

Thomas Koch ¹, Volker Preuß ², Roland Koch ³

1 koch.t@tu-cottbus.de
2 volker.preuss@tu-cottbus.de
3 wassertechnik@tu-cottbus.de

Problemstellung

Eine **Einleitung von Sumpfungswässern des Tagebaubetriebes im Lausitzer Revier direkt in die Vorflut** ist erst nach der Behandlung der Grubenwässer in **Grubenwasserreinigungsanlagen (GWRA vgl. Abb. 1)** statthaft. Durch Zugabe von Kalk können **pH-neutrale Verhältnisse und Eisenkonzentrationen kleiner 3 mg/L** gesichert werden. Die **Sulfatkonzentrationen** verbleiben aber in einem Bereich zwischen **200 und 2.000 mg/L**. Die Einleitung von Bergbauwässern aus dem aktiven Bergbau sowie aus den entstehenden Tagebauseen der Lausitz verursacht insbesondere in der Spree eine signifikante Steigerung der Sulfatkonzentration.

Material & Methoden

Das **Membranscreening** erfolgte in **2 Phasen**, wobei in **Phase 1** mit einer Leihanlage der Fa. OSMO Membrane Systems GmbH Typ Memcell gearbeitet wurde.

Die Fortführung der Versuche in **Phase 2** (Projektbeginn) erfolgte in einer Laborscreeninganlage, die mit der Fa. SIMA-tec GmbH konzipiert wurde. Herzstück der Anlage ist die von SIMA-tec GmbH entwickelte Membrantestzelle (vgl. Abb. 2). Untersuchungen am Fachgebiet Dynamik und Betrieb technischer Anlagen (dbta) der TU-Berlin zeigen, dass im Hinblick auf die Übertragbarkeit der Screeningergebnisse (Hydraulik, Stofftransport) auf ein handelsübliches Wickelmodul (scale-up) im Vergleich zu anderen Testzellen die besten Ergebnisse erzielt werden konnten.

In Abb. 2 sind die wesentlichen Elemente der Anlage dargestellt. Die Anlage verfügt über eine 84 cm² große Membranfläche. Die Druck-, Temperatur- und Strömungsverhältnisse können variiert werden. Bei allen Versuchen werden Permeat und Retentat in die Vorlage zurückgeführt, um eine zeitliche Veränderung der Feedkonzentration zu vermeiden.

Im Membranscreening wurden neun Nanofiltrationsmembranen (vgl. Tab. 1) eingesetzt. Im Ergebnis der Voruntersuchungen wurden zwei Membranen für weitere, detaillierte Untersuchungen ausgewählt, in denen der Transmembrandruck zwischen 10 und 30 bar und die Temperatur zwischen 5 und 40 °C variiert wurden. Für die Durchführung des Membranscreenings wurden Wässer verwendet, die noch keine Gipsättigung aufwiesen.

Das Membranscreening wurde mit Prozesswasser der GWRA Lichterfeld durchgeführt. Für alle nachfolgenden Arbeiten kam Wasser der GWRA Tzschelln zum Einsatz. Um ähnliche Verhältnisse für das Membranscreenings zu erreichen, wurde das Wasser aus der GWR Tzschelln für die Fortführung der Screening-Tests verdünnt. Bei den Langzeitversuchen wurde das Originalwasser verwendet. Charakteristische Beschaffenheitsparameter zeigt Tab. 2.

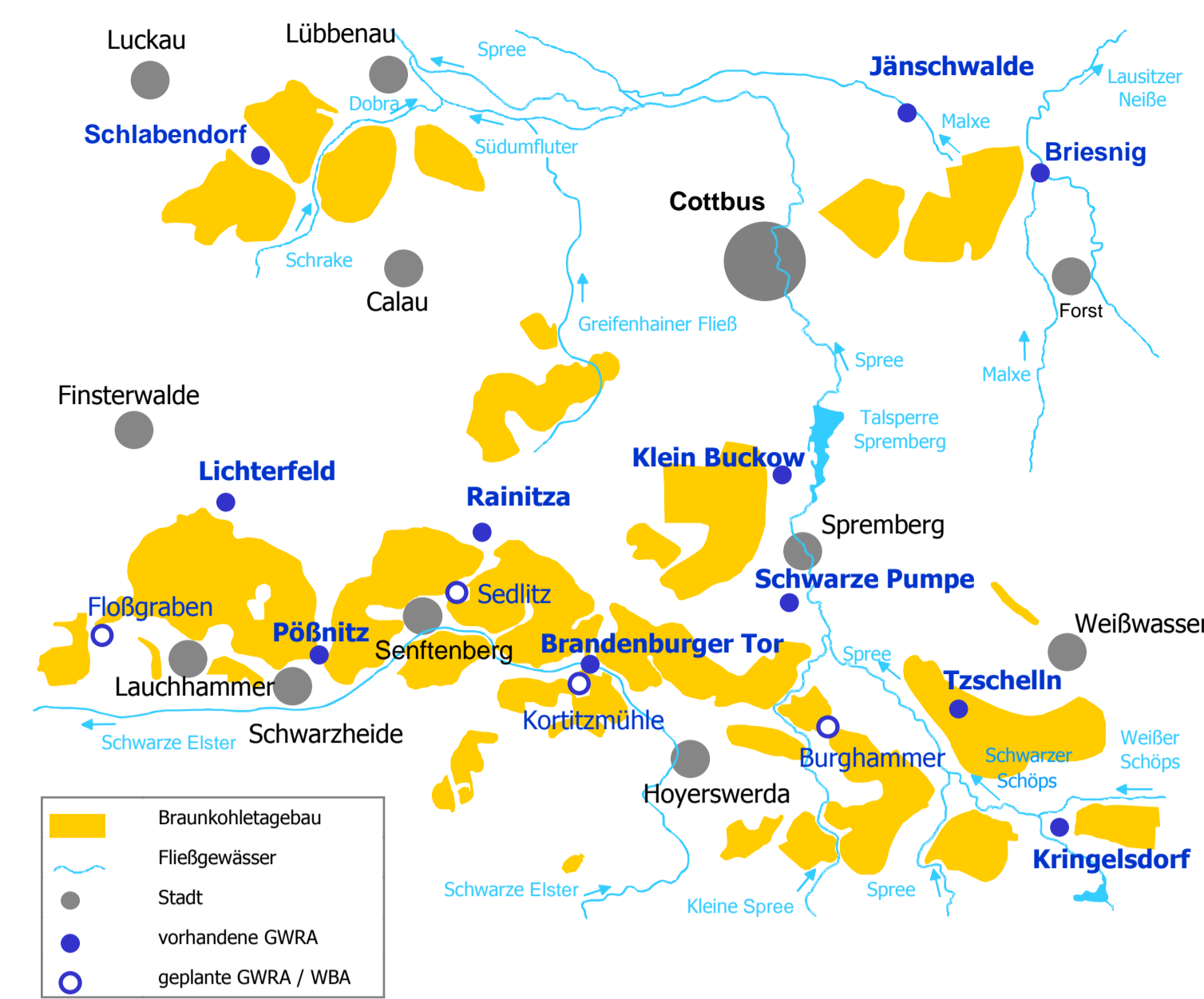


Abb.: 1 Grubenwasserreinigungsanlagen des Lausitzer Braunkohlereviere

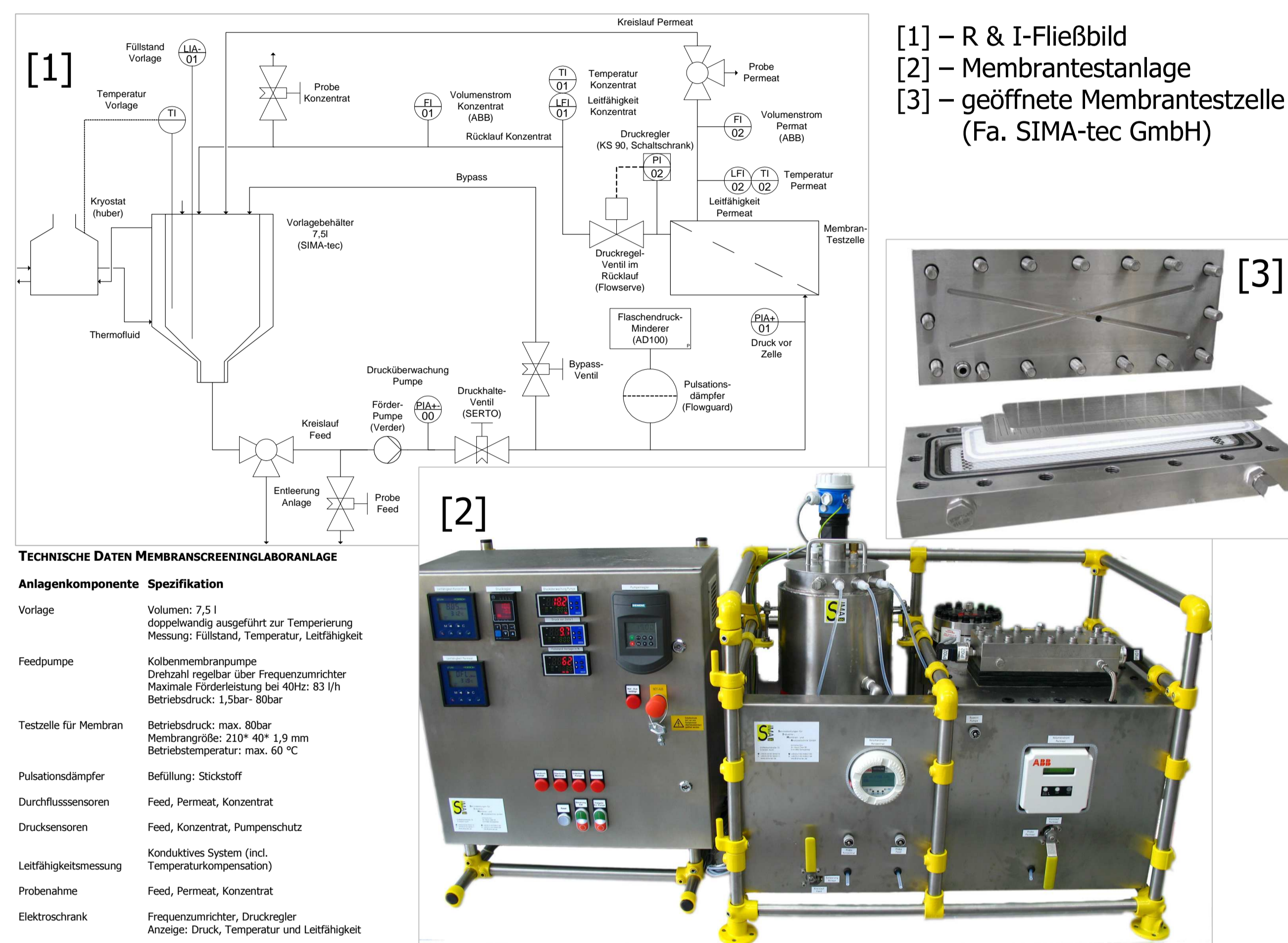


Abb.: 2 Experimentelle Anordnung der Membranscreeninguntersuchungen

Tab. 1 Untersuchte Membranen

| HERSTELLER | MEMBRAN |
|-----------------------|---------|
| Dow Filmtec | NF 90 |
| Dow Filmtec | NF 270 |
| Sepro | NF 2 |
| Sepro | NF 3 |
| Sepro | NF 20 |
| Trisep | TS 80 |
| Desal | 5 DK |
| Koch Membrane Systems | SR 2 |
| Koch Membrane Systems | SR 3 |

Tab. 2 Charakt. Beschaffenheitsmerkmale verw. Rohwässer

| PARAMETER | | GWRA | |
|-----------------------|----------|-------------|-----------|
| | | LICHTERFELD | TZSCHELLN |
| Elektr. Leitfähigkeit | [µS/cm] | 1.236 | 2.570 |
| pH | [-] | 7,54 | 7,83 |
| K _{SO4,3} | [mmol/L] | 0,65 | 2,94 |
| Fe _{ges} | [mg/L] | 0,13 | <0,1 |
| Mn | [mg/L] | <0,05 | 1,44 |
| Ca | [mg/L] | 134,2 | 555,4 |
| Mg | [mg/L] | 21,7 | 101,8 |
| Cl | [mg/L] | 71,2 | 21,6 |
| SO ₄ | [mg/L] | 570 | 1.943 |
| TOC | [mg/L] | 6,9 | 9,3 |

Ergebnisse

→ Membranscreening (vgl. Abb. 3).

Der Sulfatrückhalt aller untersuchten Membranen variierten zwischen 95 - 99 %. Hinsichtlich der Filtratleistung wurden wesentliche Unterschiede ermittelt. Bei den Vorversuchen (Phase 1) erreichten die Membranen NF 270 und NF 90 von Dow filmtec die größten Filtratleistungen. Diese wurden beim nachfolgenden Test auf der Anlage LSta80 (Phase 2) als Referenz genutzt und mit den Membranen SR 2 und SR 3 von Koch verglichen. Für den Sulfatrückhalt wurden nur marginale Unterschiede zwischen 97 - 99 % ermittelt werden, jedoch erreichte die SR 2 einen deutlich höheren Flux als die NF 270.

Von den 9 untersuchten Membranen haben sich die SR 2 (Fa. Koch) und die NF 270 Fa. (Dow filmtec) als am leistungsfähigsten zur Sulfatabreinigung erwiesen. → vertiefende Untersuchungen zur Prozessoptimierung wurden mit diesen beiden Membranen durchgeführt

→ Versuche zur Prozessoptimierung (vgl. Abb. 4)

Mit Erhöhung der Temperatur und der damit einher gehenden Verringerung der Viskosität ist erwartungsgemäß eine Steigerung der Filtratleistung erzielt worden. Ein signifikanten Änderungen des Sulfatrückhaltes bei Veränderung der Medientemperatur wurde nicht beobachtet. Die Variation des Transmembrandruckes von 10 auf 20 bar führt bei beiden Membranen zu einer Steigerung des Fluxes, um mehr als 70 %. Bei einer Steigerung auf 30 bar schwächt sich die Zunahme der Filtratleistung bei der NF 270 deutlich ab und bei der SR 2 führt sie sogar zu einer Abnahme - Ursachen für dieses Verhalten werden in der Zunahme der Konzentrationsübersättigung auf der Membran bei Steigerung der Triebkraft gesehen, wodurch es vermutlich zu einer ersten Deckschichtbildung (Scaling) kommt (Trennschärfe bleibt konstant). Bei den beiden unteren Druckniveaus wie auch den untersuchten Temperaturniveaus erzielt die SR 2 die höheren Filtratleistungen. Bei 30 bar erreichen beide Membranen einen ähnlich großen Flux.

→ Langzeitversuche – erste Ergebnisse (vgl. Abb. 5)

Auf Grund der zu erwartenden Scaling-Effekte sind wirksame Gegenmaßnahmen zu untersuchen. Die Ausnutzung von metastabilen Zuständen, d.h. das gezielte Erzeugen von temporär übersättigten Lösungen, ist eine Entwicklung der Kristallisationstechnik. Den Scalingeffekten kann durch die Zugabe von Seeding-Kristallen (Verhinderung der Primärkristallisation zugunsten des Kristallwachstums) begegnet werden. Durch die Kombination der Nanofiltration mit einem Kristallisationsprozess ist eine Abtrennung von schwerlöslichen Salzen in kristalliner Form ohne den Einsatz thermischer Energie möglich.

Das externe Seeding, wie es u.a. in der Rauchgaswäsche eingesetzt wird, bei dem die Übersättigung der Lösung in einem Kristaller abgebaut und der Ablauf des Kristallers nach Reinigung/Aufbereitung in den Vorlagetank zurückgeführt wird, erweist sich gegenüber den bekannten Verfahren des internen Seeding, als deutlich überlegen. Das externe Seeding ermöglicht somit die Feststoffabscheidung in einem Kombinationsprozess.

Im Rahmen der Untersuchungen ist die Wechselwirkung des Übersättigungsgrades mit der der Kristallisation vorausgehenden Induktionsperiode zu ermitteln. Daraus ergibt sich die Auslegung der räumlichen und zeitlichen Kopplung der Membranfiltration mit der Kristallisation.

Abb. 5 zeigt erste Ergebnisse, bei denen ein Kristaller in die Laborscreeninganlage integriert wurde. Die Untersuchungen (Spacer 44 mil, T=20°C, p=10bar) wurden mit der SR2 der Fa. Koch für verschiedene Überströmgeschwindigkeiten (Q=10-80 l/h) durchgeführt. Im Ergebnis zeigt sich deutlich, dass die optimale Überströmgeschwindigkeit bei Q=40l/h (SO₄-Rückhalt ca. 88%) liegt und in der untersuchten Anlagenkonfiguration keinen wesentlichen Einfluss auf den Permeatflux jedoch auf den Sulfatrückhalt hat. Weitere Untersuchungen werden auf der Grundlage dieser Ergebnisse durchgeführt.

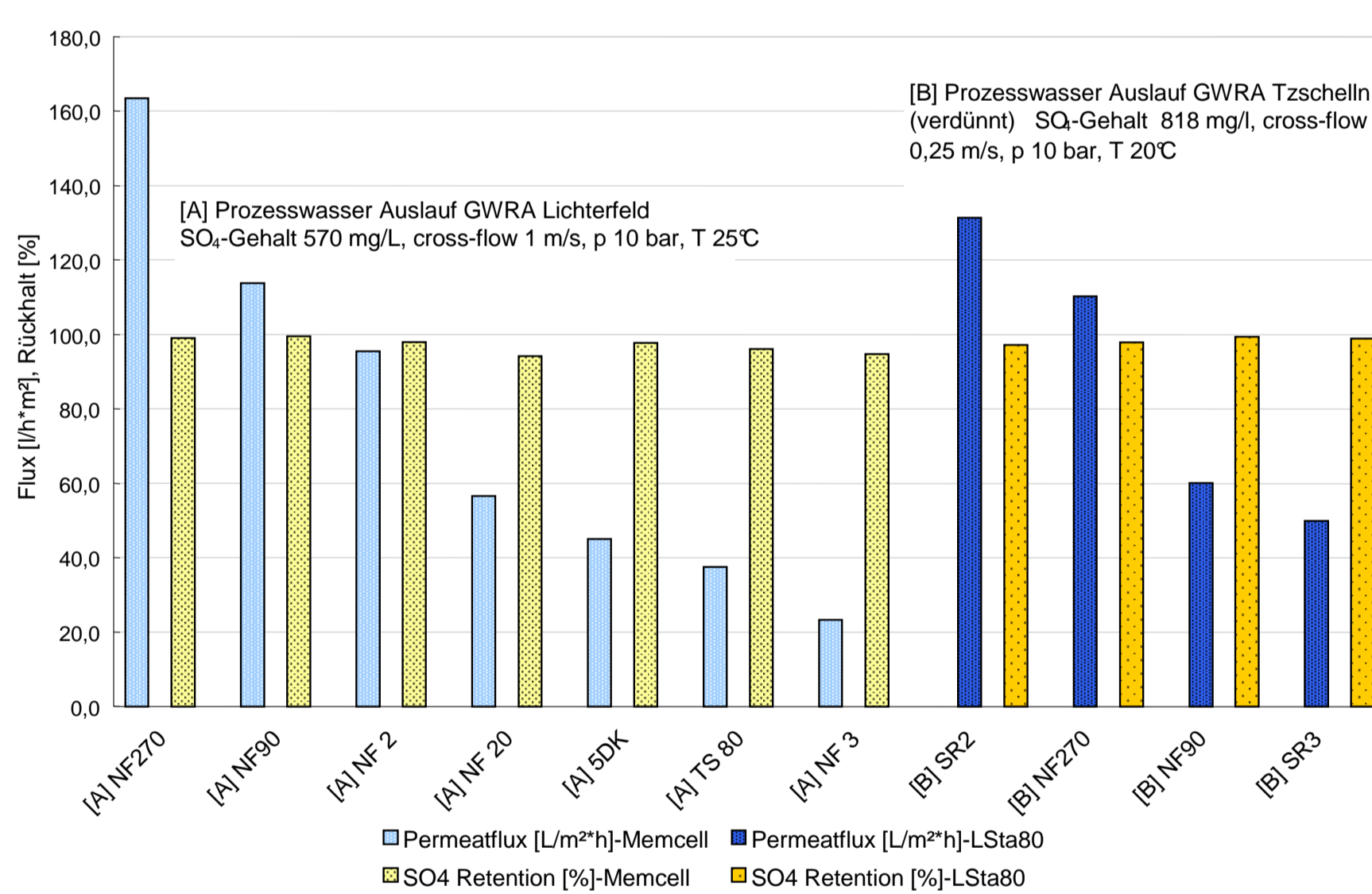


Abb.: 3 Vergleich von Permeatflux und Sulfatrückhalt der untersuchten Membranen

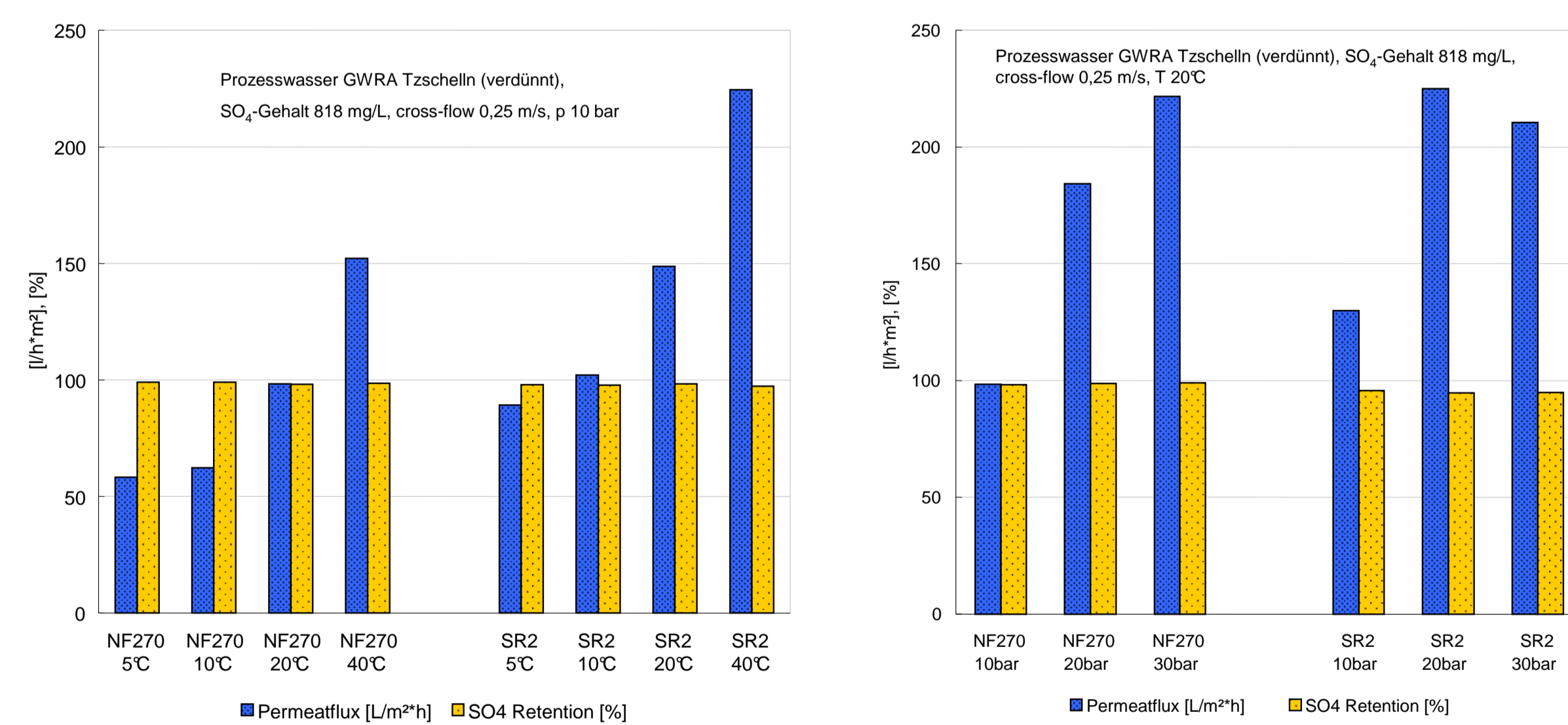


Abb.: 4 Permeatflux und Sulfatrückhalt Membranen NF 270 und SR2 - Variation Temperatur / Druck

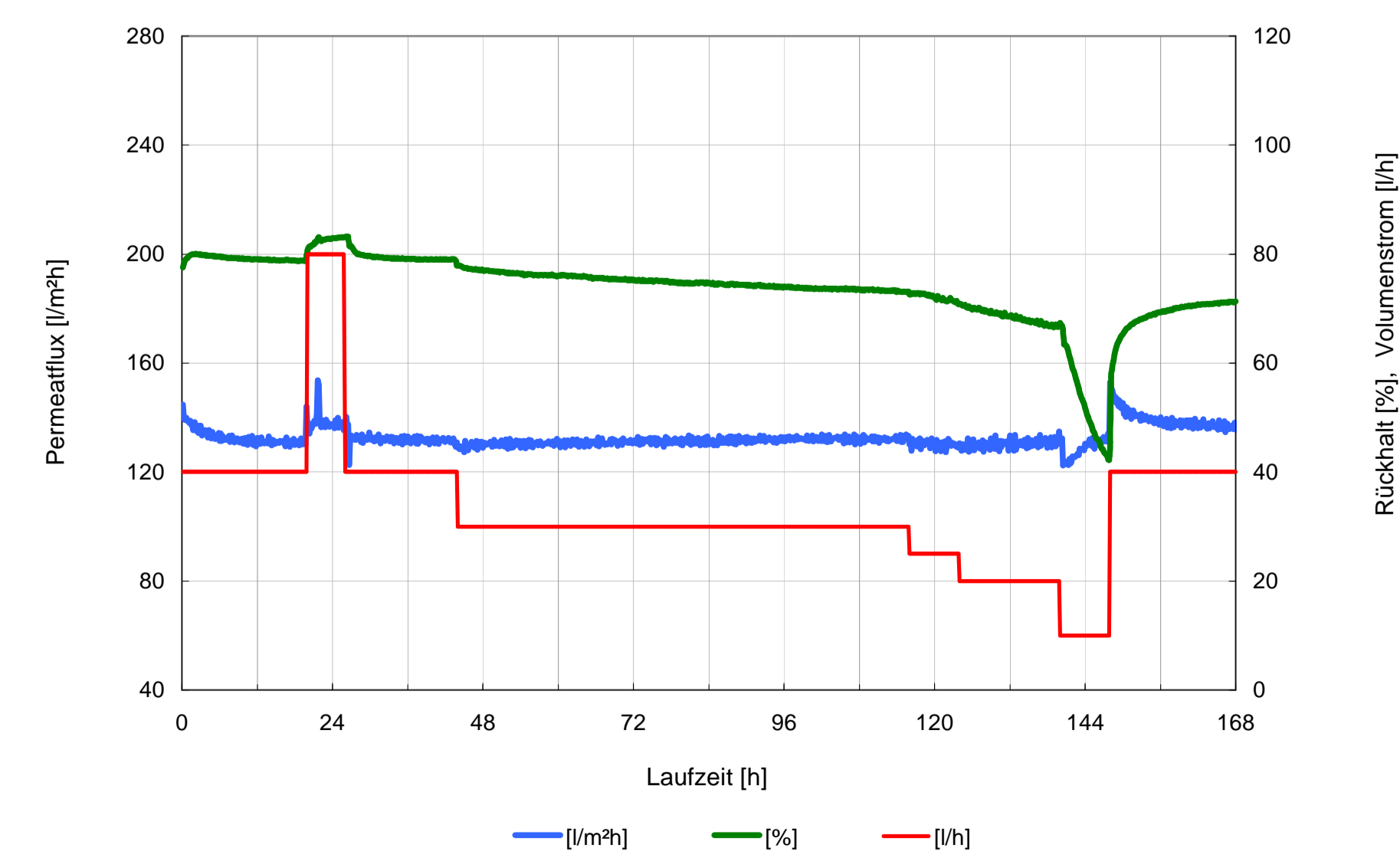


Abb.: 5 SR2 - Permeatflux u. Rückhalt in Abhängigkeit der Überströmgeschwindigkeit