebt die Abbaurrate nicht gegen einen stationären Endwert, sondern gegen Null, was eine kontinuierlich steigende Übersättigung im Retentat zur Folge hat (Abb. 5.25). Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, daß sich ein Teil der Feststoffmenge als Filterkuchen am Kerzenfilter anlagert und somit bei den resultierenden geringen Feststoffkonzentrationen nicht mehr ausreichend Keime zur Verfügung stehen, um die Übersättigung während der Aufenthaltszeit der Lösung im Kristaller abzubauen.

Eine Erhöhung der Feststoffkonzentration bewirkt eine Verringerung des stationären Endwertes für die relative Übersättigung im Kristaller und damit eine Verminderung des Scalingpotentials an der Membran.

Für die praktische Anwendung ist daher eine hohe Feststoffkonzentration im Kristaller anzustreben, um eine hohe Abbauleistung aufrecht zu erhalten. Da kontinuierlich neue Kristalle gebildet werden, muß die Kristallmenge durch die Entnahme von Überschußkristallschlamm reguliert werden, wobei die obere Grenze für die Feststoffkonzentration allein von der Leistungsfähigkeit der Fest-Flüssig-Trennung abhängt. Bei den in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen (mit Ausnahme von Kapitel 5.4.3) wurde kein Überschußschlamm entnommen und somit die Kristallkonzentration über die Versuchsdauer kontinuierlich gesteigert.

Nach Gleichung (2.31) sollte eine Temperaturerhöhung im Kristaller einen Einfluß auf die Kristallisationskinetik haben. In Abb. 5.26 sind die relative Übersättigung im Zulauf des Kristallers und die Abbauraten in Abhängigkeit von der Temperatur im Kristaller aufgezeigt. Es fällt auf, daß sich ein nahezu temperaturunabhängiger Gleichgewichtszustand für die maximale relative Übersättigung im Retentat einstellt, obwohl gemäß der Theorie für hohe Temperaturen im Kristaller eine höhere Abbaurrate gemessen werden konnte. Die Temperatur im Membranmodul wurde während dieser Versuche auf 30 °C konstant gehalten.

Betrachtet man die Permeatflüsse für die drei Versuche in Abb. 5.27, so wird deutlich, daß durch die schlechtere Abbauleistung und den resultierenden höheren osmotischen Druck der Permeatfluß bei geringen Abbauraten absinkt und es somit zu einer geringeren Aufkonzentrierung an der Membran kommt. Dies führt trotz der geringeren Abbauraten bei niedrigen Temperaturen zu einer nahezu temperaturunabhängigen maximalen Übersättigung im System. Da ein Flußabfall aufgrund des osmotischen Drucks für das verwendete Stoffsystem nur in der Größenordnung von 5 - 10 % liegen kann, muß der verringerte Fluß bei $T = 30\text{ °C}$ auf Membranverunreinigungen zurückgeführt werden. Dies konnte nach einer anschließenden Reinigung der Membran mit einem alkalischen Reinigungsmittel bestätigt werden.

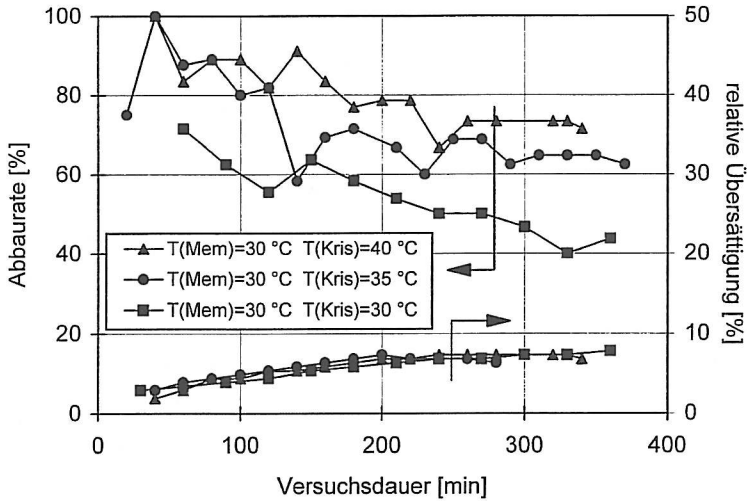


Abb. 5.26: Temperatureinfluß auf die Abbaurrate und die relative Übersättigung im Kristaller

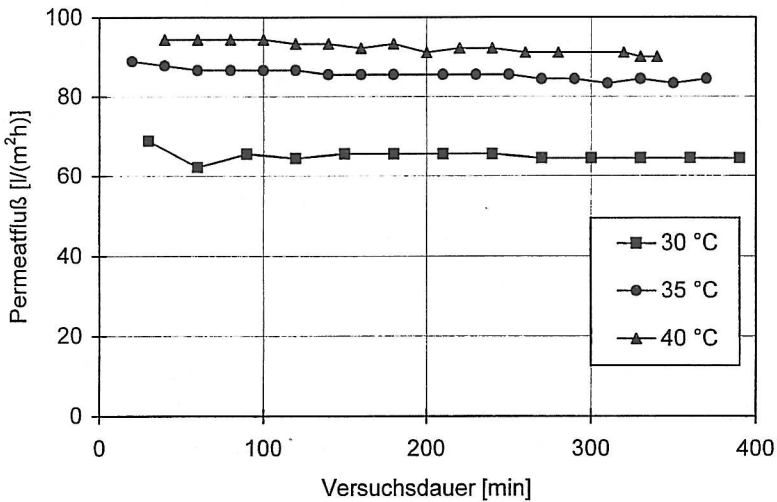


Abb. 5.27: Permeatfluß in Abhängigkeit von der Temperatur im Kristaller

In Abb. 5.28 sind die erzielten Abbauraten im Kristaller und die relativen Übersättigungen für eine Membran mit einem Rückhalt von 75 % und eine Membran mit ca. 95 % gegenüber Calciumsulfat dargestellt. Es wird deutlich, daß trotz der erheblich unterschiedlichen Trennleistung kaum ein Unterschied hinsichtlich der sich einstellenden Konzentrationsverhältnisse erkennbar ist. Aufgrund der mit der neuen Membran erzielbaren höheren Übersättigung liegen die Werte geringfügig oberhalb der Ergebnisse der alten Membran. Die Unterschiede in den relativen Übersättigungen sind jedoch nur geringfügig, da durch eine erhöhte Kristallisationsgeschwindigkeit bei einem höheren Konzentrationsgradienten zwischen Ein- und Auslauf am Kristaller der bessere Rückhalt der Membran wieder ausgeglichen wird.

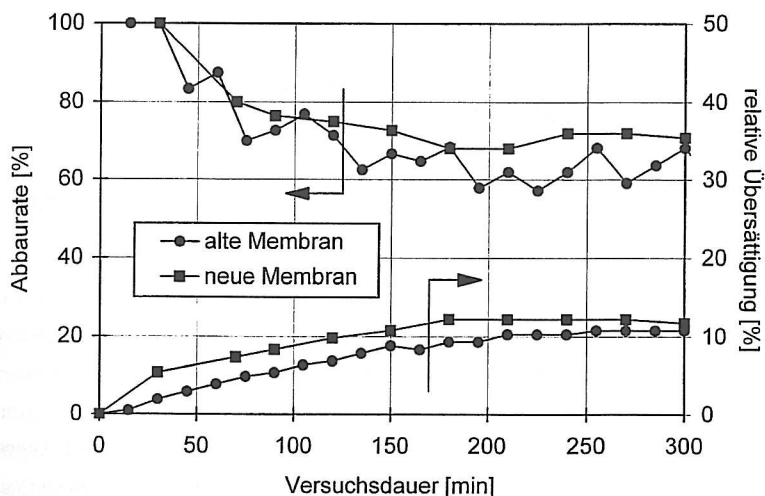


Abb. 5.28: Einfluß der Trennleistung der Membran auf die Abbaurrate und die relative Übersättigung im System

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Abbaurrate ergibt sich aus der Aufenthaltsdauer der Lösung im Kristaller. In Abb. 5.29 sind die Abbauraten und die relativen Übersättigungen am Kristallerzulauf über die Versuchsdauer aufgetragen.

Die Abbauraten sind erwartungsgemäß bei längeren Aufenthaltszeiten höher. Am nahezu einheitlichen Verlauf der relativen Übersättigungen im Retentat zeigt sich, daß die Aufenthaltsdauer für die prozeßentscheidende maximale Übersättigung im Membranmodul von unterge-

ordneter Bedeutung ist und damit der Kristaller für den technischen Einsatz mit einem geringeren Bauvolumen dimensioniert werden kann. Nach ca. 3 h hat sich im System wiederum das Gleichgewicht eingestellt.

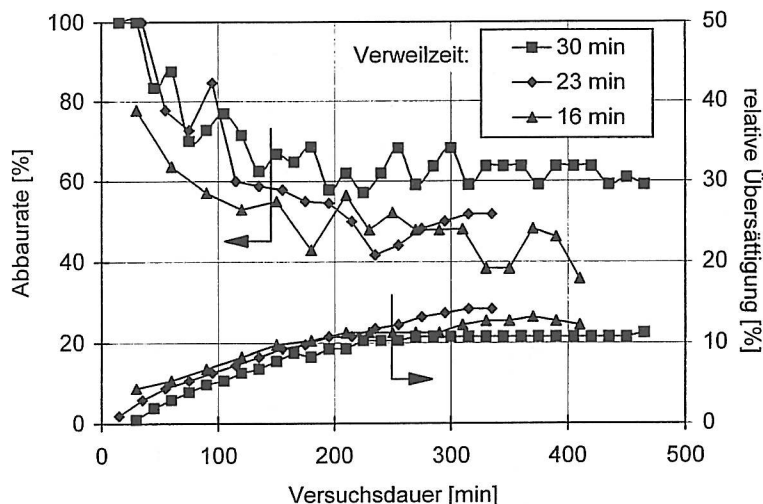


Abb. 5.29: Abbauraten und relative Übersättigungen über die Versuchsdauer in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Kristaller

Neben der Feststoffkonzentration im Kristaller ist die Übersättigung im Retentat eine wichtige Größe zur Beeinflussung der Kristallisationskinetik. Da, wie gezeigt wurde, eine Beeinflussung der Übersättigung durch die Erhöhung des Permeatflusses aufgrund der einsetzenden Kristallisation an der Membran nicht möglich ist, kann eine höhere Übersättigung durch die Variation des Verhältnisses zwischen Feedzulauf und Permeatablauf eingestellt werden. Dies kann bei einem System mit einer zusätzlichen Kreislampe im Druckbereich einfach durch die Reduzierung des Feedzulaufs reguliert oder aber durch die Membranfläche im MTMA-Modul mit der Anzahl der Membrantaschen beeinflusst werden. Diese letztere Vorgehensweise wurde gewählt.

In Abb. 5.30 sind die Abbauraten und die relativen Übersättigungen im Zulauf des Kristallers in Abhängigkeit vom Volumenstromverhältnis zwischen Feed (F) und Permeat (P) aufgetragen.

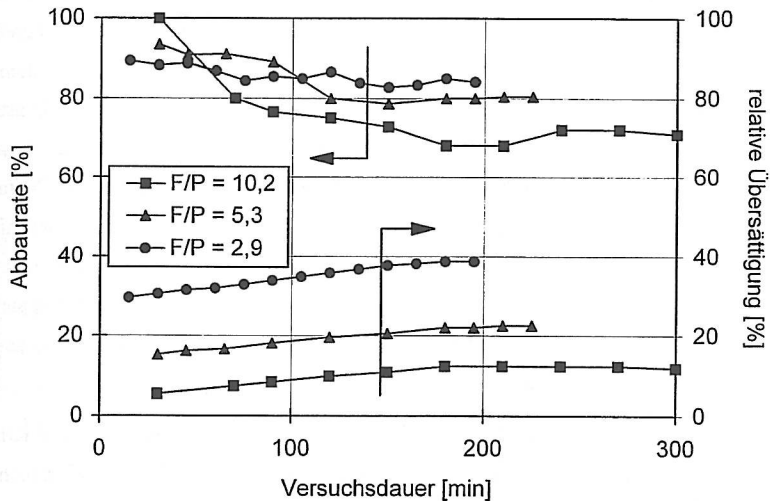


Abb. 5.30: Abbauraten und relative Übersättigungen in Abhängigkeit vom Verhältnis Feedvolumenstrom (F) zum Permeatvolumenstrom (P)

Es wird deutlich, daß bei einem Verhältnis von 2,9 mit einer Eingangsübersättigung von nahezu 40 % bereits ein Wert erreicht wird, der nahe der in Kapitel 5.2.2.1 hergeleiteten Obergrenze liegt und damit einer Übersättigung in der Grenzschichtkonzentration von fast 100% entspricht. Eine Erhöhung der Anzahl der Membrantaschen würde daher unweigerlich zur Überschreitung der Induktionszeit im Membranmodul führen, was nur durch einen höheren Zulaufvolumenstrom und somit durch einen erhöhten Austausch der Membrankreislaufauflösung verhindert werden kann. Zur Vermeidung der Überschreitung der Induktionszeit erscheint es alternativ sinnvoll, auf eine Umwälzpumpe im Membrankreislauf zu verzichten und somit nur durch das einmalige Überströmen eines Membrantaschenstapels die Übersättigung zu erzielen.

Aufgrund des erheblich höheren Permeatflusses war das Vorlagevolumen bei der Aufbereitung mit einer größeren Anzahl Membrantaschen schneller abgearbeitet. Die Verläufe der Abbauraten und der Übersättigung deuten jedoch auch bei diesen Versuchen auf einen stationären Zustand hin, der nach 3 h erreicht wurde. Aufgrund der erhöhten Triebkraft bei hohen Übersättigungen im Zulauf des Kristallers erhöht sich somit auch die Abbauraten im Kristaller durch die Steigerung der Membranfläche.

Aus den durchgeführten Untersuchungen kann gefolgert werden, daß das Kombinationsverfahren aus Nanofiltration und Kristallisation nahezu unabhängig von den eingestellten Prozeßparametern nach ca. 3 h Versuchsdauer einen stationären Zustand erreicht, bei dem die Zulauf- und die Ablaufkonzentrationen im Kristaller und damit auch die Abbaurate konstante Werte erreichen. Eine reduzierte Abbaurate, z.B. durch eine geringere Feststoffkonzentration oder durch geringere Temperaturen, führt zu einer höheren Ablaufkonzentration im Kristaller. Eine höhere Ablaufkonzentration des Kristallers resultiert in einer höheren Zulaufkonzentration nach erneuter Aufkonzentrierung an der Membran. Damit wird die Abbaurate durch einen größeren Konzentrationsgradienten zwischen Ein- und Auslauf gesteigert. Sie nähert sich so den Werten unter günstigeren Abbaubedingungen. Das System reguliert sich selbst und ist damit unempfindlich gegen Schwankungen der Prozeßparameter.

Die wichtigste zu kontrollierende Prozeßgröße ist die Konzentration am Eintritt des Kristallers und damit die Retentatkonzentration. Unter den in dieser Arbeit gegebenen Versuchsbedingungen muß eine relative Übersättigung von 100% in der Grenzschicht der Membran unterschritten werden, um die Kristallisation im Membranmodul zu verhindern.

5.3.3 Aufkonzentrierung von REA-Abwasser

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit des Kombinationsverfahrens auf ein industrielles Abwasser wurde das REA-Abwasser aus einer Müllverbrennungsanlage eingesetzt. Da der Vorlagebehälter auf maximal 100 l dimensioniert war, Untersuchungen über einen längeren Zeitraum jedoch anzustreben waren, wurde in definierten zeitlichen Abständen das Abwasser - entsprechend der aus dem System entnommenen Permeatmenge - manuell nachgeführt.

Da der Kerzenfilter zur Fest-Flüssig-Trennung im Intervall manuell gewechselt und gereinigt werden muß, war eine Aufbereitung des Abwassers über Nacht nicht möglich. Daher stellen die im folgenden beschriebenen Versuchsverläufe eine Aneinanderreihung von Meßergebnissen aufeinanderfolgender Versuchsreihen dar. Um ein Auskristallisieren der übersättigten Lösung über Nacht zu vermeiden, wurden daher zum Abschluß einer Tagschicht das Membranmodul drucklos betrieben und somit die Übersättigung vollständig abgebaut.

Das Abwasser setzt sich aus 2 Chargen mit je $0,5 \text{ m}^3$ zusammen, die der Abwasserreinigungsanlage der Müllverbrennungsanlage entnommen worden waren. Dabei handelt es sich um vorbehandeltes Abwasser, bei dem zuvor die Schwermetalle mittels Fällung entfernt worden

waren. Die Zusammensetzung der Chargen hinsichtlich der wesentlichen ionischen Bestandteile ist in Abb. 5.31 dargestellt.

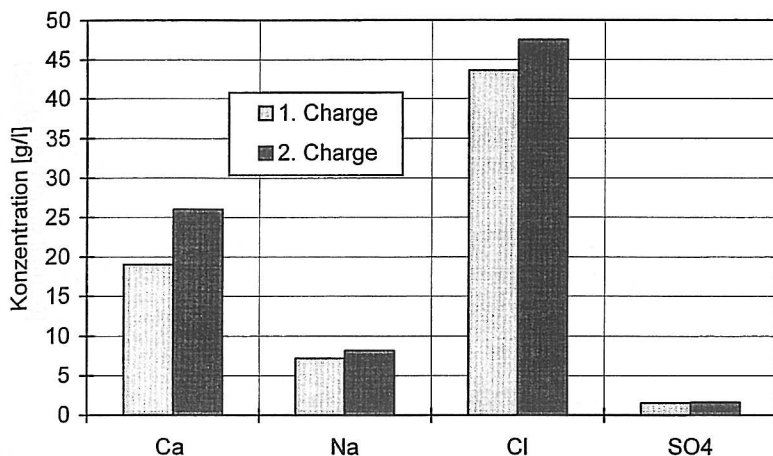


Abb. 5.31: Zusammensetzung der REA-Abwasser-Chargen, die zur Aufbereitung an der Kombinationsanlage eingesetzt wurden

Aufgrund der erheblichen Chlorid- und Calciumkonzentrationen und der daraus resultierenden osmotischen Druckdifferenz wurde die Nanofiltration bei 20 bar betrieben. Die Temperatur an der Membran und im Kristaller wurde auf 35 °C eingestellt.

In Abb. 5.32 sind die Konzentrationsverläufe und der Permeatfluß des über 45 Stunden laufenden Versuchs aufgetragen; dies entspricht 8 Versuchstagen, bei denen die Membranen kontinuierlich mit dem Medium betrieben wurden. Nach Versuchsende wurden die Membranen ausgebaut und gereinigt. Es waren keine kristallinen Ablagerungen auf den Membranen oder im Modul zu erkennen. Zur Abschätzung der Permeatflußabnahme aufgrund des gestiegenen osmotischen Drucks wurden die gereinigten Membranen erneut eingebaut und der Fluß gegenüber der konzentrierten Lösung erneut bestimmt. Die Ursache des Flußabfalls kann aufgrund dieser Untersuchung zu ca. 80% auf den Anstieg der osmotischen Druckdifferenz zurückgeführt werden. Der Fluß lag zum Versuchsende bei 25% des Flusses der Untersuchungen mit 10 bar an binären gesättigten Calciumsulfatlösungen. D.h., daß durch eine Anhebung des Drucks im Feed bis hin zu den derzeitigen Obergrenzen der Nanofiltration (60 bar) eine Stei-

gerungen im Durchsatz zu erzielen sein wird, ohne in einen - hinsichtlich des Scalings - kritischen Bereich zu gelangen.

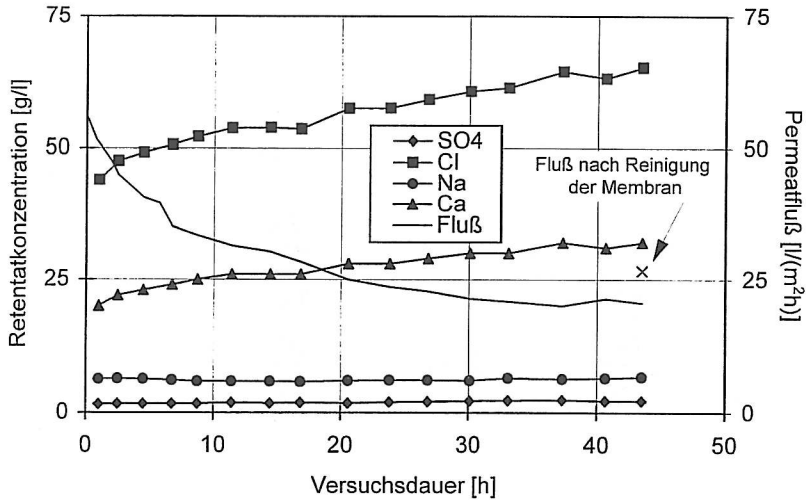


Abb. 5.32: Fluß- und Konzentrationsverlauf für die wesentlichen Inhaltsstoffe über die Versuchsdauer

Es wird deutlich, daß sowohl die Natrium- als auch die Sulfationen nicht aufkonzentriert werden. Aufgrund der guten Rückhalteigenschaften der Membranen gegenüber den Calciumionen konzentrieren diese sich gemeinsam mit dem in ausreichender Menge zur Verfügung stehenden Anion - dem Chlorid - auf, was aus Abb. 5.33 hervorgeht. Die leicht geänderte Zusammensetzung des nach 17 h erstmals eingesetzten Abwassers der zweiten Charge hat aufgrund der Vermischung mit dem in der Vorlage noch vorhandenen Konzentrat keinen Einfluß auf den Versuchsverlauf.

Der höchste Rückhalt wird für das Sulfat erzielt, dessen Konzentration durch das externe Seeding auf einem konstanten Wert gehalten wird. Aus einer Massenbilanz für das Sulfat ergibt sich, daß über 45 h Versuchsdauer ca. 1 kg $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Feststoff im Kristallisor abgeschieden wurde.

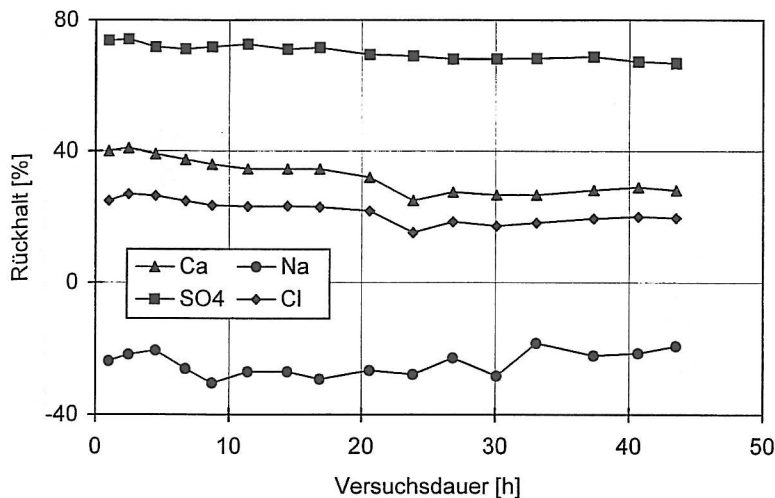


Abb. 5.33: Rückhalt der Membran über die Versuchsdauer

Nach 40 Stunden hat sich hinsichtlich des Permeatvolumenstroms bei der Calciumionenkonzentration und der Chloridkonzentration ein konstanter Wert eingestellt. Dies bedeutet, daß zu diesem Zeitpunkt die zugeführten Ionenkonzentrationen des REA-Abwassers den Konzentrationen entsprechen, die durch das Permeat abgeführt werden. In Abb. 5.34 wird durch den Vergleich der Ausgangszusammensetzung des REA-Abwassers mit den Permeatkonzentrationen zum Ende des Versuchs diese Aussage durch annähernd identische Werte gestützt.

Das Kombinationsverfahren kann damit abwasserfrei betrieben werden und umfaßt einen Feedvolumenstrom, einen Permeatvolumenstrom sowie den anfallenden Überschufkristallschlamm. Damit wird eine wesentliche Schwäche der klassischen Membranfiltration, die Aufspaltung eines einzelnen in zwei Volumenströme, von denen einer bei den meisten Anwendungen ein unerwünschtes Nebenprodukt ist, umgangen.

Das mit dem Kombinationsverfahren erzeugte Permeat ist, wie aus Abb. 5.34 hervorgeht, nur noch mit ca. 1/3 der ursprünglichen Sulfatmenge belastet, wodurch eine Aufkonzentrierung durch eine anschließende Hochdruck-Umkehrosmose um einen Faktor von mindestens 3 möglich ist, wenn die Beeinflussung der Löslichkeit durch die weitere Aufkonzentrierung von Ca^{2+} , Cl^- und Na^+ zunächst vernachlässigt wird.

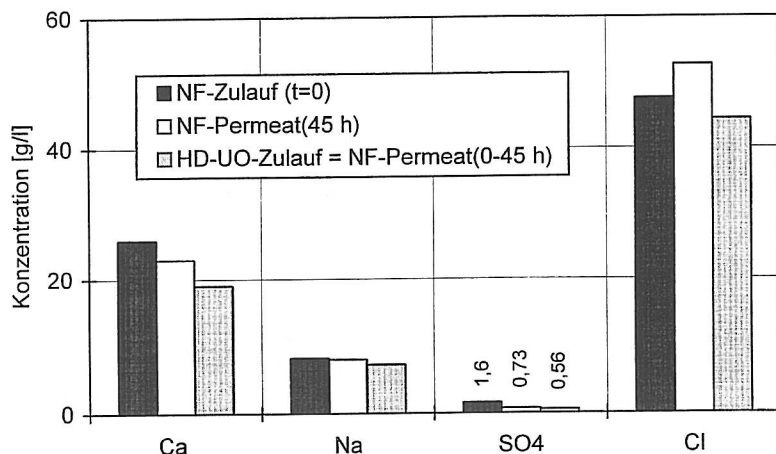


Abb. 5.34: Vergleich zwischen NF-Zulaufzusammensetzung, HD-UO-Zulaufzusammensetzung und der Permeatkonzentrationen nach 45 h Nanofiltration

In Abb. 5.35 ist die Aufkonzentrierung der einzelnen Ionen in Form des Aufkonzentrierungsfaktors, der die aktuelle Konzentration auf die in Abb. 5.34 aufgetragene Anfangskonzentration bezieht, dargestellt. Es ist ersichtlich, daß eine Aufkonzentrierung um einen Faktor 3 an der verwendeten Anlage bei einem Druck von 150 bar mit der eingesetzten Hydranautics-Membran SWC1 möglich ist.

Betrachtet man jedoch die Rückhalte und insbesondere den Fluß in Abb. 5.36, so wird deutlich, daß aufgrund des hohen osmotischen Drucks bereits nach 20 Stunden Versuchsdauer bei 120 bar der Permeatfluß unwirtschaftlich wird. Eine Druckerhöhung auf 150 bar konnte kurzfristig den Permeatvolumenstrom anheben, dieser fiel jedoch innerhalb kurzer Zeit wiederum auf einen unwirtschaftlichen Durchsatz ab.

Das anschließende Öffnen des Membranmoduls zeigte keinerlei Belegung der Membran durch Kristalle, so daß eine Reduzierung des Permeatvolumenstroms durch Scaling auszuschließen war.

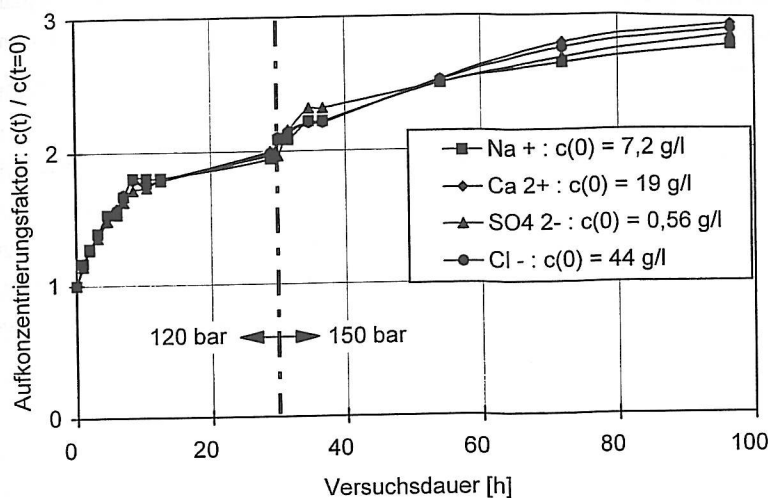


Abb. 5.35: Aufkonzentrierungsfaktoren der Ionen bei der Hochdruck-Umkehrosmose von vorbehandeltem REA-Abwasser

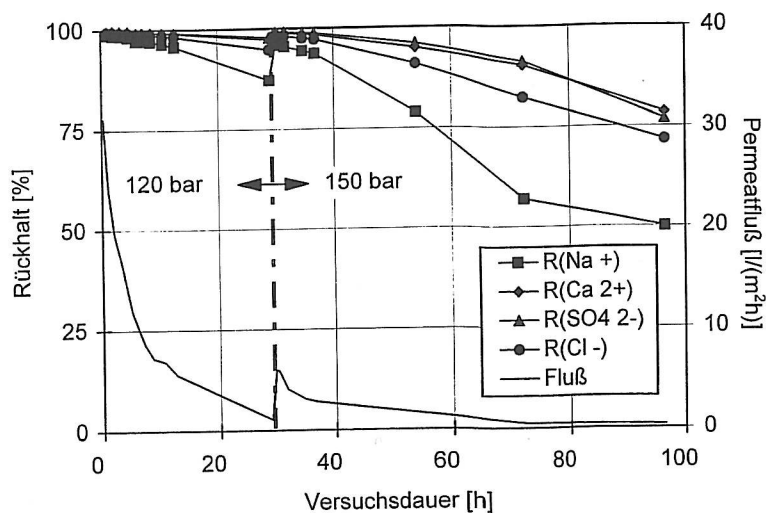


Abb. 5.36: Rückhalt und Fluß bei der Aufkonzentrierung von vorbehandeltem REA-Abwasser

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Aufkonzentrierung von Abwässern aus Rauchgasentschwefelungsanlagen aufgrund ihrer erheblichen Salzbelastungen und den daraus resultierenden hohen osmotischen Drücken mit den verwendeten Anlagenteilen nur um den Faktor 2 bei sinnvollen Permeatvolumenströmen erfolgen kann.

Ein möglicher weiterführender Verfahrensweg ist der Einsatz von Moduln mit einer Belastbarkeit von 200 bar oder höher, jedoch muß bei der Weiterentwicklung der Hochdruckmodule gleichzeitig auch an der Weiterentwicklung von druckbeständigen Membranmaterialien gearbeitet werden, um die Verluste durch Kompaktion zu minimieren. Das letztlich entscheidende Kriterium für den Einsatz der Hochdruck-Umkehrosmose zur Aufbereitung hochbelasteter Abwässer bildet die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens im Vergleich zur Eindampfung.

6 Zusammenfassung

Die Nanofiltration ist ein Verfahren, das zunehmend zur Aufbereitung komplexer Prozeß- und Abwässer eingesetzt wird. Die Fähigkeit, Ionen unterschiedlicher Ladungszahlen trennen zu können, wird dabei in einer Reihe von industriellen Anwendungen genutzt. Beschreibungen für dieses Trennverhalten, die auf membran- sowie stoffspezifischen Anpassungsparametern basieren, existieren bisher nur für spezielle Stoffsysteme und für eng abgegrenzte Anwendungsbereiche.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird ein neu entwickeltes Modell zur Beschreibung des Trennverhaltens basierend auf dem Porenladungsmodell vorgestellt, das die Trennwirkung gegenüber Ionen allein aufgrund membranspezifischer Parameter beschreibt. Bei diesem Modell wird die Membran als eine mikroporöse Trennschicht betrachtet, deren zylindrische Poren Oberflächenladungen tragen. Von wesentlicher Bedeutung ist bei der Modellierung des Stofftransports die Bestimmung der Ionenkonzentration in den Poren.

Zwischen den Oberflächenladungen der Membranpore und den gelösten Ionen sowie den Ionen untereinander treten anziehende, abstoßende sowie abschirmende Wechselwirkungen auf, die durch die Debye-Hückel-Theorie beschrieben werden. Aufgrund der negativen Ladung der verwendeten Membran reichern sich in den Poren der Membran bevorzugt Kationen an, die sich an den Porenwänden anlagern und das Wandpotential zur Porenmitte hin abschirmen. Mehrwertige Kationen bewirken dabei eine höhere Abschirmung als einwertige. In der Pore baut sich somit ein radiales Potentialfeld auf, das von der Oberflächenladung sowie von den in der Pore anwesenden Ionen abhängt.

Durch eine Vereinfachung der Poisson-Boltzmann-Gleichung ist es möglich, ein mittleres Porenpotential am Poreneintritt und am Porenende in Abhängigkeit von der Feed- bzw. der Permeatkonzentration algebraisch zu berechnen. Mit dieser Vorgehensweise können für Anionen und einwertige Kationen Porenkonzentration und Porenpotential bestimmt werden.

Für mehrwertige Kationen ergibt eine Überprüfung des Coulombschen Potentials der Gegenionen in der Pore, daß die mit der Donnan-Beziehung bestimmte Porenkonzentration zu hoch berechnet wird. Durch die abgeschirmte Wandladung einerseits und die - im Vergleich zur elektroneutralen Lösung - geringe Anionenkonzentration in der Pore andererseits ist die durch die negativen Ladungsträger erzeugte Abschirmung der Kationen untereinander reduziert. Es kann so aus geometrischen Überlegungen und durch Bestimmung des mittleren Porenpotenti-

als die maximale Porenkonzentration mehrwertiger Kationen bestimmt werden. Dieser Ansatz erzielt trotz seiner Einfachheit gute Ergebnisse bei der Modellierung des Verhaltens von Salzgemischen und hochkonzentrierten Elektrolytlösungen.

Bei der Nanofiltration von salzhaltigen Lösungen, die schwerlösliche Komponenten enthalten, kann es bei der Aufkonzentrierung zum Überschreiten von Löslichkeitsgrenzen und damit zur Kristallisation im Membranmodul kommen. Dieses Scaling sowie seine Vermeidung waren Schwerpunkte des zweiten Teils dieser Arbeit.

Mittels bekannter Theorien aus der Kristallisationstechnik kann abgeschätzt werden, daß es sich beim Scaling primär nur um heterogene und sekundäre Kristallkeimbildung handelt. Untersuchungen zum Abreinigungsverhalten der Kristalle von der Membran ergaben, daß das Scaling bei dem verwendeten Stoffsystem und der eingesetzten Membran im wesentlichen eine Verblockung aufgrund der Bildung einer Deckschicht darstellt. Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß die Kristallisation bevorzugt in der Lösung stattfindet und die Kristalle aufgrund der Permeatströmung auf der Membran sedimentieren. Dabei ist damit zu rechnen, daß sich - wenn diese Schicht in längerem Kontakt mit der Oberfläche der Membran ist - stabile Bindungen zwischen den Kristallen und der Membran aufbauen.

Eine mögliche Erklärung für die bevorzugte Kristallisation an Fremdstoffen in der Lösung und nicht an der Membran wird durch die negative Oberflächenladung der Membran gegeben, da durch die Abstoßung der Anionen an der Oberfläche keine stöchiometrischen Verhältnisse von Kationen und Anionen möglich sind.

Die aus der Verdampfungstechnik bekannte Seeding-Technik wurde auf ihre Anwendbarkeit zur Vermeidung von Scaling untersucht. Dabei führt die aus der industriellen Anwendung bekannte Vorgehensweise, bei der die Seedingkristalle mit der Lösung über die Membran geleitet werden, durch den sich an der Membran aufbauenden Deckschichtwiderstand zu einer Reduzierung der Durchsatzes. Daher wurde die Möglichkeit des externen Seeding, also der räumlichen Trennung von Membranprozeß und Kristallisation und damit auch der räumlichen Trennung von Membran und Kristallen untersucht, bei der die der Kristallisation vorausgehende Induktionszeit von übersättigten Lösungen ausgenutzt wird.

Für wäßrige Calciumsulfatlösungen wurden ohne stabilisierende Zusätze relative Übersättigungen von über 100% im Labormaßstab und von über 80% im Technikumsmaßstab erzeugt. Deutliche Induktionszeiten konnten unterhalb von relativen Übersättigungen von 80% im La-

bor gemessen werden. An der Technikumsanlage wurde eine maximal erreichbare relative Übersättigung von 50% bestimmt, ohne daß die Kristallisation initiiert wurde.

Durch die Verschaltung von Nanofiltration und Kristallisationsbehälter mit integrierter Fest-Flüssig-Trennung wird ein Kombinationsverfahren realisiert, bei dem eine gesättigte Lösung an der Membran übersättigt und vor Ablauf der Induktionszeit in den Kristallisationsbehälter geleitet wird, in dem die Kristallisation aufgrund der dort vorhandenen Seeding-Kristalle unmittelbar einsetzt. Die gesättigte feststofffreie Lösung wird erneut in das Membranmodul geleitet, wodurch ein kontinuierlicher Kristallisationsprozeß realisiert wird.

Durch externes Seeding kann die unmittelbar an der Membran einsetzende Kristallisation bei hohen transmembranen Flüssen nicht verhindert werden. Für transmembrane Flüsse, bei denen auch bei der Aufkonzentrierung ohne Seeding Induktionszeiten gemessen werden, verhindert das externe Seeding erfolgreich das Scaling.

Es zeigt sich, daß die wesentlichen Einflußfaktoren zur Beeinflussung der prozeßkritischen maximalen Übersättigung im Membranmodul die zu Versuchsbeginn im Kristaller vorliegende Feststoffkonzentration und das Verhältnis zwischen Permeatvolumenstrom und Feedvolumenstrom sind. Temperaturschwankungen, Schwankungen in der Aufenthaltszeit der Lösung im Kristaller sowie unterschiedliches Trennverhalten der Nanofiltrationsmembran werden vom System nahezu ausgeglichen.

Es konnte ein mit Calciumsulfat-Dihydrat nahezu gesättigtes REA-Abwasser über 45 Stunden kontinuierlich aufkonzentriert werden, ohne daß detektierbare Kristalle im Modul oder auf der Membran entstanden. Dabei stellte sich nach 40 h eine Gleichgewichtskonzentration im System ein, bei der die in die Vorlage zugegebene Abwasserzusammensetzung der über die Membran entnommenen Permeatzusammensetzung entsprach. Eine Ausnahme bildete die schwerlösliche Komponente, die zu 80% durch das externe Seeding als Feststoff (1 kg in 45 h) entfernt wurde. Das bedeutet, daß mit dem Kombinationsverfahren wenig lösliche Komponenten entfernt wurden, ohne einen zusätzlichen Abwasservolumenstrom zu erzeugen.

Das Permeat der Nanofiltration wurde mit einer anschließenden Hochdruck-Umkehrosmose bei 150 bar um den Faktor 3 scalingfrei aufkonzentriert, wobei ein wirtschaftlicher Permeatvolumenstrom nur bis zu einer Aufkonzentrierung um den Faktor 2 gemessen werden konnte.

Die Kombination aus Nanofiltration und externem Seeding stellt über die Vermeidung von Scaling hinaus ein Verfahren dar, mit dem ohne Einsatz thermischer Energie gelöste Stoffe in kristalliner Form abgeschieden werden. Es ist damit eine potentielle Alternative, die für be-

stimmte Stoffsysteme die klassischen, auf dem Einsatz von thermischer Energie beruhenden Kristallisationsverfahren ersetzen kann und die sich insbesondere für die Kristallisation temperaturempfindlicher Produkte anbietet. Die Kriterien für geeignete Stoffsysteme sind die Beständigkeit der Membran, eine Löslichkeitsgrenze, deren korrespondierender osmotischer Druck in einem für das Membranverfahren realistischen Bereich liegt, sowie eine meßbare Induktionszeit.

7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Kyburz:
Säureaufbereitung mit Umkehrosmose und Nanofiltration
Aachener Membrankolloquium Preprints, S. 1-25 (1995)
- [2] M. Perry, J. Yacubowicz, C. Linder, R. Shavit:
Novel Chemically Stable SelRO™ Nanofiltration Membranes and Modules for
Applications in Chemical Processes and Treatment of Waste Streams
Aachener Membrankolloquium Preprints, S. 213-229 (1993)
- [3] S. Alami-Younssi, A. Larbot, M. Persin, J. Sarrazin, L. Cot:
Gamma Alumina Nanofiltration Membrane
Application to the Rejection of Metallic Cations
J. Membrane Sci. 91, S. 87-95 (1994)
- [4] A. Hoffmann, V. Thoraval:
Mineralische Nanofiltrationsmembranen
Aachener Membrankolloquium Preprints, S. 159-170 (1995)
- [5] G.M. Rios, R. Joulie:
Investigation of Ion Separation by Microporous Nanofiltration Membranes
AIChE Journal 42, S. 2521-2528 (1996)
- [6] T. Linn, W. Dahm:
Membrantechnik bei der Sickerwasseraufbereitung
Aachener Membrankolloquium Preprints, S.63-66 (1995)
- [7] H. Vogg:
Abfallverbrennung: Fakten und Perspektiven
Vortrag anlässlich der Verleihung des internationalen Rheinlandpreis für Umweltschutz
1992 in Köln, TÜV Rheinland (1992)
- [8] G. Hofmann, R. Schmitz, H. Jung:
Betriebserfahrung mit der Eindampfung von Waschwasser aus der Rauchgasreinigung
bei der thermischen Behandlung von Industrieabfällen im RZR Herten
Abfallwirtschaftsjournal 4, S. 984-993 (1992)
- [9] R. Habbe:
Aufarbeitung krustenbildender Wässer durch Elektrodialyse mit Seeding-Technik und
Luftblasenspülung: Verfahrensentwicklung und -optimierung
Dissertation RWTH Aachen (1993)
- [10] M. Beyer:
Aufarbeitung von hochhärtehaltigen Wässern durch Membranrennung unter Verwen-
dung der Seeding-Technik
Dissertation RWTH Aachen (1992)
- [11] R.J. Davey, J. Garside, A.M. Hilton, D. McEwan, J.W. Morrison:
Purification of Molecular Mixtures below the Eutectic by Emulsion Crystallization
Nature 375, S. 664-666 (1995)
- [12] V. Gnielinski, A. Mersmann, F. Thurner:
Verdampfung, Kristallisation, Trocknung
Vieweg Braunschweig (1993)

- [13] M.H. Kind:
Über die Übersättigung während der Kornkristallisation aus Lösungen
Dissertation TU München (1989)
- [14] M. Volmer, A. Weber:
Keimbildung in übersättigten Gebilden
Z. Phys. Chem. 119, S. 277-301 (1926)
- [15] R. Becker, W. Döring:
Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen
Annalen der Physik 4, S. 719-752 (1935)
- [16] S. Weiß:
Thermische Verfahrenstechnik
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig Stuttgart (1993)
- [17] S. Toshev:
Homogeneous Nucleation
P. Hartmann (Ed.), Crystal Growth: An Introduction
North-Holland Publishing Comp., S. 1-49 Amsterdam (1973)
- [18] M. Kind, A. Mersmann:
Methode zur Berechnung der homogenen Keimbildung aus wässrigen Lösungen
Chem.-Ing.-Tech. 55, S. 720-721 (1983)
- [19] A. Mersmann:
Calculation of Interfacial Tensions
J. Crystal Growth 102, S. 841-847 (1990)
- [20] M. Vollmer:
Kinetik der Phasenbildung
Steinkopff Leipzig (1939)
- [21] M. Angerhöfer:
Untersuchungen zur Kinetik der Fällungskristallisation von Bariumsulfat
Dissertation TU München (1994)
- [22] G. Matz:
Kristallisation
2. Auflage, Springer Berlin (1969)
- [23] J. Garside:
Industrial Crystallization from Solution
Chem. Eng. Sci. 40, S. 3-26 (1985)
- [24] B.V. Enüstün, J. Turkevich:
Solubility of Fine Particles of Strontium Sulfate
J. Amer. Chem. Soc. 82, S. 4502-4509 (1960)
- [25] J.W. Mullin:
Crystallization
3. Auflage, Butterworth-Heinemann Oxford (1993)
- [26] S.-T. Liu, G.H. Nancollas:
Linear Crystallization and Induction-Period Studies on the Growth of Calcium Sulphate Dihydrate Crystals
Talanta 20, S. 211-216 (1973)

- [27] B.R. Smith, F. Sweet:
The Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate
J. Colloid Interface Sci. 37, S. 612-618 (1971)
- [28] S.-T. Liu, G.H. Nancollas:
The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Sulfate Dihydrate
J. Crystal Growth 6, S. 281-289 (1970)
- [29] L. Amathieu, R. Boistelle:
Crystallization Kinetics of Gypsum from Dense Suspension of Hemihydrate in Water
J. Crystal Growth 88, S. 183-192 (1988)
- [30] W.L. Marshall, R. Slusher:
Thermodynamics of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Sodium Chloride Solutions, 0-110 °
J. Phys. Chem. 70, S. 4015- 4027 (1966)
- [31] R. Nagel, H. Hofmann, M. Ruoff:
Abwasseraufbereitung nach einer Rauchgasreinigung am Beispiel Kraftwerk Ingolstadt
Hager+Elssäser GmbH, Sonderdruck aus EVT, Register 50/1991
- [32] S.K. Hamdona, R. B. Nessim, S.M. Hamza:
Spontaneous Precipitation of Calcium Sulphate Dihydrate in the Presence of some Metal Ions
Desalination 94, S. 69-80 (1993)
- [33] J. Nyvlt, M. Karel, S. Pisrik:
Measurement of Supersaturation
Cryst. Res. Technol. 29, 409-415 (1994)
- [34] P.G. Klepetsanis, P.G. Koutsoukos:
Spontaneous Precipitation of Calcium Sulfate at Conditions of Sustained Supersaturation
J. Colloid Interface Sci. 143, S. 299-308 (1991)
- [35] J. Nyvlt, M. Karel:
Improved Measurement of the Kinetics of Crystallization in a Batch Experiment
Collect. Czech. Chem. Commun. 58, S. 1839-1847 (1993)
- [36] O. Söhnel, J. Nyvlt:
Induction Time in Batch Crystallization
Kristall und Technik 11, S. 239-244 (1976)
- [37] S. He, J.E. Oddo, M.B. Tomson:
The Nucleation Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate in NaCl Solutions up to 6 m and 90°C.
J. Colloid Interface Sci. 162, S. 297-303 (1994)
- [38] F.P. Helmus:
Eindampfanlage für das Müllheizkraftwerk Essen
Chem.-Ing.-Tech. 68, S. 208 (1996)
- [39] R.C. Harries:
A Field Trial of Seeded Reverse Osmosis for the Desalination of a Scaling-Type Mine Water
Desalination 56, S. 227-236 (1985)

- [40] M. Watson, C.D. Hornburg:
Low-Energy Membrane Nanofiltration for Removal of Color, Organics and Hardness
from Drinking Water Supplies
Desalination 72, S. 11-22 (1989)
- [41] C.B. Cluff:
Slow Sand/Nanofiltration Treatment for Secondary Treated Wastewater
Desalination 88, S. 53-76 (1992)
- [42] M. Perry, C. Lindner:
Intermediate Reverse Osmosis Ultrafiltration (RO UF) Membranes for Concentration
and Desalting of Low Molecular Weight Organic Solutes
Desalination 71, S. 233-245(1989)
- [43] M. Kurihara, T. Uemura, Y. Nakagawa, T. Tonomura:
The Thin-Film Composite Low Pressure Reverse Osmosis Membranes
Desalination 54, S. 75-88 (1985)
- [44] D. Pepper:
RO-Fractionation Membranes
Desalination 70, S. 89-93 (1988)
- [45] T.C. Blanton, D.L. Rohe, J.G. Jacangelo, B.J. Marinas:
Emerging Processes for Drinking Water Treatment
Firmeninformation Desalination, (1994)
- [46] J. Cadotte, R. Forester, M. Kim, R. Petersen, T. Stocker:
Nanofiltration Membranes Broaden the Use of Membrane Separation Technology
Desalination 70, S. 77-88 (1988)
- [47] Y. Cen, K. Meckl, R.N. Lichtenthaler:
Nichtporöse Membranen und ihre Anwendung
Chem.-Ing.-Techn. 65, S. 901-913 (1993)
- [48] J. Malisz:
Reinigung von hochbelasteten Abwässern mit einer Nanofiltrationsanlage
Aachener Membrankolloquium Preprints, S. 231-244 (1993)
- [49] T. Janssen
Industrielle Nanofiltration zur Vorbehandlung von chemischen Abwässern -
Anlagen, Kosten und erste Betriebserfahrungen
Aachener Membrankolloquium Preprints, S. 65-82 (1993)
- [50] R. Mellis:
Zur Optimierung einer biologischen Abwasserreinigungsanlage mittels Nanofiltration
Dissertation RWTH Aachen (1994)
- [51] S. Yüce, J.S. Kollbach:
Reinigen, Beseitigen oder stofflich Verwerten von Beizereiabwässern?
Colloquium PIUS Preprints, Bremen, S. A17-A38 (1996)
- [52] K. Kuklas:
Rückhaltung von Tensiden aus salzhaltigen Industrieabwässern
Aachener Membrankolloquium Preprints, S. 197-212 (1993)

- [53] J.M.K. Timmer, H.C. van der Horst, T. Robbertsen:
Transport of Lactic Acid through Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes
J. Membrane Sci. 85, S. 205-216 (1993)
- [54] T. Tsuru, T. Shutou, S. Nakao, S. Kimura:
Peptide and Amino Acid Separation with Nanofiltration Membranes
Separation Sci. Technology 29, S. 971-984 (1994)
- [55] R.J. Peterson:
Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes
J. Membrane Sci. 83, S. 81-150 (1993)
- [56] G. Schneider:
Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen
Dissertation RWTH Aachen (1994)
- [57] Judo Umkehr-Osmose
Produktinformation
- [58] W. Pusch:
Measurement Techniques of Transport through Membranes
Desalination 59, S. 105-198 (1986)
- [59] M. Brusilovsky, D. Hasson:
Prediction of Reverse Osmosis Membrane Salt Rejection in Multi-Ionic Solutions
from Single-Salt Data
Desalination 71, S. 355-366 (1989)
- [60] A.E. Yaroshchuk, S.S. Dukhin:
Phenomenological Theory of Reverse Osmosis in Macroscopically Homogeneous
Membranes and its Specification for the Capillary Space-Charge Model
J. Membrane Sci. 79, S. 133-158 (1993)
- [61] A.E. Yaroshchuk, Y.A. Vovkogon:
Phenomenological Theory of Pressure-Driven Transport of Ternary Electrolyte Solutions
with a Common Coion and its Specification for Capillary Space-Charge Model
J. Membrane Sci. 86, S. 1-18 (1994)
- [62] A. Gröschl:
Umkehrosmose wässriger Systeme
Dissertation RWTH Aachen (1991)
- [63] T. Teorell:
An Attempt to Formulate a Quantitative Theory of Membrane Permeability
Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 33, S. 282-285 (1935)
- [64] J.F. Zemaitis Jr., D.M. Clark, M. Rafal, N.C. Scrivner:
Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics
Design Institute for Physical Property Data, AIChE New York (1986)
- [65] N. Kinjo, M. Sato:
Movements of Univalent Ions in Cellulose Acetate Membranes
Desalination 27, S. 71-80 (1978)
- [66] D. Woermann:
Selektiver Stofftransport durch Membranen
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, S. 1075-1085 (1979)

- [67] E.N. Sieder, G.E. Tate:
Heat Transfer and Pressure Drop of Liquids in Tubes
Industrial Engineering Chem. 28, S. 1429-1435 (1936)
- [68] W.H. Linton Jr., T.K. Sherwood:
Mass Transfer from Shapes to Water in Streamline and Turbulent Flow
Chemical Engineering Prog. 46, S. 258-246 (1950)
- [69] E. Staude:
Membranen und Membranprozesse
VCH Weinheim (1992)
- [70] M. Brusilovsky, J. Borden, D. Hasson:
Flux Decline due to Gypsum Precipitation on RO Membranes
Desalination 86, S. 187-222 (1992)
- [71] P. Schirg, F. Widmer:
Characterisation of Nanofiltration Membranes for the Separation of
Aqueous Dye-Salt Solutions
Desalination 89, S. 89-107 (1992)
- [72] G. Schmid:
Zur Theorie der Elektroosmose
Chemie-Ing.Techn. 37, S. 616-621 (1965)
- [73] R.J. Gross, J.F. Osterle:
Membrane Transport Characteristics of Ultrafine Capillaries
J. Chem. Phys. 49, S. 228-234 (1968)
- [74] G. Jacazio, R.F. Probstein, A.A. Sonin, D. Yung:
Electrokinetic Salt Rejection in Hyperfiltration through Porous Materials.
Theory and Experiment
J. Phys. Chem. 76, S. 4015- 4023 (1972)
- [75] R. Schlögel:
Stofftransport durch Membranen
Steinkopff Darmstadt (1964)
- [76] T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura:
Calculation of Ion Rejection by Extended Nernst-Planck Equation with Charged
Membranes for Single and Mixed Electrolyte Solutions
J. Chem. Eng. Japan 24, S. 511-517 (1991)
- [77] L. Dresner:
Some Remarks on the Integration of the Extended Nernst-Planck Equations in the
Hyperfiltration of Multicomponent Solutions
Desalination 10, S. 27-46 (1972)
- [78] K.S. Menon, H.G. Spencer:
Ion Passage in the Hyperfiltration of Mixed Co-Ion Electrolyte Solutions by a
Membrane Containing Fixed Charges
Desalination 69, S. 115-123 (1988)
- [79] K.S. Menon, H.G. Spencer:
Modelling Multiion Transport in Hyperfiltration Membranes with Fixed Charges
Desalination 80, S. 31-42 (1991)

- [80] K. Linde, A.-S. Jönsson:
Nanofiltration of Salt Solutions and Landfill Leachate
Desalination 103, S. 223-232 (1995)
- [81] A.E. Yaroshchuk, Y.A. Vovkogen:
Pressure-Driven Transport of Ternary Electrolyte Solutions with a Common Coion
through Charged Membranes. Numerical Analysis
J. Membrane Sci. 86, S. 19-27 (1994)
- [82] D. Bhattacharyya, S.L. Back, R.I. Kermode:
Prediction of Concentration Polarization and Flux Behavior in Reverse Osmosis by
Numerical Analysis
J. Membrane Sci. 48, S. 231-262 (1990)
- [83] H.-C. Flemming:
Biofouling bei Membranprozessen
Springer Berlin (1995)
- [84] B.J. Marinas, R. E. Selleck:
Reverse Osmosis Treatment of Multicomponent Electrolyte Solutions
J. Membrane Sci. 72, S. 211-229 (1992)
- [85] A.E. Simpson, C.A. Kerr, C.A. Buckley:
The Effect of pH on the Nanofiltration of the Carbonate System in Solution
Desalination 64, S. 305-319 (1987)
- [86] R. Rautenbach, A. Gröschl:
Separation Potential of Nanofiltration Membranes
Desalination 77, S. 73-84 (1990)
- [87] M. Elimelech, W.H. Chen, J.J. Waypa:
Measuring the Zeta (Electrokinetic) Potential of Reverse Osmosis Membranes by a
Streaming Potential Analyzer
Desalination 95, S. 269-286 (1994)
- [88] G. Hagemeyer, S. Schulz, R. Gimbel:
Einsatz von Membranfiltrationsverfahren in der Prozeßwasseraufbereitung
Wasser-Abwasser-Praxis 1, S. 11-16 (1992)
- [89] U. Theilen:
Sickerwasserkläranlage Breinermoor: Betriebsergebnisse und Erfahrungen
Abfallwirtschaftsjournal 5, S. 64-70 (1993)
- [90] K. Ikeda, T. Nakano, H. Ito, T. Kubota, S. Yamamoto:
New Composite Charged Reverse Osmosis Membrane
Desalination 68, S. 109-119 (1988)
- [91] M. Nyström:
Fouling of Unmodified and Modified Polysulfone Ultrafiltration Membranes
by Ovalbumin
J. Membrane Sci. 44, S. 183-196 (1989)
- [92] M. Barger, R.P. Carnahan:
Fouling Prediction in Reverse Osmosis Processes
Desalination 83, S. 3-33 (1991)

- [93] M. Nyström:
Introductory Review to Fouling and Flux Enhancement in Membrane Processes
European Symposium on Solid-Liquid-Separation Preprints Cologne, S. 1-10 (1992)
- [94] A. Bindoff, C.J. Davies, C.A. Kerr, C.A. Buckley:
The Nanofiltration and Reuse of Effluent from the Caustic Extraction Stage
of Wood Pulping
Desalination 67, S. 455-465 (1987)
- [95] K. Freier:
Wäßrige Lösungen: Daten für Anorganische und Organische Verbindungen
Walter de Gruyter Berlin (1976)
- [96] F.W. Küster, A. Thiel:
Rechentafeln für die analytische Chemie
Walter de Gruyter Berlin (1982)
- [97] A.G. Pervov:
Scale Formation Prognosis and Cleaning Procedure Schedules in Reverse Osmosis
Systems Operation
Desalination 83, S. 77-118 (1991)
- [98] E. Fountoukidis, Z.B. Maroulis, D. Marinos-Kouris:
Modeling of Calcium Sulphate Fouling of Reverse Osmosis Membranes
Desalination 72, S. 293-318 (1989)
- [99] E. Fountoukidis, Z.B. Maroulis, D. Marinos-Kouris:
Crystallization of Calcium Sulfate Fouling on Reverse Osmosis Membranes
Desalination 79, S. 47-63 (1990)
- [100] J. Borden, J. Gilron, D. Hasson:
Analysis of RO Flux Decline due to Membrane Surface Blockage
Desalination 66, S. 257-269 (1987)
- [101] J. Gilron, D. Hasson:
Analysis of Laminar Flow Precipitation Fouling on Reverse Osmosis Membranes
Desalination 60, S. 9-24 (1986)
- [102] S.E. Ebrahim, B.A. Darwish:
Scaling Potential of Kuwait Seawater for Reverse Osmosis Desalination
Desalination 74, S. 141-156 (1989)
- [103] O.I. Martynova, L.G. Vasina, A.V. Boglovsky, O.V. Gyseva:
Alkaline Scale Formation Restriction in Desalination Plants by Means of
Antiscalant Additives
Desalination 83, S. 55-63 (1991)
- [104] M.C. van der Leeden, G.M. van Rosmalen:
Aspects of Additives in Precipitation Processes: Performance of Polycarboxylates in
Gypsum Growth Prevention
Desalination 66, S. 185-200 (1987)
- [105] E.R. McCartney, A.E. Alexander:
The Effect of Additives upon the Process of Crystallization: I. Crystallization of
Calcium Sulfate
J. Colloid Sci. 13, S. 383-396 (1958)

- [106] I. Janisch:
Zum Problem der Membranverschmutzung bei der Umkehrosmose
Dissertation RWTH Aachen (1985)
- [107] M. Kortenbusch:
Zum Stofftransport bei der deckschichtbildenden Querstromfiltration
kolloidaler Suspensionen
Dissertation RWTH Aachen (1990)
- [108] W. Stahl et al.:
Kurs Fest-Flüssig-Trennung
Kursunterlagen Karlsruhe (1992)
- [109] J. Robert:
Membrantechnik: Strömungsoptimierung in einem Querstromfiltrationsmodul
Diplomarbeit Universität Dortmund (1990)
- [110] B. Schulte, J. Hapke:
Numerische Simulation der Feedströmung in einem Membrantaschenmodul
Aachener Membrankolloquium Preprints; S. 511-514 (1995)
- [111] T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao, S. Kimura:
Reverse Osmosis of Single and Mixed Electrolyte with Charged Membranes:
Experiment and Analysis
J. Chem. Eng. Japan 24, S. 518-524 (1991)
- [112] A. Packter:
The Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate from Aqueous Solutions
J. Crystal Growth 21, S. 191-194 (1974)

8 Symbolverzeichnis

a	Aktivität	-
A _M	Membranfläche	m ²
A _V	volumenspezifischer Membranparameter	m/(s·bar)
A _J	mol spezifischer Membranparameter	mol/(m ² ·s·bar)
B	Keimbildungsrate	1/(m ² ·s)
c	Konzentration	mol/l
d _h	hydraulischer Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
f	Vorfaktor der heterogenen Keimbildungsenergie	-
e	Elementarladung (1,60219 · 10 ⁻¹⁹)	C
F	Faraday-Konstante	C/mol
Δg	Keimbildungsenergie	J
G	Kristallwachstumsrate	m/s
h	Deckschichthöhe	m
J	molarer spezifischer Stoffstrom	mol/(m ² ·s)
K _{SP}	thermodynamische Löslichkeitskonstante	-
k	Boltzmannkonstante (1,38066 · 10 ⁻²³)	J/K
k _{KP}	Stoffübergangskoeffizient der Konzentrationspolarisation	m/s
L	Porenlänge bzw. Membrandicke	m
m	Molalität	mol/kg
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
$\bar{M}$	Molmasse	g/mol
n, N	Anzahl	-
N _A	Avogadro'sche Konstante (6,02205 · 10 ²³)	1/mol
p	Druck	Pa
r	radiale Koordinate	m
r _D	Debye-Länge	m
R	Gaskonstante (8,314)	J/(K·mol)
R _p	Porenradius	m
S	Übersättigung	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
u, v	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
$\dot{V}$	Volumenstrom	m ³ /h
$\tilde{V}$	Molvolumen	m ³ /mol
x	Längenkoordinate	m
z	Ladung	-
Z	Zeldovich-Faktor	-

Griechische Symbole

β	Stoßfaktor	1/(m ² ·s)
Δ	Differenz	-
δ	Grenzschichtdicke	m

ε	Dielektrizitätskonstante	$J/(C^2 \cdot m)$
ϕ	osmotischer Koeffizient	-
γ	Grenzflächenspannung	J/m^2
γ	Aktivitätskoeffizient	-
η	dynamische Viskosität	$kg/(m \cdot s)$
φ	dimensionsloses Potential	-
κ	Parameter beim erweiterten Lösungs-Diffusions-Modell	-
μ	chemisches Potential	J/mol
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
ν	Anzahl der Ionen je Formeleinheit des Salzes	-
π	osmotischer Druck	Pa
θ	Randwinkel	°
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	relative Übersättigung	-
τ	Schubspannung	Pa
ψ	Potential	V

Indizes

hochgestellt

*	Sättigung
M	Membran

tiefgestellt

+	Kation
-	Anion
0	Anfangs- bzw. Standardbedingung
c	kritisch
f	Feed
i, j	Komponenten
p	Permeat
P	Pore
s	Feststoff
W	Wand

9 Anhang

9.1 Berechnung von Aktivitätskoeffizienten und osmotischen Koeffizienten in binären und höheren Elektrolytlösungen

9.1.1 Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten in binären Lösungen

Für den mittleren Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten gilt nach [64] bei 25°C:

$$\ln(\gamma) = |z_k \cdot z_a| \cdot f^\gamma + m \cdot B^\gamma + m^2 \cdot C^\gamma$$

mit

m : Molalität des Elektrolyten

z : Ionenladung

k, a : Kation, Anion

$$f^\gamma = -A_\phi \cdot \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b \cdot \sqrt{I}} + \frac{2}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \right]$$

$$b = 1,2$$

$$I = 0,5 \cdot \sum_i m_i \cdot z_i^2$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{e}{\sqrt{D \cdot k \cdot T}} \right)^3 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot d_0 \cdot N_A}{1000}}$$

für Wasser bei 25 °C: $A_\phi = 0,39152$

$$B^\gamma = 2 \cdot \beta_0 + \frac{2 \cdot \beta_1}{\alpha^2 \cdot I} \cdot \left(1 - \left(1 + \alpha \cdot \sqrt{I} - 0,5 \cdot \alpha^2 \cdot I \right) \cdot e^{(-\alpha \cdot \sqrt{I})} \right)$$

Für 2-2 Elektrolyte gilt:

$$B^\gamma = 2 \cdot \beta_0 + \frac{2 \cdot \beta_1}{\alpha_1^2 \cdot I} \cdot \left(1 - \left(1 + \alpha_1 \cdot \sqrt{I} - 0,5 \cdot \alpha_1^2 \cdot I \right) \cdot e^{(-\alpha_1 \cdot \sqrt{I})} \right) \\ + \frac{2 \cdot \beta_2}{\alpha_2^2 \cdot I} \cdot \left(1 - \left(1 + \alpha_2 \cdot \sqrt{I} - 0,5 \cdot \alpha_2^2 \cdot I \right) \cdot e^{(-\alpha_2 \cdot \sqrt{I})} \right)$$

$$\alpha = 2,0$$

$$\alpha_1 = 1,4$$

$$\alpha_2 = 12,0$$

Die weiteren Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme sind in Tab. 9.1 aufgelistet.

Tab. 9.1: Spezifische Stoffparameter

Salz	β_0	β_1	β_2	C^ϕ
CaCl ₂	0,316	1,614	-	-0,00034
CaSO ₄	0,2	2,65	-55,7	0
MgCl ₂	0,3524	1,682	-	0,0052
MgSO ₄	0,221	3,343	-37,23	0,025
NaCl	0,0765	0,2664	-	0,00127
Na ₂ SO ₄	0,0196	1,113	-	0,0057

9.1.2 Ionenaktivitätskoeffizienten in gemischten Elektrolytlösungen

Die Berechnung der ionalen Aktivitätskoeffizienten für Elektrolytgemische bei 25 °C erfolgt nach [64].

Es gilt für den Aktivitätskoeffizienten des Kations K

$$\ln(\gamma_K) = z_K^2 \cdot f^\gamma + \sum_a m_a \cdot \left[2 \cdot B_{Ka} + \left(2 \cdot \sum_k m_k \cdot z_k \right) \cdot C_{Ka} \right] + \sum_k m_k \cdot \left(2 \cdot \theta_{Kk} + \sum_a m_a \cdot \psi_{Kka} \right) \\ + \sum_k \sum_a m_k \cdot m_a \cdot \left(z_K^2 \cdot B'_{ka} + |z_K| \cdot C_{ka} \right) + 0,5 \cdot \sum_a \sum_{a'} m_a \cdot m_{a'} \cdot \psi_{Kaa'}$$

und entsprechend den Aktivitätskoeffizienten des Anions A

$$\ln(\gamma_A) = z_A^2 \cdot f^\gamma + \sum_k m_k \cdot \left[2 \cdot B_{kA} + \left(2 \cdot \sum_a m_a \cdot z_a \right) \cdot C_{kA} \right] + \sum_a m_a \cdot \left(2 \cdot \theta_{Aa} + \sum_k m_k \cdot \psi_{Aak} \right) \\ + \sum_k \sum_a m_k \cdot m_a \cdot \left(z_A^2 \cdot B'_{ka} + |z_A| \cdot C_{ka} \right) + 0,5 \cdot \sum_k \sum_{k'} m_k \cdot m_{k'} \cdot \psi_{kk'A}$$

mit

$$f^y = -A_\phi \cdot \left[\frac{\sqrt{I}}{1+b \cdot \sqrt{I}} + \frac{2}{b} \cdot \ln(1+b \cdot \sqrt{I}) \right]$$

$$b = 1,2$$

$$I = 0,5 \cdot \sum_i m_i \cdot z_i^2$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{e}{\sqrt{D \cdot k \cdot T}} \right)^3 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot d_0 \cdot N_A}{1000}}$$

für Wasser bei 25 °C: $A_\phi = 0,39152$

$$B_{ij} = \beta_0 + \frac{2 \cdot \beta_1}{\alpha_1^2 \cdot I} \cdot \left(1 - (1 + \alpha_1 \cdot \sqrt{I}) \cdot e^{(-\alpha_1 \cdot \sqrt{I})} + \frac{2 \cdot \beta_2}{\alpha_2^2 \cdot I} \cdot \left(1 - (1 + \alpha_2 \cdot \sqrt{I}) \cdot e^{(-\alpha_2 \cdot \sqrt{I})} \right) \right)$$

$$B'_{ij} = \frac{2 \cdot \beta_1}{\alpha_1^2 \cdot I} \cdot \left(-1 + (1 + \alpha_1 \cdot \sqrt{I} + 0,5 \cdot \alpha_1^2 \cdot I) \cdot e^{(-\alpha_1 \cdot \sqrt{I})} + \frac{2 \cdot \beta_2}{\alpha_2^2 \cdot I} \cdot \left(-1 + (1 + \alpha_2 \cdot \sqrt{I} + 0,5 \cdot \alpha_2^2 \cdot I) \cdot e^{(-\alpha_2 \cdot \sqrt{I})} \right) \right)$$

Tab. 9.2: Stoffspezifische Daten für wäßrige Multikomponentensysteme, Teil 1

i	j	k	θ_{ij}	ψ_{ijk}
Na	Ca	Cl	0,07	-0,014
Na	Ca	SO ₄	0,07	-0,023
Na	Mg	Cl	0,07	-0,012
Na	Mg	SO ₄	0,07	-0,015
Mg	Ca	Cl	0,007	-0,012
Mg	Ca	SO ₄	0,007	0,05
Cl	SO ₄	Na	0,02	0,0014
Cl	SO ₄	Mg	0,02	-0,004
Cl	SO ₄	Ca	0,02	0

Tab. 9.3: Stoffspezifische Daten für Multikomponentenlösungen, Teil 2

K	A	β_0	β_1	β_2	C^ϕ
Ca	Cl	0,3159	1,614	-	-0,00034
Ca	SO ₄	0,2	2,65	-57,7	0
Mg	Cl	0,35235	1,6815	-	0,00519
Mg	SO ₄	0,221	3,343	-37,25	0,025
Na	Cl	0,07650	0,2264	-	0,00127
Na	SO ₄	0,01958	1,113	-	0,00497

$\alpha_1 = 2,0$ für 1-1, 2-1, 1-2, 3-1, 4-1 und 5-1 Elektrolyte

$\alpha_1 = 1,4$ für 2-2 Elektrolyte

$\alpha_2 = 0,0$ für 1-1, 2-1, 1-2, 3-1, 4-1 und 5-1 Elektrolyte

$\alpha_2 = 12,0$ für 2-2 Elektrolyte

Die weiteren Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme sind in Tab. 9.2 und 9.3 aufgelistet.

9.1.3 Osmotische Koeffizienten für Einzelsalzlösungen

Der zur Berechnung der Wasseraktivität notwendige molale osmotische Koeffizient wird in binären Gemischen nach [64] wie folgt bestimmt:

$$\ln(a_w) = -\phi \cdot \tilde{M}_w \cdot \sum_i v_i m_i$$

$$\phi - 1 = |z_k \cdot z_a| \cdot f^\phi + m \cdot \left(\frac{2 \cdot v_k \cdot v_a}{v} \right) \cdot B^\phi + m^2 \cdot \left(\frac{2 \cdot (v_k \cdot v_a)^{3/2}}{v} \right) \cdot C^\phi$$

mit

$$f^\phi = -A_\phi \cdot \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2 \cdot \sqrt{I}} \right]$$

$$B^\gamma = \beta_0 + \beta_1 \cdot e^{(-\alpha_1 \sqrt{I})} + \beta_2 \cdot e^{(-\alpha_2 \sqrt{I})}$$

$$v = v_k + v_a$$

v : Anzahl der Ionen

Für die weiteren Parameter gelten die Beziehungen aus Kapitel 9.1.1. Die noch fehlenden Stoffkennzahlen sind in Tab. 9.1 aufgezeigt.

9.1.4 Osmotische Koeffizienten für Multikomponentenlösungen

Für Mehrkomponentengemische erfolgt die Berechnung des molalen osmotischen Koeffizienten nach [64] wie folgt:

$$\phi - 1 = \frac{1}{\sum_i m_i} \cdot \left[2 \cdot I \cdot f^\phi + 2 \cdot \sum_k \sum_a m_k \cdot m_a \cdot \left(B_{ka}^\phi + \frac{\sum m \cdot z}{\sqrt{z_k \cdot z_a}} \cdot C_{ka}^\phi \right) + \right. \\ \left. \sum_k \sum_{k'} m_k \cdot m_{k'} \cdot \left(\theta_{kk'} + I \cdot \theta'_{kk'} + \sum_a m_a \cdot \psi_{kk'a} \right) + \right. \\ \left. \sum_a \sum_{a'} m_a \cdot m_{a'} \cdot \left(\theta_{aa'} + I \cdot \theta'_{aa'} + \sum_k m_k \cdot \psi_{kaa'} \right) \right]$$

mit

$$\sum m \cdot z = \sum_a m_a \cdot |z_a| = \sum_k m_k \cdot z_k$$

Die spezifischen Stoffdaten sind in Tab. 9.2 und 9.3 zu finden.

9.2 Ternäre Gemische: Meß- und Rechendaten

In diesem Kapitel sind die Meß- und Rechenergebnisse der ternären Gemische enthalten, die im Text nicht im einzelnen diskutiert wurden. Die nach dem erweiterten Porenladungsmodell berechneten Verläufe der Rückhalte wurden mit den gleichen Anpassungswerten bestimmt, die bereits für die Berechnungen der Diagramme in Kapitel 5 verwendet wurden.

Die Untersuchungen für das Gemisch $\text{MgCl}_2/\text{MgSO}_4$ wurden nachträglich mit der gleichen Membran wie zuvor durchgeführt. Wie sich bereits in Kapitel 5 bei den Versuchen an der Kombinationsanlage gezeigt hatte, war der Rückhalt der Membran gegenüber ihrem ursprünglichen Rückhalt um 15 - 20% gesunken. Es wurden daher für diese Gemische die korrigierten Rückhaltewerte mit in das Diagramm übernommen, um neben den qualitativen auch die quantitativen Übereinstimmungen zwischen Modell und Berechnung darzustellen.

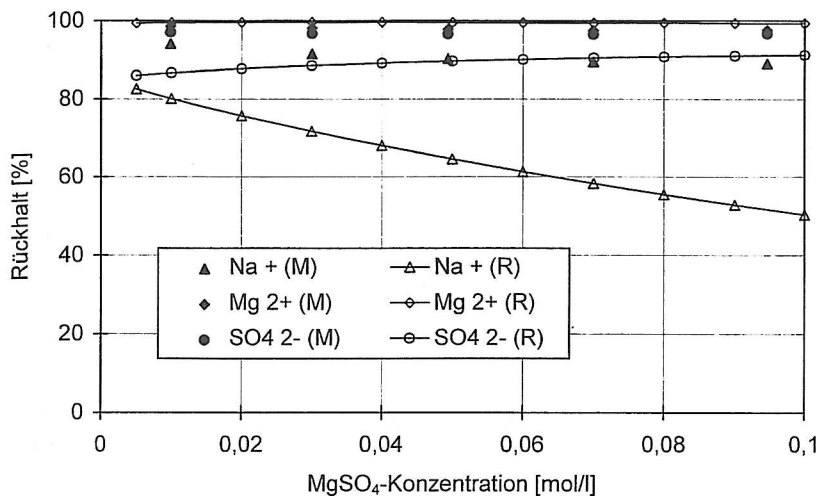


Abb. 9.2: Rückhalte der Ionen im ternären System $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4$ bei 20 bar, Messung (M) und Rechnung (R)

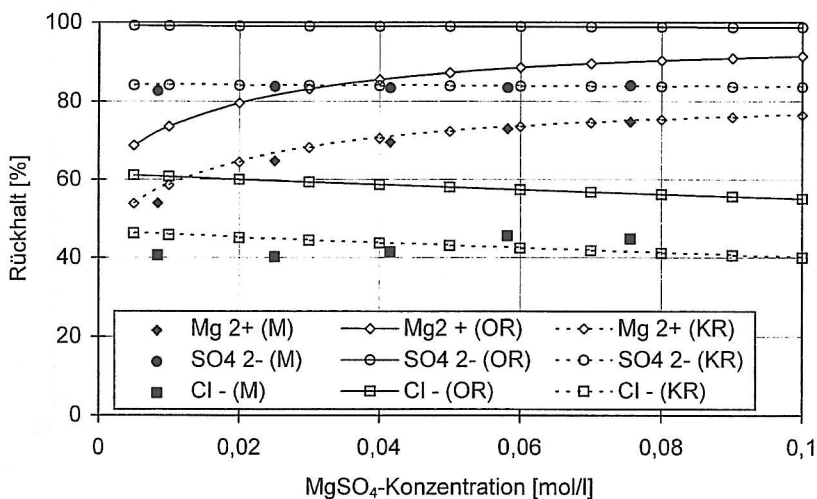


Abb. 9.3: Rückhalte der Ionen im ternären System $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{MgSO}_4$ bei 20 bar, Messung (M), originale Rechnung (OR) und korrigierte Rechnung (KR)

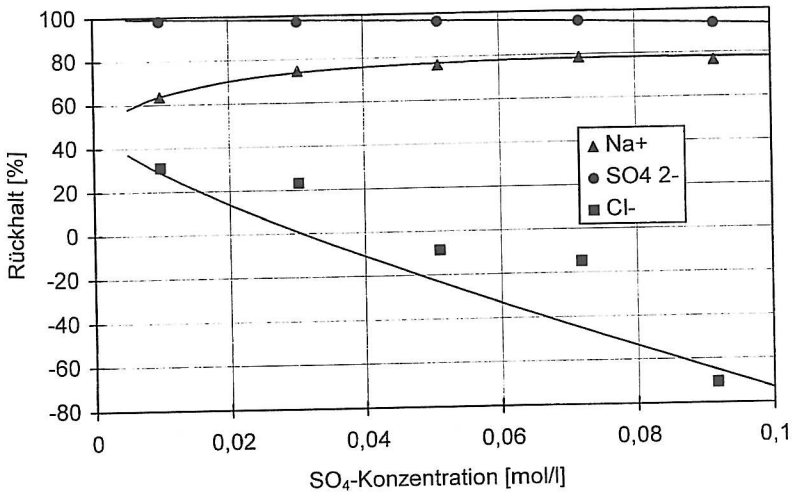


Abb. 9.4: Rückhalte der Ionen im ternären System $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$ bei 10 bar

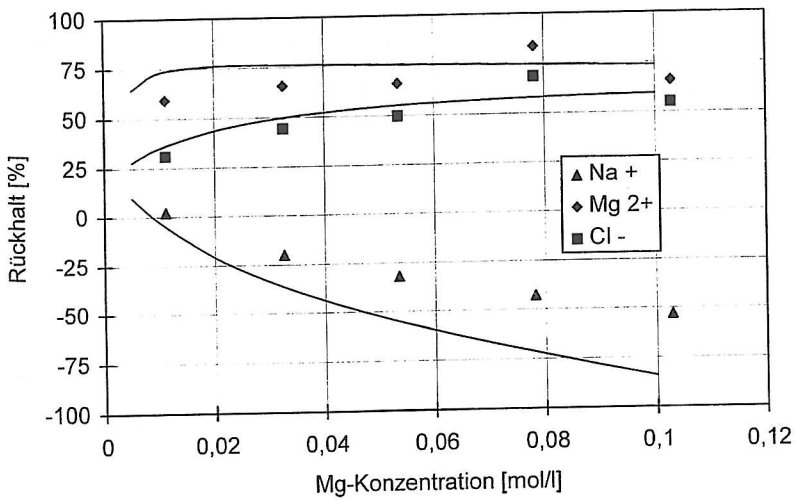


Abb. 9.5: Rückhalte der Ionen im ternären System $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ bei 10 bar

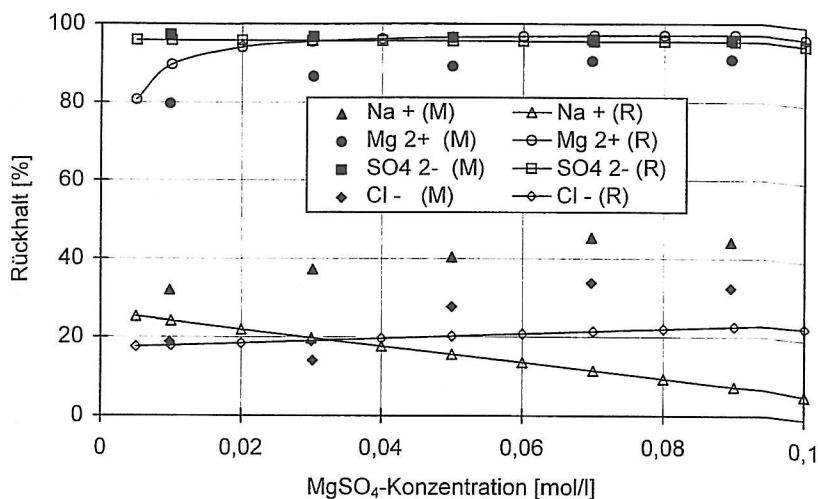


Abb. 9.6: Rückhalte der Ionen im ternären System $H_2O-NaCl-MgSO_4$ bei 10 bar, Messung (M) und Rechnung (R)

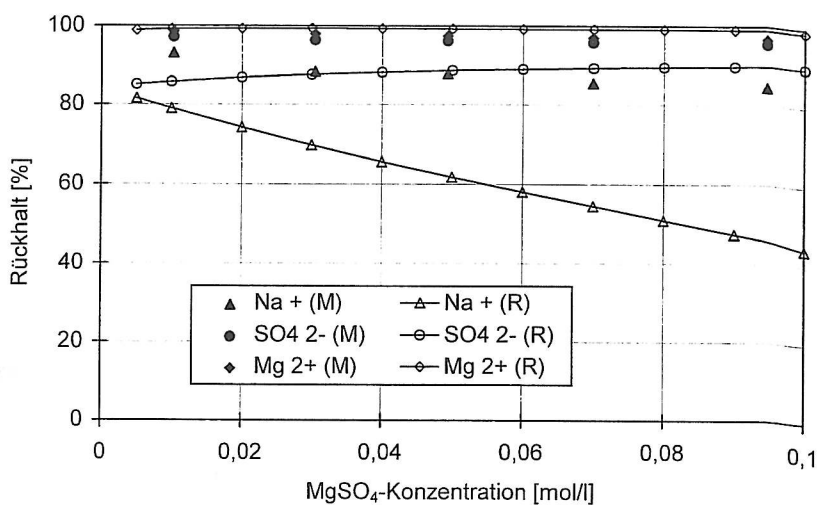


Abb. 9.7: Rückhalte der Ionen im ternären System $H_2O-Na_2SO_4-MgSO_4$ bei 10 bar, Messung (M) und Rechnung (R)

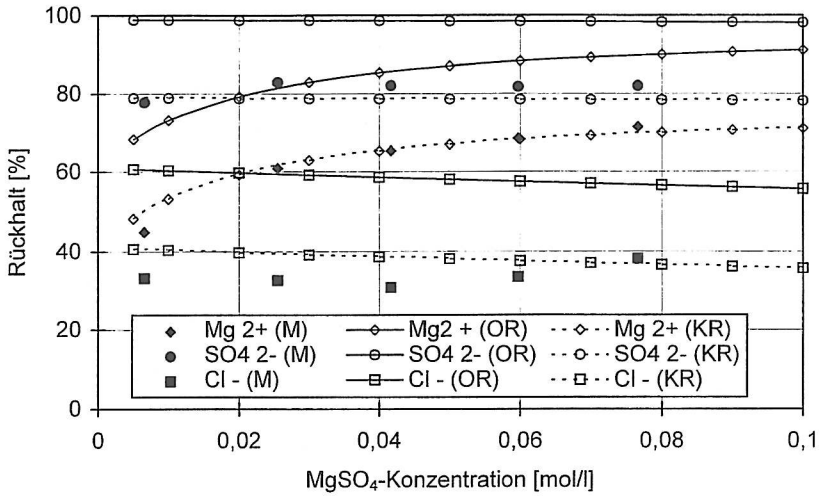


Abb. 9.8: Rückhalte der Ionen im ternären System $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{MgSO}_4$ bei 10 bar, Messung (M), originale Rechnung (OR) und korrigierte Rechnung (KR)

Lebenslauf

Name: Achim Hoffmann

Geburtsdatum und -ort: 10. April 1969, Oberhausen/Rhld.

Familienstand: ledig

Schul Ausbildung:
1975 - 1979 Grundschule, Mülheim a.d. Ruhr
1979 - 1988 Gymnasium, Mülheim a.d. Ruhr

Grundwehrdienst:
7/88 - 9/89 Nienburg a.d. Weser

Studium:
10/89 - 11/93 Universität Karlsruhe
Fachrichtung Chemieingenieurwesen
9/91 Vordiplom
11/93 Diplom
Diplomarbeit: „Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur selektiven Kontakt Trocknung mittels Membranen“

Berufstätigkeit:
12/93 - 7/97 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik e.V. in Oberhausen
9/97 - 6/99 MBA - J.L. Kellogg Graduate School of Management
Northwestern University, Evanston, IL, USA

Oberhausen, im Juli 1997

Bei der Aufbereitung von Elektrolytlösungen mittels Nanofiltration werden mehrwertige Ionen selektiv von der Membran zurückgehalten. Dieser Effekt läßt sich zur Abscheidung von schwerlöslichen Salzen, wie z.B. Härtebildnern, aus wäßrigen Lösungen nutzen. Die für die Trennwirkung verantwortlichen Wechselwirkungen zwischen den Ionen und der geladenen Membranoberfläche werden theoretisch betrachtet und das neu entwickelte Modell anhand von Technikumsuntersuchungen überprüft. Durch die Kombination der Nanofiltration mit einem Kristallisationsprozeß wird gezeigt, daß eine Abtrennung von schwerlöslichen Salzen in kristalliner Form - ohne den Einsatz thermischer Energie oder chemischer Zusatzstoffe - möglich ist.

UMSICHT ist in verschiedenen Arbeitsgebieten der Umwelt-, Sicherheits-, Prozeß- und Energietechnik tätig. Das technisch-wissenschaftliche Institut versteht sich als Schnittstelle zwischen universitärer Forschung und industrieller Praxis. Seine Aufgabe ist die Unterstützung von kleinen und mittleren Betrieben sowie Großunternehmen bei der Entwicklung und Optimierung von technischen Verfahren. Neue, zukunftsweisende Erkenntnisse werden in marktfähige Produkte und Technologien, die zugleich wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft sind, übertragen.