

DEG Projekt

„Wissenschaftliche Begleitung eines neuartigen Verfahrens zur Wasseraufbereitung mittels keramischer Membranen und Ozonbelüftung am Beispiel des Seehundbeckens im Zoo Saarbrücken“

Schlussbericht vom 25.09.2012
durchgeführt von

Universität des Saarlandes
66123 Saarbrücken

und

audita Unternehmensberatung GmbH
80689 München

Dieser Bericht enthält dieses Deckblatt, ein Inhaltsverzeichnis, 30 Textseiten und ein Unterschriftenblatt

Inhaltsverzeichnis

0. Einleitung	2
1. Keramikmodul-Anlage der Fa. ItN-Nanovation AG im offenen Betrieb	3
2. Versuche mit einer geschlossenen Technikumsanlage (Container der Fa. HydroGroup)	7
2.1 Betrieb ohne Ionisation und Ozonung (Vergleich mit/ohne Belüftung)	8
2.2 Betrieb mit Ionisation	10
2.3 Betrieb der Keramikmembran mit Ozon in Feed und Permeat	11
2.4 Betrieb der Keramikmembran mit Ozon und Kreislaufführung	13
2.5 Betrieb der Keramikmembran mit Ozon ohne Kreislaufführung	17
3. Entfernung von Stoffwechsel-Endprodukten	20
4. Zusammenfassung	28

0. Einleitung

Im Rahmen eines dem Zoo Saarbrücken von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) bewilligten Forschungsvorhabens sollte in der Zeit von Mai 2010 bis August 2012 ein Verfahren und eine Anlage entwickelt werden, die die Algenbildung im Wasser eines neu zu bauenden Seehundbeckens so weit unterdrückt, dass die Tiere für die Zoobesucher stets gut sichtbar sind. Die Fa. Andreas Junghans erhielt den Auftrag diese Anlage auf der Basis der Patente DE 10 2006 060 592 B3 „Hybridprozess zur Meerwasserentsalzung“ und DE 197 49 411 C1 „Verfahren und Vorrichtung zur biologischen Wasserreinigung“ zu bauen. Die Universität des Saarlandes (UdS) sollte mit dieser Anlage Versuche zur Optimierung der Parameter durchführen. Die wissenschaftlich technische Koordination oblag der Fa. audita Unternehmensberatung GmbH.

Obwohl die wesentlichen Komponenten der Anlage von der Fa. Andreas Junghans hergestellt bzw. gekauft wurden, hätten bis zum ursprünglichen Abschluss des Vorhabens keine Versuche stattfinden können, da das neue Seehundbecken bis dahin nicht fertig gestellt war. Daher wurden zunächst in den Labors der Universität des Saarlandes und dem Management Center Innsbruck (MCI) Versuche insbesondere zur Wirkung ionisierter Luft in Wasser mit definiertem Verschmutzungsgrad durchgeführt.

Deren Ergebnisse fanden Eingang in zwei im Juli 2011 am alten bestehenden Seehundbecken des Zoo Saarbrücken installierten Anlagen im Technikums-Massstab.

Zum einen wurde eine mit keramischen Flachmembranen bestückte, offene Filtrationsanlage der Fa. ItN Nanovation AG angemietet, die mit und ohne Luftionisation betrieben werden konnte. Zum anderen hatte die Fa. Hydro-Elektrik GmbH dankenswerter Weise eine Filtrationsanlage im geschlossenen Container zur Verfügung gestellt. Diese verfügte - nach einigen sich aus den Laborversuchen als sinnvoll erweisenden Umbaumaßnahmen - über alle Funktionen der Großanlage, so dass wichtige Parameter des DBU Versuchsprogramms ermittelt werden konnten.

Der vorliegende Schlussbericht beschränkt sich auf die Versuche vor Ort, d.h. am bisherigen Seehundbecken des Zoos Saarbrücken. Die Ergebnisse der Laborversuche in der Zeit von Mai 2010 bis März 2011 waren bereits ausführlicher Gegenstand des Zwischenberichts vom Dezember 2011. Um den Umfang dieses Schlussberichts nicht zu sprengen, wurden diese externen Versuche hier nicht nochmals aufgeführt.

Dieser Schlussbericht enthält Zitate und Abbildungen aus der Diplomarbeit von Jure Malenica (abgeschlossen im Februar 2012), der Bachelorarbeiten von Isabel Weidenhof (abgeschlossen August 2012) sowie Alexandra Schkarin (abgeschlossen im August 2012).

1. Keramikmodul-Anlage der Fa. ItN-Nanovation AG im offenen Betrieb

Es muss darauf hingewiesen werden, dass bisher keine Messmethoden zur Quantifizierung der Ionisation im Wasser verfügbar sind. In diesem Stadium sind aber noch wichtige Fragen zum Wirkmechanismus offen. Die Ergebnisse der Versuche mit der ItN-Anlage in Kombination mit dem LUWATEC-Ionisator gestatten einige Aussagen hierzu.

Der Modul war bestückt mit 4 m² keramischen Flachmembranen mit einer Porenweite von 200 nm und einem Plattenabstand von 7 mm. Er wurde in einem 800 l fassenden Kunststoffbehälter getaucht (Abb. 1.1) und konnte von unten mit oder ohne Ionisation belüftet werden (Abb. 1.2).



Abb. 1.1 ItN-Keramik-Modul ohne Belüftung



Abb. 1.2 ItN-Keramik-Modul mit Belüftung

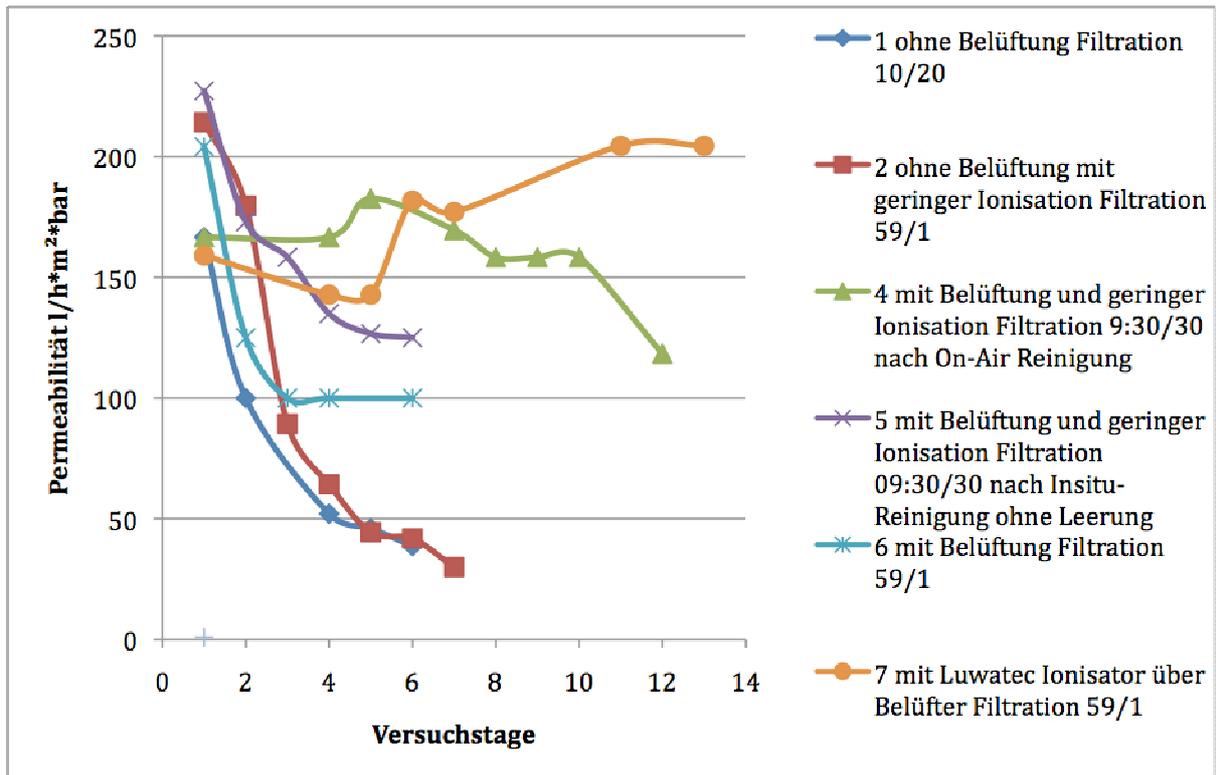


Abb. 1.3 Permeabilität der einzelnen Versuchsreihen

Abb. 1.3 zeigt den Permeabilitätsverlauf von 6 Versuchsreihen. Ohne Belüftung (1) fällt die – stets bei ca. 200 l / m²hbar beginnende – Permeabilität erwartungsgemäß schnell ab.

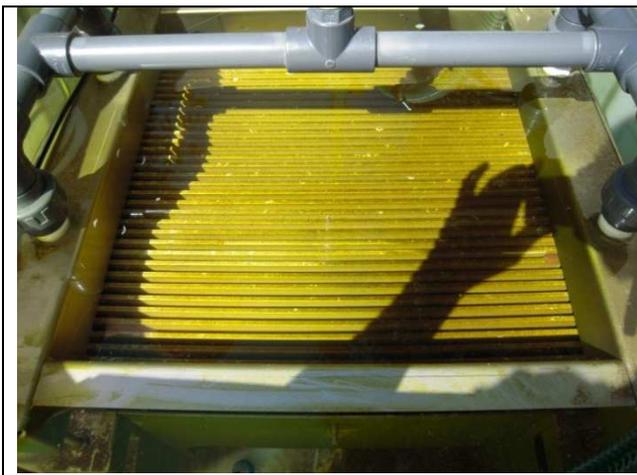


Abb. 1.4 Ablagerungen auf den Keramik-Membranen ohne Belüftung



Abb. 1.5 Betrieb ohne Belüftung mit geringer Ionisation des Gesamtvolumens

Ursache sind Ablagerungen auf den Membranen (Abb. 1.4) Auch eine geringe Ionisation

des Gesamtvolumens (Abb.1.5) hat ohne Belüftung (2) nur einen geringen Einfluss auf die Permeabilität. Bei Belüftung, jedoch ohne Ionisation (6), fällt zwar die Permeabilität, es stellt sich aber ein konstanter Wert bei etwa der Hälfte der Anfangspermeabilität ein.



Abb. 1.6 mit Belüftung und geringer Ionisation des Gesamtvolumens

Abb. 1.7 mit Belüftung und geringer Ionisation nach externer Reinigung

Schaltet man nun eine geringe Ionisation im Behälter dazu (s. Abb. 1.6), so stellt sich die Endpermeabilität bei etwa $125 \text{ l} / \text{m}^2\text{hbar}$ ein (5). Nach einer kompletten Reinigung des ausgebauten Moduls (Abb. 1.7) pendelt die Permeabilität um $150 \text{ l} / \text{m}^2\text{hbar}$ (4). Ionisiert man jedoch über den Belüfter (siehe Abb. 1.8), stabilisiert sich die Permeabilität bei ca. $200 \text{ l} / \text{m}^2\text{hbar}$ (7).



Abb. 1.8: Ionisation über den Belüfter

Die Trübung im Permeat lag bei allen Versuchsreihen unter 0,2 NTU. Der Rückhalt für Keime war bei allen Versuchen größer 95 %, jedoch bei der Versuchsreihe (7) am besten.

Besonders interessant sind die Ergebnisse für CSB (Abb. 1.9) und TOC (Abb. 1.10). Natürlich ist es an sich unzulässig so wenige Versuchspunkte durch Kurven zu verbinden, es erleichtert aber bei der Betrachtung die Zuordnung.

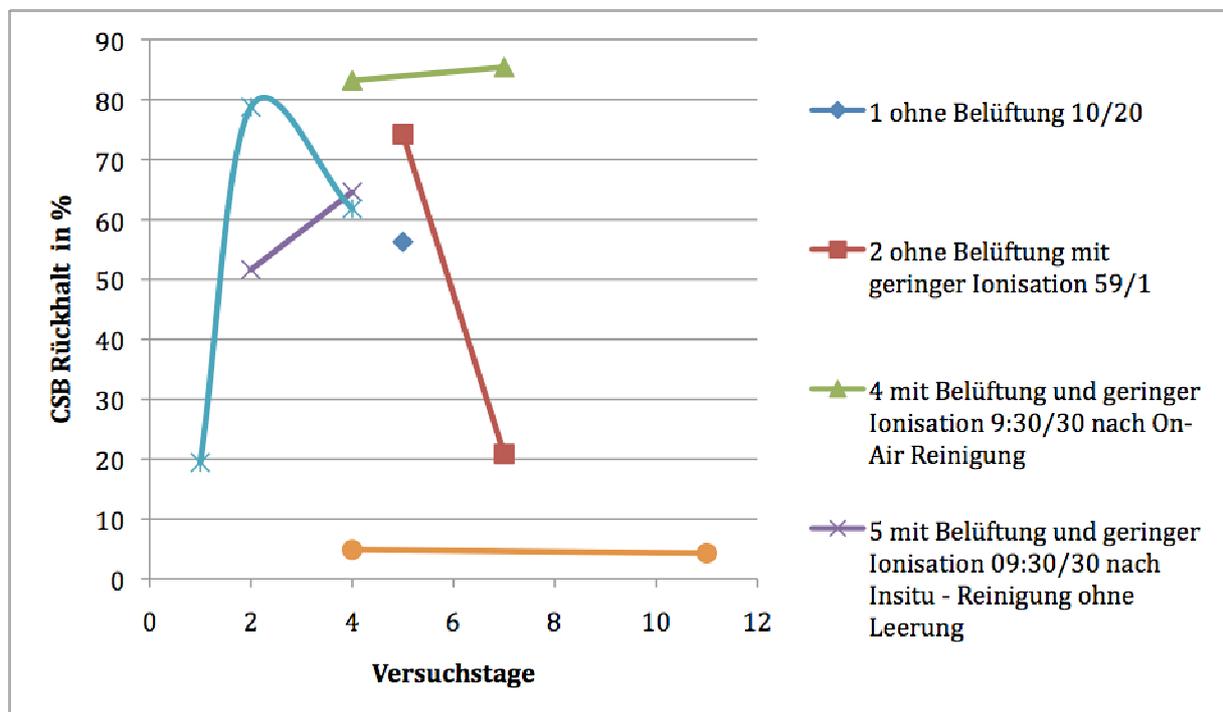


Abb. 1.9: CSB Rückhalte der verschiedenen Versuchsreihen

Von einer sauberen bzw. nicht belegten Mikrofiltrationsmembran (200 nm Porenweite) erwartet man, dass der CSB und TOC Rückhalt sich auf den Anteil der zurück gehaltenen zellulären Bestandteile beschränkt. Zu Beginn der Versuche waren die entsprechenden Werte auch < 20 % (CSB) bzw. 10 % (TOC). Mit zunehmendem Fouling insbesondere der Membranpore nimmt dann auch der Rückhalt zu (siehe Versuchsreihen 1 und 6).

Betrachtet man die Versuche mit Ionisation, ist eine Besonderheit der Anordnung zu beachten. Durch das große Behältervolumen und die sehr geringen Permeatflüsse ist die Verweilzeit mit 8 – 10 h sehr hoch.

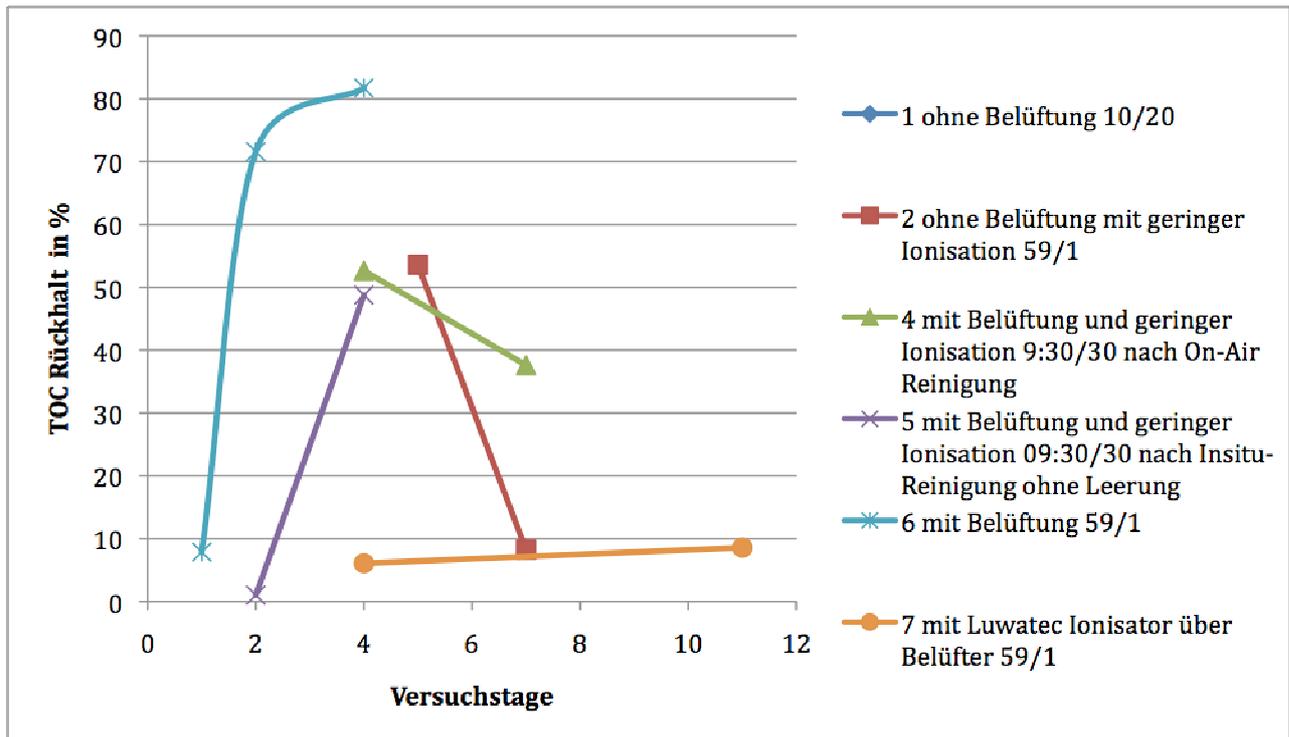


Abb. 1.10 TOC Rückhalte der verschiedenen Versuchsreihen

Außerdem wird während der Versuchszeit kein Schlamm ausgetragen (Konvektion).

Das bedeutet, dass mit zunehmendem Eintrag an ionisierter Luft und der damit verbundenen langen Einwirkzeit der Ionen vermutlich Zellyse in der Nähe der Membran stattfindet. Das Ergebnis wäre eine Zunahme von CSB und TOC im Permeat und schlechterer Rückhalt, wie z. T. beobachtet.

Aus dieser Versuchsreihe kann man daher schließen, dass es nicht nur eine Mindest- sondern auch eine optimale Verweilzeit (Einwirkzeit) gibt. Insofern haben diese Versuchsergebnisse große Bedeutung für die Auslegung zukünftiger Anlagen.

2. Versuche mit einer geschlossenen Technikumsanlage (Container der Fa. HydroGroup)

Die bisherigen Versuche wurden mit gegenüber der Umgebung offenen Anlagen gefahren. Sie erlaubten daher nicht den Einsatz von Ozon. Seit August 2011 stand nunmehr eine in einem Container untergebrachte Membrananlage zur Verfügung. Sie war zunächst mit vier von der 3 C Membrane AG neu entwickelten

Flachmembranmodulen bestückt (Membranfläche pro Modul 5 m², mittlerer Porendurchmesser 100 nm).

Das Fließbild der Anlage ist in Abb. 2.1. bzw. 2.4 gezeigt und entspricht im Wesentlichen dem der Großtechnischen Anlage (neue Seehundanlage).

2.1 Betrieb ohne Ionisation und Ozonung (Vergleich mit/ohne Belüftung)

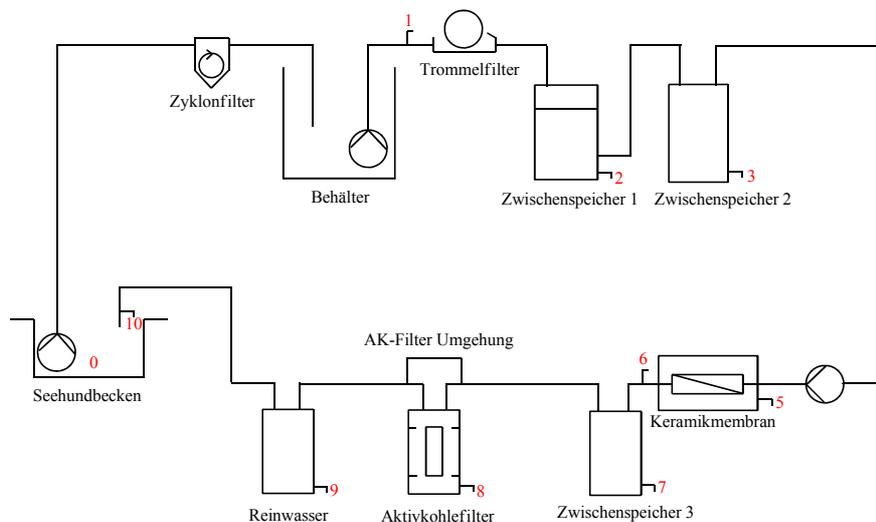


Abb. 2.1 Fließbild der Container-Membrananlage ohne Ionisation (J. Malenica)

Der Einfluss einer Belüftung während eines Rückspülzyklus der Membran zeigte einen positiven Effekt auf den Verlauf der Permeabilität. Ein Permeabilitätsverlust von 100 auf 33 l/hm²bar konnte mit einer nicht optimalen Belüftungseinheit von 34 h auf 76 h verbessert werden, trotz erhöhter Wasserbelastung. Ein Abplatzen der Deckschicht ohne Belüftung konnte nicht beobachtet werden, lediglich erfolgte bei der Rückspülung eine Blasenbildung und ein Wiederansaugen des unbeschädigten Biofilms (siehe Transmembrandruck-Verlauf zwischen zwei Rückspülungen Abb. 2.2). Weitaus positivere Ergebnisse sollten durch eine Belüftungseinheit, die sich direkt unter den Modulen befindet und diese flächig mit erhöhtem Luftdruck belüftet, erzielt werden können. Dies ist jedoch nur bei einem verringerten Verhältnis Behältervolumen/Modulvolumen (erhöhte Scherkräfte an der Membranoberfläche

durch erzwungene Konvektion) und einem größeren Rückspülvolumen als 150 l/m^2 sinnvoll. Ein weiterer Nachteil des oben erwähnten großen Behälters ist eine Aufkonzentrierung auf Grund erhöhter Verweilzeit, die eine Zusatzbelastung für die Membran darstellt. Verringerter Austrag des Retentats bei einer Rückspülung ist ebenfalls eine Folge eines zu großen Behältervolumens.

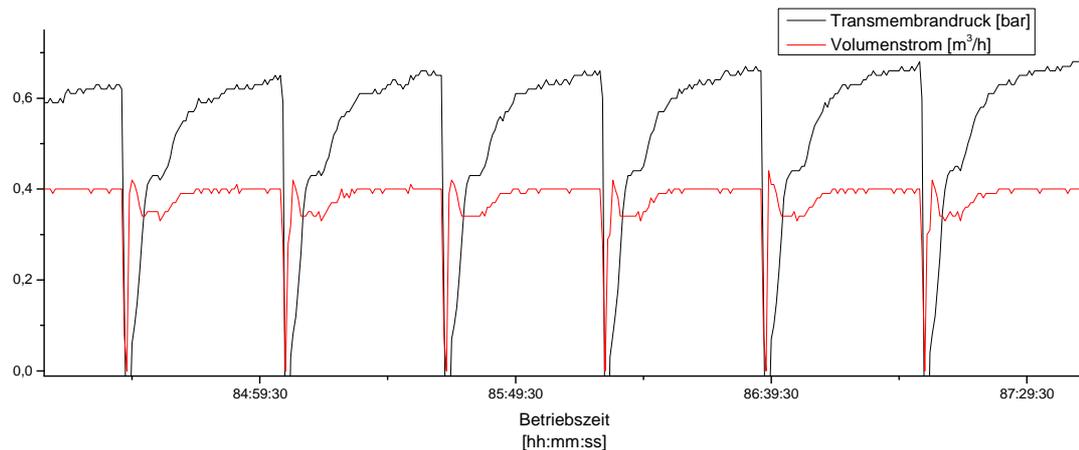


Abb. 2.2 Rückspülzyklen bei fehlender Belüftung (J. Malenica)

Die Bildung einer aktiven Deckschicht auf der Membranoberfläche führt zu einem verstärkten Rückhalt kleinerer Inhaltsstoffe des Wassers (Abb. 2.3), als durch die mittlere Porengröße von 100 nm zu erwarten wäre. Jedoch ist dieser Rückhaltengewinn mit einer Permeabilitätseinbuße verbunden. Der Keim- und Trübungsrückhalt bleiben von der Deckschicht unbeeinflusst.

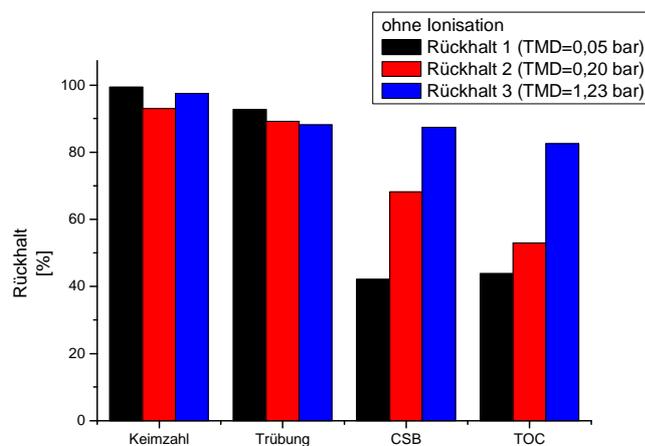


Abb. 2.3 Rückhaltevermögen in Abhängigkeit des Transmembrandrucks (TMD) (J. Malenica)

2.2 Betrieb mit Ionisation

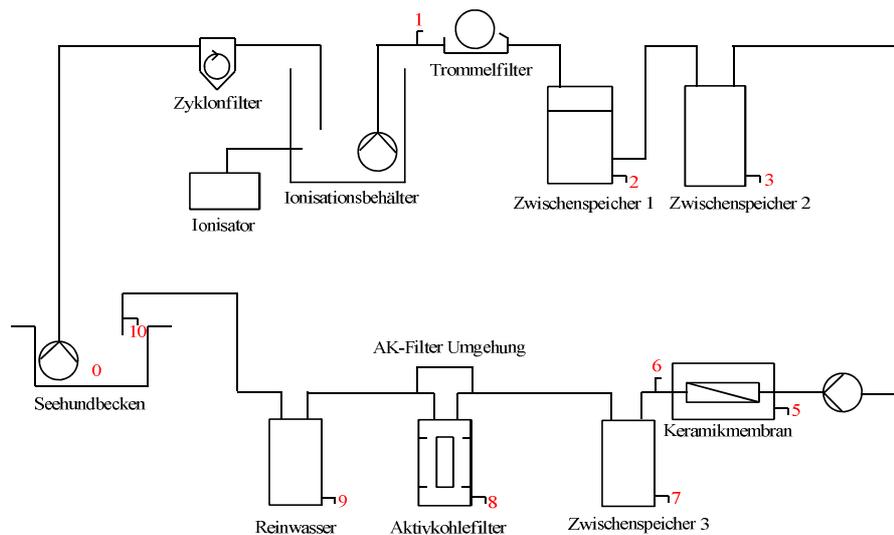


Abb. 2.4 Fließbild der Container-Membrananlage mit Ionisation (J. Malenica)

Die Ionisation hatte auf den Permeabilitätsverlauf der Membran, zumindest in dieser Versuchsanordnung (Abb. 2.4), keinen positiven Effekt. Konvektion durch Einbringung ionisierter Luft führte offensichtlich zu einem verstärkten Feststoffeintrag (Kot, Seehundhaare etc.) in die Anlage und einen Transport bis hin zur Membran (schwarzer dichter Belag, sonst grünlich), wodurch diese den oben genannten Permeabilitätsabfall, trotz Belüftung, schon innerhalb von 51 h erlitt. Jedoch wurde nach Ende des Versuchs im Zwischenspeicher 1 verstärkt (braunes, sandartiges) Sediment beobachtet. Ein zusätzlicher Behälter mit genügend großer Verweilzeit zwischen Ionisierungseinheit und Anlageneingang, könnte den Eintrag verhindern, da sich dort schon durch Ionisierung gebildete Agglomerate (mit erhöhter Senkgeschwindigkeit) absetzen und so die Membran weniger stark belastet wird.

Bei der Ionisation (Abb. 2.5) verhalten sich Keim- und Trübungsrückhalt ähnlich wie ohne Ionisation. Jedoch zeigen CSB- und TOC-Rückhalt eine geringere Abhängigkeit vom Transmembrandruck. Das breite Größenspektrum der im Wasser befindlichen Inhaltsstoffe würde bei der Agglomeration dazu führen, dass die aus größeren Inhaltsstoffen gebildeten Agglomerate durch erhöhte Senkgeschwindigkeit aus dem abzutrennenden Größenspektrum ausgefällt werden. Dadurch wäre der Rückhalt nur noch durch kleinere Agglomerate bestimmt, die die Membran passieren können. Ein scheinbar schlechterer Rückhalt – verglichen mit der ohne Ionisation – wäre die Folge.

Weitere Optimierung kann durch Verwendung von Ultrafiltration statt Mikrofiltration erfolgen, durch die auch kleinere Agglomerate zurückgehalten werden können.

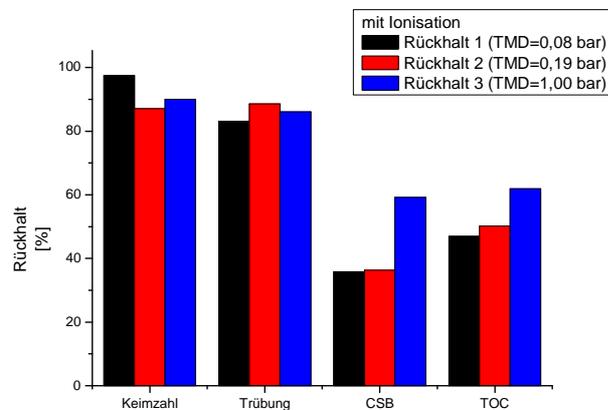


Abb. 2.5 Rückhaltevermögen in Abhängigkeit des Transmembrandrucks (TMD) (J. Malenica)

2.3 Betrieb der Keramikmembran mit Ozon in Feed und Permeat

Ziel der ersten Versuchsreihe war, die Wirkung von Ozon bei der Rückspülung der Membran zu erproben. Hierzu wurde Ozon mittels Ozongenerator 1 in Zwischenspeicher 1 und Ozongenerator 2 in Zwischenspeicher 3 (s. Abb. 2.6) eingebracht.

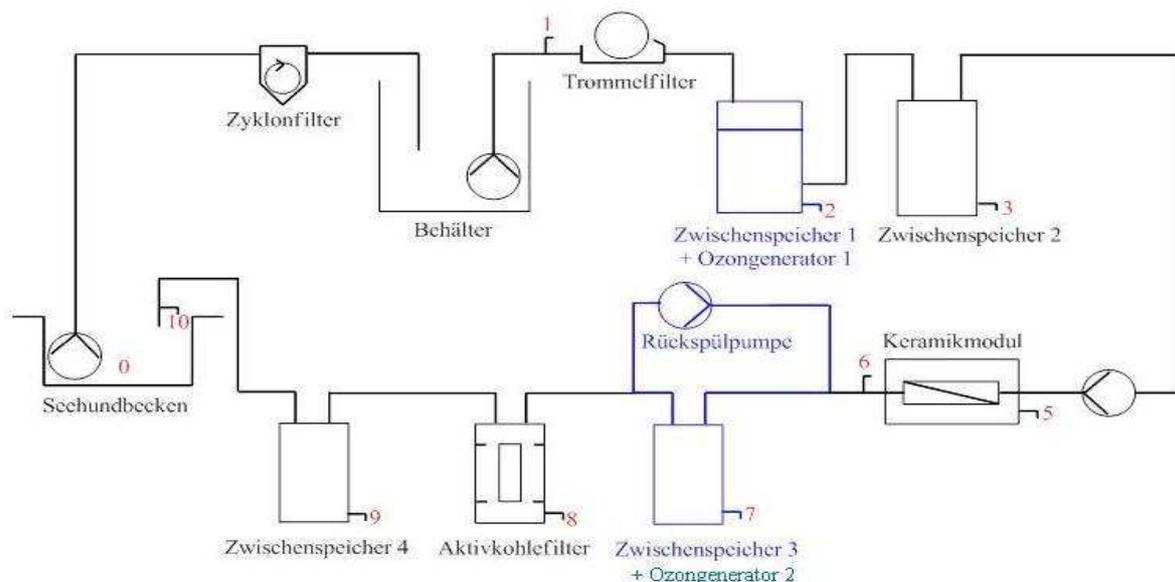


Abb.2.6: Fließschema der HydroGroup-Anlage mit je einem Ozongenerator im Feed und im Permeat (nach J. Malenica)

Die zeitlichen Rückspülparameter wurden gegenüber der letzten Versuchsreihe nicht

verändert. Der Fluss für die Rückspülung wurde auf 200 [l/m²] eingestellt. Der Sensor zur Messung und Regelung des Ozons befindet sich in der Permeatleitung. Dadurch weist der Ozonverlauf Maxima und Minima für Filtration und Rückspülung auf (s. Abb. 2.7)

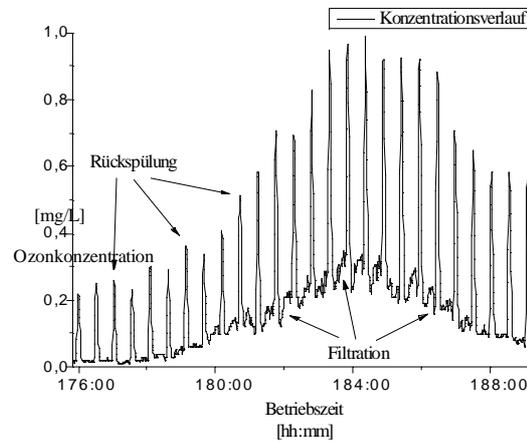


Abb. 2.7: Maxima (Rückspülung) und Minima (Filtration) des zeitlichen Ozonkonzentrationsverlaufs (1)

In Abb. 2.8 sind Permeabilität (a), Ozonkonzentration in der Permeatleitung (b, links) und Ozon-Leistungswert (b, rechts) aufgetragen.

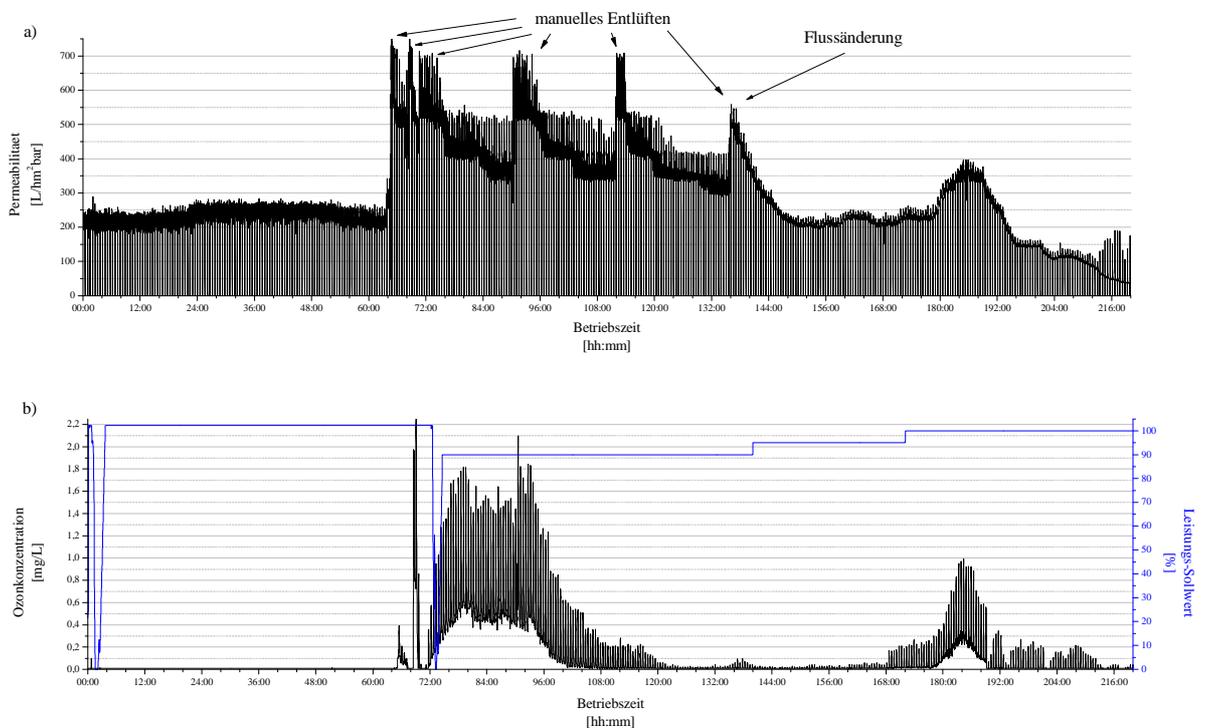


Abb. 2.8: a) Permeabilität und b) Ozonkonzentration während der Filtration bzw. Rückspülung und Leistungs-Sollwert (blau) als Funktion der Betriebszeit bei früher Ozoneinspeisung und -rückspülung (J. Malenica)

Für die ersten 64 h wurde die Ozon-Sollkonzentration während der Filtration auf 0,4

[mg/l] geregelt. In dieser Zeit konnte in der Permeatleitung trotz maximaler Leistung des Ozonerzeugers (blaue Kurve) kein Ozon im Permeat nachgewiesen werden. Die maximale Permeabilität scheint 250 [l/m²h bar] nicht zu überschreiten. Dabei handelt es sich aber offensichtlich um einen Messfehler durch Ausgasen eines Gemisches von Ozon, CO₂ und O₂ (Ozonzerfall). Nach manueller Entlüftung kommt es zu einer sprunghaften Abnahme des Transmembrandruckes und somit zu einer Zunahme der Permeabilität (s. Pfeile).

Die Ergebnisse waren insgesamt positiv, lagen aber – nicht zuletzt auf Grund technischer Probleme - hinter den Erwartungen zurück.

2.4 Betrieb der Keramikmembran mit Ozon und Kreislaufführung

Bei den Versuchen ohne Ozon war die positive Wirkung der Spülung des Zwischenraums zwischen den Keramik-Flachmembranen mit Luft während der Rückspülung evident geworden. Durch den Eintrag der Luft unterhalb des Keramikmoduls werden lockere Ablagerungen ausgetragen.

Der Keramikmodul wurde daher dahin gehend geändert, dass die zuvor punktuell wirkende Belüftung in einem Abstand von 30 cm nun über 6 Schläuche mit jeweils 7 Löchern direkt unter den Membranmodul erfolgt. Durch den verringerten Abstand (ca. 6 cm) und das fein verteilte Blasenbild, wird nun die gesamte Fläche der Module während der Rückspülung weitgehend gleich belüftet. Außerdem wurde durch Einbringung von PVC-Platten am Boden des Modulgehäuses das Flüssigkeitsvolumen um ca. 30 l verringert. Schließlich wurde - zur Vermeidung des Eintrags von Keimen auf der Permeatseite der Membran - der Aktivkohleadsorber während der Rückspülung überbrückt.

Um die zwangsläufig durch die Aufkonzentration des Retentats in Strömungs- und Filtrationsrichtung sich einstellenden Konzentrationsgradienten zu reduzieren, wurde eine zusätzliche Kreislaufpumpe integriert (s. Abb. 2.9 „Quasi-Crossflow“). Die rot markierten Zahlen bedeuten die jeweiligen Probenahmestellen.

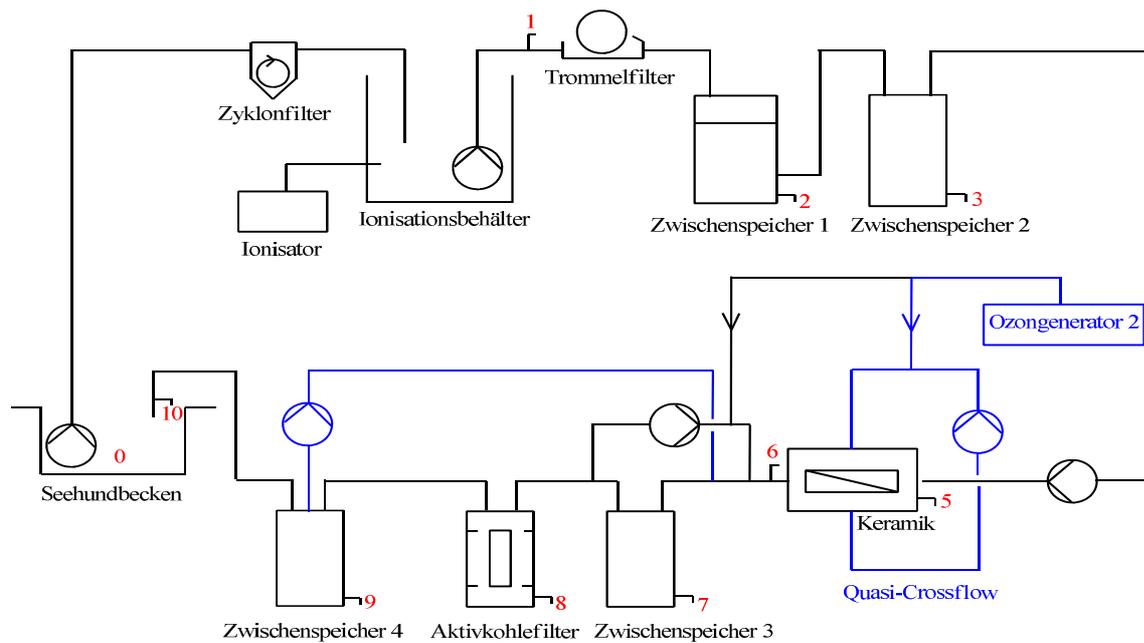


Abb. 2.9: Fließschema der HydroGroup Anlage mit Kreislaufführung und integrierter Ozoneinspeisung (rechts im Bild blau dargestellt) (J. Malenica).

Wie aus dem Fließbild hervorgeht, waren Feed- und Kreislaufpumpe so geschaltet, dass der Feedstrom ($1,5 \text{ m}^3/\text{h}$) gemeinsam mit dem Retentatstrom ($20 \text{ m}^3/\text{h}$) über die Kreislaufpumpe geführt wurde. Das Gemisch aus Retentat und Feed wurde unmittelbar nach der Kreislaufpumpe mit Ozon angereichert und trat am Kopf in den Membranmodul. Über einen auf der Permeatseite befindlichen Ozonsensor wurde die einzutragende Ozonmenge so geregelt, dass die Konzentration im Permeat stets $0,4 \text{ [mg/l]}$ betrug. Die sich einstellenden Permeabilitäten waren mit $600 \text{ bis } 1.200 \text{ [l/h m}^2 \text{ bar]}$ unerwartet hoch, jedoch schwankend. Eine eindeutige Erklärung für die starken Schwankungen gibt es allerdings nicht. Die hohe Permeabilität führte zu der Entscheidung die Rückspülzyklen von bisher 30 Minuten auf zunächst 2 Stunden und später sogar auf 4 Stunden zu erhöhen. Außerdem sollte der Fluss von bisher $150 \text{ [l/m}^2\text{h]}$ auf $200, 250 \text{ bis } 300 \text{ [l/m}^2\text{h]}$ stufenweise erhöht werden. In Abb. 2.10 sind Permeabilität, Fluss und CSB-Fracht für diesen Versuchszyklus dargestellt.

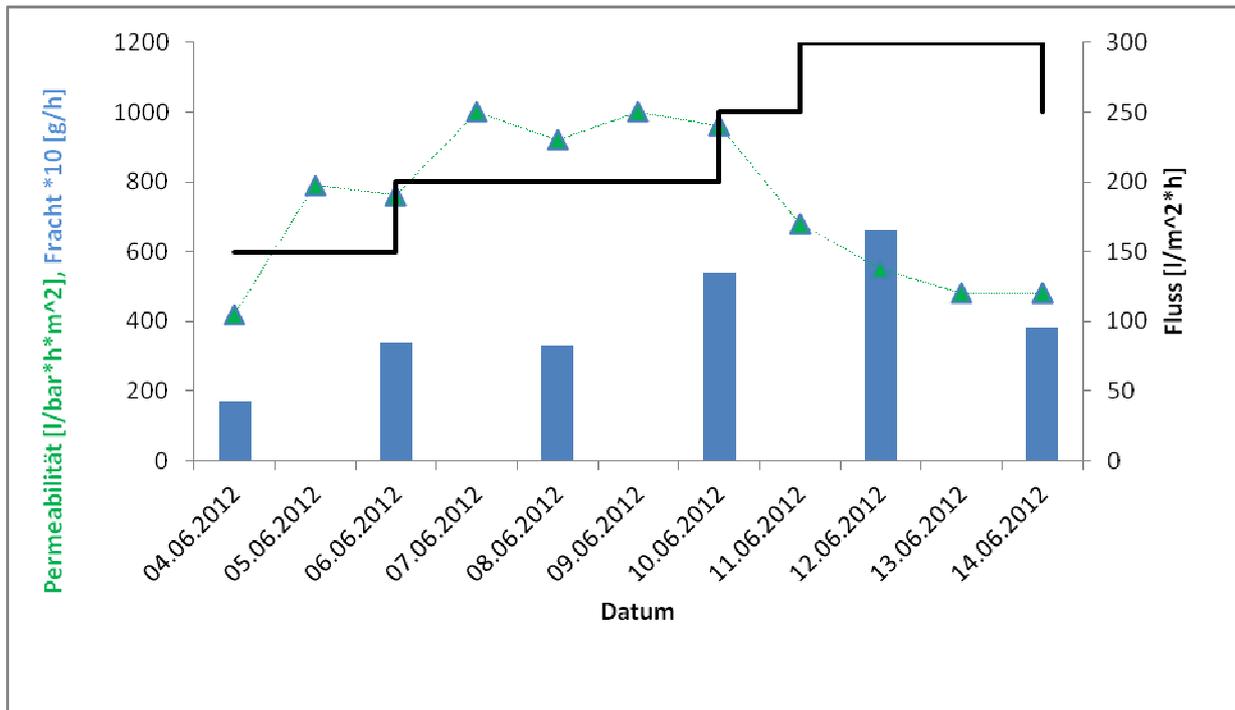


Abb. 2.10: Permeabilität [l/m² h bar], Fluss [l/m² h] und CSB-Fracht [g/h] *10 für einen Versuchszyklus mit Kreislaufführung über 12 Tage (I. Weidenhof)

Dabei ergibt sich die Fracht [g/h] als Produkt aus CSB und je Stunde in den Modul eingetragenen Volumenstrom – alle 2 Tage unmittelbar vor der Membran gemessen. Wie man aus der Abbildung erkennt, führt ein sprunghaft erhöhter Fluss zu einer ebenfalls sprunghaft erhöhten und damit die Membran belastenden Fracht. Bei der Deutung der Permeabilität ist zu beachten, dass die Anlage am Wochenende und damit unmittelbar vor dem ersten Messtag abgeschaltet hat. Erst am 2. Tag wird deshalb eine Permeabilität von ca. 800 [l/m² h bar] erreicht. Am nächsten Tag wurde der Fluss auf 200 [l/m² h] angehoben. Die Permeabilität fällt dadurch aber nur geringfügig ab, steigt einen Tag später weiter auf ca. 1.000 [l/m² h bar] und hält diesen Wert, auch wenn der Fluss auf 250 [l/h m² bar] angehoben wird. Offensichtlich ist dies bereits der maximal zulässige Fluss, was sich auch an der sehr hohen Fracht zeigt. Die Anhebung auf einen Fluss von 300 [l/m² h bar] war daher kontraproduktiv. Die Permeabilität fällt bis auf knapp 500 [l/m² h bar], sie steigt erst wieder an, wenn man den Fluss auf 200 [l/m² h bar] absenkt. Dies kommt in dieser Abbildung aber nicht mehr zum Ausdruck, da am gleichen Tag der Wasserwechsel stattfand (Säuberung). Als Konsequenz daraus lässt sich feststellen, dass unter diesen Bedingungen ein Fluss von 200 [l/m² h] offensichtlich optimal ist.

Aus Abb. 2.11 geht der Ozonverbrauch hervor. Er nimmt nur gering mit der Belastung zu und liegt im Mittel bei ca. 2 [mg/l].

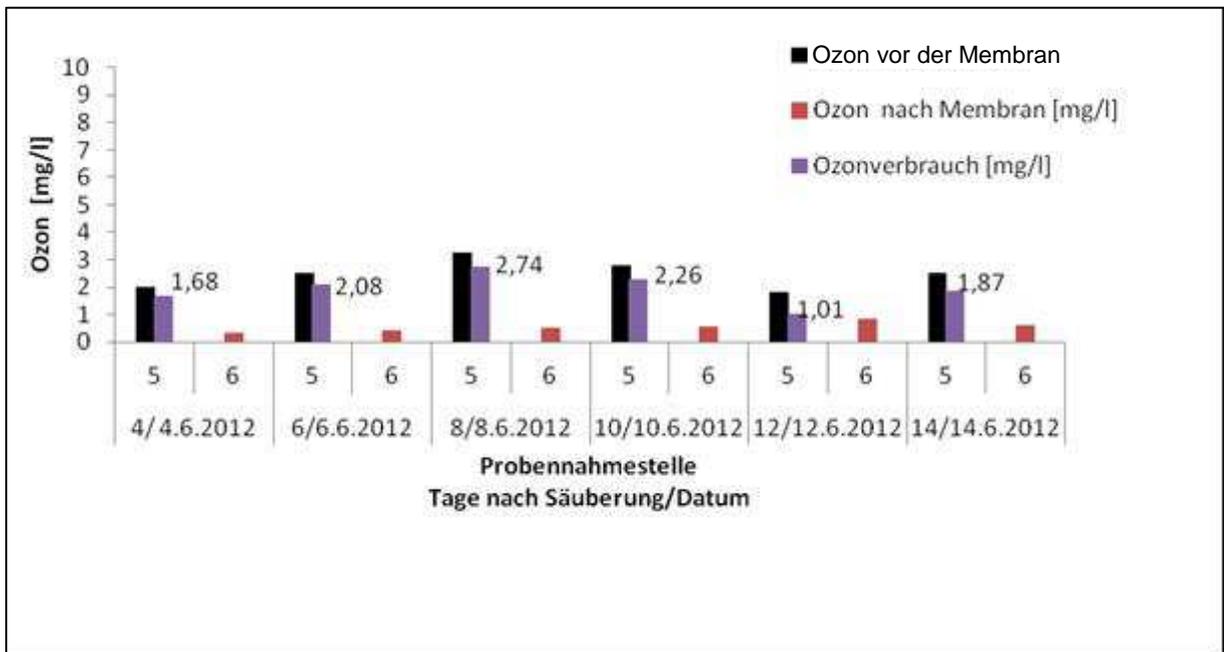


Abb. 2.11: Ozonkonzentration vor und nach der Membran und daraus resultierender Ozonverbrauch für einen Versuchszyklus von 12 Tagen (nach I. Weidenhof)

Bisher wurde dem Rückhalt der Keramikmembran für CSB und TOC große Beachtung geschenkt. Beim Betrieb mit Ozon plus Kreislaufführung ist der Rückhalt für diese beiden Größen – wie für eine Mikrofiltrationsmembran zu erwarten – vernachlässigbar gering.

Interessant ist noch der Rückhalt für Trübung. In Abb. 2.12 sind die Trübung im Becken (0) und vor der Membran (5) sowie der Rückhalt aufgetragen. Auffällig ist einerseits der Unterschied in der Trübung zwischen der Probe im Becken und vor der Membran. Er ist vor der Membran nur etwa halb so groß wie im Becken. Außerdem ist der Rückhalt teilweise erstaunlich niedrig. Erklären lässt sich dies damit, dass ein Teil der Trübstoffe durch das Ozon soweit zersetzt wird, dass er als Trübstoff nicht mehr gemessen wird und die Membran passiert.

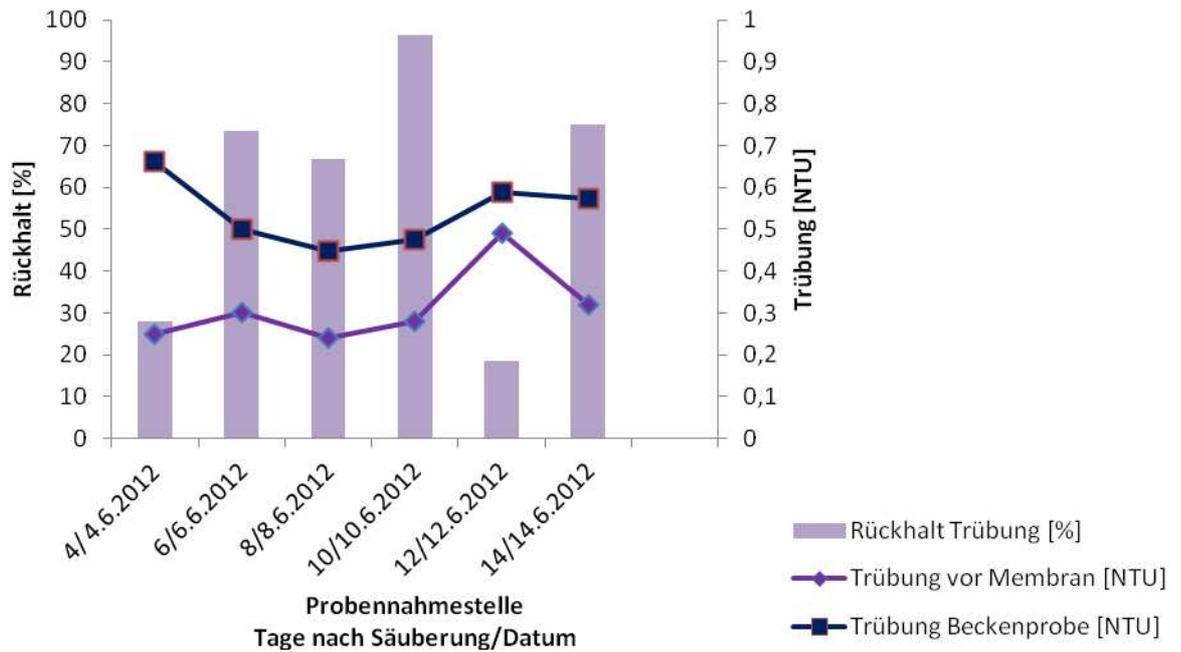


Abb. 2.12: Trübung [NTU] vor der Membran und deren Rückhalt [%] in der Keramikmembran mit eingeschalteter Kreislaufführung (nach I. Weidenhof)

2.5 Betrieb der Keramikmembran mit Ozon ohne Kreislaufführung

Um den Einfluss der Kreislaufführung auf die Permeabilität zu bestimmen, wurde für einen Versuchszyklus (11 Tage) die Kreislaufpumpe (s. Abb. 2.9) abgeschaltet.

Das Feed tritt, nachdem es mit Ozon angereichert wurde, von unten in den Membranmodul ein. Es findet also eine Umkehr der Strömungsrichtung statt.

In Abb. 2.13 sind Permeabilität und Ozonverbrauch für diesen Zyklus dargestellt.

In Abb. 2.14 sind - neben dem Rückhalt für die Trübung - CSB und TOC sowie deren Rückhalte durch die Membran dargestellt. Sie nehmen mit der Betriebsdauer stark zu. Dies ist ein Beweis für das eintretende Membranfouling.

Man erkennt den dramatischen Abfall der Permeabilität. Parallel dazu wächst der Ozonverbrauch.

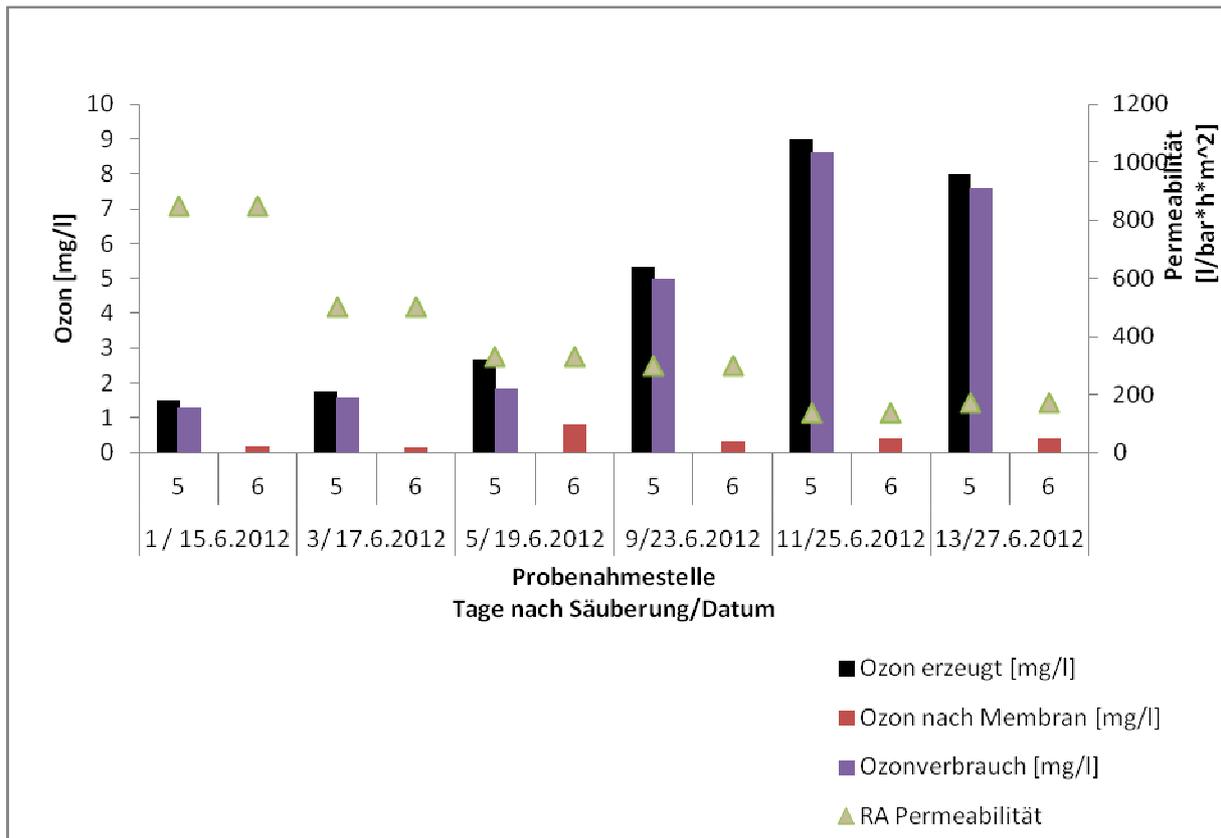


Abb. 2.13: Ozonekonzentration vor und nach der Membran und daraus resultierender Ozonverbrauch sowie Permeabilität für einen Versuchszyklus von 12 Tagen (I. Weidenhof)

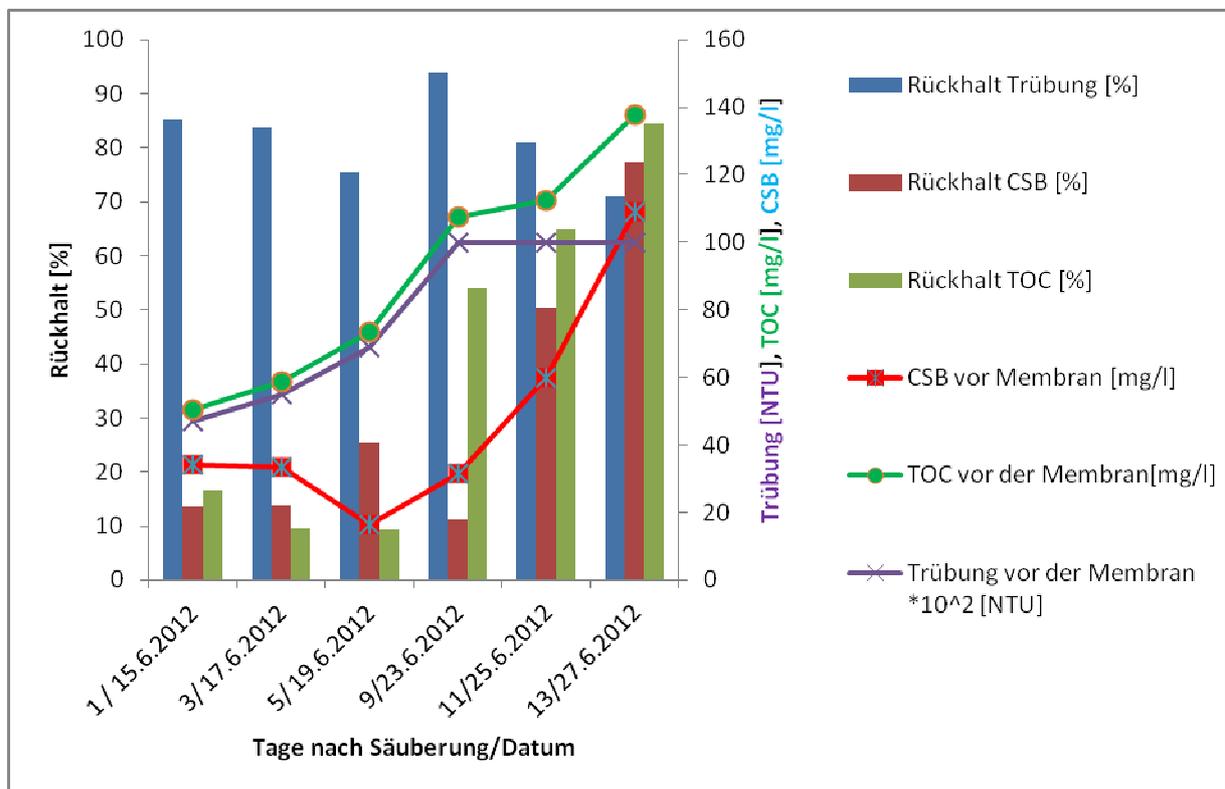


Abb. 2.14: Rückhalte und Trübung für CSB und TOC bei ausgeschalteter Kreislaufführung(I. Weidenhof)

Die stark ausgebildete Konzentrationspolarisation an der Membran macht sich auch beim Vergleich der Trübung im Becken (0) und vor der Membran (5) bemerkbar (s. Abb. 2.15). Sie ist vor der Membran deutlich höher als im Becken.

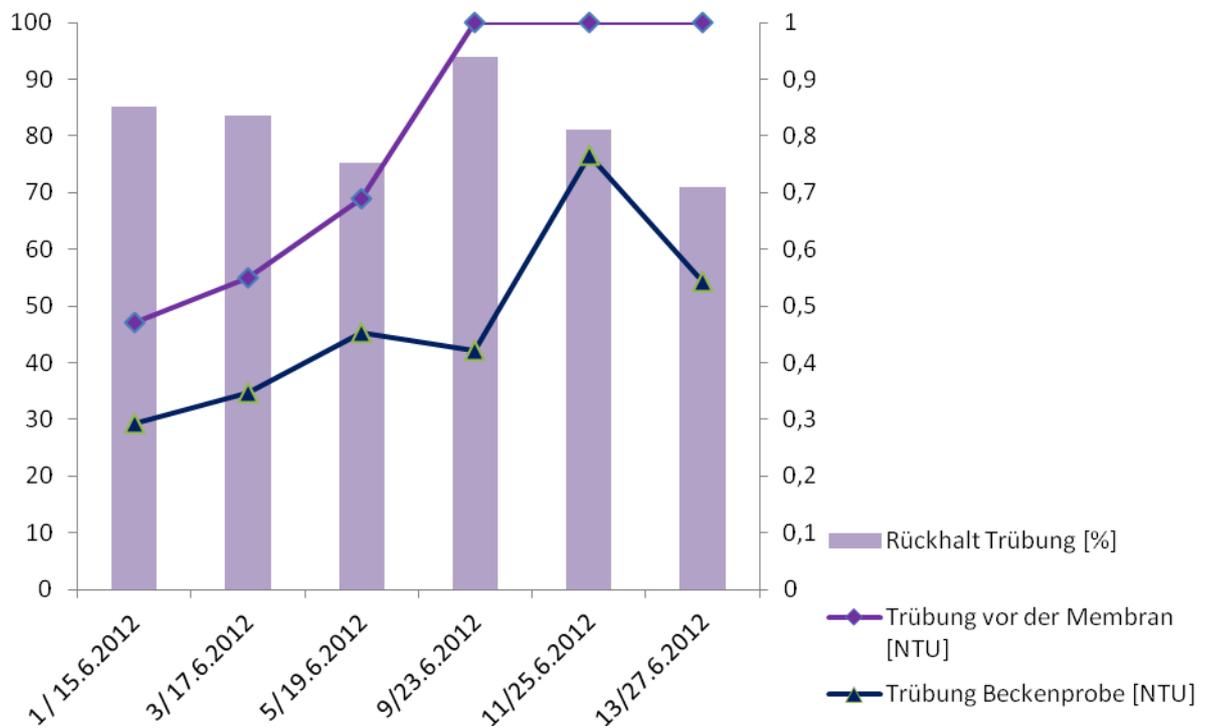


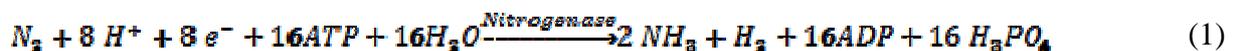
Abb. 2.15: Trübung im Becken und vor der Membran, sowie Rückhalt bei ausgeschalteter Kreislaufführung (nach I. Weidenhof)

3. Entfernung von Stoffwechsel-Endprodukten

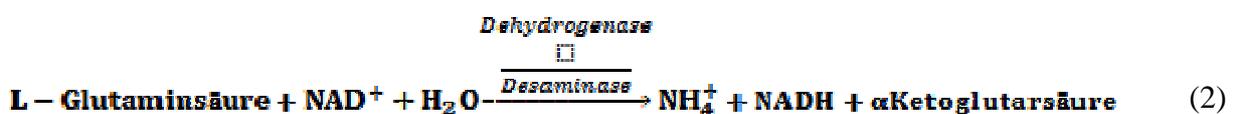
Wie aus Kap. 2 hervorgeht, wird das gesteckte Ziel der Entfernung der Algen aus einem Teilstrom des Seehundbeckens durch die Kombination von keramischer Mikrofiltrationsmembran und Ozon im Pilotmaßstab erfolgreich erreicht. Es besteht sicher noch Optimierungspotential, das aber sinnvoll erst an der Großanlage ausgeschöpft wird.

Im Zwischenbericht war bereits auf ein auftretendes Problem, die Akkumulation von anorganischem Stickstoff hingewiesen worden. Da dieser Teil des Projektes nicht Bestandteil des ursprünglichen Antrags war, wird die generelle Stickstoffproblematik im Folgenden kurz erläutert, bevor die Ergebnisse diskutiert werden.

Neben gelöstem, anorganischem Stickstoff in Form von Ammonium, Nitrit und Nitrat, liegt Stickstoff auch in löslichen organischen Komponenten, wie Proteinen und Aminosäuren in Wässern vor. Stickstofffixierung erfolgt u.a. durch biologische Stickstofffixierung durch Mikroorganismen. Hierbei wird enzymatisch durch sogenannte Stickstofffixierer gelöster atmosphärischer Stickstoff N_2 nach Gleichung (1) in reaktivere und biotisch verfügbare Verbindungen, wie beispielsweise Ammoniak, umgewandelt.



Stickstofffixierer sind entweder freilebend (z.B. Blaualgen) oder leben in Symbiose mit Pflanzen (Knöllchenbakterien). Zur Assimilation von elementarem Stickstoff sind insbesondere gewisse Arten der Blaualgen (Cyanobakterien) befähigt, wie Nostoc, Anabaena und Aphanizomenon. Diese Fixieren den Stickstoff in speziellen Zellen, den sogenannten Heterozysten. Des Weiteren wird Ammoniak bzw. Ammonium über aerobe und anaerobe Ammonifikation (Mineralisierung) gebildet. Hierbei wird im Wasser vorhandener Detritus durch Destruenten (heterotrophe Organismen) mikrobiell abgebaut. Detritusproteine werden enzymatisch über Peptide in Aminosäuren zerlegt (Proteolyse). Die anschließende enzymkatalysierte Ammonifikation kann über oxidative (2), desaturative (3) und hydrolytische Desaminierung (4) erfolgen.



Überschüssiges Ammoniak wird im Harnstoffzyklus von Säugetieren in Harnstoff umgewandelt und kann in Form von Harnstoff oder Ammoniak direkt über den Urin ausgeschieden werden.

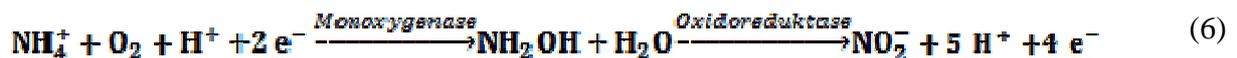


Das über die beschriebenen Prozesse gebildete Ammoniak und Ammonium stehen in einem pH- und temperaturabhängigen wässrigen Gleichgewicht (5).



Je basischer der pH-Wert und je höher die Temperatur eines Wassers ist, desto größer wird das Ammoniak/Ammonium-Verhältnis sein und stellt somit eine Gefahr für Wasserlebewesen, aufgrund von freier Diffusion durch die Nervenzellmembranen, dar. Daher ist eine Ammoniumakkumulation unbedingt zu vermeiden.

Der Abbau von Ammonium in Wässern erfolgt über eine aerobe, bakterielle Oxidation bis hin zu Nitrat. Die Nitrifikation ist ein zweistufiger, exergonischer Prozess und liefert die Energie für die CO₂-Assimilation der Bakterien. Der erste geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt (6), die Umwandlung von Ammonium über Hydroxylamin in das intermediäre Nitrit, geschieht z.B. durch Nitrosomonas Bakterien. Giftiges Nitrit wird schnell durch das Nitrobacter Bakterium in, bis zu gewissen Konzentrationen, ungiftiges Nitrat umgewandelt (7), sodass eine geringe Konzentration an Nitrit herrschen kann.



Entstandenes Nitrat wird bakteriell (z.B. Nitrococcus denitrificans) durch Denitrifikation (Nitratatmung) über Stickoxid-Stufen in elementaren Stickstoff umgewandelt und führt so zu einer Stickstoffabgabe an die Atmosphäre (8). Dieser enzymkatalysierte Vorgang findet bevorzugt in der Wasser/Sediment(Detritus)-Grenzschicht (anerobes Mikromilieu) statt.



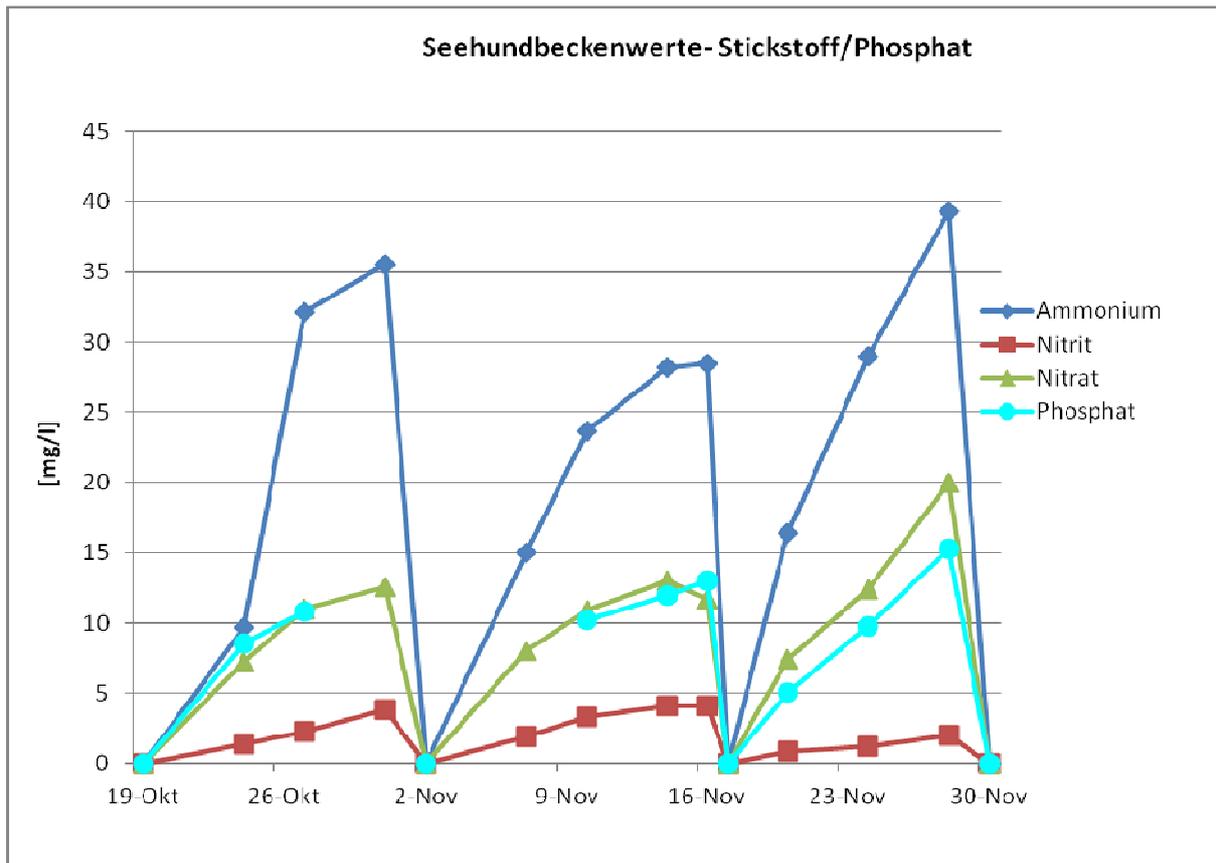


Abb. 3.1: Konzentration der Stoffwechsel-Endprodukte im Seehundbecken als Funktion der Zeit

In Abb. 3.1 ist der Verlauf der Stoffwechsel-Endprodukte wie Ammonium-, Nitrit-, Nitrat- und Phosphatkonzentration im Seehundbecken als Funktion der Zeit aufgetragen. Man erkennt, dass diese im Verlauf eines Zyklus (Frischwasser bis zum Wasserwechsel) so stark ansteigen, dass bereits aus diesem Grund das Wasser wöchentlich ausgetauscht werden müsste. Nun sind aber weder die gewählte Mikrofiltrations-Keramikmembran mit einem Porendurchmesser von 100 nm noch eine Ultra- oder Nanofiltrationsmembran in der Lage diese nennenswert zurück zu halten.

Wie aus Abb. 3.2 hervorgeht, werden durch den Einsatz von Ozon die kritischen Nitrit-Ionen weitgehend in Nitrat-Ionen umgewandelt. Wie wichtig eine ausreichende Menge Ozon nach der Membran für diese Umwandlung ist, erkennt man aus Abb. 3.3, wo die Anlage mehrfach abgeschaltet war. Verglichen mit Abb. 3.2 sind die Ammonium- und Nitritwerte deutlich höher.

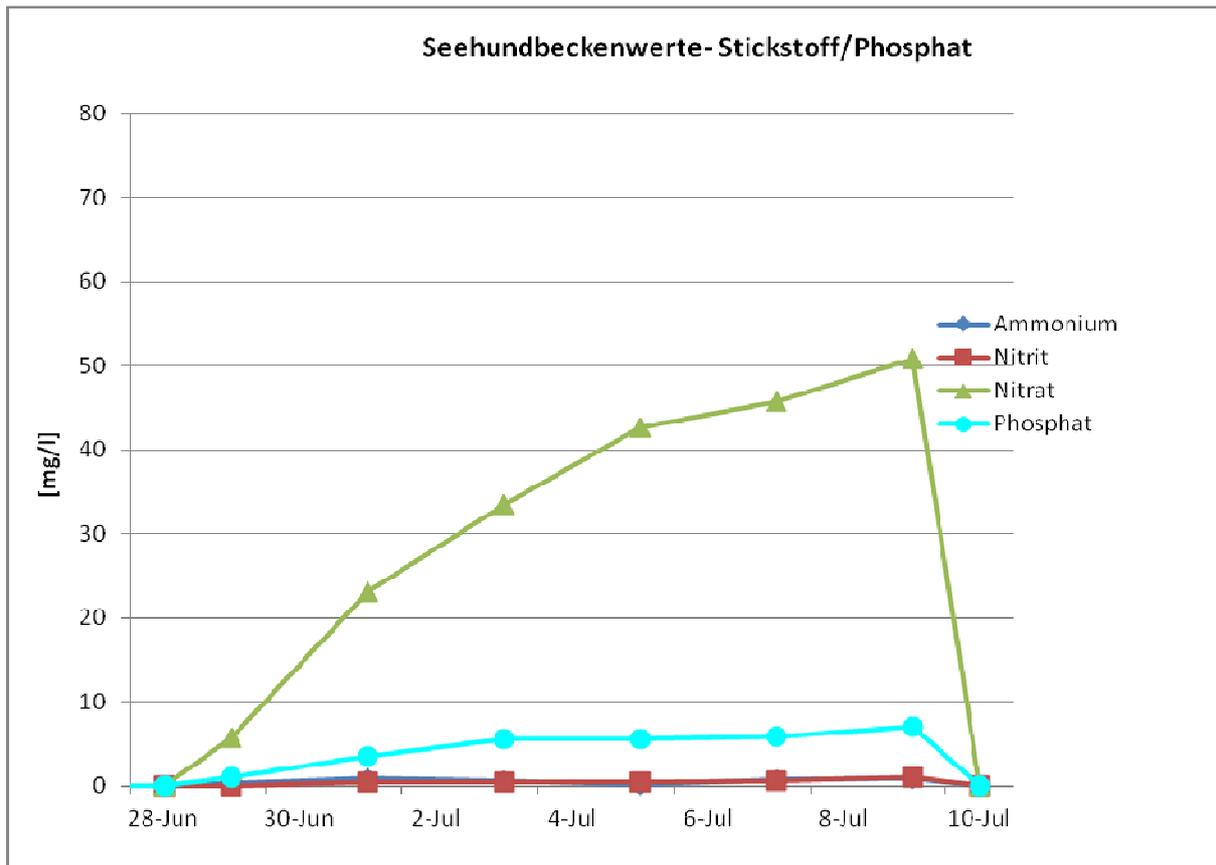


Abb. 3.2: Stoffwechsel-Endprodukte im Seehundbecken als Funktion der Zeit bei Einsatz von Ozon

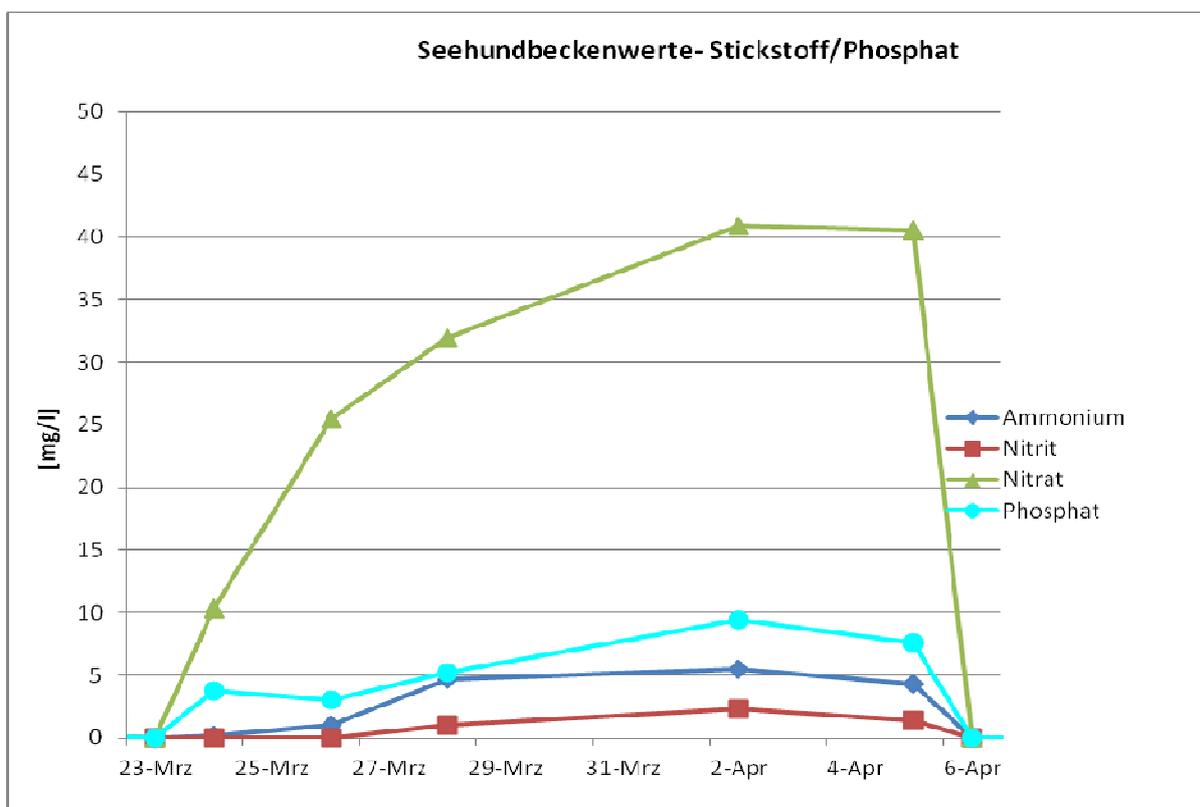


Abb. 3.3: Konzentration der Stoffwechsel-Endprodukte im Seehundbecken als Funktion der Zeit bei partiellem Ozoneinsatz

In einer ursprünglich nicht im Arbeitsplan vorgesehenen Experimentalstudie (Bachelorarbeit Alexandra Schkarin) wurden Versuche mit einer von der Fa. Junghans zur Verfügung gestellten Umkehrosmose-Anlage mit dem Ziel der weitgehenden Entfernung der Stoffwechsel-Endprodukte durchgeführt. Deren Fließbild ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Anlage wurde mit einem von der Fa. DOW für den Rückhalt von niedermolekularen Stickstoffverbindungen neu entwickelten Umkehrosmose-Membranmodul bestückt. Als Modelllösungen wurden zunächst synthetische Lösungen mit Konzentrationswerten verwendet, die den bisher beobachteten Maximalkonzentrationen im Seehundbecken entsprechen.

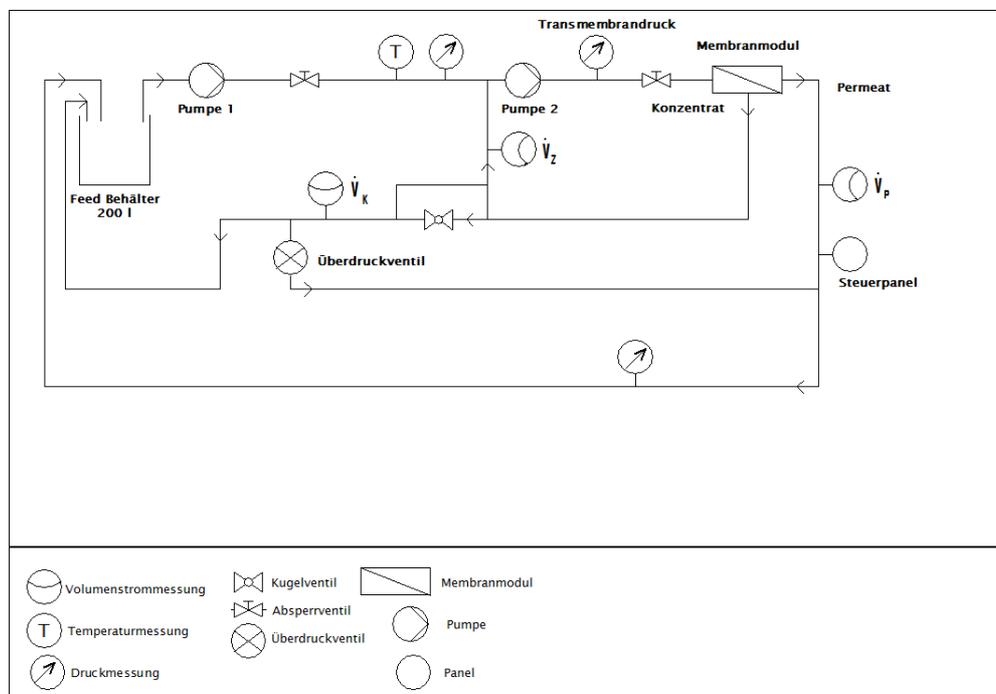


Abb. 3.4: Fließbild der Umkehrosmose-Anlage (A. Schkarin)

In ersten Versuchen wurde eine starke Temperaturabhängigkeit des Rückhalts für alle interessierenden Komponenten (insbesondere Nitrit-Ionen) festgestellt (siehe Abb. 3.5).

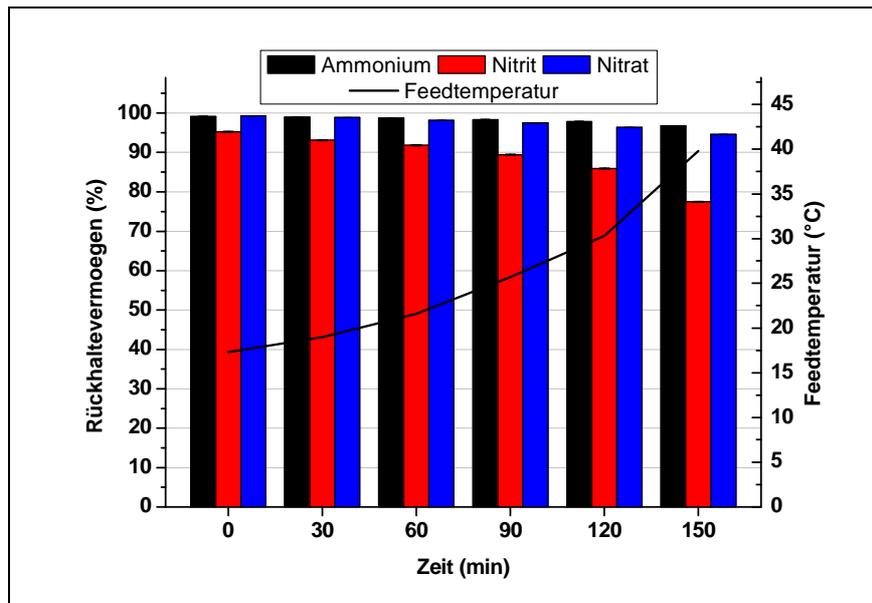


Abb. 3.5: Temperaturabhängigkeit des Rückhaltevermögens der Umkehrosmose-Membran für verschiedenen Stickstoff-Verbindungen (A. Schkarin)

In Abb. 3.6 ist das Fließbild der modifizierten Umkehrosmoseanlage dargestellt. Sie gestattet Aufkonzentrierungsversuche unter temperaturkonstanten Bedingungen. (Thermostatisierung).

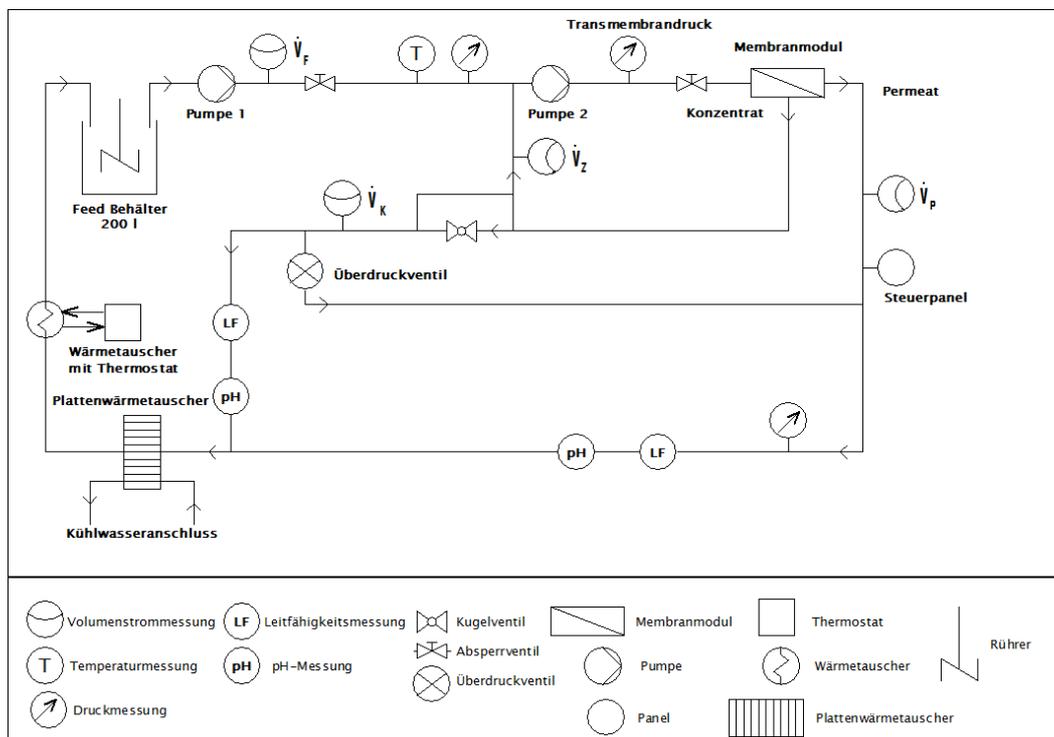


Abb. 3.6: Fließbild der thermostatierbaren RO-Anlage mit Kreislaufführung (Aufkonzentrierung) (A. Schkarin)

Abb. 3.7 zeigt, dass NH_4 , NO_3 , NO_2 und PO_4 selbst bei einem um den Faktor 10 erhöhten

Ausgangswert einer synthetischen Lösung zu über 90% zurück gehalten werden. Allerdings muss die Ausbeute nach Angaben des Herstellers unter 40% bleiben.

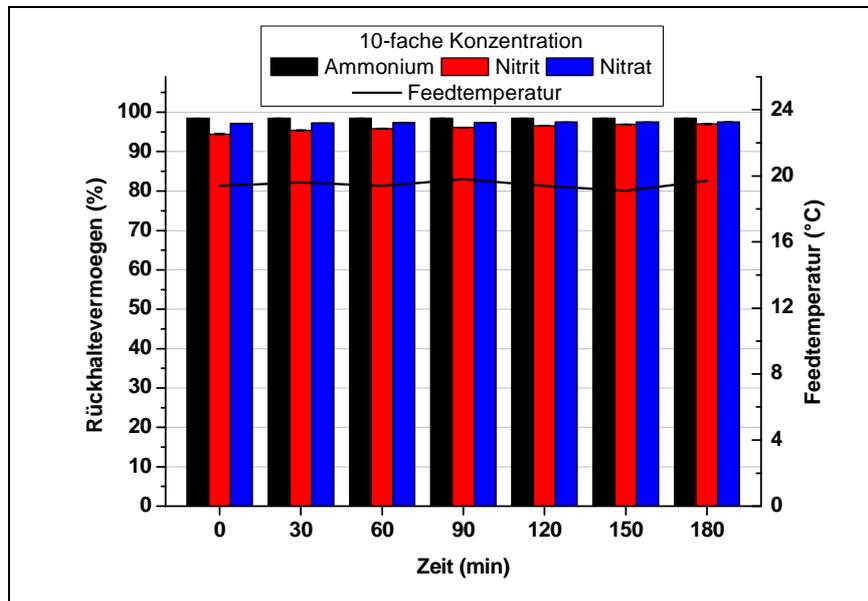


Abb. 3.7: Rückhaltevermögen der RO-Membran bei gegenüber dem Seehundbecken 10-fach höherer Konzentration der Stickstoff-Verbindungen und konstanter Temperatur (A. Schkarin)

Die Umkehrosmose kann im vorliegenden Fall nur sinnvoll genutzt werden, wenn eine Gesamtausbeute von 95% erzielt wird. Dies setzt aber bei der Vorgabe des Membranherstellers eine mindestens 4-stufige Umkehrosmose-Anlage voraus. An der Wirtschaftlichkeit muss in diesem Fall gezweifelt werden. Hinzu kommt, wie die RO-Versuche mit realem Wasser aus dem Seehundbecken ergaben (s. Abb. 3.8), dass es aufgrund des nicht vorhandenen Rückhalts der vorgeschalteten Mikrofiltrationsmembran für CSB und TOC zu einem Fouling der RO-Membran kommt. Der Rückhalt für Ammonium, NO_3 , NO_2 und bleibt zwar erhalten, die Permeabilität und die Ausbeute nehmen aber kontinuierlich ab.

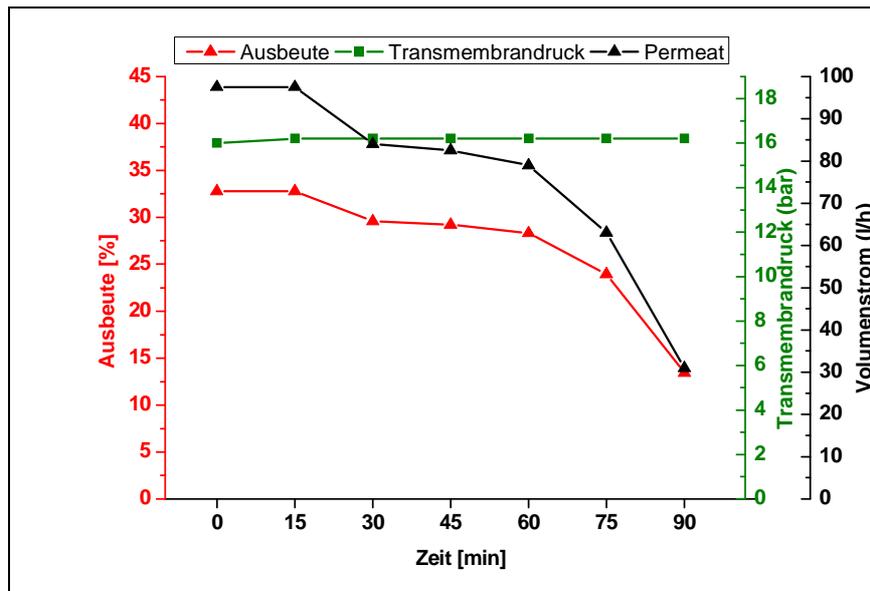


Abb. 3.8: Ausbeute, Transmembrandruck und Permeabilität der RO-Membran als Funktion der Zeit bei Filtration von realem Seehundbecken-Wasser

Für die bevorstehende Projektphase mit der großtechnischen Anlage sind daher Versuche geplant, die Stoffwechsel-Endprodukte auf mikrobiologischem Wege (Denitrifikation/Nitrifikation) zu entfernen.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen eines von der Deutschen Bundesumweltstiftung geförderten Forschungsvorhabens wurden in der Zeit vom Juni 2010 bis Juli 2012, zunächst im Labormaßstab an der Universität des Saarlandes und am Management Center in Innsbruck, später im Pilotmaßstab (ca. 1: 10 der späteren großtechnischen Anlage) vor Ort am Seehundbecken des Zoos Saarbrücken, Filtrationsversuche mit dem Ziel der Entfernung der Algen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Laborversuche wurden ausführlich im Zwischenbericht vom Dezember 2011 diskutiert. Sie werden im vorliegenden Schlussbericht nicht nochmals beschrieben, fanden jedoch Eingang in die Pilotphase.

Diese lässt sich unterteilen in Versuche mit einer

- Membrananlage der Fa. ItN Nanovation AG, diese besaß 4 m² keramische Flachmembranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 200 nm
- Container-Anlage der Fa. HydroGroup mit Keramikflachmembranen (5 m²/Modul), stapelbar mit einer Fläche zwischen 5 m² und 20 m² und einem mittleren Porendurchmesser von 100 nm
- Umkehrosmose (RO)-Anlage, die von der Fa. Andreas Junghans GmbH zur Verfügung gestellt und mit neu entwickelten RO-Membranen der Fa. DOW bestückt wurden.

Der Keramikmembran-Modul der Fa. ItN Nanovation AG wurde in einen 800 l fassenden Kunststoffbehälter getaucht und konnte von unten mit und ohne Ionisation belüftet werden. Er war mit Wasser aus dem Seehundbecken gefüllt, das in Synchronisation zum Austrag des Permeats nachströmte. Bei Belüftung mit nicht ionisierter Luft fiel die Permeabilität von anfangs 200 l/m² h bar auf 100 l/m² h bar. Gleichzeitig bildete sich auf der Membran ein Belag, der die Wirkung einer Sekundärmembran hatte. Dies machte sich auch durch einen zunehmenden CSB-Rückhalt bemerkbar. Betrieb man die Anlage mit ionisierter Luft, so ließ sich die Permeabilität bei optimalen Ionisationsbedingungen auf dem Ausgangswert halten. Es zeigte sich aber, dass es bei einer zu großen Menge ionisierter Luft bzw. zu langer Verweilzeit zur Zellyse und damit zu einer Verschlechterung des Zellrückhalts kommt. Der Hauptnachteil der ionisierten

Luft ist die notwendige Mindestverweilzeit (20 min).

Die Versuche mit der geschlossenen Container-Anlage der Fa. HydroGroup - die unmittelbar neben dem bisherigen Seehundbecken installiert wurde - ließen sich unterteilen in solche ohne Ozon und ohne Ionisation, mit Ionisation und schließlich mit Ozon.

Bei der ersten Versuchsreihe wurden die in der Literatur häufig beschriebenen Rückspülzyklen 30 min Filtration/30 sec Rückspülung angewandt. Erste Versuche zeigten, dass eine Belüftung des Keramikmoduls auf der Feedseite während der Rückspülung unabdingbar ist. Aber auch bei Belüftung während der Rückspülung der Keramikmembran fällt deren Permeabilität innerhalb einer Betriebsdauer von ca. 140 h von 125 [l/m² h bar] auf 15 [l/m² h bar]. Dieses offensichtliche Fouling der Membranen macht sich auch in einem Rückhalt gelöster Komponenten (CSB und TOC) bemerkbar. In der folgenden Versuchsreihe wurde ionisierte Luft in den Behälter nach dem Vorfilter (Zyklonfilter) eingeblasen. Die Versuche mit der ItN- Anlage waren Erfolg versprechend verlaufen. Dort wurde allerdings die ionisierte Luft kontinuierlich auf der Feedseite der Keramikmembran eingeblasen. Leider konnten in der Container-Anlage diese positiven Effekte nicht beobachtet werden. Während der Differenzdruck bei der Keramikmembran ohne Ionisation mit Belüftung innerhalb von 76 h von 0,2 bar auf 0,6 bar ansteigt, wird dieser Druckanstieg im gleichen Zeitraum mit Ionisation bereits nach 51 h erreicht. Ursache hierfür ist offensichtlich, dass die in den Behälter eingetragenen Schmutzstoffe von der ionisierten Luft ständig in Schwebelage gehalten und so in die Filtrationsstrecke eingetragen werden. Will man in zukünftigen Membrananlagen die vorteilhafte Wirkung der ionisierten Luft - eine durch Aggregation unterstützte Sedimentation und damit Reduktion der die Membran beaufschlagende Schmutzfracht - nutzen, so müssen Eintrag der ionisierten Luft und Sedimentation an örtlich getrennten Stellen erfolgen. Eine einschneidende Verbesserung der Leistungsfähigkeit gelang mit dem Einsatz von Ozon. Zwar hatte man bei der ersten Versuchsreihe mit Ozon, bei der dieses für die Rückspülung eingesetzt werden sollte, noch technische (hauptsächlich regelungstechnische) Probleme, es zeichnete sich aber bereits ab, dass unter Einsatz von Ozon die Permeabilität der Keramikmembran dauerhaft um den Faktor 10 erhöht werden kann. Dennoch sollte man das Konzept des alleinigen Einsatzes von Ozon für die Rückspülung der Membran nicht weiter verfolgen. Dies setzt nämlich ein häufiges Rückspülen der Membran voraus. Tatsächlich konnte aber durch den Umbau des

Keramikmembranmoduls und Inbetriebnahme einer Kreislaufführung des Feeds – mit der Wirkung eines ständigen Austrags des Retentats aus dem Modul – dauerhaft eine Permeabilität von 500 bis 1.000 [l/m²h bar] erreicht werden, wenn der Ozongehalt konstant bei 0,4 mg/l liegt. Darüber hinaus lässt sich damit auch noch die Zeit zwischen zwei Rückspülzyklen von bisher 0,5 h auf 4 h verlängern. Dies bedeutet eine erhebliche Erhöhung der Ausbeute (Reduktion des Rückspülvolumens). Allerdings sollte bei zukünftigen Membrananlagen – wie in DE 10 2006 060 592 vorgeschlagen – das Ozon/Feed-Gemisch unmittelbar unterhalb des Membranmoduls eingebracht werden. In der Versuchseinrichtung wurde die Kreislaufführung so gewählt, dass das Gemisch im Kopf des Moduls eingetragen wurde. Die längere Verweilzeit des Ozons im Feed führte aber dazu, dass die Trübung von der Entnahmestelle im Seehundbecken bis zur Membran nahezu zur Hälfte abgebaut wurde, mit der Folge, dass der Rückhalt drastisch zurückging. Der Erfolg der Kreislaufführung ist besonders auffällig, wenn man die Ergebnisse mit der nachfolgenden Versuchsreihe – Ozoneinsatz im Feed ohne Kreislaufführung – vergleicht. Die hohe Permeabilität von anfangs 800 [l/m² h bar] und die daraus resultierende sehr große Fracht führt an der Membran offensichtlich zu einer extremen Konzentrationspolarisation, was sich auch darin bemerkbar macht, dass die Trübung vor der Membran doppelt so hoch ist wie im Becken. Dies kann auch durch sehr hohen Eintrag von Ozon nicht mehr ausgeglichen werden. Die Permeabilität sinkt – anfangs sehr steil – kontinuierlich auf 135 [l/m² h bar]. In einer weiteren Versuchsreihe wurde für jeweils 48 h die Kreislaufführung ein- und anschließend für 48 h ausgeschaltet. Auch hier fiel die Permeabilität – anfangs langsam, später steil – auf letztlich 167 [l/m² h bar].

Es bleibt daher festzuhalten, dass nur ein kontinuierlicher Austrag des Retentats aus dem Keramikmodul eine Permeabilität über 600 [l/m² h bar] sichert. Ob dies eventuell mit einem deutlich niedrigerem Kreislauf-Volumenstrom möglich ist, muss in einer zukünftigen Versuchsreihe an der großtechnischen Anlage ermittelt werden.

Obwohl aufgrund der bisherigen Versuche das vorgegebene Ziel der Entfernung der Algen aus dem Seehundbecken erreicht werden wird, ist zur Vermeidung eines wöchentlichen Wasserwechsels das Problem der Entfernung der durch die Seehunde ausgeschiedenen Stoffwechsel-Endprodukte noch ungelöst.

Zwar zeigte sich, dass durch den Ozoneintrag Ammonium und Nitrit weitgehend in

Nitrat umgewandelt werden, dennoch muss letzteres entfernt werden. Das Problem wird dadurch verschärft, dass das Brunnenwasser mit dem das Seehundbecken befüllt wird bereits 7 mg/L Nitrat enthält.

Versuche mit einer RO-Anlage der Fa. Andreas Junghans GmbH, die mit einer neu entwickelten RO-Membran der Fa. DOW bestückt war, zeigten zwar einen – für alle real möglichen Konzentrationen an Ammonium, Nitrat, Nitrit und Phosphat hervorragenden Rückhalt größer 90%. Eine wirkliche Lösung des Problems „häufiger Wasserwechsel“ ist aber erst bei einer Ausbeute von ca. 95% gegeben. Dies bedeutet jedoch – unter Berücksichtigung der Vorgaben des Membranherstellers – eine mindestens 4-stufige RO-Anlage. Außerdem ist der Rest-CSB des Permeats der Mikrofiltrationsmembran für die RO-Membran offensichtlich zu hoch (zwischen geschaltete UF). Sie zeigte bei den bisherigen RO-Versuchen Fouling, was sich durch ein Absinken der Permeabilität bemerkbar machte.

In den bevorstehenden Versuchen mit der großtechnischen Anlage sind daher Versuche zur mikrobiologischen Entfernung der Stoffwechsel-Endprodukte (Denitrifikation/Nitrifikation) geplant.