

Weitergehende Grubenwasserreinigung – Sulfatentfernung mittels Nanofiltration

Volker Preuß¹, Thomas Koch¹, Ralph Schöpke¹, Roland Koch¹ & Wolfgang Rolland²

¹Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Siemens-Halske-Ring 8, 03046 Cottbus,
Email: volker.preuss@tu-cottbus.de

²Vattenfall Europe Mining AG, Vom-Stein-Straße 39, 03050 Cottbus

Die übliche Behandlung von Grubenwässern zielt auf die Einstellung pH-neutraler Verhältnisse sowie die Entfernung von Eisen ab. Im Rahmen eines Forschungsprojektes wird die Anwendbarkeit der Nanofiltration zur Abreinigung von Sulfat als weitere Prozessstufe geprüft. Erste Ergebnisse werden in diesem Beitrag vorgestellt.

The usual treatment of pit water leads to neutral pH-values and the removal of iron. A research project has been started to test the possibility of sulphate reduction by using nanofiltration as an additional treatment step. First results are shown in this article.

1 Einleitung

Die Gewinnung von Braunkohle im Lausitzer Revier erfolgt im Tagebaubetrieb. Dafür ist die Absenkung des Grundwasserspiegels unterhalb des Flöznieaus erforderlich. Um eine Einleitung der Sumpfungswässer direkt in die Vorflut vornehmen zu können, werden die Sumpfungswässer in Grubenwasserreinigungsanlagen (GWRA) behandelt. Diese sind somit fester Bestandteil der bergbaulichen Aktivitäten. Zur Fortführung der aktiven Tagebaue und des Sanierungsbergbaus werden vorhandene GWRA ertüchtigt und weitere GWRA bzw. Wasserbehandlungsanlagen (WBA) gebaut.

Bei der klassischen Grubenwasserreinigung erfolgt durch Zugabe von Kalk die Einstellung pH-neutraler Verhältnisse und simultan die Fällung von Eisenoxidhydrat, so dass Eisenkonzentrationen im Ablauf der GWRA´s kleiner 3 mg/L gesichert werden können. Sind als Folge der geologischen Verhältnisse des Tagebaufeldes sowie der Gewinnungstechnologie erhöhte Sulfatkonzentrationen im Grubenwasser zu besorgen, kann mit der konventionellen Grubenwasserreinigung praktisch keine Sulfatabreinigung erzielt werden.

Bezüglich der Sulfateinträge in die Vorflut stellen einige GWRA´s erhebliche Punktquellen dar. Diese Wässer weisen Sulfatkonzentrationen bis zu 2000 mg/L auf und erreichen die Sättigungskonzentration für Gips. Insbesondere für die Spree besteht in Folge des Nutzungsdrucks unterliegender Wasserbedarfsträger ein großes Interesse, die Sulfatkonzentrationen in der Spree

zukünftig nicht weiter zu erhöhen bzw. diese zu senken.

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wird gegenwärtig am Lehrstuhl Wassertechnik & Siedlungswasserbau der BTU Cottbus mit Laboruntersuchungen geprüft, unter welchen verfahrenstechnischen Randbedingungen eine selektive Abreinigung von Sulfat aus neutralisierten Grubenwässern mit den Möglichkeiten der Nanofiltration erreicht werden kann.

2 Grundlagen

2.1 Druckgetriebene Membranfiltration

Druckgetriebene Membranfiltrationsverfahren stellen im Hinblick auf eine selektive Abreinigung verschiedenster Inhaltsstoffe u. a. aus Prozesswässern etablierte Verfahren dar. Mit Porenradien um 1 nm nehmen Nanofiltrationsmembranen (NF) eine Sonderstellung ein. Sie können weder eindeutig zu den Porenmembranen (Ultrafiltration-UF) noch zu den dichten Lösungs-Diffusions-Membranen (Umkehrosiose-RO) zugeordnet werden (MELIN & RAUTENBACHER 2004).

Die Nanofiltration ermöglicht ein Abtrennen großer Moleküle ohne eine vollständige Entsalzung des Wassers. Durch eine negative Oberflächenladung der NF-Membranen erfolgt neben dem Rückhalt von Wasserinhaltsstoffen aufgrund der Porengröße auch ein Rückhalt aufgrund der Ladung, welcher besonders bei mehrfach gelade-

nen Ionen wirksam ist (WENDLER 2003). Anwendungsgebiete der Nanofiltration in der Wasseraufbereitung sind deshalb, neben der Entfernung von organischen Inhaltsstoffen, die Teilenthärtung sowie die Entfernung von Nitrat- oder Sulfationen (Gehlert et al. 2004). Der Rückhalt von Sulfationen erfolgt dabei mit über 90 % nahezu vollständig.

Neben naturgemäß auftretenden Druckverlusten können auch Leistungsminderungen der Membranfiltration durch Konzentrationspolarisation und Deckschichtbildung (Fouling) verursacht werden. Infolge des selektiven Rückhalts von Inhaltsstoffen nimmt deren Konzentration auf der Membranoberfläche zu und bewirkt einen Konzentrationsgradienten senkrecht zu dieser. Durch diese Konzentrationsüberhöhung steigt der transmembrane Fluss dieser Komponente an und verschlechtert somit die Trennung. Die als

Fouling bezeichneten Prozesse können unterteilt werden in die Anlagerung schwerlöslicher Salze (Scaling), die Ausbildung von Biofilmen (Biofouling), die Anlagerung organischer Komponenten (organisches Fouling) und die Deckschichtbildung aus Kolloiden. Das Auftreten dieser Effekte ist von der Beschaffenheit des Rohwassers (Feed), dem Membranmaterial und der Prozessführung abhängig (MELIN, T., RAUTENBACH, R. (2004)).

Durch HARRIES, R.C. (1985) wurden Untersuchungen zur Verminderung der Salzkonzentration bei Bergbauwässern mittels Membranverfahren durchgeführt. Bei dem so genannten „Seeded Reverse Osmosis“ (SRO)-Verfahren kamen RO-Rohrmodule zur Reinigung von nahezu gipsgesättigten Wässern zum Einsatz. Dabei erfolgte der Abbau der während der Membranfiltration erzeugten Übersättigung durch Kristallisation im

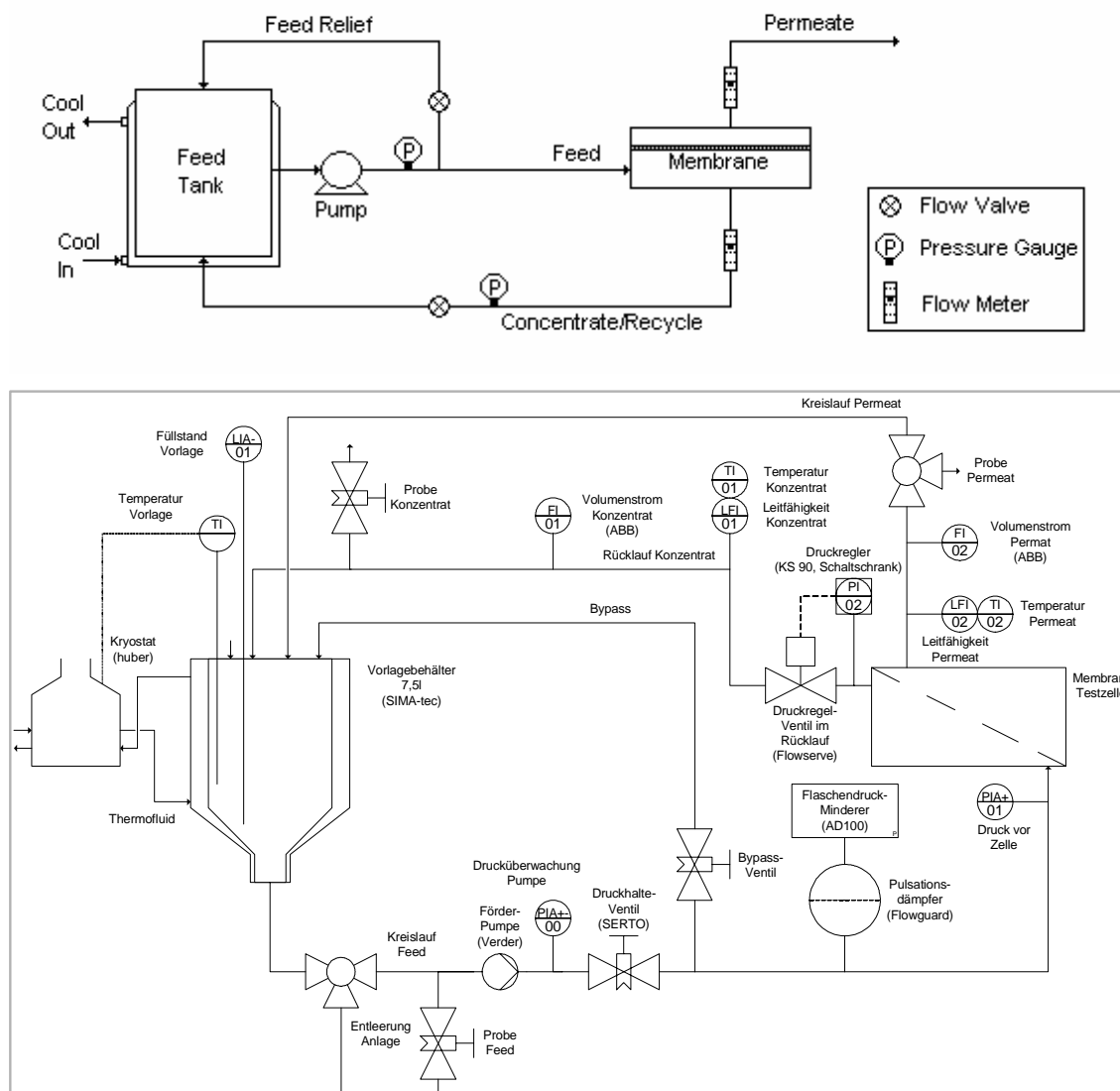


Abb. 1: Fließschemata der Anlagen Memcell (oben) und LSta80 (unten).

Kreislaufstrom der Membrananlage (internes seeding). Bei einer Aufbereitungskapazität von 5 m³/d wurde im Rahmen dieser Untersuchungen eine stabile Prozessführung über 5.000 Stunden nachgewiesen. Eine Betrachtung der energetischen Verhältnisse, und damit der Verfahrenskosten, wurde jedoch nicht dokumentiert.

Technische Verbesserungen bei Membrananlagen trugen in den vergangenen Jahren zu betrieblichen und kostenseitigen Vorteilen dieser Aufbereitungsverfahren bei. Im Bereich der Umkehrosmose (RO), welche als die energetisch aufwendigste Form der Membranfiltration gilt, konnte in den vergangenen 20 Jahren der spezifische Energiebedarf um ca. 60% gesenkt werden (MELIN *et al.* 2005, MELIN T., PINNEKAMP J., DOHMANN M. (2005)).

2.2 Kristallisation

Auf Grund der zu erwartenden Scaling-Effekte sind wirksame Gegenmaßnahmen zu untersuchen. Ihnen kann durch die Zugabe von Seeding-Kristallen begegnet werden. Eine denkbare Variante des Seedings in Kombination mit einem Membranverfahren ist die Aufteilung der Membranfiltration und des Seeding-Prozesses in zwei räumlich getrennte Schritte. Dabei soll die nahezu gesättigte Lösung (Prozesswasser der GWRA) durch die Membranfiltration übersättigt 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 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 (KÜMMEL *et al.* 1999).

3 Material und Methoden

3.1 Versuchsanlagen

Auf Grund der relativ kurzen Projektlaufzeit wurden die ersten Untersuchungen zum Membranscreening mit einer Leihanlage der Fa. OSMO Membrane Systems GmbH Typ Memcell begonnen. Seit Anschaffung der Laboranlage LSta80 der Fa. SIMA-tec GmbH werden alle weiteren Untersuchungen auf dieser Anlage ge-

Tab. 1: Verwendete Membransamples.

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

fahren. Die Möglichkeiten einer automatischen Regelung und einer umfangreichen Messwertfassung, welche die LSta80 bietet, sind Voraussetzungen für die Durchführung von Langzeitversuchen. In Abbildung 1 sind die wesentlichen Elemente beider Anlagen dargestellt. Beide Anlagen weisen mit 80 cm² bzw. 84 cm² Membranfläche ähnliche Testzellen auf, die im cross-flow betrieben werden. Die Druck-, Temperatur- und Strömungsverhältnisse können bei beiden Anlagen variiert werden. Bei allen Versuchen wurden Permeat und Retentat in die Vorlage zurückgeführt.

3.2 Membranen

Für die Durchführung der Versuche konnten die in Tabelle 1 aufgelisteten Membranen beschafft werden.

3.3 Rohwässer

Für die Durchführung des Membranscreenings wurden Wässer verwendet, die noch keine Gips-sättigung aufwiesen. Da durch andere Untersuchungen Wasser der GWRA Lichterfeld am Lehrstuhl vorhanden war, wurden mit diesem Wasser die Voruntersuchungen durchgeführt. Für alle nachfolgenden Arbeiten kam Wasser der GWRA Tzschelln zum Einsatz. Um ähnliche Verhältnisse für das Membranscreenings zu erreichen, wurde das Wasser aus Tzschelln für die Fortführung der Screening-Tests verdünnt. Bei den Langzeitversuchen wurde das Originalwasser verwendet. Charakteristische Beschaffenheitsparameter zeigt Tabelle 2.

3.4 Messwerte/Analytik

Zur Beurteilung der Membraneigenschaften wurden bei den Anlagen (Memcell / LSta80) die Prozessvolumenströme (volumetrisch, Rotameter / MID), Druckverhältnisse (Manometer / Druckmessumformer), Medientemperaturen (Pt 100) sowie die Wasserbeschaffenheiten erfasst. Neben

Tab. 2: Charakteristische Beschaffenheitsmerkmale der verwendeten Rohwässer.

Parameter		GWRA Lichterfeld	GWRA Tzschelln
Elektr. Leitfähigkeit	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	1236	2570
pH	[-]	7,54	7,83
$\text{K}_{\text{S4,3}}$	[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	1943
TOC	[mg/L]	6,9	9,3

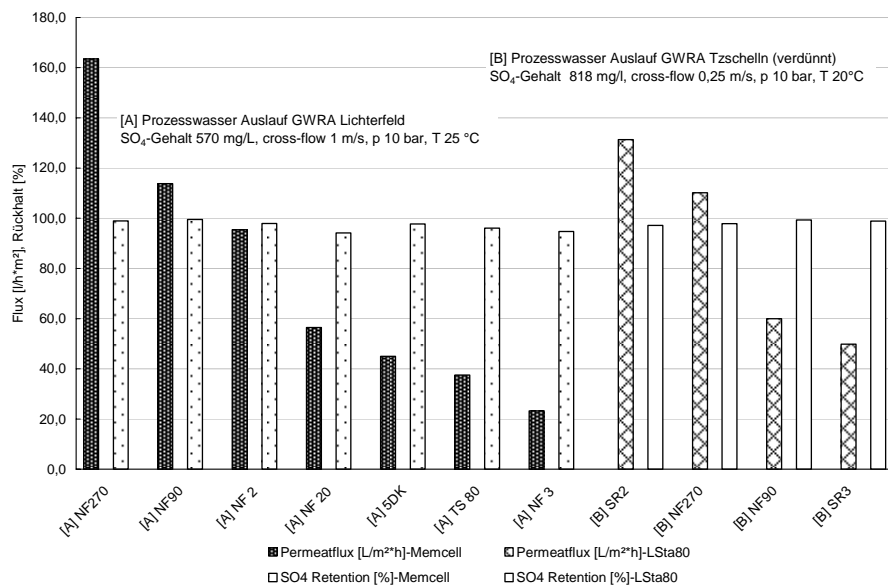


Abb. 2: Vergleich von Permeatflux und Sulfatrückhalt der untersuchten Membranen.

den Vollanalysen der Rohwässer und ausgewählter Permeate beschränkte sich die Routinemessung auf die elektr. Leitfähigkeiten (Leitfähigkeitsmesszelle) sowie die Sulfatkonzentrationen (IC).

4 Versuchsdurchführung

4.1 Membranscreening

Ziel der Untersuchungen bestand in der Ermittlung einer Membran mit sehr hohem Sulfatrückhalt und möglichst großer Filtratleistung (Flux). Alle Membranen wurden vor jedem Versuch mit VE-Wasser gespült und deren Flux unter Normbedingungen mit VE-Wasser ermittelt. Nach dem eigentlichen Screening-Versuch folgte wieder der Test mit VE-Wasser, um die Unversehrtheit der Membran nachzuweisen. Die Screening-Versuche erfolgten bei einem Transmembrandruck von 10 bar. Anlagenbedingt unterschieden sich die cross-flow-Geschwindigkeiten bei den Versuchen mit der Memcell und

der LSta80. Die jeweiligen Parametrierungen sind bei den Ergebnisdarstellungen ausgewiesen.

4.2 Versuche zur Prozessoptimierung

Durch Variation der relevanten Prozessparameter sollen die günstigsten Betriebsbedingungen ermittelt werden. Bisher wurden Versuche bei Variation der Parameter Temperatur und, Druck durchgeführt. Die Untersuchungen zum Einfluss der cross-flow-Geschwindigkeit und der Spacer-Geometrie dauern noch an.

4.3 Langzeitversuche

In Relation zu einer technischen Anwendung erstreckten sich die zuvor erläuterten Versuchsdauern nur über relativ kurze Zeitabschnitte. Mit den beiden besten Membranen des Screenings werden deshalb Langzeitversuche durchgeführt, um die Entwicklung der Membranperformance über die Zeit beurteilen zu können. Im Ergebnis

dieser Versuche wird die am besten geeignete Membran unter den zweckmäßigsten Betriebsbedingungen ermittelt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Membranscreening

Bezüglich des Sulfatrückhaltes wiesen alle untersuchten Membranen ein anforderungsgerechtes Verhalten auf. Die Rückhalte variierten nur gering zwischen 95 und 99 % (siehe Abbildung 2). Dagegen konnten für den Flux erhebliche Unterschiede ermittelt werden. Bei den Vorversuchen mit der Anlage Memcell erreichten die Membranen NF 270 und NF 90 von Dow filmtec die

größten Filtratleistungen. Diese wurden beim nachfolgenden Test auf der Anlage LSta80 als Referenz genutzt und mit den Membranen SR 2 und SR 3 von Koch verglichen. Dabei konnten für den Sulfatrückhalt wieder nur marginale Unterschiede zwischen 97 und 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 von Koch und die NF 270 von Dow filmtec als am leistungsfähigsten zur Sulfatabreinigung unter den gewählten Betriebsbedingungen erwiesen. Mit diesen beiden Membranen wurden alle weiteren Untersuchungen durchgeführt.

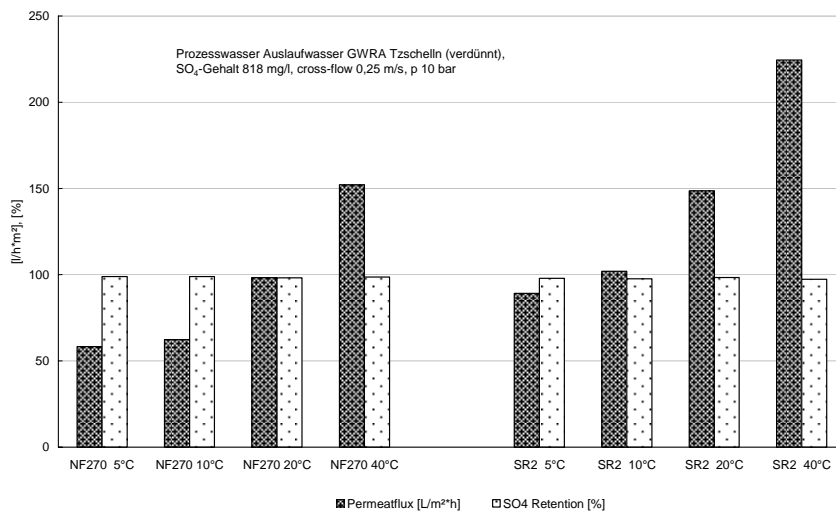


Abb. 3: Vergleich von Permeatflux und Sulfatrückhalt der Membranen NF 270 und SR2 unter Variation der Temperatur.

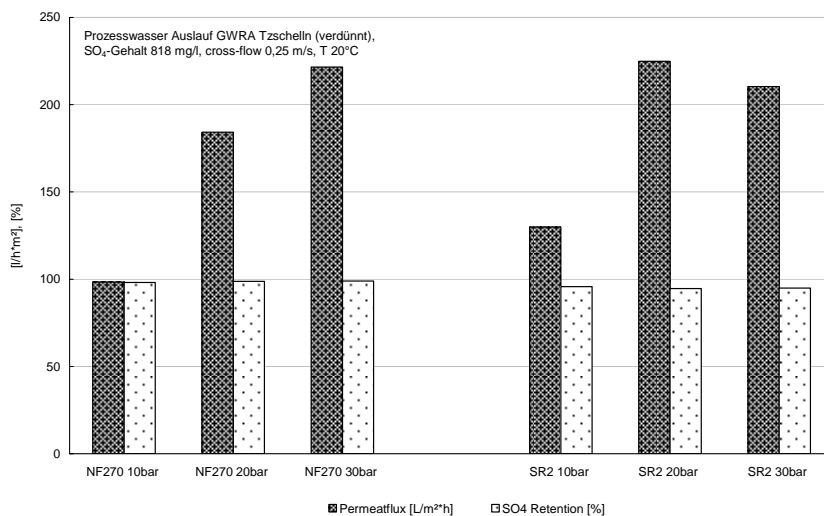


Abb. 4: Vergleich von Permeatflux und Sulfatrückhalt der Membranen NF 270 und SR2 unter Variation des Druckes.

5.2 Versuche zur Prozessoptimierung

Bei Veränderung der Medientemperatur sind bei den beiden Membranen NF 270 und SR 2 keine signifikanten Änderungen des Sulfatrückhaltes zu erkennen. Mit Erhöhung der Temperatur und der damit einher gehenden Verringerung der Viskosität ist erwartungsgemäß eine Steigerung der Filtratleistung erzielt worden. Durchgängig für alle untersuchten Temperaturniveaus erzielt die SR 2 die größeren Filtratleistungen (siehe Abbildung 3). Diese temperaturabhängigen Leistungsunterschiede müssen bei der Auslegung einer technischen Anlage Berücksichtigung finden, so dass im Jahresgang immer die geforderten Permeatvolumenströme erzielt werden können.

Die Steigerung des Transmembrandruckes von 10 auf 20 bar führt bei beiden Membranen zu einer Steigerung des Fluxes um mehr als 70 %. Bei nochmaliger 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 (siehe Abbildung 4). 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. Allerdings haben beide Membranen bei diesen Versuchen ihre

Trennschärfe behalten. Bei den beiden unteren Druckniveaus erzielt die SR 2 die höheren Filtratleistungen. Bei 30 bar erreichen beide Membranen einen ähnlich großen Flux.

5.3 Langzeitversuche

Die ersten Langzeitversuche wurden bei einem Transmembrandruck von 10 bar durchgeführt. Da noch ohne die zweite Prozessstufe zur Kristallisation gearbeitet wurde, sollten so mögliche Scaling-Effekte minimiert werden. Da in den Vorversuchen unter diesen Bedingungen schon relativ hohe Filtratleistungen erzielt werden konnten, ist die Prozessführung bei 10 bar gleichzeitig als Maßnahme zur Minimierung der Betriebskosten zu sehen.

Für die beiden Membranen NF 270 und SR 2 ergab sich bei diesen Versuchen ein unterschiedliches Verhalten. Bei beiden Membranen war eine deutliche Abnahme der sehr hohen Anfangsfiltratleistung festzustellen. Bei der SR 2 wurde nach ca. 120 Versuchsstunden eine stabile Filtratleistung um $95 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ erreicht. Der Rückhalt von Sulfat lag während der gesamten Versuchsdauer stabil um 95 %. Bei der NF 270 deutet sich eine Plateauphase nach etwa 240 Versuchsstunden an. Allerdings weist der Sulfatrückhalt bis zu diesem Zeitpunkt eine stetige Abnahme auf und scheint sich bei 90 % zu stabilisieren.

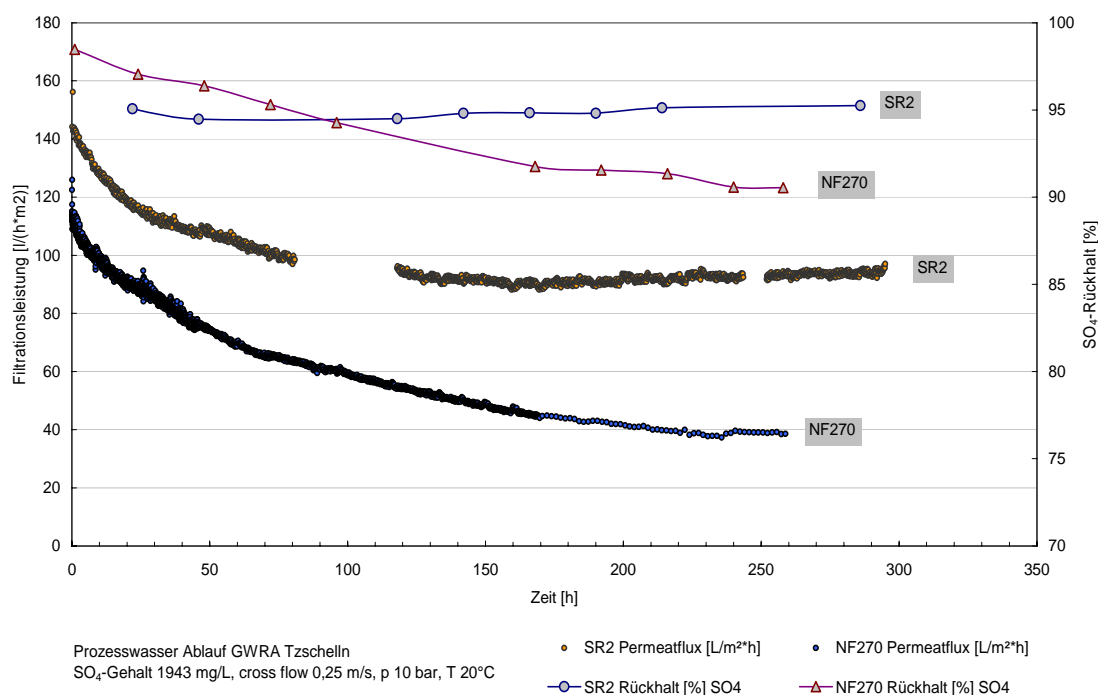


Abb. 5: Vergleich von Permeatflux und Sulfatrückhalt der Membranen NF 270 und SR 2 über die Zeit.

Da das verwendete Wasser der GWRA Tzschelln bereits Gipssättigung aufweist, ist der anfängliche Leistungsrückgang vermutlich durch Scaling verursacht. Die Filtratleistung der SR 2 erreicht in der Plateauphase dennoch größere Werte als in den Screening-Versuchen für die Mehrzahl der untersuchten Membranen erreicht werden konnte. Da im weiteren Projektverlauf die Einbindung des externen Seedings in die Prozessführung erfolgt, wird eine langzeitstabile Betriebsweise mit der Membran SR 2 erwartet.

6 Zusammenfassung

Mit den durchgeführten Untersuchungen konnten die prinzipiellen Eigenschaften von Nanofiltrationsmembranen bei der Sulfatabreinigung von neutralen Grubenwässern bestätigt werden. Der Sulfatrückhalt erreichte bei allen geprüften Membranen über 90 %. Hinsichtlich der Filtratleistungen ergeben sich größere Unterschiede, so dass mit dem Screening besonders geeignete Membranen ausgewählt wurden. Erste Langzeitversuche lassen eine grundsätzliche Machbarkeit erkennen. Mit der zukünftigen Verfahrenserweiterung um eine separate Kristallisationsstufe wird eine weitere Stabilisierung der Prozessführung erwartet.

7 Danksagung

Die Bearbeiter danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die gewährten Fördermittel (FKZ 02WB0868) sowie der Vattenfall Europe Mining AG für die Co-Finanzierung des Forschungsprojektes.

8 Literatur

- GEHLERT G., WIENANDS H. (2005) Einsatz von Membranverfahren in der industriellen Abwasseraufbereitung – Wasserrecycling in der Papierindustrie und der Altölaufbereitung. *Wasser und Abfall* 11/2005, 10-13.
- HARRIES, R.C. (1985): A field trial of seeded reverse osmosis for the desalination of a scaling-type mine water. *Desalination* 56, 1985, pp. 227-236.
- KÜMMEL, R., ROBERT J., HOFFMANN A. (1999): Untersuchungen zur Stofftrennung in Verfahrenskombinationen aus Membrantrennstufe und Kristallisation. AiF-FV-Nr. : 11742, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UM-SICHT, Oberhausen 1998-1999
- MELIN, T., RAUTENBACH, R. (2004): Membranverfahren - Grundlagen der Modul und Anlagenauslegung. 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004.
- MELIN T., PINNEKAMP J., DOHMANN M. (2005): Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung: Perspektiven, Neuentwicklungen und Betriebserfahrungen im In- und Ausland / 6. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik. Aachen, 2005.
- PANGLISCH ST., BRÜGGER A., GIMBEL R., LERCH A. (2004): Entwicklungen im Bereich der Membranfiltration zur Trinkwasserproduktion. *Energie Wasser Praxis* 10/2004, 36-43.
- WENDLER B. (2003): Nanofiltration von Tensidlösungen – Modellierung und experimentelle Analyse. Diss. TU Berlin, Shaker 2003.

