

Verfahrensentwicklung zur Kompostelution: Experimente, Modellierung

**Vom Fachbereich 13 Chemie und Chemietechnik
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften**

-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

**von
Susanne Thiemt
aus Bielefeld**

Paderborn, Mai 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1998 bis Mai 2002 im Fachgebiet Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik der Universität Paderborn angefertigt.

Referent: Prof. Dr. Ing. H.-J. Warnecke

Korreferent: PD Dr. rer. nat. D. Bothe

Tag der Abgabe: 28.05.2002

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2002

Herrn Prof. Dr. H.-J. Warnecke möchte ich danken für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft, sowie für sein großes Vertrauen, das mir eine weitgehend selbständige Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Herrn PD Dr. D. Bothe danke ich für die Übernahme des Korreferats, für die ausgiebigen fachlichen Diskussionen und die intensive Betreuung auf dem Gebiet der mathematischen Modellierung.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Höhl (SULO-Stiftung) und M. Fricke (Fa. Altvater) für die sehr gute konstruktive und zielorientierte Zusammenarbeit und für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei F. Zellerhoff der Fa. Lödige bedanken, der mit sehr viel Kreativität die technische Umsetzung des Verfahrens begleitet hat.

Prof. Dr. C. Schuster danke ich für die Unterstützung bei der Optimierung der Fällung/Flockung.

Meinen Kollegen Markus Voigt, Martin Droll und Dirk Jakobs danke ich für die jahrelange freundschaftliche Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft während der Entstehung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Meinolf Weidenbach danke ich für das Korrekturlesen, seine stete Diskussionsbereitschaft, seine konstruktiven Anregungen und vor allem für die Zerstreuung.

Mein Dank gilt außerdem allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern für das angenehme Arbeitsklima und die kollegiale Zusammenarbeit.

Paderborn, Mai 2002

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	KOMPOST	5
2.1	Fertigkompost.....	5
2.2	Gütesiegel für Substratkompost	7
2.3	Sorption/Desorption in Böden.....	7
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	9
3.1	Membranverfahren.....	9
3.1.1	Druckgetriebene Membranverfahren	9
3.1.2	Stofftransport nach dem Lösungs – Diffusions-Modell.....	11
3.1.3	Stofftransport in Nanofiltrationmembranen.....	16
3.1.4	Transportwiderstände in Umkehrosmosemodulen.....	17
3.2	Kristallisation in Lösung	21
3.2.1	Keimbildung.....	21
3.2.2	Wachstum.....	23
3.3	Mathematisches Modell zur Membranverblockung durch Kristallisation in der Umkehrosmose	24
3.3.1	Mathematisches Modell bei vorgegebenem Permeatfluss	27
3.3.2	Membranverblockung	32
4	VERFAHRESENTWICKLUNG	35
4.1	Analysen der eingesetzten Kompostchargen	37
4.2	Salzgehalt	38
4.3	Mischen des Komposts mit Wasser	39
4.3.1	Laborversuche im Rührkessel	39
4.3.2	Versuche im Pflugscharmischer.....	48
4.4	Entwässerung des Komposts.....	56
4.5	Recycling des Eluats.....	59
4.5.1	Auswahl des Elutionsmittelrecyclingverfahrens.....	59
4.5.2	Vorbehandlung des Eluats	59
4.5.3	Modulanordnung/-schaltung	64
4.5.4	Zusammenfassung.....	67
4.6	Verfahrensschema.....	68

5	VERFAHRENSDURCHFÜHRUNG.....	71
5.1	Analyse der Kompostcharge	71
5.2	Kompostelution	72
5.2.1	Pflugscharmischer	72
5.2.2	Siebbandpresse	75
5.3	Recycling des Eluats.....	82
5.3.1	Flockung/Fällung	82
5.3.2	Membranverfahren	84
5.4	Konditionierung des Retentats	95
5.5	Qualitätsanalyse der Produkte	97
5.5.1	Eigenschaften des eluierten Kompostes/Voruntersuchungen	97
5.5.2	Keimpflanzentest mit Chinakohl	98
5.5.3	Untersuchungen mit Tagetes „Sparky“	98
5.5.4	Untersuchungen mit Elatior-Begonien „Barkos“	104
5.6	Zusammenfassung.....	108
6	WIRTSCHAFTLICHKEIT.....	111
6.1	Basisdaten	111
6.2	Kapitaldienst der Maschinen- und Anlagentechnik	111
6.3	Kapitaldienst der Bautechnik	113
6.4	Betriebskosten	114
6.5	Umsatz/Gewinn	116
6.6	Zusammenfassung.....	117
7	KRISTALLISATION UND MEMBRANVERBLOCKUNG IN DER UMKEHROSMOSE	119
7.1	Lösungsgleichgewicht von Calciumcarbonat	119
7.2	Kalibrierung	120
7.3	Anlagenaufbau/Betriebsbedingungen	121
7.4	Parameteranpassung: Kristallisationskinetik	123
7.5	Parameteranpassung: Verblockung.....	128
7.6	Simulation mit dem gekoppelten Gesamtmodell.....	131
7.7	Sensitivität der Modell-Parameter	134

8	ZUSAMMENFASSUNG.....	141
A	SYMBOLVERZEICHNIS.....	145
B	HERLEITUNG DER BILANZ FÜR DIE GELÖSTE KOMPONENTE IM FILM.....	151
C	LÖSUNG DER QUASISTATIONÄREN BILANZ FÜR DIE SUSPENDIERTEN PARTIKEL IN DER DECKSCHICHT	155
D	ABSCHÄTZUNG DER DICKE DES HYDRODYNAMISCHEN FILMS IM MEMBRANMODUL	157
E	LITERATURVERZEICHNIS.....	159

1 Einleitung und Problemstellung

Die Erzeugung von Komposten aus der getrennten Sammlung von Bioabfällen hat in den vergangenen Jahren einen rasanten Aufschwung genommen. Heute werden allein in den über 400 Kompostanlagen, die der RAL-Gütesicherung unterliegen, jährlich rund 4,5 Mio. t Kompostrohstoffe zu spezifischen Kompostprodukten verarbeitet.

Die Wachstumsraten der vergangenen Jahre haben in Verbindung mit den vergleichsweise langsamer im Aufbau befindlichen Märkten zum Teil zu regionalen Produktionsüberschüssen geführt. Die Folge war, dass Überhangmengen dort, wo dem massiven Zuzahlungsdruck der Landwirtschaft nicht ausgewichen werden konnte, auch gegen Zuzahlung verwertet wurden (s. *Tabelle 1.1*).

Absatzbereich	Frischkompost	Fertigkompost
Landwirtschaft [€/t]	-2,50 – 1,50	1,3 – 1,7
Rekultivierung [€/t]	-4,00 – 0	0 – 5,00
GaLaBau/Landschaftsbau [€/m ³]	k.N.	0 – 23,00
Erwerbsgartenbau/Sonderkulturen [€/m ³]	k.N.	2,1 – 11,00
Hobbygartenbau [€/m ³]	k.N.	5,00 – 20,00

k.N. = keine Nachfrage für das betreffende Produkt

Tabelle 1.1: Erlössituation für Kompostprodukte (Quelle: Erhebung der Bundesvereinigung Humus- und Erdenwirtschaft (BHE), 2000)

Derzeit sind ca. 50% der Haushalte an die Biotonne angeschlossen. Die relativ geringe Quote ist regional begründet. Kompostierung gestaltet sich nur rentabel, wenn wenig Vertriebskosten entstehen, da sonst in vielen Fällen alternative Lösungen (z.B. Deponie) günstiger sind.

Nach dem Beschluss des Bundeskabinetts vom 31.01.2001 wird die Deponierung von unbehandelten Abfällen aus Haushalten und Gewerbe ab dem 01.06.2005 verboten [Witzenhausen-Institut, 2001]. Behandelte Abfälle dürfen nach der Verordnung den Grenzwert für organische Trockensubstanz (OTS) von 5 Massen % nicht überschreiten. Für Abfälle, die einer mechanisch-biologischen Vorbehandlung unterzogen werden, gelten dabei differenzierte Zuordnungskriterien. Diese Abfälle dürfen einen organischen Anteil (TOC) von maximal 18 Massen % aufweisen und den oberen Heizwert von 6000 kJ/kg nicht überschreiten.

Haushaltsmüll (ohne Trennung von Bioabfall) hat einen durchschnittlichen OTS von 30-50%, so dass auf jeden Fall vor einer Deponierung der Bioabfall separiert werden muss. Zur weiteren OTS-Reduktion des Bioabfalls ist die Kompostierung (ca. 50% OTS - Abreicherung) die kostengünstigere. Demnach wird sich bis zum Jahr 2005 das Kompostaufkommen annähernd verdoppeln.

Wenn sich der Markt nicht entsprechend entwickelt bzw. die Überhangmengen auch nicht gegen Zuzahlung abgesetzt werden können, müssen die Kompostüberschüsse entweder thermisch verwertet oder in einer MBA (Mechanisch-biologische Abfallbehandlung) mit nachfolgender Deponierung entsorgt werden (Kosten jeweils ca. 200 €/t Kompost) .

In den nächsten Jahren werden also zunehmend Verfahren an Bedeutung gewinnen, die entweder den OTS von Kompost unter den Grenzwert für deponiefähigen Abfall reduzieren, oder dieses Basismaterial so verändern, dass neue Absatzmärkte erschlossen werden können.

Die Erdenindustrie erzeugt derzeit ca. 12 Mio. m³ Erden und Substrate. Von den eingesetzten Rohstoffen haben die Torfe einen Anteil von 60% (s. **Abbildung 1.1**).

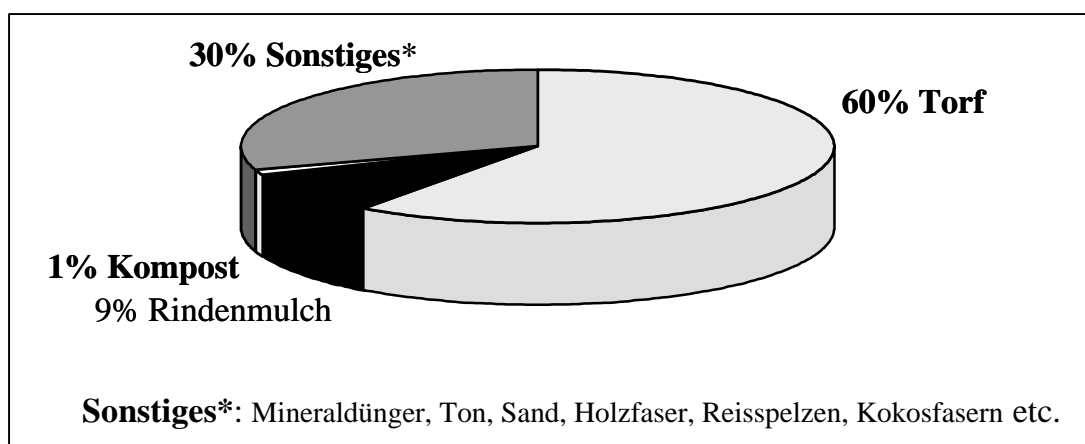


Abbildung 1.1: Zusammensetzung von Kultursubstrat

Die jährlich benötigten 7,2 Mio. m³ Torf könnten zu gewissen Teilen durch Qualitätskomposte, die den Gütesiegelrichtlinien für Substratkomposte nach RAL-GZ-251 entsprechen, und nährstoffarmen Basissubstraten, ersetzt werden.

Substratkomposte zeichnen sich im Vergleich zu Fertigkompost durch einen reduzierten Gehalt an löslichen Nährstoffen und Salzen aus. Innerhalb des Gütesiegels für Substratkompost werden von den Gehalten an Salz und löslichen Nährstoffe zwei Qualitätstypen unterschieden. Substratkompost vom Typ 1 (max. Salzgehalt: 2,5 g/l) kann bis zu einem Anteil von 40%, und Substratkompost vom Typ 2 (max. Salzgehalt: 5,0 g/l) bis zu einem Anteil von 20% als Mischkomponente zu nährstoffarmen Basissubstraten eingesetzt werden (s. **Abbildung 1.2**).

Derzeit erfüllen nach Untersuchungen der Bundesgütegemeinschaft Kompost ca. 17% der hergestellten Kompostmengen die Gütebestimmungen für Substratkompost. Der erzielbare Preis liegt für Substratkompost bei ca. 15 €/m³ (= Referenzpreis Torf).

Bei entsprechenden Gütemerkmalen könnten jährlich 1,15 Mio. m³ Torf durch Substratkompost des Typs 1 und 2,3 Mio. m³ Torf durch Substratkompost des Typs 2 substituiert werden.

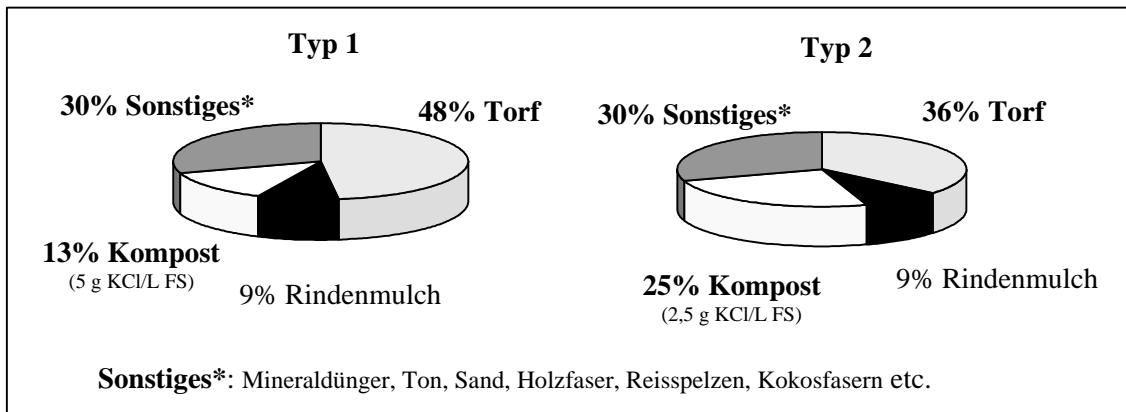


Abbildung 1.2: Gütesiegel: Richtwerte für Substratkompost

Zum einen ließen die bis 2005 durch die neue Deponieverordnung zunehmenden Mengen an Kompost und die damit verbundenen Absatzschwierigkeiten und zum anderen das Absatz- und Vermarktungspotential für Substratkompost die Idee entstehen, Kompost, der die Qualitätsanforderungen für Substratkompost nicht erfüllt, mit Wasser als Elutionsmittel zu entsalzen, um die Qualitätsanforderungen nach dem Gütesiegel zu erreichen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll grundsätzlich die Machbarkeit eines solchen Verfahrens eruiert werden. Des weiteren ist im Fall eines positiven Ergebnisses ein geeignetes Verfahrenskonzept zu entwickeln und die Realisierung dieses Verfahrens im halbtechnischen Maßstab zu überprüfen.

Randbedingungen des Verfahrens sind, einen Trockensubstanzgehalt des eluierten Komposts von >50% zu erzielen, die eingesetzte Elutionsmittelmenge zu minimieren und einen möglichst geschlossenen Wasserkreislauf zu realisieren.

Das salzbeladene Wasser muss mittels Membranverfahren aufbereitet und recycelt werden. Das salz- und pflanzennährstoffreiche Retentat soll gegebenenfalls nach einer Konditionierung als Flüssigdünger vermarktet werden. Die Absetzbarkeit des Retentats als Flüssigdünger ist die entscheidende Größe zur Bestimmung der maximalen Anlagenkapazität und damit der minimal möglichen Produktionskosten. Unter der Voraussetzung, die Anlage entsprechend dem Bedarf eines Erdenwerks an eluiertem Kompost vom Typ 2 zu dimensionieren und unter Berücksichtigung der begrenzten Absetzbarkeit des Retentats als Flüssigdünger, ergibt sich die Notwendigkeit, in der Membranstufe zum Elutionsmittelrecycling eine Permeatausbeute von > 97,5% zu fordern.

Im Rahmen von Pflanzversuchen wird das Eluat-Retentat von der Lehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau in Hannover auf seine Qualität als Flüssigdünger untersucht. Ebenso wird das maximal mögliche Einmischungsverhältnis des eluierten Kompostes als Substratkompost in Pflanzversuchen ermittelt.

Abschließend wird auf der Grundlage der ermittelten Auslegungsdaten in Zusammenarbeit mit der SULO-Stiftung und der Fa. Altvater eine Wirtschaftlichkeitsanalyse des Verfahrens erstellt.

Der kritische Verfahrensschritt des Verfahrens ist das Recycling des salzbeladenen Eluats mittels Membranverfahren. Bei geringer Salzbeladung des Permeats muss eine hohe Ausbeute erzielt werden, da die nur begrenzte Absetzbarkeit des Retentats als Flüssigdünger die Anlagenkapazität und damit die Investitionskosten, d.h. Produktionskosten bestimmt. Die Ausbeute kann sowohl

durch den osmotischen Druck des Feeds als auch durch Membranfouling limitiert werden. Besonders mineralisches Fouling, induziert durch Überschreiten des Löslichkeitsproduktes, ist häufig die Ursache der verminderten Leistungsfähigkeit von Membranverfahren. In dieser Arbeit soll am Beispiel einer Calciumcarbonat-Lösung die Kristallisationskinetik und die Membranverblockung durch Precipitation auf der Membran während einer kontinuierlichen Aufkonzentrierung des Feeds in einer diskontinuierlich betriebenen Umkehrosmoseanlage gemessen und durch ein mathematisches Modell simuliert werden.

2 Kompost

Kompost ist durch mikrobielle Vorgänge vererdete organische Substanz. Es werden verschiedene Qualitätsstufen unterschieden:

- **Frischkompost** - Frischkompost ist hygienisiertes, fraktioniertes, in intensiver Rotte befindliches oder zu intensiver Rotte fähiges Rottegut, das zur Bodenverbesserung und Düngung eingesetzt wird.
- **Fertigkompost** - Fertigkompost ist hygienisierter, biologisch stabilerter und fraktionierter Kompost zur Bodenverbesserung und Düngung.
- **Mulchkompost** - Mulchkompost ist hygienisierter, fraktionierter Kompost ohne wesentliche Feinanteile zur Bodenabdeckung.
- **Substratkompost** - Substratkompost ist Fertigkompost mit begrenzten Gehalten an löslichen Pflanzennährstoffen und Salzen, geeignet als Mischkomponente für Kultursubstrate. Der Substratkompost kann durch die begrenzten Gehalten an Salzen und löslichen Pflanzennährstoffen als Bodenverbesserer eingesetzt werden.

2.1 Fertigkompost

Fertigkompost ist hygienisierter, biologisch stabilerter und fraktionierter Kompost zur Bodenverbesserung und Düngung. Die Qualitätskriterien und Güterichtlinien nach dem Gütesiegel für Fertigkompost sind allgemein in **Tabelle 2.1.1** dargestellt.

Im Vergleich zu Torf als Bodenverbesserer ist Frischkompost stark mit Salzen (Natriumchlorid) belastet, nährstoffreich und alkalisch.

Fertigkompost als Sekundärdünger ist im Gegensatz zu mineralischen Düngern nährstoffarm, schwankt je nach Charge im Nährstoffgehalt und der zeitliche Verlauf der Nährstoffabgabe ist unsicher. Weiterhin ist er teuer in der Ausbringung und nur schwer gleichmäßig zu verteilen. Aus wirtschaftlicher Sicht ist er demnach für den Erwerbsgartenbau als Sekundärdünger nicht geeignet.

Qualitätsmerkmal	Qualitätsanforderung																
Hygiene	<ul style="list-style-type: none">▪ Prüffähiger Nachweis der seuchenhygienischen Wirksamkeit des Rotteverfahrens▪ Weitgehende Freiheit von keimfähigen Samen und austriebfähigen Pflanzenteilen▪ Freiheit von Salmonellen																
Fremdstoffe	<ul style="list-style-type: none">▪ Maximal 0,5 Gew.-% i. d. TS auslesbare, artfremde Stoffe über 2 mm Durchmesser																
Steine	<ul style="list-style-type: none">▪ Maximal 5 Gew.-% i. d. TS auslesbare Steine über 5 mm Durchmesser																
Pflanzenverträglichkeit	<ul style="list-style-type: none">▪ Pflanzenverträglichkeit im vorgesehenen Anwendungsbereich▪ Frei von phytotoxischen Stoffen▪ Nicht Stickstoff fixierend																
Rottegrad	<ul style="list-style-type: none">▪ Rottegrad 4 oder 5																
Wassergehalt	<ul style="list-style-type: none">▪ Lose Ware maximal 45 Gew.-%, Sackware maximal 35 Gew.-%▪ Für Komposte mit mehr als 40% OS sind höhere Wassergehalte gemäß Anlage 3 der Güte- und Prüfbestimmungen zulässig																
Organische Substanz	<ul style="list-style-type: none">▪ Mindestens 15 Gew.-% i. d. TS, gemessen als Glühverlust																
Schwermetallgehalte	<p>Richtwerte [mg/kg TS]</p> <table><tr><td>▪ Blei</td><td>150</td><td>▪ Cadmium</td><td>1,5</td></tr><tr><td>▪ Chrom</td><td>100</td><td>▪ Kupfer</td><td>100</td></tr><tr><td>▪ Nickel</td><td>50</td><td>▪ Quecksilber</td><td>1,0</td></tr><tr><td>▪ Zink</td><td>400</td><td></td><td></td></tr></table>	▪ Blei	150	▪ Cadmium	1,5	▪ Chrom	100	▪ Kupfer	100	▪ Nickel	50	▪ Quecksilber	1,0	▪ Zink	400		
▪ Blei	150	▪ Cadmium	1,5														
▪ Chrom	100	▪ Kupfer	100														
▪ Nickel	50	▪ Quecksilber	1,0														
▪ Zink	400																
Angaben zur Deklaration	<ul style="list-style-type: none">▪ Fertigkompost▪ Hersteller▪ Rohdichte (Volumengewicht)▪ PH-Wert▪ Salzgehalt▪ Pflanzennährstoffe gesamt (N, P₂O₅, K₂O, MgO, CaO)▪ Organische Substanz▪ Nettogewicht und Volumen▪ Hinweise zur sachgerechten Anwendung																

Tabelle 2.1.1: Qualitätskriterien und Güterichtlinien für Fertigkompost

2.2 Gütesiegel für Substratkompost

Fertigkompost ist als Sekundärdünger, unabhängig von der Charge, generell für den Einsatz im Erwerbsgartenbau nicht geeignet. Im Gegensatz dazu sind die im allgemeinen hohen Salz- und Nährstoffgehalte, die den Einsatz als Bodenverbesserer verbieten, stark chargenabhängig.

Die Einführung des Gütesiegels für Substratkompost der Gütegemeinschaft e.V. limitiert im Gegensatz zu dem Gütesiegel für Fertigkompost die Gehalte an Salz und löslichen Nährstoffen.

Nach dem Gütesiegel können etwa 17% der Fertigkomposte als Substratkomposte klassifiziert werden. Je nach Salzgehalt können diese ohne wirtschaftliche Nachteile entweder zu 20 oder zu 40% mit nährstoffarmen Basissubstraten vermischt werden. Mit der Einführung des Gütesiegels für Substratkompost ist somit für einen Teil des Kompostaufkommens ein neuer Absatzmarkt im Erwerbsgartenbau erschlossen worden.

Das Gütesiegel für Substratkompost ist im Gegensatz zu dem für Frischkompost um Grenzwerte für den Salzgehalt und die Konzentrationen an löslichen Nährstoffen erweitert worden (s. **Tabelle 2.2.1**).

Qualitätsmerkmal	Typ 1 Beimischung zu nährstoffarmen Basissubstraten, Anteil bis zu 20 Vol.-%	Typ 2 Beimischung zu nährstoffarmen Basissubstraten, Anteil bis zu 40 Vol.-%
Salzgehalt	< 2,5 g/l	< 5,0 g/l
Lösliche pflanzenverfügbare Nährstoffe		
Stickstoff (NO ₃ , NH ₄ -N)	< 300 mg/l	< 600 mg/l
Phosphat (P ₂ O ₅)	< 1200 mg/l	< 2400 mg/l
Kalium (K ₂ O)	< 2000 mg/l	< 4000 mg/l
Chlorid	< 500 mg/l	< 1000 mg/l
Natrium	< 250 mg/l	< 500 mg/l

Tabelle 2.2.1: Qualitätsmerkmale von Substratkompost

2.3 Sorption/Desorption in Böden

Kompost besitzt ähnliche chemische Eigenschaften wie Böden. Böden können als Ionentauscher betrachtet werden, da positive und negative Partialladungen vorhanden sind, die entweder permanent oder temporär vorliegen, und somit bei Anwesenheit von Wasser entsprechende Gegenionen selektiv oder unselektiv sorbiert oder desorbiert werden können [Sparks, 1995].

Die Bindungsfähigkeit von Böden zu organischen Komponenten, Kationen und Anionen wird mathematisch beschrieben durch Adsorptionsisothermen nach Freundlich oder Langmuir, wobei die Freundlich-Isotherme im allgemeinen bevorzugt wird [Maraqa, 1998; Welp, 1999, Böttcher, 1999].

Die Bindungsstärke der Adsorption ist sowohl von der Zusammensetzung des Bodens, als auch vom Redoxpotential, dem pH-Wert und der Art der adsorbierten Komponente abhängig.

Die Betrachtung der Sorption durch Isothermen ist nur zulässig, wenn die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist.

Im Rahmen von kinetischen Betrachtungen der Sorption/Desorption müssen die einzelnen Stofftransportprozesse, die den Stoffaustausch induzieren, berücksichtigt werden.

Die einzelnen Transportprozesse einer Sorption an Boden ist in **Abbildung 2.3.1** dargestellt. Es werden sechs Transportvorgänge unterschieden:

- 1 Transport in der Bodenlösung,
- 2 Transport durch einen Flüssigkeitsfilm im Grenzbereich Fest/Flüssig,
- 3 Transport in Lösung-gefüllte Makroporen,
- 4 Diffusion des Sorbats zur Oberfläche der Festkörpers,
- 5 Diffusion des Sorbats in einer Mikropore und
- 6 Diffusion im Festkörper.

Die Prozesse 1-3 sind dabei nicht aktiviert und die Prozesse 4-6 aktiviert.

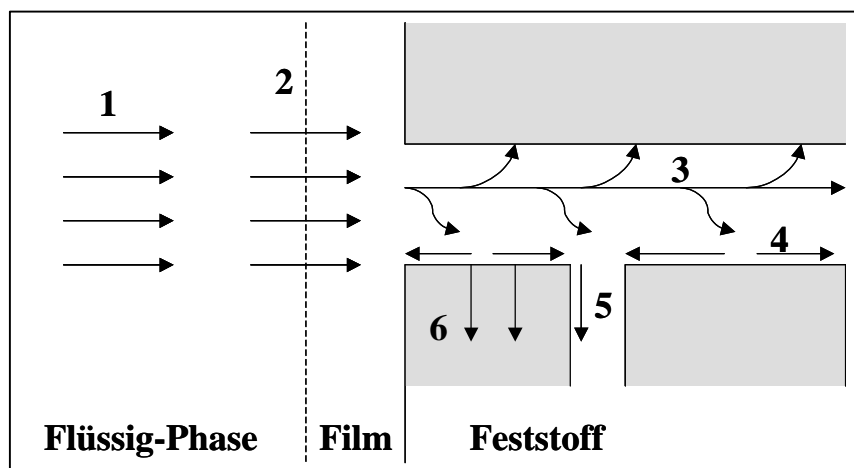


Abbildung 2.3.1: Transportvorgänge in der Fest/Flüssigphase in Böden [Sparks, 2000]

Diese Transportprozesse verlaufen je nach Bodenzusammensetzung und Art der auszutauschenden Komponente mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ab. In der Literatur werden verschiedene kinetische Ansätze erschöpfend diskutiert [Sparks, 2000].

3 Theoretische Grundlagen

Das Recycling des salzbeladenen Eluats ist in dem Verfahrenskonzept zur Kompostelution ein entscheidender Verfahrensschritt. Die Salzabreicherung des Eluats kann mechanisch nur durch Membranverfahren erfolgen. Im folgenden werden die Grundlagen der Stofftrennung mittels Membranverfahren, sowie die Anwendungsmöglichkeiten und mathematische Modelle zur Beschreibung des Stofftransports erörtert.

3.1 Membranverfahren

Membranen sind im weitesten Sinne Filter. Wie bei jeder anderen Filtration erfolgt die Trennung dadurch, dass mindestens eine Komponente des zu trennenden Gemisches die Membran nahezu ungehindert passieren kann, während andere Komponenten mehr oder weniger stark zurückgehalten werden.

Membranprozesse trennen rein physikalisch, d.h. die zu trennenden Komponenten werden weder thermisch noch chemisch oder biologisch verändert. Im Gegensatz zu herkömmlichen Filtern erlauben Membranen eine Trennung bis in den molekularen Bereich und stehen damit in Konkurrenz zu klassischen Grundoperationen der Verfahrenstechnik wie Destillation, Adsorption und Ionenaustausch.

Um einen gezielten Stofftransport durch eine Membran zu bewirken, muss eine entsprechend gerichtete Triebkraft vorhanden sein. Dieses ist im Fall der konvektiv durchströmten Porenmembran die transmembrane Druckdifferenz. Bei dichten Membranen in denen fast ausschließlich diffusive Transportprozesse ablaufen, stellt eine Differenz des elektrochemischen Potentials die treibende Kraft dar. Dieser Potentialgradient wird ebenfalls durch eine Druckdifferenz induziert.

3.1.1 Druckgetriebene Membranverfahren

Die druckgetriebenen Membranverfahren, bei denen sowohl Feed als auch Permeat flüssig sind, werden in vier Gruppen unterteilt (s. **Abbildung 3.1.1**). Sie unterscheiden sich sowohl in der Trenngrenze, d.h. der Größe der abtrennbaren Teilchen, als auch bezüglich der transmembranen Druckdifferenz.

Die Mikrofiltration wird mit dem geringsten Transmembrandruck betrieben. Neben der Entfernung von Schwebstoffen, bzw. der Aufkonzentrierung von Suspensionen, wird dieses Verfahren auch zur Abtrennung von Bakterien verwendet [Thiemt, 1998; Bobert, 1999]. In Membran-Bioreaktoren kann sogar das Nachklärbecken konventioneller Belebungsanlagen durch eine Mikrofiltration ersetzt werden.

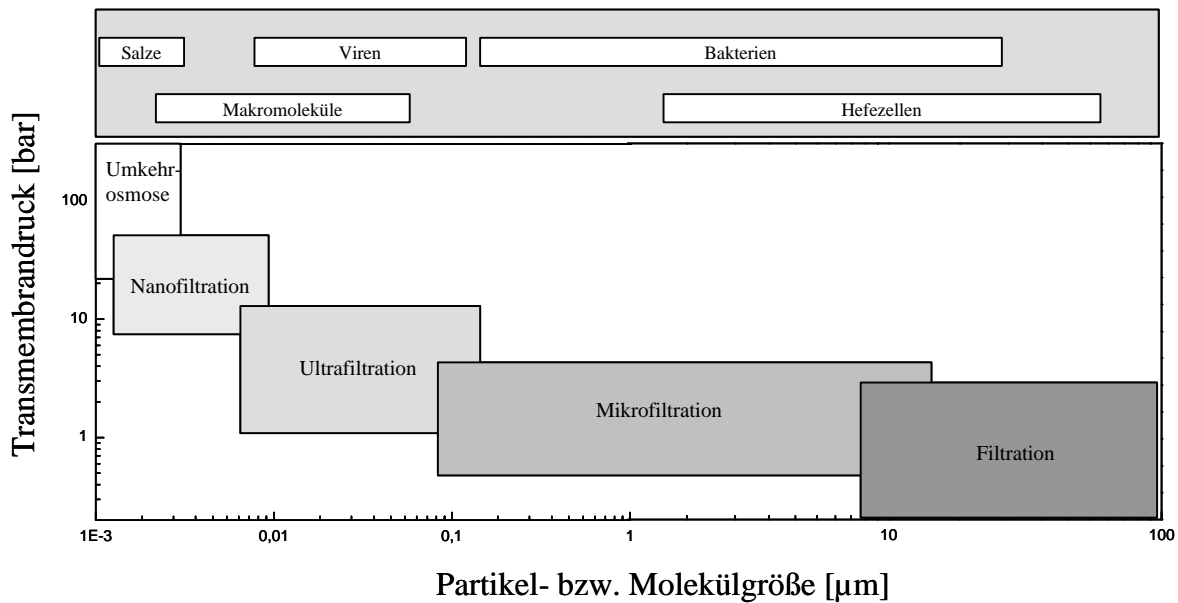


Abbildung 3.1.1: Zuordnung der druckgetriebenen Membranverfahren [Rautenbach, 1996]

Da diese Reaktoren zudem mit höheren Biotrockenmassen betrieben werden, ist es möglich, sehr kompakte Anlagen zu bauen.

Im Gegensatz zu Bakterien werden Viren aufgrund ihrer Größe von Mikrofiltrationsmembranen nicht vollständig zurückgehalten, so dass für die Abtrennung viraler Komponenten eine Ultrafiltration eingesetzt wird [Liebeskind, 1997; Feigenwinter, 2000]. Zudem wird die Ultrafiltration, die üblicherweise bei Transmembrandrücken von 3 bis 10 bar betrieben wird, zur Aufkonzentrierung von Emulsionen und zur Abtrennung von Makromolekülen verwendet.

Die Nanofiltration kann ungeladene Moleküle ab einer molaren Masse von ca. 200 g/mol zurückhalten. Neben diesem, auf einem durch die Porenstruktur vorgegebenen Rückhalt ungeladener Spezies, stellen die Nanofiltrationsmembranen für mehrwertige, anorganische Ionen, die aufgrund ihrer Größe permeieren könnten, eine hohe Barriere dar [Rautenbach, 1996].

Dieser Effekt ist durch elektrische Wechselwirkungen der Oberflächenladung der Polymermembranen mit den Elektrolyten zu erklären. Die meisten kommerziellen Nanofiltrationsmembranen besitzen negativ geladene funktionelle Gruppen in der Polymermatrix.

Diese Membranen werden häufig zur Wasserenthärtung eingesetzt, da es mit ihnen möglich ist, selektiv Sulfate und Phosphate aus dem Rohwasser abzutrennen. Im Gegensatz zur Umkehrosmose findet keine Vollentsalzung statt, die häufig auch nicht erwünscht ist. Beispielsweise hängen die Rückhalte für NaCl zwar stark von der verwendeten Membran ab, sind aber in allen Fällen deutlich niedriger als bei der Umkehrosmose [Rautenbach, 1996; Osmotics/Desalination, 1996].

Weiter Anwendungsbereiche ergeben sich bei der Aufbereitung bzw. Reinigung von Säuren und Laugen [Rosenwinkel, 2000], der Abwasserentfärbung in der Textil- und Zellstoffindustrie [Fritsch, 1993], der Entfernung organischer Inhaltsstoffe aus Trinkwasser [Watson, 1989] und der Entlastung von Ionentauschern oder nachgeschalteten Umkehrosmose-Einheiten [Dow Chemical, 1987].

Bei der Umkehrosmose werden porenfreie Membranen eingesetzt. Die Trenneigenschaften dieser Membranen beruhen nicht auf einem Siebeffekt, wie bei den Porenmembranen, sondern auf der

unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit von Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Entsprechend dem 1965 von *Lonsdale et al.* entwickelten Transportmodell [*Lonsdale, 1965*] werden sie auch Lösungs-Diffusions-Membranen genannt. Der Rückhalt anorganischer Salze ist im Gegensatz zur Nanofiltration weitgehend unselektiv und beträgt üblicherweise über 95% [*Rautenbach, 1996*]. Die bekanntesten und wohl auch wirtschaftlich bedeutendsten Anwendungen der Umkehrosmose sind die Meer- und Brackwasserentsalzung. Die dabei eingesetzten Anlagen haben Kapazitäten von bis zu 36000 m³/d (Las Palmas, Gran Canaria). Aber auch auf anderen Gebieten wird dieses Verfahren zunehmend eingesetzt. Bei der Reinigung von hochbelasteten Industrieabwässern oder Deponiesickerwasser wird aufgrund der hohen Salzfrachten mit transmembranen Druckdifferenzen von bis zu 200 bar gearbeitet [Fa. *Pall Rochem, 2000*]. So können bei mehrstufiger Bauweise der Anlagen Permeatausbeuten von über 90% des eingesetzten Feedvolumens erreicht werden [*Peters, 1998*].

3.1.2 Stofftransport nach dem Lösungs – Diffusions-Modell

Der Stofftransport durch porenfreie Polymermembranen kann in vielen Fällen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen auf der Basis des Lösungs-Diffusions-Modells (LDM) beschrieben werden [*Rautenbach, 1996*]. Das Lösungs-Diffusions-Modell betrachtet die Polymermembran wie eine Flüssigkeit, in der sich die Permeanden lösen und diffusiv entlang des Gradienten ihrer treibenden Kraft transportiert werden. Dem Lösungs-Diffusions-Modell liegen folgende Annahmen zugrunde:

- o die Membran wird als Kontinuum aufgefasst,
- o an den Phasengrenzen zwischen Membranoberfläche und angrenzenden Feed- bzw. Permeatphasen herrscht bezüglich der einzelnen Komponenten chemisches Gleichgewicht,
- o die Kopplung zwischen Permeatflüssen der Permeanden wird vernachlässigt.

Unter der Bedingung, dass der Stofftransport durch die Membran rein diffusiv erfolgt, lautet die allgemeine Form der Transportgleichung nach dem LDM:

Fluss = Konzentration · Beweglichkeit · Triebkraft

$$\dot{n}'_i = - c_{i,M} b_{i,M} \frac{\partial \mu_{i,M}}{\partial x} . \quad (3.1.1)$$

Der Permeatfluss einer Komponente *i* durch die Membran ist demnach das Produkt aus der Konzentration dieser Komponente in der Membranphase $c_{i,M}$, der Beweglichkeit $b_{i,M}$ und der Triebkraft für den molekularen Transport $\partial \mu_{i,M} / \partial x$. Die Mobilität ist ein Maß für die Bewegungs-

freiheit eines Permeandenmoleküls innerhalb der Membranphase und primär von den Membraneigenschaften abhängig.

Die Konzentration des Permeanden in der Membranphase ist ebenso abhängig von den Membraneigenschaften wie von den thermodynamischen Randbedingungen. Die Triebkraft ist eine Funktion der thermodynamischen Größen Temperatur, Druck und Konzentration in den beiden äußeren Phasen und damit eine reine Prozessvariable.

Bei Abwesenheit äußerer Kräfte ist der Gradient des chemischen Potentials innerhalb der Membranphase $\partial\mu_{i,M}/\partial x$ die treibende Kraft des Stofftransports, wobei nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ein Fluss nur in Richtung abnehmenden Potentials stattfindet.

Die Triebkraft für eine permeierende Komponente i ist demnach die Potentialdifferenz $\Delta\mu_i$ zu beiden Seiten der Membran:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,F}(T, p_F, x_{i,F}) - \mu_{i,P}(T, p_P, x_{i,P}) \quad (3.1.2)$$

Mit dem chemischen Potential gelöster Komponenten in Flüssigkeiten,

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p^0) + R T \ln a_i(T, p^0, x_i) + V_i (p - p^0) \quad (3.1.3)$$

folgt aus **Gleichung 3.1.2**:

$$\Delta\mu_i = V_i (p_F - p_P) + R T (\ln a_{i,F} - \ln a_{i,P}) \quad (3.1.4)$$

Durch Einsetzen der Definitionsgleichung für den osmotischen Druck

$$\pi_i = - \frac{R T}{V_i} \ln a_i \quad (3.1.5)$$

in **Gleichung 3.1.4** folgt für den Transport der Komponente i bei der Umkehrosmose:

$$\Delta\mu_i = V_i [(p_F - p_P) - (\pi_{i,F} - \pi_{i,P})] = V_i [\Delta p - \Delta\pi_i] \quad (3.1.6)$$

Nach dieser Gleichung ist die Triebkraft für die Komponente i die Nettodruckdifferenz $\Delta p - \Delta\pi_i$. Die Triebkraft wird zu Null, wenn die osmotische Druckdifferenz die Transmembrandruckdifferenz kompensiert.

Die Nernst-Einstein-Gleichung liefert eine Beziehung zwischen der Beweglichkeit b_i und dem thermodynamischen Diffusionskoeffizienten $D_{i,0}$:

$$D_{i,0} = R T b_i. \quad (3.1.7)$$

Löst man **Gleichung 3.1.7** nach b_i auf und setzt in **Gleichung 3.1.1** ein, so erhält man die erweiterte Diffusionsgleichung:

$$\dot{n}'_i = -c_{i,M} \frac{D_{i,M,0}}{R T} \frac{\partial \mu_{i,M}}{\partial x} \quad (3.1.8)$$

Unter Berücksichtigung des Gradienten des chemischen Potentials folgt mit **Gleichung 3.1.8** die Ausgangsgleichung des Lösungs-Diffusions-Modells:

$$\dot{n}'_i = -c_{i,M} D_{i,M,0} \left[\frac{\partial \ln a_{i,M}}{\partial x} + \frac{V_i}{R T} \frac{\partial p_{i,M}}{\partial x} \right] \quad (3.1.9)$$

Wasserfluss

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen, dass keine Konzentrations- und Druckgradienten in der Membran auftreten, die Aktivitäten in der Membran unter der Annahme chemischen Gleichgewichts an den Phasengrenzen mit den freien Außenphasen verknüpft sind und die Konzentrationsabhängigkeit des thermodynamischen Diffusionskoeffizienten vernachlässigbar ist, folgt nach Integration von **Gleichung 3.1.9** die Beziehungen für den Wasserfluss durch die Membran nach dem Lösungs-Diffusions-Modell:

$$\dot{n}'_w = \dot{n}'_w M_w = \frac{\bar{c}_{w,M} D_{w,M,0} V_w M_w}{R T \delta_M} [\Delta p - \Delta \pi_w] \quad (3.1.10)$$

$$\dot{n}'_w = A^* [\Delta p - \Delta \pi_w] = A \rho_w [\Delta p - \Delta \pi_w]$$

$$\dot{V}'_w = A [\Delta p - \Delta \pi_w]$$

Der flächenspezifische Wasserfluss \dot{V}'_w ist demnach direkt proportional dem Produkt aus effektiver Druckdifferenz $\Delta p - \Delta \pi_w$ und der Membrankonstanten für den Wasserfluss A , die den reziproken Membranwiderstand angibt.

Salzfluss

Bei verdünnten Salzlösungen wird die Triebkraft für den Salzfluss, d.h. die chemische Potentialdifferenz der Salzkomponente zu beiden Seiten der Membran, selbst bei hohen Druckdifferenzen hauptsächlich durch den Aktivitätsterm verursacht. Im Falle des Salztransports hat der Druckterm nur einen sehr geringen Anteil an der gesamten Triebkraft, da das partielle molare Volumen sehr gering ist und die Membran einen hohen Salzzückhalt zeigt. Im Gegensatz dazu sorgt der Druckterm im Falle des Wassertransports erst für eine positive Potentialdifferenz.

Unter Vernachlässigung des Druckterms folgt nach Integration von **Gleichung 3.1.9** über die Membrandicke und unter der Voraussetzung chemischen Gleichgewichts an den Phasengrenzflächen:

$$\dot{m}'_S = \frac{c_{\text{ges.,M}} D_{S,M,0} \gamma_{S,F,P} M_W}{\delta_M \bar{\gamma}_{S,M}} [w_{S,F} - w_{S,P}] \quad (3.1.11)$$

$$\dot{m}'_S = B^* [w_{S,F} - w_{S,P}] = B [\rho_{S,F} - \rho_{S,P}]$$

Entsprechend **Gleichung 3.1.11** ist der flächenspezifische Salzfluss \dot{m}'_S direkt proportional dem Produkt aus der Membrankonstanten für den Salzfluss B, die den reziproken Membranwiderstand für den Salzfluss beschreibt, und der Dichtedifferenz zwischen Feed und Permeat $\rho_{S,F} - \rho_{S,P}$ als treibende Kraft.

Organisch/Wässrige Lösungen

Im Fall von organisch/wässrigen Lösungen ist die Vereinfachung wie bei der Betrachtung des Salzflusses nicht mehr gerechtfertigt.

Analog zum Fluss der Wassers folgt für den Fluss der organischen Komponente:

$$\dot{m}'_i = \frac{c_{i,M} D_{i,0} V_i M_i}{R T \delta_M} (\Delta p - \Delta \pi_i) \quad (3.1.12)$$

Setzt man weiterhin voraus, dass die Gesamtkonzentration in der Membran näherungsweise konstant ist (isotrope Quellung):

$$c_{\text{ges.,M}} = c_{i,M} + c_{W,M} = \text{const.}, \quad (3.1.13)$$

so ergibt sich für den Partialfluss des Wassers:

$$\dot{m}'_w = A^* \left(1 - \frac{c_{i,M}}{c_{ges.,M}} \right) (\Delta p - \Delta \pi_w) \quad (3.1.14)$$

und für den Partialfluss der organischen Komponente:

$$\dot{m}'_i = B^* \frac{c_{i,M}}{c_{ges.,M}} (\Delta p - \Delta \pi_i) \quad (3.1.15)$$

Dabei sind in den Modellparametern

$$A^* = \frac{c_{ges.,M}}{R T \delta} \frac{M_w V_w D_{w,0}}{\delta} \quad B^* = \frac{c_{ges.,M}}{R T \delta} \frac{M_i V_i D_{i,0}}{\delta} \quad (3.1.16)$$

nur noch Größen zusammengefasst, die im relevanten Arbeitsbereich näherungsweise als konstant angesehen werden können.

Das Verhältnis der Konzentration an organischer Komponente zur Gesamtkonzentration an permeierenden Komponenten in der Membran gibt im wesentlichen das Sorptionsverhalten der Membran wieder (Sorptionsisotherme). Verwendet man die Beziehung von Langmuir:

$$\frac{c_{i,M}}{c_{ges.,M}} = \frac{k w_{i,F}}{1 + k w_{i,F}} \quad (3.1.17)$$

ergeben sich zur Beschreibung des Membrantrennverhaltens in Abhängigkeit der Betriebsparameter folgende Modellgleichungen:

$$\dot{m}'_w = A^* \frac{1}{1 + k w_{i,F}} [\Delta p - \Delta \pi_w] \quad (3.1.18)$$

$$\dot{m}'_i = B^* \frac{k w_{i,F}}{1 + k w_{i,F}} (\Delta p - \Delta \pi_i)$$

Während der Modellparameter A^* den Reinwasserfluss wiedergibt, beschreiben die Parameter k , die Sorptionskonstante nach Langmuir und B^* das Sorptionsverhalten der Membran.

3.1.3 Stofftransport in Nanofiltrationmembranen

Organisch/Wässrige Lösungen

Im Fall wässriger Lösungen von elektrisch neutralen organischen Komponenten können Fluss und Selektivität bzw. die Partialflüsse mit den gleichen Beziehungen beschrieben werden, wie sie für die Umkehrosmose aus dem Lösungs-Diffusions-Modell abgeleitet worden sind (s. **Gleichung 3.1.18**).

Salzlösungen

Im Gegensatz zur Umkehrosmose treten bei der Aufarbeitung ionogener Lösungen mit NF-Membranen elektrische Effekte auf, die durch die meist negativen Festladungen bedingt sind. Insbesondere ist das Rückhaltevermögen gegenüber ein- bzw. zweiwertigen Anionen stark unterschiedlich. Diesen Effekt kann das Lösungs-Diffusions-Modell nicht wiedergeben. Hier erweist sich das Modell der mikroporösen Membran als leistungsfähiger, das eine Überlagerung von konvektivem und diffusivem Transport des Salzes durch die erweiterte Nernst-Planck-Gleichung [Schögle, 1964] beschreibt:

$$\begin{aligned} \dot{n}_j' = c_j^M v - c_j^M D_j^M \left(\frac{1}{c_j^M} \frac{dc_j^M}{dx} + \frac{d \ln \gamma_j^M}{dx} \right) - c_j^M D_j^M \frac{z_i F}{R T} \frac{d\phi^M}{dx} \\ - c_j^M \left(V_j - \frac{M_j}{M_w} V_w \right) \frac{dp^M}{dx}. \end{aligned} \quad (3.1.19)$$

Unter Vernachlässigung der Druckdiffusion und der Ortsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten reduziert sich **Gleichung 3.1.19** zu:

$$\dot{n}_j' = c_j^M v - D_j^M \frac{dc_j^M}{dx} - c_j^M D_j^M \frac{z_i F}{R T} \frac{d\phi^M}{dx} \quad (3.1.20)$$

Die einzelnen Ionenflüsse sind dabei als Folge der Elektroneutralitätsbedingung über

$$\sum_j z_j \dot{n}_j' = 0 \quad (3.1.21)$$

gekoppelt, so dass eine Berechnung des Ionenflusses für ein System mit mehreren Ionen die Lösung eines Systems gekoppelter Differentialgleichungen erfordert, wobei zahlreiche Stoffwerte unbekannt sind und zusätzliche Annahmen über das Gleichgewicht zwischen Porenflüssigkeit und

Außenlösung sowie über das elektrische Feld in der Pore erforderlich sind. Die Verwendung dieser Modelle ist dadurch mit einem hohen Aufwand verbunden.

Bei niedrigen Drücken wird der konvektive Ionentransport diffusiv verstärkt, da sich die entsprechenden Terme in **Gleichung 3.1.20** aufaddieren. Der Salzfluss wird gegenüber dem konvektiven Wasserfluss verstärkt. Resultierend ist der Salzgehalt im Permeat hoch und der Rückhalt niedrig.

Mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz und damit zunehmendem Fluss wird in **Gleichung 3.1.20** der diffusive Transportterm klein gegenüber dem konvektiven Term. Der Wasserfluss nimmt gegenüber dem Salzfluss zu, d.h. die Permeatkonzentration sinkt und der Rückhalt steigt.

3.1.4 Transportwiderstände in Umkehrosmodulen

Das Lösungs-Diffusions-Modell beschreibt lediglich den Stofftransport der Komponenten durch eine dichte Membran. Zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit von UO-Anlagen müssen aber auch Transportwiderstände der Stüttschichten, Triebkraftverluste durch Druckverluste im Feed- und Permeatraum und andere leistungsbegrenzende oder leistungsmindernde Faktoren berücksichtigt werden.

3.1.4.1 Membranschädigung

Begrenzende Faktoren sind die Membranbeständigkeit gegenüber kritischen Wasserinhaltsstoffe (z.B. Säuren, Laugen, freies Chlor, organische Inhaltsstoffe, Desinfektionsmittel, Bakterien) und die Membranstabilität unter hohen Drücken. Durch das Verhalten von Polymeren, unter hoher Druckbelastung zu kriechen/fließen, ist der maximale Arbeitsdruck limitiert. Die Neigung einer Membran zur Kompression bzw. Kompaktierung ist materialabhängig und kann reversibel oder irreversibel verlaufen [Staudé, 1992].

3.1.4.2 Konzentrationspolarisation

Die im Querstrom betriebenen Membranverfahren bewirken eine Aufspaltung des Feedstroms in zwei unterschiedlich zusammengesetzte Stoffströme. Die von der Membran zurückgehaltenen Substanzen akkumulieren sich im tangential zur Membran abgeführten Retentat. Das Permeat dagegen enthält weniger von diesen Stoffen. Da die Feedkomponenten die Membran unterschiedlich gut durchdringen können, reichern sich an der Membranoberfläche die zurückgehaltenen Stoffe an. In **Abbildung 3.1.1** ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt.

Die wesentlichen Konsequenzen der Konzentrationspolarisation lassen sich folgendermaßen zusammenfassen [Mulder, 1997]:

Der Rückhalt kann niedriger sein. Der messbare Rückhalt $R = 1 - c_i^P / c_i^F$ ist niedriger als der theoretische Membranrückhalt, da die für den Membranrückhalt entscheidende Oberflächenkonzentration $c_{i,0}$ höher ist als die Feedkonzentration.

Der Permeatfluss kann geringer sein. Der Fluss ist proportional zur induzierten Triebkraft. Wie in **Gleichung 3.1.10** angegeben, ist der Wasserfluss verdünnter Salzlösungen nach dem Lösungs-Diffusionsmodell proportional zu der um den osmotischen Druck verminderten transmembranen Druckdifferenz. Durch die Konzentrationspolarisation steigt der osmotische Druck der Feedlösung an der Membranoberfläche stark an, wodurch die effektive Druckdifferenz sinkt.

Eine Abschätzung der Konzentrationspolarisation kann durch die Peclet-Zahl erfolgen [Rautenbach, 1996].

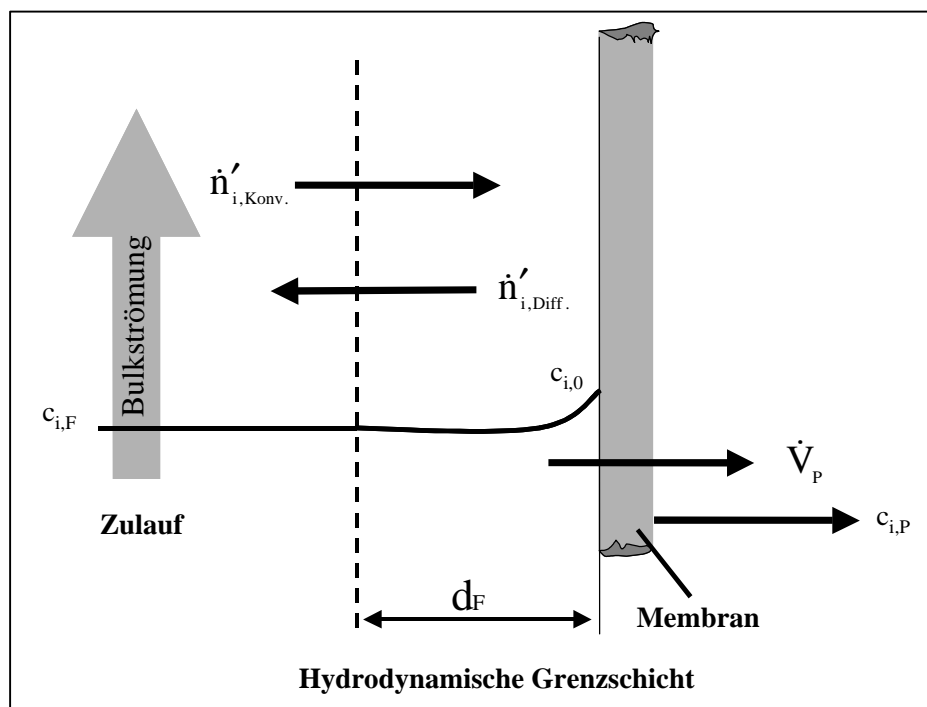


Abbildung 3.1.1: Stoffströme in der feedseitigen Konzentrationsgrenzschicht

Diese beträgt z.B für ein UO-Kissenmodul bei dem System $H_2O/NaCl$ und einem Permeatvolumenstrom von $20 \text{ l}/(\text{hm}^2)$ ca. 8. Das entspricht einer Konzentrationsüberhöhung von weniger als 15%.

3.1.4.3 Fouling

Fouling bezeichnet allgemein eine Belagsbildung auf der Membran, die zur Reduzierung des Permeatflusses führt. Die sich oftmals adsorptiv bildenden Beläge können aus feindispersen Partikel bestehen (Ton, Huminstoffe), organischen Ursprungs haben (Öle, Fette), durch das Anheften und

Wachsen von Mikroorganismen entstehen (Biofouling) oder mineralischer Natur sein (Kristalle). Auch chemische Reaktionen der Feedinhaltsstoffe mit dem Membranmaterial können als Fouling betrachtet werden.

In den meisten Fällen ist die Ursache für Fouling nicht eindeutig bestimmbar, da häufig Kombinationen mehrerer Prozesse auftreten.

Eine erste Charakterisierung des Fouling-Potentials eines Feeds kann auf der Grundlage des Kolloid-Index getroffen werden [Staudé, 1992].

Die Deckschichtbildung kann durch zwei Ansätze mathematisch modelliert werden:

- o ausgehend von der Filmtheorie und
- o ausgehend von der Filtrationstheorie.

Beide Ansätze basieren auf der Annahme, dass der Vorgang der Deckschichtbildung rein mechanischer Natur ist, d.h. sowohl Aufbau als auch Abtragung werden nur durch die Hydrodynamik kontrolliert.

In der Praxis kann aber der ursprüngliche Permeatfluss durch die Erzeugung hoher Wandschubspannungen, d.h. hoher Membranüberströmgeschwindigkeiten, nicht erreicht werden [McNulty, 1977]. Die Ursache liegt in den Wechselwirkungen zwischen Deckschichtbildner und Membran. Diese Wechselwirkungen können auf Adsorption, Wasserstoffbrückenbindung oder auf elektrostatischen Effekten beruhen.

3.1.4.4 Scaling

Ein Spezialfall des Foulings ist die Ablagerung von Kristallen auf der Oberfläche von Membranen. Dieser Prozess, induziert durch die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze dieser Stoffe, wird Scaling genannt. Insbesondere beim Einsatz von Entsalzungsanlagen stellt das Scaling schwer löslicher Wasserinhaltsstoffe auf der Membran eine physikalische Grenze der wirtschaftlichen Anwendbarkeit dar.

Teilweise liegen beim Auftreten von Scaling die Konzentrationen dieser Salze im Feed aufgrund der Konzentrationspolarisation noch deutlich unter dem Löslichkeitsprodukt.

Das Ausmaß des Scalings kann durch das Membranmaterial beeinflusst werden. Besonders Membranen mit geladenen Oberflächen (Nanofiltrationsmembranen) bewirken eine Entmischung von Anionen und Kationen direkt an der Membranoberfläche, so dass Scaling inhibiert wird.

In der Literatur [Pervov, 1991; Foutoukidis, 1989; Foutoukidis, 1990; Borden, 1987; Gilron, 1986] beschäftigen sich einige Arbeiten mit dem Zusammenspiel zwischen Membranfiltration und Kristallisation. Bisher ist allerdings nicht exakt bekannt, wie und wo Scaling initiiert wird und inwiefern es auf die Membran wirkt.

In mehreren Arbeiten wird davon ausgegangen, dass Scaling durch die Bildung eines Kristallkeims auf der Oberfläche ausgelöst wird, wobei der gebildete Keim – im Gegensatz zur Deckschicht-

bildung – nur in tangentialer Richtung wächst und auf diese Weise die Membran verblockt [Brusilovsky, 1992; Borden, 1987; Gilron, 1986]. Unter der Annahme, dass die Kristalle eine einheitliche Größe besitzen, gilt dann

$$A = (1 - \mu_A m) A_0. \quad (3.1.22)$$

Dabei ist A_0 die Membrankonstante für den Wasserfluss ohne Precipitation, μ_A eine Verblockungskonstante, m die ausgefallenen Kristallmasse und A die durch Auftreten von Precipitation reduzierte Membrankonstante für den Wasserfluss.

In einer weiteren Arbeit wird aufgrund von experimentellen Beobachtungen die Theorie der homogenen Kristallisation in der Lösung mit anschließender Ablagerung auf der Membran vertreten [Pervov, 1991].

Die Beziehung zur Bestimmung des Permeatvolumenstroms ergibt sich aus der klassischen Filtrationstheorie [Perry, 1984]. Bei der Filterkuchenfiltration bildet sich auf dem Filter eine Schicht von Partikeln, die wiederum als Filtermedium wirken. Bei der Filtration von Suspensionen werden auf dem Filter kontinuierlich Feststoffe abgelagert, so dass die Filterkuchenhöhe mit der Zeit wächst, während das Filtrat den Filter passiert. Der Filterkuchen besteht aus Partikeln verschiedener Größe und ist von feinen gradlinigen Kanälen durchzogen. Diese Kanäle sind parallel angeordnet, so dass die Geschwindigkeit in Anlehnung an das Poiseuille'sche Gesetz beschrieben werden kann.

Der Gesamtwiderstand der Membran ist die Summe des reinen Membranwiderstands R_M und des spezifischen Widerstands der Scalingschicht r_s , der direkt proportional der Scalingschichthöhe δ ist:

$$\frac{1}{A} = R_{ges} = r_s \delta + R_M \quad \text{bzw.} \quad A = \frac{A_0}{A_0 r_s \delta + 1} \quad (3.1.23)$$

Die Schichthöhe δ wird über die abgelagerte Masse m , die Dichte ρ_D und die Porosität des Precipitats ε , sowie der Membranfläche F nach

$$\delta = \frac{m}{\rho_D (1 - \varepsilon) F} \quad (3.1.24)$$

berechnet.

Scaling kann durch den Einsatz eines externen Kristallisators nach der Seeding-Technik [Hoffmann, 1997] oder durch Zusatz von Komplexbildnern verhindert werden. Durch die genaue Kenntnis der Kinetik des Scalings ist es möglich, durch verfahrenstechnische Maßnahmen die Folgen des

Scalings zu vermindern und den Einsatz von o.g. Einbauten oder chemischen Zusatzstoffen zu reduzieren.

Wird in einem Membranmodul eine Salzlösung kontinuierlich aufkonzentriert, so ist der Konzentrationserhöhung nach Überschreiten der Sättigungskonzentration eine Konzentrationsreduktion durch den Ausfall von Salz durch Kristallisation überlagert. Zur Beschreibung der Verblockungskinetik der Membran durch Precipitation ist somit die Bestimmung der Kristallisationskinetik notwendig. Je nach Grad der Übersättigung, bzw. Geschwindigkeit der Aufkonzentration und denr Betriebsbedingungen kann der gesamte Kristallisationsprozess durch verschiedene Kristallisationsmechanismen unterschiedlich stark dominiert werden. Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Kristallisation, die Rahmenbedingungen für die einzelnen Mechanismen und mathematische Ansätze zu ihrer Beschreibung dargestellt.

3.2 Kristallisation in Lösung

3.2.1 Keimbildung

Kristallisationsprozesse werden durch die Bildung von Keimen initiiert. Bei der Keimbildung können drei grundsätzliche Typen unterschieden werden (s. *Abbildung 3.2.1*).

Unter homogener Keimbildung wird das spontane, schauerartige Ausfallen von Keimen aus einer homogen ideal reinen Lösung bei Überschreiten einer Mindestübersättigung, die jenseits der Grenze des metastabilen Bereichs liegt, verstanden. Die primäre homogene Keimbildung wird auch in hochreinen Lösungen nicht zu realisieren sein, da immer eine geringe Anzahl von Feststoffpartikeln vorhanden ist.

Bei der heterogenen Keimbildung erfolgt die Entstehung von Keimen schon bei geringerer Übersättigung, induziert durch artfremde Feststoffteilchen oder auch durch Rauigkeiten und Risse an Gefäßwänden (s. *Abbildung 3.2.2*).

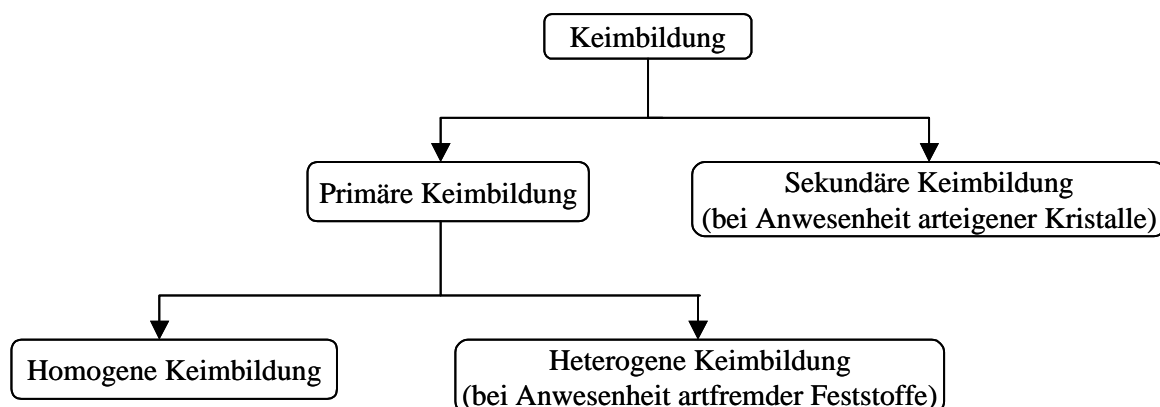


Abbildung 3.2.1: Keimbildungsmechanismen [Gnielinsky, 1993]

Als sekundäre Keime werden schließlich diejenigen bezeichnet, die durch mechanische Einwirkung auf die in der Lösung vorhandenen Kristalle erzeugt werden.

Für diese aktivierten Keimbildungsprozesse und das anschließende Wachstum ist eine treibende thermodynamische Kraft erforderlich. Diese wird bei Kristallisationsprozessen in Form der Übersättigung $S = c/c^*$ bzw. $\sigma = S - 1$ angegeben, wobei c für die aktuell im System vorhandene Konzentration und c^* für die Gleichgewichtskonzentration steht. Zur Berücksichtigung von Nichtlinearitäten sind anstelle der Konzentrationen Aktivitäten zu verwenden.

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.

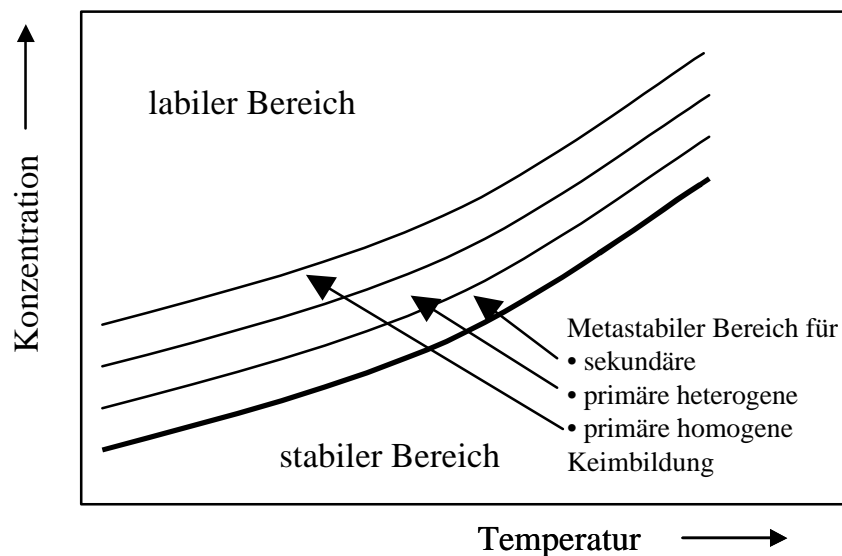


Abbildung 3.2.2: Beeinflussung der metastabile Phase auf den Keimbildungsmechanismus

Die obere Grenze der metastabilen Zone ist 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 [Kind, 1989].

Die Geschwindigkeiten der primären homogenen und heterogenen sowie der sekundären Keimbildung können nach der klassischen Keimbildungstheorie beschrieben werden [Mersmann, 2000].

Praktisch wird häufig ein empirischer Ansatz gewählt. Für die primäre Keimbildungsgeschwindigkeit B_{prim} [$1/(m^3 s)$] gilt:

$$B_{\text{prim}} = k_b S^b. \quad (3.2.1)$$

Die Konstanten k_b und b sind experimentell zu ermittelnde Anpassungsparameter.

Die Beschreibung der sekundären Keimbildung, also der Kristallisation in Gegenwart arteigener Kristalle, mit der Konzentration c_s (normiert), wird in Anlehnung an **Gleichung 3.2.1** oftmals durch einen empirischen Ansatz der Form

$$B_{\text{sek}} = k_{\text{sek}} c_s^{b_1} S^{b_2} \quad (3.2.2)$$

beschrieben, wobei die Stoffparameter k_{sek} , b_1 und b_2 für jedes Stoffsystem neu bestimmt werden müssen.

3.2.2 Wachstum

Das Wachstum eines Kristalls ist ein komplexer Prozess, bei dem eine Reihe aufeinanderfolgender Teilschritte notwendig sind, bis eine Wachstumseinheit aus der Lösung in das Kristallgitter eingebaut wird.

In der Praxis wird von einer mittleren Wachstumsgeschwindigkeit über die gesamte Kristalloberfläche ausgegangen [Matz, 1969], die z.B. als korngößenabhängige Wachstumsgeschwindigkeit angegeben wird:

$$G(x) = \frac{\partial x}{\partial t} \quad (3.2.3)$$

Der Wachstumsprozess kann nach einer allgemeinen Modellvorstellung in die in **Abbildung 3.2.3** dargestellten, nacheinander ablaufenden Teilschritte gegliedert werden:

- Diffusion der Kristallbausteine aus der Kernlösung durch die Diffusionsgrenzschicht,
- Diffusion der Kristallbausteine durch die Adsorptionsgrenzschicht und
- Einbau der Kristallbausteine in das Kristallgitter.

Die Triebkraft für den Stofftransport ist proportional dem Konzentrationsgradienten über beide Grenzschichten, so dass das Kristallwachstum – ähnlich wie bei der Keimbildung – durch einen empirischen Ansatz [Garside, 1985] mit zwei anzupassenden Parametern k_g und g beschrieben werden kann:

$$G = k_g S^g. \quad (3.2.4)$$

Dabei ist x die charakteristische Korngröße des Kristalls, für die unter der Annahme kugelförmiger Teichen auch oft der Durchmesser verwendet wird.

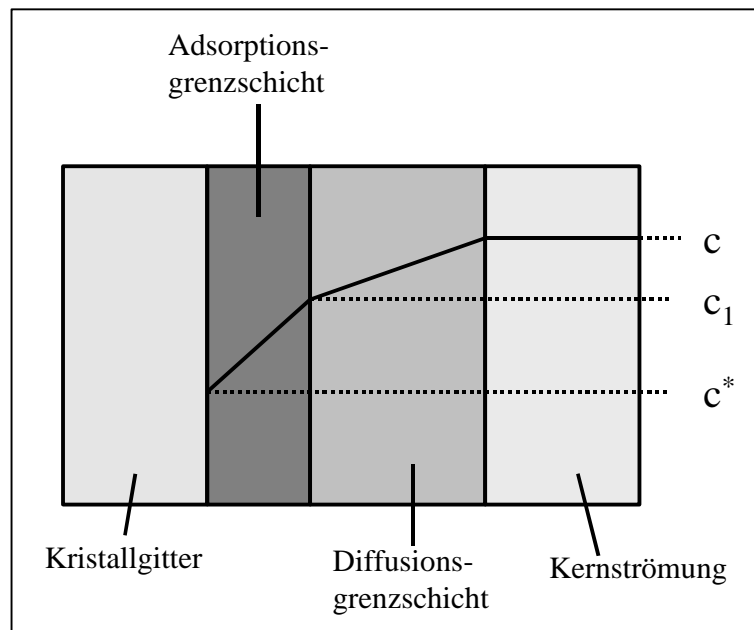


Abbildung 3.2.3: Stofftransportmechanismus beim Kristallwachstum

3.3 Mathematisches Modell zur Membranverblockung durch Kristallisation in der Umkehrosmose

In der Literatur existieren einige Arbeiten über Kristallisation in Umkehrosmosemodulen [Borden, 1987; Brusilovsky, 1992; Foutoukidis, 1989; Foutoukidis, 1990; Gilron, 1986; Pervov, 1991]. In diesen Arbeiten wird eine übersättigte Salzlösung als Feed eingesetzt und der Retentat- und Permeatstrom wieder dem Feedvorrat zugeführt, so dass ausschließlich ein Abbau der Anfangsübersättigung durch Kristallisation erfolgt.

In Kapitel (3.2.4.4) sind die unterschiedlichen Modellvorstellungen zur Membranverblockung vorgestellt worden. Entsprechend verlaufen die postulierten Kristallisationsmechanismen in Anlehnung an die Verblockungsmechanismen.

Der Abbau der Übersättigung wird zum einen als heterogene Keimbildung auf der Membran [Borden, 1987; Brusilovsky, 1992; Foutoukidis, 1989; Foutoukidis; Gilron, 1986] und zum anderen als homogene Keimbildung in Lösung mit anschließender Ablagerung auf der Membran [Pervov, 1991] beschrieben.

In den meisten Fällen wird durch Berechnung der Konzentrationspolarisation die Konzentration in Lösung an der Membranoberfläche berechnet. Dabei wird zusätzlich die Beeinflussung der Konzentrationspolarisation durch den Kristallisationsvorgang diskutiert und berechnet. Der Vor-

gang des Übersättigungsabbaus wird einheitlich durch einen empirischen Ansatz in der massenbezogenen Form

$$\frac{dm}{dt} = k_m S^{n_m} \quad \text{mit} \quad S = \frac{c}{c^*} \quad (3.3.1)$$

beschrieben. Dabei bezeichnet m die Kristallmasse. Für den Exponenten n_m werden die Werte 1 [Brusilovsky, 1992; Foutoukidis, 1989; Foutoukidis, 1990] bzw. 2 [Borden, 1987; Gilron, 1986] verwendet. Abweichend von diesem Ansatz wird in [Pervov, 1991] vorgeschlagen, die Belagsbildung in Abhängigkeit von der Feedkonzentration, ohne Berücksichtigung der Konzentrationspolarisation, als

$$\frac{dm}{dt} = k'_m (c_{\text{Feed}} - c_{\text{min}}) \quad (3.3.2)$$

zu modellieren, wobei c_{min} unterhalb der Sättigungsgrenze liegt und ein von der Versuchsdurchführung abhängiger Parameter ist. Dieser Wert ist gleichzeitig der asymptotische Grenzwert, der sich bei der Membranfiltration von gesättigten, bzw. übersättigten Lösungen im Feed einstellt, wenn Permeat und Feed in die Vorlage zurückgeführt werden. Ein solcher Grenzwert unterhalb der Sättigungskonzentration kann nur entstehen, wenn eine starke Konzentrationspolarisation an der Membran vorliegt. Beide Ansätze berücksichtigen damit die Konzentrationspolarisation entweder direkt durch Berechnung oder indirekt durch Messung.

In der Literatur existieren keine Arbeiten, die sich mit der Kristallisation und Verblockung in einer Umkehrosmoseanlage beschäftigen, in der Feed kontinuierlich aufkonzentriert wird. In diesem Fall ist dem Übersättigungsabbau durch Kristallisation eine Konzentrationserhöhung durch die Aufkonzentrierung überlagert. Das resultierende dynamische Verhalten kann nur modelliert werden, wenn alle physikalisch relevanten Mechanismen erfasst werden.

In der folgenden Modellentwicklung werden die in **Abbildung 3.3.1** dargestellten Bilanzbereiche unterschieden.

Modelliert wird ein Kristallisationsprozess, bei dem eine Spezies L aus dem gelösten Zustand in den festen Zustand übergeht. Die Massenkonzentrationen dieser Spezies werden mit c_L^j und c_S^j bezeichnet, wobei der Index $j = R, F, D$ den jeweiligen Bilanzbereich kennzeichnet.

Konzentrationen in der Membran bzw. im Permeat brauchen nicht betrachtet werden, da die Membran für das konkrete Stoffsystem in sehr guter Näherung nicht permeabel ist.

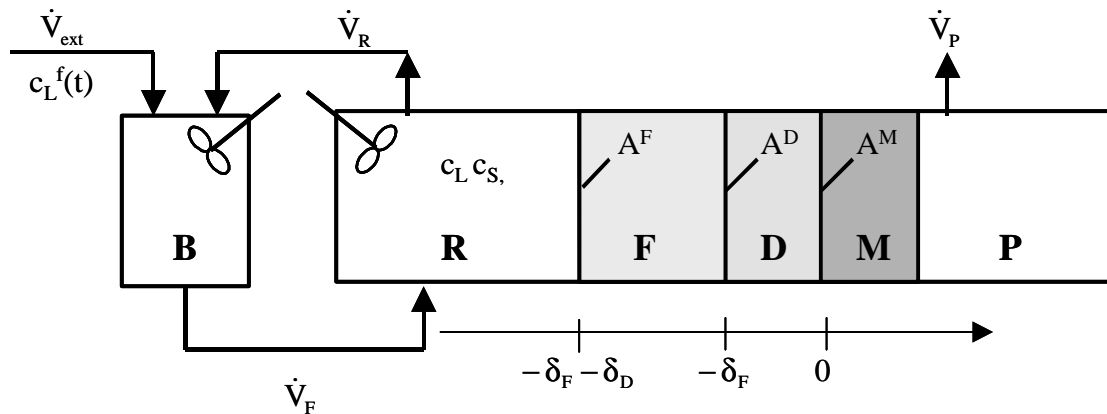


Abbildung 3.3.1: Bilanzbereiche (B: Bulk, R: Retentat, F: Film, D: Deckschicht, M: Membran, P: Permeat)

Der Phasenübergang von L zu S kann durch drei unterschiedliche Prozesse erfolgen:

- o homogene Keimbildung bei $c_L > c_{\text{hom}}^*$ (in Lösung ohne Inhomogenitäten)
- o heterogene Keimbildung bei $c_L > c_{\text{het}}^*$ (an Fremdf Flächen)
- o sekundäre Keimbildung bei $c_L > c_{\text{sek}}^*$ (an arteigenen Kristallen)

Dabei gilt für die Sättigungskonzentrationen: $c_{\text{sek}}^* < c_{\text{het}}^* < c_{\text{hom}}^*$.

Das nachfolgend entwickelte Modell basiert auf folgenden phänomenologischen Vorstellungen. Da die Lösung im Bulk und Retentat zu Beginn der Aufkonzentrierung keine Keime enthält, setzt als erster Prozess die heterogene Keimbildung auf der Membranoberfläche ein. Da dies in den experimentellen Messungen zu einem Zeitpunkt geschieht, an dem $c_L^R < c_{\text{het}}^*$ gilt, muss die Konzentrationspolarisation in einem hydrodynamischen Grenzfilm F berücksichtigt werden. Im weiteren Verlauf erreicht die Konzentration c_L ein Maximum, bei dem homogene Keimbildung einsetzt. Dies zieht sofort sekundäre Keimbildung nach sich, wodurch die Konzentration c_L sehr schnell abnimmt. In den Experimenten ist dies mit einer Eintrübung der Lösung verbunden. Die dabei entstehende Feststoffphase S wird durch den Transmembranfluss an die Oberfläche der Membran transportiert, wo dadurch eine Deckschicht wachsender Dicke $\delta_D(t)$ gebildet wird. Dies bewirkt in Übereinstimmung mit den Messergebnissen eine Abnahme des Permeatflusses. Im weiteren Prozess durchläuft c_L ein flaches Minimum und erreicht anschließend einen asymptotischen Wert. Der Permeatfluss nimmt dabei kontinuierlich ab, während die Lösung im Bulk wieder klar wird. Letzteres spricht dafür, dass die Konzentration von S im Bulk zurückgeht, was durch Adsorption von S an der inneren Oberfläche der Deckschicht erklärt werden kann. Für die Modellierung wird deshalb angenommen, dass ein gewisser Anteil λ von größeren Kristallen

zum Aufbau der Deckschicht durch Filtration beiträgt, während der restliche Anteil $1-\lambda$ in die Deckschicht eindringt und dort adsorbieren kann.

Zur Reduktion des Komplexität des Modells werden außerdem folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- o Bulk und Retentat werden als gemeinsamer, ideal durchmischter Bereich mit dem Volumen $V = V^B + V^R$ angesehen.
- o Da die heterogene Keimbildung an der Membranoberfläche nur solange der bestimmende Teilprozess ist, wie noch keine Deckschicht vorhanden ist, wird für die Konzentrationspolarisation nur der hydrodynamische Grenzfilm F betrachtet. Der zusätzlich erfolgende Phasenübergang innerhalb der Deckschicht durch sekundäre Keimbildung wird nicht berücksichtigt.
- o Eine Konzentrationspolarisation von c_s im Film tritt nicht auf. Deshalb wird der hydrodynamische Grenzfilm für die Spezies S nicht getrennt behandelt, sondern als Teil des Retentats betrachtet.
- o Die Flächen A^F, A^D und A^M werden als gleich groß angenommen, d.h.

$$A \equiv A^F \equiv A^D \equiv A^M$$

- o Phasenübergänge treten nur in der Richtung vom gelösten zum ausgefallenen Stoff auf. Dies ist sinnvoll, da während des gesamten Prozesses aufkonzentriert wird.

Unter diesen Annahmen ergeben sich folgende Massenbilanzen, wobei für den Bereich Bulk/Retentat der Index für den Bilanzbereich nicht angegeben wird. Zudem sind alle auftretenden Konzentrationen auf den Anfangsfeed c_0^F normiert um Probleme mit den physikalischen Dimensionen zu vermeiden.

3.3.1 Mathematisches Modell bei vorgegebenem Permeatfluss

Die Massenbilanzen für die jeweiligen Bilanzbereiche lauten:

Bulk/Retentat

$$\frac{d}{dt}(V c_L) = \dot{V}_{\text{ext}}(t) c_L^f(t) - V k_{\text{hom}} (c_L - c_{\text{hom}}^*)^+ - V k_{\text{sek}} c_S^\alpha \left[(c_L - c_{\text{sek}}^*)^+ \right]^\beta - A J_{L|_{x=-\delta_F-\delta_D}}^F \quad (3.3.3)$$

$$\frac{d}{dt}(V c_S) = -\lambda \dot{V}_p(t) c_S + V k_{\text{hom}} (c_L - c_{\text{hom}}^*)^+ + V k_{\text{sek}} c_S^\alpha \left[(c_L - c_{\text{sek}}^*)^+ \right]^\beta - A J_{L|_{x=-\delta_D}}^D \quad (3.3.4)$$

Dabei bezeichnet J_L^F bzw. J_S^D die Massenflüsse von L im Film bzw. von S in der Deckschicht. Die Exponenten α und β sind Modellparameter, die durch Auswertung der Experimente zu bestimmen sind. Die Kurzschreibweise $(c_L - c^*)^+$ bedeutet den positiven Anteil von $c_L - c^*$, d.h.

$$(c_L - c^*)^+ = \begin{cases} c_L - c^* & \text{für } c_L > c^* \\ 0 & \text{für } c_L \leq c^* \end{cases}$$

Die Verwendung des positiven Anteils der Triebkräfte resultiert aus der Annahme, dass Phasenübergang nur von L zu S stattfindet.

Film

Im Film erfolgt ausschließlich Stofftransport von L durch Konvektion und Diffusion, d.h. es gilt

$$\partial_t c_L^F + \text{div } J_L^F = 0 \quad \text{für } -\delta_F - \delta_D < x < -\delta_D \quad (3.3.5)$$

mit dem Stoffstrom

$$J_L^F = u c_L^F - D_L^F \partial_x c_L^F. \quad (3.3.6)$$

Dabei ist D_L^F der Diffusionskoeffizient und u die Konvektionsgeschwindigkeit.

Für u gilt

$$u = \frac{\dot{V}_p}{A}. \quad (3.3.7)$$

An der Seite zum Retentat sind die Konzentrationen stetig, also

$$c_L^F(-\delta_F - \delta_D) = c_L \quad (3.3.8)$$

Am rechten Rand erfolgt heterogene Keimbildung auf der Membranfläche. Dies ist exakt nur solange gültig, wie $\delta_D(t) = 0$ gilt, wird aber wie oben erwähnt für den gesamten Prozess angenommen. Da die Membran für L nicht permeabel ist, wird der gesamte Stoffstrom durch Keimbildung verbraucht, d.h.

$$J_L^F(-\delta_D) = k_{\text{het}} (c_L^F(-\delta_D) - c_{\text{het}}^*)^+. \quad (3.3.9)$$

Deckschicht

In der Deckschicht erfolgt konvektiver und diffusiver Transport der Größe c_s^D , sowie Adsorption. Wird letztere durch eine Kinetik erster Ordnung modelliert, so ergibt sich

$$\partial_t c_s^D + \text{div } J_s^D = -k_{ad} c_s^D \quad \text{für } -\delta_D < x < 0 \quad (3.3.10)$$

mit dem Stoffstrom

$$J_s^D = u c_s^D - D_s^D \partial_x c_s^D. \quad (3.3.11)$$

An der Grenze zum Retentat springt die Konzentration, da nur der Anteil $1 - \lambda$ kleiner Kristalle in die Deckschicht eindringen kann. Also gilt dort die Randbedingung

$$c_s^D(-\delta_D) = (1 - \lambda) c_s. \quad (3.3.12)$$

Da die Membran für S nicht permeabel ist, gilt am rechten Rand

$$J_s^D(0) = 0. \quad (3.3.13)$$

Das Wachstum der Deckschicht erfolgt durch Filtration des Anteils λc_s der größeren Kristalle. Der Antransport erfolgt konvektiv mit dem Volumenstrom \dot{V}_p , d.h. die Rate der Massenänderung der Deckschicht beträgt

$$\dot{m}_D(t) = \lambda \dot{V}_p(t) c_s c_0^F. \quad (3.3.14)$$

Dabei tritt der zusätzliche Faktor c_0^F auf, da die Konzentration c_s auf c_0^F normiert wurde.

Ist ρ die Dichte des Deckschichtmaterials und ε die Porosität, so gilt andererseits

$$m_D(t) = \rho (1 - \varepsilon) A \delta_D(t). \quad (3.3.15)$$

Damit folgt für $\delta_D(t)$ die Differentialgleichung

$$A \dot{\delta}_D(t) = \frac{\lambda}{\rho (1 - \varepsilon)} \dot{V}_p(t) c_s c_0^F. \quad (3.3.16)$$

Bezieht man die Volumenströme auf das Volumen V , so erhält man mit den Abkürzungen

$$j_V(t) = \frac{\dot{V}_{\text{ext}}}{V}, \quad j_P(t) = \frac{\dot{V}_P(t)}{V} \quad \text{und} \quad a = \frac{A}{V}$$

das mathematische Modell

$$\dot{c}_L = j_V(t) c_L^f(t) - k_{\text{hom}} (c_L - c_{\text{hom}}^*)^+ - k_{\text{sek}} c_S^\alpha \left[(c_L - c_{\text{sek}}^*)^+ \right]^\beta - a j_L^F|_{x=-\delta_F-\delta_D} \quad (3.3.17)$$

$$\dot{c}_S = -\lambda j_P(t) c_S + k_{\text{hom}} (c_L - c_{\text{hom}}^*) + k_{\text{sek}} c_S^\alpha \left[(c_L - c_{\text{sek}}^*)^+ \right]^\beta - a j_S^P|_{x=-\delta_D} \quad (3.3.18)$$

$$a \dot{\delta}_D = \frac{\lambda}{\rho(1-\varepsilon)} j_P(t) c_S c_0^F \quad (3.3.19)$$

$$\partial_t c_L^F + \text{div} J_L^F = 0 \quad (-\delta_F - \delta_D < x < -\delta_D) \quad (3.3.20)$$

$$\partial_t c_S^D + \text{div} J_S^D = k_{\text{ad}} c_S^D \quad (-\delta_D < x < 0) \quad (3.3.21)$$

mit den Randbedingungen

$$c_L(-\delta_F - \delta_D) = c_L \quad (3.3.22)$$

$$J_L^F(-\delta_D) = k_{\text{het}} (c_L(-\delta_D) - c_{\text{het}}^*)^+ \quad (3.3.23)$$

$$c_S(-\delta_D) = (1-\lambda)c_S \quad (3.3.24)$$

$$J_S^D(0) = 0 \quad (3.3.25)$$

Quasistationäres Modell

Da die Änderungen in Film und Deckschicht auf einer wesentlich schnelleren Zeitskala als der Kristallisationsprozess ablaufen, stellt ein quasistationäres Modell mit stationären Bilanzen in Film und Deckschicht eine sehr gute Näherung dar. Dies ermöglicht die Berechnung der Stoffströme in den Bereichen F und D, wodurch das Modell auf ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen reduziert wird. Aus der Lösung der stationären Filmbilanzen erhält man (s. Anhang B und C):

$$J_L^F = \frac{u k_{het} \left(c_L e^{\frac{u}{D_L^F} \delta_F} - c_{het}^* \right)^+}{u + k_{het} \left(e^{\frac{u}{D_L^F} \delta_F} - 1 \right)} \doteq \frac{k_{het}}{1 + k_{het} \frac{\delta}{D_L^F}} \left(c_L e^{\frac{u}{D_L^F} \delta_F} - c_{het}^* \right)^+ \quad (3.3.26)$$

und

$$\dot{J}_S^D = \frac{k_{ad}}{D_S^D} \delta_D(t) \left(1 + \frac{u}{D_S^D} \delta_D(t) \right) \doteq \frac{k_{ad}}{D_S^D} \delta_D(t), \quad (3.3.27)$$

wobei die Näherungen erster Ordnung sinnvoll sind, da nach Abschätzung auf der Grundlage der Experimente $\frac{u\delta}{D} \ll 1$ gilt. Einsetzen dieser Terme in die Bilanzen für Bulk/Retentat liefert als vereinfachtes quasistationäres Modell:

$$\dot{c}_L = j_V c_L^f(t) - k_{hom} (c_L - c_{hom}^*)^+ - k_{sek} c_S^\alpha \left[(c_L - c_{sek}^*)^+ \right]^\beta - a k'_{het} (c_L e^{\gamma j_V(t)} - c_{het}^*)^+ \quad (3.3.28)$$

$$\dot{c}_S = -\lambda j_P(t) c_S + k_{hom} (c_L - c_{hom}^*)^+ + k_{sek} c_S^\alpha \left[(c_L - c_{sek}^*)^+ \right]^\beta - (1-\lambda) k'_{ad} a \delta_D(t) c_S \quad (3.3.29)$$

$$a \dot{\delta}_D = \frac{\lambda}{\rho(1-\varepsilon)} j_P(t) c_S c_0^F \quad (3.3.30)$$

mit den Abkürzungen

$$k'_{het} = \frac{k_{het}}{1 + k_{het} \frac{\delta}{D_L^F}}, \quad \gamma = \frac{\delta}{D_L^F a}, \quad k'_{ad} = \frac{k_{ad}}{D_S^D}.$$

Die für das Experiment relevanten Anfangsbedingungen lauten

$$c_L(0) = 1, \quad c_S(0) = 0, \quad \delta_D(0) = 0.$$

3.3.2 Membranverblockung

Der Permeatfluss ist nach dem Lösungs-Diffusions-Modell direkt proportional dem reziproken Transportwiderstand R , der Membranfläche A und der effektiven Druckdifferenz $\Delta p - \Delta \pi$:

$$\dot{V}_p(t) = A(t) \frac{1}{R(t)} (\Delta p - \Delta \pi(t)) \quad (3.3.31)$$

Wirkt einzig der Membranwiderstand, so gilt: $R(t) = R_M = \text{konstant}$.

Als effektive Druckdifferenz wirkt der angelegte Transmembrandruck Δp abzüglich der osmotischen Druckdifferenz $\Delta \pi$.

Die osmotische Druckdifferenz kann, unter der Voraussetzung vollständigen Salzzückhaltes an der Membran und der Annahme, dass die Aktivitäten den Konzentrationen entsprechen, nach Van't Hoff über die Stoffmenge gelöster Ionen im Bulk berechnet werden:

$$\Delta \pi(t) = \pi_L(t) = \frac{c_L(t)}{M} R T \quad (3.3.32)$$

Das Precipitat auf der Membran führt zu einer kontinuierlichen Reduktion des Permeatflusses während der Aufkonzentrierung des Feed. Der Prozess der Verblockung verläuft in Anlehnung an die Konzentrationsänderungen in der Bulk-Phase nach drei unterschiedlichen Mechanismen ab:

Heterogene Keimbildung:

Nach Literaturangaben erfolgt bei der heterogenen Keimbildung die Verblockung durch flächiges Wachstum von Keimen auf der Membran, unter der Annahme einer konstanten Schichthöhe [Brusilovsky, 1992; Borden, 1987; Gilron, 1986]. Die nicht nutzbare Membranfläche ist somit

$$A'_{\text{het}}(t) = \mu_{\text{het}} c_{S,\text{het}}(t) A_0 \quad (3.3.33)$$

wobei der Koeffizient μ_{het} ein Maß für die Porosität und die Kristallschichthöhe ist.

Die Lösung folgender Differentialgleichung liefert die auf der Membran durch heterogene Kristallisation abgeschiedene Masse:

$$\dot{c}_{S,\text{het}} = a k'_{\text{het}} \left(c_L e^{\gamma_{jv}(t)} - c_{\text{het}}^* \right)^+ \quad (3.3.34)$$

Homogene und sekundäre Keimbildung:

Der Anteil λc_s des suspendierten Feststoffs im Bulk, der zum Wachsen der Deckschicht führt, kann durch die klassische Filterkuchengleichung (**Gleichung 3.1.23**) beschrieben werden. Der

Gesamtwiderstand von Deckschicht und Membran wird als Reihenschaltung von Widerständen betrachtet. Der Widerstand der Deckschicht ist bei konstantem spezifischem Widerstand der Deckschicht r_s direkt proportional der Deckschichthöhe δ_D :

$$R(t) = R_M + R_D(t) = R_M + r_s \delta_D(t). \quad (3.3.35)$$

Die zeitliche Änderung der Deckschichthöhe ergibt sich durch die Lösung der Differentialgleichung:

$$a \dot{\delta}_D = \frac{\lambda}{\rho (1 - \varepsilon)} c_0^F j_P(t) c_s. \quad (3.3.36)$$

Der komplementäre Anteil $(1 - \lambda)c_s$ des suspendierten Feststoffs, der in die Deckschicht eindringen kann, führt zur Komprimierung und formal zur Verringerung der Porenanzahl, d.h. die effektiv für den Wassertransport nutzbare Fläche verringert sich. Die nicht nutzbare Fläche wird als proportional zur Masse der in der Deckschicht adsorbierten Keime angenommen:

$$A'_{\text{Komp}}(t) = \mu_{\text{Komp}} c_{s,\text{Komp}}(t) A_0. \quad (3.3.37)$$

Die Massenkonzentration $c_{s,\text{Komp}}$ genügt der Differentialgleichung

$$\dot{c}_{s,\text{Komp}} = (1 - \lambda) k'_{\text{ad}} a \delta_D(t) c_s. \quad (3.3.38)$$

Die Kombination aller Keimbildungsprozesse liefert für den Permeatfluss folgende Modellgleichung:

$$\dot{V}_P(t) = \frac{1 - \mu_{\text{het}} c_{s,\text{het}}(t) - \mu_{\text{Komp}} c_{s,\text{Komp}}(t)}{R_M + r_s \delta_D(t)} A_0 \left(\Delta p - \frac{c_L(t)}{M} R T \right). \quad (3.3.39)$$

4 Verfahrensentwicklung

Die Verfahrensentwicklung zur Entsalzung von Kompost mit Wasser, der nicht den Richtlinien für Substratkompost entspricht, soll unter den Randbedingungen

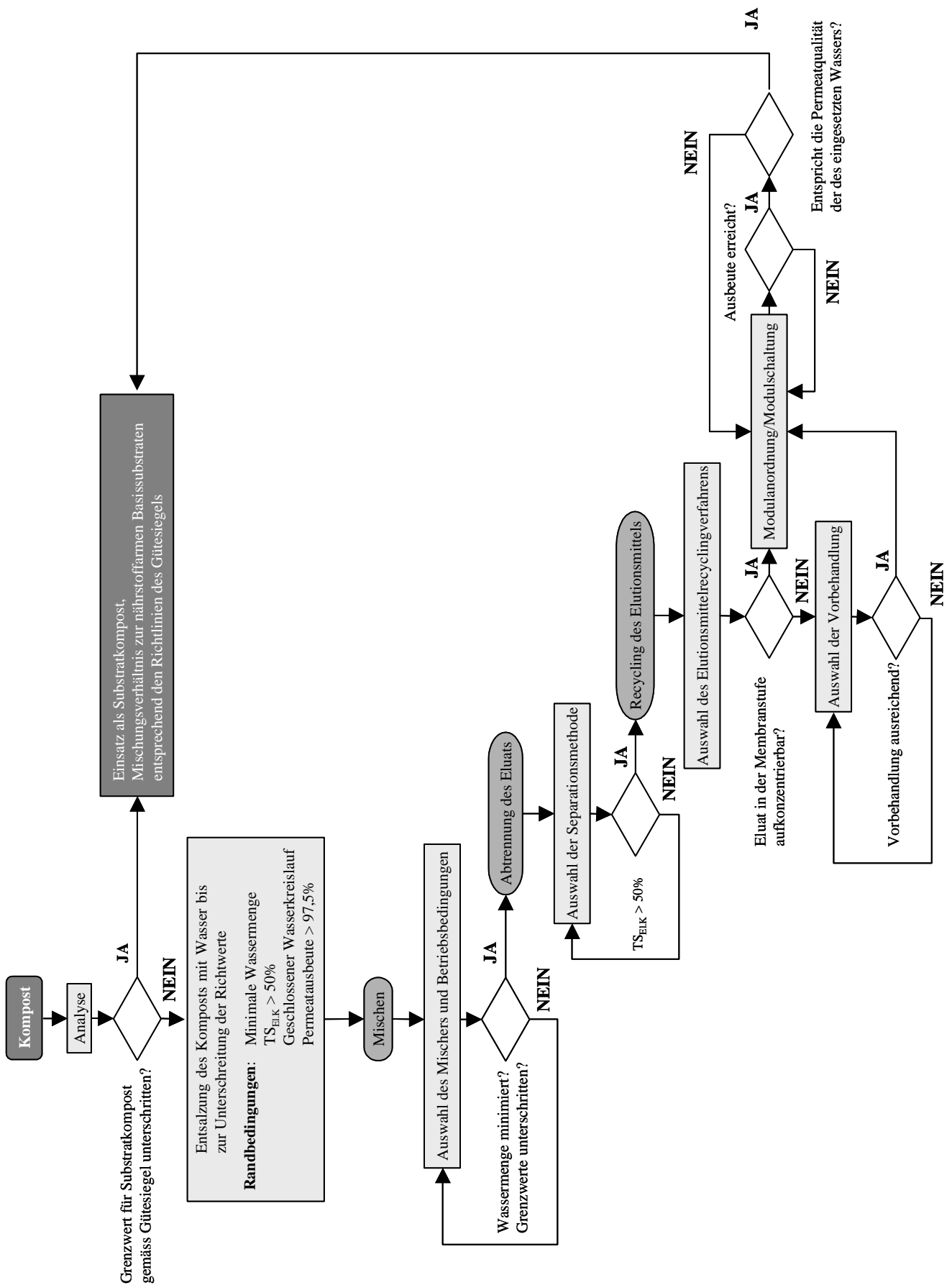
- Entsalzung des Komposts bis zu einem Salzgehalt $< 2,5 \text{ g/l}$,
- verfahrenstechnische Minimierung der notwendigen Wassermenge,
- Trockensubstanzgehalt des eluierten Komposts $> 50\%$ und
- geschlossener Wasserkreislauf

erfolgen. Die Entwicklung des Verfahrens wird anhand des in **Abbildung 4.1** dargestellten Entscheidungsschemas auf der Grundlage von Laborexperimenten durchgeführt.

Die Auswahl des Mischers und der Betriebsbedingungen erfolgt unter dem Kriterium, den Salzgehalt des Komposts mit einem minimalen Bedarf an Wasser bis unter den Richtwert von $2,5 \text{ g/l}$ zu reduzieren.

Nach der Elution muss der Kompost bis auf einen Trockensubstanzgehalt von 50% entwässert werden. Die Separationsmethode wird hinsichtlich des erreichten Trockensubstanzgehaltes ausgewählt.

Als weitere Randbedingung des Verfahrens wird ein geschlossener Wasserkreislauf vorgegeben, d.h. das Eluat muss recycelt werden, so dass es wieder als Elutionsmittel in den Prozess eingespeist werden kann. Zunächst wird dabei grundsätzlich überprüft, ob das Eluat in einer Membranstufe aufkonzentrierbar ist. Ist dies nicht gegeben, wird eine geeignete Vorbehandlungsmethode eruiert. Zum Schluss erfolgt die Auswahl der Modulschaltung und –Anordnung mit dem Ziel, eine Ausbeute von $97,5\%$ und eine Permeatqualität, die der des eingesetzten Leitungswassers entspricht, zu erreichen.



4.1 Analysen der eingesetzten Kompostchargen

Im Rahmen der Verfahrensentwicklung werden vier unterschiedliche Chargen Fertigkompost verwendet. Das Ausgangsmaterial der Kompostchargen besteht in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen aus den typischen Grundkomponenten Grünschnitt und Bioabfall. Durch die Wahl der Mischungen wird ein breiter Querschnitt unterschiedlicher möglicher Kompostzusammensetzungen abgedeckt.

Nach dem Entscheidungsbaum in **Abbildung 4.1** muss zunächst eine Analyse bezüglich der relevanten Parameter Salzgehalt und Konzentration der löslichen, pflanzenverfügbaren Nährstoffe der zu entsalzenden Fertigkompostchargen durchgeführt werden.

Die Analysen der Ausgangsmaterialien sind in **Tabelle 4.1.1** zusammengestellt. Werte, die oberhalb der Grenzwerte für Substratkompost vom Typ1 liegen, sind fett gedruckt. Die vier Chargen überschreiten alle die Grenzwerte für Substratkompost, so dass zur Erfüllung der Richtlinien eine Entsalzung notwendig ist. Insgesamt besteht der größte Anteil der Salze der verschiedenen Chargen aus Kalium, Natrium und Chlorid, die auch damit den größten Anteil im Summenparameter Salzgehalt, angegeben in g KCl/l FS, darstellen.

Der Salzgehalt ist somit die entscheidende Größe zur Beurteilung der Effektivität einer Entsalzung. Im weiteren wird zur Beurteilung der Effektivität der Verfahrenstechnik ausschließlich dieser Summenparameter verwendet.

Messgröße	Charge				Richtwert	Einheit
	K [°]	S [*]	G ^{°*}	N [°]		
Wassergehalt	0,171	0,313	0,444	0,454		[kg/kg FS]
Dichte	463	524	547	600		[g/l]
Salzgehalt	5,88	6,84	2,42	4,82	< 2,5	[g/l FS]
Lösliche pflanzenverfügbare Nährstoffe						
NO ₃ -N ¹	9,48	8,07	11,0	< 0,01	< 300 (¹⁺²)	[mg/l FS]
NH ₄ -N ²	291	3,18	7,57	40,6		[mg/l FS]
Phosphat (P ₂ O ₅)	514	349	7,06	194	< 1.200	[mg/l FS]
Kalium (K ₂ O)	3850	3640	2430	3456	< 2.000	[mg/l FS]
Chlorid	1480	1940	385	1806	< 500	[mg/l FS]
Natrium	741	1020	259	912	< 250	[mg/l FS]

Tabelle 4.1.1: Analyse der Kompost-Chargen (Herkunft: ° = Grünabfall, * = Bioabfall)

4.2 Salzgehalt

Die charakteristische Größe bei der Kompostelution ist der Summenparameter Salzgehalt. Dieser Salzgehalt ist kein durch Veraschung bestimmter echter Salzgehalt des Komposts, sondern ein Summenparameter, der indirekt über die Leitfähigkeit bestimmt wird.

Die Salzgehaltbestimmung des Komposts erfolgt nach Vorgaben der Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. indirekt über die Leitfähigkeit einer im Massen-Verhältnis 1:10 über zwei Stunden mit bisdestilliertem Wasser geschüttelten Kompostprobe [*Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V., 1994*].

Der Salzgehalt im Eluat und im eluierten Kompost setzen sich aufgrund der Bestimmungsmethode, bei der kein vollständiges Herauslösen der Salze erfolgt, *nicht* additiv zusammen. Somit ist während eines Elutionsprozesses der Salzgehalt des eluierten Komposts nicht direkt über die Leitfähigkeit des Eluats zugänglich.

Dadurch ist es notwendig den nach einer Elution entwässerten Kompost wiederum mit der Salzbestimmungsmethode nach Vorgaben der Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. zu bestimmen, um so den Abreicherungsgrad zu berechnen.

Der Salzgehalt des Ausgangskomposts ist bezogen auf das Volumen der Frischsubstanz. Das heißt, um den Salzgehalt vor und nach der Elution vergleichen zu können, müssen sowohl die Dichte als auch der Wassergehalt identisch sein. Liegt der Wassergehalt des eluierten Komposts höher, wird sich der gemessene Salzgehalt je nach Salzbeladung des Adhäsionswassers von dem tatsächlichen unterscheiden.

Die tatsächliche Entsalzung kann nur beurteilt werden, wenn der eluierte Kompost bezüglich Wassergehalt und Dichte dem eingesetzten entspricht.

4.3 Mischen des Komposts mit Wasser

Randbedingung des Mischprozesses ist, dass der Kompost mit einer minimalen Menge an Wasser so stark entsalzt wird, dass die Grenzwerte für Substratkompost vom Typ1 unterschritten werden. Bei den Laborversuchen wird die Effektivität der Entsalzung ausschließlich aus dem Summenparameter Salzgehalt abgeleitet. Die Ergebnisse sind damit übersichtlicher und eine Reduktion des Salzgehaltes geht auch immer mit einer Reduktion der löslichen Salze einher.

Die Freiheitsgrade bei den Mischversuchen sind der Mischertyp, die Wassermenge und die Betriebsführung.

Bei den nachfolgenden Elutionsversuchen wird zur Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung die Leitfähigkeit in der Suspension kontinuierlich gemessen. Die Leitfähigkeit des Eluats kann mit **Gleichung 4.3.1** in einen formalen Salzgehalt umgerechnet werden:

$$c_{\text{Salz,E}} \left[\frac{\text{g KCl}}{\text{l}} \right] = \lambda_{\text{E}} \left[\frac{10^{-1} \text{mS}}{\text{cm}} \right] 0,0578 \left[\frac{\text{cmg}}{10^{-1} \text{mSl}} \right] \quad (4.3.1)$$

Die absolute Salzmenge im Eluat berechnet sich nach:

$$m_{\text{Salz,E}} [\text{g KCl}] = c_{\text{Salz,E}} \left[\frac{\text{g KCl}}{\text{l}} \right] V_{\text{E}} [\text{l}] \quad (4.3.2)$$

mit

$c_{\text{Salz,E}}$	Salzkonzentration im Eluat
$m_{\text{Salz,E}}$	Masse an Salz im Eluat
λ_{E}	Leitfähigkeit im Eluat
V_{E}	Eluatvolumen

Der Salzgehalt des Eluats und der des eluierten Komposts setzen sich dabei *nicht* additiv zusammen. Der Salzgehalt des eluierten Komposts wird nach dem Abpressen des Eluats nach der Methode der Bundesgütegemeinschaft e. V. bestimmt.

4.3.1 Laborversuche im Rührkessel

Die Versuche im Rührkessel sollen grundsätzlich den Einfluss der unterschiedlichen Chargen, der Wassermenge und der Rührerdrehzahl zeigen. Der Aufbau der Apparatur in **Abbildung 4.3.1** dargestellt.

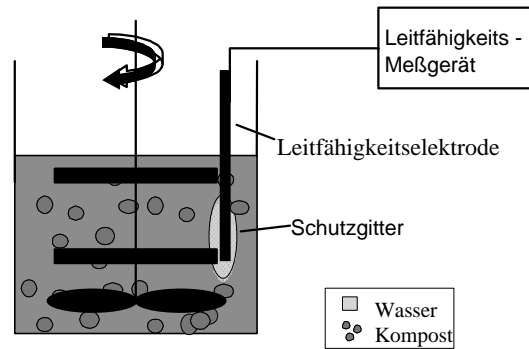


Abbildung 4.3.1: Versuchsausbau der Rührkesselversuche

Der Rührkessel hat ein Volumen von 10 bzw. 30 Litern. Der Rührer ist eine Kombination aus Propeller- und MIG-Rührer. Die MIG-Rührblätter haben den Vorteil, dass aufschwimmendes Kompostmaterial, das nicht durch die vom Propellerrührer erzeugten Hydrodynamik suspendiert werden kann, mechanisch von dem oberen MIG-Blatt in Suspension gebracht wird. Die Leitfähigkeit wird mit einer kalibrierten Messvorrichtung bestimmt. Die Leitfähigkeitselektrode ist dabei vor Ablagerungen durch ein Gitter geschützt.

4.3.1.1 Variation der Wassermenge

Versuchsbeschreibung:

Es werden 1 kg Kompost der unterschiedlichen Chargen mit jeweils 2,5, 5 und 10 kg Leitungswasser versetzt und in der Versuchsanlage im 30 Liter Rührkessel bis zur Leitfähigkeitskonstanz gerührt. Die Drehzahl des Rührers beträgt dabei konstant 250 min^{-1} . Eine geringere Wassermenge als 2,5 kg kann nicht verwendet werden, da die Suspension aufgrund der hohen Viskosität und somit geringeren Kraftübertragung der Rührers auf das Medium, nicht mehr rührfähig wäre.

Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird der eluierte Kompost durch mechanisches Auspressen durch ein 1 mm Sieb separiert und der Wasser- und Salzgehalt im eluierten Kompost bestimmt.

Die zeitlichen Verläufe der Salzmassen im Eluat, die nach **Gleichung 4.3.1 – 4.3.2** aus der Leitfähigkeit berechnet werden, sind in den **Abbildung 4.3.2. – 4.3.4** dargestellt.

Charakteristisch für den zeitlichen Verlauf des Salzgehalts im Eluat, und damit auch für den Fortschritt der Elution, ist der steile Anstieg in den ersten 5-10 Minuten.

Die Elutionszeit bis zum Erreichen einer Leitfähigkeitskonstanz steigt deutlich mit zunehmendem Wassergehalt des Rohkomposts. Ein geringer Wassergehalt bedeutet bei der Matrix Kompost eine hohe Hydrophobie.

Bei der Elution der Charge G, die den höchsten Wassergehalt von 44,4% besitzt, wird nach ca. 7 min eine konstante Leitfähigkeit im Eluat erreicht.

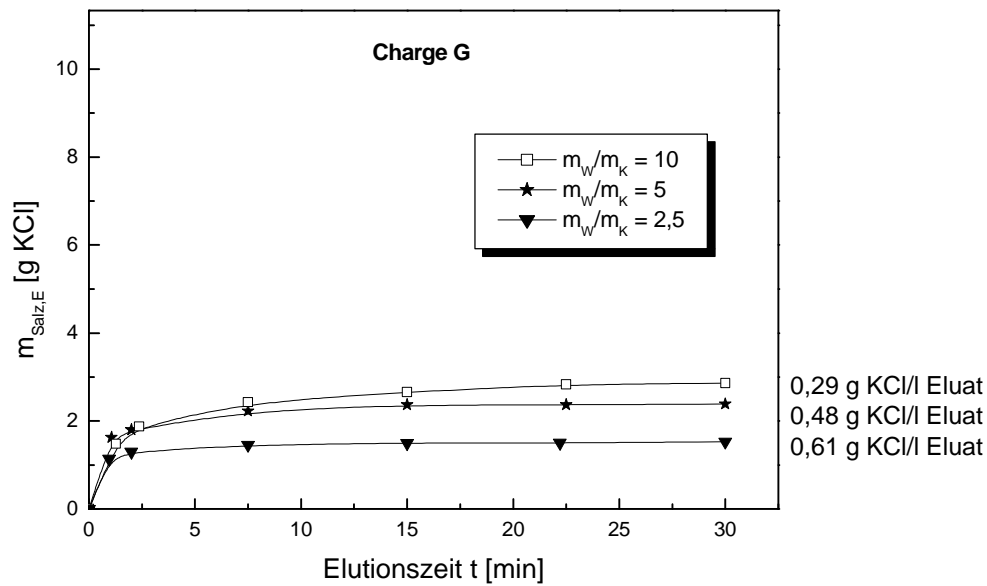


Abbildung 4.3.2: Salzgehalt des Eluats in Abhängigkeit der Elutionszeit für verschiedene Wassermengen bei dem Einsatz von 1 kg Kompost der Charge G

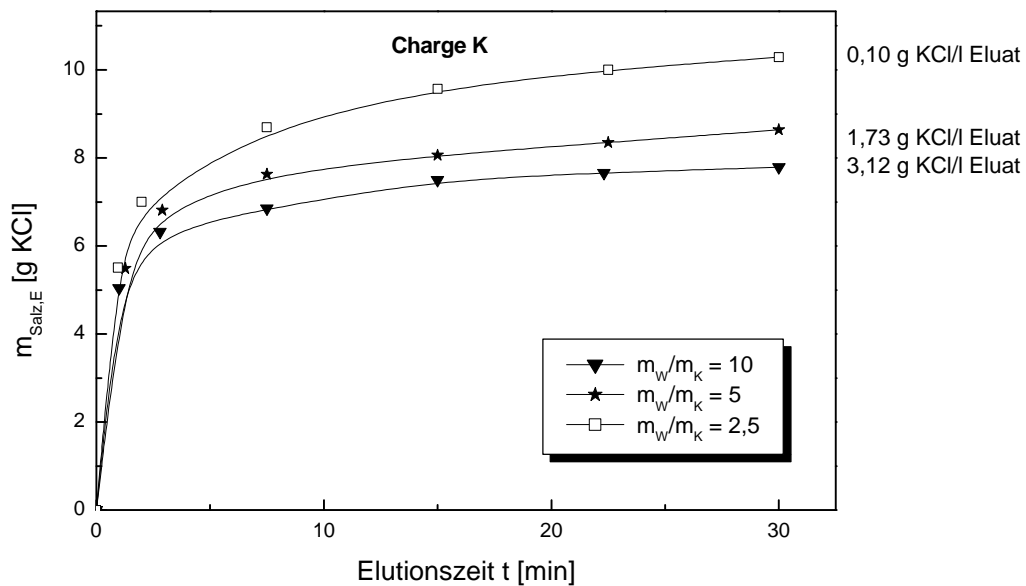


Abbildung 4.3.3: Salzgehalt des Eluats in Abhängigkeit der Elutionszeit für verschiedene Wassermengen bei dem Einsatz von 1 kg Kompost der Charge K

Bei Versuchen mit den Chargen S und K, die einen Wassergehalt von 31,3% bzw. 17,1% aufweisen, stellt sich erst nach 15 bzw. 30 Minuten eine konstante Salzkonzentration im Eluat ein. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Elution ist demnach die Stoffübergangsgeschwindigkeit, die nach der Zwei-Film-Theorie direkt proportional der Austauschfläche ist.

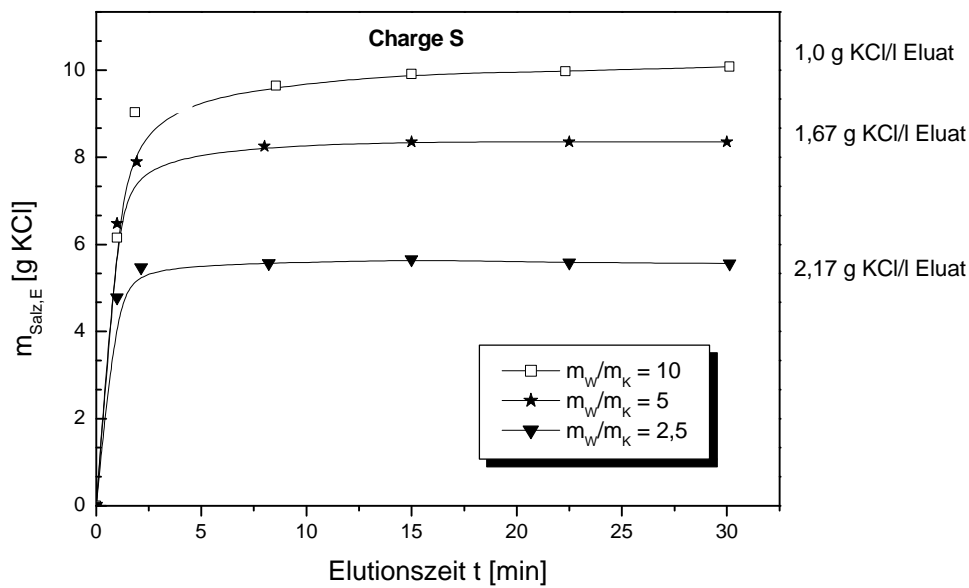


Abbildung 4.3.4: Salzgehalt des Eluats in Abhängigkeit der Elutionszeit für verschiedene Wassermengen bei dem Einsatz von 1 kg Kompost der Charge S

Die langsame Überwindung der Hydrophobie des Rohkomposts lässt die zum Stoffaustausch zur Verfügung stehende Fläche nur langsam wachsen, so dass die Elutionsdauer direkt mit der Benetzungsdauer des Rohkomposts zusammen hängt.

Die absolute Masse an Salz im Eluat steigt mit zunehmender Masse an Elutionsmittel. Im Gegensatz dazu reduziert sich die Salzkonzentration im Eluat mit abnehmender Masse an Elutionsmittel. Da die Salzkonzentrationen, die sich zum großen Teil (s. **Tabelle 4.1**) aus Kalium-, Natrium- und Chlorid-Salzen zusammensetzen, weit entfernt von den Sättigungskonzentrationen liegen und zudem die Konzentrationen an Salz im Eluat von der Wassermasse abhängen, müssen im Kompost physikalische oder chemische Wechselwirkungen das Lösen dieser Salze verhindern.

Die Analysen der eluierten Kompostchargen sind in **Tabelle 4.3.1** dargestellt.

Da die unterschiedlichen Wassergehalte die Effektivität der Salzabreicherung nicht direkt ersichtlich machen, werden die Messwerte nach **Gleichung 4.3.3** unter Berücksichtigung der Salzkonzentrationen im Eluat, nach **Gleichung 4.3.1** berechnet, auf den Wassergehalt des eingesetzten Komposts umgerechnet:

$$c_{\text{Salz,K}}^{\text{M}} \left[\frac{\text{g KCl}}{\text{kg FS}} \right] = \frac{TS_{\text{K}}}{TS_{\text{El,K}}} c_{\text{Salz,El,K}}^{\text{M}} \left[\frac{\text{g KCl}}{\text{kg FS}} \right] \left[\left(\frac{TS_{\text{K}}}{TS_{\text{El,K}}} - 1 \right) \frac{c_{\text{Salz,E}}}{\rho_{\text{E}}} \right] \quad (4.3.3)$$

mit

$$c_{\text{Salz,K}}^{\text{M}} \quad \text{Berechneter Salzgehalt des eluierten Komposts}$$

$c_{\text{Salz,El.K}}$	Salzgehalt des eluierten Komposts
$c_{\text{Salz,E}}$	Salzkonzentration im Eluat [g/l]
TS_K	Trockensubstanzgehalt des eingesetzten Komposts [-]
$TS_{\text{El.K}}$	Trockensubstanzgehalt des eluierten Komposts [-]
ρ_E	Dichte des Eluats [kg/L]
<i>Indizes hochgestellt</i>	
M	Bezogen auf die Feuchtmasse
V	Bezogen auf das Volumen.

Unter der Annahme, dass der eluierte Kompost bei gleichem Wassergehalt auch die Dichte des Rohkomposts (ρ_K) besitzt, ist der volumenbezogene Salzgehalt angegeben, so dass diese berechneten Werte mit denen des Ausgangsmaterial und den Richtlinien für Substratkompost vergleichbar sind (s. **Gleichung 4.3.4**).

$$c_{\text{Salz,K}}^V \left[\frac{\text{g KCl}}{\text{l FS}} \right] = c_{\text{Salz,K}}^M \rho_K \quad (4.3.4)$$

In **Tabelle 4.3.1** und **Abbildung 4.3.5** sind die volumenbezogenen Salzgehalte der Rohkompostchargen und die der eluierten Kompostchargen gegenübergestellt.

Charge	m_W/m_K	Original Kompost			Eluierter Kompost				Abreicherung
		TS_K	$c_{\text{Salz,K}}^M$	$c_{\text{Salz,K}}^V$	TS_E	$c_{\text{Salz,El.K}}^M$	$c_{\text{Salz,El.K}}^V$	$c_{\text{Salz,E}}$	
		[-]	[g KCl/kg FS _K]	[g KCl/l FS _K]	[-]	[g KCl/kg FS _{El.K}]	[g KCl/kg FS _K]	[g KCl/l FS _K]	[%]
S	10	0,687	13,06	6,84	0,317	2,89	5,10	2,67	61,0
	5				0,343	3,88	6,10	3,19	53,3
	2,5				0,351	4,69	7,10	3,72	45,6
K	10	0,829	12,7	5,88	0,417	3,46	5,89	2,73	53,6
	5				0,413	4,40	7,09	3,28	44,2
	2,5				0,32	5,92	10,37	4,80	18,3
G	10	0,556	4,42	2,42	0,269	1,18	2,13	1,16	51,9
	5				0,281	1,51	2,52	1,38	43,1
	2,5				0,224	1,98	4,01	2,19	9,34

Tabelle 4.3.1: Salzgehalte der eluierten Chargen

Wie in **Tabelle 4.3.1** und **Abbildung 4.3.5** ersichtlich, nimmt der Salzabreicherungsgrad mit zunehmender Ausgangsbeladung des Rohkomposts und zunehmender Elutionsmittelmenge zu. Die Salzabreicherung kann allerdings nicht proportional mit der Erhöhung der Elutionsmittelmasse erhöht werden.

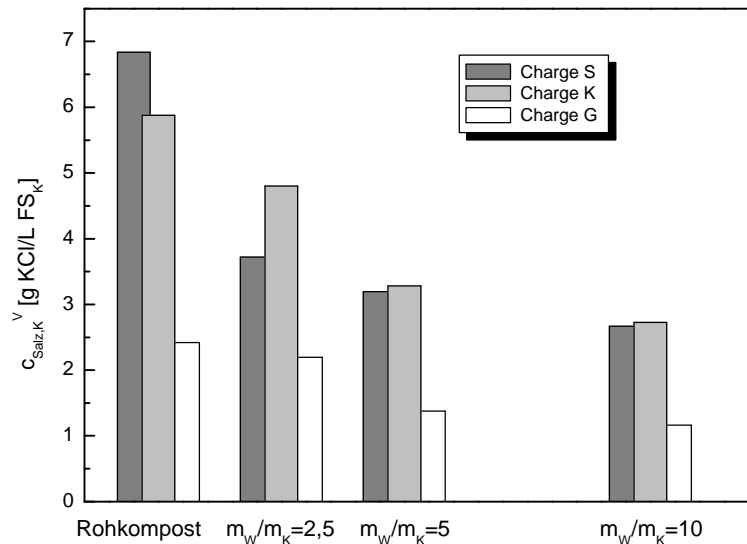


Abbildung 4.3.5: Salzgehalte der eluierten Kompostchargen

Wie im Kapitel 2 beschrieben, können Böden, und damit auch Kompost als Ionentauscher betrachtet werden. Damit kann die Salzabreicherung bzw. Aufsalzung als Desorption bzw. Adsorption gesehen werden. In der Literatur sind Desorptionen und Adsorptionen von Sulfaten und Schwermetallen in Böden mit Hilfe von Isothermen mathematisch beschrieben worden [Welp, 1999; Böttcher, 1999]. Als geeignetste hat sich dabei die Freundlich-Isotherme erwiesen (s. **Gleichung 4.3.5**).

Stellt man die Isothermengleichung in der Form auf, dass man den Salzgehalt im Kompost auf die Trockensubstanz bezieht, so lautet die Freundlich-Isothermengleichung:

$$c_{\text{Salz},K}^{\text{TS}} [\text{g KCl/kg TS}] = K [c_{\text{Salz},E}]^m \quad (4.3.5)$$

Der auf die Trockenmasse bezogene Salzgehalt berechnet sich wie folgt:

$$c_{\text{Salz},K}^{\text{TS}} = c_{\text{Salz},K}^{\text{M}} \text{TS}_K \quad (4.3.6)$$

Zur Überprüfung der Eignung der Freundlich-Isothermen wählt man für alle eluierten Chargen die logarithmische Darstellung von $c_{\text{Salz},K}^{\text{TS}}$ gegen den Logarithmus von $c_{\text{Salz},E}$ (s. **Abbildung 4.3.6**).

Der lineare Fit gibt die Messwerte mit einem Regressionskoeffizienten von 0,97 wieder.

Die Freundlich-Isotherme beschreibt die Messwerte sehr gut und macht die Parameterbestimmung für die Desorption des Summenparameters Salzgehalt zudem chargenunabhängig (s. **Abbildung 3.3.7**).

Die Parameter K in der Freundlich-Isotherme-Gleichung ergibt sich aus dem Logarithmus des Achsenabschnitts zu $K = 7,19$ und der Exponent n direkt aus der Steigung zu $m = 0,47$.

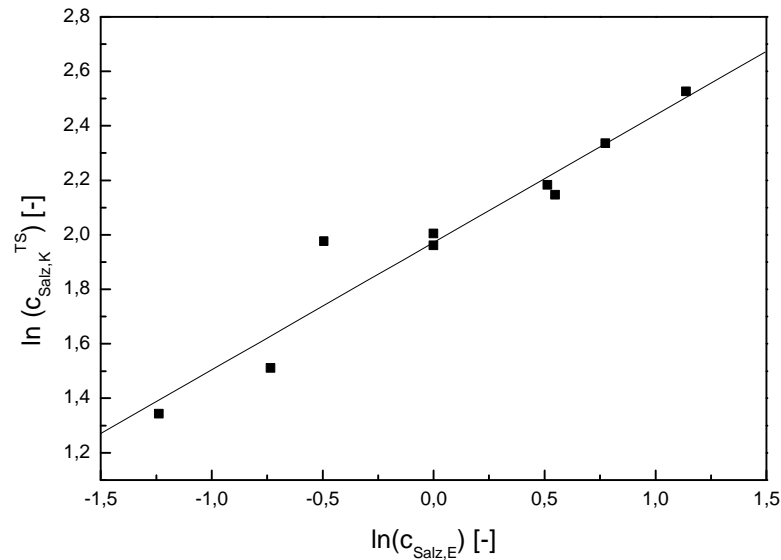


Abbildung 4.3.6: Bestimmung der Parameter nach Freundlich

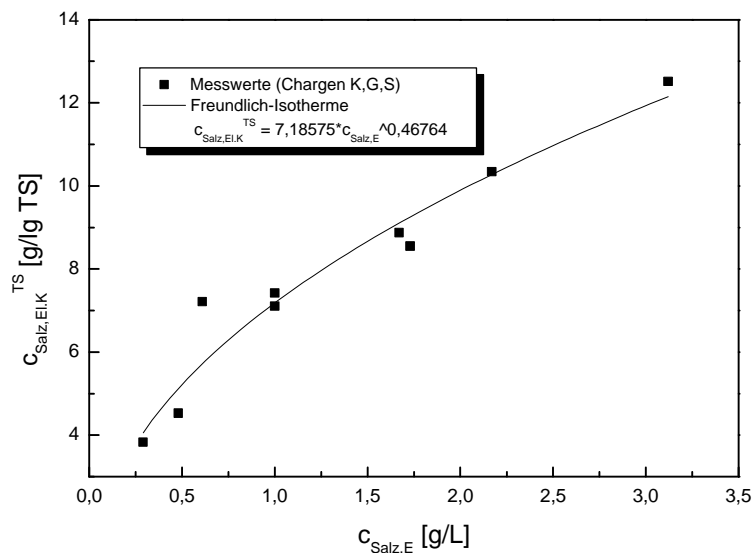


Abbildung 4.3.7: Anpassung der Salzgehalte im eluierten Kompost durch eine Freundlich-Isotherme

Die **Abbildungen 4.3.8 – 4.3.9** zeigen die Isothermendarstellung für Natrium und Chlorid. Die Berechnung erfolgt analog zu der Salzgehaltkorrektur nach **Gleichung 4.3.3**, **Gleichung 4.3.6** und den gemessenen Konzentrationen im Eluat.

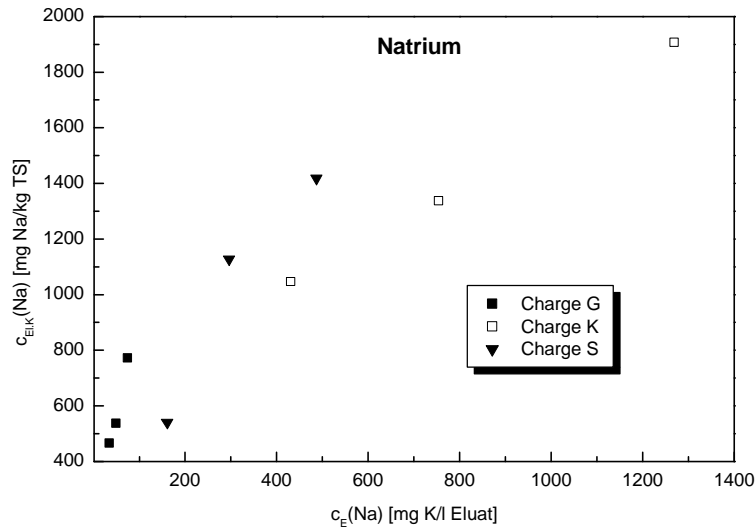


Abbildung 4.3.8: Isothermendarstellung für Natrium

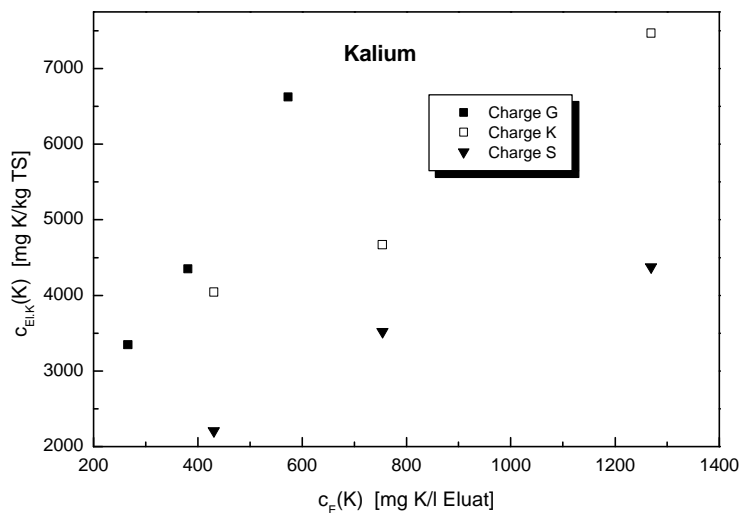


Abbildung 4.3.9: Isothermendarstellung für Kalium

Es wird deutlich, wie auch in der Literatur [Böttcher, 1999] belegt, dass die Isothermenparameter für verschiedene Salze und organische Verbindungen sehr stark von der Zusammensetzung des Bodens abhängen. Demnach kann für die verschiedenen Kompostchargen, die alle eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen, keine allgemeinen Beziehungen aufgestellt werden. In dem Fall der drei Kompostchargen G, K und S wird die Desorption des Summenparameters Salzgehalt allerdings gut durch eine gemeinsame Isotherme beschrieben.

Die gute Übereinstimmung des Salzgehaltes aller drei Chargen mit einer Freundlich-Isothermen ist durch die geringe Anzahl von Messwerten und die Isothermendarstellung für Natrium und Kalium nicht eindeutig belastbar. Die explizierte mathematische Beschreibung der Salzabreicherung für verschiedene Chargen und Salze ist allerdings nicht Schwerpunkt der Arbeit.

4.3.1.2 Variation der Rührerdrehzahl

Die Versuche zur Variation der Wassermenge haben gezeigt, dass die Elutionszeit bis zum Erreichen eines Gleichgewichts mit zunehmendem Wassergehalt des Komposts und damit Abnahme der Hydrophobie reduziert wird. Im weiteren soll nun der Einfluss der Rührerdrehzahl auf die Elutionsdauer, exemplarisch für die Charge S, ermittelt werden (s. **Abbildung 4.3.10**).

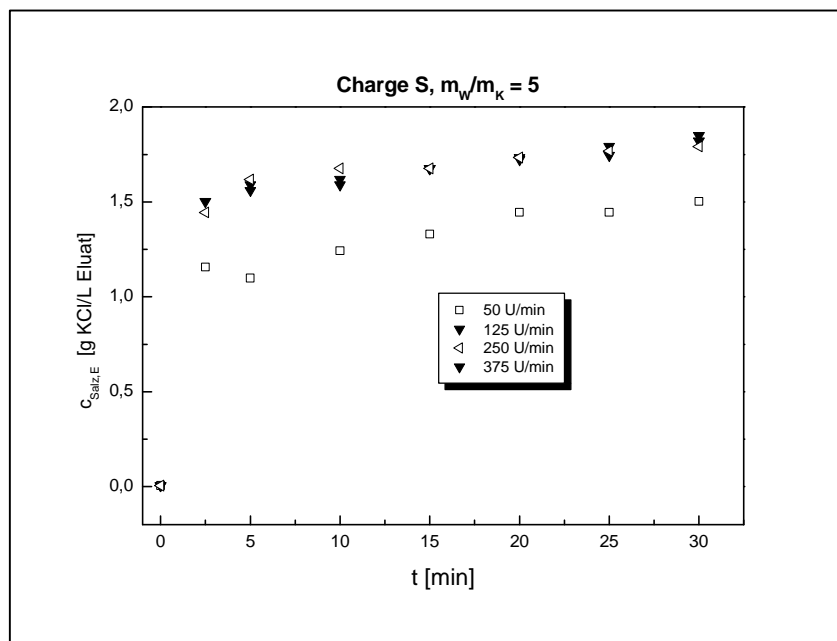


Abbildung 4.3.10: Variation der Rührerdrehzahl

Mit zunehmender Drehzahl wird die Turbulenz im System erhöht und damit die Dicke der laminaren Grenzschicht verringert [Zlokarnik, 1999]. Dadurch wird der Stoffübergangskoeffizient und damit auch die Stoffübergangsgeschwindigkeit erhöht und der Gleichgewichtszustand schneller erreicht. Weiteren Einfluss auf die Stoffübergangsgeschwindigkeit hat die Phasengrenzfläche, die sich im Fall der Kompostelution durch die Benetzung mit Wasser im Laufe der Elution vergrößert. Mit zunehmendem Feststoffanteil in der Suspension vergrößert sich die Viskosität. Bei niedrig viskosen Medien sorgen vom Rührer erzeugte Turbulenzballen für eine Quervermischung der Suspension, d.h. Vermischung in axiale Richtung. Mit steigender Viskosität der Suspension nimmt die Quervermischung immer weiter ab, so dass zur Reduktion von Rührzeiten und dem Energieeintrag, das Gut ständig aufgeteilt und umgelagert werden muss. Für Suspensionen mit einem Feststoffanteil >50% werden üblicherweise Knetrührer eingesetzt. [Perry, 1984]. Im Fall des

Rührkessel-Rührsystems ist die Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten ab einer Drehzahl von 125 U/min nicht weiter möglich.

Eine Reduktion der Rührzeit könnte demnach nur durch die Verwendung eines anderen Rührsystems erfolgen.

4.3.1.3 Zusammenfassung

Die für die vollständige Elution notwendige Elutionsdauer der verschiedenen Chargen, d.h. Verweilzeit im Mischer, ist abhängig von der Wassermenge bzw. von der Hydrophobie des Rohkomposts. Die Geschwindigkeit, mit der diese überwunden wird, hängt stark von dem maximal möglichen Leistungseintrag in das System ab. Bei den Rührkessel-Versuchen ist dieser schon bei einer recht geringen Drehzahl von 125 U/min erreicht. Generell sind Turbulenzmischer nicht für Suspensionen mit hohen Feststoffanteilen geeignet, da mit steigender Viskosität, d.h. Feststoffanteil, die Kraftübertragung zwischen Rührer und Rührmedium schlechter wird. Geeignete Mischer sind dagegen Knetmischer, die eine hohe mechanische Verwirbelung erzeugen können und somit eine schnelle Gleichgewichtseinstellung erzielen.

Die Variation der Elutionsmittelmengen zeigt, dass der Salzgehalt im Kompost durch die Erhöhung der Elutionsmittelmassen gesteigert werden kann. Eine Möglichkeit einer pauschalen Beschreibung der Gleichgewichtseinstellungen des Salzgehaltes nach der Freundlich-Isotherme ist nicht belastbar, da die Gleichgewichtseinstellungen einzelner Ionen (Kalium und Natrium) der verschiedenen Chargen nicht mit einer identischen Isotherme zu beschreiben sind, wie es in der Literatur auch belegt ist [Welp, 1999, Böttcher, 1999]. Eine theoretische Vorhersage des Salzabreicherungsgrades unterschiedlicher Chargen ist somit nicht möglich. Das bedeutet, bei der Elution unterschiedlicher Chargen, d.h. unterschiedlicher Salz- und Organikzusammensetzung, kann keine gleichbleibende Produktqualität erzielt werden. Bei festen Betriebsbedingungen kann die gleichbleibende Produktqualität nur durch Vermischen mit salzreichen (Kompost) oder salzarmen (Torf, Holzfasern) Substraten realisiert werden.

4.3.2 Versuche im Pflugscharmischer

Durch Versuche im Pflugscharmischer soll überprüft werden, ob ein nach dem Schleuder- und Wirbelverfahren arbeitender Mischer die Elutionszeit durch einen höheren Leistungseintrag weiter verringern kann.

Der Pflugscharmischer der Fa. Lödige wird in zahlreichen Gebieten als Mischorgan eingesetzt. Vorteile bietet der Mischer in Bezug auf das sehr geringe notwendige Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis, den schonenden Mischvorgang durch geringe Scherkräfte und den ebenfalls geringen Energieeintrag.

Die Strategie zur Minimierung der Elutionsmittelmenge leitet sich aus der Charakterisierung des Gleichgewichtszustands nach der Freundlich-Isothermen ab.

Wird ein mit verschiedenen Komponenten beladener Feststoff mit einem Solvens in Kontakt gebracht, so wird im stationären Zustand die Verteilung der im Solvens löslichen Komponente i durch den Verteilungskoeffizienten $K_{v,i}$ bestimmt.

Der Verteilungskoeffizient für eine Komponente i im Gleichgewicht ist durch die Freundlich-Gleichung definiert als:

$$K_{v,i} = \frac{c_{i,F}}{c_{i,S}^m} \left| \frac{\text{g/kg F}}{\text{g/kg S}} \right| \quad (4.3.7)$$

mit

$c_{i,F}$	Konzentration der Komponente i im Feststoff
$c_{i,S}$	Konzentration der Komponente i im Solvens
m	Freundlich-Exponent

Die Konzentration einer Komponente i im Feststoff berechnet sich nach einer einstufigen Elution wie folgt:

$$c_{i,F} = c_{i,F,0} - c_{i,S} \frac{m_S}{m_F} \quad (4.3.8)$$

mit

$c_{i,F,0}$	Anfangskonzentration der Komponente i im Feststoff
m_S	Masse des Solvens
m_F	Masse des Feststoffs

Mit $\frac{m_S}{m_F} = Q$ ergibt sich:

$$c_{i,F} = c_{i,F,0} - c_{i,S} Q \quad (4.3.9)$$

Die Komponentenabreicherung im Feststoff kann sowohl einstufig als auch mehrstufig erfolgen. Wird **Gleichung 4.3.7** in **Gleichung 4.3.8** eingesetzt, kann numerisch die Effektivität der

mehrstufigen zur einstufigen Elution in Abhängigkeit der Zyklenanzahl berechnet werden (s. **Gleichung 4.3.10**).

$$E(n) = \frac{c_{i,F,einstufig}}{c_{i,S,mehrstufig}} \quad nQ = \text{const} \quad (4.3.10)$$

Für den Verteilungskoeffizienten $K_{v,i}$ ist die Effektivitätsfunktion in Abhängigkeit der Zyklenzahl n bei verschiedenen Freundlich-Exponenten in **Abbildung 4.3.11** dargestellt. Die mehrstufige Elution erfolgt dabei im Kreuzstrom, d.h. nach jedem Zyklus wird neues Elutionsmittel eingesetzt.

Abbildung 4.3.12 zeigt die Effektivitätsfunktion bei einem Freundlich-Exponenten von $m = 1$ bei unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten $K_{v,i}$.

Bei der einstufigen Elution ist die Gesamt-Elutionsmittelmenge $nQ = Q$ ($n = 1$) und bei der mehrstufigen Elution $nQ = n$ ($Q = 1$).

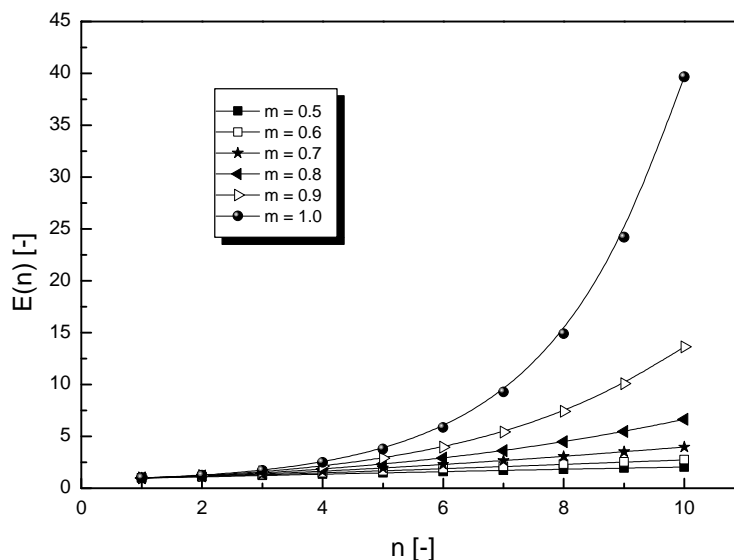


Abbildung 4.3.11: Effektivität der mehrstufigen Elution in Abhängigkeit von der Anzahl der Elutionsstufen und dem Freundlich-Exponenten m ($Q = 1$, $K_{v,i} = 1,25$)

Es ist erkennbar, dass mit zunehmendem n und damit zunehmender Anzahl von Elutionsstufen die Effektivität der Komponentenabreicherung durch mehrstufige Elution stetig zunimmt. Dieser Effekt ist dabei umso stärker ausgeprägt, je größer der Freundlich-Exponent und je kleiner der Verteilungskoeffizient sind.

Die Minimierung der Wassermenge kann demnach durch eine mehrstufige Elution mit möglichst geringer Wassermenge erfolgen. Die minimal notwendige Wassermenge ergibt sich dabei durch das Vorliegen von zur Elution notwendigem freien Oberflächenwasser.

In dem Pflugscharmischer wird zum einen die minimal notwendige Wassermenge ermittelt bei welcher der Kompost noch freies Oberflächenflächenwasser aufweist, zum anderen wird dann mit dem bestimmten Koeffizienten m_w/m_K die Betriebsweise einer dreistufigen Kaskade mit Kreuzstromführung des Elutionsmittels durchgeführt.

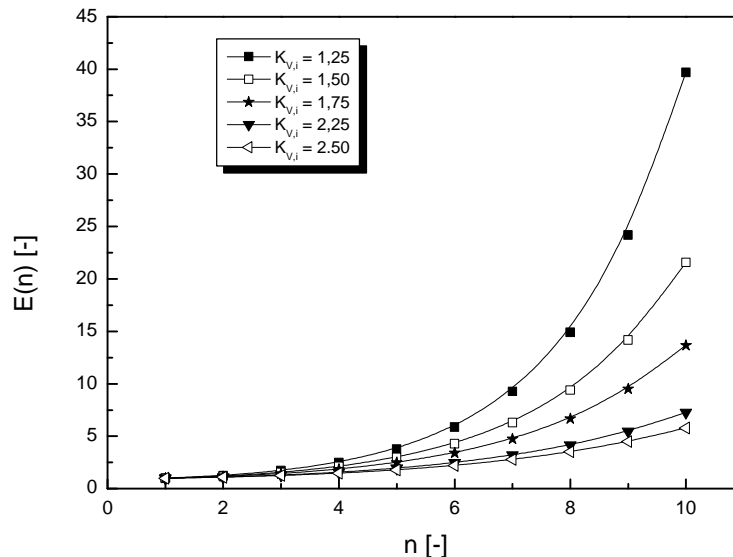


Abbildung 4.3.12: Effektivität der mehrstufigen Elution in Abhängigkeit von der Anzahl der Elutionsstufen und dem Verteilungskoeffizienten $K_{v,i}$ ($Q = 1$, $m = 1$)

Weiterhin wird der Effekt einer Säuredosierung in der ersten Kaskadestufe, zum Austreiben von Carbonaten überprüft.

4.3.2.1 Bestimmung des minimalen m_K/m_w

Zunächst werden 25 kg Kompost der Charge N mit 10 kg Wasser ($m_w/m_K = 0,4$) im Pflugscharmischer für 5 min vermischt und anschließend die Beschaffenheit des Gemenges begutachtet. Die Vermischung erfolgt dabei vollständig, das bedeutet, es liegt eine homogene Matrix vor. Das Wasser diffundiert aber vollständig in die Hohlräume des Komposts bzw. adsorbiert an der Oberfläche, so dass das für einen Elutionsvorgang notwendige freie Oberflächenwasser nicht vorliegt.

Im nächsten Ansatz werden 25 kg Kompost mit 25 kg Wasser vermischt ($m_w/m_K = 1$) und einige Minuten im Mischer vermengt. Es zeigt sich deutlich Oberflächenwasser, d.h. dieses Verhältnis ist für eine erfolgreiche Elution ausreichend.

Die folgenden Versuche werden mit $m_w/m_k = 1$ durchgeführt. Es ist aber noch weiteres Optimierungspotential zur Reduktion des Quotienten m_w/m_k vorhanden.

4.3.2.2 Bestimmung der optimalen Rührerdrehzahl

Die für einen Mischvorgang notwendige Rührerdrehzahl (ausgedrückt als % Standarddrehzahl), die den prozessspezifischen Energieeintrag bestimmt, ist abhängig von den zu mischenden Komponenten.

Es werden Elutionsversuche mit 50% und 25% Standarddrehzahl durchgeführt. Der Mischvorgang wird in regelmäßigen Intervallen unterbrochen und die Leitfähigkeit mittels einer kalibrierten Leitfähigkeitselektrode gemessen. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4.3.13** graphisch dargestellt.

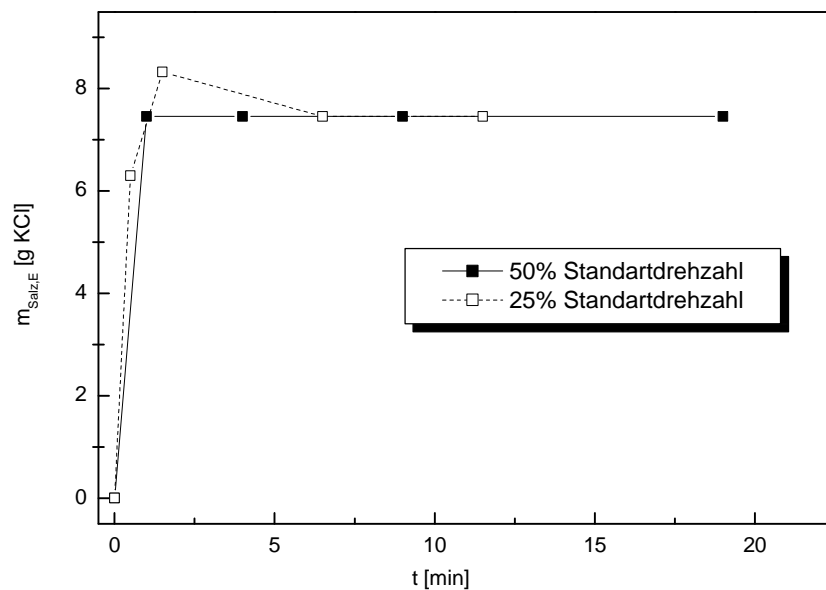


Abbildung 4.3.13: Salzgehalt des Eluats in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl

Abbildung 4.3.13 zeigt, dass die Elution bei 50% Standarddrehzahl in weniger als einer Minute abgeschlossen ist, gegenüber einer Elutionszeit von mindestens 10 min und einem minimalen m_w/m_k von 2,5 im Rührkesselversuch. Bei einer Rührerdrehzahl von 25% Standarddrehzahl ist der Mischvorgang nach einer Minute noch nicht abgeschlossen. Dies wird an dem nach einer Minute gemessenen stark erhöhten Salzgehalt deutlich, da zu diesem Zeitpunkt die Matrix noch inhomogen vorliegt, so dass lokale Konzentrationsgradienten auftreten. In den folgenden Versuchen wird somit mit 50% Standarddrehzahl gearbeitet.

4.3.2.3 Kaskade/Kreuzstrom

Da der Lödige-Mischer mit dem sehr geringen m_w / m_k von 1 sehr gute Mischeigenschaften zeigt, ist dieser außerordentlich gut für ein Kreuzstromverfahren geeignet.

Mit dem Pflugscharmischer wird nun eine im Kreuzstrom betriebene Kaskade aus drei Kesseln simuliert.

Versuchsbeschreibung:

In dem Pflugscharmischer werden 25 kg Kompost und 25 kg Wasser für eine Minute vermischt. Danach wird die Aufschlämmung manuell in einem flexiblen Sieb mit der Maschenweite 1mm ausgepresst, das Eluat verworfen und der Kompost erneut mit Leitungswasser eluiert.

Nach jedem Elutionszyklus werden jeweils über die Leitfähigkeit die Salzgehalte im Eluat sowie die Wasser- und Salzgehalte im eluierten Kompost bestimmt.

Die mechanische Abtrennung des Komposts nach jedem Elutionsvorgang führt im eluierten Kompost zu höheren Wassergehalten als im eingesetzten Kompost (s. **Tabelle 4.3.6**). Diese Differenz ermöglicht nur eine eingeschränkte Vergleichbarkeit der Salzgehalte im Kompost. Eine Korrektur erfolgt nach den **Gleichungen 4.3.1, 4.3.3 und 4.3.4**.

	TS_K	σ_E	$c_{Salz, El.K}^M$	$c_{Salz,K}^M$	$c_{Salz,K}^V$	Abreicherung
	[-]	$[10^{-1} \text{ mS/cm}]$	$[\text{gKCl/kg FS}_{El.K}]$	$[\text{gKCl/kg FS}_K]$	$[\text{gKCl/l FS}_K]$	[%]
Rohkompost	0,546	0	-	8,04	4,82	0
1. Elution	0,387	145	5,83	4,79	2,87	40,5
2. Elution	0,324	85	4,58	4,33	2,60	46,2
3. Elution	0,306	55	3,37	3,51	2,10	56,4

Tabelle 4.3.6: Salzgehalte des eluierten Komposts nach den einzelnen Elutionsstufen im Kreuzstrom

Bei dem Gesamt-Wasser-/Kompostverhältnis von 3 kann eine Salzabreicherung von 56% erzielt werden. Der Salzgehalt der Charge K mit einem ähnlichen Anfangssalzgehalt wird mit $m_w / m_k = 2,5$ in einem einstufigen Verfahren im Rührkessel nur um 18% reduziert. Demnach ist die Kaskadenschaltung von Pflugscharmischern im Kreuzstrom mit jeweils $m_w / m_k = 1$ ein Verfahren, bei dem sowohl die Verweilzeit gegenüber Turbulenzmischern sehr verkürzt wird und zum

anderen die Salzabreicherung vollständiger verläuft als in einem einstufigen Verfahren mit gleicher Gesamt-Wassermenge.

4.3.2.4 Kaskadenschaltung mit Säurezusatz in der ersten Stufe

In einem weiteren Versuch wird überprüft, ob Säurezusatz (HNO_3) in der ersten Stufe der Kaskade Einfluss auf die Salzabreicherung hat.

Versuchsdurchführung:

In der ersten Stufe werden 25 kg Kompost mit 25 kg Wasser und 7,5 ml konzentrierte Salpetersäure (65%) im Pflugscharmischer für eine Minute vermengt. Danach wird die Aufschlämmung mechanisch in einem flexiblen Sieb mit der Maschenweite 1mm ausgepresst, das Eluat verworfen und der Kompost in der zweiten und dritten Elutionsstufe mit Leitungswasser vermischt. Der Salzgehalt des eluierten Komposts und des Eluats der dritten Stufe wird bestimmt und wiederum mit den **Gleichungen 4.3.1, 4.3.3 und 4.3.4** die Korrektur auf den Wassergehalt und die Dichte des Rohkomposts vorgenommen.

	TS_K [-]	ρ_E [10^{-1} mS/cm]	$c_{\text{Salz, El.K}}^M$ [gKCl/kg FS _{El.K}]	$c_{\text{Salz,K}}^M$ [gKCl/kg FS _K]	$c_{\text{Salz,K}}^V$ [gKCl/l FS _K]	Abreicherung [%]
Rohkompost	0,546	0	-	8,04	4,82	0
3. Elution	0,349	60	3,16	2,97	1,78	63

Tabelle 4.4.7: Salzgehalt des eluierten Komposts unter Salpetersäurezusatz in der ersten Stufe

Tabelle 4.3.7 und Abbildung 4.3.14 zeigen, dass durch den Säurezusatz der Entsalzungsgrad gegenüber der Elution ohne Säurezusatz von 56 auf 63% gesteigert werden kann.

Der Effekt kann mit dem Ausgasen von Carbonaten erklärt werden. Die Säure entfernt Carbonate als CO_2 und substituiert diese durch Nitrate, die keine hohe Adsorptionsaffinität zu Bodenmaterial besitzt. Dadurch werden die Carbonate, die höhere Affinität aufweisen, entfernt und das Nitrat in den anschließenden zwei Elutionszyklen mit reinem Leitungswasser ausgewaschen. Somit hat man im Mittel eine Reduktion an Ionen im Kompost und damit auch einen reduzierten formalen Salzgehalt.

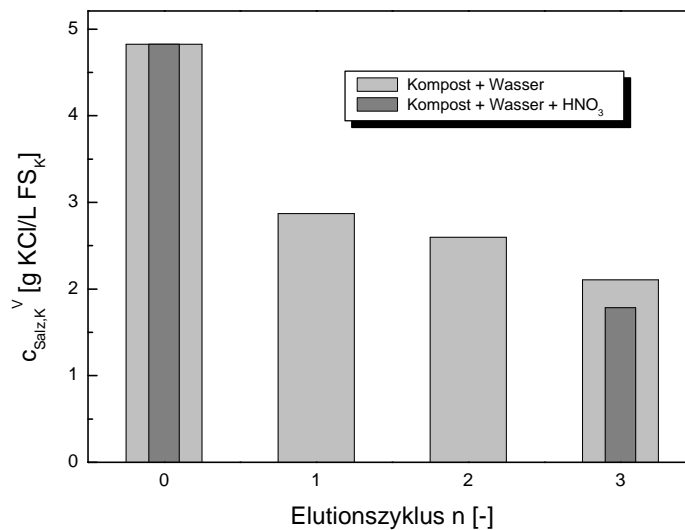


Abbildung 4.3.14: Gegenüberstellung der Kaskadenversuche mit und ohne HNO₃-Zusatz

4.3.2.5 Zusammenfassung

Die Laborexperimente zeigen, dass durch die vom Wassergehalt abhängige Hydrophobie des Komposts mit Turbulenzrührern kein maximaler Leistungseintrag erfolgen kann, so dass die dadurch verursachte Inhibierung des Stoffübergangs nicht kompensiert werden kann. Knetrührer, in diesem Fall ein Pflugscharmischer, erzeugen jedoch durch den hohen Leistungseintrag aufgrund des aktiven Umwälzens des Mischguts nach dem Schleuder- und Wirbelprinzip innerhalb von einer Minute eine vollständige Gleichgewichtseinstellung in der Suspension.

Nach der Literatur [Welp, 1999; Böttcher, 1999, Sparks, 2000] kann man die Entsalzung von Kompost/Boden als Desorption betrachten, die am besten mit der Freundlich-Isothermen beschrieben werden kann. Demnach sind die Parameter dieser empirischen Isothermengleichung abhängig von der Zusammensetzung der Böden, da jedes Ion von unterschiedlichen Bodenbestandteilen unterschiedlich stark adsorbiert wird. Es wird ein Versuch unternommen, den Summenparameter Salzgehalt der eluierten Kompostchargen, bezogen auf die Trockenmasse der verschiedenen Kompostchargen, in Form einer Isothermengleichung nach Freundlich zu vereinigen. Zwar erfolgt die gemeinsame Anpassung der Gleichung an die Messwerte mit hoher Genauigkeit, allerdings zeigt die entsprechende Darstellung einzelner Ionen (Kalium, Natrium) diese chargenunabhängige Übereinstimmung nicht. Somit ist davon auszugehen, dass die Vorhersage eines Salzreicherungsgrades, unabhängig von der Art der Charge, nicht möglich ist. Man kann aber unter Berücksichtigung des Ausgangssalzgehaltes gewisse Abschätzungen machen. Zur Absicherung,

dass bei einem Elutionsverfahren der vorgegebene Grenzwert überschritten wird, muss die Anlagendimensionierung entsprechend dem „worst case“ erfolgen.

Nach der Literatur ist die Elutionsmittelmenge minimal, wenn die Anzahl der Gleichgewichtseinstellungen gegen unendlich und die Elutionsmittelmenge gegen Null strebt. In diesem Fall ist allerdings die minimale Elutionsmittelmenge durch das Vorliegen von freiem Oberflächenwasser vorgegeben. In dem Pflugscharmischer wird diese bestimmt zu $m_w / m_K = 1$.

Thermodynamisch am günstigsten wäre es, die Elution in einer Kaskade im Gegenstrom ablaufen zu lassen. Allerdings wären die Investitionskosten unverhältnismäßig hoch. Die Kaskade wird somit im Kreuzstrom betrieben. Mit der dreistufigen Kaskade können Salzabreicherungsgrade von 56% erzielt werden, das entspricht einer Salzreduktion von 4,82 auf 2,1 g KCl/l FS_K. In einem einstufigen Verfahren wird der Salzgehalt bei $m_w / m_K = 2,5$ nur von 5,88 auf 4,80 g KCl/l FS_K, das entspricht 18,3%, gesenkt. Die Kaskadenschaltung stellt also ein großes Potential dar, die Wassermenge zu reduzieren.

Unter der Annahme, dass die Charge, die bei der Kaskadenschaltung verwendet wird, einen durchschnittlichen Salzgehalt und eine durchschnittliche Zusammensetzung aufweist, kann der Salzgehalt in einer dreistufigen Kaskadenschaltung mit jeweils $m_w / m_K = 1$ deutlich unter den Grenzwert von 2,5 g KCl/l FS_K gesenkt werden.

4.4 Entwässerung des Komposts

Die Randbedingung des Verfahrens gibt vor, dass die Trockensubstanz des eluierten Komposts mindestens 50% betragen soll. Der Trockensubstanzgehalt bei den mit dem flexiblen Sieb entwässerten Kompostsuspensionen beträgt maximal 38%, d.h. der vorgegebene Grenzwert wird noch weit unterschritten.

Abbildung 4.4.1 zeigt ein allgemeines Auswahl-schema zur Fest/Flüssigseparation [Perry, 1984].

Die Entwässerung mit dem Sieb ist eine Filtration, d.h. der sich bildende Filterkuchen wirkt mit dem Sieb als Filter.

Während der Elution lösen sich aus dem Kompost Huminstoffe, die entweder echt gelöst oder kolloidal in Lösung vorliegen. Da der Kompost eine starke Tendenz zeigt Adhäsionswasser bzw. Adhäsionseluat zu bilden, führt das huminstoffreiche Eluat zu einer gallertartigen Struktur der Kompostsuspension. Somit sind fast keine Hohlräume, die als Filter wirken können, mehr vorhanden.

Damit scheiden filterkuchenbildende Filtrationsverfahren zur Phasenseparation aufgrund der zu geringen Entwässerungsleistung aus.

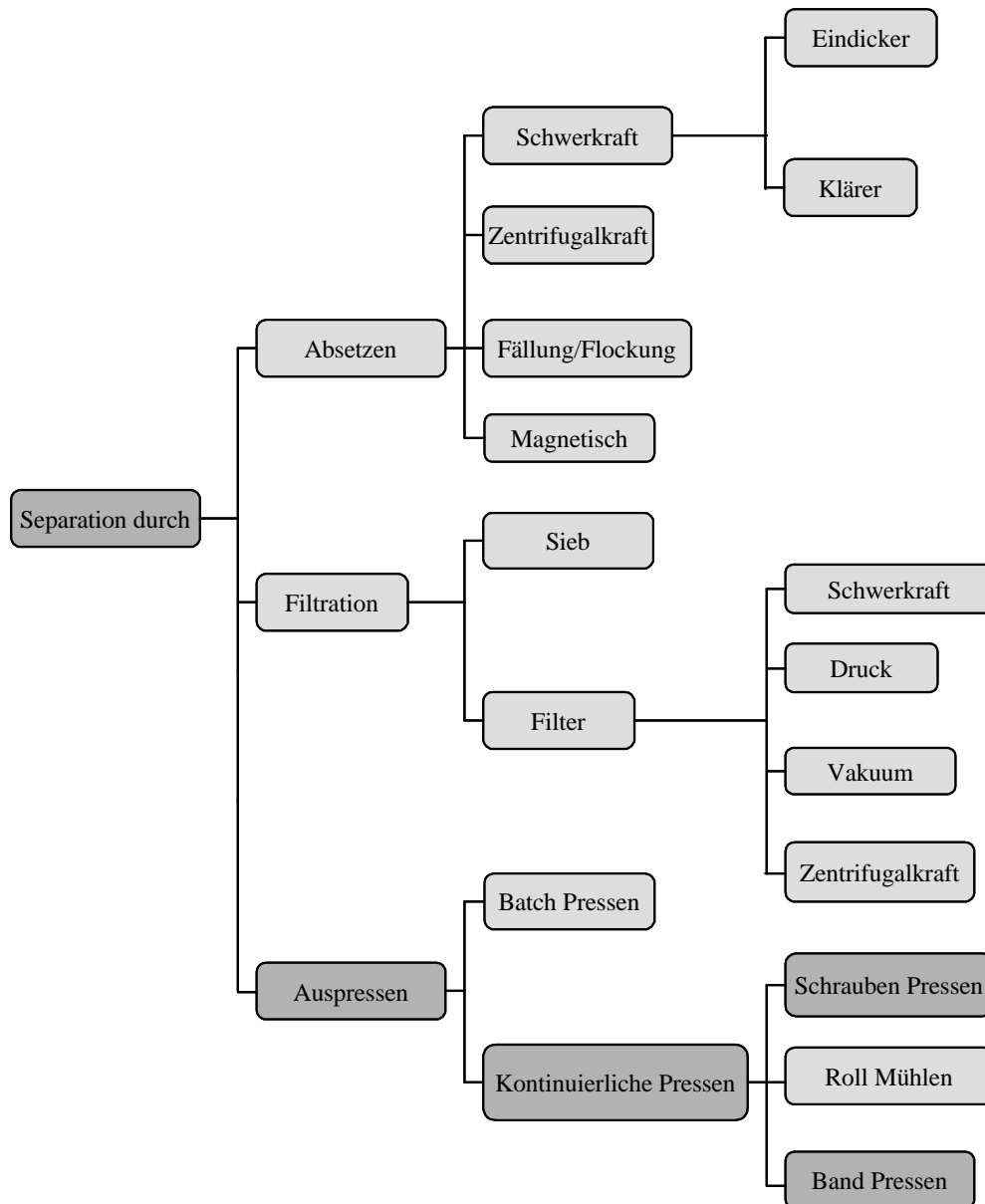


Abbildung 4.4.1: Grundlegender Pfad zur Auswahl der Fest-/Fluss-Separation [Perry, 1984]

Nach dem Auswahlschema scheidet zusätzlich zu dem Filtrationsverfahren auch noch die Absetzverfahren aus, da wie oben schon beschrieben, das Adhäsionswasser nicht abgetrennt werden kann. Die Wahl fällt damit auf die Auspressverfahren. Im Gegensatz zur Filtration dient der Filterkuchen bei den Auspressverfahren nicht selbst als Filtermedium. Die Höhe der Suspensionsschicht, die entwässert werden soll, ist zum einen sehr gering, zum anderen erfolgt während des Auspressens eine permanente Umschichtung des zu entwässernden Mediums. Damit wird der Filterkuchen nicht zur leistungsbestimmenden Größe.

Die Entwässerung soll technisch kontinuierlich verlaufen, d.h. zur Entwässerung sind die Schraubenpresse, die Roll-Mühle und die Bandpresse geeignet.

Die Roll-Mühle mahlt und presst die zu entwässernde Matrix. Der Einsatzbereich ist z.B. die Entwässerung von Zuckerrüben. Die Kompostsuspension darf dagegen nicht strukturverändernd

behandelt werden, da sonst trotz Salzarmut des eluierten Komposts der Einsatz als Bodenverbesserer gefährdet wäre. Die Wahl fällt also auf die Schrauben- oder die Bandpresse.

Eine weitere Randbedingung des Verfahrens ist die Realisierung eines geschlossenen Wasserkreislaufs, d.h. das Eluat muss mittels Membranverfahren recycelt werden.

Das bedeutet, dass der Feststoffgehalt im Eluat möglichst gering sein muss, um die Leistungsfähigkeit des Membranverfahrens nicht zu hemmen.

Die Feststoffkonzentration des Eluats kann bei dem Auspressverfahren nur über die Maschenweite des eingesetzten Siebes eingestellt werden. Die Maschenweite muss einerseits so groß sein, dass keine Verblockung durch Huminstoffe stattfindet und der Entwässerungsgrad damit reduziert wird und zum anderen klein genug, damit das Eluat möglichst feststofffrei ist.

Vorversuche mit Sieben unterschiedlicher Poren-/Maschenweite zeigen, dass ein Sieb mit der Maschenweite von 1 mm einen guten Kompromiss darstellt. Damit kann durch manuelles Auspressen ein Trockensubstanzgehalt von 40% und ein Feststoffanteil im Eluat von 0,14% erreicht werden. Die Umsetzung in einer Technikumanlage würde durch einen stärkeren Anpressdruck den Trockensubstanzgehalt aber auf jeden Fall noch erhöhen können.

Versuchsbeschreibung:

Zur Bestätigung der Eignung der Bandpresse zur Reduktion des Trockensubstanzgehaltes auf >50% wird eine Probe der im Pflugscharmischer eluierten Charge N ($TS_{EL,K} = 30,6\%$) in einer Laborbandpresse der Fa. Flottweg, Vilsbiburg, unter verschiedenen Betriebsbedingungen (Anpressdruck des Bands, Aufgabeschichthöhe etc.) entwässert. Die Maschenweite des Bands beträgt dabei 1mm.

Ergebnis:

Durch Optimierung der Betriebsbedingungen wird ein TS von 50% erreicht. Zudem ist die Ablösung vom Band sehr gut. Das Eluat enthält 0,7% ungelöste Feststoffe.

Zusammenfassung

Der hohe Trockensubstanzgehalt von 50% kann nur erreicht werden, wenn der Kompost unter Druck mit einem recht groben Sieb der Maschenweite 1 mm in einer Schrauben- oder Bandpresse entwässert wird. Die experimentelle Bestätigung der Eignung der Bandpresse mit entsprechender Maschenweite wird durch einen Versuch mit eluiertem Kompost ($TS_{EL,K} = 30,6\%$) in einer Laborbandpresse der Fa. Flottweg bestätigt. Der dabei erreichte hohe Feststoffanteil von 0,7% im Eluat ist allerdings nicht repräsentativ für den Feststoffanteil des Gesamteluats der vorliegen würde, wenn die gesamte Kompostsuspension durch die Bandpresse entwässert worden wäre, da durch die mechanische Beanspruchung der differenzielle Feststoffanteil mit abnehmender Wassermenge im eluierten Kompost zunimmt. Die Randbedingung $TS_{EL,K} > 50\%$ kann also nur erreicht werden wenn ein gewisser Feststoffanteil im Eluat toleriert wird.

4.5 Recycling des Eluats

4.5.1 Auswahl des Elutionsmittelrecyclingverfahrens

Das Eluat enthält Partikel, Kolloide, einwertige- und zweiwertige Salze und muss so aufgearbeitet werden, dass es die gleiche Qualität (Salzgehalt) wie Leitungswasser besitzt.

Nach der Randbedingung eines geschlossenen Wasserkreislaufs, kommt als Verfahrensstufe nur die Umkehrosmose in Frage. Nach der **Abbildung 3.1.1** können mit diesem Verfahren neben Partikeln, Kolloiden und zweiwertigen Salzen auch, im Gegensatz zur Nanofiltration, einwertige Salze nahezu vollständig zurückgehalten werden.

Nach dem Auswahl-schema muss zunächst geprüft werden, ob ein Eluat mit einem Feststoffanteil von 0,14% ohne Vorbehandlung in der Membranstufe aufkonzentriert werden kann.

Versuchsaufbau:

Der Aufbau der Umkehrosmoseanlage ist im Kapitel (5.3.2.1) detailliert beschrieben.

Versuchsbeschreibung:

In der Umkehrosmoseanlage werden 10 kg Eluat, die nach der Elution von 1,5 kg Kompost der Charge K mit 15 kg Wasser (Elutionszeit = 30 Minuten) in dem 30 l Rührkessel und anschließender Separation durch ein 1 mm Sieb gewonnen werden, eingesetzt. Bei einem Transmembrandruck von 50 bar wird 1 l Permeat gewonnen und danach der Zustand der Membranen kontrolliert.

Ergebnis:

Es zeigt sich, dass trotz der geringen Ausbeute von 10% und der bei der Elution eingesetzten hohen Wassermenge, d.h. starker Verdünnung des Eluats, auf der Membran deutlich Biofouling zu erkennen ist. Somit ist die kontinuierliche Aufkonzentrierung mittels Umkehrosmose nicht ohne Vorbehandlung möglich.

4.5.2 Vorbehandlung des Eluats

Das Eluat muss so vorbehandelt werden, dass sowohl Partikel als auch Kolloide entfernt werden und somit Biofouling auf der Membran verhindert wird. Die Auswahl der Methode kann wiederum nach **Abbildung 4.4.1**, dem Auswahlpfad zur Fest-/Flüssigseparation, erfolgen. Nach Vorversuchen scheiden Feinfilter zur Feststoffentfernung aus, da jegliche Porenfilter unterschiedlichster Porengröße durch das Einwachsen der Huminstoffe augenblicklich irreversibel verblocken. Filter mit einer großen Maschenweite haben entsprechend nicht den vollständigen Partikelrückhalt zur Folge. Nach **Abbildung 4.4.1** scheiden damit sowohl Filtration- als auch Auspressverfahren aus. Als Alternative bieten sich noch Absetzverfahren an. Absetzbecken, in denen Feststoffe aufgrund des

Dichteunterschieds zur Flüssigphase separiert werden, können nicht verwendet werden, da der Dichteunterschied nicht groß genug ist. Das Eluat enthält sowohl Sand, als auch Holz- und Pflanzenfasern. Aus dem gleichen Grund klären auch Zentrifugalverfahren (Dekanter) nicht vollständig genug. Einzig Fällung-/Flockungsverfahren sind somit geeignet. Die Art der Flockenseparation (Absetzbecken oder Flotation) ist dabei abhängig von der Art der Flocken, die erzeugt werden. Mit Hilfe der Fällung/Flockung kann der Fest-/Schwebstoffanteil vollständig entfernt werden. Dabei werden auch Kolloide teilweise mitgerissen.

Zur Fällung/Flockung werden Fe(III)-Salze zur Suspension gegeben. Durch die Wirkung als Lewis-Säure erfolgt eine Absenkung des pH-Wertes. Die Einstellung eines neutralen pH-Werts mit NaOH führt zur Bildung von Fe(III)-hydroxid-Flocken, die Schwebstoffe und Kolloide einschließen. Die Hydroxidflocken sind allerdings sehr wasserhaltig und zeigen nur sehr geringe Flockenstärke. Zur Stabilisierung werden Flockungshilfsmittel zugesetzt. Dies sind Polymere, die einen Zusammenschluss und damit eine Verdichtung der Flocken bewirken.

Die Dosierung der Fe(III)-Salze und die Art des Flockungshilfsmittels (grobe Abschätzung durch Zeta-Potential-Messung) muss je nach Suspension spezifisch bestimmt werden.

Im folgenden Versuch soll die Eignung der Fällung/Flockung zur vollständigen Entfernung der Partikel überprüft werden und die notwendige Fe(III)-Konzentration, die Art des Flockungshilfsmittels, sowie deren Wirksubstanzkonzentration ermittelt werden.

Versuchsbeschreibung:

In dem 10 l Rührkessel werden 3 kg Kompost der Charge K mit 9 kg Wasser für 30 Minuten vermengt. Das Eluat wird durch Filtration durch das 1 mm Sieb separiert.

Entsprechend der Zeta-Potential-Messung wird das Flockungshilfsmittel Ecofol 140 ausgewählt. In einem Reihenrührwerk mit vier Bechergläsern werden nun unterschiedliche Konzentrationen an FeCl₃ zugesetzt. Nach 10 Minuten Rühren wird der pH-Wert mit NaOH auf pH 7 eingestellt. Es werden wiederum 10 Minuten gerührt und verschiedene Konzentrationen an Ecofol eingemischt. Nach 2 Minuten Rühren wird das Absetzverhalten der Flocken und die Klärung beurteilt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4.5.1** dargestellt.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
c _{FeCl3} [g/m ³]	500	1000	2000	3000
V _{NaOH(10%)} [l/m ³] → pH 7	2	4	12	25
c _{Ecofol} [g/m ³]	30	30	30	50
Klärung	Schlecht ←	← ←	→ →	→ gut

Tabelle 4.5.1: Ergebnisse der Flockung/Fällung

Der Versuch 4 zeigt einen feststofffreien Überstand bei einer sehr kompakten Flockenstruktur. Die Fällung/Flockung ist demnach sehr gut geeignet, den Feststoffanteil im Eluat vollständig zu entfernen. Das FeCl_3 kann in Bezug auf die spätere Verwendung des Eluatkonzentrats als Flüssigdünger durch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und die Natronlauge durch KOH substituiert werden.

Im nachfolgenden Versuch soll überprüft werden, ob ein vollständig feststofffreies Eluat in der Umkehrosmoseanlage ohne das Auftreten von Fouling aufkonzentriert werden kann.

Das feststofffreie Eluat wird aber anstatt durch Flockung durch eine diskontinuierliche Zentrifugation im Labor gewonnen. In diskontinuierlichen Zentrifugen kann der Separationsgrad über die Laufzeit und die Zentrifugalkraft eingestellt werden, d.h. bei entsprechenden Betriebsbedingungen wird ein feststofffreies Eluat erhalten.

Im technischen Maßstab werden bis auf wenige Ausnahmen nur kontinuierliche Verfahren angewendet. Bei einer kontinuierlichen Durchlaufzentrifuge ist im Gegensatz zu der diskontinuierlichen der Trenngrad durch den Dichteunterschied von Feststoff und Fluid und der damit verbundenen Verweilzeitverteilung vorgegeben. Entscheidend für die Trennung ist bei einem Feststoffsystem mit unterschiedlicher Dichteverteilung der Feststoff mit dem geringsten Dichteunterschied zu der Flüssigphase. Im Fall des Eluats sind dies Pflanzenfasern. Damit ist für eine vollständige Feststoffabtrennung in der Durchlaufzentrifuge eine sehr enge Verweilzeitverteilung notwendig. Dies ist allerdings nur in einer diskontinuierlichen Zentrifuge zu realisieren. Somit kann Feststofffreiheit im technischen Maßstab nur durch die Flockung/Fällung erreicht werden.

Versuchsaufbau:

Der Aufbau der Membrananlage wird im Kapitel 5 detailliert beschrieben.

Versuchdurchführung:

In dem 30 l Rührkessel werden 10 kg Kompost der Charge K mit 30 kg Wasser für 30 Minuten vermengt. Das Eluat wird durch Filtration durch das 1 mm Sieb separiert. Zur Abtrennung der Feststoffe wird das Eluat für 10 Minuten bei 850 g zentrifugiert. 20 l des Zentrifugats werden in der Umkehrosmoseanlage auf 2 l aufkonzentriert (Ausbeute = 90%).

Der Wasserfluss wird, wie in Kapitel (3.2.2) dargestellt, in der Umkehrosmose nach dem Lösungs-Diffusionsmodell gemäß

$$\dot{V}'_w = A (\Delta p - \Delta \pi) \quad (4.5.1)$$

mit

\dot{V}'_w	Wasserfluss [$\text{l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$]	A	Membrankonstante [$\text{l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{p})$]
Δp	Transmembrane Druckdifferenz [bar]	$\Delta \pi$	Osmotischer Druckdifferenz [bar]

beschrieben.

Unter Berücksichtigung eines Membranfoulings, als triebkraftmindernden Effekt, wird die **Gleichung 4.5.1** um einen Deckschichtwiderstandsterm p_D erweitert:

$$\dot{V}'_w = A (\Delta p - \Delta \pi - p_D) \quad (4.5.2)$$

Zur Überprüfung, ob bei einem Umkehrosmoseversuch Fouling aufgetreten ist, trägt man in einem Diagramm $\Delta \pi$ gegen \dot{V}'_w auf. Nach **Gleichung 4.5.1** sind diese beiden Größen linear voneinander abhängig.

Tritt Fouling auf, d.h. es baut sich mit der Zeit ein zunehmender Deckschichtwiderstand auf, verläuft der Anstieg des osmotischen Druckes mit abnehmendem Volumenstrom zunehmend flacher (s. **Abbildung 4.5.1**).

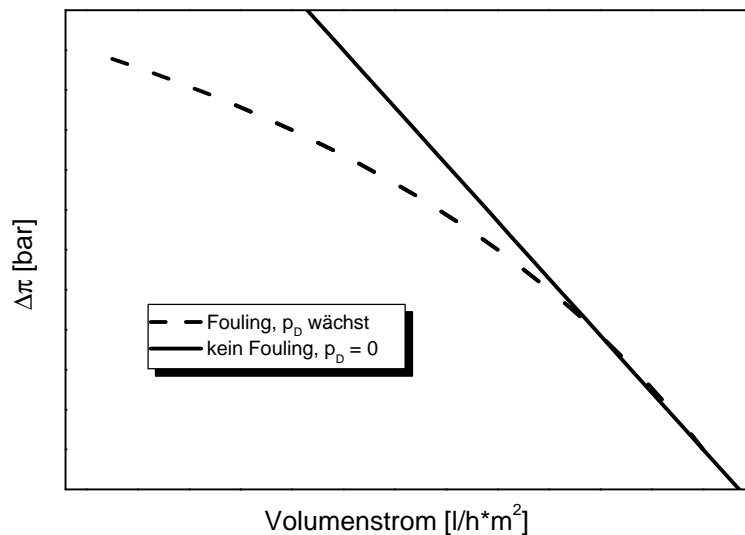


Abbildung 4.5.1: Verlauf des osmotischen Drucks mit dem Permeatvolumenstrom mit und ohne Fouling

In verdünnten Lösungen gilt:

$$\Delta \pi = k' \Delta \lambda \quad (4.5.3)$$

mit

$\Delta \pi$ Osmotische Druckdifferenz [bar]

k' Konstante [(cm · bar)/μS]

$\Delta \lambda$ Leitfähigkeitsdifferenz [μS/cm]

In konzentrierten Lösungen wächst die Leitfähigkeit durch die geringer werdende Aktivität der Ionen weniger stark an als der osmotische Druck als kolligative Eigenschaft. Der Verlauf der Leitfähigkeit in Lösungen, in denen sich die Aktivität verringert ist dann entsprechend dem in **Abbildung 4.5.1** dargestellten Verlauf des osmotischen Druckes mit Fouling in Abhängigkeit des Volumenstroms.

Die Auftragung der im Versuch gemessene Leitfähigkeitsdifferenz zwischen Retentat und Permeat gegen den Volumenstrom ist in **Abbildung 4.5.2** dargestellt. Man erkennt durch den nahezu linearen Verlauf deutlich, dass kein Fouling eingetreten ist. Die Krümmung in dem Bereich des starken Temperaturabfalls resultiert aus der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit des osmotischen Drucks und der Leitfähigkeit.

Der osmotische Druck ist direkt proportional der absoluten Temperatur. Das entspricht bei Temperaturänderung einem Korrekturfaktor von 0,37 %/°C. Der Korrekturterm der Leitfähigkeit ist nach der Literatur [*Philips, Handbuch*] ungefähr 2,5 %/°C.

Mit diesem Versuch wird gezeigt, dass das Eluat nach vollständiger Entfernung der Feststoffe problemlos ohne Bildung von Fouling in der Umkehrosmose bis zu einer Ausbeute von mindestens 90% aufkonzentriert werden kann.

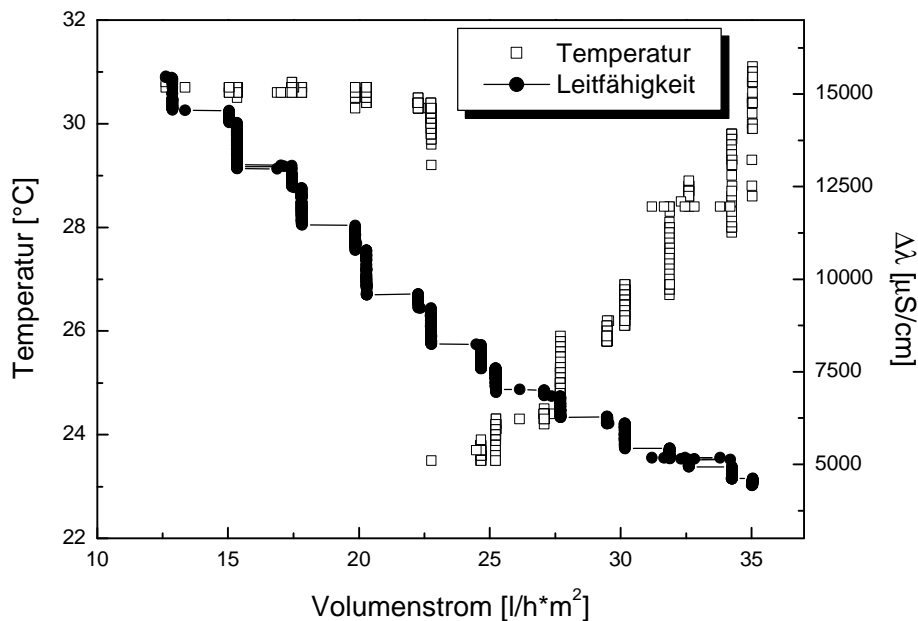


Abbildung 4.5.2: Messwerte

Ergebnis:

Mit einem Flockung-/Fällungsverfahren kann eine vollständige Feststofffreiheit des Eluats erzielt werden. Die Vermeidung von Biofouling in der Membranstufe durch Partikelfreiheit wird durch einen Versuch mit zentrifugiertem Eluat bestätigt. Das Eluat kann mit einer Ausbeute von mindestens 90% aufkonzentriert werden. Ein technischer Einsatz einer Durchlaufzentrifuge ist

allerdings nicht geeignet, da der Feststoffanteil durch die geringen Dichteunterschiede von Feststoff und Eluat nicht vollständig reduziert wird.

4.5.3 Modulanordnung/-schaltung

Der geringe Salzanteil im Permeat kann nur durch die Verwendung einer Umkehrosmosestufe erreicht werden. Die notwendige Flockung/Fällung des Eluats zur Partikelabtrennung, die überhaupt den Einsatz der Umkehrosmose erst möglich macht, hat allerdings einen hohen Salzeintrag in das Eluat zur Folge. In der Verfahrensstufe Flockung/Fällung werden Kaliumhydroxid und Eisen(III)-Nitrat eingetragen.

Die Ausbeute und der Rückhalt an Salzen ist bei einem gegebenen System in der Umkehrosmose durch den maximal einzustellenden Transmembrandruck und den osmotischen Druck des Feeds vorgegeben.

Der Rückhalt der Salze in der Umkehrosmosestufe ist zum einen, als unveränderliche Größe, durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen durch die Membran, und zum anderen durch die Verdünnung dieser mit der veränderlichen Größe des durchtretenden Wasserflusses bestimmt. Der Wasserfluss ist nach dem Lösungs-Diffusions-Modell (s. **Gleichung 4.5.1**) proportional dem angelegten Transmembrandruck abzüglich des osmotischen Drucks.

Ein hoher osmotischer Druck bedeutet demnach einen geringen Wasserfluss. Die Erhöhung des osmotischen Drucks reduziert somit den Rückhalt der Salze und begrenzt im Extremfall, wenn dieser den Transmembrandruck kompensiert ($\Delta p = \Delta \pi$), die Ausbeute.

Eine Erhöhung des Salzzückhalts, der durch die variable Größe Wasserfluss bestimmt wird, kann nur auf Kosten der Ausbeute erfolgen.

Somit sind in einem einstufigen Umkehrosmoseverfahren die Ausbeute und der Salzzückhalt miteinander gekoppelt (s. **Abbildung 4.5.3**).

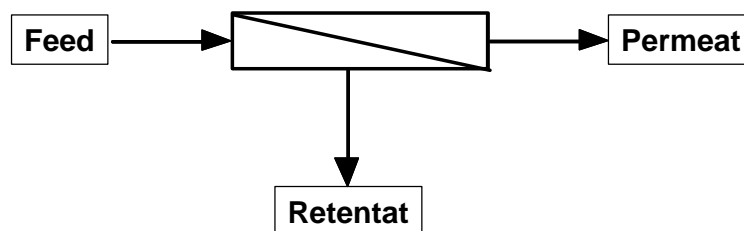


Abbildung 4.5.3: Einstufige Umkehrosmose

Eine Entkoppelung wird hingegen durch ein mehrstufiges Verfahren erreicht.

Die Ausbeute kann in einem kontinuierlichen Verfahren auf die Weise erhöht werden, dass das Retentat der ersten Stufe in einer nachgeschalteten Membranstufe weiter aufkonzentriert wird (Reihenschaltung, s. **Abbildung 4.5.4**). Je nach gewünschter Ausbeute können entsprechend viele Umkehrosmosestufen in Reihe geschaltet werden. Technisch werden diese zur Ermöglichung eines

kontinuierlichen Betriebs in einer Tannenbaumstruktur angeordnet, bzw. das Retentat im Teilstrom zurückgeführt, so dass die hydraulische Belastung aufrecht erhalten wird.

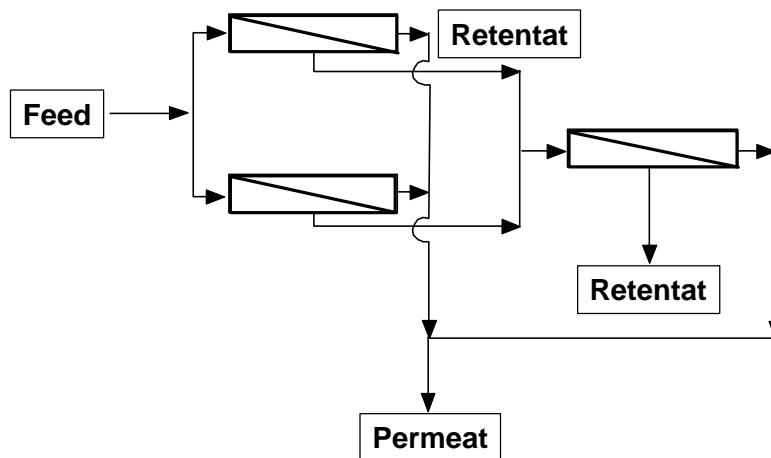


Abbildung 4.5.4: Zweistufige Umkehrosmose zur Steigerung der Ausbeute in einem kontinuierlichen Verfahren

Betreibt man die Umkehrosmose diskontinuierlich, so kann die Ausbeute durch Rückführung des Retentatstroms so lange gesteigert werden, bis der osmotische Druck den Transmembrandruck kompensiert (s. **Abbildung 4.5.5**).

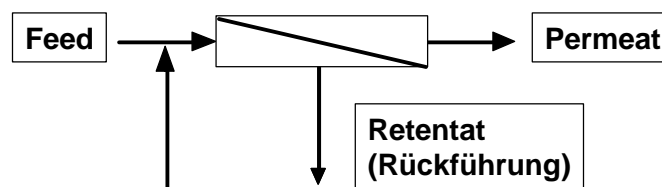


Abbildung 4.5.5: Erhöhung der Ausbeute in einem diskontinuierlichen Verfahren

Die Salzkonzentration des Permeats kann durch das Durchlaufen einer zweiten Umkehrosmosestufe weiter reduziert werden. In einem kontinuierlichen Verfahren wird das Retentat der zweiten Stufe zur Erhöhung der Gesamtausbeute in den Feedstrom zurückgeführt (s. **Abbildung 4.5.6**).

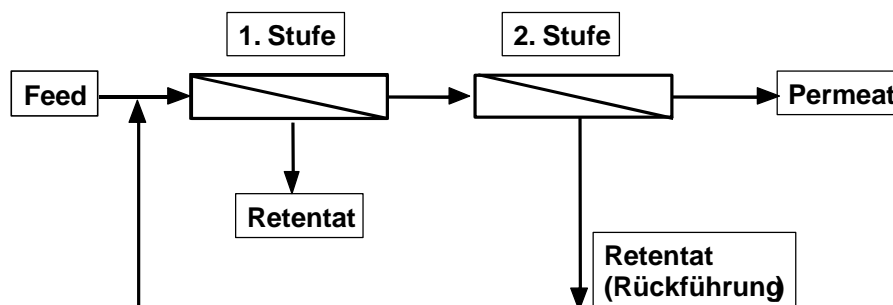


Abbildung 4.5.6: Zweistufige Umkehrosmose zur Reduzierung des Permeatsalzgehaltes im kontinuierlichen Verfahren

Wird das Verfahren dagegen diskontinuierlich betrieben, so ist die Retentatrückführung zum Feedstrom nicht möglich. Die beiden Retentatströme bilden zusammen den Gesamtfeedstrom (s. **Abbildung 4.5.7**).

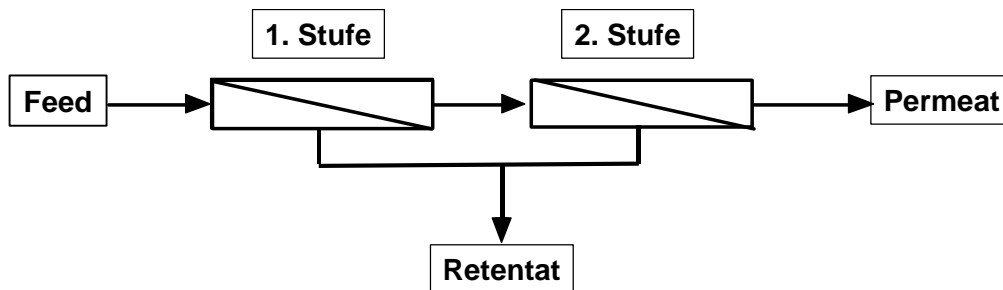


Abbildung 4.5.7: Zweistufige Umkehrosmose zur Reduzierung der Permeatsalzgehaltes im diskontinuierlichen Verfahren

Somit ist die Ausbeute in einem zweistufigen diskontinuierlichen Verfahren zur weiteren Reduktion des Permeatsalzgehaltes gegenüber der eines kontinuierlichen Verfahrens verringert.

Es wird deutlich, dass die Permeatqualität auf jeden Fall durch weitere nachgeschaltete Umkehrosmosestufen erreicht werden kann. Die maximale Ausbeute ist allerdings erreicht, wenn der osmotische Druck dem Transmembrandruck entspricht. Die Ausbeute kann demnach nur durch Steigerung des Transmembrandrucks, d.h. durch die Verwendung einer Hochdruckosmoseanlage (bis 300 bar) erzielt werden, oder durch Maßnahmen zur Reduktion des osmotischen Drucks des Feeds. Hochdruckosmoseanlagen sind in den Invest-(Membran-) und Betriebskosten sehr teuer, so dass sich der Einsatz nur bei sehr problematischen Abwässern, die sehr hohe Entsorgungskosten nach sich ziehen würden, oder bei der Gewinnung von thermisch instabilen hochwertigen Rohstoffen rentiert.

Eine günstigere Methode ist in dem Fall des Komposteluats die Vorschaltung einer Nanofiltration zur Reduktion des osmotischen Drucks des Feeds. Die Methode bietet sich allerdings nur bei Fluiden an, die einen hohen Anteil an mehrwertigen Salzen besitzen. Diese werden in der Nanofiltration mit einem hohen Rückhalt zurückgehalten (ca. 90%). Der Rückhalt an einwertigen Salzen beträgt dagegen maximal 60% (s. **Abbildung 4.5.8**).

In der Literatur [Dow Chemical, 1987] sind einige Verfahren bekannt, bei denen die Nanofiltration zur Entlastung oder Steigerung der Ausbeute von Ionentauschern oder Umkehrosmoseverfahren eingesetzt wird.

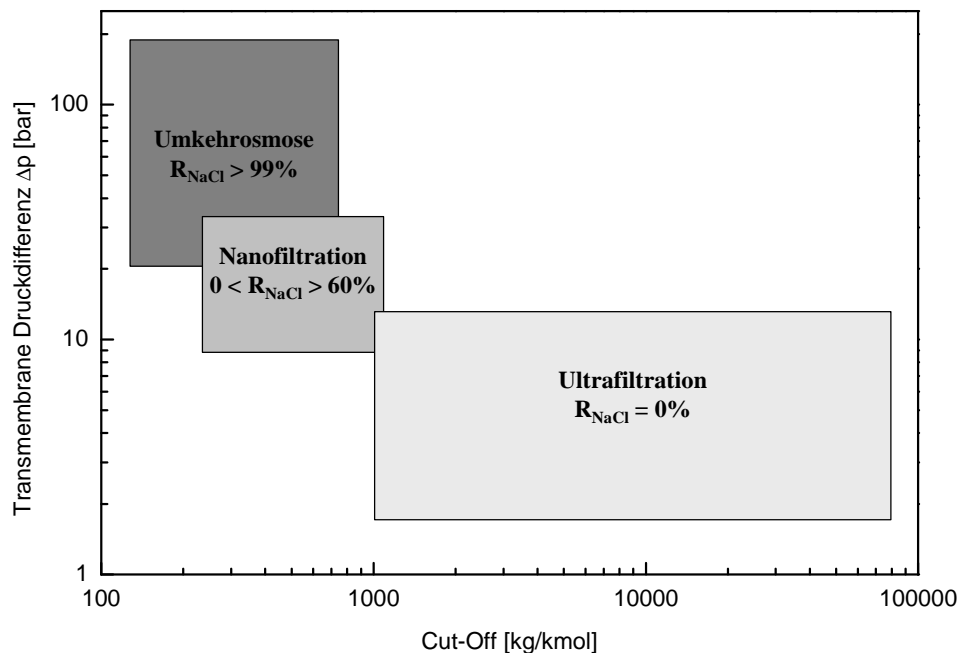


Abbildung 4.5.8: Trenngrenze verschiedener Membranverfahren in Abhängigkeit des Transmembrandrucks

Ergebnis:

Bei dem Recycling des Eluats gibt es verschiedene Möglichkeiten die Ausbeute und Permeatqualität, die nach den Randbedingungen gefordert ist, durch verschiedene Modulschaltungen zu erreichen. Im Rahmen der Vorversuche kann allerdings die Verfahrensauswahl nicht konkret erfolgen, da nicht ausreichend Eluat zur Verfügung steht. Auf jeden Fall wird theoretisch belegt, dass diese Verfahrensstufe prinzipiell geeignet ist, um die Randbedingungen zu erfüllen. Im Rahmen der technischen Versuchsdurchführung wird durch verschiedene Modulanordnungen die geeignete Modulschaltung eruiert.

4.5.4 Zusammenfassung

Das Recycling des Eluat mittels Membranverfahren ist nur möglich, wenn Partikel vollständig aus dem Eluat entfernt werden und damit Fouling in der Membranstufe verhindert wird. Die Partikelfreiheit des Eluats kann durch eine Fällung/Flockung und nachfolgender Sedimentation oder Flotation gewährleistet werden. Die Randbedingung des Verfahrens, eine Permeatausbeute von 97,5% zu erreichen, ist durch eine einstufige Umkehrosmostufe, bzw. eine Reihenschaltung möglich, wenn der osmotische Druck nicht zum begrenzenden Faktor wird. In diesem Fall wird der

osmotische Druck des Feeds vorab in einer Nanofiltrationsstufe, durch den hohen Rückhalt mehrwertiger Salze, reduziert.

Die Randbedingung, eine Permeatqualität entsprechend Leitungswasser zu erreichen, kann gegebenenfalls mittels nachgeschalteter Umkehrosmose erzielt werden. Die für den konkreten Fall optimale Modulanordnung und -schaltung wird im Rahmen der Versuchsdurchführung im halbtechnischen Maßstab ermittelt.

4.6 Verfahrensschema

Die Laborergebnisse zeigen, dass unter Anwendung des entwickelten Verfahrens zur Kompostelution unter Erfüllung der Randbedingungen

- $TS_{EL,K} > 50\%$,
- minimale Wassermenge,
- geschlossener Wasserkreislauf und
- Permeatausbeute $> 97,5\%$

ein eluierten Kompost produziert werden kann, der mit einem Salzgehalt von 2,1 g/l deutlich unter dem angestrebten Grenzwert von 2,5 g/l für Substratkompost vom Typ 1 liegt.

Das anhand des Auswahlschemas in **Abbildung 4.1** und unter der Berücksichtigung von Laborergebnissen entwickelte Verfahrensschema ist in **Abbildung 4.6.1** dargestellt.

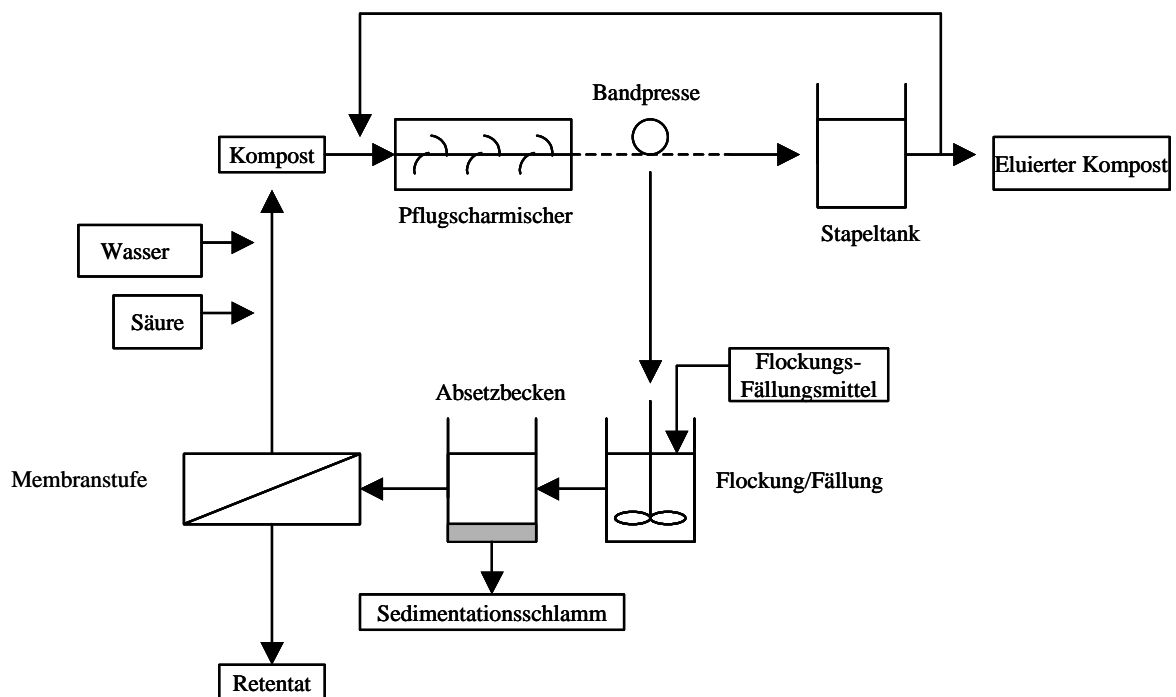


Abbildung 4.6.1: Verfahrensschema zur Kompostelution

Der Kompost wird zunächst in einem Pflugscharmischer mit Wasser ($m_w / m_k = 1$) unter Zusatz von Salpetersäure vermischt. Die Phasenseparation erfolgt mit einer Siebbandpresse. Die Elution im Mischer wird noch zweimal entsprechend, allerdings ohne Säurezusatz wiederholt und der eluierte Kompost nach jedem Zyklus mit der Siebbandpresse von dem Eluat separiert.

Das feststoffbeladene vereinigte Eluat muss zur Verhinderung von Fouling vor der Aufkonzentrierung mittels Membranverfahren vollständig von Partikeln befreit werden. Eine vollständige Separierung der Partikel von dem Eluat ist mit einer kombinierten Flockungs-/Fällungsstufe möglich. Mit Hilfe geeigneter Flockung-/Fällungsreagenzien wird in einem Rührkessel die Flockung und Fällung induziert. Die Separation der Flocken erfolgt durch Sedimentation. Der Klarlauf wird mittels Membranverfahren (Modulschaltung muss in der Versuchsdurchführung ermittelt werden) aufkonzentriert.

5 Verfahrensdurchführung

In diesem Kapitel soll die Umsetzung des im Kapitel Verfahrensentwicklung anhand des Auswahlschemas und Laborversuchen entwickelten Verfahrenskonzepts im halbtechnischen Maßstab erfolgen. Die Auswahl der Membranmodule und die Modulschaltung, die nicht auf der Grundlage von Laborergebnissen zu treffen ist, wird im technischen Maßstab erfolgen. Zudem wird das Retentat entsprechend der Analysen von Standardflüssigdünger konditioniert.

Die Qualitätsuntersuchungen der erhaltenen Produkte eluierter Kompost und Retentat-Flüssigdünger werden von der Lehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau in Hannover durchgeführt. Auf der Grundlage von Pflanzversuchen wird die Güte des Retentat-Flüssigdüngers überprüft und das maximale Einmischverhältnis des eluierten Komposts zu nährstoffarmen Basissubstraten bestimmt.

5.1 Analyse der Kompostcharge

Die Analyse des Komposts, die entsprechend den Vorgaben der Bundesgütegemeinschaft Kompost e. V. [Bundesgütegemeinschaft Kompost, 1994] durchgeführt wird, ist in **Tabelle 5.1.1** dargestellt.

Messgröße		Richtwert	Einheit
Wassergehalt	0,264		[kg/kg FS]
Dichte	404		[g/l]
Salzgehalt	4,77	< 2,5	[g/l FS]
Lösliche pflanzenverfügbare Nährstoffe			
NO ₃ -N ¹	6,38	< 300 (¹ + ²)	[mg/l FS]
NH ₄ -N ²	33,0		[mg/l FS]
Phosphat (P ₂ O ₅)	112	< 1200	[mg/l FS]
Kalium (K ₂ O)	873	< 2000	[mg/l FS]
Chlorid	3038	< 500	[mg/l FS]
Natrium	1475	< 250	[mg/l FS]

Tabelle 5.1.1: Analyse der Charge T

Die nach dem Gütesiegel für Substratkompost überschrittenen Werte sind fett markiert. Auffällig sind die gegenüber den löslichen, pflanzenverfügbaren Nährstoffen sehr hohen Natrium- und Chloridkonzentrationen.

Darüber hinaus sind der Wassergehalt mit 24,6% und die Dichte mit 404 g/l deutlich unterhalb der üblichen Werte.

Zudem weist der in Plastiktüten gelieferte Kompost einen sehr starken Pilzbefall auf. Nach einigen Tagen Lagerung zeigt sich eine starke Wärmeentwicklung, d.h. die Rotte ist noch nicht vollständig erfolgt.

5.2 Kompostelution

5.2.1 Pflugscharmischer

Im Rahmen der Versuchsdurchführung sollen in einer dreistufigen Pflugscharmischerkaskade 1 m³ Kompost der Charge T mit Wasser ($m_w/m_k = 1$) eluiert werden. Das Wasser wird im Kreuzstrom geführt, wobei im ersten Elutionszyklus zur Austreibung von Carbonaten Salpetersäure zugesetzt wird.

Die Elutionsversuche werden im Technikum der Fa. Lödige in dem Pflugscharmischer[®] FM 130 (s. **Abbildung 5.2.1**) diskontinuierlich durchgeführt.

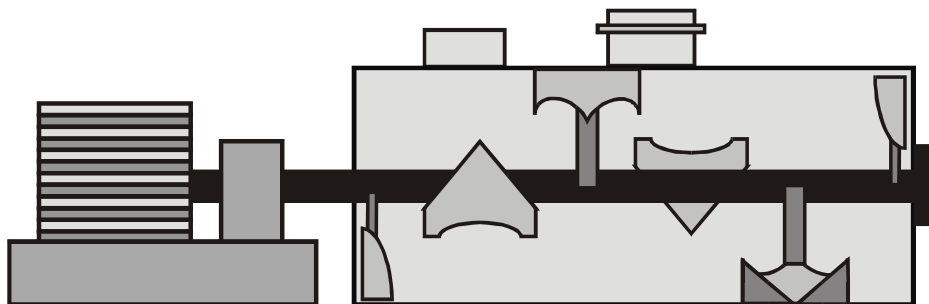


Abbildung 5.2.1: Pflugscharmischer[®] der Fa. Lödige

Der Pflugscharmischer arbeitet nach einem Schleuder- und Wirbelverfahren. In einem horizontalen, zylindrischen Behälter rotieren wandnah Pflugscharen, deren Umfangsgeschwindigkeit und geometrische Form so bemessen sind, dass sie das Schüttgut aus dem Gutbett in den freien Mischerraum schleudern und der Fliehkraft entgegenwirkend von der Trommelwand abheben. Dies so erzeugte „mechanische“ Wirbelbett bewirkt unter ständiger Erfassung der gesamten Mischgutmenge intensivste Vermischung auch bei hohen Mischgutdurchsätzen respektive kurzen Verweilzeiten. Zugleich wird eine besonders schonende Behandlung des Mischguts erreicht.

Im Technikum der Fa. Lödige kann aufgrund logistischer Probleme die Entwässerung der nach jedem Elutionszyklus anfallenden Kompostsuspension nicht mit einer technischen Siebbandpresse erfolgen, so dass alternative Methoden in Betracht gezogen werden.

Die Machbarkeit des Einsatzes der Siebbandpresse für die Separation des Eluats ist gegeben durch die Eigenschaften

- Band mit der Maschenweite von 1 mm,
- hoher Anpressdruck und
- geringe Aufschlaghöhe der Suspension, d.h. keine Filterkuchenfiltration.

Als Alternative zur Siebbandpresse wird eine Ballenpresse der Fa. Lödige eingesetzt, die mit dem Stempel einen Anpressdruck von 4 t/m^2 erzeugt und deren Boden und Wandung nachträglich mit einem Siebblech der Maschenweite 1 mm ausgekleidet sind (s. **Abbildung 5.2.2**). Die Aufschlaghöhe der Kompostsuspension kann frei gewählt werden.

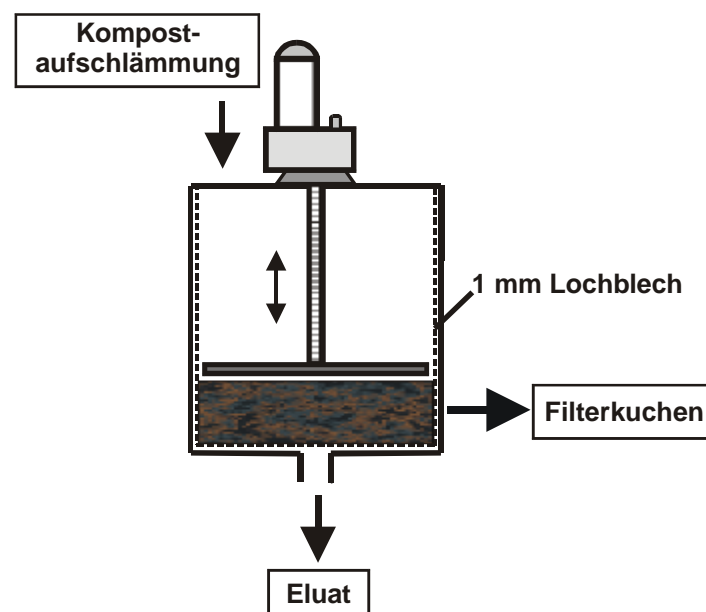


Abbildung 5.2.2: Spezifizierte Ballenpresse der Fa. Lödige

5.2.1.1 Versuchsdurchführung

In einer dreistufigen diskontinuierlichen Kaskade werden 1 m^3 Kompost mit Wasser als Elutionsmittel eluiert. Das Wasser wird dabei im Kreuzstrom geführt. Pro Ansatz werden im Mischer 19 kg Kompost mit 19 kg Leitungswasser ($m_w / m_k = 1$) für eine Minute bei halber Standarddrehzahl vermengt.

Im ersten Elutionszyklus erfolgt zusätzlich ein Zusatz von $0,35 \text{ L HNO}_{3, \text{ konz.}} / \text{m}^3$ Wasser. Nach jedem Mischvorgang wird die Aufschlämmung mit der umgerüsteten Ballenpresse entwässert. Die Aufbringhöhe der Kompostsuspension in der Ballenpresse wird je nach Entwässerungsleistung variiert.

5.2.1.2 Ergebnisse

Die Wassergehalte im eluierten Kompost nehmen aufgrund von Oberflächenveränderungen mit jedem Elutionszyklus zu (s. *Abbildung 5.2.3*).

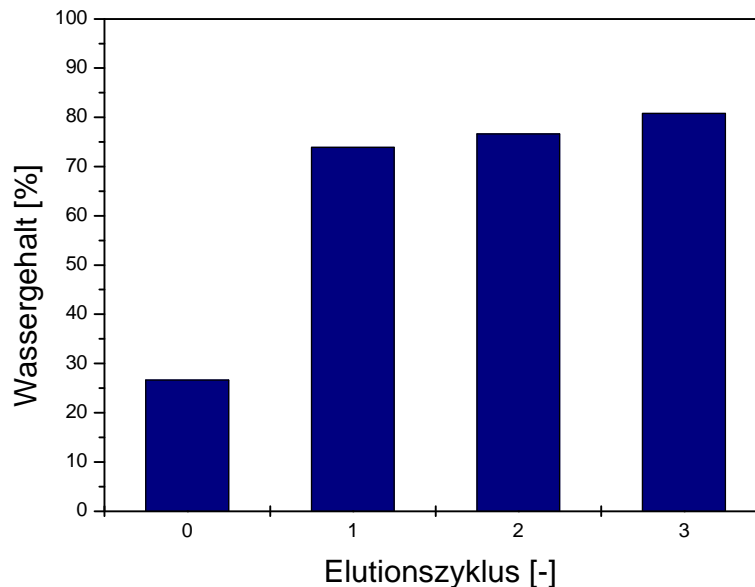


Abbildung 5.2.3: Wassergehalte der Kompostfraktionen

Es zeigt sich, dass die Schichtdicke in der Ballenpresse entscheidenden Einfluss auf den Entwässerungsgrad besitzt. Der Filterkuchen weist in Bereichen direkt an dem Siebgitter sehr trockene Partien auf, d.h. trotz des hohen Anpressdrucks von 4 t/m^2 ist die Entwässerung deck-schichtkontrolliert und damit unzureichend. Die Reduktion der Schütthöhe von 30 auf 10 cm kann die Entwässerungsleistung nicht steigern. Eine notwendige weitere Reduktion der Schütthöhe ist allerdings aufgrund zeitlicher Vorgaben nicht möglich.

Der Wassergehalt des eluierten Komposts beträgt nach dem dritten Elutionszyklus durch die unzureichende Entwässerung mittels Ballenpresse fast 80%.

Zudem weist der eingesetzte Kompost einen sehr geringen Wassergehalt von 26,6% auf, so dass sich bei dem ersten Mischvorgang, bei dem Säure zudosiert wird, sehr wenig freies Oberflächenwasser bildet, da zunächst die Hohlräume des Komposts mit Wasser gefüllt werden, das durch Kapillarkräfte gebunden wird. Dadurch wird die durch die Säure zusätzlich eingebrachte Salzfracht aufgrund des sehr geringen Entwässerungsgrades nach jedem Elutionsschritt nur sehr unzureichend entfernt. Als Folge liegt am Ende der Elutionszyklen eine hohe Salzbeladung des Eluats und somit auch des eluatreichen Komposts vor.

Die nachfolgenden Qualitätsanalysen können nur sinnvoll durchgeführt werden, wenn der eluierte Kompost weiter entwässert wird.

5.2.2 Siebbandpresse

Die weitere Entwässerung wird im Technikum der Fa. Flottweg, Vilsbiburg, mit einer schon in den Vorversuchen benutzten Siebbandpresse mit einer Bandmaschenweite von 1 mm durchgeführt. Der Aufbau ist in *Abbildung 5.2.4* dargestellt.

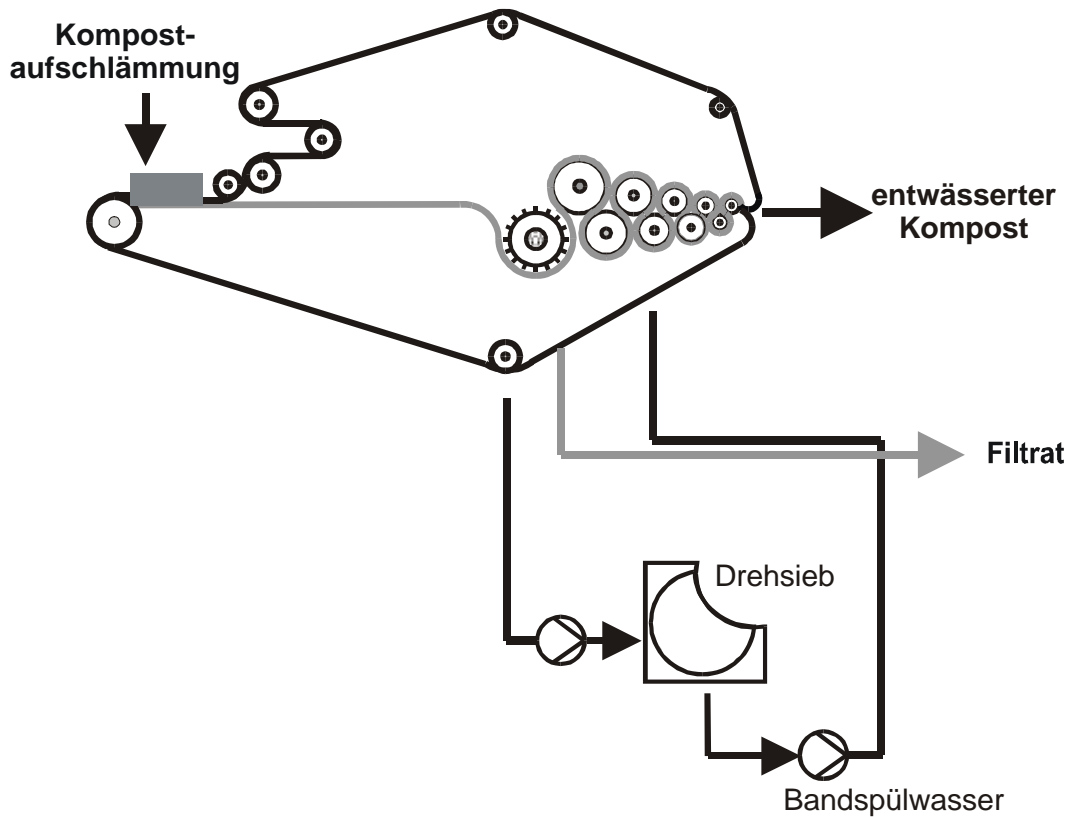


Abbildung 5.2.4: Siebbandpresse der Fa. Flottweg

Die Bandpresse besteht aus zwei getrennten im Kreislauf geführten Siebbändern, zwischen denen das zu entwässernde Material aufgegeben wird und unter Anpressdruck durch eine Walzenanordnung geschickt wird. Am Ende der Presstrecke erfolgt die Ablösung des Filterkuchens. Die rücklaufenden Siebbänder können bei Bedarf mit Wasser gereinigt werden. Das feststoffbeladene Waschwasser wird mittels Drehsieb von den Feststoffen befreit und erneut für Spülzwecke eingesetzt.

Ergebnisse:

Der eluierte Kompost zeigt im Versuch ohne Einsatz von Flockungshilfsmitteln sehr gute Entwässerungseigenschaften ($TS_{El.K.} = 48,8\%$), der Filterkuchen lässt sich sehr leicht von dem Sieb ablösen und der Feststoffanteil in dem abgepressten Eluat ist mit 0,7 Gew. % außerordentlich gering.

Ein Vergleich der Analysen des eingesetzten mit denen des eluierten Komposts ist nur möglich, wenn Wassergehalt und Dichte übereinstimmen. Ein Wassergehalt des eluierten Komposts von

51,2% stellt auch für den ungewöhnlich trockenen Frischkompost eine realistische Größe dar, so dass die Analysenwerte des eingesetzten Komposts auf diesen Bezugswert korrigiert werden.

Die **Gleichung 5.2.1** und **Gleichung 5.2.2** sind Korrekturterme für die Messwerte des eingesetzten Komposts, unter der Annahme, dass der Frischkompost vor der Elution mit Wasser bis zu dem Wassergehalt des eluierten Komposts beregnet worden wäre. Es wird dabei vorausgesetzt, dass der Salzgehalt des eingesetzten Wassers gegenüber dem des eingesetzten Komposts vernachlässigbar gering ist.

Umrechnung der Messwerte des eingesetzten Komposts von mg X/kg TS auf mg X/kg FS_K:

$$c_{X,K}^M \left[\frac{\text{mg X}}{\text{kg FS}_K} \right] = c_{X,K}^{TS} \left[\frac{\text{mg X}}{\text{kg TS}} \right] x_K \quad (5.2.1)$$

Umrechnung der Messwerte des eingesetzten Komposts von mg X/kg FS_K auf mg X/kg FS_{El.K}:

$$c_{X,El.K}^M \left[\frac{\text{mg X}}{\text{kg FS}_{El.K}} \right] = c_{X,K}^M \left[\frac{\text{mg X}}{\text{kg FS}_K} \right] \frac{x_{TS,El.K}}{x_{TS,K}} \quad (5.2.2)$$

mit

X	Messgröße
x	Molenbruch

Indices tiefgestellt

El.K	Eluierter Kompost
K	Eingesetzter Kompost
TS	Trockensubstanz

Index hochgestellt

M	Bezogen auf Feuchtmasse
TS	Bezogen auf Trockensubstanz
V	Bezogen auf Volumen

Weiterhin wird die Annahme getroffen, dass während der Elution keine strukturellen Änderungen des Komposts aufgetreten, so dass die Dichte des eluierten Komposts gleich der des eingesetzten Komposts ist:

$$c_{X,El.K}^V \left[\frac{\text{mg X}}{1 \text{ FS}_{El.K}} \right] = c_{X,El.K}^M \left[\frac{\text{mg X}}{\text{kg FS}_{El.K}} \right] ?_{El.K} \left[\frac{\text{kg}}{1} \right] \quad (5.2.3)$$

Die folgenden Parameterwerte werden für die weiteren Berechnungen benutzt:

$x_{TS,K}$	0,734
$x_{TS,ELK}$	0,488
$\rho_{EL,K}$	0,664 kg/l

Die folgende **Tabelle 5.2.1** zeigt eine Gegenüberstellung der Analysen des eluierten Komposts und den auf den Wassergehalt des eluierten Komposts korrigierten Analysen des Rohkomposts. Die Analysen werden entsprechend der Vorgaben der Bundesgütegemeinschaft Kompost e. V. durchgeführt [Bundesgütegemeinschaft Kompost e. V., 1994]. Die Parameter des eluierten Komposts, welche die Richtlinien für Substratkompost überschreiten, sind fett gedruckt.

Der Salzgehalt als Summenparameter kann in der dreistufigen Elution von 5,2 auf 1,53 g KCl/l $FS_{EL,K}$ reduziert werden. Eine Phasenseparation nach jedem Mischzyklus mit der Siebbandpresse würde den Salzgehalt noch deutlicher weiter reduzieren, da das frische Elutionsmittel nicht durch den hohen Anteil von salzreichem Überschußeluat im eluierten Kompost aufgesalzt und damit den Stoffübergang inhibieren würde.

Der Richtwert des Salzgehalts von 2,5 g/l wird mit 1,53 g/l im eluierten Kompost deutlich unterschritten. Ebenso erfolgt durch die Elution eine Reduktion der Chloridkonzentration von 3038 mg/l auf 176 mg/l. Damit wird der Richtwert von 500 mg/l deutlich unterschritten. Der sehr hohe Natriumgehalt des Rohkomposts von 1475 mg/l kann allerdings durch die Elution nur bis auf 477 mg/l reduziert werden und überschreitet damit noch den Richtwert von 250 mg/l.

Parameter	Rohkompost				Eluierter Kompost		
	$c_{X,K}^{TS}$ $\left[\frac{\text{mg X}}{\text{kg TS}} \right]$	$c_{X,K}^M$ $\left[\frac{\text{mg X}}{\text{kg FS}_K} \right]$	$c_{X,El,K}^M$ $\left[\frac{\text{mg X}}{\text{kg FS}_{El,K}} \right]$	$c_{X,El,K}^V$ $\left[\frac{\text{mg X}}{\text{l FS}_{El,K}} \right]$	$c_{X,El,K}^{TS}$ $\left[\frac{\text{mg X}}{\text{kg TS}} \right]$	$c_{X,El,K}^M$ $\left[\frac{\text{mg X}}{\text{kg FS}_{El,K}} \right]$	$c_{X,El,K}^V$ $\left[\frac{\text{mg X}}{\text{l FS}_{El,K}} \right]$
Salzgehalt	-	11810	7852	5214	-	2310	1530
Nährstoffe_{Ges}							
N _{Kjedahl}	20000	14680	9760	6481	3800	1850	1230
P ₂ O ₅	6620	4860	3231	2145	5560	2710	1800
K ₂ O	18600	13650	9075	6026	5890	2870	1910
MgO	7080	5200	3457	2296	4390	2140	1420
Pflanzenverfügbare Nährstoffe							
NH ₄	-	81,7	54,3	36,1	-	0,9	0,6
NO ₃	-	15,8	10,5	7,0	-	29,9	19,9
P ₂ O ₅	-	278	185	123	-	410	272
K ₂ O	-	2160	1436	954	-	765	508
MgO	-	502	334	222	-	196	130
Pflanzenverfügbare Spurenelemente							
Fe	-	190	126	83,9	-	583	387
Cu	-	5,7	3,8	2,59	-	< 0,1	< 0,7
Zn	-	51,0	33,9	22,6	-	31,3	20,8
Mn	-	70,4	46,8	31,1	-	44,5	29,5
B	-	3,4	2,3	1,5	-	2,3	1,5
Mo	-	0,5	0,3	0,2	-	< 0,1	< 0,7
Na	4970	3650	2427	1611	1460	710	477
Cl	-	7520	5000	3320	-	265	176
Schwermetalle							
Pb	65,2	47,9	31,8	21,1	62,7	30,6	20,3
Cd	0,43	0,32	0,21	0,14	0,39	0,19	0,13
Cr	22,4	16,4	10,9	7,2	18,9	9,2	6,1
Cu	87,8	64,5	42,9	28,5	92,3	45,0	29,9
Ni	12,0	8,8	5,9	3,9	13,8	6,7	4,5
Hg	0,20	0,15	0,1	0,07	0,16	0,08	0,05
Zn	191	140,2	93,2	61,9	186	90,8	60,3

Tabelle 5.2.1: Analysen und Korrekturwerte des Roh- und eluierten Komposts

Die **Abbildungen 5.2.5 - 5.2.9** zeigen die Elutionsgrade bezüglich der verschiedenen Messgrößen. Der Elutionsgrad ist definiert als:

$$\text{Elutionsgrad} = 1 - \frac{c_{X, \text{El. K}}^{\text{M/V}}}{c_{X, \text{K}}^{\text{M/V}}} \quad (5.2.4)$$

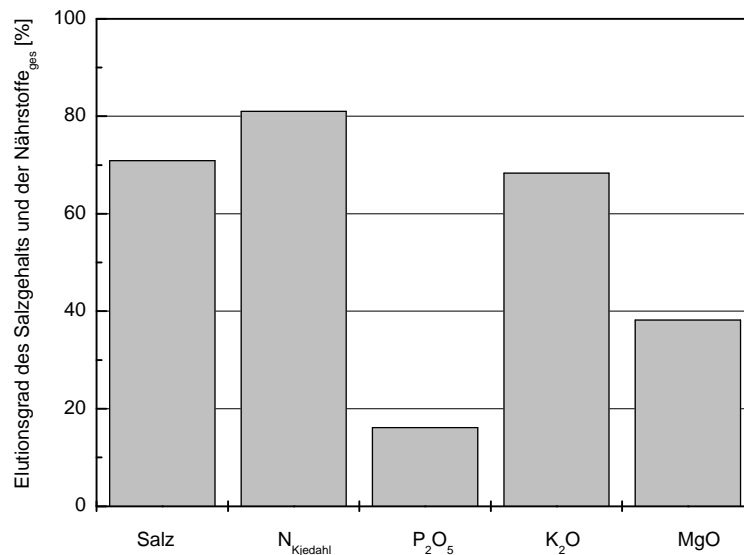


Abbildung 5.2.5: Elutionsgrade der Gesamtnährstoffe und des Salzgehalts

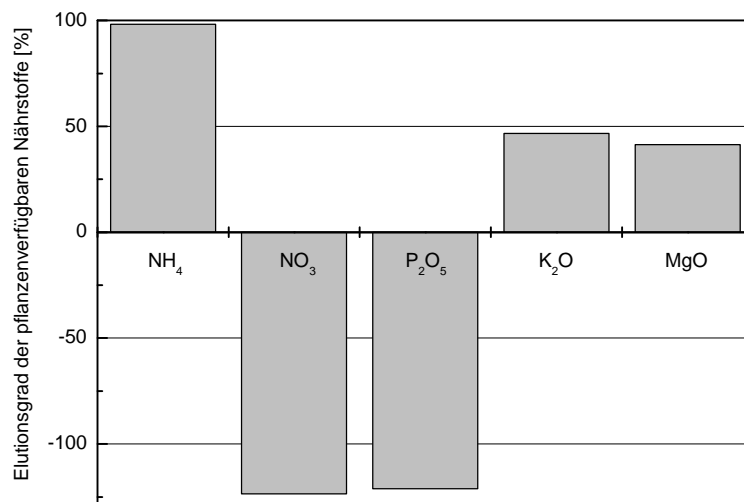


Abbildung 5.2.6: Elutionsgrade der pflanzenverfügbaren Nährstoffe

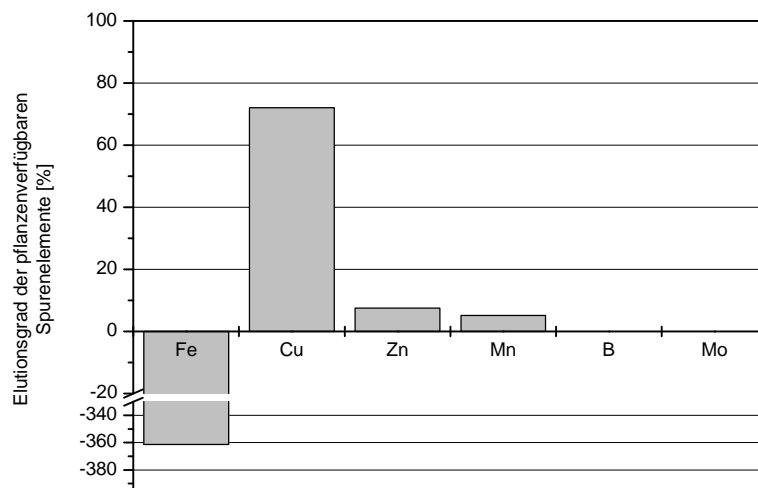


Abbildung 5.2.7: Elutionsgrade der pflanzenverfügbaren Spurenelemente

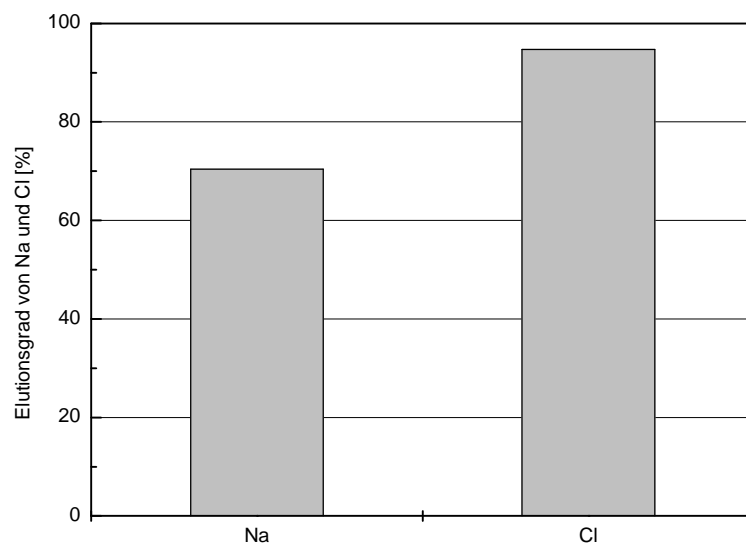


Abbildung 5.2.8: Elutionsgrade von Natrium und Chlorid

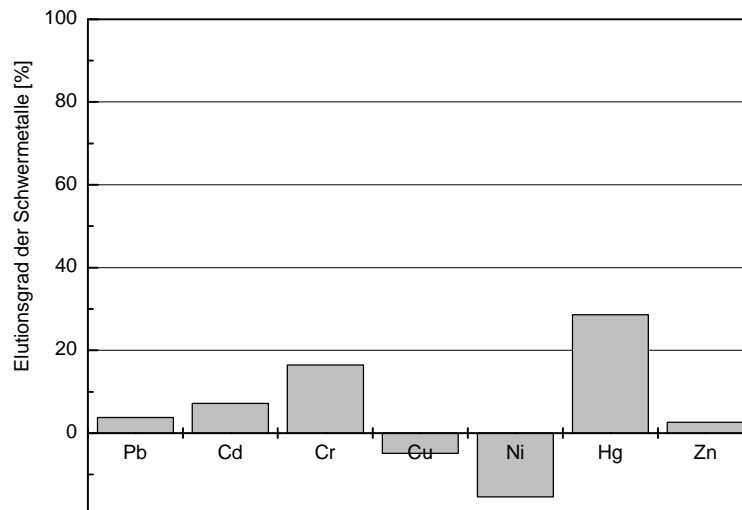


Abbildung 5.2.9: Elutionsgrade der Schwermetalle

Durch die Elution des Frischkomposts wird bezüglich des Summenparameters Salzgehalt eine Reduktion von 70% erreicht. Den größten Anteil der ausgewaschenen Salze bilden mit einem Elutionsgrad von über 65% Stickstoffverbindungen, Kalium- und Kupfersalze sowie Natriumchlorid (s. **Abbildung 5.2.5 - 5.2.9**).

Die Reduktion der Gesamt-Nährstoffe Phosphor (18%) und Magnesium (39%) erfolgt dagegen nur sehr eingeschränkt. Die Konzentration von pflanzenverfügbarem Phosphor ist im Frischkompost sehr viel geringer als der Gesamtgehalt (s. **Tabelle 5.2.1**). Dies bedeutet, dass ein großer Anteil an Phosphor in einer organischen (inerten) Matrix im Innern der Kompostpartikeln gebunden ist und somit während der Elution nicht in Lösung gehen kann. **Tabelle 5.2.1** zeigt, dass durch die Elution die Konzentration an pflanzenverfügbarem Phosphor zunimmt, wobei der Gesamtgehalt an Phosphor allerdings im Frischkompost höher ist als im eluierten Kompost. Dies deutet darauf hin, dass im Zeitraum bis zum Technikumversuch bei der Fa. Flottweg die ursprünglich unvollständig abgelaufene Rotte weiter fortgeschritten ist und organisch gebundener, inerter Phosphor durch biologische Prozesse mineralisiert und damit zu pflanzenverfügbaren Phosphor umgesetzt wird, so dass in der Bilanz ein negativer Elutionsgrad auftritt. Die negativen Elutionsgrade von Nitrat (s. **Abbildung 5.2.6**) und Eisen (s. **Abbildung 5.2.7**) resultieren aus dem Eisennitratzusatz während der Verfahrensstufe Flockung/Fällung und die von Kupfer und Nickel (s. **Abbildung 5.2.9**) aus der Meßungenauigkeit unterhalb bzw. am Rand der Nachweisgrenze.

5.3 Recycling des Eluats

5.3.1 Flockung/Fällung

Vor der Aufkonzentrierung des Eluats durch Membranverfahren ist es notwendig, durch eine kombinierte Flockungs-/Fällungsstufe Schwebstoffe und Partikel möglichst vollständig zu entfernen. Der Aufbau der Versuchsanlage ist in **Abbildung 5.3.1** dargestellt.

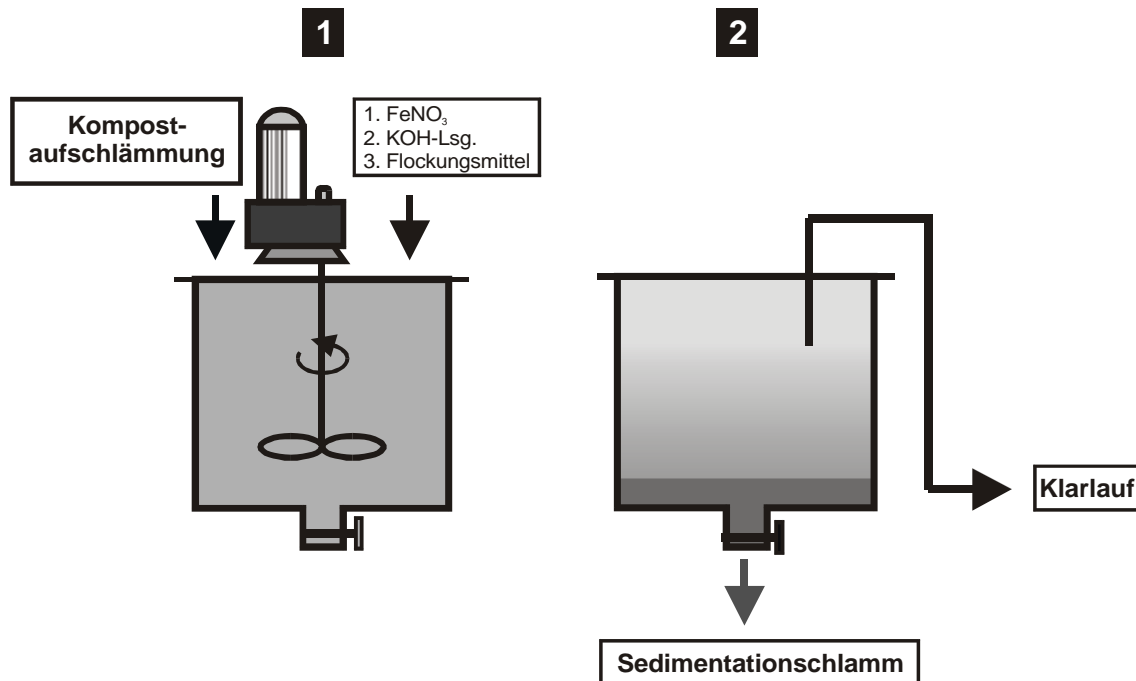


Abbildung 5.3.1: Flockung/Fällung

Das Zeta-Potential ist ein Maß für die Oberflächenladung von Partikeln oder kolloidalen Substanzen. Um eine optimale Koagulation der Flocken zu gewährleisten, wird durch die Bestimmung des Zeta-Potentials, unter Berücksichtigung des Betrags und des Vorzeichens, die Art des Flockungshilfsmittels (kationisch, anionisch oder neutral) ermittelt.

In Vorversuchen wird zum einen mit Hilfe von Zeta-Potentialbestimmungen das für die Matrix geeignete Flockungsmittel bestimmt und zum anderen die Reaktionsführung (Konzentrationen an Eisen(III)-Salz und Flockungsmittel, Rührzeiten) optimiert. Im Gegensatz zu dem üblicherweise als Fällung-/Flockungsmittel eingesetzten Eisenchlorid wird Eisennitrat verwendet. In Hinblick auf die weitere Verwendung des Klarlaufs als Flüssigdünger wird dadurch einerseits die unerwünschte Aufsalzung mit Chlorid vermieden und andererseits erfolgt eine Anreicherung an der Pflanzennährstoffkomponente Stickstoff. Die Einstellung des vor der Flockung notwendigen pH-Werts >7 erfolgt zur Vermeidung von hohen Natriumfrachten und zur Kaliumanreicherung (Verringerung von Konditionierungskosten) anstatt mit NaOH durch KOH.

Die Separierung der Flocken nach der Fällung/Flockung wird alternierend durch Sedimentation im Reaktionskessel durchgeführt.

5.3.1.1 Versuchsdurchführung

In einem 600 l Glasfaserrührkessel werden 470 l Eluat mit

7 l Eisen(III)-nitrat-Lösung (34%)

als Flockungsmittel versetzt und 10 min intensiv gerührt. Der pH-Wert fällt dabei auf 5.1 ab, so dass

7,7 l KOH-Lösung (20%)

zudosiert werden, um einen für die anschließende Flockung notwendigen pH-Wert von > 7 einzustellen. Nach 1 min Rühren werden

14,1 l Ecofol 140-Lösung (0,1%)

unter starkem Rühren in den Kessel gegeben und weitere 10 min intensiv gerührt. Die anschließende Sedimentation der Flocken erfolgt innerhalb von 10 min. Der Klarlauf wird über den freien Ablauf abgezogen.

5.3.1.2 Ergebnisse

Der Sedimentationsschlamm weist einen Trockensubstanzgehalt von 8,6% auf. Der Huminstoffgehalt beträgt 4,17%.

Der sehr geringe TS-Gehalt kann im technischen Betrieb bei Verwendung der Sedimentation zur Flockenseparation durch Optimierung der Reaktorgeometrie (\rightarrow Erhöhung des hydrostatischen Drucks) weiter gesteigert werden. Eine weitere Erhöhung des TS-Gehalts könnte mit Hilfe der Flotation zur Flockenseparation erzielt werden. Diese hätte allerdings höhere Investitions- und Betriebskosten zu Folge. Die Art des Verfahrens ist somit abhängig von dem weiteren Verwendungszweck, d.h. gewünschtem TS-Gehalt des Sediment- bzw. Flotatschlamms.

5.3.2 Membranverfahren

5.3.2.1 Aufbau der Laboranlage

Die Membranfiltrationsversuche werden in einer Labor-Membranfiltrationsanlage vom Typ LONI, der Firma CSM (Bretten) durchgeführt. In **Abbildung 5.3.2** ist der Aufbau der Anlage schematisch wiedergegeben. Der Feed wird aus dem 11,5 Liter fassenden Vorratstank über eine Hochdruckpumpe in das Membranmodul gefördert. Über ein in der Retentatleitung eingebautes Ventil kann der Transmembrandruck im Bereich von 1-64 bar variiert werden. Die Förderleistung der Pumpe beträgt unabhängig vom Gegendruck 560 l/h. Da bei diesem Volumenstrom die Kapazität des Vorratsbehälters nur für ca. eine Minute ausreichende würde, wird das Retentat in die Vorlage zurückgeführt.

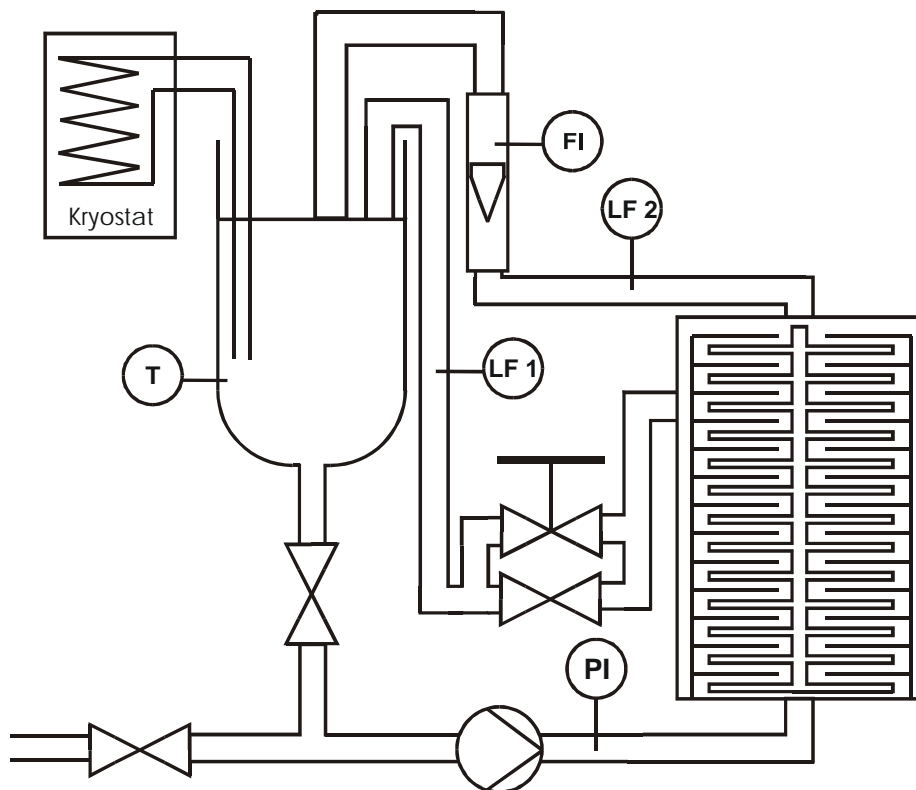


Abbildung 5.3.2: Membrananlage LONI der Fa. CSM (PI: Drucksensor, T: Thermometer, LF1/2: Leitfähigkeitselektrode, FI: Rotameter)

Aufgrund der mit 1,1 KW relativ hohen Pumpenleistung [CSM, 1997] muss der Vorlagebehälter über einen Wärmetauscher gekühlt werden, da anderenfalls die in das System eingetragene Energie zu einer starken Erwärmung führen würde. Die Thermostatisierung erfolgt über einen an den Wärmetauscher angeschlossenen Kryostaten.

Bei dem verwendeten Membranmodul handelt es sich um das Disc-Tube-Modul (DT-System) der Fa. Pall-Rochem (Hamburg) [Fa. Pall Rochem, 2000]. Ein Ausschnitt des Aufbaus dieser Kissenmodulart ist in **Abbildung 5.3.3** skizziert. Hydraulische Scheiben und Membrankissen werden bei

dieser Bauform abwechselnd über einen zentralen Zuganker gestapelt. Die Membranfläche kann über die Anzahl der Kissen verändert werden. In dieser Anlage können maximal 23 Kissen, das entspricht 1 m² Membranfläche, montiert werden.

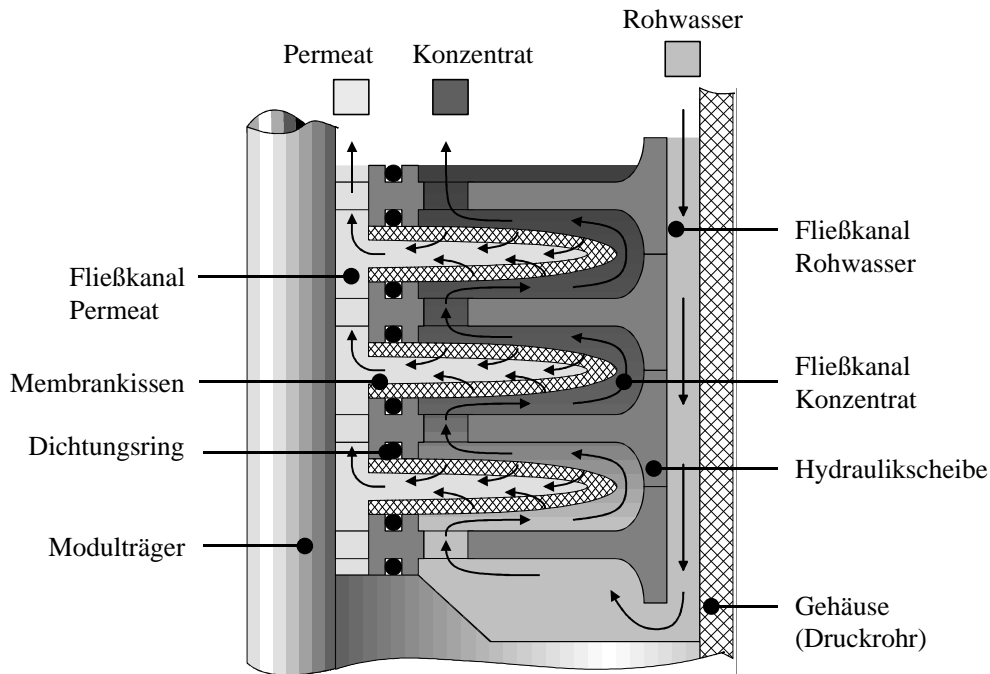


Abbildung 5.3.3: DT-Modul

Zwischen den Trägerscheiben und den dazwischenliegenden Membrankissen befinden sich Strömungskanäle, durch die der Feed tangential über die Membran geführt wird. Durch den Transmembrandruck wird das Permeat in die Kissen hineingedrückt, von wo es in einen Permeatkanal am Zuganker gelangt. Der Scheiben- und Kissenstapel wird auf beiden Seiten jeweils durch eine Edelstahlplatte begrenzt. Für die Zu- bzw. Abläufe von Feed, Retentat und Permeat befinden sich Durchführungen in einer der beiden Platten. Der vormontierte Stapel wird in ein GFK-Druckrohr geschoben. Durch einen Ringspalt zwischen den Hydraulikscheiben und diesem Druckrohr wird der Feed zur ersten Membranplatte gefördert.

In der Permeatleitung sind ein mit Reedkontakten ausgerüsteter Schwebekörper-Durchflussmesser und eine Leitfähigkeitsmesszelle angebracht. Eine weitere Leitfähigkeitsmesszelle befindet sich zusammen mit einem Widerstandsthermometer im Vorratsbehälter. Die Druckmessung erfolgt zwischen Pumpe und Membranmodul. Die Messsignale werden über einen A/D-Wandler mit dem PC erfasst.

5.3.2.2 Umkehrosmose

Das DT-Modul wird für den Umkehrosmoseversuch mit Membrankissen vom Typ FT 30 SW der Fa. FilmTec bestückt. Der Aufbau der Composit-Membran ist in **Abbildung 5.3.4** skizziert. Die aktive Schicht der Membran besteht aus Polyamid. Die chemische Struktur ist in **Abbildung 5.3.5** dargestellt. Unter der aktiven Schicht befindet sich eine Mikrofiltrationsmembran aus Polysulfon. Die stabilisierende Schicht besteht aus einem Polyesternetz.

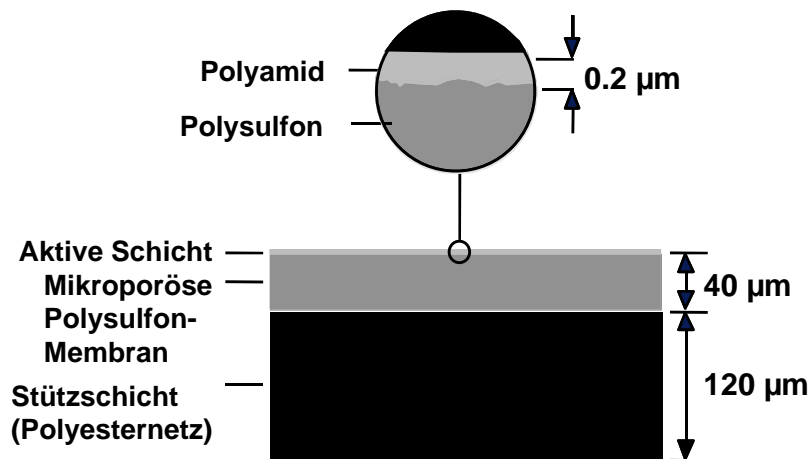


Abbildung 5.3.4: Aufbau der TFC (Thin Film Composite)- Membran, Typ FT 30

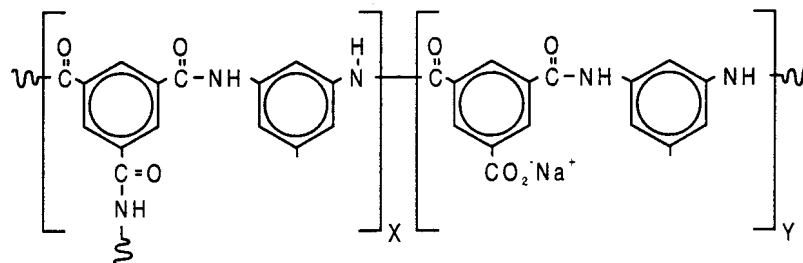


Abbildung 5.3.5: Chemische Struktur der Polyamidmembran

In kontinuierlichen Membrananlagen wird die Ausbeute bestimmt durch den Permeatfluss. Eine Erhöhung wird verfahrenstechnisch durch die Reihenschaltung von Modulen (s. **Abbildung 4.5.4**) erzielt.

Die Membrananlage LONI lässt aufgrund des geringen Volumens im Vorratsbehälters nur einen diskontinuierlichen Betrieb zu.

In diskontinuierlichen Membrananlagen ist die Ausbeutesteigerung durch die Rückführung des Retentats zu dem Feedstrom zu realisieren (s. **Abbildung 4.5.5**). Die Permeatausbeute ist somit

unabhängig vom Permeatvolumenstrom und kann so lange durch Retentatrückführung erhöht werden, bis der osmotische Druck dem Transmembrandruck entspricht. Die Salzkonzentration des Permeats kann durch das Durchlaufen einer zweiten Umkehrosmosestufe weiter reduziert werden (s. **Abbildung 4.5.7**). Die verwendete Umkehrosmoseschaltung ist in **Abbildung 5.3.6** dargestellt. Die erste Umkehrosmosestufe wird zur Optimierung der Ausbeute durchgeführt. Die zweite Umkehrosmoseschaltung dient zur Erhöhung der Permeatqualität.

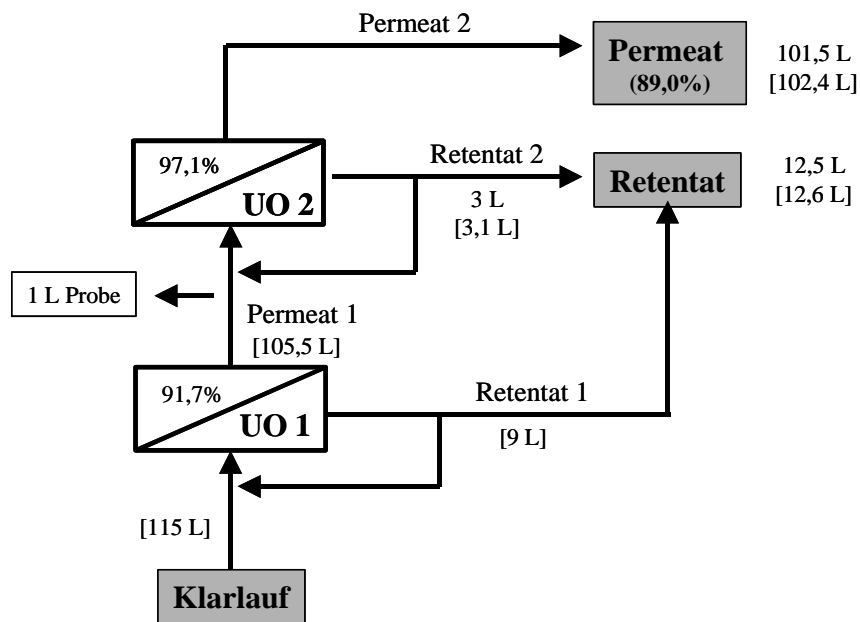


Abbildung 5.3.6: Zweistufige diskontinuierliche Umkehrosmoseschaltung [...L]: Theoretisches Volumen unter der Annahme, dass keine Probenahme erfolgt

In der **Tabelle 5.3.1** sind Durchschnittswerte der Betriebsgrößen, der erreichten Ausbeuten und der Permeatqualitäten gegenüber gestellt.

V'	\bar{p}	$\bar{\dot{V}}$	\bar{T}	V_F	V_P	Ausbeute	$?_F$	$?_R$	$?_P$
	[bar]	[l/(hm ²)]	[°C]	[l]	[l]	[%]	[μS/cm]	[μS/cm]	[μS/cm]
1	41	7,7	26	115	105,5	91,7	21550	119000	3109
2	47	61	26	104,5	101,5	97,1	3109	27250	227

Tabelle 5.3.1: Betriebsparameter der Umkehrosmoseversuche 1+2

Während der ersten Umkehrosmoseschaltung bildet sich im Vorratsbehälter ein weißer Niederschlag, der durch eine Analyse als Calciumcarbonat identifiziert wird. Dieses massive Ausfallen von CaCO₃ (s. **Tabelle 5.3.2**) führt zu einem nur sehr geringen durchschnittlichen Permeatfluss.

Bei einer Ausbeute von 91,7% wird der Versuch abgebrochen, da der Permeatfluss nur noch sehr gering ist ($3 \text{ l}/(\text{hm}^2)$) und entsprechend kaum noch Salzzückhalt statt findet.

Somit wird die angestrebte Ausbeute von 97,5% nicht erreicht, da eine weitere Aufkonzentrierung den Salzgehalt des Permeats erheblich erhöht hätte.

V'	c(Ca) _F [mg/l]	c(Ca) _R [mg/l]	c(Ca) _P [mg/l]	m(Ca) _{aus} [g]	m(CaCO ₃) _{aus} [g]
1	1949	10453	48,9	120	299
2	48,9	175	3,55	4,22	10,6

Tabelle 5.3.2: Calciumbilanz der Umkehrosmoseversuche 1+2

Man erkennt in **Abbildung 5.3.7**, dass die Rückhalte der einwertigen Ionen Kalium, Natrium und Chlorid, die den größten Anteil der Salzfracht darstellen, mit 89.9, 86.9, bzw. 81% deutlich unter den üblichen Rückhalten von 99% liegen. Die Ausbeute ist demnach über das sinnvolle Maß hinaus gesteigert worden.

Die Ausbeute ist jedoch nicht durch den osmotischen Druck des Feeds limitiert, sondern aufgrund der durch die Calciumcarbonat-Precipitation auf der Membran induzierte Permeatflussreduktion.

Eine technisch sinnvolle Möglichkeit, die Ausbeute von 97,5% zu erreichen ist somit nicht gegeben, da durch das mineralische Fouling die Permeatflüsse, respektive die Rückhalte, von dem Ausmaß des Calciumcarbonatscalings dominiert werden. Die Technikumsversuche bieten eine gute Möglichkeit, ein Verfahren aufzuzeigen, welches die für das Recycling notwendige Salzabreicherung realisiert. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die hohe CaCO₃-Konzentration im Kompost eine Ausnahme darstellt und geringe Ausbeuten toleriert werden. Es muss also im Rahmen der Technikumsversuche ein Verfahren optimiert werden, dass gegenüber wechselnden Bedingungen stabil funktioniert, d.h. der Salzgehalt im Permeat einen Grenzwert nicht übersteigt.

Das primäre weitere Ziel dieses Technikumversuchs ist demnach, den noch hohen Salzgehalt des Permeats der ersten Umkehrosmosestufe in einer weiteren Umkehrosmosestufe zu reduzieren, und damit den weiteren Einsatz als Elutionsmittel zu gewährleisten.

Der nahezu vollständige Rückhalt des Calciums in der ersten Umkehrosmosestufe (s. **Tabelle 5.3.2**) bedingt, dass in der zweiten Umkehrosmosestufe keine Calcium-Precipitation den Permeatfluss reduziert und damit die Rückhalte erhöht werden. Die Ausbeute beträgt allerdings nur 97,1%, da diese durch das notwendige Restvolumen in der Membrananlage limitiert ist.

Tabelle 5.3.1 zeigt, dass in dieser Umkehrosmosestufe sehr hohe Permeatflüsse von $61 \text{ l}/(\text{hm}^2)$, respektive hohe Salzzückhalte (s. **Abbildung 5.3.8**), erzielt werden. Die Rückhalte sind in **Abbildung 5.3.8** dargestellt. Der Rückhalt von Natrium liegt mit 96% wesentlich höher als die in

der ersten Umkehrosmosestufe. Der Rückhalt von Kalium hat sich mit 88% nur unwesentlich verringert.

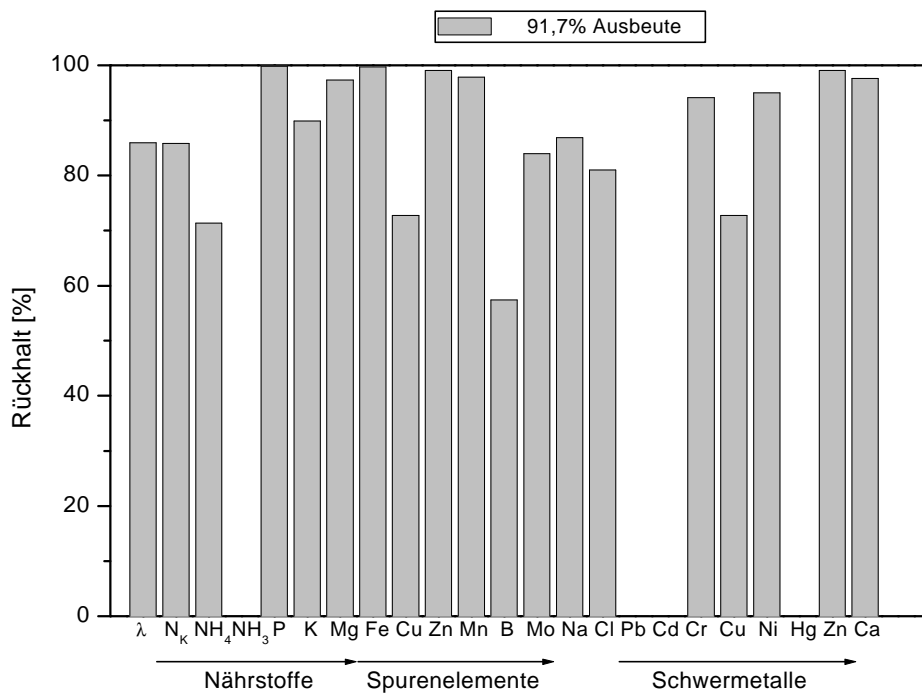


Abbildung 5.3.7: Rückhalte in der ersten Umkehrosmosestufe

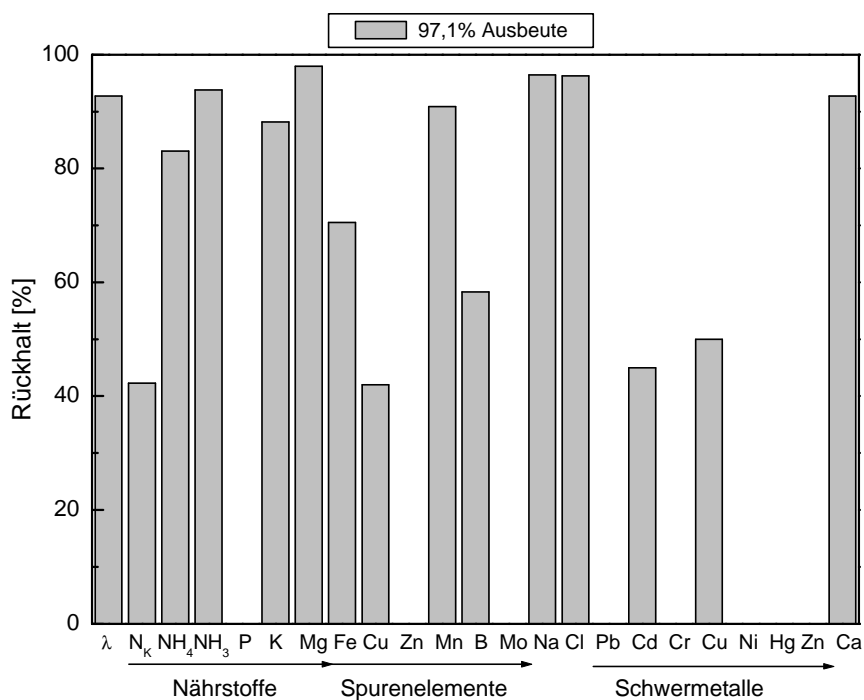


Abbildung 5.3.8: Rückhalte in der zweiten Umkehrosmosestufe

Die Leitfähigkeit des Permeats beträgt 227 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Somit sind die Qualitätsanforderungen an das Permeat weit übertroffen. Die nahezu konstant hohen Permeatflüsse zeigen, dass es möglich ist, das noch salzreiche Permeat mit vertretbaren Mehrkosten bis zu einer Leitfähigkeit von 227 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu entsalzen und es als Elutionsmittel verwendbar zu machen. Toleriert werden muss aber eine geringere Ausbeute.

5.3.2.3 Nanofiltration/Umkehrosmose

Die durch die sehr geringen Permeatflüsse in der ersten Umkehrosmosestufe bedingten sehr hohen Anlagen- (Membranfläche) und Betriebskosten (Transmembrandruck), sowie die zur Erreichung der Permeatqualität zusätzlich notwendige Umkehrosmosestufe lassen noch weiteres verfahrenstechnisches Optimierungspotential erkennen.

In einer weiteren Versuchsreihe werden nun zur effizienteren Gestaltung des Prozesses verfahrenstechnische Veränderungen vorgenommen. Vorrangiges Ziel ist dabei, den Einfluss des Calciumcarbonat-Scalings auf den Permeatfluss und damit der Trennleistung zu reduzieren, um die Betriebs- und Anlagenkosten zu minimieren.

Eine Eliminierung des Calciumcarbonats aus der Matrix wird nicht in Betracht gezogen, da die hohe Konzentration im Fertigkompost der Charge T als Ausnahmefall angesehen wird und Lösungsmöglichkeiten unter der Voraussetzung des mineralischen Foulings den Prozess stabiler bzw. flexibler gestalten.

Bei der Nanofiltration erfolgt, wie auch bei der Umkehrosmose, die Stofftrennung nach dem Lösungs-Diffusionsmodell, allerdings durch einen zusätzlichen konvektiven Anteil bei erheblich höheren Flüssen. Der Nachteil ist allerdings, dass nur hochmolekulare Substanzen und mehrwertige Salze zurückgehalten werden, so dass das Permeat vor dem Einsatz als Elutionsmittel auf jeden Fall durch eine nachgeschaltete Umkehrosmose weiter entsalzt werden muss. In der in **Abbildung 5.3.9** dargestellten Schaltung Nanofiltration/Umkehrosmose wird in der Nanofiltrationsstufe schon vorab der osmotische Druck des Feeds reduziert, so dass bei gleichem Transmembrandruck höhere Flüsse (\rightarrow geringere Betriebskosten) und damit höherer Ionenrückhalt in der nachgeschalteten Umkehrosmosestufe resultieren.

Das DT-Modul wird für den Nanofiltrationsversuch mit Membrankissen vom Typ Desal 5 der Fa. Osmotics bestückt. Der Aufbau der Composit-Membran ist analog zu **Abbildung 5.3.4**. Im Gegensatz zu der UO-Membran besteht die aktive Membranschicht aus vernetztem Polyamid, so dass die Oberfläche negative Ladungen (Carboxyl-Gruppen) trägt und die Trenngrenze für organische Substanzen ca. 150–300 Dalton beträgt. Zweiwertige und mehrwertige Anionen werden bevorzugt zurückgehalten, wohingegen der Rückhalt einwertiger Ionen abhängig ist von der Feedkonzentration und der Feedzusammensetzung.

Bei der Nanofiltrationsstufe wird der Schwerpunkt nicht auf das Erreichen einer möglichst hohen Ausbeute gelegt, sondern primär auf eine hohe Permeatqualität.

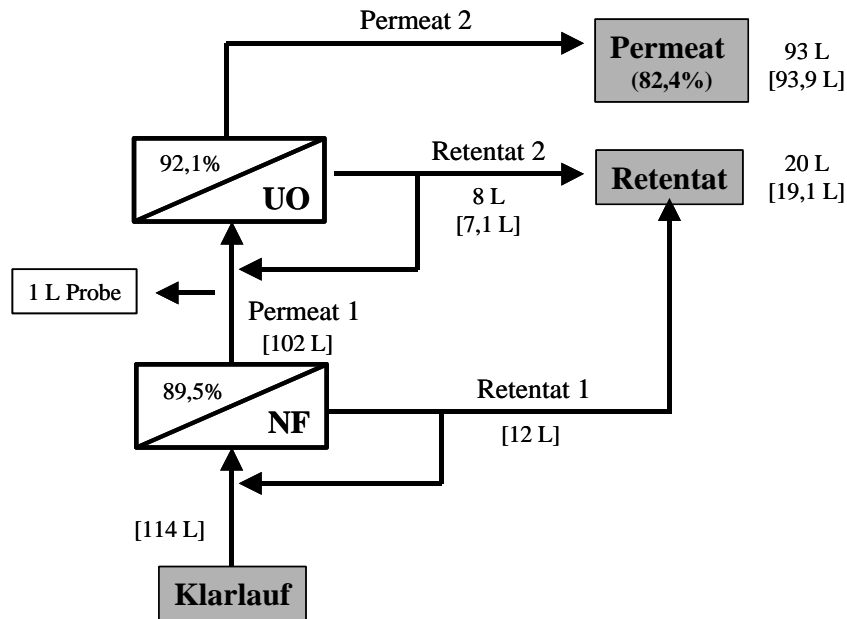


Abbildung 5.3.9: Recycling des Eluats durch Reihenschaltung Nanofiltration/Umkehrosmose im diskontinuierlichen Betrieb [...L]: Theoretisches Volumen unter der Annahme, dass keine Probenahme erfolgt

In der **Tabelle 5.3.3** sind Durchschnittswerte der Betriebsgrößen, der erreichten Ausbeuten und der Permeatqualitäten gegenüber gestellt.

V'	\bar{p}	\bar{V}	\bar{T}	V_F	V_P	Ausbeute	$?_F$	$?_R$	$?_P$
	[bar]	[l/(hm ²)]	[°C]	[l]	[l]	[%]	[μS/cm]	[μS/cm]	[μS/cm]
1	31	24	30	114	102	89,5	21550	43750	14400
2	55	18,3	35	101	93	92,1	14400	97000	895

Tabelle 5.3.3: NF/UO-Modulschaltung

Tabelle 5.3.3 zeigt, dass in der vorgeschalteten Nanofiltrationsstufe schon bei einem geringen Druck ein sehr hoher Permeatfluss erreicht wird. Zur Erzielung einer möglichst hohen Permeatqualität wird der Versuch, im Gegensatz zu der ersten Umkehrosmosestufe der Umkehrosmosemodulschaltung, bei einem Permeatfluss von 17,5 l/(hm²) abgebrochen. Dadurch wird nur eine Ausbeute von 89,5% erreicht.

In Bezug auf den Rückhalt von Natrium und Kalium (s. **Abbildung 5.3.10**) kann in der Nanofiltrationsstufe ein Rückhalt von 36 bzw. 66,6% gegenüber einem Rückhalt von 86,9 bzw. 89,9% in der ersten Umkehrosmosestufe erreichen.

Abbildung 5.3.10 zeigt, dass der Rückhalt von Calcium in der Nanofiltrationsstufe nur 15% beträgt. Der Rückhalt in Nanofiltrationen ist nicht wie bei der Umkehrosmose eine konstante Größe,

sondern hängt sowohl von der Feedkonzentration als auch von der Feedzusammensetzung ab. In der Literatur [Jakobs, 2001] wird z.B. der Rückhalt von Calciumchlorid bei einem Permeatfluss von $24 \text{ l}/(\text{hm}^2)$ mit 10% angegeben.

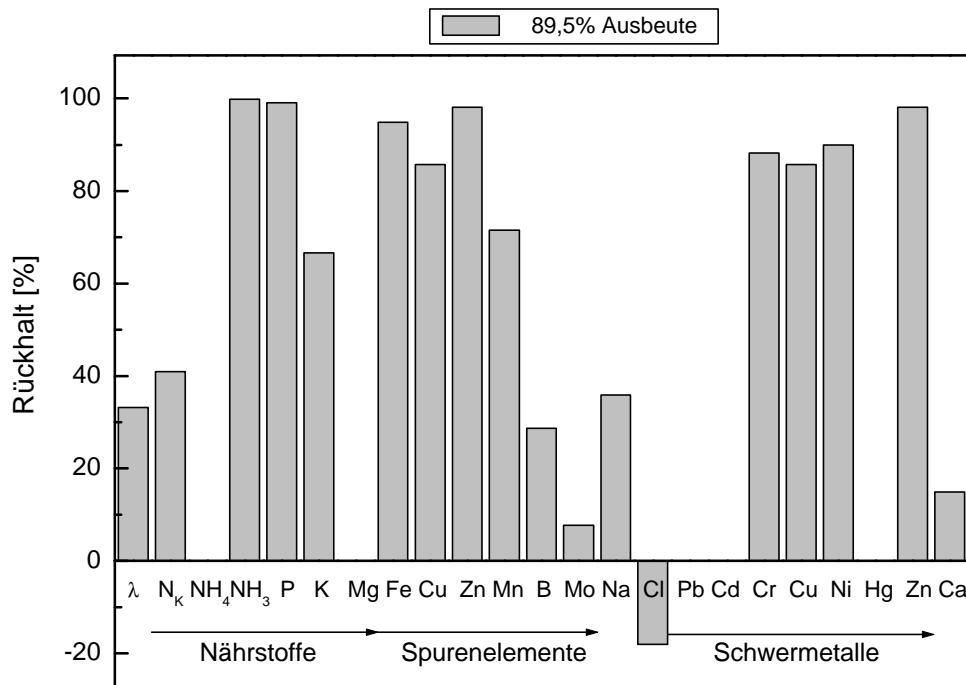


Abbildung 5.3.10: Rückhalte in der Nanofiltrationsstufe

In **Tabelle 5.3.4** ist die Calciumbilanz der kombinierten Nanofiltration/Umkehrosmose aufgeführt.

V'	c(Ca) _F	c(Ca) _R	c(Ca) _P	m(Ca) _{aus}	m(CaCO ₃) _{aus}
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[g]	[g]
1	1949	4050	1658	4,5	11,2
2	1658	4838	7,41	128	320

Tabelle 5.3.4: Calciumbilanz der NF/UO-Versuche 1 + 2

Der sehr geringe Rückhalt von Calcium in der Nanofiltrationsstufe führt zu einem massiven Ausfall von Calciumcarbonat in der nachgeschalteten Umkehrosmose, so dass der Permeatfluss durch mineralisches Fouling reduziert wird. Bei einem Permeatfluss von $5 \text{ l}/(\text{hm}^2)$ wird der Versuch abgebrochen. Die Rückhalte von Kalium und Natrium liegen mit 97,8 und 95% deutlich höher als die entsprechenden Rückhalte in der zweiten Umkehrosmosstufe der reinen Umkehrosmose-

schaltung, da dieser Versuch nur bis zu einer Ausbeute von 92,1%, gegenüber 97,1% in der Umkehrosmoseschaltung der reinen Umkehrosmodulschaltung, durchgeführt wird. Die Leitfähigkeit des erhaltenen Permeats liegt mit 895 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nur geringfügig über dem des eingesetzten Leitungswassers, aber immer noch unter dem Grenzwert von Leitungswasser, so dass ein erneuter Einsatz als Elutionsmittel gegeben ist.

Der in **Abbildung 5.3.11** erkennbare negative Rückhalt des Chlorids ist nicht wie bei den Rückhalten einzelner Ionen während der Umkehrosmostufen ein Phänomen der Messungenauigkeiten bzw. Nachweisgrenze, sondern beruht auf dem nanofiltrationsspezifischen Donnan-Effekt. Dieser induziert bei unterschiedlicher Anzahl von einwertigen Anionen und Kationen aufgrund unterschiedlicher Durchtrittsgeschwindigkeiten eine Ladungsinhomogenität zwischen Permeat- und Retentatseite, so dass bei einzelnen Ionen die Konzentrationen auf der Permeatseite höher sein können als auf der Retentatseite.

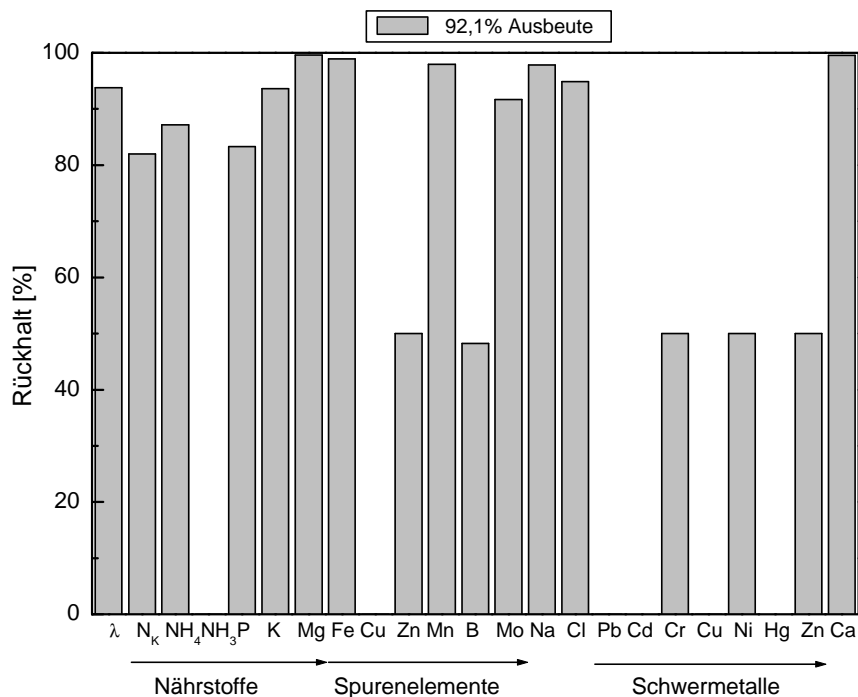


Abbildung 5.3.11: Rückhalte in der Umkehrosmostufe

5.3.2.4 Zusammenfassung

Die einstufige Umkehrosmostufe liefert durch das Ausfallen von Calciumcarbonat auch mit sehr hohen Drücken und sehr geringen Permeatflüssen nicht den gewünschten Aufkonzentrierungsgrad. Das durch die geringen Permeatflüsse stark salzbeladene Permeat kann nicht ohne weitere Entsalzung als Recycle-Elutionsmittel in den Prozess zurückgeführt werden. Das Permeat ist deshalb noch einmal in einer Umkehrosmostufe aufkonzentriert worden. Das gewonnene Permeat

unterschreitet nach dieser zusätzlichen Stufe den Salzgehalt des eingesetzten Leitungswassers, so dass die qualitativen Ansprüche an das Permeat erfüllt werden.

Ein Maß für die notwendige Membranfläche ist der Quotient M , der das Verhältnis der Membranflächen der Umkehrosmoseschaltung zu der Nanofiltrationsschaltung definiert (s. **Gleichung 5.3.1**).

$$M = \frac{\dot{V}_{P,N}}{\dot{V}_{P,U}} \quad (5.3.1)$$

mit

$\dot{V}_{P,U}$ Permeatvolumenstrom, Umkehrosmoseschaltung [$\text{l}/(\text{h m}^2)$]

$\dot{V}_{P,N}$ Permeatvolumenstrom, Nanofiltrationsschaltung [$\text{l}/(\text{h m}^2)$]

Mit den durchschnittlichen Permeatflüssen (s. **Tabelle 5.3.1** und **5.3.3**) berechnet sich M zu 1,63, d.h. die Umkehrosmoseschaltung benötigt gegenüber der Nanofiltrationsschaltung 63% mehr Membranfläche.

Die Energiekosten, d.h. die Pumpleistung berechnet sich nach

$$P = \frac{\dot{m}_P \Delta p_{F\alpha}}{\Phi \rho_F} \quad (5.3.2)$$

mit

P Leistung [Nm/s]

\dot{m}_P Permeatvolumenstrom [$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s})$]

$\Delta p_{F\alpha}$ Transmembrandruck [Pa]

Φ Ausbeute [-]

ρ_F Dichte des Feeds [kg/m^3]

Der Quotient P_Q , der das Verhältnis der Pumpleistung der Umkehrosmoseschaltung (P_U) zu der Pumpleistung der Nanofiltrationsschaltung (P_N) definiert

$$P_Q = \frac{P_U}{P_N} \quad (5.3.3)$$

ergibt sich mit den Werten aus den **Tabellen 5.3.1** und **5.3.3.** zu 1,71. Das heißt, die Umkehrosmoseschaltung benötigt relativ zu der Nanofiltrationsschaltung 71% mehr Energie.

Die Anordnung Nanofiltration/Umkehrosmose besitzt gegenüber der Umkehrosmose- Umkehrosmose-Schaltung diverse Vorteile. Zum einen ist der Membranflächenbedarf um 63% reduziert. Dadurch kann die Anlage erheblich kleiner dimensioniert werden, so dass sich die Investitionskosten und die laufenden Kosten für Membranersatz reduzieren. Zum anderen beträgt die Pumpleistung nur 71% der Umkehrosmose-Schaltung, d.h. die Betriebskosten und die Investitionskosten für die Hochdruckpumpe verringern sich.

Nachteilig ist allerdings die schlechtere Qualität des Permeats der Nanofiltrationsschaltung gegenüber der Qualität des Permeats der Umkehrosmoseschaltung. Das Permeat der Umkehrosmoseschaltung weist nur eine Leitfähigkeit von 227 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf, gegenüber einer Leitfähigkeit von 895 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bei der Nanofiltrationsschaltung.

Die Randbedingung, dass das Permeat hinsichtlich der Leitfähigkeit Trinkwasserqualität (Leitfähigkeit von Trinkwasser: 300-2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) besitzen soll, ist aber dennoch bei beiden Modulschaltungen gegeben.

Insgesamt kann durch die hohe Calciumfracht der eingesetzten Kompostcharge und damit auch der des Eluats bezüglich der Modulschaltung keine belastbare Aussage getroffen werden, da durch das mineralische Fouling jeweils in der Umkehrosmosestufe in beiden Modulschaltungen der Permeatfluss reduziert, respektive die Permeatqualität verschlechtert wird.

Auf jeden Fall würde ein Ausbleiben eines mineralischen Foulings im Fall beider Modulschaltungen die Ausbeute und die Permeatqualität deutlich steigern können.

Die weitere Auslegung einer Pilotanlage erfolgt aufgrund des geringeren Membranflächenbedarfs und der niedrigeren Energiekosten bei ausreichender Permeatqualität auf der Grundlage der kombinierten Nanofiltration/Umkehrosmose.

Unter der Annahme, dass die hohe CaCO_3 -Konzentration im Kompost und das dadurch induzierte Scaling in der Umkehrosmosestufe eine Ausnahme darstellen, stützt sich die Berechnungsgrundlage nicht auf die experimentellen Ergebnissen, sondern es werden empirische Berechnungsmethoden verwendet. Die tatsächlichen Ausbeuten und Rückhalte der kombinierten Nanofiltration/Umkehrosmose unter der Vorraussetzung, dass keine Permeatflussreduktion und entsprechend Ausbeutelimittierung und Erhöhung des Salzgehalts im Permeat statt finden, müssen im Rahmen einer Pilotanlage verifiziert werden.

5.4 Konditionierung des Retentats

Die Konditionierung des Prozesswasserkonzentrats zu hochwertigem Spezialflüssigdünger wird mit dem Retentat aus der zweistufigen Umkehrosmoseschaltung durchgeführt. Ein optimiertes Prozesswasserrecyclingverfahren hätte allerdings aufgrund höherer Permeatflüsse und damit

geringerer Salzkonzentration im Permeat eine höhere Salzbeladung im Retentat erzeugt, so dass die vorliegende Salzkonzentration den „worst case“ bedeutet.

Die Konditionierung wird in Anlehnung an die Zusammensetzung eines Spezialdüngers der Fa. Substral vorgenommen, wobei das Retentat ausschließlich hinsichtlich des entsprechenden N:P:K-Verhältnisses durch Zusatz von $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ und NH_4NO_3 eingestellt wird.

Das Retentat wird im gerührten Becherglas mit folgenden Zuschlägen versetzt:

36 g $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ /l Retentat

38,08 g NH_4NO_3 /l Retentat

Das Volumen nimmt dabei um 1,5% zu.

Die Analyse des Spezialdüngers, des Retentats und des zu Flüssidünger konditionierten Retentats sind in **Tabelle 5.4.1** gegenüber gestellt.

Messgröße	Spezialdünger	Retentat	konditioniertes Retentat	Einheit
pH	3,1	7,5	n.b.	-
Leitfähigkeit	460000	119500	n.b.	$\mu\text{S}/\text{cm}$
$\text{N}_{\text{Kjeldahl}}$	28160	2940	13316	mg/l
Kalium	59700	21525	20470	mg/l
Natrium	646	3618	3439	mg/l
Magnesium	2618	1950	1854	mg/l
Mangan	133	31,3	29,8	mg/l
Ammonium-N	16399	1150	11594	mg/l
Nitrat-N	34774	2200	8426	mg/l
Chlorid	94,5	5210	4953	mg/l
Phosphor	27040	59,9	9281	mg/l
N : P : K	2,3 : 1 : 2,2	359 : 86 : 1	2,3 : 1 : 2,2	-

Tabelle 5.4.1: Analysen zur Konditionierung (n.b.: nicht bestimmt)

Die Konzentrationen der primären Pflanzennährstoffe Kalium, Stickstoff und Phosphor sind in dem kommerziellen Spezialdünger im Vergleich zu dem konditionierten Retentat ungefähr um den Faktor drei höher. Berücksichtigt man diese Verdünnung im Vergleich, wird deutlich, dass das konditionierte Retentat zwar eine doppelt so hohe Magnesiumkonzentration wie der Flüssidünger aufweist, allerdings eine 16-fache Natrium und 159-fache Chloridkonzentration.

Im weiteren muss nun durch Pflanzenverträglichkeitsversuche der Qualitätsstatus als Flüssidünger überprüft werden.

5.5 Qualitätsanalyse der Produkte

Die Qualität des eluierten Komposts und besonders die des konditionierten Eluat-Retentats sind entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens.

Die Qualität des eluierten Komposts bestimmt den Verkaufspreis. Die Güte des Eluat-Retentats ist ausschlaggebend für den zu erreichenden Flüssigdünger-Marktanteil. Da die Absetzbarkeit des Flüssigdüngers die Anlagenkapazität bestimmende Größe darstellt, kann mit steigender Qualität des Eluat-Retentats die Anlagenkapazität erhöht, damit die spezifischen Investitionskosten reduziert und so die spezifischen Produktionskosten vermindert werden.

Die Qualitätsanalyse wird von der Lehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau in Hannover durchgeführt.

Die Qualität des eluierten Komposts und des Eluat-Retentats wird sowohl durch Voruntersuchungen (Stickstoffimmobilisierung, Nährstoff- und Salzgehalt, pH) als auch durch Keimpflanzenprüfung und Pflanzversuche bestimmt. Die Untersuchungen erfolgen vor dem Hintergrund, größere Mengen Kompost in Kultursubstrate einmischen zu können, wie es nach dem Stand der Gütesicherung mit max. 20 oder 40 Vol. % möglich ist. Die generelle Eignung wird durch Keimpflanzen tests mit Chinakohl überprüft. Auf der Grundlage dieses Schnelltests können Aussagen über das Pflanzentoxizitätspotential getroffen werden. Als Substrat werden verschiedene Kompost-Torf-Mischungen eingesetzt. Bei Ausschluss der Pflanzentoxizität werden für die Pflanzversuche Substratmischungen mit unterschiedlichen Anteilen an eluiertem Kompost, Torf und Bio-Culta-Fasern hergestellt und Versuche hinsichtlich Pflanzwachstum und Nährstoffgehalt in den Pflanzen durchgeführt. Die Pflanzversuche mit dem Eluat-Retentat werden entsprechend der gleichen Kriterien beurteilt.

5.5.1 Eigenschaften des eluierten Kompostes/Voruntersuchungen

Der eluierte Kompost weist eine starke Verpilzung bei gleichzeitig erhöhter Temperatur auf.

Ein Brutversuch ergab mit – 972 mg N pro Liter Kompost eine extrem starke Stickstoffimmobilisierung. Zum Ausgleich dieser Ausgangsdefizite werden zur Kompensation der starken Stickstoffbindung 1000 mg N/l Kompost als Ammoniumnitrat zugesetzt und das Material nach Befeuchtung einer Kompostierung unterzogen.

Am Ende der nachgeschalteten Kompostierung ist die Stickstoffbindung mit – 526 mgN/l Kompost um annähernd 50% reduziert und die nachfolgenden Pflanzenversuche somit nicht durch eine Stickstofflimitierung gehemmt.

Die Analysenwerte des Komposts unterscheiden sich sehr deutlich von denen herkömmlicher Bioabfallkomposte durch die wesentlich geringeren Nährstoff- und Salzgehalte sowie den relativ günstigen pH-Wert von 7,0. Hervorzuheben sind die vorteilhaft geringen Gehalte an Natrium und

Chlorid. Allein aus der Sicht der chemischen Beschaffenheit kann der eluierte Kompost als Substrat für gärtnerische Kulturen eingesetzt werden.

Als nachteilig erweist sich die plattige Struktur des Komposts. Trotz einer starken mechanischen Bearbeitung (Prinzip Hammermühle), bleibt die Struktur sehr krümelig. Die Folge ist ein geringes Wasserspeichervermögen im Vergleich zu herkömmlichen Komposten.

5.5.2 Keimpflanzentest mit Chinakohl

Der Keimpflanzentest wird über einen Zeitraum von zwei Wochen durchgeführt. Als Substrat werden Mischungen aus eluiertem Kompost und Torf mit einem Anteil des eluierten Komposts von 20-100% eingesetzt. Die Substrate werden mit einem Mehrkomponentendünger (N-P-K: 18-12-18 (Massenprozent)) auf 200 mg/l aufgedüngt. Die Pflanzengewichte des Chinakohls bei den unterschiedlichen Substraten zeigen keine signifikanten Abweichungen (s. **Tabelle 5.5.1**).

Substrat	Pflanzengewicht	
	FM [g/Pfl.]	FM [%]
20% el. K. + 80% Torf	11,7	101,7
40% el. K. + 60% Torf	10,0	87,0
60% el. K. + 40% Torf	11,2	97,4
80% el. K. + 20% Torf	10,8	93,9
100% el. K.	10,2	88,7
Standardsubstrat	11,5	100

Tabelle 5.5.1: Keimpflanzentest mit Chinakohl (FM: Feuchtmasse)

Damit ist eine generelle Pflanzentoxizität auszuschließen, so dass im Rahmen von Pflanzentests detailliertere Untersuchungen vorgenommen werden können.

5.5.3 Untersuchungen mit Tagetes „Sparky“

Während eines Zeitraums von zwei Monaten wird ein orientierender Versuch mit Tagetes „Sparky“ durchgeführt.

Die Art der Substratmischungen und die Aufdüngung des Substrate sind in **Tabelle 5.5.2** dargestellt.

Nr.	Substratmischungen (Gesamtmenge = 6 l)	Nährstoffzusatz [g] (N-P-K: 18-12-18)
1	100% EEP	-
2	20% el. K. + 80% TKS1	3,6
3	40% el. K. + 60% TKS1	4,1
4	60% el. K. + 40% TKS1	4,8
5	80% el. K. + 20% TKS1	4,8
6	20% el. K. + 80% B.-C.-F.	9,0
7	40% el. K. + 60% B.-C.-F.	9,0
8	60% el. K. + 40% B.-C.-F.	9,0
9	80% el. K. + 20% B.-C.-F.	9,0
10	100% el. K.	6,0

Tabelle 5.5.2: Substratmischungen (EEP: Standard-Substrat, el. K.: eluierter Kompost, TKS1: Torf, B.-C.-F.: Bio-Culta-Faser)

Mit der Aufdüngung ist das Ziel verknüpft, in den Mischungen mit TKS und dem reinen Kompost ca. 200 mg/l Substrat zu erreichen und in den Mischungen mit Holzfasern (B.-C.-F.) ca. 250 mg N/l Substrat. In den Holzfasermischungen soll durch ein etwas höheres N-Niveau eine Stickstoffimmobilisierung vermieden werden. Dies ist mit den zulässigen Schwankungen gelungen, wie die Gehalte in den Substratmischungen zu Versuchsbeginn zeigen (s. **Tabelle 5.5.3**).

Die Tagetessämlinge werden zu je drei Pflanzen in 12 cm-Töpfe pikiert und das Verfahren mit drei mal 5 Töpfen wiederholt.

Die flüssige Nachdüngung erfolgt mit einem Mehrnährstoffdünger (N:P:K: 15-5-25) der Konzentration 1 g/l Wasser.

Der Eluat-Flüssigdünger wird durch Zusatz von entsprechenden Mengen an mineralischem Stickstoff und Phosphat auf ein ähnliches Nährstoffverhältnis eingestellt.

Substrate/Behandlung	pH-Wert		Nährstoffgehalt [mg/l]						Salz [g/l]	
			N		P ₂ O ₅		K ₂ O			
	VB	VE	VB	VE	VB	VE	VB	VE	VB	VE
EEP + 15-5-25	6,0	5,4	135	109	60	82	142	244	1,06	2,46
EEP + Komposteluat	6,0	5,5	135	421	60	330	142	289	1,06	3,69
20% el. K. + 80% TKS1	5,8	5,5	213	209	127	166	329	375	1,54	2,69
40% el. K. + 60% TKS1	6,4	5,9	233	288	97	127	467	456	1,63	3,12
60% el. K. + 40% TKS1	6,7	6,2	228	298	71	87	557	497	1,71	3,31
80% el. K. + 20% TKS1	7,1	6,4	204	418	60	73	605	635	1,64	3,86
20% el. K. + 80% B.-C.-F.	6,6	6,5	220	32	114	118	314	222	1,06	1,90
40% el. K. + 60% B.-C.-F.	7,0	6,7	272	80	109	81	464	374	1,41	2,29
60% el. K. + 40% B.-C.-F.	7,1	6,5	293	267	95	79	590	507	1,68	3,26
80% el. K. + 20% B.-C.-F.	7,3	6,5	280	301	82	90	681	495	1,85	3,34
100% el. K.	7,4	6,5	209	382	55	85	681	571	1,74	3,71

Tabelle 5.5.3: Nährstoffgehalte in Substraten mit steigenden Anteilen von eluiertem Kompost bei Versuchsbeginn (VB) und Versuchsende (VE)

5.5.3.1 Pflanzenwachstum

Betrachtet man in **Tabelle 5.5.4** das durchschnittliche Pflanzengewicht, so fällt auf, dass in keiner der Mischungsvarianten mit eluiertem Kompost das Wachstum im Vergleich zum Standard erreicht wird.

In den Mischungen aus Kompost und Holzfasern ist besseres Wachstum zu verzeichnen als in den Mischungen mit Torf.

Das geringste Wachstum wird in reinem Kompost erzielt.

Überraschend schlecht ist allerdings das Wachstumsergebnis im Torf-Tonsubstrat in Kombination mit der Nachdüngung mit dem Eluat-Flüssigdünger.

Kritisch sind die starken Schwankungen zwischen den einzelnen Töpfen gleicher Behandlung. Pflanzen, die ein geringeres Gewicht aufweisen, besitzen allerdings nicht automatisch auch eine schlechtere Qualität.

Die Anzahl der Blüten und Knospen pro Topf sind nicht durch die Menge an beigemischem Kompost beeinflusst (s. **Tabelle 5.5.4**).

Kritisch anzumerken sind jedoch Blattverbrennungen an den Pflanzen, die mit dem Eluat-Flüssigdünger ernährt worden sind.

Substrate/Behandlung	Pflanzengewicht [g/Topf]			Anzahl Blüten und Knospen	
	Ø	%		Ø	
EEP + 15-5-25	91,6	100	(87,1 – 94,4)	14,4	(8 - 18)
EEP + Komposteluat	64,3	70	(55,0 – 70,8)	13,0	(10 - 15)
20% el. K. + 80% TKS1	66,4	72	(52,5 – 77,5)	13,0	(12 – 15)
40% el. K. + 60% TKS1	64,7	71	(57,5 – 73,3)	13,0	(8 – 15)
60% el. K. + 40% TKS1	64,4	70	(58,1 – 76,5)	11,8	(9 – 15)
80% el. K. + 20% TKS1	68,1	74	(63,1 – 77,7)	15,2	(13 – 21)
20% el. K. + 80% B.-C.-F.	76,9	84	(71,3 – 81,6)	13,6	(11 – 16)
40% el. K. + 60% B.-C.-F.	74,6	81	(71,6 – 78,5)	13,0	(12 – 14)
60% el. K. + 40% B.-C.-F.	70,9	77	(62,4 – 82,3)	13,6	(9 – 19)
80% el. K. + 20% B.-C.-F.	67,2	73	(59,4 – 74,2)	15,2	(12 – 20)
100% el. K.	61,0	67	(55,0 – 70,3)	14,4	(10 – 18)

Tabelle 5.5.4: Wachstum von *Tagetes* „Sparky“ in Substratmischungen mit steigenden Anteilen von eluiertem Kompost

Eine wesentliche Ursache für das geringe Wachstum der *Tagetes* in den Mischungen mit eluiertem Kompost ist in der Tatsache zu sehen, dass die Stickstoffgehalte in den Substraten dieser Varianten bis Versuchsende stark angestiegen sind und zwar so stark, dass das verringerte Wachstum in den Kompostmischungen zumindest teilweise auf die hohen Stickstoffgehalte im Substrat in Verbindung mit den hohen Salzgehalten zurückzuführen ist (s. N-Gehalte im Substrat zu Versuchsende in **Tabelle 5.5.3**). Stickstoffgehalte zwischen 50 und 100 mg/l Substrat während der Kultur sind für die meisten Zierpflanzen optimal.

Das bessere Abschneiden der Pflanzen im Standardsubstrat und den Varianten mit 60 und 80 Vol % Bio-Culta-Faser sind ein Beleg für das bessere Wachstum bei einem optimalen Stickstoffgehalt im Substrat.

5.5.3.2 Nährstoffgehalte in den Pflanzen

Die Gehalte an Haupt- und Spurenelementen sowie die Gehalte an Natrium und Aluminium sind den **Tabelle 5.5.5** und **5.5.6** zu entnehmen.

Bezüglich der Hauptnährstoffe sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen, die durch den Kompostanteil verursacht sein können. Das trifft auch auf das unerwünschte Natrium zu.

Betrachtet man die Spurennährstoffe, so sind erhöhte Gehalte bei Zink und Bor zu verzeichnen.

Substrate/Behandlung	Hauptnährstoffe [%]						
	N	P	K	Mg	Ca	S	(Na)
EEP + 15-5-25	6,02	1,07	6,05	0,50	3,07	0,91	0,05
EEP + Komposteluat	5,91	0,96	5,04	0,49	3,51	0,77	0,03
20% el. K. + 80% TKS1	6,14	1,08	5,85	0,54	3,55	0,90	0,05
40% el. K. + 60% TKS1	5,97	0,96	5,54	0,51	3,42	1,08	0,04
60% el. K. + 40% TKS1	5,70	0,91	5,25	0,49	3,41	0,90	0,04
80% el. K. + 20% TKS1	6,03	0,92	6,05	0,50	3,40	0,92	0,05
20% el. K. + 80% B.-C.-F	4,94	0,90	7,21	0,45	2,50	1,19	0,04
40% el. K. + 60% B.-C.-F	6,29	0,93	7,12	0,48	2,93	0,91	0,05
60% el. K. + 40% B.-C.-F	6,02	0,90	6,08	0,46	2,99	0,85	0,04
80% el. K. + 20% B.-C.-F	5,89	0,85	6,28	0,45	3,11	1,04	0,05
100% el. K.	5,65	0,80	6,25	0,47	3,27	1,27	0,04

Tabelle 5.5.5: Hauptnährstoffgehalte in *Tagetes „Sparky“* bei Kultur in Substraten mit steigenden Anteilen an eluiertem Kompost und Nachdüngung mit Komposteluat („Flüssigdünger“) im Vergleich zu einem Mehrnährstoffdünger (N-P-K: 15-5-25)

Die erhöhten Gehalte in den Holzfasermischungen sind jedoch nicht ausschließlich durch den Kompostanteil bedingt.

Die erhöhten pH-Werte in den Substraten mit Kompost haben eine noch stärkere Aufnahme von Spurennährstoffen verhindert. Das gilt auch für die unkritischen Aluminiumgehalte in der Pflanzenmasse (s. **Tabelle 5.5.6**).

Substrate/Behandlung	Spurennährstoffe [%]					
	Cu	Mn	Zn	Fe	B	(Al)
EEP + 15-5-25	23,9	143	135	140	56,4	47,4
EEP + Komposteluat	22,2	150	101	192	52,8	64,4
20% el. K. + 80% TKS1	21,1	133	137	163	60,8	68,3
40% el. K. + 60% TKS1	24,0	116	178	140	59,8	55,0
60% el. K. + 40% TKS1	29,0	136	189	137	61,6	50,7
80% el. K. + 20% TKS1	32,1	79,8	187	127	64,9	52,0
20% el. K. + 80% B.-C.-F	31,0	139	181	120	64,9	59,9
40% el. K. + 60% B.-C.-F	38,7	92,6	217	130	72,4	56,5
60% el. K. + 40% B.-C.-F	33,1	104	192	135	76,0	43,9
80% el. K. + 20% B.-C.-F	30,0	169	169	128	73,5	58,9
100% el. K.	28,7	87,2	174	117	69,2	47,1

Tabelle 5.5.6: Spurennährstoffgehalte in *Tagetes „Sparky“* bei Kultur in Substraten mit steigenden Anteilen an eluiertem Kompost und Nachdüngung mit Komposteluat („Flüssigdünger“) im Vergleich zu einem Mehrnährstoffdünger (N-P-K: 15-5-25)

5.5.3.3 Zusammenfassung

Eluierte Komposte können bei der Herstellung von Kultursubstraten wegen der deutlich geringeren Nähr- und Salzfracht in größeren Mengen als Bestandteil von gärtnerischen Kultursubstraten eingesetzt werden als das im Vergleich zu herkömmlichen Substratkomposten möglich ist.

Zu Beginn des Versuches bereitet die starke N-Immobilisierung in Verbindung mit einer sehr starken Verpilzung große Probleme.

Dies ist allerdings in der Verwendung von nicht ausgereiftem Frischkompost begründet, so dass diese Probleme bei Fertigkompost als Basismaterial nicht auftreten würden.

Andererseits ist nicht auszuschließen, dass nach einer Elution, unabhängig vom Reifegrad des verwendeten Kompostes, eine Nachrotte unter Stickstoffzusatz notwendig ist, da alle leicht löslichen Stickstoffanteile mit dem Eluat aus dem Kompost entfernt werden.

Nicht vorhersehbar ist die starke N-Freisetzung sowohl aus dem Kompost als auch aus dem Eluat-Flüssigdünger.

In Verbindung mit einem geschlossenen Kultursystem (die Pflanzen standen in einem Untersetzer) führt die starke N-Freisetzung zu vermindertem Pflanzenwachstum im Vergleich zum Standardsubstrat aus Torf und Ton.

5.5.4 Untersuchungen mit Elatior-Begonien „Barkos“

Die Qualität von eluiertem Kompost und Eluat muss durch Pflanzversuche mit Arten unterschiedlicher Nährstoff- und Salzempfindlichkeit sicher gestellt werden, um allgemeine Aussagen treffen zu können.

Die Elatior-Begonie „Barkos“ ist eine anspruchsvollere Pflanze als die Tagetes „Sparky“, so dass mit dieser Testreihe die Eignung des eluierten Kompostes als Substrat und die maximale Kompostzumischung für einen breiteren Einsatz in Kultursubstraten eruiert wird.

Die Pflanzen werden in 12 cm-Kunststofftöpfe getopft. Die Bewässerungsdüngung setzt nach 11 Tagen mit 0,8 g eines Mehrnährstoffdüngers (18-12-18) pro Liter Wasser ein. Die Kultur der Pflanzen erfolgt auf Fließrinnen bei einer eingestellten Gewächshaustemperatur von 18°C Heiztemperatur und 24°C Lüftungstemperatur. Der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln ist nicht erforderlich. Der Versuch endet nach 9 Wochen.

5.5.4.1 Substrate

Die chemischen Eigenschaften der Substrate zu Versuchsbeginn - unmittelbar nach der Mischung - und bei Versuchsende sind in den **Tabelle 5.5.7** und **5.5.8** enthalten.

Substrat	pH-Wert		Nährstoffgehalt [mg/l]					
			N		P ₂ O ₅		K ₂ O	
	VB	VE	VB	VE	VB	VE	VB	VE
EEP (Standard)	5,5	5,2	134	71	78	204	150	197
40% el. K. + 60% Torf	6,1	6,1	266	62	119	242	329	190
60% el. K. + 40% Torf	6,4	6,2	339	73	137	212	452	195
80% el. K. + 20% Torf	6,5	6,5	468	77	147	243	560	238
40% el. K. + 40% HF + 20% Torf	6,3	6,2	268	52	157	242	342	220
60% el. K. + 30% HF + 10% Torf	6,5	6,5	376	60	161	230	452	240

Tabelle 5.5.7: pH-Werte und Nährstoffgehalte der Substrate mit steigenden Anteilen an eluiertem Kompost zu Beginn und Ende des Versuches mit Elatior-Begonien „Barkos“

Die Stickstoffgehalte zu Versuchsbeginn zeigen an, dass der Kompost im Vergleich zum ersten Versuch mit Tagetes Stickstoff freisetzt, da die N-Gehalte in Abhängigkeit von der eingesetzten Kompostmenge deutlich ansteigen. Ursache ist die durch die weiter fortschreitende Rotte zunehmende Mineralisierung der Mikroorganismen.

Substrat	Salz [g/l]	
	VB	VE
EEP (Standard)	0,89	1,15
40% el. K. + 60% Torf	1,71	0,92
60% el. K. + 40% Torf	2,23	0,87
80% el. K. + 20% Torf	2,71	1,97
40% el. K. + 40% HF + 20% Torf	1,59	0,88
60% el. K. + 30% HF + 10% Torf	2,16	0,92

Tabelle 5.5.8: Salzgehalte der Substrate mit steigenden Anteilen an eluiertem Kompost zu Beginn und Ende des Versuches mit *Elatior-Begonien* „Barkos“

Im Gegensatz zum vorangegangenen Versuch mit *Tagetes* wird in diesem Fall kein zusätzlicher Mineralstickstoff eingesetzt. Da aus anderen Untersuchungen mit *Elatior-Begonien* bekannt ist, dass vorübergehend erhöhte Gehalte an Stickstoff toleriert werden, wird aus Gründen der Vergleichbarkeit der beiden Teilversuche vom Einmischungsverhältnis des eluierten Komposts nicht abgewichen.

Neben den Mischungen mit Torf kommen auch Mischungen in Kombination mit Holzfasern und deutlich verringerten Torfanteilen von nur 10 und 20 Vol % zum Einsatz.

In Abhängigkeit von der verwendeten Kompostmenge sind steigende pH-Werte zu verzeichnen. Die Gehalte an Phosphat und Kalium liegen in allen Fällen im optimalen Bereich.

Die höheren Phosphorgehalte im Substrat zu Versuchsbeginn im Vergleich zum Versuch mit *Tagetes* deuten darauf hin, dass nach Absterben des Pilzmycels verstärkt in den Pilzhypen gebundenes Phosphat freigesetzt wird.

Während die Gehalte der Nährstoffe Stickstoff und Kalium im Verlauf des Versuchs deutlich sinken, ist bei Phosphat ein Anstieg zu verzeichnen. Dies ist einerseits mit dem geringeren Bedarf der Pflanzen an Phosphat im Vergleich zu den Hauptnährstoffen Stickstoff und Kalium zu erklären, andererseits kommt das ständige Angebot an Phosphat aus dem Mehrkomponentendünger als Ursache in Frage.

Insgesamt liegen die Nährstoffgehalte bei Versuchsende im optimalen Bereich. Das gleiche gilt für die pH-Werte, die bei Verwendung des nitratbetonten Mehrnährstoffdüngers über die Kulturzeit konstant bleiben.

5.5.4.2 Pflanzenwachstum

Tabelle 5.5.9 enthält Zahlen zum Pflanzenwachstum der *Elatior-Begonien*. Betrachtet man das Pflanzengewicht, so fällt auf, dass bei Mischungen mit Torf bis zu 60 Vol % eluierter Kompost eingesetzt werden kann.

Substrat	Pflanzengewicht [g/Pfl.]	Pflanzengröße		Blüte [%]*
		Pfl.-ø [cm]	Pfl.-Höhe [cm]	
EEP	347,4	19,5	34,5	67
40% el. K. + 60% Torf	326,6	20,5	36,0	43
60% el. K. + 40% Torf	320,6	19,8	34,6	57
80% el. K. + 20% Torf	272,1	19,6	33,6	33
40% el. K. + 40% HF + 20% Torf	316,1	19,6	34,2	76
60% el. K. + 30% HF + 10% Torf	270,6	18,7	34,1	33

Tabelle 5.5.9: Pflanzenwachstum und Blühverhalten von Elatior-Begonien „Barkos“ in Substraten mit steigenden Anteilen an eluiertem Kompost (* bei Versuchsende)

Bei den Mischungen mit Holzfasern und deutlich verringertem Torfanteil sind es bis zu 40 Vol % Kompost.

Diese Darstellung ergibt sich aus der Tatsache, dass bei den genannten Varianten über 90% des Wachstums im Vergleich zum Standardsubstrat erzielt wird. Eine Abweichung von weniger als 10% bedeutet bei Substratuntersuchungen in aller Regel Gleichwertigkeit, da derartige Unterschiede weder qualitativ noch quantitativ wahrnehmbar sind und bei Vergleichsuntersuchungen mit verschiedenen Standardsubstraten auf Torfbasis auch immer wieder zu verzeichnen sind.

Hinsichtlich der erfassten Daten zu Höhe und Durchmesser der Pflanzen sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Substraten zu erkennen.

Das unterschiedliche Blühverhalten der Pflanzen ist weniger substratspezifisch, sondern ist in diesem Versuch auch auf die unterschiedliche Jungpflanzenqualität zurückzuführen.

5.5.4.3 Nährstoffgehalt in den Pflanzen

Die Nährstoffgehalte in den Pflanzen zu Versuchsende sind in den **Tabelle 5.5.10** und **5.5.11** dargestellt.

Die Stickstoffgehalte in den Pflanzen sind in allen Substraten nahezu identisch. Das gleiche gilt für die Phosphatgehalte. Dagegen weisen die Pflanzen aus den Substraten mit eluiertem Kompost erhöhte Kaliumgehalte auf. Nahezu identisch sind auch die Gehalte an Magnesium, Calcium und Schwefel.

Im Gegensatz zu den Tagetes liegen die Spurennährstoffgehalte deutlich niedriger, jedoch in Größenordnungen, wie sie bei Elatior-Begonien bei pH-Werten im Bereich um 6,0 üblich sind.

Substrat	Hauptnährstoffe [%]					
	N	P	K	Mg	Ca	S
EEP (Standard)	3,68	0,70	3,69	0,42	1,38	0,47
40% el. K. + 60% Torf	3,86	0,67	4,14	0,40	1,57	0,46
60% el. K. + 40% Torf	3,86	0,65	4,17	0,41	1,70	0,47
80% el. K. + 20% Torf	3,96	0,59	3,86	0,41	1,65	0,46
40% el. K. + 40% HF+20% Torf	3,68	0,65	4,11	0,46	1,45	0,46
60% el. K. + 30% HF+10% Torf	3,86	0,62	3,90	0,41	1,50	0,46

Tabelle 5.5.10: Nährstoffgehalte von Elatior-Begonien „Barkos“ in Substraten mit steigenden Anteilen an eluiertem Kompost

Substrat	Spurennährstoffe [mg/kg]				
	Cu	Mn	Zn	Fe	B
EEP (Standard)	8,5	78,8	31,3	91,8	54,8
40% el. K. + 60% Torf	7,9	77,0	30,5	95,5	55,1
60% el. K. + 40% Torf	8,8	63,6	37,2	139,0	57,2
80% el. K. + 20% Torf	8,6	58,4	36,7	123,0	55,1
40% el. K. + 40% HF+20% Torf	8,5	55,5	34,5	95,0	59,0
60% el. K. + 30% HF+10% Torf	9,1	51,4	36,3	110,0	57,1

Tabelle 5.5.11: Spurenelemente von Elatior-Begonien „Barkos“ in Substraten mit steigenden Anteilen von eluiertem Kompost

Aus anderen Untersuchungen ist bekannt, dass Elatior-Begonien auch bei niedrigeren pH-Werten ein geringeres Aneignungsvermögen für Spurennährstoffe besitzen, wie z.B. auch Tagetes.

5.5.4.4 Zusammenfassung

Wegen der längeren Lagerung des eluierten Komposts und entsprechend vollständigerer Rotte, treten bei den Pflanzversuchen mit Begonien weniger Probleme auf als bei denen mit Tagetes.

Es bestätigt sich bei diesem Versuch, dass auch bei der empfindlicheren Begonie ein hoher Anteil an eluiertem Kompost im Substrat verwendet werden kann, im Vergleich zu den herkömmlichen Substratkomposten, die nur bis zu 40% zu nährstoffarmen Basissubstraten zugesetzt werden dürfen. Wegen der ungünstigen Wirkung bei Tagetes wird der Eluat-Flüssigdünger bei den Elatior-Begonien nicht eingesetzt.

Hinsichtlich der Konditionierung des Flüssigdüngers ist weitere Entwicklungsarbeit notwendig. Zu prüfen ist auch, ob eluierte Komposte unabhängig vom Reifegrad einer Nachrotte unter Zugabe definierter N-Mengen zu unterziehen sind.

5.6 Zusammenfassung

Die technische Umsetzung des Verfahrenskonzepts ist erfolgreich bestätigt worden. Weiterhin wird durch die Versuche weiteres Optimierungspotential erkannt und zum größten Teil realisiert, so dass die Stabilität und Flexibilität des Verfahrens weiter verbessert werden. Auf der Grundlage dieser Versuche ist es nun möglich, eine funktionierende Pilotanlage zu konzipieren und im weiteren Systemparameter im laufenden Betrieb aufeinander abzustimmen.

Der verwendete Fertigkompost, der einen sehr geringen Wassergehalt und hohen Calciumcarbonatgehalt aufweist, stellt mit Sicherheit ein anspruchsvolles Versuchsmaterial dar, so dass die trotz der Widrigkeiten erfolgreiche Elution auf jeden Fall für die Betriebssicherheit des Verfahrens spricht.

Der sehr geringe Wassergehalt des Frischkomposts führt während der ersten Elution im Pflugscharmischer, bei der zusätzlich Salpetersäure zugesetzt wird, zu einem Material mit sehr wenig freiem Oberflächenwasser und einer durch den Säureeintrag hohen Salzbeladung. Die Abpressung durch eine spezifizierte Ballenpresse, die eine starke Abhängigkeit des Entwässerungsgrades von der Deckschichthöhe aufweist, ist nur sehr eingeschränkt geeignet, so dass nach dem dritten Elutionszyklus ein eluierter Kompost erhalten wird, der einen sehr hohen Wassergehalt und zudem noch einen Anteil Restsäure aufweist und für Pflanzenverträglichkeitsversuche völlig ungeeignet ist. Zur weiteren Eluatabtrennung wird der eluierte Kompost bei der Fa. Flottweg mit einer Siebbandpresse bis auf einen TS-Gehalt von 48,8% entwässert.

Der Salzgehalt des Komposts kann durch die Elution, trotz der unzureichende Entwässerungsleistung der Ballenpresse nach den ersten beiden Elutionszyklen und entsprechend geringer Salzentrachtung, von 5,3 auf 1,5 g/l FS reduziert werden.

Somit werden die Randbedingungen des Verfahrens, einen Wassergehalt des eluierten Kompost von <50% und einen Salzgehalt von <2,5 g/L FS zu erzielen, bei weitem übertroffen. Der direkte Einsatz einer Siebbandpresse zur Phasenseparation nach jedem Elutionszyklus hätte den Salzgehalt im eluierten Kompost noch weiter reduziert.

In der nachfolgenden Verfahrensstufe zur Feststoffelimination des Eluats mittels Flockung/Fällung, als Vorbereitungsstufe für die weitere Aufkonzentrierung, kann der Feststoffgehalt des Eluats von 15 g/l auf 0,25 g/l reduziert werden. Der TS-Gehalt des Sedimentationsschlamms beträgt 8,6%, wobei Optimierungspotential durch Erhöhung des hydrostatischen Drucks im Sedimentationsbecken oder durch Verwendung der Flotation zur Flockenseparation vorhanden ist.

Die einstufige diskontinuierliche Umkehrosmose verläuft zunächst nicht erfolgreich. Durch das Scaling von Calciumcarbonat ist der Permeatfluss stark reduziert und entsprechend die Salzfracht

im Permeat sehr hoch. Dadurch wird zum einen die erzielbare Ausbeute nicht erreicht und zum anderen ist der erneute Einsatz des Permeats als Elutionsmittel ohne weitere Aufbereitung nicht möglich.

Der Randbedingung des Elutionsverfahrens, eine Permeatausbeute von 97,5% zu erreichen, wird im Rahmen der Technikumsversuche nicht weiter nachgegangen, da der hohe Calciumgehalt der verwendeten Kompostcharge, der die Ausbeute limitiert, eine Ausnahme darstellt. Die Versuche werden ausschließlich unter dem Kriterium fortgesetzt, die Qualität des Permeats so zu erhöhen, dass es erneut als Elutionsmittel in dem Elutionsprozess eingesetzt werden kann. Eine calciumarme Charge würde die Ausbeute und die Permeatflüsse und damit den Salzzückhalt weiter erhöhen.

Eine weitere Entsalzung des Permeats durch Umkehrosmose liefert schließlich ein Permeat mit einem Salzgehalt, das stark unter dem von dem eingesetzten Trinkwasser liegt. Eine erneute Elution von Kompost mit dem Permeat als Elutionsmittel würde, durch die Salzverteilung im Kompost und Eluat nach der Freundlich-Isothermen, eine verstärkte Salzabreicherung des Komposts zur Folge haben.

Die hohen Anlagen- und Betriebskosten des Verfahrens können durch eine veränderte Verfahrenstechnik reduziert werden. Es zeigt sich, dass eine vorgeschaltete Nanofiltrationsstufe, die bei einem geringeren Transmembrandruck hohe Flüsse bei allerdings geringerem Rückhalt liefert, ausreicht, um in der nachgeschalteten Umkehrosmose ein Permeat zu erzeugen, dass eine höhere Leitfähigkeit des Permeats als das aus der zweistufigen Umkehrosmose liefert, aber immer noch Trinkwasserqualität aufweist.

Diese Modulschaltung weist aber, ebenso wie die zweistufige Umkehrosmose, einen sehr starken Calciumcarbonat-Ausfall in der Umkehrosmosestufe auf. Durch den Einsatz der kombinierte Nanofiltration/Umkehrosmose können aber, im Gegensatz zur zweistufigen Umkehrosmose, die Membranfläche um 63% und die Energiekosten um 71% reduziert werden.

Unter dem Aspekt, dass die eingesetzte Kompostcharge hinsichtlich des Calciumanteils eine Ausnahme darstellt, werden in einer Pilotanlage entsprechend höhere Ausbeuten, höhere Flüsse und damit geringere Salzkonzentrationen im Permeat erzielt werden. Die folgende Kostenrechnung erfolgt demnach auf der Grundlage von allgemeinen Berechnungsansätzen.

Die Qualitätsanalyse der Produkte eluierter Kompost und konditioniertes Retentat-Eluat wird von der Lehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau in Hannover durchgeführt. Der eluierte Kompost wird zunächst unter Zusatz von Stickstoff einer Nachrotte unterzogen, um ein hygienisch stabilisiertes Produkt zu erhalten.

Die Prüfung der Qualität des eluierten Komposts erfolgt durch Keimtests mit Chinakohl, die Hinweise auf eine generelle Pflanzentoxizität liefern. Weiterhin werden Pflanzversuche mit Tagetes und Begonien durchgeführt, auf deren Grundlage das maximal mögliche Einmischverhältnis zu nährstoffarmen Basissubstraten ermittelt wird. Die Keimtests mit Chinakohl verlaufen positiv, d. h. der eluierte Kompost ist nicht pflanzentoxisch und somit generell als Substratkompost geeignet. Die Pflanzversuche mit Tagetes zeigen, dass der eluierte Kompost zu 100% als Torfersatz für die Herstellung von Kultursubstraten verwendet werden kann. Auf der Basis der Pflanzversuche mit Begonien kann das Mischungsverhältnis mit Torf zu 60% und mit Holzfasern zu 40% ermittelt

werden. Damit wird der angestrebte Einmischungsanteil von 40% bei weitem übertroffen. Die Pflanzversuche mit dem konditionierten Retentat-Eluat verlaufen negativ, da dieses, ebenso wie der eluierte Kompost, nicht hygienisch stabilisiert ist, so dass die Pflanzen aufgrund der hohen biologischen Aktivität Blattverbrennungen aufweisen.

Bei dem Einsatz von hygienisch stabilisierten Fertigkompost als Elutionssubstrat würden diese Probleme nicht auftreten und die Qualitätsanforderungen des Retentat-Eluats könnten durch entsprechende Konditionierung eingestellt werden. Das optimierte Elutionsverfahren ist in **Abbildung 5.6.1** gestellt.

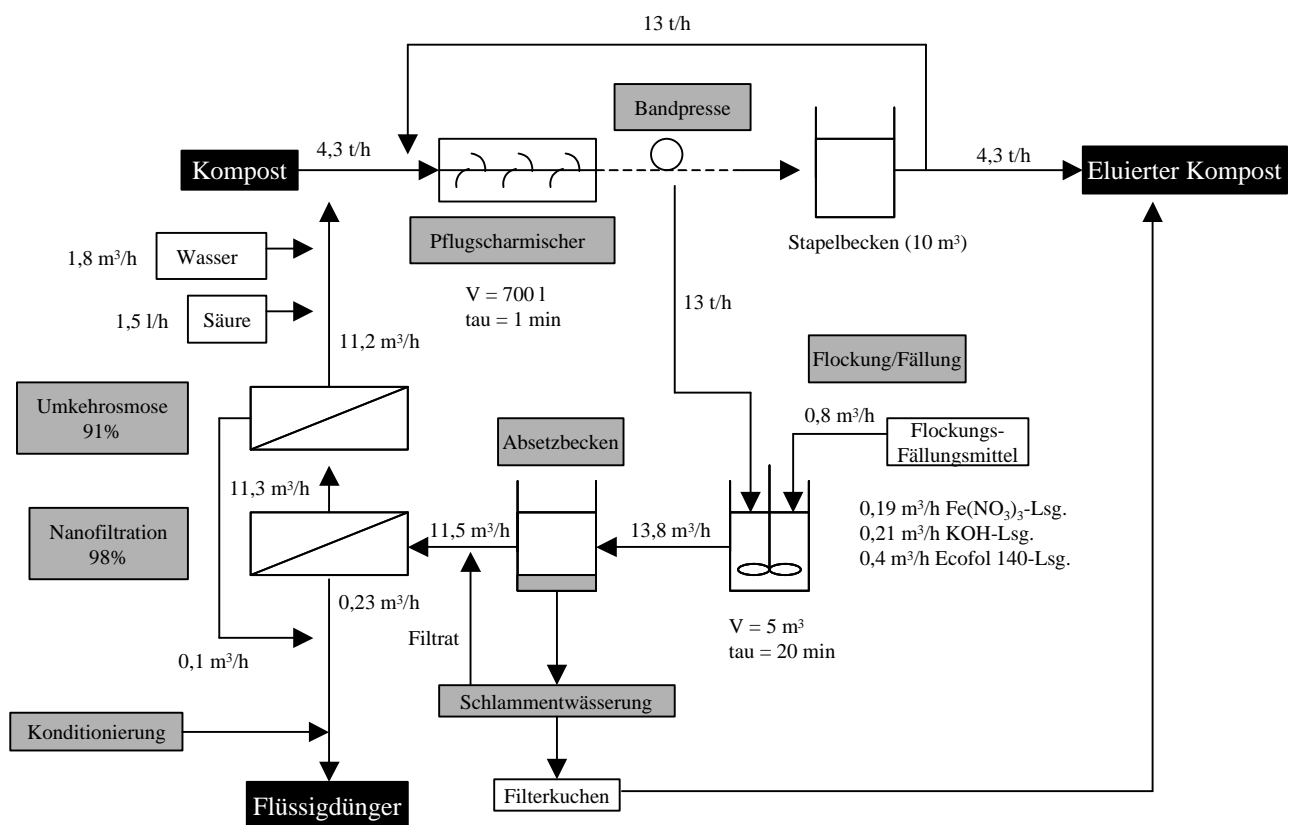


Abbildung 5.6.1: Verfahrensfliessbild auf der Grundlage eines Erdenwerks

Die Volumenströme beziehen sich auf die Elution von Kompost in einer Pilotanlage mit einem Jahresdurchsatz von 26.000 t. Es werden unter der Voraussetzung eines 3-Schichtbetriebs 250 Arbeitstage pro Jahr angenommen. Die Angaben beruhen auf der Grundlage der Technikumsversuche, bzw. die Membranstufe ist auf der Grundlage von Brackwasser-/Sickerwasseranlagen ausgelegt.

Die Schlammentwässerung des Sedimentschlammes der Flockungs-/Fällungsstufe ist nur optional, da je nach erreichtem Trockensubstanzgehalt in einer Pilotanlage der Schlamm entweder zum Bewässern von in der Rotte befindendem Kompost oder, wie in **Abbildung 5.6.1** dargestellt, nach einer weitem Entwässerung mittels Dekanter oder Kammerfilterpresse als eisenhaltiges Substrat dem eluierten Kompost zugesetzt werden kann.

6 Wirtschaftlichkeit

Die folgende Wirtschaftlichkeitsrechnung ist in Zusammenarbeit mit der Sulo-Stiftung und Fa. Altvater erstellt worden. Die Kostenermittlung beruht sowohl auf der Grundlage von Schätz- und Erfahrungswerten als auch auf Kostenvoranschlägen (Fa. Flottweg, Fa. Lödige) und empirischen Methoden (Membranverfahren).

Die Behandlung des Flockung-/Fällungsschlammes wird nicht berücksichtigt.

6.1 Basisdaten

Input Kompost ($\rho = 0,65 \text{ kg/l}$)	26.000 t/a
Output Kompost ($\rho = 0,65 \text{ kg/l}$)	24.700 t/a
Output Flüssigdünger	2.000 t/a
Arbeitstage pro Jahr	250 /a
Betriebsstunden pro Tag	24 h/d

6.2 Kapitaldienst der Maschinen- und Anlagentechnik

o Verfahrenstechnik

Aufgabebunker (10 m^3 , in Fördertechnik enthalten)	-
Pflugscharmischer (Fa. Lödige)	68.000 €
Siebbandpresse (Fa. Flottweg), incl. Eluatwanne und Pumpen	250.000 €
Dosiereinheit pH-Korrektur	5.000 €
Vorratstank Säure	500 €
Fällungs-/Flockungsreaktor incl. Rührer (jeweils 5 m^3)	6.500 €
Fällungsmitteldosierstation	5.000 €
Vorratsbehälter Fällungsmittel (10 m^3)	5.000 €
Flockungsmitteldosierstation	15.000 €
Vorratsbehälter Flockungsmittel, incl. Rührer	6.000 €
Nanofiltration	26.500 €
Nanofiltration: Automatisierungstechnik	2.370 €
Umkehrosmose	113.530 €
Automatisierungstechnik: Umkehrosmose	10.220 €
Flaschenabfüllanlage (mit Aufdüngung, UV-Entkeimung, Etikettierung, Palettierung)	500.000 €
Dieseltank	10.000 €

Fördertechnik (= 14% v. Keyaggregaten)	143.300 €
Allgem. Stahlbau, Laufstege, ... (= 3% v. Keyaggregaten + Fördertechnik)	35.000 €
E-Technik, Steuerung, Visualisierung (= 8% v. Keyaggregaten + Fördertechnik)	93.350 €
Montage (= 8% v. Keyaggregaten + Fördertechnik)	93.350 €
Europaletten-Pool (500 Stück, je 7,50 €)	3.750 €
Summe Verfahrenstechnik	1.392.370 €

o **Maschinentechnik**

Radlader	130.000 €
Gabelstapler	40.000 €
Kehrmaschine	10.000 €
Summe Maschinentechnik	180.000 €

o **Sonstiges**

Ersatz- und Verschleißteile	50.000 €
Werkstatteinrichtung	15.000 €
Laboreinrichtung	15.000 €
Büroeinrichtung	10.000 €
Telefonanlage/Funkgeräte	2.500 €
5 Container, je 36 m ³	17.500 €
Summe Sonstiges	110.000 €

Gesamt-Summe Anlagen- und Maschinentechnik	1.682.370 €
Gesamtlaufzeit	7 Jahre
Zinsfluss	8%
Zinsfaktor	1,08
Annuität	323.409 €

6.3 Kapitaldienst der Bautechnik

Halle	438.750 €
Sozialgebäude	42.500 €
Überdachung Lager	180.000 €
Trafoanlage	40.000 €
Erschließung, pauschal	25.000 €
Hofbefestigung	150.000 €
Einfrierung/Zaun	10.500 €
Toreinfahrt	20.000 €
Überfahrwaage	30.000 €
Vorlagebecken, Mischer (150 m ³)	37.500 €
Stapelbecken (5 m ³)	5.000 €
Vorlagebecken, Nanofiltration (10 m ³)	2.500 €
Vorlagebecken, Umkehrosmose (10 m ³)	2.500 €
Vorlagebecken, Fällung (10 m ³)	2.500 €
Vorlagebecken, Abfüllanlage (1 m ³)	250 €
Summe Bautechnik	987.000 €

o Baunebenkosten

Genehmigungsplanung	15.000 €
Genehmigungsgebühren	10.074 €
Landschaftlicher Begleitplan	5.000 €
Gutachten (Lärm, Geruch, Keime)	10.000 €
Prüfstatik	25.000 €
Unvorhergesehenes	250.000 €
Summe Baunebenkosten	315.074 €

Summe Bautechnik und Baunebenkosten	1.302.074 €
Gesamtlaufzeit	20 Jahre
Zinsfluss	7%
Zinsfaktor	1,08
Annuität	132.619 €

6.4 Betriebskosten

o Wartungs- und Reparaturkosten

0,5% der Investitionskosten f. Bautechnik (ohne Baunebenkosten)	4.935 €
3% der Investitionskosten f. Anlagen- und Maschinentechnik	50.470 €
Membranersatz Umkehrosmose (Standzeit 3 Jahre)	24.000 €
Membranersatz Nanofiltration (Standzeit 3 Jahre)	5.600 €

Summe Wartungs- und Reparaturkosten 88.005 €

o Personalkosten

	<i>Anteil in Volläquivalenten</i>	<i>Bruttojahres- verdienst/MA</i>	<i>Bruttolohnsumme vor Nebenkosten</i>
Betriebsleiter	1,0	50.000 €	50.000 €
Vorarbeiter, Schlosser, Mechaniker	1,0	37.500 €	37.500 €
Verwaltung	0,5	30.000 €	15.500 €
Radlader-, LKW-Fahrer	2,0	27.500 €	55.000 €
Bedienung Waage	0,5	27.500 €	13.750 €
Vermarktung	3,0	40.000 €	120.000 €
Betriebspersonal	2,0	25.000 €	50.000 €
Reservepersonal	1,0	25.000 €	25.000 €
Summe Personalkosten (o. Lohn- Nebenkosten)	-	-	366.250 €
Personalnebenkosten (28%)	-	-	102.550 €
Summe Personalkosten	-	-	468.800 €

o Versicherungskosten

0,5% der Investitionssumme (ohne Baunebenkosten) 13.350 €

o Grundstücksmiete

7% der Grundstücksmiete als Jahresmiete 6.300 €
(Grundstückskosten: $5000 \text{ m}^2 \cdot 18 \text{ €/m}^2$)

o Betriebsmittel

Salpetersäure (9 m ³ /a, 65%)	3.500 €
KOH (252 t/a)	75.600 €
Eisennitrat (408 t/a)	122.500 €
Flockungsmittel (100 kg/a)	2.500 €
NH ₄ NO ₃ (75 t/a)	13.000 €
(NH ₄)H ₂ PO ₄ (71 t/a)	78.100 €
Verpackungsmaterial (Flaschen, Etiketten, Stretchfolie, Abdeckblätter..)	750.000 €
Treibstoff Radlader (8 L/h, 5 h/d, 0,55 €/l)	5.500 €
Treibstoff Stapler (4l/d, 5 h/d, 0,55 €/l)	2.750 €
Reinigungsmittel	5.000 €
Arbeitskleidung	5.000 €
Wasser (15.700 m ³ /a, 0,75 €/m ³)	11.775 €
Abwasser (650 m ³ /a, 1,75 €/m ³)	1.138 €
Heizöl (6.000 l/a, 0,5 €/l)	3.000 €

Summe Betriebsmittel **1.079.363 €**

o Dienstleistung durch Fremde

Kompostanalysen	10.000 €
Vertriebskosten (20% vom Umsatz)	1.189.620 €
Unkalkulierbares (26.000 t/a*5 €/t)	130.000 €

Summe Dienstleistung **1.329.620 €**

o Stromkosten

	Anschluss- leistung [KW]
Aufgabebunker	2
Förderband zu Vorlage, Mischer	3
Pflugscharmischer	37
Pumpe, Stapelbecken-Mischer	2
Förderschnecke, Mischer-Siebbandpresse	2
Siebbandpresse + Eluatpumpe	37
Förderband, Siebbandpresse-Lager	2

Pumpe, Siebbandpresse Vorlage Flockung/Fällung	2
Pumpe, Vorlage Mischer-Mischer	2
Modul Flockung/Fällung	2
Pumpe, Flockung/Fällung-Absetzbecken	2
Pumpe, Schlammabzug	2
Pumpe, Absetzbecken-Vorlage Nanofiltration	2
Nanofiltration (2,7 KW/t Permeat, nach Sickerwasserbehandlung)	50
Umkehrosmose (5 KW/t Permeat, nach Sickerwasserbehandlung)	90
Aufdüngereinheit, komplett	20
Abfüll- und Palettierereinheit	50
Förderband zum Lager	5
Belüftung	30
Beleuchtung	30
Summe	372

Summe Stromkosten **100.440 €**

(Genutzte Leistung: 0,75*Anschlussleistung, 0,06 €/KWh)

Summe Betriebskosten	3.085.878 €
-----------------------------	--------------------

6.5 Umsatz/Gewinn

Jährliche Gesamtkosten	3.541.906 €/a
Spezifische Gesamtkosten	143 €/t
Umsatz Kompost (24.700 t/a, 23 €/t)	568.100 €/a
Umsatz Flüssigdünger (2.000 m ³ /a, 2,69 €/l)	5.380.000 €/a
Gewinn	2.406.194 €/a
Spezifischer Gewinn	97 €/t
Amortisationszeit	1,5 Jahre

6.6 Zusammenfassung

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist abhängig von der gewinnbringenden Vermarktung des Flüssigdüngers. Der Umsatz des Flüssigdüngers mit 2,69 €/l ist ein Durchschnittswert, der auf der Grundlage einer Studie von der Sulo-Stiftung ermittelt wird. Der Absatz von 2000 m³/a entspricht dabei einem Marktanteil von ca. 10%. Dies ist für eine Firma, die eine Neueinführung eines Produkts beabsichtigt, aufgrund der starken Konkurrenz kaum zu erreichen. Eine weitere Möglichkeit der Vermarktung ist somit, als Zulieferer etablierter Flüssigdüngerproduzenten das Eluat-Retentat abzusetzen.

Konkrete Aussagen über die Rentabilität des Verfahrens können nur getroffen werden, wenn auf der Grundlage einer Pilotanlage detaillierte Informationen über die Investitions- und Betriebskosten vorliegen und die Erlössituation für das Eluat-Retentat eindeutig ist. Zudem wird sich das Bioabfall- und Kompostaufkommen ab 2005 durch die neue Deponieverordnung deutlich erhöhen. Je nach Absatzmöglichkeiten des Komposts könnten Kosten für die thermische Verwertung bzw. eine mechanisch-biologische Stufe entstehen. Diese Kosten könnten dann als zusätzlicher Kompostumsatz angesehen werden, so dass sich das Verfahren auch bei geringer Erlössituation für das Eluat-Retentats rentiert.

7 Kristallisation und Membranverblockung in der Umkehrosmose

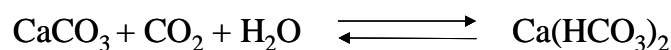
In diesem Kapitel werden die Parameter des in Kapitel (3.3) entwickelten mathematischen Modells zu Membranverblockung durch Kristallisation in einem Umkehrosmosemodul durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt.

Das verwendete Stoffsystem ist eine bei konstanter Temperatur mit Kohlendioxid gesättigte Calciumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Überschreiten des Löslichkeitsprodukts geht gelöstes Calciumhydrogencarbonat in die feste Phase Calciumcarbonat über. Da die Löslichkeit von Calciumcarbonat als –hydrogencarbonat mit steigenden CO₂-Gehalt der Lösung zunimmt, hat dieses Stoffsystem im Gegensatz zu einer Calciumcarbonat-Lösung den Vorteil, dass ein geringeres Feedvolumen notwendig ist, um die vollständige Verblockung der Membran zu gewährleisten. Zum anderen ist bei konstanter Temperatur die Löslichkeit von Calciumhydrogencarbonat durch die definierte Löslichkeit von Kohlendioxid über die Versuchszeit konstant. Somit kann die Konzentration an Calciumhydrogencarbonat (als Calciumcarbonat-Äquivalent) über die Leitfähigkeit kalibriert werden. Dies ermöglicht eine Online-Messung der Konzentration.

In einem reinen Calciumcarbonat-System würden hingegen schwankende, bzw. nicht messbare Kohlendioxidkonzentrationen in der Lösung vorliegen, da ein Stoffaustausch der bewegten Bulk-Phase mit der Luft nicht vermieden werden könnte. Damit würde keine definierte Löslichkeit bestehen.

7.1 Lösungsgleichgewicht von Calciumcarbonat

Bei der Anwesenheit von Kohlendioxid liegt folgendes Lösungsgleichgewicht vor:



Die Löslichkeit von Calciumcarbonat ist vom pH-Wert und der Konzentration an gelöstem Kohlendioxid abhängig. Je nach pH-Wert liegen die Calciumionen unterschiedlich komplexiert vor [DVGW, 1993]. Wird das Calciumcarbonat in bidestilliertem Wasser unter Kohlendioxid-Atmosphäre gelöst, beträgt der pH-Wert ca. 8,3. Nach Literaturangaben [DVGW, 1993] liegt das Carbonat bei diesem pH-Wert fast ausschließlich als Hydrogencarbonat vor. In einer mit Kohlendioxid gesättigten Lösung bei 25°C beträgt die Löslichkeit von Calciumcarbonat – gelöst als Calciumhydrogencarbonat – 1g/l [Schäfer, 1962]. Unter Kohlendioxidausschluss beträgt die Löslichkeit nur 9mg/l [Fachlexikon ACB Chemie, 1987]. Somit kann durch Verwendung einer

Calciumhydrogencarbonat- anstatt einer Calciumcarbonatlösung das Feedvolumen, das die Masse an ausfallendem Calciumcarbonat bestimmt, um den Faktor 100 verringert werden.

Das Lösen von Carbonat als Hydrogencarbonat ist ein Gleichgewichtsprozess. Wird eine mit Kohlendioxid angereicherte Lösung aufkonzentriert oder erwärmt, so entweicht das Kohlendioxid, das Lösungsgleichgewicht verschiebt sich auf die linke Seite und Calciumcarbonat fällt aus. Die Konzentration an gelöstem Kohlendioxid in dem Vorratstank der Umkehrosmoseanlage entspricht durch kontinuierliches Begasen der Sättigungskonzentration. Somit wird die von der Kohlendioxidkonzentration abhängige Sättigungskonzentration von Calciumhydrogencarbonat konstant gehalten.

7.2 Kalibrierung

Da während der Aufkonzentrierung der Calciumhydrogencarbonat-Lösung die Konzentration an gelöstem Kohlendioxid und die Temperatur konstant sind und weiterhin keine Fremdionen vorliegen, kann die Calciumkonzentration online über die Messung der Leitfähigkeit berechnet werden.

Die Kalibrierung wird in der in **Abbildung 7.2.1** dargestellten Apparatur durchgeführt. In einem 1l Becherglas werden unterschiedlich Massen an Calciumcarbonat eingewogen. Das Becherglas wird mit bidestilliertem Wasser auf 1l aufgefüllt und mit Kohlendioxid über eine Fritte begast.

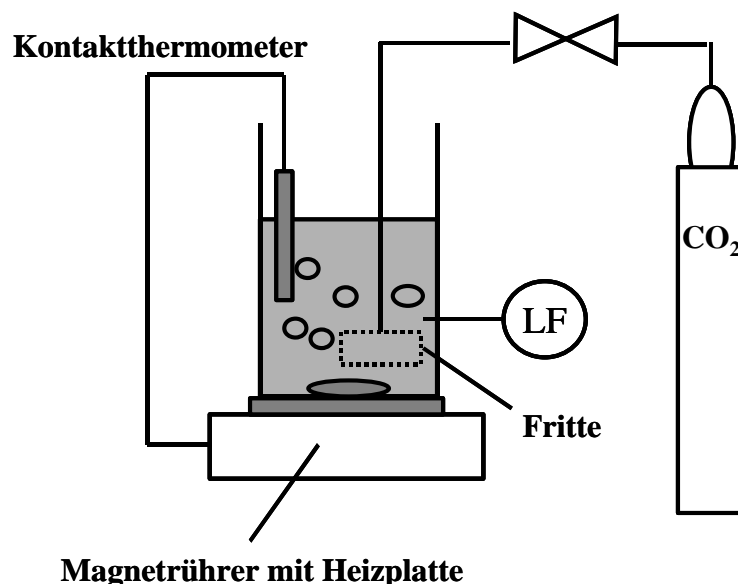


Abbildung 7.2.1: Apparatur zur Kalibrierung der Calciumkonzentration durch die Leitfähigkeit

Bei einer konstanten Temperatur von 28°C, über das Kontaktthermometer reguliert, wird das Calciumcarbonat unter ständigem Rühren gelöst. Das vollständige Lösen wird über die konstante Leitfähigkeit, die über einen A/D-Wandler mit dem PC erfasst wird, registriert.

Die so ermittelten Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Calciumcarbonatkonzentration sind in **Abbildung 7.2.2** dargestellt.

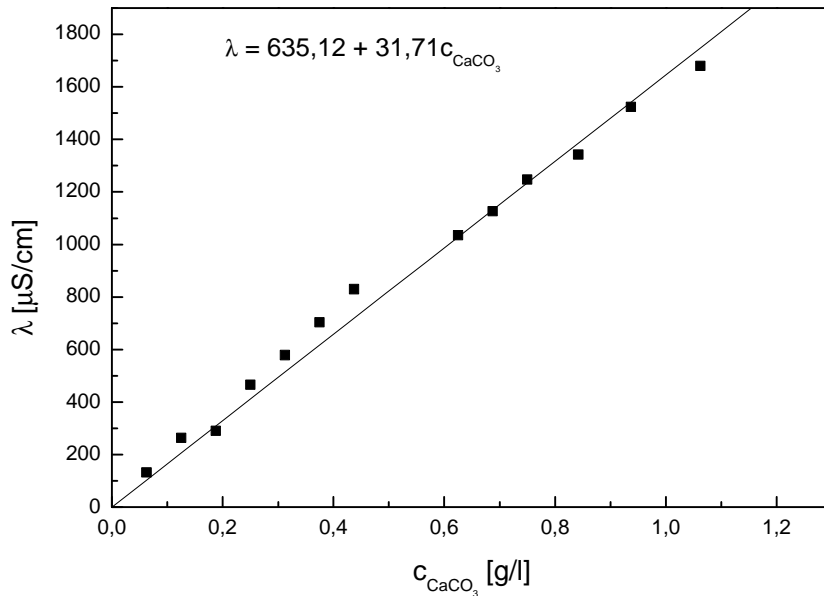


Abbildung 7.2.2: Kalibrierfunktion zur Berechnung der Calciumcarbonatkonzentration über die Leitfähigkeit in einer CO_2 -gesättigten Lösung bei 28°C

Die Messwerte lassen sich durch eine lineare Funktion mit einem Regressionskoeffizienten von 0,9997 sehr gut approximieren.

Nach algebraischer Umformung der Regressionsgeradengleichung wird ein Ausdruck erhalten, der eine indirekte Berechnung der Calciumhydrogencarbonatkonzentration, angegeben als Calciumcarbonatkonzentration, bei bekannter Leitfähigkeit zulässt.

Die Massenkonzentration an gelöstem Calciumcarbonat berechnet sich aus der Leitfähigkeit nach:

$$c_{\text{CaCO}_3} = \frac{\lambda [\mu\text{S/cm}] - 635,12 (\text{cm g}) / (\mu\text{S l})}{31,71} [\text{g/l}] \quad (7.2.1)$$

7.3 Anlagenaufbau/Betriebsbedingungen

Der Versuchsaufbau ist in **Abbildung 7.3.1** dargestellt. Die Membrananlage ist das Modell Loni der Fa. CSM, das bereits in Kapitel 5.3.2.1 detailliert beschrieben wurde. Die Versuche werden bei einer konstanten Temperatur von 28°C durchgeführt.

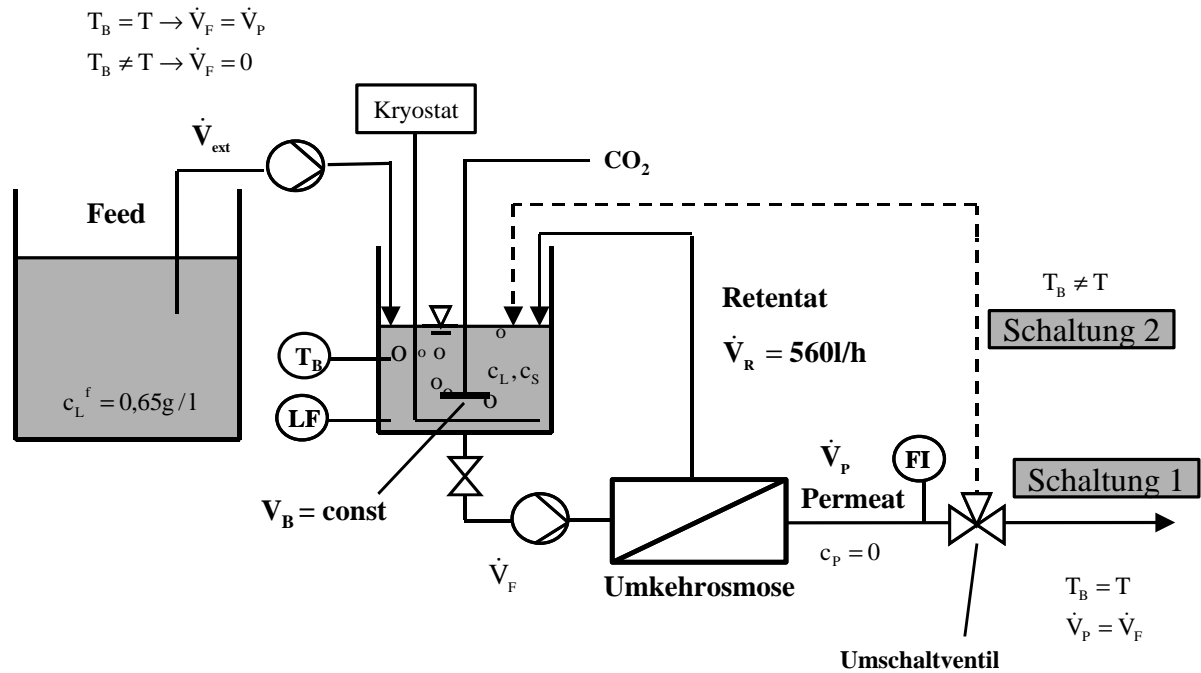


Abbildung 7.3.1: Versuchsaufbau

Nach Literaturangaben [Foutoukidis, 1990] sind zum vollständigen Verblocken der Membran mit Calciumsulfat ca. 40 g/m^2 notwendig. Bei einer Sättigungskonzentration von Calciumhydrogencarbonat von 1 g/l [Schäfer, 1962] bei 25°C reicht demnach das Volumen des Vorratstanks inklusive Retentatvolumen ($V_B + V_R = 11,5 \text{ l}$) der Anlage nicht aus, um eine ausreichende Masse an ausgefallenem Calciumcarbonat zu erzeugen, die eine vollständige Verblockung der Membran ($A_M = 1 \text{ m}^2$) bewirkt.

Zur Erhöhung des Feedvolumens wird somit während des Versuchs die Verminderung des Füllvolumens im Vorratstank aufgrund des ablaufenden Permeats, durch Feed ($c^F = 0,65 \text{ g/l}$) aus einem separaten 200 l Fass ersetzt. Das Flüssigkeitsvolumen im Vorratstanks bleibt dadurch mit 10 l konstant.

Die hohe Leistung der Hochdruckpumpe führt zu einer kontinuierlichen Erwärmung des Feeds. Die Temperierung erfolgt manuell über einen am Vorratstank der Membrananlage angeschlossenen Kryostaten. Dadurch wird T_B zusätzlich von der Temperatur des externen Feed beeinflusst.

Die Temperatur des externen Feeds beträgt ca. 12°C . Die Temperatur im Vorratstank wird somit durch den Kryostaten und den zugeführten Feed beeinflusst. Je nach Temperatur im Vorratstank (T_B) wird der Permeatfluss unterschiedlich geführt. Ist T_B gleich der Solltemperatur T von $28 \pm 0,1^\circ\text{C}$, so wird kontinuierlich Permeat entfernt und mit demselben Volumenstrom externe Feedlösung in den Vorratstank gepumpt (Schaltung 1 in **Abbildung 7.3.1**).

Wenn die Temperatur im Vorratstank ungleich der Solltemperatur ist, wird das Permeat in den Vorratstank zurück- und entsprechend kein externer Feed zugeführt (Schaltung 2). Die Regulierung der Temperatur erfolgt bei dieser Schaltung 2 ausschließlich über der Kryostaten. Ist die Solltemperatur wieder erreicht, wird erneut Schaltung 1 verwendet.

Die Kontrolle der Kinetik erfolgt online über die Konzentration an gelöstem Calciumcarbonat, die über die Leitfähigkeit nach **Gleichung 7.2.1** berechnet wird. Dies hat den Vorteil, dass über die Messung des Permeatvolumenstroms, der dem Feedvolumenstrom entspricht, und der Messung der Calciumkonzentration in Lösung, sehr genau der Zeitpunkt des Kristallisationsbeginns registriert werden kann.

Vor jedem Versuch wird die Anlage zur Bestimmung der Membrankonstanten A mit bidestilliertem Wasser befüllt ($\lambda < 10 \mu\text{S}/\text{cm}$), auf 28°C temperiert und der Permeatfluss bei unterschiedlichen Drücken bestimmt.

In der Umkehrosmoseanlage wird Feed solange aufkonzentriert bis der Permeatfluss durch Verblockung der Membran nahezu vollständig zum Erliegen kommt. Die Experimente werden bei Transmembrandrücken von 10, 20 und 30 bar durchgeführt. Der Versuch bei 30 bar wird zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit wiederholt.

7.4 Parameteranpassung: Kristallisationskinetik

Die während einer Messung typischen Verläufe der Betriebsparameter ($\Delta p, \dot{V}_p$) und der über die Leitfähigkeit berechneten äquivalenten Calciumcarbonatkonzentration in Lösung sind in **Abbildung 7.4.1** dargestellt. Über die Integration von $\dot{V}_p(t) c^F$ kann die Gesamtmasse an Calciumcarbonat in der Umkehrosmoseanlage und durch Differenzbildung zu der Lösungskonzentrationen die Masse an fester Substanz bestimmt werden.

Der Transmembrandruck über die Versuchszeit ist näherungsweise konstant. Der anfängliche Abfall der Permeatflusses ist auf die Zunahme der osmotischen Druckes durch die Aufkonzentrierung zurückzuführen. Die weiteren phänomenologischen Mechanismen sind bereits im Kapitel 3.3 beschrieben worden.

Das in Kapitel 3.3 entwickelte mathematische Modell koppelt die Verblockung mit der Kristallisationskinetik. Zur Reduktion der Anzahl anzupassender Parameter erfolgt zunächst die Anpassung der Parameter exklusive der Verblockungsparameter, indem die gemessenen Permeatflüsse $j_v(t)$ in die Berechnungen eingehen und somit die tatsächliche Verblockung berücksichtigt wird.

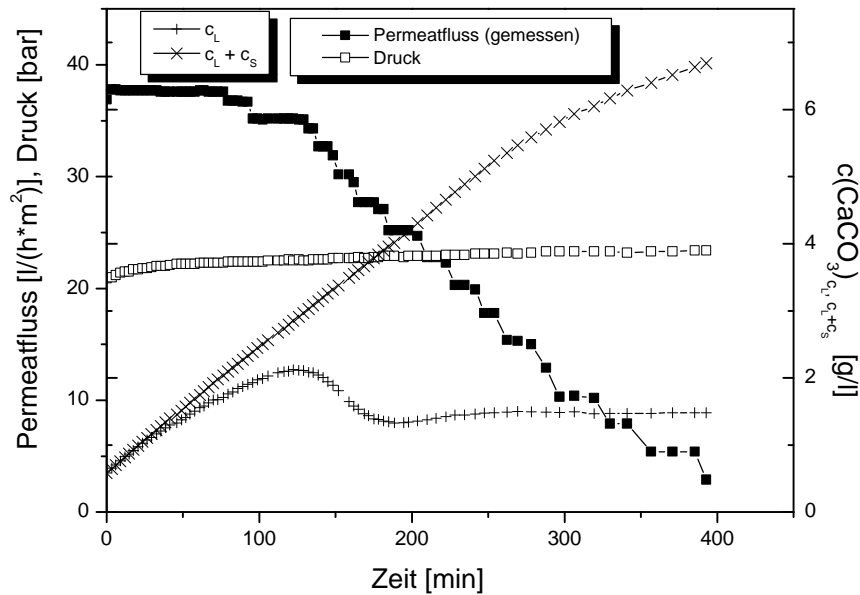


Abbildung 7.4.1: Typischer Verlauf der Betriebsgrößen und Konzentrationen während eines Versuchs bei 20 bar

Das Modell beinhaltet insgesamt die Modellparameter

$k_{\text{hom}}, c_{\text{hom}}^*, k_{\text{sek}}, c_{\text{sek}}^*, k'_{\text{het}}, c_{\text{het}}^*, \alpha, \beta, \delta, D_L^F, k'_{\text{ad}}, \lambda$ und ϵ .

Die Güte der Parameterschätzwerte wird folgendermaßen unterschieden:

- o Gute Schätzwerte: $c_{\text{het}}^*, \delta, D_L^F, \rho_D$
- o Grobe Schätzwerte: $c_{\text{hom}}^*, c_{\text{sek}}^*, \epsilon, \alpha, \beta$
- o Keine Kenntnis: $k_{\text{hom}}, k_{\text{sek}}, k'_{\text{het}}, k'_{\text{ad}}, \lambda$.

1. Parameter, für die gute Schätzwerte verfügbar sind

Dem Modell zufolge entspricht der asymptotische Grenzwert der Konzentration in Lösung c_{het}^* und kann somit in guter Näherung aufgrund der Experimente zu

$$c_{\text{het}}^* \approx 2,3$$

abgeschätzt werden.

Die Dicke des hydrodynamischen Film beträgt nach Anhang D näherungsweise

$$\delta \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m.}$$

Der Diffusionskoeffizient von Calcium, der für die Kristallisation geschwindigkeitsbestimmenden Komponente, ist aus der Literatur [Jakobs, 2001] bekannt:

$$D_L^F = 8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{s}.$$

Die Dichte der Deckschicht beträgt unter der Voraussetzung, dass Calcit, die thermodynamisch stabilste Modifikation des Calciumcarbonats vorliegt, nach [Kabasci, 1997]

$$\rho_D = 2,71 \text{ kg/l}.$$

2. Parameter, für die grobe Schätzwerte verfügbar sind

Die Sättigungskonzentration der homogenen Keimbildung muss dem Modell zufolge unterhalb der im Experiment gemessenen maximalen Konzentration in Lösung liegen:

$$c_{\text{hom}}^* < 3,25.$$

Der Wert des Minimums von c_L wird im Experiment durch den aktiven sekundären Keimbildungsmechanismus und damit von c_{sek}^* beeinflusst. Bei dem Versuch, der bei einem Transmembrandruck von 10 bar durchgeführt wurde, ist dem Übersättigungsabbau durch sekundäre Keimbildung aufgrund des in den Experimenten geringsten Permeatflusses die geringste Konzentrationserhöhung durch Aufkonzentrierung überlagert. Die Sättigungskonzentration c_{sek}^* liegt demnach unterhalb dieses Minimums von c_L . Zudem entspricht die Sättigungskonzentration der sekundären Keimbildung der Löslichkeit von Calciumcarbonat in einer mit Kohlendioxid gesättigten Lösung. Diese ist nach [Schäfer, 1962] bei 25°C mit 1,5 angegeben. Es folgt:

$$1,9 > c_{\text{sek}}^* \approx 1,5.$$

Die Porosität ε mineralischer Ablagerungen ist aufgrund der kompakten Struktur nahe an der Porosität einer dichtesten Kugelpackung:

$$0,26 < \varepsilon < 0,4$$

In der Literatur [Hoffmann, 1997] sind für das System Calciumsulfat/Wasser die Exponent α und β mit $\alpha = 2$ und $\beta = 2$ angegeben. Die Exponenten für das vorliegende System müssen entsprechend in der gleichen Größenordnung liegen.

3. Parameter, für die keine Schätzwerte vorliegen

Für die Parameter k_{hom} , k_{sek} , k'_{het} , k'_{ad} und λ sind keine Schätzwerte oder Größenordnungen bekannt.

Das in Kapitel 3.3 aufgestellte Differentialgleichungssystem zur Modellierung der Konzentrationsverläufe der gelösten Komponente L wird numerisch gelöst.

Im Laufe der Parameteranpassung werden weiterhin folgende vom Versuch unabhängige Parameter ermittelt:

$$k'_{\text{ad}} = 10 / (0,1\text{m})^2$$

$$k_{\text{hom}} = 0,75/h$$

$$k_{\text{sek}} = 2,3/h$$

$$\varepsilon = 0,28$$

$$\alpha = 1,1$$

$$\beta = 1,9.$$

Die Porosität ε entspricht mit $\varepsilon = 0,28$ annähernd der einer dichtesten Kugelpackung und liegt somit innerhalb des erwarteten Bereichs.

Ebenso liegen die Exponenten α und β in dem erwarteten Größenordnungsbereich.

Die versuchsabhängigen Parameter c_{sek}^* , c_{hom}^* , k'_{het} und λ werden durch Anpassung mit der Levenberg-Marquardt-Methode separat an die Messwerte jedes Versuchs angepasst. Die gemessenen zeitlichen Verläufe von c_L und die durch Anpassung berechneten sind in den **Abbildungen 7.4.2-7.4.5** dargestellt. Charakteristisch für die Konzentrationsverläufe ist das mit zunehmendem Druck weniger stark ausgeprägte Minimum, das aus der Überlagerung von Sättigungsabbau durch sekundäre Keimbildung und Aufkonzentrierung resultiert.

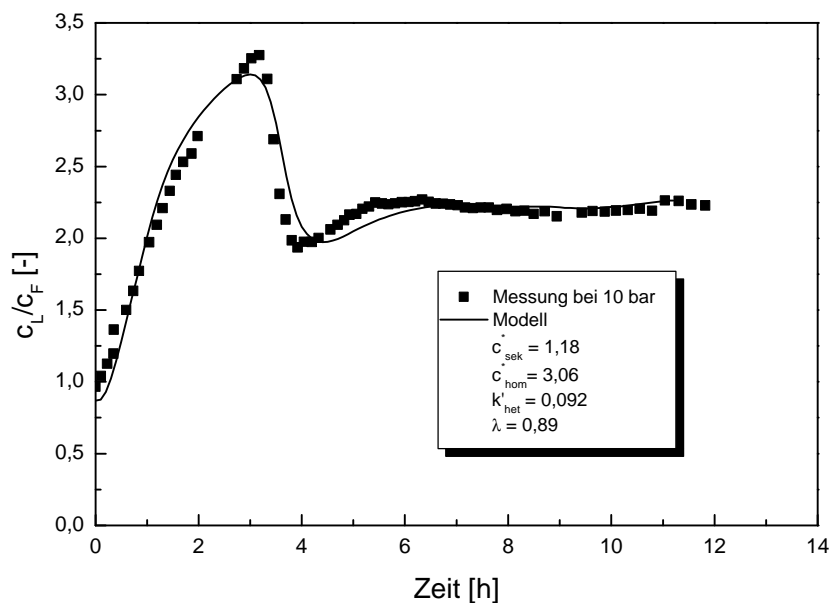


Abbildung 7.4.2: Vergleich der gemessenen und simulierten Konzentrationsverläufe bei einem Transmembrandruck von 10 bar

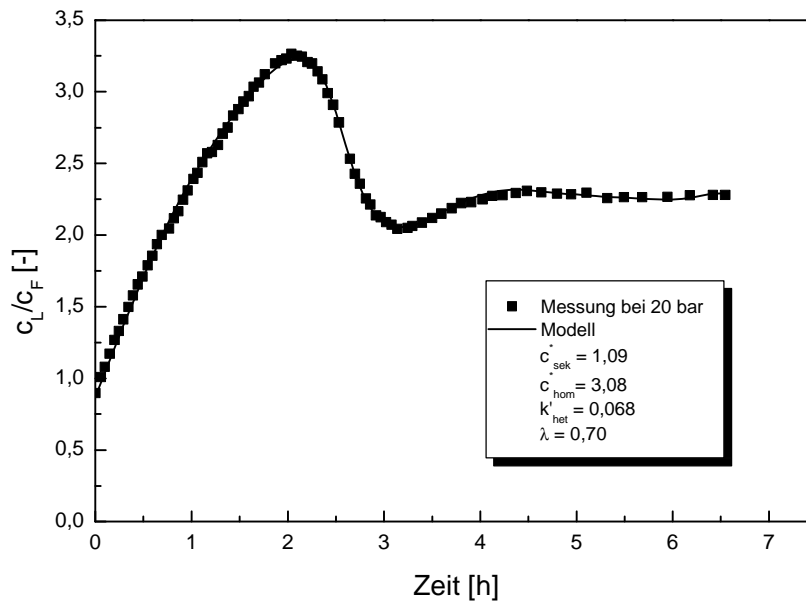


Abbildung 7.4.3: Vergleich der gemessenen und simulierten Konzentrationsverläufe bei einem Transmembrandruck von 20 bar

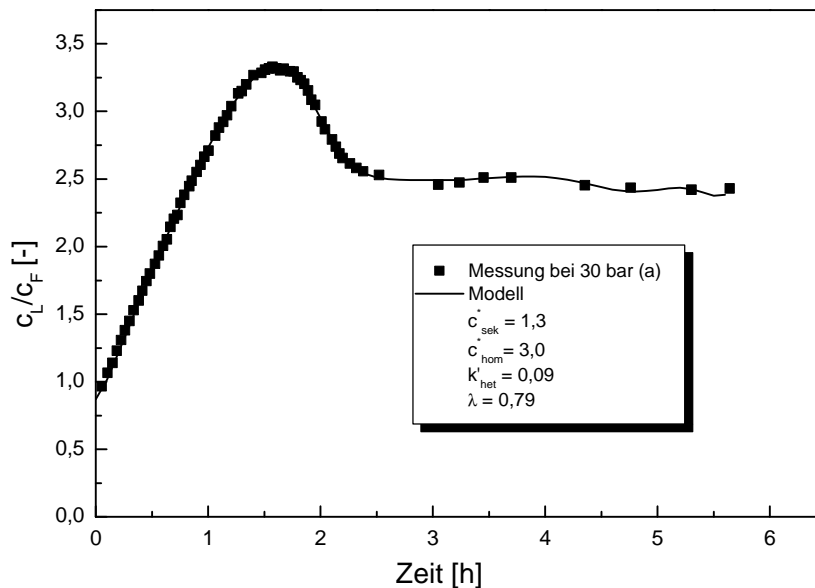


Abbildung 7.4.4: Vergleich der gemessenen und simulierten Konzentrationsverläufe bei einem Transmembrandruck von 30 bar(a)

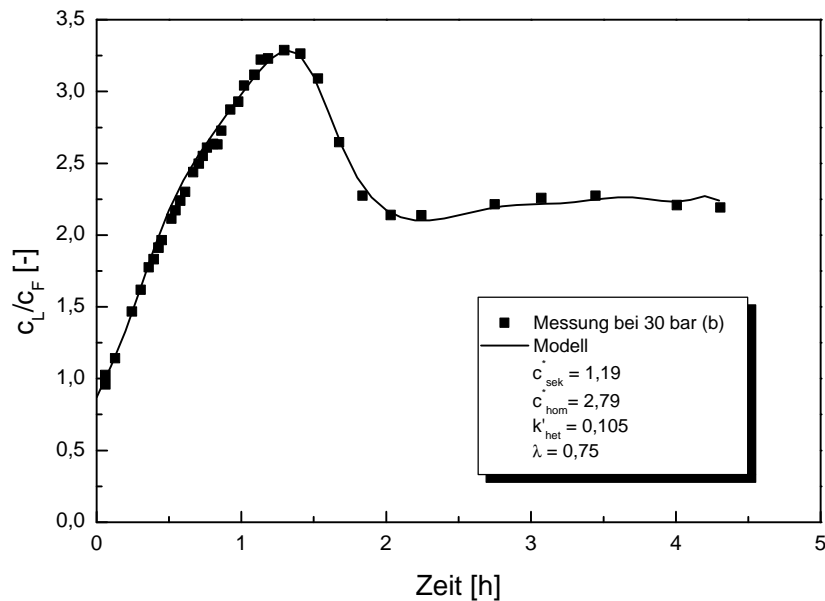


Abbildung 7.4.5: Vergleich der gemessenen und simulierten Konzentrationsverläufe bei einem Transmembrandruck von 30 bar (b)

Die simulierten Konzentrationsverläufe mit den versuchsspezifisch angepassten Parameter zeigen, abgesehen von dem Versuch bei 10 bar, extrem gute Übereinstimmung mit den Messungen.

Die Sättigungskonzentration beträgt bei nahezu allen Versuchen ca. 3,0 und ist damit in dem geschätzten Bereich von $c_{\text{hom}}^* < 3,25$.

Die angepasste Sättigungskonzentration der sekundären Keimbildung liegt im Bereich von 1,0-1,2. Da die Löslichkeit von Calciumcarbonat in einer mit Kohlendioxid gesättigten Lösung mit zunehmender Temperatur abnimmt, ist dieser Wert konsistent zu der in der Literatur angegebenen Löslichkeit von 1,5.

Die beiden Versuche, die mit einem Transmembrandruck von 30 bar durchgeführt wurden, weisen trotz identischer Versuchbedingungen unterschiedliche Parameter auf. Dies macht deutlich, dass das System sensitiv auf weitere Betriebsbedingungen reagiert, die nicht erfasst werden können.

7.5 Parameteranpassung: Verblockung

Zur Anpassung der die Verblockung beschreibenden Modellparameter werden die Bilanzgleichungen (3.3.28), (3.3.29) und (3.3.30) zur Beschreibung von c_L , c_s und δ_D zusammen mit den Differentialgleichungen (3.3.34) und (3.3.38) zur Bestimmung der an der Membran bzw. in der Deckschicht abgeschiedenen Masse numerisch gelöst. Damit ergibt sich der simulierte Permeatfluss

aus **Gleichung 3.3.39**, abhängig von den Parametern r_s , μ_{Komp} und μ_{het} . Diese Verblockungsparameter werden mittels nichtlinearer Regression durch Anpassung der simulierten an die gemessenen Verläufe von $\dot{V}_p(t)$ bestimmt.

Die gemessenen und berechneten Permeatflüsse sind mit den entsprechenden Parametersätzen in den **Abbildungen 7.5.1-7.5.4** dargestellt.

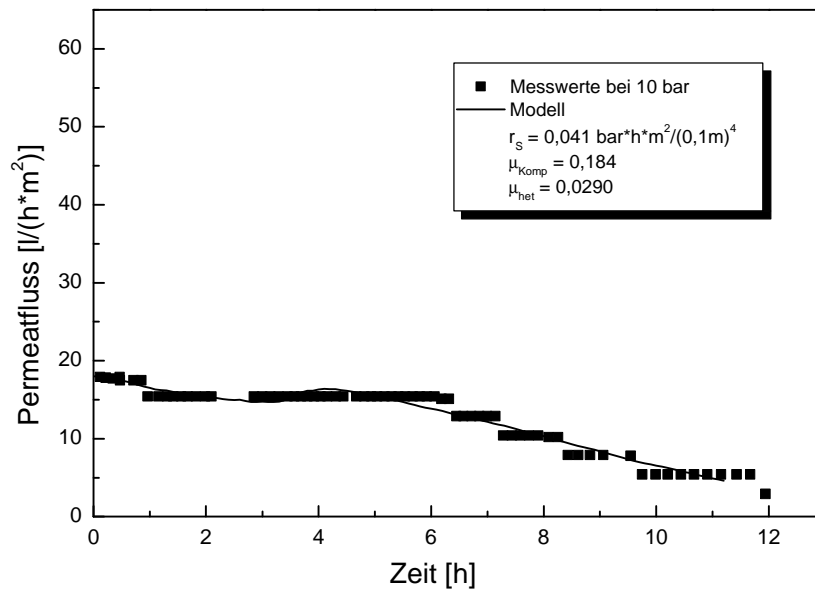


Abbildung 7.5.1: Vergleich zwischen dem gemessenen und simulierten Permeatfluss bei einem Transmembrandruck von 10 bar

Die angepassten Parameter sind alle versuchsspezifisch. Einzig μ_{het} ist für die beiden Versuch bei 30 bar nahezu identisch, d.h. die Aufkonzentrierung und Verblockung scheint bezüglich dieses Parameters reproduzierbar zu sein.

Das Anwachsen von μ_{het} mit steigendem Druck kann über die dann verringerte Kristallschichthöhe erklärt werden, so dass bei gleicher auf der Membran ausgefallener Masse ein größerer Anteil der Membranfläche verblockt ist.

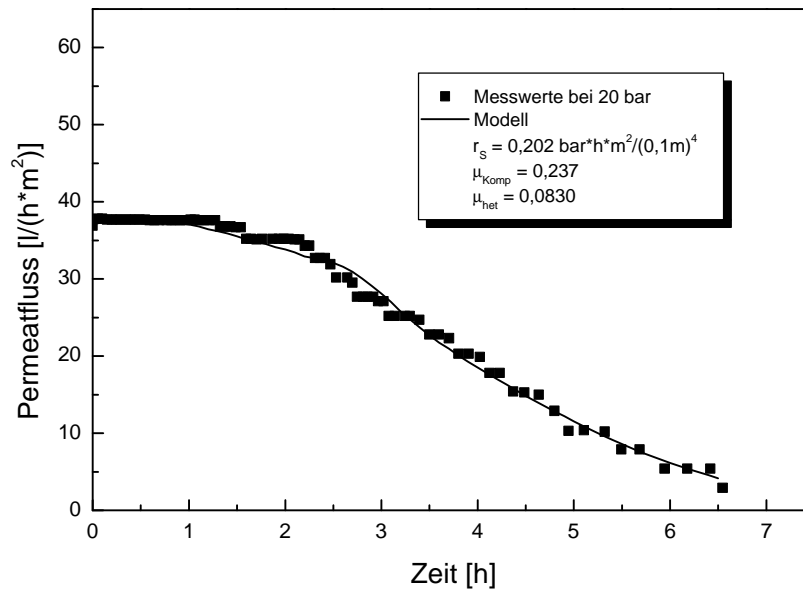


Abbildung 7.5.2: Vergleich zwischen dem gemessenen und simulierten Permeatfluss bei einem Transmembrandruck von 20 bar

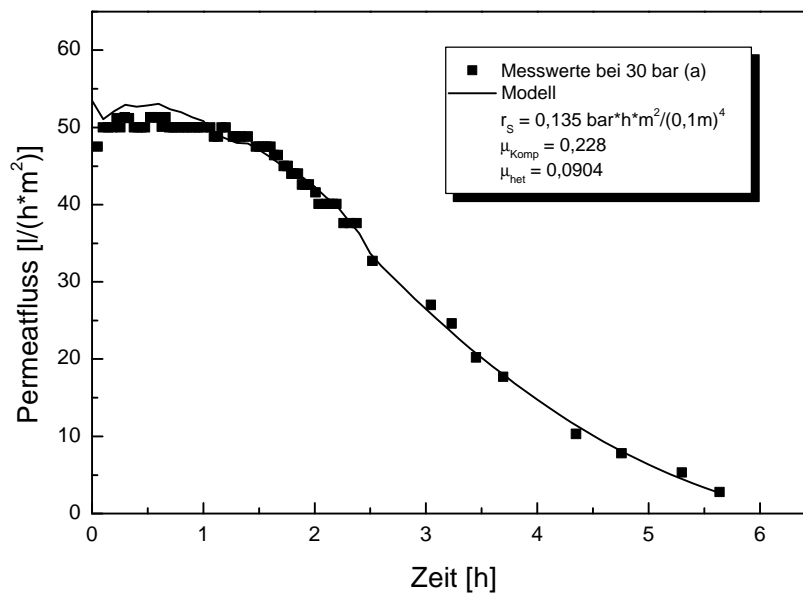


Abbildung 7.5.3: Vergleich zwischen dem gemessenen und simulierten Permeatfluss bei einem Transmembrandruck von 30 bar (a)

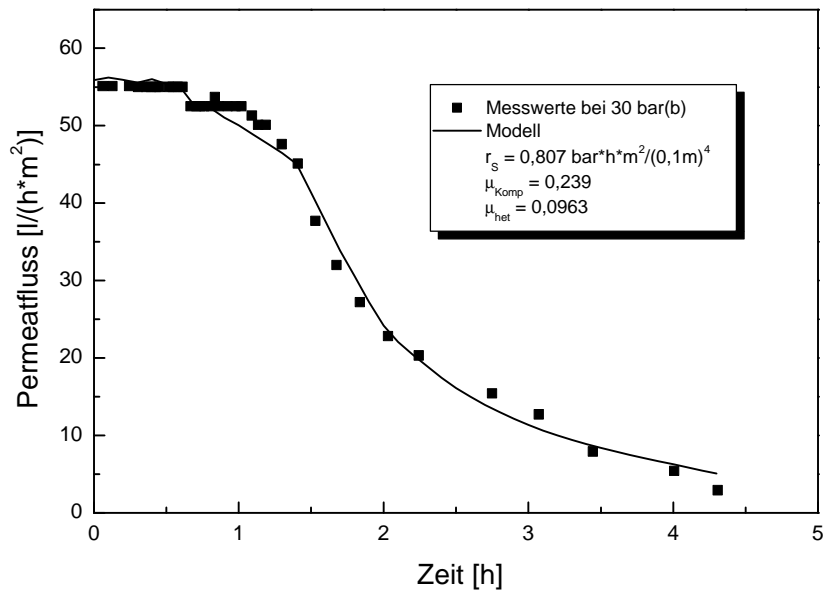


Abbildung 7.5.4: Vergleich zwischen dem gemessenen und simulierten Permeatfluss bei einem Transmembrandruck von 30 bar (b)

7.6 Simulation mit dem gekoppelten Gesamtmodell

Im folgenden wird das mathematische Modell zur Beschreibung der Kristallisation mit dem zur Verblockung gekoppelt, d.h. die gemessenen Permeatflüsse im Modell werden durch die gemäß **Gleichung 3.3.39** berechneten ersetzt und das vollständige Differentialgleichungssystem mit den in Kapitel (7.4) und (7.5) ermittelten Parametern numerisch gelöst.

Die berechneten Konzentrationsverläufe des gekoppelten Modells sind in den **Abbildungen 7.6.1-7.6.4** dargestellt.

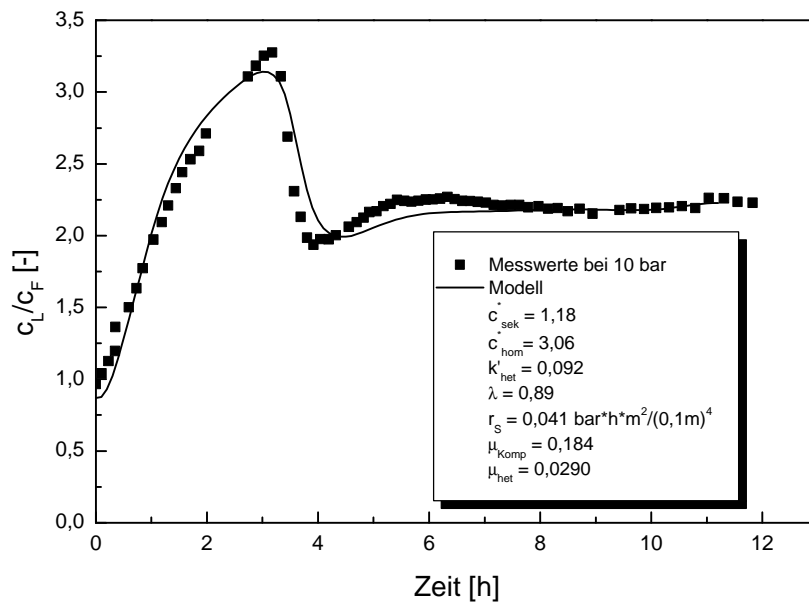


Abbildung 7.6.1: Vergleich der gemessenen und mit dem gekoppelten Modell simulierten Konzentrationsverläufe bei einem Transmembrandruck von 10 bar

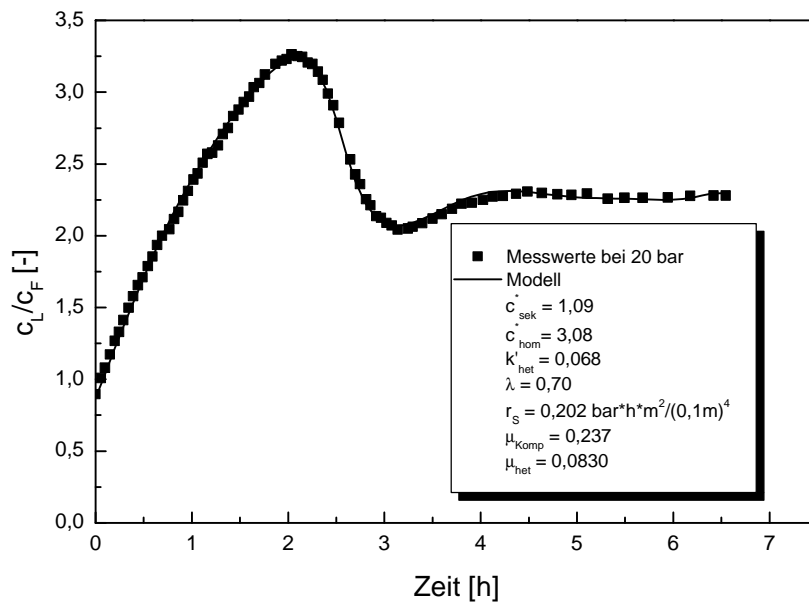


Abbildung 7.6.2: Vergleich der gemessenen und mit dem gekoppelten Modell simulierten Konzentrationsverläufe bei einem Transmembrandruck von 20 bar

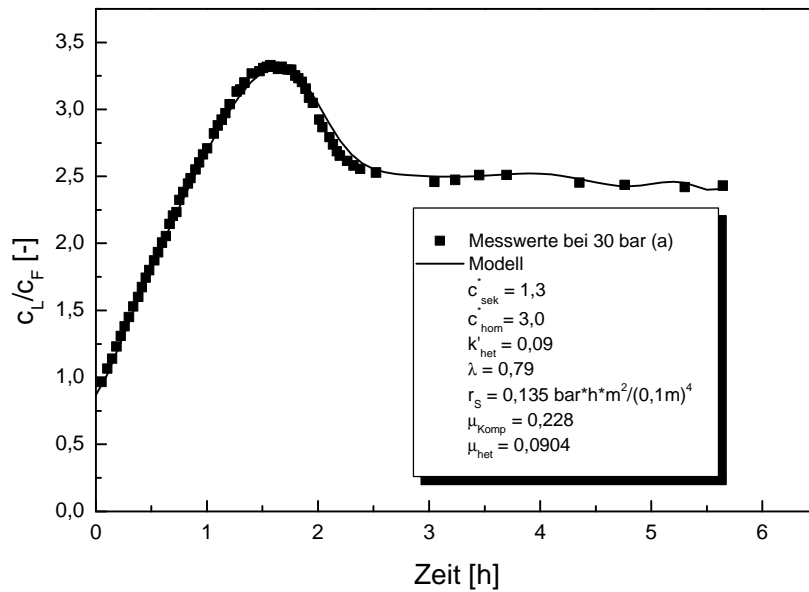


Abbildung 7.6.3: Vergleich der gemessenen und mit dem gekoppelten Modell simulierten Konzentrationsverläufe bei einem Transmembrandruck von 30 bar (a)

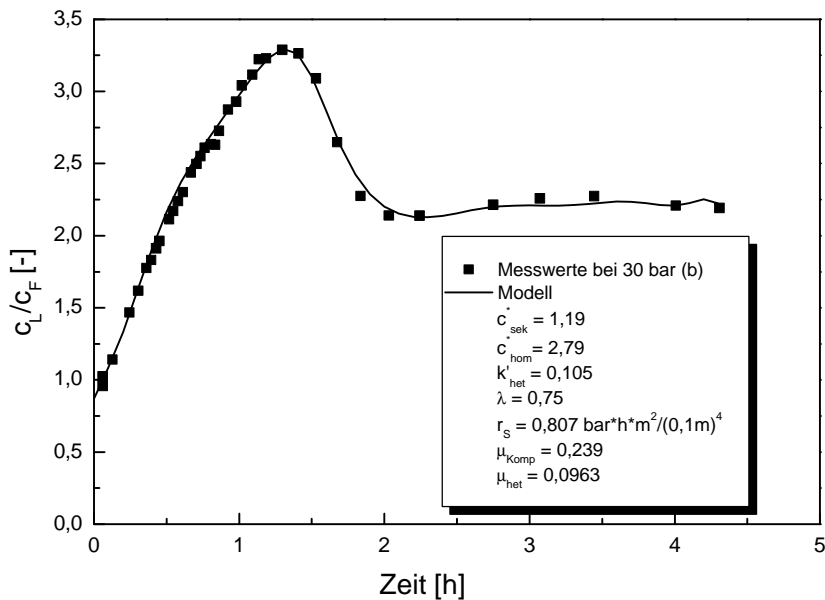


Abbildung 7.6.4: Vergleich der gemessenen und mit dem gekoppelten Modell simulierten Konzentrationsverläufe bei einem Transmembrandruck von 30 bar (b)

Auch das gekoppelte Modell liefert sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten, d.h. das vollständige Modell erlaubt die simultane Berechnung von Kristallisation und Verblockung mit hoher Genauigkeit. Die numerischen Simulationen zeigen, dass die Terme zur Feststoffentfernung durch Filtration und Adsorption in der Bilanzgleichung (3.3.29) in guter Näherung zu einem kinetischen Term erster Ordnung bezüglich c_s zusammengefasst werden können. Die Entfernung des suspendierten Feststoffs aus der Lösung hat einen entscheidenden Einfluss auf die sehr schnelle sekundäre Keimbildung. Wird der Feststoff nicht schnell genug aus der Bulkphase entfernt, überkompensiert die Keimbildung die Entfernung durch Filtration, so dass als asymptotischer Grenzwert nicht c_{het}^* sondern c_{sek}^* erreicht wird. Dieser asymptotische Wert reagiert sehr sensitiv auf die in dem Zeitraum vom Maximum bis nach dem Minimum der Konzentration c_L stattfindende Entfernung von suspendiertem Feststoff.

7.7 Sensitivität der Modell-Parameter

Zur Überprüfung der Aussagekraft der Parameteranpassung und zur Bestimmung des quantitativen Einflusses von Parameteränderungen wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, d.h. jeweils ein Modellparameter wird in einem physikalisch sinnvollen Bereich um den angepassten Parameterwert variiert.

Als Ausgangsparameter werden dabei die durch Anpassung an die Messungen bei 20 bar Transmembrandruck bestimmten Werte verwendet. Prinzipiell werden die Parameter ausgehend von dem angepassten Wert mit den Faktoren 0.25, 0.5, 2 und 4 verändert, wobei unphysikalische Parametersätze ausgenommen werden. So werden ε und λ nur im Wertebereich von 0 bis 1 variiert und bei Variation der Sättigungskonzentration wird die Abfolge $c_{sek}^* < c_{het}^* < c_{hom}^*$ beachtet. Der verwendete Modellparametersatz entspricht dem des 20 bar Versuchs.

Im folgenden werden die Modellparameter je nach Einflussbereich eingeteilt in Klassen:

- o Kristallisationsparameter ($c_{hom}^*, k_{hom}, c_{sek}^*, k_{sek}, c_{het}^*, k_{het}$),
- o Verblockungsparameter ($r_s, \mu_{Komp}, \mu_{het}$) und
- o weitere Parameter ($k'_{ad}, \lambda, \alpha, \beta, \varepsilon, \delta$).

Bei der Sensitivitätsanalyse der Kristallisations- und der weiteren Parameter werden ausschließlich die simulierten Konzentrationsverläufe von c_L berechnet. Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse der Verblockungsparameter werden zusätzlich die simulierten Permeatflussverläufe angeführt.

Eine veränderte Sättigungskonzentrationen führt zu einem früheren bzw. späteren Einsetzen des entsprechenden Keimbildungsmechanismus (**A1** und **B1** in **Abbildung 7.7.1**).

Bei der Sättigungskonzentration der heterogenen Keimbildung führt eine niedrige Sättigungskonzentration zu einer schnellen Kinetik, die durch Flächenreduktion zur starken Reduktion des

Permeatflusses führt. Nach Überschreiten der Sättigungskonzentration der homogenen Keimbildung setzt bei sehr kleinen Sättigungskonzentrationen nachfolgend sekundäre Keimbildung ein, die suspendierte Keime liefert. Da der Permeatfluss nun aber durch die intensive heterogene Keimbildung auf der Membran schon stark reduziert ist, kann die Filtration die Neubildung von Keimen nicht kompensieren, so dass die sekundäre Keimbildungskinetik den folgenden Prozess dominiert, d.h. die Konzentration fällt schnell auf die sekundäre Sättigungskonzentration ab. Die Variation der homogenen Sättigungskonzentration zeigt diesen Effekt auf die Asymptotik nicht, da nach Erreichen der homogenen Sättigungskonzentration diese sofort wieder durch das Einsetzen der sekundären Keimbildung unterschritten wird. Dadurch erhöht sich zwar mit zunehmendem c_{hom}^* die Startkonzentration des Einsetzens der homogenen Keimbildung, die asymptotische Konzentration c_L wird dadurch aber nicht verändert.

Die Variation der Sättigungskonzentration in **C1** in **Abbildung 7.7.1** zeigt den Einfluss der Feststoffkonzentration nach Überschreiten des Maximums. Je weniger Keime zu Beginn der Aktivierung des sekundären Keimbildungsprozesses vorliegen, desto höher liegt das Minimum.

Da der Einfluss der sekundären Keimbildung einerseits durch die geringe Konzentration und andererseits durch die geringere Verblockung durch Filterkuchenbildung sehr schnell zurückgedrängt wird, dominiert nach Durchlaufen des Minimums ausschließlich die sehr langsame heterogene Keimbildungskinetik. Dadurch steigt die asymptotische Konzentration mit zunehmendem c_{het}^* .

Die Unterdrückung einzelner Keimbildungsmechanismen liegt bei $c_{\text{hom}}^* = 4$ vor. Durch das Ausbleiben der homogenen Keimbildung bei so hoher Sättigungskonzentration wird auch keine sekundäre initiiert, so dass ein Übersättigungsabbau nur durch eine äußerst langsame heterogene Keimbildung statt findet (**B1** in **Abbildung 7.7.1**).

Im Fall $c_{\text{sek}}^* = 2,1$ wirkt hingegen ausschließlich heterogene und homogene Keimbildung (s. **C1** in **Abbildung 7.7.1**), da die Triebkraft für die sekundäre Keimbildung aufgrund der hohen Sättigungskonzentration c_{sek}^* vernachlässigbar gering ist.

Die Variation der Geschwindigkeitskonstanten der Keimbildungskinetiken bewirken qualitativ ähnliche Veränderungen des Modellverhaltens wie die der Sättigungskonzentrationen (**A2**, **B2**, **C2** in **Abbildung 7.7.1**). Nur die Veränderung von k'_{het} zeigt gegenüber der von c_{het}^* keine Veränderung der Asymptotik. Die Geschwindigkeitskonstante k_{hom} ist nur wenig sensitiv, da der entsprechende Mechanismus kurz nach dem Einsetzen zum Erliegen kommt.

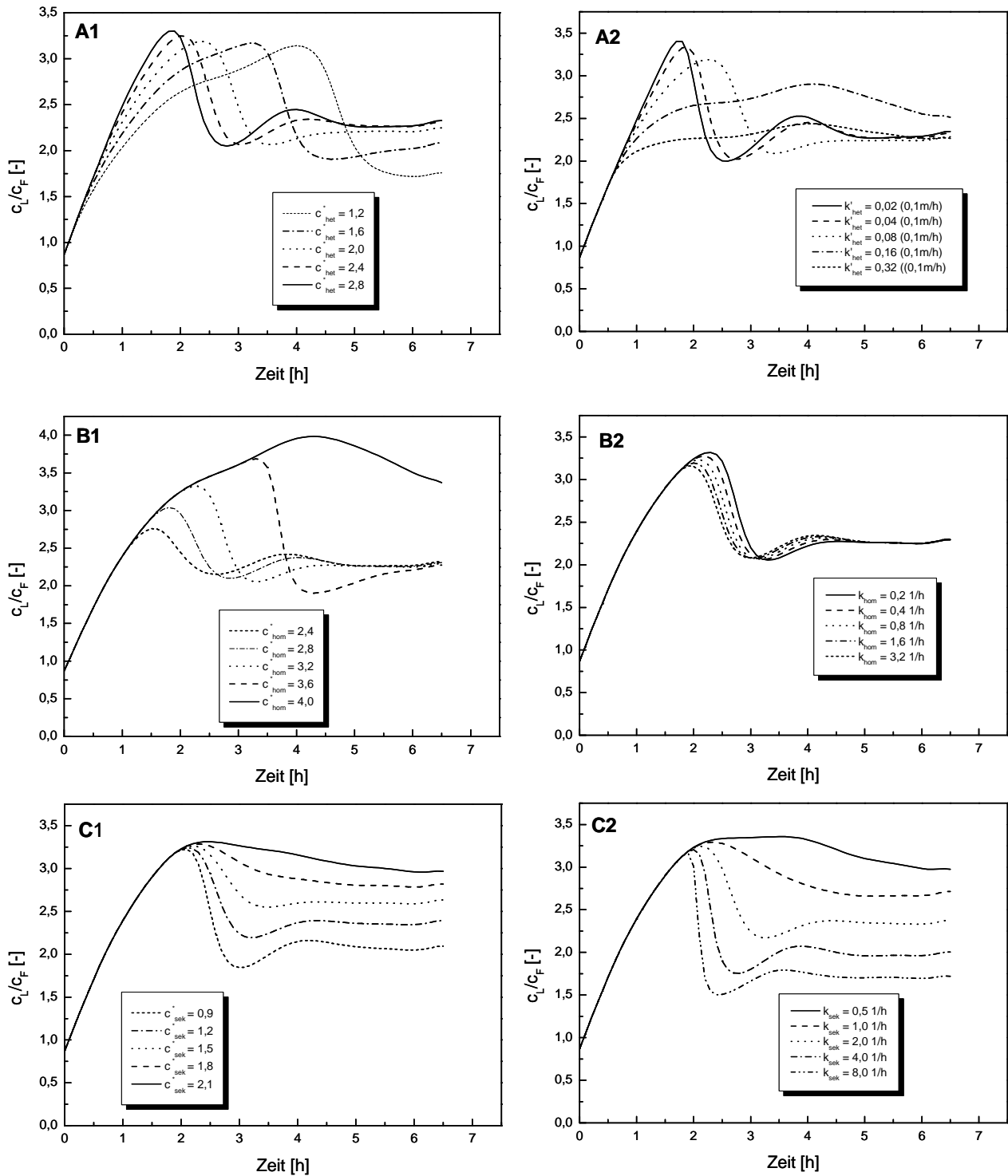


Abbildung 7.7.1: Variation der Kinetikparameter (A1: c_{het}^* , A2: k'_{het} , B1: c_{hom}^* , B2: k_{hom} , C1: c_{sek}^* , C2: k_{sek})

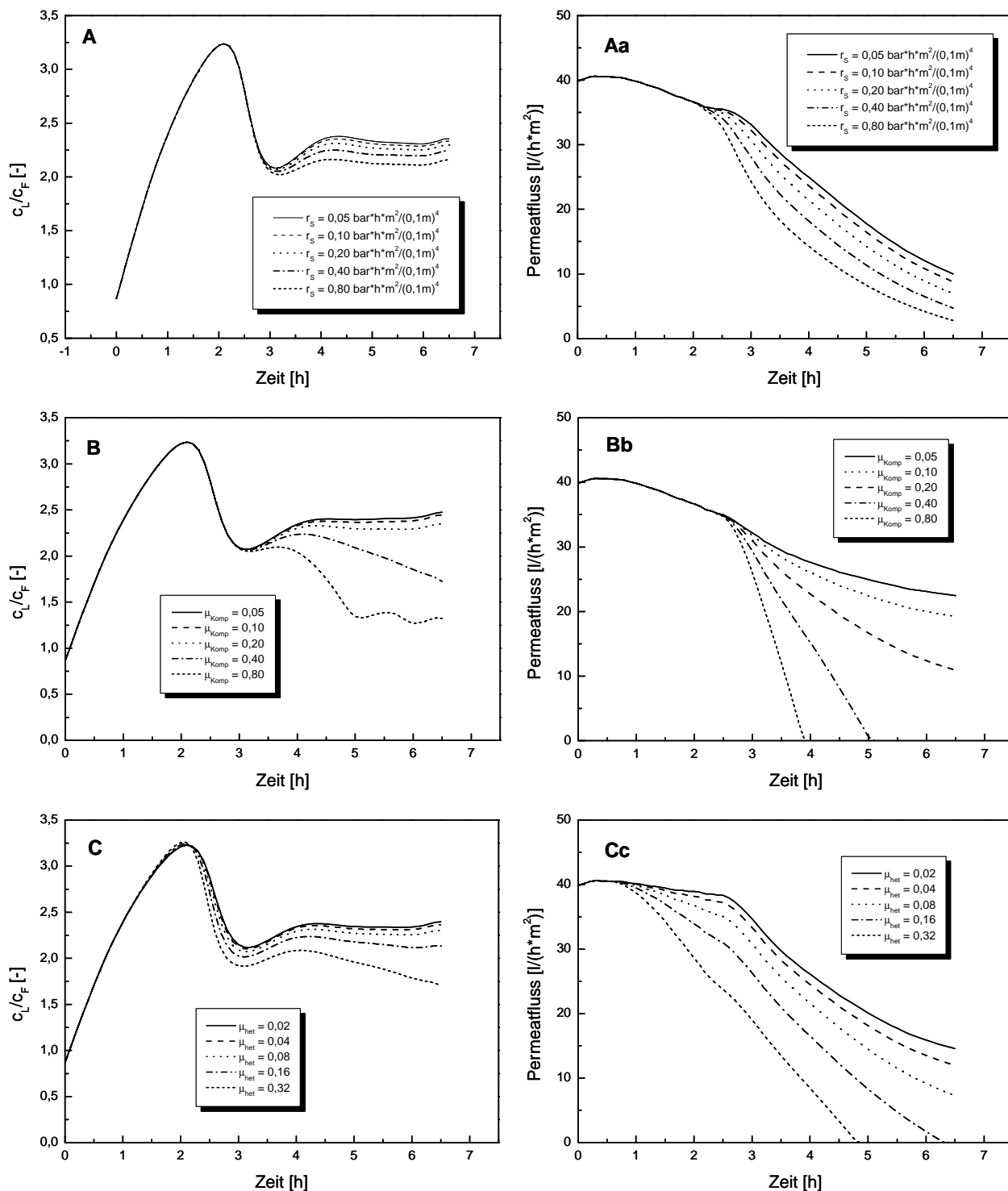


Abbildung 7.7.2: Darstellung des simulierten Konzentration- und Permeatflussverlaufs

(A, Aa: r_s , B, Bb: μ_{Komp} , C, Cc: μ_{het})

Die Beeinflussung der Intensität der sekundären Keimbildung durch die Verblockung, respektive der Einfluss der Verblockungsparameter ist deutlich in der **Abbildung 7.7.2** zu erkennen.

Die Feststoffentfernung der suspendierten Partikel erfolgt sowohl durch Filtration mit dem Permeatfluss als auch durch Adsorptionsvorgänge an der inneren Oberfläche der Deckschicht. Die Feststoffentfernung beeinflusst massiv die Intensität der sekundären Keimbildung und damit die Asymptotik nach Durchlaufen des Minimums.

Die Verblockungsparameter zeigen in **Abbildung 7.7.2** in der Sensitivitätsanalyse qualitativ die gleichen Tendenzen. Variation des Parameters μ_{het} bewirkt allerdings in den Simulationen im Gegensatz zu den anderen Parametern schon Abweichungen vor dem Maximum, da die heterogene Keimbildung der zuerst aktive Keimbildungsmechanismus ist. Bei den anderen Parameter zeigen sich im Gegensatz dazu erst beim Vorliegen einer hohen Suspensionsdichte am Minimum abweichende Verläufe. Die simulierten zeitlichen Verläufe des Permeatflusses (**Aa**, **Bb**, **Cc** in **Abbildung 7.7.2**) weisen entsprechend den simulierten Verläufen von c_L mit zunehmendem Wert des jeweiligen Verblockungsparameters verstärkte Reduktion des Permeatflusses auf.

Der Einfluss der Intensität der sekundären Keimbildung zeigt sich auch an der Sensitivität des Exponenten β (**D** in **Abbildung 7.7.3**). Bei einem Exponenten $\beta > 4$ setzt nach Überschreiten der homogenen Sättigungskonzentration die sekundäre Keimbildung sehr schnell ein. Da der Permeatfluss aber noch kaum reduziert ist, wird der suspendierte Feststoff sehr schnell entfernt und nahezu ohne Durchlaufen eines Minimums die heterogene Sättigungskonzentration erreicht.

Die Sensitivität von α (**C** in **Abbildung 7.7.3**) zeigt im Gegensatz zur Sensitivität von β eine kontroverse Tendenz. Dies liegt an dem Zusammenspiel der Exponenten α und β .

B in **Abbildung 7.7.3** veranschaulicht die Sensitivität von dem Parameter λ , der den Anteil des filterkuchenbildenden zu dem an der inneren Oberfläche des Filterkuchens adsorbierbaren suspendierten Feststoffs angibt.

Die Variation von λ zeigt mit der Richtung der Variation keine einheitliche Tendenz des resultierenden Konzentrationsverlaufs, da die Filterkuchenbildung den Permeatfluss beeinflusst und dieser wiederum die Adsorption suspendierten Feststoffs an der inneren Oberfläche des Filterkuchens.

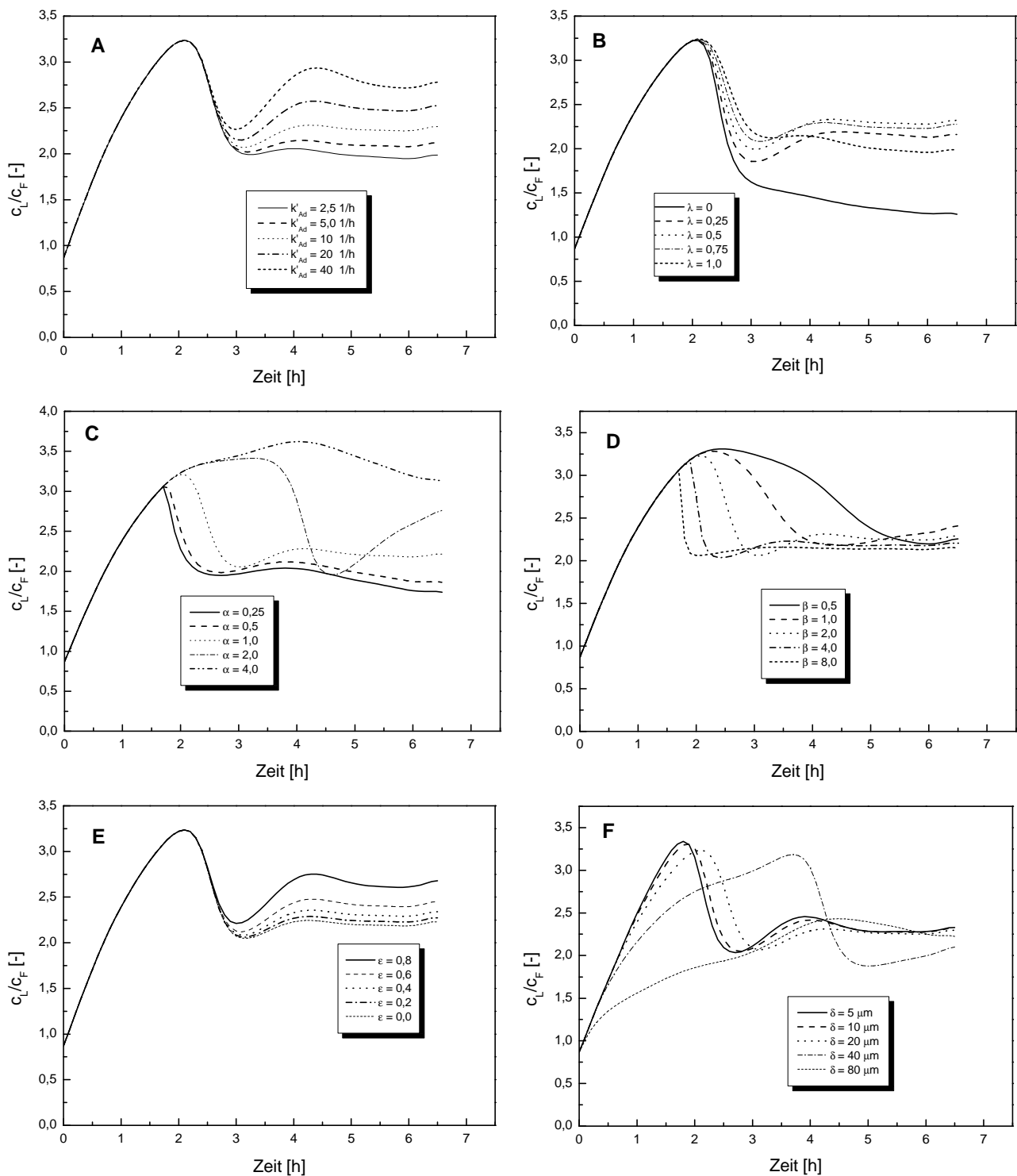


Abbildung 7.7.3: Variation der weiteren Parameter (A: k'_{ad} , B: λ , C: α , D: β , E: ε , F: δ)

Das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse zeigt, dass alle Modellparameter starken Einfluss auf den Verlauf von c_L besitzen.

Die wesentlichen Effekte, die direkt oder unmittelbar auf Keimbildung einwirken und dadurch die Konzentrationsverläufe von c_L massiv beeinflussen sind:

- o Veränderung des Beginns der Keimbildung,
- o Unterdrückung von Keimbildungsmechanismen und
- o Beeinflussung der Intensität der sekundären Keimbildung durch die Filtration.

Ausschließlich der Parameter δ ist durch die Betriebsführung der Umkehrosmoseanlage beeinflussbar. Nach **F** in **Abbildung 7.7.3** bewirkt die Verringerung von δ die Reduktion der Konzentrationspolarisation an der Membran und führt entsprechend zu einem späteren Einsetzen der heterogenen Keimbildung und damit der Verblockung auf der Membran. Nach Einsetzen der homogenen Keimbildung wird die weitere Steigerung der Permeatausbeute durch Aufkonzentrierung unrentabel, da ab diesem Zeitpunkt eine massive Reduktion des Permeatflusses einsetzt. Die Ausbeute an Permeat kann demnach nur bis zum Zeitpunkt des Einsetzens der homogenen Keimbildung gesteigert werden. Die Verringerung von δ durch verfahrenstechnische Maßnahmen, wie Erhöhung der tangentialen Überströmgeschwindigkeit der Membran führt aber nach **F** in **Abbildung 7.7.3** im Bereich $\delta < 20 \mu\text{m}$ nur zu einer geringeren Ausbeutesteigerung. Das heißt die Ausbeute ist maßgeblich durch feste stoff- und anlagenspezifische Parameter vorgegeben.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Verfahren zur Entsalzung von Fertigkompost mittels Wasser auf der Grundlage eines Auswahlschemas und von Laborversuchen entwickelt worden, das die vorgegebenen Randbedingungen

- o Salzgehalt $< 2,5 \text{ g/l}$,
- o minimale Elutionsmittelmenge,
- o Trockensubstanzgehalt $> 50\%$ und
- o geschlossener Wasserkreislauf (97,5% Ausbeute)

erfüllt.

Der Kompost wird mit dem Elutionsmittel Wasser in einem kontinuierlichen Pflugscharmischer in einer Kaskadenschaltung mit Kreuzstromführung des Wassers unter Zusatz von konzentrierter Salpetersäure im ersten Elutionszyklus vermischt. Die Phasenseparation erfolgt nach jedem Mischvorgang kontinuierlich in einer Siebbandpresse mit einer Maschenweite des Siebes von 1mm. Das optimale Massenverhältnis von Kompost zu Wasser ist zu 1 bestimmt worden. Bei einem durchschnittlichen Salzgehalt des Komposts von 5 g/l kann in einer dreistufigen Kaskade eine Abreicherung bis auf 2 g/l erreicht werden.

Das Recycling des Elutionsmittels kann aufgrund des hohen Anteils einwertiger Salze nur mittels Membranverfahren realisiert werden. Zur vollständigen Feststoffentfernung des Eluats schließt sich eine Flockung/Fällung mit nachgeschalteter Sedimentation an. Der Klarlauf wird im Anschluss in einer Membranstufe aufkonzentriert und das Permeat erneut als Elutionsmittel in den Prozess geführt.

Die Überprüfung des eruierten Verfahrens erfolgte im halbtechnischen Maßstab. Der Salzgehalt des Komposts ist in einem dreistufigen Elutionsverfahren von $5,2 \text{ g/l}$ auf $1,5 \text{ g/l}$ reduziert worden. Damit wurde der Richtwert von $2,5 \text{ g/l}$ deutlich unterschritten. Der angestrebte Trockensubstanzgehalt von $TS > 50\%$ ist mit 49% annähernd erreicht worden. Nach Flockung/Fällung und Phasenseparation durch Sedimentation wird der feststofffreie Klarlauf in einer optimierten Modulschaltung aufkonzentriert. Der Feed wird zur Reduktion des osmotischen Drucks (\rightarrow Erhöhung der Ausbeute) in einer Nanofiltration aufkonzentriert. Nach Behandlung des Permeats in einer nachgeschalteten Umkehrosmose (\rightarrow Reduktion der Salzkonzentration) wird ein Permeat erhalten, das Leitungswasserqualität besitzt und somit wieder als Elutionsmittel in dem Elutionsprozess eingesetzt werden kann.

In der Umkehrosmosestufe tritt ein massiver Ausfall von CaCO_3 auf, der durch Precipitation auf der Membran zur Reduktion des Permeatflusses führt. Da die Salzbeladung des Permeats über den Permeatfluss mit der Ausbeute gekoppelt ist, und der Schwerpunkt der Verfahrensstufe auf die Permeatqualität gelegt wird, kann die angestrebte Ausbeute von 97,5% nicht erreicht werden.

Die im Rahmen der halbertechnischen Durchführung verwendete Kompostcharge, die von der Fa. Altvater zur Verfügung gestellt wurde, wies im Vergleich zu anderen Chargen eine sehr stark erhöhte Calciumcarbonatkonzentration auf, so dass das Ausfallen von CaCO_3 als Ausnahme angesehen wurde. Die gewünschte Ausbeute würde bei der Elution anderer Chargen durch das Ausbleiben eines CaCO_3 -Ausfalls auf jeden Fall erreicht werden.

Das Retentat ist gemäß der Analyse eines Spezialflüssigdüngers konditioniert und die Qualität als Flüssigdünger von der Lehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau in Hannover auf der Grundlage von Pflanzversuchen bestimmt worden. Ebenso ist das maximale Einmischverhältnis des eluierten Komposts zu nährstoffarmen Basissubstraten auf der Grundlage von Pflanzversuchen ermittelt worden. Zur Qualität des konditionierten Retentat-Eluats konnten keine Angaben gemacht werden, da das Retentat-Eluat wie auch der eingesetzte Kompost stark verpilzt waren, so dass Pflanzenschädigungen auftraten.

Das Einmischungsverhältnis des eluierten Komposts ist mit Tagetes zu 100% und mit Begonien zu 60% (nährstoffarmes Basissubstrat = Torf) bestimmt worden. Damit kann der eluierte Kompost in größeren Mengen als Bestandteil von Kultursubstraten eingesetzt werden als das im Vergleich zu herkömmlichen Substratkomposten mit maximal 40% möglich war.

Die Wirtschaftlichkeitsstudie des Verfahrens ist auf der Grundlage einer Anlage mit einer Kapazität von 26000 t/a durchgeführt worden. Die Berechnungen basieren auf der Grundlage von Kostenvoranschlägen bzw. empirischen Methoden und Kalkulationen. Unter der Voraussetzung, dass der Erlös des konditionierten Eluat-Retentats dem durchschnittlichen Erlös von kommerziellem Flüssigdünger entspricht und 2000 m³/a abgesetzt werden können, beträgt der Gewinn 2,4 Mio. €/a. Die Amortisationszeit liegt bei 1,5 Jahren.

Konkrete Aussagen über die Rentabilität des Verfahrens können nur getroffen werden, wenn auf der Grundlage einer Pilotanlage detaillierte Informationen über die Investitions- und Betriebskosten vorliegen und die Erlössituation für das Eluat-Retentat eindeutig ist.

Ab 2005 wird sich die Entsorgung von Bioabfall/Kompost zunehmend kostenintensiver gestalten, so dass Verfahren, die neue Absatzmärkte erschließen, zunehmend an Bedeutung gewinnen werden. Im zweiten Teil der Arbeit wird ein quasistationäres mathematisches Modell entwickelt, dass erstmals die Kristallisation und Verblockung während der Aufkonzentrierung einer Calciumhydrogencarbonat-Lösung in einem Umkehrosmodul beschreibt. Das Modell berücksichtigt homogene und sekundäre Keimbildung in der Bulkphase, sowie heterogene Keimbildung auf der Membran unter Einbeziehung von Konzentrationspolarisation in einem vorgelagerten hydrodynamischen Film.

Die Verblockung der Membran erfolgt durch unterschiedliche Mechanismen. Die effektiv für den Permeatfluss nutzbare Membranfläche wird durch das flächige Aufwachsen von Kristallen auf der Membran durch heterogene Keimbildung verringert. Durch die Keimbildung in der Bulkphase liegen Keime suspendiert vor. Diese Keime werden unterschieden in einen Anteil, der durch Filtration zum Wachstum einer Deckschicht führt und einen Anteil von Keimen, deren Größe geringer als die Porenzwischenräume der Deckschicht ist und an der inneren Oberfläche der Deckschicht adsorbiert werden. Der deckschichtbildende Anteil bewirkt nach der klassischen Filter-

kuchengleichung einen zusätzlichen Membranwiderstand und der adsorbierte Anteil zu einer Verringerung der effektiven Membranfläche.

In das Modell gehen eine Vielzahl von Parameter ein, die teilweise aus den Messwerten abgeschätzt werden können oder aus der Literatur bekannt sind. Die experimentellen Daten können durch Anpassung der unbekannten Parameter qualitativ und quantitativ mit sehr hoher Genauigkeit beschrieben werden.

Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass der einzige Parameter, der unabhängig vom Stoffsystem ist und durch Variation der Betriebsführung beeinflussbar ist, die Dicke des der Membran vorgelagerten hydrodynamischen Films ist. Mit zunehmender Dicke der Film erhöht sich die Intensität der Konzentrationspolarisation, die vor Erreichen der Sättigungskonzentration in der Bulk-Phase zur heterogenen Keimbildung auf der Membran und damit zur Reduktion der effektiv für den Permeatdurchgang nutzbaren Fläche führt. Die Dicke des hydrodynamischen Film kann entweder durch Erhöhung der tangentialen Überströmgeschwindigkeit oder durch Reduktion des Permeatflusses verringert werden. Die homogenen Keimbildung setzt bei einer Übersättigung von etwa 200% ein. Zu diesem Zeitpunkt sollte die Aufkonzentrierung auf jeden Fall abgebrochen werden, da im folgenden die Filterkuchenbildung einsetzt, die mit einer starken Permeatflussreduktion einhergeht, so dass sich der Prozess nicht mehr rentabel gestaltet.

A Symbolverzeichnis

Symbole

a	Aktivität	[-]
a	Spezifische Fläche	$[1/(0,1\text{m})]$
A	Membrankonstante für den Wasserfluss	$[1/(\text{hm}^2 \text{ bar})]$
A	Membrankonstante für den Wasserfluss	$[\text{m}/(\text{sbar})]$
A	Membranfläche	$[(0,1\text{m})^2]$
A'	Belegte Membranfläche	$[(0,1\text{m})^2]$
A^*	Membrankonstante für den Wasserfluss	$[\text{kg}/(\text{m}^2 \text{sbar})]$
b	Exponent der primären Keimbildungsgeschwindigkeit	[-]
b	Beweglichkeit	$[\text{kmol m}^2 / \text{kg}]$
b_1, b_2	Exponenten der sekundären Keimbildungsgeschwindigkeit	[-]
B	Keimbildungsgeschwindigkeit	$[\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}]$
B	Membrankonstante, Salzfluss	$[\text{m}/\text{s}]$
B^*	Membrankonstante, Salzfluss	$[\text{kg}/(\text{m}^2 \text{sbar})]$
$B.-C.-F.$	Bio-Culta-Fasern	[-]
c	Konzentration	$[\text{g}/\text{l}], [-], [\text{kmol}/\text{m}^3]$
$c(\text{Ca})$	Calciumkonzentration	$[\text{mg}/\text{l}]$
$c_{\text{El.K}}(\text{X})$	Konzentration im eluierten Kompost	$[\text{mg X}/\text{kg TS}]$
$c_{\text{E,X}}(\text{X})$	Konzentration im Eluat	$[\text{mg X}/\text{l}]$
$c_{\text{FeCl}_3, \text{Ecofol}}$	Konzentration	$[\text{g}/\text{m}^3]$
$c_{i,\text{F}}$	Konzentration der Komponente i im Feststoff	$[\text{g}/\text{kg F}]$
$c_{i,\text{F},0}$	Anfangskonzentration der Komponente i im Feststoff	$[\text{g}/\text{kg F}]$
$c_{i,\text{S}}$	Konzentration der Komponente i im Solvens	$[\text{g}/\text{kg S}]$
c_{S}	Feststoffkonzentration	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
$c_{\text{Salz}}^{\text{M}}$	Konzentration	$[\text{g KCl}/\text{kg FS}]$
$c_{\text{Salz}}^{\text{TS}}$	Konzentration	$[\text{g KCl}/\text{kg TS}]$
$c_{\text{Salz}}^{\text{V}}$	Konzentration	$[\text{g KCl}/\text{lFS}]$
c_{x}^{M}	Konzentration der Komponente x	$[\text{mg}/\text{kg FS}]$
c_{x}^{TS}	Konzentration der Komponente x	$[\text{mg}/\text{kg TS}]$
c_{x}^{V}	Konzentration der Komponente x	$[\text{mg}/\text{l FS}]$

D	Diffusionskoeffizient	$[m^2/s]$
D	Diffusionskoeffizient	$[(0,1m)^2/h]$
E	Effektivitätsterm	$[-]$
EEP	Einheitserde Pikiert	$[-]$
F	Faraday-Konstante	$[96500\text{ C/mol}]$
F	Feststoff	$[-]$
F	Membranfläche	$[(0,1m)^2]$
FM	Feuchtmasse	$[-]$
FS	Frischsubstanz $[-]$	$[-]$
g	Exponent der Kristallwachstumsgeschwindigkeit	$[-]$
G	Kristallwachstumsgeschwindigkeit	$[m/s]$
HF	Holzfasern	$[-]$
j	Komponente	$[-]$
j	Spezifischer Fluss	$[1/h]$
j	Massenstrom	$[g/(h(0,1m)^2)]$
k	Sorptionskoeffizient	$[-]$
k	Geschwindigkeitskonstante	$[1/h]$
$k_{b, \text{sek}}$	Koeffizient der Keimbildungsgeschwindigkeit	$[m^{-3} s^{-1}]$
k'_{ad}	Spezifische Geschwindigkeitskonstante	$[1/(0,1m)^2]$
k'_{het}	Spezifische Geschwindigkeitskonstante	$[-]$
k'	Konstante	$[(\text{cmbar})/\mu\text{S}]$
K	Koeffizient	$[-]$
k_g	Koeffizient der Kristallwachstumsgeschwindigkeit	$[m/s]$
k_m	Koeffizient	$[g/s]$
k'_m	Koeffizient	$[1/s]$
m	Masse	$[g]$
m	Freundlich Exponent	$[-]$
M	Molare Masse	$[kg/kmol]$
M	Permeatflussquotient	$[-]$
\dot{m}	Massenstrom	$[kg/(m^2 h)]$
\dot{m}'	Flächenspezifischer Massenstrom	$[kg/(m^2 h)]$
$m_{\text{Salz,E}}$	Absolute Salzmenge im Eluat	$[g\text{ KCl}]$
$m_{\text{S,F}}$	Masse	$[kg]$
n	Anzahl der Elutionsstufen	$[-]$
\dot{n}	Stoffstrom	$[kmol/s]$
\dot{n}'	Flächenspezifischer Stoffstrom	$[kmol/(m^2 s)]$

N_K	Kjedahl-Stickstoff	[-]
n_m	Exponent	[-]
p	Druck	[bar]
P	Leistung	[(Nm)/s]
$\Delta p_{F,\alpha}$	Transmembrane Druckdifferenz	[Pa]
P_Q	Leistungsquotient	[-]
Q	Quotient	[-]
R	Allgemeine Gaskonstante	[lbar/(molK)]
R	Allgemeine Gaskonstante	[kJ/kmolK]
R	Rückhalt	[-]
R	Widerstand	[(barh)/l]
r_s	Spezifischer Widerstand	[(barhm ²)/(0,1m) ⁴]
S	Übersättigung	[-]
S	Solvens	[-]
t	Zeit	[min], [s]
T	Temperatur	[K]
T	Temperatur	[°C]
t_{ind}	Induktionszeit	[s]
TKS1	Torf	[-]
TS	Trockensubstanzgehalt	[-]
u	Geschwindigkeit	[0,1m/h]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[l]
V'	Versuchs-Nummer	[-]
\dot{V}	Volumenstrom	[l/(m ² h)], [l/h]
\dot{V}'	Flächenspezifischer Volumenstrom	[l/(hm ²)]
V_i	Partielles molares Volumen	[m ³ /kmol]
w	Molenbruch	[-]
w	Massenbruch	[-]
x	Molenbruch	[-]
x	Strecke	[m], [0,1m]
X	Messgröße	[-]
z	Ladungszahl	[-]

Griechische Symbole

α_1, β_1	Anpassungsparameter	[s]
---------------------	---------------------	-----

α_2, β_2	Anpassungsparameter	[m ⁴ ,m]
α	Exponent	[-]
β	Exponent	[-]
δ	Schichtdicke	[m]
δ	Hydrodynamische Filmdicke	[0,1m]
ε	Porosität	[-]
γ	Aktivitätskoeffizient	[-]
γ	Abkürzung	[s]
λ	Leitfähigkeit	[μ S/cm], [10^{-1} mS/cm]
λ	Größenverteilungsfaktor	[-]
λ_E	Leitfähigkeit	[10^{-1} mS/cm]
μ	Chemisches Potential	[kJ/kmol]
μ	Koeffizient	[-]
μ_A	Verblockungskoeffizient	[g ⁻¹]
p	Osmotischer Druck	[bar]
ρ	Dichte	[kg/m ³], [g/l]
σ	Übersättigung	[-]
φ	Inneres Potential	[V]
Φ	Ausbeute	[-]

Indices tiefgestellt

ad	Adsorption
aus	ausgefallen
b	Primäre Keimbildung
D	Deckschicht
E	Eluat
El. K	Eluierter Kompost
ext	extern
F	Feed, Feststoff, Film
ges.	Gesamt
het	Heterogene Keimbildung
hom	Homogene Keimbildung
L	Gelöste Komponente
i	Komponente
Komp	Kompaktierung durch Adsorption
M	Membran
min	Minimum

N	Nanofiltration
K	Kompost
P	Permeat
prim	Primäre Keimbildung
R	Retentat
S	Salz
S	Solvens
S	Feste Komponente
S	Solid
sek	Sekundäre Keimbildung
U	Umkehrosmose
V	Verteilung
W	Wasser
0	Anfang

Indices hochgestellt

B	Bulk
D	Deckschicht
f	Feed
F	Film
M	Membran
R	Retentat
0	Standard
*	Sättigung

B Herleitung der Bilanz für die gelöste Komponente im Film

Vorraussetzung bei der Bilanzierung des Films ist, dass die Deckschicht noch nicht existiert. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da Konzentrationspolarisation nur am Anfang der Versuchs entscheidend ist und zu diesem Zeitpunkt die Deckschichtbildung noch nicht eingesetzt.

Demzufolge wird die Deckschichtdicke δ_D zu Null gesetzt. Damit befinden sich die Phasengrenzen an den Stellen $x = -\delta_F$ und $x = 0$:

Die Bilanz für die gelöste Komponente im Film mit der Konzentration $c = c_L$ lautet in allgemeiner Form:

$$u c' - D c'' = 0 \quad \text{für } 0 < x < -\delta_F \quad (B1)$$

Unter der Voraussetzung, dass der Konzentrationsverlauf an der Stelle $-\delta_F$ stetig ist, lautet die Randbedingung an der Stelle $-\delta_F$:

$$c(-\delta_F) = c_L \quad (B2)$$

An der Membran wird L durch heterogene Keimbildung auf der Membran verbraucht. Da die Membran für L nicht permeabel ist, lautet die Randbedingung an der Stelle 0 somit:

$$u c(0) - D c'(0) = k_{\text{het}} (c(0) - c_{\text{het}}^*)^+ \quad (B3)$$

Die Integration von Gleichung **B1** in den Grenzen $-\delta_F$ und x liefert für $c'(x)$:

$$c'(x) = c'(-\delta_F) e^{\frac{u}{D} x} \quad (B4)$$

Nochmalige Integration ergibt für $c(x)$:

$$c(x) = c_L + \frac{D}{u} c'(-\delta_F) \left(e^{\frac{u}{D} x} - 1 \right) \quad (B5)$$

Dabei ergibt sich der Term $c'(-\delta_F)$ wie folgt aus der Randbedingung **(B3)**.

1. Fall: $c(0) = c_{\text{het}}^*$:

An der Membranfläche wird keine Komponente L verbraucht. Gleichung **B3** reduziert sich zu:

$$u c(0) - D c'(0) = 0 \quad (\text{B6})$$

Einsetzen von Gleichung **B5** für $x = 0$ in Gleichung **B6** liefert:

$$u c_L + D c'(-\delta_F) \left(e^{\frac{u}{D} \delta_F} - 1 \right) - D c'(-\delta_F) e^{\frac{u}{D} \delta_F} = u c_L - D c'(-\delta_F) = 0, \quad (\text{B7})$$

und damit

$$c'(-\delta_F) = \frac{u}{D} c_L \quad (\text{B9})$$

Eingesetzt in Gleichung **B7** liefert dies die Konzentration an der Membran unter Berücksichtigung eines hydrodynamischen Films der Dicke δ_F :

$$c(0) = c_L e^{\frac{u}{D} \delta_F} \leq c_{\text{het}}^* \quad (\text{B10})$$

2. Fall: $c(0) > c_{\text{het}}^*$

An der Membran wird Komponente L durch heterogene Keimbildung verbraucht. Nach Gleichung **B5** mit $x = \delta_F$ folgt aus Gleichung **B3**:

$$u c_L - D c'(-\delta_F) = k_{\text{het}} (c(0) - c_{\text{het}}^*) \quad (\text{B11})$$

$$= k_{\text{het}} \left(c_L + \frac{D}{u} c'(-\delta_F) \left(e^{\frac{u}{D} \delta_F} - 1 \right) - c_{\text{het}}^* \right)$$

Nach Umformung erhält man:

$$D c'(-\delta_F) = \frac{u c_L + \frac{k_{\text{het}}}{u} (c_{\text{het}}^* - c_L)}{1 + \frac{k_{\text{het}}}{u} \left(e^{\frac{u}{D} \delta_F} - 1 \right)} \quad (\text{B12})$$

Damit gilt für den Stoffstrom in der hydrodynamischen Grenzschicht:

$$J^F(-\delta_F) = J^F(0) = u c_L - D c'(-\delta_F) = \frac{u k_{\text{het}} \left(c_L e^{\frac{u}{D} \delta_F} - c_{\text{het}}^* \right)}{u + k_{\text{het}} \left(e^{\frac{u}{D} \delta_F} - 1 \right)} \quad (B13)$$

C Lösung der quasistationären Bilanz für die suspendierten Partikel in der Deckschicht

Die stationäre Bilanz für die Spezies S in der Deckschicht lautet

$$\operatorname{div} J_s^D = -k_{\text{ad}} c_s. \quad (C1)$$

Einsetzen des Stoffstroms:

$$J_s^D = u c_s^D - D \partial_x c_s^D \quad (C2)$$

führt auf eine Differentialgleichung der Form

$$u c' - D c'' = -k c. \quad (C3)$$

Dabei lautet die Randbedingung an der Stelle $x = \delta_k$:

$$c(-\delta_k) = c_o \quad (C4)$$

Die Membran ist für feste Stoffe undurchlässig, so dass die Randbedingung an der Stelle $x = 0$ durch

$$u c(0) - D c'(0) = 0 \quad (C5)$$

gegeben ist.

Durch Umformung von Gleichung C3 erhält man eine homogene lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$c'' - \frac{u}{D} c' - \frac{k}{D} c = 0, \quad (C6)$$

die durch den allgemeinen Ansatz

$$c(x) = C e^{\omega x} \quad (C7)$$

zu lösen ist.

Setzt man die Ableitungen

$$c'(x) = \omega C e^{\omega x} \text{ und} \quad (C8)$$

$$c''(x) = \omega^2 C e^{\omega x} \quad (C9)$$

in die Differentialgleichung ein, so erhält man

$$C e^{\omega x} \left(\omega^2 - \frac{u}{D} \omega - \frac{k}{D} \right) = 0 \quad (C10)$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn das charakteristische Polynom ebenfalls den Wert Null besitzt. Das Lösen der quadratischen Gleichung

$$\omega^2 - \frac{u}{D} \omega - \frac{k}{D} = 0 \quad (C11)$$

liefert folgende Lösungen:

$$\omega_{1/2} = \frac{u}{2D} \pm \sqrt{\left(\frac{u}{2D} \right)^2 + \frac{k}{D}} \quad (C12)$$

Da ω_1 und ω_2 zwei verschiedene Nullstellen sind, lautet die Lösung

$$c(x) = C_1 e^{\omega_1 x} + C_2 e^{\omega_2 x} \quad (C13)$$

mit der Ableitung

$$c''(x) = C_1 \omega_1 e^{\omega_1 x} + C_2 \omega_2 e^{\omega_2 x}. \quad (C14)$$

Einsetzen der Lösung in die Randbedingungen liefert für den Stoffstrom an der Stelle $x = \delta_D$:

$$\begin{aligned} J_s^D &= u^D c_s^D(-\delta_D) - D_s^D \partial_x c_s^D(-\delta_D) \\ &\doteq \frac{k}{D} \delta_D \left(1 + \frac{u}{D} \delta_D \right). \end{aligned} \quad (C15)$$

D Abschätzung der Dicke des hydrodynamischen Films im Membranmodul

Die Dicke der hydrodynamischen Grenzschicht kann über die Kennzahlengleichung

$$Sh = 0,04 Re^{3/4} Sc^{1/3} \quad (D1)$$

abgeschätzt werden. Gleichung **D1** gilt für turbulente Strömung in Rohren und Kanälen. Nach [Rautenbach, 1996] beträgt die Reynoldszahl im Membrankissenmodul $Re = 1336$. Diese Reynoldszahl deutet auf laminare Strömungen hin. Allerdings wird zur Ausbildung einer laminaren Strömung eine Einlaufstrecke benötigt. In dem Kissenmodul wird der Retentatstrom nach sehr kurzen Flussstrecken um 180° umgelenkt, so dass der Strömungszustand näherungsweise als turbulent betrachtet werden kann.

Die Schmidt-Kennzahl ist definiert als der Quotient aus kinematischer Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (D2)$$

Mit der kinematischen Viskosität von Wasser von $\nu \approx 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ und dem Diffusionskoeffizienten für Calcium von $D \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ berechnet sich die Schmidt-Zahl zu $Sc = 10^3$. Damit liefert **Gleichung D1** die Sherwood-Zahl $Sh \approx 90$.

Die Dicke des hydrodynamischen Grenzfilm kann mit dem hydrodynamischen Durchmesser $d_h = 2 \cdot 10^{-3}$ [Rautenbach, 1996] über die Sherwoodzahl nach

$$Sh = \frac{d_h}{\delta} \quad (D3)$$

zu $\delta \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ berechnet werden.

E Literaturverzeichnis

Amathieu, L.; Boistelle, R.:

Crystallization Kinetics of Gypsum from Dense Suspension of Hemihydrate in Water, J. Crystal Growth **88** (1988) S. 183-192

Bobert, Mike:

Zur biologischen und weitergehenden Aufbereitung fetthaltigen Abwassers mittels Membranverfahren – Anwendung und Modellierung, Dissertation Universität Paderborn (1999)

Böttcher, J.; Puhlmann, M.; Springob, G.:

Variabilität der Sulfatsorption in einem Gley-Podsol aus Sand unter Kiefernforst, J. Plant Nutr. Soil Sci. **162** (1999) S. 113-121

Borden, J.; Gilron, J.; Hasson, D.:

Analysis of RO Flux Decline due to Membrane Surface Blockage, Desalination **66** (1987) S. 257-269

Brusilovsky, M.; Borden, J.; Hasson, D.:

Flux Decline due to Gypsum Precipitation on RO Membranes, Desalination **86** (1992) S. 187-222

Bundesgütegemeinschaft Kompost e. V.:

Methodenbuch zur Analyse von Kompost, Bundesgütegemeinschaft Kompost e. V. (1994)

CSM Separationssysteme für Flüssigkeiten GmbH & KG:

Dokumentation und Bedienungsanleitung zur Pilotanlage LONI DT 1,0, Bretten (1997)

Dow Chemical Company:

Combined Membrane and Sorption Process for Selektive Ion Removal, European Patent Application (1987) EP 253287

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.:

Wasserchemie für Ingenieure, R. Oldenburg Verlag München Wien (1993)

Fachlexikon ABC Chemie, 3. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun-Frankfurt/Main (1987)

Fa. Pall Rochem:

Firmenprospekt, Hamburg (2000)

Feigenwinter, A.; Wirz, P.:

Herstellung von pyrogenfreiem Wasser mit Ultrafiltration, Chem. Ing. Tech. **72** (2000) S. 1414-1415

Fountoukidis, E.; Maroulis, Z. B.; Marinos-Kouris, D.:

Modeling of Calcium Sulfate Fouling of Reverse Osmosis Membranes, Desalination **72** (1989) S. 293-318

Fountoukidis, E.; Maroulis, Z. B.; Marinos-Kouris, D.:

Crystallization of Calcium Sulfate Fouling on Reverse Osmosis Membranes, Desalination **79** (1990) S. 47-63

Fritsch, J.:

Untersuchungen der Aufbereitung von Abwässern aus Textilbleichereien mittels Nanofiltration, amk-preprints GVC Düsseldorf (1993) S. 53-64

Garside, J.:

Industrial Crystallization from Solution, Chem. Eng. Sci. **40** (1995)

Gilron, J.; Hasson, D.:

Analysis of laminar Flow Precipitation Fouling on Reverse Osmosis Membranes, Desalination **60** (1986) S. 9-24

Gnielinsky, V.; Mersmann, A.; Thurner F.:

Verdampfung, Kristallisation, Trocknung, Vieweg Braunschweig (1993)

Hamdona, S. K.; Nessin, R. B.; Hamza, S. M.:

Spontaneous Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate in the Presence of some Metal Ions, Desalination **94** (1993) S. 69-80

Hoffmann, A.:

Beitrag zur Aufbereitung von Elektrolytlösungen mittels Nanofiltration, Dissertation Universität Dortmund (1997)

Jakobs, D.:

Stofftransport durch Nanofiltrationsmembranen unter Berücksichtigung von Biofilmen, Dissertation Universität Paderborn (2001)

Kabasci, Stephan,

Zur Fällungskristallisation von Calcium- und Bariumcarbonat bei hohen Übersättigungen;
Dissertation Universität Dortmund (1997)

Kind, M. H.:

Über die Übersättigung während der Kornkristallisation aus Lösungen, Dissertation TU München
(1989)

Klepetsanis, P. G.; Koutsoukos, P. G.:

Spontaneous Precipitation of Calcium Sulfate at Conditions of Sustained Supersaturation, J. Colloid
Interface Sci. **143** (1991) S. 299-308

Liebeskind, M.:

Mikrobiologische Aspekte beim Einsatz der Membrantechnologie, Tagungsband 1. Aachener
Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen (1997)

Liu, S.-T.; Nancollas, G. H.:

The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Sulfate Dihydrate, J. Crystal Growth **6** (1988) S. 183-
192

Lonsdale, H. K.; Merten, U. ; Riley, R. L. :

Transport Properties of Cellulose Acetate Osmotic Membranes, J. Appl. Pol. Sci. **9** (1965) S. 1341-
1362

Maraqa, M.; Zhao, X.; Wallace, R. B. ; Voice, T. C. :

*Retardation Coefficients of Nonionic Organic Compounds Determined by Batch and Column
Techniques,* Soil Sci. Soc. Am. J. **62** (1998) S. 142-152

Matz, G.:

Kristallisation, 2. Auflage, Springer Berlin (1969)

McNulty, K. J.; Goldsmith, R. L.; Gollan, A. Z.:

Reverse Osmosis Field Test: Treatment of Watts Nickel Rinse Waters, U. S. NTIS-Rep. PB-266919
(1977)

Mersmann, A.; Bartosch, K.; Braun, B.; Eble, A.; Heyer, C.:

Möglichkeiten einer vorhersagbaren Abschätzung der Kristallisationskinetik, Chemie Ingenieur
Technik **72** (2000) S. 17-30

Mulder, M.:

Basic Principles of Membrane Technology, 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers Dordrecht (1997)

Mullin, J. W.; Janicic, S. J.:

Interpretation of Metastable Zone Width, Trans IchemE **57** (1979) S. 240-250

Mullin, J. W.:

Crystallization, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford (1993)

Nyvtl, J.; Rychly, R.; Gottfried, J.; Wurzelova, J.:

Metastable Zone-width of some Aqueous Solutions, J. Crystal Growth **6** (1970) S. 151-162

Nyvtl, J.; Karel, M.; Pisrik, S.:

Measurement of Supersaturation, Cryst. Res. Technol. **29** (1994) S. 409-415

Osmotics/Desalination:

Datenblatt zur Membran Desal 5 (1996)

<http://www.osmotics.com/produkts/produkts.htm>

Perov, A. G.:

Scale Formation Prognosis and Cleaning Procedure Schedules in Reverse Osmosis System Operation, Desalination **83** (1991) S. 77-118

Perry, R. H.:

Perry's chemical engineers' handbook, 6. Edition, McGraw-Hill New York (1984)

Peters, T. A.:

Reinigung von Deponiesickerwasser mit Umkehrosmose und Konzentrat-Verpressung, Wasser, Luft, Boden **5** (1998) S. 27-31

Philips:

Handbuch zum Leitfähigkeitsmessgerät für Laborzwecke PW9501/01

Rautenbach, R.:

Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer Verlag Berlin (1996)

Rosenwinkel, K.-H.; Wagner, J.; Nagy, J.:

Membranverfahren in der industriellen Abwasserbehandlung, Chem. Ing. Tech. **72** (2000) S. 433-440

Schäfer, K.; Lax, E;

Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 2. Teil, Bandteil b, Lösungsgleichgewichte I; Springer Verlag (1962)

Schögle, R.:

Stofftransport durch Membranen, Steinkopffverlag Darmstadt (1964)

Sparks, D. L.:

Environmental Soil Chemistry, Academic Press San Diego (1995)

Sparks, D. L.:

New frontiers in elucidating the kinetics and mechanisms of metal and oxyanion sorption at the soil mineral/water interface, J. Plant Nutr. Soil Sci. **163** (2000) S. 563-570

Staude, E.:

Membranen und Membranprozesse, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1992)

Thiemt, S:

Zur C- und N-Elimination fetthaltiger Abwässer im Membran-Bioreaktor, Diplomarbeit Universität Paderborn (1998)

Watson, B. M.; Hornburg, C. D.:

Low-energy Membrane Nanofiltration for Removal of Color, Organics and Hardness form Drinking Water Supplies, Desalination 72 (1989) S. 11-22

Welp, G.; Brümmer, W.:

Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition, J. Plant Nutr. Soil Sci. **162** (1999) S. 155-161

Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie GmbH :

Bio- und Restabfallbehandlung V: biologisch – mechanisch – thermisch, K. Wiemer, M. Kern (Hrsg.), Witzenhausen 2001

Zlokarnik, M.:

Rührtechnik: Theorie und Praxis, Springer Berlin (1999)