

Welche Struktur haben Silikate?

Silikat-Scaling auf Umkehrosmose-Membranen

**Wolfgang HATER; Christian zum KOLK; Claire DUPOIRON; Gerd BRAUN;
Małgorzata GRACZYK; Timo HARRER**

Untersuchung von Silikaten: Wie lässt sich das irreversible Scaling bei Membrananlagen verhindern?

Die Umkehr-Osmose ist bei weitem der effizienteste Entsalzungsprozess und spielt eine wichtige Rolle in der Aufbereitung von salzhaltigen Wässern. Jedoch treten bei hohen Silikat-Konzentrationen in vielen Membrananlagen große Probleme durch irreversibles Membran-Scaling auf. Da eine Reduzierung der Ausbeute in der Regel nicht wirtschaftlich ist, werden Antiscalants eingesetzt. Die Aufgabe des planenden Ingenieurs ist es, ein wirksames Antiscalant einzusetzen und die optimale Dosiermenge entsprechend der Wasserzusammensetzung zu finden.

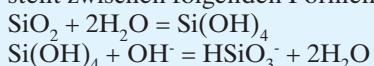
Dazu fehlen jedoch geeignete Testmethoden. Normalerweise wird nur die Silikat-Konzentration im Ausgangswasser betrachtet und daraus die maximale Aufkonzentrierung berechnet, so dass die Löslichkeitsgrenze für Silikat gerade nicht überschritten wird. Da die Konzentration der anderen Ionen, und dabei vor allem Calcium, nicht beachtet wird, ist diese Berechnungsmethode fehlerhaft und kann zu schwerwiegenden Problemen führen. In dieser Arbeit werden zunächst die Ergebnisse aus Laborversu-

chen zum Einfluss der Kationen auf das Verhalten von übersättigten Lösungen von Silikat in verschiedenen Testwässern vorgestellt und diskutiert.

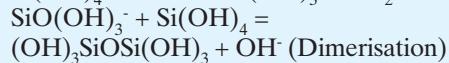
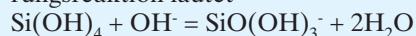
Nachdem die neu entwickelte Testmethode zur Bestimmung der Effektivität von Antiscalants beschrieben wurde, werden Ergebnisse aus Testserien zum Einfluss von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen und zur Reduzierung Silikat-Scaling durch den Einsatz von Antiscalants präsentiert. Aus diesen Ergebnissen wird auf das Verhalten von Silikaten bei der Aufkonzentrierung in Umkehrosmose-Anlagen geschlossen.

Formen von Silikaten in Wasser

Über die genaue Struktur von Silikaten in wässrigen Lösungen ist wenig bekannt. In der Literatur findet man nur Informationen über die allgemeine Chemie von Silikaten. In natürlichen Wässern kommen Silikate in verschiedenen Formen vor. Das Hauptgleichgewicht besteht zwischen folgenden Formen /1/:



Wird jedoch die Konzentration an Silikaten erhöht, neigt das gelöste Silikat zur Polymerisation, die einem ionischen Mechanismus folgt /2/:



Die Polymerisation kann mit großer Verzögerung eintreten. In dieser Zeit ist die monomere Lösung relativ stabil. Wenn jedoch die Polymerisation einmal begonnen hat, sinkt die Konzentration an Monomeren sehr schnell ab. Das liegt in der Tatsache begründet, dass das Monomer sehr viel schneller mit Dimeren und höheren Oligomeren reagiert als mit anderen Monomeren. Daher ist es sehr schwierig, die Polymerisation von Kieselsäure zu beobachten und eine Vorher sage über die entstehenden Moleküle und deren Konzentration zu treffen.

Zusätzlich führt die Kieselsäure-Polymerisation zur Bildung einer enormen Anzahl von Strukturen /3/:

Ringverbindungen verschiedener Größe, verknüpfte Polymerketten mit verschiedenen Molekularmassen und oligomeren Struktu

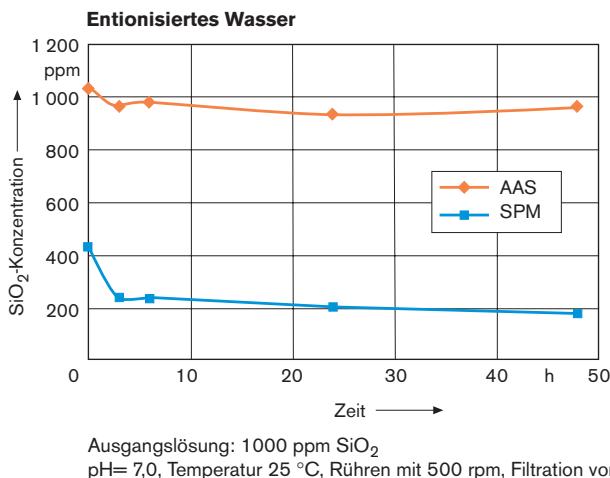


Bild 1

ANALYSE:

SiO₂-Konzentration im entionisierten Wasser

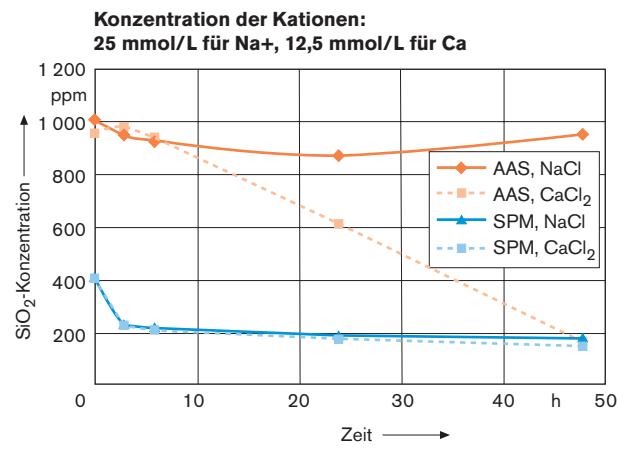
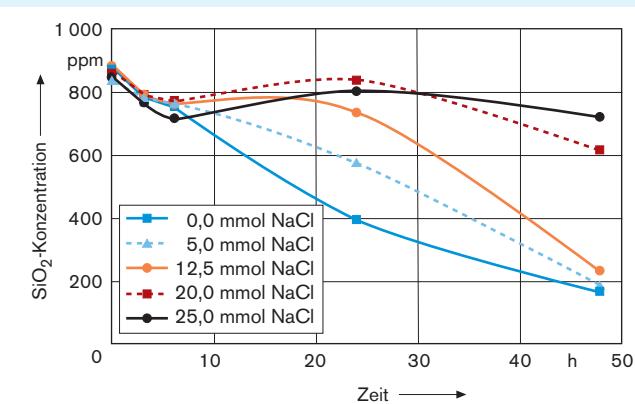


Bild 2



VERSUS ZEIT:
SiO₂-Konzentration und NaCl/CaCl₂ AAS

ren. Das resultierende Scaling-Produkt ist eine komplexe amorphe Mischung aus einer Vielzahl von Komponenten. Aus diesen Gründen ist es schwierig gezielt Antiscalingmittel für Kieselsäure einzusetzen, da es praktisch unmöglich ist genau zu wissen; welche Spezies vorliegen und wie sie reagieren. Diejenige Molekularmasse, bei der die Kieselsäure noch stabil in Lösung bleibt und derjenigen die zu Ausfällungen führt, ist ebenfalls noch nicht eindeutig bestimmbar. Da die chemische Struktur der Kieselsäure auch die geeignete Analysenmethode bestimmt, wurden die Proben für diese Arbeit nach drei verschiedenen Methoden analysiert:

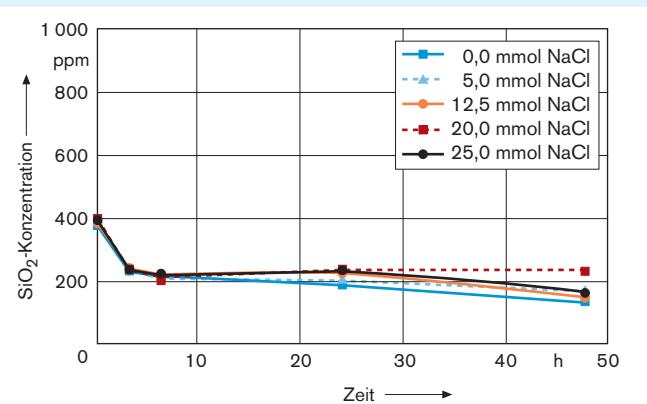
I SPM – Spektro-Photometrische Methode
Hach-Methode 8185 für den Apparat DR/2500. Diese Methode erlaubt es, die kleinen Einheiten zu bestimmen (monomere Kieselsäure). Das Analysenergebnis umfasst dabei nicht nur die Ortho-Kieselsäure, sondern auch einige kleinere Oligomere wie Dimere, Trimere usw. Die genaue Zahl der reaktiven Einheiten ist nicht bekannt.

I AAS – Atom-Absorptions-Spektrometrie/ICP – Induktiv Gekoppeltes Plasma
Diese zwei Methoden erlauben es, den Gesamtgehalt an Kieselsäure in der Lösung zu bestimmen, der sowohl die löslichen reaktiven Anteile als auch die großen polymeren Strukturen (polymere Kieselsäure) umfasst.

Die Bestimmung dieser beiden Kieselsäurespezies wurde an filtrierten Proben durchgeführt. Aus der Differenz der Konzentration des polymeren Silikats und der Silikat-Konzentration zu Versuchsbeginn kann die Menge an Ausfällung resp. Gel (filtrierbares Silikat) bestimmt werden.

Laborexperimente zum Einfluss der Kationen

Die Ursache der Schwierigkeiten bei der Inhibition von Scaling durch Kie-



VERSUS ZEIT:
SiO₂-Konzentration und NaCl/CaCl₂ SPM

selsäure liegt in der Veränderung ihrer chemischen Struktur. Der normale Ansatz um Scaling zu vermeiden ist eine Kombination von Inhibitoren und dispergierenden Polymeren /4/, die das Kristallwachstum verhindern. Dieser Ansatz versagt bei Kieselsäure, da Kieselsäure keine Kristalle bildet, sondern über den Weg der Polymerisation und der Gelbildung als amorpher Feststoffe ausfällt. Da außerdem die genaue Struktur der sich bildenden Feststoffe unbekannt ist, wird die Entwicklung eines geeigneten Inhibitors erschwert.

Als Konsequenz daraus ergibt sich, dass es zur Entwicklung eines geeigneten Kieselsäure-Inhibitors unbedingt erforderlich ist, das Verhalten der Kieselsäure und die Parameter, die die Polymerisation beeinflussen, besser zu verstehen. Aus Vorversuchen war bekannt, dass es eine gewisse Zeit dauert, bis sich aus einer übersättigten Kieselsäure-Lösung ein stabiles Gleichgewicht einstellt. Für die Laborversuche wurden die übersättigten Lösungen dadurch hergestellt, dass eine definierte Menge an Natrium-Silikat entionisiertem Wasser zugegeben wurde. Bei einer Umkehrosmose-Anlage wird die Übersättigung durch die Aufkonzentrierung und die Konzentrationspolarisation an der Membran erreicht.

Um quantitativ die Umwandlung der Kieselsäure zu untersuchen, wurden die Proben sowohl mittels AAS als auch mittels SPM analysiert. Bild 1 zeigt die Entwicklung der Kieselsäure-Konzentration in entionisiertem Wasser, und Bild 2 gibt die Ergebnisse wider, wenn CaCl₂ bzw. NaCl zugegeben wurde. Aus diesen Kurven ist die zeitliche Entwicklung der drei verschiedenen Kieselsäure-Spezies zu entnehmen.

Der große Unterschied zwischen den Ergebnissen, die mittels AAS und SPM sogar in entionisiertem Wasser erzielt wurden, ist offensichtlich. Mit AAS bleibt die Konzentration im Bereich um 900 ppm SiO₂, während dessen die Konzen-

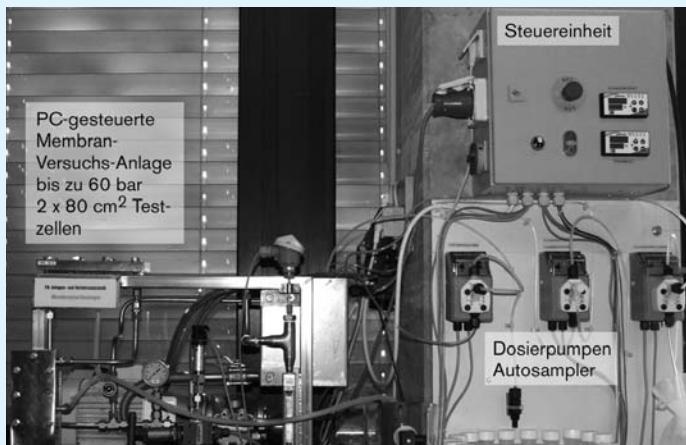
trationen, die mittels SPM gemessen wurden sich bei 200 ppm SiO₂ einstellen. Betrachtet man den Einfluss der Zeit, so kann man festhalten, dass der Gehalt an polymerer Kieselsäure mit Werten von 1.030 ppm (t = 0 h) und 960 ppm (t = 24 h) nahezu konstant bleibt. Im Gegensatz dazu nimmt die Konzentration an monomerer Kieselsäure von Startwerten von 430 ppm SiO₂ (t = 0 h) zu etwa 200 ppm SiO₂ (t = 48 h) sehr schnell ab. Der wesentliche Abbau ist nach ca. 6 Stunden erfolgt, und die Konzentration an monomerer Kieselsäure bleibt danach nahezu konstant.

Nach Neofotistou /4/ begünstigt die Gegenwart von Calcium- oder Magnesium-Ionen die Bildung von Kieselsäureablagerungen. Koo /5/ berichtete ebenfalls über den unterschiedlichen Einfluss von Ca²⁺ und Mg²⁺ auf die Polymerisation von Kieselsäure.

Bild 2 zeigt den Einfluss von Ca²⁺ und Na⁺. Die Zugabe von NaCl hat sowohl bezogen auf die AAS-Ergebnisse wie auch auf die SPM-Ergebnisse keinen signifikanten Einfluss auf das Verhalten der Kieselsäure im Vergleich zu den Ergebnissen mit entionisiertem Wasser. Im Fall der Zugabe von CaCl₂ jedoch sinkt nach 48 Stunden die Konzentration an Kieselsäure, die mit AAS gemessen wird auf den gleichen Wert ab, der mit SPM analysiert wird.

Die Tatsache, dass am Ende des Versuchs die gleiche Konzentration mit AAS und SPM gemessen wird, bedeutet, dass in Gegenwart von Ca²⁺-Ionen die Bildung von Silikat-Partikeln gefördert wird, die größer sind als 0,45 µm, der Feinheit des eingesetzten Filters. Es ist dann kein polymeres Silikat mehr in der Lösung, sondern nur noch Monomere und große filtrierbare Partikel.

Die Gegenwart von Ca²⁺ spielt also eine wichtige Rolle für die Größenentwicklung der Partikel. Diese analytischen Ergebnisse entsprechen auch der Beobachtung, dass bei Anwesenheit von Ca²⁺



TESTMETHODE: Membran-Versuchsanlage

Bild 5

nach ca. 24 Stunden ein Gel gebildet wird.

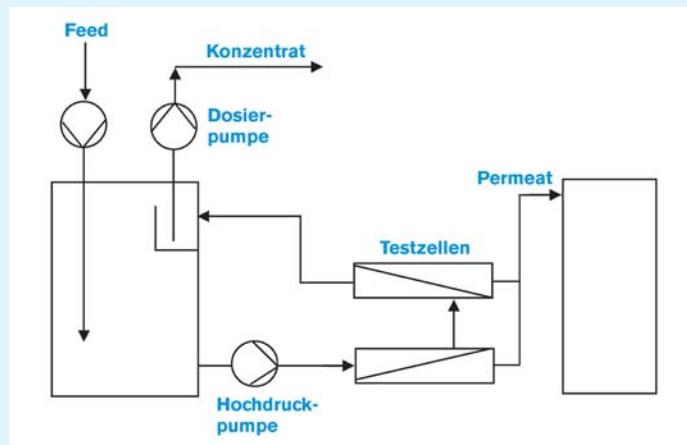
Iler /1 berichtet, dass bei pH 7 die Kieselsäurepartikel negativ geladen sind und sich gegenseitig abstoßen. Daher bilden die Partikel keine Kolloide, sondern wachsen ohne Aggregation. Wird jedoch Salz hinzugefügt, wird die abstoßende Ladung abgeschwächt, was die Aggregation und die Gelbildung fördert.

Die Bilder 3 und 4 zeigen detaillierter den Einfluss der Ca^{2+} -Konzentration auf die gemessene Kieselsäure-Konzentration als Funktion der Zeit. In diesen Experimenten wurden unterschiedliche Mengen an NaCl und CaCl_2 der Ausgangslösung von 1.000 ppm SiO_2 zugegeben. Die Gesamtmenge an zugegebenem Salz betrug stets 25 mmol/L, wobei das Verhältnis zwischen NaCl und CaCl_2 variiert wurde. Beispielsweise bedeutet in den folgenden Abbildungen 5 mmol/L NaCl eine CaCl_2 -Konzentration von 10 mmol/L bzw. 20 mmol/L NaCl eine von 2,5 mmol/L CaCl_2 .

Die Ergebnisse der AAS-Analysen im Zusammenhang mit den SPM-Analysen zeigen, dass je mehr Calcium die Lösung enthält, umso höher ist die Bildung von filterbaren Silikaten und umso geringer ist die Endkonzentration von polymeren Silikaten. Die jeweilige Endkonzentration wird ebenso mit zunehmendem Calciumgehalt schneller erreicht (Bild 3). Die Konzentration an Calcium hat demgegenüber keinen Einfluss auf die Endkonzentration an monomerer Kieselsäure (Bild 4).

Entwicklung der Testmethode

Um die Beobachtungen aus den Laborexperimenten an einer Umkehrosmose-Anlage zu untersuchen, wurde eine neue Testmethode entwickelt. Der Aufbau der Testanlage, wie er für diese Arbeit verwendet wurde sowie das zugehörige Fließbild zeigen die Bilder 5 und 6. Das zu un-



FLIESSSCHEMA: die Versuchsanlage

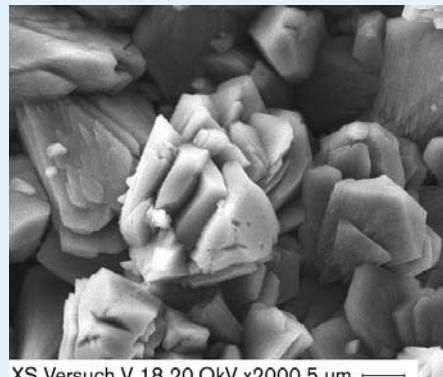
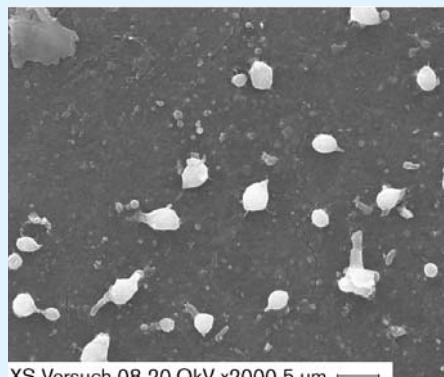
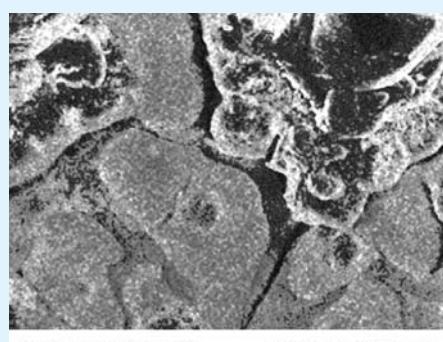
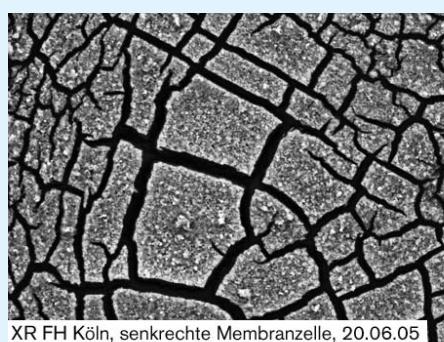
Bild 6

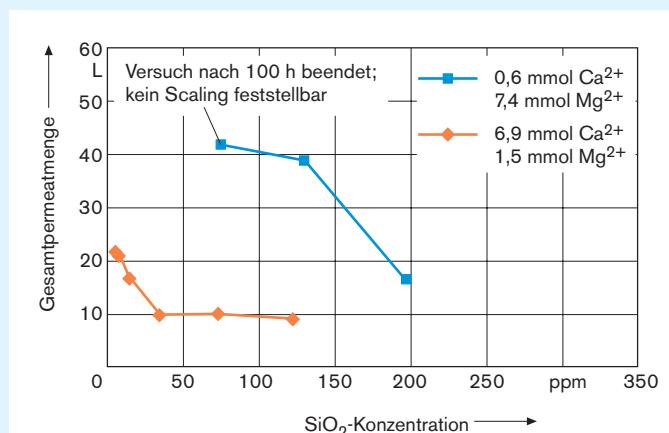
tersuchende Wasser wird in der Anlage durch zwei Testzellen mit jeweils 80 cm² Membranfläche bis zu einem definierten volumetrischen Faktor aufkonzentriert. Bis die gewünschte Aufkonzentrierung erreicht ist, wird eine zeitlich konstante Permeatmenge entnommen und das Konzentrat in den Vorratsbehälter zurückgeführt.

Sobald die angestrebte Aufkonzentrierung erreicht ist, wird die Anlage kontinuierlich bei dem erreichten Konzentrationsniveau weiterbetrieben, d. h. es wird weiter das Versuchswasser zugeführt und kontinuierlich sowohl eine konstante Permeatmenge als auch eine konstante Konzentrationsmenge in dem gewählten Verhältnis entnommen. Diese Betriebswei-

se entspricht der Standardbetriebsweise von Umkehrosmose-Anlagen.

Während des gesamten Versuches wird die Permeatmenge durch Anpassung des Druckes konstant gehalten, bis die Membran derart verblockt ist, dass ein Druck von 60 bar erreicht wird. In solchen Versuchen, bei denen es zu keiner messbaren Verblockung durch Membran-Scaling kommt, wird der Versuch nach einer bestimmten Versuchsdauer abgebrochen. Als Kriterium für das Scaling-Potenzial des Testwassers unter den jeweiligen Testbedingungen wird das gesamte erzeugte Permeatvolumen bis zu einem Druck von 60 bar genommen. Während des Versuchs werden sowohl die Betriebsparameter wie Druck und Tempe-

OHNE ANTICALANT:
Belag auf MembranMIT ANTICALANT:
nahezu belagsfreie MembranVERTEILUNG:
Ca und Si auf der MembranSCALING:
Silikat-Belag auf der Membran



SIO₂-KONZENTRATION IM KONZENTRAT: unterschiedlicher Einfluss von Ca^{2+} und Mg^{2+}

Bild 11

ratur als auch der pH-Wert und Leitfähigkeiten von Permeat und Konzentrat automatisch protokolliert.

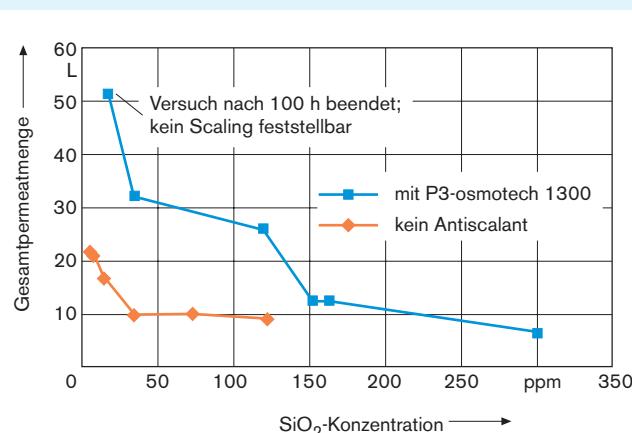
Ergebnisse der Testserien

Ausgewählte Membranen wurden nach den Versuchen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert. Im Falle eines Testwassers ohne Silikat ergab sich für Calciumcarbonat-übersättigte Wässer ein ausgeprägter Belag aus CaCO_3 , wenn kein Antiscalant eingesetzt wurde (Bild 7). Demgegenüber lässt sich durch ein Antiscalant die Abscheidung von CaCO_3 auf der Membran nahezu vollständig verhindern (Bild 8). Die wenigen gebildeten Strukturen weisen eine nicht-kristalline Morphologie aus. Im Fall von Calciumcarbonat-übersättigten Testwässern, die ebenfalls Silikat enthielten ergaben sich deutlich andere Belagsstrukturen (Bild 9). Hierfür wurde zudem die Verteilung der Elemente in der Scaling-Schicht auf der verblockten Membranoberfläche mittels EDX bestimmt. Bild 9 zeigt ein Beispiel der Verteilung der Elemente Ca und Si in einer solchen Schicht. Man erkennt

deutlich, dass diese Elemente die Scaling-Schicht in räumlich getrennten Strukturen aufbauen. In den Fällen, in denen das Testwasser kein Ca^{2+} jedoch hohe Konzentrationen an Kieselsäure enthält, wird das Scaling durch eine amorphe Kieselsäure-Schicht hervorgerufen (Bild 10).

In den Versuchen wurde neben der Dosierung von Antiscalant-Mitteln als weiterer Parameter der Langelier'sche Sättigungsindex (LSI) variiert. Die gesamt erzeugte Permeatmenge hängt von der Zusammensetzung des Testwassers und hier im Besonderen vom LSI, von der Konzentration an Kieselsäure und von der Dosierung des Antiscalantmittels ab. Mit steigender SiO_2 -Konzentration nimmt die gesamt erzeugte Permeatmenge ab.

Die Versuchsreihen, die mit einem städtischen Trinkwasser und mit zwei Modellwässern durchgeführt wurden, zeigen, dass Ca^{2+} -Ionen und Kieselsäure sich bei der Bildung von Scaling-Schichten gegenseitig beeinflussen. Die Standard-Testbedingungen in dieser Arbeit sind ein $\text{LSI} = 1,78$ (in den Testreihen mit



GROSSE WIRKUNG DES ANTICALANTS: SiO_2 -Konzentration im Konzentrat, 6,9 mmol/L Ca^{2+} /1,5 mmol/L Mg^{2+}

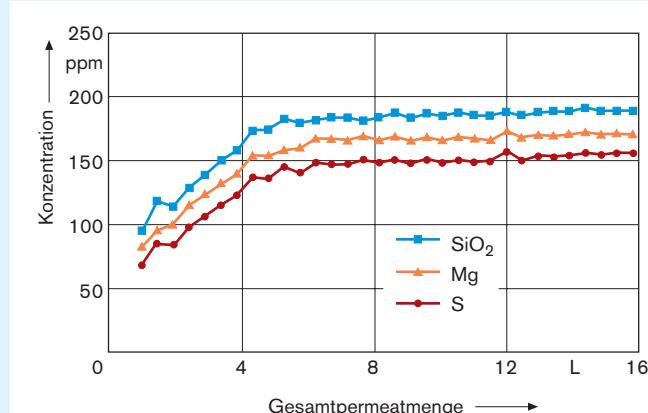
Bild 12

Ca^{2+}) und eine volumetrische Aufkonzentrierung von 3.

Bild 11 zeigt sehr klar den unterschiedlichen Einfluss von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen auf die Bildung von Scaling bei unterschiedlichen Konzentrationen von Kieselsäure im Testwasser. Bei Kieselsäure-Konzentrationen oberhalb von 35 ppm ist die gesamt erzeugte Permeatmenge geringer als die Hälfte derjenigen bei 10 ppm. In den Untersuchungsreihen, bei denen 90 % der Ca^{2+} -Ionen durch Mg^{2+} -Ionen ersetzt wurde, wurde kein Scaling beobachtet bis zu Kieselsäurekonzentrationen von 130 ppm. Der Versuch mit 76 ppm SiO_2 wurde nach 100 Stunden abgebrochen, da kein Scaling feststellbar war.

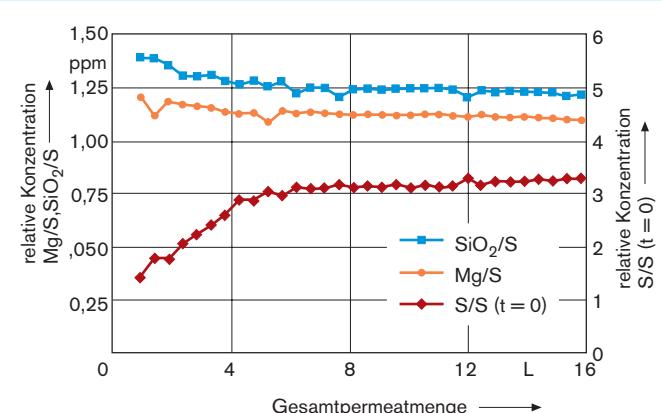
Bild 12 zeigt die große Wirkung des zugegebenen Antiscalants. In diesem Bild werden die Versuche mit P3-osmotech 1300 und ohne ein Antiscalant für ein Versuchswasser mit 2,3 mmol/L of Ca^{2+} und 0,5 mmol/L of Mg^{2+} ($\text{LSI} = 1,78$) verglichen.

Bei Kieselsäurekonzentrationen von 35 ppm ist die gesamt erzeugte Permeatmenge bei Dosierung mit dem gewähl-



SALZKONZENTRATION: im Konzentrat versus erzeugte Permeatmenge

Bild 13



RELATIVE SALZKONZENTRATION: versus erzeugte Permeatmenge

Bild 14

ten Antiscalant mehr als dreimal so groß als in dem Fall, in dem kein Antiscalant verwendet wurde. Sogar bei Kieselsäurekonzentrationen von 100 ppm im Testwasser beträgt der Faktor noch 2,5.

Der Versuch mit Antiscalant und Kieselsäurekonzentrationen von 17 ppm wurde nach 100 Stunden abgebrochen, da hier im Gegensatz zu dem Versuch mit der gleichen Ausgangskonzentration jedoch ohne Antiscalant keine Reduzierung im Permeatfluss zu beobachten war. Um näher zu verstehen, wie sich die ionale Wasserzusammensetzung verhält, wenn sich die Scaling-Schicht bildet, wurden vom Konzentrat stündlich Proben entnommen und mittels ICP analysiert. Bild 13 zeigt ein Beispiel für die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen für Mg, SiO₂ und S (vom Sulfat). Aufgetragen sind die jeweiligen Konzentrationen als Funktion der erzeugten Permeatmenge.

In dem Diagramm kann man deutlich die Aufkonzentrierungsphase und den folgenden Testzeitraum bei konstanter Aufkonzentrierung erkennen.

Schwefel dient als Indikator für den volumetrischen Aufkonzentrierungsfaktor). In Abbildung 14 ist das Verhältnis der jeweils aktuellen Schwefel-Konzentration zur Schwefelkonzentration zum Versuchsbeginn t = 0 dargestellt.

Die anderen Kurven zeigen die jeweils aktuellen Konzentrationen von Mg, resp. SiO₂ dividiert durch korrespondierende Konzentration des Schwefels. Diese Kurven zeigen, dass die relativen Konzentrationen, das heißt auf die Auf-

konzentrierung normierte Konzentrationen, von Mg und SiO₂ im Konzentrat kontinuierlich sinken. Da die Neigung der Kurven gering ist, ist die absolute Menge an gebildeter Scaling-Schicht ebenfalls sehr klein. Daraus wird ersichtlich, dass bereits eine sehr kleine Menge an verblockendem Feststoff ausreicht, um erhebliche Probleme durch eine amorphe Scaling-Schicht (vergl. Bild 10) hervorzurufen.

Schlussfolgerungen

Die Anwendung verschiedener Analysemethoden erlaubt es, zwischen drei verschiedene Spezies von Silikaten zu unterscheiden: monomere, polymere und filtrierbare Kieselsäure. Damit ergibt sich eine bessere Kenntnis des komplexen Verhaltens von Silikaten in wässrigen Lösungen.

Es konnte gezeigt werden, dass Ca²⁺- und Mg²⁺-Ionen einen großen Einfluss auf die Bildung von filtrierbarer Kieselsäure haben. Darüber hinaus beeinflussen sie ebenfalls sehr stark die Kinetik der Polymerisation.

REM-Analysen der verblockten Membranoberflächen aus der Testanlage zeigten, dass die Scaling-Schicht aus Kieselsäure einen amorphen Charakter aufweist, und sich dadurch signifikant von Scaling durch z. B. Calciumcarbonat unterscheidet.

Mit der neu entwickelten Testmethode konnte quantitativ das große Scaling-Potenzial von Kieselsäure gezeigt werden, da hier bereits sehr kleine Mengen ausreichen, um eine Membran zu ver-

blocken. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass durch Einsatz eines geeigneten Antiscalants der Betrieb einer Umkehrosmose bei deutlich höheren Aufkonzentrierungen respektive Ausbeuten möglich ist.

LITERATUR

- /1/ Iler, R. K.: *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. John Wiley & Sons, 1979, 866 p.
- /2/ Gill, J. S.: *Inhibition of Silica-Silicate Deposit in Industrial Waters. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, vol 74, p 101-106
- /3/ Neofotistou, E.; Demadis, K. D.: *Use of Antiscalants for Mitigation of Silica (SiO₂) Fouling and Deposition: Fundamentals and Applications in Desalination Systems*. Desalination, 2004, vol 167, p 257-272
- /4/ Demadis, K. D.; Neofotistou, E.; Mavredaki, E.; Tsiknakis, M.; Sarigiannidou, E.-M.: *Solving Water Treatment's Gordian Knots the Green Way*. Eurocorr 2005
- /5/ Koo, T.; Lee, Y.J.; Sheikholeslami, R.: *Silica Fouling and Cleaning of Reverse Osmosis Membranes*, Desalination 139, 43-56 (2001)

KONTAKT

Wolfgang HATER; Christian zum KOLK;
Claire DUPOIRON
 Henkel KGaA
 Niederheider Straße 40191 Düsseldorf

Gerd BRAUN; Małgorzata GRACZYK;
Timo HARRER
 Cologne University of Applied Sciences
 Betzdorfer Straße 2 · 50679 Köln