

---

**Abschlussbericht zum Forschungsprojekt DBU 20370:**

**Recycling von Spülwasser aus der  
Kationenaustauscherregeneration in der Brauerei**

**finanziert durch die  
Deutsche Bundesstiftung Umwelt  
in Osnabrück**

**Christoph Kunzmann  
Versuchs- und Lehranstalt f. Brauerei in Berlin (VLB)  
Seestr. 13  
13353 Berlin**

**Projektkennblatt**

der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>20370</b>	Referat	<b>23</b>	Fördersumme	<b>79.639,00 €</b>
<b>Antragstitel</b>	Entwicklung eines Verfahrens zur Aufbereitung und Kreislaufführung von Spülwasser aus der Kationenaustauscher-Regeneration am Beispiel einer mittelständischen Brauerei unter Einsatz einer halbtechnischen Membranversuchsanlage				
<b>Stichworte</b>	Abwasser, Recycling				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
-	<b>05.06.2003</b>	<b>15.04.2006</b>	<b>8</b>		
Zwischenberichte					
<b>Bewilligungsempfänger</b>	<b>EUWA H. H. Eumann GmbH</b> <b>Wasseraufbereitungsanlagen</b> Daimlerstraße 2-10  71116 Gärtringen			Tel	07034-275-0
				Fax	07034-27590
				Projektleitung:	Hanns-Heinz Eumann
				Bearbeiter:	Dietmar Poerstel
<b>Kooperationspartner</b>	<b>Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB)</b> <b>Forschungsinstitut für Wasser- und Abwassertechnologie (FIWAT)</b> Seestraße 13 13353 Berlin  Bearbeiter: Stefan Schildbach Christoph Kunzmann Klaus-Dieter Schemionek				

---

Inhaltsverzeichnis

<b>1. Anlass und Zielsetzung des Vorhabens .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Rahmenbedingungen.....</b>	<b>9</b>
2.1 Wasserverbrauch .....	9
2.2 Gesetzliche Grundlagen.....	10
<b>3. Ziel und Projektphasen.....</b>	<b>11</b>
<b>4. Ergebnisse.....</b>	<b>12</b>
4.1 Projektphase 1: Bilanzierung d. Ionenaustauscherregeneration in der Brauerei .....	12
4.2 Projektphase 2: Planung und Bau der Versuchsanlage.....	17
4.3 Projektphase 3: Inbetriebnahme der Versuchsanlage.....	20
4.4 Projektphase 4: Spülwasseraufbereitung unter verschiedenen Bedingungen .....	20
4.5 Projektphase 5: Optimierung der Pilotanlage.....	26
4.5.1 Leitfähigkeit als Steuerparameter.....	26
4.5.2 Betrachtung des Fluxverlauf.....	29
4.5.3 Betrachtung der Löslichkeitsprodukte .....	31
4.5.4 Osmotische Druckdifferenz .....	34
4.5.5 Betrachtung der Mengen.....	36
4.6 Projektphase 6 / 7: Langzeitversuche und Regeneration mit Recyclingwasser .....	39
<b>5. Fazit .....</b>	<b>41</b>
5.1 Einsparpotential an Frischwasser und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	41
5.2 Gesamtfazit und bisherige Veröffentlichungen.....	42
<b>6. Literatur.....</b>	<b>43</b>

---

## Abkürzungen

CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
GH	Gesamthärte
i. Allg.	im Allgemeinen
KH	Karbonathärte
LF	Leitfähigkeit
MF	Mikrofiltration
NF	Nanofiltration
PA	Permeatausbeute
RO	Umkehrosmose
SKH	Scheinbare Karbonathärte
TMP	transmembrane Druckdifferenz
UF	Ultrafiltration
VB	Verkaufsbier
WAC	schwachsaurer Kationenaustauscher

## **1. Anlass und Zielsetzung des Vorhabens**

Im Rahmen stetig steigender Frisch- und Abwasserkosten und dem damit verbundenen Zwang zu vermehrten Wassereinsparungen sind Wasserrecyclinganlagen verstärkt in das Interesse von Brauereien gerückt. Dabei hat sich in der Vergangenheit gezeigt, dass sich ein Recycling des gesamten Mischabwassers als technisch aufwändig und nach heutigen Gesichtspunkten unwirtschaftlich darstellt. Auf Grund dessen hat sich der Focus des Wasserrecyclings vermehrt auf Teilströme bestimmter Prozesswässer konzentriert. Der Vorteil dieser Teilströme liegt häufig in der einseitigen Belastung was häufig, aus technischer Sicht, eine einstufige Aufbereitung ermöglicht und sich somit aus wirtschaftlicher Sicht interessanter darstellt.

Ein weiterer entscheidender Ansatz des Wasserrecyclings stellt die Verfügbarkeit der entsprechenden Teilströme dar. Da jeder Teilstrom, auf Grund völlig unterschiedlicher Anforderungen an ein Membransystem, separat bzw. mit einer separaten Recyclinganlage aufbereitet werden muss, erklärt sich von selbst, dass für ein wirtschaftlich sinnvolles Wasserrecycling nur Teilströme in Frage kommen, die moderat und einseitig belastet und in hinreichend großen Mengen anfallen.

Ein nach diesen Gesichtspunkten interessanter Teilwasserstrom stellt das Regenerationsabwasser von schwachsauren Kationenaustauschern (WAC) dar. Die Aufbereitung von Wasser mit Ionenaustauschern, im einfachsten und weitverbreitesten Fall mit schwachsauren, zeichnet sich zwar durch einen moderaten Regenerationswasserverbrauch von etwa 3% des aufbereiteten Wassers und einer fast 100%-igen Ausnutzung der Regenerationschemikalien aus und stellt sich im Vergleich zu anderen Wasseraufbereitungsverfahren als relativ niedrigen Wasserverbrauch dar, doch ergibt sich absolut gesehen ein erheblicher Frischwasserverbrauch sowie Abwasseranfall an moderat belastetem Prozesswasser.

Im Rahmen dieses, von der DBU geförderten Forschungsprojekts, wurde ein Verfahren entwickelt, das mittels einer einstufigen Nanofiltrationsanlage das anfallende Regenerationswasser soweit aufbereitet, dass es dem schwachsauren Ionenaustauscher für eine erneute Regeneration zugeführt werden kann und somit den Wasserverbrauch einer Brauerei in wirtschaftlich relevantem Maße senkt.

Der Betriebszyklus der schwachsauren Kationenaustauscheranlage unterteilt sich i. A. in die folgenden Phasen:

**Tab. 1: Betriebsphasen.**

Phase	
1	Bereitschaft
2	Betrieb
3	Rückspülen
4	Regeneration mit HCl
5	Langsamwaschen
6	Schnellwaschen

Der eigentliche Regenerationsvorgang umfasst die Phasen 3 bis 6 und basiert auf einer Spülung mit Säure (HCl). Das Rückspülen zu Beginn der Regeneration (Phase 3) dient der Auflockerung des Harzbetts. In Phase 4 erfolgt das Einspülen des Regeneriermittels (HCl) in den Ionenaustauscher, das durch langsames Waschen in Phase 5 wieder entfernt wird. Zur vollständigen Ausspülung kommt es in Phase 6 (Schnellwaschen). Die bei der Regeneration anfallenden Spülwässer werden üblicherweise über das Abwasser entsorgt.

Abbildung 1 zeigt beispielhaft den Verlauf einer Regeneration. Die Fläche unter der Durchflusskurve stellt die anfallende Spülwassermenge dar. Die Phasen sind durch eine separate Kurve in das Diagramm eingezeichnet. Zu erkennen sind der unterschiedliche Durchfluss bei den verschiedenen Phasen und damit auch die unterschiedlichen Spülwassermengen. Insgesamt beträgt der Spülwasserbedarf typischerweise etwa 3 - 4% der zuvor beim Betrieb (Phase 2) behandelten Rohwassermenge.

Während der Regeneration werden die an das Ionenaustauscherharz angelagerten Härteionen – insbesondere die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen – durch die Wasserstoffkationen der Salzsäure freigesetzt, die ihrerseits an die Harzmatrix angelagert werden. Im Ausspülwasser findet sich daher vor allen Dingen als gelöstes Salz Calciumchlorid wieder. Einen typischen Verlauf dieses Ausspülvorganges in Abhängigkeit der Regenerationsphasen zeigt Abbildung 2.

Anhand von Abbildung 2 ist deutlich zu erkennen, dass die aus dem Ionenaustauscher auszutragenden Ionen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$  nicht gleichmäßig über den Regenerationsverlauf anfallen, sondern vielmehr ein stark ausgeprägtes Konzentrationsmaximum zum Zeitpunkt des Wechsels

von Phase 5 auf Phase 6 aufweisen. Da diese Ionen im Zuge einer Aufbereitung entfernt werden müssten, bietet es sich an, den am höchsten belasteten Teilstrom nicht zum Zweck eines Wiedereinsatzes aufzufangen, sondern weiterhin direkt über das Abwasser zu entsorgen. Der mengenmäßig überwiegende, schwach belastete Teil soll dagegen einer Aufbereitung zugeführt werden. Anhand von Vorversuchen (Bauer 2001) ist zu erwarten, dass etwa 75 % des anfallenden Spülwassers sinnvoll aufgefangen werden kann.

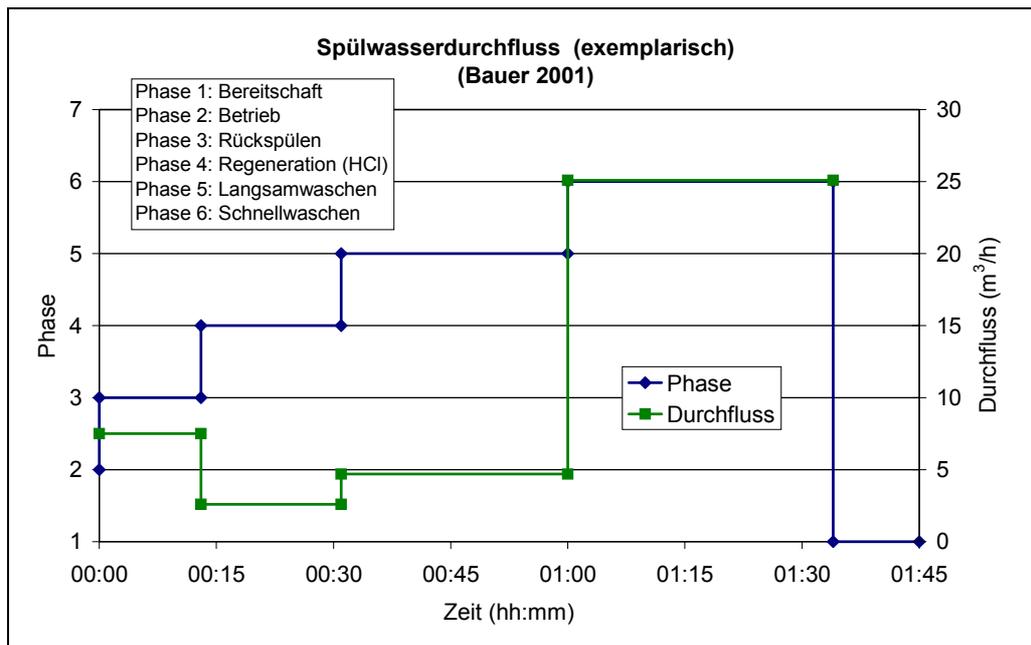


Abbildung 1: Regeneration schwachsaurer Kationenaustauscher (1).

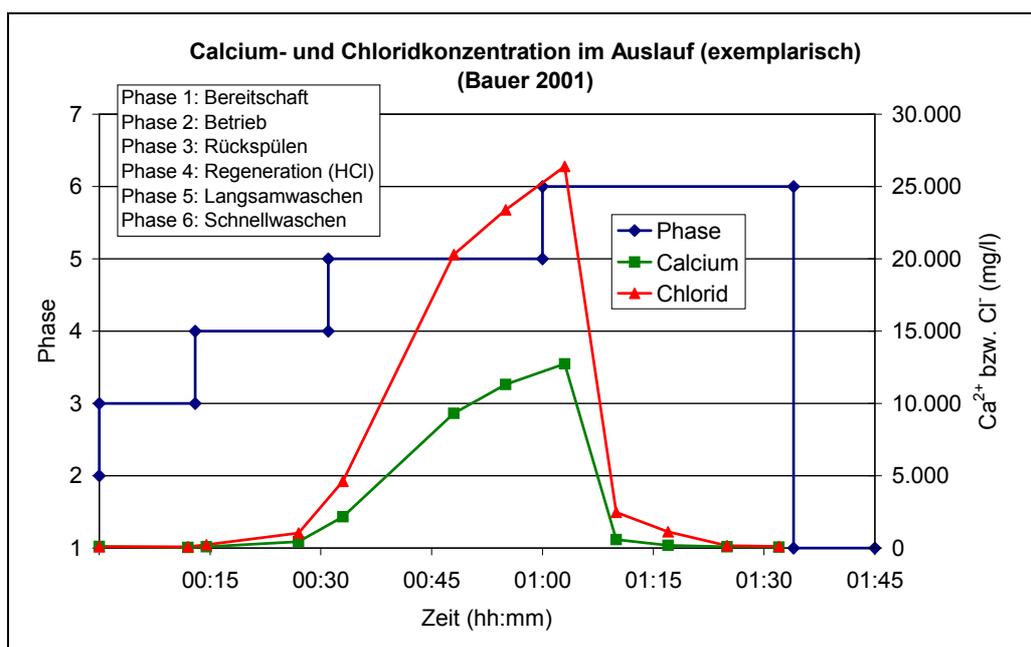


Abbildung 2: Regeneration schwachsaurer Kationenaustausche (1)r.

Zur Schaffung eines Wasserkreislaufs ist das Spülwasser soweit aufzubereiten, dass es bei einer folgenden Regeneration wieder eingesetzt werden kann. Die Aufbereitung muss daher vorrangig die eine Regeneration störenden Stoffe aus dem Wasser entfernen. Hierbei handelt es sich vor allen Dingen um die Härteionen (insbesondere  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen). Bei den Membranverfahren zeichnet sich die Nanofiltration durch einen selektiven Rückhalt mehrwertiger Ionen aus und kommt daher für eine solche Trennaufgabe in Frage. Gegenüber der prinzipiell ebenfalls geeigneten Umkehrosmose erlaubt sie eine höhere flächenbezogene Filtrationsleistung (Flux) bei geringerer Druckdifferenz, was wirtschaftlich von Vorteil ist.

Im Rahmen von Vorversuchen (Bauer 2001) konnte gezeigt werden, dass sich die Nanofiltration gut zur Abtrennung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen eignet. Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse eines Membranscreenings mit drei verschiedenen Nanofiltrationsmembranen und fünf verschiedenen stark belasteten Spülwasserfraktionen.

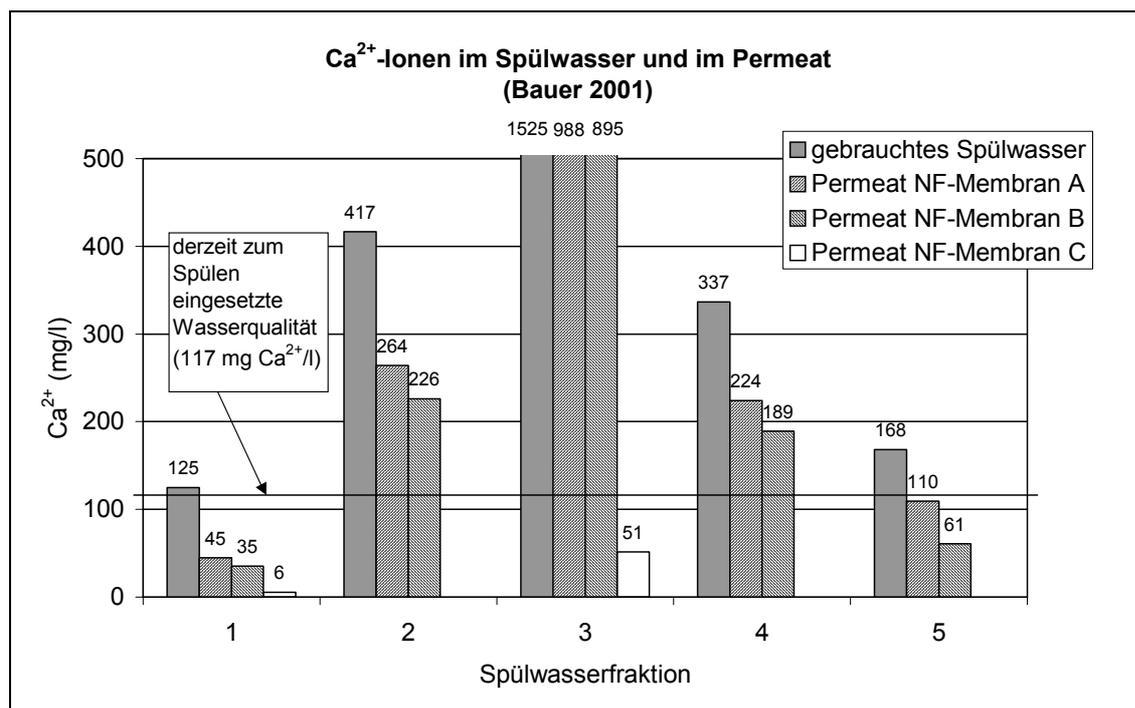


Abbildung 3: Ergebnisse Membranscreening (1).

Membran C zeigte auch bei der mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen hoch belasteten Spülwasserprobe 3 einen sehr guten Rückhalt mit einer entsprechend niedrigen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration im Permeat, die unterhalb der in den Vorversuchen als Anforderung definierten derzeitigen Spülwasserkonzentration von  $117 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{l}$  lag. Membran C zeichnete sich darüber hinaus im Laborversuch durch einen beständigen Flux aus.

Das Ziel dieses Vorhabens besteht nun darin, das Spülwasser aus der Ionenaustauscherregeneration einer Brauerei unter Weglassung der hochbelasteten Teilströme zu etwa 75 % aufzufangen und mit Hilfe einer in einer Brauerei vor Ort aufzubauenden Pilotanlage aufzubereiten. Zum Einsatz soll ein mit Membran C bestücktes großtechnisches Nanofiltrationsmodul kommen. Unter Berücksichtigung einer als realistisch einzustufenden Permeatausbeute von etwa 67 % sollte eine Wassermenge gewonnen werden können, die zu ca. 50 % den Spülwasserbedarf der folgenden Regeneration deckt. Das Projekt soll die technische und wirtschaftliche Umsetzbarkeit dieses Ansatzes ebenso klären wie die Auswirkungen auf die Regeneration (technologische Machbarkeit). Im Sinne einer wissenschaftlichen Begleituntersuchung wird die Grundlage für eine Ausnahmegenehmigung für den Einsatz eines solchen Recyclingwassers im Ionenaustauscher als Ersatz für Trinkwasser nach § 10 der gültigen Trinkwasserverordnung (TrinkwV) durch die zuständigen Behörden gelegt.

## **2. Rahmenbedingungen**

### **2.1 Wasserverbrauch**

Der Zwang zum Wassersparen in Brauereien ist nach wie vor ungebrochen. Detaillierte Untersuchungen in der Vergangenheit haben gezeigt, dass ein Gesamtwasserverbrauch von 371 l/hl VB als Stand der Technik zu bezeichnen ist. Ein solcher Wasserverbrauch setzt einen optimierten Verfahrensablauf sowie optimierte Anlagen voraus. Ein weiteres Absenken dieses Wasserverbrauches ist nur noch in geringerem Maße möglich und zwar durch eine einfache Wiederverwendung. Hier kann zum einen gebrauchtes Wasser an anderer Stelle oder im gleichen Prozess mit verminderter Qualität eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, einzelne Teilströme wieder aufzubereiten und dem Prozess wieder zuzuführen.

Dem Bereich der Wasseraufbereitung fällt mit 12 l/hl ein relativ geringer Anteil am Gesamtverbrauch zu. Doch betrachtet man die absoluten Verbräuche ergibt sich besonders für Großbrauereien dennoch ein interessanter Ansatzpunkt um hier Wasser einzusparen. Der schwachsaure Kationenaustauscher hat einen Regenerationswasseranfall der bei ca. 3% - 4% des aufbereiteten Wassers liegt.

## 2.2 Gesetzliche Grundlagen

Generell definiert die TrinkwV 2001 in § 3 Nr. 1 b „Wasser für Lebensmittelbetriebe“ als „alles Wasser, ungeachtet seiner Herkunft und seines Aggregatzustandes, das in einem Lebensmittelbetrieb für die Herstellung, Behandlung, Konservierung oder zum Innverkehrbringen von Erzeugnissen oder Substanzen, die für den menschlichen Gebrauch bestimmt sind, sowie zur Reinigung von Gegenständen und Anlagen, die bestimmungsgemäß mit Lebensmitteln in Berührung kommen können, verwendet wird, soweit die Qualität des verwendeten Wassers die Genusstauglichkeit des Enderzeugnisses beeinträchtigen kann“. Die TrinkwV 2001 schließt jedoch nicht aus, dass in Lebensmittelbetrieben auch anderes Wasser außer Trinkwasser Anwendung finden kann: Grundsätzlich ist nach § 10 Absatz 1 die Verwendung von Wasser, das nicht alle Qualitätsanforderungen der Trinkwasserverordnung erfüllt, in Lebensmittelbetrieben genehmigungsfähig, wenn „sichergestellt ist, dass die ... hergestellten Lebensmittel ... nicht derart beeinträchtigt werden, dass ... eine Schädigung der menschlichen Gesundheit zu besorgen ist“ (2). Voraussetzung für eine derartige Ausnahmegenehmigung z.B. für ein Recyclingwasser ist ein angepasstes mikrobiologisches und chemisches Überwachungsprogramm, das die spezielle Herkunft dieses Wassers berücksichtigt. Damit wird sichergestellt, dass die Recyclingtechnik ein nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik eingerichtetes technisches Barrierensystem darstellt, das die Bodenpassage bei der Trinkwassergewinnung aus Grundwasser als natürliches Barrierensystem ersetzen kann (3).

Dabei besteht zwischen „aufwändigen“ und „weniger scharfen“ Recyclingverfahren in Bezug auf die Genehmigungsfähigkeit kein genereller Unterschied. Das heißt, ein Recyclingwasser mit „Trinkwasserqualität“ und ein Wasser „unterhalb der „Trinkwasserqualität“ (in Bezug auf chemisch-physikalische Parameter) haben grundsätzlich vergleichbare Voraussetzungen für die Erteilung einer Ausnahmegenehmigung. Im Falle der Hygiene gilt jedoch: bei jedem technisch aufbereiteten Recyclingwasser ist im Rahmen der Ausnahmegenehmigung nach § 10 TrinkwV 2001 mit verschärften mikrobiologischen Anforderungen zu rechnen, weil das hygienische Indikatorsystem der TrinkwV 2001 außerhalb der natürlichen Keimbarriere durch die Bodenpassage nicht anwendbar ist (4).

Ein weiterer wesentlicher Aspekt bei der rechtlichen Beurteilung von Prozesswasserrecycling ist die Definition der „Stelle der Einhaltung“ der Trinkwasserqualität nach § 8 TrinkwV 2001, Nr. 4: „bei Wasser, das in einem Lebensmittelbetrieb verwendet wird, an der Stelle der Verwendung des Wassers im Betrieb“. Diese Festlegung lässt gutachterliche

Interpretationen zu. Im Falle der Flaschenreinigungsmaschine kann als Stelle der Einhaltung der Eintritt von Frischwasser in die Maschine gelten. Demzufolge wären Recyclingverfahren innerhalb der Maschine unter Anwendung eines technischen Aufbereitungsschrittes als „örtlich begrenzte, interne Kreisläufe“ anzusehen, die vornehmlich nach lebensmittelrechtlichen Vorschriften wie die Lebensmittelhygieneverordnung und das HACCP-Konzept beurteilt werden müssten (3). Diese Betrachtung zeigt, dass die rechtliche Situation von Prozesswasserrecycling in den relevanten trinkwasser- und lebensmittelrechtlichen Vorschriften zurzeit (noch) nicht klar geregelt ist. Dennoch schließen die bestehenden rechtlichen Vorgaben Prozesswasserrecycling in Lebensmittelbetrieben bis hin zur Verwendung von Wasser unterhalb der Trinkwasserqualität – unter der Maßgabe einzuhaltender, angepasster Überwachungskonzepte – nicht aus.

### **3. Ziel und Projektphasen**

Zur Schaffung eines Wasserkreislaufs ist das Spülwasser soweit aufzubereiten, dass es bei einer folgenden Regeneration wieder eingesetzt werden kann. Die Aufbereitung muss daher vorrangig die eine Regeneration störenden Stoffe aus dem Wasser entfernen. Hierbei handelt es sich vor allen Dingen um die Härteionen (insbesondere  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen). Bei den Membranverfahren zeichnet sich die Nanofiltration durch einen selektiven Rückhalt mehrwertiger Ionen aus und kommt daher für eine solche Trennaufgabe in Frage. Gegenüber der prinzipiell ebenfalls geeigneten Umkehrosmose erlaubt sie eine höhere flächenbezogene Filtrationsleistung (Flux) bei geringerer Druckdifferenz, was wirtschaftlich von Vorteil ist.

Das Vorhaben gliedert sich in die folgenden Projektphasen:

**Projektphase 1: Bilanzierung der Ionenaustauscheranlage in der Brauerei**

**Projektphase 2: Planung und Bau der Nanofiltrationsversuchsanlage**

**Projektphase 3: Inbetriebnahme der Versuchsanlage vor Ort**

**Projektphase 4: Spülwasseraufbereitungsversuche unter verschiedenen Bedingungen**

**Projektphase 5: Optimierung der Versuchsanlage**

**Projektphase 6: Untersuchung des Langzeitverhaltens**

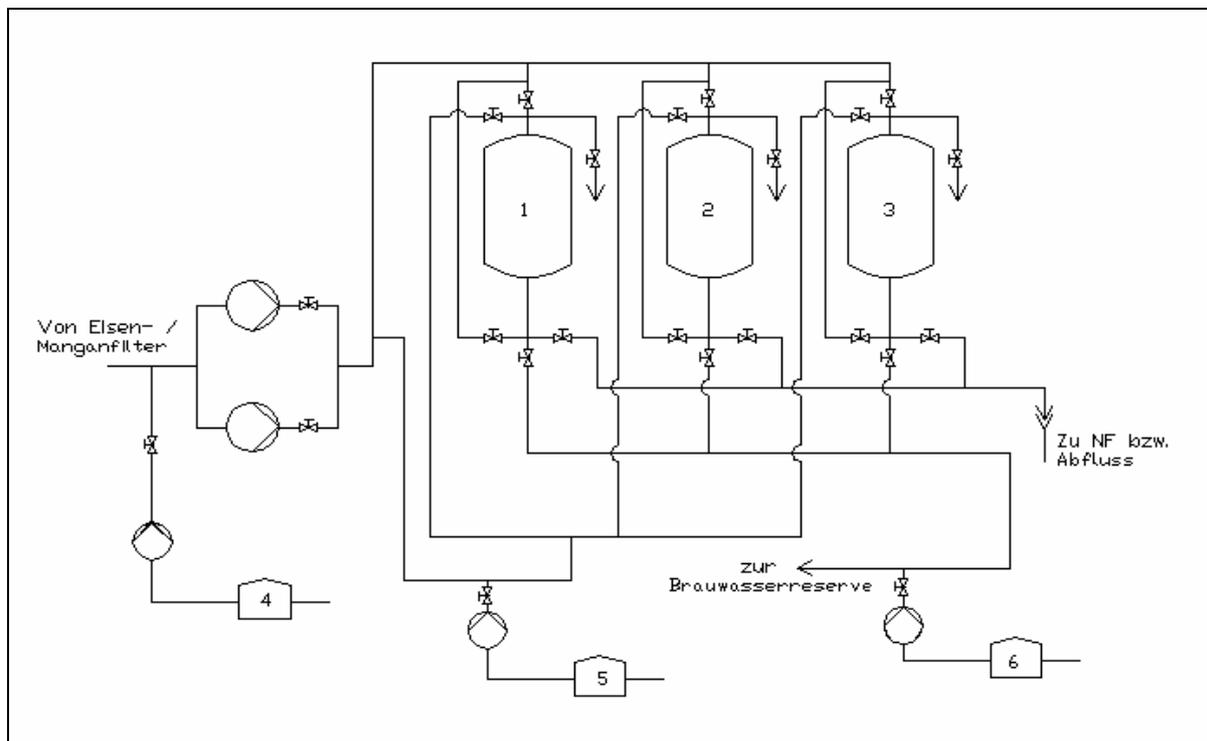
**Projektphase 7: Regeneration der Ionenaustauscheranlage mit Recyclingwasser**

**Projektphase 8: Auswertung und Bericht**

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Projektphase 1: Bilanzierung d. Ionenaustauscherregeneration in der Brauerei

Projektphase 1 beinhaltet die Bilanzierung des schwachsauren Kationenaustauschers (WAC) in der Brauerei. Abbildung 4 zeigt einen schematischen Überblick der Wasseraufbereitung der Brauerei. Tabelle 2 zeigt die jeweiligen Wasserqualitäten vor und nach der Aufbereitung bzw. Enthärtung mittels WAC.



**Abb. 4: Schema der Wasseraufbereitung, 1 – 3 schwachsauren Kationenaustauscher (WAC), 4 & 6 Vorlagebehälter zur Aufhängung, 5 Säurebehälter zur Regeneration.**

Tab. 2: Wasserqualitäten.

		Rohwasser nach Enteisenung/Entmanganung	Nach WAC vor Aufhärtung	Brauwasser
pH-Wert	[-]	7,3	4,9	5,7
Leitfähigkeit	[ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	483	157	232
Gesamthärte GH	[ $^{\circ}\text{dH}$ ]	16,4	2,3	6,3
Karbonathärte KH	[ $^{\circ}\text{dH}$ ]	15	0,44	3,2
Ca <sup>2+</sup>	[mg/l]	84,3	8,0	44,1
Ca-H	[ $^{\circ}\text{dH}$ ]	11,8	1,1	6,2
Mg <sup>2+</sup>	[mg/l]	20,1	5,1	0,6
Mg-H	[ $^{\circ}\text{dH}$ ]	4,6	1,2	0,1
Cl <sup>-</sup>	[mg/l]	16,6	39,6	42,6
SO <sub>4</sub>	[mg/l]	< 40	< 40	< 40
m-Wert	[mval/l]	5,37	0,16	1,15

Pro Ionenaustauscher werden pro Intervall jeweils 390 m<sup>3</sup> Wasser aufbereitet, ehe eine Regeneration durchgeführt wird. Pro Austauscher ergibt sich für die Regeneration ein theoretischer Säurebedarf von:

$$\text{Härte-differenz} = \left( 5,36 \frac{\text{mval}}{\text{l}} - 0,16 \frac{\text{mval}}{\text{l}} \right) \cdot 2,8 \frac{^{\circ}\text{dH} \cdot \text{l}}{\text{mval}} = 14,56^{\circ}\text{dH}$$

$$\text{Beladung} = 390 \text{m}^3 \cdot 14,56^{\circ}\text{dH} \cdot 0,357 \frac{\text{val}}{\text{m}^3 \cdot ^{\circ}\text{dH}} = 2027 \text{val}$$

$$\text{Bedarf HCl}_{30\%} = 2027 \text{val} \cdot 36,5 \frac{\text{g}}{\text{val}} \cdot \frac{1 \text{kg}}{1000 \text{g}} \cdot \frac{1}{0,3} = \frac{246 \text{kg}}{1,15 \frac{\text{kg}}{\text{l}}} = 214 \text{l}$$

Der tatsächliche Säureeintrag liegt bei 245 l. In der Regel wird mit einem Säureüberschuss von ca. 5 % regeneriert. Es wird daher empfohlen, den Säureeintrag zu reduzieren. Dies verdeutlicht nachfolgende Abbildung.

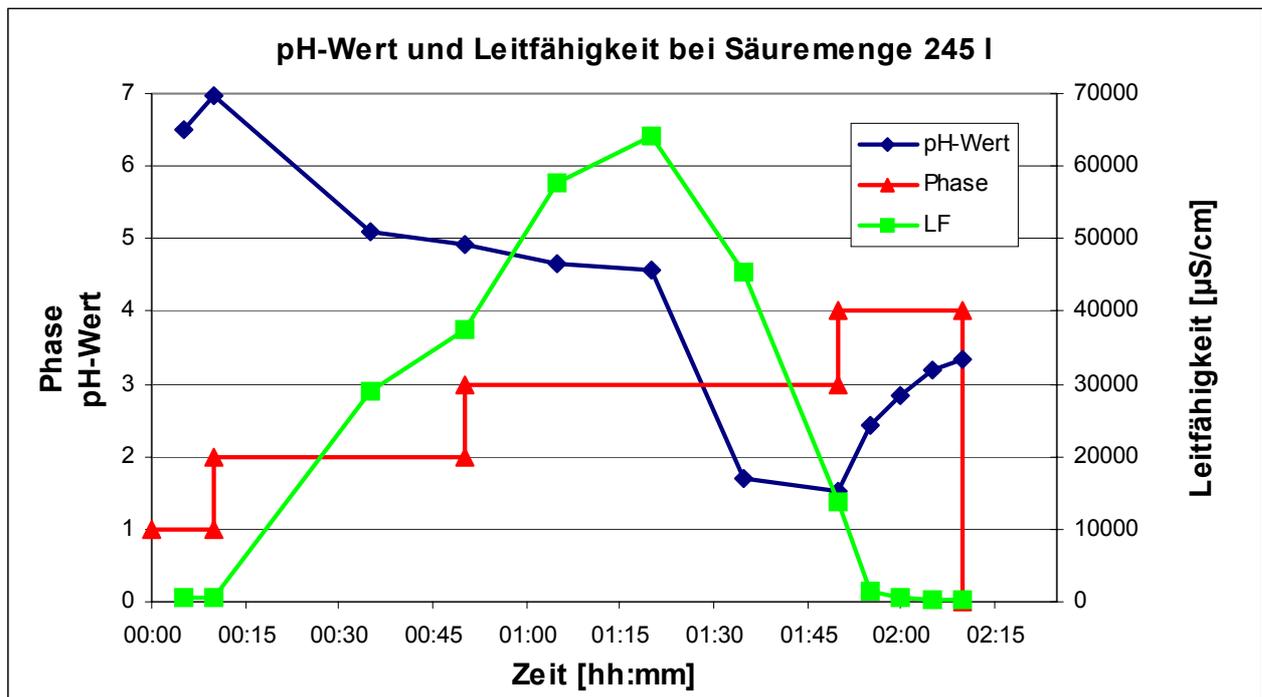


Abbildung 5: pH-Wert und LF im Verlauf der ursprünglichen Regeneration.

Aufgetragen ist der pH-Wert und die Leitfähigkeit über der Dauer einer Regeneration. Es zeigt sich ein deutlicher Abfall des pH-Wertes in der Langsamwaschphase (Phase 3) auf unter pH 2. Dies deutet auf einen zu hohen Säureeintrag hin. Üblicherweise sinkt der pH-Wert während der Regeneration eines schwachsauren Kationenaustauschers zu keiner Zeit auf unter pH 4. Die in diesem Fall unverbrauchte Säure wird letztlich wieder in der Langsamwaschphase ausgewaschen und bewirkt daher den starken Abfall des pH-Wertes. Ein solch hoher Säureüberschuss stellt neben einer Unwirtschaftlichkeit auch auf Grund des sauren pH-Wertes des Auswaschwassers ein Risiko für die Membran der Recyclinganlage dar. Daher war es notwendig den Säureeintrag zu reduzieren.

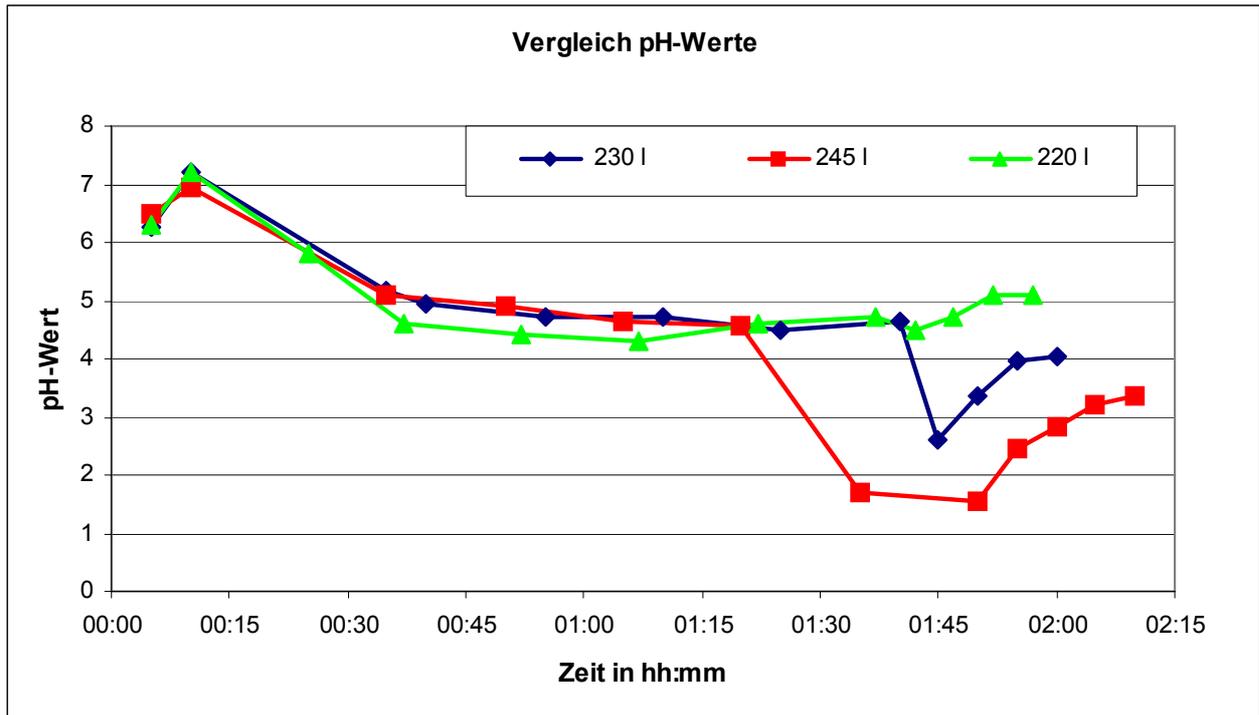


Abbildung 6: Verlauf des pH-Wertes bei Regenerationen mit unterschiedlichen Säuremengen.

Dargestellt ist der pH-Wert über den Regenerationsverlauf. Beim Eintrag von 245 l HCl zeigt sich der deutliche pH-Abfall auf unter pH 2. Eine Reduzierung des Säureeintrages auf 230 l verringerte zwar diesen pH-Abfall, doch wird auch noch unverbrauchte Säure ausgewaschen. Erst eine Reduzierung des Säureeintrages auf 220 l lässt auf einen vollständigen Verbrauch der eingesetzten HCl-Menge schließen. Um ein „Überfahren“ des Ionenaustauschers zu verhindern wurden gegen Ende der Aufbereitung Wasserproben gezogen und auf deren m-Wert untersucht. Es zeigte sich keine Erhöhung. Es wurde daher empfohlen, den Säureeintrag auf 220 l zu reduzieren. Dabei kommt neben einer Einsparung an HCl auch zu einem verminderten Wasserverbrauch.

Diagramm 7 zeigt den Verlauf der Calcium- und Chlorid-Konzentration während einer Regeneration mit einem optimierten Säureeintrag von 220 l HCl.

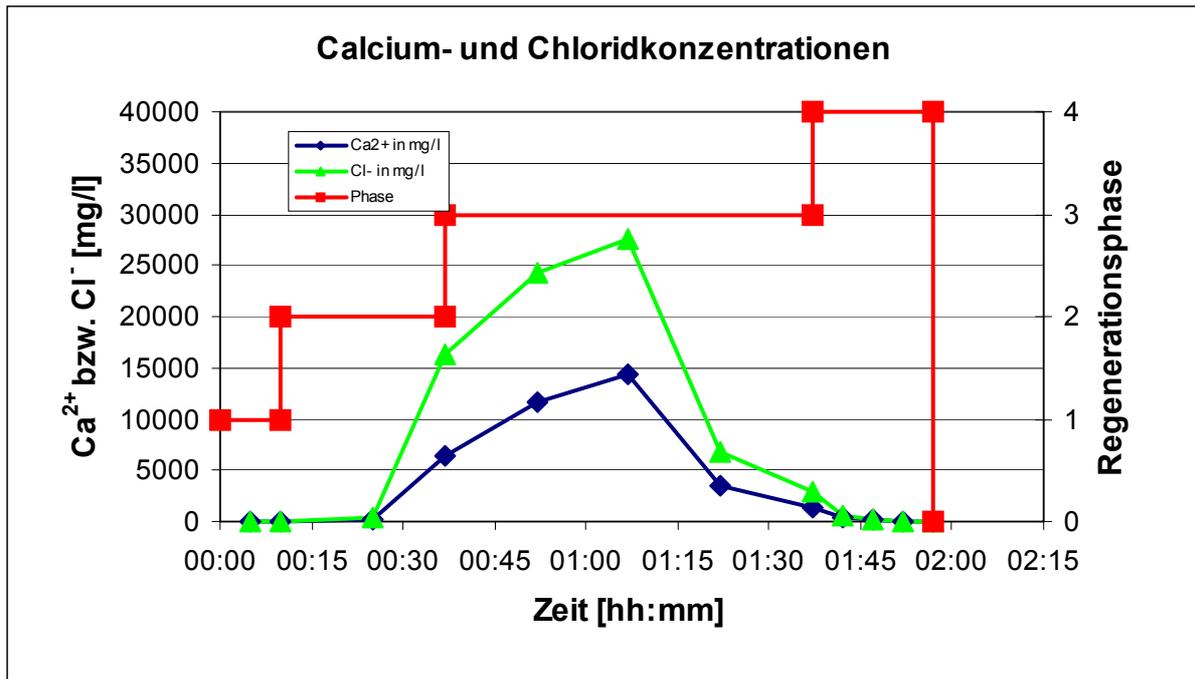


Abbildung 7: Calcium- und Chloridkonzentrationen bei einer Regeneration mit einem Säureeintrag von 220 l.

Es zeigt sich, dass die Calcium-Konzentration bereits zu Beginn der Schnellwaschphase deutlich abgesunken ist und ein Großteil des Calciums und Chlorid in der Langsamwaschphase ausgetragen wird. Nachfolgend Abbildung zeigt eine genauere Darstellung des Calcium-Verlaufs in der Schnellwaschphase.

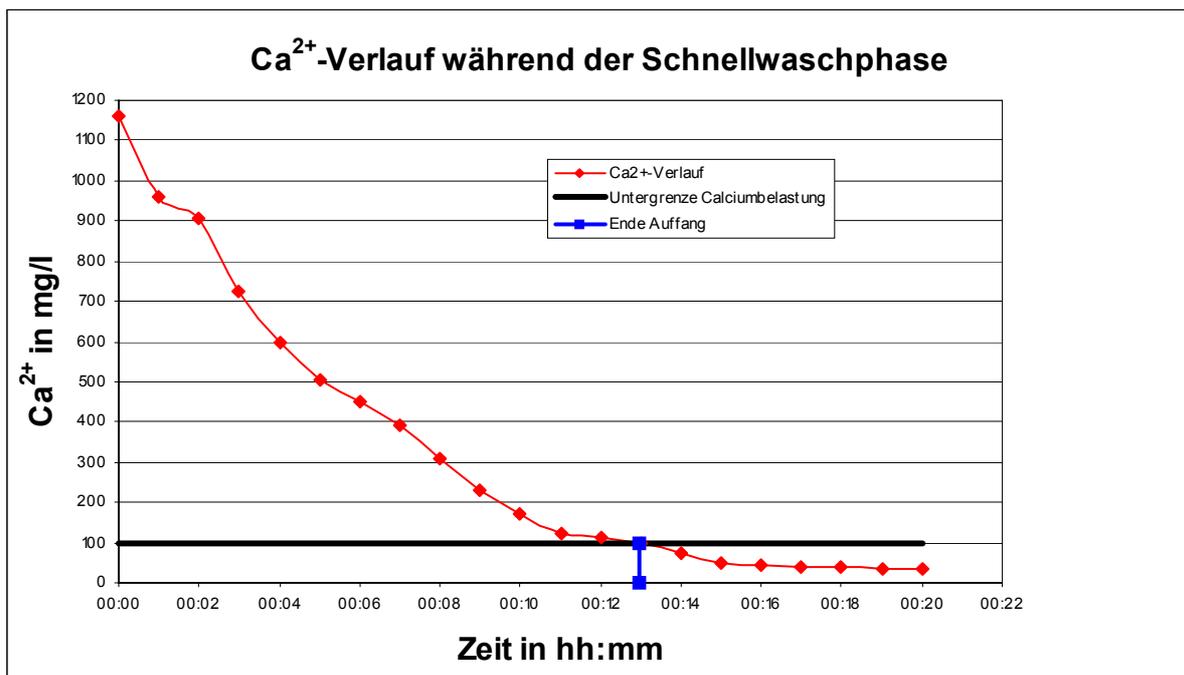


Abbildung 8: Calciumkonzentrationen während der Schnellwaschphase bei einer Regeneration mit 220 l HCl.

Bei dieser Aufnahme zeigte sich, dass nach 13 min der Schnellwaschphase eine Calcium-Konzentration von 100 mg/l unterschritten wird. Dieses Waschwasser besitzt dann bereits eine Qualität, die auf eine vollständige Auswaschung des Calciums hindeutet. Es wird daher vorgeschlagen, die Schnellwaschphase um 5 Minuten auf 15 Minuten zu verkürzen. Die Chloridkonzentration (hier nicht gesondert dargestellt) lag zu diesem Zeitpunkt bei 50 mg/l. Eine weitere Möglichkeit könnte das Stapeln dieses Wassers sein. Eine Aufbereitung mit der Recyclinganlage würde sich hier als überflüssig darstellen, da die Wasserqualität bereits annähernd Reinwasserqualität besitzt.

Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die möglichen Einsparpotentiale durch die Optimierung der Regenerationsphasen:

**Tabelle 3: Einsparpotentiale durch Optimierung**

	ursprüngliche Einstellung 245 l HCl	optimale Einstellung 220 l HCl
Phase	Verbrauch in m <sup>3</sup>	Verbrauch in m <sup>3</sup>
Rückspülen	2,5 m <sup>3</sup>	2,5 m <sup>3</sup>
Regenerieren	2,6 m <sup>3</sup>	1,7 m <sup>3</sup>
Langsamwaschen	3 m <sup>3</sup>	3 m <sup>3</sup>
Schnellwaschen	7,3 m <sup>3</sup>	5,5 m <sup>3</sup>
Summe	15,4 m <sup>3</sup>	12,7 m <sup>3</sup>

In der Regenerationsphase vermindert sich der Frischwassereinsatz von 2,6 m<sup>3</sup> auf 1,7 m<sup>3</sup>, da die Frischwasserdosierung bei der Anlage abhängig von der Säuremenge ist. In der Schnellwaschphase könnte die Spülung nach 15 min beendet werden, da die entsprechenden Calcium- und Chlorid-Werte bereits die des Frischwassers erreicht haben. Der Frischwassereintrag könnte in dieser Phase somit von 7,3 m<sup>3</sup> auf 5,5 m<sup>3</sup> reduziert werden. Da der Betrieb der Praxisanlage im weiteren Verlauf des Projektes mit 228 l HCl regeneriert wurde und sich daraus eine Gesamtwassermenge von 14,52 m<sup>3</sup> ergab, sind alle folgenden Berechnungen in diesem Bericht auf einen Wasserverbrauch pro Regeneration von 14,52 m<sup>3</sup> ausgelegt, was der tatsächlichen Menge, jedoch nicht der optimierten Menge entspricht.

#### **4.2 Projektphase 2: Planung und Bau der Versuchsanlage**

Basierend auf den Vorversuchen (Bauer 2001) sowie auf den Ergebnissen der Bilanzierung des WAC in der Brauerei war eine Versuchsanlage mit einer Ausbringung von ca. 0,5 m<sup>3</sup>/h Permeat

auszulegen und zu bauen.

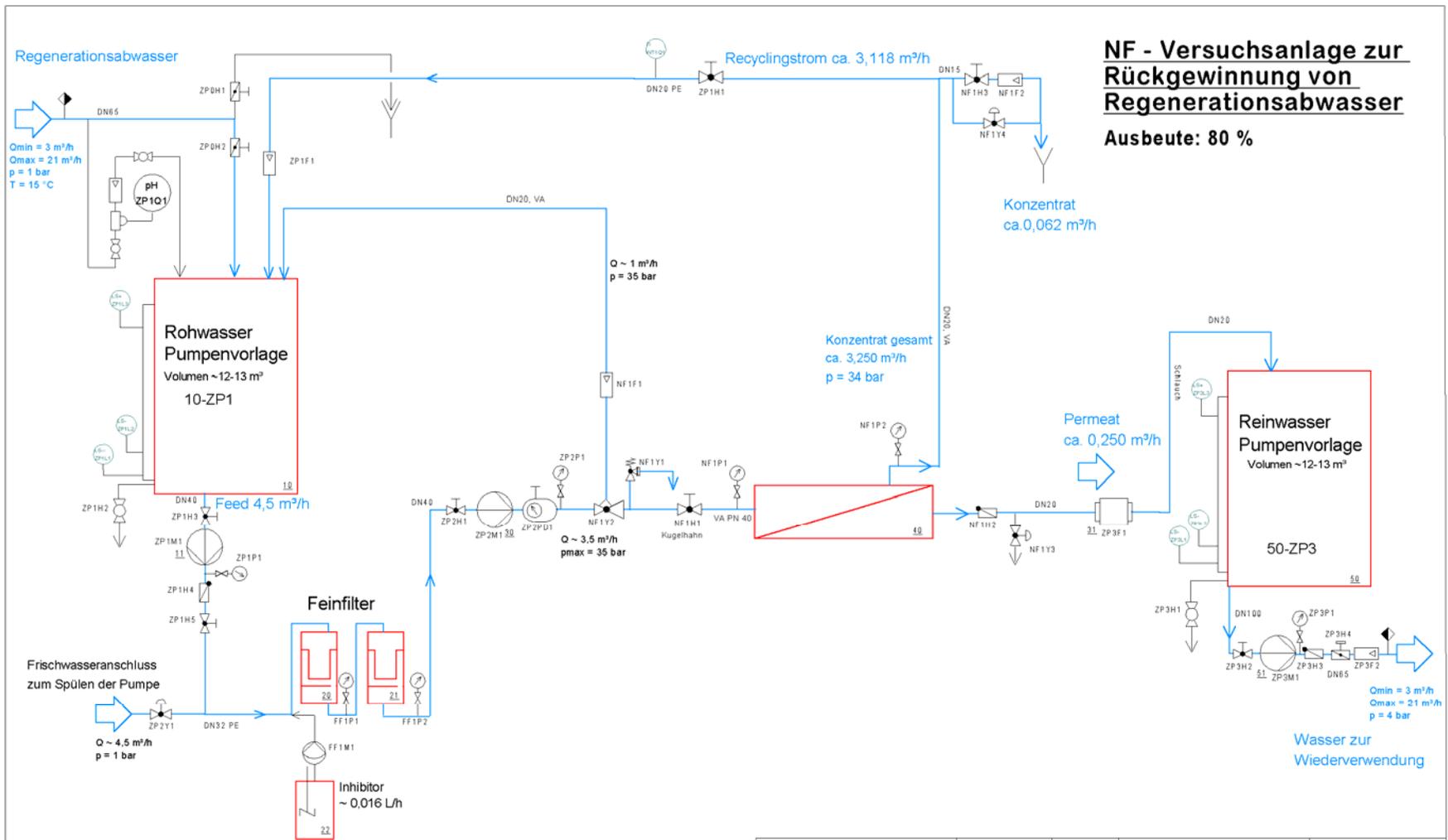
In den Vorversuchen wurden in der Laborversuchsanlage Drücke von bis zu 20 bar angewandt. Der hierbei in der Laborversuchsanlage mit der geeigneten Membran erzielbare Flux lag bei ca.  $1 \text{ l}/(\text{m}^2 \times \text{h} \times \text{bar})$ . In weitergehenden Versuchen konnte eine Membran ermittelt werden, die bei etwas schlechterer, aber noch ausreichender pH-Beständigkeit einen um Faktor 10 höheren Flux bei Modellwässern aufwies. Aus diesem Grund wurde für die Versuchsanlage diese neue Membran ausgewählt.

Bei der Membran handelte es sich um ein 4-Zoll-Spiralwickelmodul mit einer Membranfläche von  $4,8 \text{ m}^2$ . Um den gesamten Druckbereich der Membran abdecken zu können, musste die Anlage bis auf einen Betriebsdruck von maximal 35 bar ausgelegt werden. Dazu kam, dass die hohe Chloridkonzentration im Wasser die Verwendung von Edelstahl nicht zuließ. Hieraus ergaben sich einige Schwierigkeiten hinsichtlich der Materialauswahl. Es wurde aber schließlich ein bis 70 bar beständiges 4-Zoll-GfK-Druckrohr gefunden. Eine mehrstufige Kolbenpumpe mit einer Leistung von  $3,5 \text{ m}^3/\text{h} \times 35 \text{ bar}$  wurde ausgewählt. Die Regelung des Durchflusses erfolgte über einen Bypass. Insgesamt gesehen gab es noch einige Schwierigkeiten hinsichtlich der durch die Kolbenpumpe verursachten Druckstöße, die zum Teil erst durch spätere Umbauten beseitigt werden konnten. Abb. 9 zeigt die Versuchsanlage, Abb. 10 zeigt ein Fließbild der Recyclinganlage.



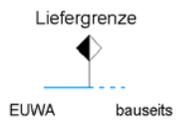
**Abb. 9: Versuchsanlage während des Aufbaus.**

# Fließschema der Pilotanlage



**NF - Versuchsanlage zur Rückgewinnung von Regenerationsabwasser**  
**Ausbeute: 80 %**

Betriebsdaten H-Austauscher:  
 Rückspülen : 16,5 m³/h, 10 min.  
 Regeneration : 3,56 m³/h, 5% HCl, 30 min.  
 Langsamwaschen : 3 m³/h, 60 min.  
 Schnellwaschen : 21 m³/h, 10 min.



Diese Zeichnung ist geistiges Eigentum der Firma EUWA H.H. Eumann GmbH. Alle Rechte aus Schutzvermerk DIN 34-1-D vorbehalten.		2530FD05PÖ	
	<i>Datum</i>	<i>Name</i>	<b>Fließbild</b>
	Bearb. 20.05.2004	W.Engelmann	
	geän. 20.10.2004	D. Pörstel	
	<i>Norm</i>		
EUWA H.H. Eumann GmbH Water Treatment Plants 71116 Gärtringen Germany		Krostitzer Bauerei/ VLB Berlin	
Zust.	Änderung	Datum	Name Urspr.

### 4.3 Projektphase 3: Inbetriebnahme der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage wurde in einer Brauerei installiert und vor Beginn der Versuche wurde der Wasserwert aufgenommen.

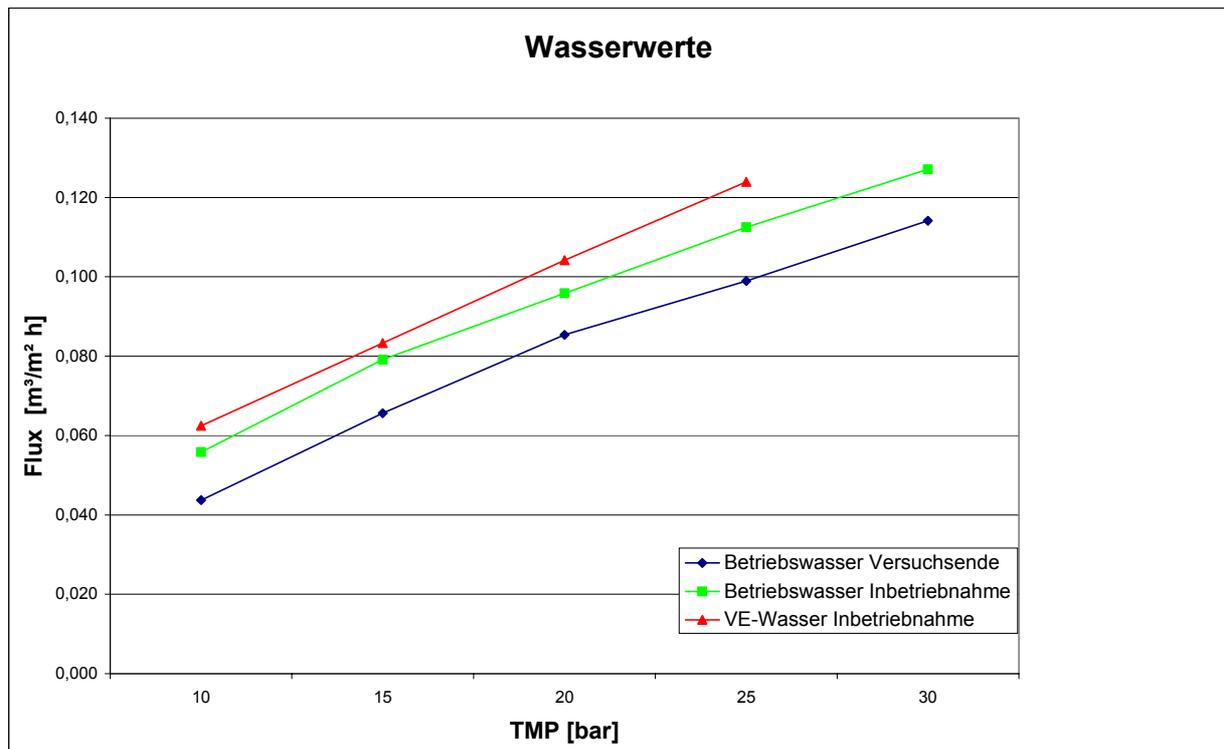


Abb. 10: Wasserwerte über der Projektdauer.

Es zeigte sich ein linearer Verlauf des Fluxes in Abhängigkeit des Transmembrandrucks, der nach den Reinigungen im Wesentlichen über die Dauer der Versuche gehalten werden konnte. Gereinigt wurde die Membran sowohl alkalisch (NaOH) als auch sauer (HCl). Über die gesamten Versuche wurde eine Permeatmenge von ca. 300 m³ filtriert, teilweise in Versuchen mit überhöhten Salzbelastungen, um an die Grenzen der Membran zu kommen.

### 4.4 Projektphase 4: Spülwasseraufbereitung unter verschiedenen Bedingungen

Nach Abschluss der Optimierung des schwachsauren Kationenaustauschers sowie der Installation und Inbetriebnahme der Recyclinganlage wurden erste Nanofiltrationsversuche durchgeführt, mit deren Hilfe weitere Wassereinsparungen erzielt werden sollten. Hier galt es zuerst mindest Permeatqualitäten festzulegen, die ein Permeat bedarf, um einer erneuten Regeneration im WAC-System zugeführt zu werden.

**Tab. 4: Richtwerte für die Permeatqualität in der Brauerei der Pilotierungsversuche.**

Parameter	Einsatz in IT Reg.
pH	keine Begrenzung
Ca <sup>2+</sup>	< 100 mg/l
Cl <sup>-</sup>	keine Begrenzung
Mikrobiologie	lt. TrinkwV 2001, keine Bierschädlinge

Eine Calciumkonzentration von 100 mg/l ist gegenüber den Austragskonzentrationen bei der Regeneration gering und entspricht in etwa der Brunnenwasserqualität der Brauerei, in der die Pilotierungsversuche durchgeführt wurden. Für den Wiedereinsatz zur WAC – Regeneration ist keine Chloridbegrenzung nötig, da der Hauptteil an Chlorid über die Salzsäure eingetragen wird. Die relativ geringe Menge an Chlorid des Permeats hat keinen störenden Einfluss. Sollte das aufbereitete Wasser jedoch für andere Anwendungszwecke verwendet werden, muss die Chloridkonzentration aus Korrosionsschutzgründen begrenzt werden. Die Anforderungen an die Permeatqualität müssen je nach Ausgangswasserqualität für jeden Betrieb individuell festgesetzt werden. Zudem bedarf es eines einwandfreien mikrobiologischen Zustandes des Wassers, um einer Verkeimung der Austauschharze vorzubeugen.

Die ersten Filtrationsversuche wurden im Kreislauf gefahren. Bei Kreislaufversuch wurden alle Teilströme (Permeat und Retentat) wieder in den Rohwasserbehälter zurückgeführt, so dass das Rohwasser immer die gleiche Konzentration an Calcium und Chlorid hat. Die Versuche dienen dazu herauszufinden bei welcher Ca<sup>2+</sup> - Belastung und bei welchem Transmembrandruck sich die Nanofiltration am effektivsten darstellt, so dass die geforderte Permeatqualität erreicht werden kann. Dazu wurden jeweils Versuche mit schwach belastetem (ca. 300 mg/l Ca<sup>2+</sup>), mittel belastetem (ca. 1000 mg/l Ca<sup>2+</sup>) und hoch belastetem Wasser (ca. 7000 mg/l Ca<sup>2+</sup>) bei fünf verschiedenen TMP durchgeführt. Eine Konzentrationsbegrenzung nach unten müsste nicht unbedingt erfolgen. Bei einer Belastung von < 100 mg/l soll allerdings nicht mehr aufbereitet werden. Nach oben muss die Ausgangsbelastung jedoch begrenzt werden, da die Permeatqualität bei einer zu hohen Feedkonzentration >100 mg/l erreicht. Bei einem theoretischen Rückhalt von 99 % erhält man, bei einer Feedkonzentration von 7000 mg/l Ca<sup>2+</sup>, im Permeat eine Konzentration von 70 mg/l Ca<sup>2+</sup>. Deshalb wurde für die Versuche mit hochbelastetem Wasser die Größenordnung 7000 mg/l gewählt. Als Transmembrandrücke wurden 10, 15, 20, 25 und 30

bar gewählt. Diese Drücke wurden gewählt, weil sie den gesamten Bereich zwischen noch ausreichend hohem Flux (bei TMP 10 bar) und maximaler Druckbeständigkeit der Membran sowie der Anlage widerspiegeln. Mit jedem TMP wurde jeweils 15 Minuten filtriert. Dabei wurde jeweils im Abstand von fünf Minuten der Permeatvolumenstrom aufgenommen, um zu überprüfen ob eine Veränderung des Flux stattfindet. Während der Filtration wurden Proben vom Permeat zur Calcium- und Chloridbestimmung genommen. Nachfolgende Tabelle zeigt die entsprechenden flächenbezogenen Durchflüsse.

**Tab. 5: flächenbezogene Durchflüsse bei Kreislaufversuchen.**

TMP	Flux			
	schwachbel.	mittelbel.	hochbel.	Durchschnitt
10 bar	56 l/m <sup>2</sup> h	50 l/m <sup>2</sup> h	21 l/m <sup>2</sup> h	42 l/m <sup>2</sup> h
15 bar	77 l/m <sup>2</sup> h	71 l/m <sup>2</sup> h	38 l/m <sup>2</sup> h	62 l/m <sup>2</sup> h
20 bar	94 l/m <sup>2</sup> h	88 l/m <sup>2</sup> h	56 l/m <sup>2</sup> h	79 l/m <sup>2</sup> h
25 bar	110 l/m <sup>2</sup> h	104 l/m <sup>2</sup> h	73 l/m <sup>2</sup> h	96 l/m <sup>2</sup> h
30 bar	125 l/m <sup>2</sup> h	119 l/m <sup>2</sup> h	88 l/m <sup>2</sup> h	111 l/m <sup>2</sup> h
Durchschnitt	92 l/m <sup>2</sup> h	86 l/m <sup>2</sup> h	55 l/m <sup>2</sup> h	

Es zeigte sich bei allen durchgeführten Versuchen ein konstanter Flux über die Versuchsdauer, der durchgängig als recht hoch zu bezeichnen ist. Eine mögliche Scalingproblematik konnte in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet werden. Um diese Problematik näher zu beleuchten müssen entsprechende Langzeitversuche gefahren werden. Nachfolgende Tabellen zeigen die entsprechenden Rückhalteraten an Calcium und Chlorid bei den entsprechenden Versuchen.

**Tab. 6: Rückhalteraten von Calcium an der Membran.**

TMP	Rückhalt - Ca <sup>2+</sup>		
	schwachbel.	mittelbel.	hochbel.
10 bar	94,9%	96,2%	93,1%
15 bar	96,2%	96,7%	95,2%
20 bar	96,2%	96,7%	96,7%
25 bar	96,2%	96,7%	97,1%
30 bar	96,2%	96,7%	97,1%

**Tab. 7: Rückhalteraten von Chlorid an der Membran.**

TMP	Rückhalt - Cl <sup>-</sup>		
	schwachbel.	mittelbel.	hochbel.
10 bar	94,0%	96,4%	93,6%
15 bar	95,4%	96,8%	95,7%
20 bar	95,6%	97,0%	96,5%
25 bar	95,6%	97,0%	96,8%
30 bar	95,4%	97,0%	96,9%

In den Praxisversuchen bestätigten sich die hohen Rückhalteraten der Laborversuche mit der Membran bezüglich Calcium und Chlorid. Es wurden bei allen TMPs und Feedqualitäten Rückhalteraten deutlich über 90 % nachgewiesen. Eine steigende Konzentration des Feeds zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Rückhalteraten, doch steigt entsprechend bei gleicher Rückhalterate und höherer Ausgangskonzentration im Feed die Belastung im Permeat deutlich an, so dass beispielsweise eine Rückhalterate von 96,9 % bei einer Ausgangsbelastung von 7000 mg/l Calcium zu einer Konzentration von über 200 mg/l Calcium im Permeat führt und somit nicht mehr der geforderten Qualität entspricht.

Mit Hilfe der vorangegangenen Kreislaufversuche wurde die Leistungsfähigkeit der gewählten Nanofiltrationsmembran in einem weiten Bereich untersucht. Durch die folgenden Aufkonzentrierungsversuche sollen Daten ermittelt werden, mit denen es möglich ist die Wassermenge zu berechnen, welche pro Regeneration maximal zurückgewonnen werden kann und den Betriebspunkt der Nanofiltrationsanlage bei einer großtechnischen Umsetzung zu bestimmen. Für diese Versuche kamen Wässer mit einer Ca<sup>2+</sup> - Belastung von 1000mg/l zum Einsatz.

Es wurden Aufkonzentrierungsversuche bei Transmembrandrücken von 20 bar und 25 bar durchgeführt. Diese Druckstufen wurden gewählt, da mit niedrigeren Drücken nur sehr geringe Permeatdurchflüsse und etwas schlechtere Rückhalte erzielbar waren. Die Calciumbelastung der Rohwässer lag bei 950 mg/l. Das Retentat wird zurück in den Vorlagebehälter geführt, das Permeat wird in den Frischwasserbehälter geleitet. Dadurch erfolgte eine Aufkonzentrierung des Feed. Auf diese Weise durchlief die Anlage eine Abfolge von Betriebspunkten. An dem Punkt, an dem die Permeatqualität gerade noch den Anforderungen entspricht, ist ein möglicher Betriebspunkt gefunden; charakterisiert durch die Permeatqualität und zugehöriger Retentatqualität.

In nachfolgenden 3 Diagrammen sind die Fluxverläufe bei verschiedenen TMP (20 und 25 bar) dargestellt, sowie die entsprechenden Calcium- und Chloridkonzentrationen in Abhängigkeit der Permeatausbeute dargestellt.

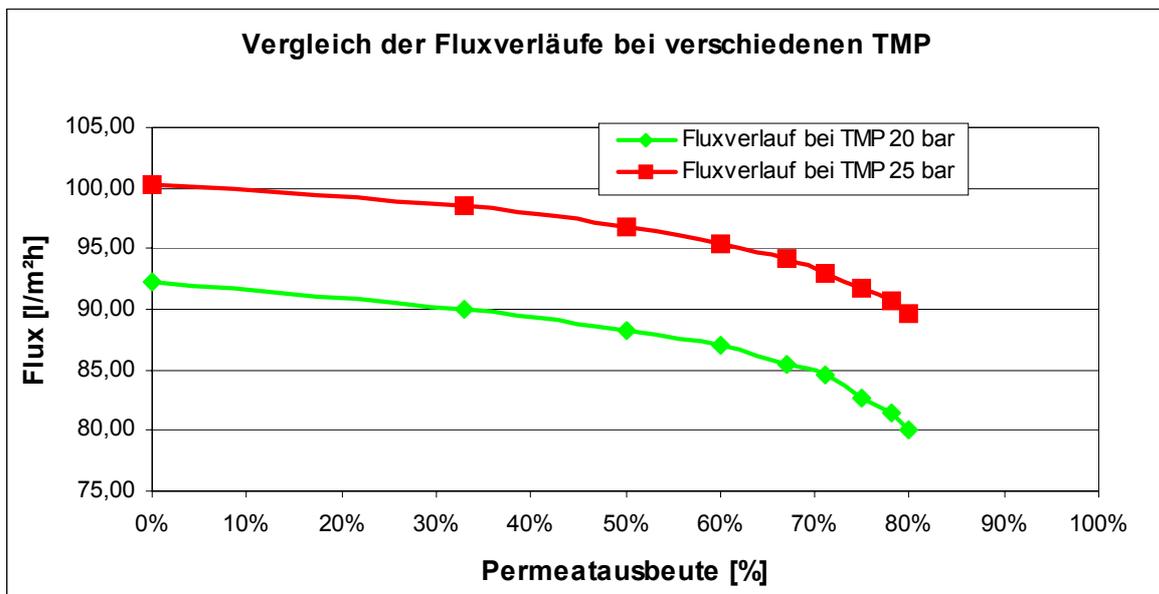


Abb. 11: Fluxverlauf eines Wassers (950 mg/l Ca<sup>2+</sup>) bei TMP 20 bar und 25 bar.

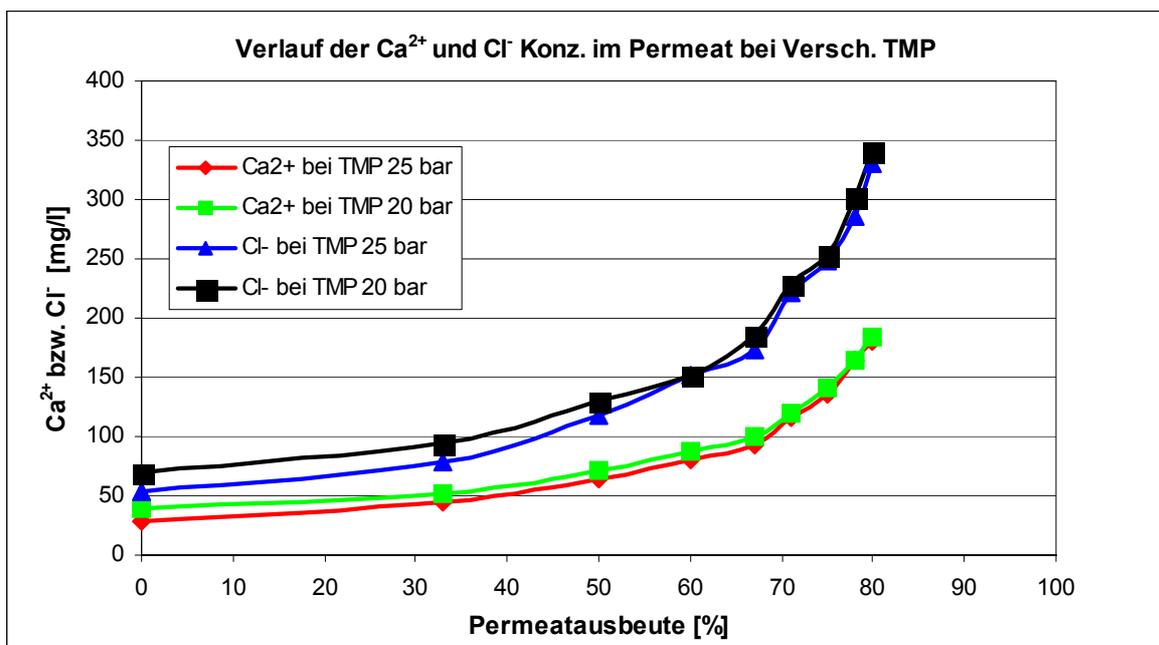


Abb.12: Verlauf der Calcium – und Chloridkonzentrationen im Permeat.

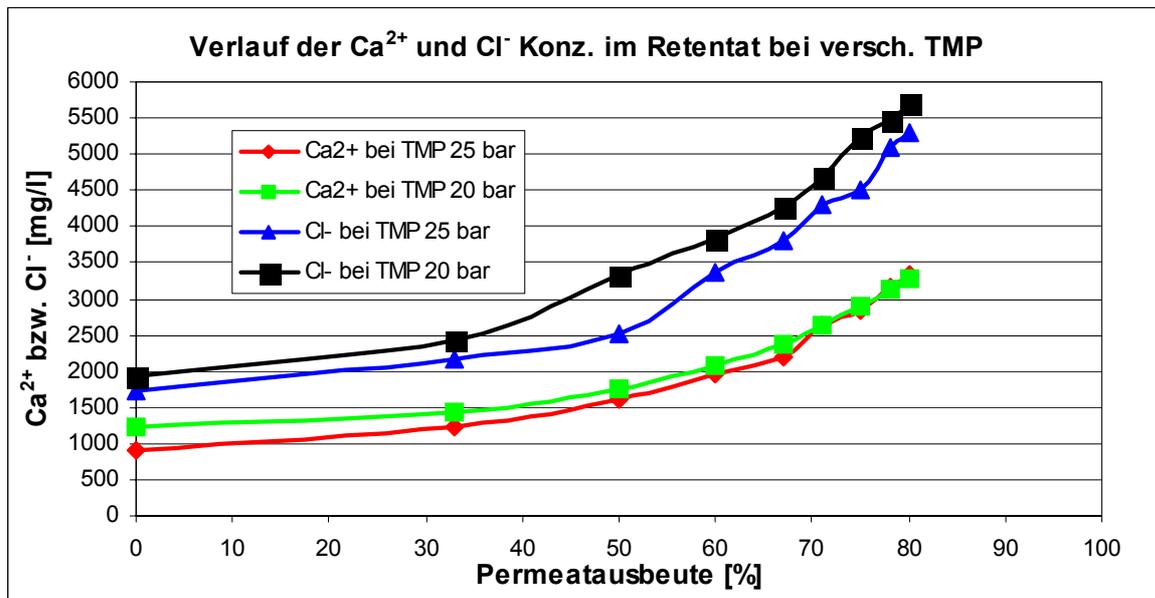


Abb. 13: Verlauf der Calcium – und Chloridkonzentrationen im Retentat.

Der Flux liegt bei der Filtration mit 25 bar erwartungsgemäß höher als beim Filtrieren mit 20 bar. Auf Grund dessen ist der Zeitaufwand für die Filtration mit dem höheren Druck auch geringer. Die Verläufe des Fluxes sind annähernd parallel. Mit zunehmender Aufkonzentrierung nimmt der Permeatvolumenstrom und somit der Flux ab. Durch den steigenden Anteil an Calcium – und Chloridionen steigt die osmotische Druckdifferenz, was wiederum den Massenfluss des Lösungsmittels verringert. Eine weitere Erklärung für den Fluxabfall könnte das Auftreten von Scaling sein.

Mit beiden Transmembrandrücken war eine Aufkonzentrierung bis zum Faktor 3, bei gleichzeitigem Einhalten der angestrebten Calciumbelastung im Permeat möglich (bei TMP 20 bar wurde genau 100 mg/l Ca<sup>2+</sup> erreicht), das bedeutet, bei diesen Versuchen konnten 67 % des Rohwassers wieder so weit aufbereitet werden, dass sie eine Calciumkonzentration im Permeat von unter 100 mg/l aufwiesen. Gleichzeitig ist eine Aufkonzentrierung bis auf 2204 mg/l Ca<sup>2+</sup> (TMP 25 bar) bzw. 2365 mg/l Ca<sup>2+</sup> (TMP 20 bar) möglich. Dies wäre ein möglicher Betriebspunkt für die Anlage.

#### 4.5 Projektphase 5: Optimierung der Pilotanlage

In Projektphase 5 wurde die Pilotanlage sowie der Versuchsaufbau anhand der ersten Versuche optimiert. Dabei zeigte sich, dass eine Steuerung des Systems über eine Leitwertmessung möglich ist. Weiter wurde um konstante Filtrationsbedingungen zu schaffen eine Kühlanlage an das System angeschlossen sowie eine nähere Betrachtung der osmotischen Drücke und der Löslichkeiten innerhalb der Versuche durchgeführt.

##### 4.5.1 Leitfähigkeit als Steuerparameter

Die elektrische Leitfähigkeit (ELF) spielt für den eigentlichen Prozess nur eine untergeordnete Rolle. Sie ist letztlich ein Maß für die Summe der im Wasser gelösten Salze. Da die Konzentration an Calcium fast den gesamten Anteil an gelösten Kationen im Regenerationswasser ausmacht und das Verhältnis zu den restlichen im Wasser gelösten Ionen, bei den einzelnen untersuchten Regenerationen nahezu konstant bleibt, ist es möglich, durch das Aufnehmen einer Kalibrierkurve einem bestimmten Wert für die ELF eine entsprechende Calciumkonzentration zuzuordnen.

Da die Bestimmung der ELF sehr einfach durchzuführen ist, kann in kurzer Zeit und mit geringem Aufwand eine ausreichend genaue Abschätzung über die Konzentration an Calcium im Wasser getroffen werden. In Abbildung 14 ist für die bei der Regeneration analysierten Spülwässer eine solche Kalibrierkurve dargestellt:

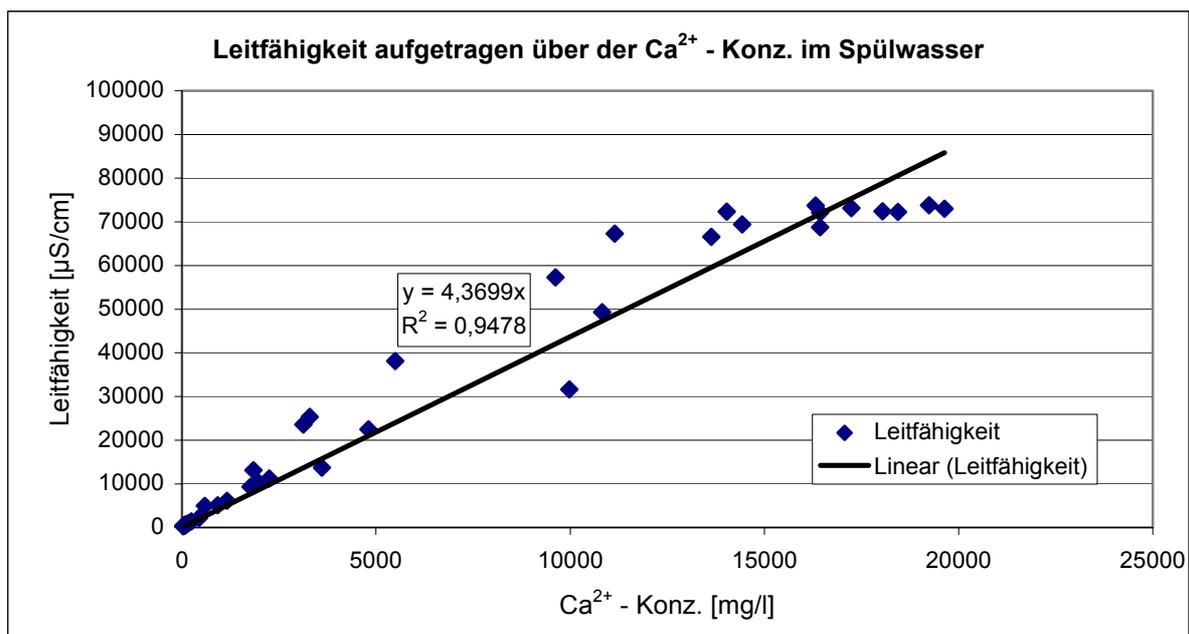


Abb. 14: Kalibrierkurve im Spülwasser aufgenommen aus Spülwasser.

Die stärkeren Schwankungen im Bereich  $> 5000 \text{ mg/l Ca}^{2+}$  sind auf die starken Verdünnungen bei der Analyse zurückzuführen, wodurch sich letztlich die Titrationsungenauigkeiten aufmultiplizieren.

Im unteren Bereich ( $\text{Ca}^{2+}$  - Konz.  $< 5000 \text{ mg/l}$ ), also in dem Bereich, der für eine Aufbereitung mittels Nanofiltration interessant ist, sind die Abweichungen jedoch so gering, dass es möglich ist, anhand der ELF eine ausreichend genaue Aussage über die Calciumkonzentration zu treffen. Dabei kann eine grobe Vergleichsabschätzung auf empirischer Beziehung zwischen ELF und Mineralstoffgehalt (MSG) erfolgen. Es besteht demnach folgender linearer Zusammenhang:

$$\text{MSG [mg/l]} \equiv \text{Faktor} \cdot \text{ELF [\mu S/cm]} \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

Calcium- und Magnesiumchlorid stellen in den hier untersuchten Wässern den überwiegenden Anteil am Mineralstoffgehalt dar. Im Folgenden konnte abgeschätzt werden, ob die ermittelten Kalibrierkurven in der richtigen Größenordnung liegen oder nicht. Dazu wurden 2 unterschiedlichen Werten für die Calciumkonzentration die entsprechenden Konzentrationen an Magnesium und Chlorid dazuaddiert und in oben stehende Gleichung eingesetzt. Der Faktor F ist ein vom Wassertypus abhängiger Proportionalitätsfaktor und liegt nach Literaturangabe in der Regel zwischen 0,8 und 0,9. Er beträgt in der folgenden Beispielrechnung  $F = 0,85$ . Die Ergebnisse wurden in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tab. 8: Abschätzung der ELF aus dem Mineralstoffgehalt.**

$\text{Ca}^{2+}$ - Konz.	$\text{Mg}^{2+}$ - Konz.	$\text{Cl}^-$ - Konz.	MSG	ELF
mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	$\mu\text{S/cm}$
2000	400	4200	6600	7765
5000	1000	9625	15625	18382

Ein Abgleich mit den gemessenen Werten bestätigen eine hinreichende Übereinstimmung. Die ermittelten Kalibrierkurven liefern demnach eine hinreichend genaue Möglichkeit, die Belastung der Wässer mit Calcium über die Erfassung der ELF zu bestimmen. Die relativ geringe Differenz ergibt sich daraus, dass die Beispielrechnung nur Calcium, Magnesium und Chlorid berücksichtigt. Andere Ionen wie z.B. Sulfat, Barium und Natrium werden

vernachlässigt, würden aber die Differenz noch verringern. Eine solche Kalibrierkurve wäre bei einer Umsetzung im großtechnischen Maßstab ein einfaches und wichtiges Instrument um ein solches System in die Automatisierung des Ionenaustauschbetriebes zu integrieren, muss jedoch individuell für jeden Anwendungsfall betrachtet werden.

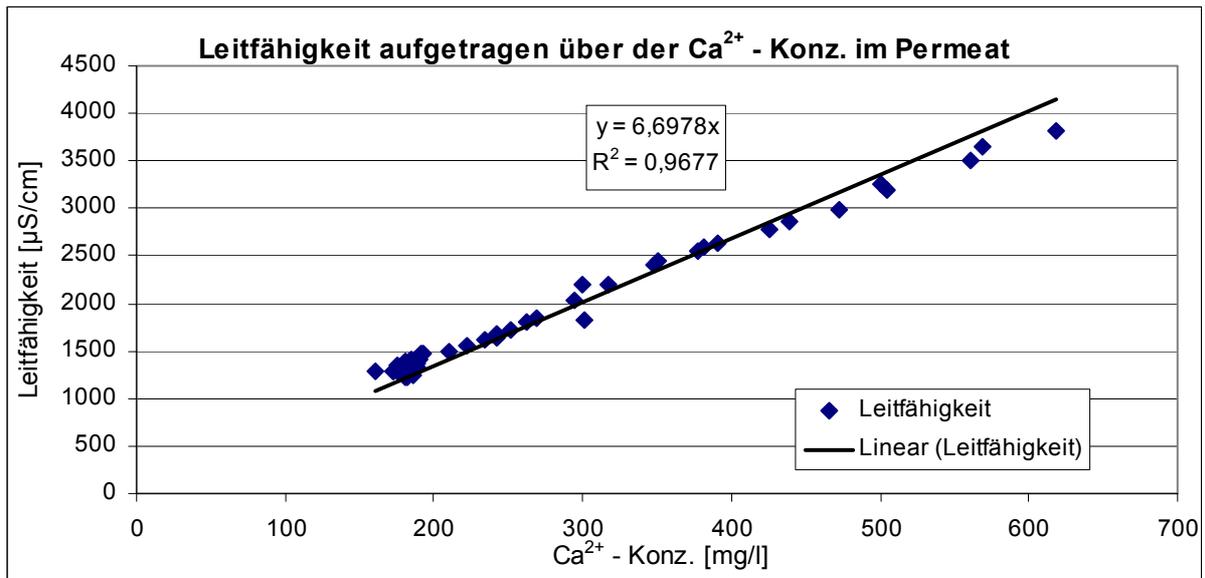


Abb. 15: Kalibrierkurve aufgenommen aus Permeat.

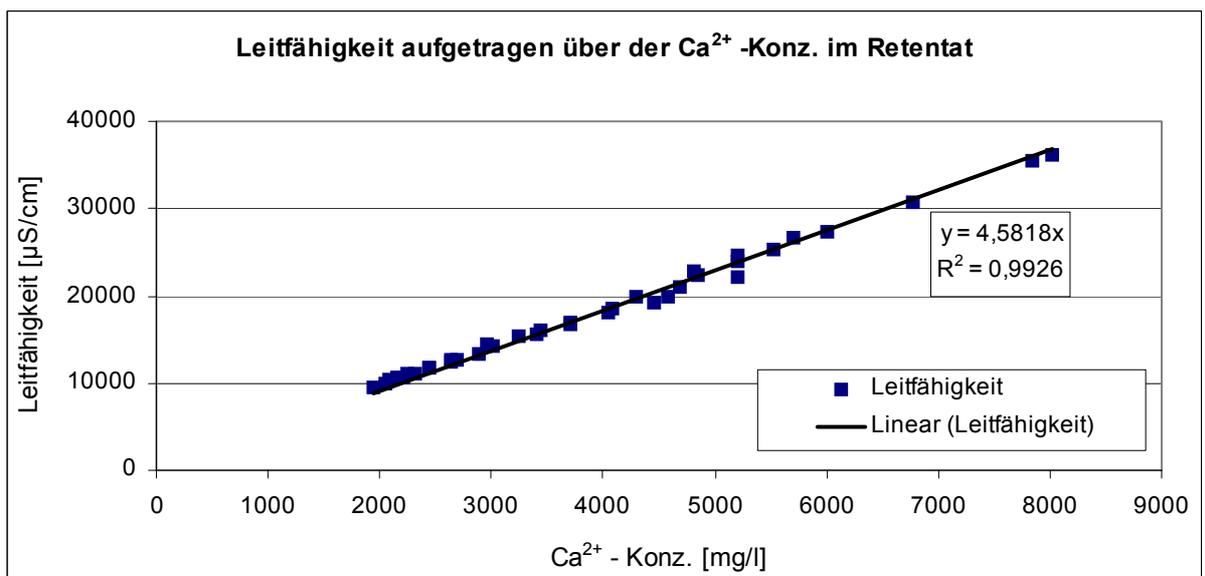


Abb. 16: Kalibrierkurve aufgenommen aus Retentat.

#### 4.5.2 Betrachtung des Fluxverlauf

In Abbildung 21 ist für 2 Aufkonzentrierungsversuche der Fluxverlauf über der Zeit bei einer konstanten Temperatur von  $14,5\text{ °C} \pm 0,3\text{ °C}$  dargestellt:

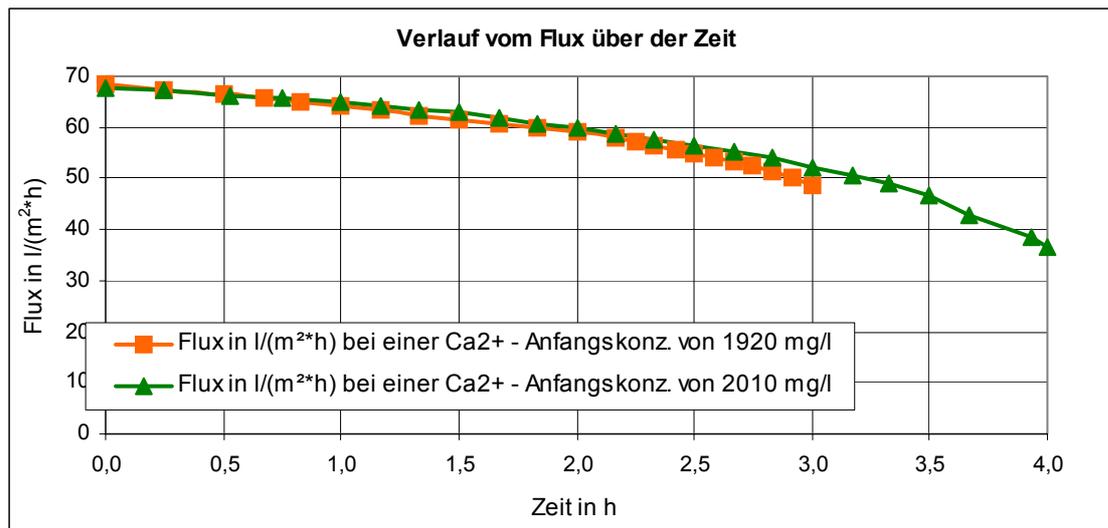


Abb. 17: Verlauf vom Flux über der Zeit für zwei unterschiedliche Versuche.

Der Fluxverlauf für beide Versuche ist annähernd gleich. Erst nach 2 Stunden Versuchszeit sind leichte Unterschiede zu erkennen, die sich tendenziell fortsetzten. Grund dafür sind sowohl leichte Unterschiede bei der Anfangskonzentration, als auch die leicht unterschiedlichen Füllstände zu Beginn der Versuche. Dadurch werden nach einer bestimmten Zeit unterschiedliche Aufkonzentrierungsfaktoren erreicht. Entscheidend für die weiteren Untersuchungen soll jedoch die für beide Kurven annähernd gleiche Abnahme sein.

Aufgabe der weiteren Untersuchung musste es nun sein, den Grund für diese Fluxabnahme zu bestimmen. Wie man Abbildung 18 und 19 entnehmen kann, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Anstieg der Konzentration an Calcium und Chlorid und dem gleichzeitig abnehmenden Flux. Abbildung 19 zeigt lediglich die Chlorid-Analyse zum Versuch mit der niedrigeren Anfangskonzentration an Calcium, da nur bei diesem Versuch Chlorid untersucht wurde.

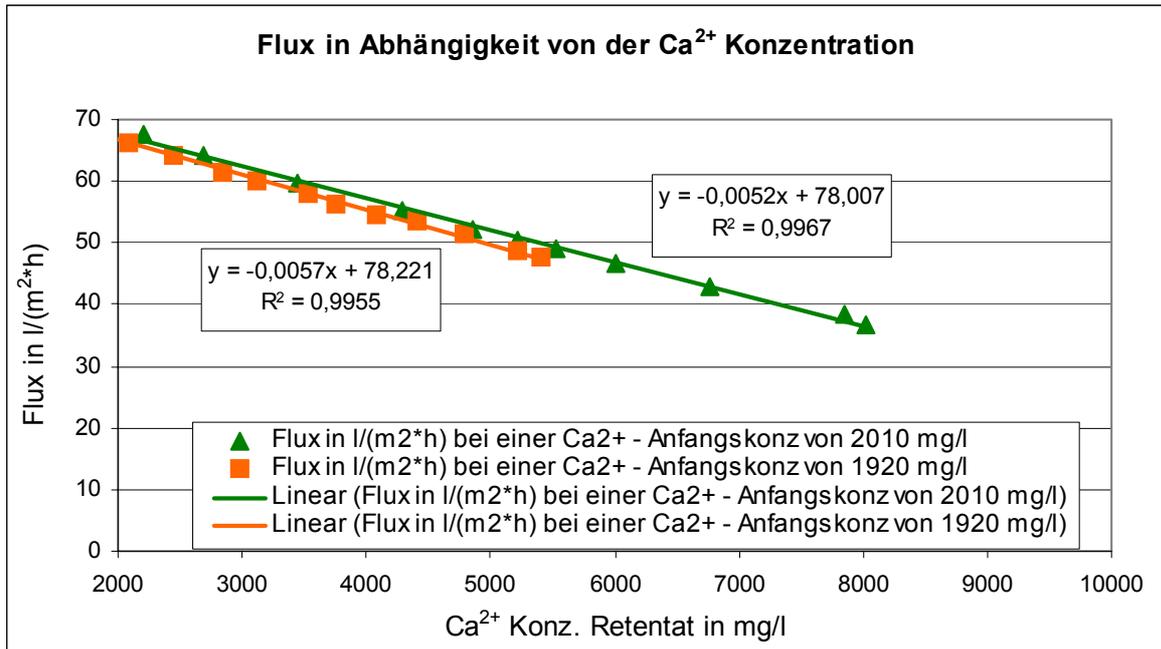


Abb. 18: Flux in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration im Feed.

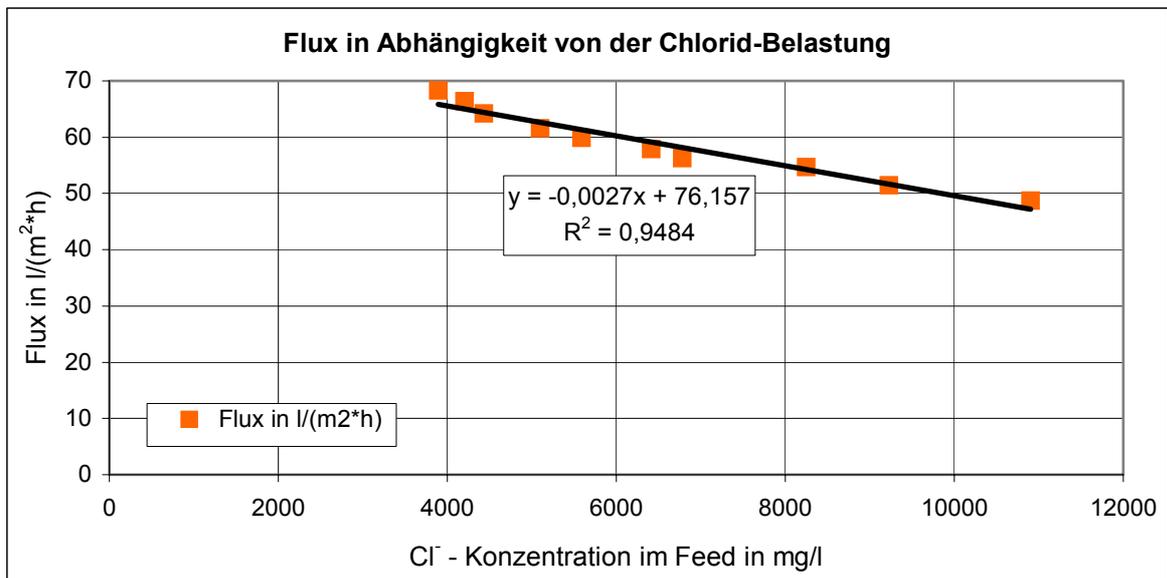


Abb. 19: Flux in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration im Feed.

Da eindeutige lineare Abhängigkeiten zwischen Fluxverlauf und den Konzentrationsänderungen von Calcium und Chlorid zu beobachten waren, musste untersucht werden, ob diese Fluxabnahme an der Abnahme der Triebkraft, also durch Zunahme der osmotischen Druckdifferenz, oder an auftretenden Scaling-Effekten lag.

Möglich wäre allerdings auch, dass beide Effekte parallel einen negativen Einfluss auf den Fluxverlauf haben.

#### 4.5.3 Betrachtung der Löslichkeitsprodukte

In Tabelle 9 sind Scaling verursachende Salze und deren Grenzen für die Löslichkeit in Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen aufgelistet.

Tab. 9: Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher anorganischer Verbindungen.

Substanz	Formel	Löslichkeitsprodukt bei gegebener Temperatur [mol/l]
Bariumsulfat	BaSO <sub>4</sub>	8,70 x 10 <sup>-11</sup> (18°C) 1,08 x 10 <sup>-10</sup> (25°C)
Calciumsulfat	CaSO <sub>4</sub>	6,10 x 10 <sup>-5</sup> (10°C) 4,50 x 10 <sup>-5</sup> (20°C)
Strontiumsulfat	SrSO <sub>4</sub>	2,80 x 10 <sup>-7</sup> (2,9°C) 3,80 x 10 <sup>-7</sup> (17,4°C)

In verschiedenen Filtrationsstadien wurden Proben gezogen und auf Barium, Strontium und Sulfat hin untersucht. Die folgenden Abbildungen zeigen die für die jeweiligen Substanzen ermittelten Löslichkeitsprodukte und deren Grenzwert, ab dem diese Substanz ausfällt:

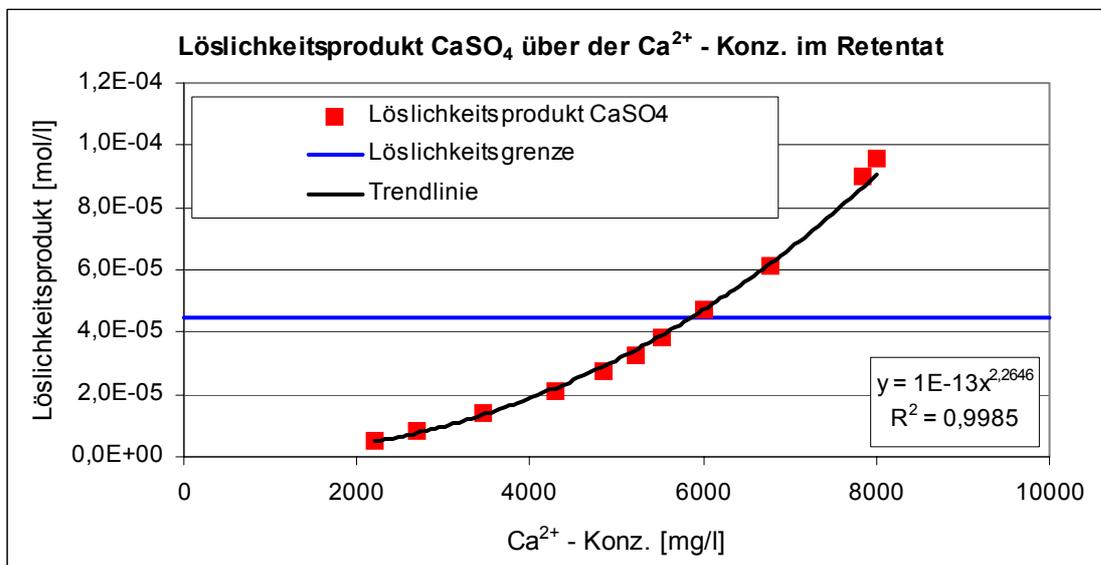


Abb. 20: Löslichkeitsprodukte für Calciumsulfat.

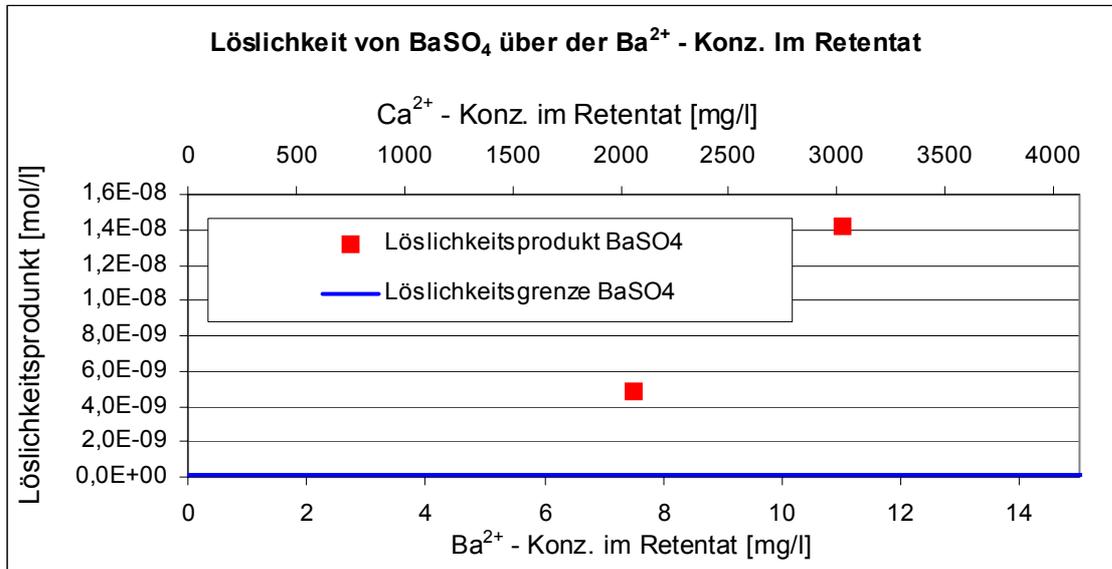


Abb. 21: Löslichkeitsprodukte für Bariumsulfat.

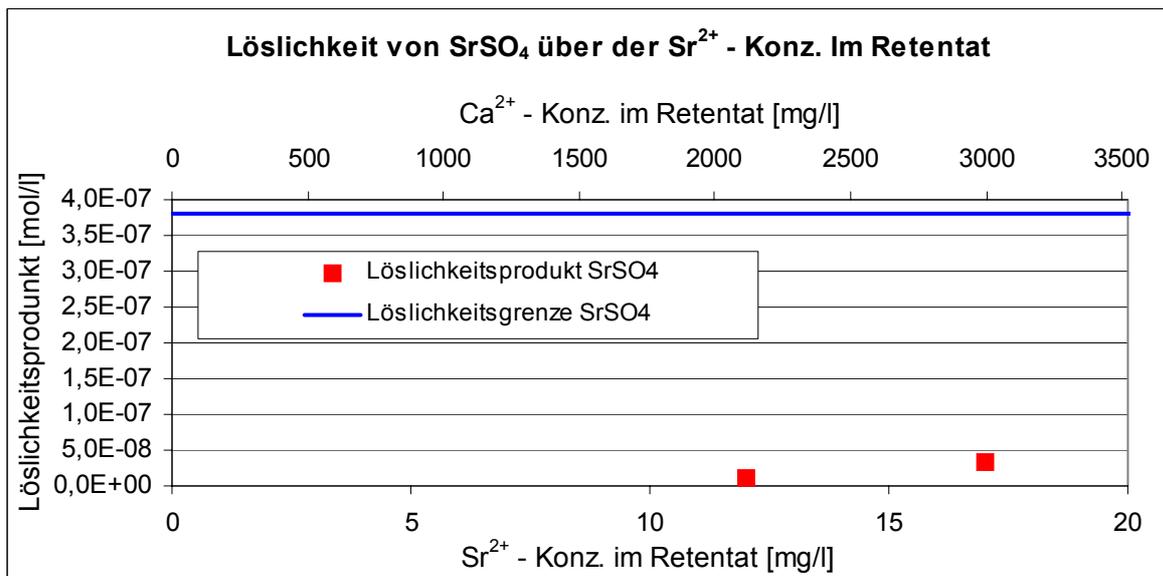


Abb. 22: Löslichkeitsprodukte für Strontiumsulfat.

Bleibt das Löslichkeitsprodukt von Calciumsulfat zu Beginn des Versuchs noch unterhalb der Löslichkeitsgrenze, so kann man Abbildung 18 entnehmen, dass es im weiteren Verlauf des Versuchs bei einer Calciumkonzentration von  $\approx 6000$  mg/l durchaus zu einer Überschreitung der Löslichkeitsgrenze und somit zur Ausfällung von Calciumsulfat kommen kann.

Da es sich in der untersuchten Brauerei um ein sulfatarmes Wasser handelt, hängt in diesem Fall das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze für Calciumsulfat in erster Linie von der

Calciumbelastung im Feed bzw. im Retentat ab. Auf Grund der niedrigen Fluxraten bei einer Calciumbelastung  $>5000$  mg/l ist jedoch später bei einem großtechnischen Betrieb der Anlage nicht damit zu rechnen, dass eine Calciumkonzentration von 6000 mg/l erreicht wird. Auf Grund dessen können Scalingeffekte, verursacht durch das Ausfallen von Calciumsulfat, bei diesen vorherrschenden Qualitäten weitgehend vernachlässigt werden. Eine umfangreiche Prüfung der Wasserqualität bei jedem weiteren individuellen Anwendungsfall bleibt jedoch Voraussetzung, da besonders der Kurvenverlauf in Abbildung 20 sehr stark davon abhängig ist, welche Sulfatbelastung im Rohwasser vorhanden ist. Die Belastung mit Sulfat ist regional sehr unterschiedlich und kann bis zu einer Konzentrationen von 800 mg/l reichen. Anforderungen an das Brauwasser sorgen jedoch dafür, dass dort maximale Konzentrationen an Sulfat von 150 mg/l nicht überschritten werden sollten. Eine Anfangskonzentration im Spülwasser von 150 mg/l wäre jedoch um  $1/3$  größer als die Konzentration, die während dieser Pilotversuche bei der Aufkonzentrierung maximal erreicht wurde. Theoretische Berechnungen der Löslichkeitsgrenze bei sulfatreichen Wässern mit einer Anfangskonzentration von 150 mg/l führten, zeigten, dass dies die Grenze der Löslichkeit auf eine Calciumkonzentration von ca. 1600 mg/l im Retentat herabsetzte und somit innerhalb der hier verwendeten Betriebspunkte liegen würde. Im Falle höherer Sulfatkonzentrationen im Ausgangswasser ist damit zu rechnen, dass ohne die Anwendung von Anti-Scaling-Mitteln ein Calciumsulfat-Scaling auftreten kann.

Bariumsulfat hingegen weist vom Beginn des Versuches an (vgl. Abb. 21) ein höheres Löslichkeitsprodukt auf als die Löslichkeitsgrenze dieser Verbindung. Es ist damit bei den hier vorherrschenden Qualitäten damit zu rechnen, dass Bariumsulfat über die Dauer der Versuche ausfällt. Da keine signifikante Reduzierung des Flux über die verschiedenen Versuchsreihen beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die absolute Menge des Bariumsulfat eher als gering einzustufen ist und somit nur ein leichtes Scaling verursacht und den leicht reduzierten Wasserwert über die Dauer der Versuche erklärt. Eine weitere Möglichkeit besteht jedoch auch darin, dass ein Großteil der ausgefallenen Salze sich im Rohwassertank absetzen und somit nicht auf die Membran gelangen. Inwieweit diese Ausfällungen trotzdem einen Einfluss auf den Fluxverlauf haben, wird die Betrachtung der osmotischen Druckdifferenz zeigen.

Das Löslichkeitsprodukt von Strontiumsulfat (vgl. Abb. 22) wurde, genauso wie Bariumsulfat, nur in einem schmalen Bereich untersucht, wobei es innerhalb dieses Bereiches nicht zu einer Überschreitung der Löslichkeitsgrenze und somit auch nicht zu Ausfällungen kam.

#### 4.5.4 Osmotische Druckdifferenz

Nach dem Diffusionsmodell ist die osmotische Druckdifferenz die Kraft, die dem Stofftransport durch eine Membran entgegenwirkt und überwunden werden muss. Daher setzt sich die Triebkraft für den Stofftransport aus der Differenz von TMP und osmotischer Druckdifferenz zusammen. Neben der allgemeinen Gaskonstanten  $R$  und der Temperatur  $T$ , die während des Versuchs annähernd konstant gehalten wurden, ist vor allem die Konzentrationsdifferenz aus  $c_0 - c_2$  (s. S. 37) die charakteristische Größe, welche sich während des Versuchs stark ändert.

Die bei weitem höchsten Konzentrationen im aufzubereitenden Spülwasser erreichen Calcium und Chlorid. Die aus den ansteigenden Konzentrationen resultierenden Verläufe der osmotischen Druckdifferenz sind für Chlorid und für Calcium in Abbildung 23 dargestellt.

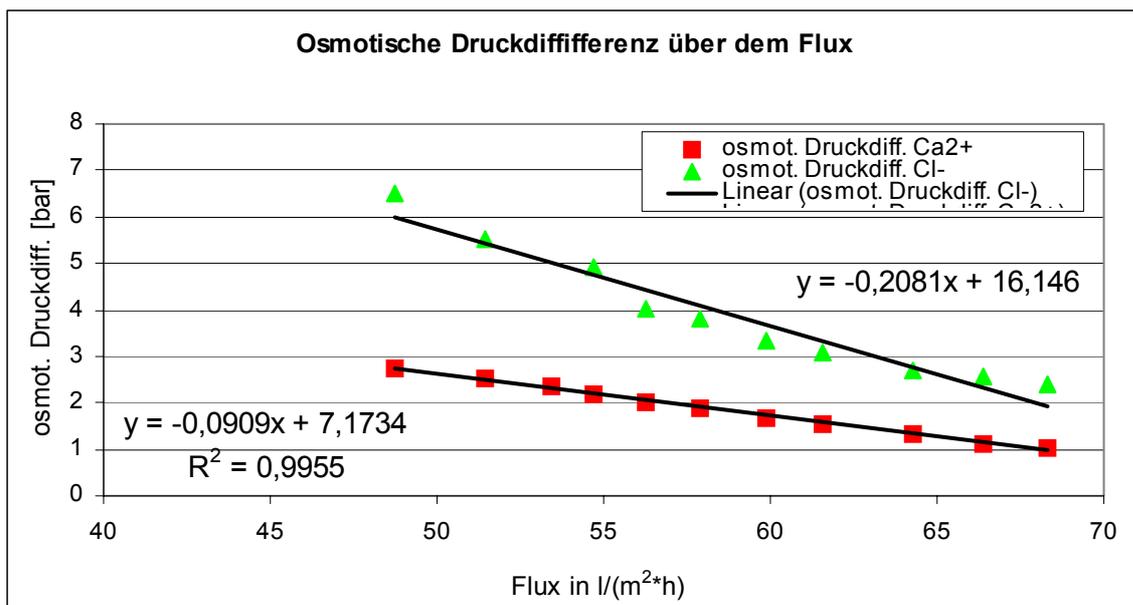


Abb. 23: Osmotische Druckdifferenz über dem Flux.

Mit steigender osmotischer Druckdifferenz nimmt der Flux ab, da sich die Triebkraft bei konstantem TMP verringert. Im Anschluss wurde untersucht, ob die Fluxabnahme ausschließlich auf das Ansteigen der osmotischen Druckdifferenz und somit auf eine Abnahme der Triebkraft zurückgeführt werden konnte, oder ob der Flux zusätzlich durch Scaling beeinflusst wurde.

Abbildung 24 zeigt 2 unterschiedliche Fluxverläufe aufgetragen über der Triebkraft. Aufgetragen ist zum einen der Fluxverlauf ermittelt aus den Versuchsdaten und zum anderen der Verlauf ermittelt aus der Bestimmung der Wasserwerte.

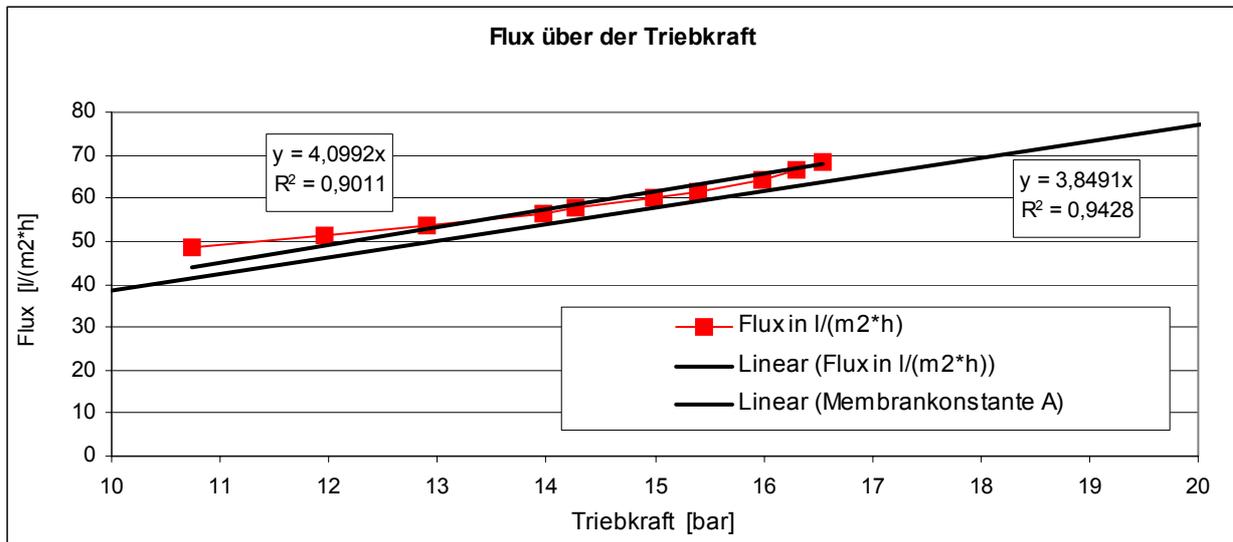


Abb. 24: Fluxverlauf über der Triebkraft.

Abbildung 24 zeigt auf, dass für den untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Flux und der Triebkraft besteht.

Um andere lineare Einflüsse auf den Flux weitgehend auszuschließen bzw. zu erkennen, ist der aus dem Aufkonzentrierungsversuch ermittelte Fluxverlauf in Abbildung 24 dem aus der Membrankonstanten A ermittelten Fluxverlauf gegenübergestellt. Beide Geraden sollten theoretisch einen identischen Verlauf aufweisen. Die Membrankonstante A wurde durch Versuche mit entsalztem Wasser ermittelt, wobei der TMP-Wert hier gleich der Triebkraft ist.

Vorausgesetzt, beide Geraden würden die gleiche Steigung aufweisen, so würden sie trotzdem parallel zueinander verschoben sein. Eine Gerade würde also bei gleicher Triebkraft einen anderen Flux aufweisen. Dies ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass bei der Ermittlung der osmotischen Druckdifferenz die Konzentrationen an Magnesium, Sulfat, etc. vernachlässigt wurden, da ihr Einfluss zu gering ist, verglichen zu dem von Calcium und Chlorid.

Ein weiterer Grund für die parallele Verschiebung beider Geraden ist die unterschiedliche Temperatur zu beiden Versuchen, die unter den hier durchgeführten Praxisbedingungen

nicht vollständig ausgeschlossen werden können und einen erheblichen Einfluss auf den Flux haben.

Trotz der geringen Abweichungen der Steigung beider Gerade zueinander, kann man davon ausgehen, dass die Fluxabnahme im Verlauf des Aufkonzentrierungsversuches ausschließlich auf die durch die steigenden Konzentrationen verursachte Erhöhung der osmotischen Druckdifferenz zurückzuführen ist. Würde während des Versuches Scaling auftreten, so würde die Kurve an diesem Punkt einen weitaus steileren Abfall verzeichnen.

#### 4.5.5 Betrachtung der Mengen

Bei den Aufkonzentrierungsversuchen wurde festgestellt, dass mit der Membrananlage bei einem TMP von 20 bar eine Permeatqualität von 100 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$  erreicht werden konnte. Der Permeatkonzentration von 100 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$  stand unter diesen Bedingungen eine Retentatkonzentration von 2365 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$  sowie eine max. Feedkonzentration von ca. 2165 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$  gegenüber. Aus diesem Betriebspunkt heraus und den Daten der Bilanzierungen der verschiedenen Waschphasen konnte nun eine recyclebare Menge ermittelt werden.

Da die absoluten Mengen an hochbelastetem Spülwasser sehr gering sind (ca. 3 m<sup>3</sup>) und daraus deutlich geringere Permeatausbeuten zu erwarten wären, sollten keine Fraktionen > 2165 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$  aufgefangen werden. Tabelle 10 verdeutlicht die Gesamtmenge an auffangbaren Fraktionen sowie einer daraus ermittelten mittleren Belastung an Calcium in der Mischphase.

Tab. 10: Betrachtung der Fraktionen

Phase	Zeit	$\text{Ca}^{2+}$ - Konz.	$V_{\text{Wasser}}$	mittl. $\text{Ca}^{2+}$ Konz	mittl. $\text{Ca}^{2+}$ Fracht	$\text{Ca}^{2+}$ Konz. je Phase
	min	mg/l	m <sup>3</sup>	mg/l	mg	mg/l
1	0	95,0	-	-	-	
1	6	97,0	1,50	96	144000	
1	9,3	96,6	0,83	97	79860	
Summe			2,33		223860	96
2	10	94,6	0,04	96	4127	
2	15	52,9	0,31	74	22740	
2	20	34,5	0,31	44	13474	
2	23	178,4	0,19	106	19693	
2	26	1138,1	0,19	658	121776	
2	27,67	2164,0	0,10	1651	170031	
Summe			1,13		351841	311

3	31	3807,6	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	34	5611,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	37	7014,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	40	8410,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	43	9616,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	46	10421,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	49	12826,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	52	13226,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	54	14028,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	56	17402,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	58	15832,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	60	16834,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	62	17635,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	64	17234,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	66	17234,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	68	18236,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	70	18437,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	72	19559,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	74	18838,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	76	18838,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	78	18437,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	80	16837,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	83	11623,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
3	86,83	6693,0	Abwasser	Abwasser	Abwasser	
Summe			0,00	-	0	
4	89	1042,1	0,80	3868	3094040	
4	92	332,7	1,10	687	756140	
4	95	96,6	1,10	215	236115	
4	98	57,4	1,10	77	84700	
4	101	32,1	1,10	45	49225	
4	103	30,0	0,73	31	22770	
4	106	30,0	1,10	30	33000	
4	109	30,0	1,10	30	33000	
Summe			8,13	-	4308990	530
<b>Summe total</b>			<b>11,59</b>	<b>-</b>	<b>4884691</b>	<b>421</b>

Ausgehend von dieser Betrachtung lässt sich eine Permeatausbeute errechnen, die letztlich den maximalen Wassergewinn in diesem System darstellt. Anzumerken bleibt, dass sich diese Menge je nach Auffangsystem bzw. ob es sich um ein Batch-System oder ein kontinuierliches System handelt, ändert.

$$V_2 = V_0 \cdot \frac{(c_0 - c_1)}{(c_2 - c_1)} \quad [\text{m}^3]$$

wobei:  $c_0$  = Konzentration Feed  
 $c_1$  = Konzentration Retentat  
 $c_2$  = Konzentration Permeat

Aus den errechneten Konzentrationen ergibt sich somit:

$$V_2 = 11,59 m^3 \cdot \frac{(421 - 2365)}{(100 - 2365)} \quad [m^3]$$

und

$$V_2 = 9,95 m^3$$

Daraus resultiert folgende Permeatausbeute:

$$PA = \frac{9,95 m^3}{14,52 m^3} \cdot 100 \% = 69 \%$$

Das bedeutet, dass 69 % des für eine gesamte Regeneration aufgewendeten Spülwassers mittels Nanofiltration und innerhalb des festgesetzten Betriebsbereiches zurückgewonnen werden kann.

#### 4.6 Projektphase 6 / 7: Langzeitversuche und Regeneration mit Recyclingwasser

Im Rahmen der Langzeitversuche wurde untersucht, ob sich der ermittelte Betriebspunkt bzw. die geforderten Qualitäten über einen längeren Zeitraum konstant verhalten. Dazu wurde das Pilotsystem so geschaltet, dass sowohl Permeat als auch Retentat im Kreislauf gefahren wurden. Eine reale Fahrweise, d.h. mit kontinuierlicher Zuführung neuen Feeds und einer damit verbundenen ständigen Erhöhung der Fracht auf die Membran war bauartbedingt in den Pilotierungsversuchen nicht möglich. Abschließend wurden Regenerationen des schwachsauren Kationenaustauschers mit recyceltem Wasser aufgenommen.

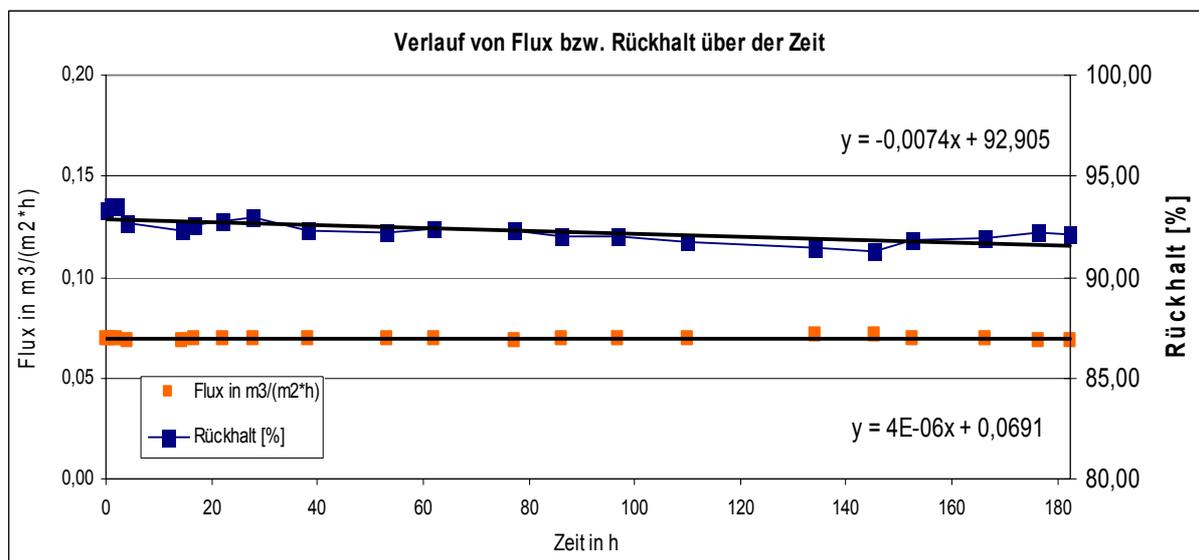


Abb. 24: Langzeitversuch.

Dargestellt sind der Rückhalt und der Flux über die Dauer eines Versuches von 7,5 Tagen. Dabei zeigt sich ein konstanter Flux, der im Mittel bei ca. 70 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup> h) lag. Der Rückhalt lag in diesem Versuch bei ca. 93 %, ausgehend von einer Konzentration von knapp 1800 mg/l im Feed. Der leicht absinkende Rückhalt kann einer steigenden Temperatur zugeschrieben werden, die sich über die lange Kreislaufführung einstellte.

Generell konnte in 5 Langzeitversuchen ein konstanter Flux sowie konstante Rückhalteraten über die Dauer der Versuche aufgenommen werden.

In abschließenden Versuchsreihen wurden Regenerationen mit recyceltem Wasser durchgeführt. Hierzu wurde Wasser, welches mit der NF-Anlage aufbereitet wurde, wieder in

das System zur Regeneration in der Langsam- und Schnellwaschphase eingebracht. Zur Sicherung rechtlicher Vorgaben wurde jedoch abschließend immer eine kurze Frischwasserphase eingesetzt.

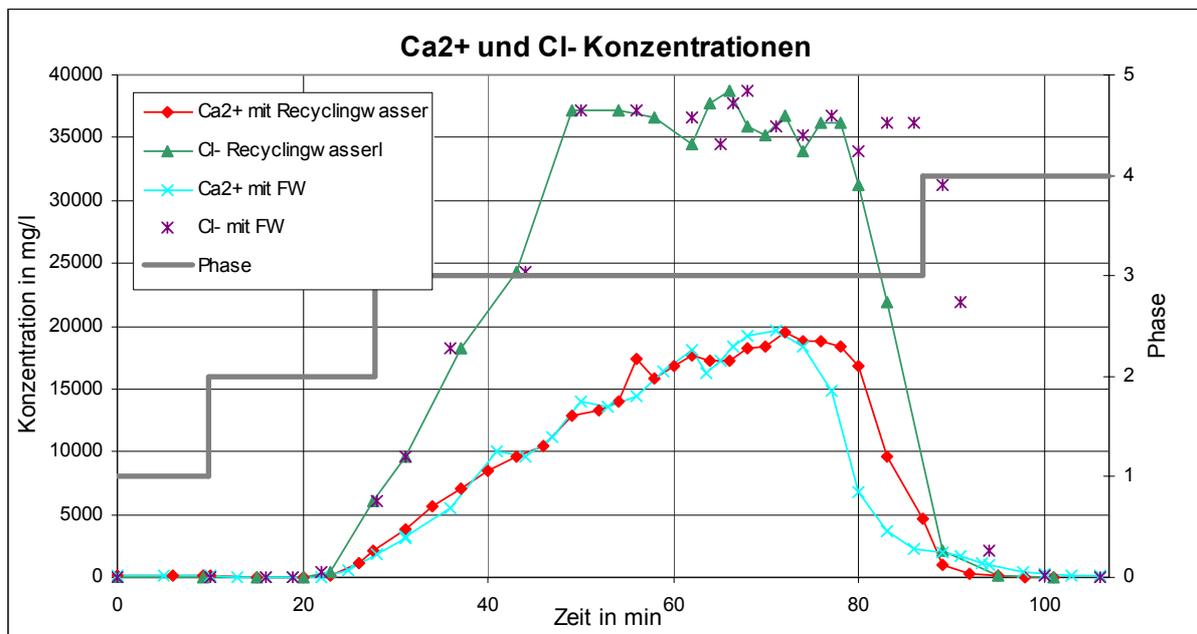


Abb. 25: Regeneration mit recyceltem Wasser.

Dabei zeigten sich nahezu deckungsgleiche Verläufe der Regenerationen. Die Schwankungen, die im Rahmen dieser Bilanzierung zu erkennen sind entsprachen den normalen Schwankungen bei der Aufnahme des Recyclingprozesses.

## 5. Fazit

### 5.1 Einsparpotential an Frischwasser und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Der Frischwassereinsatz für die Ionenaustauscherregeneration liegt in der hier untersuchten Brauerei bei 3,8 % der aufbereiteten Wassermenge. Das bedeutet, dass einem Durchsatz von 390 m<sup>3</sup> ein benötigtes Spülwasservolumen bei der Regeneration von  $\approx$  14,5 m<sup>3</sup> gegenübersteht.

Durch die Rückgewinnung von 69 % der eingesetzten Spülwässer ist es möglich, den Frischwassereinsatz je Regeneration von 3,8 % auf 1,19 % zu senken. Geht man von einer Brauerei aus, die ihren gesamten Wasserbedarf, also Brau- und Betriebswasser auf diese Weise aufbereitet, ergeben sich erhebliche Einsparungen. Wie bei den Bilanzierungen festgestellt, ergibt sich auch die Möglichkeit, nur durch eine einfache Stapelung bestimmter Fraktionen Einsparungen zu realisieren. Das mittels Nanofiltration aufbereitete Wasser stellt sich zudem aus biologischer Sicht her stabil und dadurch als gut stapelbar dar. Generell zeigten die hier gestapelten Wässer vor und nach der Aufbereitung keine Verkeimung, da der leichte saure Charakter den Wässern eine gewisse Stabilität verlieh. Im Falle einer notwendigen Entkeimung könnte leicht eine UV-Anlage vor dem Wiedereintritt des Wassers in den Ionenaustauscher eingesetzt werden. Die Notwendigkeit einer Entkeimung sollte von Fall zu Fall geprüft werden, ist jedoch aus Gründen der biologischen Betriebssicherheit zu befürworten.

Nachfolgende Tabelle verdeutlicht die möglichen Einsparungen:

Tab. 11: Einsparpotenziale.

Maßnahme	Wasserverbrauch in % des aufbereiteten Wassers	Wasserverbrauch [%]
ohne	3,80	100
Stapelung	2,13	56%
Recycling	1,19	31%

Im Folgenden ist eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung einer einstufigen Aufbereitungsanlage dargestellt. Die Basis bilden Brauereien, deren komplettes Wasser mittels schwachsaurem Ionenaustauscher aufbereitet wird, und deren Wasserverbrauch im Mittel mit ca. 0,4 m<sup>3</sup>/ hl Verkaufsbier (VB) liegt. Als max. Betriebsstunden für eine solche Recyclinganlage wurden 350 Tage mal 22 h angenommen, also max. 7700 Betriebsstunden pro Jahr.

**Tab. 12: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.**

<b>Ausstoßmenge Brauerei [Mio. hl/VB]</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Wasserverbrauch 0,4 m <sup>3</sup> /hl VB				
<b>Basisdaten</b>				
Spülwasseranfall bei 3,8% des Durchsatzes [m <sup>3</sup> ]	7600	15200	30400	45600
Anlagenleistung [m <sup>3</sup> /h]	0,25	0,5	1	1,5
Jährl. Laufzeit [h]	7600	7600	7600	7600
Jährl. Leistung [m <sup>3</sup> ]	5244	10488	20976	31464
davon Stapelwasser [m <sup>3</sup> ]	3344	6688	13376	20064
Frisch + Abwasserpreis [€/m <sup>3</sup> ]	3,50	3,50	3,50	3,50
	5,00	5,00	5,00	5,00
<b>Investitionen</b>				
Anlagentechnik [€]	30000	50000	70000	70000
Membranen und Druckrohr [€]	3750	7500	15000	22500
<b>Summe Invest.Kosten [€]</b>	<b>33750</b>	<b>57500</b>	<b>85000</b>	<b>92500</b>
<b>Jährl. Betriebskosten</b>				
Abschreibung (10 %) [€]	3375	5750	8500	9250
Zinsen (5%) [€]	844	1438	2125	2313
Membranersatz [€]	500	2000	4000	4000
Energie [€]	500	1000	2000	3000
Reinigung [€]	500	1000	2000	3000
Wartung (5% Invest.Kosten) [€]	1688	2875	4250	4625
<b>Summe Betriebskosten [€/a]</b>	<b>7406</b>	<b>14063</b>	<b>22875</b>	<b>26188</b>
<b>Spez. Aufbereitungskosten</b>	<b>1,41</b>	<b>1,34</b>	<b>1,09</b>	<b>0,83</b>
<b>Amortisationszeit [a]</b>				
<b>Bezug 3,50€ FW/AW Preis</b>	<b>3,08</b>	<b>2,54</b>	<b>1,68</b>	<b>1,10</b>
<b>Bezug 5,00 € FW/AW Preis</b>	<b>1,79</b>	<b>1,50</b>	<b>1,04</b>	<b>0,71</b>

Es zeigen sich besonders für Brauereien, mit einer jährlichen Ausstoßmenge > 1 Mio. hl Verkaufsbier unter den angenommenen Bedingungen interessante Amortisationszeiten.

## 5.2 Gesamtfazit und bisherige Veröffentlichungen

Als Gesamtfazit stellt sich das Projekt als erfolgreich dar. Es konnte im Rahmen des Projektes nachgewiesen werden, dass mittels Nanofiltration im Bereich der

Wasseraufbereitung wirtschaftlich interessante Mengen aus qualitativer Sicht so aufbereitet werden konnten, dass sie dem gleichen Prozess wieder zugeführt werden konnten.

Die Zusammenarbeit zwischen den Kooperationspartnern stellte sich durchweg positiv dar. Das Projekt wurde bereits wie folgt veröffentlicht:

Kunzmann, C., Teubner, M., Ahrens, A., Schildbach, S.: Im Spannungsfeld zwischen Menge und Kosten – Kreislaufführung eines Prozesswassers am Beispiel eines schwachsauren Kationenaustauschers, *Brauindustrie* 10, S. 38 – 42, **2007**.

Kunzmann, C., Teubner, M., Ahrens, A., Schildbach, S.: Between the Poles of Quantity and Costs – Recirculation of process water by the example of a weak acid cation exchanger, *Brewing and Beverage International* 5, S. 38 – 42, **2007**.

Zudem wurden Teilergebnisse im Rahmen der VLB-Frühjahrstagung 2005 in Enschede, Holland, vorgetragen.

## **6. Literatur**

1. Bauer, A.: Untersuchung über die Aufbereitung von Wässern aus der Ionenaustauscherregeneration in der Brauerei mit Hilfe von Membranverfahren. Diplomarbeit TFH Berlin, Fachbereich VIII, **2001**.
2. TrinkwV 2001: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001). In: Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001, BGBl. I Nr. 24, 959, 2001.
3. Grohmann, A.: Rechtliche Rahmenbedingungen für Wasserrecycling: Wasser für Lebensmittelbetriebe, Vortrag gehalten anlässlich der DBU-Fachtagung „Membranverfahren i. d. Lebensmittelindustrie“, Osnabrück, 10./11..02.2005.
4. Ahrens, A.: Die Trinkwasserverordnung ab 1. Januar 2003, Berlin, VLB – Fachbuch, 2002.