

Entwicklung von Strategien zur Erhöhung der Anlagenverfügbarkeit von Membranbelebungsanlagen in Altpapier verarbeitenden Papierfabriken

G. Weinberger

Inhalt

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Zusammenfassung | 2 |
| 2 | Abstract | 3 |
| 3 | Einleitung | 5 |
| 4 | Versuchsdurchführung | 7 |
| 4.1 | Druckfiltrationsversuche | 8 |
| 4.2 | Durchführung kontinuierliche MBR-Versuche | 10 |
| 4.3 | Membranreinigung bei den MBR-Versuchen | 11 |
| 5 | Filtrierbarkeit | 13 |
| 6 | Kontinuierliche MBR-Versuche | 15 |
| 6.1 | Werk 1 | 15 |
| 6.1.1 | Biologischer Abbaubetrieb..... | 15 |
| 6.1.2 | Membranbetrieb..... | 17 |
| 6.1.3 | Membranreinigung..... | 17 |
| 6.2 | Werk 2 | 20 |
| 6.2.1 | Biologischer Abbaubetrieb..... | 20 |
| 6.2.2 | Membranbetrieb..... | 22 |
| 6.2.3 | Membranreinigung..... | 23 |
| 6.3 | Werk 3 | 25 |
| 6.3.1 | Biologischer Abbaubetrieb..... | 25 |
| 6.3.2 | Membranbetrieb..... | 26 |
| 6.3.3 | Membranreinigung..... | 27 |
| 7 | Betriebskosten, Konzepte, Anwendungskriterien, Schlussfolgerungen | 30 |
| 7.1.1 | Reinigungen und Reinigungskonzepte..... | 30 |
| 7.1.2 | Richt- und Ausschlusskriterien für MBR-Betrieb in der Papierindustrie..... | 35 |
| 8 | Wirtschaftlichkeitsbetrachtung | 38 |
| 8.1.1 | Betriebs- und Reinigungskosten..... | 38 |
| 8.1.2 | Erweiterungskonzepte ARA..... | 41 |

1 Zusammenfassung

| | |
|---|---|
| Thema | Entwicklung von Strategien zur Erhöhung der Anlagenverfügbarkeit von Membranbelebungsanlagen in Altpapier verarbeitenden Papierfabriken |
| Ziel des Projektes | Das Ziel dieses Forschungsprojekts der PTS München war die Erhöhung der Verfügbarkeit von Membranbelebungsanlagen durch die Erarbeitung von Strategien zur optimalen Reinigung getauchter UF-Membranen in Abhängigkeit von den MBR-Betriebsbedingungen, der Biomasseeigenschaften, der Inhaltsstoffe und der Intensität von Deckschichten. |
| Bewertung von Filtrationseigenschaften | <p>Es wurde eine Methode zur primären Einschätzung der Filtrationseigenschaften von Abwässern der Papierindustrie entwickelt und dargestellt, um deren Eignung für das Membranbehebungsverfahren zu bewerten.</p> <p>Bereiche für gute, mittlere und schlechte Filtrierbarkeit wurden für Flux und Permeabilität definiert.</p> <p>Fundierte Aussagen zu den real im Betrieb auftretenden Filtrationseigenschaften und Auslegungskennwerten für zu installierende MBR-Anlagen können nur durch umfassende Pilotversuche erhalten werden.</p> |
| pH-Wert und TMP-Bereich | Zur Vermeidung von Scaling sollte der biologische Abbau im pH-Wert-Bereich < 7,5 gehalten werden und Reinigungen frühzeitig bei maximalen TMP-Werten bis 200 mbar erfolgen, um Ausfällungen auf der Membran zu unterbinden. |
| Fouling/Biofouling | Primäre Grundvoraussetzung zur Vermeidung von Fouling/Biofouling ist ein optimaler und vollständiger biologischer Abbau. Adsorbierend wirkende polymere Additive im Abwasser tragen zu Fouling/Biofouling bei. Nicht in jedem Fall lassen sich Fouling/Biofoulingprozesse durch Reinigungen und Chemikalieneinsatz in ausreichender Weise bekämpfen. |
| Reinigungsstrategien | Eine allgemein gültige Reinigungsstrategie erfüllt aufgrund der unterschiedlichen Spezifität der Abwässer und Betriebsparameter nur in ungenügender Weise die Erfordernisse einer optimalen Reinigung. Die Angabe pauschaler Reinigungsstrategien stellt deshalb eine Richtlinie für die weitere Optimierung von Reinigungsprozessen für die jeweiligen Anlagen dar. Dabei sollten sich die spezifischen Reinigungskonzepte für die Membran auf die dauerhafte Erhaltung der Permeabilität fokussieren, um eine Erhöhung der Standzeit zu erreichen. Selbst hohe Reinigungsfrequenzen tragen weniger stark zu den Betriebskosten bei als ein frühzeitiger Austausch des Membranmaterials. |

Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

Der Nutzen der Forschungsergebnisse für deutsche kleine und mittlere Unternehmen liegt in der weiteren Verbreitung des MBR-Verfahrens innerhalb der Papierindustrie.

Davon profitieren vor allem die stark kmU-geprägten Branchen der Umwelttechnik, Abwassertechnik und deren Zulieferindustrie. Angesichts der geringen eigenen Forschungs- und Entwicklungskapazitäten von kmU in diesem Bereich sind die Ergebnisse dieses Projektes von Bedeutung für deren Wettbewerbsfähigkeit.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF 14911N der Forschungsvereinigung PTS wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die freundliche Unterstützung der Arbeiten.

2 Abstract

Theme

Development of strategies to increase the plant availability of membrane bioreactors in recycling paper mills.

Project objective

The aim of the PTS Munich research project was to increase the availability of membrane bioreactor systems with submerged ultra filtration membranes. This aim was to be achieved by identification of organic und inorganic substances, MBR operating conditions and sludge properties causing membrane layers. Knowing these substances efficient cleaners and cleaning strategies should be elaborated and tested in continuous operation on-site.

Evaluation of filterability

A method for primary evaluation of the filterability of paper industry effluents was developed and described. This method was to be used as performance test for effluents intended for membrane bioreactor treatment.

Ranges for good, medium and bad filterability had been defined for flux and permeability.

Reliable data for practically occurring filtration qualities in MBR operation and dimensioning data for MBR plants may be obtained only by comprehensive pilot trials.

pH- and TMP ranges

Scaling is prevented in a pH range < 7.5 during biological degradation. Cleaning processes should be performed early at a maximum TMP of 200 mbars to avoid precipitation on the membrane surface.

Fouling/bio-fouling

Primary requirement for the prevention of fouling/biofouling is an optimized and completed biological degradation process. Adsorbing polymeric additives in effluents support fouling/biofouling. In some cases fouling/biofouling processes may not be sufficiently reduced by cleaning and use of chemicals.

Cleaning strategies

A generally valid cleaning strategy does not sufficiently fulfil requirements for optimised cleaning due to different specificity of effluents and operating parameters. The description of generally valid cleaning strategies can only serve as a guideline for further optimisation of cleaning processes in each individual plant. Focus of specific cleaning concepts should be on increasing membrane lifetime by long-lasting preservation of membrane permeability. Even high frequency of cleaning contributes fewer to operational costs than briefer membrane exchange intervals.

Economic relevance of this research subject for small and medium-size enterprises (SME)

German SME benefit from the project results via the broader application of MBR technology in the paper industry.

SME in the fields of environmental technology, effluent technology and supply sectors will benefit most from this. In view of the low capacity of SME for research and development in this area the project results are of importance to their competitiveness.

Acknowledgement

The IGF 14911N research project of the research association PTS was funded within the programme of promoting “pre-competitive joint research (IGF)” by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF). We would like to express our warm gratitude for this support.

We would also like to express our thanks to the German paper mills and supply firms involved for providing proper samples as well as for supporting the project performance.

3 Einleitung

Klassische biologische Abwasserreinigung

Die bei der Papierproduktion anfallenden Restabwässer werden fast ausnahmslos vollbiologisch gereinigt. Die aerobe Abwasserreinigung auf Basis des Belebungsverfahrens ist in der Papierindustrie das am häufigsten angewandte Reinigungsverfahren. Voraussetzung für eine optimale Ablaufqualität und damit die Vermeidung relevanter Feststoffanteile ist eine gut funktionierende Trennung von Belebtschlamm und gereinigtem Abwasser in der Nachklärung. In den letzten Jahren wurden zunehmend Probleme durch verschlechtertes Absetzverhalten von Belebtschlämmen verzeichnet. Insbesondere die Umstellung auf Schwachlastbelegung bei Hochlast-Schwachlast-Kombinationsverfahren wird damit in Zusammenhang gebracht. Eine im Auftrag vom VDP für das Jahr 2004 durchgeführte Umfrage „Wasser und Abfälle“ zeigt, dass diese zu den am häufigsten auftretenden Betriebsstörungen in biologischen Abwasserreinigungsanlagen führen [1 und 2].

Alternative Schlammabtrennung

Zur Vermeidung solcher Sedimentationsprobleme bietet sich die Membrantechnologie als alternatives Verfahren zur Schlammabtrennung an. Bestimmte Systeme werden bereits in anderen Industriebereichen und in der kommunalen Abwasserreinigung erfolgreich eingesetzt. Für die kommunale Abwasserbehandlung und andere Industriezweige sind bereits zahlreiche großtechnische Anlagen in Betrieb [3, 4, 5, 6, 7, 8].

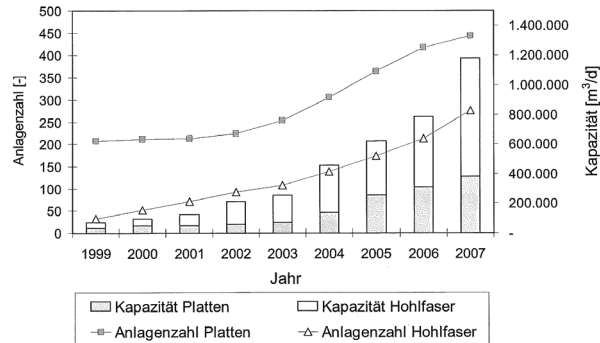
Eigenschaften Membranverfahren

Da hierbei alles zurückgehalten wird, was größer als die Trenngrenze der Membran ist, erfolgt die Trennung unabhängig von den Schlammeigenschaften. Die Membranbiologie hat gegenüber dem konventionellen Belebungsverfahren Vorteile:

- hohe Klarwasserqualität in Bezug auf Feststoffe (< 2 mg/l) sowie Bakterien und Keime (Trenngrenze 0,03 µm),
 - höhere Biomassenkonzentration im Belebungsbecken (theoretisch bis ca. 30 g TS/l),
 - geringer Flächenbedarf,
 - unabhängig von der Schlammkonsistenz (z.B. Blähschlamm oder Schwimmschlamm).
-

MBR in der Papierindustrie

Seit ihrer Einführung Anfang der 90er Jahre in Nordamerika und Japan gibt es eine immer weiter steigende Anzahl an realisierten Anlagen. Die Graphik zeigt die weltweit installierten Anwendungen allein in kommunalen Anlagen [9]:



In Deutschland gibt es derzeit ca. 74 MBR-Anlagen, davon 17 in kommunalen Anlagen, der Rest im industriellen Bereich. [9] In der Papierindustrie sind derzeit zwei Anlagen realisiert, davon sind in Deutschland eine im Bau, die zweite ist kürzlich in Betrieb gegangen [10 und 11].

Nach erfolgreichen Pilotierungsversuchen konnten die Baumaßnahmen für den ersten Einsatz des Membranbelebungsverfahrens in einer deutschen Pappfabrik abgeschlossen werden. Die MBR-Anlage wurde Anfang November 2008 in Betrieb genommen [10 und 11]. Dabei handelt es sich um ein Gesamtkonzept „Membranbioreaktor mit integrierter Teilstrombehandlung durch Umkehrosmose“. Durch den MBR-Betrieb wird ein von den Zulaufschwankungen unabhängiges feststofffreies Wasser erzeugt. Zudem wird eine Härtereduzierung um etwa 40 % erreicht. Die Reinigung der Membran erfolgt nach Aussagen des betreuenden Anlagenbauers im monatlichen Rhythmus bei druckloser Belüftung mit Zitronensäure. Zur Reduzierung von Biofouling wird 2-wöchentlich Hypochlorit zugegeben.

Europaweit gibt es derzeit im Bereich der Papierindustrie neun großtechnische MBR-Anlagen [9], u.a. eine französische Betriebsanlage in einer Altpapier verarbeitenden Produktion, in der seit etwa 1999 eine getauchte Membran eingesetzt wird [12]. Die Anlage ist mit einer Abwassermenge von 900 m³/d relativ klein. Es wird eine CSB-Elimination von über 96 % erreicht. Trotz hoher Calciumkonzentrationen (bis 600 mg/l) werden zwischen 30 % und 80 % des Filtrates [12] in den Produktionsprozess zurückgeführt.

Weitere Anlagen werden in Schweden, Tschechien, Italien und den Niederlanden betrieben.

Membranreinigung

Derzeit werden bei Betriebsanlagen Reinigungsmaßnahmen in der Regel nach dem try-and-error-Prinzip angewandt. Aus der spezifischen Kenntnis von Deckschicht verursachenden Stoffen können in der betrieblichen Anwendung zielgerichtete Reinigungssystematiken etabliert werden, um einen möglichst geregelten und störungsfreien Betrieb des Verfahrens zu gewährleisten.

Forschungsziel Zur Unterstützung der weiteren Einführung von MBR-Verfahren in die Papierindustrie wurde ein Forschungsprojekt durchgeführt, um durch die Erarbeitung von Strategien zur optimalen Reinigung getauchter UF-Membranen einen optimierten Betrieb von Membranbelebungsanlagen zu erreichen.

4 Versuchsdurchführung

Methode zur Beurteilung der Filtrierbarkeit Eine standardisierte Methode zur Beurteilung der Filtrationseigenschaften von Abwässern wurde anhand von zahlreichen Parallelversuchen mit verschiedenen Abwässern der Papierindustrie in Druckfiltrationsversuchen entwickelt. Im Überstand von zehn verschiedenen, meist biologisch (vor)gereinigten, abgesetzten Abwasserproben, wurde die anfängliche und bei mehrmaliger Wiederholung sich einstellende Filtriergeschwindigkeit bestimmt. Variiert wurden dabei Druck, Filtermaterial und Filtrationszeit. Abschließend wurden die Messwerte bewertet und Kriterien für gute, mittlere und schlechte Filtrierbarkeit festgelegt. Anhand dieser Kriterien soll eine Abschätzung des zu erwartenden Reinigungsaufwandes bei MBR-Betrieb ermöglicht werden.

Kontinuierliche MBR-Versuche Es wurden drei Betriebe in Untersuchungen vor Ort mittels einer MBR-Versuchsanlage untersucht. Dabei handelt es sich um eine extern betriebene Laboranlage mit eingetauchtem Membranfilter (Hohlfasermembranen, Ultrafiltration).

Durch die MBR-Versuche wurden Deckschicht verursachende Abwasserinhaltsstoffe und Betriebsbedingungen untersucht sowie Randbedingungen und Betriebsparameter der Anlage und die Abwassercharakteristik dokumentiert. Des Weiteren wurden vorhandene Ablagerungen im Bereich der Versuchsanlage untersucht und deren Zusammensetzung analysiert.

Im Versuchszeitraum wurde unter Einsatz verschiedener Reinigungsmittel, -methoden, -konzentrationen und -abfolgen die Wirksamkeit verschiedener Chemikalien, Rezepturen und Verfahren untersucht.

Die Auswirkungen der Reinigung auf die Reinigungsintervalle und die hydraulische Leistung der Membran (Flux), die Permeabilität sowie Betriebsparameter und Einflussgrößen wurden erfasst.

**Wasser- und
schlammanalytik**

Es wurden folgende Methoden zur Charakterisierung von Wasserproben angewandt:

| Parameter | Abkürzung | Norm/Kü- vettentest | Messbereich |
|----------------------------------|--------------------|------------------------|---------------|
| Ammonium | NH ₄ -N | LCK305 | 1,3 – 15 mg/l |
| Biologischer Sauerstoffbedarf | BSB | LCK 555 | 4 – 1650 mg/l |
| Calcium | Ca ²⁺ | LCK327 | 5 – 100 mg/l |
| Chemischer Sauerstoffbedarf | CSB | DIN ISO 15705 | |
| Wasserhärte | °dH | LCK327 | 1-20 mg/l |
| Magnesium | Mg ²⁺ | LCK327 | 3 – 50 mg/l |
| Nitrat-Stickstoff | NO ₃ -N | LCK339 | 1 – 60 mg/l |
| Nitrit-Stickstoff | NO ₂ -N | LCK342 | 2 – 20 mg/l |
| Sulfat | SO ₄ | LCK153 | 40 – 150 mg/l |

Es wurden folgende Methoden zur Charakterisierung von Schlammproben angewandt:

| Parameter | Abkürzung | Einheit | Methode |
|------------------------------|-----------|---------|----------|
| Glühverlust der Trockenmasse | GV | % | EN 12879 |
| Trockensubstanz | TS | g/l | |

**Ablagerungs-
und Deckschicht-
analytik**

Die Charakterisierung von Ablagerungen/Deckschichten im Bereich der Versuchsanlage und Identifizierung deren Inhaltsstoffe erfolgte mittels Methoden der LC-OCD-OND-Chromatographie, IR-Spektrometrie sowie mit Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalyse.

4.1 Druckfiltrationsversuche**Untersuchte
Werke**

Für die Entwicklung der standardisierten Methode, wurden zehn Abwässer aus überwiegend Altpapier verarbeitenden Betrieben ausgewählt.

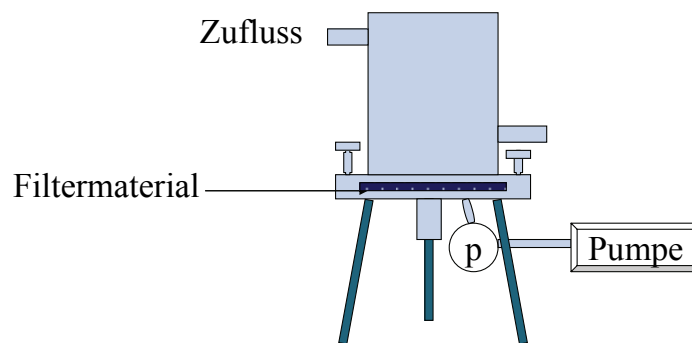
**Statistische
Versuchs-
planung**

Die Durchführung der Druckfiltrationsversuche zur Methodenentwicklung „Filtrierbarkeit“ erfolgte anhand der statistischen Versuchsplanung unter Zuhilfenahme der Software MODDE Version 7.0 der Firma Umetrics.

**Druckfiltrations-
apparat**

Es wurde folgender Versuchsaufbau zur Beurteilung der Filtrierbarkeit von Papierfabriksabwässern verwendet. Die Daten werden mittels Messdatenerfassung GeniDAQ Version 3.1 der Fa. Advantech dokumentiert. Zur elektronischen Datenerfassung werden Messwertaufnehmer der ADAM 4000er Serie der Fa. Advantech verwendet. Das Programm speichert die erfassten Messwerte, stellt sie graphisch dar und regelt den eingestellten Druck.

Zur Durchführung der Druckfiltration wurde ein Druckzylinder der Fa. Sartorius mit rundem Querschnitt verwendet. Der Druckzylinder hat einen Innendurchmesser von 120 mm, fasst ein Volumen von 2,0 Litern und weist eine Druckfestigkeit von maximal 7,0 bar auf. Am Boden dieses Zylinders wird auf einem Metall-Stützgewebe und zusätzlicher Lochplatte zur Stabilisierung die Flachmembran eingelegt. Über den Ablauf an der Unterseite des Zylinders wird durch Anlegen eines Unterdrucks das Filtrat in eine Saugflasche der Fa. Schott mit fünf Litern Volumen geleitet. Gemessen werden der angelegte Unterdruck an der Unterseite des Druckzylinders mit einem Drucksensor der Fa. Kobold und die Permeat- bzw. Filtratmenge. Die Filtratmenge wird dabei gravimetrisch mit einer Präzisionswaage vom Typ TE6520 der Fa. Sartorius erfasst.

**Membrangröße,
Porengröße,
Membran
materialien**

Bei der Druckfiltration wurden Flachmembranen mit einem Durchmesser von 142 mm eingesetzt. Es wurden Membranen auf Cellulose-Basis der Fa. Whatman mit einer Porengröße von 0,45 μm und 0,2 μm verwendet.

| Bezeichnung | Porengröße [μm] | Material | Durchmesser [mm] |
|-------------|---------------------------------|------------------------|---------------------|
| ME 24, 25 | 0,45; 0,20 | Cellulose-Mischester | 142 |
| OE 67 | 0,45 | Cellulose-Acetat | 142 |
| RC 55 | 0,45 | Regenerierte Cellulose | 142 |

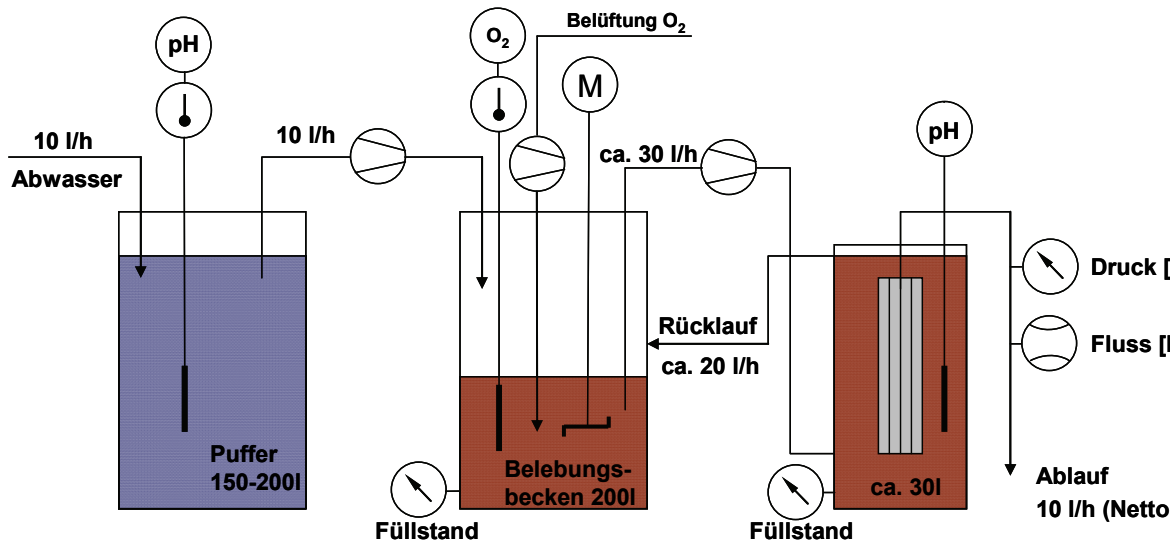
4.2 Durchführung kontinuierlicher MBR-Versuche

Untersuchte Werke

Die MBR-Versuche vor Ort erfolgten in den nachstehend beschriebenen Werken:

| Werk | 1 | 2 | 3 |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Produktion | Testliner und Wellenstoff | Faserplatten | Spezialpapiere |
| Rohstoffe | 100 % Altpapier | weiße Wolle, Altpapier, Kaolin | Zellstoff, Bindemittel, Stärke |
| ARA | 2-stufig anaerob-aerob | Indirekteinleiter komm. ARA | Indirekteinleiter komm. ARA |
| Untersuchtes Abwasser | Ablauf Anaerobie | Ablauf mechan. Reinigung | Ablauf mechan. Reinigung |

Schema MBR-Versuchsanlage



Die verwendete MBR-Versuchsanlage besteht aus einer Membraneinheit (ZENON), einem Belebungsbecken, einem Abwasserpufferspeicher sowie aus einer Steuer- und Regeleinheit.

| | |
|----------------------------|--|
| Beschreibung | <p>Die Anlage ist für einen Netto-Volumenstrom von 10 l/h ausgelegt. Der Pufferbehälter dient zur Zwischenspeicherung des Abwassers, um mögliche Schwankungen der CSB- bzw. BSB-Frachten auszugleichen und eine gleichmäßigere Substratzufuhr für die Mikroorganismen im Belebungsbecken zu gewährleisten. Der Zulauf in den Puffer wird über eine Dosiereinheit geregelt. Die Befüllung des Belebungsbeckens erfolgt über eine Tauchpumpe, die das Abwasser aus dem Puffer saugt. Eine Quetschpumpe (Feed-Pumpe) fördert kontinuierlich ca. 50-100 l/h Abwasser/Schlammgemisch aus dem Belebungsbecken zur Membraneinheit im extern aufgestellten Membranbehälter. Ein Überlauf am Membranreaktor lässt das Überschusswasser ins Belebungsbecken zurücklaufen. Durch den hohen Durchsatz der Feed-Pumpe wird eine große Durchmischung im Membranreaktor erreicht, sowie eine gleichmäßige Abwasserzusammensetzung im Belebungsbecken und Membranreaktor. Die Membran hängt im Membranbehälter und ist nur am oberen Ende befestigt. Eine ständige Belüftung am unteren Ende der Membran sorgt für eine Cross-flow Strömung und Belüftung zur Abreinigung von Schlammpartikeln. Das Permeat wird über eine frequenzgeregelte Pumpe in den Permeatbehälter (Nutzvolumen 15 l) gepumpt.</p> <p>Der Membranbehälter hat ein Volumen von 30 l. Das Belebungsbecken besitzt ein maximales Nutzvolumen von 500 l, wurde aber nur mit 150-300 l betrieben, um eine Schlammbelastung zwischen 0,05 - 0,15 zu erreichen. Das Volumen des Puffers beträgt ca. 150 – 200 l.</p> |
| Eingesetzte Membran | <p>Der Membrantyp ist eine ZW-10 Hohlfasermembran der Firma ZENON mit einer Porengröße von 0,3 µm. Die Membranoberfläche beträgt 0,93 m², woraus ein mittlerer Filtratvolumenstrom von 10 l/h resultiert.</p> |

4.3 Membranreinigung bei den MBR-Versuchen

| | |
|--------------|--|
| Arten | <p>Folgende Reinigungsarten wurden für die Membran-Reinigungen angewandt:</p> <p>In-Situ: Reinigungskemikalien über Rückspülpermeat während des Betriebs dosieren.</p> <p>On Air: Reinigungskemikalien ins leere Membranbecken oder über Rückspülpermeat.</p> <p>extern: Ausbau der Membran und Reinigung in einem externen Behälter.</p> |
|--------------|--|

Chemikalien

Bei den Reinigungen wurden unterschiedliche Konzentrationen der Chemikalien verwendet.

| Reagenz | Konzentrationen |
|-------------------------------|--------------------------|
| Salzsäure | 10 % |
| Zitronensäure | 1, 2, 10, 12 g/l |
| NaOH | 50 % |
| H ₂ O ₂ | 0,2; 0,35; 0,5; 1; 2 g/l |
| NaOCl | 0,5 % |

Temperaturbereiche

Bei den Reinigungen wurden unterschiedliche Temperaturniveaus eingestellt. Diese lagen abhängig von der Membrantoleranz bei 10, 15 und 35 °C.

pH-Wert-Regime

Zudem wurden unterschiedliche pH-Werte eingestellt, um einerseits die Effektivität der Reinigung zu verbessern und andererseits Schädigungen der Membran zu vermeiden. Diese lagen bei 2,5; 7,0 und 10,5.

Durchführung

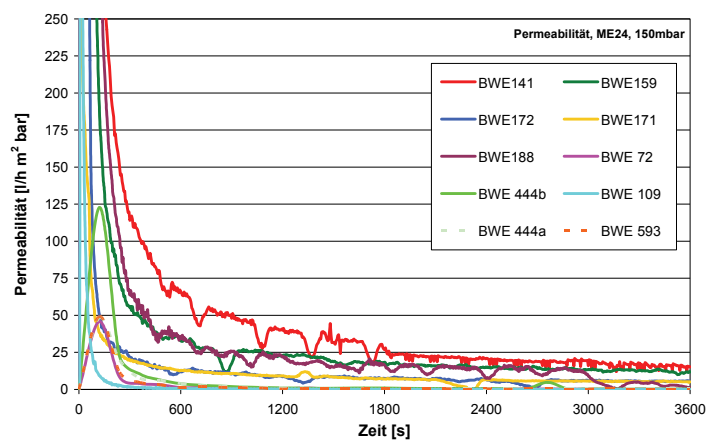
Zur Bewertung der Membranverschmutzung sowie der Reinigungserfolge wurden der Druck- und Fluxverlauf über die Membran im gesamten Versuchszeitraum aufgezeichnet und bewertet.

Vor und während der Reinigung wurden Proben entnommen, um die Deckschicht auf organische und anorganische Bestandteile zu untersuchen. Der Membranbelag wurde mit Hilfe eines Spatels vorsichtig abgetragen. Da sich verschiedenartige Schlammablagerungen auf der Membran gesammelt hatten, wurden mehrere Proben an unterschiedlichen Stellen entnommen. Für die Membranfadenanalyse wurden 1-2 Membranfäden abgeschnitten.

5 Filtrierbarkeit

Permeatqualität Die Permeatqualität wird durch die Verwendung verschiedener Membranmaterialien und Porengrößen nur geringfügig beeinflusst und deshalb als vernachlässigbar betrachtet. Die generell erreichbare Permeatqualität ist ursächlich von der Abwasserzusammensetzung abhängig.

Filtrationsverlauf verschiedener Wässer Vergleicht man die Filtrationskurven der zehn unterschiedlichen Abwässer, filtriert mit jeweils gleicher Membran ME 24 und gleichem Unterdruck 150 mbar, so sind deutliche Unterschiede erkennbar.



Ähnliche Kurvenverläufe, jedoch mit anderen Werten für die Permeabilität, werden auch unter Verwendung anderer Membranen erzielt. Die Filtrationsverläufe zeigen, dass sich Abwasser BWE 141 am besten filtrieren lässt, Abwasser BWE 109 am schlechtesten.

Filtrationsverlauf verschiedener Membranmaterialien und Porengrößen Der Filtrationsverlauf eines Wassers bei Verwendung von gleichem Membranmaterial aber unterschiedlicher Porengröße weist insgesamt und insbesondere bei längeren Filtrationszeiten (> 60 min) nur geringfügige Abweichungen auf. Diese geringen Unterschiede im Filtrationsverhalten sind reproduzierbar und werden bei Einsatz für verschiedene Wässer bestätigt.

H.C. Flemming [13] hat in seiner Arbeit festgestellt, dass die Primärbesiedelung von Mikroorganismen auf verschiedenen Membranmaterialien stets ähnlich stark ausfällt. Der Einfluss der Porengröße eines Membranmaterials ist demnach als vernachlässigbar zu bewerten.

Bewertung Filtrationsverlauf Der Filtrationsverlauf ist von der Abwasserzusammensetzung abhängig und zeigt nach einem sehr kurzfristigen steilen Anstieg in der Regel einen exponentiellen Rückgang der Permeabilität. Die Permeabilität ist neben dem Flux als Bewertungskriterium gut geeignet, da die Einflussparameter Filtrationsfläche und für die Permeabilität auch der Druck bereits rechnerisch berücksichtigt werden. Als Kriterium für die Bewertung der Filtrierbarkeit sollten Flux oder Permeabilität zu festgelegten Zeiten herangezogen werden, um dem gesamten Filtrationsverlauf gerecht zu werden.

Kriterien Filtrierbarkeit

Kriterien für die Filtrierbarkeit können im Grunde für alle verwendeten Filter angegeben werden. Nachstehend wurden die Filtrationskriterien für den Filter ME 24 bei eingestelltem TMP von 150 mbar gewählt, da hier die Filtrationsunterschiede am stärksten ausgeprägt auftraten.

Folgende Bereiche werden für gute, mittlere und schlechte Filtrierbarkeit bei Verwendung des Cellulose-Mischester-Filters ME 24 mit Porendurchmesser 0,45 µm und eingestelltem TMP von 150 mbar vorgeschlagen:

| Filter ME 24, TMP = 150 mbar | Flux [l/hm²] | Permeabilität [l/hm²bar] |
|---|------------------------------------|--|
| <i>gute Filtrierbarkeit</i> | | |
| nach 10 Minuten | > 35 | > 45 |
| nach 30 Minuten | > 15 | > 20 |
| nach 45 Minuten | > 10 | > 15 |
| <i>mittlere Filtrierbarkeit</i> | | |
| nach 10 Minuten | 15 - 35 | > 45 |
| nach 30 Minuten | 8 - 15 | 12 - 20 |
| nach 45 Minuten | 5 - 10 | 8 - 15 |
| <i>schlechte Filtrierbarkeit</i> | | |
| nach 10 Minuten | < 15 | < 20 |
| nach 30 Minuten | < 8 | < 10 |
| nach 45 Minuten | < 5 | < 8 |

Fazit Filtrierbarkeit

Die Filtrationen mit den verschiedenen Abwässern, Membranen, Porengrößen und Drücken zeigt:

- Die Filtrierbarkeit ist bei lang andauernden Filtrationsversuchen (> 60 min) weitgehend unabhängig von Membranmaterial, Porengröße und Druck. Diese Parameter haben demzufolge keine nennenswerten Auswirkungen auf die Beurteilung der Filtrierbarkeit mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau.
- Die Abwasserzusammensetzung hat einen signifikanten Einfluss auf die Filtrierbarkeit.
- Die Probenlagerungsdauer beeinflusst die Filtrierbarkeit negativ.

Ausarbeitung Methode

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse aus den Druckfiltrationsversuchen wurde eine Methodenbeschreibung entworfen, die eine schnelle und orientierende Aussagekraft hinsichtlich der Filtrationseigenschaften von Abwässern hat. Die Methodenbeschreibung kann bei Interesse bei der PTS angefragt werden.

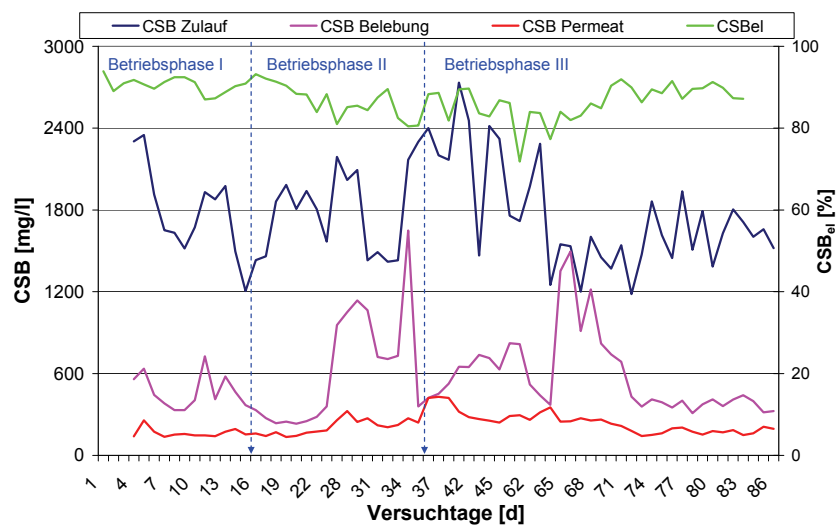
6 Kontinuierliche MBR-Versuche

6.1 Werk 1

6.1.1 Biologischer Abbaubetrieb

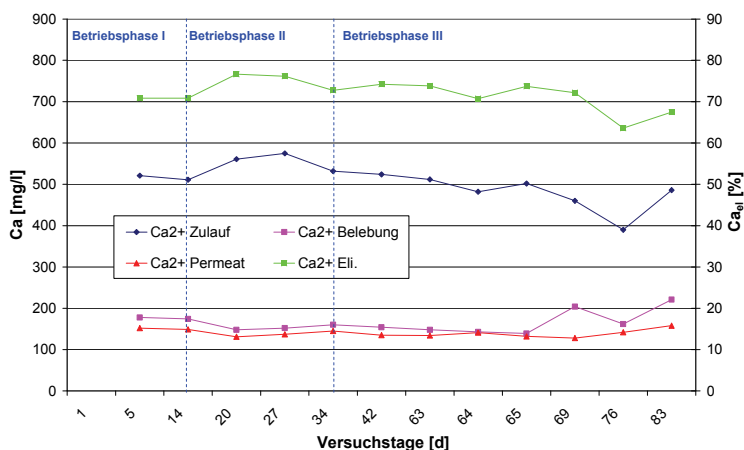
Biologische Reinigung: CSB

Es wurde eine mittlere CSB-Elimination von 87,4 % erreicht. Zeitweise auftretender Pelletabtrieb hatte hier keinen Einfluss. Im Mittel lag der CSB des Membranpermeats bei 220 mg/l und ist damit deutlich unter dem CSB in der Belebung. Der Verlauf der CSB-Konzentrationen in den einzelnen Stufen der Versuchsanlage sowie die Abbauleistung im gesamten Untersuchungszeitraum sind im Folgenden dargestellt.



Calcium/Kalk

Die Werte des Glühverlustes des Belebtschlammes waren im Untersuchungszeitraum rückgängig und sanken von anfänglich 75 % auf 47 %. Ursache für den Rückgang des Glühverlustes ist die Verdrängung eines Teiles der Biomasse durch Calciumcarbonat-Ausfällung. Die folgende Abbildung zeigt den Verlauf der Calcium-Werte über die Anlagestufen und damit die auftretende Kalk-Abscheidung.



**Zusammenfassung
Biologiebetrieb**

Durch überwiegend niedrige CSB- und BSB₅-Schlammbelastungen ist die Beleb. als schwach belastet einzustufen. Es traten exzessive Calciumcarbonat-Ausfällungen auf. Es wurde ein weitgehender biologischer Abbau mit BSB₅-Eliminationsraten von > 85 % erreicht. Zeitweise auftretender Pelletabtrieb beeinflusste die Abbauleistung nicht.

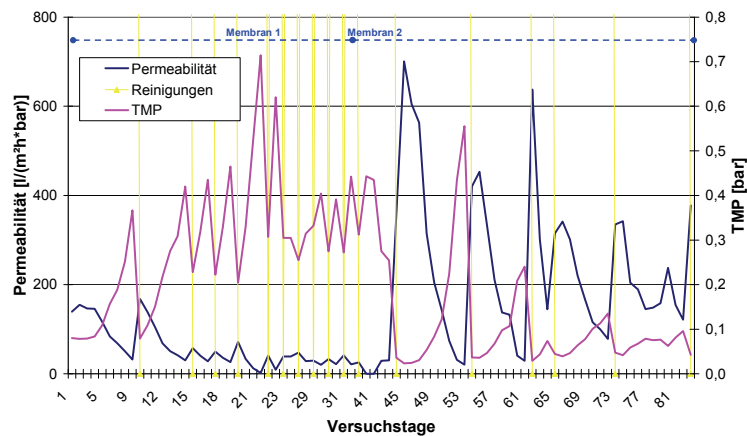
6.1.2 Membranbetrieb

Permeabilität und TMP

Der Verlauf von Permeabilität und TMP (Reinigungen gelb eingezeichnet) ist gegenläufig. Der TMP steigt anfänglich an und pendelt sich dann, bedingt durch häufige Reinigungen, bei 300 – 400 mbar ein.

Ähnlich verläuft die Permeabilität: sie bleibt anfänglich auf einem gleichbleibenden Niveau und nimmt ab dem 21. VT weiter stark ab. Trotz hoher Reinigungs-frequenz verbleibt sie auf dem niedrigen Niveau.

Nach Einsatz einer neuen Membran scheint die Reinigungseffektivität höher zu werden, allerdings beginnt die Permeabilität bei deutlich höheren Anfangswerten.



mittlerer Permeabilitätsverlust

Zu Beginn der Membranfiltration lag die anfängliche Permeabilität bei etwa 130 $l/m^2 \cdot h \cdot bar$. Im Versuchsverlauf mit Membran 1 verringerte sich die Permeabilität bis zum Versuchsende auf etwa 25 $l/m^2 \cdot h \cdot bar$. Rechnerisch entspricht das einem Permeabilitätsverlust von 2,6 $l/m^2 \cdot h \cdot bar$ und Tag. Im Versuchsverlauf mit Membran 2 verringerte sich die Permeabilität von anfangs etwa 700 $l/m^2 \cdot h \cdot bar$ bis auf etwa 350 $l/m^2 \cdot h \cdot bar$ zu Versuchsende, entsprechend einem mittleren Permeabilitätsverlust von 8,8 $l/m^2 \cdot h \cdot bar$ und Tag.

Membran 1 zeigt hier aufgrund der geringen Anfangspermeabilität ein untypisches Verhalten. Nachfragen beim Hersteller ergaben, dass Membranen für Versuchsanlagen dieser Dimension manuell gefertigt werden. Ein stabiler Qualitätsstandard, wie er für großtechnische Membranen gewährleistet wird, ist für Versuchsanlagen nicht gegeben.

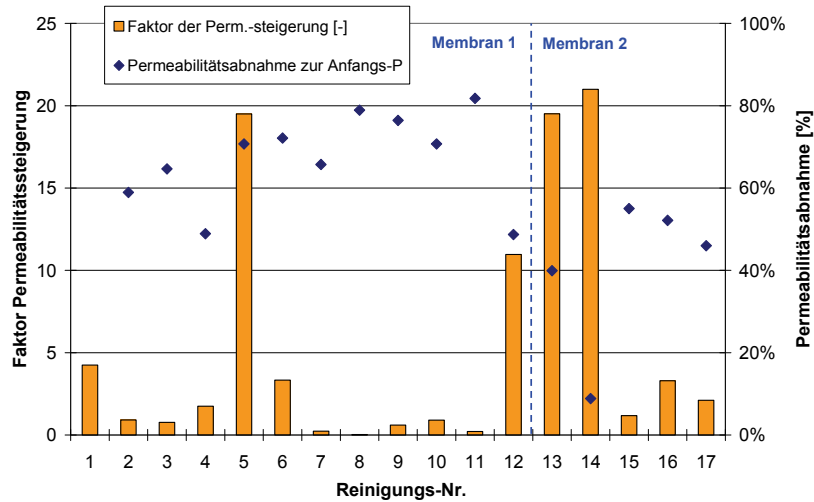
6.1.3 Membranreinigung

Reinigungsintervalle

Es erfolgten insgesamt 17 Reinigungen. Damit wurde im Mittel alle 4,7 Tage eine Reinigung durchgeführt. Allerdings wiesen die beiden verwendeten Membranen stark unterschiedliche Eigenschaften auf (siehe 6.1.2: mittlerer Permeabilitätsverlust).

Permeabilitätssteigerung und Abnahme gegen Anfangswert

Durch die durchgeführten Reinigungen kann ein langsamer aber stetig zunehmender Permeabilitätsverlust nicht verhindert werden. Der gesamte Permeabilitätsverlust beläuft sich auf max. 82 % für Membran 1 und auf 55 % für Membran 2.

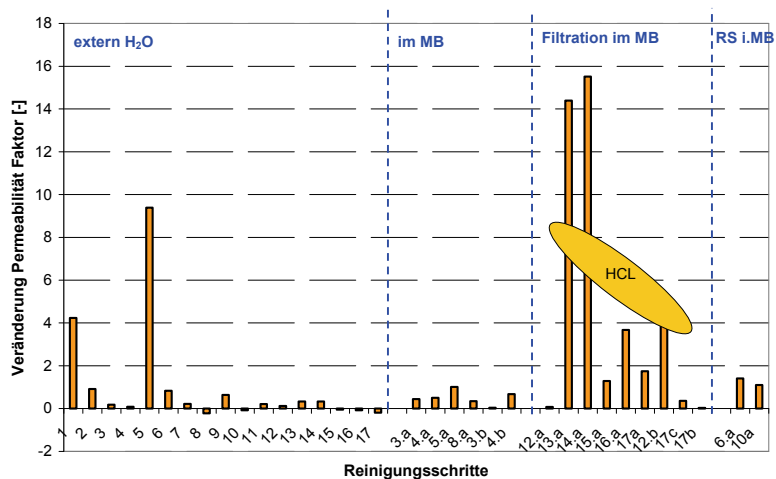


Die Bewertung der einzelnen Reinigungserfolge anhand der Faktoren ist trügerisch, da es sich hierbei um relative Angaben, basierend auf dem Ausgangs-Permeabilitätswert handelt. Ein Zusammenhang zwischen der Entwicklung der Permeabilitätsabnahme und dem Faktor der Permeabilitätssteigerung durch die Reinigung kann nicht erkannt werden.

Einfluss Reinigungsart

Die Auswertung der Reinigungserfolge in Abhängigkeit von der Reinigungsart zeigt, dass durch Filtration im Membranbehälter die besten Reinigungserfolge erreicht werden. Allerdings werden hier die guten Reinigungsergebnisse ausschließlich bei Reinigung mit Salzsäure erreicht. Salzsäurereinigungen sind im Vergleich mit den anderen Reinigungsverfahren bei Filtration im Membranbehälter am effektivsten.

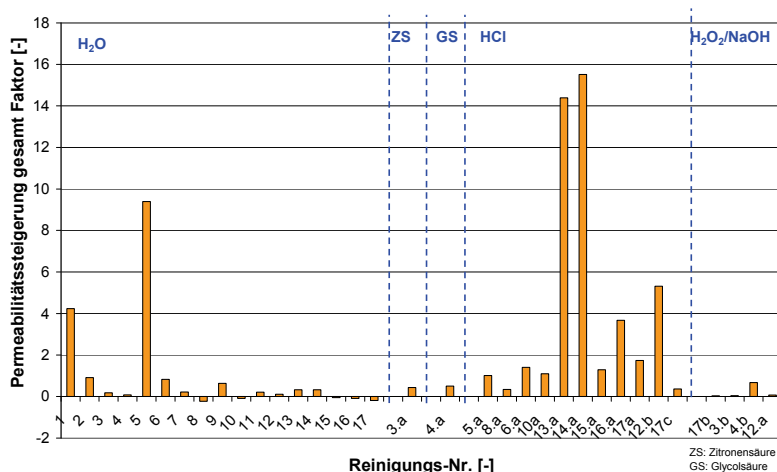
Zeitweise erfolgt auch eine effektive Erhöhung der Permeabilität durch alleinige Spülung mit Wasser. Das ist vor allem dann der Fall, wenn durch die Spülung dicke, die Permeabilität stark beeinträchtigende, aber nur schwach haftende Beläge auf den Membranen entfernt werden können.



Einfluss Reinigungsmittel

Die Spülung mit Wasser trägt teilweise zu einem erheblichen Teil zur Abhebung von Oberflächenschichten auf der Membran bei.

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die Reinigung mit Salzsäure zu den besten Reinigungsergebnissen führt. Die Reinigungen mit dem oxidativ-alkalischen Reinigungsmittel waren weniger erfolgreich, da kaum organisches Fouling oder Biofouling auftrat. Die nahezu ausschließliche Wirksamkeit der Salzsäurereinigungen zeigt, dass es sich bei den Membranbelägen um überwiegend mineralische Ablagerungen handelt.



Fazit MBR- Betrieb

Es wurde ein weitgehender und stabiler biologischer Abbau mit BSB₅-Eliminationsraten von meist > 85 % erreicht, trotz zeitweise massivem Pellet-abtrieb aus der anaeroben Vorreinigung. Im Versuchszeitraum kam es zu starken Calciumcarbonat Ausfällungen. Organisches Fouling bzw. Biofouling, wie ggf. durch die anaerobe Vorreinigung zu erwarten gewesen wäre, wurde kaum beobachtet.

Beim Membranbetrieb traten mittlere Permeabilitätsverluste von 2,6 (Membran 1) und 8,8 (Membran 2) l/m²*h*bar und Tag auf. Allerdings verhielten sich die beiden eingesetzten Membranen stark unterschiedlich – sowohl hinsichtlich der Ausgangspermeabilität als auch in Bezug auf die Wirksamkeit der Reinigungen. Die Permeabilitätsverluste werden nahezu ausschließlich durch Scalingprozesse verursacht.

Permeabilitätsverluste beim Membranbetrieb werden am effektivsten durch Reinigungen mit 32 % Salzsäure behandelt. Aufgrund des geringen Fouling- und Biofouling-Potenzials sind eine wöchentliche Salzsäurereinigung und eine monatliche alkalisch-oxidative Reinigung empfehlenswert.

6.2 Werk 2

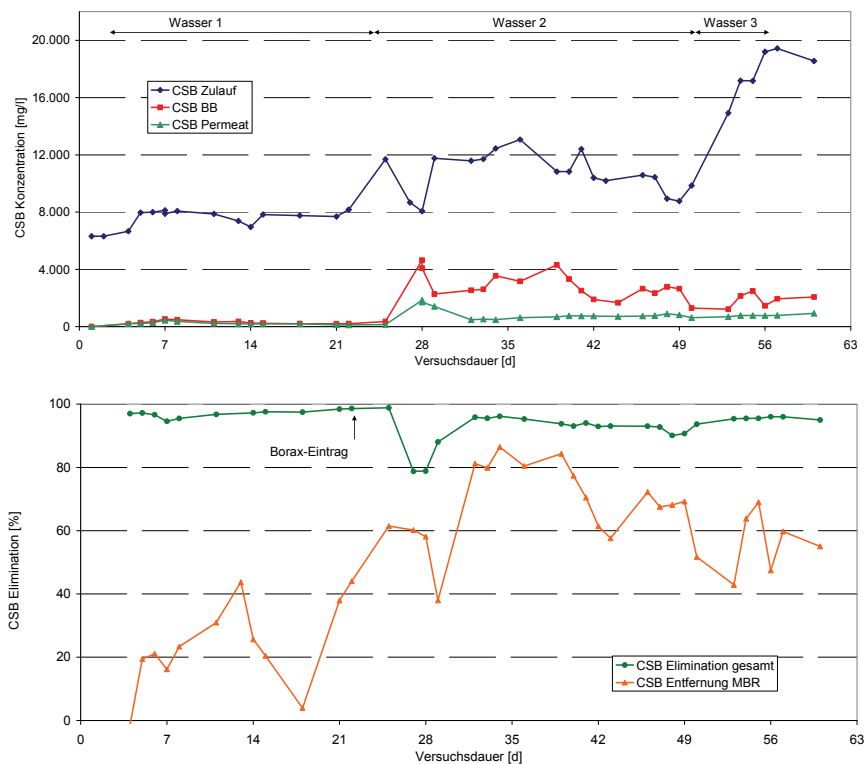
6.2.1 Biologischer Abbaubetrieb

Vorbemerkung

Im Folgenden sind Auswertungen und Daten im ersten Teil des gesamten Versuchszeitraumes dargestellt. Dieser musste nach schwerwiegenden Problemen im Membranbetrieb abgebrochen werden. Im zweiten Versuchsteil traten dieselben Probleme erneut auf, so dass auf deren Darstellung verzichtet wurde.

Biologische Reinigung: CSB

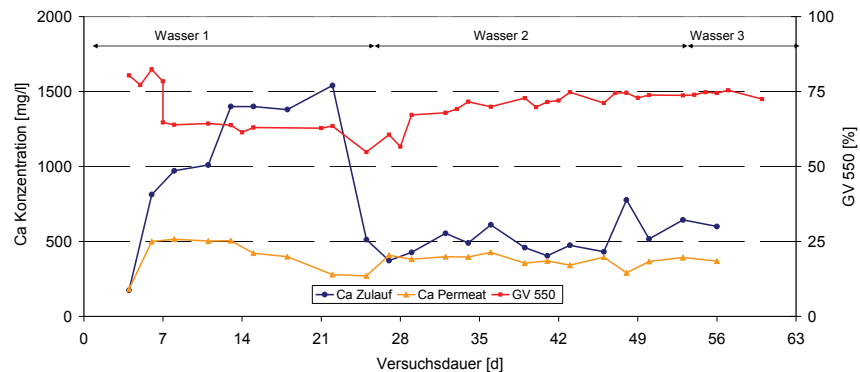
Im Folgenden ist der Verlauf der CSB-Konzentration und der CSB-Eliminierung über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Die untere Grafik zeigt die gesamte CSB-Elimination vom Zulauf bis zum Permeat und die Entfernung des CSB durch die Membran.



Die CSB-Elimination in der gesamten Anlage liegt unabhängig von dem zugeführten Wasser konstant zwischen 92 und 97 %. Die CSB-Entfernungsrates der Membran steigt mit Abnahme der CSB-Abbauleistung in der Biologie.

Calcium/Kalk

Den Zusammenhang zwischen Calcium-Konzentration und dem Glühverlust bei 550 °C zeigt:



In der ersten Zeit, in der die Membran mit Wasser 1 beschickt wird, ist die Calcium-Konzentration im Zulauf sehr hoch. In dieser Zeit geht der Glühverlust bei 550 °C zurück, d.h. der anorganische Anteil (v. a. Kalk) im Schlamm ist höher. Mit der Abnahme der Calcium-Konzentration durch den Wasserwechsel nimmt auch der Glühverlust wieder zu.

Im Permeat bleibt die Calcium-Konzentration über die gesamte Versuchslaufzeit relativ konstant. Aus der Differenz von Zulaufkonzentration an Calcium und der Konzentration im Permeat zeigt sich das Kalk-Abscheidepotenzial, das sich einerseits im Belebtschlamm als GV niederschlägt oder auf der Membran zur Verblockung durch Scaling beiträgt.

Zusammenfassung Biologiebetrieb

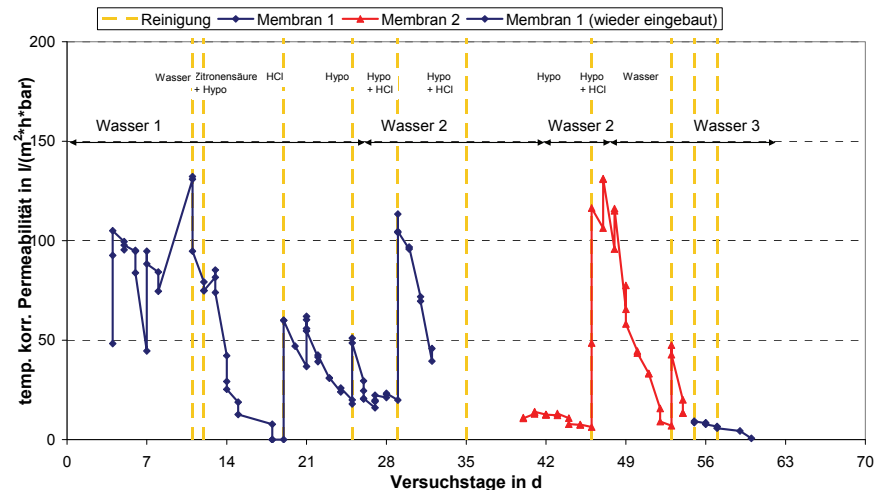
Die CSB-Eliminationsleistung lag während der gesamten Versuchsphase meist über 90 %.

Die gesamte erreichbare CSB-Elimination resultiert aus dem biologischen Abbau und der Membranfiltration. Bei den stärker belasteten Wässern 2 und 3 bricht der biologische Abbaubetrieb durch Substratüberlastung teilweise ein, die Gesamt-CSB-Eliminationsleistung veränderte sich dadurch kaum. Die Membranfiltration trägt hier zu einer gleichbleibenden Permeatqualität bei.

6.2.2 Membranbetrieb

Permeabilität

Die Entwicklung der Permeabilität, unter Anzeige der durchgeführten Reinigungen (gelb eingezeichnet, mit Angabe des Reinigungsmittels) ist nachstehend dargestellt:



Die Permeabilität von Membran 1 sinkt bei Behandlung mit Wasser 1 anfänglich nur gering, dann aber nach etwa 10 Versuchstagen rapide ab und kann erst nach intensiver Reinigung mittels kombinierter Salzsäure/Hypochloritlösung kurzfristig wieder auf das Anfangs-Niveau von etwa $100 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ angehoben werden. Mit Einsatz des Wassers 2 sinkt die Permeabilität erneut rapide, so dass ab dem 40. VT eine neue Membran (rot) eingesetzt werden musste. Die in dieser Zeit im Belebungsbecken auftretende starke Verschleimung durch EPS-Bildung (Biopolymere) führte dazu, dass auch die neue Membran zunächst nur eine sehr geringe Permeabilität aufwies. Erst nach einer zweiten sehr intensiven Salzsäure/Hypochlorit-Reinigung wurde kurzfristig wieder das anfängliche Permeabilitätsniveau erreicht. Aufgrund der Situation in der Belebung (Substratüberschuss-hemmung) konnte dieses Niveau aber im weiteren Versuchsverlauf, auch durch weitere Reinigungen, nicht gehalten werden.

mittl. Permeabilitätsverlust

Ein mittlerer Permeabilitätsverlust kann nur eingeschränkt angegeben werden, da der Permeabilitätsverlust phasenweise sehr rasch erfolgt und sehr unterschiedlich ist. Die Bandbreite der Permeabilitätsverluste reicht von $4 - 22 \text{ (l/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar)/d}$.

6.2.3 Membranreinigung

Reinigungsschritte

Folgende Reinigungsschritte wurden im Versuchszeitraum allein oder in Kombination durchgeführt:

- drucklos mit Wasser im ausgebauten Zustand
- Wasser im Membranbehälter
- Zitronensäure (1 %) im Membranbehälter
- Natriumhypochlorit (0,5 %) im Membranbehälter
- Salzsäure im Membranbehälter
- Wasser im Membranbehälter zum abschließenden Spülen

Reinigungserfolge

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der Reinigungserfolge der einzelnen Reinigungsschritte (Verringerung des Saugdruckes = positive Prozentzahl).

| Reinigung | Wasser (extern) | Wasser | Zitronensäure (1%) | Natriumhypochlorid (0,5%) | Salzsäure | Wasser am Ende | Gesamt |
|-----------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------|-----------|----------------|--------|
| 2 | | | -150% | 23% | | -10% | -112% |
| 3 | | | | | 70% | | |
| | | | | | 43% | -8% | 81% |
| 4 | | | | 76% | | -27% | 70% |
| 5 | | | | 79% | 20% | -20% | 79% |
| 6 | 29% | 55% | | 41% | 20% | | 85% |
| 7 | | | | 92% ¹⁾ | | 0% | 92% |
| 8 | | 88% ¹⁾ | | 38% | 20% | -25% | 92% |

1) Werte beinhalten den Erfolg der drucklosen Reinigung der ausgebauten Membran mit Wasser

Die Reinigung mit Natriumhypochlorit in Kombination mit Salzsäure führte zu etwas schlechteren Reinigungserfolgen als die alleinige Hypochloritreinigung. Die Reinigung mit Zitronensäure ist kontraproduktiv.

Die drucklose Reinigung der Membran im ausgebauten Zustand oder mit Wasser im Behälter zeigt je nach Verschmutzungsart und -grad sehr gute Reinigungsergebnisse. Der letzte Reinigungsschritt, bei dem der Membranbehälter am Ende mit Wasser gefüllt wird, um die Anlage zu spülen, führt in allen Fällen zu einer Erhöhung des Membrandruckes.

Fazit MBR-Betrieb

Die erreichte CSB-Eliminationsleistung lag meist über 90 %. Bei den stärker belasteten Wässern 2 und 3 bricht der biologische Abbaubetrieb durch Substratüberlastung ein, die Gesamt-CSB-Eliminationsleistung veränderte sich dadurch kaum. Die Membranfiltration trägt hier zu einer gleichbleibenden Permeatqualität bei. Durch die einbrechende biologische Abbaukapazität kommt es zu verstärkter EPS-Bildung, die zu massivem Fouling/Biofouling auf der Membran führt. Zeitweise im Abwasser auftretende Polyacrylate erhöhen das Fouling-/Biofoulingpotenzial zusätzlich.

Hohe Calciumkonzentrationen führen ebenfalls zu Scalingablagerungen, was die Verblockung der Membran zusätzlich begünstigt.

Beim Membranbetrieb traten immer wieder sehr hohe und zeitlich schnell erfolgende Permeabilitätsverluste auf.

Insgesamt muss für diese Wässer unter den gegenwärtigen Bedingungen eine Eignung für das Membranbelebungsverfahren negiert werden.

Aufgrund der sich verstärkenden kritischen Betriebssituationen, wurden die Reinigungen hinsichtlich Konzentration, Temperatur und Reinigungsmittel intensiviert und maximiert. Die besten Reinigungserfolge werden mit kombinierter Salzsäure/Hypochloritlösung erreicht. Durch externe/drucklose Wasserspülung vor der eigentlichen Chemikalienreinigung werden durch Ablösung von Deckschichten häufig signifikante Permeabilitäts erhöhungen erreicht. Insgesamt ist die Reinigungswirkung auch bei höchst möglichen Reinigungsmitteldosierungen langfristig nicht gut genug, um einen stabilen Membranbetrieb aufrecht zu erhalten.

Das Verblockungspotenzial und damit der Einfluss auf die Permeabilitätsverluste der Membran beruht im Wesentlichen auf Fouling- und Biofoulingprozessen in Kombination mit Scalingablagerungen. Das Fouling/Biofouling wird insbesondere durch die sehr hohen organischen Frachten des zulaufenden Abwassers und die abnehmende biologische Abbaukapazität mit einhergehender Biopolymerbildung verursacht. Möglicherweise spielen die in der Produktion eingesetzte Polymere (Acrylate) ebenfalls eine Rolle bei der teilweise exzessiven Verblockungsneigung der Membran.

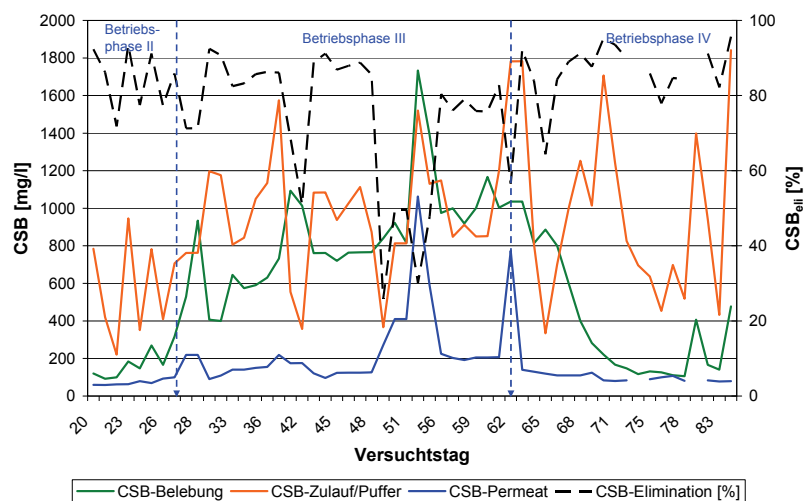
Aus diesem Grunde muss neben täglich mehrmaligen Zwischenspülungen mindestens eine wöchentliche Salzsäure/Hypochloritreinigung als Intensivreinigung empfohlen werden. Für die Behandlung dieser Wässer muss jedoch von der Anwendung des MBR-Verfahrens abgeraten werden, da die Betriebskosten auch bei höchster Reinigungsfrequenz durch den hohen Zeitaufwand bei der Reinigung die geringen Membranstandzeiten so stark erhöht sind, dass kaum ein wirtschaftlicher Betrieb des Verfahrens möglich sein wird.

6.3 Werk 3

6.3.1 Biologischer Abbaubetrieb

Biologische Reinigung: CSB

Im Zulauf treten deutlich sichtbar stark ausgeprägte Minima und Maxima auf. Diese werden meist nur unzureichend über die Belebung vergleichmäßig. Zum Ende der Betriebsphase III wurde die Belebung durch Zuckerdosierung (notwendig aufgrund vorangegangener geringer BSB-Konzentrationen im zulaufenden Abwasser) bei stark ansteigenden CSB-Zulaufkonzentrationen des Abwassers frachtmäßig überlastet. Nach Beendigung der Zuckerdosierung stabilisiert sich der Abbaubetrieb zunächst. Zum Ende des Versuchszeitraums, mit Produktionsumstellung auf eine Papierproduktion mit Bindemittel, manifestieren sich wieder instabile CSB-Abbauleistungen. Die CSB-Werte des Permeats liegen trotz der vorliegenden Instabilitäten überwiegend unter 200 mg/l. Nur in zwei Fällen schlugen CSB-Maxima in der Belebung auf den CSB-Wert des Permeats durch. Das bedeutet, dass auch hier durch die Membranfiltration eine über den biologischen Abbau hinaus gehende CSB-Reduzierung erreicht wird, die bei „normalem Betrieb“ auch bei größeren Zulaufschwankungen ein qualitativ gleich bleibendes Permeat liefert.



Calcium/Kalk

Die Calcium-Konzentrationen liegen im Bereich von 20 bis 40 mg/l. Die Werte im Zulauf, in der Belebung sowie im Permeat unterscheiden sich maximal um 5 mg/l. Der Glühverlust liegt bei durchschnittlich 97 %. Das Scalingpotenzial des Abwassers ist als sehr gering einzustufen.

Zusammenfassung Biologiebetrieb

Im Mittel werden CSB-Eliminationsraten von über 80 % erreicht. Allerdings ist der biologische Abbaubetrieb schwer aufrecht zu erhalten. Die Gründe hierfür sind:

- Starke organische Frachtschwankungen, die zeitweise und länger andauern auch eine sehr geringe Belastung der Biomasse mit sich bringen. Dies übt „Stress“ auf die Mikroorganismen aus und provoziert eine EPS-Bildung.
- Immer wieder auftretende Biomasseausfällungen durch hohe Anteile an Polyacrylaten im zulaufenden Abwasser.

Kalkabscheidungen spielen keine Rolle.

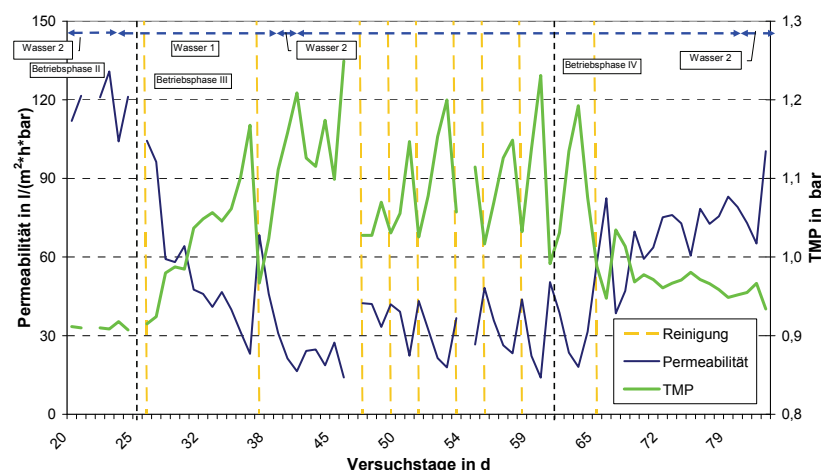
6.3.2 Membranbetrieb

Permeabilität und TMP

Die Permeabilität erreicht zunächst Werte um $120 \text{ l/m}^2\text{h}\cdot\text{bar}$. Mit Beginn der Zuckerdosierung in Betriebsphase III sinkt die Permeabilität auf Werte um $20 \text{ l/m}^2\text{h}\cdot\text{bar}$, die durch Reinigungen auf durchschnittlich $30 \text{ l/m}^2\text{h}\cdot\text{bar}$ angehoben werden kann. Ab Betriebsphase IV erhöht sich die Permeabilität wieder drastisch, auch ohne weitere Reinigungen. Die Ausgangspermeabilität wird jedoch nicht wieder erreicht.

Der Verlauf der Permeabilität zeigt hier deutlich, dass leicht abbaubares Substrat im Abwasser (Zucker) eine EPS-Bildung durch die am Abbau beteiligten Mikroorganismen fördert. Die Folge davon sind verringerte Permeabilitäten durch Fouling- und Biofouling an der Membran.

Positiv ist der Effekt zu bewerten, dass durch Veränderung des Substrates hin zu weniger leicht abbaubaren Substanzen, Fouling und Biofouling offenbar reversibel gemacht werden kann. Darauf deuten die höheren Permeabilitäten und Fluxraten zu Versuchsende hin. Die Membranbeläge werden durch Reinigung offensichtlich destabilisiert und lösen sich dann ohne erneute Reinigung ab.



mittlerer Permeabilitätsverlust

Zu Beginn der Membranfiltration lag die anfängliche Permeabilität bei etwa 130 l/m²*h*bar. Im Versuchsverlauf verringerte sich die Permeabilität bis zu Versuchsende auf etwa 100 l/m²*h*bar. Rechnerisch entspricht das einem Permeabilitätsverlust von 0,36 l/m²*h*bar und Tag.

6.3.3 Membranreinigung**Reinigungsschritte**

Es wurden folgende Reinigungsschritte allein oder in Kombination durchgeführt:

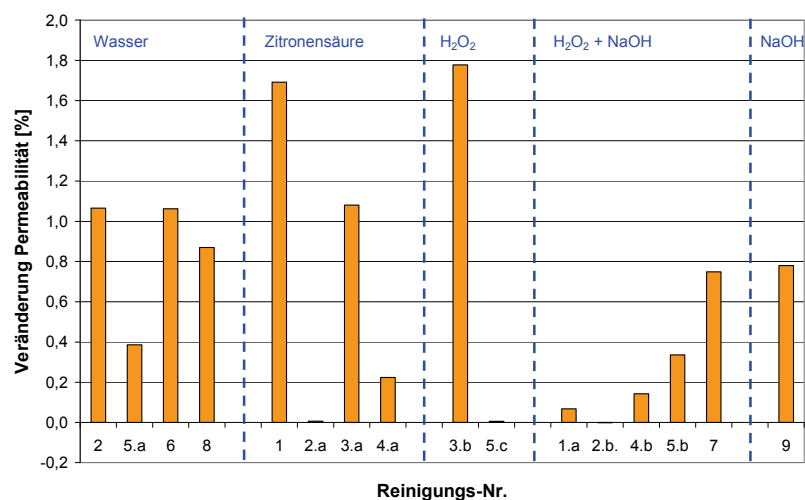
- **extern:** drucklos mit Wasser im ausgebauten Zustand
- **on Air im Membranbehälter:** Wasser/Reinigungschemikalien im Membranbehälter:
Zitronensäure (2 und 12 g/l);
Wasserstoffperoxid (0,35 g/l, 1 g/l, 2 g/l);
Wasserstoffperoxid (0,35 g/l, 1 g/l, 2 g/l) mit Natronlauge (50 %)
- **on Air:** Reinigungschemikalien über Rückspülpermeat ins leere Membranbecken geben
- abschließendes Spülen mit Wasser im Membranbehälter.

Einfluss Reinigungsart

Die Auswertung der Reinigungserfolge in Abhängigkeit von der Art der Reinigung zeigt keinen eindeutigen Trend.

Einfluss Reinigungschemikalie

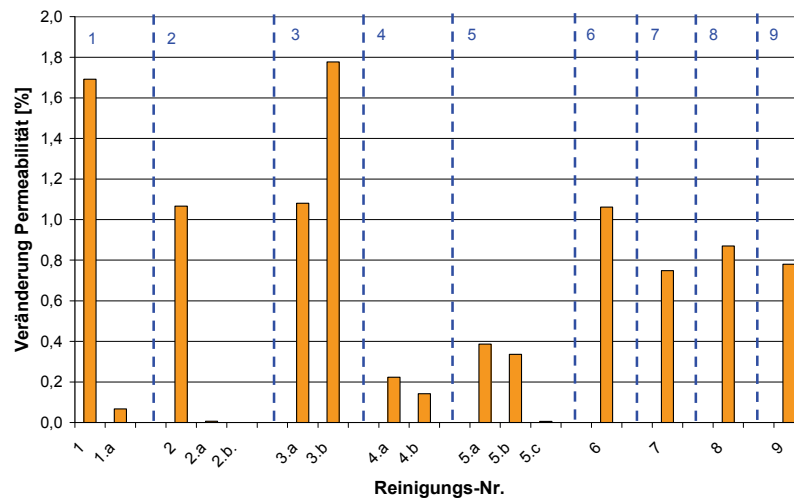
Die Spülung mit Wasser trägt zu einem erheblichen Teil zur Abhebung von Belägen auf der Membran bei. Die alleinige Behandlung mit Zitronensäure respektive Wasserstoffperoxid als nachgeschaltetem Reinigungsschritt (Reinigung Nr. 3 und 5) erzielt nur zu Versuchsbeginn gute Reinigungsergebnisse. Die kombinierte Behandlung mit Wasserstoffperoxid und Natronlauge scheint am schlechtesten zu wirken. Hierbei muss aber berücksichtigt werden, dass diese Reinigung meist den letzten Reinigungsschritt ausmacht und der größte Teil der Ablagerungen/Verblockungen schon durch die vorangegangenen Reinigungsschritte entfernt wurde.



**Einfluss
Reinigungs-
abfolge**

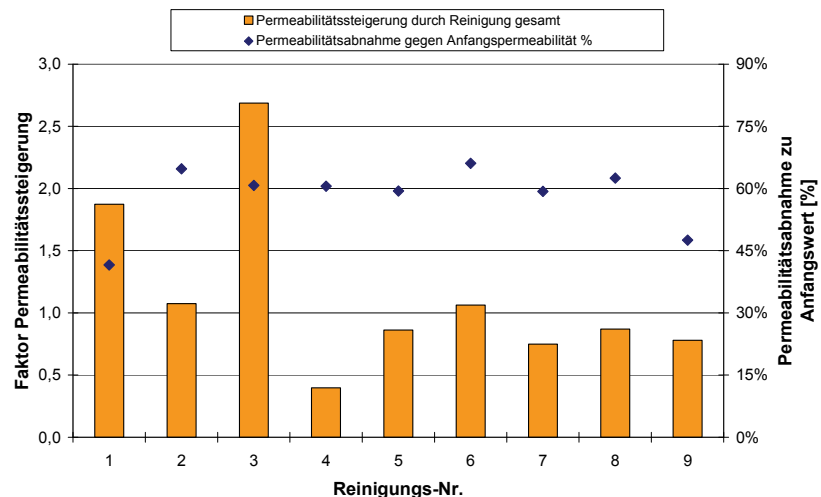
Die Reinigungserfolge bezogen auf die Abfolge der Reinigungsschritte zeigen, dass in der Regel der erste Schritt am meisten Permeabilitätsgewinn einbringt.

Obwohl bei den Reinigungen 4 und 5 höhere Dosierungen der Reinigungschemikalien eingesetzt wurden, waren die erreichten Permeabilitätsgewinne vergleichsweise gering. Ein Zusammenhang mit der EPS-Bildung durch das leicht abbaubare Substrat oder aber durch die andere Sortenproduktion (erhöhte Anteile Acrylate im Wasser) kann hier vorliegen. Da zeitgleich auch die Zuckerdosierung aufgenommen wurde, kann die auslösende Ursache für die verschlechterten Reinigungserfolge und die damit verbundene stark reduzierte Permeabilität nicht eindeutig zugeordnet werden.



**Permeabilitäts-
steigerung und
Abnahme gegen
Anfangswert**

Der Permeabilitätsverlust liegt durchschnittlich bei etwa 60 %. Er verringert sich zum Versuchende hin auf etwa 45 %.



Fazit MBR-Betrieb

Die CSB-Eliminationsleistung lag während des gesamten Versuchszeitraumes bei über 80 %. Der biologische Abbaubetrieb ist aufgrund der starken Frachtschwankungen und der zeitweise extrem geringen Abwasserbelastung in einem kontinuierlich arbeitenden System nur schwierig aufrecht zu erhalten. Erschwert wird der biologische Betrieb zusätzlich durch immer wieder auftretende Biomasseausfällungen, bedingt durch die Anwesenheit von Polyacrylaten im zulaufenden Abwasser.

Die mit dem schwierigen biologischen Abbaubetrieb einhergehende EPS-Bildung (Zucker) in Verbindung mit den vernetzenden Eigenschaften der immer wieder auftretenden Polyacrylate führt zu einer Permeabilitätsabnahme auf der Membran durch die Deckschichtbildung.

Beim Membranbetrieb traten deutliche aber reversible Permeabilitätsverluste nur zu Zeiten mit Zuckerdosierung durch das sich bildende EPS und/oder die enthaltenden Acrylate auf.

Durch externe/drucklose Wasserspülung vor der eigentlichen Chemikalienreinigung werden durch Ablösung von Deckschichten meist signifikante Permeabilitätssteigerungen erreicht. Die effektivste Reinigung wurde mit Zitronensäure 12 g/l und Wasserstoffperoxid 0,35 g/l erreicht.

Das Verblockungspotenzial der Membran beruht im Wesentlichen auf Fouling- und Biofoulingprozessen. Scaling spielt für diese Abwässer keine Rolle.

Das Fouling/Biofouling wird insbesondere durch die Anwesenheit leicht abbaubaren Substrates (provoziert EPS-Bildung) gefördert. Die Zuckerdosierung war aufgrund der häufig sehr geringen organischen und bioverfügbaren Frachten erforderlich. Möglicherweise spielen in der Produktion eingesetzte Polymere (Acrylate) ebenfalls eine Rolle.

Aus diesem Grunde kann eine monatliche Reinigung mittels Zitronensäure, gefolgt durch alleinige Peroxidbehandlung empfohlen werden.

Zur Behandlung dieser Wässer kann zu den aktuellen Bedingungen das MBR-Verfahren nur dann empfohlen werden, wenn ein stabiler biologischer Abbaubetrieb gewährleistet werden kann.

7 Betriebskosten, Konzepte, Anwendungskriterien, Schlussfolgerungen

7.1.1 Reinigungen und Reinigungskonzepte

Erfahrungen aus den kontinuierlichen Laboranlagenversuchen

Reinigungskonzepte und Erfahrungen können nicht pauschal auf andere Anlagen übertragen werden, auch dann nicht, wenn Produktspektrum und Abwasserteigenschaften ähnlich erscheinen. Sie sind spezifisch an die Betriebsweise der biologischen Stufe, die Abwasserzusammensetzung und die verwendete Membran und die Membranmodule anzupassen.

Dabei wird die Leistungsfähigkeit des MBR-Verfahrens und das Betriebsverhalten der Membran bei der Behandlung von Papierfabriksabwässern im Wesentlichen von dem Kalk-Abscheidepotenzial des Abwassers und dem Fouling-/Biofoulingpotenzial des Abwassers bzw. der biologischen Behandlungsstufe beeinflusst.

In der Papierindustrie dominieren in der Regel Scalingablagerungen die Probleme beim Betrieb von MBR-Anlagen. Das liegt daran, dass eine hohe Anzahl an Altpapier verarbeitenden Betrieben anaerobe Vorreinigungsstufen betreiben und diese aufgrund ihres pH-Wert-Regimes ein besonders hohes Kalk-Abscheidepotenzial aufweisen. In vielen Papierfabriken wird CaCO_3 als Füllstoff eingesetzt bzw. mit dem Altpapier eingetragen, was ebenso zu einem erhöhten Kalk-Abscheidepotenzial beiträgt.

Fouling und Biofouling sind dann ein Problem bei der Behandlung von Papierfabriksabwässern, wenn kein stabiler biologischer Abbaubetrieb aufrechterhalten werden kann oder im zulaufenden Abwasser ein hoher Anteil organischer Polymere aus Additiven (z.B. Bindemitteln, Klebstoffen etc.) oder Biopolymere aus mikrobiellen Stoffwechselprozessen enthalten sind. Die betriebliche Praxis vieler biologischer Abwasserreinigungsanlagen der Papierindustrie weist immer wiederkehrende Probleme in Form von Leistungseinbrüchen auf.

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen und Versuche können für die MBR-Behandlung von Papierfabriksabwässern nachfolgend angegebene Empfehlungen für die Reinigung gegeben werden.

Reinigungen in der betrieblichen Praxis von MBR-Anlagen

Bei der betrieblichen Reinigung von MBR-Membranen unterscheidet man im allgemeinen zwischen:

- regelmäßigen Zwischenreinigungen (auch maintenance cleans, mc) und
- Intensivreinigungen, auch als recovery cleans (rc) bezeichnet.

**Zwischen-
reinigungen**

Regelmäßige Zwischenreinigungen (maintenance cleans) verringern den Anstieg des Transmembrandrucks. Das Intervall zur Durchführung von intensiven Membranreinigungen (recovery cleans) kann durch Einrichtung geeigneter Zwischenreinigungen verlängert werden.

Zwischenreinigungen werden im Allgemeinen „in situ“ durchgeführt, d.h. die chemische Reinigung der Membranmodule erfolgt im eingebauten Zustand. Der Filtrationstank ist weiterhin mit Rohwasser befüllt und die Reinigungslösung wird durch mehrere Rückspülungen durch das Innere der Membran zurückgespült. Drei Reinigungsmöglichkeiten werden unterschieden:

- im Belebtschlamm: Chemikaliengabe permeatseitig
- in Reinigungslösung: Reinigung der Membranmodule in Reinigungslösung – Chemikaliengabe schlamm- oder permeatseitig
- on Air: Reinigung im leeren Tank. Der Filtrationstank wird somit erst entleert, bevor die Reinigungslösung durch mehrere Rückspülungen durch das Innere der Membran zurück in den Tank gespült wird. Dies passiert so lange, bis der Filtrationstank mit der Reinigungslösung komplett gefüllt ist.

Anschließend werden Filtrationsversuche für einen bestimmten variablen Zeitraum durchgeführt. Am Ende des Reinigungsschrittes wird der Filtrationstank entleert und gespült, um Chemikalienreste auszuwaschen.

Für die MCs werden normalerweise niedrig konzentrierte Reinigungslösungen verwendet. On Air sind auch höhere Reinigungsmittelkonzentrationen möglich.

**Reinigungs-
erfolge von
Zwischen-
reinigungen**

Realistisch lassen sich durch regelmäßige Zwischenreinigungen nur relativ geringe Permeabilitätssteigerungen von etwa 10 – 20 % im Vergleich zur Permeabilität vor der Zwischenreinigung erreichen. Sie muss deshalb regelmäßig und häufig wiederholt werden, da die Dauerhaftigkeit des Reinigungserfolges nicht lange gewährleistet ist.

Die Projektergebnisse zeigen, dass zur dauerhaften Erhaltung der Membranpermeabilität regelmäßige Zwischenreinigungen „on Air“ häufig am besten geeignet sind. Die Reinigungseffektivität ist dabei umso höher, je früher mit den Zwischenreinigungen begonnen wird.

Intensivreinigung

Eine Intensivreinigung (auch recovery clean) ist dann erforderlich, wenn der Transmembrandruck einen festgelegten Wert übersteigt oder die Permeabilität durch „fouling“ oder „scaling“ an der Membran so stark gesunken ist, dass die Leistungsfähigkeit des Systems beeinträchtigt ist.

Die Häufigkeit der Intensivreinigung ist abhängig von der Abwasserqualität, der Temperatur, vom Flux und der Qualität des biologischen Abbaus.

Prinzipiell unterscheidet sich die Intensivreinigung von den regelmäßigen Zwischenreinigungen im Wesentlichen durch höhere Konzentrationen der Reinigungschemikalien, längere Einwirkzeiten und höhere Reinigungstemperaturen. Intensivreinigungen werden gewöhnlich als externe Reinigungen in eigens dafür vorgesehenen Reinigungsbehältern oder als on Air-Reinigungen vollzogen, so dass hierbei auch ein externes Abspritzen der Membranen durch Wasser ermöglicht wird. Intensivreinigungen werden aufgrund des hohen Zeitbedarfs meist in möglichst langen Zeitintervallen geplant.

Reinigung bei Fouling/Biofouling

Organisches Fouling/Biofouling wird am wirkungsvollsten zunächst durch externes, druckloses Abspritzen der auf der Membran befindlichen Deckschichten behandelt. Das lässt sich im betrieblichen Einsatz nur bei Intensivreinigungen oder in situ bei on Air-Reinigungen durchführen. Um den Reinigungsaufwand hinsichtlich Deckschichtkontrolle möglichst gering zu halten, erfolgt die Deckschichtkontrolle in betrieblichen MBR-Anlagen in der Regel über intermittierende Belüftung im Fußbereich der Module, bei Hohlfasermembranen zusätzlich durch die Bewegung der Hohlfasern zueinander (induziert durch die intermittierende Belüftung) oder bei Flachmembranen durch Erzeugung einer Zwangsströmung.

Bei Reinigungen on Air oder extern ist es indessen von großer Bedeutung, weiterhin anhaftende Deckschichten auf der Membran vorher durch vorsichtiges Abspritzen mit Wasser großflächig zu entfernen. Dadurch lassen sich Chemikalien effektiver an die Membranoberfläche und in die Membranporen transportieren.

Fouling/Biofouling an Membran und in Membranporen lässt sich in geringer Ausprägung und bei frühzeitigem Reinigungsbeginn (bereits bei geringen Permeabilitätsverlusten oder TMP-Steigerungen) gut mit Wasserstoffperoxid reinigen. Starkes Fouling/Biofouling macht zur Entfernung häufig das für Membranreinigung gebräuchlichste Oxidationsmittel auf dem Markt – Hypochlorit – erforderlich. Allerdings verursacht der Gebrauch von Hypochlorit ein schnelleres Altern der Membran als die Behandlung mit schwächer oxidierenden Chemikalien. Zudem besteht die Gefahr der Bildung von AOX, was zu erhöhten Abwasserabgabekosten führen kann, v. a. wenn Hypochlorit im laufenden Betrieb zugegeben wird. Eine Steigerung der Reinigungseffektivität bei Fouling/Biofoulingablagerungen kann erreicht werden, indem zunächst eine primäre Reinigung mit einem schwächeren Oxidationsmittel (z.B. Wasserstoffperoxid) erfolgt und in einem zweiten Reinigungsschritt ein stärkeres Oxidationsmittel (z.B. Natriumhypochlorit) angewendet wird.

Bei Einsatz von oxidierenden Chemikalien zeigt sich eine wachsende Effektivität mit steigender Konzentration der Wirksubstanz und Temperatur der Behandlung. Allerdings ist zu beachten, dass verschiedene Membranmaterialien Temperaturlimits aufweisen, über denen keine Reinigung stattfinden darf, um das Material nicht zu beschädigen.

Reinigung bei Scaling

Scalingablagerungen sollten sowohl im laufenden MBR-Betrieb als auch bei Intensivreinigungen entfernt werden. Bei den Zwischenreinigungen im laufenden Betrieb können gering dosierte Säuren über die Rückspülung oder im Filtrationsbehälter zugegeben werden.

Bei Intensivreinigungen sind höhere Säurekonzentrationen, eine längere Verweilzeit und erhöhte Temperaturen sinnvoll, ebenso wie ein stetiger Wechsel aus Filtration und Rückspülung mit der Reinigungslösung. Eine Steigerung der Reinigungseffektivität bei Scalingablagerungen kann erreicht werden, indem zunächst eine saure Reinigung mit einer schwächeren Säure (z.B. Zitronensäure) erfolgt und in einem zweiten Reinigungsschritt mit einer stärkeren Säure (z.B. Salzsäure) nachgereinigt wird. Im laufenden Betrieb können im Rahmen von Zwischenreinigungen auch wechselnd verschiedene Säuren zugegeben werden, um unterschiedlichen Salzausfällungen durch regelmäßige Reinigungsmaßnahmen zu begegnen.

Zur Entfernung von Scalingablagerungen sind mineralische und organische Säuren geeignet, z.B. Salzsäure, Essigsäure und Zitronensäure. Die Art der eingesetzten Säure wird von der Salzbeschaffenheit bestimmt. So werden CaCO_3 -Ablagerungen am besten mit Salzsäure oder verdünnter Essigsäure entfernt. Eisensalze werden am besten über Zitronensäure gelöst.

Bei Einsatz von Säuren zur Entfernung von Scalingablagerungen zeigt sich eine steigende Effektivität mit steigender Temperatur (Temperaturlimitierung der Membran beachten!) der Behandlung.

Reinigung bei Fouling/Biofouling/Scaling

Die Vorgaben zur Reinigung von Ablagerungen aus Scaling, Fouling/Biofouling oder der Kombination von beidem unterscheiden sich im Grunde nur in der Reihenfolge der eingesetzten Reinigungsmittel. Folgende Reihenfolge wäre beispielsweise bei starken Scalingproblemen durch CaCO_3 und Eisensalzen in Kombination mit Fouling/Biofoulingprozessen Erfolg versprechend:

1. Spülen/Abspülen der Membran mit Wasser
2. saure Reinigung mit Zitronensäure (z.B. 2 g/l, pH-Wert = 2 - 3)
3. Zwischenspülung mit Wasser
4. saure Reinigung mit Salzsäure (z.B. 20 %, pH-Wert = 2 - 3)
5. Zwischenspülung mit Wasser (um Neutralisationsreaktionen zu vermeiden)
6. oxidative oder alkalisch-oxidative Reinigung mit Wasserstoffperoxid- oder Natriumhypochlorit-Lösung (z.B. 2 g/l H_2O_2 oder 250 ppm NaOCl)
7. sofern alkalisch-oxidativ gereinigt wurde, sollte in einem 4. Reinigungsschritt eine weitere saure Reinigung mit Salzsäure erfolgen, um evtl. aufgrund des alkalischen pH-Wertes ausgefallene Mineralsalze wieder zu lösen
8. Wasserspülung von Membran, Filtrationstank und Rückspülbecken nach Beendigung des gesamten Reinigungsprozesses zur Beseitigung von Chemikalienrückständen

Sofern keine Eisenausfällungen auftreten, kann auf die Reinigung mit Zitronensäure verzichtet werden. Diese Reinigungsabfolge lässt sich sowohl in situ als auch bei externer Reinigung umsetzen.

Reinigungsmittel

Ein wichtiger Punkt bei der Reinigung von Membranen ist die Beachtung der membranspezifischen Toleranzdaten hinsichtlich pH-Wert, Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit. Folgende Reinigungsmittel sind für die Entfernung der gelisteten Verunreinigungen geeignet:

| | | HCl | Zitronensäure | Essigsäure Peressigsäure | H_2O_2 | NaOH | NaOCl* |
|---------|--------------|-----|---------------|-----------------------------|------------------------|------|--------|
| Scaling | Eisensalze | | X | | | | |
| | Calciumsalze | X | X | X | | | |
| Fouling | organisch | | | | X | (X) | X |
| | kolloidal | | | | X | (X) | X |
| | mikrobiell | | | | X | (X) | X |

*AOX-Bildung wahrscheinlich

Reinigungsmittelkonzentrationen Die Reinigungsmittelkonzentrationen sind abhängig von der Membrantoleranz. Pauschale Angaben für Reinigungsmittelkonzentrationen stellen orientierende Richtwerte dar, anhand derer die für das jeweilige Membransystem wirkungsvollsten Reinigungsmittelkonzentrationen erarbeitet werden sollten.

| | |
|--------------------|---|
| Salzsäure | 0,1 – 2 g/l |
| Zitronensäure | 100 – 2.000 ppm |
| Natronlauge | Zur Einstellung auf pH-Wert = 10 – 10,5 |
| Wasserstoffperoxid | 0,2 – 2 g/l |
| Natriumhypochlorit | 250 – 4.000 ppm NaOCl |

Reinigungsdauer und Einwirkzeiten Für regelmäßige Zwischenreinigungen in situ und on Air sind durchschnittlich 2 – 3 Stunden erforderlich. Dabei sollte eine Einwirkzeit nach permeatseitiger Chemikalienzugabe von 5 – 10 Minuten eingestellt werden. Danach sollten die verwendeten Chemikalien durch Zwischenspülungen entfernt werden. Die Reinigungseffektivität wird durch mehrmaliges Wiederholen der Reinigungsschritte erhöht. Die Belüftungs- und Rückspülzeit beträgt in der Regel 120 s je Zyklus.

Externe Reinigungen werden bei höheren Reinigungsmittelkonzentrationen und Temperaturen sowie bei verlängerten Einwirkzeiten (bis 20 h) und einer größeren Anzahl an Spülzyklen durchgeführt. Der Zeitaufwand beträgt daher 1 bis 2 Tage.

7.1.2 Richt- und Ausschlusskriterien für MBR-Betrieb in der Papierindustrie

Biologischer Abbaubetrieb Die kontinuierlichen Versuche mit der Laboranlage haben gezeigt, dass der wirtschaftliche Einsatz des MBR-Verfahrens nur dann gegeben ist, wenn der biologische Abbau vollständig erfolgt.

Unvollständiger biologischer Abbau, z.B. erkennbar an erhöhten BSB₅-Konzentrationen in der Belebung, kann zur Bildung von Biopolymeren respektive EPS führen. Biopolymere/EPS können an die Membran adsorbieren und dort zu Fouling/Biofouling beitragen. Bei zeitlich befristetem unvollständigen biologischen Abbau (etwa 4 Wochen) sind Permeabilitätsverluste der Membran durch Abbau von Biopolymeren/EPS und geeignete Reinigungen reversibel.

Solange der biologische Abbau vollständig abläuft, ist die Membranperformance von der Verweilzeit sowie von der Raum- und Schlammbelastung in der vorgehalteten Belebungsstufe unabhängig.

Permeabilitätsverluste Die Permeabilitätsverluste sind von der Abwasserzusammensetzung, dem biologischen Abbauprozess und den verfahrenstechnischen Betriebsbedingungen abhängig. Pauschal kann anhand der kontinuierlichen Laboranlagenversuche abgeleitet werden, dass Permeabilitätsverluste $\geq 5 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ ungünstige Betriebseigenschaften für die Membranfiltration aufzeigen.

Bemessungsempfehlung Zur Vermeidung/Verminderung von Scaling- und Fouling/Biofouling-Ablagerungen sollten folgende Einstellungen bei der Bemessung und dem Betrieb eingehalten werden:

Flux: 10 - 15 $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$ bzw.
10 - 12 $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$ bei stark kalkabscheidendem Abwasser
(Optimaler Flux zudem abhängig von Modulart und Membranmaterial)

TMP: < 300 mbar bzw.
 ≤ 200 mbar bei stark kalkabscheidendem Abwasser oder hohem Foulingpotenzial

pH-Wert: $\leq 7,8$ bzw.
< 7,5 bei stark kalkabscheidendem Abwasser

TS-Gehalt: $\leq 12 \text{ g/l}$

Anorganische Abwasserinhaltsstoffe In Papierfabriksabwässern kommt es zu Scalingproblemen beim MBR-Betrieb durch:

- Ausfällung/Abscheidung von CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- Adsorption von kolloidalem CaCO_3 , Kaolin, TiO_2 (aus Füllstoffen) an die Membran bzw. in die Membranporen.

Um Scaling in einem für den stabilen MBR-Betrieb handhabbaren Bereich zu halten, sollte folgende Bedingung eingehalten werden:

- Ca-Zulaufkonzentrationen < 1.000 mg/l

und um CaCO_3 -Ausfällung zu minimieren:

- pH-Bereich in Belebung/Membranbehälter $\leq 7,5$
 - TMP ≤ 200 mbar
-

EPS/Biopolymer-Anteil im Abwasser

In Papierfabriksabwässern kommt es zu Fouling/Biofoulingproblemen beim MBR-Betrieb durch:

- Unvollständige biologische Abbauprozesse
- Hohe Anteile sehr leicht biologisch abbaubarer Substrate im Rohabwasser
- Hohe Anteile an gelösten und/oder kolloidal gelösten organischen Polymeren aus Additiven oder Biopolymeren im Rohabwasser

Um Fouling/Biofouling in einem für den stabilen MBR-Betrieb handhabbaren Bereich zu halten, sollten folgende Bedingungen im biologischen Abbaubetrieb eingehalten werden:

- **TS ≤ 12 g/l**
Hohe TS-Gehalte beschleunigen den Anstieg des TMP und verschlechtern die Sauerstoffversorgung durch negative Beeinflussung der Schlammeigenschaften hin zu höherer Viskosität. Das erhöht das Foulingpotenzial und führt zu geringeren α -Werten für die Sauerstoffversorgung.
- **Ausgewogenes Substrat zu Nährstoffverhältnis, z.B. BSB:N:P=100:3,5:0,8**
Unausgewogene Verhältnisse zwischen organischem Substrat und Nährstoffen (Stickstoff und Phosphor) können bei Mikroorganismen eine Produktion von EPS (extrazelluläre polymere Substanzen - Biopolymere) hervorrufen. Diese stellen die Hauptursache für Biofoulingprobleme dar und können durch Anpassung der Nährstoffdosierung an die Frachtdaten im Zulauf weitgehend vermieden werden.
- **Anteil organischer Polymere aus Additiven/Biopolymere ≤ 35 %**
(Bio-)Polymeranteile von > 35 % im zulaufenden Abwasser oder gebildet durch mikrobielle Stoffumsätze während des biologischen Abbaubetriebes, beschreiben ein erhöhtes Fouling/Biofouling-Potenzial des Abwassers oder des biologischen Systems.

Reinigungsintervalle

Es wird empfohlen, Reinigungen bereits bei geringen Saugdrücken < 300 mbar (bei stark kalkabscheidendem Wasser bereits bei TMP ≤ 200 mbar) vorzunehmen, um eine exzessive Deckschichtbildung auf der Membran zu vermeiden und dadurch Porenverblockungen entgegenzuwirken.

8 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

8.1.1 Betriebs- und Reinigungskosten

Datengrundlage Die nachfolgend dargestellten Chemikalienkosten wurden berechnet anhand einer kleinen mittelständischen Papierfabrik, die eine MBR-Anlage zur Behandlung ihrer werkseigenen Betriebsabwässer neu plant. Folgende Auslegungsdaten sind Grundlage dieser Berechnungen:

| Parameter | Einheit | Wert |
|---|---------------------|--------|
| Abwassermenge | m ³ /d | 2.500 |
| Design Flux | l/m ² *h | 10 |
| A _{Mem} erforderlich | m ² | 10.417 |
| N _{Straßen} | - | 2 |
| N _{Kassetten je Straße} | - | 4 |
| A _{Mem} gesamt | m ² | 12.096 |
| V _{Filtrationstank} | m ³ | 92 |
| Q _{Rückspül} | m ³ /h | 212 |
| CSB-Konzentration | mg/l | 2.400 |
| CSB-Fracht | kg/d | 6.000 |
| BSB-Konzentration | mg/l | 1.200 |
| BSB-Fracht | kg/d | 3.000 |
| Energieverbrauch Belüftung (je 120 s Belüftung bei Rückspülung) | kWh/m ³ | 0,8 |
| Energiekosten | €/kWh | 0,07 |
| Personal-Zeitaufwand Zwischenreinigung | MT/MC | 0,3 |
| Personal-Zeitaufwand Intensivreinigung extern | MT/RC | 1,5 |

Die nachfolgend angegebenen Reinigungsmittelkonzentrationen sind Erfahrungswerte aus kontinuierlichen Versuchen mit der Labor-MBR-Anlage. In diesem Modellfall soll Salzsäure zur Entfernung von CaCO₃-Scaling und Wasserstoffperoxid (Maintenance cleans) sowie Natriumhypochlorit (Recovery cleans) zur Entfernung von Fouling/Biofouling verwendet werden.

**Reinigungs-
kosten**

Bei einer Reinigungshäufigkeit von maintenance cleans (MC) von 4 x Woche und von recovery cleans (RC) 2 x pro Jahr ergeben sich unter Verwendung von 12 % Salzsäure, 50 % Wasserstoffperoxid und 50 % Natriumhypochlorit folgende Kosten (basierend auf Hersteller- und Lieferantangaben):

| | Kosten je maintenance clean | Jahreskosten maintenance clean |
|---|--|---|
| Chemikalien: HCl und H ₂ O ₂ | 14 €/MC | 2.786 €/a |
| Personal | 82 €/MC | 15.709 €/a |
| Energieaufwand Rückspülung | 9 €/MC | 1.734 €/a |
| Gesamt | 105 €/MC | 20.229 €/a |

| | Kosten je Recovery clean | Jahreskosten Recovery clean |
|-------------------------------|---|--|
| Chemikalien: HCl und NaOCl | 4.044 €/RC | 8.088 €/a |
| Personal | 818 €/RC | 1.636 €/a |
| Energieaufwand Belüftung | 36 €/RC | 72 €/a |
| Gesamt | 4.898 €/RC | 9.796 €/a |

**Gesamtkosten
Reinigung**

Die jährlichen Reinigungskosten für Zwischen- und Intensivreinigung (4 Zwischenreinigungen je Woche, 2 Intensivreinigungen je Jahr) belaufen sich für das berechnete Beispiel auf 30.025 €/a (inkl. Personal- und Energiekosten).

Bei Verdoppelung der Anzahl an Intensivreinigungen würden sich die Kosten für den vermehrten Reinigungsaufwand um 9796 € auf 39.821 €/a erhöhen. Eine Steigerung der Maintenance Cleans auf 7 Reinigungen pro Woche führt zu einer Erhöhung der Reinigungskosten um etwa 75 %.

**Spezifische
Reinigungs-
kosten**

Die spezifischen Reinigungskosten für die alleinige Membranreinigung (ohne Belebung) belaufen sich für die exemplarisch gewählte Membrananlage auf 0,03 €/m³.

Vergleichsdaten aus der Literatur liegen zwischen 0,005 €/m³ und 0,038 €/m³ (meist ohne Angabe von Reinigungskriterien und -einstellungen).

Membranersatzkosten

Für die exemplarische Papierfabrik mit neu zu planender MBR-Anlage kann eine Membranstandzeit von 5 - 7 Jahren veranschlagt werden. Danach sollte ein Austausch vorgenommen werden. Die Kosten für den Membrantausch belaufen sich auf 40 - 50 €/m² Membranfläche (Herstellerangaben), ergeben also für den vorstehend skizzierten Fall € 968.000 - 1.210.000.

Sofern die Membranstandzeit von 5 auf 7 Jahre verlängert werden kann, reduzieren sich die jährlichen Membranwertverluste durch die längere Nutzungsdauer. Die spezifischen Gesamt-Betriebskosten würden sich für das betrachtete Beispiel dadurch um etwa 4 % von 0,52 €/m³ auf 0,50 €/m³ verringern.

Fazit Reinigungskosten

Verallgemeinerte spezifische Reinigungskosten können nicht angegeben werden, da die Art der Reinigungen und die Reinigungsfrequenzen von der Abwasserqualität sowie der Art der verwendeten Membran und der Module abhängen.

Bei den gesamten Reinigungskosten spielen sowohl die Chemikalienkosten als auch die Energiekosten eine untergeordnete Rolle. Dominiert werden die Reinigungskosten vom Personalaufwand. Im Zusammenhang mit den hohen Kosten für einen Membranaustausch sind die Reinigungskosten vernachlässigbar. Deshalb ist beim Betrieb von MBR besonders darauf zu achten, die Membranstandzeit durch effektive und trotzdem membranschonende Reinigungen zu maximieren. Beachtet werden sollten auch Kosten im Zusammenhang mit der Entsorgung/Aufbereitung von Spülwässern. Üblicherweise werden diese aber zwischengespeichert und langsam der biologischen ARA zudosiert.

Betriebskosten MBR-Betrieb

Für die MBR-Anlage mit den vorstehend exemplarisch vorgegebenen Bemessungsdaten belaufen sich die Investitionskosten auf etwa 1.4 Mio. €, die spezifischen Betriebskosten würden bei etwa 0,52 €/m³ behandeltes Abwasser liegen.

| Anlagendimensionierung | | MBR |
|----------------------------|-------------------------------------|------------------|
| Membranfläche | A _{Membran} m ² | 12.096 |
| Filtrationsbecken | V _{FB} m ³ | 92 |
| | Luftbedarf (Nm ³ /h) | 11.000 |
| Investitionskosten | | T€ |
| | | 1.394 |
| Jahreskosten ¹⁾ | | T€/a |
| | | 475 |
| spezifische Betriebskosten | | €/m ³ |
| | | 0,52 |

¹⁾ mit Abschreibung, Verzinsung, Abwasserabgabe, Personal, Chemikalien- und Energiekosten

Für die kürzlich in der deutschen Papierindustrie in Betrieb gegangene MBR-Betriebsanlage wurden Betriebskosten von 0,4 €/m³ angegeben [10 und 11]. Zu diesen Daten liegen aber aufgrund der erst kürzlich vorgenommenen Inbetriebnahme noch keine Erfahrungen zu Reinigungsaufwand und Membranersatzkosten in Abhängigkeit von der Membranstandzeit vor.

8.1.2 Erweiterungskonzepte ARA

Räumliche Verfügbarkeit

Standorte von Papierfabriken, insbesondere kmU, sind oft historisch gewachsen und häufig im Zukauf von Werksgelände beschränkt [14]. Der für eine Erweiterungs- oder Umbaumaßnahme erforderliche Platzbedarf kann somit zum konzeptentscheidenden Faktor werden und beeinflusst damit die Wettbewerbsfähigkeit. Das nachfolgend dargestellte Kostenbeispiel zeigt, dass der Platzbedarf einer Erweiterungsvariante mittels MBR nur etwa 50 % des Platzes benötigt wie die Variante mit vergleichbarer konventioneller Belebung und Nachklärung.

Investitions- und Betriebskosten von Erweiterungskonzepten

Für den Ausbau einer bestehenden ARA in einer Papierfabrik stehen eine konventionelle Aerobie (Variante 1) mit Nachklärung und ggf. Polizeifilter sowie eine MBR-Anlage (Variante 2) zur Diskussion. Die Bemessungsdaten, Investitions- und Betriebskosten (Bezugsdaten 2007) der beiden Varianten sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

| Bemessungsdaten | | | | | |
|----------------------------|----------------------------------|-------------------|----------|--------|--|
| Abwassermenge | Qd | m ³ /d | 2.500 | | |
| | Qh,MW | m ³ /h | 104 | | |
| | Qh,Max | m ³ /h | 130 | | |
| CSB-Fracht | B _d CSB | kg/d | 6.000 | | |
| CSB-Konzentration | cCSB | mg/l | 2.400 | | |
| BSB-Fracht | B _d BSB | kg/d | 3.000 | | |
| BSB-Konzentration | cBSB | mg/l | 1.200 | | |
| Calcium | cCa | mg/l | 300 | | |
| Temperatur | T | °C | 30 | | |
| pH-Wert | pH | - | 7,0 | | |
| Anlagendimensionierung | | | Belebung | MBR | |
| Belegungsvolumen | V _{BB} NEU | m ³ | 2.500 | 0 | |
| Nachklärung | NKB NEU | m ² | 200 | 0 | |
| | | m ³ | 413 | 0 | |
| Membranfläche | A _{Membran} | m ² | 0 | 12.096 | |
| Filtrationsbecken | V _{FB} | m ³ | 0 | 92 | |
| | Luftbedarf (Nm ³ /h) | | 9.311 | 11.000 | |
| Investitionskosten | | T€ | 1.001 | 1.394 | |
| Jahreskosten ¹⁾ | | T€/a | 351 | 475 | |
| spezifische Betriebskosten | | €/m ³ | 0,38 | 0,52 | |

¹⁾ mit Abschreibung, Verzinsung, Abwasserabgabe, Personal, Chemikalien- und Energiekosten

Die MBR-Anlage garantiert einen feststofffreien Ablauf und ermöglicht somit eine Erweiterung des Einsatzspektrums zurückgeführter Biowässer und in Folge eine Einsparung von Frischwasser bzw. eine Reduzierung der Abwassermenge.

Das Ausmaß der Rückführung und die Art der Frischwasserentnahme haben einen wesentlichen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit. Auf Basis von gemittelten Kosten (Bezugsjahr 2007) für die Frischwasserentnahme in der deutschen Papierindustrie [2] ergeben sich für 5 – 50 % (5 %: Öffentliches Netz, 50 %: Brunnen, Oberflächenwasser) zurückgeführten Abwassers vergleichbare Betriebskosten von MBR-Anlage und konventioneller Belebung. Bei noch höheren Anteilen kommt es zu Kosteneinsparungen im Vergleich zur konventionellen Belebung.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dipl.-Ing. (FH) Gabriele Weinberger
Tel. 089/12146-463
gabriele.weinberger@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Heißstraße 134
80797 München
Tel. (089) 1 21 46-0
Fax (089) 1 21 46-36
e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Literaturverzeichnis

- 1 JUNG H., DEMEL I. und B. GÖTZ
Wasser- und Abwassersituation in der deutschen Papierindustrie – Ergebnisse der Wasserumfrage 2004
Wochenblatt für Papierfabrikation 134, 304 – 307 (2006), Nr. 9
- 2 JUNG H., HENTSCHKE C., PONGRATZ und B. GÖTZ
Wasser- und Rückstandsumfrage in der deutschen Papierindustrie 2007
INFOR-Projekt Nr. 124
Veröffentlichung in Vorbereitung
- 3 ROEST van der H.F., LAWRENCE D.P. und A.G.N. van BENTEM
Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment
Utrecht: Stowa publication number 2002-11A, 141 S. (2002)
- 4 MELIN T. und M. DOHMANN
Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung: Perspektiven, Neuentwicklungen und Betriebserfahrungen im In- und Ausland
4. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Melin T. u. M. Dohmann (Hrsg.)
Aachen: Klenkes, 2001
- 5 ROSENWINKEL K.-H., WAGNER J. und J. NAGY
Membranverfahren in der industriellen Abwasserbehandlung
Chemie Ingenieur Technik 2000 (72) Nr. 51
- 6 ARMBRUSTER W., MOLZ. K.-H. und U. HAUCK
Behandlung von Textilabwasser durch Kombination von Membranverfahren mit einer biologischen Stufe
KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 2001 (48) Nr. 4
- 7 N.N.
ATV-DVWK-Tagung: Membrantage, Bonn 2003
- 8 STEPHENSON T. ET AL
Membrane Bioreactors for Wastewater treatment
Londen: IWA Publishing, 176 S. (2000)
- 9 PINNEKAMP J.
Das Membranbelebungsverfahren bei der Abwasserbehandlung – Anwendung und Perspektiven
7. Aachener Tagung Wasser und Membranen; 30./31.10.2007; Tagungsband
- 10 STRÄTZ K.
Erste MBR-Anlage in der deutschen Papierindustrie: Einsatz und Erfahrung mit dem Membran-Bioreaktor bei Köhler Pappen GmbH in Gengenbach
In: Membrantechnik in der Papierindustrie
B. Simstich , H.-J. Öller, M. Paulitschek (Hrsg.)
München: (PTS), 2008, PTS-Manuskript: PTS-MS 815
- 11 STRÄTZ K.
Erfahrungen mit der Membranfiltration am Beispiel zweier Papierfabriken
In: Wasserkreisläufe in der Papiererzeugung
H. Jung, B. Simstich (Hrsg.)
München: (PTS), 2008, PTS-Manuskript: PTS-MS 817

- 12 OHLE P. und K. JÄHNEL
Einsatz von UF-Membranen bei der biologischen Reinigung von Abwässern aus der Papierindustrie
In: Membrantechnik in der Papierindustrie
B. Simstich , H.-J. Öller, M. Paulitschek (Hrsg.)
München: (PTS), 2008, PTS-Manuskript: PTS-MS 815
- 13 FLEMMING H.-C.
Biofouling bei Membranprozessen
Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1995
- 14 BÜLOW C., PINGEN G., HABETS L.. H., ZUMBRÄGEL M., BOBEK B. und U. HAMM
Schließung, integrierte biologische Aufbereitung und Enthärtung des Wasserkreislaufs einer Altpapier verarbeitenden Papierfabrik im Zentrum einer Großstadt
Abschlussbericht zum DBU-Projekt Az 12826, Dez. 2003, 111 S.