



Untertürkheimer Str. 25
66117 Saarbrücken

Abschlußbericht

Deutsche Bundesstiftung Umwelt (AZ: 21841/01-23)

Projekttitel:

„Entwicklung und Betrieb eines getauchten Niederdruck-Keramikplattenmoduls“

Juli 2006

INHALTSVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	-----	6
TABELLENVERZEICHNIS	-----	8
GLEICHUNGSVERZEICHNIS	-----	8
DANKSAGUNG	-----	11
1 EINLEITUNG	-----	12
2 ZIELSETZUNG DES PROJEKTES UND AUFBAU SOWIE ZEITPLANUNG	-----	13
2.1 Zeitplan und Gliederung der Forschungsbereiche	-----	13
2.1.1 Voruntersuchungen	-----	13
2.1.2 Laborversuche als Basis für die Anwendungsfelder	-----	14
2.1.3 Kommunale Untersuchungen	-----	14
2.1.4 Industrielle Untersuchungen	-----	14
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DES MBR-VERFAHRENS	-----	14
3.1 Membranfiltration und Membranbioreaktoren	-----	14
3.2 Übersicht über Modularten und –bauformen	-----	16
3.3 Einsatz getauchter Membranen im Niederdruckverfahren	-----	17
Zenon Environmental Inc. (Kanada) - Hohlfaserkapillarmodul	-----	17
Kubota (Japan) - Plattenmodul	-----	18
Huber AG (Berching/Deutschland) - VRM-Verfahren	-----	18
Mitsubishi Rayon Co. Ltd. (Japan) - Hohlfasermembranmodul	-----	19
Puron (Aachen/Deutschland) - Hohlfasermembranmodul	-----	19
Zusammenfassung	-----	20
3.4 Membranwerkstoffe	-----	21
3.5 Leistungsbegrenzende Faktoren bei der Membranfiltration	-----	22
3.5.1 Scaling	-----	23
3.5.2 Fouling	-----	23
3.5.3 Membranverstopfung	-----	24
3.5.4 Deckschichtumlagerung	-----	24
3.5.5 Deckschichtkontrollierte Filtration	-----	24

4	VORARBEITEN	----- 24
4.1	Beschreibung der Membrane	----- 24
4.2	Gewähltes Funktionsprinzip der Filtrationseinheit	----- 27
4.2.1	Querstromerzeugung	----- 28
4.2.1.1	Rohrbelüfter	----- 28
4.2.1.2	GMB ausgebildet als Tellerbelüfter	----- 29
4.2.1.3	Belüftervergleich	----- 30
5	LABORPHASE	----- 31
5.1	Material und Methoden	----- 31
5.1.1	Fragestellungen der Laborphase	----- 31
5.1.2	Eingesetzte Versuchsanlagen	----- 31
5.1.2.1	Laboranlage 1	----- 31
5.1.2.2	Laboranlage 2	----- 32
5.1.3	Ergebnisse der Laborphase 1	----- 33
5.1.3.1	Annahmen bei der Auswertung	----- 33
5.1.3.2	Bestimmung von Filtrationswiderständen mit VE-Wasser	----- 34
5.1.3.3	Auswirkung der Porengröße und Schichtdicke der filteraktiven Schicht auf den Flux	----- 35
5.1.3.4	Temperatureinfluß auf den Flux	----- 39
5.1.3.5	pH-Wert Einfluß auf den Flux	----- 41
5.1.3.6	Erprobung von Reinigungsmitteln	----- 41
5.1.3.7	Chemisch physikalische Trenneigenschaften; Keimrückhalt	----- 42
5.1.3.8	Fluxverteilung über die Plattenlänge	----- 42
5.1.3.9	Materialauswahl und Kombination Tragschicht/Filterschicht	----- 46
5.2	Ergebnisse der Laborphase 2:Langzeitversuch mit kommunalen Abwasser	----- 47
5.2.1	Ergebnisse und Betriebsparameter	----- 48
6	PILOTPHASE	----- 49
6.1	Material und Methoden	----- 49
6.2	Vorbereitung der Pilotphase (Modulkonzeption, Anlagenauslegung)	----- 50
6.2.1	Moduloptimierung	----- 50
6.2.2	Größenoptimierung	----- 50
6.2.3	Bauformoptimierung	----- 50
6.2.4	Optimierung der Belüftung	----- 51

6.3	Anwendung im kommunalen Bereich	51
6.3.1	Randbedingungen/Ausgangssituation/Aufgabenstellung vor Ort	52
6.3.2	Pilotanlage bei kommunalem Einsatz	52
6.3.2.1	Ergebnisse und Betriebsparameter	54
6.3.2.2	Zusammenfassung kommunale Versuche	58
6.4	Industrieller Bereich: Anwendung Prozeßwasser aus der Papierfabrik	58
6.4.1	Randbedingungen/Ausgangssituation/Aufgabenstellung vor Ort	59
6.4.2	Pilotanlage 2 Industrieanwendung Papierindustrie	61
6.4.3	Versuchsphase Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“	62
6.4.3.1	Versuchsphase Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“	63
6.4.3.1.1	Beschreibung des Abwassers	63
6.4.3.1.2	Chemische/physikalische Parameter, biologischer Abbau	63
6.4.3.1.3	Hydraulische Parameter	64
6.4.3.2	Zusammenfassung Anwendung A „biologisch vorbehandeltes Wasser“	67
6.4.4	Versuchsphase Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“	68
6.4.4.1	Ergebnisse aus Versuchsphase Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“	68
6.4.4.1.1	Beschreibung des Abwassers	68
6.4.4.1.2	Voruntersuchung Strippungsversuch	69
6.4.4.1.3	Chemisch/physikalische Parameter, biologischer Abbau	70
6.4.4.1.4	Hydraulische Parameter	71
6.4.4.1.5	Zusammenfassung Anwendung B) sedimentiertes Wasser	73
6.5	Industrieller Bereich: Anwendung Sterilfiltration von Waschwasser in einer Brauerei	74
6.5.1	Randbedingungen/Ausgangssituation/Aufgabenstellung vor Ort	74
6.5.2	Pilotanlage 3	76
6.5.3	Ergebnisse aus Versuchsphase Sterilfiltration von Kaltwasser aus der Flaschenwäsche	77
6.5.3.1	Filtratqualität	77
6.5.3.2	Hydraulische Leistung des Moduls	78
6.5.4	Zusammenfassung „Sterilfiltration von Kaltwasser aus der Flaschenwäsche“	81
7	REINIGUNG VON KERAMISCHEN MEMBRANWERKSTOFFEN	81
7.1	Kontinuierliche Deckschichtreduzierung während des Filtrationsbetriebes	82
7.1.1	Deckschichtreduktion durch Cross flow Erzeugung mit grobblasiger Belüftung	82
7.1.2	Luftmengenreduktion durch Intervallbelüftung und Modulbau	82
7.1.3	Deckschichtreduktion durch Intervall-Rückspülung	83

7.2	Diskontinuierliche Reinigung	-----	85
7.2.1	In-situ, Heißwasser	-----	86
7.2.2	In-situ, Heißwasser, chemisch	-----	86
7.2.3	On-air mechanisch	-----	86
7.2.4	On-air, mechanisch, Heißwasser	-----	87
7.2.5	On-air, Heißwasser, chemisch	-----	87
7.2.6	Ex-situ Heißwasser, chemisch	-----	87
7.3	Optimierte Reinigungskonzepte	-----	87
7.3.1	Laborversuche	-----	87
7.3.2	Industrielle Pilotanlage Flaschenwäsche	-----	89
7.3.3	Industrielle Pilotanlage Papierindustrie	-----	90
7.3.4	Kommunale Pilotanlage KA Kaiserslautern	-----	91
8	BEWERTENDE DISKUSSION	-----	95
8.1	Chancen der keramischen Membran als MBR-Konzept	-----	95
8.2	Plakative, betriebswirtschaftliche Betrachtungen im Vergleich zum Wettbewerb	-----	95
9	FAZIT UND AUSBLICK	-----	96
10	LITERATUR	-----	98

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 3-1: FLIEßBILD MBR-ANLAGE UND KONVENTIONELLE KLÄRANLAGE -----	15
ABBILDUNG 3-2: FESTSTOFFRÜCKHALT BEI PORENMEMBRANEN -----	16
ABBILDUNG 3-3: ZEEWEED™ MODUL DER FIRMA ZENON [FIRMENPROSPEKT]-----	17
ABBILDUNG 3-4: PLATTENMODUL DER FIRMA KUBOTA [FIRMENPROSPEKT] -----	18
ABBILDUNG 3-5: HUBER VRM-VERFAHREN [FIRMENPROSPEKT]-----	19
ABBILDUNG 3-6: HOHLFASERMEMBRANMODUL DER FIRMA MITSUBISHI [FIRMENPROSPEKT]----	19
ABBILDUNG 3-7: PURON MODUL UND MODULBAUSTEIN [FIRMENPROSPEKT]-----	20
ABBILDUNG 3-8: KLASSIFIZIERUNG VON MEMBRANEN [RAUTENBACH, 1997]-----	21
ABBILDUNG 3-9: LIMITIERENDE FAKTOREN DER MEMBRANFILTRATION [EILERS, 1998] -----	22
ABBILDUNG 4-1: KERAMISCHE NANOPORE® PAN-MEMBRAN -----	25
ABBILDUNG 4-2: REM-AUFNAHMEN: GEFÜGEQUERSCHNITT. -----	26
ABBILDUNG 4-3: REM-AUFNAHMEN: NANOPORE® FILTERELEMENTE. -----	26
ABBILDUNG 4-4: MODULE AUS NANOPORE® FILTERELEMENTEN MIT DIVERSEN FILTERFLÄCHE.	27
ABBILDUNG 4-5: BELÜFTETES MEMBRANMODUL MIT SYMBOLISIERTER STRÖMUNGSWALZE----	28
ABBILDUNG 4-6: ROHRBELÜFTER TUBEFLEX™ IN -----	29
ABBILDUNG 4-7: TELLERBELÜFTER IN ANSICHT, DETAIL UND IM BETRIEB (FA. GUMMI-JÄGER)--	29
ABBILDUNG 5-1: VERSUCHANLAGE IM LABORMAßSTAB -----	32
ABBILDUNG 5-2: EINZELMEMBRANPLATTE UND PLATTENTRÄGER FÜR LABORVERSUCHE -----	32
ABBILDUNG 5-3: RI-FLIEßBILD UND PHOTOGRAPHIE DER ITN LABORANLAGE.-----	32
ABBILDUNG 5-4: VE- PERMEABILITÄT, SUPPORTS, ZWISCHENSCHICHT, 80NM MEMBRAN. -----	34
ABBILDUNG 5-5: MITTELWERTE PERMEABILITÄT BEI VERSCHIEDENEN DRUCKSTUFEN -----	37
ABBILDUNG 5-6: 300 NM MEMBRAN -----	39
ABBILDUNG 5-7: PORENGRÖßE 300 NM, TEMP. ABHÄNGIGER FLUXVERGLEICH-----	40
ABBILDUNG 5-8: MEMBRANPLATTEN 800NM PORENGRÖßE -----	41
ABBILDUNG 5-9: SKIZZE DER MEMBRANPLATTENLACKIERUNG EINER 56 CM PLATTE -----	43
ABBILDUNG 5-10: FLUXVERTEILUNG IN PLATTENLÄNGSRICHTUNG -----	43
ABBILDUNG 5-11: DETAILAUFNAHME DER DRUCKMESSUNG IN EINER MEMBRANPLATTE-----	44
ABBILDUNG 5-12: ÜBERSICHTSBILD DER MEMBRANPLATTE MIT DRUCKMEßSTELLEN -----	44
ABBILDUNG 5-13: DRUCKDIFFERENZ ZWISCHEN EINZELNADELN BEI EINEM TMP VON 0,3 BAR--	45
ABBILDUNG 5-14: DRUCKDIFFERENZ ZWISCHEN EINZELNADELN BEI EINEM TMP VON 0,5 BAR--	45
ABBILDUNG 5-15: DRUCKDIFFERENZ ZWISCHEN EINZELNADELN BEI EINEM TMP VON 0,59 BAR	46
ABBILDUNG 5-16: FILTRATIONSLEISTUNG DER EINGESETZTEN FLACHMEMBRANE-----	47
ABBILDUNG 5-17: PERMEABILITÄT, LABORPHASE 2, KOMMUNALES ABWASSER -----	48
ABBILDUNG 6-1: FLIEßSCHEMA DER KA-KAISERSLAUTERN -----	52
ABBILDUNG 6-2: SCHEMA UND ABBILDUNG DER PILOTANLAGE, KOMMUNALE ANWENDUNG-----	53
ABBILDUNG 6-3: RACK MIT ZWEI MODULEN SOWIE DER BELÜFTUNGSEINHEIT -----	53
ABBILDUNG 6-4: KOMMUNALER BEREICH, TEMPERATURNORMIERTE PERMEABILITÄT -----	54
ABBILDUNG 6-5: KOMMUNALER BEREICH, PHASE 1 MIT 80 NM MEMBRANEN-----	55
ABBILDUNG 6-6 KOMMUNALER BEREICH, PHASE 2 MIT 200 NM MEMBRANEN-----	56
ABBILDUNG 6-7: KOMMUNALER BEREICH, MODUL NACH VERSUCHENDE MIT VERZOPFUNGEN-	57

ABBILDUNG 6-8: FLIEßSCHEMA DER KLÄRANLAGE DES PAPIERHERSTELLERS -----	60
ABBILDUNG 6-9: VERSUCHSANLAGE PILOTANLAGE 2 -----	61
ABBILDUNG 6-10: SCHEMA DER ANWENDUNG A) „BIOLOGISCH VORBEHANDELTES WASSER“ ---	62
ABBILDUNG 6-11: ANWENDUNG A) „BIOLOGISCH VORBEHANDELTES WASSER“, CSB-----	64
ABBILDUNG 6-12: ANWENDUNG A) „BIOLOGISCH VORBEHANDELTES WASSER“, FLUXVERLAUF-	65
ABBILDUNG 6-13: ANWENDUNG A) „BIOLOGISCH VORBEHANDELTES WASSER“, TMP-VERLAUF -	65
ABBILDUNG 6-14: ANWENDUNG A) „BIOLOGISCH VORBEHANDELTES WASSER“, PMBT-----	66
ABBILDUNG 6-15: BETRIEBSZEITEN ANWENDUNG A) BIOLOGISCH VORBEHANDELTES PW-----	67
ABBILDUNG 6-16: FLIEßSCHEMA DER ANWENDUNG B) „SEDIMENTIERTES WASSER“ -----	68
ABBILDUNG 6-17: STRIPPVERSUCH, ABWASSER NACH SEDIMENTATION, ANWENDUNG B)-----	69
ABBILDUNG 6-18: ANWENDUNG B) „SEDIMENTIERTES WASSER“, CSB -----	70
ABBILDUNG 6-19: ANWENDUNG B) „SEDIMENTIERTES WASSER“, FLUXVERLAUF -----	71
ABBILDUNG 6-20: ANWENDUNG B) „SEDIMENTIERTES WASSER“, TMP-VERLAUF -----	72
ABBILDUNG 6-21: ANWENDUNG B) „SEDIMENTIERTES WASSER“, PERMEABILITÄT -----	72
ABBILDUNG 6-22: BETRIEBSZEITEN ANWENDUNG B) „SEDIMENTIERTES WASSER“ -----	73
ABBILDUNG 6-23: WIEDEREINSATZ VON FILTRAT AN DER FLASCHENWASCHMASCHINE -----	75
ABBILDUNG 6-24: VERSUCHSANLAGE STERILFILTRATION VON FLASCHENWASCHWASSER -----	76
ABBILDUNG 6-25: BEHANDLUNG VON FLASCHENWASCHWASSER, TMP-----	78
ABBILDUNG 6-26: BEHANDLUNG VON FLASCHENWASCHWASSER, FLUXVERLAUF-----	79
ABBILDUNG 6-27: STERILFILTRATION VON KALTWASSER, ABLAGERUNGEN IM REAKTOR -----	80
ABBILDUNG 6-28: BEHANDLUNG VON FLASCHENWASCHWASSER, PERMEABILITÄT-----	81
ABBILDUNG 7-1: OPTIMIERUNG DER CROß FLOW LUFTMENGE -----	83
ABBILDUNG 7-2: KRÄFTE AN EINEM KOLLOID (RAUTENBACH, 97), -----	84
ABBILDUNG 7-3: DECKSCHICHTABLÖSUNG EINER 80 NM MEMBRAN -----	84
ABBILDUNG 7-4: DRUCKVERLAUF AM MODUL BEI INTEGRIERTER RÜCKSPÜLUNG-----	85
ABBILDUNG 7-5: LABORMAßSTAB, REINIGUNGSERFOLG DURCH MECHANISCHE REINIGUNG ----	88
ABBILDUNG 7-6: LABORMAßSTAB, REINIGUNGSERFOLG CHEMISCHE REINIGUNG-----	88
ABBILDUNG 7-7: REINIGUNG IM INDUSTRIELLEN BEREICH, FLASCHENWÄSCHE, 1. REINIGUNG -	89
ABBILDUNG 7-8: REINIGUNG IM INDUSTRIELLEN BEREICH, FLASCHENWÄSCHE, 2. REINIGUNG -	90
ABBILDUNG 7-9: REINIGUNG IM INDUSTRIELLEN BEREICH, PAPIERINDUSTRIE, 1. REINIGUNG ---	91
ABBILDUNG 7-10: ÜBERSICHT ÜBER REINIGUNGEN DER MEMBRANEN KOMMUNAL -----	92
ABBILDUNG 7-11: ZUSAMMENFASSUNG ERGEBNISSE DER REINIGUNG DER KOMMUNALEN VA- 94	

Tabellenverzeichnis

TABELLE 2-1: ZEITPLAN DES PROJEKTES	13
TABELLE 3-1: ÜBERSICHT ÜBER MODULE MIT SCHLAUCHMEMBRAN	16
TABELLE 3-2: ÜBERSICHT ÜBER MODULE MIT FLACHMEMBRAN	17
TABELLE 3-3: EINGESETZTE MEMBRANSYSTEME IN MBR [BRITZ 2002]	20
TABELLE 4-1: TECHNISCHE DATEN DER VERWENDETEN BELÜFTER	30
TABELLE 5-1: ABLAUF DER EINZELPLATTENVERSUCHE BEI LABORANLAGE 1	36
TABELLE 5-2: UNTERSUCHUNGEN ZUR KEIMBELASTUNG	42
TABELLE 5-3: KENNWERTE DES VERWENDETEN BELEBTSCHLAMMS	47
TABELLE 5-4: VORLÄUFIGE FESTLEGUNG DER BETRIEBSPARAMETER	49
TABELLE 6-1: AKTUELLE BAUFORMEN DER NANOPORE-MEMBRAN	50
TABELLE 6-2: DURCHSCHNITTSKONZENTRATIONEN IN KOMMUNALEN KAS	51
TABELLE 6-3: BESTÜCKUNG DER KOMMUNALEN VERSUCHSANLAGE	52
TABELLE 6-4: KOMMUNALER BEREICH, TMP / FLUX GEGENÜBERSTELLUNG, 80 NM	56
TABELLE 6-5: KOMMUNALER BEREICH, TMP / FLUX GEGENÜBERSTELLUNG, 200 NM	57
TABELLE 6-6: SPEZIFISCHER ABWASSERANFALL DER PAPIERPRODUKTION	58
TABELLE 6-7: SPEZIFISCHE CSB-FRACHT AUS DER PRODUKTION VON PAPIERSORTEN	59
TABELLE 6-8: BESTÜCKUNG DER INDUSTRIELLEN VERSUCHSANLAGE „PAPIERINDUSTRIE“	62
TABELLE 6-9: CHEMISCHE/PHYSIKALISCHE PARAMETER DES ABWASSERS, ANWENDUNG A)	63
TABELLE 6-10: CHEMISCHE/PHYSIKALISCHE PARAMETER DES ABWASSERS, ANWENDUNG B)	69
TABELLE 6-11: EIGENSCHAFTEN DES WASCHWASSERS IM ZULAUF DER VA	75
TABELLE 6-12: BESTÜCKUNG DER VERSUCHSANLAGE „FLASCHENWASCHWASSER“	76
TABELLE 6-13: BEHANDLUNG VON FLASCHENWASCHWASSER, FILTRATQUALITÄT	77
TABELLE 6-14: FLASCHENWASCHWASSER, MIKROBIOLOGISCHE UNTERSUCHUNG FILTRAT	77
TABELLE 7-1: DEFINITION VON REINIGUNGSARTEN	86

Gleichungsverzeichnis

GLEICHUNG 5-1: TMP-BERECHNUNG	33
GLEICHUNG 5-2: TMP BERÜCKSICHTIGUNG DER WASSERTIEFE	34
GLEICHUNG 5-3: FILTRATIONSWIDERSTAND	35
GLEICHUNG 5-4: TEMPERATURNORMIERUNG DER FLUXLEISTUNG	40

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS:

Abb.	Abbildung
Bmb+f	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BSB5	Biochemischer Sauerstoffbedarf nach (5 d)
Chemischer Bedarf	Sauerstoff mg/l
CIP	cleaning in place
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
EWG	Einwohnergleichwerte
GH	Gesamthärte
GMB	Grobblasige Membran Belüftung
HCl	Salzsäure
hl	Hektoliter
IDM	Induktiver Durchflußmesser
K	Kalium
KA	Kläranlage
KBE	Koloniebildende Einheiten [1/ml]
LF	Leitfähigkeit
MF	Mikrofiltration
MBR	Membran-Bio-Reaktor
N	Stickstoff
N _{anorg}	anorganischer Stickstoff
NaOH	Natronlauge

NF	Nanofiltration
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff
NO ₂ -N	Nitrit-Stickstoff
NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
P	Druck
PA	Permeatabzüge am Modul
PE	Polyethylen
P _{ges}	Gesamt Phosphor
PMBT	Permeabilität
PVDF	Polyvinylidenfluorid
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TS-Gehalt	Trockensubstanz-Gehalt
TKN	Kjeldahl-Stickstoff
TMP	Transmembrane Druckdifferenz
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz ,g/l
TS-Gehalt	Trockensubstanz-Gehalt
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose
ÜSS	Überschussschlamm
VE-Wasser	Voll entsalztes Wasser
VK	Vorklärung

Danksagung

Alle Projektbeteiligten bedanken sich bei der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt
für die Finanzierung des gemeinsamen Projektes
„Entwicklung und Betrieb eines getauchten Niederdruck-Keramikplattenmoduls“
und bei den kommunalen und industriellen Projektpartnern für die gute Unterstützung und
Zusammenarbeit.

1 Einleitung

Die Membrantechnologie erlebte in den vergangenen Jahren einen deutlichen Aufwärtstrend. Neben vielfältigen industriellen Einsatzgebieten wird die Membrantechnik seit über 10 Jahre in der kommunalen Abwasserbehandlung unter Verwendung von polymeren Membranen eingesetzt. Bewährt haben sich die polymeren Membranen, obwohl sie werkstoffbedingte Nachteile wie eingeschränkte chemische Stabilität bei der Reinigung oder Antifoulingmaßnahmen aufweisen. Ein großes Potential scheinen in diesem Bereich keramische Membrane zu haben. Ein großflächiger Einsatz keramischer Rohrmembrane (Cross-Flow) zur Abwasseraufbereitung führt für den Betreiber zu hohen Modul- und Betriebskosten. Keramische Flachmembrane, die als getauchte Niederdruckmembrane (TMD < 1bar) eingesetzt werden können, sollen als Alternative erprobt werden. Ihre Eignung zur Aufbereitung von großvolumigen Abwasserströmen oder Abwässern, die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften für Polymere ungeeignet sind, in Kombination mit hoher Lebensdauer des Werkstoffs, ermöglicht einen wirtschaftlichen Einsatz.

In diesem Beitrag wird über die Inhalte eines durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (AZ: 21841/01-23) geförderten Projektes zur Entwicklung und Betrieb eines getauchten Niederdruck-Keramikplattenmoduls berichtet. Das Projekt hat eine Laufzeit von 13 Monaten. Projektpartner sind die ItN Nanovation aus Saarbrücken und das Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover. Ergänzt wird die Arbeitsgruppe durch zwei industrielle und einen kommunalen Anwender. Eine Weiterführung wird derzeit beantragt.

Vorarbeiten zum generellen Betriebssystem der Membran, einer optimalen Querstromerzeugung, sowie erste Modulbauformen wurden zusammengestellt und sind in das Projekt eingeflossen.

In der ersten Projektphase lag der Schwerpunkt auf der konzeptionellen Planung, der Auswahl einer geeigneten Membran sowie der Modulentwicklung im Labor- und Pilotmaßstab.

Die zweite Projektphase beinhaltet Pilotversuche in zwei Industriebetrieben und einer kommunalen Anlage zur Erprobung und Verifizierung der Laborergebnisse. Die hydraulischen und biologischen Ergebnisse werden im Bericht ausführlich erläutert.

Ein dritter Bereich des Projektes befaßt sich mit optimierten Reinigungskonzepten, die die materialspezifischen Eigenschaften keramischer Werkstoffe berücksichtigen.

Der Bericht endet mit einer zusammenfassenden Bewertung der Ergebnisse.

2 Zielsetzung des Projektes, Aufbau sowie Zeitplanung

2.1 Zeitplan und Gliederung der Forschungsbereiche

Für das geplante Projekt wurde den Projektpartnern für die erste Phase ein Bearbeitungszeitraum von 13 Monaten bewilligt. Das Projekt teilte sich dabei in konzeptionelle Planung, Industrieanwendungen, eine kommunale Anwendung sowie Optimierungsphasen auf. Eingeplant waren umfangreiche Laboruntersuchungen, zwei Pilotanwendungen im Industriebereich sowie eine Pilotanwendung im kommunalen Bereich.

Tabelle 2-1: Zeitplan des Projektes

Monat von der Projektlaufzeit												
Arbeitsschritt	12 Monate											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Konzeptionelle Planung												
Projektkoordination	1	1	1	1	1	1			1	1	1	
Einbindung in den Prozeß	1											
Einsatzbranchen (Abstimmung der Randbedingungen)		1										
Anwendungen in der Papier- und Lebensmittelindustrie												
Modulbau (Prototyp)	1	1										
Funktionstests im Labormaßstab		1	1	1								
Überarbeitung Prototyp (Membran und Modul)				1								
Pilotanlagenumrüstung				1								
Pilottest in Beispielbranche Papierindustrie (Halbtechnik)					1	1	1	1	1	1	1	1
Pilottest in Beispielbranche (Halbtechnik)					1	1	1	1	1	1	1	1
Überarbeitung Prototyp (Membran und Modul)						1					1	
Anwendung im kommunalen Bereich												
Modulbau	1											
Aufbau einer großtechnischen Anlage		1	1									
Großtechnische Anlage im kommunalen Bereich als MBR				1	1	1	1	1	1	1	1	1
Überarbeitung Prototyp (Membran und Modul)									1			

Abschlussbericht 1 Phase

2.1.1 Voruntersuchungen

Generelle Konzeptabstimmungen und Festlegungen von grundsätzlichen Randbedingungen der zu erprobenden neuen Membran/Modulkombination erfolgten im Vorfeld des Projektes und in den ersten zwei Monaten der Projektlaufzeit. Hierüber wird in Kapitel 4 ab Seite 24 berichtet. Zusätzlich konnten Pilotversuche zur Belüftungsoptimierung und materialtechnische Untersuchungen der ItN Nanovation verwendet werden.

2.1.2 Laborversuche als Basis für die Anwendungsfelder

Um die Eignung von Flachmembranen in Abwasser/Belebtschlamm Gemischtrennung abschätzen zu können, ist es notwendig, eine große Vielzahl von Parametern zu beachten. Durch umfangreiche Laboruntersuchungen wurden im Rahmen des Projektes optimale Werkstoffkombinationen, erste Betriebsparameter und Reinigungsstrategien erarbeitet, die für eine erfolgreiche Durchführung von Pilotversuchen in einem so engen Zeitrahmen unumgänglich waren. Durch die Vielzahl der Parameter und Materialkombinationen mußten die Laborversuche ausgeweitet werden. Der Aufbau von speziellen Laboranlagen, die mit Membraneinzelplatten mit einer Fläche von 0,05 m² bestückt werden konnten und die extrem geringe Filtratmengen meßtechnisch erfassen und druck- bzw. fluxgesteuert regeln konnten, erforderte zusätzliche Zeitkapazität. Die Laborphase verlängerte sich dadurch um zwei Monate. Über die Laborversuche und die genutzten Anlagen wird in Kapitel 5 ab Seite 31 detailliert berichtet.

2.1.3 Kommunale Untersuchungen

Unter Einbeziehung der Laborergebnisse wurde eine Versuchsanlage im Pilotmaßstab auf einer kommunalen Anlage über sieben Monate betrieben. Die Beschreibung der Anlage und die Ergebnisse sind in Kapitel 6.3 ab Seite 51 einzusehen. Die Versuche fanden auf der Kläranlage Kaiserslautern statt.

2.1.4 Industrielle Untersuchungen

Unter Einbeziehung der Laborergebnisse wurden zwei Versuchsanlagen im Pilotmaßstab bei zwei Industriebetrieben aufgebaut. Die Beschreibungen der Anlagen und die Ergebnisse sind in Kapitel 6.4 ab Seite 58 einzusehen. Die Versuche fanden für vier Monate bei einem Papierhersteller statt. Hier wurden zwei unterschiedliche Abwässer getestet. Die zweite Anwendung stammt aus dem Bereich der Lebensmittelindustrie. Hier wurde Wasser aus der Flaschenwaschmaschine einer Brauerei für vier Monate behandelt.

3 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik des MBR-Verfahrens

3.1 Membranfiltration und Membranbioreaktoren

Der Ansatzpunkt des MBR-Verfahrens ist der Ersatz der Nachklärung. Damit verbessert das Verfahren einen leistungslimitierenden Punkt der konventionellen Kläranlage. Mit Hilfe eines MBR-Verfahrens läßt sich die Nachklärung einer Kläranlage ersetzen und der Feststoffabtrieb vollständig unterbinden, wodurch ein höherer TS-Gehalt in der Belebungsstufe möglich ist. Um gute Absetzeigenschaften zu erreichen, darf der Trockensubstanzgehalt bei einer konventionellen Nachklärung einen TS-Gehalt von 4-5 g TS/l im Belebungsbecken nicht überschreiten. Große Belebungsbecken mit einer relativ geringen Raumbelastung sind daher unumgänglich.

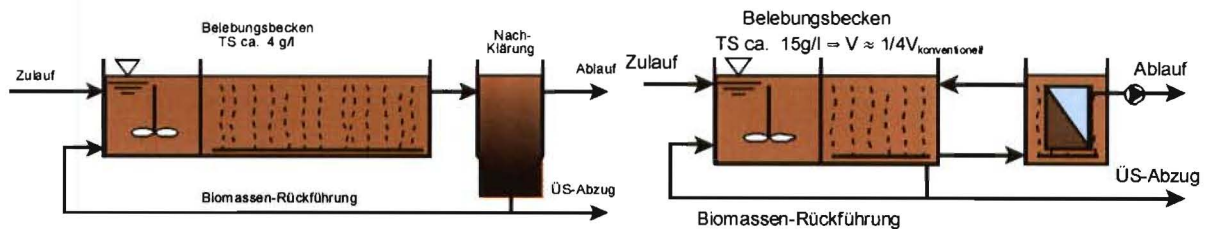


Abbildung 3-1: Fließbild MBR-Anlage und konventionelle Kläranlage

Durch den Einsatz der Membrantechnik hat man die Möglichkeit, den TS-Gehalt stark zu erhöhen und somit die Raumbelastung zu steigern, da die Biomasse nicht sedimentieren muß. Aus diesem Grund kann das Beckenvolumen der biologischen Stufe sehr viel kleiner als bei einer konventionellen Anlage ausgelegt werden. Es hat sich gezeigt, daß der Einsatz von Membranen viele Vorteile gegenüber der konventionellen Nachklärung hat. (Günder, B, 99):

Die Biomassenkonzentration läßt sich um das bis zu **5-fache auf 10-20 g TS/l** steigern, wobei TS-Gehalte bis 15 g/l als optimal einzustufen sind,

Der Ablauf enthält keine partikulären Stoffe,

Bakterien werden zurückgehalten,

Die Zahl der Viren wird durch Anhaftungsprozesse deutlich verringert,

Durch das mögliche extrem hohe Schlammalter ist ein optimaler biologischer Stoffumsatz durch Adaption an das Substrat gegeben,

Durch Keimreduktion ist eine Wiederverwertung des gereinigten Abwassers grundsätzlich möglich,

Es muß deutlich weniger Überschussschlamm entnommen werden, wenn nur hydrolysierbare Stoffe zugeführt werden.

Im Rahmen von MBR-Konzepten werden Porenmembranen eingesetzt. Die Porengrößen sind hierbei so zu wählen, daß partikuläre Stoffe nicht eindringen können und zu Verstopfung der Membran führen können (Abbildung 3-2). Das erzeugte Filtrat kann als praktisch ASF-frei angesehen werden, wenn im Filtrationsbereich der MF/UF gearbeitet wird.

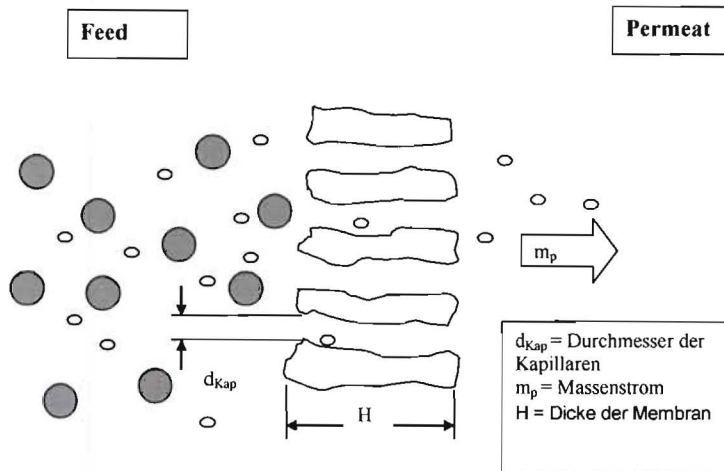


Abbildung 3-2: Feststoffrückhalt bei Porenmembranen (nach Melin, T.; Rautenbach R. (1997))

Leistungsmindernde Faktoren der Membranfiltration werden im Abschnitt 3.5 auf Seite 22 erläutert. Die Reduktion von gelösten Wasserinhaltsstoffen ist hingegen nicht der Trenn- und Rückhalteigenschaften der Membran zuzuordnen sondern erfolgt ausschließlich durch biologischen Abbau innerhalb des Reaktors.

3.2 Übersicht über Modultypen und -bauformen

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der einzelnen Module tabellarisch zusammengefasst, um einen Überblick über die Eigenschaften der Module zu ermöglichen. Tabelle 3-1 stellt die Module basierend auf Schlauchmembranen vor.

Tabelle 3-1: Übersicht über Module mit Schlauchmembranen (Nach Rautenbach 97)

Schlauchmembranen			
	Hohlfasermodule	Kapillarmodule	Rohrmodule
Struktur	selbsttragend	selbsttragend	Stützrohr
Aktive Trennschicht	außen/innen	innen	innen
Strömungsart	umströmt/ durchströmt	durchströmt	durchströmt
Innendurchmesser	40-500 μm	500-6000 μm	6-24 mm
Außendurchmesser	80-800 μm	800- 7000 μm	7-25 mm
Packungsdichte	< 10000 m^2/m^3	< 1000 m^2/m^3	< 80 m^2/m^3
zul. Betriebsdruck	100 bar außen, 15 bar innen	10 bar innen	80 bar innen
Einsatzgebiete	UO, GP	UF, MF, GP, DL, PV	UO, UF, MF

Die Tabelle 3-2 zeigt vergleichend die Module, bei denen Flachmembranen zum Einsatz kommen.

Tabelle 3-2: Übersicht über Module mit Flachmembran (nach Rautenbach 97)

Flachmembran			
	Plattenmembran	Wickelmembran	Kissenmodul
Aktive Trennschicht	-	außen	außen
Verklebung	nein	ja	ja
Packungsdichte	100-400 m ² /m ³	< 1000 m ² /m ³	ca. 400 m ² /m ³
zul. Betriebsdruck	80 bar	80 bar	bis 200 bar
Einsatzgebiete	UO, UF, ED, PV	UO, NF, UF, GP	UO, NF UF, GP

3.3 Einsatz getauchter Membranen im Niederdruckverfahren

In den vergangenen 10 Jahren ist es gelungen, den Einsatz von Membranen zur Trennung vom Belebtschlamm und Wasser als eine Verfahrensalternative zur Sedimentation (Nachklärung) einzusetzen. Durch die Entwicklung von Modulsystemen mit neuen keramischen Membranen in Verbindung mit günstigeren Betriebs- und Investitionskosten, konnte dies realisiert werden. Derzeit werden in Deutschland folgende kommerziell erhältliche Modulkonzepte großtechnisch eingesetzt:

- **Zenon Environmental Inc. (Kanada) - Hohlfaserkapillarmodul**

Das Kapillarmodul der Firma Zenon, dargestellt in Abbildung 3-3, mit der Produktbezeichnung ZeeWeed™, besteht aus einer Vielzahl röhrenförmiger Membranen mit einem Durchmesser von ca. 2-3 mm. Die armierten Polysulfon-Hohlfasermembranen mit Porengrößen zwischen 0,04 und 0,4 µm, die senkrecht angeordnet sind, werden zwischen zwei Kunststoffblöcken (Modulkopf und -fuß) eingearzt. Das Permeat wird durch Anlegen eines Unterdrucks durch die Membranwand der Hohlfasern ins Innere gesaugt und über eine im Modulkopf integrierte Sammelleitung abgezogen.

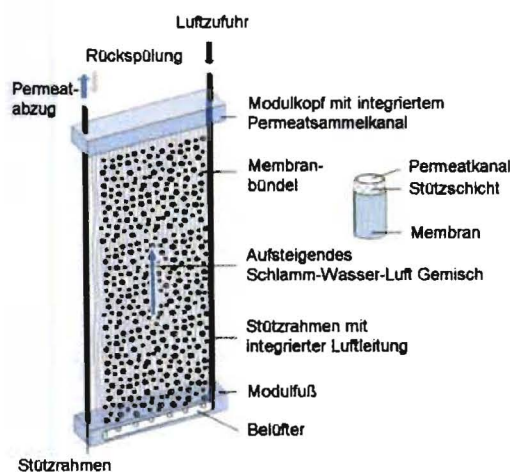


Abbildung 3-3: ZeeWeed™ Modul der Firma Zenon [Firmenprospekt]

Zenon rüstet unter anderen die Kläranlage Nordkanal/Kaarst (D) mit einer Ausbaugröße von 80.000 EW aus, die zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme im Dezember 2003 die weltweit größte Ultrafiltrationsanlage zur Abwasserbehandlung war.

▪ Kubota (Japan) - Plattenmodul

Die Kubota-Plattenmodule bestehen aus einer Trägerplatte, auf die beidseitig die Membranfolie (Polymer) aufgeschweißt ist. Zwischen der Platte und der Membran befindet sich ein Drainage- und Stützvlies. Die Trägerplatte ist mit Drainagekanälen versehen, die in einem Saugstutzen zum Permeatabzug zusammenlaufen. Die einzelnen Platten werden in einem Abstand von 5 – 15 mm parallel zueinander und senkrecht stehend zu einem Plattenpaket zusammengefaßt und in einen Stützrahmen gefaßt. Der Stützrahmen (siehe Abbildung 3-4) ist seitlich geschlossen und auf einem Aufströmkanal montiert, an dessen Fuß eine flächendeckende Druckbelüftungsanordnung angeordnet ist.

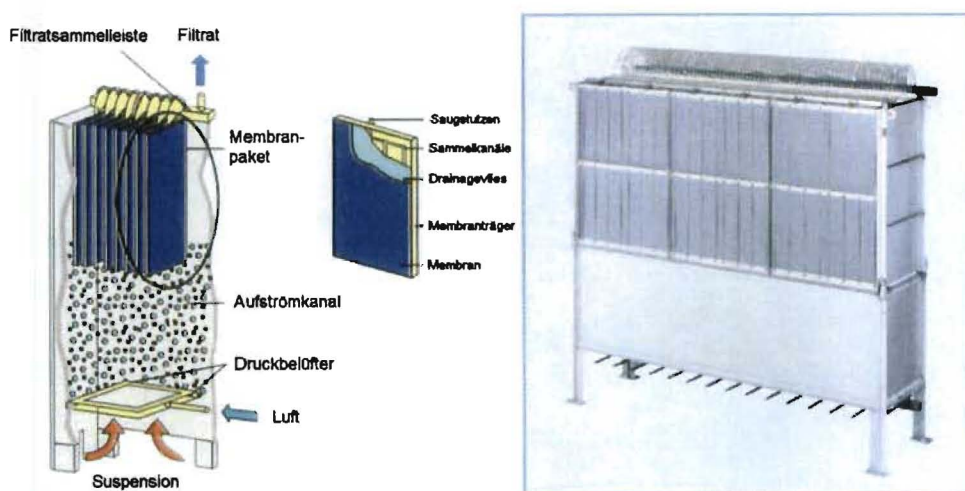


Abbildung 3-4: Plattenmodul der Firma KUBOTA [Firmenprospekt]

▪ Huber AG (Berching/Deutschland) - VRM-Verfahren

Das Membranbelebungsverfahren Huber VRM (Vakuum-Rotating-Membrane-System) besteht aus parallel angeordneten Plattensegmenten (Scheibenpakete), die axial um eine rotierende Hohlwelle angeordnet sind. Die in die Belebung getauchten Polymermembranen haben eine Porenweite um $0,1 \mu\text{m}$.

Der Aufbau der Plattenmodule ist denen der „Kubota-Platten“ ähnlich. Im Zentrum des Scheibenpaketes (vgl. Abbildung 3-5) wird über die gesamte Länge durch eine Verteilereinrichtung kontinuierlich Luft radial nach oben eingepreßt, die zwischen den Platten aufsteigt. Durch die Rotation wird die gesamte Membranfläche mit dem aufsteigenden Schlamm-Wasser-Luft-Gemisch überströmt, so daß eine Deckschichtentfernung stattfindet. Über dieselbe Verteilereinrichtung kann intervallweise zusätzlich das Schlamm-Wasser-Luft-Gemisch eingepreßt werden, um entstandene Deckschichten zu entfernen.

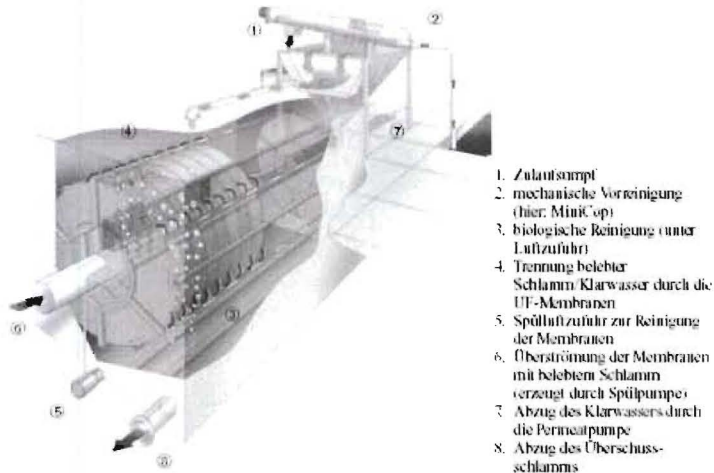


Abbildung 3-5: Huber VRM-Verfahren [Firmenprospekt]

▪ Mitsubishi Rayon Co. Ltd. (Japan) - Hohlfasermembranmodul

Das Unternehmen Mitsubishi, welches vorwiegend auf dem asiatischen Markt tätig ist, entwickelte Polymer-Kapillarmembranen (Sterapore) mit horizontaler Einbaulage. Die homogen aufgebauten Polyethylen-Membranen werden mit Porengrößen von $0,4 \mu\text{m}$ gefertigt. Auch bei diesem Modultyp erfolgt die Erzeugung von Scherkraft durch Eintrag von Luft unterhalb der Module.

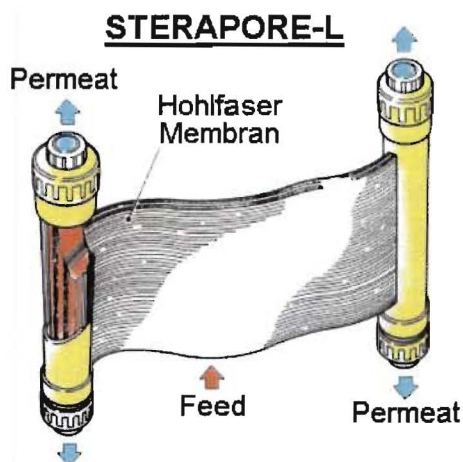


Abbildung 3-6: Hohlfasermembranmodul der Firma Mitsubishi [Firmenprospekt]

▪ Puron (Aachen/Deutschland) - Hohlfasermemodul

Puron legt sein Modulsystem speziell auf die extremen Anforderungen in kommunalen Kläranlagen aus und versucht insbesondere die Verzapfungsprobleme zu minimieren, die bei anderen Kapillarmodulsystemen auftreten.

Die Puron Membranfilter aus 2 mm dünnen Röhrcchen mit einer Filterweite von ca. 0,1 – 0,2 μm sind oben verschlossen und werden wie Seegrass senkrecht in das zu reinigende Abwasser eingetaucht. Von der Innenseite wird durch Anlegen eines geringen Unterdruckes Filtrat durch die poröse Wand gesaugt und abgezogen (Abbildung 3-7).

Die Grundidee des Moduls beruht auf einer einseitigen Fixierung am unteren Ende der Membranfasern. In Modulbausteinen zusammengeschlossen werden die Faserbündel zentral von unten belüftet, was zur Bewegung und Abreinigung der Membranen führt. Die Luft durchströmt das Membranfaserbündel von innen nach außen und steigt gleichzeitig nach oben. Dabei werden Membranbeläge bzw. beginnende Verschlämzung aus dem Modul ausgetragen.

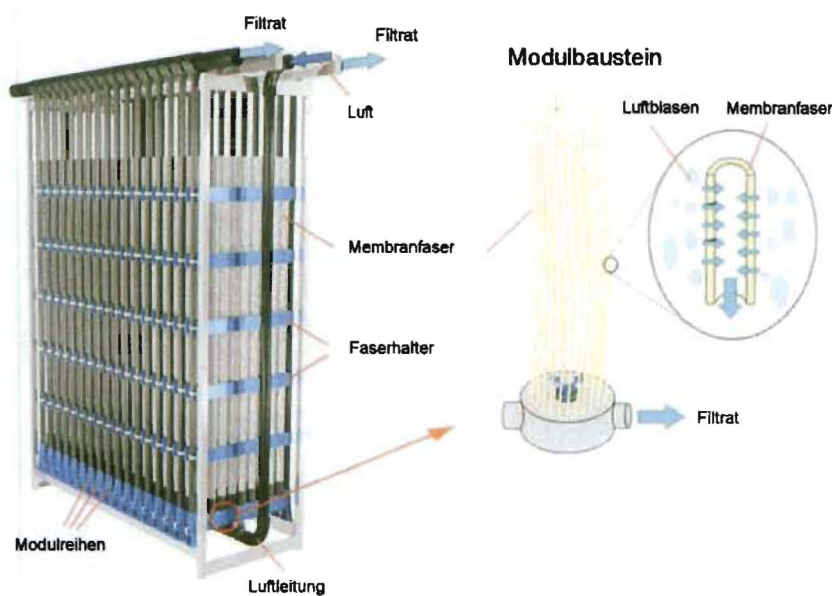


Abbildung 3-7: Puron Modul und Modulbaustein [Firmenprospekt]

▪ Zusammenfassung

In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht der vorgestellten Membransysteme wiedergegeben.

Tabelle 3-3 : Eingesetzte Membransysteme in MBR [Britz 2002]

Hersteller	Membrantyp	Membranmaterial	Membranaufbau	Deckschichtkontrolle
Zenon	Hohlfaser	Polymer	komposit	Luft (mittel-grobblasig)
Kubota	Flachmembran	Polymer	komposit	Luft (mittel-grobblasig)
Huber	Flachmembran	Polymer	komposit	Luft / Rotation
Mitsubishi	Hohlfaser	Polymer	symmetrisch	Luft (grobblasig)
Puron	Hohlfaser	Polymer	komposit	Luft (grobblasig)

In den ausgeführten Membrananlagen werden bisher ausschließlich Membranen aus polymeren Werkstoffen eingesetzt. Dies ist hauptsächlich im Preis begründet, da die keramischen Membranen, aufgrund der aufwendigeren Herstellung im Faktor 2 bis 4 höher als die der Polymer-Membranen liegen. Das Preisniveau der derzeit verwendeten Membranen aus Polymer liegt bei ca. 100 € pro m².

Die Leistungsvorteile von keramischen Membran, wie zum Beispiel pH-Wert- und Temperaturbeständigkeit, gleicht die Mehrkosten derzeit noch nicht aus. Auch ist es fraglich, ob diese Vorteile, bei den Betriebsbedingungen des Belebungsverfahrens im kommunalen Bereich, jemals zum Tragen kommen. Für hochbelastete kleinvolumige Industrieabwässer, die einen erhöhten Reinigungsbedarf mit sich bringen, steht eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung noch aus. Jedoch könnten die notwendigen Membranwechselkosten, durch die hohe Lebensdauer von keramischen Membranen gegenüber Polymermembranen, einen entscheidenden Vorteil darstellen. Der Einsatz von im Rahmen dieses Projektes erzeugten kostengünstigeren keramischen Flachmembranen soll im Projekt praktisch erprobt werden und eine überschlägige Kostenbetrachtung durchgeführt werden.

3.4 Membranwerkstoffe

Die in der Behandlung wässriger Medien verwendeten Membranen klassifizieren sich nach Herkunft, Werkstoff, Struktur und Morphologie.

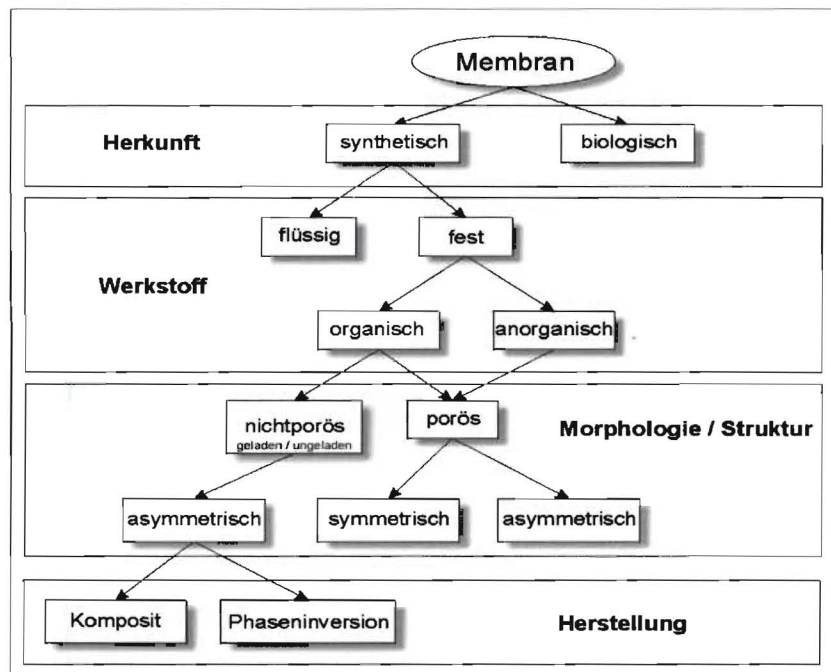


Abbildung 3-8: Klassifizierung von Membranen [RAUTENBACH, 1997]

Am häufigsten technisch verwendet sind synthetisch hergestellte, der einfacheren Handhabung wegen, feste Membranen aus vorwiegend organischen Materialien. Die Membranunterscheidung hinsichtlich Morphologie und Struktur ist eng verbunden mit deren Trennmechanismus und den daraus resultierenden Anwendungen. So werden poröse Membranen hauptsächlich in der Mikro-

und Ultrafiltration eingesetzt, während elektrisch geladene, nicht poröse in der Umkehrosmose sowie geladene, nicht poröse Membranen in der Nanofiltration verwendet werden. Alle Membranen können symmetrisch oder asymmetrisch hergestellt werden, d.h. mit einem gleichen Aufbau über die Membrandicke oder einem Aufbau mit veränderlichen Eigenschaften. Die im Rahmen dieses Projektes eingesetzten Membranen sind synthetisch, fest, anorganische, porös und asymmetrisch.

Die dargestellte Klassifizierung ersetzt aber nicht die Tatsache, daß Membranen für jeden Anwendungsfall auf ihre Tauglichkeit überprüft werden müssen.

Der Rückhalt von Inhaltsstoffe durch die Membran hat eine Anlagerung dieser Stoffe auf der Membranoberfläche zur Folge. Mit der Zeit wächst die Schichtdicke und verdichtet sich, wodurch der Strömungswiderstand steigt und der Permeatfluss abnimmt. Die unterschiedlichen Wasser- und Membraneigenschaften rufen unweigerlich limitierende Faktoren im Trennungsprozeß der Lösung hervor. Die folgende Graphik Abbildung 3-9 differenziert die wichtigsten Einflußfaktoren nach ihrer Wirkung:

3.5 Leistungsbegrenzende Faktoren bei der Membranfiltration

Membranverfahren sind durch die hydraulisch sensible Situation der Spitzenlastauslegung an dauerhaft gute Filtratleistungen gebunden. Möglichkeiten der Leistungsreduzierung durch äußere und innere Einflüsse werden in Abbildung 3-9 zusammengestellt und anschließend detailliert erläutert.

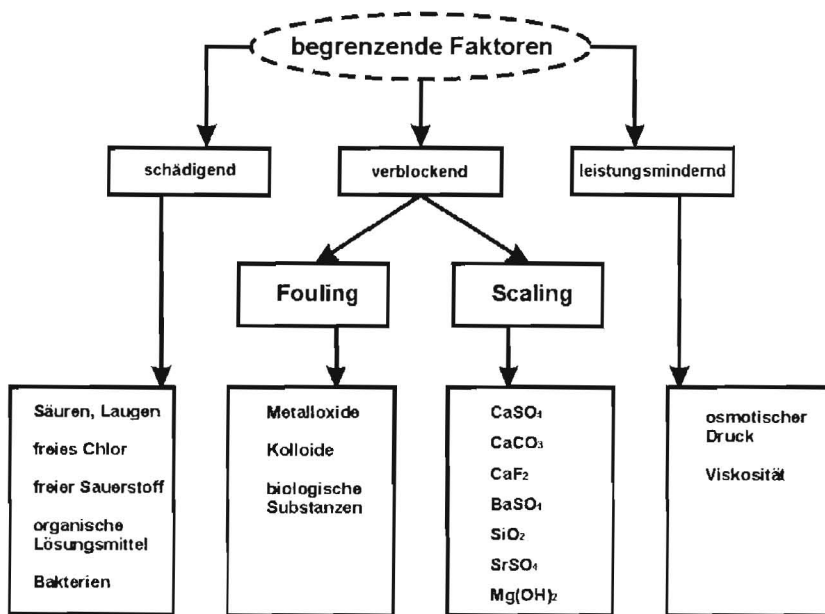


Abbildung 3-9: Limitierende Faktoren der Membranfiltration [Eilers, 1998]

3.5.1 Scaling

Durch die selektive Wirkung von Membranen kommt es zu einer Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe. Bei suspendierten Schmutzstoffen folgt daraus eine Belagbildung als Deckschicht (Fouling). Die Bildung und Ablagerung von Kristallen auf der Oberfläche der Membran setzt erst nach einer Überschreitung der Löslichkeitsgrenze dieser Stoffe ein und wird Scaling genannt. Aufgrund des Stofftransportwiderstands von Belagbildungen wird Scaling oftmals dem Fouling zugeordnet. Während Fouling stets in den ersten Elementen der Nanofiltrationseinheit beginnt (Filtereffekt), tritt Scaling typischerweise erst zum Ende der Anlage hin an den letzten Elementen, d.h. am Ort höchster Konzentration, auf. Insbesondere beim Einsatz von Entsalzungsmembranen stellt das Scaling von schwerlöslichen Wasserinhaltsstoffen, die durch die Membran aufkonzentriert werden, eine physikalische Grenze der wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Membrantechnik dar. Dies kann entweder durch chemische Umwandlung, Entfernung oder Stabilisierung der Substanzen (Fällung, Säuredosierung, Enthärtung,...) oder durch die Begrenzung der Aufkonzentrierung dahingehend geschehen, daß am Modul- bzw. Anlagenausgang die Sättigungskonzentrationen für keinen der gelösten Wasserinhaltsstoffe erreicht wird.

3.5.2 Fouling

Im aufzubereitenden Wasser befindliche suspendierte bzw. kolloidal gelöste Inhaltsstoffe führen zu einer langsamen, aber stetigen Leistungseinbuße durch den Verschmutzungsprozeß der Membran. Diese Verschmutzungen versperren mit der Zeit die Membranporen, erhöhen den osmotischen Gegendruck oder bilden als Deckschicht eine Art Sekundärmembran, die dem Permeatfluss unter Umständen einen höheren Widerstand entgegensetzt als die Membran selbst. Folgende Foulingarten werden unterschieden:

Kolloidales Fouling: sedimentierte organische und anorganische Kolloide und feindispersive Inhaltsstoffe, die nur sehr langsam diffundieren und das Gleichgewicht in Richtung größerer Durchmesser verschieben

Organisches Fouling: Anlagerung gelöster Wasserinhaltsstoffe (Proteine, Fette, Öle), am schon vorhandenen Belag auf der Membran

Biofouling: Anheftung und weitere Vermehrung von Mikroorganismen auf der Membran

Zum Ausgleich der Druckverluste ist ein erhöhter Energieaufwand notwendig, der die transmembrane Druckdifferenz anhebt und durch intensivierete Überströmung die Scher- und Auftriebskräfte auf der Deckschicht verstärkt. [IWW, 1996] Zur Beseitigung von Schmutzbelägen (reversible Deckschicht) wendet man, neben regelmäßigen Rückspülzyklen (nicht bei allen Membranen) chemische Reiniger an, die je nach Stoff- bzw. Deckschichtart aus unterschiedlichen, mehr oder weniger aggressiven, Chemikalien bestehen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß aus technischen (mech./chem. Membranbeanspruchung) und wirtschaftlichen Gründen (erhöhte Pumpenleistung, Chemikalienbedarf, Membranlebensdauer) die Möglichkeiten der Deckschichtbekämpfung beschränkt sind.

3.5.3 Membranverstopfung

Eine starke Leistungsminderung kann eintreten, wenn ungeeignete Größenverhältnisse zwischen den abzutrennenden Inhaltsstoffen und den Membranporen herrschen. Bei gleicher Größe oder deutlich größeren Membranporen verstopft die Membran von innen heraus und es kommt zu einer vollständigen Porenüberdeckung. Wenn überhaupt ist diese Art der Belegung nur mit hohem Aufwand (chemisch/hydraulisch) zu beheben.

3.5.4 Deckschichtumlagerung

Während des Betriebs findet innerhalb der Deckschicht eine Umlagerung statt. Während sich an der Oberfläche der Deckschicht bevorzugt Partikel kleinerer Durchmesser anlagern, bilden darunter größere ein stabiles Traggerüst. Schließlich kommt es zu einer Verschiebung der Trennkurve mit einhergehender Permeatflussminderung. Die immer strömungskonformer ausgebildete Deckschicht erfordert dann zunehmend höhere Turbulenzen zur Beseitigung, was wiederum einen vermehrten Energieaufwand zur Folge hat.

3.5.5 Deckschichtkontrollierte Filtration

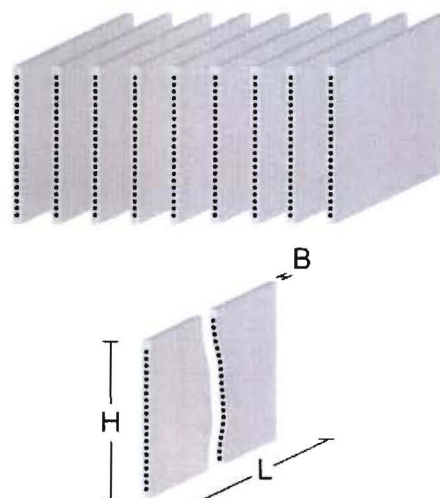
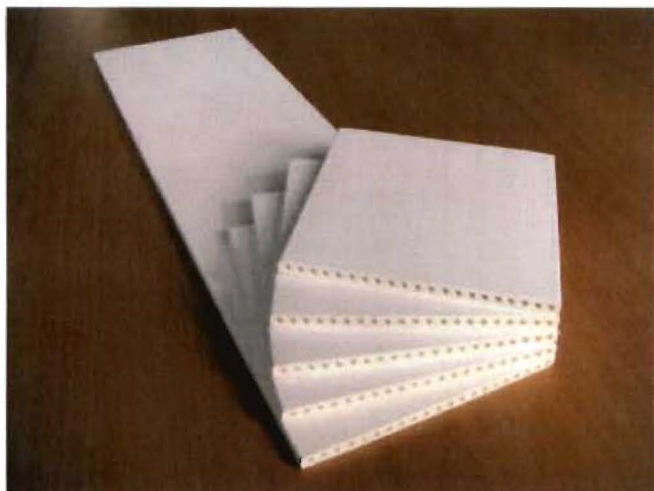
Vor allem bei Porenmembranen tritt z.T. ein deckschichtkontrollierter Stoffaustausch ein. Durch die Deckschichtbildung der zurückgehaltenen Feedinhaltsstoffe auf der Membranoberfläche, resultiert die Tatsache, daß nicht mehr nur die Membran alleine leistungsbestimmend ist, sondern das System Deckschicht/Membran diese Funktion übernimmt.

4 Vorarbeiten

4.1 Beschreibung der Membrane

Als keramische Flachmembran wird ein Filterelement mit den Standard-Abmaßen 110 mm x 6,5 mm x 550 mm eingesetzt. Diese Bauform ermöglicht eine Optimierung der Oberfläche zur packungsdichte im Modul. Die Abmessungen ergeben in Kombination mit den Materialeigenschaften ein sehr stabiles Konstrukt. Die außenliegende Membran kann abhängig vom Anwendungsgebiet mit den Porenweiten 300 nm, 200 nm, 100 nm, 80 nm, 50 nm hergestellt werden. Die selektive Schicht besteht aus α -Al₂O₃, TiO₂ oder ZrO₂, wobei in der Abwasseraufbereitung lediglich α -Al₂O₃ von Bedeutung ist. Hauptkomponente des α -Al₂O₃ ist Schmelzkorund, α beschreibt die Kristallform. Nachfolgend sind die wesentlichen Daten der Flachmembran F 21/30/110 zusammengestellt.

Keramische Flachmembrane Nanopore® F21/30/110



Keramische Flachmembranplatte	H = 110 mm, B = 6,5 mm, L = 550 mm (Standardlänge)
- filteraktive Schicht	Außenseite der Platte
- Innenkanäle	21 Stück, $\varnothing = 3$ mm
Porenweiten	800 nm 600 D
Substratmaterial	α -Al ₂ O ₃
Membranmaterial	α -Al ₂ O ₃ / ZrO ₂ / TiO ₂
Filterlänge	bis 1200 mm
Filterfläche bei L = 1000 mm	0,233m ²
Elemente je m ²	4,29
Druckbeständigkeit	6 bar
pH-Bereich	1-14 (parameterabhängig)
Gewicht bei L = 1000 mm	1405 g

Abbildung 4-1: Keramische Nanopore® PAN-Membran

Für die Abwasserreinigung sind Porenweiten zwischen 300 nm und 80 nm von besonderem Interesse, da bei diesen Porengrößen die Biomasse trotz hoher Fluxleistungen vollständig zurückgehalten wird und damit ein nahezu bakterienfreier Ablauf ermöglicht wird. Die Filterelemente werden von Außen nach Innen betrieben, als treibende Kraft wird ein Unterdruck < 0,8 bar erzeugt. Die filteraktiven Membranschichten können in Dicken zwischen 10 μ m und 30 μ m produziert werden.

Die nachfolgenden Rasterelektronenmikroskopischen Bilder zeigen Gefügequerschnitte und Oberfläche eines Nanopore[®] F 21/30/110-80 nm Filterelementes mit einer Porenweite von 80 nm.

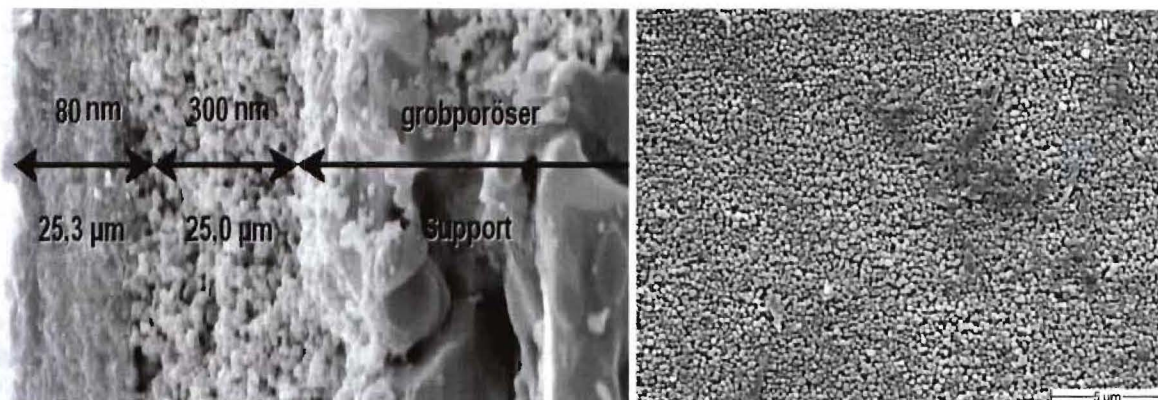


Abbildung 4-2: REM-Aufnahmen: Gefügequerschnitt (links) und Oberfläche (rechts) eines Nanopore[®] Filterelementes mit einer Porenweite von 80 nm. Die Membrandicke (filteraktive Schicht) beträgt 25,3 µm.

Die Nanopore[®] -Filterelemente bestehen aus einem grobporösen Support, auf den die nachfolgenden Membranschichten abgeschieden werden. Abhängig von der Porengröße werden zum Ausgleich der Oberflächenrauigkeit des Supports Zwischenschichten (Porengröße 300 nm) aufgebracht. Die Oberfläche der Membran ist bezüglich ihrer Porenstruktur gleichmäßig und möglichst glatt gestaltet, um Anhaftungen zu vermeiden und um die Abreinigung von Deckschichten durch Rückspülung oder Überströmung mit grobblasiger Luft zu erleichtern. Aufgabe der Innenkanäle ist es, auf der einen Seite die gleichmäßige Verteilung des Unterdruckes über die gesamte Plattenlänge zu garantieren und auf der anderen Seite das abgesaugte Permeat in den Sammelkanal zu leiten.

Vergleichend hierzu eine REM-Aufnahme einer Bruchkante einer Membranplatte mit einer Porenweite von 300 nm.

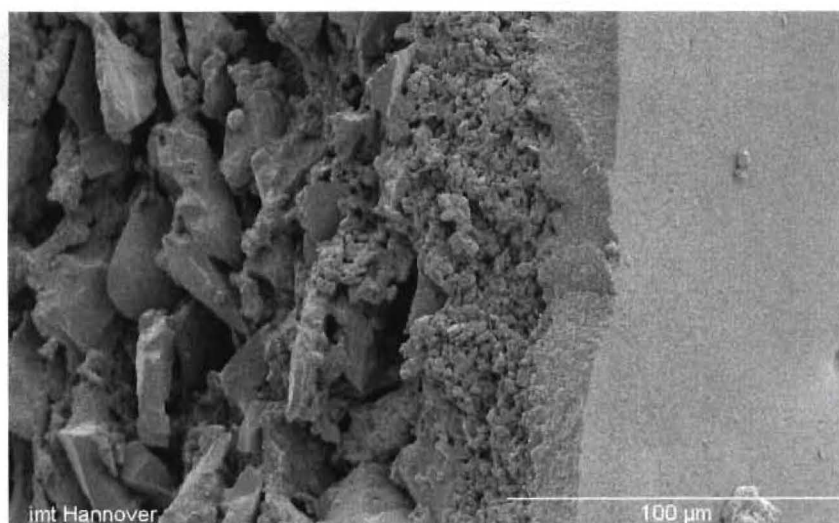


Abbildung 4-3: REM-Aufnahmen: Bruchkante des Gefügequerschnitts Nanopore[®] Filterelementes mit einer Porenweite von 300 nm.

Die Einzelplatten werden durch Einkleben zu einem Modul zusammengefügt. In die Endplatten ist der Permeatsammelkanal eingearbeitet. Verschiedene Modulgrößen wurden entwickelt. (siehe Tabelle 6-1). In Abhängigkeit von der Untersuchungsgröße (Labormaßstab oder Pilotanlage) können Module zwischen 0,05 m² (Einzelplatte mit Absaugung) und 2,0 m² für die Filtrationstests verwendet werden. Für Strömungstests (siehe 4.2.1 Querstromerzeugung) werden Modulgrößen mit ca. 10 m² Filterfläche verwendet.

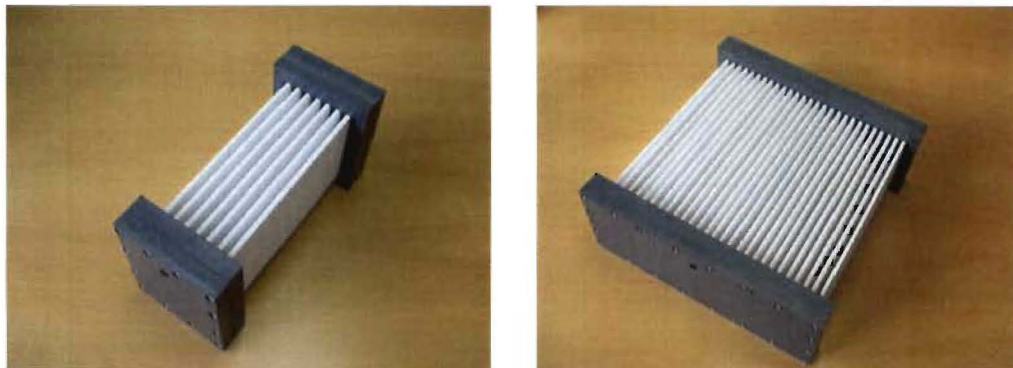


Abbildung 4-4: Module aus Nanopore® Filterelementen für Filtrationstests; Filterflächen: Links Labormodul mit 0,35 m², Rechts KKA Modul 2,0 m².

4.2 Gewähltes Funktionsprinzip der Filtrationseinheit

Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Membranen werden technisch zu einer anschlussfähigen Einheit, dem Modul, angeordnet. Das Modul wird als getauchte Einheit direkt in die biologische Stufe eingehängt oder gestellt. Durch Erzeugung eines Unterdrucks auf der Filtratseite wird gereinigtes Abwasser aus den Filtratkanälen der Membran und damit durch die Membran gezogen. Die Filtrationsrichtung ist damit von außen nach innen. Um eine Aufkonzentration des gefilterten Mediums im Modul zu verhindern, muß für einen Stoffaustausch gesorgt werden. Dies erfolgt durch Belüftung der Unterseite der Module (siehe Abbildung 4-5). Nach dem Mammutpumpenprinzip steigen die eingebrachten Luftblasen auf und setzen den umgebenden Wasser/Schlammkörper mit in Bewegung. Durch diesen Effekt wird das vor der Membran entstehende Konzentrat kontinuierlich aus dem Modul gefördert. Die einzelnen Module können in einem Rack übereinander gestapelt werden, wie in Abbildung 4-4, rechts zu erkennen ist. Die mittel- bis grobblasige Belüftung wird durch Belüfterrohre erzeugt, die direkt unter den Filterplatten am Rohrrahmen des Racks installiert sind. Auf diese Weise kann die Belüftung alle darüber gestapelten Membranflächen möglichst energieeffizient mit Hilfe des air lifts reinigen. Die eingebrachte Luft kann um so wirtschaftlicher genutzt werden, je mehr Membranfläche pro belüftete Grundfläche installiert wird.

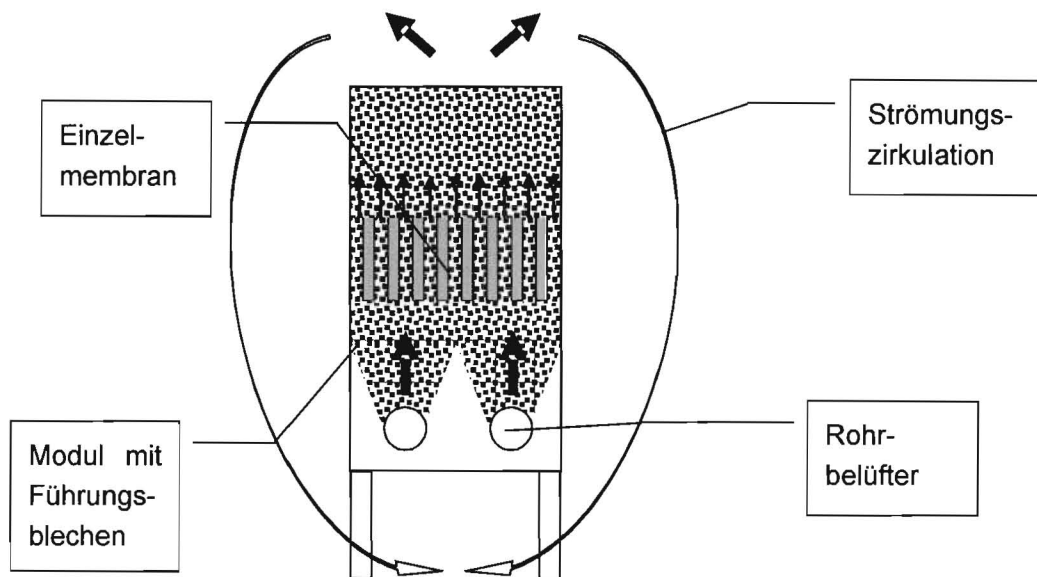


Abbildung 4-5: belüftetes Membranmodul mit symbolisierter Strömungswalze

Zusätzlicher Effekt der Querströmung ist eine Kontrolle der entstehenden Deckschicht auf der Membran. Nach (Rautenbach 97) ist der Einfluß dieser Deckschicht größer als die Auswirkung der Membran selber. Damit läßt sich die Filtrateleistung einer Membran dauerhaft nur durch Verbesserung der Deckschichtkontrolle und nicht durch Anhebung der TMP verbessern. Eine regelmäßige filtratseitige Druckerhöhung, wie im Modulkonzept umgesetzt, erzeugt eine Umkehrung der Fließrichtung des Filtrates. Es kommt zu einer Umkehrung der membransenkrechten Kräfte und damit zu einer Entlastung der Deckschicht. Die entlastete Deckschicht wird durch die vorhandene Querströmung deutlich besser entfernt bzw. reduziert. Für die Rückspülung bzw. Deckschichtentlastung werden 15 bis 20 % des erzeugten Filtrates verwendet.

4.2.1 Querstromerzeugung

Zur Anwendung kamen in Vortests verschiedene Belüftergeometrien und unterschiedliche Belüftungsarten zur Querstromerzeugung. So fiel die Wahl auf die beiden im Anschluß beschriebenen Belüftertypen der Firma Gummi Jäger. Rohrbelüfter sorgten hierbei für ein optimiertes Strömungsbild über die gesamte Modulgrundfläche.

4.2.1.1 Rohrbelüfter

Rohrbelüfter unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Konstruktion und Betriebsverhalten maßgeblich von Tellerbelüftern. An einem Halterungselement ist ein Rohr befestigt, auf dem der geschlitzte Belüfterschlauch sitzt. Am Anfang und Ende des Rohrs ist dieser mittels einer Schelle luftdicht befestigt. Die Luft wird durch das Halterungselement in den Zwischenraum zwischen Schlauch und Rohr geleitet und durch die Schlitze fein zerteilt in das umgebende Wasser gepreßt. Die Schlitzung erfolgt von beiden Seiten in geraden Linien. Oben und unten wird ein Bereich ausgelassen, was sowohl herstellungstechnische, als auch konstruktive Gründe hat. Die

Luftzufuhr aus der Halterung kann nur in den ungeschlitzten Bereich oben und unten erfolgen, damit bei abgestellter Belüftung der unversehrte Gummibereich als Dichtung gegen Wasser dient, welches sonst in die Luftleitung dringen würde. Im Folgenden sind die verwendeten Rohrbelüfter beschrieben.

- o Prototyp (Schlitzbild 3-1)

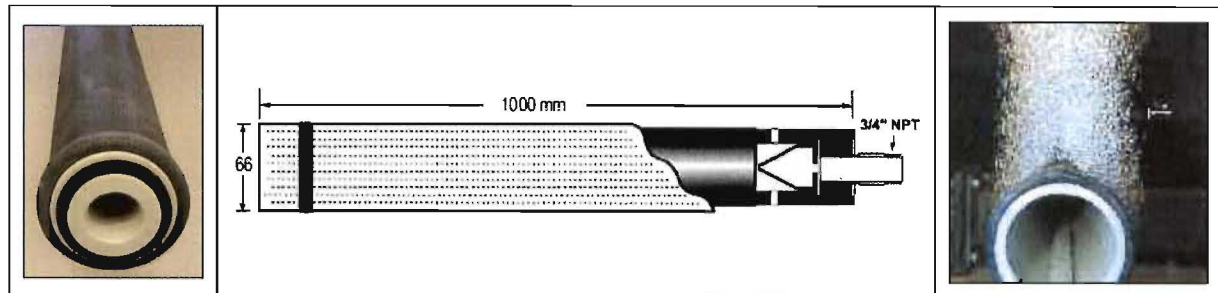


Abbildung 4-6: Rohrbelüfter Tubeflex™ in Ansicht, Detail und im Betrieb (Baugleich Firma Gummi Jäger) (nach Schramm T, 2004)

Das Schlitzbild 3-1 steht für 3 mm Schlitzlänge mit 1 mm Abstand, woraus ein grobblasiges Belüftungsbild entsteht. Die mittlere Blasengröße liegt bei 4 mm, welche sich bei Vollast auf 5 mm erhöhen kann. Die Belüftungsmembran hat 2 geschlitzte Seiten mit je 9 Linien pro Seite. Die zwei nicht geschlitzten gegenüberliegenden Bereiche haben eine Breite von 40 mm. Das PVC Rohr über das die Gummimembran aus EPDM gezogen wird, hat eine Länge von einem Meter. Sein Durchmesser beträgt 66 mm und einseitig ist ein 3/4 Zoll Gewinde. Die Luftbeaufschlagungsbelastungsgrenze liegt bei 10 mN³/h pro Meter Belüfter. Grobblasige Schlitzbilder sind gewählt worden, da nach (Wagner 2002)

4.2.1.2 GMB ausgebildet als Tellerbelüfter

Tellerbelüfter bestehen aus einer Kunststoffträgerplatte und aus einer geschlitzten Membran, durch die die Luft verteilt wird. Die Schlitzung erfolgt nicht über den gesamten Bereich, in der Mitte muß ein Bereich ungeschlitzt bleiben, da hier die Luft zugeführt wird, und der Bereich der Gummimembran über dieser Öffnung gleichzeitig als Verschlussventil dient. Die Membran wird auf eine Trägerplatte geschraubt und dehnt sich bei beginnender Luftzufuhr aus, wodurch sich die Schlitzte öffnen und der Abgasvorgang beginnt [Wagner, J. 2002]. Im Folgenden werden die bei den Messungen verwendeten serienmäßigen Belüferteller dargestellt:

- Typ HD 270

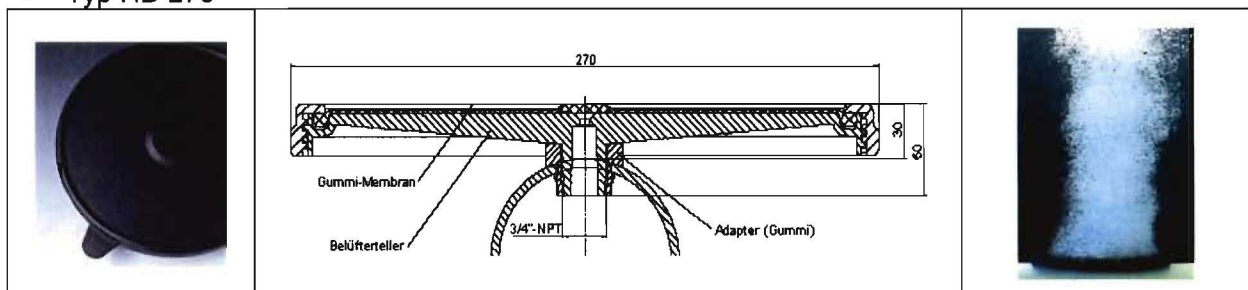


Abbildung 4-7: Tellerbelüfter in Ansicht, Detail und im Betrieb (Fa. Gummi-Jäger)

Die Tellerbelüfter, die über einen ¼ Zoll Anschluß verfügen, haben ein feinblasiges Schlitzbild. Ihr Außendurchmesser beträgt 270 mm und der effektive Durchmesser der EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Manomer) Membran 220 mm. Inklusive dem massiven Metallfuß hat ein Belüfterteller eine Höhe von 80 mm. Die Tellerbelüfter wurden mit einer maximalen Luftbeaufschlagung von $5 \text{ m}_N^3/\text{h}$ (Normkubikmeter pro Stunde) betrieben. Die Herstellerangaben belaufen sich je nach Betriebsbedingungen auf $1,5\text{-}7 \text{ m}_N^3/\text{h}$ Luft pro Teller.

4.2.1.3 Belüftervergleich

Tabelle 4-1: Technische Daten der verwendeten Belüfter

	Tellerbelüfter	Rohrbelüfter
Typbezeichnung	HD 270	Prototyp
Hersteller	Gummi Jäger (Hannover)	Gummi Jäger (Hannover)
Geometrie	Ø 270 mm – Membran 220 mm	Länge 1000 mm – Ø 66 mm
Schlitzbild	feinblasig	3-1 – grobblasig
Material Membran	EPDM	EPDM (73/11)
Begasungsfläche	0,037 m ² pro Teller	0,12 m ² pro Rohr
Schlitzlänge	0,75 mm	3 mm
Schlitzabstand	1 mm	1 mm
Linienanzahl	21	2 x 9 Linien
Blasengröße	k. A.	4 mm (Volllast 5 mm)
Schlitzanzahl	4510	4500
Besonderheiten	zur Belüftung der Belebung konzipiert (hoher O ₂ -Eintrag)	optimiert für hohe Geschwindigkeiten (nicht O ₂ -Eintrag)

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Einsatz von Rohrbelüftern für ein gleichmäßigeres Strömungsbild und höhere Geschwindigkeiten gesorgt hat. Bei einzelnen 1 m² Minimodulen kamen jedoch auch Tellerbelüfter zum Einsatz, da Teller mit 30 cm Durchmesser größentechnisch passend zur Querstromerzeugung waren und anfänglich noch keine optimierten Modulformen zur Verfügung standen.

5 Laborphase

5.1 Material und Methoden

5.1.1 Fragestellungen der Laborphase

Um die Eignung keramischer Flachmembrane im Abwasser abschätzen zu können, ist es notwendig eine große Vielzahl von Parametern zu beachten. Dazu zählen unter anderem Flux, Bakterienrückhalt, Porengröße, Reinigbarkeit, Druck, Rückspülmenge und -dauer, Belüftungsmenge und -dauer, Temperaturabhängigkeit des Flusses und Verhalten bei Veränderung der Abwasserqualität. Im Rahmen des Projektes standen die Projektbeteiligten vor dem Problem, daß die Betriebsparametrierung zum einen umfangreich ist und zum anderen stark von der Deckschichtbildung oder Scalingeffekten abhängig ist, die nur über vergleichsweise lange Zeiträume (mehrere Wochen bis Monate) zu fassen ist. Daher mußten die Laborversuche in zwei Kategorien eingeteilt werden, kurzfristige ohne den Schwerpunkt Deckschicht/Scaling zur Membraneigenschaftenbestimmung und längerfristige Untersuchungen mit der Beeinflussung durch die Deckschicht/Scaling.

Ziel dieser Untersuchungsreihe war es, eine geeignete Membran für den Einsatz im Belebtschlamm definieren zu können. Zu der großen Anzahl untersuchter Einflußfaktoren auf Flux und Filtratqualität gehörten pH-Wert, Temperatur, Keimbelastung, chemisch-physikalische Trenneigenschaften und die Reinigungscharakteristik.

5.1.2 Eingesetzte Versuchsanlagen

5.1.2.1 Laboranlage 1

Zur Durchführung von Versuchen zur materialspezifischen Leistungsbestimmung und Reinigbarkeit der Keramikplatten wurde am ISAH eine Laboranlage aufgebaut (Abbildung 5-1). Die Steuerung ist so programmiert, daß während eines Versuches automatisch verschiedene Flux bzw. Druckstufen für einen definierten Zeitraum gefahren werden und damit eine erste Leistungsvariation der Membranplatten ermöglicht wurde. Die Komponenten der Anlage sind so gewählt, daß die chemisch/physikalische Stabilität des Keramikmaterials möglichst weit ausgenutzt werden kann. Die Versuchsanlage bietet die Möglichkeit, Luftmenge, Luftdruck, Permeations- und Rückspüldruck, Permeations- und Rückspülflux zu variieren sowie automatische Einstellungswechsel zu fahren. Sie zeichnet die Signale von Permeatfluss, Permeations- und Rückspüldruck, Temperatur, pH-Wert und Pumpendrehzahl mittels PC kontinuierlich auf.

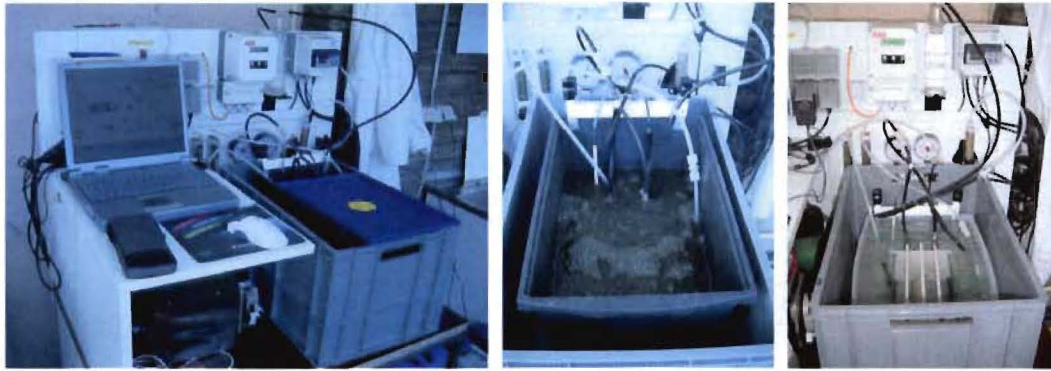


Abbildung 5-1: Versuchsanlage im Labormaßstab sowie VE-Wasser und Schlammversuche

Die in den Kurzzeitversuchen eingesetzten Membranplatten und der Plattenträger sind in Abbildung 5-2 abgebildet. Pro Versuch wurden zwei Membranplatten im Träger eingesetzt und an deren Außenseite zur Definition der Strömungsführung zusätzlich zwei nicht angeschlossene Dummyplatten befestigt.

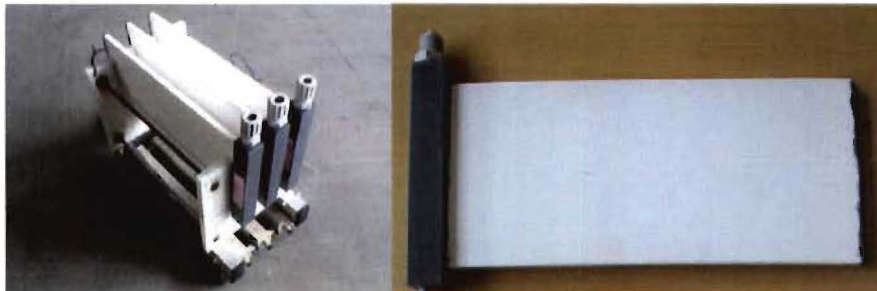


Abbildung 5-2: Einzelmembranplatte und Plattenträger für Laborversuche

5.1.2.2 Laboranlage 2

Die Membrancharakterisierung unter Beeinflussung von Deckschicht/Scaling erfolgte im nächsten Schritt im Labormaßstab mit einer Versuchsanlage der ItN Nanovation.

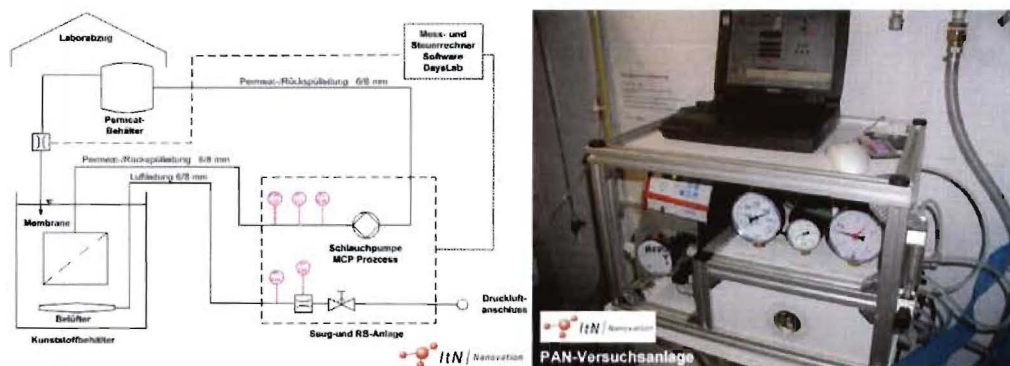


Abbildung 5-3: RI-Fließbild und Photographie der ItN Laboranlage.

Die Versuchsanlage bietet die Möglichkeit, Temperatur, Luftmenge, Luftdruck, Permeations- und Rückspüldruck zu variieren und zeichnet die Signale von Permeatfluss, Permeations- und Rückspüldruck mittels PC kontinuierlich auf. Dimensioniert ist die Anlage für Volumenströme bis zu 174 l/h Netto. Es können Filtrationsflächen bis 8 m² untersucht werden. Die Prozeßführung kann sowohl volumen- als auch druckgesteuert erfolgen.

5.1.3 Ergebnisse der Laborphase 1

5.1.3.1 Annahmen bei der Auswertung

Allgemein

Die Auswertung von Versuchsergebnissen soll immer den Anspruch haben, so einfach wie möglich und so genau wie nötig zu sein. Um den Rahmen der Auswertung nicht zu sprengen, mußten bei der Datenauswertung der gespeicherten Werte einige Annahmen und bei der Messung der chemisch physikalischen Parameter einige Vereinfachungen eingeführt werden.

Annahmen bei der Messung chemisch-physikalischer Parameter

Die ausgewerteten Proben wurden als einfache Stichproben aus dem Zu- und Ablauf der Versuchsanlage gezogen und am gleichen Tag ausgewertet.

Ein weiterer Punkt sind die physikalischen Parameter wie pH-Werte und Temperaturen. Es wird im folgenden davon ausgegangen, daß alle gemessenen Werte überall im System der Versuchsanlage und ohne Zeitverzug auch im Ablauf der Anlage vorliegen.

Alle gemessenen Werte hängen von der Genauigkeit und der Position der Sensoren im Fließweg ab. Der hinter der Saugpumpe gemessene transmembrane Druck wird unter Vernachlässigung von Reibungsverlusten beim Durchströmen der Membranen und Schläuche für alle angeschlossenen Membranen angesetzt.

Ein weiterer Punkt sind die am Modul wirkenden Drücke. Häufig werden nur die saugseitig anliegenden Drücke als Bezugswert angegeben. Da der transmembrane Druck aber die treibende Kraft darstellt und sich nach der folgenden Gleichung 5-1 berechnet, muß der Druck auf der Feedseite berücksichtigt werden.

Gleichung 5-1: TMP-Berechnung

λp_{TM} = Transmembrandruck [bar]

$\lambda p_{TM} = ([p_f + p_k] / 2) - p_p$ = Feeddruck [bar]

p_k = Konzentratdruck [bar]

p = Permeatdruck [bar]

Da es bei getauchten Membranen keinen Unterschied zwischen Feed und Konzentrat gibt, sich der feedseitige Druck nur auf Grund von geodätischer Höhe aufbaut, und der Saug- und

Feeddruck gleichgerichtet sind, reduziert sich die Gleichung 5-1 auf folgende Aussage (Gleichung 5-2):

Gleichung 5-2: TMP Berücksichtigung der Wassertiefe

$$\lambda p_{TM} = \text{Transmembrandruck [bar]}$$

$$\lambda p_{TM} = (- p_g) + (- p_p) \quad p_f = \text{Geodätischer Druck [bar]}$$

$$p_p = \text{Permeat/ Saugdruck [bar]}$$

Die Filtratleistung pro Membranflächeneinheit ist von einer Vielzahl von Parametern abhängig und verändert sich kontinuierlich über den Betrieb. Die angegebenen Flußleistungen beziehen sich immer auf das gesamte Modul und mittelt die Fluxleistung der einzelnen angeschlossenen Platten.

Bei getauchten Modulen wird, wie schon beschrieben, die Überströmgeschwindigkeit durch Luftblasen erzeugt. Am Modulkopf und -fuß entstehen durch geringere Strömungsgeschwindigkeiten bis zu ca. drei cm breite inaktive Zonen, die die aktive Membranfläche einschränken. In der Auswertung werden diese Zonen vernachlässigt. Sie treten auch bei großtechnischen Modulen auf. Hier fallen sie wegen der großen aktiven Fläche aber deutlich geringer ins Gewicht.

5.1.3.2 Bestimmung von Filtrationswiderständen mit VE-Wasser

Im Labormaßstab wurde die Permeabilität der Nanopore®-Membranplatten sowie der Druckverlust in Abhängigkeit von der aufgetragenen Membranschicht untersucht, um ein mögliches Optimierungspotential zu erarbeiten.

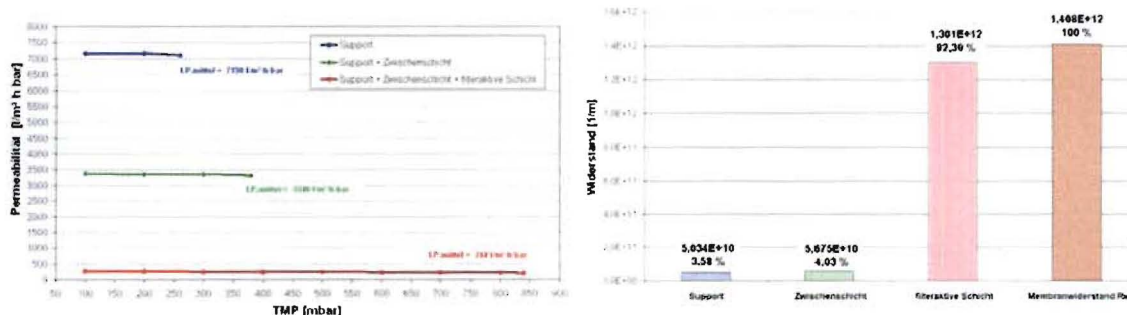


Abbildung 5-4: Links: VE-Wasser Permeabilität bei 20°C des Supports, der Zwischenschicht (300 nm) und der 80 nm Membran; Rechts: Membranwiderstände der einzelnen Membranschichten

Die VE-Wasser-Permeabilität bei 20°C des Supports liegt bei 7150 l/m² h bar, die der Zwischenschicht ($\varnothing_{\text{Pore}}$ 300 nm) bei 3340 l/m² h bar und die Permeabilität der 80 nm Membran sinkt durch die Porenverengung auf 244 l/m² h bar ab.

Die Membranwiderstände der einzelnen Schichten wurden bestimmt, wobei im VE-Wasser die Filtrationswiderstände R_{CL} , R_P und R_A vernachlässigt werden können. Der starke Permeabilitätsabfall durch die 80 nm Membran korreliert gut mit den bestimmten Membranwiderständen.

Gleichung 5-3: Filtrationswiderstand

$$J_F = \frac{TMD}{R_{ges} \cdot \eta} = \frac{TMD}{(R_M + R_{CL} + R_P + R_A) \cdot \eta}$$

- R_{ges} :Gesamtwiderstand [1/m]
 R_M :Membranwiderstand [1/m]
 R_{CL} :Widerstand der Deckschicht [1/m]
 R_P :Widerstand durch Verblockung der Membranporen [1/m]
 R_A :Widerstand durch Adsorption [1/m]

5.1.3.3 Auswirkung der Porengröße und Schichtdicke der filteraktiven Schicht auf den Flux

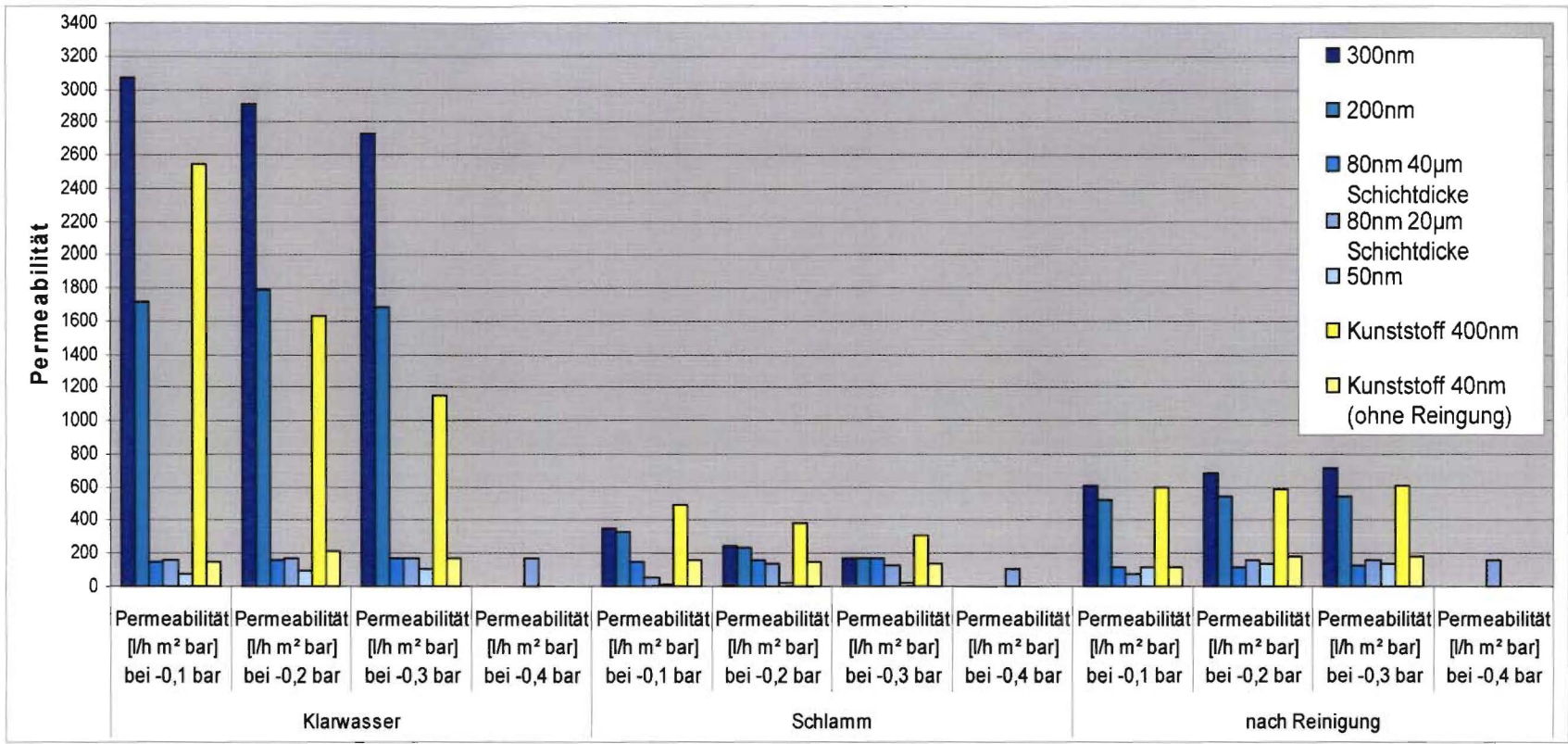
Die folgende Abbildung zeigt die erreichten Fluxleistungen der von Membranplatten mit Porenweiten von 300 nm, 200 nm, 80 nm und 50 nm, die vergleichend gegen Kunststoffmembrane mit Porenweiten von 400 nm und 40 nm getestet wurden. Es kamen jeweils 2 Platten in VE-Wasser und Schlamm bei mindestens drei transmembranen Druckstufen zum Einsatz. Ziel der Versuche war die Auswahl einer optimalen Porengröße und Schichtdicke der filteraktiven Schicht für die nachfolgenden Versuche im Belebtschlamm. Jeder Einzelversuch setzte sich dabei nach Tabelle 5-1 zusammen.

Tabelle 5-1: Ablauf der Einzelplattenversuche bei Laboranlage 1

Phase	Name	Stufen	Dauer	Bemerkung
1	Dichtigkeitstest mit Druckluft	bei 300 mbar	10 min	Membranen bei diesem Druck luftdicht, Schäden als Blasen zu erkennen
2	VE-Wassertest	1. Stufe, 100 mbar 2. Stufe, 200 mbar 3. Stufe, 300 mbar	30 min	Leistungsbestimmung der unverschmutzten Membran
3	Digitalaufnahme 1 der Membran mit Größenmaßstab	-	-	Störstellen wurden gesondert betrachtet
4	Belebtschlammfiltration	1. Stufe, 100 mbar 2. Stufe, 200 mbar 3. Stufe, 300 mbar	18 h	Belebtschlamm stets frisch aus dem RS-Strom der KA Herrenhausen, min 12 h aerob ausgezehrt
5	Filtrat- und Schlammprobe			Bestimmung des filt. CSB
6	Digitalaufnahme 2 mit Größenmaßstab	-	-	Optische Analyse der Deckschichtbildung
7	Reinigung	1. Stufe, Spülen 65 °C 2. Stufe, Spülen pH 3 3. Stufe, Spülen pH 10	10 min	Nach jeder Spülung erfolgt eine Bestimmung der Reinigungsleistung durch einen VE-Wassertest

Es wurden insgesamt 22 Einzelversuche zu unterschiedlichen Materialkonstellationen durchgeführt. Zusammenfassende Ergebnisse sind in Abbildung 5-5 abgebildet.

Abbildung 5-5: Vergleich Mittelwerte Permeabilität bei verschiedenen Druckstufen



Phase 1: Drucklufttest

Die Integrität und insbesondere die fehlerfrei Verklebung der Membranplatten wurde durch Beaufschlagung mit Druckluft bei 300 mbar getestet. Fehler sind durch einen konstanten Blasenaustritt der sonst luftdruckdichten Membran erkennbar.

Phase 2: VE-Wassertests

Diese Versuche definieren die Leistung der Membran im Ursprungszustand. Dies ist zur Beurteilung späterer Verschmutzungen und Reinigungserfolge von hoher Wichtigkeit. Bei unverschmutzten Membranen korreliert in Abbildung 5-1 die Porengröße mit dem Flux. Der Einfluß der Porengröße ist erwartungsgemäß überproportional. Bei einer 300 nm Keramikplatte ergaben 300 bis 650 l/m²*h bei TMPs von 0,1 bis 0,3 bar und Permeabilitäten im VE-Wasser von über 3000 l/m²*h*bar. Der Flux nimmt mit kleiner werdenden Poren jedoch überproportional ab und liegt bei den 80 nm Platten bei 15 bis 50 l/m²*h oder 145 bis 244 l/m²*h*bar. Hervorzuheben ist der Einfluß der Porengröße auf die Permeabilität, unabhängig vom Membranmaterial. Bei den Meßwerten der Kunststoffmembranen und keramischen Membranen mit Poren größer 80 nm sank die Permeabilität bei den drei eingestellten Transmembrandrücken mit zunehmendem Druck, während die kleinporigen Membranen eine gleich bleibende Permeabilität oder eine Zunahme der Permeabilität aufweisen. Ein TMP von 0,4 bar wurde nur bei den kleinsten Poren erreicht, da die Leistung der Pumpe nicht ausreichte.

Phase 3: Digitalaufnahmen 1

Phase 4: Filtration von belebtem Schlamm

Die Permeabilitäten sanken bei der Filtration von belebtem Schlamm (TS = 6 g/l; 22 °C) gegenüber den VE-Wasserversuchen. Bei den großporigen keramischen Membranen (300 nm, 200 nm) kam es zu Reduktionen um den Faktor sechs bis acht. Die Kunststoffmembranen zeigen im Vergleich nur eine geringe Reduktion der Permeabilität wobei sich die Reduktion mit steigendem Betriebsdruck erhöht.

Eine Ausnahme bilden hier die keramischen Membranen mit kleineren Poren. Im Fall der 80 nm Platte kommt es zu keiner signifikanten Reduktion der Permeabilität bei der Schlammfiltration im Vergleich zum VE-Wasser Versuch.

Damit ist eine der wichtigsten Erkenntnisse der Laborversuche, daß die Fluxleistung der kleinporigen Keramikmembranen erst bei Betriebsdrücken, die oberhalb der Betriebsdrücke von Kunststoffmembranen liegen, in optimalen Bereichen arbeiten. Drücke zwischen 0,4 und 0,6 bar werden somit als Betriebswerte für die Pilotversuche in den Langzeittests angesetzt. Ein TMP von 0,4 bar wurde nur bei den kleinsten Poren erreicht, da die Leistung der Pumpe nicht ausreichte.

Phase 5: Filtratproben

Durch Vergleich des erzeugten Filtrats mit dem ursprünglichen Schlamm in Bezug auf Leitfähigkeit, AFS und CSB_{fit} konnte sichergestellt werden, daß es zu keiner Konzentrationspolarisation vor den filteraktiven Schichten gekommen ist. Scaling durch Überschreitung von Löslichkeiten wurde bei keiner Membran beobachtet

Phase 6: Digitalaufnahme 2

Durch die Fotodokumentation konnten optische Eindrücke der Deckschicht verglichen werden.

In der folgenden Abbildung ist ein Beispiel für eine 300 nm Membran zu sehen.

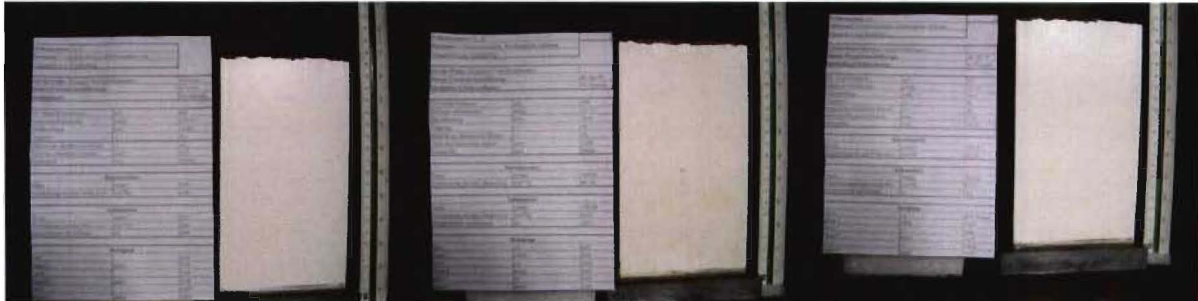


Abbildung 5-6: 300 nm Membrane (Links: neu, Mitte: nach Schlammfiltration, Rechts: nach Reinigung)

Phase 7: Reinigung

Im Rahmen der Laboruntersuchungen wurden verschiedene Reinigungsstrategien getestet. Ausgangspunkt war dabei stets ein Satz neuer Keramikmembrane mit 80 nm, die aus der gleichen Charge entstammten. Auf diesen Membranen wurde durch definierte Filtration von belebtem Schlamm eine Deckschicht erzeugt. Jede Platte wurde, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, nur einmalig benutzt. Die daran anschließenden Reinigungsversuche hatten das Ziel, eine optimierte, auf das Material abgestimmte und oxidationsmittelfreie, Reinigung zu erproben. Die Kombination von Heißwasser, Natronlauge und Zitronensäure hat sich hierbei als besonders effektiv erwiesen.

VE-Wasserflux nach Reinigung

Es zeigte sich, daß der Flux von kleinporigen Membranen gleichmäßiger und kontinuierlicher ist als bei großporigen Membranen. In Bild Abbildung 5-5 ist abzulesen, daß die kleinporigen Membranen kaum zu Fluxreduktionen durch Verstopfung neigen. Bei den großporigen Membranen kommt es offensichtlich zu reversiblen und nicht-reversiblen Verblockungen. Durch Reinigung konnte die Ausgangsleistung bei den großporigen Membranen nicht wieder erreicht werden. Dies weist auf höhere Betriebsstabilität bei kleinporigen Membranen hin.

5.1.3.4 Temperatureinfluß auf den Flux

Bei diesen Untersuchungen kam eine 300 nm / 20 µm Membrane zum Einsatz.

Erwartungsgemäß zeigt sich bei stetiger Erhöhung der Feedtemperatur eine Fluxzunahme. Die Zunahme beträgt pro 1 °C zwischen 0,3 und 1 % Flux. Der Einfluß der Temperatur bei vorherigen Untersuchungen am ISAH ergab bei Kunststoffrohrmembranen Fluxänderungen von bis zu 2 % in Belebtschlamm und 1 – 2 % in VE-Wasser.

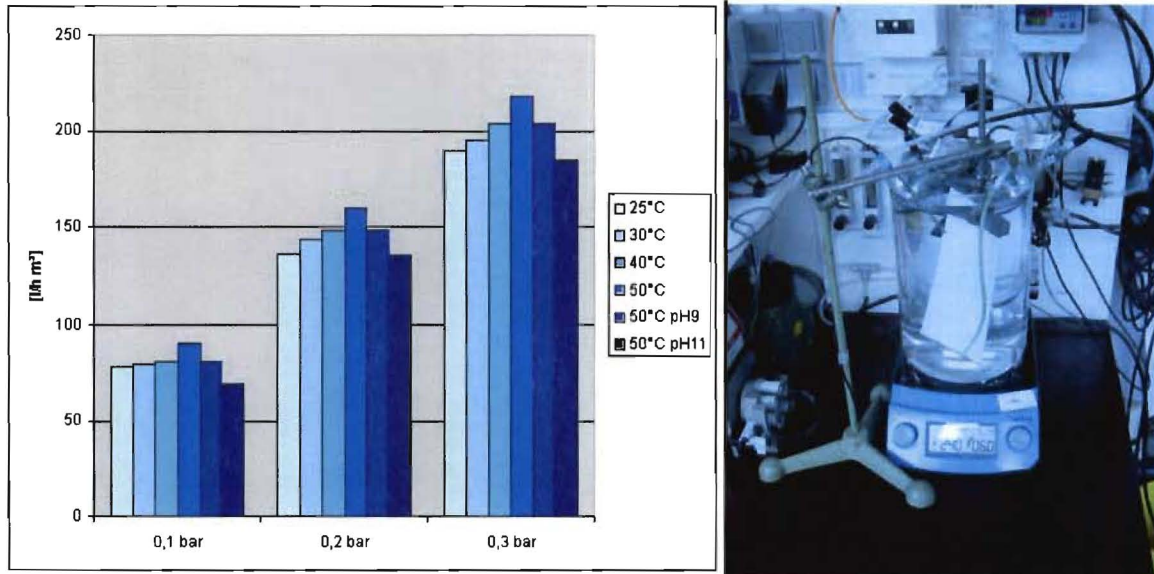


Abbildung 5-7: Links: Keramikmembrane VE-Wasser, Porengröße 300 nm, Schichtdicke 20 μm , temperaturabhängiger Fluxvergleich; Rechts: Versuchsaufbau

Rechnerisch wurde dieser Einfluß bei der Auswertung über eine Temperaturnormierung berücksichtigt. Gleichung 5-4 gibt den Zusammenhang wieder.

Gleichung 5-4: Temperaturnormierung der Fluxleistung

Berechnungen Viskositäten von Wasser

T [°C]	kin. Viskosität [$\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-6}$]	Dichte [kg/m^3]	dyn. Viskosität [$\text{kg} \cdot \text{m} / \text{s}$]	dyn. Viskosität [$\text{mPa} \cdot \text{s}$]
0	1,79	999,8	0,00179	1,790
10	1,31	999,6	0,00131	1,309
20	1,01	998,2	0,00101	1,008
30	0,81	995,6	0,00081	0,806
40	0,66	992,2	0,00065	0,655
50	0,56	998	0,00056	0,559
60	0,48	983,2	0,00047	0,472
70	0,42	977,7	0,00041	0,411
80	0,37	971,8	0,00036	0,360
90	0,33	965,3	0,00032	0,319
100	0,29	958,3	0,00028	0,278

Temperatur=	20	°C (0...100°C)
kinematische Viskosität=	1,034	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
dynamische Viskosität=	1,035	mPa s
dynamische Viskosität=	0,0010	kg m s

kinematische Viskosität $\nu = -3E - 06 \cdot t^3 + 0,0006 \cdot t^2 - 0,0472 \cdot t + 1,7618 \rightarrow [10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}]$

dynamische Viskosität $\eta = -3E - 06 \cdot t^3 + 0,0006 \cdot t^2 - 0,0472 \cdot t + 1,7613 \rightarrow [\text{mPa} \cdot \text{s}]$

5.1.3.5 pH-Wert Einfluß auf den Flux

Zur Bestimmung der Auswirkung von unterschiedlichen feedseitigen pH-Werten auf den VE-Wasser Flux wurde eine Keramikmembran mit einer Porengröße von 300 nm und einer Dicke der filteraktiven Schicht von 20 µm untersucht. Es zeigte sich deutlich, dass der keramische Werkstoff bei neutralem pH-Wert optimal arbeitet (pH 6,5 bis 7,5). Bei Verschiebung des pH-Wertes um eine ganze Stelle ergab sich eine Reduktion des Flux um ca. 5 %. Getestet wurde in der Bandbreite von pH 9 bis pH 11. Dieser Effekt kann vernachlässigt werden, da bei MBR-Verfahren der Bioreaktor im Neutralen Bereich betrieben wird.

5.1.3.6 Erprobung von Reinigungsmitteln

Zur Erarbeitung eines optimalen Reinigungskonzeptes wurden verschiedene Kombinationen aus den Komponenten:

Heißwasserspülung, 10 min bei 70 °C

Saure Wäschen, Salzsäure, Zitronensäure, pH 3 (Scalingentfernung)

Basische Wäsche, Natronlauge, pH 10 (Entfernung von Organik)

untersucht. Es war aufgrund der Vielzahl von synthetischen Reinigungsmitteln und Reinigungskomponenten nicht möglich, alle auf dem Markt befindlichen Produkte im Labor zu testen. Generell konnte festgestellt werden, daß die Reihenfolge der Reinigungen erheblichen Einfluß auf die erreichte Filtratleistung hat.

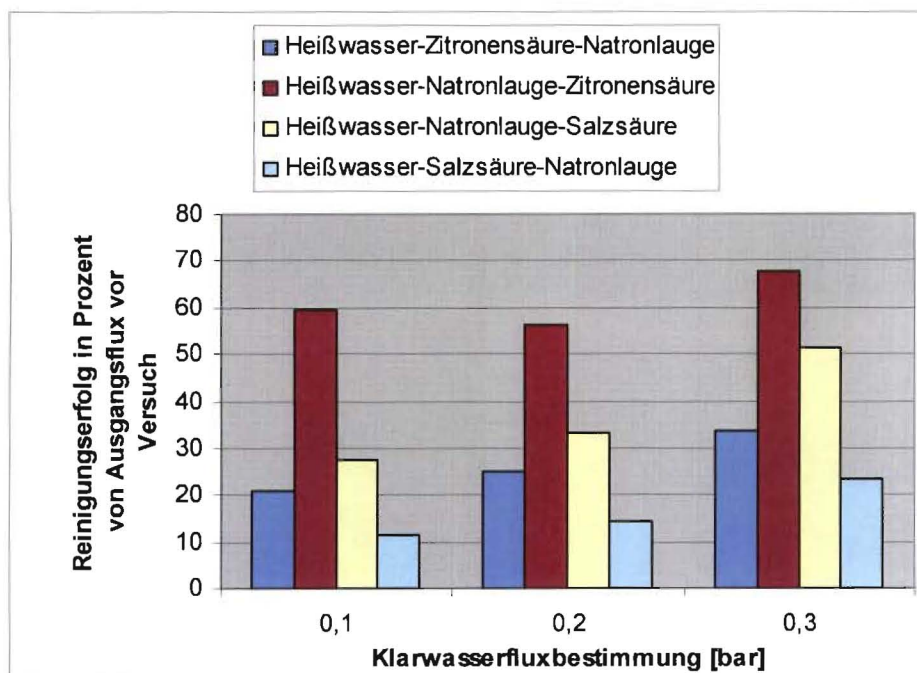


Abbildung 5-8: mit 2 x Membranplatten 800 nm Porengröße und ca. 20 µm filteraktive Schicht

Die Kombination aus Heißwasser, Natronlauge und Zitronensäure brachte beim Laborversuch die besten Ergebnisse. Aufbauend auf diesen Werten werden die Reinigungen bei den späteren Pilotversuchen im kommunalen Bereich durchgeführt. Im industriellen Bereich wird die aktuelle Situation betrachtet.

5.1.3.7 Chemisch physikalische Trenneigenschaften; Keimrückhalt

Die Messung der Leitfähigkeit und des CSB im Filtrat als auch im belebten Schlamm ergab, daß keine gelösten Stoffe von den getesteten Membranen zurückgehalten wurden. Es ist demnach mit keiner Aufkonzentration in der biologischen Stufe sowie mit Ausfällungen vor der Membrane durch Überschreitung der Löslichkeit zu rechnen. Das Filtrat des belebten Schlammes war bei allen Versuchen feststofffrei (AFS) und wies eine leichte Farbigekeit Richtung braun/gelb auf. In Tabelle 5-2 sind Ergebnisse zur Keimbelastung des Filtrates aufgelistet.

Tabelle 5-2: Untersuchungen zur Keimbelastung [IBFE]

Parameter	Belebt-schlamm	Neue Membrane		gebrauchte Membrane		EU-Badegew.-RL	
		80 nm	200 nm	80 nm	200 nm	Grenzwert	Leitwert
Gesamtkeimzahl [cfu/100 ml]	5.000.000	760.000	80.000	190.000	60.000	-	-
Gesamtcoliforme [cfu/100 ml]	390.000	< 30	< 30	< 30	< 30	10.000	500
Fäkalcoliforme [cfu/100 ml]	390.000	< 30	< 30	< 30	< 30	2.000	100
Fäkalstreptokokken [cfu/100 ml]	240.000	< 30	< 30	< 30	< 30	-	100

Alle getesteten Membranen weisen im Vergleich zu belebtem Schlamm eine sehr gute Keimreduktion auf. Sowohl Filtrat aus neuen als auch Filtrat aus Membranen, die längere Zeit in belebtem Schlamm in Betrieb waren, erreichen gute Filtratqualitäten und sind frei von Fäkalkeimen. Damit ist eine Einleitung von behandeltem Abwasser auch in umwelttechnisch sensible Vorfluter wie badegewässerspeisende Flüsse, Trinkwasserschutzzonen oder ein Wiedereinsatz als Prozeßwasser möglich.

5.1.3.8 Fluxverteilung über die Plattenlänge

Im Rahmen der Entwicklung eines Moduls stellte sich die Frage, in wie weit die Ergebnisse der Laborversuche mit kleinen Membranflächen verteilt auf 200 mm lange Platten, auf größere Platten übertragbar ist. Um optimale Plattenlängen zu bestimmen, wurde eine 560 mm lange Platte (300 nm Poren, 20 µm Schichtdicke einseitig verklebt und einseitig an einen Filtratabzug angeschlossen. Die Platte wurde in sechs Segmente unterteilt, die durch Auftragen von Klarlack der Reihe nach inaktiviert wurden. Nach Inaktivierung jedes Feldes wurde der VE-Wasserflux bestimmt. Damit war eine Aussage über den Anteil der Einzelfelder am Gesamtflux möglich.

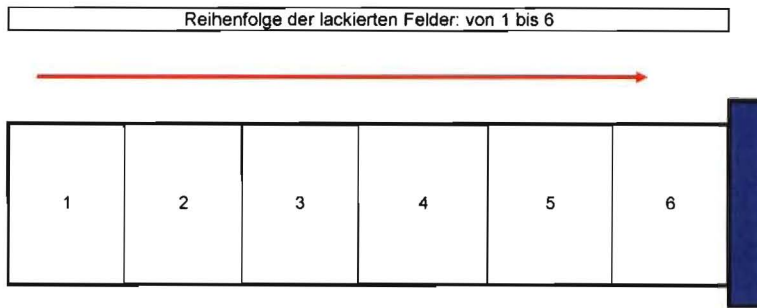


Abbildung 5-9: Skizze der Membranplattenlackierung einer 560 mm Platte

Abbildung 5-10 zeigt jeweils den Istflux über dem angelegten TMP. Die Grafikpunkte 0 bis 6 geben an, wie viele Felder inaktiviert worden sind (0 = kein Feld inaktiv, 6 alle Felder inaktiv). Auf der linken Seite ist zu erkennen, daß der Gesamtflux mit Inaktivierung jedes Feldes nahezu linear abnimmt. Auf der rechten Seite ist die Fluxleistung auf die aktiven Felder umgerechnet. Alle Felder, egal wie weit vom Filtratanzug entfernt, sind annähernd gleich an der Filtratproduktion beteiligt. Es zeigt sich, daß die Plattenlänge in Plattenlängsrichtung bis zu einer Bauteillänge von 560 mm keinen Einfluß auf die Leistungsfähigkeit der Membranfläche hat. Bei der Modulkonstruktion stehen daher konstruktive, Gewichts- und statische Aspekte im Vordergrund.

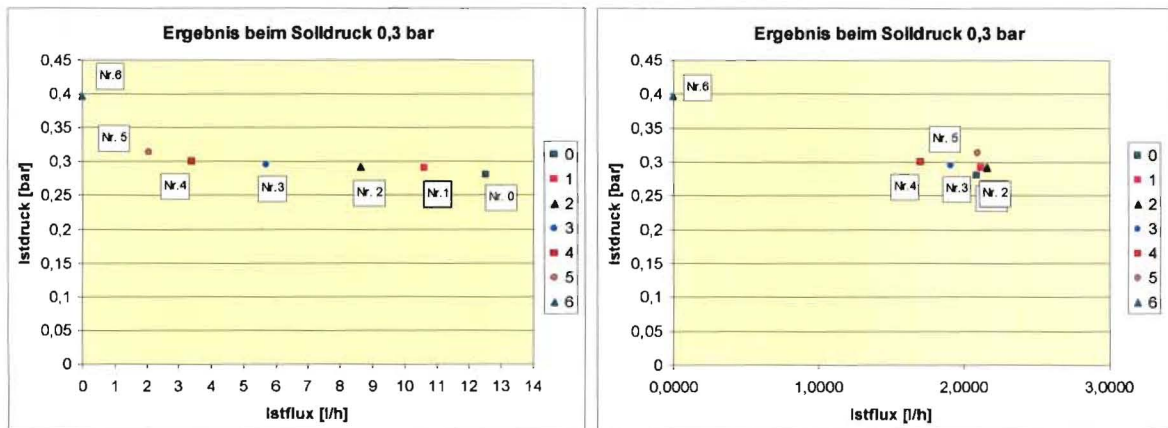


Abbildung 5-10: Fluxverteilung in Plattenlängsrichtung (Gesamtflux und Flux pro Segment)

Bei diesem ersten Test wurde die Plattenleistung ausschließlich in Längsrichtung betrachtet. Durch die großzügig bemessenen Filtratkanäle in Längsrichtung erfolgt ein gleichmäßiger Filtrattransport und die Platte liefert über die volle Länge Filtrat. Fraglich bleibt nur, ob in Querrichtung alle Bereiche der Platte gleich aktiv sind oder z.B. nur der Bereich direkt über den Filtratkanälen Filtrat produziert. Die Druckverteilung über die Plattengeometrie kann hier weitere Details über die aktiven und inaktiven Zonen in Querrichtung aufzeigen, da nur an den Stellen der Membran Filtrat produziert wird, an denen ein TMP von > 0 mbar anliegt. Begründet liegt dies in der Annahme, daß der TMP die treibende Kraft bei der Filtration darstellt. Eine 560 mm Platte wurde an eine Saugpumpe angeschlossen und in VE-Wasser getaucht. Mit Hilfe der Pumpe wurden Unterdrücke zwischen 0,1 und 0,6 bar Filtratseitig erzeugt. Der Druck wurde im Versuch mit Hilfe von Meßnadeln zwischen den Filtratkanälen und in den Filtratkanälen gemessen.

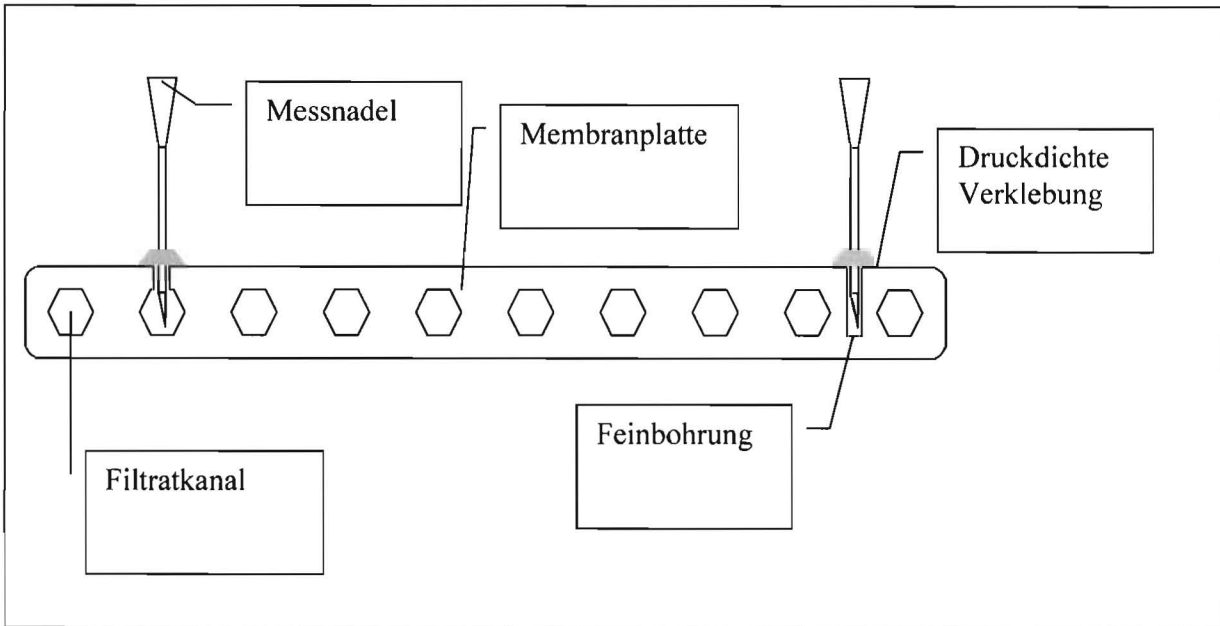


Abbildung 5-11: Detailaufnahme der Druckmessung in einer Membranplatte

Die Position der Nadeln ist in Abbildung 5-11 zu erkennen. Nur die aktuell gemessene Nadel wurde geöffnet. Alle anderen Nadeln waren mit druckdichten Stopfen verschlossen. Es wurden drei Meßreihen eingeklebt. Die Reihe A befindet sich im ersten Filtratkanal, die Reihe B befindet sich im Material zwischen zwei Filtratkanälen, wobei Nadel 1 und 5 zu Kontrollzwecken im Filtratkanal liegen. Reihe C mißt das Querprofil der Druckverteilung.

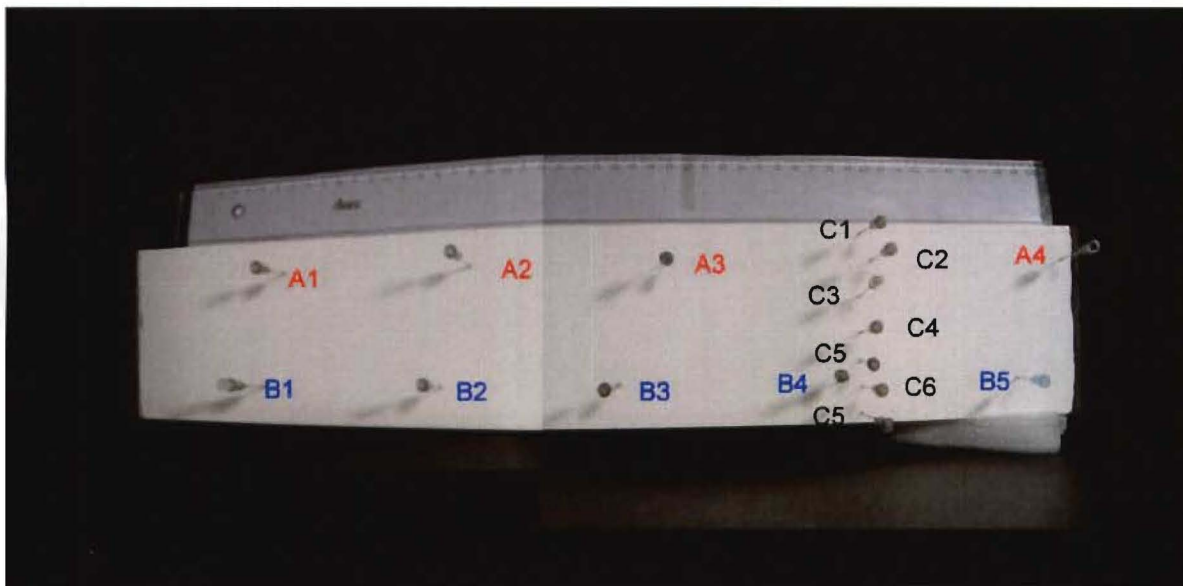


Abbildung 5-12: Übersichtsbild der Membranplatte mit Druckmeßstellen

Meßreihe A ergab, daß im gesamten Filtratkanal der von der Pumpe angelegte Saugdruck verlustfrei anliegt. Damit wird der TMP durch den Filtratkanal gleichmäßig in Plattenlängsrichtung verteilt. Die Meßreihe B ergab bei 0,3 bar Saugdruck an der Filtratpumpe ein abweichendes Bild.

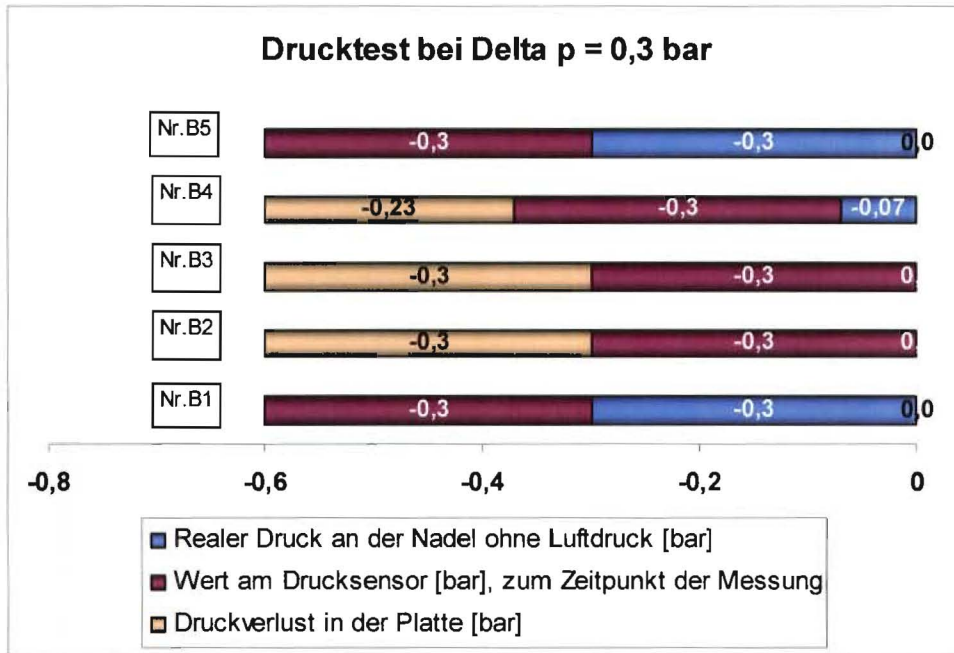


Abbildung 5-13: Druckdifferenz zwischen Einzelnadeln bei einem TMP von 0,3 bar

Abbildung 5-13 verdeutlicht, dass die Kontrollnadeln 1 und 5 im Kanal das selbe Verhalten aufweisen wie die Nadel der Reihe A im Kanal. Der angelegte Saugdruck, gemessen am Drucksensor wird nahezu verlustfrei an die Meßstellen weitergegeben. Die Nadeln 2, 3 und 4 zeigen keinen oder nur einen sehr geringen Unterdruck. Damit wird in diesem Bereich der Platte bei einem TMP von 0,3 bar zwischen den Filtratkanälen kein oder nur wenig Filtrat produziert.

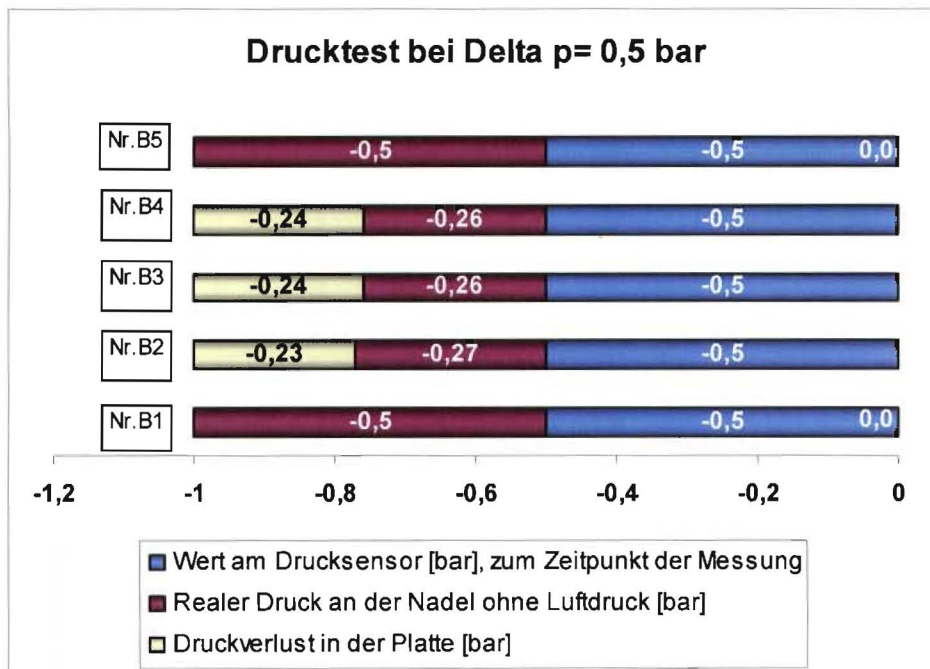


Abbildung 5-14: Druckdifferenz zwischen Einzelnadeln bei einem TMP von 0,5 bar

In weiteren Verlauf des Versuches wurde der Druck schrittweise um 0,1 bar gesteigert. Abbildung 5-14 zeigt die Ergebnisse bei 0,5 bar Druck. Es ist zu erkennen, dass der Steg zwischen den Filtratkanälen bei den Nadeln 2, 3 und 4 einen Druckverlust beim Durchströmen des Fluids durch das Trägermaterial von etwa 0,23 bis 0,25 bar verursacht. Die Kontrollnadeln 1 und 5 zeigen wieder den exakten Pumpendruck an.

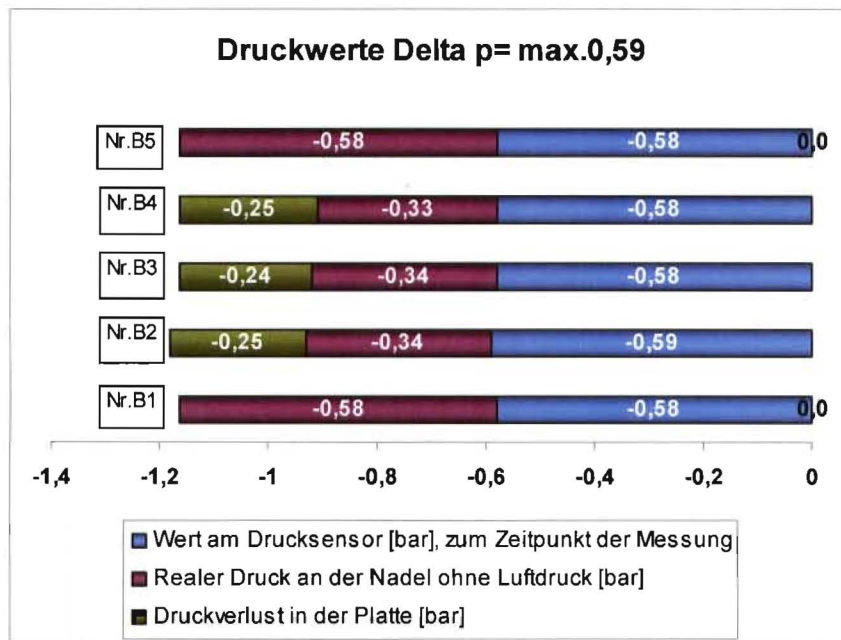


Abbildung 5-15: Druckdifferenz zwischen Einzelnadeln bei einem TMP von 0,59 bar

Eine in Abbildung 5-15 aufgezeigte weitere Erhöhung des TMP auf 0,6 bar verdeutlicht den Effekt noch. Damit zeigt sich, daß das Trägermaterial einen zu hohen Widerstand hat und zukünftige Material- und Geometrieoptimierungen hier ansetzen sollten, um eine vollständige Ausnutzung der filteraktiven Schicht bei TMPs unter 0,6 bar zu erreichen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die derzeit verwendete Platte in Abhängigkeit des TMP ein nicht genau definiertes Verhältnis von aktiver zu inaktiver filteraktiver Fläche aufweist. Erst bei TMPs oberhalb von 0,5 bar wird die gesamte Oberfläche durchströmt. Dieser Effekt zeigte sich ebenfalls beim Rückspülen der Membran, lediglich mit positiven TMPs. Damit liegt bei dieser Geometrie/Materialkombination der Betriebs-TMP oberhalb der Betriebsdrücke von organischen Membranen.

5.1.3.9 Materialauswahl und Kombination Tragschicht/Filterschicht

Als Fazit aus dieser Untersuchungsreihe wird festgehalten, daß eine Porenweite von 300 nm für weitere Untersuchungen als am besten geeignet erscheint. Die Betriebsdrücke müssen bei keramischen Plattenmembranen zwischen 0,4-0,6 bar angesetzt werden. Der Einfluß der Schichtdicke der filteraktiven Schicht zeigt sich nicht eindeutig im getesteten Bereich von 20 bis 40 µm. Er wird daher eine Schichtdicke von 20 µm gewählt, die weniger aufwendig zu produzieren ist, und damit ein kostengünstigeres Produkt ermöglicht. Die Porengröße von 300 nm ermöglicht einen hohen Keimrückhalt bei guten Filtrationsleistungen.

5.2 Ergebnisse der Laborphase 2: Langzeitversuch mit kommunalen Abwasser:

In der ersten Phase der Versuche bestand die Hauptaufgabe in der Optimierung der Betriebszeiten und Transmembrandrücke eines Permeations-Rückspülzyklus. Begonnen wurde mit einer Betriebsweise, bei der nur Permeation erfolgte, anschließend folgte der Betrieb mit Rückspülung. Der eingesetzte Belebtschlamm kann wie folgt charakterisiert werden.

Tabelle 5-3: Kennwerte des verwendeten Belebtschlamm

Parameter	Belebtschlamm KA Burbach
TS-Gehalt [g/l]	4 – 6
oTS-Gehalt [%]	66 – 73
B_{TS} [kg CSB/kg TS d]	0,15
Schlammalter [d]	15
Partikelgröße [μm]	120

Der TMD wurde bei allen Untersuchungen niedrig gewählt (125 bis 200 mbar). In Phase 2 wurde mit dem gewählten Betriebszyklus bei niedrigem TMD die Reduktion der Permeabilität untersucht. Nach 21 Tagen erreichte die Permeabilität ein Niveau, bei dem eine mechanische Reinigung sinnvoll erschien. Die Phase 3 diente zur Fluxmaximierung. Hierbei wurde der TMD maximiert und untersucht, wie sich eine derartige Erhöhung auf die Permeabilität auswirkt. Unmittelbar nach Phase 3 erfolgte erneut eine mechanische Reinigung und anschließend eine erste chemische Reinigung.

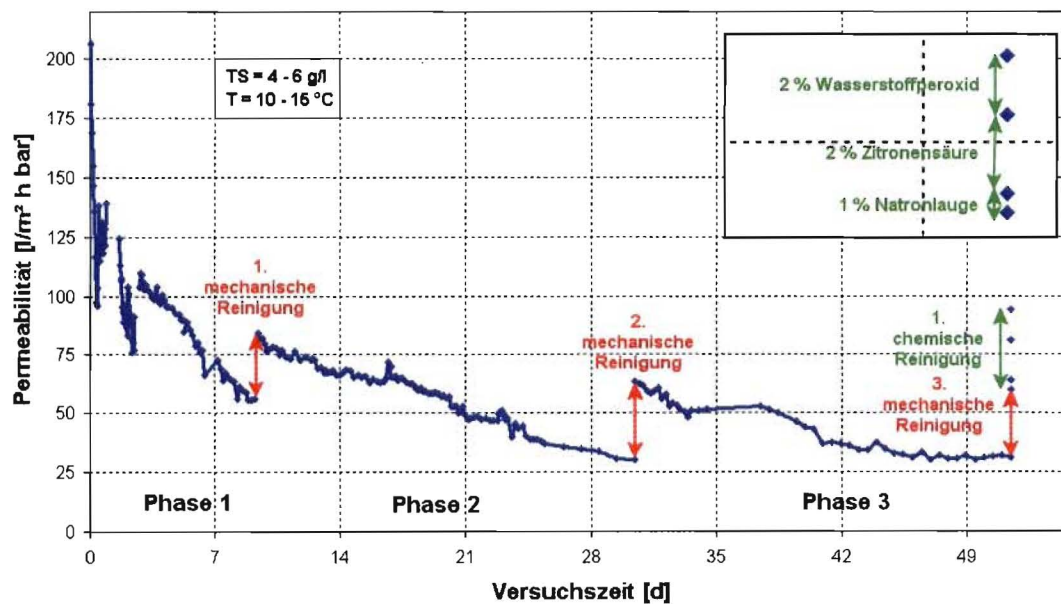


Abbildung 5-16: Hydraulische Filtrationsleistung der eingesetzten Flachmembranen während eines Untersuchungszeitraums von 51 Tagen

Die Phasen 1 und 2 kann man als Einlaufphase der Membran zusammenfassen. Die Permeabilität ist noch auf hohem Niveau, es gibt noch keinen konstanten Betriebspunkt. Für die Auswertung der hydraulischen Leistungsfähigkeit der Membran ist Phase 3 von Bedeutung. Zu Beginn der Phase 3, d. h. nach der zweiten mechanischen Reinigung, lag die Permeabilität bei 63 l/m² h bar. Nach ca. 15 Tagen in Phase 3 stellte sich ein konstanter Betriebspunkt mit einer Permeabilität von 31 l/m² h bar ein. In den folgenden 6 Tagen wurde die Fluxmaximierung untersucht. Der TMD wurde, aufgrund des sich steigernden Flusses, von 125 mbar bis auf 450 mbar erhöht. Die Abbildung 4-7 zeigt, daß die Permeabilität bis zum maximalen TMD konstant bleibt. Die dritte mechanische Reinigung erreichte eine Permeabilitätserhöhung auf das Niveau der Anfangspermeabilität in dieser Phase.

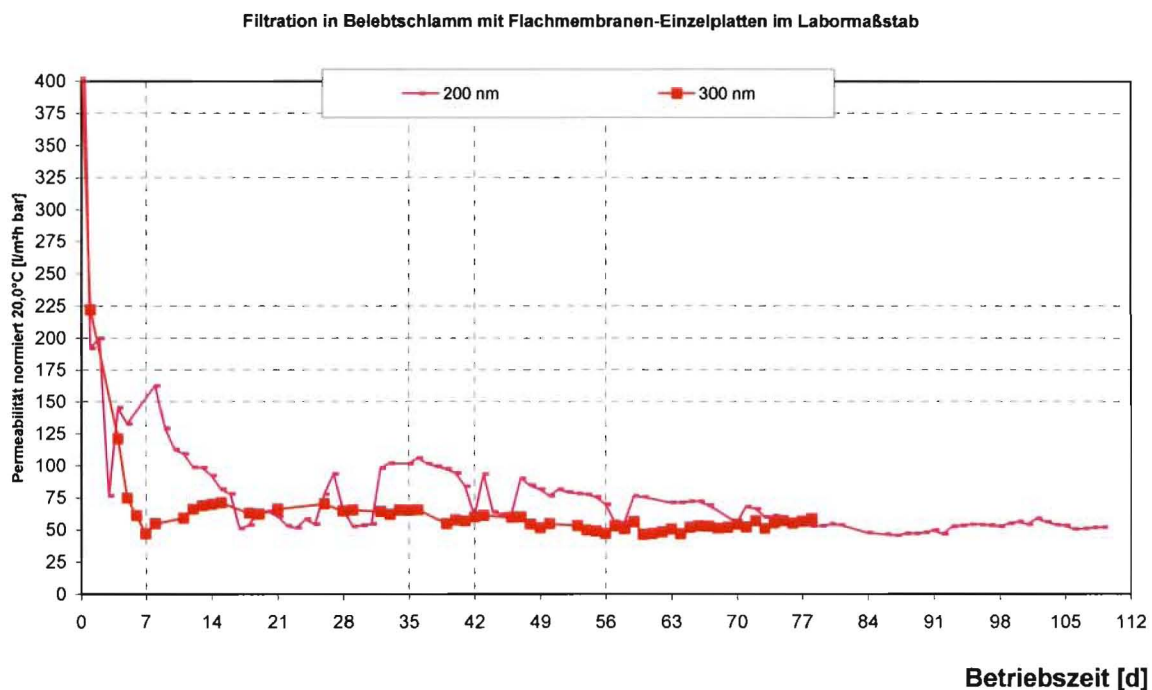


Abbildung 5-17: Permeabilität, Laborphase 2, kommunales Abwasser

Abbildung 5-17 zeigt vergleichend den Verlauf der temperaturnormierten Permeabilität einer 200 nm und einer 300 nm Membran in kommunalem Schlamm und Abwasser. Die Permeabilität erreicht binnen von 14 Tagen Werte um 55 l/m² h bar. Wobei die 300 nm Membran etwas geringere aber konstantere Permeabilitäten produziert. Nach ca. 70 Tagen gleichen sich die Permeabilitäten auf dem Niveau von 50 l/m² h bar an.

5.2.1 Ergebnisse und Betriebsparameter

In nachfolgender Tabelle 5-4 sind die für die Phase 3 wichtigen Betriebsparameter zusammengefaßt. Durch weitere Untersuchungen im Pilotmaßstab im Rahmen dieses Projektes werden die Betriebsparameter weiter optimiert.

Tabelle 5-4: Vorläufige Festlegung der Betriebsparameter für die PAN-Membran mit 80 nm im Belebtschlamm

Parameter	Wert
Permeabilität [$l/m^2 \text{ h bar}$]	31 – 63
TMD [mbar]	125 – 450
Nettofluß [$l/m^2 \text{ h}$]	4 – 27
Betriebsintervall [min]	40
Permeation/Rückspülung [min:min]	39,5 : 0,5
Rückspüldruck [bar]	1,2 – 1,4
Belüftung [$Nm^3/h \text{ m}^2$]*	25
Intervall bis mechanische Reinigung [d]	21

* Belüftungsstrom bezogen auf 1 m^2 Belüftungsgrundfläche

Es ist hervorzuheben, daß diese Werte für Pilotversuche im kommunalen Bereich Anwendung finden sollen. Industrieabwasser, mit seinem teilweise drastisch höheren Fouling Potential stellt deutlich höhere Anforderungen an die Filtration und gleichbleibende Permeabilitäten werden voraussichtlich nur durch deutlich verkürzte Filtrationszeiten zwischen den Rückspülungen bzw. durch reduzierte Fluxleistung erreicht werden können.

6 Pilotphase

6.1 Material und Methoden

Aufbauend auf den umfangreichen Laboruntersuchungen soll im nächsten Schritt der keramische Werkstoff im Pilotmaßstab bei den kommunalen und industriellen Projektpartnern getestet werden. Hierzu werden vorbereitend die Ergebnisse der Voruntersuchungen und Laborversuche in eine Optimierung der Membran/Modulgestaltung umgesetzt und anschließend das optimierte Konzept an drei Standorten getestet.

- Standort 1: Kommunal, KA-Kaiserslautern, Pilotanlage MBR, Behandlung von Abwasser nach dem 3 mm Feinrechen vor der VK.
- Standort 2: Papierherstellung, Pilotanlage MBR, Behandlung von Abwasser nach der Faserabtrennung.
- Standort 3: Brauerei, Pilotanlage zur reinen Filtration, Behandlung von Prozeßwasser aus der Klarspülung der Flaschenwäsche

6.2 Vorbereitung der Pilotphase (Modulkonzeption, Anlagenauslegung)

6.2.1 Moduloptimierung

Durch die im Zeitplan des Antrags einkalkulierte Weiterentwicklung des Moduls, basierend auf den Ergebnissen und Erfahrungen der Laborphase, konnte ein deutlich leistungsfähigeres Gesamtkonzept erreicht werden. Die Optimierung erfolgte jedoch in mehreren kleinen Schritten

Einige wichtige Optimierungen beim Modul waren:

- Beidseitige Filtratabzüge zum gleichmäßigen Abzug des Filtrates
- Es wurden Filtratabzüge in unterschiedlicher Höhe installiert, um ein besseres Aneinanderreihen der Module zu ermöglichen.
- Auswahl optimierter Kleber zur Verbesserung der Stabilität bei extremen Temperaturen und pH-Werten.
- Anpassung der Membranaufnahme in die Modulträger.

6.2.2 Größenoptimierung

Bei den ersten eingesetzten Modulen kamen sog. Kleinmodule und Großmodule zum Einsatz. Die Großmodule wurden bei den Voruntersuchungen zur Querstromerzeugung und die Kleinmodule bei den hydraulischen Tests im Einsatz.

Aktueller Stand sind folgende Größen:

Tabelle 6-1: Aktuelle Bauformen der Nanopore-Membran (Kleinmodule für hydraulische Tests)

Name	Plattenanzahl	Plattenabstand [mm]	Material	Fläche [m ²]
Labormodul 2 PA	7	7	α -Al ₂ O ₃	0,35
Minimodul 1 PA	22	7	α -Al ₂ O ₃	1,1
Minimodul 2 PA	22	7	α -Al ₂ O ₃	1,1
KKA-Modul 2 PA	27	7	α -Al ₂ O ₃	2,0

Derzeit befinden sich Module mit größeren Filterflächen bis 4 m² in der Planung.

6.2.3 Bauformoptimierung des Moduls

Im Laufe der Laboruntersuchungen wurde die Bauform des Moduls mehrfach optimiert und angepaßt. Einige Optimierungen werden folgend aufgelistet:

Die Belüftung ist unter dem Rohrrahmen installiert, um möglichst energieeffizient eine Cross-Flow Strömung zu erzeugen. Die Module können in einem Rack gestapelt werden, um die eingebrachte Luft wirtschaftlich auszunutzen. Durch stabilere Verklebungen konnte auf die

stabilisierenden Gewindestangen verzichtet werden, wodurch eine erhebliche Gewichts- und Verzopfungsreduktion erreicht wurde. Eine weitere Verbesserung der Strömungsführung wurde durch bautechnische Verbesserung des Modulträgers mit Strömungsblechen erreicht.

6.2.4 Optimierung der Belüftung

In Voruntersuchungen wurden mit einer 3-D-Geschwindigkeitsmesssonde am ISAH die benötigten Luftmenge, die Strömungsgeschwindigkeit und -verteilung über dem Rack in Abhängigkeit von verschiedenen Belüftungsarten und Volumenströmen ermittelt und optimiert (siehe 4.2.1 Seite 28). Aktuell werden mittel bis grobblasige EPDM-Belüfterrohre eingesetzt, die ein Optimum aus Strömungsgeschwindigkeit im Modul und flächendeckender Belegung ermöglichen.

6.3 Anwendung im kommunalen Bereich

Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen zeichnen sich im Vergleich zu Industrieanlagen durch hohe Wassermengen in Kombination mit geringen Belastungen aus. Die folgende Tabelle gibt durchschnittliche Belastungen in Deutschland wieder.

Tabelle 6-2: Durchschnittskonzentrationen in kommunalen Kläranlagenzuläufen

Parameter	Anfall pro Einwohner	Wasserverbrauch pro Einwohner	Fremdwasseranteil 50 %	Zulauf Kläranlage	Konzentration
CSB	120 [g/d]	120 [l/d]	60 [l/d]	180 [l/d]	666 [mg/l]
Stickstoff	11 [g/d]	120 [l/d]	60 [l/d]	180 [l/d]	61 [mg/l]
Phosphor	2 [g/d]	120 [l/d]	60 [l/d]	180 [l/d]	11 [mg/l]

Damit ist das Wasser stickstofflastig und weist einen leichten Mangel Kohlenstoff auf.

Aus Sicht von MBR-Anwendungen stellen erhöhte Konzentrationen an Fett, Feststoffen (Speisereste, Haare) erhöhte Anforderungen an die Vorbehandlung des Zulaufs einer MBR-Anlage. Bewährt haben sich Siebe mit einem Lochmaß von 0,5 bis 3 mm. Zusätzlich ist zu beachten, daß kommunale Anlagen eine stark schwankende Zulaufmenge entsprechend einer durchschnittlichen Tagesganglinie aufweisen. Da Membrananlagen hydraulisch auf die Spitzenbelastung auszulegen sind oder entsprechende Speicher vorzusehen sind, ist ein wirtschaftliches Gesamtsysteme nur über leistungsfähige Filtrationsstufen zu erreichen.

6.3.1 Randbedingungen/Ausgangssituation/Aufgabenstellung vor Ort

Bei der betrachteten kommunalen Anlage handelt es sich um die Anlage Kaiserslautern. Sie ist ausgelegt auf eine EWG-Zahl von 270.000 und hat einen Trockenwetterzufluß von 50.000 m³/d bei 500 bis 600 l/s. Die mittleren Zulaufkonzentrationen liegen bei:

BSB₅ = 92 mg/l

CSB = 274 mg/l

N_{ges.} = 92,7 mg/l

P_{ges.} = 8,7 mg/l

Die kommunale Anlage besteht aus einem Rechen, einem Sandfang, einer Vorklärung, einem Belebungsbecken mit Nachklärung sowie der anaeroben Schlammbehandlung. Die Versuchsanlage wurde im Rechenhaus der KA.

6.3.2 Pilotanlage bei kommunalem Einsatz

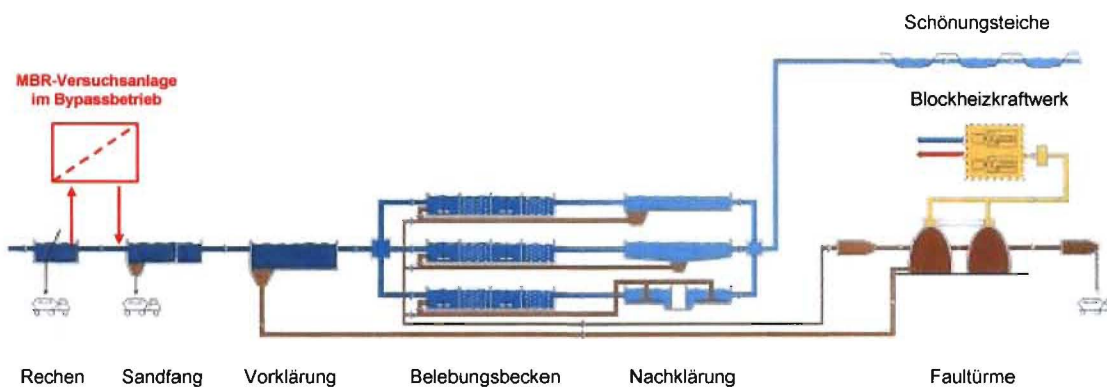


Abbildung 6-1: Fließschema der KA-Kaiserslautern

Der Zulaufstrom in die Pilotanlage wurde über eine mechanische Vorbehandlung in Form eines 3 mm Siebrechen ohne Fettabscheidung geleitet.

Die installierte Anlage ermöglicht den druckkontrollierten automatisierten Betrieb einer Membranbioreaktoranlage mit getauchten Flachmembranen. Die Anlage hat ein Behältervolumen von ca. 1,8 m³. In den Reaktor können bis zu 22 m² keramische Filterelemente eingebaut werden. Die Filtratmenge wurde täglich durch das Betriebspersonal ausgeliefert. Während der Versuche war die Anlage folgend bestückt:

Tabelle 6-3: Bestückung der kommunalen Versuchsanlage

Versuchszeitraum	Membranart	Modulanzahl	Gesamtfläche
10.08.2005 bis 24.11.2005	80 nm Poren	4	4,52
24.11.2005 bis 07.03.2006	200 nm Poren	2	2,26

Das erzeugte Filtrat und der ÜSS wurden nach Analyse in den Zulauf der KA geleitet. Die folgende Abbildung zeigt das Fließbild der Versuchsanlage sowie die Versuchsanlage im Rechenhaus.

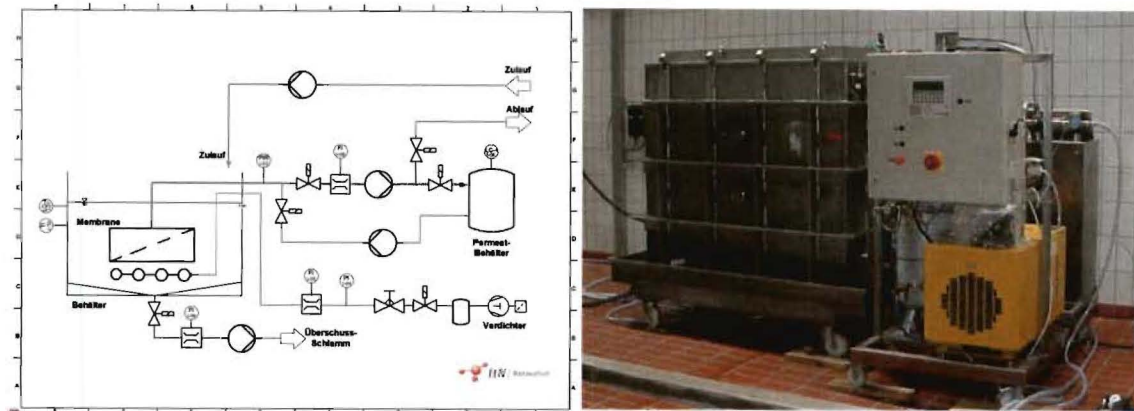


Abbildung 6-2: Fließschema und Abbildung der Pilotanlage der kommunalen Anwendung

Die Membranmodule (siehe Abbildung 6-3, links) wurden in einem Rahmen eingestellt, der von unten über Rohrbelüfter belüftet wurden. Durch die eingetragene Luft von 25 Nm² pro m² Grundfläche wurde eine Walzenströmung durch die Module induziert, die für den nötigen Schlammaustausch und die für die Filtration erforderliche cross-flow Strömung sorgt. Leitbleche (siehe Abbildung 6-3, rechts) sorgen für eine Zuführung sämtlicher austretender Luftblasen, und damit dem gesamten Strömungskörper, in das Modul und für optimale Abreinigung der Membranoberflächen.



Abbildung 6-3: Rack mit zwei Minimodulen sowie der Belüftungseinheit

Die Absaugung des Filtrates an den Modulen erfolgt beidseitig und für jedes Modul einzeln. Durch die unabhängige Schlauchführung und die Zusammenführung erst unmittelbar vor der Filtratpumpe war neben der reinen Filtration eine sehr gezielte Reinigung der Module auf unterschiedliche Weise möglich (siehe Kap 7. Membranreinigung) und eine gleichmäßige Belastung der gesamten Membranfläche gewährleistet.

6.3.2.1 Ergebnisse und Betriebsparameter

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der kommunalen Versuchsphase aufgezeigt.

Die Randbedingungen des biologischen Abbaus im Reaktor waren vergleichbar zu anderen kommunalen Anlagen. Lediglich der TS-Gehalt lag systembedingt höher.

Der pH-Wert in der biologischen Stufe lag zwischen 6,5 und 7,0 bei einer Temperatur in der zwischen 7 und 20 °C. Der O₂-Gehalt war stets größer 0,5 mg/l bei einer Zehrung von ca. 60 mg/l h (gemessen am 3.02.06). Der TS-Gehalt wurde anfänglich mit 5 und im Verlauf des Versuches mit bis zu 15 g/l bestimmt. Die cross flow Erzeugung erfolgte durch eine Belüftung mit 25 Nm³ pro m² Belüftungsgrundfläche.

Als Mittelwert aus 4 Proben ergab sich für das Filtrat:

BSB₅ = 4 mg/l

CSB = 22 mg/l

Damit ist von einer Eliminationsrate von ca. 96,5 % auszugehen.

Die hydraulischen Ergebnisse der kommunalen Versuchsphase mit einer Dauer von 210 Tagen werden im Folgenden in zwei Phasen aufgeteilt. Phase 1 beinhaltet die Versuche mit einer 80 nm Membran, Phase 2 die Versuche mit einer 200 nm Membran.

In Abbildung 6-4 wird die temperaturnormierte Permeabilität der beiden eingesetzten Membranen aufgezeigt. In Phase 1 sank die Permeabilität vom 170 l/m² h bar bei neuen Membranen auf Werte um 30 l/m² h bar. Diese Werte korrespondieren sehr gut mit den in den Langzeitlaborversuchen im Labor ermittelten Daten.

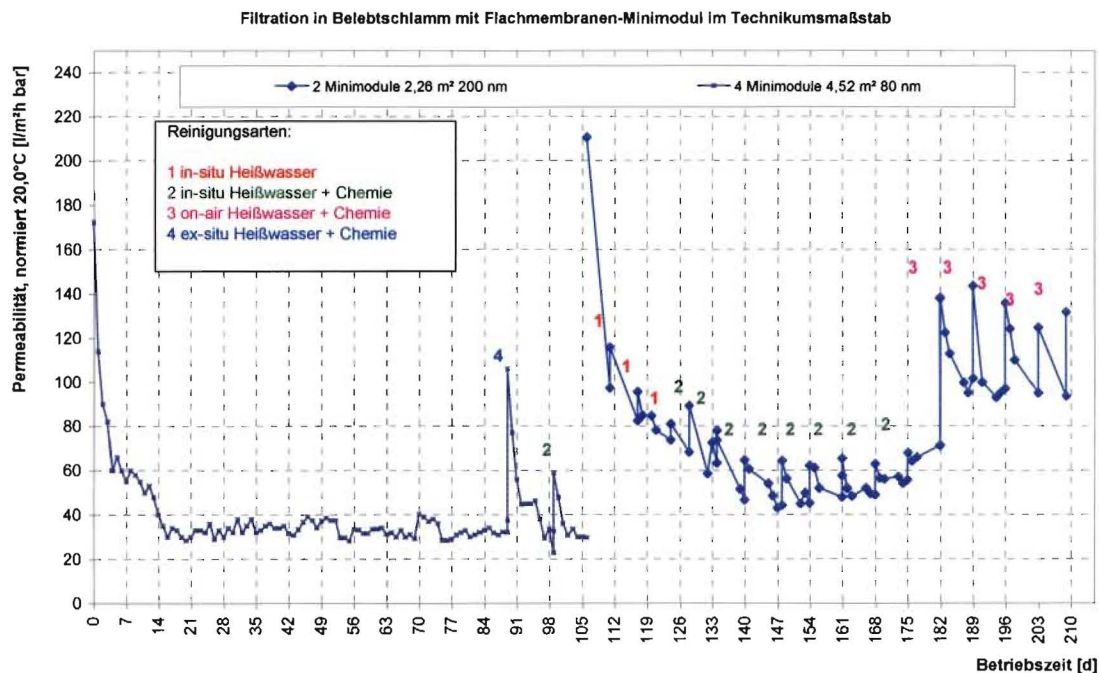


Abbildung 6-4: kommunaler Bereich, temperaturnormierte Permeabilität

In der ersten Versuchsphase wurde die Membran bis zum Tag 87 nicht gereinigt. Über die Erfolge der unterschiedlichen Reinigungsstrategien wird in Kap. 7 detailliert berichtet. Durch die Reinigungen konnte die Permeabilität deutlicher erhöht werden, die Steigung der Abfallkurve entspricht aber der Phase nach erstmaliger Inbetriebnahme. Auch unter Berücksichtigung von wöchentlichen Reinigungen war kein Wert von mehr als 40 l/m² h bar zu erreichen. Daher wurde in der zweiten Betriebsphase eine Membran mit einer Porenweite von 200 nm eingesetzt. Die größere Porenweite führte zu Beginn des Versuchs mit 210 l/m² h bar zu deutlich höheren PMBTs. Die Steigung der Abfallkurve entsprach jedoch der 80 nm Membran. Durch frühzeitiges und regelmäßiges Reinigen wurde ein drastischer Abfall der PMBT verhindert und durch optimierte Reinigung konnten Werte von 100 bis 130 l/m² h bar erreicht werden.

Abbildung 6-5 zeigt die erste Versuchsphase mit 80 nm Membranen im Detail. Die Temperatur im Reaktor lag im Mittel bei 17 °C, wobei ab dem 63. Versuchstag ein kontinuierlicher Abfall bis auf 13 °C, die am 105 Versuchstag gemessen wurde. Die Fluxleistung lag bei durchschnittlich 14 l/m² h. Eine nach Gleichung 5-4 Seite 40 umgerechnete normierte Fluxleistung berücksichtigt diesen Effekt.

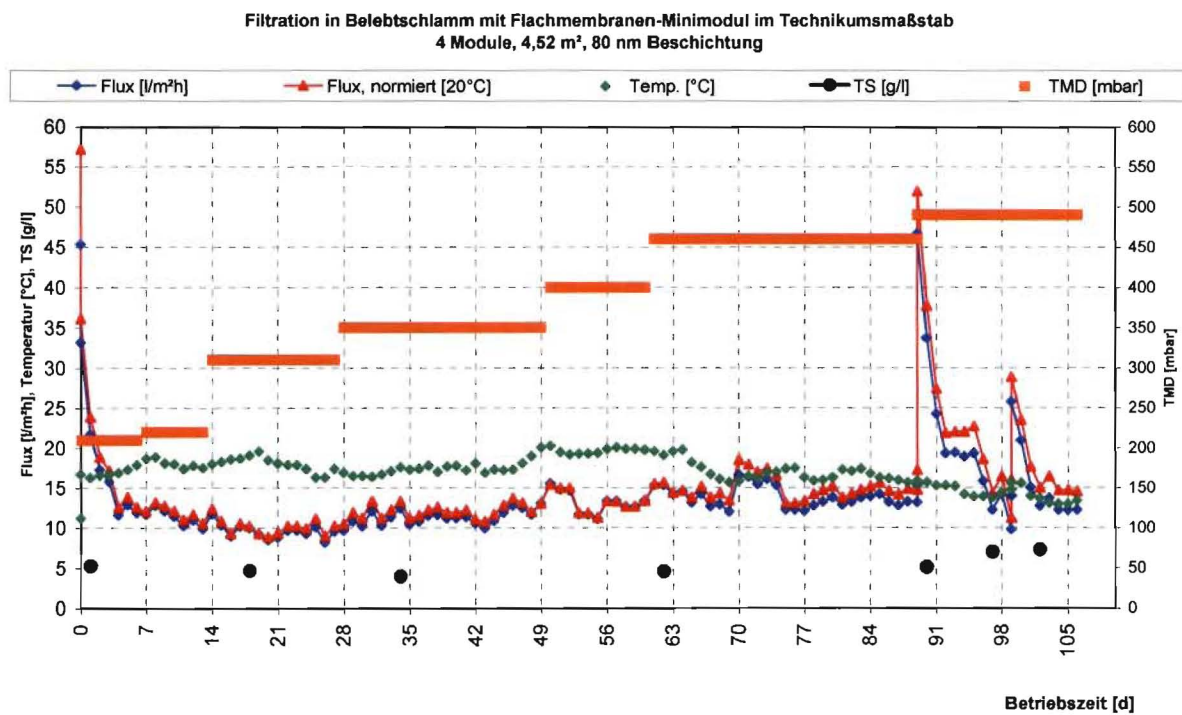


Abbildung 6-5: kommunaler Bereich, Phase 1 mit 80 nm Membranen

Der TMP wurde in sieben Schritten von 210 mbar auf 490 mbar gesteigert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Der TS-Gehalt konnte anfänglich nicht gesteigert werden und blieb bei Werten unter 5 g/l, da die Schlammbelastung zu gering war. Ab dem 36. Versuchstag nahm der TS-Gehalt mit der Schlammbelastung langsam zu und erreichte einen Endwert von 7,3 g/l.

Tabelle 6-4: Kommunalbereich, TMP / Flux Gegenüberstellung temperaturnormiert, 80 nm

Versuchstag [d]	Mittelwert	Mittelwert Flux	Mittelwert PMBT
	TMD [mbar]	normiert [20°C] [l/m ² h]	normiert [20°C] [l/m ² h bar]
7	210	24	115
14	220	12	54
28	310	10	33
50	350	12	34
61	400	13	33
89	460	15	33
106	490	21	44

Die Fluxleistung sinkt anfänglich trotz Steigerung des TMP durch Belegung der Membranoberfläche ab. Ab einem TMP von 310 mbar steigt der Flux mit zunehmendem Druck bis auf 21,4 l/m² h wieder an. Die Permeabilität bleibt ab dem 32. Versuchstag relativ konstant. Am Tag 99 erfolgte die erste chemische in situ Heißwasserreinigung. Durch die Kombination aus guten Reinigungsergebnissen und einer Steigerung des TMP auf 490 mbar ergab sich eine weitere Erhöhung von 32 auf 43 l/m² h bar. Eine Verifizierung dieses Anstieges war aus Zeitgründen nicht möglich, da die Ergebnisse der Laborphase einen Wechsel auf eine 200 nm Pore als sinnvoll ergaben.

Abbildung 6-6 zeigt die zweite Versuchsphase mit 200 nm Membranen im Detail. Die Temperatur im Reaktor lag im Mittel bei 9,5 °C, wobei Tiefstwerte z.B. am 172 Versuchstag von 7 °C gemessen wurden. Die Fluxleistung lag bei durchschnittlich 22 l/m² h. Eine nach Gleichung 5-4 umgerechnete normierte Fluxleistung berücksichtigt diesen Effekt.

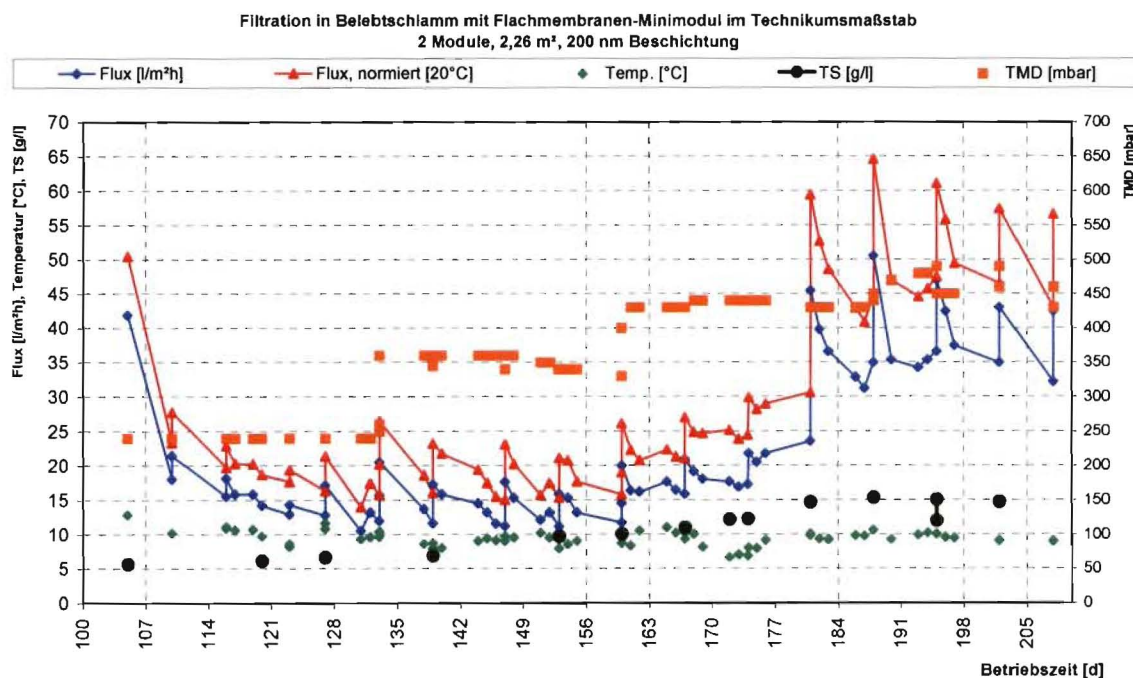


Abbildung 6-6 kommunaler Bereich, Phase 2 mit 200 nm Membranen

Das in Abbildung 6-6 beim Flux erkennbare Sägezahnmuster ist auf die regelmäßig durchgeführten Reinigungen zurückzuführen. Die einzelnen Reinigungsstrategien werden in Kap. 7 erörtert. Der TS-Gehalt stieg von anfänglich 7,2 g/l (Endwert Phase 1) kontinuierlich auf 15 g/l an. Am 195. Versuchstag wurde der TS um 3 g/l durch ÜSS-Entnahme gesenkt.

Tabelle 6-5: Kommunalbereich, TMP / Flux Gegenüberstellung temperaturnormiert, 200 nm

Betriebszeit [d]	Mittelwert TMD [mbar]	Mittelwert Flux normiert [20°C] [l/m ² h]	Mittelwert PMBT normiert [20°C] [l/m ² hbar]
128	240	22	92
131	355	19	53
146	358	20	55
155	340	18	53
183	433	31	73
203	463	52	112

Die in Tabelle 6-5 erkennbare Zunahme des Flux über die 76. tägige Versuchszeit ist auf die kontinuierliche Steigerung des TMP und der Anwendung und Optimierung eines Reinigungsregimes zurückzuführen. Die im Vergleich zur 80 nm Membran aus Tabelle 6-4 ersichtlichen PMBTs liegen bei der 200 nm Membrane um das bis zu 3-fache höher bei gleichem TMP. Dies ist neben den größeren Poren insbesondere den regelmäßigen Spülungen und regelmäßige Reinigungen zuzuschreiben. Während der Versuchsphase sank die PMBT nicht unter 50 l/m² h bar und liegt damit durch ein optimiertes Reinigungskonzept deutlich über den Werten des Langzeit-Laborversuchs (siehe Seite 47). Die ab dem 180. Versuchstag erreichten Fluxleistungen (Mittelwert Flux 52 l/m² h, Mittelwert Permeabilität 112 l/m² h bar) liegen deutlich über den im Labor durchgeführten Langzeitversuch (Abbildung 5-17, Mittelwert Permeabilität 50 l/m² h bar ab Tag 77).



Abbildung 6-7: kommunaler Bereich, Modul nach Versuche mit Verzopfungen

Nach Abschluß der kommunalen Versuche wurden die Module ausgebaut. Die Abbildung 6-7 zeigt das Modul direkt nach dem Ausbau ungereinigt. Verzopfungen sind lediglich an den Gewindestangen am Rand der Module erkennbar. Die Membranen und die Belüftungsgrundfläche sind davon nicht negativ beeinflusst, d.h. es ist zu keiner Spaltverblockungen o.ä. gekommen. Im Rahmen der kontinuierlichen Optimierung der Bauform konnte bei neueren Modulen auf derartige Gewindestangen verzichtet werden. Die mechanische Vorreinigung über ein 3 mm Rechen ist dementsprechend für derartige MBR-Systeme ausreichend.

6.3.2.2 Zusammenfassung kommunale Versuche

Es wurde eine Versuchsanlage über 210 Tage mit kommunalem vorgesiebttem Abwasser beschickt. Es wurden zwei Porengrößen getestet. 80 nm Membranen und 200 nm Membranen kamen jeweils für etwa 100 Tage zum Einsatz. Die 200 nm Membran brachte in Kombination mit einem optimierten Reinigungskonzept deutlich bessere Ergebnisse als die 80 nm Membran. Bei einem TS-Gehalt von bis zu 15 g/l wurde ein stabiler mittlerer Flux um 40 l/m² h, kurzzeitig maximal bis 45 l/m² h erreicht. Diese Werte liegen ca. doppelt so hoch gegenüber den Ergebnissen der Langzeitlaborversuche. Die eingetragene Luftmenge von 25 Nm³ pro m² Belüftungsgrundfläche führte zu guten Ergebnissen und nur minimalen Ablagerungen am und im Modul. Durch eine Optimierung der Modulbauweise kann zukünftig auf Gewindestangen am Modul verzichtet werden. Ein 3 mm Rechen zur mechanischen Vorreinigung ist ausreichend, um Verzopfungsprobleme zu vermeiden. Ergänzende Untersuchungen zum Ende der Versuche am 26.05.06 belegen die bisherigen Keimzahlbestimmungen (Tabelle 5-2 Seite 42) im gleichen Zahlenniveau und zeigen die hohe erreichte Filtratqualität.

6.4 Industrieller Bereich: Anwendung Prozeßwasser aus der Papierfabrik

Generell muß bei Industriebetrieben dieser Branche zwischen reinen Papierherstellern, die Zellulose zukaufen und Herstellern von Papier aus eigener Zelluloseproduktion unterschieden werden. Nach (ATV 2001) kann von folgenden Abwassermengen ausgegangen werden:

Tabelle 6-6: Spezifischer Abwasseranfall aus der Produktion verschiedener Papiersorten (ATV 2001)

Produktgruppe	m ³ /mg
Tissue	10 - 50
Ungestrichene Papiere	5 - 10
Gestrichene Papiere	5 - 50
Spezialpapier	10 - 300
Karton und Pappe	0 - 20

Die spezifische CSB Fracht wird mit folgenden Werten angegeben:

Tabelle 6-7: Spezifische CSB-Fracht aus der Produktion verschiedener Papiersorten (ATV 2001)

Produktgruppe	kg/mg
Tissue	8 - 15
Holzfremde Papiere	7 - 15
Karton und pappe	5 - 15

6.4.1 Randbedingungen/Ausgangssituation/Aufgabenstellung vor Ort

Als Industriepartner konnte ein großtechnischer Papierhersteller am Projekt beteiligt werden.

Name?

Ansatz dieser Versuche ist die wirtschaftliche Erzeugung von Brauchwasser bei der Papierherstellung. Nach Auskunft des Industriepartners waren bisherige Membranversuche wenig vielversprechend, da die Leistung der eingesetzten Filter schnell zurückging und häufige chemische Reinigungen zu einer Materialermüdung des Filtermaterials führten. Für den schnellen Leistungsrückgang sind in erster Linie die hohen Kalkgehalte des Abwassers verantwortlich. Bei der biologischen Behandlung kommt es zu Ausstrippungen von Kohlendioxid und damit zu einer Verringerung der Säurekapazität des Abwassers. Dadurch kann der im Wasser vorhandene Kalk nicht in Lösung gehalten werden und führt zu Scaling auf der Membran. Verstärkt wird dieser Effekt durch sedimentierende und ausflockende Holzbestandteile wie Harze und Huminstoffe. Neuartige anorganische belastbare Werkstoffe ermöglichen hier ein wirtschaftliches Gesamtkonzept. Derzeit wird etwa 20 % des Gesamtabwassers nach einer mehrstufigen biologischen Behandlung und Feinfiltration wiederverwendet. Höhere Verwendungsquoten sind aufgrund der Farbigekeit des Abwassers nicht möglich. Die vorhandene Kläranlage ist als Prozeßschema in Abbildung 6-8 erläutert.

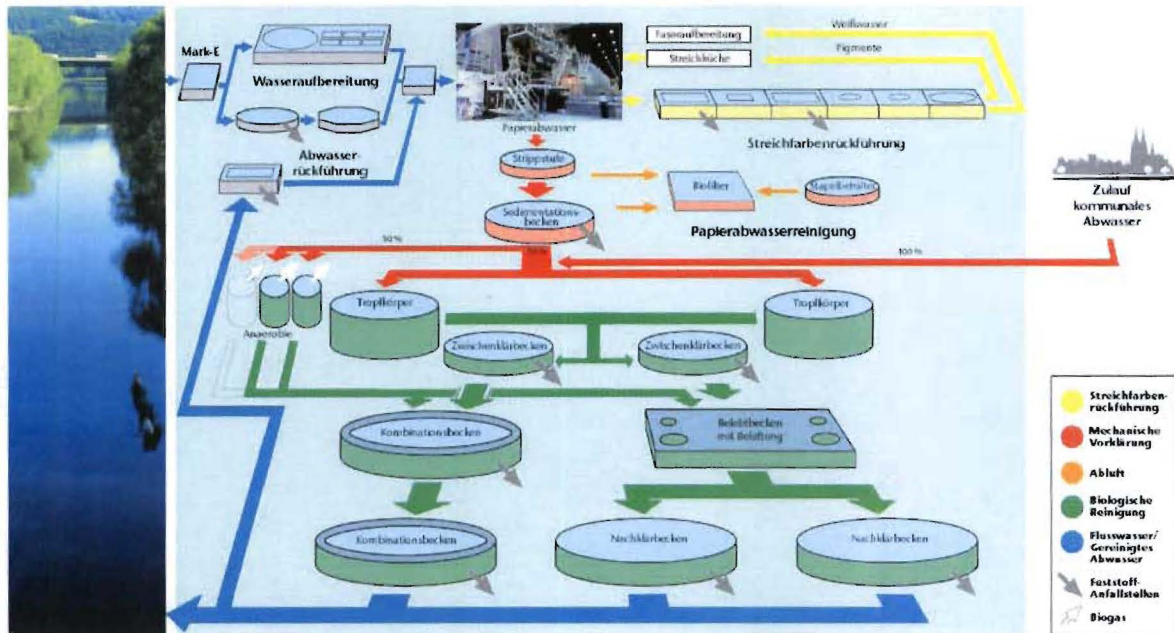
ABWASSERREINIGUNGSANLAGE


Abbildung 6-8: Fließschema der Kläranlage des Papierherstellers

Die Anlage besteht aus einer Strippung, einer Sedimentation, einer anaeroben und aeroben biologischen Behandlung und einer Feinfiltration (20 % des Volumenstroms). Nach der Sedimentation wird kommunales Abwasser mitbehandelt. Es fallen etwa 900 m³/h Industrieabwasser und 580 m³/h kommunales Abwasser an.

Zwei Anwendungsfelder sollen bei diesem Industriepartner getestet werden:

Einsatzfeld A:

Membranbioreaktor zur Verbesserung der Prozeßwasserqualität nach der vorhandenen mehrstufigen biologischen Behandlung.

Einsatzfeld B:

Ersatz der vorhandenen Reinigungsanlage durch einen Membranbioreaktor nach dem Fasertrennbecken zur Erzeugung von Prozeßwasser.

6.4.2 Pilotanlage 2 Industrieanwendung Papierindustrie

Zum Einsatz kam eine aerobe MBR-Anlage (Abbildung 6-9) mit getauchten anorganischen Membranen.



Abbildung 6-9: Versuchsanlage Pilotanlage 2

Hauptbestandteile dieser Anlage sind:

Ein Bioreaktor mit 600 Litern Volumen

Eine Steuerung auf Dasy-Lab Basis, die die Funktionen Prozeßleitung und Meßwerverfassung übernimmt

Getauchte anorganische Filtrationselemente

Eine Exzentrerschneckenpumpe zum Aufbringen des Saugdrucks

Eine mit Permeat betriebene Rückspüleinheit

Eigenständige Luftversorgung für die biologische Stufe und die groß-flow Erzeugung

Tabelle 6-8: Bestückung der industriellen Versuchsanlage „Papierindustrie“

Versuchszeitraum	Membranart	Modulanzahl	Gesamtfläche
10.08.2005 bis 24.11.2005	200 nm Poren	2	2,26
24.11.2005 bis 07.03.2006	200 nm Poren	2	2,26

6.4.3 Versuchsphase Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“

Wie bereits beschrieben stellte sich bei dieser Anwendung die Frage, ob durch den Einsatz von anorganischen getauchten Membranen im Rahmen eines MBR-Konzeptes eine weitere Verbesserung der Ablaufqualität zu erreichen ist. Das Fließschema der Anwendung A ist in Abbildung 6-16 aufgezeichnet. Das aufbereitete Flußwasser wird zur Papierproduktion verwendet und verläßt den Betrieb. Nach der Faserreinigung wird es mit kommunalem Abwasser vermischt und mehrstufig biologisch behandelt. Danach trennen sich die Fließwege des wiederverwendeten Prozeßwassers und des direkt eingeleiteten Wassers.

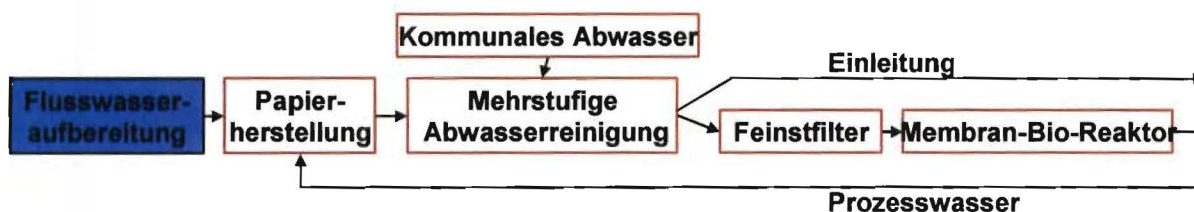


Abbildung 6-10: Fließschema der Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“

Über den Fließweg der MBR soll in diesem Fall nur die Wassermenge behandelt werden, die in der Produktion wieder eingesetzt werden kann. Die CSB-Konzentration liegt im Ablauf des Feinstfilters bei etwa 120 mg/l. Über die behandelte Wassermenge wurden keine Zahlen freigegeben. Der Überschuß verläßt das System bereits nach den Nachklärbecken der aeroben biologischen Stufe.

6.4.3.1 Ergebnisse aus Versuchsphase Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“

6.4.3.1.1 Beschreibung des Abwassers

Die folgende Tabelle 6-9 zeigt die Durchschnittswerte der Laboruntersuchung des behandelten Abwassers im Zulauf der Versuchsanlage. Die Proben wurden als einfache Stichproben im Ablauf des Feinfilters genommen

Tabelle 6-9: Chemische/physikalische Parameter des Abwassers, Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“

Parameter	Einheit	Durchschnitt
CSB hom. Inflow	mg/l	118,0
NH ₄ -N	mg/l	0,7
NO ₃ -N	mg/l	2,6
NO ₂ -N	mg/l	0,0
Pges	mg/l	1,4
BSB ₅	mgO ₂ /l	5,8
pH Wert	[-]	8,0
Leitfähigkeit	µS/cm	1747,5
AFS (Zulauf)	mg/l	< 50
Gesamthärte	°dH	16,3

Die Durchschnittswerte entsprechen einer Mittelung über 12 Werte. Die Probenahme erfolgte ausschließlich wochentags. Im Mittel ergibt sich ein CSB zu Stickstoff zu Phosphor Verhältnis von 100 zu 3,1 zu 1,2. Der CSB wurde alternativ zum TOC verwendet, da vor Ort keine Möglichkeit der TOC - Bestimmung vorhanden war. Geringe Mängel an Nährsalzen wurden durch Zugabe von Phosphorsäure und Harnstoff sichergestellt.

6.4.3.1.2 Chemische/physikalische Parameter, biologischer Abbau

Die chemisch physikalischen Randbedingen gemessen im Bioreaktor während der Behandlung lagen in einem für biologischen Abbau guten Bereich. Der pH-Wert schwankte zwischen 6,9 und 7,5. Die Temperatur zwischen 17 und 25 °C. Der Sauerstoffgehalt lag aufgrund der hohen Luftmenge für die cross flow Erzeugung nie unter 5 mg/l.

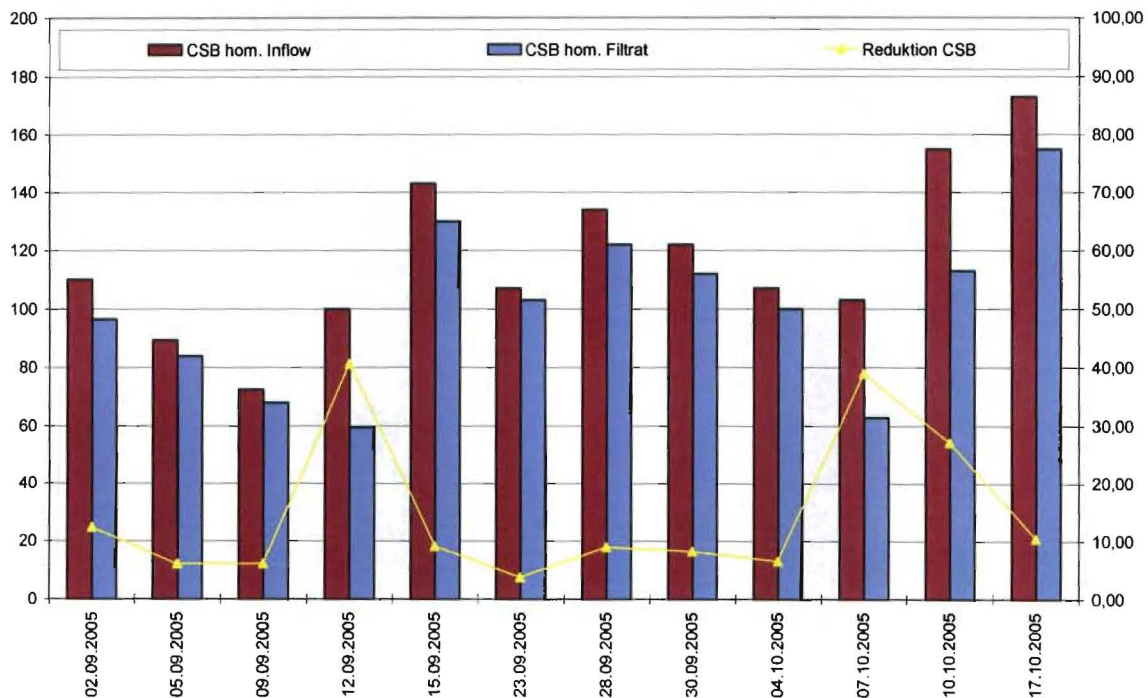


Abbildung 6-11: Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“, CSB Konzentration Zulauf/Filtrat

Trotz der mehrstufigen Vorbehandlung konnte mit dem MBR-Verfahren in Kombination mit anorganischen Membranen eine CSB-Reduktion von 15 % erreicht werden. Die relativ geringen Zulaufkonzentrationen von 120 mg/l zeigen die hohe Leistung der vorangegangenen Behandlung. Es ergab sich bei einem geringen mittleren TS von 5,5 g/l im Reaktor eine Schlammbelastung von 0,06 kg CSB pro kg TS. Davon war aber nur ein etwa 20 % großer Anteil biologisch verfügbar und es wurde dementsprechend wenig Biomasse gebildet. Durch die gewählte Porengröße der Membran von 300 nm ist das Filtrat nahezu keimfrei. Einzelne Untersuchungen ergaben Koloniezahlen bei 36 °C von 5 bis 15 pro ml. Zur Verdeutlichung der Qualität ist es damit nach DVGW W 251 vergleichbar mit Wasser aus Fließgewässern zur Trinkwassererzeugung geeignet.

6.4.3.1.3 Hydraulische Parameter

Abbildung 6-12 zeigt den Verlauf des temperaturnormierten (Gleichung 5-4, S40) Flux bei der Behandlung des Prozeßwassers. Die 65 Tage andauernde Versuchsphase war der erste Einsatz der keramischen Module im industriellen Bereich. Die fluxgesteuerte Anlage war mit zwei Modulen mit einer Fläche von 2,23 m² ausgestattet. Die Porengröße betrug 300nm. Filtrationsleistungen von 22 l/m² h zu Beginn des Versuches am 06.09.05 wurden langsam auf 25 l/m² h bis zu 30 l/m² h am 02.10.06 gesteigert. Die Temperatur im Bioreaktor lag immer zwischen 17 °C und 25 °C.

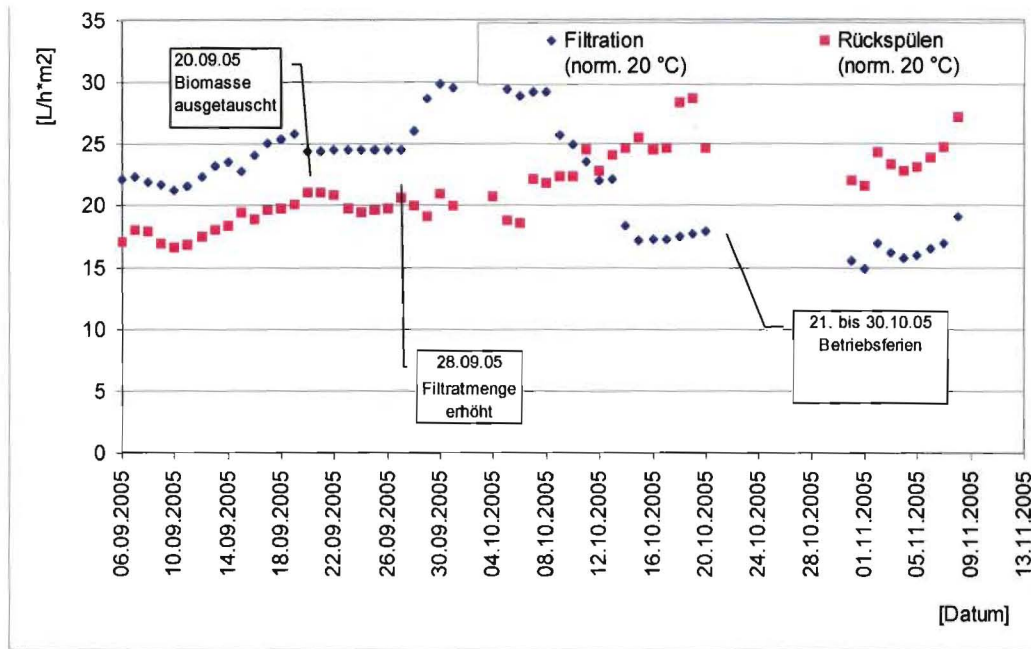


Abbildung 6-12: Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“, Fluxverlauf

Der in Abbildung 6-13 aufgezeigte Verlauf des TMP verdeutlicht, warum die Filtratmenge ab dem 02.10.06 kontinuierlich reduziert werden mußte. Das kontinuierliche Zunehmen des Saugdrucks ist auf einen Aufbau einer biologischen Deckschicht zurückzuführen. Der geringe Überdruck beim Rückspülen ist ein Hinweis auf eine reversible Deckschichtbildung aus Abwasser und Schlamminhaltsstoffen. Beim Filtrieren baut sich ein relativ hoher Saugdruck von -0,5 bar auf. In der Rückspülphase wird die entstandene Deckschicht jedoch sehr leicht entfernt und das rückströmende Filtrat erzeugt lediglich einen Druck von +0,05 bis + 0,1 bar.

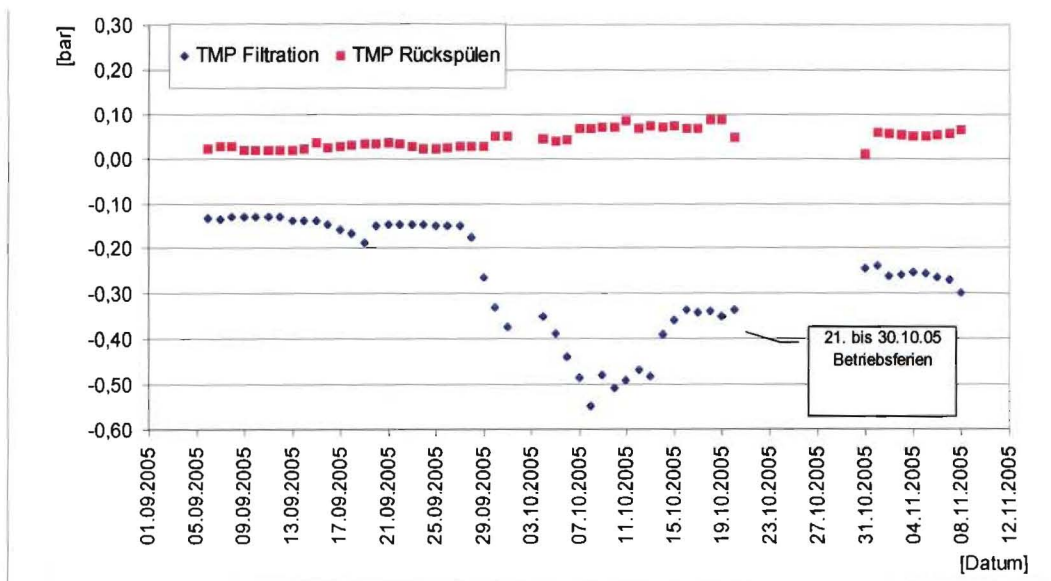


Abbildung 6-13: Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“, TMP-Verlauf

Kombiniert man die Abbildung 6-12 und Abbildung 6-13 erhält man als Ergebnis die temperaturnormierte Permeabilität gemessen in $l/m^2 \cdot h \cdot bar$. Über die Versuchsphase sank die Permeabilität von Werten um $170 l/m^2 \cdot h \cdot bar$ auf ein Niveau von $50 l/m^2 \cdot h \cdot bar$. Dieser Wert blieb bis zum Ende der Anwendung A) stabil. Im Vergleich zu den Laboruntersuchungen mit kommunalem Schlamm ist festzustellen, daß die Permeabilität zu Beginn des Versuches etwa 25 % unter den Laborwerten lag. Am Ende der Versuchsphase „Anwendung A“ sank der Wert auf etwa 25 % der Kurzzeitlaborversuche.

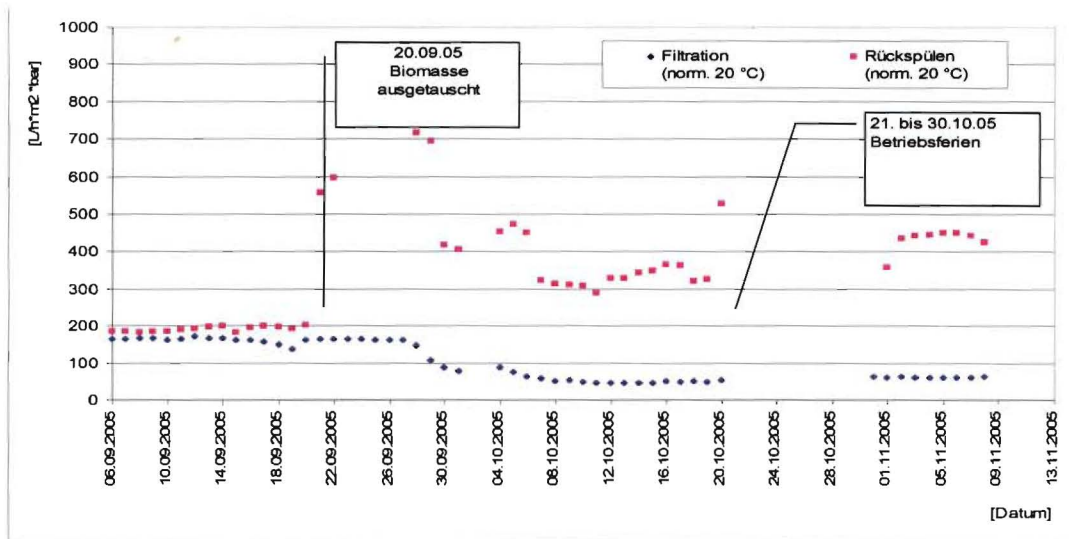


Abbildung 6-14: Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“, Permeabilität

Die Betriebsferien ab dem 20.10.05 erforderten ein Entleeren der Anlage. Die Membranen wurden ungereinigt konserviert, um die noch relativ sauberen Membran nicht unnötig chemisch zu reinigen. Durch das Bad im Konservierer ergaben sich keine großen Veränderungen im Filtrationsverhalten. Die Permeabilität blieb auf dem ursprünglichen Niveau.

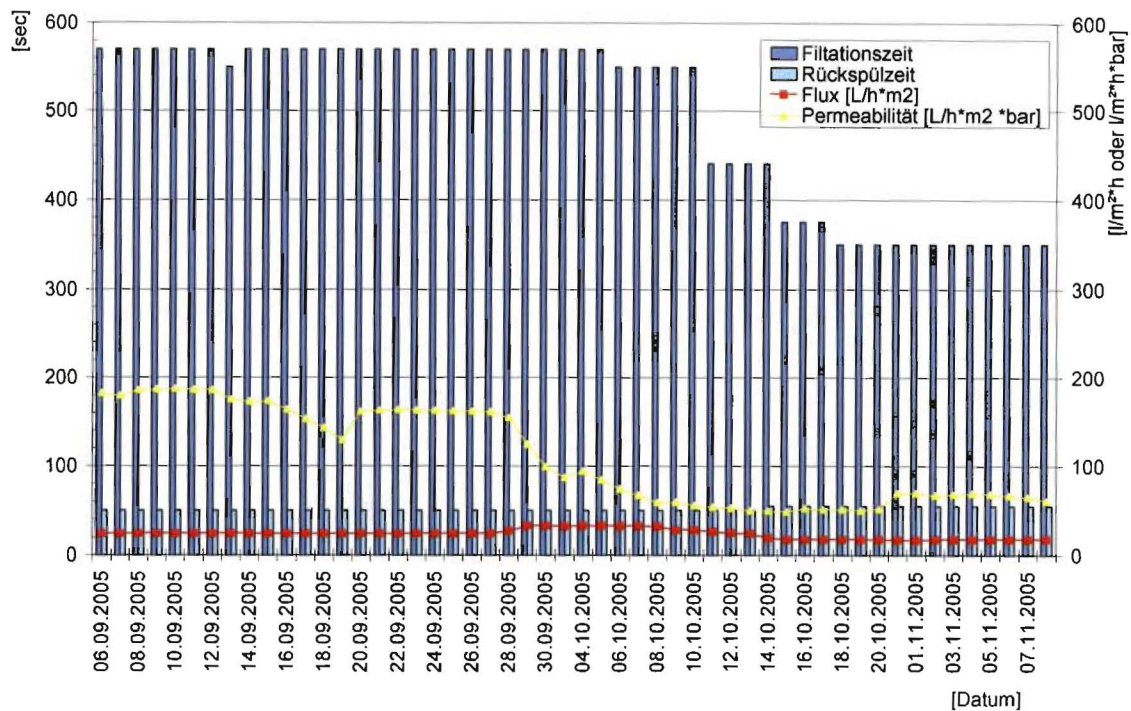


Abbildung 6-15: Betriebsintervalle der Filtration Anwendung A) biologisch vorbehandeltes Prozeßwasser

Die Abbildung 6-15 zeigt den Zusammenhang aus Filtrations- und Rückspülzeit und dem Flux bzw. der Permeabilität. Die Rückspülzeit wurde konstant bei 40 sec belassen, während die Filtrationszeit der sinkenden Permeabilität angepaßt wurde. Durch Verkürzung der Filtrationszeit und damit häufigeren Rückspülungen konnte ein weiteres Absinken der Permeabilität verhindert werden

Damit kann dieser Versuch aus hydraulischer Sicht als positiv bewertet werden. Eine chemische Reinigung war nicht erforderlich. Die Gesamtlänge des Versuches gibt allerdings nur bedingt Auskunft über das Niveau des Flux bzw. der Permeabilität nach mehreren Monaten Betrieb. Im Rahmen der kurzen Projektlaufzeit war ein längerer Betrieb der Anlage aber nicht zu realisieren.

6.4.3.2 Zusammenfassung Anwendung A „biologisch vorbehandeltes Wasser“

Zusammenfassend kann die Versuchsphase: Anwendung A) „biologisch vorbehandeltes Abwasser“ als erfolgreich betrachtet werden. Sowohl die biologische Stufe als auch die Filtration arbeiteten äußerst zufriedenstellend und ermöglichten eine weitere Verbesserung der Prozeßwasserqualität um ca. 20 % bei reinigungsfreiem Filtrationsbetrieb (chemisch).

6.4.4 Versuchsphase Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“

Nachdem in Anwendung A) nachgewiesen wurde, daß die Qualität des Prozeßwassers durch den Einsatz der MBR-Technologie weiter gesteigert werden kann sollte in Anwendung B) der Ersatz der bisherigen biologischen Stufe durch die MBR-Technologie erprobt werden. Das aufbereitete Flußwasser wurde nach Durchlaufen der Produktion nicht in die vorhandene Kläranlage eingeleitet sondern ohne biologische Behandlung der Versuchsanlage zugeführt. Das Fließschema ist in Abbildung 6-16 aufgezeichnet. Zur Entlastung der Membranstufe und Vermeidung von Verstopfungen und Verzopfungen wurde das Prozeßwasser in der großtechnischen Faserabtrennung vorbehandelt. In dieser statischen Trennstufe werden etwa 85 % der im Abwasser enthaltenen Papier- und Zellulosefasern zurückgehalten.

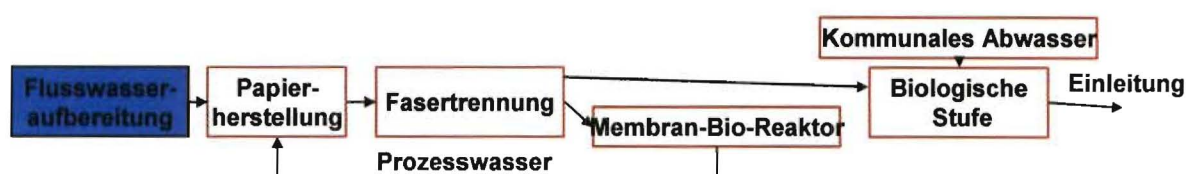


Abbildung 6-16: Fließschema der Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“

Verwendet wurde dieselbe Versuchsanlage wie bei Anwendung A). Die Module wurden vor Beginn chemisch gereinigt. Hierauf wird in Kap. 7 Membranreinigung detailliert eingegangen. Aufgrund des engen Zeitplans und einer Projektlaufzeit von nur 13 Monaten war ein Betrieb der VA im Anwendungsfall B) „sedimentiertes Wasser“ nur für etwa 30 Tage möglich.

6.4.4.1 Ergebnisse aus Versuchsphase Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“

6.4.4.1.1 Beschreibung des Abwassers

Die folgende Tabelle 6-10 zeigt die Durchschnittswerte der Laboruntersuchung des behandelten Abwassers im Zulauf der Versuchsanlage. Die Proben wurden als einfache Stichproben im Ablauf der Sedimentation genommen.

Die Durchschnittswerte entsprechen einer Mittelung über 13 Werte. Die Probenahme erfolgte ausschließlich wochentags. Im Mittel ergibt sich ein CSB zu Stickstoff zu Phosphor Verhältnis von 100 zu 3,1 zu 1,2. Der CSB wurde alternativ zum TOC verwendet, da vor Ort keine Möglichkeit der TOC - Bestimmung vorhanden war. Geringe Mängel an Nährsalzen wurden durch Zugabe von Phosphorsäure und Harnstoff als Quellen für P_{ges} und Stickstoff sichergestellt.

Tabelle 6-10: Chemische/physikalische Parameter des Abwassers, Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“

Parameter	Einheit	Durchschnitt
CSB hom. Inflow	mg/l	1352
NH ₄ -N	mg/l	9,0
NO ₃ -N	mg/l	0,9
NO ₂ -N	mg/l	0,1
Pges	mg/l	3,1
BSB ₅	mgO ₂ /l	429
pH Wert	[-]	7,1
Leitfähigkeit	µS/cm	1692
Gesamthärte	°dH	18,2

6.4.4.1.2 Voruntersuchung Strippungsversuch

Die in Tabelle 6-10 aufgezeigte Härte in Kombination mit gelösten CO₂ führt unter Belüftung zu Strippeffekten des CO₂ und damit zu einem Verlust an Säurekapazität. Kalk kann darauf hin nicht in Lösung gehalten werden und fällt im Reaktor aus. Diese Ausfällungen zeigen sich dann als erhöhter anorganischer Anteil im belebten Schlamm und als fluxreduzierendes Scaling auf der Membran. Um die Höhe des Einflusses der Strippung bestimmen zu können und den Bedarf an Säure zur Erhöhung der Säurekapazität im Reaktor zu bestimmen wurde ein Strippversuch im Labormaßstab durchgeführt. Der Verlauf des pH-Wertes ist dabei über mehrere Stunden aufgezeichnet worden. Die Versuchslänge richtet sich dabei nach der Verweilzeit des Abwassers im Bioreaktor. Bei der verwendeten Anlage ist von einer Verweilzeit von 0,5 bis 1 Tag auszugehen.

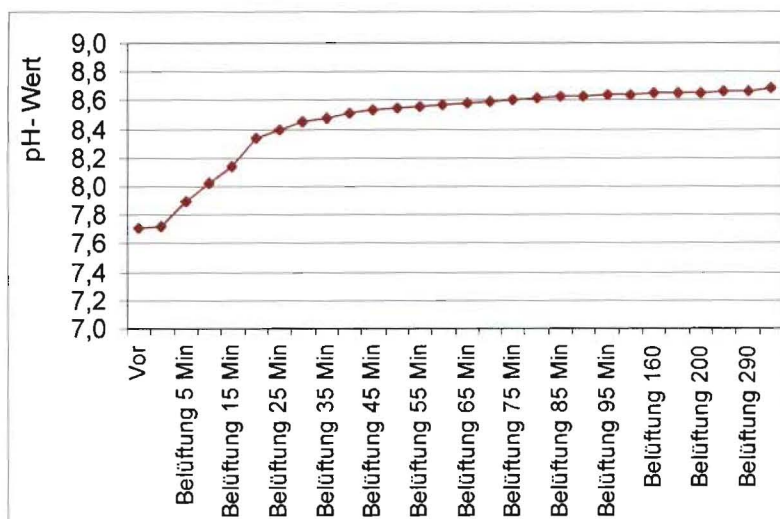


Abbildung 6-17: Strippversuch, Abwasser nach Sedimentation, Anwendung B)

Der pH-Wert verändert sich binnen von 45 Minuten startend bei 7,65 und erreicht ein Niveau von 8,65. Damit steigt er um eine volle Stelle binnen von einer Stunde und bleibt dann weitgehend stabil. Das Ausfällen von Kalkflocken konnte während des Versuches beobachtet werden. Damit ist eine pH-Steuerung im Bioreaktor der Versuchsanlage unumgänglich und ein erhöhte Säurebedarf zu erwarten. Zusätzlich wurde die Vorlage der Versuchsanlage schwach belüftet, um ein Ausfällen der Kalkflocken vorzeitig einzuleiten.

6.4.4.1.3 Chemisch/physikalische Parameter, biologischer Abbau

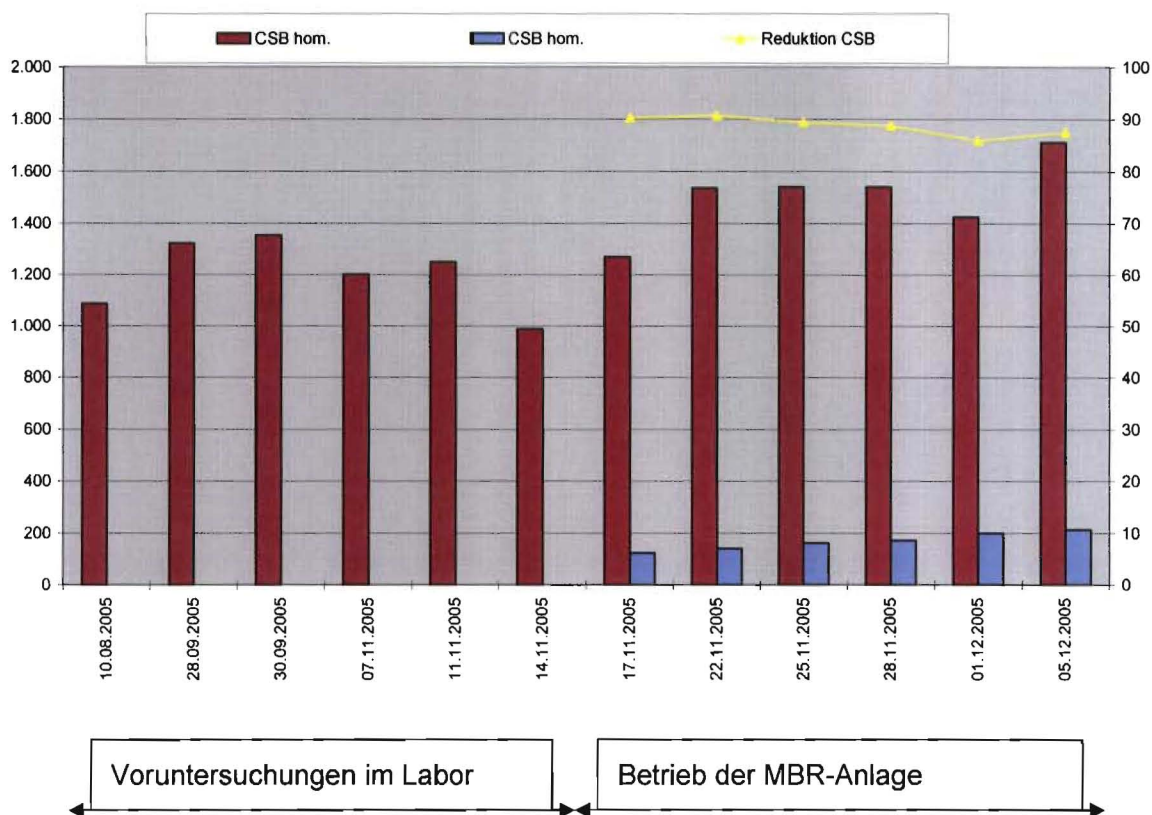


Abbildung 6-18: Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“, CSB Konzentration Zulauf/Filtrat

Der Wegfall der mehrstufigen Vorbehandlung zeigt sich in deutlich höheren CSB-Konzentrationen im Zulauf von durchschnittlich 1.350 mg/l. Sie liegen damit um den Faktor 10 höher als beim Anwendungsfall A). Es ergab sich bei einem TS von anfänglich 6 g/l bis zu 12 g/l im Reaktor am Ende der Versuchsphase eine Schlammbelastung von 0,3 kg CSB pro kg TS. Der Sauerstoffgehalt lag nie unterhalb von 2 mg/l und der pH-Wert durch Dosierung von Säure stabil um 7,5. Eine schnelle Adaption der Biomasse in Kombination mit der hohen Rückhalteleistung bezüglich AFS der verwendeten 300nm Membran ergab für das Filtrat mittlere CSB Konzentrationen von 170 mg/l. Damit lag der CSB Abbau (im Bild auf der rechten Achse dargestellt) bei 89 %. Im Vergleich zur Leistungsfähigkeit der mehrstufigen großtechnischen Anlage liegt das erzeugte Filtrat schon nach einer sehr geringen Adaptionzeit nur knapp oberhalb der CSB-Konzentration des Feinstfilterablaufs und unterhalb des Ablaufs der vorhandenen biologischen Stufen.

6.4.4.1.4 Hydraulische Parameter

Abbildung 6-19 zeigt den Verlauf des temperaturnormierten (Gleichung 5-4, S40) Flux bei der Behandlung des sedimentierten Abwassers der Papierproduktion ohne Vermischung mit kommunalem Abwasser. Die etwa einen Monat andauernde Versuchsphase startete mit chemisch gereinigten Membranen. Während der gesamten Anwendung B) wurde die Anlage kontinuierlich betrieben und es war keine weitere Reinigung erforderlich. Die fluxgesteuerte Anlage war mit zwei Modulen mit einer Fläche von 2,23 m² ausgestattet. Die Porengröße betrug 300 nm. Filtrationsleistungen von 14 l/m² h zu Beginn des Versuches am 07.11.05 wurde am 21.11.05 auf zunächst 17 l/m² h und im zweiten Schritt auf 20 l/m² h gesteigert. Im Reaktor herrschte eine Temperatur von 17 °C bis 23 °C wodurch die in Abbildung 6-19 dargestellten Fluxverläufe über die Temperaturnormierung leicht verschoben werden. Die Rückspülmenge lag bei etwa 20 % des gesamt erzeugten Filtrates bei einem Rückspülflux zwischen 25 und 30 l/m² h.

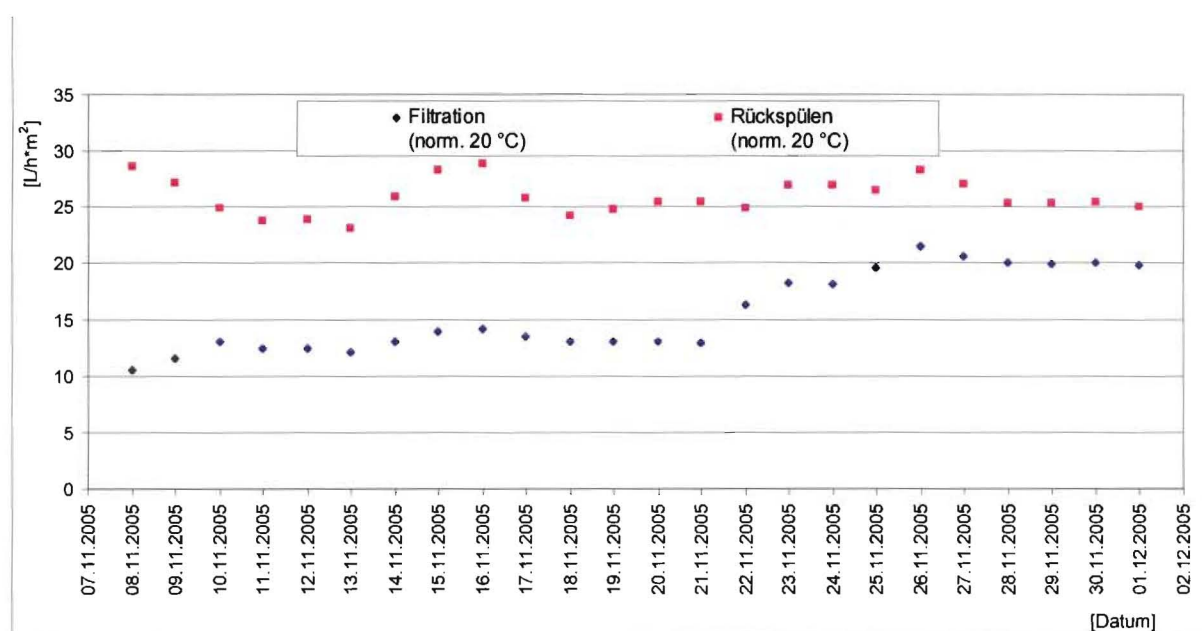


Abbildung 6-19: Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“, Fluxverlauf

Der in Abbildung 6-20 aufgezeigte Verlauf des TMP ist ein deutliches Zeichen für eine unverschmutzte Membran in Kombination mit einem gut filtrierbaren belebten Schlamm. Die Voruntersuchungen zur Strippung und die daraufhin installierte Säuredosierung halten den TMP auf sehr geringem Niveau von - 0,1 bar. Der geringe Überdruck beim Rückspülen ist ebenfalls ein Hinweis auf eine sehr gute Filtrationsbedingung.

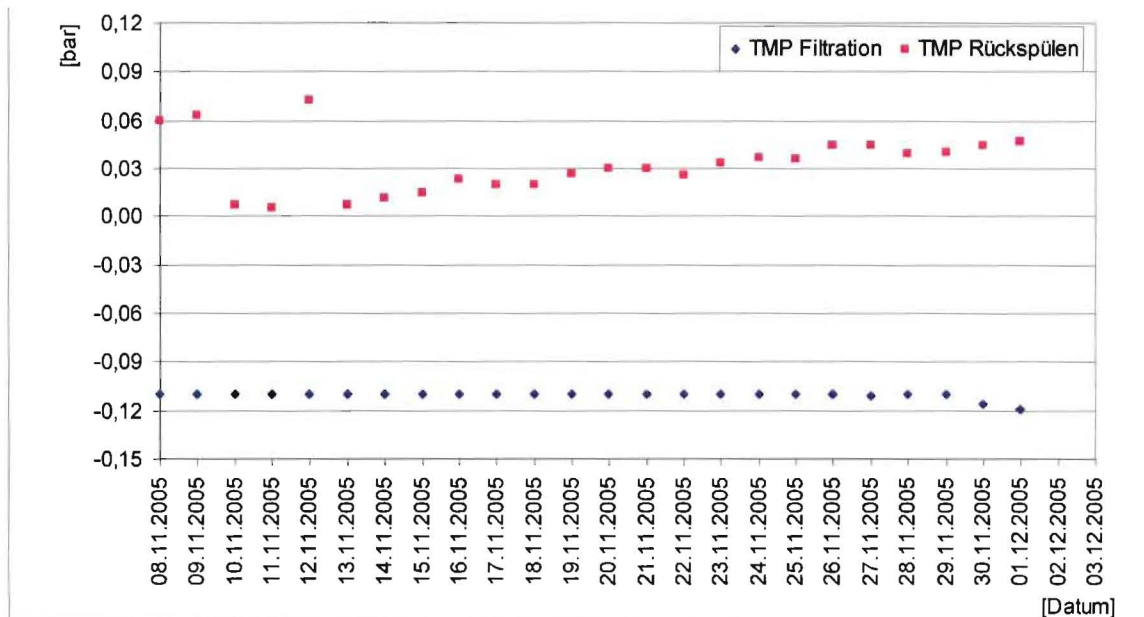


Abbildung 6-20: Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“, TMP-Verlauf

Die temperaturnormierte Permeabilität für Anwendungsfall B) ergibt sich aus der Abbildung 6-19 und Abbildung 6-20 gemessen in $l/m^2 h bar$. Über die Versuchsphase blieb die Permeabilität bei Werten um $120 l/m^2 h bar$ für die Filtration und bei der Rückspülung nahm die Permeabilität bedingt durch eine leichte Belegung der Membran bis auf ein Niveau von ca. $650 l/m^2 h bar$ ab. Diese rechnerisch großen Verschiebungen ergeben sich durch eine Kombination aus stabilen Fluxleistungen bei sehr geringen TMP. Marginale Zunahmen im Rückspüldruck verursachen dann deutliche Auswirkungen auf die Permeabilität.

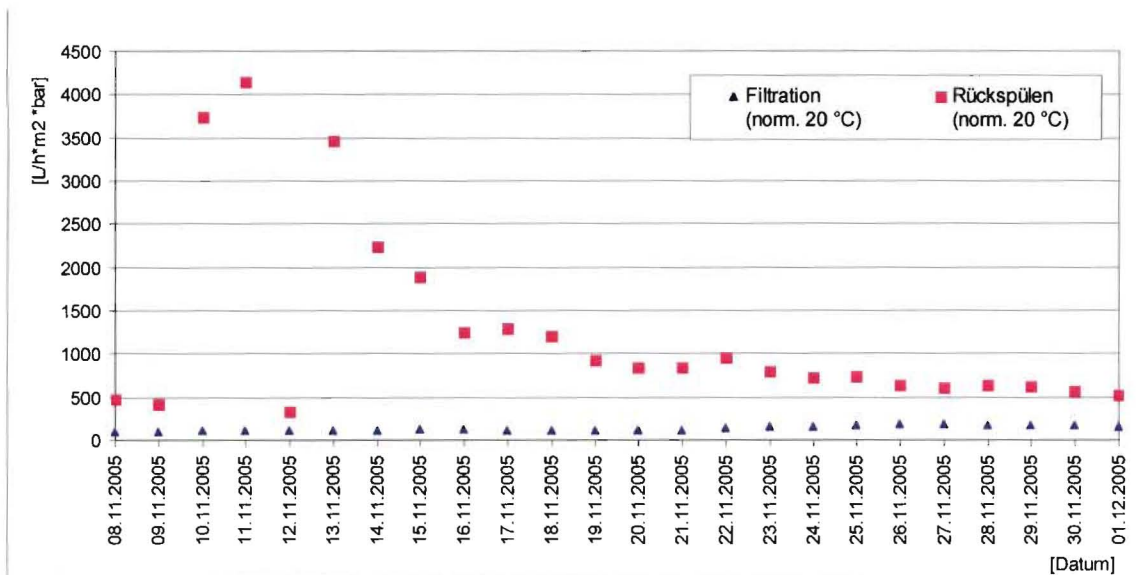


Abbildung 6-21: Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“, Permeabilität

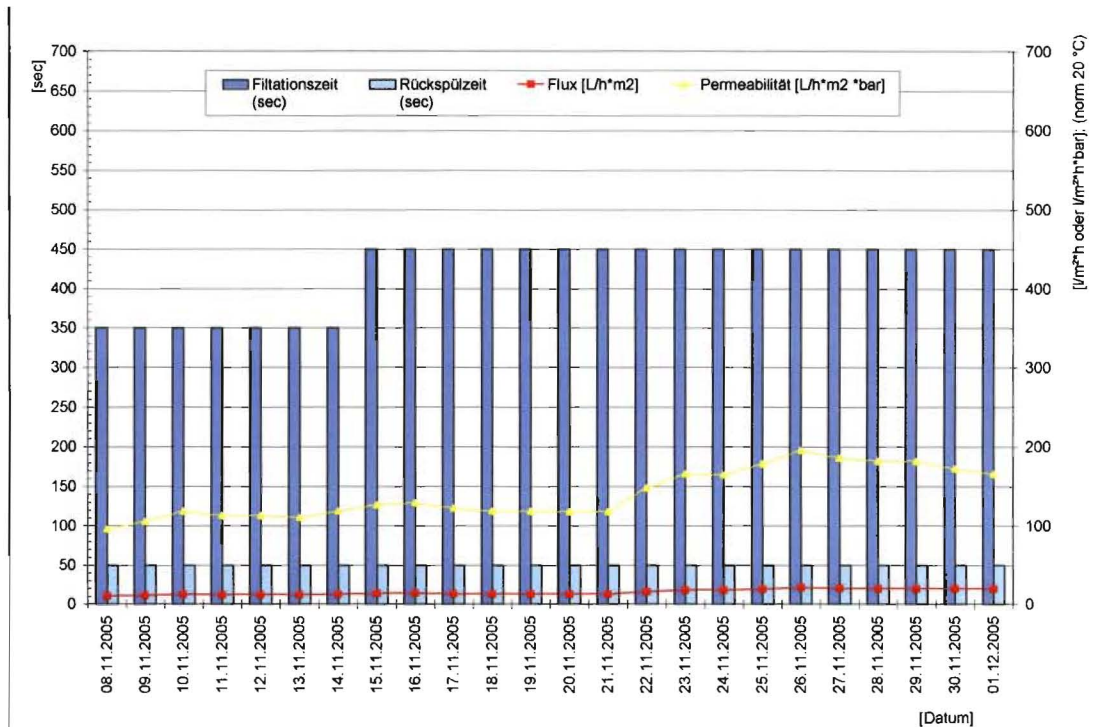


Abbildung 6-22: Betriebsintervalle der Filtration Anwendung B) „sedimentiertes Wasser“

Die Abbildung 6-22 zeigt den Zusammenhang aus Filtrations- und Rückspülzeit und dem Flux bzw. der Permeabilität. Die Rückspülzeit wurde konstant bei 40 sec belassen, während die Filtrationszeit der gleichbleibenden Permeabilität angepaßt bzw. erhöht wurde. Weitere Einstellungen waren aufgrund der kurzen Betriebszeit nicht möglich.

Im Vergleich zu den Laboruntersuchungen mit kommunalem Schlamm ist festzustellen, daß die Permeabilität stets deutlich über den Laborwerten lag. Zukünftige Langzeitversuche müssen diese Ergebnisse jedoch noch verifizieren und im Langzeitbetrieb untermauern.

6.4.4.1.5 Zusammenfassung Anwendung B) sedimentiertes Wasser

Die äußerst erfolgreiche Versuchsphase B) „sedimentiertes Wasser“ kombiniert gute hydraulische Ergebnisse der keramischen Membran mit einer sehr guten Abbauleistung der biologischen Stufe. Das Niveau des erreichten CSB im Filtrat liegt nur knapp oberhalb des Prozeßwassers aus den Feinfiltern, reduziert die Behandlungsschritte aber auf eine Sedimentation und das MBR-Verfahren. Langfristig stabile Werte sind hier zu erwarten. Hydraulisch ist über den langfristigen Verlauf der Permeabilität keine Aussage definierbar, wobei die Randbedingungen optimal eingestellt sind und einen Betrieb mit geringem chemischen Reinigungsaufwand vermuten lassen.

6.5 Industrieller Bereich: Anwendung Sterilfiltration von Waschwasser aus der Flaschenwäsche in einer Brauerei

Getränkehersteller, die über eine eigene Abfüllung verfügen und Mehrwegsysteme für Ihre Getränkegebinde verwenden, sind gezwungen, die im Rahmen des Pfandsystems zurückkommenden Gebinde wieder einzusetzen. Am weitesten verbreitet sind hierbei Pfandsysteme, die auf Glas- oder Kunststoffflaschen basieren. Vor dem Wiedereinsatz ist eine intensive Reinigung der Gebinde erforderlich. Diese Reinigung besteht für gewöhnlich aus mehreren Schritten bzw. Spritzungen und Bädern. Durch den Einsatz von heißem Wasser und Lauge werden Verunreinigungen und Etiketten gelöst und abgewaschen. In der letzten Stufe der Reinigung erfolgt immer eine mehrfache Spritzung mit Trinkwasser, um hygienischen Verunreinigungen entgegen zu wirken. Als Beispiel soll hier die weit verbreitete Branche der Brauereien betrachtet werden. (ATV 2000) gibt einen Wasserbedarf von 0,036 bis 0,068 m³ Wasser pro hl Bier für die Flaschenwäsche an.

6.5.1 Randbedingungen/Ausgangssituation/Aufgabenstellung vor Ort

Ansatz bei der Einsparung von Trinkwasser bei der Flaschenwäsche war die Behandlung von gering verschmutzten Teilströmen innerhalb des Flaschenwaschprozesses durch Verwendung von Membranfiltrat als Ersatz von Trinkwasser. Zum Einsatz soll hierbei eine alleinige Filtration ohne biologische Behandlung kommen, wodurch die Membran die Funktion einer Feststoff- und Keimbarriere übernimmt. Wichtig ist beim Einsatz von Membranfiltrat, daß die Flasche in einer letzten Spülung ausschließlich mit Trinkwasser in Berührung kommt.

Im Rahmen der durchgeführten Versuche war eine tatsächliche Kreislaufführung aus lebensmittelhygienischer Sicht nicht möglich, da ein Eingriff in die Flaschenreinigung einer Zulassung bedarf. Daher wurde das erzeugte Filtrat auf seine Eigenschaften hin geprüft und dann verworfen.

Als Industriepartner konnte eine Brauerei für das Projekt gewonnen werden.

Abbildung 6-23 zeigt ein das prinzipielle Schema einer Flaschenwaschmaschine. Die Flaschen werden von links in die Maschine transportiert und durchlaufen verschiedene Spülungen und Weichen. Die gereinigte Flasche geht dann in die Klarspülung und wird mehrfach von innen und außen mit Klarwasser unter Druck angespült. Im betrachteten Fall kommen vier separate Spül- und Sprühstellen zum Einsatz, wobei das Innere der Flasche zweifach mit Klarwasser nachgereinigt wird. Die gereinigte Flasche verläßt die Maschine auf der rechten Seite. Während der Reinigung werden etwa 160 bis 240 ml/Flasche Trinkwasser; bei 45.000 Flaschen pro Stunde verbraucht.

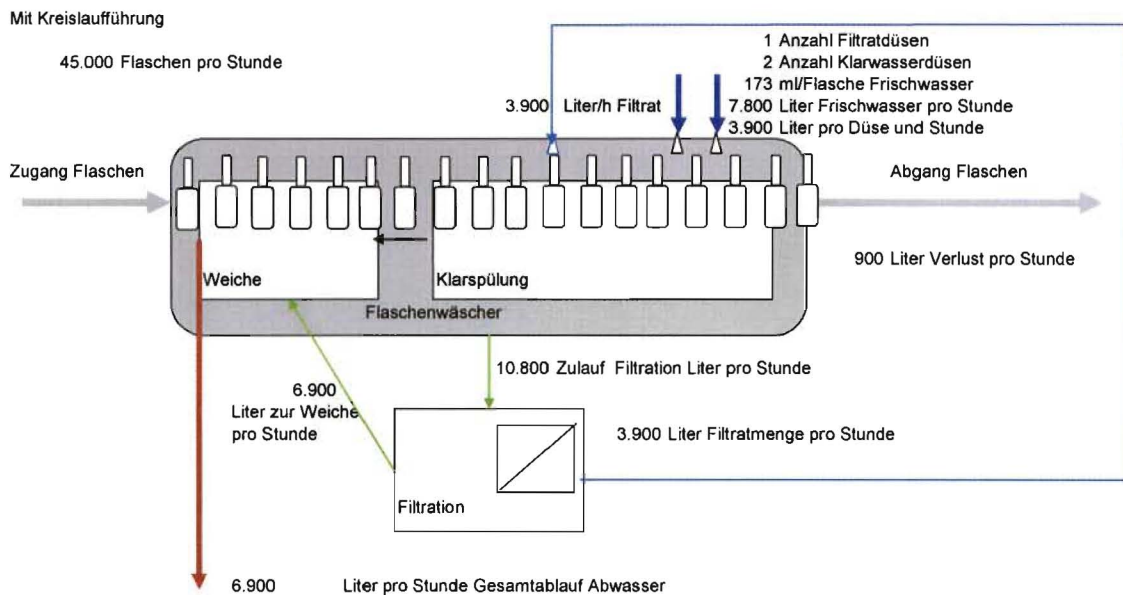


Abbildung 6-23: Wiedereinsatz von Filtrat an der Flaschenwaschmaschine

Ansatz der Einsparung von ca. 4 m³/h Trinkwasser ist der Ersatz der Flaschenaußenreinigung, indem diese Düse mit Membranfiltrat versorgt wird, das durch Behandlung des aufgefängenen unvermischten Kaltwassers aus der letzten Flaschenspülung erzeugt wird. Eine Erprobung der Reduktion des Frischwasserverbrauchs um 1/3. wäre damit möglich und die Verwendung des immer noch gering belasteten Konzentrats zur Auffrischung der Laugebäder sinnvoll und notwendig. Um Aufkonzentrationen vor der Membran zu vermeiden und einen ausreichenden Austausch der Laugebäder sicherzustellen, ist der Konzentratstrom um den Faktor zwei höher als der Permeatstrom. Als Hauptbelastung des zu behandelnden Kaltwassers aus der letzten Spülung werden Leim und Etikettenreste (Papier und Metallfolien) erwartet. Die Keimundurchlässigkeit der Membran wird als zusätzliche Schutzfunktion angesehen.

Das Waschwasser der letzten Spritzung wies folgende Eigenschaften an der Meßstelle „Zulauf Versuchsanlage“ auf:

Tabelle 6-11: chemisch/physikalische Eigenschaften des Waschwassers im Zulauf der VA

Probe Kaltwasser Flaschenreinigung, Zulauf VA		
Parameter	Einheit	Wert, Durchschnitt aus 20 Proben
pH Wert	[-]	8,3
CSB hom.	mg/l	75,4
ASF	mg/l	0,3
Leitfähigkeit	µS/cm	616,1
Gesamthärte Kaltwasser Zulauf VA	°dH	4,5

Der geringe CSB von 75 mg/l in Kombination mit dem niedrigen AFS Wert von 0,3 mg/l zeigt den geringen Verschmutzungsgrad des Flaschenwaschwassers an.

6.5.2 Pilotanlage 3

In der Brauerei kam eine druckgesteuerte Anlage zum Einsatz, die mit einem 1 m² Modul mit einer Porenweite von 300 nm bestückt war.

Tabelle 6-12: Bestückung der industriellen Versuchsanlage „Flaschenwaschwasser“

Versuchszeitraum	Membranart	Modulanzahl	Gesamtfläche
07.10.2005 bis 10.02.2006	200 nm Poren	1	1,13 m ²

Die Anlage war vom 07.10.2005 bis zum 10.02.2006 in Betrieb. Die Komponenten der Anlage sind in einen Schaltschrank integriert worden, da in der Brauerei häufig mit Hochdruckreinigern gereinigt wird und die Anlage spritzwassergeschützt sein mußte. Die Steuerung erfolgt über ein Möller Steuermodul und die Datenerfassung der Parameter Temperatur, pH-Wert, TMP, Flux, Datum, Uhrzeit über einen Datenlogger. Der separat aufstellbare Filtrationsbehälter ist mit einer zeittaktbaren Belüftungseinheit zur groß flow Erzeugung ausgestattet. Die Beschickung wird füllstandsabhängig über ein Magnetventil am Fuß des Filtrationsbehälters geregelt.



Abbildung 6-24: Versuchsanlage Sterilfiltration von Flaschenwaschwasser mit Filtrationsbehälter

Ist die Flaschenwaschmaschine nicht in Betrieb, sinkt der Füllstand im Filtrationsbehälter bis zu einer Untergrenze und die Anlage geht in Warteposition, bis wieder Washwasser zur Verfügung steht. Steigt das Niveau im Reaktor wieder an, startet die Steuerung selbstständig die Filtration. Dieser Punkt war wichtig, da die Flaschenwäsche nicht kontinuierlich betrieben wird und es ergaben sich insbesondere über die Wochenenden längere Stillstandszeiten.

6.5.3 Ergebnisse aus Versuchsphase Sterilfiltration von Kaltwasser aus der Flaschenwäsche

6.5.3.1 Filtratqualität

Innerhalb der Versuchsphase wurden 20 Filtratproben analysiert und diverse Mikrobiologische Untersuchungen durchgeführt.

Tabelle 6-13: Behandlung von Flaschenwaschwasser, Filtratqualität

Filtratprobe, Ablauf MBR				
Parameter	Einheit	Zulauf	Filtrat	Rückhalt
pH Wert Filtrat	[-]	8,3	7,82	5,8%
CSB hom. Filtrat	mg/l	75,4	58,97	21,8%
ASF Filtrat	mg/l	0,3	0,01	97,0%
Leitfähigkeit Filtrat	µS/cm	616,1	652,00	-5,8%
Gesamthärte Filtrat	°dH	4,5	4,43	1,8%

Die Membran hat alle partikulären Stoffe zurückgehalten. Die AFS im Filtrat liegen im Bereich der Meßgenauigkeit. Der CSB verringerte sich ausschließlich durch die Reduktion der AFS. Alle echt gelösten Stoffe, die bei Rückhalt Scaling verursachen können, passieren die Membran problemlos. Die Reduktion des pH-Wertes ist auf eine Dosierung von HCL im zweiten Teil der Versuchsphase zurückzuführen. Die HCL-Zugabe erfolgte, um ein Ausfällen von Kalk auf der Membran zu verhindern.

Die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchung sind in der folgenden Tabelle 6-14 zusammengefaßt. Gemessen wurde an drei Probenahmestellen entlang des Fließweges durch die Versuchsanlage. Die erste Probe wurde direkt an der Flaschenwaschmaschine im Zulauf der Anlage gezogen. Die zweite Probe wurde im Filtrationsbehälter und die dritte Probe im Filtrat gezogen. Alle drei Proben wurden bei zwei unterschiedlichen Temperaturen bebrütet. Die Auswertung erfolgte durch ein zertifiziertes Labor.

Tabelle 6-14: Behandlung von Flaschenwaschwasser, Mikrobiologische Untersuchung des Filtrates (NLGA)

Datum	Koloniezahl [1/ml] bei 20 °C Probenstelle: Flaschenwaschwasser Zulauf VA	Koloniezahl [1/ml] bei 36 °C Probenstelle: Flaschenwaschwasser Zulauf VA	Koloniezahl [1/ml] bei 20 °C Probenstelle: Filtrationsbehälter Konzentratseite	Koloniezahl [1/ml] bei 36 °C Probenstelle: Filtrationsbehälter Konzentratseite	Koloniezahl [1/ml] bei 20 °C Probenstelle: Filtrat	Koloniezahl [1/ml] bei 36 °C Probenstelle: Filtrat
18.11.05	0	0	0	0	2200	2200
28.11.05	0	1	400	450	0	1
30.11.05	0	1	1030	1100	0	5
12.12.05	0	0	1	0	0	0
14.12.05	0	0	0	0	0	0
21.12.05	0	0	50	3	0	0

Es ist abzulesen, daß das Washwasser fast keine Belastung aufweist. Der Befund am 18.11.05 im Filtrat ist auf den Einbau zurückzuführen. Eine Desinfektion der Anlage hat zu einem nahezu keimfreien Filtrat geführt. Im Reaktor werden die partikulären Wasserinhaltsstoffe aufkonzentriert. Dies ist auch in der Keimbelastung des Konzentrates im Reaktor ablesbar. Aber auch bei deutlich erhöhten Konzentrationen kam es zu keinem Durchschlagen der Keime auf die Filtratseite. An dieser Stelle sei wiederholt darauf hingewiesen, daß das Filtrat nicht verwendet sondern verworfen wurde. Die Qualität des Filtrates kann damit als sehr gut eingestuft werden.

6.5.3.2 Hydraulische Leistung des Moduls

Die verwendete VA arbeitet nach einem anderen Betriebskonzept als die sonst in diesem Projekt verwendeten Anlagen. Statt einer fluxkontrollierten Betriebsweise steuert diese Anlage über den TMP. Die Pumpen werden in ihrer Drehzahl so geregelt, daß ein frei wählbarer Unterdruck im Modul entsteht. Das dabei entstehende Filtrat wird gemessen. Dies begründet den gleichmäßigen Verlauf der in Abbildung 6-25 zusammengestellten TMP bei der Filtration und beim Rückspülen.

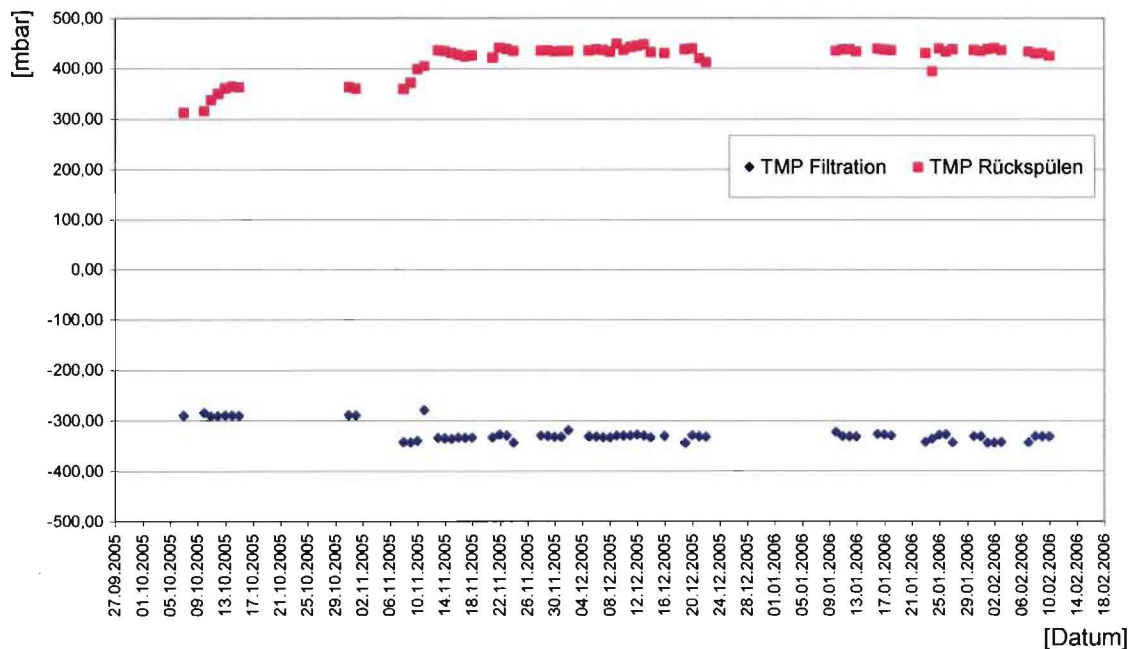


Abbildung 6-25: Behandlung von Flaschenwaschwasser, TMP

Bis zum 06.11.06 wurde die Membran bei 300 mbar Saugdruck gefahren. Später wurde der Wert auf 350 mbar erhöht. Der Rückspüldruck lag stets über 300 mbar und damit in einem für die Reinigung effektivem Druckbereich. Das Zeitverhältnis zwischen Filtration und Rückspülung lag wie bei den Laborversuchen bei 10 Minuten filtrieren, 1 Minute Rückspülen. Im Lauf der Versuchsphase wurde die Filtrationszeit auf 7,5 Minuten reduziert, ohne jedoch die Filtratmenge nachhaltig zu verbessern.

Der durch den angelegten TMP produzierte Filtratstrom ist in Abbildung 6-26 zusammengestellt. Zur Bestimmung wurde ein Flügelradmesser benutzt, der nur in eine Richtung durchströmt

werden kann. Daher wurden die Filtratmengen, die bei der Rückspülung die Membran passierten, nicht aufgezeichnet.

Der für die Filtratleistung wichtige Parameter Temperatur wurde kontinuierlich aufgezeichnet. Er schwankte zwischen 17 und 27 °C. Der Einfluß der Temperatur wurde, wie bereits bei den anderen Versuchsphasen, über die Gleichung 5-4 S. 40 berücksichtigt.

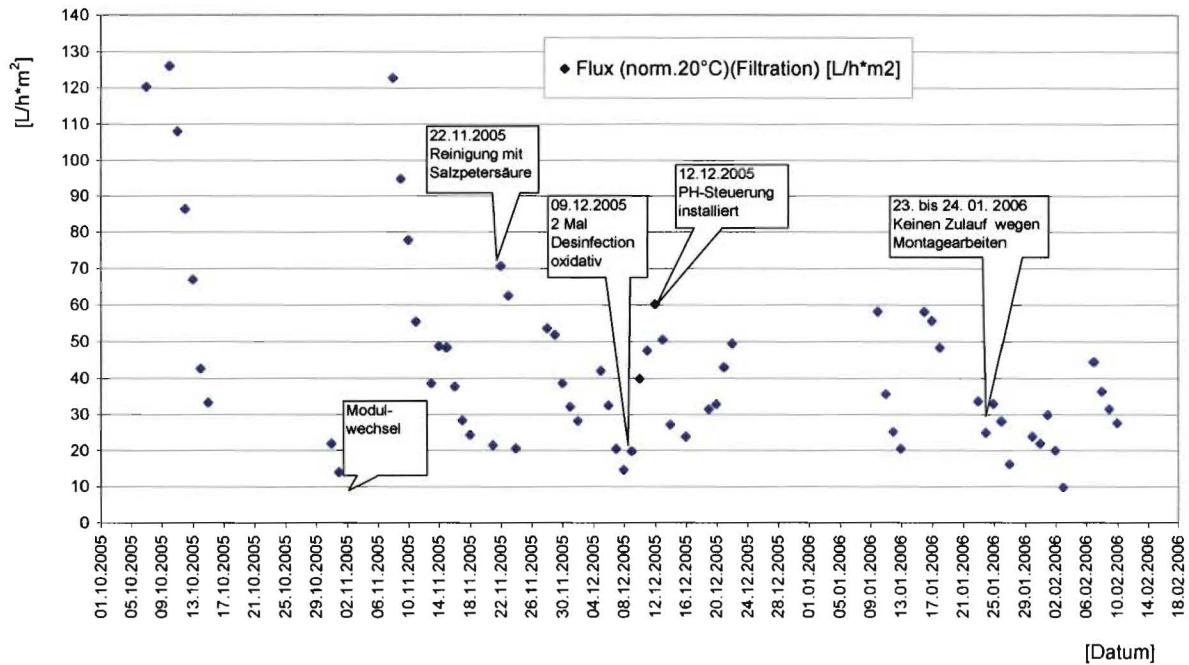


Abbildung 6-26: Behandlung von Flaschenwaschwasser, temperaturnormierter Fluxverlauf

Der Flux des keramischen Moduls zu Beginn der Versuche lag bei 130 l/m² h. Dieser hohe Wert bei neuen Membranen pendelt sich aber binnen weniger Tage bei Werten zwischen 40 und 60 l/m² h ein. Bis zum 12.12.06 zeigte sich eine fluxreduzierende Tendenz. Organik auf der Membran reduzierten die Filtratmenge kontinuierlich und die Beläge waren nur mit starken Lauge wieder zu entfernen.

Als problematisch erwiesen sich Ablagerungen im Reaktor. Analysen ergaben 95 % Glühverlust. Damit ist davon auszugehen, daß es sich um Reste des organischen Etikettenleims handelt. Die Konsistenz der Ablagerungen erinnert an Kaugummi oder Baumharz.

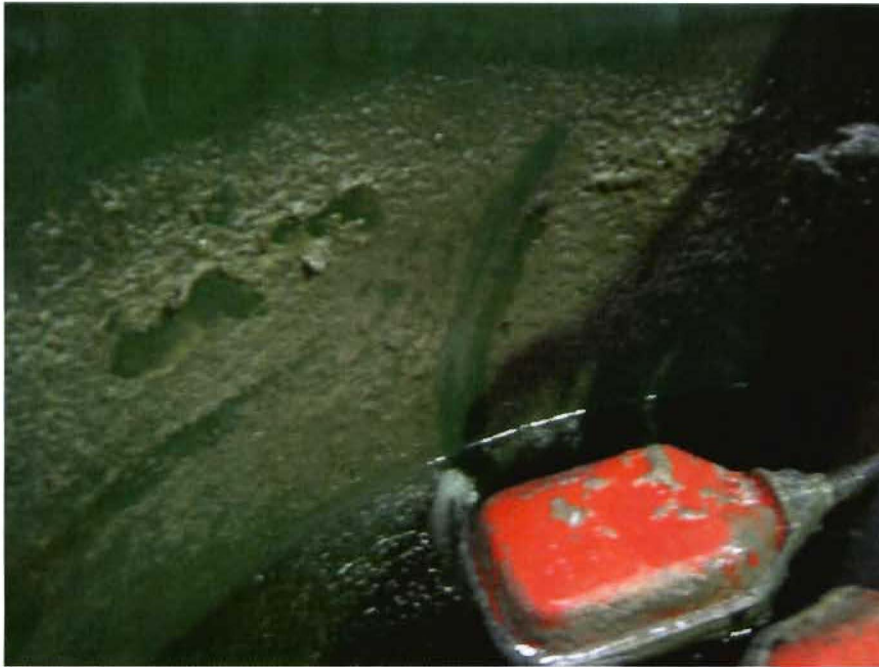


Abbildung 6-27: Sterilfiltration von Kaltwasser, Ablagerungen im Reaktor

Abbildung 6-27 zeigt die Ablagerungen an der Wasserkante und auf Bauteilen am 16.12.06 im Reaktor. Eine Reinigung des Moduls und des Reaktors mit Heißwasser unter Hochdruck entfernte die Beläge vollständig. Nach 7 bis 14 Tagen war jedoch eine erneute Reinigung notwendig.

Das immer wieder auftretende Sägezahnmuster im Werteverlauf ist auf die Betriebs und Stillstandstage zurückzuführen. Über das Wochenende kommt es durch den Stillstand der Anlage zu einer Entspannung der fluxreduzierende Deckschicht und damit zu einer Regeneration des Moduls. Verstärkt wurde dieser Effekt durch die Grundreinigung der Flaschenwaschmaschine vor dem Wochenende. Zum Wochenbeginn war die AFS-Belastung deutlich geringer als zum Wochenende hin.

Im Verlauf der Untersuchung auftretenden Kalkausfällungen wurden durch eine chemische Reinigung behoben und durch eine pH-Korrektur nachhaltig verhindert.

Die Zusammenfassung von Abbildung 6-25 und Abbildung 6-26 ergibt die in Abbildung 6-28 aufgetragene Permeabilität. Über die Versuchsphase sank die Permeabilität von Werten um $450 \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$ auf ein Niveau von $50 \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$. Im Vergleich zu den Laboruntersuchungen mit kommunalem Schlamm ist festzustellen, daß die Permeabilität zu Beginn des Versuches mit fast $400 \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$ deutlich über den Laborwerten lag. Am Ende der Versuchsphase lag die Permeabilität jedoch trotz reiner Fluidfiltration auf dem Niveau der MBR-Systeme.

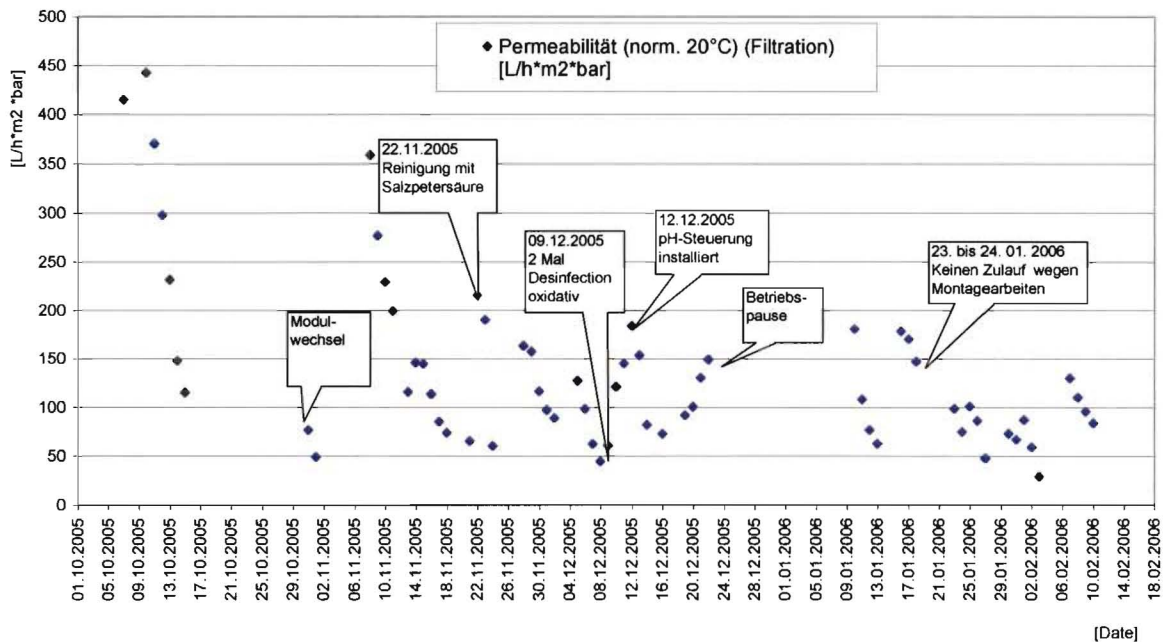


Abbildung 6-28: Behandlung von Flaschenwaschwasser, temperaturnormierte Permeabilität

Durch die organischen Bestandteile im Flaschenwaschwasser wird die Filtratleistung der Membran in ähnlichem Maße reduziert wie bei der Filtration von belebtem Schlamm. Durch das robuste Material war aber eine einfache, chemikalienfrei Reinigung bestehend aus Heißwasser als Wasserstrahl mit 120 bar Druck möglich. Nach der Reinigung stieg die Permeabilität wieder auf Werte um 60 l/m² h bar.

6.5.4 Zusammenfassung „Sterilfiltration von Kaltwasser aus der Flaschenwäsche“

Der Einsatz der keramischen Membran ohne biologische Stufe stellt erhöhte Anforderungen an die Membran, da die puffernde und Inhaltsstoff reduzierende Wirkung der Biomasse fehlt. Daher liegt die Filtratleistung bzw. die Permeabilität auf ähnlichem Niveau wie die MBR-Systeme. Das sehr robuste keramische Material konnte aber während der Reinigung überzeugen, da 80 °C Wassertemperatur in Kombination mit 120 bar Wasserdruck der benutzten Reinigungslanze zu sehr guten Reinigungsergebnissen der filteraktiven Schicht führte.

Das erzeugte Filtrat erfüllt die Ansprüche des Wiedereinsatzes. AFS und Keime werden nahezu vollständig zurückgehalten und scalingbildende Stoffe passieren die Poren der Membran ungehindert. Eine pH-Wert Anpassung ist erforderlich, um ein Ausfällen von Kalk durch CO₂-Strippung zu verhindern.

7 Reinigung von keramischen Membranwerkstoffen

Die Leistung von Filtrationselementen wird neben der erzeugten Filtratqualität hauptsächlich an der erzeugten Filtratmenge, dem benötigten TMP, der Standzeit zwischen Reinigungen und der Materialstandzeit definiert. Deckschichtkontrollierte Filtrationen werden maßgeblich durch die

während der Filtration entstehenden Ablagerungen auf der filteraktiven Schicht beeinflusst. Die eigentliche Membran stellt in diesem Betriebszustand nur noch ein Stützgerüst dar. Damit ist der maßgebliche Parameter für die Filtration die Deckschichtdicke. Sie ist Ergebnis eines Gleichgewichtes aus angelagerten partikulären Inhaltsstoffen des Abwassers und durch, aus der Querströmung resultierender Schubspannung, rückgewaschenen Partikel. Langfristig ist eine Erhöhung des Flux damit ausschließlich über Verbesserungen der hydraulischen Strömungsbedingungen an der Membranoberfläche zu erreichen. Die erzeugte Schubspannung wirkt sich ebenfalls reduzierend auf biologische Prozesse an der Membranoberfläche aus. Scaling durch Ausfällung von Wasserinhaltsstoffen ist nur durch Erhöhung der Löslichkeit zu erreichen.

Damit ist bei Reinigungen generell zwischen kontinuierlichen Maßnahmen zur Deckschichtreduktion und diskontinuierlichen Maßnahmen bei Unterschreitung einer Filtratleistung bzw. Überschreitung eines TMP zu unterscheiden. Die Verwendung von keramischen Werkstoffen ermöglicht durch die im Vergleich zu organischen Werkstoffen chemisch und physikalisch hohe Belastbarkeit und Lebensdauer neue und optimierte Reinigungskonzepte

7.1 Kontinuierliche Deckschichtreduzierung während des Filtrationsbetriebes

Langjährige Erfahrung im Bereich der MBR Konzepte hat die groß flow Erzeugung durch Lufteintrag zum Stand der Technik gemacht. Verschiedene Konzepte sind am Markt zu finden, wobei die Belüfterarten, die verwendeten Porengröße und die eingebrachte Luftmenge variieren. Eine kurze Übersicht liefert hierzu Kapitel 3.2 Seite 16.

7.1.1 Deckschichtreduktion durch Cross flow Erzeugung mit grobblasiger Belüftung

Umfangreiche Voruntersuchungen (siehe Absatz 4.2.1, Querstromerzeugung) ergaben die Verwendung von EPDM-Rohrbelüftern. Die weitere Optimierung des Schlitzbildes soll Inhalt zukünftiger Forschung sein, da die eingetragene Luft neben der groß flow Erzeugung parallel Sauerstoff in den belebten Schlamm einträgt. Damit ist ein Optimum zwischen großen schnell aufsteigenden Blasen mit guten Reinigungseigenschaften und kleinen langsam aufsteigenden Blasen mit hohem Sauerstoffeintrag zu finden. Derzeit wird eine mittlere Blasengröße verwendet. Bei allen Anlagen kam ein Volumenstrom von 25 Nm³ pro Stunde und Quadratmeter Modulgrundfläche zum Einsatz.

7.1.2 Luftmengenreduktion durch Intervallbelüftung und Modulbau

Die zur Sauerstoffversorgung und groß flow Erzeugung benötigte Luft stellt den größten Betriebskostenfaktor bei MBR-Systemen dar. Ziel ist die optimale Ausnutzung der eingetragenen Luft sowie deren möglichst günstige Förderung. Eine optimale Ausnutzung der eingetragenen Luftmenge ist zu erreichen, indem parallele Module im Wechsel belüftet werden. Bei gleicher Aggregatgröße können dann zwei Module versorgt werden. Bei den industriellen Versuchen wurde eine Taktung von 10 sec. Belüftung an und 10 sec Belüftung aus eingestellt, ohne daß

negative Auswirkungen auf den Flux erkennbar waren. Eine weitere Einsparung ist durch Stapelung der Module möglich. Am Fuß des untersten Moduls wird die Luft eingebracht und setzt die darüberliegende Schlamm/Wassersäule nach dem Mammutprinzip in Bewegung. Durch Stapelung der Module wird diese Schlamm/Wassersäule durch mehrere Module geleitet (siehe, Abbildung 7-1) ohne zusätzliche Belüftung zu benötigen.

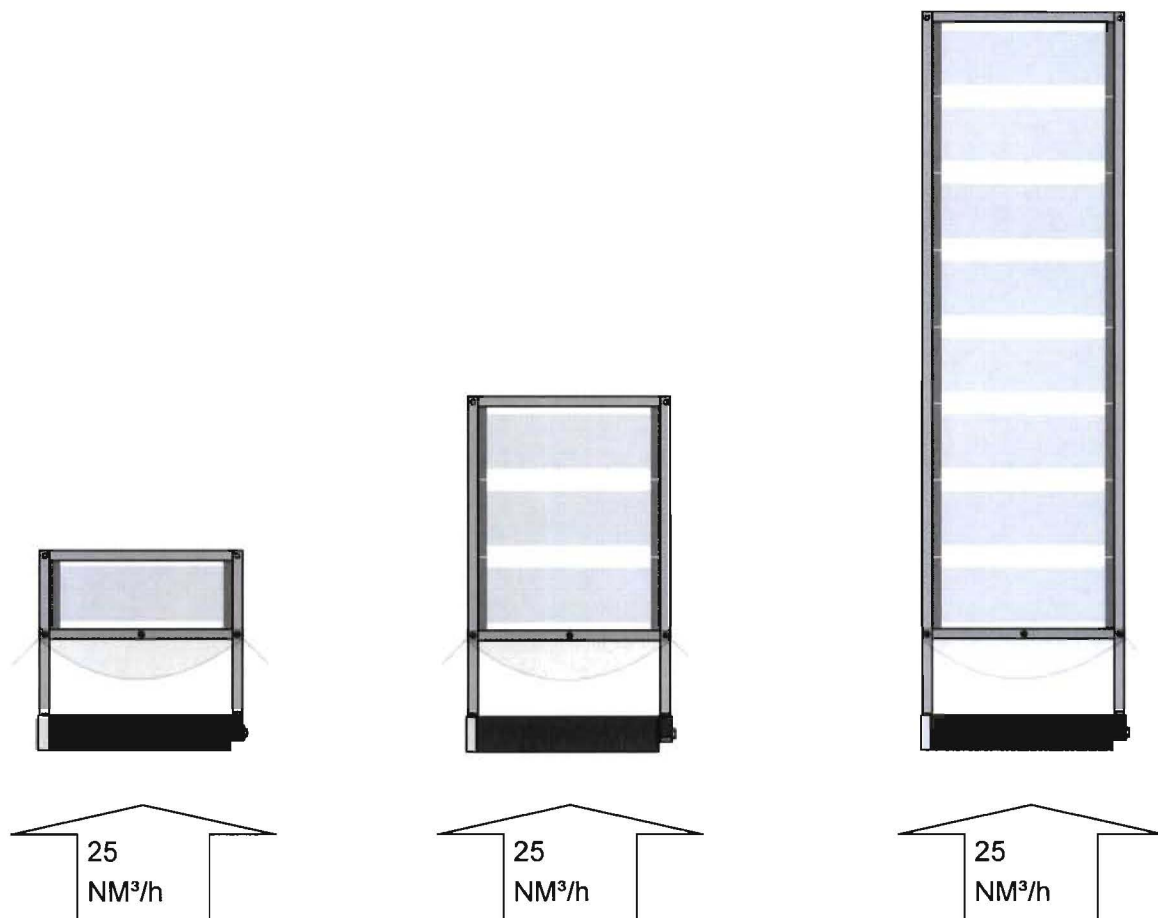


Abbildung 7-1: Optimierung der groß flow Luftmenge

Zusammenfassend ergibt sich durch eine 50 % Reduktion der Luftmenge durch die Taktung auf 10 Nm³/h pro m² Modulfläche. Durch Stapelung der Module verbessert sich das Verhältnis von Modulgrundfläche zu filteraktiver Membranfläche kontinuierlich. Bei einer Stapelhöhe von 8 Modulen reduziert sich der rechnerische Luftbedarf dementsprechend um den Faktor 8.

7.1.3 Deckschichtreduktion durch Intervall-Rückspülung

Die Deckschicht auf der Membran haftet an der Oberfläche durch eine Kombination aus Adhäsion und durch die Filtratströmung verursachte membransenkrechte Kräfte (Abbildung 7-2, Kraft F_N), die über das Reibungsgesetz die haltende Kraft F_R erzeugt. Aus der Schubspannung resultiert die membranparallele Kraft F_x , die bei steigender Schubspannung die Kraft F_R übersteigt und zu einer Ablösung des Partikels führt.

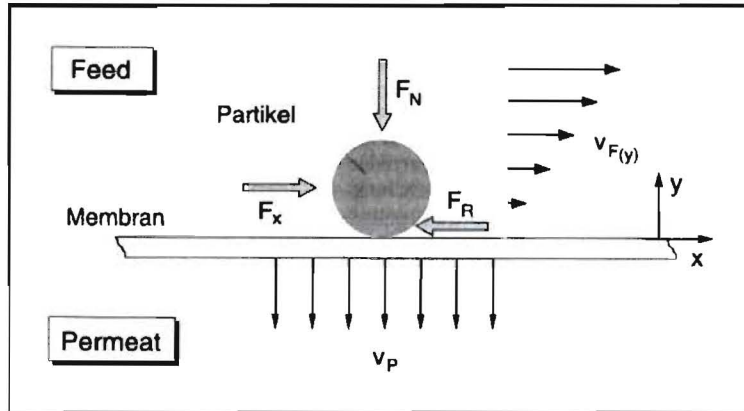


Abbildung 7-2: Kräfte an einem Kolloid (Rautenbach, 97),

Eine Reduktion oder Aufhebung der haltenden membransenkrechten Kraft F_N ergibt sich durch eine Reduktion der Filtrateleistung bzw. einer Unterbrechung der Filtration. Bei gleichbleibender Schubspannung ergibt sich dann ein deutlich besserer Reinigungseffekt. Eine Umkehrung der haltenden Kraft F_N wird durch Rückspülen der Membran mit Filtrat erreicht. Es kommt zu einer Entlastung der Deckschicht und anschließenden verstärkten Ablösungen mit Austrag aus dem Modul.

Im Rahmen der Voruntersuchungen im Labormaßstab wurden diese Ablösevorgänge bei verschmutzten Membranen in Klarwasser getestet.



Abbildung 7-3: Deckschichtablösung einer 80 nm Membran bei einer Rückspülung mit 1,4 bar

Links im Bild ist eine Labormembran nach mehrmonatigen Betrieb in belebtem Schlamm zu sehen. Im rechten Bild wird die 80 nm Membran mit einem Rückspüldruck von 1,4 bar beaufschlagt. Ohne Querströmung kommt es zu einer vollständigen Ablösung der Deckschicht. Dieser Reinigungseffekt wird bei einem verringerten Druck, um die Nettofluxausbeute nicht zu stark zu reduzieren, in den Filtrationsbetrieb integriert.

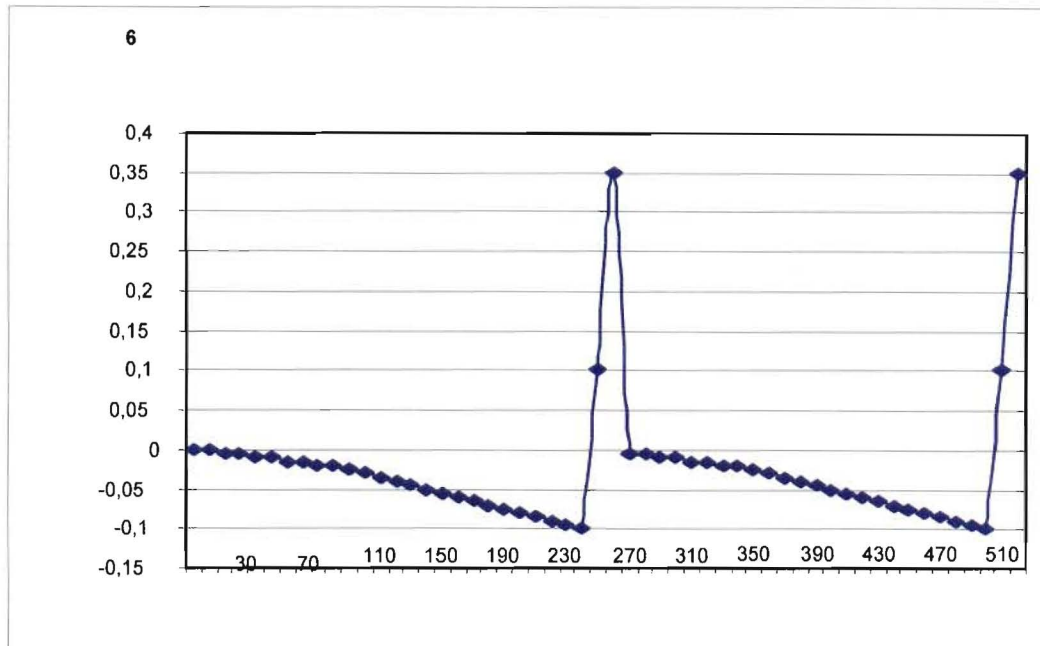


Abbildung 7-4: Druckverlauf am Modul bei integrierter Rückspülung

Filtrationszeiten von 3 bis 10 Minuten werden von einer Rückspülphase von 0,5 bis 1 Minute bei erhöhtem Druck unterbrochen. Die Zeitintervalle hängen von der Filtrierbarkeit des belebten Schlammes und den Abwassereigenschaften ab. Im Rahmen dieser Versuche konnten Filtrationszyklen von 4 bis 10 Minuten realisiert werden. Bei der Rückspülung ist zu beachten, daß sich nur dann ein Gegendruck aufbaut, wenn der Strömungswiderstand der Membran der rückgespülten Filtratmenge entspricht.

7.2 Diskontinuierliche Reinigung

Fluxreduzierende Einflüsse bilden sich in und auf der Membran trotz kontinuierlicher, optimierter Reinigungskonzepte. In erster Linie sind hier biologische Vorgänge wie Biofouling und chemische Vorgänge wie Scaling zu nennen. Hauptansatzpunkt bei der diskontinuierlichen Reinigung zur Fluxerhöhung war der Verzicht auf chlorhaltige oxidative Reinigungsmittel, da bei der Oxidation von organischen Stoffen unerwünschtes AOX gebildet wird. Lediglich bei der Desinfektion der VA bei der Anwendung als Sterilfiltration von Flaschenwaschwasser kann ein oxidativer Reiniger nicht ersetzt werden. Alternativ wurde Wasserstoffperoxyd getestet.

Ansatz der optimierten diskontinuierlichen Reinigung war die Ausnutzung der materialspezifischen Vorzüge von Keramik. Die hohe Säure- und Laugestabilität, die Druckstabilität sowie die Temperaturstabilität.

Für die Beschreibung der angewendeten Reinigungsarten werden die folgenden Begriffe definiert.

Tabelle 7-1: Definition von Reinigungsarten

Begriff	Membranstandort	Beschreibung
In-situ	Im belebten Schlamm im Bioreaktor	Die Anlage wird nicht verändert
Ex-situ	Das Modul befindet sich außerhalb des Reaktors in einem separaten flüssigkeitsgefüllten Behälter	Das Modul ist an die Filtrationsanlage angeschlossen
On-air	Das Modul hängt an der Luft durch Absenken oder Abpumpen des belebten Schlamms	Das Modul ist an die Filtrationsanlage angeschlossen
Moduldurchspülung	Alle Möglichkeiten	Fluid wird durch einen Filtratanschluß in das Modul gepumpt und verläßt das Modul sowohl über die Filteraktive Schicht als auch durch den zweiten Filtratanschluß.

7.2.1 In-situ, Heißwasser

Bei dieser Reinigung wird heißes Wasser mit 70 bis 80 °C über die Rückspülungseinrichtung der VA mit Überdruck in das Modul eingebracht. Durch die Erwärmung kommt es zu einer Verbesserung der Fließeigenschaften des Fluids in der filteraktiven Schicht und zu einem verbesserten Rückspüleffekt.

7.2.2 In-situ, Heißwasser, chemisch

Die Heißwasserreinigung wird hier durch Zugabe von Chemikalien ergänzt. Säuren oder Laugen werden leichter durch die Tragschicht in die filteraktive Schicht transportiert und reagieren durch die erhöhte Temperatur schneller. Es ist zu beachten, dass alle Reinigungsmittel, die das Modul über die filteraktive Schicht verlassen, direkten Kontakt mit der Biomasse haben und hier negative Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit haben können, bzw. gezielt neutralisiert werden müssen. Diese Reinigung wurde bei der kommunalen VA getestet (siehe Abbildung 7-10)

7.2.3 On-air mechanisch

Hierunter ist ein händisches Reinigen des ausgebauten Moduls außerhalb des Reaktors mit einem Hochdruckreiniger zu verstehen. Problematisch bei dieser Reinigung sind die engen Strömungskanäle zwischen den Membranplatten. Eine gleichmäßige Reinigung ist kaum durchführbar.

7.2.4 On-air, mechanisch, Heißwasser

Diese Reinigung entspricht der on air mechanischen Reinigung, verwendet aber Wasser mit einer Temperatur von 80 °C. Diese Reinigung kam im industriellen Bereich bei der Flaschenwäsche zum Einsatz, da die Reste des Etikettenleims sich sehr gut mit heißem Wasser ablösen ließen. Organische Membranen lassen aufgrund Ihrer Druck- und Temperaturstabilität eine solche Reinigung nicht zu.

7.2.5 On-air, Heißwasser, chemisch

Bei dieser Reinigungsmethode wird das Modul aus dem Reaktor gehoben oder der belebte Schlamm in einen zweiten Tank oder die Vorlage umgepumpt. Das Modul bleibt an die Pumpen und Steuertechnik angeschlossen. Das Filtrat im Filtratspeicher wird durch heißes Wasser mit Reinigungschemikalien ersetzt die durch Rückspüleinrichtung dann in die gesamte Membran geleitet und kann diese durchdringen und an der Oberfläche der filteraktiven Schicht ablaufen. Diese Reinigung ist intensiver als die in situ Reinigung, da das Reinigungsmittel unverdünnt an der filteraktiven Schicht wirken kann. Positiver Nebeneffekt ist, daß keine Reinigungsmittel mit dem belebten Schlamm in Berührung kommen und das ablaufende Reinigungsmittel unverdünnt gesammelt wird.

7.2.6 Ex-situ Heißwasser, chemisch

Bei der ex-situ Reinigung wird das Modul aus dem Reaktor gehoben, abgespült und in einen separaten Reinigungsbehälter getaucht. Die Reinigungsmechanismen sind vergleichbar zur on air Reinigung, werden aber durch ein intensives Einweichen und äußeres Spülen der Membranoberfläche ergänzt. Diese Reinigungen kamen bei den Pilotanlagen im industriellen Bereich zum Einsatz.

7.3 Optimierte Reinigungskonzepte

7.3.1 Laborversuche

Erste Untersuchungen wurden in Kapitel 5.1.3.6 „Erprobung von Reinigungsmitteln“ durchgeführt. Hierbei zeigte sich eine Kombination ex situ mit den folgenden Punkten als am effektivsten.

Heißwasserspülung, 10 min bei 70 °C

Basische Wäsche, Natronlauge, 10 min bei pH 10

Saure Wäschen, Zitronensäure, 10 min bei pH 3

Im weiteren Verlauf des Projektes wurden detaillierte Laboruntersuchungen ergänzt. Es kamen drei Membranen im Reinigungsversuch zum Einsatz. Eine 80 nm Membran nach 51 Tagen Betrieb im belebten Schlamm, eine 200 nm Membran nach 109 Tagen Betrieb im belebten Schlamm und eine 300 nm Membran nach 78 Tagen Einsatz im belebtem Schlamm. Alle Membranen wurden mechanisch und chemisch gereinigt.

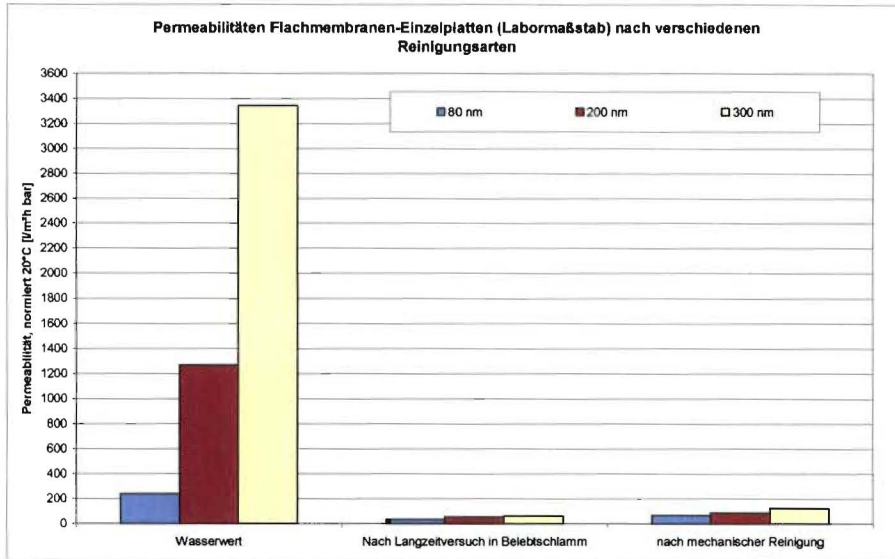


Abbildung 7-5: Labormaßstab, Reinigungserfolg durch mechanische Reinigung

Die Ergebnisse der mechanischen Reinigung mittels Hochdruckreiniger sind in Abbildung 7-5 ausgewertet. Die sensorische Überprüfung ergab nach der Reinigung eine biofilmfreie aber raue Oberfläche. Die Fluxsteigerung lag bei den Laborplatten bei 65 bis 99%. In der Praxis ist der Leistungszuwachs bei Modulen jedoch nur mit etwa 10 % zu beziffern, da der Hochdruckstrahl nur bedingt zwischen die Einzelplatten des Moduls kommt. Bei der anschließenden chemischen Reinigung ist in Abbildung 7-6 das Ergebnis einer ex-situ Reinigung abgebildet. Die mehrstufige Reinigung bestand aus einer basischen Reinigung (NaOH (2%) + 500 ppm H₂O₂) und einer sauren Reinigung mit (Zitronensäure (2%)). Die Reinigungsmittel wurden mit Hilfe einer Schlauchpumpe abwechselnd durch die Membranen gesaugt bzw. gedrückt. Jede Reinigung wurde durchgeführt, bis sich die Fluxleistung nicht mehr veränderte.

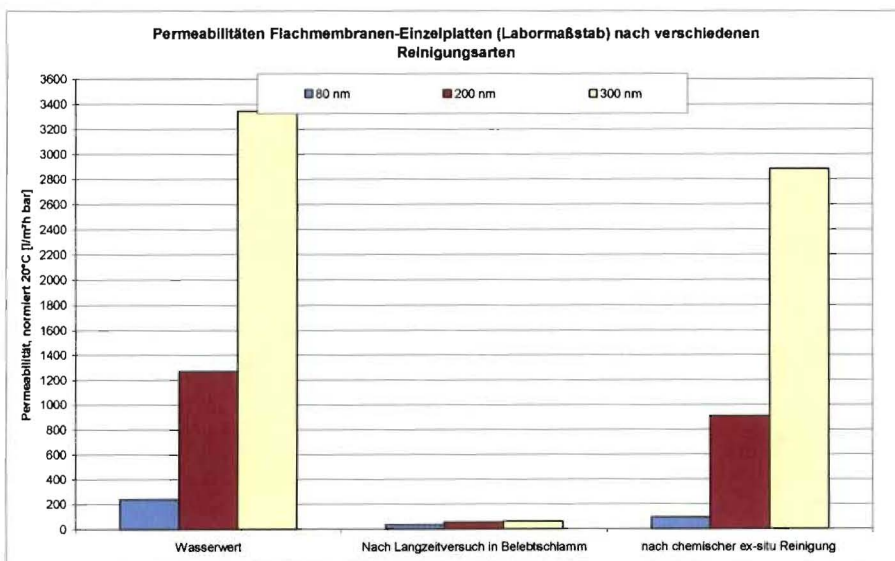


Abbildung 7-6: Labormaßstab, Reinigungserfolg chemische Reinigung

Die Abbildung 7-6 verdeutlicht die guten Ergebnisse der Reinigung, wobei die großporigen Membranen prozentual bessere Ergebnisse liefern.

7.3.2 Industrielle Pilotanlage Flaschenwäsche

Bei dieser Anwendung wurden zwei Module verwendet. Das erste Modul kam zum Einsatz, um ohne Reinigung den Verlauf des Flux zu betrachten, wurde bei unterschreiten von 10 l/m^2 h ausgetauscht. Ein neues Modul wurde wieder in Betrieb genommen. Das verschmutzte Modul wurde feucht gelagert, da noch keine passende Reinigungsstrategie im Labormaßstab entwickelt war. Unklar ist, warum das Modul durch alleiniges Lagern einen Leistungszuwachs erfahren hat. Vermutlich ist die Verschmutzung auf organischen Etikettenleim zurückzuführen. Dieser geht über längere Zeit in Lösung und das Modul verbessert seine Leistung. Der Einfluß der anschließenden Zitronensäurespülung ist als gering einzustufen. Die anschließende basische Spülung in Kombination mit Wasserstoffperoxyd reinigte das Modul nahezu vollständig. Der hohe Reinigungserfolg des basisch oxidativen Reinigungsschritts läßt auf einen hohen Anteil Organischer Verschmutzung schließen.

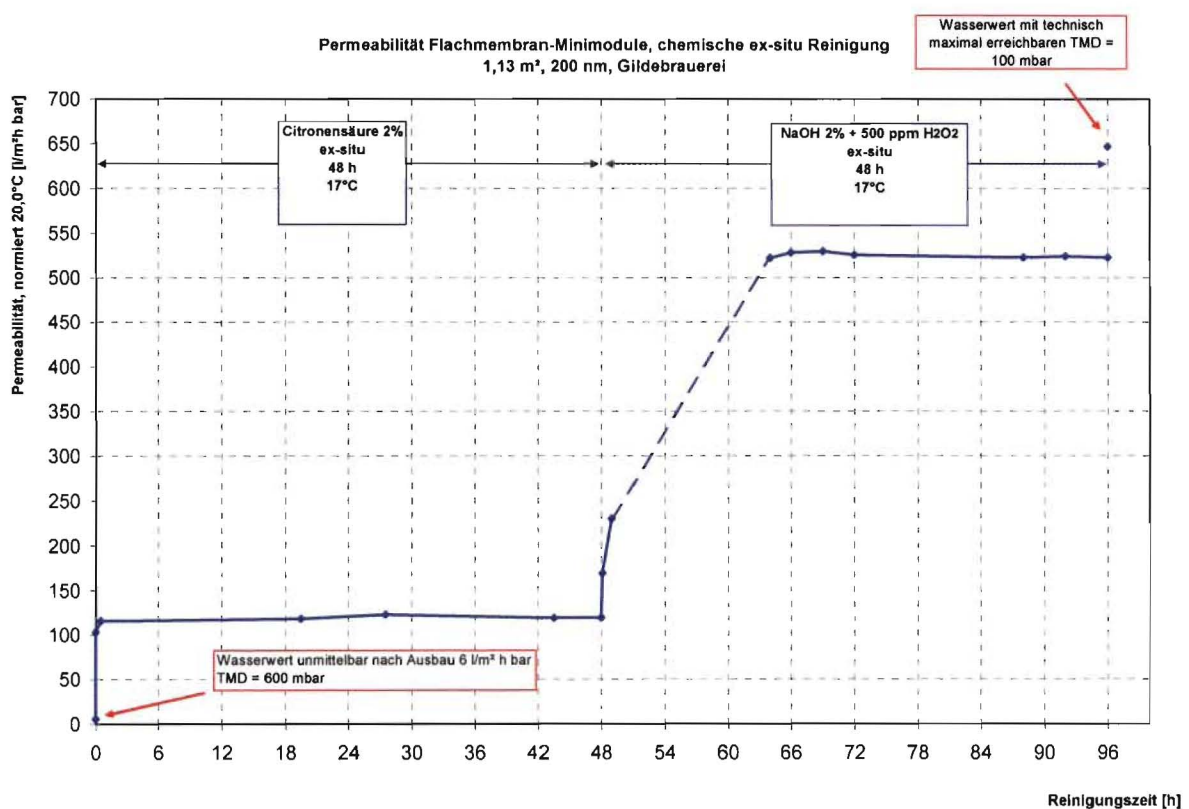


Abbildung 7-7: Reinigung im industriellen Bereich, Flaschenwäsche, 1. Reinigung

Eine zweite Reinigung, durchgeführt am 24.11.05 war erforderlich, da die Filtratleistung des Moduls auf Werte um $20 \text{ l/m}^2 \text{ h}$ bei reiner Filtration abgefallen war. Die Permeabilität lag bei $60 \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$ (siehe Abbildung 7-8). Eine mechanische Reinigung mit Hochdruck erhöhte die Permeabilität auf $93 \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$. Die Membranoberfläche war optisch sauber und unverfärbt, fühlte

sich aber extrem rau an. Diese rauen Beläge lassen auf Scaling schließen. Rücksprachen mit dem Industriebetrieb lassen vermuten, daß es sich um eine Kombination aus Kalk und Aluminiumoxid aus basisch gelösten Aluminiumketten handelt, die durch pH-Wert Verschiebung ausgefallen ist. Eine Reinigung mit Salpetersäure über 12 h erhöhte die Permeabilität wieder auf ein gutes Niveau von 410 l/m² h bar.

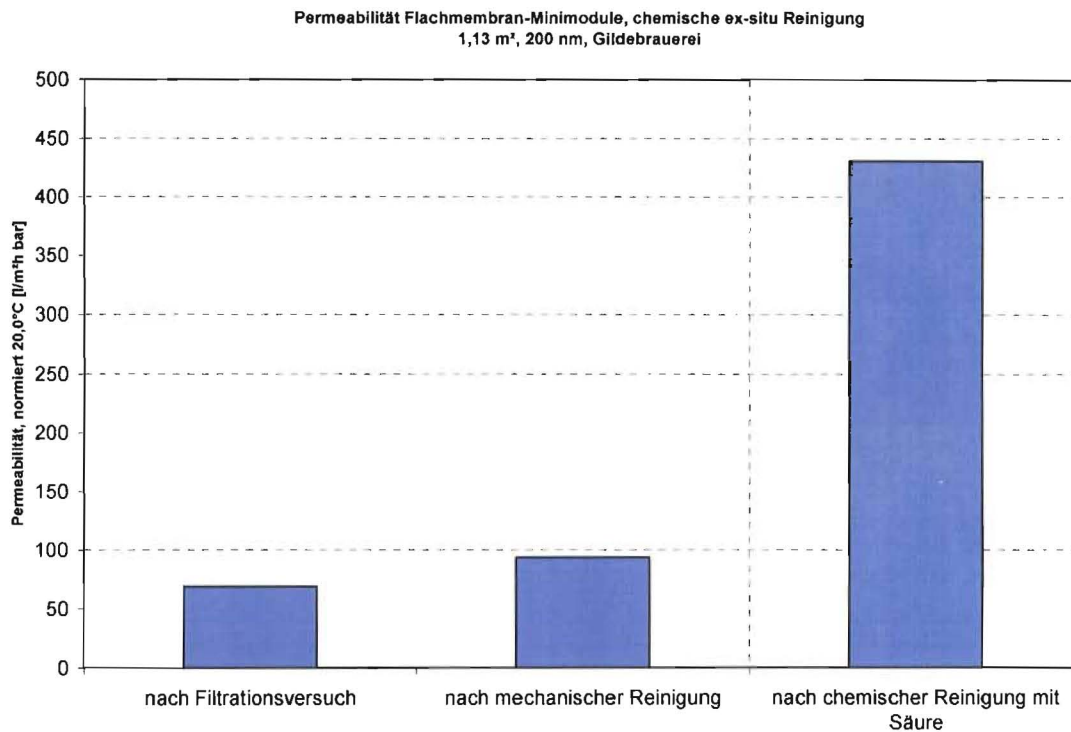


Abbildung 7-8: Reinigung im industriellen Bereich, Flaschenwäsche, 2. Reinigung

7.3.3 Industrielle Pilotanlage Papierindustrie

Nach Beendigung der Versuchsphase A) „biologisch vorbehandeltes Wasser“ wurden die eingesetzten zwei Module chemisch gereinigt, um einen definierten Startzustand für die zweite Versuchsphase festzulegen.

Durch eine etwas ungleich verteilte groß flow Belüftung waren die zwei Module leicht unterschiedlich belegt. Es wurden Klarwasserflüsse von 56 und 74 l/m² h bar am Ende der ersten Versuchsreihe gemessen. Nach der ersten Reinigung kehrte sich das Verhältnis zwischen Modul neun und zehn um und Modul Nr. 10 verbesserte sich auf Werte um 190 zu 125 l/m² h bar bei Modul Nr. 9. Durch weitere saure und oxidativ/basische Reinigungen konnte die Permeabilität nahezu linear gesteigert werden (siehe Abbildung 7-9).

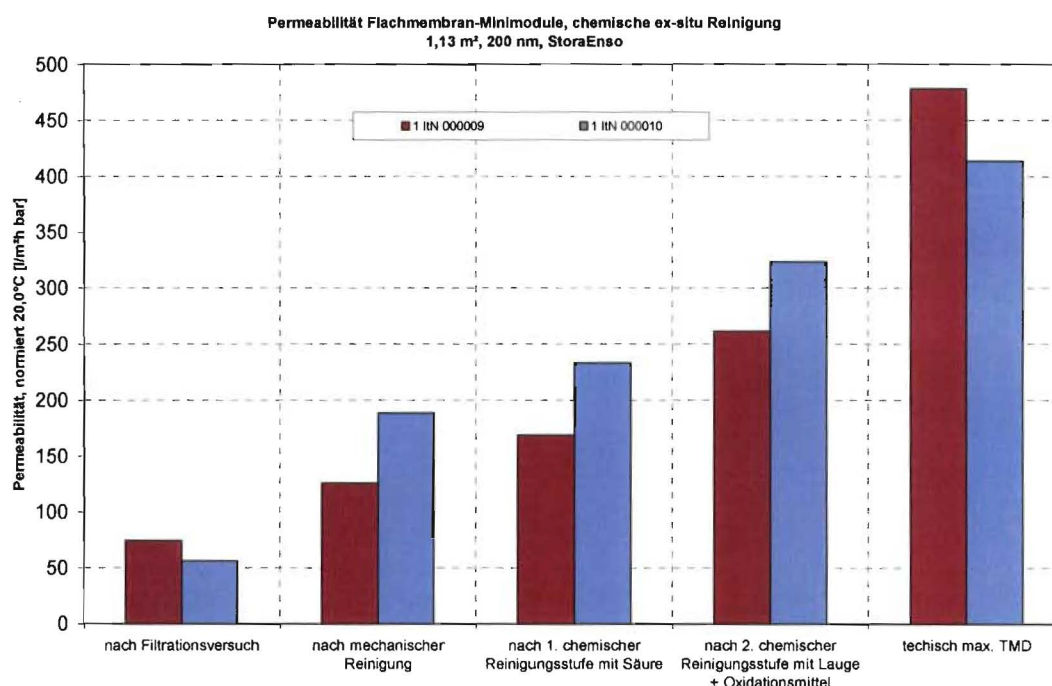


Abbildung 7-9: Reinigung im industriellen Bereich, Papierindustrie, 1. Reinigung

Nach der Reinigung wurde eine Permeabilität bei ca. 160 mbar von 480 und 410 l/m² h bar gemessen. Damit können die Membranen unter Berücksichtigung der technisch möglichen Permeabilität von neuen Membranen im Bereich von 650 l/m² h bar als optimal gereinigt angesehen werden.

7.3.4 Kommunale Pilotanlage KA Kaiserslautern

Die kommunale Versuchsphase auf der KA Kaiserslautern wurde in diesem Bericht ausführlich in Abschnitt 6.3 Seite 51 vorgestellt. Die in Abschnitt 7.1 „Kontinuierliche Deckschichtreduzierung während des Filtrationsbetriebes“ kamen bis auf die Intervallbelüftung zum Einsatz. Die Luftmenge lag mit kontinuierlicher Belüftung bei 25 Nm³ pro m² Belüftungsgrundfläche. Die Anlage war unter Beibehaltung der entstandenen Biomasse von anfänglich 5 bis 15 g/l zum Schluß mit unterschiedlichen Membranen von 80 nm Porengröße bis 200 nm Porengröße ausgestattet. Die Anlage basiert auf einer Drucksteuerung.

Folgende Reinigungskonzepte (Abbildung 7-10) wurden angewendet.

In-situ Heißwasser

In-situ Heißwasser + Chemie

On-air Heißwasser + Chemie

Ex-situ Heißwasser + Chemie

In Anlehnung an die Versuchsergebnisse im Biolabor wurden die Module zu Beginn (Abbildung 7-10) mit niedrigen TMD beaufschlagt und nach der Flux-Step-Methode der TMD stufenweise erhöht, Höchstwert war ein TMD von 490 mbar. Anfänglich war die VA mit 80 nm Membranen bestückt. Über einen Zeitraum von ca. 2 Monaten stellte sich ein nahezu konstantes Niveau bei der Permeabilität ein, jedoch auf einem niedrigen Niveau.

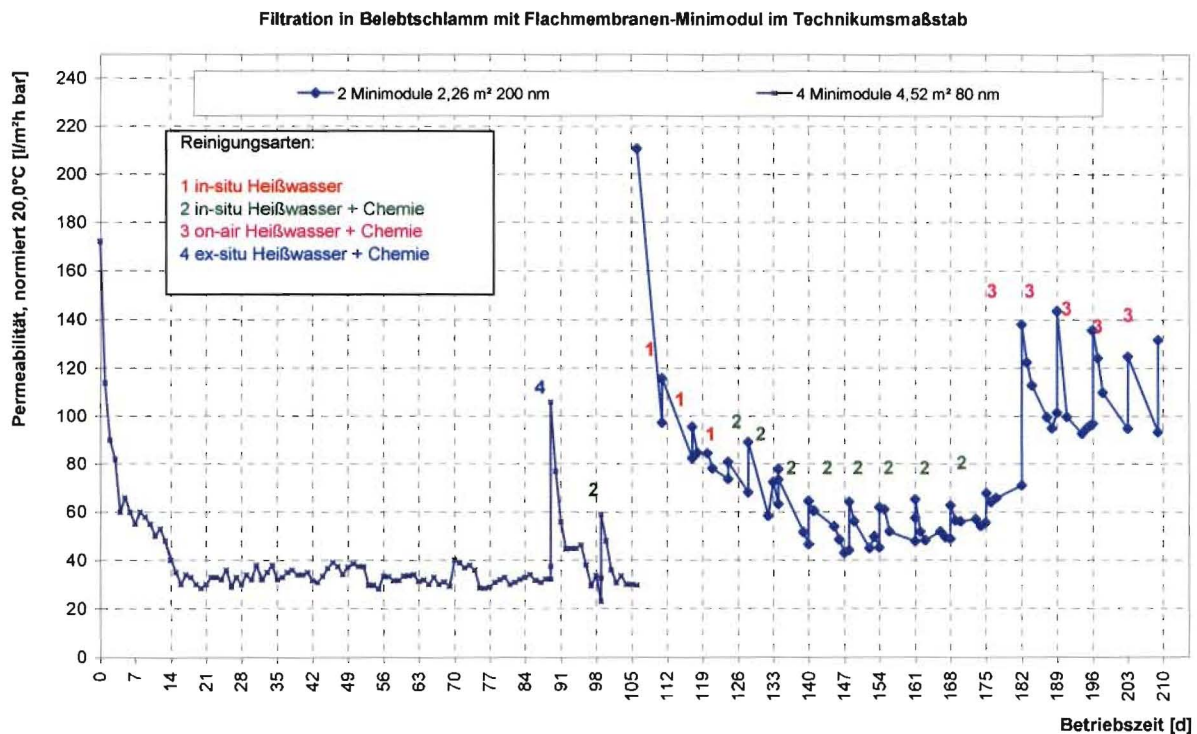


Abbildung 7-10: Übersicht über Reinigungen der Membranen in der kommunalen Versuchsanlage

Bis zu diesem Zeitpunkt lagen keine Erfahrungen hinsichtlich des Verhaltens von Module/Membran Kombinationen im Langzeitbetrieb vor. Parallel liefen Tests im Biolabor zu Reinigungsstrategien. Nach ersten Ergebnissen zur chemischen diskontinuierlichen Reinigung wurden diese auf die 80 nm Module angewandt. Am Tag 89 (Abbildung 7-10) wurde die erste ex-situ Reinigung nach dem Reinigungsprinzip:

Heißwasserspülung, 10 min bei 70 °C

Basische Wäsche, Natronlauge, 10 min bei pH 10

Saure Wäschen, Zitronensäure, 10 min bei pH 3

angewendet und die erste in-situ Reinigung am Tag 99. Die Abbildung 7-11 gibt einen Überblick über die Reinigungsergebnisse. Zu diesem Zeitpunkt wurden Laborversuche mit 200 nm Membranen abgeschlossen und sofort auf Versuchsanlage übertragen. Ab dem Starttag 106 wurden wöchentlich verschiedene Reinigungsregime getestet.

Heißwasserrückspülung in-situ, bei 60 °C

Es ergab sich eine maximale Steigerung der Leistung um 16 %

Heißwasserrückspülung in-situ mit Chemie (NaOH 500ppm+H₂O₂ 500 ppm) wobei der Reinigungsmittelverbrauch etwa bei 10 l/m² angewendet bei 60 °C lag. Es ergab sich eine maximale Steigerung der Leistung um 30 %

Heißwasserrückspülung on-air mit Chemie (NaOH 500 ppm+H₂O₂ 500 ppm) wobei der Reinigungsmittelverbrauch etwa bei 10 l/m² bis 20 l/m² bei 40 bis 60 °C. Diese Variante drei wurde verifiziert.

Variante a: Rückspülung mit niedrigem Druck (200 mbar), Reaktionszeit ca. 20 min,

Variante b: Rückspülung intermittierend - 30 sec hoher Druck (bis 1,3 bar) und 15 min Pause (Einwirkzeit), Wiederholung der Prozedur, bis 10 l/m² verbraucht sind. Hierfür wurden etwa 1,5 Stunden benötigt. Diese Tests konnten aus Zeitgründen bislang jeweils 1 mal durchgeführt werden und es sind noch keine signifikanten Aussagen möglich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß on-air Reinigung zu deutlich höherer Leistung führt als in-situ Reinigungen und nach einer Woche die Leistung nach einer on-air nicht auf das Niveau vor der ersten on-air Reinigung abgesunken ist. Eine maximale Steigerung der Leistung um 94 % wurde mit dieser Reinigungsvariante erreicht. In weiteren Untersuchungen muß geklärt werden, ob der erhöhte Aufwand der on-air Reinigung gegenüber der In-Situ Reinigung zurechtfertigen ist. Zu beachten ist aber, daß das Material deutlich höhere Reinigungsmittelkonzentrationen verträgt und daher ein erhöhte Effektivität zu erwarten ist.

Vorangegangene Laborversuche haben gezeigt, daß bei Filtration ohne chem. Reinigungsregime die Leistung der 200 nm Membrane bereits ca. 60 % höher ist gegenüber der 80 nm Membrane und bei Anwendung im der gleichen Reinigungsart auch gleichwertig bessere Ergebnisse erreicht werden (siehe Abbildung 7-6). Bislang wurde dieser positive Trend beim Einsatz großporiger Membranen in der Pilotanlage bestätigt (siehe Abbildung 7-10). Es läßt sich daher vermuten, daß bei optimierter Anwendung von chemischen Reinigungen während der Filtration die Leistung noch auf höherem Niveau liegen wird als bislang erreicht wurde. Auch der Einsatz der 300 nm Membrane ist von großem Interesse, da die Laborergebnisse noch über denen der 200 nm Membrane lagen.

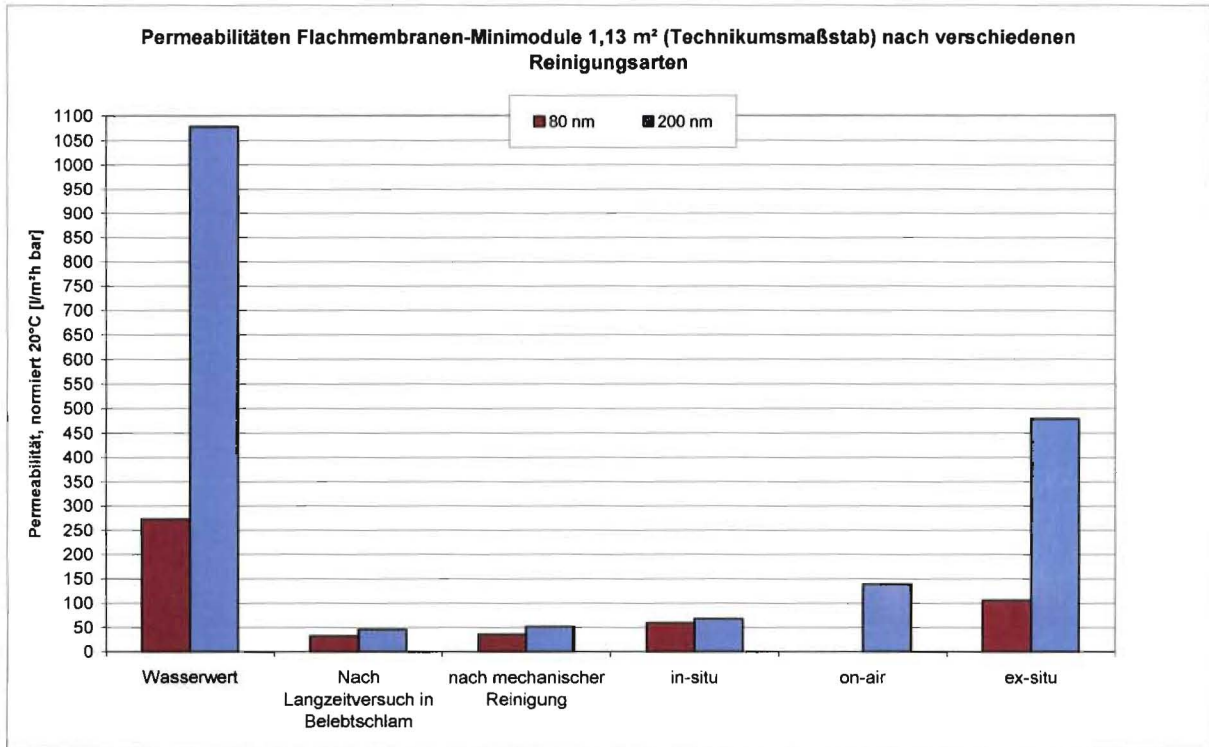


Abbildung 7-11: Zusammenfassende Ergebnisse der Reinigung der kommunalen VA

Ziel der geplanten zukünftigen Versuche wird die Optimierung des Reinigungsregimes unter der Abwägung der beiden Punkte Reinigungserfolg (Fluxmaximierung) gegen Reinigungsaufwand (Personalaufwand und Reinigungsmitelesatz) sein, sowie Betrachtung weiterer Porengrößen. Derzeit werden 300 nm Poren-Membranen im Pilotmaßstab unter optimierten Reinigungsstrategien getestet (siehe Abbildung 7-6).

9 Fazit und Ausblick

Im Rahmen des vorliegenden DBU-Projektes werden Untersuchungen durchgeführt, erstmalig keramische Membranplatten in Form getauchter Module zur Reinigung großvolumenstromiger kommunaler und hochbelasteter industrieller Abwässer einzusetzen.

Das durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderte Projekt hatte eine Laufzeit von 13 Monaten. Projektpartner waren die ItN Nanovation aus Saarbrücken und das Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover. Ergänzt wird die Arbeitsgruppe durch zwei industrielle und einen kommunalen Anwender.

Ziel der ersten Projektphase im Labormaßstab war die Auswahl der geeigneten Membrane (Material und Porengröße) sowie die Eingrenzung der Betriebsparameter in Form eines Arbeitsfensters, welches in der anschließenden Pilotphase konkretisiert werden sollte. Zu der großen Anzahl untersuchter Einflußfaktoren auf Flux und Filtratqualität gehörten pH-Wert, Temperatur, Keimbelastung, Feststoffkonzentrationen, cross flow Luftmengen, chemisch-physikalische Trenneigenschaften und die Reinigungscharakteristik.

Im weiteren Projektverlauf wurden die erarbeiteten Laborergebnisse im industriellen und kommunalen Abwasserbereich auf Pilotanlagen übertragen.

Einsatzfelder waren Abwasser aus der Papierindustrie mit zwei Anwendungsfällen im Rahmen von MBR-Konzepten, Abwasser aus der Lebensmittelindustrie als reine Sterilfiltration zur Erzeugung von hochwertigem Prozeßwasser und eine MBR-Anwendung im kommunalen Bereich.

Bei den MBR-Konzepten waren die Ergebnisse bezüglich der Filtratqualität durchweg über den Erwartungen und sowohl von der chemisch/physikalischen als auch von der mikrobiologischen Belastung auf sehr gutem Niveau. Hydraulisch konnten die Ergebnisse der Laborphase belegt und übertroffen werden. Bei der Anwendung im Bereich der Lebensmittelindustrie zur reinen Filtration von schwach verschmutzten Prozeßwässern wurden im langfristigen Betrieb ähnliche Permeabilitäten erreicht wie bei den MBR-Systemen, da die membranschützende und puffernde biologische Stufe hier fehlt.

Bei der erarbeiteten Betriebsführung des Moduls läßt sich ein deutlicher Unterschied zu vergleichbar betriebenen Polymermembranen erkennen. Bei Transmembrandrücken zwischen 0,4-0,6 bar konnte bei vergleichsweise langen Rückspülintervallen ein mittlerer Nettofluß bis zu 40 l/m² h und kurzzeitig Maximalflüsse von 45 l/m² h bei der Belebtschlammfiltration erzielt werden. Damit könnten unter Optimierung der Randbedingungen höhere Fluxwerte als in bislang großtechnisch betriebener Membranverfahren erzielt werden. Kontinuierliche und diskontinuierliche Reinigungsstrategien, die das hoch belastbare Material Keramik berücksichtigen, wurden entwickelt, wodurch die Moduleistung dauerhaft auf hohem Niveau bleibt. Interessant hierbei waren unter anderem die guten mechanischen Reinigungserfolge. Trotz des geringen Plattenabstandes zwischen zwei Membranen innerhalb eines Moduls führte die Anwendung eines Hochdruckstrahlers dazu, daß die Permeabilität deutlich gesteigert werden

8 Bewertende Diskussion

8.1 Chancen der keramischen Membran als MBR-Konzept

Die keramische Membran zeichnet sich durch in vielerlei Hinsicht geeignetere Materialeigenschaften gegenüber Polymermembranen aus. Hohe thermische, mechanische und chemische Stabilitäten ermöglichen einen Einsatz in MBR-Systemen mit starken Schwankungen im Abwasserzulauf (Mengen, Konzentrationen, Feststoffanteile, Temperatur). MBR-Konzepte mit zu starkem Fouling neigenden Abwässern können aufgrund des guten Anti-Fouling-Verhaltens und der einfachen Reinigbarkeit der Membran stabil betrieben werden.

Darüber hinaus können aggressive Abwässer durch derartige Membranen behandelt werden, bieten erstmalig eine Filtrationsmöglichkeit und damit neue Anwendungsfelder in der Membrantechnik.

Nachteile von MBR-Konzepten mit keramischen Membranen, v.a. bei größeren Anlagen sind derzeit das Gewicht, Packungsdichte und die Sprödigkeit des Membranwerkstoffs des keramischen Moduls. Erste Ansatzpunkte zur Reduzierung des Gewichts, z.B. geringere Materialstärken, sowie neue Innengeometrien (weniger, aber dafür größere Permeatinnenkanäle) wurden bereits zum Teil erarbeitet. Hierdurch sollen nicht nur Verbesserungen hinsichtlich Gewicht und Packungsdichte erreicht werden, sondern auch eine gleichmäßigere Druckquerverteilung (siehe Abschnitt 5.1.3.8) ermöglicht werden, was zu einer weiteren Fluxerhöhung führen soll.

8.2 Plakative, betriebswirtschaftliche Betrachtungen im Vergleich zum Wettbewerb

Hinsichtlich der Erstinvestitionen liegen keramische Membransysteme derzeit noch auf höherem Preisniveau im Vergleich zu Polymermembranen. Aufgrund der Materialeigenschaften keramischer Membranen lassen sich jedoch deutliche Vorteile bei den Reinvestitionen und im Betrieb darstellen. Die Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes haben gezeigt, daß durch höhere thermische, mechanische und chemische Beständigkeiten eine längere Lebensdauer ermöglicht wird. Die einfache Reinigbarkeit wird unter anderem den Betrieb hinsichtlich Personalaufwand erleichtern, die Reinigungsintervalle sind hierbei größer und können zu zusätzlich Kosteneinsparungen führen.

Vergleicht man aus anlagentechnischer Sicht keramische und polymere Membransysteme, so gibt es aus betriebswirtschaftlicher Sicht deutliche Vor- noch Nachteile.

konnte. Erste Ideen für eine kontinuierliche, mechanische Reinigung während des eigentlichen Filtrationsbetriebs wurden erarbeitet. Eine derartige Reinigung bedarf einer erneuten Modulmodifikation und könnte im Ergebnis einen bedeutsamen Betriebsvorteil hinsichtlich eines stabilen Langzeitprozesses ohne chemischen Reinigungseinsatz bringen.

In den wenigen Monaten der Pilotversuche war es nicht möglich, die gewonnenen Laborergebnisse der 300 nm Membrane im Langzeittest zu untersuchen. Die sehr gute Regenerierung der Membrane bei Durchführung verschiedener chemischer Reinigungsarten im Labor läßt für den Langzeitbetrieb mit kontinuierlicher Reinigung während der Filtration ein hohes, wahrscheinlich noch höheres Fluxniveau gegenüber der 200 nm Membrane vermuten.

Im Hinblick auf die gesetzlichen Anforderungen der EU-Badegewässerrichtlinie zeigte sich bei den eingesetzten Membranen ein 99,9 %-iger Rückhalt aller mikrobiologischer Parameter, es wird also ein hochwertiges Filtrat zur Direkteinleitung oder Wiederverwendung gewonnen.

Nach dem jetzigen Erkenntnisstand läßt sich mit dem Werkstoff Keramik nicht nur eine Rohrmodulanlagen wirtschaftlich betreiben, sondern auch MBR-Konzepte mit getauchten Membranen wirtschaftlich umsetzen. Hauptfaktor ist hierbei die hohe chemisch/physikalische Belastbarkeit des Membranwerkstoffs in Kombination mit der hohen Lebensdauer der Keramikplatten. Durch großtechnische Produktion wurden die Materialkosten erheblich gesenkt werden.

Trotz des engen zeitlichen Rahmens von 13 Monaten konnten mehrere Pilotanlagen in gänzlich unterschiedlichen Bereichen erfolgreich betrieben werden. Im nächsten Schritt wird eine zweite Projektphase von allen Beteiligten angestrebt, die ein weiteres Up-scaling der Anlagen ermöglicht und durch längerfristigen Betrieb eine weitere Optimierung im Bereich der langfristigen Fluxstabilisierung sowie in Bereich der Plattengeometrie ermöglicht. Weitere Modulmodifikationen hinsichtlich einer möglichen kontinuierlichen, mechanischen Reinigung während des eigentlichen Filtrationsbetriebs werden angestrebt. Zusätzlich sollen neue Bereiche wie z.B. die Kombination mit anaeroben Verfahren in der Industrieabwasserbehandlung Anwendung in der keramischen Membranfiltration finden.

Dr. Ralph Nonninger
(ItN Nanovation GmbH)

Prof. Dr.-Ing. K.-H. Rosenwinkel
(ISAH, Leibniz Universität Hannover)

10 Literatur und Quellen

- ATV (2001) ATV Handbuch Industrieabwasser, Dienstleistungs- und Veredelungsindustrie, 4. Auflage, ISBN 3-433-01468-X
- ATV (2000) ATV Handbuch Industrieabwasser, Lebensmittelindustrie, 4. Auflage, ISBN 3-433-01467-X
- Borchmann, A. (2005) Erstellung und Betrieb eines Teststandes zur Leistungsfähigkeitsbestimmung von getauchten Keramik - Niederdruck - Plattenmembranen
- Britz, T. (2004) Einsatz einer neuartigen Hohlfaser-Polymermembran in der kommunalen Abwasserreinigung; Dissertation an der Universität des Saarlandes
- Britz, T.; Stetzer, J.; Janke, H.D. (2002) Einsatz des Membranbelebungsverfahrens zur Aufbereitung von häuslichem Abwasser im ländlichen Raum; wlb – Wasser, Luft und Boden 4/2002
- Brockmann, M.: Beitrag zur membranunterstützten biologischen Abwasserreinigung. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover (ISAH), Heft 98, Hannover (1998)
- Cicek, N. (2003) A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater, Canadian Biosystem Engineering Winnipeg 2003
- DVGW W 251 Technische Mitteilung Merkblatt W 251, August 1996, Eignung von Fließgewässern zur Trinkwasserversorgung
- Eilers, L.: Nanofiltration/Umkehrosmose. In: Membranprozesse - von den Grundlagen zu aktuellen Anwendungen. Hochschulkurs 03.-05. Juni 1998. Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen (IVT), Melin, Th. (Hrsg.), Teil 2 Aachen (1998), S. 10.1-10.40
- Gabriel, K. (2005) Charakterisierung getauchter keramischer Flachmembranen und Optimierung der Betriebsweise an einer Pilotanlage für kommunale Abwasserbehandlung nach dem MBR-Prinzip, Brandenburgische Technische Universität Cottbus 2005

- Günder B., 99 Das Membranbelebungsverfahren in der kommunalen Abwasserreinigung, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 153, 1999
- Hoffmann, A.: Beitrag zur Aufbereitung von Elektrolytlösungen mittels Nanofiltration. UMSICHT-Schriftenreihe Band 3. Dissertation. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag (1997)
- WW - Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH – Institut an der Gerhard-Mercator-Universität – GH Duisburg – (Hrsg.): Membranfiltration – ein neues Verfahren zur Aufbereitung von Oberflächenwasser zu Trinkwasser – Dokumentation zum 10. Mülheimer Wassertechnischen Seminar vom 23. Januar 1996. Mülheim an der Ruhr: Eigenverlag (1996)
- Jakobs, D. (2001) Stofftransport durch Nanofiltrationsmembranen unter Berücksichtigung von Biofilmen, Shaker Verlag Aachen 2001
- JBFE GmbH Institut für biotechnische Forschung und Entwicklung, Graf GmbH, Prüfergebnisse Dr. Thomas Jahns, Universitätsklinik Gebäude 07, 66424 Homburg.
- Melin, T.; Rautenbach R. (1997) Membranverfahren Teil I und II, Vorlesungsskript RWTH Aachen WS 1997/98
- NLGA Niedersächsisches Landesgesundheitsamt, Postfach 910761, 30427 Hannover, Bereich Wasserhygiene
- Schäfer, A.I.; Fane, A.G.; Waite, T.D. (2005) Nanofiltration: Principles and Applications, Elsevier Kidlington 2005
- Schneider, G. (1994) Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen, Shaker Verlag Aachen 1994
- Schramm, T. (2004) Optimierung von Belüftungssystemen und deren Betriebsweisen bei getauchten Membranplattenmodulen in praktischen Versuchen, Diplomarbeit Kaiserslautern 2004
- Simon, C.; Bredesen, R. (1993) Development and Applications of Flat Ceramic Membranes, Vortrag ICOM Heidelberg 1993
- Verkerk, A. (2003) Application of silica membranes in separations and hybrid reactor systems, Universitätsdruckerei Technische Universität Eindhoven 2003

