

Kooperationsprojekt im Rahmen der Förderprogramme der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Abschlussbericht
DBU AZ 26510-23
Projektzeitraum: 1.12.2008 – 30.11.2010

Forschungsverbund

Fachhochschule Gießen-Friedberg, Gießen
Bamag GmbH, Butzbach
Sappi Ehingen GmbH,
atech Innovations GmbH, Gladbeck

von

Dipl.-Ing., M. Sc. Mehrdad Ebrahimi & Prof. Dr.-Ing. Peter Czermak

Gießen, 23.02.2011

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Bezug über:

Fachhochschule Gießen-Friedberg, Fachbereich KMUB

Institut für Bioverfahrenstechnik und Pharmazeutische Technologie-IBPT

AG Bioverfahrenstechnik und Membrantechnologie

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Kooperationsprojekt im Rahmen der Förderprogramme der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Abschlussbericht

DBU AZ 26510-23

Projektzeitraum: 1.12.2008 – 30.11.2010

Forschungsverbund

Fachhochschule Gießen-Friedberg, Gießen
Bamag GmbH, Butzbach
Sappi Ehingen GmbH,
atech Innovations GmbH, Gladbeck

von

Dipl.-Ing., M. Sc. Mehrdad Ebrahimi & Prof. Dr.-Ing. Peter Czermak

Gießen, 23.02.2011

Projektkennblatt

06/02	Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	2651	Referat	23	Fördersumme 256.740,00 €
Antragstitel		Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine		
Stichworte		Abwasser, Industrie		
Laufzeit 24 Monate	Projektbeginn 1.12.2008	Projektende 30.11.2010	Projektphase(n) 2	
Zwischenberichte				
Bewilligungsempfänger		Bamag GmbH Zum Oberwerk 6 35510 Butzbach		Tel 06033-410/411 Fax 06033-8410/8411
				Projektleitung Frau Dr. Ante
				Bearbeiter (FH Gießen) Herr Ebrahimi
Kooperationspartner		Sappi Ehingen GmbH Biberacher Str. 73 89584 Ehingen Fachhochschule Gießen-Friedberg, Fachbereich KMUB AG Bioverfahrenstechnik und Membrantechnologie Wiesen Str. 14 35390 Gießen		
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens				
<p>Das Forschungsprojekt zielt ab auf die Entwicklung eines mehrstufigen und integrierten Membranverfahrens zur Abtrennung persistenten CSBs insbesondere Lignine aus dem EPP-Abwasserstrom (E: Extraktion mit NaOH; P: Bleiche mit Peroxid) der Zellstoff- und Papierindustrie mittels keramischer Ultra-, und Nanofiltrationsmembranen. Im Rahmen des geplanten Projekts soll die generelle Eignung, die Leistungsfähigkeit und Energieeffizienz der eingesetzten anorganischen Membranen im Vergleich zu organischen Membranen untersucht werden. Das Ziel der Verfahrensentwicklung ist es, einen möglichst hohen Konzentrationsfaktor des Lignins im Retentat (>50 %) und eine Reduzierung der CSB-Fracht (>35 %) im Permeat zu erreichen. Ferner soll das innovative Verfahren seine optimale Energieeffizienz unter Beweis stellen, da das konzentrierte Lignin als Brennstoff zur internen Energiebereitstellung der Zellstoff- bzw. Papierfabrik (Zellstoffausschlussverfahren und damit verbundene Ligninabtrennung, Chemikalienrückgewinnung etc.) wieder eingesetzt werden kann.</p>				
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden				
<ul style="list-style-type: none"> • Literatur-, Patentrecherche und regelmäßige Aktualisierung während der Laufzeit • Erstellung eines Anforderungsprofils an das Projekt insbesondere unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens 				

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

- Etablierung der analytischen Methoden, Definition und Festlegung der analysierten Parameter zur Untersuchung der komplexen Zusammensetzung des Abwassers, des Konzentrats, des Permeats sowie der Zielgrößen und Einflussparameter zur Bewertung, Steuerung und Überwachung des Aufreinigungsprozesses (CSB, BSB₅, TOC, pH, T, Trübung, Leitfähigkeit)
- Umbau/Vorbereitung der Versuchsanlagen im Labormaßstab für die technische Realisierung
- Identifizierung der geeigneten Membranen durch Vorversuche mit realem Bleichereiabwasser
- Untersuchungen alternativer Konzepte zur Vor-, und Nachbehandlung des Bleichereiabwassers
- Vorreinigungsversuche: Untersuchungen zum Einfluss der Effizienz der Vorbehandlungsstufe auf die Permeabilität und auf die Filtrierbarkeit
- Aufreinigungsversuche (mehrstufig) mit unterschiedlichen keramischen Ultra-, und Nanofiltrationsmembranen zur selektiven Abtrennung der biologisch schwerabbaubaren CSB-Fraktion (Kurz-, und Langzeitversuche) – Zielgrößen: Permeatflux der Membranen, CSB-Rückhalt, Rest-CSB im Permeat, Salzgehalt (Na), Konzentrierungsfaktor
- Teil- und Gesamtkostenkalkulation der großtechnischen Anlage
- Entwicklung geeigneter Reinigungsstrategien für die Membranen
- Überprüfung der Bioverfügbarkeit des Feeds, des Retentats bzw. des Permeats durch Bestimmung des BSB₅/CSB-Verhältnisses
- Untersuchungen verschiedener Möglichkeiten und Konzepterstellung der energetischen Verwertung des Konzentrates
- Know-how Transfer zwischen der Projektpartnern
- Versuche zur Untersuchung und Validierung der im Labor ermittelten optimalen Parametereinstellungen vor Ort und Optimierung der Reinigungsprozedur der Membranen
- Wissenschaftliche Berichterstattung sowie Zwischen- und Abschlussbericht

Ergebnisse und Diskussion

Die erzielten Ergebnisse, sowohl im Labormaßstab als auch bei der Pilotierung, zeigen, dass das angestrebte Ziel des Projektes erreichbar und deren Umsetzung aus technologischer Sicht realisierbar ist. Mit den untersuchten ein- (MF, UF) und mehrstufigen Prozesskonfigurationen (MF→UF, UF→NF sowie MF→UF→NF) mittels keramischer Membranen wurde insgesamt eine CSB-Reduzierung von bis zu 45 % und eine Lignin-Reduzierung von bis zu 73 % erzielt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden im Rahmen von insgesamt 5 Veröffentlichungen, 6 Vorträgen und 4 Posterpräsentationen auf internationalen Fachkongressen veröffentlicht und diskutiert.

Fazit

Der Einsatz von hier untersuchten Membranen zur Abwasserbehandlung bietet ökonomische sowie ökologische Vorteile, da die erzielte Reduzierung der CSB-Fracht im Teilstrom die Entlastung der Umwelt und eine deutliche Einsparung der Abwasserabgaben bedeutet. Somit rechnet sich, je nach anfallender Abwassermenge, der Einsatz der Membrananlage für den Anwender.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Ausgangssituation.....	1
1.2	Gesamtziel des Vorhabens	1
1.3	Beabsichtigte technologische Entwicklung	2
1.4	Angestrebte technische Arbeitsziele:.....	2
1.4.1	Produktionsintegrierter Umweltschutz (PIUS):.....	2
1.4.2	Produkterzeugung (Lignin als Brennstoff):.....	2
1.5	Angestrebte wissenschaftliche Arbeitsziele:	3
2	Hauptteil: „Arbeitspakete und absolviertes Arbeitsprogramm“	4
2.1	AP 1: Weiterführung der Literatur-, Patentrecherche, Erstellung eines Anforderungsprofils –	4
2.1.1	Literatur-, Patentrecherche.....	4
2.1.2	Erstellung eines Anforderungsprofils	4
2.2	AP 2: Etablierung der analytischen Methoden/Versuchsplanung und begleitende Kostenkalkulationen/Bereitstellung von Prozesswasser.....	4
2.2.1	Etablierung der analytischen Methoden, Versuchsplanung und begleitende Kostenkalkulationen.....	4
2.2.2	Bereitstellung Prozesswasser	4
2.3	AP 3: Umbau der Versuchsanlagen/Planung, Konzeption Pilotanlage, Begleitende Analytik.....	4
2.3.1	Umbau der Versuchsanlagen	4
2.3.2	Planung, Konzeption Pilotanlage.....	4
2.3.3	Begleitende Analytik.....	4
2.4	AP 4: Identifizierung der geeigneten Membranen/Herstellung von Modell-Abwässern/Vorbereitung technische Realisierung/Anforderungsprofil für die Implementierung in den Gesamtprozess	5
2.4.1	Identifizierung der geeigneten Membranen/Herstellung von Modell-Abwässern.....	5
2.4.2	Vorbereitung technische Realisierung	5
2.5	AP 5: Beschaffung des realen Prozessabwassers/ Begleitende Analytik/ Begleitung der Versuche vor Ort	5
2.5.1	Beschaffung des realen Prozessabwassers/ Begleitende Analytik	5
2.5.2	Begleitung der Versuche vor Ort	5
2.6	AP 6: Simulation der Vorreinigungsprozesse mit Modell-Abwässern/ Know how Transfer zu Sappi/ Untersuchungen zur Verwertung des Retentates.....	5
2.6.1	Simulation der Vorreinigungsprozesse mit Modell-Abwässern	5
2.6.2	Know how Transfer zu Sappi.....	5
2.6.3	Untersuchungen zur Verwertung des Retentates	5
2.7	AP 7: Voreinigungsversuche mit realem Prozesswasser/ Umsetzung-Planungen für Pilotanlage.....	6

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

2.7.1	Voreinigungsversuche mit realem Prozesswasser/Vorreinigungsversuche (1. Stufe) mit realem Bleichereiabwasser der Papierindustrie	6
2.7.2	Untersuchungen zum Einsatz von Bor-dotierter Diamantelektrode.....	13
2.7.3	Umsetzung-Planungen für Pilotanlage	15
2.8	AP 8: Aufreinigungsversuche mit neuentwickelten UF und NF-Membranen	21
2.8.1	Langzeitversuche in einem 2-stufigen Membranprozess (MF→UF) in automatisierter Versuchsanlage.....	21
2.8.2	Untersuchungen zum Einfluss von Additiv-Konzentrationen auf den Aufreinigungsprozess des Bleichereiabwassers	34
2.9	AP-9: Entwicklung alternativer Reinigungsstrategien für die Membranen	39
2.10	Vorbereitung technische Realisierung.....	40
2.11	AP 10: Abstimmung und Transfer der Ergebnisse, Versuche mit Gesamtsystem	45
2.12	AP 11: Zwischen- und Abschlussbericht	45
2.13	AP 12: Koordination.....	45
3	Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse.....	46
4	Meilensteine	48
4.1	Meilenstein 1: Funktionsfähige Versuchsanlagen, valide Analytik	48
4.2	Meilenstein 2: Aussagefähige Ergebnisse zur Vorbehandlung des Rohwassers	48
4.3	Meilenstein 3: Aussagefähige Ergebnisse zur Reinigung der neuen Membranen...48	
4.3.1	Chemische Reinigung:	48
4.3.2	Rückspülung:	48
4.3.3	Periodische Abschaltung der Anlage.....	48
4.3.4	Einsatz von Bordotierender Diamantelektrode.....	48
4.4	Meilenstein 4: Präsentation Gesamtsystem – Bewertung (Projektende).....	49
4.4.1	Langzeitversuche mit 1-stufigen Membranverfahren (MF, UF)	49
4.4.2	Langzeitversuche mit 2-stufigen Membranverfahren (MF→UF).....	49
4.4.3	Pilotierung	49
5	Fazit	50
5.1	Angestrebte technische Arbeitsziele.....	50
5.1.1	Produktionsintegrierter Umweltschutz (PIUS).....	50
5.1.2	Produkterzeugung.....	50
5.2	Angestrebte wissenschaftliche Arbeitsziele	51
6	Danksagung	51
7	Literaturverzeichnis.....	52

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Filtrationsverlauf einer 0,1µm keramischen MF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; ohne Rückspülung; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 5,8 m/s; TMP: 2bar; Prozesstemperatur: 60°C	7
Abbildung 2: Filtrationsverlauf einer 20kD keramischen UF-Membranen in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Rückspülung alle 60 min; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Prozesstemperatur: 60°C	8
Abbildung 3: Filtrationsverlauf einer 20kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Rückspülung alle 60 min; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Prozesstemperatur: 50°C	9
Abbildung 4: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20 kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Prozesstemperatur (50°C, 60°C) mit Rückspülung; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar	9
Abbildung 5: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Rückspülung/periodische Abschaltung; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Prozesstemperatur: 60°C.....	10
Abbildung 6: Lignin-Reduktion in Abhängigkeit der Volumenreduktion in einem 1-stufigen Aufreinigungsprozess mit keramischer UF-Membranen (20kD) unter Variation der Prozesstemperatur sowie des Rückspülintervalls; TMP, 2bar; ü, 4m/s.	11
Abbildung 7: CSB-Reduktion in Abhängigkeit der Volumenreduktion in einem 1-stufigen Aufreinigungsprozess mit keramischer UF-Membranen (20kD) und unter Variation der Prozesstemperatur sowie des Rückspülintervalls; TMP, 2bar; ü, 4m/s.	11
Abbildung 8: Versuchsaufbau zum Einsatz von Diamantelektrode zur Reduzierung von organischen Bestandteilen im Bleichereiabwasser im Single-Pass-Modus	13
Abbildung 9: Versuchsschema zum Einsatz einer Diamantelektrode zur Reduzierung von organischen Bestandteilen im Bleichereiabwasser im Recycle-Modus	14
Abbildung 10: Versuchsschema für die Reinigung von keramischen Membranen mit Diamantelektrode	14
Abbildung 11: Versuchsaufbau für die Reinigung von getauchten keramischen Membranen mit Diamantelektrode.....	15
Abbildung 12: Pilotanlage Olivia 2.0 der Fa. OSMO Membrane Systems GmbH.....	17
Abbildung 13: Installation und Inbetriebnahme von Pilotanlage Olivia 2.0 der Fa. OSMO Membrane Systems GmbH bei Sappi Ehingen GmbH.....	17
Abbildung 14: Filtrationsleistung einer keramischen UF-Membranen (10-15kD) über die Betriebszeit in der Pilotanlage (Pilotphase: 12); Prozesstemperatur, 50°C; mit RF50 µm; ohne Vorfilter	19
Abbildung 15: Filtrationsleistung einer keramischen UF-Membrane (10-15kD) über die Betriebszeit in der Pilotanlage (Pilotphase: 13 bis 15) in Abhängigkeit von Prozesstemperatur sowie Rückspülung (mit/ohne)	20
Abbildung 16: Schematische Darstellung und Versuchsaufbau eines 2-stufigen Membranverfahrens (MF/UF) zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers mit keramischen Membranen in einer automatisierten Membrananlage	22

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Abbildung 17: Filtrationsverlauf einer 0,1µm keramischen MF Membranen als 1. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; ohne Rückspülung; Feed: Bleichereiabwassers; Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s, TMP: 2bar; Temperatur: 60°C; 1 µm Vorfilter.....	22
Abbildung 18: Filtrationsverlauf einer 20 kD keramischen UF Membrane als 2. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; ohne Rückspülung; Feed: Mikrofiltrat der 1. Stufe; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C.....	23
Abbildung 19: Filtrationsverlauf einer 0,1µm keramischen MF Membrane als 1. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; Rückspülung alle 60 min; Feed: Bleichereiabwassers; Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C; 1 µm Vorfilter.....	24
Abbildung 20: Filtrationsverlauf einer 20 kD keramischen UF Membrane als 2. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; mit Rückspülung alle 60 min; Feed: Mikrofiltrat der 1. Stufe; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C.....	25
Abbildung 21: Filtrationsverlauf einer 0,1 µm keramischen MF Membrane als 1. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; mit Rückspülung alle 120 min; Feed: Bleichereiabwassers; Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C; 1 µm Vorfilter.....	26
Abbildung 22: Filtrationsverlauf einer 20kD keramischen UF Membrane als 2. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; mit Rückspülung alle 120 min; Feed: Mikrofiltrat der 1. Stufe; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C.....	27
Abbildung 23: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 0,1 µm keramischen MF Membrane als 1. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer mit und ohne Rückspülung; Feed: Bleichereiabwassers; Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C; 1 µm Vorfilter.....	28
Abbildung 24: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20 kD keramischen UF Membrane als 2. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer mit und ohne Rückspülung; Feed: Mikrofiltrat der 1. Stufe; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C.....	28
Abbildung 25: Konzentratproben bei unterschiedlicher Volumenreduktion, rechts: Probe nach dem Absedimentieren.....	29
Abbildung 26: Reduktion von CSB- sowie der Ligninkonzentration in Abhängigkeit von der erreichten Volumenreduktion für die erste Stufe (MF) in einem 2-stufigen Membranverfahren ohne und mit Rückspülung (60, 120 min). Das Bild im Diagramm: von links der Verlauf zur Farbänderung in den Permeatproben über die Zeit.....	30
Abbildung 27: Reduktion von CSB- sowie der Ligninkonzentration in Abhängigkeit von der erreichten Volumenreduktion für die zweite Stufe (UF) in einem 2-stufigen Membranverfahren ohne und mit Rückspülung (60, 120 min).....	30
Abbildung 28: CSB-Reduktion in einem 2-stufigen Membranverfahren ohne und mit Rückspülung (alle 60, 120 min).....	31
Abbildung 29: Lignin-Reduktion in einem 2-stufigen Membranverfahren ohne und mit Rückspülung (alle 60, 120 min).....	32
Abbildung 30: Versuchsaufbau im Labormaßstab für die Untersuchungen zum Einfluss der Konzentrationsvariation von Additiven in Bleichereiabwasser.....	35

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Abbildung 31: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20 kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Zusatz von Harzdispersierier (3ppm, 6ppm) und Prozesstemperatur (50°C, 60°C) ; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 0,4-0,5 m/s; TMP: 1bar.....	36
Abbildung 32: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20 kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Zusatz von Kalkstabilisator (1-3ppm); Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 0,4-0,5 m/s; TMP: 1bar; Temperatur: 60°C	36
Abbildung 33: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20 kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Zusatz von Kalkstabilisator (6ppm) und Prozesstemperatur (50°C, 60°C) ; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 0,4-0,5 m/s; TMP: 1bar.....	36
Abbildung 34: Ist-Zustand: CSB-Bilanz Sappi Ehingen GmbH [Ante 2010].....	40
Abbildung 35: Soll-Zustand: CSB-Bilanz Sappi Ehingen GmbH [Ante 2010]	40
Abbildung 36: Schematische Darstellung eines technischen Konzepts zur CSB-Reduktion im Bleichereiabwasser.....	42
Abbildung 37: Fließbild eines technischen Konzepts (MF- und UF-Stufe) zur CSB-Reduktion im Bleichereiabwasser	43
Abbildung 38: Fließbild eines technischen Konzepts zur Konzentratbehandlung (MF- und UF-Stufe + Eindampfung)	44

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers	6
Tabelle 2: Zusammenstellung der Analyseergebnisse für 1-stufige Membranverfahren mit keramischen Membranen in automatisierter Membrananlage zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers unter Variation der Rückspülintervalle	12
Tabelle 3: Zusammenstellung der Analyseergebnisse für 2-stufige Membranverfahren (MF/UF) mit keramischen Membranen in einer automatisierten Membrananlage zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers unter Variation der Rückspülintervalle.....	33
Tabelle 4: Zusammenstellung der Analyseergebnisse für 1-stufige Membranverfahren mit keramischen UF-Membranen (20kD) in manuell betriebener Membrananlage unter Konzentrationsvariation der Additiven (Harzdispergiermittel, Kalkstabilisator) und Variation der Prozesstemperatur (50, 60°C)	38
Tabelle 5: Basisdaten Bleichereiabwasser	41
Tabelle 6: Bemessung Membranstufe	41
Tabelle 7: Bemessung Eindampfstufe	41

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung [x]= verwendete Einheit
AF	Aufkonzentrierungsfaktor
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BSB ₅	Biologischer Sauerstoffbedarf nach fünf Tagen [BSB ₅]=mg·l ⁻¹
CaO	Calciumoxid
cNa	Natrium-Gehalt [cNa]=mg·l ⁻¹
CO ₂	Kohlendioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf [CSB]=mg·l ⁻¹
D	Dalton (1D= 1 kg·kmol ⁻¹)
EPP	Extraktion, zwei Oxidationen mit Wasserstoffperoxid
Fe	Eisen
H	Membrandicke [H]=m
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
K	Kalium
k. A.	keine Angaben
K ₂ Cr ₂ O ₇	Kaliumdichromat
KH	Kohlenhydrate
M	Molmasse [M]=kg·kmol ⁻¹
MWCO	Molecular Weight Cut Off
MF	Mikrofiltration
MgO	Magnesiumoxid
Mn	Mangan
Na	Natrium
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
NF	Nanofiltration
P	Permeabilität [P]=l·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹
Re	Reynoldszahl
RLS	Rücklaufschlamm
t _B	Betriebsdauer [t _B]=h
TiO ₂	Titandioxid
T	Temperatur [T]=°C
TMP	Transmembrandruck (TMP: trans-membrane-pressure)
TS	Trockensubstanz [TS]=g·l ⁻¹
UF	Ultrafiltration
ü	Überströmgeschwindigkeit [ü]=m·s ⁻¹
ū	mittlere Überströmgeschwindigkeit [ū]=m·s ⁻¹
v	kinematische Viskosität des Fluids [v]=m ² ·s ⁻¹
v _p	Permeatflux [v _p]=l·h ⁻¹ ·m ⁻²
v _r	Retentatfluss [v _r]=m ³ ·s ⁻¹
V _{Rs}	Rückspülvolumen [V _{Rs}]=l
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid

Zusammenfassung

In der ersten Phase des Forschungsvorhabens wurde der Einsatz von unterschiedlichen Konfigurationen eines mehrstufigen Membranverfahrens zur kontinuierlichen Konzentrierung des Bleichereiabwassers untersucht. Eingesetzt wurden hierzu keramische Ultra- und Nanofiltrationsmembranen in manuell betriebenen Filtrationsanlagen. Ziel war die Identifizierung der in Frage kommenden keramischen Membranen. Im Rahmen der 2. Projektphase wurden unterschiedlich konfigurierte 1- und 2-stufige Membranverfahren zur kontinuierlichen Aufkonzentrierung bzw. Abtrennung von persistentem CSB, insbesondere Lignin, mittels keramischer Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen in echten Langzeitversuchen und unter Variation der relevanten Prozessparameter untersucht bzw. entwickelt.

Ziel war es, eine maximale Rückhalterate der organischen Inhaltsstoffe (> 35 %) und eine möglichst hohe Konzentration des abgetrennten Lignins (> 50 %) im Bleichereiabwasser zu erreichen. Das aufkonzentrierte Lignin soll als Brennstoff zur Versorgung der internen Wärmeenergie der Papier- und Zellstofffabrik direkt in die Verbrennungsanlage eingeleitet werden. Für die entwickelten Membranverfahren sollen außerdem hocheffiziente Reinigungsstrategien entwickelt und etabliert werden.

Die im Rahmen der 2. Projektphase geplanten Meilensteine bezüglich der Ergebnisse zur Reinigung der keramischen Membranen sowie die Präsentation des Gesamtsystems und dessen Bewertung wurden erreicht.

Zur Reinigung der keramischen Membranen fanden zusätzlich zu den Methoden, die im Rahmen der ersten Projektphase etabliert wurden, weitere Optimierungsarbeiten statt. Mit den neu etablierten Reinigungsstrategien konnte eine Reinigungseffizienz zwischen 80 und 92 % für die Membranen erzielt werden.

Ferner konnte bei allen durchgeführten Rückspüluntersuchungen zur Reinigung bzw. Permeabilitätsstabilisierung der Membranen (MF sowie UF-Membranen) eine eindeutige Steigerung des durchschnittlichen Permeatflusses von 80-100 %, unter Variation der Rückspülintervalle erreicht werden. Aus den erzielten Ergebnissen geht hervor, dass beim Einsatz von periodischer Rückspülung stets ein Kompromiss gefunden werden muss zwischen dem gewählten Intensitätsgrad der Rückspülung zur Permeatflusssteigerung einerseits und der damit erreichbaren Permeatqualität (CSB- sowie Ligninreduktion) sowie dem dazu erforderlichen Energieaufwand andererseits. Zwar erhöht sich durch Rückspülung die Filtrationsleistung der jeweiligen Membranstufen und somit des Gesamtprozesses, gleichzeitig sinkt jedoch die Effizienz des Rückhalts und steigt der Energieverbrauch des Systems.

In diesem Zusammenhang wurde außerdem der Einfluss der periodischen Abschaltung der Membrananlage auf das Filtrationsverhalten und der keramischen UF-Membranen untersucht. Dadurch konnte ein signifikanter Anstieg des durchschnittlichen Permeatflusses, je nach Prozessparameter um 90-140 % im Vergleich zu den Versuchen mit periodischer Rückspülung aufgezeigt werden.

Außerdem wurde der Einsatz einer Bor-dotierten Diamantelektrode zur Reduzierung von CSB im Bleichereiabwasser sowie zur Reinigung der verblockten keramischen Membranen untersucht. Diese Methode erwies sich als ineffizient, da dadurch zum einen keine Verbesserung der Membranpermeabilität nach der Reinigung und zum anderen nur ein geringer Reduzierungsgrad des CSB-Anteils im Bleichereiabwasser erreicht wurden.

Durch den Einsatz von keramischen MF-Membranen in einer 1-stufigen Prozesskonfiguration konnte in echten Langzeitversuchen eine Reduzierung des Rest-CSB und der Ligninkonzentration im Permeat je nach Prozessparameter zwischen 24-31 % bzw. 28-43 % erzielt werden.

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

In 1-stufigen Ultrafiltrationsversuchen konnten Rückhaltevermögen bezüglich CSB von 20-28 % und Ligninkonzentration von 34-45 % erzielt werden. Auch der Einfluss der Variation der relevanten Prozessparameter war Gegenstand der Untersuchungen. Hierbei konnte ein Anstieg des durchschnittlichen Permeatflusses von 16 % erreicht werden, wenn die Temperatur von 60°C auf 50°C herabgesetzt wurde. Die Untersuchungen mit Zusatzstoffen (Harzdispergierer und Kalkstabilisatoren) haben gezeigt, dass diese eine Reduzierung des Permeatflusses von bis zu 25 % aufgrund der Änderung der Charakteristik von Membranablagerungen zufolge haben können.

Bei den untersuchten mehrstufigen Membranverfahren (MF→UF) zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers konnte insgesamt eine CSB-Reduzierung von 32-40 % und Lignin-Reduzierung von 57-73 % erreicht werden. Auch konnte hierbei ein direkter Einfluss der Rückspülung auf die Trenneffizienz der untersuchten Prozesskonfiguration festgestellt werden.

Parallel zu weiteren Optimierungsversuchen und auf Basis der an der FH Gießen-Friedberg erzielten Ergebnisse wurde eine Pilotanlage über einen Zeitraum von 8 Monaten (Mai bis Dezember 2010) bei Sappi Ehingen GmbH in Betrieb genommen. Die Pilotierungsversuche wurden von Fa. Sappi begleitet. Während der 15 durchgeführten Pilotierungsphasen in einem 1-stufigen Membranprozess wurde festgestellt, dass die erzielten Flussleistungen der UF-Membranen je nach untersuchten Prozessparametern und Feedeigenschaften stark variieren. Es konnte eine direkte Abhängigkeit der Filtrationsleistung von der eingestellten Prozesstemperatur, der Feststoffbelastung im Feed sowie der Ausbeute festgestellt werden. Während der Pilotierungsphase wurde eine CSB-Reduktion von 37-45 % erzielt.

Bamag GmbH hat im ersten Halbjahr 2010 auf Basis der an der FH Gießen-Friedberg erzielten Ergebnisse ein technisches Konzept einer großtechnischen Anlage zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers bei Sappi Ehingen GmbH vorgelegt

Weiterhin wurde im Rahmen der zweiten Projektphase eine Bewertung des Gesamtprozesses vorgenommen und die erreichten technischen und wissenschaftlichen Arbeitsziele diskutiert.

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Projektpartner sind:

Fachhochschule Gießen-Friedberg, Fachbereich KMUB

Institut für Bioverfahrenstechnik und Pharmazeutische Technologie – IBPT

AG Bioverfahrenstechnik und Membrantechnologie

Prof. Dr.-Ing. Peter Czermak/ Dipl.-Ing., M. Sc. Mehrdad Ebrahimi

Wiesenstraße 14, 35390 Gießen

Tel: 0641 309 2551

Fax: 0641 309 2553

peter.czermak@tg.fh-giessen.de

mehrdad.ebrahimi@tg.fh-giessen.de

<http://kmubserv.tg.fh-giessen.de/pm/czermak>

Bamag GmbH

Dipl.-Ing. Stefan Salzmann/ Dipl.-Ing. Martin Pöppelmeyer

Zum Oberwerk 6, 35510 Butzbach

Tel: 06033 83410/83411

Fax: 06033 838410/838411

stefan.salzmann@bamag-gmbh.de

martin.poeppelmeyer@bamag-gmbh.de

www.bamag.net

Sappi Ehingen GmbH

Dr. Steffen Wurdinger / Dipl.-Ing. Markus Hilpert

Biberacher Str. 73

89584 Ehingen

Tel: 07391501305

Fax: 07391501315

markus.hilpert@sappi.com

www.sappi.com

Das Vorhaben wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt gefördert, Aktenzeichen (Az: 26510-23).

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Zeitliche Abstufung der Arbeitsschritte und Dauer des Projekts

Arbeitspakete	2008	2009				2010			
	12	1-3	4-6	7-9	10-12	1-3	4-6	7-9	10-12
AP 1-FH: Literatur- und Patentrecherche, Erstellung eines Anforderungsprofils	█								
AP 1- Bamag: Erstellung eines Anforderungsprofils	█								
AP 1-Sappi: Erstellung eines Anforderungsprofils	█								
AP 2-FH: Etablierung der analytischen Methoden	█	█							
AP 2- Bamag: Versuchsplanung und begleitende Kostenkalkulationen		█							
AP 2-Sappi: Bereitstellung Prozesswasser									
AP 3-FH: Umbau der Versuchsanlagen		█							
AP 3- Bamag: Planung, Konzeption Pilotanlage	█	█	█	█	█	█	█	█	█
AP 3-Sappi: Begleitende Analytik									
AP 4-FH: Identifizierung der geeigneten Membranen / Herstellung von Modell-Abwässer		█			█				
AP 4- Bamag: Vorbereitung technische Realisierung					█	█			
AP 4-Sappi: Anforderungsprofil für die Implementierung in den Gesamtprozess					█				
AP 5-FH: Beschaffung des realen Prozessabwassers		█			█				
AP 5- Bamag: Begleitende Analytik		█	█	█	█	█	█	█	█
AP 5-Sappi: Begleitung der Versuche vor Ort								█	█
AP 6-FH: Simulation der Vorreinigungsprozesse mit Modell-Abwässer		█	█	█	█				
AP 6- Bamag: Know how Transfer zu Sappi					█				
AP 6- Sappi: Untersuchungen zur Verwertung des Retentates							█	█	█
AP 7-FH: Voreinigungsversuche mit realem Prozesswasser		█	█	█	█	█	█	█	█
AP 7- Sappi: Umsetzung - Planungen für Pilotanlage							█	█	█
AP 8-FH: Aufreinigungsversuche mit neuentwickelten UF und NF-Membranen		█	█	█	█	█	█	█	█
AP 9-FH : Entwicklung alternativer Reinigungsstrategien für die Membran		█	█	█	█	█	█	█	█
AP10-FH: Abstimmung und Transfer der Ergebnisse, Versuche mit Gesamtsystem						█	█	█	█
AP 11-FH; AP 7- Bamag; AP 8- Sappi Zwischen- und Abschlussbericht					█				█
AP 12-FH: Koordination	█	█	█	█	█	█	█	█	█

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Die Papier- und Zellstoffindustrie ist durch den globalen Wettbewerb gezwungen, Modernisierungsmaßnahmen oder Produktionserweiterungen in Hinblick auf eine kostengünstigere Papierproduktion zu ergreifen. Diese Maßnahmen gehen mit höheren Abwassermengen und Schadstofffrachten für die nachgeschalteten Abwasserreinigungsanlagen einher, was zu verstärkten Entwicklungsanstrengungen auf dem Gebiet integrierter Anlagenkonzepte zur Aufreinigung führt [Ante 2007]. Neben der zu reinigenden Abwasserfracht steigen auch die Anforderungen an die Qualität des gereinigten Abwassers. Wenn die Kapazität der bestehenden Abwasserreinigungsanlage nicht mehr ausreicht, die Gewässergüte gefährdet ist oder spezifische Standortbedingungen dies erfordern, wird in zunehmendem Maße eine weitergehende Reinigung nötig. Ein großes Problem sind dabei diejenigen Stoffe, die in Zellstoff- und Papierfabrikabwässern nach biologischer Reinigung den inerten Rest-CSB bilden. Das sind im Allgemeinen bei der Zellstoffherstellung huminsäureähnliche Abkömmlinge von Lignin und Ligninderivaten. Da hier kein weiterer biologischer Abbau möglich ist, sind innovative Reinigungsverfahren nötig. Forciert wird die Einführung von weitergehenden, modernen, integrierten Reinigungstechnologien zusätzlich durch die EU Richtlinie 96/61/EG vom 24.09.1996, in der die „integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU -Richtlinie)“ gefordert wird.

1.2 Gesamtziel des Vorhabens

Das Forschungsprojekt zielt ab auf die Entwicklung eines integrierten mehrstufigen Membranverfahrens zur Abtrennung persistenten CSBs, insbesondere Lignine, aus dem EPP-Abwasserstrom (E: Extraktion mit NaOH; P: Bleiche mit Peroxid) der Zellstoff- und Papierindustrie mittels keramischer Ultra-, und Nanofiltrationsmembranen. Im Rahmen des Projekts soll die generelle Eignung, die Leistungsfähigkeit und Energieeffizienz der eingesetzten anorganischen Membranen untersucht werden. Das Ziel der Verfahrensentwicklung ist es, eine möglichst hohe Konzentrierung des Lignins im Retentat (>50 %) und eine Reduzierung der CSB-Fracht (>35 %) im Permeat zu erreichen. Ferner soll das innovative Verfahren seine optimale Energieeffizienz unter Beweis stellen, da das konzentrierte Lignin unter gewissen Voraussetzungen als Brennstoff zur internen Energiebereitstellung der Zellstoff- bzw. Papierfabrik (Zellstoffausschlussverfahren und damit verbundene Ligninabtrennung, Chemikalienrückgewinnung etc.) wieder eingesetzt werden kann.

Bei der Zellstoff- und Papierproduktion werden vorwiegend auf Holz basierende Rohstoffe eingesetzt. Deshalb finden sich im Abwasser die typischen Holzinhaltsstoffe wie Lignine, Hemicellulosen, Cellulosen und Harzsäuren. Lignin ist eine makromolekulare, aromatische Verbindung, verantwortlich für die Verholzung von Pflanzen und das wichtigste biologisch schwerabbaubare Makromolekül im Zellstoff- und Papierfabrikabwasser. Große Mengen (weltweit über 50 Millionen Tonnen) an modifiziertem Lignin fallen als Nebenprodukt bei der Papierherstellung bzw. Zellstoffherstellung an [Busch 2006, Nimz 1974]. Der weitaus größte Teil des Lignins wird zur Energieerzeugung sowie der damit verbundenen Chemikalienrückgewinnung verbrannt [Busch 2006, Falkehag 1989].

Die Abtrennung des Lignins aus dem Abwasserstrom und dessen Aufkonzentrierung im Retentat ist aus ökologischen wie auch ökonomischen Gründen interessant. Durch die Reduzierung der CSB-Fracht im Gewässer wird die Umwelt entlastet und zugleich kann durch die prozessintegrierte Nutzung des Permeats (Klarwasser) der Frischwassereinsatz reduziert werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die potenzielle energetische Verwertbarkeit des Rohstoffs Lignin, welcher einen hohen Heizwert aufweist und als Brennstoff zur Wärmeenergiegewinnung eingesetzt werden kann [Busch 2006]. Die

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Grundvoraussetzung hierfür ist allerdings eine hohe Ligninkonzentration durch Identifizierung und Entwicklung eines geeigneten Aufarbeitungsprozesses und dessen Effizienzsteigerung und Optimierung.

Im Rahmen des Fördervorhabens sollen keramische Ultra- und Nanofiltrationsmembranen speziell für diese Applikation untersucht und durch den Projektpartner atech innovations angepasst bzw. gegebenenfalls modifiziert werden. Dies erfolgt zum einem mit Blick auf gute Abtrenneigenschaften bei hohem Fluss und zum anderen hinsichtlich guter abrasiver Eigenschaften der Membranoberfläche. Des Weiteren soll ein effizientes Reinigungskonzept für die Membranen entwickelt werden. Abschließend soll eine Integration des Membranverfahrens (inkl. der Membranreinigung) in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Bamag GmbH beispielhaft in das Gesamtreinigungskonzept einer Wasseraufbereitung in einer Zellstofffabrik erfolgen. Ziel ist es, mittels innovativer Membranen ein wirtschaftliches und effizientes Verfahren zur Lösung der Aufgabenstellung im Sinne eines nachhaltigen Umwelt- und Ressourcenschutzes zu etablieren.

1.3 Beabsichtigte technologische Entwicklung

Es soll mittels keramischer Ultra-, und Nanofiltrationsmembranen ein prozessintegriertes Membranverfahren zur kontinuierlichen und mehrstufigen Konzentrierung bzw. Abtrennung von persistentem CSB, insbesondere Lignine, aus dem Abwasserstrom der Papierindustrie mit maximaler Lignin-Rückhalterate (>50 %) und einer Reduzierung von CSB (>35 %) entwickelt werden. Das abgetrennte Lignin soll als Brennstoff zur Versorgung der internen Wärmeenergie der Papierfabrik direkt in die Verbrennungsanlage eingeleitet werden können. Für das geplante, mehrstufige Membranverfahren sollen hocheffiziente Reinigungsstrategien entwickelt und etabliert werden.

1.4 Angestrebte technische Arbeitsziele

Die technischen Arbeitsziele im angestrebten Projekt können wie folgt definiert werden:

1.4.1 Produktionsintegrierter Umweltschutz (PIUS)

Einerseits soll hierbei ein integrierter und kontinuierlicher Gesamtprozess entwickelt werden, mit dem persistenter CSB, der in Zellstofffabriken in großen Mengen im hochbelasteten Abwasser anfällt, durch Einsatz innovativer Verfahrenskombinationen (Ultra-, und Nanofiltration mittels keramischer Membranen) reduziert wird und damit zur branchenspezifischen, ökologischen und ökonomischen Problemlösung beigetragen wird. Andererseits soll im Sinne der Etablierung ressourcenschonender Maßnahmen der Frischwassereinsatz und die Abwassermenge, durch die Aufarbeitung von Teilstrom- und Teilschrittabwässern sowie prozessintegrierter Nutzung des Permeats (Schließung interner Wasserkreisläufe), reduziert werden. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen die einzelnen Verfahrensschritte, wie die Aufkonzentrierung der behandelten Abwässer, Konzentration der organischen Inhaltsstoffe und effiziente Reinigungskonzepte der Membranen optimiert und aufeinander abgestimmt werden.

1.4.2 Produkterzeugung (Lignin als Brennstoff)

Ein weiterer Schwerpunkt der geplanten technischen Arbeitsziele ist die Wiedergewinnung des Aufarbeitungskonzentrates (Lignin) als Brennstoff (Heizwert 23,4 MJ/kg) im Sinne einer umweltschonenden Ressourcennutzung. Hierbei soll durch die Effizienzsteigerung und Optimierung der Aufarbeitungsprozesse und Einsatz neuentwickelter keramischer Membranen die Wiederverwertung des Konzentrats realisiert werden. Das konzentrierte Lignin kann z.B. durch Verbrennung (Wärmeenergie) zum Antreiben der energiereichen Aufbereitung des Zellstoffs und somit zur Schonung der fossilen Energieträger eingesetzt werden. So entsteht ein Verwertungskonzept zur weiteren Behandlung oder Verwertung der anfallenden Retentate.

1.5 Angestrebte wissenschaftliche Arbeitsziele

Es ist angestrebt, Erkenntnisse über das Level des Membranfouling / -scaling im Zusammenhang von Feed-Eigenschaften und der Vorbehandlung des Abwassers (Rest-CSB, pH, gelöste Kohlenwasserstoffe, Salze, etc), den Membraneigenschaften (Oberflächenrauigkeit, Porengröße, Hydrophobie, Ladung, etc), der Hydrodynamik (Cross-flow Geschwindigkeit, Transmembrandruck TMP) im Membranmodul in Abhängigkeit von der Konzentration der Abwasserinhaltsstoffe, sowie dem maximal erreichbaren Konzentrationsfaktor des Lignins bei realisierbarer Pumpfähigkeit des Konzentrats zu gewinnen. Darüber hinaus sollen Erkenntnisse über die Effizienz der geeigneten Reinigungsprozeduren und -intervalle gewonnen werden, um wirtschaftlich effizient und ressourcenschonend das Abwasser aus den Papierfabriken aufzuarbeiten. Die Ergebnisse werden international wissenschaftlich veröffentlicht.

2 Hauptteil: „Arbeitspakete und absolviertes Arbeitsprogramm“

2.1 AP 1: Weiterführung der Literatur-, Patentrecherche, Erstellung eines Anforderungsprofils

2.1.1 Literatur- und Patentrecherche

Während der 2. Projektphase wurde die Aktualisierung der Recherche der relevanten wissenschaftlichen Literatur und Patentschriften unter Nutzung elektronischer Datenbanken des deutschen und europäischen Patentamtes fortgeführt, um zu gewährleisten, dass bei der geplanten Entwicklung keine fremden Patente tangiert werden. Diesbezüglich konnten keine neuen Erkenntnisse gesammelt werden.

2.1.2 Erstellung eines Anforderungsprofils

Das Arbeitspaket wurde während der ersten Projektphase erfolgreich abgeschlossen (siehe Zwischenbericht).

2.2 AP 2: Etablierung der analytischen Methoden/Versuchsplanung und begleitende Kostenkalkulationen/Bereitstellung von Prozesswasser

2.2.1 Etablierung der analytischen Methoden, Versuchsplanung und begleitende Kostenkalkulationen

Das Arbeitspaket wurde während der ersten Projektphase erfolgreich abgeschlossen (siehe Zwischenbericht).

2.2.2 Bereitstellung Prozesswasser

Auch während der zweiten Projektphase wurde zur Durchführung der Aufbereitungsversuche vom Projektpartner Sappi Ehingen GmbH Bleichereiabwasser in 4 Etappen zur Verfügung gestellt. Während des gesamten Projektzeitraumes wurden an der FH Gießen-Friedberg insgesamt ca. 5.000 Liter Bleichereiabwasser verarbeitet.

2.3 AP 3: Umbau der Versuchsanlagen/Planung, Konzeption Pilotanlage, Begleitende Analytik

2.3.1 Umbau der Versuchsanlagen

Das Arbeitspaket wurde während der ersten Projektphase erfolgreich abgeschlossen (siehe Zwischenbericht).

2.3.2 Planung, Konzeption Pilotanlage

Das Arbeitspaket wurde während der ersten Projektphase erfolgreich abgeschlossen (siehe Zwischenbericht).

2.3.3 Begleitende Analytik

Über den gesamten Projektzeitraum und in regelmäßigen Abständen wurde parallel bzw. zusätzlich zu der an der FH Gießen-Friedberg durchgeführten Analytik, ausgewählte Proben von Sappi Ehingen GmbH analysiert (CSB-, TOC- sowie Na⁺-Bestimmung). Damit konnte eine permanente Kontrolle bzw. ein Vergleich der Analyseergebnisse gewährleistet werden.

2.4 AP 4: Identifizierung der geeigneten Membranen/Herstellung von Modell-Abwässern/Vorbereitung technische Realisierung/Anforderungsprofil für die Implementierung in den Gesamtprozess

2.4.1 Identifizierung der geeigneten Membranen/Herstellung von Modell-Abwässern

Das Arbeitspaket wurde in der 1. Projektphase erfolgreich abgeschlossen (siehe Zwischenbericht).

2.4.2 Vorbereitung technische Realisierung

Übersichtlichkeitshalber wird die Beschreibung der Vorbereitungen und die technische Realisierung unter dem Kapitel 2.10 dargestellt.

2.5 AP 5: Beschaffung des realen Prozessabwassers/ Begleitende Analytik/ Begleitung der Versuche vor Ort

2.5.1 Beschaffung des realen Prozessabwassers/ Begleitende Analytik

Das Arbeitspaket wurde in der 1. Projektphase erfolgreich abgeschlossen (siehe Zwischenbericht).

2.5.2 Begleitung der Versuche vor Ort

Die Pilotierungsversuche wurden von Sappi Ehingen GmbH begleitet. Eine detaillierte Beschreibung der Tätigkeiten erfolgt in Kapitel 2.7.3.4.

2.6 AP 6: Simulation der Vorreinigungsprozesse mit Modell-Abwässern/ Know how Transfer zu Sappi/ Untersuchungen zur Verwertung des Retentates

2.6.1 Simulation der Vorreinigungsprozesse mit Modell-Abwässern

Das Arbeitspaket wurde in der 1. Projektphase erfolgreich abgeschlossen (siehe Zwischenbericht).

2.6.2 Know how Transfer zu Sappi

Im Berichtszeitraum und in regelmäßigen Abständen fanden mehrere Projekttreffen (3 in Gießen, 1 in München, 1 in Korntal-Münchingen) unter der Beteiligung aller Projektpartner statt. Dabei wurden die Projektpartner ausführlich über die Ergebnisse der jeweiligen Projektphasen, die Durchführung der Untersuchungen und den Status des Projektes informiert. Außerdem wurden in enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern die weiteren Abläufe im Projekt abgestimmt.

2.6.3 Untersuchungen zur Verwertung des Retentates

Beim Projektpartner Sappi Ehingen GmbH wurden im Rahmen der zweiten Projektphase unterschiedliche Ansätze zur Verwertung des Konzentrates, die bei der Aufreinigung des Bleichereiabwassers während der Pilotphase und bei den Laborversuchen anfielen, durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass das anfallende Konzentrat vor einer möglichen Verwertung durch Eindampfung weiter aufkonzentriert werden muss. Nach den vorliegenden Untersuchungen ist es sinnvoll, das Konzentrat einzudampfen, wobei es seinen fließfähigen Charakter beibehalten muss.

Die Konsistenz des eingedampften Konzentrates ist der von einer Dicklauge aus der Zellstoffproduktion ähnlich. Aus diesem Grund wurden im ersten Schritt ähnliche Anwendungsfälle betrachtet. So wurden beim Sappi Ehingen GmbH gemeinsam mit externen Partnern Untersuchungen mit eingedampftem Konzentrat als Betonverflüssiger, Bindemittel und als biogener Kleber durchgeführt. Die ersten Versuche zeigten, dass der Einsatz des Konzentrates als Ersatzprodukt für Lauge mit Einschränkungen möglich ist. Um konkrete Aussagen über alternative Verwertungsmöglichkeiten machen zu können, müssen allerdings weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden.

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Neben der stofflichen Verwertung besteht auch die Möglichkeit der thermischen Verwertung. Der Heizwert des eingedampften Konzentrats liegt etwa 10 – 20 % unter der von Dicklauge. Bei der Verbrennung des Konzentrates muss allerdings die Alkaliverträglichkeit des Kessels als limitierender Faktor betrachtet und untersucht werden.

2.7 AP 7: Voreinigungsversuche mit realem Prozesswasser/ Umsetzung-Planungen für Pilotanlage

2.7.1 Voreinigungsversuche mit realem Prozesswasser/Vorreinigungsversuche (1. Stufe) mit realem Bleichereiabwasser der Papierindustrie

Während der ersten Projektphase (Zwischenbericht) wurden bereits eingehende Versuche mit keramischen MF-Membranen zur Vorbehandlung von Bleichereiabwasser, Abtrennung von organischen Inhaltsstoffen und zur Entlastung der nachgeschalteten UF-Stufe durchgeführt. Dabei wurden die zu diesem Zweck in Frage kommenden Membranen identifiziert. Diese Versuche wurden allerdings in einer manuell betriebenen Membrananlage und somit bei verhältnismäßig niedrigen Überströmungsgeschwindigkeiten (0,1-0,37m/s) und einem Transmembrandruck (TMP) von 1bar durchgeführt. Im Rahmen der zweiten Projektphase wurden zur Identifikation und Simulation der erforderlichen Prozessparameter für die spätere Pilotierungsversuche weitergehende 1-stufige Langzeitfiltrationsversuche mit keramischen MF- und UF-Membranen (Tab. 1) in einer automatisierten Membrananlage realisiert. Diese Versuche wurden bei einem TMP von 2bar und Überströmungsgeschwindigkeiten von 4 bis 6m/s durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Rückspülung auf die Filtrationsleistung der Membranen und auf die Qualität der gewonnenen Permeate untersucht. Dazu wurden mehrere Versuche im Labormaßstab unter Variation der relevanten Rückspülparameter durchgeführt. Durch diese Experimente sollten zum einen die auf eine Pilotanlage übertragbaren Prozessparameter untersucht und zum anderen die Ergebnisse aus der ersten Projektphase verifiziert werden. Außerdem wurden weitere Vorfilter (Porengröße < 5µm) zur Entlastung der nachgeschalteten Membranstufe eingesetzt.

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers, * Herstellerangaben

Membran	Hersteller	Membrantyp	Cut-off	Membran-design	Kanaldurchmesser x Länge [mm]	Filterfläche [m ²]	Chem. Beständigkeit*	T _{max} * [°C]	Material*
Standard-Membrane									
Rohr-membran	atech GmbH	MF	0,1 µm	Mono	16 x 44	0,0221	0 – 14	121	Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ /TiO ₂
		UF	20 kD	7-Kanal	6 x 44	0,0580	0 – 14	121	Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ /TiO ₂

Um die o.g. Ziele zu erreichen, wurde auf der Basis der Voruntersuchungen folgende Versuchsplanung ausgearbeitet:

- Langzeitversuche in einem 1-stufigen Membranprozess mit keramischen MF-Membranen
 - MF-stufe, ohne Rückspülung bei 60°C Prozesstemperatur
- Langzeitversuche in einem 1-stufigen Membranprozess mit keramischen UF-Membranen
 - UF-stufe mit periodischer Rückspülung alle 60 min bei 60°C Prozesstemperatur,
 - UF-stufe mit periodischer Rückspülung alle 60 min bei 50°C Prozesstemperatur,
 - UF-stufe ohne Rückspülung mit periodischer Abschaltung der Anlage bei 60°C Prozesstemperatur

2.7.1.1 Langzeitversuche in einem 1-stufigen Membranprozess mit keramischer MF-Membrane

Die ersten Langzeitversuche wurden ohne Rückspülung durchgeführt, um somit die Filtrationsleistung und die Standzeit der Membranen ohne einen direkten Eingriff in den Prozess untersuchen zu können.

2.7.1.1.1 MF-stufe (0,1 µm, Monokanal) ohne Rückspülung bei 60°C

Prozessparameter:

- TMP: 2bar
- Überströmungsgeschwindigkeit: 5,8 m/s
- Temperatur: 60°C
- Versuchsdauer: 60 Stunden

Feedparameter:

- Feed: Bleichereiabwasser
- CSB-Gehalt: 10930 mg/l
- Feedvorlage: 340 Liter

Rückspülung:

- Ohne

Der Permeatflux der Mikrofiltration ist über eine Betriebszeit von 42 Stunden in Abbildung 1 dargestellt. Erwartungsgemäß sank der Permeatflux bereits nach 3 Stunden Betriebsdauer um etwa 40 % von 540 l/h.m² auf 310 l/h.m². Der durchschnittliche Permeatflux der MF-Stufe über eine Versuchsdauer von insgesamt 58 Stunden und ohne Rückspülung lag bei 270 l/h.m². Um die Effizienz des Rückhalts bestimmen zu können, wurde aus dem Permeat-, sowie Retentatstrom in regelmäßigen Abständen Proben gesammelt und der Analytik unterzogen. Mit der hier untersuchten MF-Membranen konnte eine Reduktion des CSB-Anteils um 19 % und der Ligninkonzentration um 28 % erzielt werden (Tab. 2).

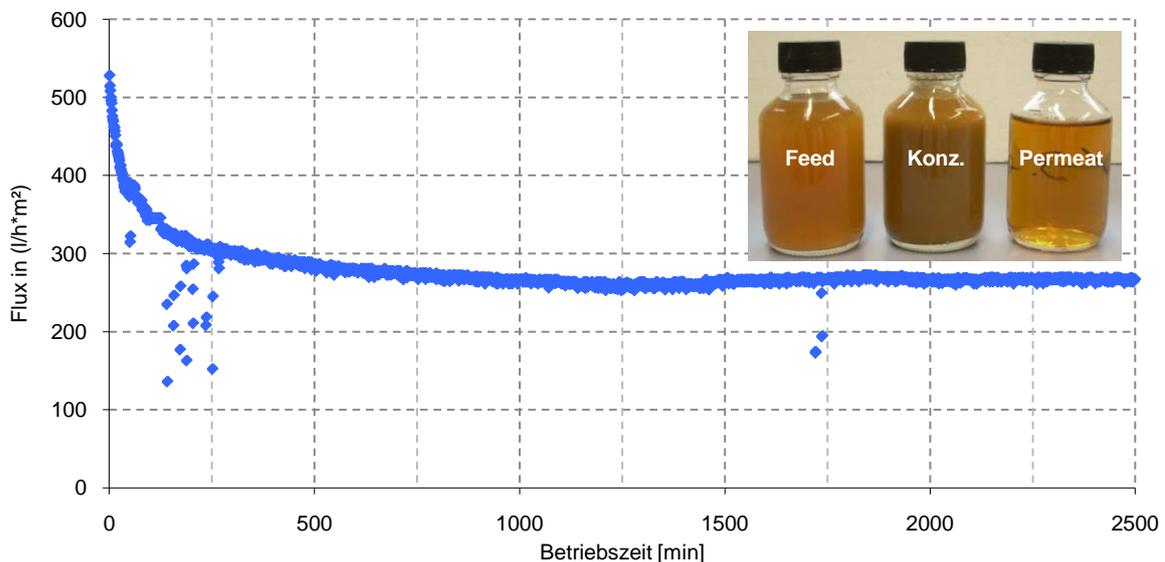


Abbildung 1: Filtrationsverlauf einer 0,1µm keramischen MF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; ohne Rückspülung; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 5,8 m/s; TMP: 2bar; Prozesstemperatur: 60°C

2.7.1.2 Langzeitversuche in einem 1-stufigen Membranprozess mit keramischer UF-Membrane

Um Aussagen hinsichtlich der Effizienz und der Wirtschaftlichkeit beim Einsatz von 1-stufigen Prozessen zur Aufreinigung von Bleichereiabwasser mit keramischen UF-Membranen treffen zu können, wurde zum einen die Rückhalteleistung und zum anderen die

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Membranstandzeit ohne vorgeschaltete MF-Stufe in Langzeitversuchen untersucht. Dazu wurden in mehreren Langzeitversuchen der Einsatz einer UF-Membranen (20kD) unter Variation der relevanten Prozessparameter in einer automatisierten Versuchsanlage wie folgt untersucht:

2.7.1.2.1 UF-stufe (20kD, 7-Kanal) mit periodischer Rückspülung alle 60 min bei 60°C

Die ersten bei Sappi Ehingen GmbH parallel laufenden Pilotierungsversuche haben gezeigt, dass bei einer Prozesstemperatur von 50°C für UF-Membranen (10-15kD) eine deutlich höhere Filtrationsleistung erzielt werden kann als bei 60°C. Um diesen Temperatureinfluss auch im Labormaßstab untersuchen zu können, wurden an der FH-Gießen-Friedberg identische Versuche mit keramischer UF-Membranen (20kD) durchgeführt.

Prozessparameter:

- TMP: 2bar
- Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s
- Temperatur: 60°C
- Versuchsdauer: 284 Stunden

Feedparameter:

- Feed: Bleichereiabwasser
- CSB-Gehalt: 10.930 mg/l
- Feedvorlage: 300 Liter

Rückspülparameter:

- Rückspülintervall: alle 60 min, für 5 Sek., bei 4,5 bar
- Rückspülmedium: Permeat

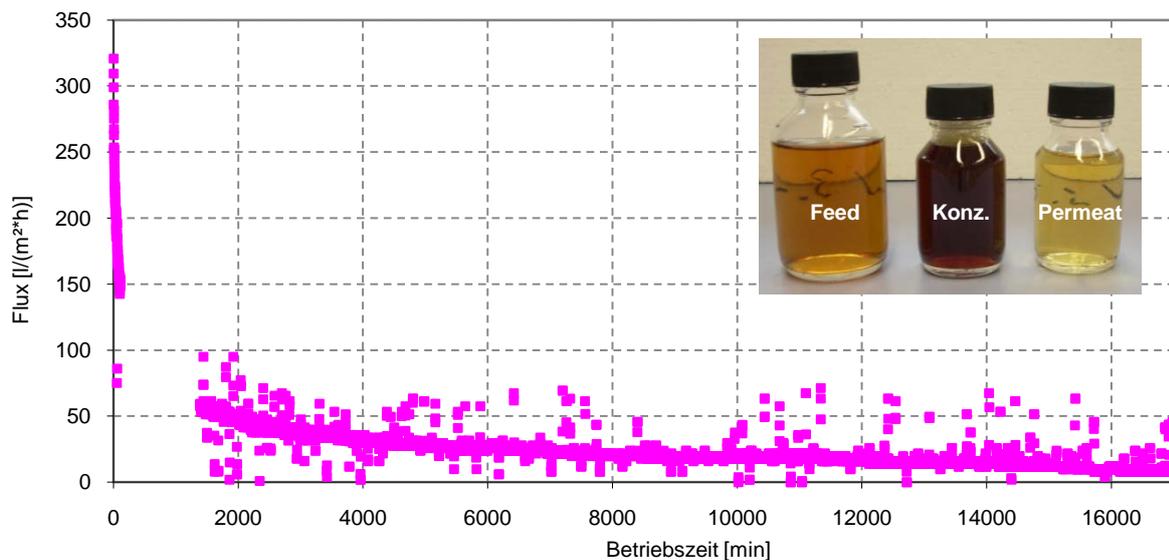


Abbildung 2: Filtrationsverlauf einer 20kD keramischen UF-Membranen in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Rückspülung alle 60 min; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Prozesstemperatur: 60°C

2.7.1.2.2 UF-stufe (20kD, 7-Kanal) mit periodischer Rückspülung alle 60 min bei 50°C

Prozessparameter:

- TMP: 2bar
- Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s
- Temperatur: 50°C
- Versuchsdauer: 127 Stunden

Feedparameter:

- Feed: Bleichereiabwasser
- CSB-Gehalt: 10.800 mg/l

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

- Feedvorlage: 370 Liter

Rückspülparameter:

- Rückspülintervall: alle 60 min, für 5 Sek., bei 4,5 bar
- Rückspülmedium: Permeat

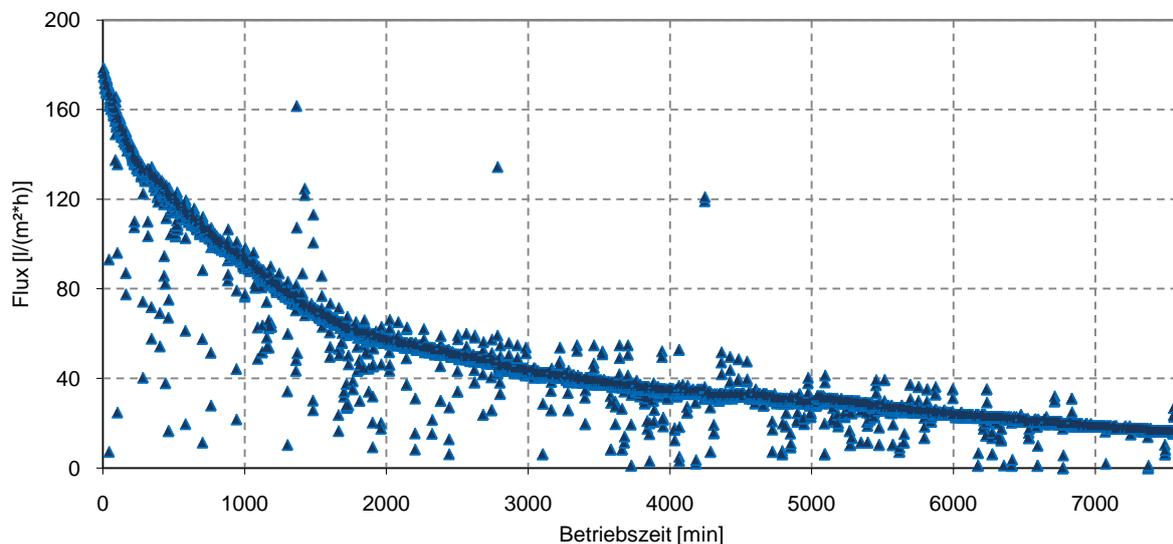


Abbildung 3: Filtrationsverlauf einer 20kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Rückspülung alle 60 min; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Prozesstemperatur: 50°C

Ein Vergleich der Filtrationsverläufe (Abb. 4) für Prozesstemperaturen von 50 (Abb. 2) und 60°C (Abb. 3) zeigt zwar keinen signifikanten aber minimalen Unterschied zwischen den durchschnittlichen Permeatflüssen beider Versuche nach 133 Stunden Betriebszeit (36 $l/h \cdot m^2$ bei 60°C und 43 $l/h \cdot m^2$ bei 50°C). Was allerdings eindeutig festgestellt werden kann, ist ein Unterschied bezüglich der zeitabhängigen initialen Verblockung der Membranen. Während beim Versuch mit 60°C bereits nach 33 Stunden Betriebszeit eine rapide Absenkung des Permeatflusses um 84 % zu verzeichnen war, lag diese beim Versuch mit 50°C bei 67 %.

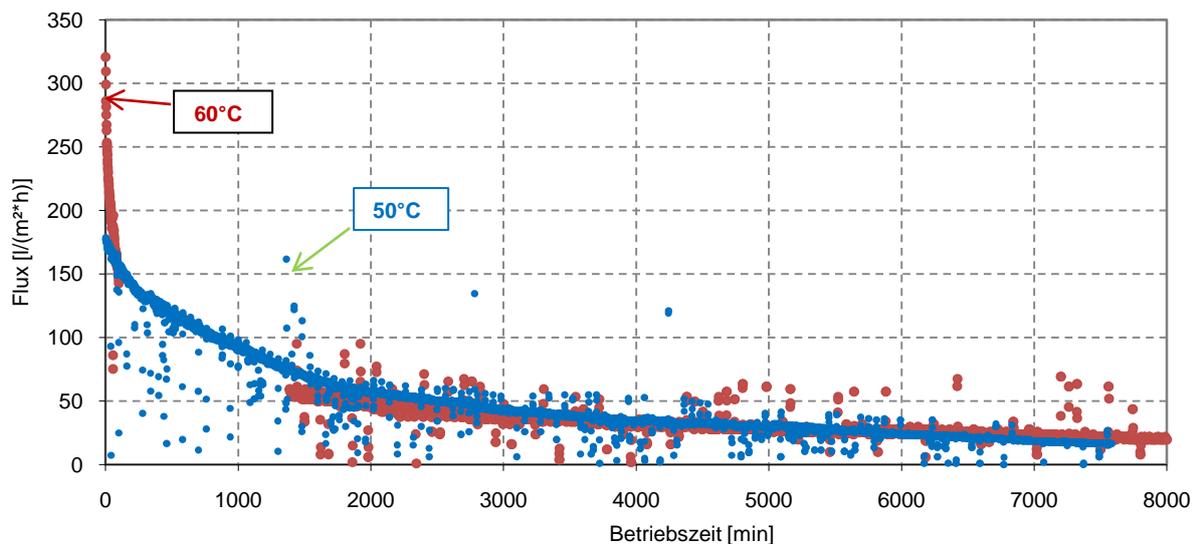


Abbildung 4: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20 kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Prozesstemperatur (50°C, 60°C) mit Rückspülung; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar

2.7.1.2.3 UF-stufe (20kD, 7-Kanal) ohne Rückspülung mit periodischer Abschaltung der Anlage bei 60°C

Während der Aufreinigung des Bleichereiabwassers wurde bei einigen Versuchen (Abb. 18, 20) ein aus verfahrenstechnischer Sicht sehr interessanter Effekt im Bezug auf die Filtrationsleistung der keramischen Membranen beobachtet. Dabei handelte es sich um eine drastische Erhöhung des Permeatflusses, nachdem der Betrieb der Versuchsanlage aus technischen Gründen für kurze Zeit unterbrochen werden musste. Dieses Phänomen wurde daher näher untersucht.

Prozessparameter:

- TMP: 2bar
- Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s
- Temperatur: 60°C
- Versuchsdauer: 197 Stunden

Feedparameter:

- Feed: Bleichereiabwasser
- CSB-Gehalt: 10930 mg/l
- Feedvorlage: 360 Liter

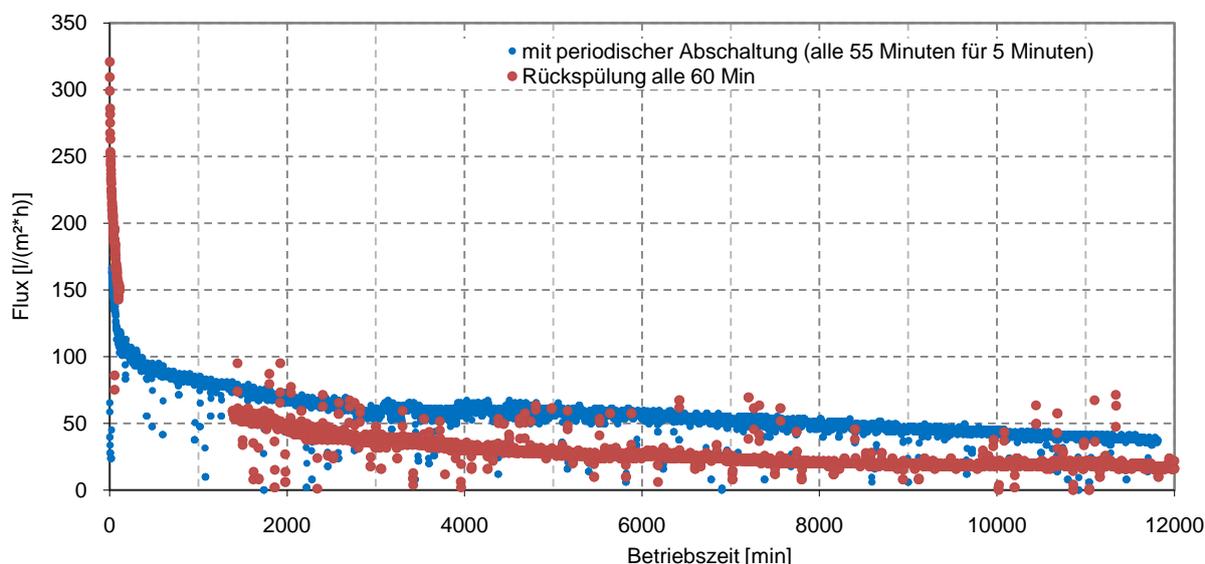


Abbildung 5: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Rückspülung/periodische Abschaltung; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Prozesstemperatur: 60°C

Abbildung 5 zeigt einen Vergleich des Permeatflusses zweier mit UF-Membranen durchgeführten Filtrationsversuchen. Dabei zeigt sich bei periodischer Abschaltung der Anlage ein wesentlicher Anstieg des durchschnittlichen Permeatflusses um 140 % (von 23 l/h.m² auf 56 l/h.m²) im Vergleich zum Versuch mit periodischer Rückspülung. Dabei wurde die Anlage alle 55 Minuten lediglich für 5 Minuten abgeschaltet. Nichts desto trotz ist auch hier eine drastische Absenkung des Permeatflusses in den ersten 33 Stunden der Betriebszeit zu verzeichnen.

2.7.1.2.4 Einfluss der Volumenreduktion auf Rückhalteleistung

In den Abbildungen 6 und 7 ist die Reduktion an Lignin bzw. CSB in Abhängigkeit von der Volumenreduktion dargestellt. Bei den drei Langzeitversuchen wurde zu Filtrationsbeginn ein hoher momentaner Lignin-Rückhalt zwischen 66 % und 81 % erreicht (Abb. 6). Die

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Ergebnisse zeigen, dass der Versuch mit stündlicher Rückspülung und einer Prozesstemperatur von 50°C die höchste Effizienz zur Lignin-Reduktion aufweist.

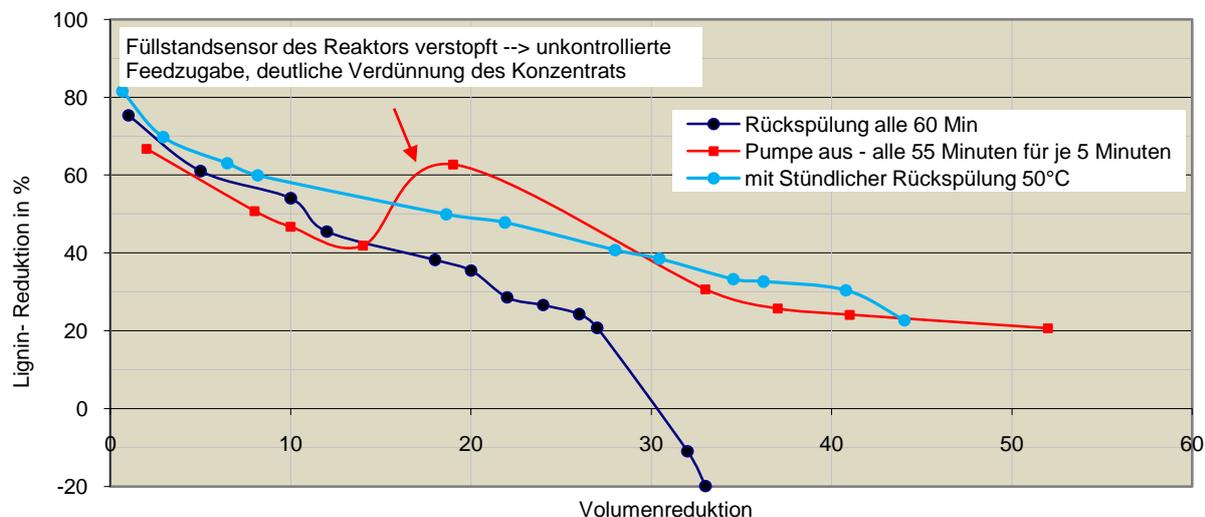


Abbildung 6: Lignin-Reduktion in Abhängigkeit der Volumenreduktion in einem 1-stufigen Aufreinigungsprozess mit keramischer UF-Membranen (20kD) unter Variation der Prozesstemperatur sowie des Rückspülintervalls; TMP, 2bar; ü, 4m/s.

Hier konnte selbst bei einer Volumenreduktion von 40 noch eine Lignin-Reduktion von 30 % erreicht werden.

Zu Filtrationsbeginn war der CSB-Rückhalt im Permeat bezogen auf die Feedkonzentration bei allen Versuchen > 39 %. Bis zu einer Volumenreduktion von 10 fiel der CSB-Rückhalt in allen drei Langzeitversuchen auf ca. 30 % (Abb.7).

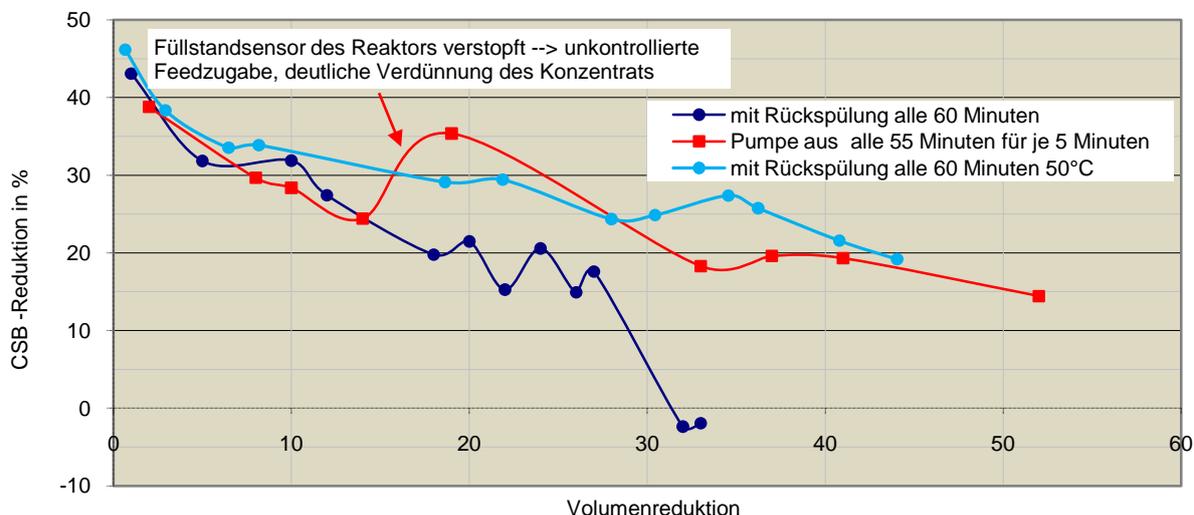


Abbildung 7: CSB-Reduktion in Abhängigkeit der Volumenreduktion in einem 1-stufigen Aufreinigungsprozess mit keramischer UF-Membranen (20kD) und unter Variation der Prozesstemperatur sowie des Rückspülintervalls; TMP, 2bar; ü, 4m/s.

Im Vergleich der Langzeitprozesse mit Rückspülung aber unterschiedlichen Prozesstemperaturen, bzw. mit periodischer Abschaltung der Anlage liegen die jeweiligen Rückhalte für Lignin und CSB insgesamt bei dem Versuch mit stündlicher Rückspülung und 50°C Prozesstemperatur leicht höher. Dies lässt die Aussage zu, dass die Ausbildung einer geschlossenen Deckschicht auf der Membranoberfläche bei niedrigeren Temperaturen einen begünstigenden Einfluss auf die Abtrenneffizienz der Membranen hat.

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Tabelle 2: Zusammenstellung der Analyseergebnisse für 1-stufige Membranverfahren mit keramischen Membranen in automatisierter Membrananlage zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers unter Variation der Rückspülintervalle

Membran		Feed	Feedvolumen [l]	Permeatvolumen [l]	Volumenreduktionsfaktor	pH Feed	TMP [bar]	Permeabilität [l/m ² *h*bar]		v Retentat [m/s]	Re-Zahl	Rückhalterate CSB [%]	Rückhalterate Lignin [%]	Rückhalterate TS [%]
Cut-off	Design							t=0,0 h	t = 59,6h ¹ 126,43h ² 196,9h ³ 287,8h ⁴					
1-stufiger Membranprozess														
MF / 0,1 µm*	Monokanal	Bleichereiabwasser	359	344	23	10,8	2	257	135 ¹	5,8	132383	19,2	28,6	6,95
UF / 20 KD**	7- Kanal	Bleichereiabwasser	360	352	44	9,68	2	88,1	8,2 ²	4,0	43808	28,4	45,0	23,0
UF / 20 KD***	7- Kanal	Bleichereiabwasser	343	335	52	10,6	2	85	18,5 ³	4,0	51056	24,2	40,0	16,9
UF / 20 KD****	7- Kanal	Bleichereiabwasser	269	261	33	11,1	2	161	3,8 ⁴	4,0	51056	20,3	34,4	23,1

* 60°C ohne Rückspülung

** 50°C mit stündlicher Rückspülung

*** 60°C mit stündlicher Abschaltung der Filtrationsanlage für 5 Minuten

**** 60°C mit stündlicher Rückspülung

2.7.2 Untersuchungen zum Einsatz einer Bor-dotierten Diamantelektrode

In der Literatur wird der Einsatz einer Diamantelektrode sowohl zur Beseitigung von Membranbiofouling als auch zur Reduzierung von biologisch schwer abbaubaren Substanzen im Abwasser als ein neues und innovatives Verfahren zur Erzeugung von Oxidationsmitteln direkt aus Wasser beschrieben [Schmidt 2009, Linke-Wienemann 2004]. Der Kern dieses Verfahrens sind Bor-dotierte Diamantelektroden. An diesen Elektroden wird die anodische Sauerstoffentwicklung gehemmt und tritt erst ab einem Potential von 2 Volt auf. Diese Eigenschaft soll die Bildung von Oxidationsmitteln wie Hydroxylradikalen, Ozon und Wasserstoffperoxid bewirken. Über Kontaktierungselektroden wird Strom in den Reaktorraum eingebracht. Die elektrisch leitfähigen Diamantelektroden liegen zwischen den Kontaktierungselektroden und produzieren an ihrer Oberfläche Oxidationsmittel. In Abhängigkeit von Prozessparametern wie Leitfähigkeit, Verschmutzungsgrad, Reaktorgröße, Versorgungsspannung werden zwei oder mehr Diamantelektrodenmodule zur Problemlösung benötigt.

Im Rahmen der zweiten Projektphase wurde daher die Eignung der Diamantelektrode für die Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs im Bleichereiabwasser aus der Papier- und Zellstoffindustrie sowie zur Reinigung der verblockten keramischen Membranen untersucht.

2.7.2.1 Untersuchung zum Einsatz von Diamantelektroden zur Reduzierung von organischen Bestandteilen im Bleichereiabwasser

Im Single-Pass-Modus wurden 15 Liter des Abwassers mit einem anfänglichen CSB-Gehalt von 10.000 mg/ml durch die Diamantelektrode geleitet (Abb.8).



Abbildung 8: Versuchsaufbau zum Einsatz von Diamantelektrode zur Reduzierung von organischen Bestandteilen im Bleichereiabwasser im Single-Pass-Modus

Der Volumenstrom wurde auf 300 ml/min eingestellt und die Stromstärke auf 2,0 A, woraus sich ein Spannungsabfall von 42 V ergab. Der Versuch wurde bei 60°C durchgeführt und das gesammelte Abwasser nach Passage der Elektrode auf den CSB-Gehalt hin untersucht. Die Laufzeit betrug 50 Minuten, in welchen ein spezifischer Leistungseintrag von 4,7 kWh/m³ erreicht wurde. Bei der hier beschriebenen Versuchskonfiguration konnte allerdings keine Reduzierung von CSB erzielt werden.

Zur Erhöhung der spezifischen Leistungseintrages wurde in einem weiteren Versuch (Abb. 9) 5 Liter des gleichen Abwassers während 5 Stunden bei 60°C mit 300 ml/min durch die Diamantelektrode zirkuliert. Die Stromstärke wurde wieder auf 2 A eingestellt, woraus sich

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

mit der resultierenden Spannung von 42 V ein spezifischer Leistungseintrag von 84 kWh/m^3 ergab. Durch diese Behandlung konnte lediglich eine Reduzierung des CSB im Abwasser um 19 % erzielt werden.

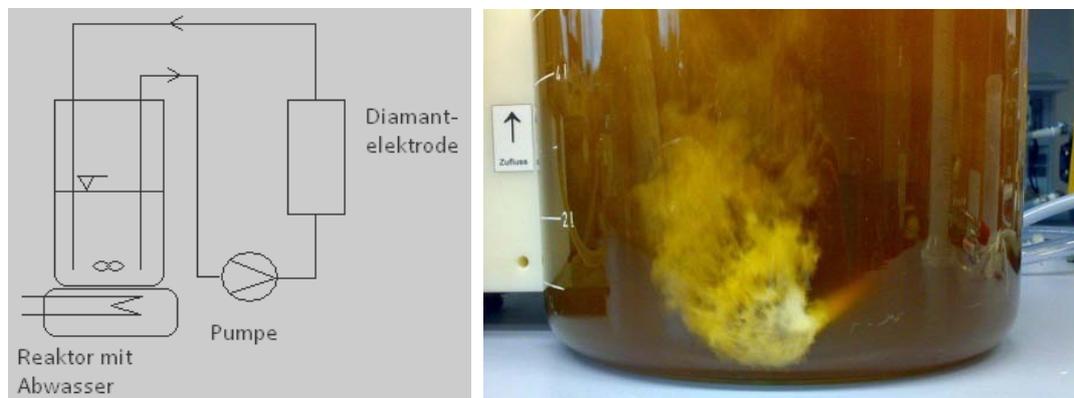


Abbildung 9: Versuchsschema zum Einsatz einer Diamantelektrode zur Reduzierung von organischen Bestandteilen im Bleichereiabwasser im Recycle-Modus

2.7.2.2 Untersuchungen zur Eignung der Diamantelektrode für die Reinigung von keramischen Membranen

Die zu reinigenden Membranen waren zuvor zur Aufreinigung von Bleichereiabwasser im Einsatz und wurden zum Vergleich mit und ohne Diamantelektrode gereinigt. Dazu wurden 2 Liter der Reinigungslösung, bestehend aus 1 % NaOH, 0,5 Stunden bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durch die Diamantelektrode zirkuliert (Abb. 10), bevor die Lösung dann für weitere 0,5 Stunden entgegen der Filtrationsrichtung bei 1 bar durch die Membranen geleitet wurde. Die Reinigungslösung zirkulierte während der gesamten Reinigung parallel durch die Diamantelektrode. Im Vergleich mit der Reinigung ohne Diamantelektrode, konnte keine eindeutig erfassbare Verbesserung der Permeabilität der Membranen erreicht werden.

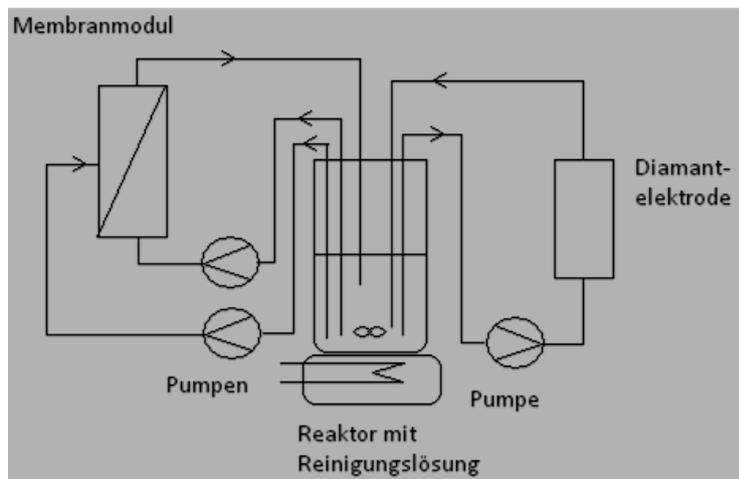


Abbildung 10: Versuchsschema für die Reinigung von keramischen Membranen mit Diamantelektrode

Da die von der Diamantelektrode erzeugten Oxidantien eine relativ kurze Halbwertszeit besitzen und ein Zerfall der Oxidantien vor dem Erreichen der verblockten Membranen ausgeschlossen werden sollte, wurde ein weiterer Versuch durchgeführt. Bei diesem wurde die verblockte Membran direkt in der Reinigungslösung platziert und durch Anlegen eines Unterdruckes die Lösung entgegen der Filtrationsrichtung durch die Membranen geleitet. Auch mit dieser Anordnung (Abb. 11) konnte im Vergleich mit der Reinigung ohne Diamantelektrode keine messbare Verbesserung der Permeabilität oder Verkürzung der Reinigungsdauer erreicht werden.

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

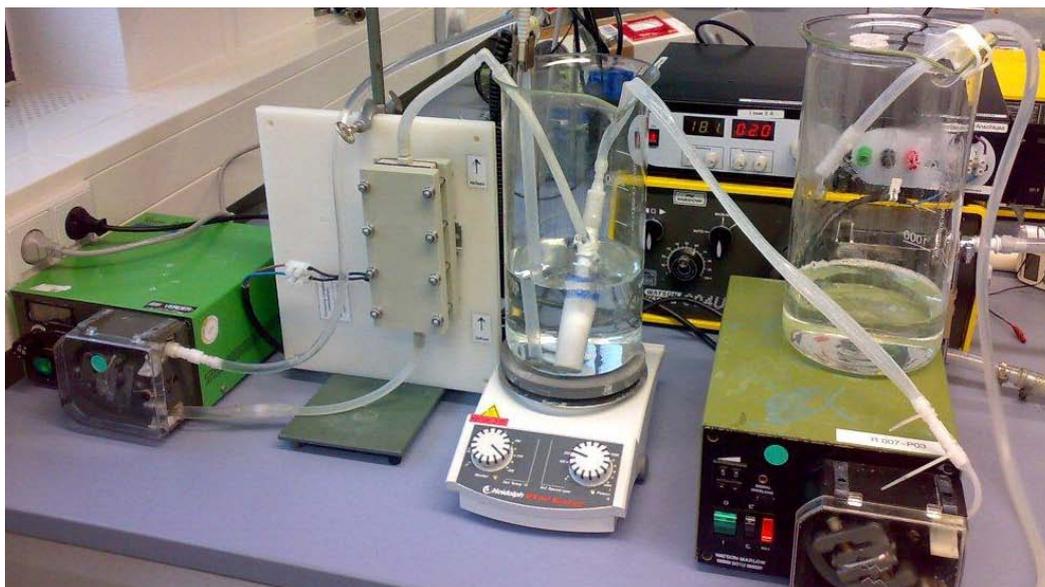


Abbildung 11: Versuchsaufbau für die Reinigung von getauchten keramischen Membranen mit Diamantelektrode

2.7.3 Umsetzung-Planungen für Pilotanlage

Vor der Anwendung eines Membranprozesses zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers sind Untersuchungen hinsichtlich potentieller Fouling- bzw. Scaling-Effekte unumgänglich. Es ist sicherlich kostengünstiger, halbtechnische Untersuchungen bei einer neuartigen industriellen Anwendung dieser Trenntechnik zur Abklärung von potentiellen Problemen (z. B. Scaling oder Fouling), vor dem Entscheid zum Bau einer Anlage durchzuführen.

Daher wurde parallel zu weiteren Optimierungsversuchen zu ein- und mehrstufigen Membranverfahren und auf Basis der an der FH Gießen-Friedberg erzielten Ergebnisse eine Pilotanlage zur Durchführung der Vorortversuche bei Sappi Eching GmbH in Betrieb genommen.

Fa. OSMO Membrane Systems GmbH wurde von Sappi Eching GmbH zur Durchführung der Vorortversuche beauftragt. Die Begleitung der Vorortversuche wurde von Sappi Eching GmbH übernommen.

2.7.3.1 Hauptziele der Pilotierungsversuche

Bei der von OSMO Membrane Systems durchgeführten Pilotierung wurden folgende Hauptziele verfolgt:

- Die Qualifizierung zur Tauglichkeit der keramischen Ultrafiltration für die Aufbereitung von Bleichereiabwasser
- Verifizierung der Laborergebnisse der FH Gießen-Friedberg im Dauerbetrieb vor Ort
- Das Erreichen einer möglichst hohen Aufkonzentrierung des Abwasser
- Ein möglichst hoher CSB-Rückhalt
- Festlegung der spezifische Betriebsparameter der eingesetzten Technik
- Langzeiterfahrungen in Bezug auf die Beständigkeit und Standzeit der eingesetzten keramischen Membranen
- Die Qualifizierung der Reinigungsstrategie für die Membranen

2.7.3.2 Pilotanlage Type: „OSMO Olivia 2.0“

Die OSMO Pilotanlage (Abb.12) ist ausgelegt, unterschiedliche Membranverfahren im technischen Maßstab zu untersuchen. Es können Versuche im Bereich der Mikro- und

Ultrafiltration bei Temperaturen bis zu 80°C (Keramikmodul- Membranfläche ca. 2,5 – 3,0 m² je Modul) durchgeführt werden. Die Anlage ist mit einer programmierbaren Steuerung ausgestattet. Die Messdaten werden mittels der Visualisierung aufgezeichnet und können mit üblichen Office-Programmen ausgewertet werden.

2.7.3.3 Durchführung der Pilotierungsversuche

Zur Durchführung der Pilotierungsversuche kam die oben beschriebene Filtrationsanlage über einen Zeitraum von 8 Monaten (Mai bis Dezember 2010) bei Sappi Ehingen GmbH zum Einsatz (Abb. 13). Die Anlage wurde mit keramischen UF-Membranen (10-15kD) bestückt. Dabei wurde die Anlage während 15 unterschiedlicher Pilotierungsphasen mit insgesamt ca. 2.000 Betriebsstunden betrieben.

Folgende Einflussfaktoren auf die Filtrationsleistung der UF-Membranen wurden während der Pilotierungsphase in einem 1-stufigen Membranverfahren untersucht.

- Betrieb mit unterschiedlicher Gesamtausbeute (50-96 %)
- Variation der Prozesstemperatur (50-60°C)
- Rückspülung (mit/ohne)
- Einsatz von Vorfilter (mit/ohne)
- Einfluss der Konzentrationsvariation des Dispergiermittels

2.7.3.4 Zusammenfassung von Ergebnissen der Pilotierungsphase

In den Pilotphasen 1 bis 5 wurde der Einfluss der Variation von Prozesstemperatur, Zusatz von Dispergiermittel sowie des dabei erzielten Konzentrierungsfaktors des Retentates auf die Filtrationsleistung der UF-Membranen untersucht.

Dabei wurde festgestellt, dass der Permeatfluss der Membranen bei einer Prozesstemperatur von 60°C wesentlich niedriger ist als bei 50°C. Auch nach dem Zudosieren des Dispergiermittels wurde ein Abfall des Permeatflusses verzeichnet, jedoch war der Einfluss deutlich geringer als angenommen.

In den Pilotphasen 6, 7 bzw. 12 wurden die erzielten Leistungen der Anlage mit bzw. ohne Vorfilter verglichen. Die bei der Pilotphase 7 durchgeführten Analysen der Permeat- bzw. Konzentratproben, die in unterschiedlichen Abständen entnommen wurden, zeigten eine erzielte CSB-Reduktion im Permeat von 37 %-45 %.

In der Pilotphase 12 (Abb. 14) vom 26.08.2010 bis zum 01.09.2010 sank die Leistung der Anlage ohne Vorfilter von 250 l/h rasch auf 150 l/h und weiter bis auf 100 l/h ab. Am Ende dieser Pilotierungsphase wurde zusätzlich die Rückspülung aktiviert, jedoch ohne großen Erfolg. Anhand eines Vergleiches wurde deutlich, dass die UF-Anlage mit oder ohne Vorfilter betrieben werden kann, allerdings ist die Permeatleistung mit Vorfilter etwa 50 % höher als ohne Vorfilter.

Abbildung 15 zeigt die Filtrationsleistung der keramischen UF-Membranen während der Pilotphasen 13 bis 15 in Abhängigkeit von Versuchsdauer (30 Tage), Rückspülung und Prozesstemperatur (55, 60°C). Zunächst wurde die Anlage bei 55°C mit Rückspülung betrieben, danach bei gleicher Temperatur ohne Rückspülung. Beim Vergleich der beiden Verlaufskurven ist zu sehen, dass die Anlage trotz Rückspülung schneller auf einen Fluss von 50 l/h einbricht, als ohne Rückspülung.

Während der Pilotphase 15 wurde die Temperatur auf 60 °C erhöht. Im Vergleich zur vorherigen Phase ist ein deutlich schnelleres Absinken der Permeatleistung zu sehen, welches sich bei weiterem Betrieb etwas verlangsamt. Das schnelle Absinken der Permeatleistung zeigt, dass hier eine Belegung der Membranen durch eine derzeit nicht bekannte Komponente stattfindet, welche den Filtrationsfluss vermindert.

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine



Abbildung 12: Pilotanlage Olivia 2.0 der Fa. OSMO Membrane Systems GmbH



Abbildung 13: Installation und Inbetriebnahme von Pilotanlage Olivia 2.0 der Fa. OSMO Membrane Systems GmbH bei Sappi Ehingen GmbH

2.7.3.5 Bewertung der Pilotierungsversuche

2.7.3.5.1 Flussleistungen bei Variation der relevanten Parameter

Insgesamt konnte während der 15 durchgeführten Pilotierungsphasen und im Dauerbetrieb der Pilotanlage beobachtet werden, dass die erzielten Flussleistungen je nach untersuchten Prozessparametern und Feedeigenschaften stark variieren. Wie bei den Untersuchungen, die an der FH-Gießen Friedberg durchgeführt wurden, konnte auch hier eine direkte Abhängigkeit der Filtrationsleistung von der eingestellten Prozesstemperatur, der Feststoffbelastung im Feed sowie der Ausbeute festgestellt werden. Weiterhin scheint die entsprechende Jahreszeit aufgrund der Holzzusammensetzung eine wesentliche Rolle zu spielen (Thema: Einschlag und Lagerung von Holz). Hier spielen mit hoher Wahrscheinlichkeit die entsprechenden Harzkonzentrationen eine entscheidende Rolle.

Prinzipiell bleibt festzuhalten, dass die Anlagen nach jeder Betriebsphase mit moderatem Reinigungsaufwand wieder in den ursprünglichen Zustand zurück gebracht werden konnten.

2.7.3.5.2 Effizienz der Reinigungsstrategien

Bei der Reinigung bzw. der Reaktivierung der Membranen wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. So konnten die eingesetzten Versuchsmembranen jederzeit nach einer kurzen alkalischen Reinigung reaktiviert werden. Es wurden weitere Reinigungsschritte durchgeführt, z.B. mit NaOH, mit verschiedenen Säuren, mit Aktivchlor und Wasserstoffperoxid. Die besten Ergebnisse wurden mit einer etwa 0,5 % igen Lösung OS-S-84 M und einer geringen Menge an NaOH zur pH-Anhebung erzielt.

**Abschlussbericht zum Projekt:
 Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine**

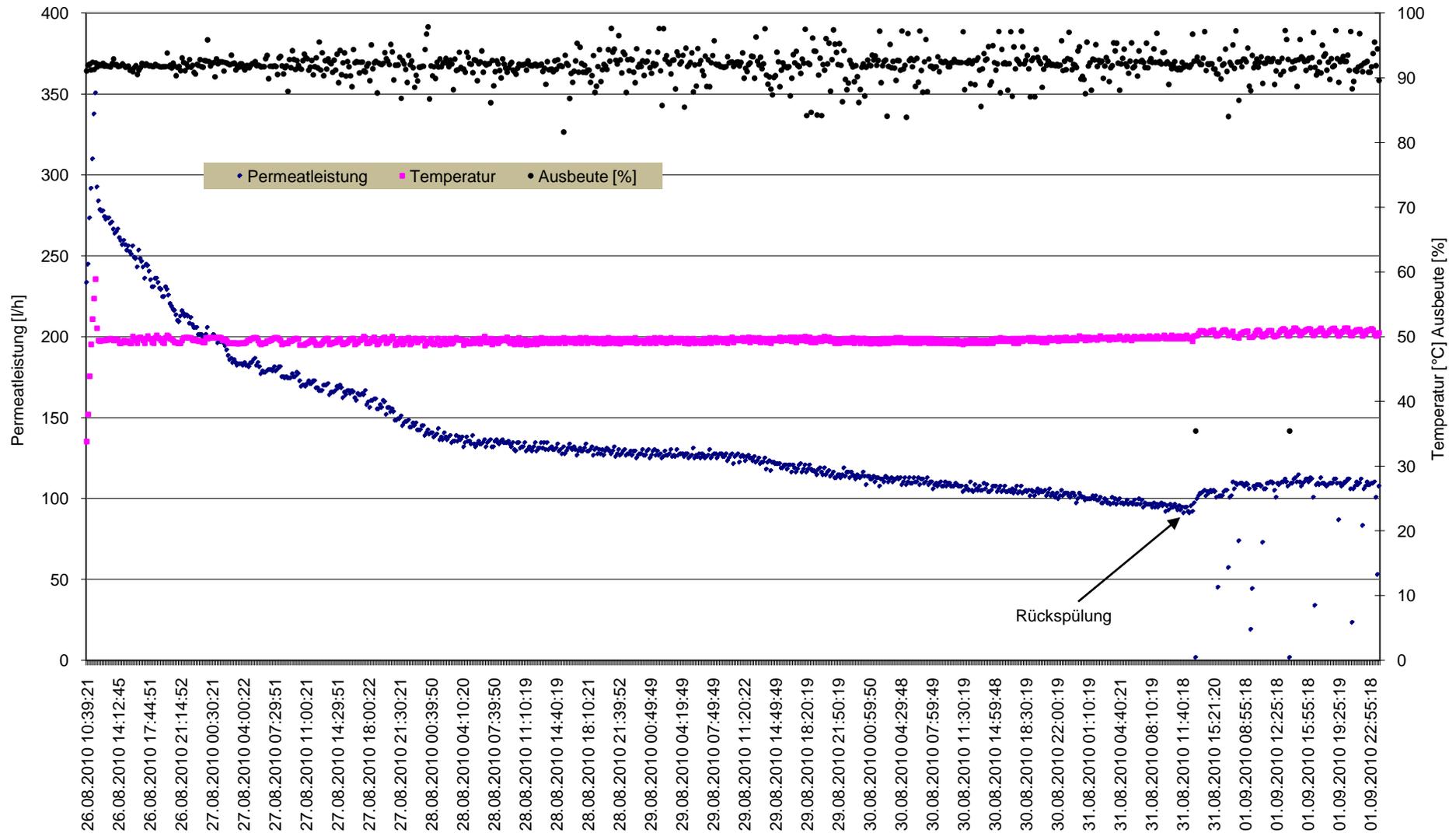


Abbildung 14: Filtrationsleistung einer keramischen UF-Membranen (10-15kD) über die Betriebszeit in der Pilotanlage (Pilotphase: 12); Prozesstemperatur, 50°C; mit RF50 µm; ohne Vorfilter

**Abschlussbericht zum Projekt:
 Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine**

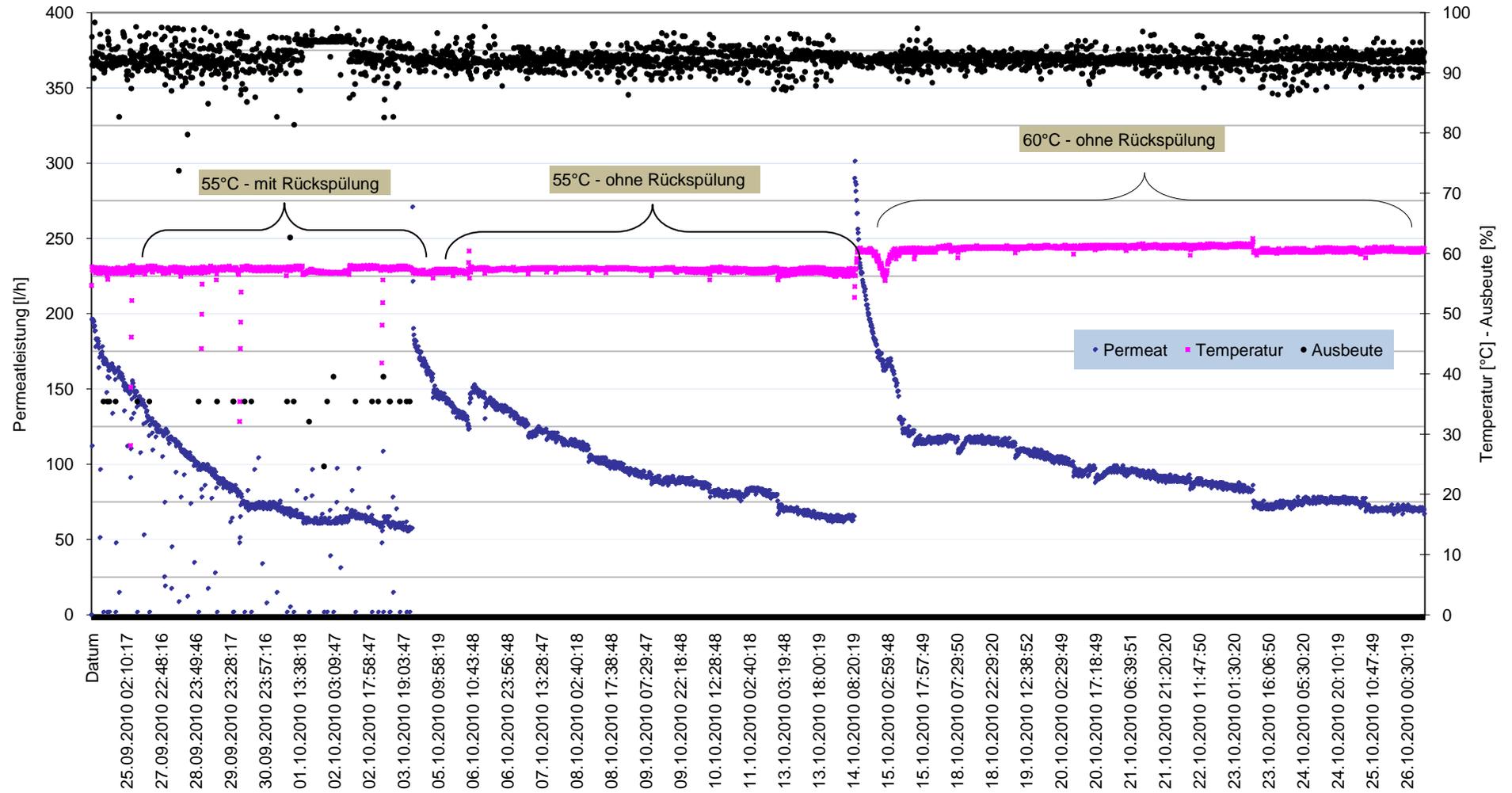


Abbildung 15: Filtrationsleistung einer keramischen UF-Membrane (10-15kD) über die Betriebszeit in der Pilotanlage (Pilotphase: 13 bis 15) in Abhängigkeit von Prozesstemperatur sowie Rückspülung (mit/ohne)

2.8 AP 8: Aufreinigungsversuche mit neuentwickelten UF- und NF-Membranen

Die im Rahmen der ersten Projektphase in manuell betriebenen Membrananlagen untersuchten Prozesskonfigurationen haben gezeigt, dass beim Einsatz eines 2-stufigen Membranprozesses mit UF-Membranen als erster Stufe und nachgeschalteter NF-Membranen, im Vergleich zu den Versuchen ohne NF-Stufe, eine bessere Trenneffizienz erreicht werden kann, zugleich wurden jedoch dadurch wesentlich schlechtere Ergebnisse hinsichtlich der Durchsatzleistung erzielt. Die NF-Membranen zeigen hier jene Nachteile (Fouling, Scaling) auf, die den Membranverfahren ganz allgemein eigen sind, die aber bei der Aufreinigung von Bleichereiabwasser mittels NF-Prozessen sehr ausgeprägt ausfallen. Von ebenso großer Bedeutung sind die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für den Einsatz der NF-Membranen im Vergleich zur MF- bzw. UF-Membranen.

Daher wurde in Absprache mit den Projektpartnern beschlossen, den Schwerpunkt der weiterführenden Untersuchungen auf 2-stufige Prozesse mit MF- und UF-Membranen zu legen. Erste Untersuchungen mit diesen Membranen haben gezeigt, dass hierbei gute Ergebnisse im Bezug auf die Trenneffizienz und Filtrationsleistung sowohl in einem 1-stufigen als auch 2-stufigen Membranprozess erreicht werden können.

2.8.1 Langzeitversuche in einem 2-stufigen Membranprozess (MF→UF) in automatisierter Versuchsanlage

Bei diesen Untersuchungen wurden mehrere 2-stufige Membranprozesse in einer vollautomatisierten Anlage (Abb. 16) erprobt, bei denen das Permeat der vorgeschalteten MF-Stufe (0,1µm) jeweils als Feed für die nachgeschaltete UF-Stufe (20kD) eingesetzt wurde. Der Schwerpunkt der hier durchgeführten Laborversuche mit Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen war die Untersuchung zur Festlegung der Effizienz der periodischen Rückspülung für die Stabilisierung bzw. Verbesserung der Membranpermeabilität. Das Hauptziel des Einsatzes einer automatisierten Versuchsanlage ist, die relevanten Prozessparameter, deren Variation und Optimierung zur Abtrennung von Rest-CSB in Langzeitversuchen zu untersuchen. Dabei sollen unter annähernd realen Bedingungen, wie sie später in der zu installierenden Pilotanlage bei Sappi Ehingen GmbH vorzufinden sind, die Aufbereitungsversuche simuliert werden. Ferner sollte untersucht werden, ob und in wieweit die Rückspülung einen Einfluss auf die Qualität des Permeates haben wird. In diesem Zusammenhang wurden folgende Versuche geplant:

- Langzeitversuche in einem 2-stufigen Membranprozess: MF-Stufe gefolgt von UF-Stufe, ohne Rückspülung (Referenzversuch),
- Langzeitversuche in einem 2-stufigen Membranprozess: MF-Stufe gefolgt von UF-Stufe, mit Rückspülung, Rückspülintervall alle 60 min,
- Langzeitversuche in einem 2-stufigen Membranprozess: MF-Stufe gefolgt von UF-Stufe, mit Rückspülung, Rückspülintervall alle 120 min.

2.8.1.1 Langzeitversuche in einem 2-stufigen Membranprozess: MF-Stufe gefolgt von UF-Stufe, ohne Rückspülung (Referenzversuch),

2.8.1.1.1 1. Membranstufe: MF, Cut-Off: 0,1 µm, Membrandesign: Monokanal

Prozessparameter:

- TMP: 2bar
- Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s
- Temperatur: 60°C
- Versuchsdauer: 80 Stunden

Feedparameter:

- Feed: Bleichereiabwasser, vorgereinigt mit Kerzenfilter= 1µm
- CSB-Gehalt: 11600 mg/l
- Feedvorlage: 320 Liter

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Rückspülung:

- ohne

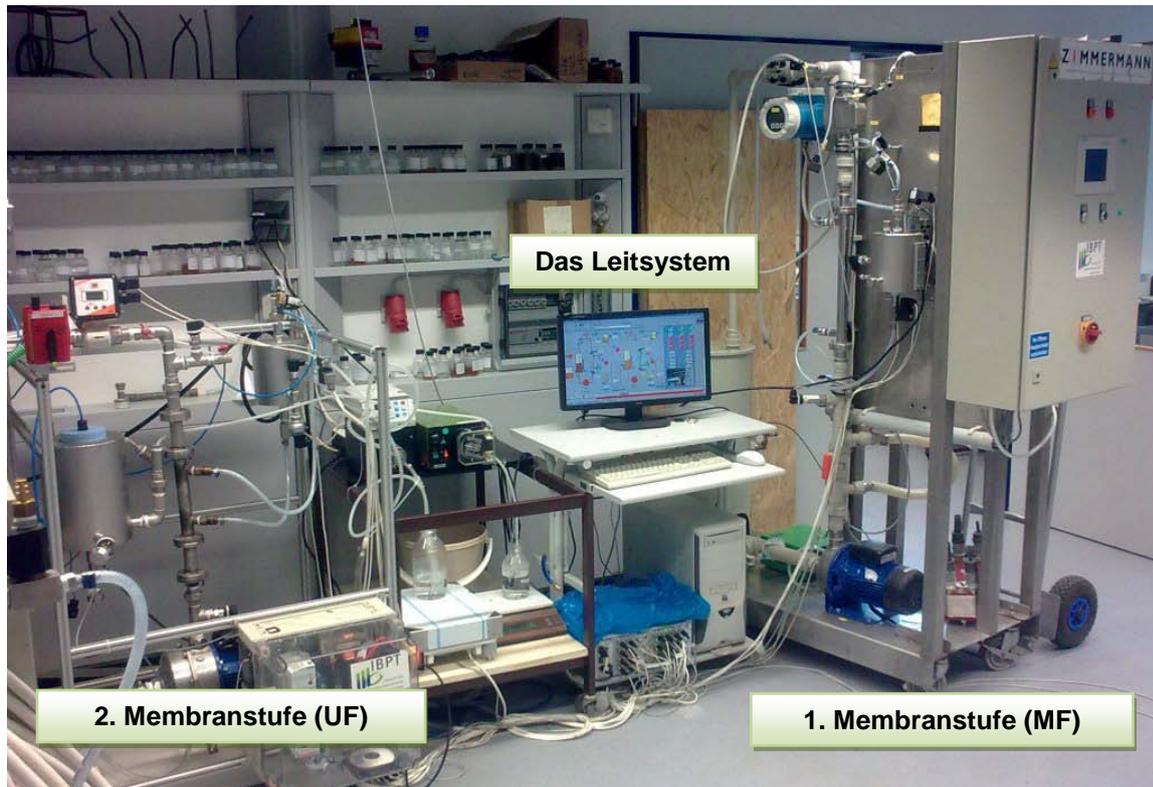


Abbildung 16: Schematische Darstellung und Versuchsaufbau eines 2-stufigen Membranverfahrens (MF/UF) zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers mit keramischen Membranen in einer automatisierten Membrananlage

Abbildung 17 zeigt den Filtrationsverlauf der ersten Stufe (MF) über eine Versuchsdauer von 80 Stunden. Dabei sank der Permatflux innerhalb der ersten 20 Stunden von 380 l/h.m² auf 160 l/h.m².

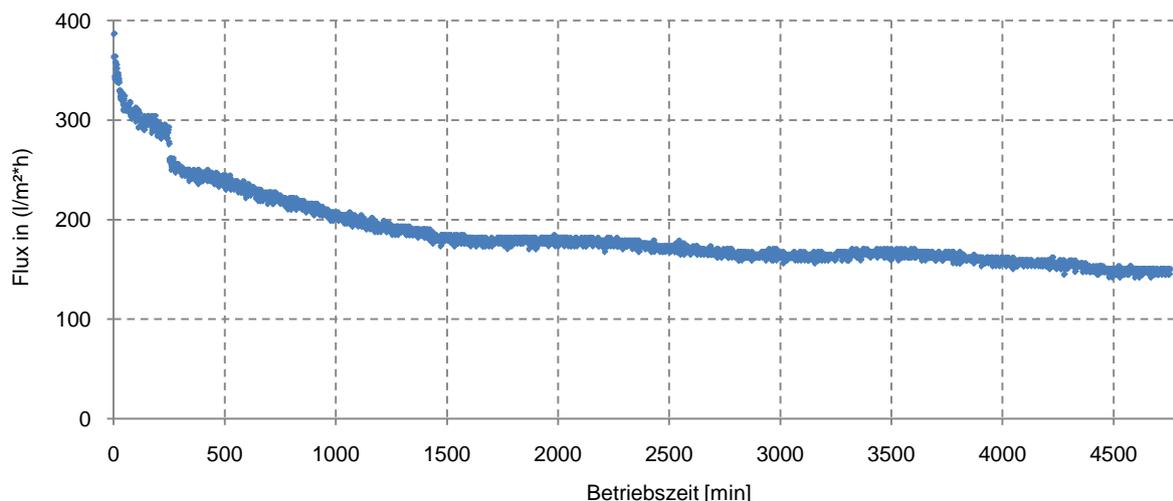


Abbildung 17: Filtrationsverlauf einer 0,1µm keramischen MF Membranen als 1. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; ohne Rückspülung; Feed: Bleichereiabwassers; Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s, TMP: 2bar; Temperatur: 60°C; 1 µm Vorfilter

Der Vergleich dieses Ergebnisses mit dem der manuell betriebenen Membrananlage (Abb. 16 Zwischenbericht) zeigt, welchen enormen Einfluss die Erhöhung der mittleren

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Überströmungsgeschwindigkeit (\bar{u}) (von 0,36 auf 5,6 m/s) auf den Permeatfluss der eingesetzten MF-Membranen hat. Vor allem kann dadurch die anfängliche und zeitlich abhängige Verblockung der Membranen wesentlich besser kontrolliert bzw. beeinflusst werden. Bei diesem Versuch konnte eine CSB-Reduktion um 27 % und Lignin-Reduktion um 43 % erreicht werden.

2.8.1.1.2 2. Membranstufe: UF, Cut-Off: 20 kD, Membrandesign: 7-Kanal

Prozessparameter:

- TMP: 2bar
- Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s
- Temperatur: 60°C
- Versuchsdauer: 144 Stunden

Feedparameter:

- Feed: Permeat der MF-Stufe
- CSB-Gehalt: 8.441 mg/l
- Feedvorlage: 300 Liter

Rückspülung:

- Ohne

Der Permeatfluss der zweiten Membranstufe (UF) ist über eine Betriebsdauer von 143 Stunden in Abbildung 18 dargestellt. Hierbei sank der Permeatfluss nach 33 Betriebsstunden von 520 l/h.m² auf 60 l/h.m². Dieser hat sich im Laufe des Versuchs auf 50 l/h.m² stabilisiert. Bei einem Vergleich mit dem erzielten Permeatfluss in einem 1-stufigen UF-Prozess wird hier deutlich, welcher Einfluss das Vorschalten einer MF-Stufe auf den Permeatfluss der UF-Stufe hat. Wie aus der Abbildung 3 ersichtlich wurde bei der 1-stufigen UF-Stufe mit stündlicher Rückspülung über eine Versuchsdauer von 150 Stunden eine durchschnittlich Permeatflussrate von 25 l/h.m² erzielt. Bei diesem Versuch und durch das Vorschalten der MF-Stufe, selbst ohne Rückspülung, konnte die Permeatflussrate im gleichen Zeitraum mit 50 l/h.m² verdoppelt werden. Die Analytikergebnisse zeigen eine weitere Reduktion des CSB-Gehalts im Permeat der UF-Stufe um 11 % sowie eine Ligninreduktion um 31 % (Tab. 3).

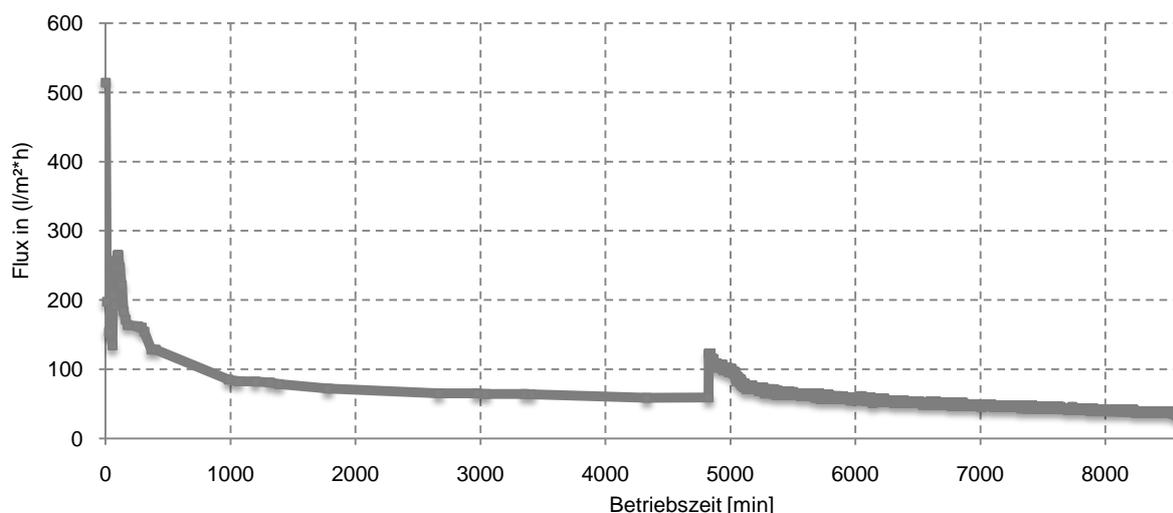


Abbildung 18: Filtrationsverlauf einer 20 kD keramischen UF Membrane als 2. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; ohne Rückspülung; Feed: Mikrofiltrat der 1. Stufe; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C

2.8.1.1.3 Beurteilung des Gesamtprozesses; MF→UF ohne Rückspülung

Bei der untersuchten Prozesskonfiguration ohne den Einsatz der Rückspülung konnte eine Gesamtreduktion von CSB um 40 % und der Ligninkonzentration um 70 % bezogen auf die jeweiligen Konzentrationen im Feed (Bleichereiabwasser) erzielt werden. Die Filtrationsanlage wurde insgesamt (beide Stufen zusammen) über 223 Betriebsstunden betrieben.

Um nun die Effizienz der periodischen Rückspülung auf die Filtrationsleistung der 2-stufigen Prozesskonfiguration untersuchen zu können, wurden folgende Versuche durchgeführt.

2.8.1.2 Langzeitversuche in einem 2-stufigen Membranprozess: MF-Stufe gefolgt von UF-Stufe, mit Rückspülung alle 60 min,

2.8.1.2.1 1. Membranstufe: MF, Cut-Off: 0,1 µm, Membrandesign: Monokanal

Prozessparameter:

- TMP: 2bar
- Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s
- Temperatur: 60°C
- Versuchsdauer: 70 Stunden

Feedparameter:

- Feed: Bleichereiabwasser, vorgereinigt mit Kerzenfilter= 1µm
- CSB-Gehalt: 11.171 mg/l
- Feedvorlage: 340 Liter

Rückspülparameter:

- Rückspülintervall: alle 60 min, für 5 Sek., bei 4,5 bar
- Rückspülmedium: Permeat

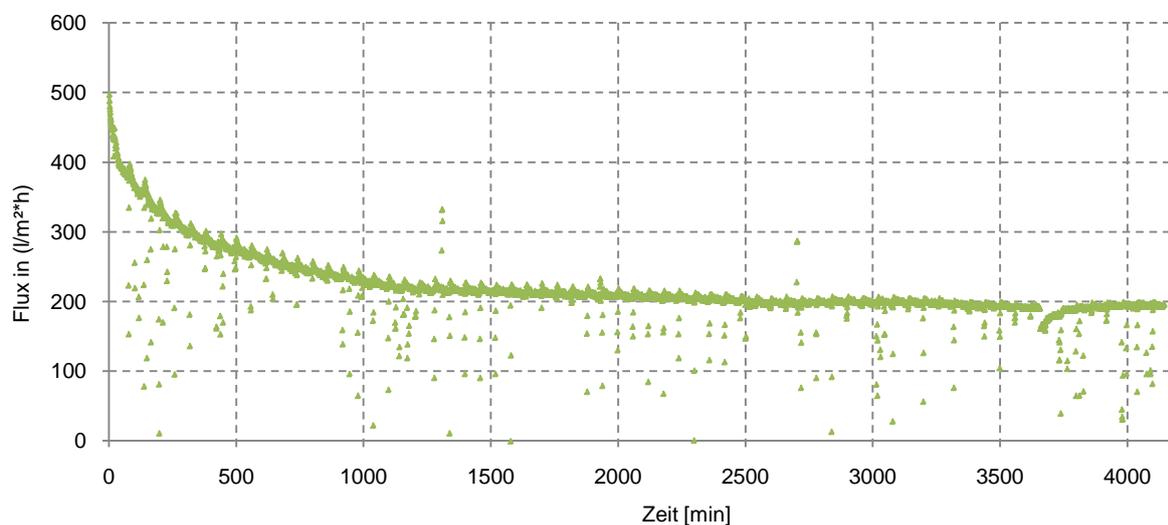


Abbildung 19: Filtrationsverlauf einer 0,1µm keramischen MF Membrane als 1. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; Rückspülung alle 60 min; Feed: Bleichereiabwassers; Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C; 1 µm Vorfilter

Abbildung 19 zeigt den Permeatfluss der ersten Membranstufe (MF) über eine Betriebsdauer von 70 Stunden. Der Permeatfluss sank nach 20 Betriebsstunden von 500 l/h.m² auf 200 l/h.m², und war dann bis Ende des Versuches konstant. Durch die periodische Rückspülung (alle 60 min) konnte im Vergleich zur MF-Stufe ohne Rückspülung (Abb.17) eine Steigerung des Permeatflusses um 25 % (von 150 auf 200 l/h.m²) erzielt werden. Hierbei wurde eine Reduzierung von CSB um 21 % und der Ligninkonzentration um 31 % erreicht (Tab. 3).

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

2.8.1.2.2 2. Membranstufe: UF, Cut-Off: 20 kD, Membrandesign: 7-Kanal

Prozessparameter:

- TMP: 2bar
- Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s
- Temperatur: 60°C
- Versuchsdauer: 184 Stunden

Feedparameter:

- Feed: Permeat der MF-Stufe
- CSB-Gehalt: 8.718 mg/l
- Feedvorlage: 320 Liter

Rückspülparameter:

- Rückspülintervall: alle 60 min, für 5 Sek., bei 4,5 bar
- Rückspülmedium: Permeat

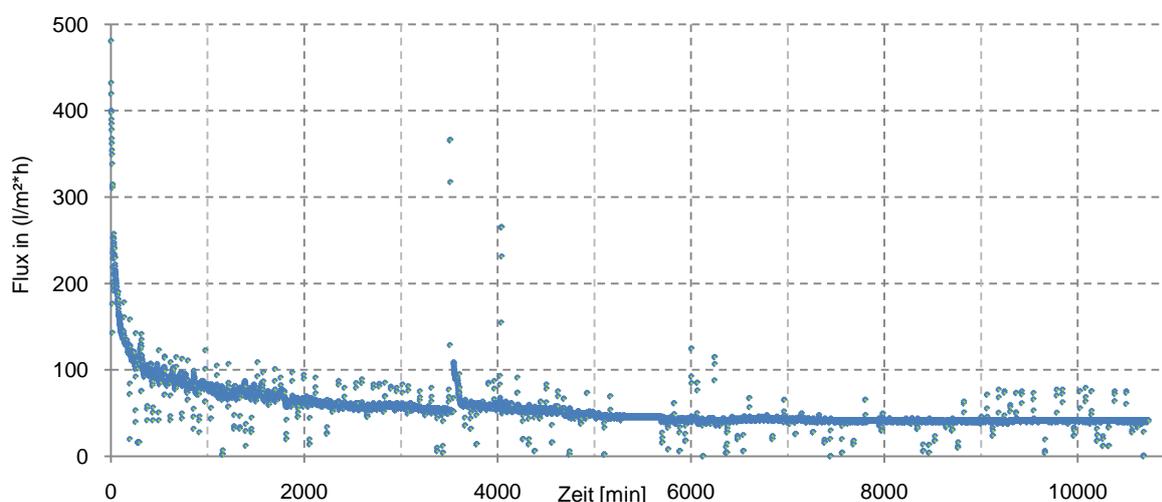


Abbildung 20: Filtrationsverlauf einer 20 kD keramischen UF Membrane als 2. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; mit Rückspülung alle 60 min; Feed: Mikrofiltrat der 1. Stufe; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C

Zieht man den Permeatfluss der nachgeschalteten UF-Stufe unter periodischer Rückspülung in Betracht, so kann keine Verbesserung der durchschnittlichen Permeatflussrate im Vergleich zum Versuch ohne Rückspülung festgestellt werden. Was allerdings eindeutig zu sehen ist, ist eine deutliche Vergrößerung des Zeitfensters um 50 %, bei dem die initiale Verblockung der Membranen bis zu einer Stabilisierung der Permeabilität stattfindet. Die Analyseergebnisse zeigen hier eine weitere Reduzierung des CSB-Gehaltes im UF-Permeat um 14 % und der Ligninkonzentration um 30 % (Tab. 3).

2.8.1.2.3 Beurteilung des Gesamtprozesses; MF→UF mit Rückspülung alle 60 min

Bei der hier untersuchten Prozesskonfiguration mit periodischer Rückspülung (alle 60 min) konnte eine Gesamtreduktion von CSB um 32 % und der Ligninkonzentration um 57 % bezogen auf die jeweiligen Konzentrationen im Feed (Bleichereiabwasser) erzielt werden. Die Filtrationsanlage wurde insgesamt (beide Stufen zusammen) über 260 Betriebsstunden betrieben.

2.8.1.3 Langzeitversuche in einem 2-stufigen Membranprozess: MF-Stufe gefolgt von UF-Stufe, mit Rückspülung alle 120 min.

2.8.1.3.1 1. Membranstufe: MF, Cut-Off: 0,1µm, Membrandesign: Monokanal

Prozessparameter:

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

- TMP: 2bar
- Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s
- Temperatur: 60°C
- Versuchsdauer: 25 Stunden

Feedparameter:

- Feed: Bleichereiabwasser, vorgereinigt mit Kerzenfilter= 1µm
- CSB-Gehalt: 11.600 mg/l
- Feedvorlage: 170 Liter

Rückspülparameter:

- Rückspülintervall: alle 60 min, für 5 Sek., bei 4,5 bar
- Rückspülmedium: Permeat

Der Permeatflux der ersten Membranstufe (MF) ist über eine Betriebsdauer von 24 Stunden in Abbildung 21 dargestellt. Hierbei sank der Permeatflux nach 13 Betriebsstunden von 560 l/h.m² auf 250 l/h.m², der dann über die Versuchsdauer konstant blieb. Im Vergleich zum Versuch ohne Rückspülung (Abb. 17) wurde durch die periodische Rückspülung (alle 120 min) eine Verbesserung der durchschnittlichen Permeatflux um 40 % erzielt.

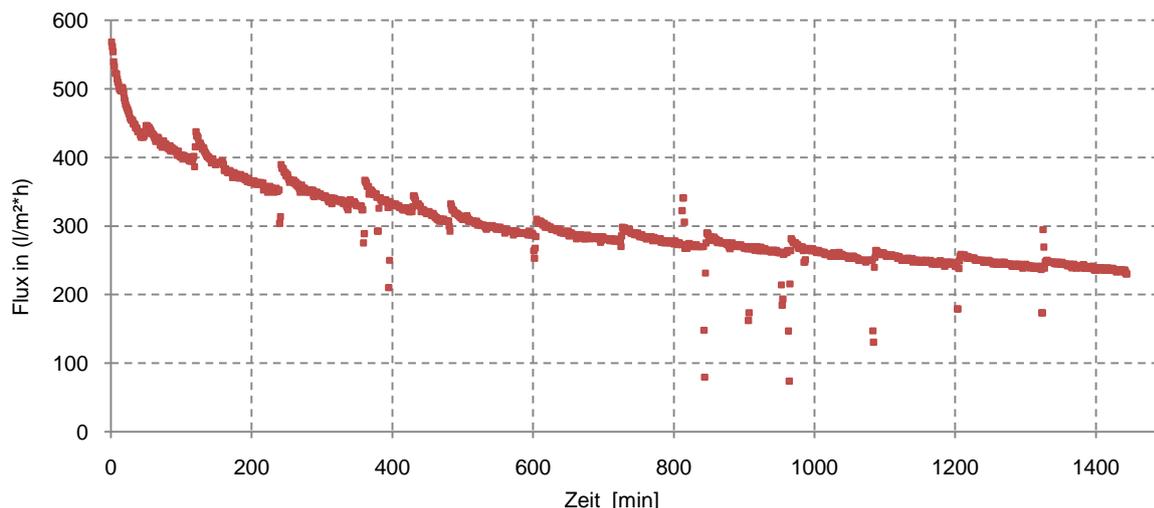


Abbildung 21: Filtrationsverlauf einer 0,1 µm keramischen MF Membrane als 1. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; mit Rückspülung alle 120 min; Feed: Bleichereiabwassers; Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C; 1 µm Vorfilter

Eine Gegenüberstellung mit dem Versuch mit Rückspülung (alle 60 min) zeigt eine Steigerung des Permeatflusses um 20 %. Bei der MF-Stufe wurde insgesamt eine Reduzierung von CSB um 29 % und der Ligninkonzentration um 38 % bezogen auf die Feedkonzentration erreicht (Tab. 3).

2.8.1.3.2 2. Membranstufe: UF, Cut-Off: 20 kD, Membrandesign: 7-Kanal

Prozessparameter:

- TMP: 2bar
- Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s
- Temperatur: 60°C
- Versuchsdauer: 34 Stunden

Feedparameter:

- Feed: Permeat der MF-Stufe
- CSB-Gehalt: 8.150 mg/l
- Feedvorlage: 150 Liter

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Rückspülparameter:

- Rückspülintervall: alle 120 min
- Rückspüldauer: 5 Sek.
- Rückspüldruck: 4,5 bar
- Rückspülmedium: Permeat

In Abbildung 22 ist der Permeatflux der zweiten Membranstufe (UF) über eine Betriebsdauer von 32 Stunden dargestellt. Daraus ergibt sich eine Reduzierung des Permeatfluxes nach 11 Betriebsstunden um 75 % (von 470 l/h.m² auf 100 l/h.m²). Dieser konnte bis Ende des Versuches konstant gehalten werden. Hier zeigt sich eine Steigerung des durchschnittlichen Permeatfluxes um 100 % im Vergleich zu den Versuchen ohne und mit Rückspülung (alle 60 min). Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich, wurde bei der UF-Stufe der CSB um 11 % und die Ligninkonzentration um 38 % weiter reduziert.

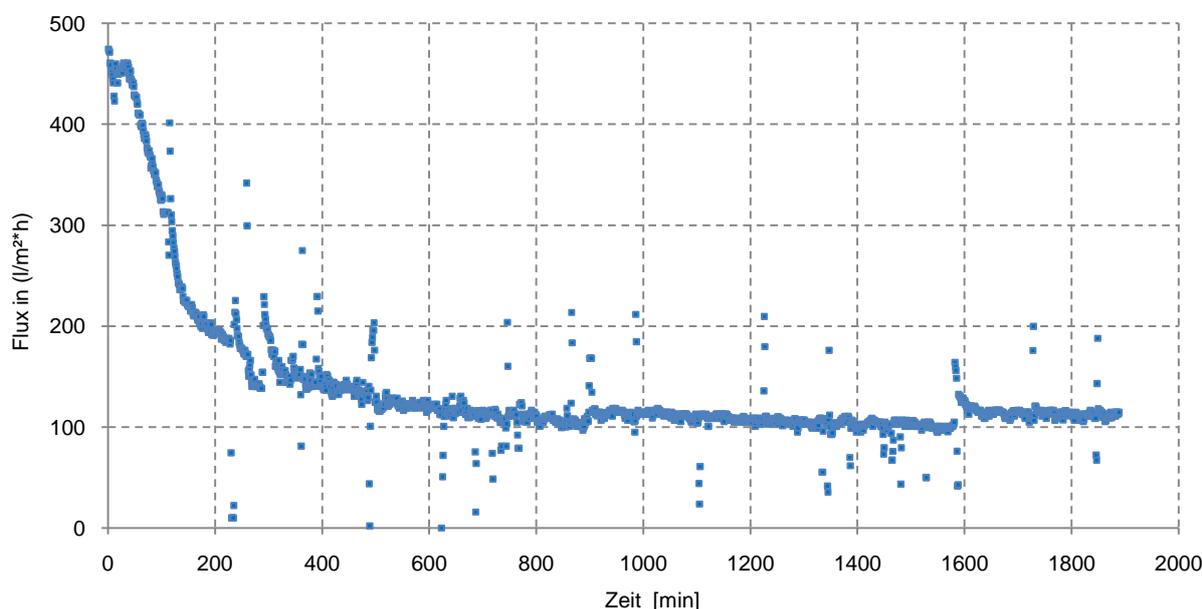


Abbildung 22: Filtrationsverlauf einer 20kD keramischen UF Membrane als 2. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer; mit Rückspülung alle 120 min; Feed: Mikrofiltrat der 1. Stufe; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C

2.8.1.3.3 Beurteilung des Gesamtprozesses; MF→UF mit Rückspülung alle 120 min

Die beim Gesamtprozess erzielten Ergebnisse zeigen eine Gesamtreduktion von CSB um 37 % und der Ligninkonzentration um 61 % bezogen auf die jeweiligen Konzentrationen im Feed (Bleichereiabwasser). Die Filtrationsanlage wurde insgesamt (beide Stufen zusammen) ca. 57 Stunden betrieben.

2.8.1.4 Vergleichende Betrachtung der Langzeituntersuchungen zur Prozesskonfiguration MF→UF mit und ohne Rückspülung

Die 2-stufige Membrananlage wurde während der Langzeituntersuchungen insgesamt 550 Stunden betrieben. Es wurden insgesamt 830 Liter Bleichereiabwasser in der ersten Stufe (MF) und 770 Liter mikrofiltriertes Abwasser in der zweiten Stufe (UF) aufgereinigt. Dabei wurden folgende Einflussfaktoren untersucht:

- Einfluss der Rückspülung auf die Filtrationsleistung
- Einfluss der Volumenreduktion auf die Rückhalteleistung
- Einfluss der Rückspülung auf die Rückhalteraten

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

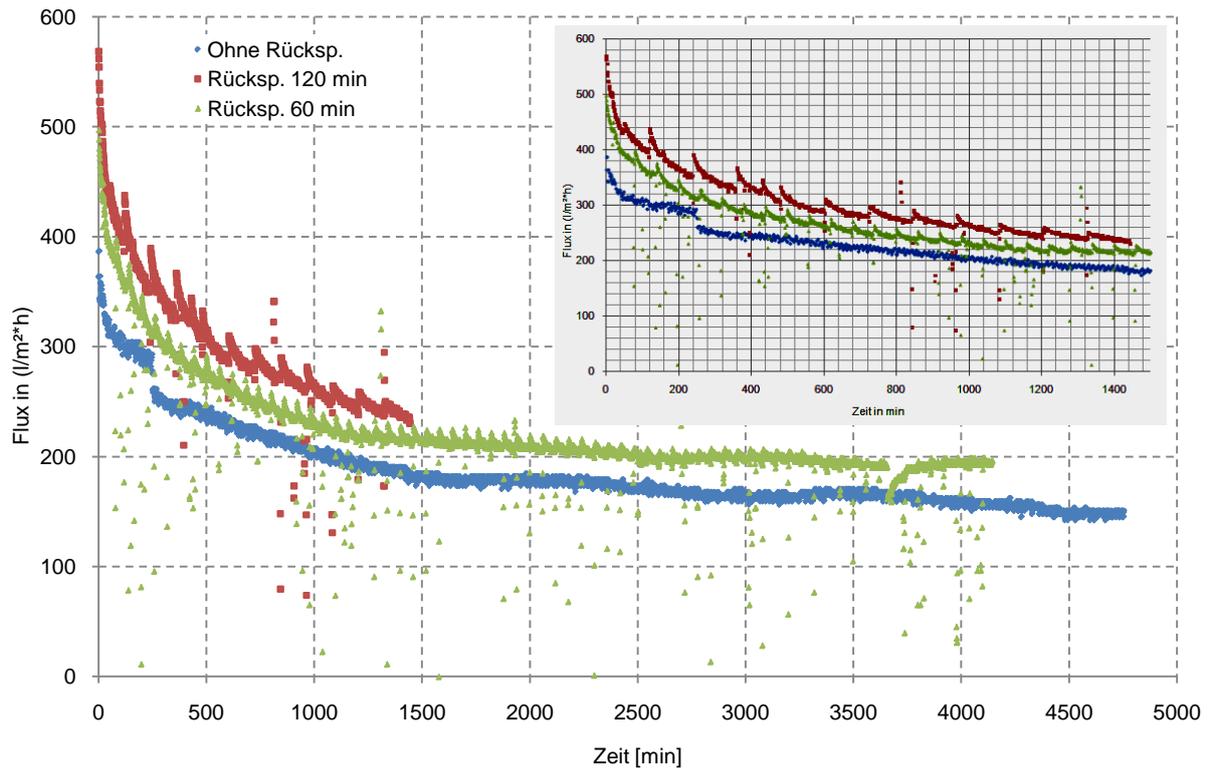


Abbildung 23: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 0,1 µm keramischen MF Membrane als 1. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer mit und ohne Rückspülung; Feed: Bleichereiabwassers; Überströmungsgeschwindigkeit: 5,6 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C; 1 µm Vorfilter

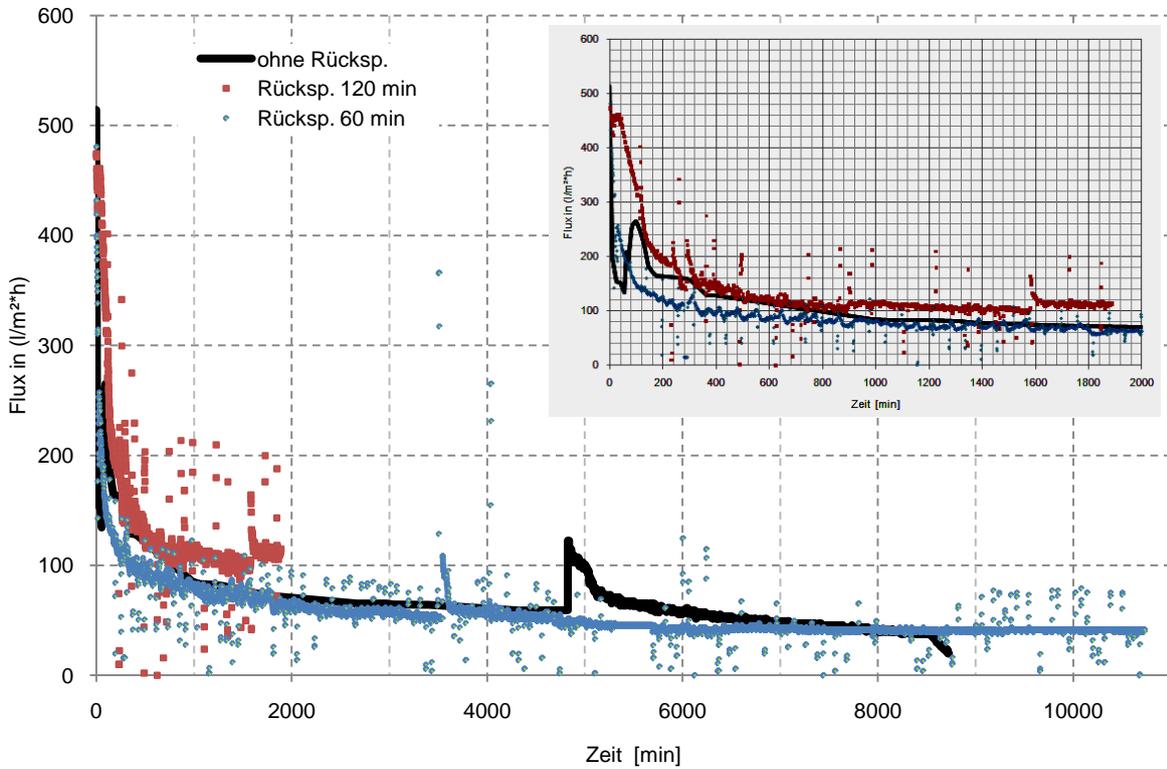


Abbildung 24: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20 kD keramischen UF Membrane als 2. Stufe eines 2-stufigen Membranprozesses in Abhängigkeit von der Versuchsdauer mit und ohne Rückspülung; Feed: Mikrofiltrat der 1. Stufe; Überströmungsgeschwindigkeit: 4 m/s; TMP: 2bar; Temperatur: 60°C

2.8.1.4.1 Einfluss der Rückspülung auf die Filtrationsleistung

Abbildung 23 zeigt einen Vergleich des Filtrationsverhaltens der untersuchten MF-Stufen ohne und mit unterschiedlichen Rückspülintervallen. Hier konnte eine eindeutige Verbesserung des durchschnittlichen Permeatflusses durch den Einsatz der periodischen Rückspülung gezeigt werden. Bei näherer Betrachtung der Auswirkung der hier untersuchten Rückspülintervalle (60 und 120 min) kann ebenso festgehalten werden, dass bei 120 minütiger Rückspülung ein niedrigerer Membranwiderstand und somit eine signifikante Steigerung des Permeatflusses erreicht werden, als bei der 60 minütigen Rückspülintervallen.

Das in der Abbildung 24 verglichene Filtrationsverhalten der UF-Stufen zeigt, dass lediglich während der 120 minütiger Rückspülung eine eindeutige Verbesserung des Permeatflusses festzustellen ist, im Vergleich zu den Versuchen ohne und mit 60 minütiger Rückspülung.

2.8.1.4.2 Einfluss der Volumenreduktion auf die Rückhalteleistung

In der ersten Stufe mit 0,1 µm keramischen MF-Membranen ergab sich bei allen drei Langzeitversuchen zu Filtrationsbeginn ein momentaner Lignin-Rückhalt von über 60 %. Bei einer Volumenreduktion von 10 wurde im Prozess ohne periodische Rückspülung noch ein Lignin-Rückhalt von 40 % erreicht (Abb. 26). Bei den Prozessen mit periodischer Rückspülung wurde 30 % Lignin-Reduktion erreicht. Bis zum Versuchsende wurden ohne Rückspülung noch ein Ligninrückhalt von 30 % erzielt, bei der Filtration mit Rückspülung 22 %.

Zu Filtrationsbeginn war der CSB-Rückhalt im Permeat bezogen auf das Feed in allen Filtrationen ca. 40 %. Bis zu einer Volumenreduktion von 10 fiel der CSB-Rückhalt in allen drei Langzeitversuchen von anfänglich 40 % auf unter 25 %. Mit zunehmender Volumenreduktion fällt der CSB-Rückhalt immer langsamer ab, so dass bei einer Volumenreduktion von 20 noch immer ca. 20 % erreicht werden.



Abbildung 25: Konzentratproben bei unterschiedlicher Volumenreduktion, rechts: Probe nach dem Absedimentieren

Im Vergleich der Langzeitprozesse mit und ohne Rückspülung, bzw. unterschiedlichen Rückspülintervallen liegen die jeweiligen momentanen Rückhalten für Lignin und CSB bei dem Versuch ohne Rückspülung leicht über denen mit periodischer Rückspülung. Dies lässt vermuten, dass die Ausbildung einer geschlossenen Deckschicht auf der Membranoberfläche einen begünstigenden Einfluss auf die Abtrenneffizienz der Membranen hat. Ohne Rückspülung kann mit der 0,1 µm Membranen bei einer Volumenreduktion von 20 noch eine CSB-Reduzierung von über 20 %, sowie einen Lignin-Rückhalt von 30 % erzielt werden.

In der zweiten Stufe mit 20kD keramischen UF-Membranen liegt die Lignin-Reduzierung im Permeat bezogen auf die Feedlösung (Permeat der MF-Stufe) bei über 70 % und nimmt in allen drei Filtrationen mit zunehmender Volumenreduktion kontinuierlich ab (Abb. 27). Bis zu

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

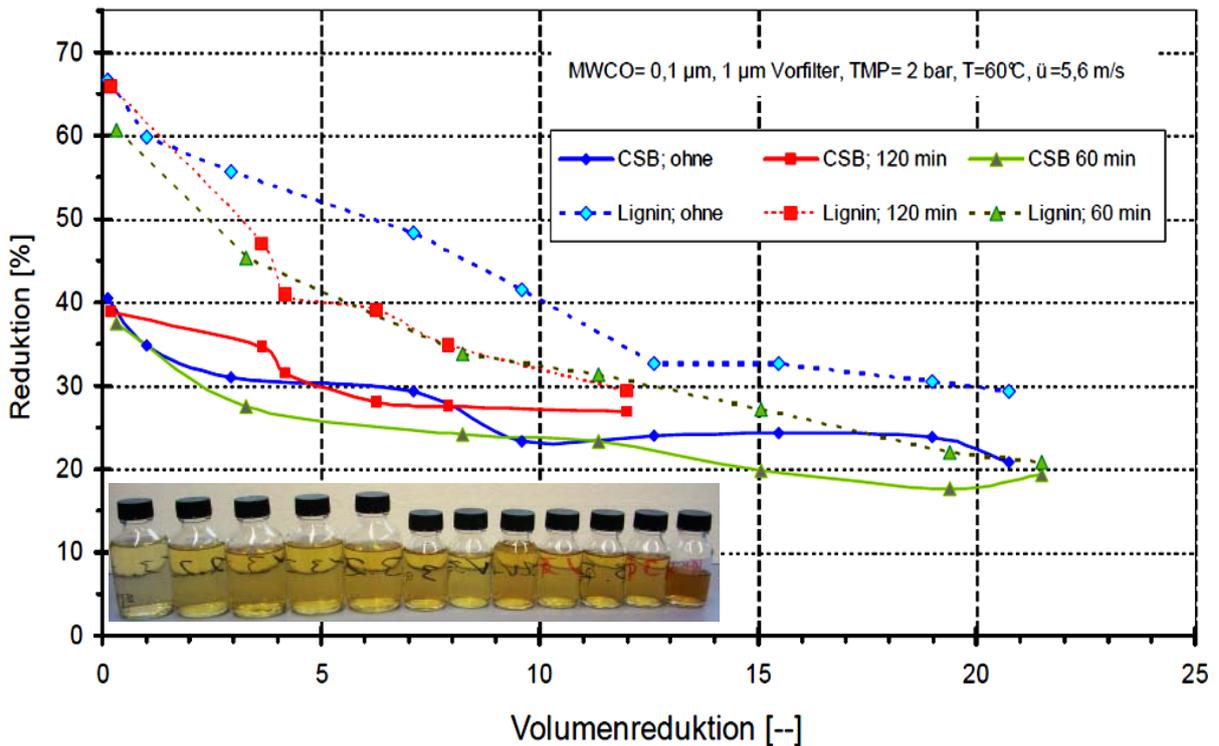


Abbildung 26: Reduktion von CSB- sowie der Ligninkonzentration in Abhängigkeit von der erreichten Volumenreduktion für die erste Stufe (MF) in einem 2-stufigen Membranverfahren ohne und mit Rückspülung (60, 120 min). Das Bild im Diagramm: von links der Verlauf zur Farbänderung in den Permeatproben über die Zeit

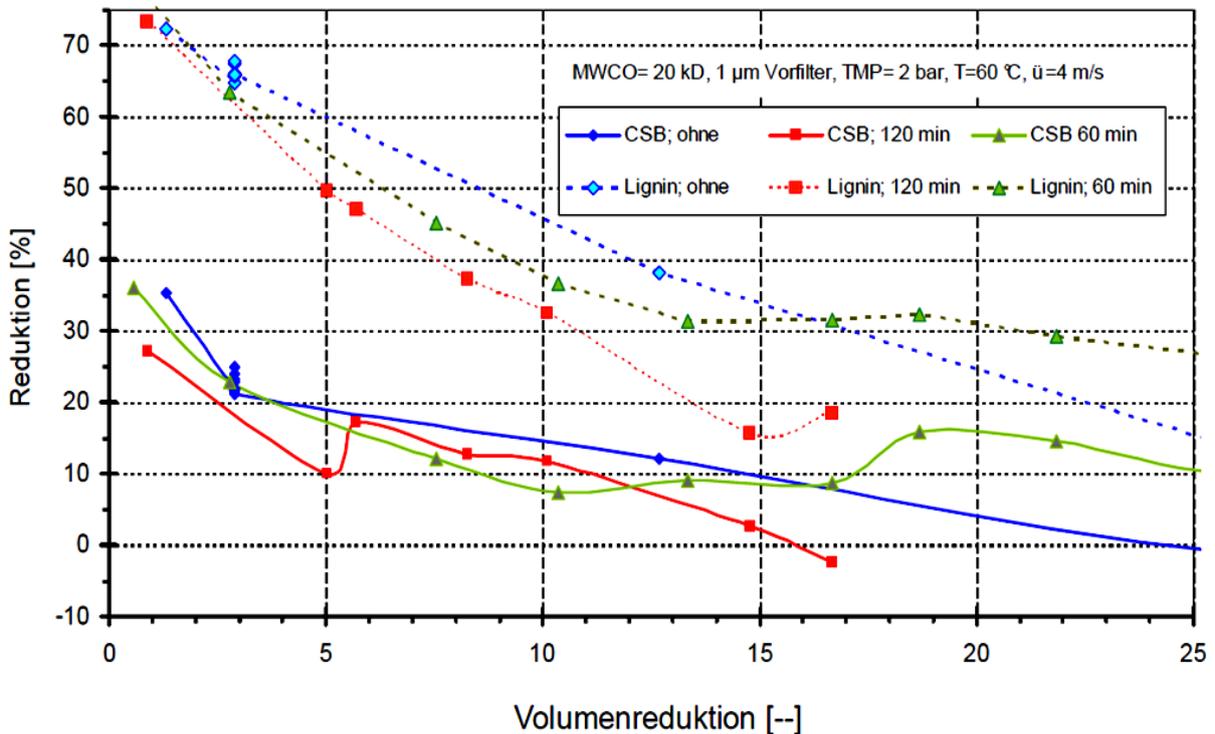


Abbildung 27: Reduktion von CSB- sowie der Ligninkonzentration in Abhängigkeit von der erreichten Volumenreduktion für die zweite Stufe (UF) in einem 2-stufigen Membranverfahren ohne und mit Rückspülung (60, 120 min)

einer Volumenreduktion von 15 wurde im Prozess ohne Rückspülung der höchste Lignin-Rückhalt erzielt. Mit weiterer Volumenreduktion wurde aber im Prozess mit einem Rückspülintervall von 60 Minuten bessere Rückhalte erzielt. Dies ist zunächst widersprüchlich, erklärt sich aber durch den bereits schlechteren Rückhalt in der ersten MF-Stufe bei 60 Minuten Rückspülintervall.

Der CSB-Rückhalt in der zweiten UF-Stufe fällt bei allen drei Versuchen von anfänglich ca. 35 % recht schnell ab und unterschreitet nach einer Volumenreduktion von 15 sogar 10 %. Im Versuch mit 120-minütiger Rückspülung werden sogar gleiche CSB-Belastungen im Permeat verzeichnet, wie sie im Feed gemessen wurden. In dieser Kombination aus der 0,1µm MF-Membranen und der 20kD UF-Membranen ist in der zweiten Stufe eine Volumenreduktion > 10 nicht sinnvoll, da die Abtrenneffizienz für CSB bezogen auf die Feedlösung zu gering ist.

2.8.1.4.3 Einfluss der Rückspülung auf die Rückhalteraten

Die Abbildungen 28 und 29 zeigen den unmittelbaren Einfluss der Rückspülung auf die Permeatqualität in Bezug auf die erreichte Reduktion von CSB- bzw. der Ligninkonzentration zum einen in den jeweiligen Stufen (MF und UF) und zum anderen im Gesamtprozess (MF→UF). Die Ergebnisse zeigen, dass mit Intensitätssteigerung der Rückspülung der Rückhalt im Vergleich zum Versuch ohne Rückspülung variiert.

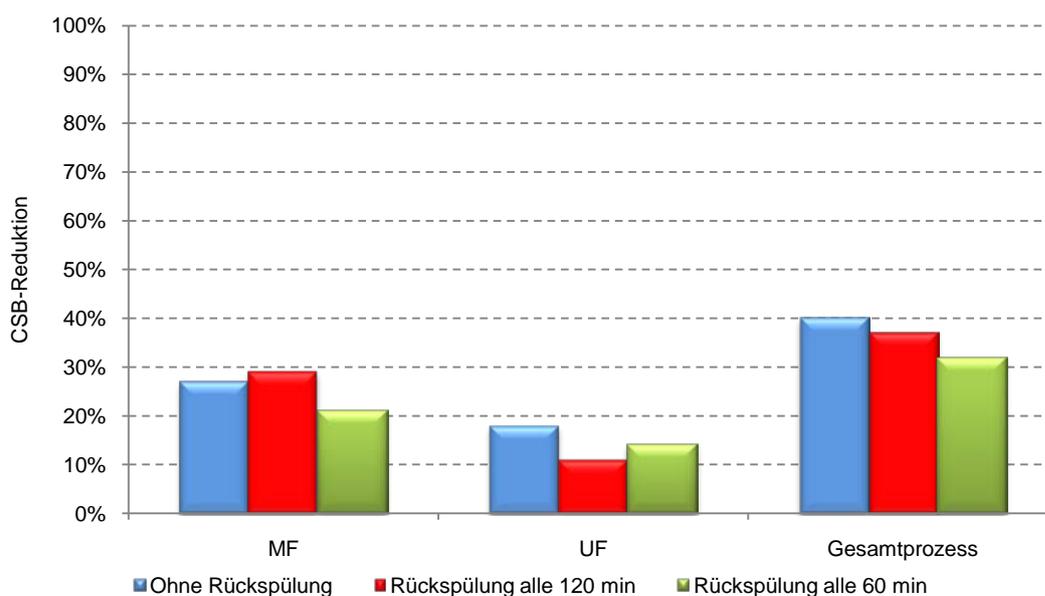


Abbildung 28: CSB-Reduktion in einem 2-stufigen Membranverfahren ohne und mit Rückspülung (alle 60, 120 min)

Bei der Betrachtung des Gesamtprozesses liegt die CSB-Reduktion nach einer zweistufigen Membranfiltration ohne Rückspülung bei 40 %. Diese erfährt eine Verschlechterung um 3 Prozentpunkte von 40 auf 37 % bei der 120 minütiger Rückspülung und einen Verlust der Rückhalterate um 8 Prozentpunkte von 40 auf 32 % bei der 60 minütiger Rückspülung (Abb. 28). Dieser Effekt fällt bei der Beurteilung der Reduktionseffizienz von Lignin im Gesamtprozess noch gravierender aus. Liegt die Ligninreduktion beim Prozess ohne Rückspülung bei 73 %, so ist eine Verschlechterung um 12 Prozentpunkte von 73 auf 61 % bei der 120 minütiger Rückspülung, und sogar um 16 Prozentpunkte von 73 auf 57 % bei der 60 minütiger Rückspülung zu verzeichnen (Abb. 29).

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

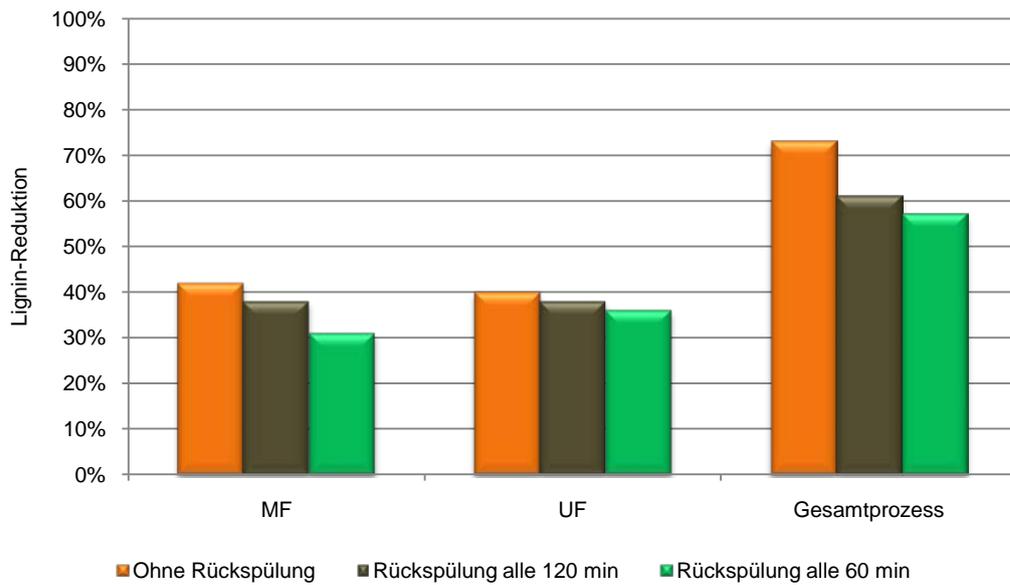


Abbildung 29: Lignin-Reduktion in einem 2-stufigen Membranverfahren ohne und mit Rückspülung (alle 60, 120 min)

Aus den hier erzielten Ergebnissen geht hervor, dass beim Einsatz von periodischer Rückspülung stets ein Kompromiss gefunden werden muss zwischen dem gewählten Intensitätsgrad der Rückspülung zur Permeatflusssteigerung einerseits und der damit erreichbaren Permeatqualität (CSB- sowie Ligninreduktion) sowie dem dazu erforderlichen Energieaufwand andererseits. Zwar erhöht sich durch Rückspülung die Filtrationsleistung der jeweiligen Membranstufen und somit des Gesamtprozesses, gleichzeitig sinkt jedoch die Effizienz des Rückhalts und steigt der Energieverbrauch des Systems.

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Tabelle 3: Zusammenstellung der Analyseergebnisse für 2-stufige Membranverfahren (MF/UF) mit keramischen Membranen in einer automatisierten Membrananlage zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers unter Variation der Rückspülintervalle

Membran		Feed	Feedvolumen [l]	Permeatvolumen [l]	Volumenreduktionsfaktor	pH Feed	TMP [bar]	Permeabilität [l/m ² *h*bar]		v Retentat [m/s]	Re-Zahl	Rückhalterate CSB [%]	Rückhalterate Lignin [%]	Rückhalterate TS [%]
Cut-off	Design							t=0,0 h	t = 77h ^{*1} / 145h ^{*2} / 24h ^{*3} / 32h ^{*4} / 69h ^{*5} / 179h ^{*6}					
2-stufiger Membranprozess ohne Rückspülung														
1. Stufe: 0,1 µm	Monokanal	Bleichereiabwasser Vorfilter 1 µm	326	311	21	10,0	2	180	77 ^{*1}	5,6	150000	27	43	17
2. Stufe: 20 kD	7-Kanal	Permeat aus MF	309	304	60	10,3	2	310	13 ^{*2}	3,4	41000	11	31	11
2-stufiger Membranprozess mit Rückspülung alle 120 min														
1. Stufe: 0,1 µm	Monokanal	Bleichereiabwasser Vorfilter 1 µm	168	153	10	11,0	2	288	114 ^{*3}	5,6	150000	31	43	15
2. Stufe: 20 kD	7-Kanal	Permeat aus MF	142	134	17	11,0	2	244	57 ^{*4}	4,0	41000	11	39	-1
2-stufiger Membranprozess mit Rückspülung alle 60 min														
1. Stufe: 0,1 µm	Monokanal	Bleichereiabwasser Vorfilter 1 µm	337	322	21	10,4	2	246	96 ^{*5}	5,6	150000	24	34	17
2. Stufe: 20 kD	7-Kanal	Permeat aus MF	305	297	37	10,3	2	243	20 ^{*6}	4,0	41000	14	36	7,5

2.8.2 Untersuchungen zum Einfluss von Additiv-Konzentrationen auf den Aufreinigungsprozess des Bleichereiabwassers

Ziel der Zellstoffherstellung ist es, einen möglichst reinen und weißen Zellstoff zu erzeugen. Der Herstellungsprozess beginnt mit dem Holzaufschluss, der Kochung. Nach der Kochung wird der Zellstoff gewaschen und abschließend gebleicht, um das Restlignin aus dem Produkt zu entfernen. Bei diesem Prozess dient Wasser als Transportmedium und somit enthält dieses Wasser neben verunreinigenden Holzbestandteilen auch Harze und Mineralien.

Die Harze treten als unterschiedlich große Partikel auf, die je nach Größe zu unerwünschten Ablagerungen oder Schmutzpunkten im Zellstoff bzw. im Papier führen können. Um dieses Problem zu lösen, werden mit Hilfe von Harzdispergiermitteln die Harze entweder in Lösung gebracht oder in kleine Partikel isoliert, so dass sie für das menschliche Auge nicht mehr sichtbar sind. Bei Sappi Ehingen GmbH wird das Harzdispergiermittel zu Beginn der Bleichstufe in einer Konzentration von etwa 3ppm ins Wasser gegeben. Da im Winter/Frühjahr der Harzanteil im Holz höher liegen kann, wird die Zusatzmenge an Dispergiermittel zum Teil verdoppelt.

Neben dem Harz verursachen vor allem Kalziumverbindungen Schmutzpunkte im Produkt und führen so zu Beeinträchtigung der Qualität. Kalzium kann mit Harz sehr klebrige und schlecht lösliche Ablagerungen bilden, die sogenannte Kalziumresinate. Es gilt also die Kalziumkonzentration möglichst niedrig zu halten. Zur Vermeidung dieser Ablagerungen werden Kalkstabilisatoren eingesetzt. Diese wirken ähnlich wie ein Ionentauscher. Es werden Ca-Ionen weggefangen und gegen Na-Ionen ersetzt. Somit wird die Bildung von schwer löslichen Kalziumresinaten deutlich reduziert. Beide Chemikalien sind für die Herstellung von qualitativ hochwertigem Zellstoff notwendig. Die eingesetzte Konzentration an Kalkstabilisator bei Sappi Ehingen GmbH liegt bei 1-2ppm.

Die Zugabe von Additiven während des Bleichprozesses bringt zwar eine wesentliche Verbesserung der Zellstoffqualität mit sich, gleichzeitig hat aber die jahreszeitabhängige Variation der Additiv-Konzentration auch eine Änderung der Abwassercharakteristik zur Folge. Diese kann einen Einfluss auf die Filtrations- und Trennleistung der Membranen und deren Reinigung haben. Für die Untersuchungen zum Einfluss von Konzentrationsvariationen von Harzdispergiermittel und Kalkstabilisator im Bleichereiabwasser wurden folgende vom Projektpartner Sappi Ehingen GmbH zur Verfügung gestellten Substanzen eingesetzt:

- **Losperse-100 Harzdispergiermittel**

Produktbeschreibung:

Dieses Dispergiermittel ist ein Gemisch verschiedener Ester (Di-ethylenglykol) und Fettsäuren. Losperse-100 kann bis zu Temperaturen von 80°C und zwischen pH 1-11 eingesetzt werden und erfüllt die Anforderungen gemäß BfR.

- **Lostris AS-80-M Scale Inhibitor**

Produktbeschreibung:

Der Kalk- (Calciumcarbonat) Stabilisator ist ein organisches Polymer (Natrium Polyacrylat) welches zur Ablagerungskontrolle und zur Vorbeugung von anorganischen Ablagerungen, speziell CaCO₃, eingesetzt wird. Die Wirkung ist teils ein oberflächenchemischer und teils komplexbildender Mechanismus. Durch die Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Bildung von Ablagerungen wird dabei die Bildung von Salzkristallen verhindert. Lostris AS-80-M kann sowohl im Sulfit- als auch im Sulfatbereich eingesetzt werden.

2.8.2.1 Einfluss von Aditiven auf die Filtrationsleistung der Membranen

Die Versuche im Labormaßstab wurden in einer 1-stufigen, manuell betriebenen Membrananlage durchgeführt (Abb. 30). Dabei wurden folgende Feed- bzw. Prozessparameter variiert und deren Einfluss auf die Filtrationsleistung der keramischen UF-Membranen (20kD) sowie auf Permeatqualität untersucht:

- Variation der Feedkonzentration
 - Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an Harzdispersiermittel (3;6 ppm)
 - Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an Kalkstabilisator (1, 2, 3 und 6ppm)
 - Kombination von beiden Mitteln in unterschiedlichen Konzentrationen
- Variation der Prozesstemperatur (50, 60°C)

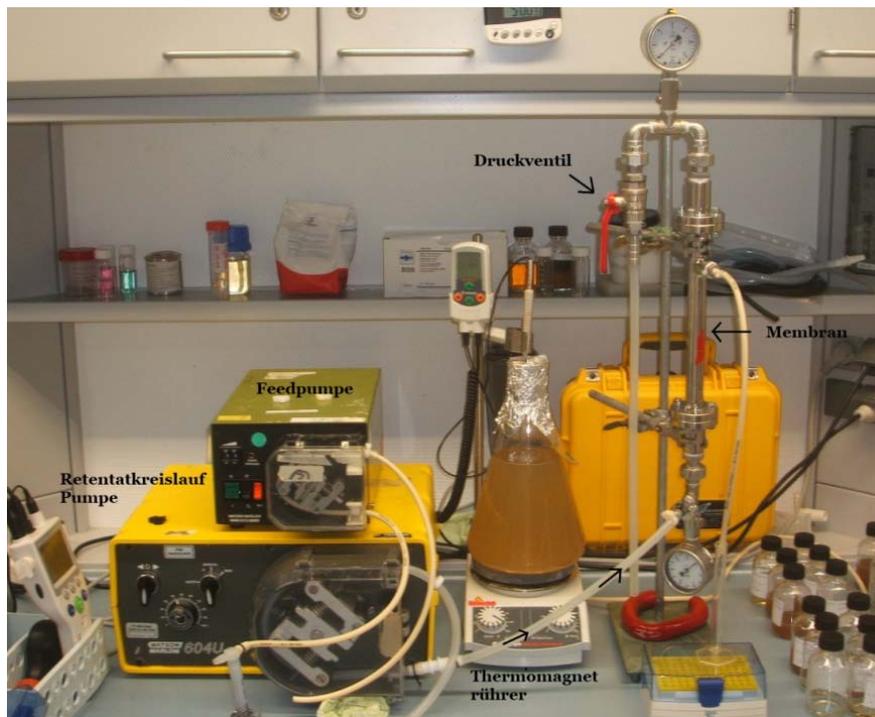


Abbildung 30: Versuchsaufbau im Labormaßstab für die Untersuchungen zum Einfluss der Konzentrationsvariation von Additiven in Bleichereiabwasser

Stellvertretend für zahlreiche Laboruntersuchungen, die an der FH Gießen-Friedberg durchgeführt wurden, werden hier einige ausgewählte Versuche dargestellt. Die detaillierte Darstellung aller Versuchsergebnisse ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

Wie aus den Abbildungen 31 und 32 ersichtlich, hat der Einsatz von Additiven einen direkten negativen Einfluss auf die Filtrationsleistung der UF-Membranen. Lag der Permeatfluss des Referenzversuches (ohne Additive) über eine Versuchsdauer von 8 Stunden bei durchschnittlich 22 l/h.m², so reduzierte er sich durch die auftretenden Foulingeffekte um 25 % auf 17 l/h.m² nach Zugabe von 3ppm Harzdispersiermittel. Auch nach der Zugabe von Kalkstabilisator (2, 3ppm) wurde ein ähnliches Foulingverhalten beobachtet (Abb. 32). Hierbei war ebenfalls eine durchschnittliche Verschlechterung des Permeatflusses um 25 % im Vergleich zum Referenzversuch zu verzeichnen. Dabei konnte allerdings kein signifikanter Einfluss der Additive auf die Permeatqualität festgestellt werden.

Ein Vergleich der Analyseergebnisse aller Versuche zeigt eine durchschnittliche Reduktion an CSB von 41 % und eine Ligninkonzentration von 75 % (Tab. 4).

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

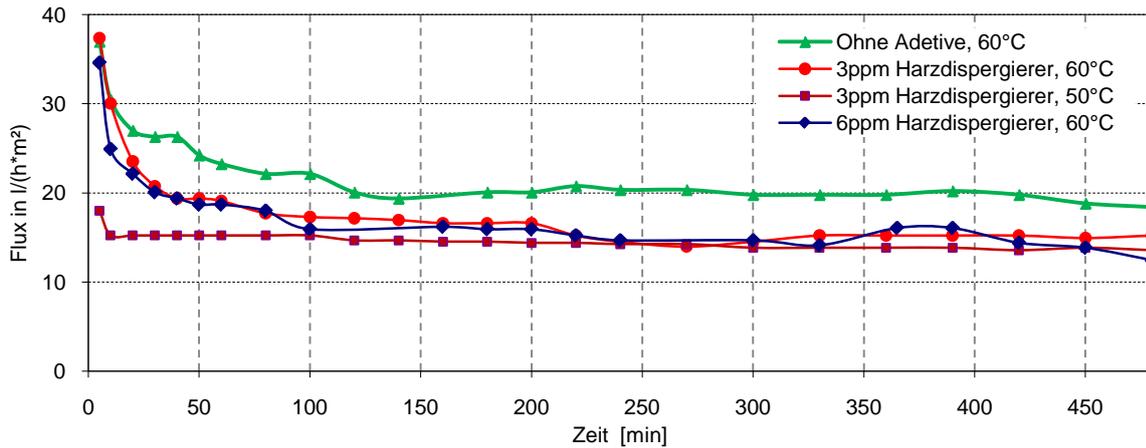


Abbildung 31: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20 kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Zusatz von Harzdispersierger (3ppm, 6ppm) und Prozesstemperatur (50°C, 60°C) ; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 0,4-0,5 m/s; TMP: 1bar

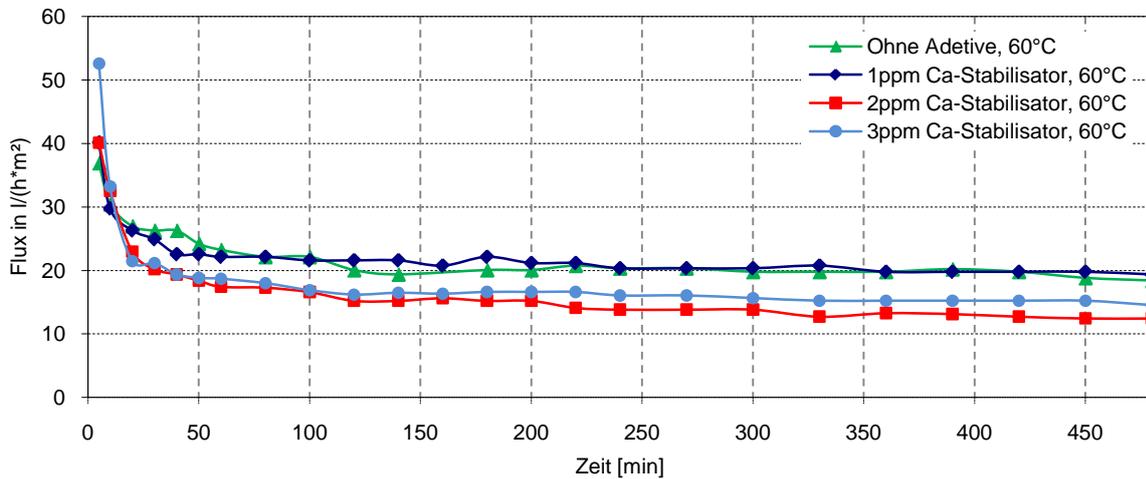


Abbildung 32: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20 kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Zusatz von Kalkstabilisator (1-3ppm); Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 0,4-0,5 m/s; TMP: 1bar; Temperatur: 60°C

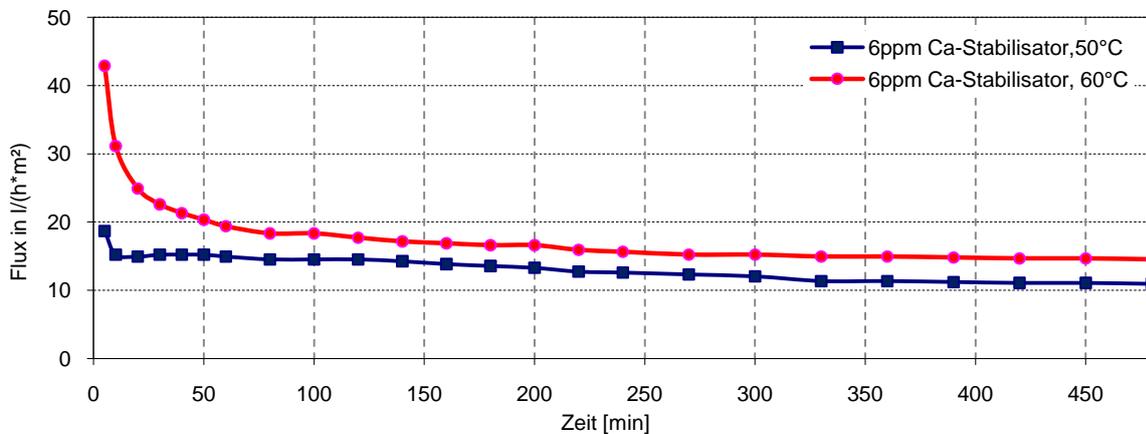


Abbildung 33: Vergleich des Filtrationsverhaltens einer 20 kD keramischen UF Membrane in einem 1-stufigen Membranprozess in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Zusatz von Kalkstabilisator (6ppm) und Prozesstemperatur (50°C, 60°C) ; Feed: Bleichereiabwasser; Überströmungsgeschwindigkeit: 0,4-0,5 m/s; TMP: 1bar

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Über den Einfluss der Variation der Prozesstemperatur in Kombination mit Zugabe von Additiven auf den Permeatfluss kann bis auf einige wenige Ausnahmen keine eindeutige Aussage getroffen werden. In Abbildung 33 ist die Änderung der Filtrationsleistung der Membranen bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen nach Zugabe von 6ppm Kalkstabilisator dargestellt. Hierbei konnte durch die Temperaturerhöhung von 50 auf 60°C eine Verbesserung des Permeatflusses um 18 % erzielt werden.

2.8.2.2 Einfluss von Additiven auf die Reinigung der Membrane

Die Effizienz der Membranreinigung wurde durch den Vergleich von ermittelten Wasserwerten der Membranen vor und nach der Reinigung bestimmt bzw. überprüft. Zu beobachten war, dass je höher die Konzentration der eingesetzten Additive, desto geringer der Reinigungserfolg mit den bereits etablierten chemischen Reinigungsmethoden. Insbesondere zeigte die Kombination der Additive (Harzdispergiermittel + Kalkstabilisator) eine negative Auswirkung auf das Reinigungsergebnis der verblockten UF-Membranen. Bei Versuchen mit einer Prozesstemperatur von 50°C hat sich das Reinigungsergebnis um 30 % verschlechtert im Vergleich zu den Versuchen, die bei 60°C durchgeführt wurden. Zur Reinigung der Membrane wurde eine weitere Methode entwickelt, mit der eine Effizienz von 60-86 % erzielt werden konnte. Diese Methode wird im Kapitel 2.9 näher beschrieben.

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstofferzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

Tabelle 4: Zusammenstellung der Analyseergebnisse für 1-stufige Membranverfahren mit keramischen UF-Membranen (20kD) in manuell betriebener Membrananlage unter Konzentrationsvariation der Additiven (Harzdispersiermittel, Kalkstabilisator) und Variation der Prozesstemperatur (50, 60°C)

Membran		Feed	Feedvolumen [l]	pH Feed	TMP [bar]	Permeatvolumen [l]	Permeabilität [l/m ² *h*bar]		v Retentat [m/s]	Re-Bereich	Rückhalterate CSB [%]	Rückhalterate Lignin [%]	Rückhalterate TS [%]
Cut-off	Design						t = 0,0h	t = 8h					
							1-stufiger Membranprozess ohne Rückspülung						
UF/20KD	Monokanal	Bleichereiabwasser ohne Aditive bei 60°C	4	9,92	1	0,725	40,05	21,45	0,43	5000-7000	42,3	74,5	36,4
		Bleichereiabwasser + 3ppm Harzdispersierer bei 60°C	4	9,32	1	0,572	40,5	16,5	0,464	5000-7000	42,1	79,8	33,8
		Bleichereiabwasser + 6ppm Harzdispersierer bei 60°C	4	9,83	1	0,552	37,5	13,5	0,43	5000-7000	43,3	78,3	25,6
		Bleichereiabwasser + 1ppm Ca-Stabilisator bei 60°C	4	8,1	1	0,734	43,5	21,45	0,46	5000-7000	41,8	80,1	37
		Bleichereiabwasser + 2ppm Ca-Stabilisator bei 60°C	4	9,32	1	0,524	43,5	14,25	0,46	5000-7000	41,3	75,5	34,8
		Bleichereiabwasser + 3ppm Ca-Stabilisator bei 60°C	4	9,22	1	0,572	57	16,5	0,46	5000-7000	36,6	69,6	35,2
		Bleichereiabwasser + 6ppm Ca-Stabilisator bei 60°C	4	9,24	1	0,585	42	16,05	0,46	5000-7000	40,2	73,4	25,4
		Bleichereiabwasser + 3ppm Ca-Stabi. + 3ppm Harzd. bei 60°C	4	9,25	1	0,556	42	14,25	0,46	5000-7000	37,3	70,7	42,4
		Bleichereiabwasser + 6ppm Ca-Stabi. + 6ppm Harzd. bei 60°C	4	10,31	1	0,627	30	18,15	0,46	5000-7000	41	75,8	35
		Bleichereiabwasser + 3ppm Harzdispersierer 50°C	4	10,11	1	0,497	19,5	15	0,46	5000-7000	43,5	73,7	27,7
		Bleichereiabwasser + 6ppm Harzdispersierer 50°C	4	9,97	1	0,576	24	16,95	0,46	5000-7000	43,9	76	28,7
		Bleichereiabwasser + 6ppm Ca-Stabilisator 50°C	4	9,88	1	0,443	20,25	12,15	0,46	5000-7000	44,5	77,4	42,4

2.9 AP 9: Entwicklung alternativer Reinigungsstrategien für die Membranen

Neben den in der ersten Projektphase entwickelten Strategien zur chemischen Reinigung der Membranen (Zwischenbericht), wurden weiterführende Untersuchungen zur Etablierung effizienter Reinigungsmethoden durchgeführt. Durch die Etablierung der unten aufgeführten Methode konnte eine Flux-Wiederfindung von 80-92 % (je nach Membran-Cut-off) erreicht werden. Nach dem erfolgten Versuch und der Ermittlung der Wasserwerte der eingesetzten Membranen, wurden sie jeweils in der folgenden Reihenfolge mit Natronlauge, Zitronensäure und destilliertem Wasser entgegen der Filtrationsrichtung gespült:

- **Reinigung mit Natronlauge** → **Spülen mit dest. Wasser**
- **Reinigung mit Zitronensäure** → **Spülen mit dest. Wasser**
- **Reinigung mit Natronlauge** → **Spülen mit dest. Wasser**

Dazu wurde nach der Aufnahme der Wasserwerte bei 60°C, 2,5 Liter 1 %-iger Natronlauge auf 65°C erwärmt und in den Rückspülbehälter gegeben. Nachdem sichergestellt war, dass das Membranmodul und die angeschlossenen Schläuche auf der Permeatseite vollständig mit Flüssigkeit gefüllt waren, wurde das Permeatventil geschlossen und die Membranen bei 2,5 bar gespült, bis die gesamten 2,5 Liter durchgespült waren. Danach wurde der Rückspülbehälter durch mehrmaliges Spülen mit destilliertem Wasser von Resten der Natronlauge befreit und mit 2,5 Litern destilliertem Wasser mit einer Temperatur von 65°C befüllt. Nachdem das Modul sowie die Schläuche wieder komplett mit Flüssigkeit gefüllt waren, wurde das Permeatventil geschlossen und die Membranen bei einem Druck von 2,5 bar gespült. Im Anschluss wurde der Rückspülbehälter mit 2,5 Liter 1 %-iger Zitronensäure mit 65°C befüllt und auch diese nach dem vorher beschriebenen Schema gespült. Dies wurde im Wechsel durchgeführt, bis die Membranen zweimal mit Zitronensäure und dreimal mit 1 %-iger Natronlauge gespült war. Nach jeder Spülung mit Natronlauge, bzw. Zitronensäure wurde der Rückspülbehälter sorgfältig mit warmem destilliertem Wasser gespült. Abschließend wurde noch einmal mit destilliertem Wasser rückgespült und danach die komplette Anlage entleert und mit destilliertem Wasser mit einer Temperatur von 60 C gespült und der Reaktor gefüllt. Zum Schluss wurden die Wasserwerte ermittelt.

Wie im Kapitel 2.8.2.2 beschrieben, zeigte die oben etablierte Methode zur Reinigung der Membranen, die während der Aufreinigung des Bleichereiabwasser mit Additiven verblockt wurden, eine Reinigungseffizienz von unter 60 %. Um diese Methode weiter zu optimieren bzw. an die geänderte Eigenschaften der Membranablagerungen anzupassen, wurden verschiedene Ansätze untersucht. Dabei konnte durch den Einsatz folgender chemischen Reinigungsschritten eine Effizienz von 65-86 % erzielt werden.

- **Spülen der Anlage mit dest. Wasser**
- **Reinigung mit Zitronensäure** → **Rückspülen mit dest. Wasser**
- **Reinigung mit P14-Ultrasil** → **Rückspülen mit dest. Wasser**

2.10 Vorbereitung technische Realisierung

In den Abbildungen 34 und 35 ist der Ist- bzw. Soll-Zustand der CSB-Bilanz bei Sappi Ehingen GmbH dargestellt.

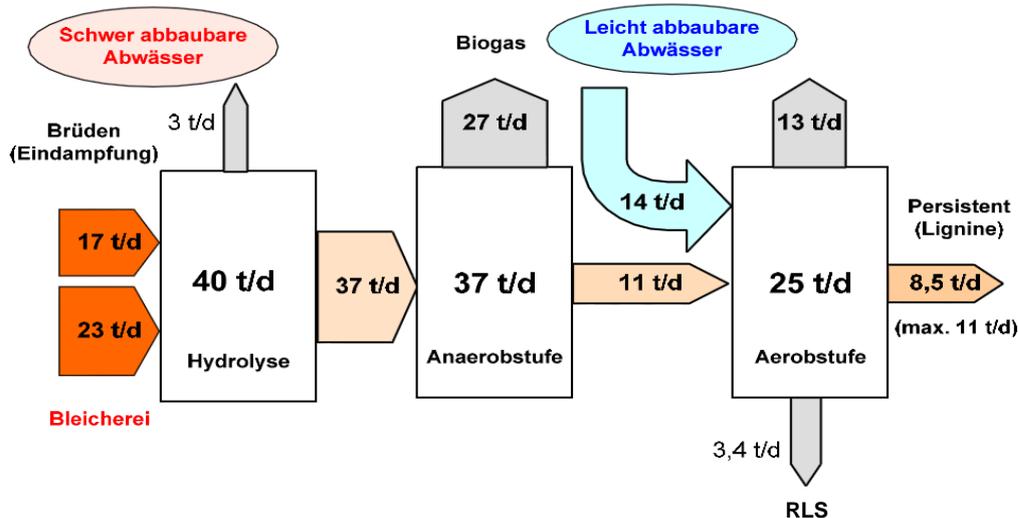


Abbildung 34: Ist-Zustand: CSB-Bilanz Sappi Ehingen GmbH [Ante 2010]

Wie in Abbildung 35 dargestellt, soll im Rahmen des Forschungsvorhabens und durch die geplante Integration eines Membranverfahrens in den Gesamtprozess mit MF- sowie UF-Membranen eine Reduktion von persistenter CSB und die Entlastung der nachgeschalteten anaeroben Stufe erfolgen.

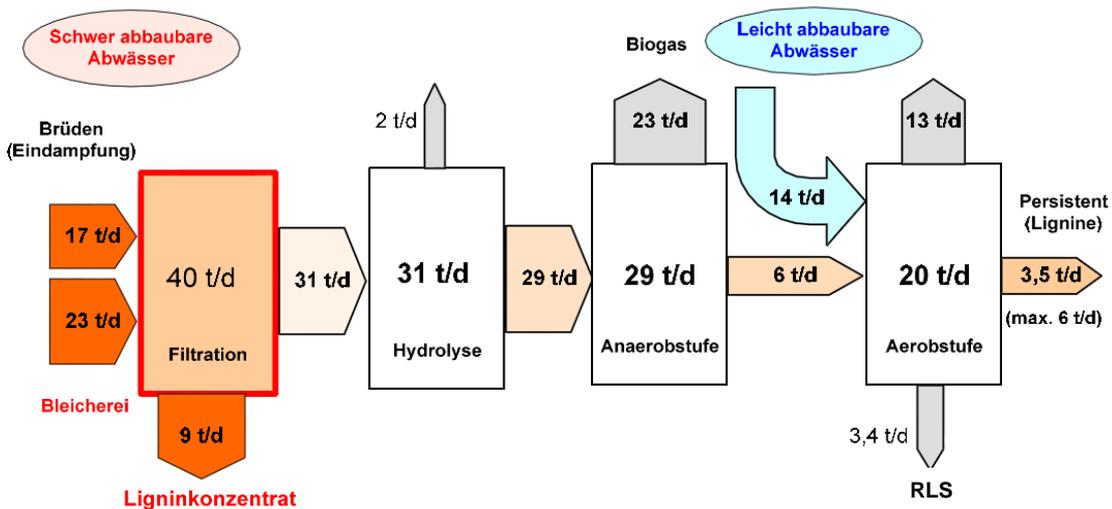


Abbildung 35: Soll-Zustand: CSB-Bilanz Sappi Ehingen GmbH [Ante 2010]

Bamag GmbH hat im ersten Halbjahr 2010 auf Basis der bei FH Gießen-Friedberg erzielten Ergebnisse ein technisches Konzept einer großtechnischen Anlage zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers bei Sappi Ehingen GmbH vorgelegt (Abbildungen 36-38).

Bei dieser Konzeption handelt es sich um eine Kombination von vier verfahrenstechnischen Einheitsoperationen, die anlagen- und apparatetechnisch zu einem System zur CSB Reduktion verbunden sind. Dieses besteht aus der Vorfiltration, anschließender Mikrofiltration, nachgeschalteter Ultrafiltration und abschließender Eindampfung. Die Membrananlage ist für einen Durchsatz von stündlich maximal 91 m³ ausgelegt. Für die Bemessung der Membrananlage sind die Basisdaten des Bleichereiabwassers sowie die

Abschlussbericht zum Projekt:**Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine**

Daten zur Membran- und Eindampfstufe maßgebend. Die grundlegenden Daten sind in den Tabellen 5 bis 7 dargestellt.

Tabelle 5: Basisdaten Bleichereiabwasser

		Bereich	Bemessung
Durchsatz	m ³ /d	2.000 – 2.200	2.200
	m ³ /h	83,3 – 91,7	91,7
CSB	mg/l	9.500 – 13.000	12.000
pH		10,0 – 11,0	10,5
Temperatur	°C	50 – 60	60
Leitfähigkeit	mS/cm	8 – 10	8,0
Viskosität	Pas	5,9 – 6,1	6,0
TS ges.	%	1,0 – 1,5	1,1
Na	mg/l	1.800 – 2.500	2.000
S _{total}	mg/l	-	193

Tabelle 6: Bemessung Membranstufe

		Bemessung
Durchsatz-Feed	m ³ /d	2.200
	m ³ /h	91,7
CSB – Fracht	Kg/d	25.000
Temperatur	°C	60
Konzentrat	m ³ /h	5
CSB – Konz.	mg/l	70.000
CSB – Fracht	Kg/d	8.400
Anfall-Permeat	m ³ /d	2.080
Permeat	m ³ /h	86,7
CSB – Konz.	mg/l	8.000
CSB – Fracht	Kg/d	16.640

Tabelle 7: Bemessung Eindampfstufe

		Bemessung
Durchsatz	m ³ /d	120
	m ³ /h	5,0
Anfall-Brüden	m ³ /d	100
	m ³ /h	4,2
Anfall Produkt	m ³ /d	20
	m ³ /h	0,83
CSB – Konz.	mg/l	425.000
CSB – Fracht	Kg/d	8.500

**Abschlussbericht zum Projekt:
 Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine**

Schema Bleichereiabwasserbehandlung

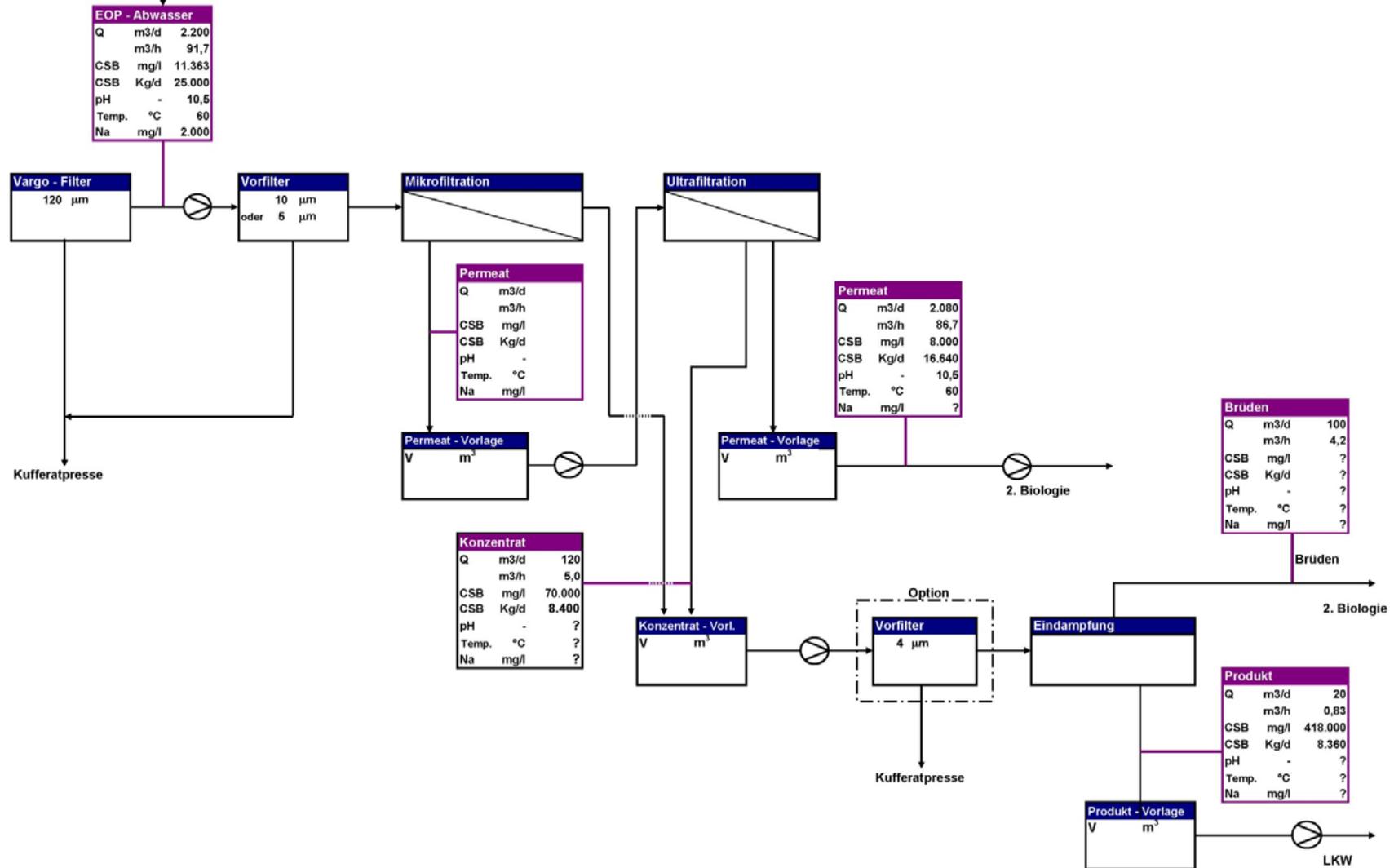


Abbildung 36: Schematische Darstellung eines technischen Konzepts zur CSB-Reduktion im Bleichereiabwasser

**Abschlussbericht zum Projekt:
 Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine**

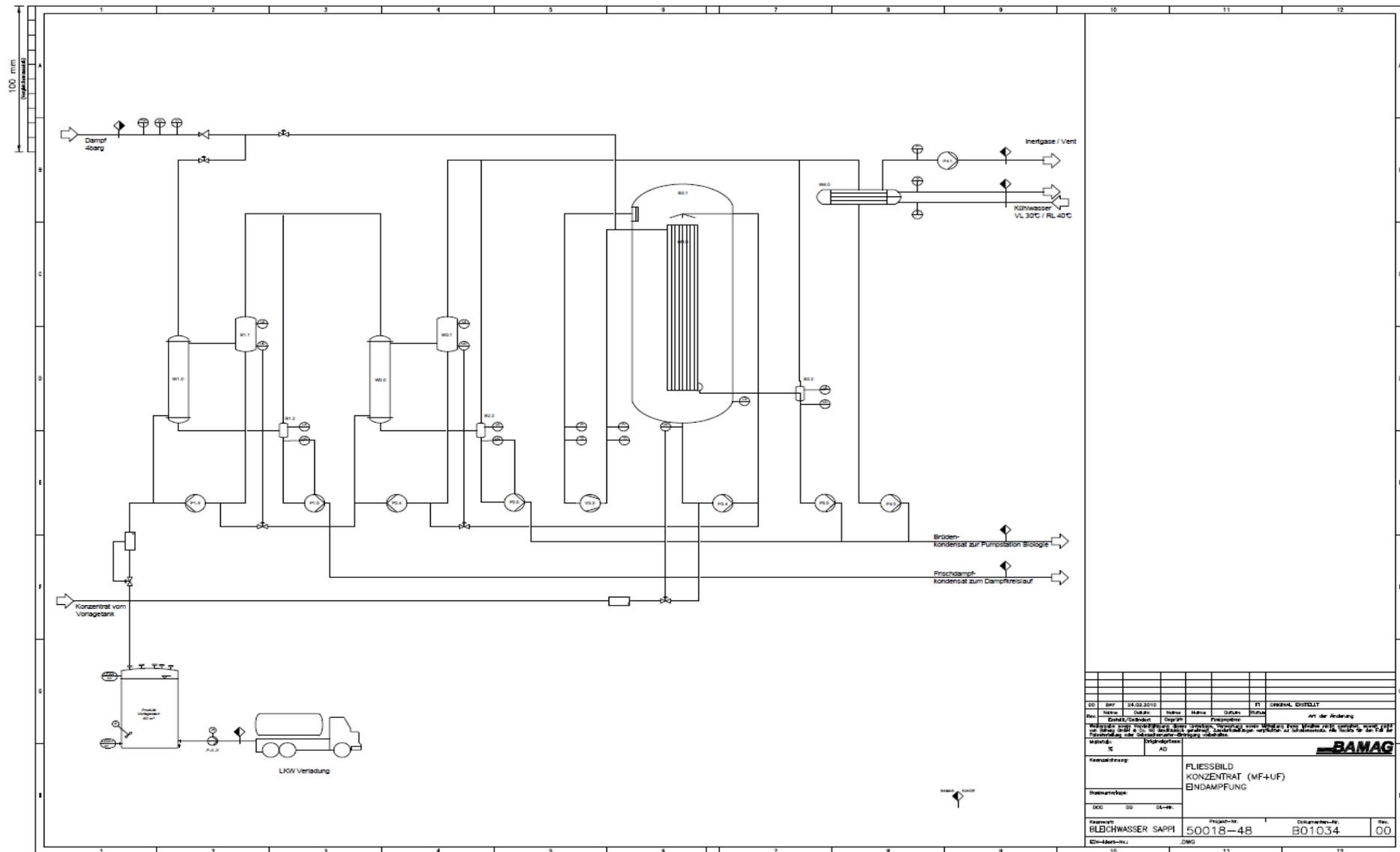


Abbildung 38: Fließbild eines technischen Konzepts zur Konzentratbehandlung (MF- und UF-Stufe + Eindampfung)

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

2.11 AP 10: Abstimmung und Transfer der Ergebnisse, Versuche mit dem Gesamtsystem

Zur Überprüfung bzw. Optimierung der erzielten Ergebnisse an der FH Giessen-Friedberg wurden bei Sappi Ehingen GmbH Pilotierungsversuche (Vorreinigung, Membranfiltration, Reinigung) unter realen Bedingungen und eine Effizienzbewertung des Gesamtverfahrens durchgeführt. Hierzu wurden in enger Zusammenarbeit (Know how Transfer) mit den Projektpartnern die Versuchsparmeter bzw. –Planung ausgearbeitet und festgelegt.

2.12 AP 11: Zwischen- und Abschlussbericht

- Zwischenbericht über den Zeitraum 01.12.2008-30.11.2009 wurde erstellt
- Abschlussbericht über den Zeitraum 01.12.2009-30.11.2010 wurde erstellt

2.13 AP 12: Koordination

Die Koordination des Gesamtprojektes wurde von der FH Gießen-Friedberg übernommen.

3 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Die Ergebnisse wurden im Projektzeitraum wie folgt präsentiert:

Veröffentlichungen

- **Ebrahimi M., M. Schneider, K. Kerker, A. Wienold, R. Azebaze, H. Neul, M. Hilpert, P. Mund, P. Czermak**, Multistage Ceramic Membrane Filtration Process for Continuous Separation Of Residual Lignin and COD From Bleaching Effluents, Proceedings 13. Aachener Membran Kolloquium 2010, p. 333-336, VIVTA Aachen 2010
- **Ante A., S. Kellner, H. Neul, R. Siegmeier, J. Kizaoui, M. Hilpert, P. Czermak**: Einsatz von Keramikmembranen zur Abwasserreinigung – kommunal und industriell, Proceedings DWA/Dechema Industrietage – Wassertechnik, 30.11.-1.12.2009, Fulda
- **Ebrahimi M., L. Placido, A. Ante, M. Hilpert, P. Mund, P. Czermak**: Study on ceramic membrane systems for removal of residual lignin and COD from bleaching effluents, Proceedings 8th Aachen Conference Water and Membranes, 27.-28. Oct. 2009, Aachen, p. P5-1-P5-7, ISBN: 3-8107-0064-9
- **Ebrahimi M., S. Kerker, A. Wienold, H. Neul, A. Ante, M. Hilpert, P. Mund, P. Czermak**: Processing and characterization of ceramic membranes for the efficient removal of COD and residual lignin from bleaching effluents, Proceedings Int. Conference & Exhibition for Filtration and Separation Technology 13.-15. October - Filtech 2009, Wiesbaden, Vol. 2, p. 485-490, ISBN 978-3-941655-36-2
- **Ebrahimi M., S. Kerker, A. Wienold, H. Neul, A. Ante, M. Hilpert, P. Mund, P. Czermak**: Treatment of Bleach Plant Effluents and Separation of Lignin Compounds via Ceramic UF/NF Membranes, Proceedings EUROMEMBRANE 2009, PF.2.6, p. 406, September 6-10, 2009, Montpellier, France

Vorträge

- **Ebrahimi M., M. Schneider, A. Wienold, H. Neul, M. Hilpert, P. Mund, P. Czermak**, Untersuchungen zum Einsatz keramischer Membranen zum Rückhalt von Lignin und CSB aus Bleichereiabwasser, PTS-Fachseminar, Membrantechnik in der Papierindustrie, 4.-5. Mai 2010, München.
- **Ante A., M. Hilpert, M. Ebrahimi, P. Czermak**: Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung des abgetrennten Lignins, IFAT 2010, 13 - 17. September, München.
- **Ante A., S. Kellner, H. Neul, R. Siegmeier, J. Kizaoui, M. Hilpert, P. Czermak**: Einsatz von Keramikmembranen zur Abwasserreinigung – kommunal und industriell, DWA/Dechema Industrietage – Wassertechnik, 30.11.-1.12.2009, Fulda
- **Ebrahimi M., S. Kerker, A. Wienold, H. Neul, A. Ante, M. Hilpert, P. Mund, P. Czermak**: Processing and characterization of ceramic membranes for the efficient removal of COD and residual lignin from bleaching effluents, Int. Conference & Exhibition for Filtration and Separation Technology 13.-15. October - Filtech 2009, Wiesbaden
- **Czermak P., M. Ebrahimi**, Keramische Membranen zur Behandlung von Abwässern aus der Papier- und Zellstoffherstellung, DBU Sommerakademie, 16.6.2009, Marienthal, Germany

Abschlussbericht zum Projekt:

Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung der abgetrennten Lignine

- **Ebrahimi M., P. Czermak, H. Neul, A. Ante, M. Hilpert, P. Mund:** A multi-stage membrane system for separation of residual lignin from bleaching effluents by UF/NF ceramic membranes, ACHEMA 2009 Congress, 14.5.2009, Frankfurt, Germany

Posterpräsentation

- **Ebrahimi M., M. Schneider, K. Kerker, A. Wienold, R. Azebaze, H. Neul, M. Hilpert, P. Mund, P. Czermak,** Multistage Ceramic Membrane Filtration Process for Continuous Separation of Residual Lignin and COD From Bleaching Effluents, 13. Aachener Membran Kolloquium, VIVTA Aachen 2010.
- **Ebrahimi M., A. Wienold, M. Schneider, Z. Kovacs, A. Ante, H. Neul, M. Hilpert, P. Czermak:** Ceramic Membranes for Efficient Removal of Lignin from Bleaching Effluents, Membranes in the Production of Drinking and Industrial Water, MDIW 2010, 28.6.2010, Trondheim, Norwegen
- **Ebrahimi M., L. Placido, A. Ante, M. Hilpert, P. Mund, P. Czermak:** Study on ceramic membrane systems for removal of residual lignin and COD from bleaching effluents, Proceedings 8th Aachen Conference Water and Membranes, 27.-28. Oct. 2009, Aachen, p. P5-1-P5-7, ISBN: 3-8107-0064-9
- **Ebrahimi M., S. Kerker, A. Wienold, H. Neul, A. Ante, M. Hilpert, P. Mund, P. Czermak:** Treatment of Bleach Plant Effluents and Separation of Lignin Compounds via Ceramic UF/NF Membranes, Proceedings EUROMEMBRANE 2009, September 6-10, 2009, Montpellier, France

4 Meilensteine

4.1 Meilenstein 1: Funktionsfähige Versuchsanlagen, valide Analytik

Der Meilenstein wurde während der ersten Projektphase erfolgreich erreicht (siehe Zwischenbericht)

4.2 Meilenstein 2: Aussagefähige Ergebnisse zur Vorbehandlung des Rohwassers

Der Meilenstein wurde während der ersten Projektphase erfolgreich erreicht (siehe Zwischenbericht)

4.3 Meilenstein 3: Aussagefähige Ergebnisse zur Reinigung der neuen Membranen

Der Meilenstein wurde wie folgt erreicht

4.3.1 Chemische Reinigung

Zusätzlich zu den Methoden, die im Rahmen der ersten Projektphase zur chemischen Reinigung der verblockten Membranen etabliert wurden (Zwischenbericht, Tabelle 19), fanden weitere Optimierungsarbeiten statt. Mit den zusätzlich etablierten Reinigungsstrategien konnte eine Reinigungseffizienz zwischen 80 und 92 % für die Membranen erzielt werden.

4.3.2 Rückspülung

Bei allen durchgeführten Rückspüluntersuchungen zur Reinigung bzw. Permeabilitätsstabilisierung der Membranen (MF- sowie UF-Membranen) konnte eine eindeutige Steigerung des durchschnittlichen Permeatflusses von 80-100 %, je nach eingesetzter Membranen, bzw. der Feedeigenschaft, erreicht werden. Bei näher Betrachtung der Auswirkung der hier untersuchten Rückspülintervalle (60 und 120 min) kann festgehalten werden, dass bei 120 minütiger Rückspülung ein niedrigerer Membranwiderstand und somit eine signifikante Steigerung des Permeatfluxes erreicht werden kann, als bei 60 minütigen Rückspülintervallen.

Aus den erzielten Ergebnissen geht hervor, dass beim Einsatz von periodischer Rückspülung stets ein Kompromiss gefunden werden muss zwischen dem gewählten Intensitätsgrad der Rückspülung zur Permeatflusssteigerung einerseits und der damit erreichbaren Permeatqualität (CSB- sowie Lignin-Reduktion) sowie dem dazu erforderlichen Energieaufwand andererseits. Zwar erhöht sich durch Rückspülung die Filtrationsleistung der jeweiligen Membranstufen und somit des Gesamtprozesses, gleichzeitig sinkt jedoch die Effizienz des Rückhalts und steigt der Energieverbrauch des Systems.

4.3.3 Periodische Abschaltung der Anlage

Während der Aufreinigung des Bleichereiabwassers wurde bei einigen Versuchen ein aus verfahrenstechnischer Sicht sehr interessanter Effekt beobachtet. Dabei handelte es sich um eine drastische Erhöhung des Permeatflusses nachdem der Betrieb der Versuchsanlage aus technischen Gründen für kurze Zeit unterbrochen wurde. Dieses Phänomen wurde daher näher untersucht. Dabei zeigt sich, dass bei periodischer Abschaltung der Anlage ein signifikanter Anstieg des durchschnittlichen Permeatflusses je nach Prozessparameter um 90-140 % im Vergleich zu den Versuchen mit periodischer Rückspülung erfolgt.

4.3.4 Einsatz von Bor-dotierender Diamantelektrode

Im Rahmen der zweiten Projektphase wurde der Einsatz von Bor-dotierten n Diamantelektroden zum einen zur Reduzierung von CSB im Bleichereiabwasser und zum anderen zur Reinigung der keramischen Membranen untersucht. Hierbei konnte im Vergleich zur Reinigung ohne Diamantelektrode keine signifikante Verbesserung der Permeabilität der

Membranen erreicht werden. Auch die bei den untersuchten Prozessparametern erzielte Reduzierung des CSB im Bleichereiabwasser von maximal 19 % erwies sich als sehr ineffizient.

4.4 Meilenstein 4: Präsentation Gesamtsystem – Bewertung (Projektende)

Der Meilenstein wurde wie folgt erreicht

4.4.1 Langzeitversuche mit 1-stufigen Membranverfahren (MF, UF)

Einsatz von MF-Membranen: Bei den durchgeführten Experimenten zur Vorreinigung und Aufbereitung von Bleichereiabwasser ohne Vorbehandlung konnte durch den Einsatz der untersuchten MF-Membranen (0,1µm) eine Reduzierung des Rest-CSB und Ligninkonzentration im Permeat je nach Prozessparametern zwischen 24-31 % bzw. 28-43 % erzielt werden.

Einsatz von UF-Membranen: In 1-stufigen Membranprozessen (UF) konnten Rückhalteraten bezüglich CSB von 20-28 % und von Lignin von 34-45 % je nach Prozessparametern erzielt werden. Ein Vergleich der Filtrationsverläufe bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen zeigt einen minimalen Anstieg des durchschnittlichen Permeatflusses von 16 %, wenn die Temperatur von 60°C auf 50°C herabgesetzt wird. Was dabei deutlich festgestellt werden kann ist ein Unterschied bezüglich der zeitabhängigen initialen Verblockung der Membranen. Die Untersuchungen zu Zusatzstoffen (Harzdispergierer und Kalkstabilisatoren) haben gezeigt, dass diese eine Reduzierung des Permeatflusses um bis zu 25 % und eine Änderung der Charakteristik der Membranablagerungen zur Folge haben. Dies erschwert die Reinigung der Membranen mit bereits etablierten chemischen Reinigungsmethoden, weshalb neue Strategien entwickelt und etabliert wurden.

4.4.2 Langzeitversuche mit 2-stufigen Membranverfahren (MF→UF)

Bei den untersuchten mehrstufigen Membranverfahren (MF→UF) zur Aufbereitung des Bleichereiabwassers konnte insgesamt eine CSB-Reduzierung von 32-40 % und eine Lignin-Reduzierung von 57-73 % erreicht werden. Auch konnte hierbei ein direkter Einfluss der Rückspülung auf die Trenneffizienz der untersuchten Prozesskonfiguration gezeigt werden.

4.4.3 Pilotierung

Parallel zu Optimierungsversuchen zu ein- und mehrstufigen Membranverfahren und auf Basis der an der FH Gießen-Friedberg erzielten Ergebnisse wurde eine Pilotanlage über einen Zeitraum von 8 Monaten (Mai bis Dezember 2010) für Vorortversuche bei Sappi Ehingen GmbH betrieben. Fa. OSMO Membrane Systems GmbH wurde von Sappi Ehingen GmbH zur Durchführung der Vorortversuche beauftragt. Die Begleitung der Vorortversuche wurde von Sappi Ehingen GmbH übernommen.

Insgesamt konnte während der 15 durchgeführten Pilotierungsphasen beobachtet werden, dass die erzielten Flussleistungen je nach untersuchten Prozessparametern und Feedeigenschaften stark variieren. Es konnte eine direkte Abhängigkeit der Filtrationsleistung von der eingestellten Prozesstemperatur, der Feststoffbelastung im Feed sowie der Ausbeute festgestellt werden. Während der Pilotierungsphase konnte eine CSB-Reduktion von 37-45 % erzielt werden. Prinzipiell bleibt festzuhalten, dass bei der Reinigung bzw. der Reaktivierung der Membranen sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten. So konnten die eingesetzten Versuchsmembranen jederzeit nach einer kurzen alkalischen Reinigung reaktiviert werden. Ferner waren die Laufzeiten der Anlage stark von der Ausbeute und der Beschaffenheit des Bleichereiabwassers abhängig.

5 Fazit

5.1 Angestrebte technische Arbeitsziele

Die angestrebten technischen Arbeitsziele wurden wie folgt erreicht:

5.1.1 Produktionsintegrierter Umweltschutz (PIUS)

Das Forschungsprojekt zielte auf die Entwicklung eines integrierten und kontinuierlichen Gesamtprozesses ab, mit dem persistenter CSB, der in Papierfabriken in großen Mengen im hochbelasteten Abwasser anfällt, durch den Einsatz innovativer Verfahrenskombinationen mittels keramischer Membranen reduziert wird, so dass damit zu einer branchenspezifischen, ökologischen und ökonomischen Problemlösung beigetragen wird. Das Ziel der Verfahrensentwicklung war es, eine möglichst hohe Konzentrierung des Lignins im Konzentrat (>50 %) und eine Reduzierung der CSB-Fracht (>35 %) im Permeat zu erlangen. Um dieses Ziel erreichen zu können, wurden die einzelnen Verfahrensschritte, wie die Abtrennung und Konzentrierung der organischen Inhaltsstoffe sowie die effiziente Reinigung der Membranen untersucht, optimiert und aufeinander abgestimmt.

Durch die im Rahmen des Forschungsprojektes erzielten Ergebnisse, sowohl im Labormaßstab als auch bei der Pilotierung, konnte gezeigt werden, dass das angestrebte Ziel des Projektes erreichbar und deren Umsetzung aus technologischer Sicht realisierbar ist. Mit den untersuchten ein- (MF, UF) und mehrstufigen Prozesskonfigurationen (MF→UF, UF→NF sowie MF→UF→NF) mittels keramischer Membranen wurde insgesamt eine CSB-Reduzierung von bis zu 45 % und eine Lignin-Reduzierung von bis zu 73 % erzielt. Der Einsatz von hier untersuchten Membranen zur Abwasserbehandlung bietet ökonomische sowie ökologische Vorteile, da die erzielte Reduzierung der CSB-Fracht im Teilstrom die Entlastung der Umwelt und eine deutliche Einsparung der Abwasserabgaben bedeutet, wodurch sich der Einsatz der Membrananlage für den Anwender – je nach anfallender Abwassermenge – rechnet. Dabei scheint neben dem einstufigen UF-Prozess, die Prozesskonfiguration mit MF und nachgeschalteter UF zur Aufbereitung von Bleichereiabwasser im Bezug auf Trenneffizienz und Filtrationsleistung der Membranen die Methode der Wahl zu sein.

5.1.2 Produkterzeugung

Ein weiterer Schwerpunkt der geplanten technischen Arbeitsziele war die Untersuchung von alternativen Ansätzen zur Wiederverwertung des Ligninkonzentrates. Dieses Ziel sollte durch die Effizienzsteigerung und Optimierung der Aufarbeitungsprozesse und den Einsatz neuentwickelter keramischer Membranen realisiert werden. Dazu wurden beim Projektpartner Sappi Ehingen GmbH unterschiedliche Ansätze zur Verwertung des Konzentrates untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass das anfallende Konzentrat vor einer möglichen Verwertung durch Eindampfung weiter konzentriert werden muss. Die Konsistenz des eingedampften Konzentrates ist der von einer Dicklauge aus der Zellstoffproduktion ähnlich. Aus diesem Grund wurden im ersten Schritt ähnliche Anwendungsfälle betrachtet. In diesem Zusammenhang wurden bei Sappi Ehingen GmbH Untersuchungen mit eingedampftem Konzentrat als Betonverflüssiger, Bindemittel und als biogener Kleber durchgeführt. Die ersten Versuche zeigten, dass der Einsatz als Ersatzprodukt für Lauge mit Einschränkungen möglich ist. Um konkrete Aussagen über alternative Verwertungsmöglichkeiten machen zu können, müssen allerdings weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden. Neben der stofflichen Verwertung besteht auch die Möglichkeit der thermischen Verwertung. Der Heizwert des eingedampften Konzentrates liegt etwa 10 – 20 % unter der von Dicklauge. Bei der Verbrennung des Konzentrates muss allerdings die Alkaliverträglichkeit des Kessels als der limitierende Faktor betrachtet und untersucht werden.

5.2 Angestrebte wissenschaftliche Arbeitsziele

Die angestrebten wissenschaftlichen Arbeitsziele wurden erreicht. Im Rahmen des Forschungsprojektes konnten bei der Aufreinigung des Bleichereiabwassers aus der Zellstoffproduktion mittels keramischen Membranen Erkenntnisse über

- das Level des Membranfouling/-scaling im Zusammenhang zwischen den Feed-Eigenschaften und der Vorbehandlung des Abwassers (Vorfilter, pH-Wertverschiebung, Fällung, Flockung, Bor-dotierten Diamantelektrode), den Membraneigenschaften (Abrasionsbeständigkeit, Porengröße, Membrandesign), der Hydrodynamik (Cross-flow Geschwindigkeit, TMP, Prozesstemperatur) im Membranmodul in Abhängigkeit von der Konzentration des Abwasserinhaltsstoffe,
- den maximal erreichbaren Konzentrierungsfaktor des Lignins bei realisierbarer Pumpfähigkeit des Konzentrates,
- sowie die Effizienz der etablierten Reinigungsprozeduren und -intervalle

gewonnen werden

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden im Rahmen von insgesamt 5 Veröffentlichungen, 6 Vorträgen und 4 Posterpräsentationen auf internationalen Fachkongressen veröffentlicht und diskutiert.

6 Danksagung

Das Forschungsvorhaben wurde im Rahmen der Förderprogramme der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert. Aktenzeichen (Az: 26510-23). Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

7 Literaturverzeichnis

Ante A.

Wassermanagement für hochkonzentrierte abwässer in der altölraffinerie und papierindustrie,
618. Dechema kolloquium, 8. März 2007

Ante A, M Hilpert, M Ebrahimi, P Czermak: Prozessintegriertes mehrstufiges Membranverfahren zur Reduzierung schwer abbaubarer Stoffe im Bleichereiabwasser der Sulfitzellstoffherzeugung und energetische Nutzung des abgetrennten Lignins, IFAT 2010

Busch R.

Nutzung nachwachsender Rohstoffe in der industriellen Stoffproduktion,
CIT 78 (2006), 3, 219-228

Falkehag I.

A systematic view of lignin uses
5th iswpc, raleigh, (1989), 107-112.

Linke-Wienemann V., M. Braune und J. Thöming

Integrierte elektrochemische Prozesswasserbehandlung. Colloquium
Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik, Bremen 2004, C131-C137.

Nimz H.

Das Lignin der buche - Entwurf eines Konstitutionsschemas,
Angew. Chem. 186 (1974) nr. 9.

Schmidt H. J. und B. Wurster

Mehr Leistung. Chemie Technik August 2009, S. 14-15.