

Einsparung von Energie und Wasser in der Papierindustrie durch Weiterentwicklung des thermophil betriebenen, getauchten MBR-Verfahrens zur integrierten Teilstromreinigung von Deinkingabwässern

Dipl.-Ing. B. Simstich

Inhalt

1	Zusammenfassung	2
2	Abstract	4
3	Einleitung	6
4	Material und Methoden	8
5	Permeatqualität und Abbauraten	12
6	Flux und transmembrane Druckdifferenz	14
7	Überschussschlammanfall	17
8	Calciumablagerungen	19
9	Partikelgrößenverteilung	21
10	Scaling	23
11	Untersuchung der Biozönose mittels Gensondentechnologie	24
12	Wirtschaftliches Potenzial	26
13	Schlussfolgerungen und Ausblick	29
	Ansprechpartner für weitere Informationen	30
	Weitere Veröffentlichungen zu diesem Projekt	30
	Glossar	31
	Verwendete Berechnungsformeln	32
	Literaturverzeichnis	33

1 Zusammenfassung

Zielstellung	<p>Ziel war die Weiterentwicklung einer bestehenden Technologie (Membran-Bioreaktor, MBR), um durch die Reinigung speziell heißer Teilströme der Papierherstellung eine weitere Einsparung von Energie und Wasser zu erreichen.</p>
Hintergrund und Vorgehen	<p>Der Hauptteil des Projektes umfasste Versuche mit einem thermophil, bei 50 °C betriebenen MBR („TMBR“). Untersucht wurde ein bis heute neuartiger Einsatz eines getauchten Membranmodul bei thermophiler Betriebsweise, um Kreislaufwässer einer Papierfabrik zu behandeln. Bisherige Studien zum aerob thermophilen Abbau wurden entweder ohne Membranfiltration durchgeführt, oder es wurde ein nachgeschaltetes, im side-stream betriebenes Modul eingesetzt. Vorteil der in dieser Arbeit eingesetzten, getauchten Variante ist ein geringerer Energiebedarf und eine kompaktere Bauweise.</p> <p>Der thermophil aerobe Abbau hat gegenüber dem mesophilen Prozess die Vorzüge eines geringeren Schlammanfalles sowie eine im Allgemeinen höhere Abbaurrate. Nachteil des thermophilen Abbaues ist eine verschlechterte Schlammabsetzbarkeit durch sehr feinen, strukturlosen Schlamm.</p> <p>Durchgeführt wurden Langzeitversuche im Labor sowie vor-Ort in einer Papierfabrik. Zu untersuchen war die prinzipielle Eignung des getauchten Membransystems für einen Einsatz bei 50 °C, da die bekanntermaßen verringerte Partikelgrößenverteilung des thermophilen Schlammes einen starken Fluxverlust erwarten lässt.</p>
Ergebnisse: Abbau und Flux	<p>Das untersuchte TMBR-Verfahren zeigte einen guten Abbau der organischen Abwasserbelastung und einen geringen Reststoffanfall. Die erzielten Eliminationsraten im TMBR betragen für CSB und BSB₅ 83 % bzw. 99 % bei einer mittleren CSB-Schlammbelastung von 0,19 bis 0,5 kg CSB/kg TS/d. Das Permeat war trübungs- und feststofffrei. Zwei stabile, mehrwöchige Phasen des Laborbetriebes waren mit einem Flux von 8 bis 13 L/m²/h möglich. Der Transmembrandruck erreichte im Laborversuch dabei nur 0,06 bar. Es war während der Laborversuche keine chemische Reinigung nötig. Im Versuch vor-Ort kam es durch Fouling und Scaling zu stärkerem Fluxrückgang und zu höheren Transmembrandrücken als bei den Laborversuchen.</p> <p>Die Analyse der Membranablagerungen ergab, dass Scaling durch Calciumverbindungen zwischen 27 – 75 % der gesamten Deckschicht bildeten. Die höchste Ablagerungsneigung hatten Ca, Al, Ba und Fe-Verbindungen.</p>
Geringer Reststoffanfall und Nährstoffbedarf	<p>Der biologische Überschussschlammerntrag des TMBR war mit 0,03 – 0,09 g oTS/g CSB_{eli} sehr gering. Auch der Ertragskoeffizient, der den TS-Zuwachs durch anorganische Bestandteile berücksichtigt, war mit 0,07 - 0,29 g TS/g CSB_{eli} sehr niedrig, was die Schlammmentsorgungskosten verringert und sich damit positiv auf die Betriebskosten des Verfahrens auswirkt. Da im TMBR die Bildung von (organischem) Überschussschlamm deutlich geringer ist als die in einem mesophilen MBR, sind dementsprechend auch niedrigere Dosiermengen der Nährstoffe Ammonium und Phosphat nötig.</p>

-
- Mikroorganismen** Gensondenanalysen zeigten eine vergleichbar hohe Diversität der Mikroorganismenhauptgruppen im TMBR wie im mesophilen Schlamm bei Versuchsbeginn. Dies widerspricht dem bisherigen Stand des Wissens, der von einer generell verringerten Diversität beim thermophil aeroben Abbau ausgeht. Eine hohe Diversität wirkt sich positiv auf den Prozess aus, der dadurch eine höhere Stabilität gegenüber Schwankungen der Prozessparameter hat.
- Des Weiteren wurden mittels der Gensondenanalyse in zwei Proben nach > 60 Tagen Versuchzeit zum ersten Mal in einem TMBR ammoniumoxidierende Mikroorganismen der Spezies *Nitrosomonas* nachgewiesen. In Übereinstimmung mit dem bisherigen Stand des Wissens erfolgte jedoch keine nachhaltige Nitrifikation höherer Zulaufkonzentrationen von Ammonium im TMBR. In geringem Maße fand jedoch eine Umwandlung sowohl zu Nitrit, als auch zu Nitrat statt.
-
- Schlussfolgerung** Basierend auf den Projektergebnissen erscheint der Einsatz des untersuchten TMBR-Verfahrens zur prozessintegrierten Nutzung in der Papierindustrie als möglich und je nach gegebenen Rahmenbedingungen als wirtschaftlich umsetzbar. Das erarbeitete Wissen kann von KMU aus der deutschen Branche der Umwelttechnologie genutzt werden, um bestehende Membransysteme weiterzuentwickeln und so ein neues Marktsegment innerhalb der Industrieabwasserbehandlung zu erschließen.
-
- Danksagung** Das Forschungsvorhaben IGF 16063N der AiF-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.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

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

2 Abstract

Objective	The objective of the study was to further develop an existing technology (membrane bioreactor, MBR) to treat especially hot partial streams from papermaking to achieve additional savings of energy and water.
Background and approach	<p>The main part of the project focused on trials carried out with a thermophilic MBR ("TMBR") operated at 50 °C. The study involved the novel use of a submerged membrane module under thermophilic operating conditions to treat circulation water in a paper mill. Previous studies on aerobic thermophilic degradation were conducted either without membrane filtration or a side-stream module was used that was located downstream. The advantages of the submerged variation used in this study are the lower energy requirements and a more compact construction.</p> <p>Compared to the mesophilic process, thermophilic aerobic degradation enjoys the advantages of lower sludge production as well as a higher degradation rate. The drawback of thermophilic degradation is the poorer sludge settleability due to very fine, unstructured sludge flocks.</p> <p>Long-term trials were performed on the laboratory scale and on-site in a paper mill. The study was to determine whether the submerged membrane system is basically suitable for use at 50 °C, since a significant loss of flow can be expected from the known reduced particle size distribution of the thermophilic sludge.</p>
Results: Degradation and flux	<p>The TMBR process that was studied demonstrated good degradation of the organic effluent load and low excess sludge formation. The elimination efficiency achieved in the TMBR amounted to 83 % and 99 % for the COD and BOD₅, respectively, at a mean COD sludge load of 0.19 to 0.5 kg COD/kg MLSS/d. The permeate was free of turbidity and solids. Two stable phases of lab operation lasting several weeks were possible at a flux of 8 to 13 L/m²/h. The transmembrane pressure achieved in the laboratory trial amounted to only 0.06 bar. No chemical cleaning was necessary during the lab trials. During the on-site trial, however, there was a significant reduction in flux due to fouling and scaling and thus to high transmembrane pressures than in the laboratory trials.</p> <p>The analysis of the membrane deposits indicated that scaling caused by calcium compounds formed between 27 – 75 % of the entire fouling layer. Ca, Al, Ba and Fe compounds showed the greatest tendency to deposit on the membrane.</p>
Low residues and nutrient requirements	The biological excess sludge yield of the TMBR was very low and amounted to 0.30 – 0.09 g MLVSS/g COD _{eliminated} . The yield coefficient which takes the MLSS increase due to organic and inorganic components into consideration was also very low and amounted to 0.07 – 0.29 g MLSS/g COD _{eliminated} . This reduces the sludge disposal costs and thus has a positive impact on the operating costs of the process. Since the formation of (organic) excess sludge is significantly lower in TMBR than in a mesophilic MBR, much lower amounts of the nutrients ammonium and phosphate are therefore necessary.

Micro-organisms Gene probe analyses showed a likewise high diversity of main groups of micro-organisms in the TMBR as well as in the mesophilic sludge at the beginning of the trial. This contradicts the known state of the art that assumes a generally reduced diversity during thermophilic aerobic degradation. High diversity has a positive impact on the process which, as a result, shows greater stability towards fluctuations in the process parameters.

In addition, the existence of ammonium-oxidising *Nitrosomonas* sp. micro-organisms was observed for the first time in a TMBR in two samples after > 60 days trial duration by means of gene probe analysis. However, there was no sustainable nitrification of higher inlet concentrations of ammonium in the TMBR, and this concurred with the known state of the art. Conversion both into nitrites and nitrates, however, did occur to a small extent.

Conclusions On the basis of the project results, the use of the TMBR process studied does appear feasible for process-integrated use in the paper industry as well as being economical depending on the given framework conditions. The compiled knowledge can be utilised by SMEs from the German sector of environmental technology to further develop existing membrane systems and thus venture into a new market segment in the treatment of industrial effluents.

Acknowledgements The IGF 16063N research project of the AiF research association PTS was funded within the program 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) in Cologne. We would like to express our warm gratitude for this support.

We would also like to express our thanks to the involved companies for providing proper samples as well as for supporting project performance.

3 Einleitung

Wasserverbrauch der Papierindustrie

Durch eine fortschrittliche Wasserkreislaufführung wird in modernen Papierfabriken das nötige Frischwasser möglichst an den Stellen eingesetzt, an denen auch die höchste Wasserqualität erforderlich ist. Das ist meist im Bereich der Papiermaschine, für Spritzdüsen oder als Sperrwasser. Das verbrauchte, z. B. nach der Entwässerung am Maschinensieb anfallende Wasser kann anschließend für andere Prozessschritte eingesetzt werden, bei denen keine so hohe Qualität nötig ist, z. B. in der Stoffaufbereitung oder in der Deinkingstufe. Durch dieses „Gegenstromprinzip“ (Wasser wird im Gegenstrom zum Produktionsverlauf geführt) wird sichergestellt, dass das Frischwasser möglichst optimal ausgenutzt wird und Abwasser nur in den Produktionsbereichen anfällt, in denen es die höchste Fracht an (gelösten) Verunreinigungen enthält [1]. Neben diesen Prinzipien der Kreislaufführung werden zusätzlich Verfahren zur Kreislaufwasserreinigung eingesetzt. Diese dienen dabei entweder als „Stofffänger“, um Faserverluste über das Abwasser zu vermeiden, oder sie werden eingesetzt, um eine ausreichende Wasserqualität für den nachfolgenden Prozessschritt zu gewährleisten. Stand der Technik sind dabei Verfahren, die auf den Prinzipien der Flotation, Sedimentation oder Filtration beruhen [2].

Theoretisch wäre mit diesen Verfahren auch eine komplette Schließung des Wasserkreislaufs möglich. Da gelöste Störstoffe dann jedoch nicht mehr über das Abwasser ausgeschleust werden können, reichern sich diese im Kreislauf an. Die Folge ist eine höhere Konzentration vor allem gelöster Stoffe. Die Folgen sind Probleme im Produktionsablauf und eine verringerte Produktqualität. Speziell kommt es zu Geruchs- und Schleimproblemen, zu einem erhöhten Additivbedarf sowie zu Ablagerungen und Korrosion. Derzeit sind geschlossene Wasserkreisläufe nur in wenigen Werken für Pappen, Karton oder sonstige sog. „braune Sorten“ umgesetzt.

MBR als mögliche Alternative

Die Kombination einer biologischen Abwasserreinigung und einer Ultrafiltration in einem Membran-Bioreaktor (MBR) bietet ein neues Verfahren, mit dem eine Kreislaufeinengung möglich ist, die weit über den bisherigen Stand der Technik hinausgehen würde. Das gewonnene Permeat wäre nicht nur feststofffrei sondern hätte auch deutlich reduzierte Konzentrationen an CSB, BSB₅ und Calcium. Ein prozessintegrierter Einsatz des MBR-Verfahrens bietet überdies hinaus die Möglichkeit thermophil, d. h. bei 40 – 60 °C, betrieben zu werden. Da es sich dabei um einen neuen, noch nicht erprobten Einsatz des Verfahrens handelt, ergeben sich neue Chancen aber auch Risiken, die in diesem Forschungsprojekt untersucht wurden.

Grundlagen: thermophil aerober Abbau

Die Eigenschaften der thermophil (40 – 60 °C) betriebenen, aeroben Abwasserreinigung werden schon seit längerer Zeit wissenschaftlich untersucht, vor allem im Labormaßstab [3]. Trotz vielversprechender Untersuchungsergebnisse folgten den Studien jedoch nur in den allerwenigsten Fällen eine großtechnische Umsetzung. Der Stand des Wissens zeigt, dass eine thermophile Belebung zwar über erhebliche Vorteile verfügt, aber aufgrund der schlechten Schlammabsetzbarkeit dies bisher nur von theoretischem Nutzen war. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Vor- und Nachteile gegenüber mesophiler Betriebsweise.

Tabelle 1: Unterschiede zwischen mesophiler und thermophiler aerober Betriebsweise [3, 4]

Unterschiede thermophiler vs. mesophiler Betrieb	Grund	Auswirkung auf den Betrieb
Geringerer Schlammanfall	Höherer und schnellerer Energie- und Nährstoffverbrauch für den Erhaltungsstoffwechsel der Mikroorganismen. Gleichzeitig schnelleres Absterben und Zerfall.	Geringere Kosten zur Entsorgung des Überschussschlammes.
Schnellerer Abbau von Substraten und Nährstoffen möglich	Höhere Kinetik der Stoffwechselprozesse und schnelle Diffusion der Moleküle. Höhere Wachstumsrate.	Kürzere Verweilzeit (= geringeres Beckenvolumen) oder höhere Schlammbelastung realisierbar.
Höhere Stabilität ggü. Parameterschwankungen	Mikroorganismen aufgrund höherer Reaktions- / Wachstumsraten anpassungsfähiger.	1. Vorteil auch ggü. Anaerobverfahren. 2. Prozessintegrierter Einsatz möglich.
Nachteil: keine Nitrifikation	Thermophile Bedingungen ungeeignet für nitrifizierende Mikroorganismen.	Für die Kreislaufwasserreinigung der Papierindustrie unerheblich da nur sehr geringe NH_4^+ -Konzentrationen.
Nachteil: schlechtere Schlammabsetzbarkeit	Schlammflocken sind lockerer, erheblich kleiner und enthalten mehr EPS.	Sedimentation funktioniert schlecht; Feststoffabtrieb

Fazit zu Abbau bei 50 °C

Im Vergleich zu mesophiler Behandlung weist der thermophile Abbau ähnliche, bzw. in Teilbereichen sogar bessere Eigenschaften auf. Damit bietet sich das Verfahren an, wenn Abwässer bereits die nötige Temperatur aufweisen und nach biologischer Reinigung wiederverwendet werden könnten. Die schlechtere Schlammabsetzbarkeit hat jedoch einen verbreiteten großtechnischen Einsatz bis heute verhindert. Der Einsatz einer Membran als Alternative zur Sedimentation würde dieses technische Problem lösen.

Grundlagen & Stand d. Technik: TMBR

Die naheliegende Kombination der beiden hier vorgestellten Technologien (TMBR = thermophile Aerobie und MBR) ist in der Lage, ein wirksames Aggregat zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie zu bilden. Die Entwicklung des TMBR ist jedoch bisher noch wenig fortgeschritten. Es sind nur zwei großtechnische Anlagen bekannt, die nach diesem Prinzip arbeiten [5, 6]. Hierbei werden allerdings nachgeschaltete side-stream MBR-Module eingesetzt im Gegensatz zu den getauchten, die Gegenstand dieses Projektes waren und sich durch einen viel geringeren Energiebedarf auszeichnen [7]. Berichtet wird auch über TMBR-Versuchen im Labor- oder Pilotmaßstab (Literaturreview bei [8, 9]).

Unterschied MBR: 25 ° <-> 50 °C

Generell gilt der Zusammenhang, dass je kleiner die Schlammflocken sind, desto geringer ist der realisierbare Flux. Grund ist, dass die Deckschicht bei kleineren Partikeln dichter ist und sich damit ein höherer Filtrationswiderstand aufbaut [10, 11]. Die bisherigen Erfahrungen bestätigen, dass bei thermophilem MBR-Betrieb mit kleineren Partikelgrößen und damit geringem Flux gerechnet werden kann. Dem entgegen wirkt die geringere Viskosität des Schlamm-/Wassergemisches bei 50 °C, was prinzipiell zu einer Erhöhung des Flux führen sollte. Beide Effekte wirken damit in einem TMBR gegeneinander.

Projektziel

Ziel des Projektes war die Weiterentwicklung des bestehenden, getaucht ausgeführten MBR-Verfahrens, um durch die thermophile Reinigung speziell 50 °C heißer Teilströme von Papierfabriken eine weitere Einsparung von thermischer Energie und Wasser zu erreichen. In Langzeitversuchen wurden die Möglichkeiten und Eigenschaften des Prozesses untersucht, bewertet und optimiert.

4 Material und Methoden

Messmethoden Die Parameter BSB₅, DOC, TKN, TNb, P_{ges}, Temperatur, Leitfähigkeit LF, pH, Feststoffgehalt TS und Glühverlust GV wurden nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung bestimmt. Die Konzentration von CSB (nur gelöst), Ca²⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₂⁻ und NO₃⁻ wurde photometrisch mit Küvetten der Firma HACH-LANGE GmbH bestimmt. Die Konzentrationen einzelner Elemente wie Ba, Fe, Mg, Na und Si wurden mittels ICP-MS/ICP-OES Verfahren gemessen (ISO 11885 and ISO 17294-2).

Zur Bestimmung von CSB, BSB₅, Ionen, TNb und DOC wurden die Proben vorab filtriert über aschefreie Schwarzband-Papierfilter (Porenweite 12-15 µm). Nach dem Filtrieren wurde visuell geprüft, ob die Proben trübungsfrei sind. Für die Analysen der Probe „Zulauf TMBR PF B“ wurde ein 0,45 µm Membranfilter eingesetzt, da die enthaltenen Kolloide nicht vollständig durch den Papierfilter zurückgehalten wurden.

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittel Laserbeugung gemessen („Mastersizer MicroPlus“ von Malvern Instruments GmbH, Messbereich 0,3 – 300 µm). Die Mikroorganismenpopulation wurde mit Hilfe der vermicon-Gensondentechnik untersucht. Die Vertreter der Domäne *Bacteria* können damit analysiert und den entsprechenden Hauptgruppen zugeordnet werden. Auch der Anteil an aeroben ammonium- und nitritoxidierenden Mikroorganismen wurde damit ermittelt. Die Rasterelektronenmikroskopie REM (Gerät: JSM-5600LV von Jeol) wurde in Kombination mit der Röntgenmikroanalyse (RMA) bei der Untersuchung der Membranablagerungen eingesetzt. Verwendete Formeln zur Berechnung von Ergebniswerten sowie ein Glossar mit den gebrauchten Abkürzungen finden sich im Anhang dieses Berichtes.

Übersicht Versuche

Es wurden drei mehrwöchige, kontinuierliche Versuche mit Wasserproben aus zwei Papierfabriken (PF) durchgeführt. Zwei der Versuche wurden im Labormaßstab durchgeführt (benannt „Laborversuch PF A bzw. PF B“), ein weiterer Versuch erfolgte mit einem größeren Membranmodul direkt vor-Ort in der Papierfabrik (PF A). Allen drei Experimenten war die Prozesstemperatur von 50 °C gemein. Bei den Versuchen standen folgende Teilziele im Vordergrund:

1. Laborversuch Papierfabrik A (PF A):

Ziel war ein Langzeitversuch bei stabilen, nicht variierten Betriebsbedingungen, um die generelle Einsetzbarkeit der Technologie nachzuweisen. Der Flux wurde dabei moderat gewählt (8,2 L/m²/h), um ein zu schnelles Verblocken der Membran zu verhindern. Des Weiteren sollte die Versuchsanlage optimiert werden sowie erste Ergebnisse bezüglich des biologischen Substratabbaues erarbeitet werden. Die Versuchsdauer betrug 64 Tage.

2. Laborversuch PF B:

Mit der Behandlung einer zweiten Abwasserprobe und der Durchführung erneut im Technikum sollte die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Papierfabriken geprüft werden. Des Weiteren konnte untersucht werden, welcher Maximalflux erzielt werden kann. Weiterhin wurde die nötige Menge an zuzusetzenden Nährstoffen Ammonium und Phosphat definiert. (Versuchsdauer: 75 d).

3. Versuch vor-Ort in PF A:

Der Versuch vor-Ort wurde direkt in der Papierfabrik A durchgeführt. Der behandelte Abwasserteilstrom war der gleiche, der für den Laborversuch eingesetzt wurde. Allerdings traten durch die Einbindung in den laufenden Produktionsprozess Parameterschwankungen auf. Ziel des Versuches war es, die Eignung der Technologie unter realen Bedingungen nachzuweisen. (Versuchsdauer: 104 d).

Papierfabriken & Abwasserteilstrom

Beide Papierfabriken produzieren mehrere 100.000 Tonnen graphische Papiere pro Jahr. Die Rohstoffe zur Produktion sind zu je rund 1/3 Altpapier, Holzstoff und Zellstoff. Es fallen in jedem der Werke über 6.000 m³ Gesamtabwasser pro Tag an.

Der für die Versuche eingesetzte Teilstrom stammt aus dem Deinkingprozess. Es wurde gezielt ein Teilstrom ausgewählt, der in einer durchschnittlichen Papierfabrik hinsichtlich des thermophilen Temperaturbereiches (40 – 60 °C), des Volumenstromes (nicht zu gering: 5 – 15 L pro kg Produkt je nach Werk), der CSB-Konzentration (2000 bis 4000 mg/l), der biologischen Abbaubarkeit und dem Grad der Verschmutzung die geforderten Voraussetzungen erfüllt.

Wasserproben

Das Abwasser wurde für die Laborversuche wöchentlich in 1000 L Containern angeliefert und über ein Temperiergerät und einen Wärmeaustauscher auf 10 – 15 °C gekühlt. Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung der Abwasserproben, die für die Laborversuche aus Papierfabrik A und B bezogen wurden. Das BSB₅/CSB-Verhältnis war mit rund 0,45 typisch für Papierfabrikabwasser. Die hohen Konzentrationen von Calcium lassen auf zu erwartende Scalingprobleme im Membranprozess schließen. Die Angaben sind Mittelwerte über den Versuchszeitraum ab Tag 14. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der Konzentrationen im Permeat wurde der Einfahrzeitraum für die Mittelwertbildung und die Berechnung der Standardabweichung nicht berücksichtigt.

Tabelle 2: Charakterisierung der Wasserproben

Papierfabrik A	CSB	BSB₅	pH	LF	Ca²⁺	Cl⁻	SO₄²⁻	PO₄³⁻	NH₄⁺
	mg/l	mg/l	-	mS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Zulauf TMBR PF A	2597	1151	6,6	3,0	113	153	351	1,9	0,11
Standardabweichung	203	237	0,3	0,2	22	57	75	0,9	0,10
n	8	8	7	7	7	7	8	6	8
ICP-MS/-OES Analyse	Ba	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Mn
mg/l	0,053	0,33	13	11	680	2,2	140	75	0,12
Papierfabrik B	CSB	BSB₅	pH	LF	Ca²⁺	Cl⁻	SO₄²⁻	PO₄³⁻	NH₄⁺
	mg/l	mg/l	-	mS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Zulauf TMBR PF B	1403	658	7,3	3,3	179	107	783	0,6	0,52
Standardabweichung	204	93	0,2	0,3	23	46	92	0,5	0,27
n	16	8	16	16	13	8	8	20	15
ICP-MS/-OES Analyse	Ba	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Mn
mg/l	0,035	0,16	14	9,3	900	0,32	480	4,6	n.b.

Nährstoff-dosierung

Die geringen Konzentrationen an Phosphat und Ammonium ($BSB_5:N:P$ hier: $100:<0,0004:<0,0006$) sind ebenfalls typisch für Papierfabriksabwasser und bedingten die zusätzliche Dosierung von diesen Nährstoffen vor dem Probeneinsatz im Versuchsreaktor. Dabei wurde im ersten Versuch zu PF A versucht, eine minimale Dosierungsmenge einzustellen, indem die Konzentrationen von Ammonium und Phosphat im Ablauf überwacht wurden und ein Optimum von 0,5 bis max. 2 mg/l für beide Parameter erreicht werden sollte. Dafür waren Zulaufkonzentrationen von $100:0,2:0,13$ bis $100:3,75:0,34$ nötig. Infolgedessen zeigte sich im Versuchsverlauf, dass geringere Mengen nötig sind als der Richtwert von $100:5:1$ für $BSB_5:N:P$ vorgibt [12]. Während im Laborversuch zu PF A ständige Änderungen der Dosierung nötig waren, wurde im Versuch mit Proben aus PF B die Dosierung bewusst gesteigert (bis $100:8,5:1,25$), um damit Aussagen über deren Einfluss treffen zu können. Die Dosierung während des Versuches vor-Ort orientierte sich an den Ergebnissen des vorhergehenden Laborversuches PF A und es wurden ähnliche Konzentrationen eingestellt.

Schlammproben & Temperatur

Es wurden für die Versuche jeweils Belebtschlämme aus großtechnischen, mesophilen Papierfabrikskläranlagen als Inokulum eingesetzt. Bei dem Versuch vor-Ort in PF A wurden zudem 20 L (TS 12 g/l) des Schlammes aus dem vorhergehenden TMBR-Laborversuch (PF A) zum Animpfen der Biologie eingesetzt. Die Betriebstemperatur des TMBR betrug beim Anfahrvorgang 25 °C und wurde dann innerhalb von 10 Tagen stufenweise auf 50 °C erhöht.

Versuchsanlage

Für die Durchführung der Laborversuche wurde eine Anlage konstruiert, die auf einen Volumenstrom von 1 – 10 L/h ausgelegt war. Der Betrieb erfolgte im Technikum der PTS. Abbildung 1 zeigt den Aufbau im Fließbild.

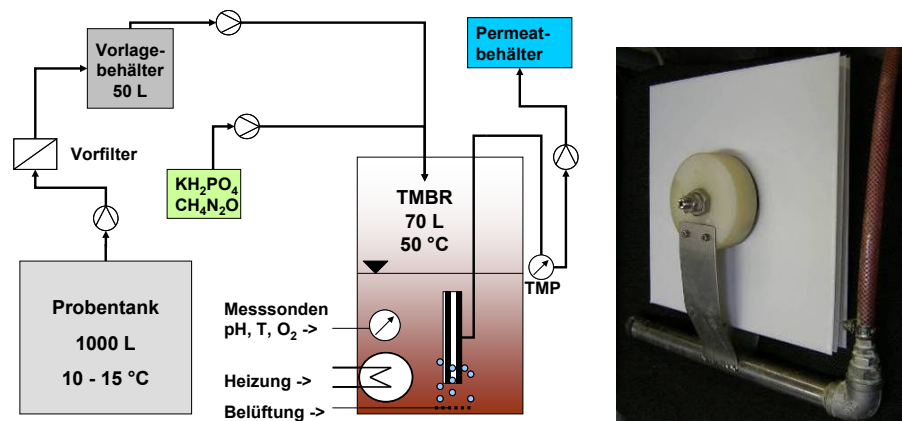


Abbildung 1: Fließbild TMBR Laborreaktor und Labor-Membranmodul

Vor dem Vorlagebehälter wurde das Abwasser über einen Maschensiebfilter mit 0,3 mm (Laborversuch PF A) bzw. 0,5 mm (Versuch vor-Ort in PF A und Laborversuch PF B) vorfiltriert. Die Temperatur im Belebungsbecken wurde auf $50\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ gehalten. Um Verdunstungsverluste zu minimieren, war ein Deckel auf dem Becken. Trotz dieser Maßnahme betrug die Verdunstung rund 130 ml/h. Diese Menge wurde mit destilliertem Wasser kontinuierlich ausgeglichen, das gleichzeitig zur Lösung der Nährstoffe eingesetzt wurde. Eingesetzt wurde als N+P Nährstoffquelle Harnstoff und Kaliumdihydrogenphosphat.

Membran und Betrieb

Die Fläche des Membranmoduls für die Laborversuche betrug $0,34 \text{ m}^2$, für den Versuch vor-Ort wurde ein Modul mit 10 m^2 eingesetzt. Die UF-Membran bestand aus Polyethersulfon (PES). Die mittlere Porengröße wird von dem Hersteller mit $0,04 \text{ }\mu\text{m}$ (150 kD) angegeben. Die zulässigen Betriebsbereiche lagen bei einem pH-Wert von 2 bis 11 und einer maximalen Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Auf der Unterseite der Membrantaschen wurde bei den Laborversuchen ein Belüftungsrohr angebracht, das gleichzeitig sowohl die Sauerstoffversorgung der Belebung, als auch die für den Membranbetrieb nötige cross-flow Strömung gewährleistete. Die eingebrachte Luftmenge betrug bei dem Laborversuch $2,5 - 3 \text{ Nm}^3/\text{h}$, bei dem Versuch vor-Ort in PF A $6 - 10 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Als Permeatpumpe wurde eine Zahnradpumpe eingesetzt. Der maximale Transmembrandruck TMP war mit $0,4 \text{ bar}$ eingestellt. Für den Membranbetrieb wurden Zyklen mit einer Dauer von $10:40 \text{ min}$ eingestellt, die aus 9 min Saugetrieb und 1 min Relaxationszeit bestanden (ohne Rückspülung). Dazwischen waren 20 Sek. Wartezeiten eingestellt, damit sich die Pumpe auf den jeweiligen Sollwert einstellen konnte. Alle Fluxwerte in diesem Bericht sind Nettofluxangaben, die sich auf eine Stunde Anlagenbetrieb beziehen, inklusive der Relaxationszeiten.

Die Sauerstoffkonzentration in der Belebung des TMBR sollte durchgängig über 2 mg/l liegen und wurde manuell gesteuert durch den Luftvolumenstrom. Das Becken wurde intervallweise belüftet ($180 - 195 \text{ sek.}$ Belüftung; $5 - 20 \text{ sek.}$ keine Belüftung), um so die Schaumbildung beeinflussen zu können.

Flux

Während bei den Laborversuchen zu PF A die Einstellungen von Flux und CSB-Fracht möglichst konstant gehalten wurden, fand bei den Versuchen zu PF B eine Variation dieser statt. Ziel war es, den Flux stufenweise zu steigern. So wurde dieser im Versuchsverlauf von anfangs 6 auf $13 \text{ L/m}^2/\text{h}$ angehoben. Ab Tag 57 wurde der Flux stark angehoben auf $> 20 \text{ L/m}^2/\text{h}$, was sich jedoch sehr schnell als zu hoch erwies, so dass die Anlage die letzten Versuchstage mit niedrigerem Flux betrieben wurde. Bei dem Versuch vor-Ort betrug der Sollwert für den Flux $8 \text{ L/m}^2/\text{h}$. Durch Anstieg der transmembranen Druckdifferenz wurde der Flux im Versuchsverlauf auf $6,5 \text{ L/m}^2/\text{h}$ reduziert. Am Versuchstag 72 kam es zu einem Riss in der Membran und Schlamm Eintritt in die Zwischenschicht, wodurch der Flux sich gegen Versuchsende weiter stark verringerte.

CSB-Fracht und HRT

Die Schlammbelastung wurde beim Laborversuch mit Abwasser aus PF A konstant eingestellt auf $0,37 \text{ kg CSB/kg TS/d}$ (MW). Die hydraulische Verweilzeit betrug 25 h . Beim Laborversuch PF B kam es durch die Variation des Flux und damit höheren Volumendurchsatzes zu Schwankungen, die zusätzlich auch von der CSB-Konzentration und dem TS-Gehalt beeinflusst wurde ($0,10 - 0,33 \text{ kg CSB/kg TS/d}$ (MW: $0,17$)). Auch die HRT schwankte dadurch von $8,3$ bis 33 h (MW: 19 h). Bei dem Versuch vor-Ort betrug die CSB-Schlammbelastung $0,18 - 0,85 \text{ kg CSB/kg TS/d}$ (MW: $0,5$) bei einer Verweilzeit von $14 - 33 \text{ h}$ (MW: 15).

5 Permeatqualität und Abbauraten

Permeat-eigenschaften

Abbildung 2 zeigt für ausgewählte Parameter der Wasserzusammensetzung die prozentuale Änderung der Konzentration zwischen Zu- und Ablauf des TMBR (Mittelwerte ab dem 14. Versuchstag). Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung der erhaltenen Permeate.

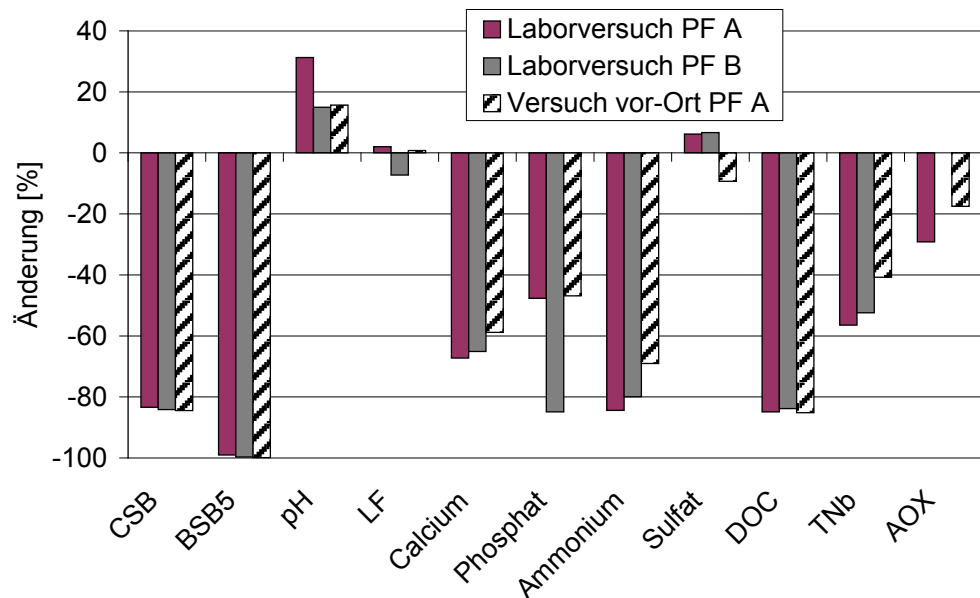


Abbildung 2: Prozentuale Änderung wesentlicher Parameter zwischen Zulauf und Permeat des TMBR

Tabelle 3: Permeatqualität TMBR-Versuche (Mittelwerte ab Versuchstag 14)

		Permeat Labor PF A		Permeat Labor PF B		Permeat vor-Ort PF A	
		Mittelwert	St.-Abw.	Mittelwert	St.-Abw.	Mittelwert	St.-Abw.
CSB	mg/l	432	72	223	77	509	113
BSB₅	mg/l	11	13	<3	-	6	5
pH	-	8,7	0,2	8,4	0,2	8,4	0,2
LF	mS/cm	3,1	0,4	3,1	0,2	3,1	0,4
Ca²⁺	mg/l	37	16	63	19	42	12
PO₄³⁻	mg/l	4,5	3,7	1,7	1,3	5,3	13,5
NH₄⁺	mg/l	5,3	6,8	5,2	8,3	26,5	49,8
Cl⁻	mg/l	237	126	77	18	91	24
SO₄²⁻	mg/l	373	63	835	57	422	156
DOC	mg/l	136	24	72	15	172	35
TNb	mg/l	18	6	17	10	73	192
Mg²⁺	mg/l	7,3	3	7,4	2	8,2	3
Gesamt-Härte	°dH	7	3	10	3	9	5
NO₂⁻	mg/l	2,5	2,2	1,6	1	1,1	3,4
NO₃⁻	mg/l	17	3	13	14	31	55
AOX	µg/l	85	-	n.b.	-	80	-
Si	mg/l	21	-	5	-	n.b.	-

**Ergebnisse
Parameter**

Die Permeatqualitäten in Tabelle 3 zeigen für die einzelnen Parameter:

- CSB: Die Konzentration des CSB im Permeat betrug bei PF A 430 – 510 mg/l, bei PF B im Mittel 223 mg/l. Nach Umfragedaten der PTS [13] liegt der durchschnittliche CSB-Wert im Kläranlagenablauf von deutschen Papierfabriken, die Altpapier einsetzen und eine Deinkingstufe betreiben (wie PF A und PF B), bei 200 mg/l. Durch das Altpapier und speziell auch durch die intensiven Löseprozesse während des Deinkens, kommt es zu höheren Konzentrationen an refraktärem, nicht-abbaubarem CSB. Die durchschnittlichen CSB-Werte im Ablauf von Papierfabriken, die kein Altpapier, sondern Frisch- oder Holzfasern einsetzen, sind deutlich niedriger und \ll 150 mg/l. Die im TMBR-Versuch erhaltenen Konzentrationswerte im Ablauf sind demnach vergleichbar (PF B) bzw. schlechter (PF A), als durchschnittliche Konzentrationen, die in mesophilen, großtechnischen Anlagen erzielt werden. Der CSB-Abbaugrad im TMBR von 83 – 84 % ist vergleichbar mit großtechnischen Anlagen. Der gemittelte CSB-Abbaugrad von 20 deutschen Papierfabriken betrug 2010 für Werke, die ihr Abwasser nur aerob reinigen (ohne Anaerobreaktor) 86 ± 8 % [13].
- BSB₅: Der Abbau betrug im Mittel 99 %. Der BSB₅-Wert im Permeat war häufig unter der Bestimmungsgrenze von 3 mg/l. Man kann daher von einem vollständigen biologischen Abbau ausgehen.
- pH: Wie in Belebungsanlagen der Papierindustrie üblich, stieg der pH-Wert durch die Behandlung auf 8,4 – 8,7 im Permeat.
- Elektrische Leitfähigkeit: Änderungen der Leitfähigkeit liegen im Bereich der Messungenauigkeiten. Zu einem leichten Anstieg führte die Zugabe von Nährstoffen, zu einer Abnahme die Ausfällung von z. B. CaCO₃ im Reaktor.
- Calcium: Die Ca²⁺-Elimination betrug 59 – 67 % und ist auf Ausfällungen im Belebungsbecken zurückzuführen (Diskussion im Abschnitt 8).
- PO₄³⁻, NH₄⁺, TNb: Die Parameter wurden durch die Behandlung reduziert (im Mittel um 41 – 85 %), in Abhängigkeit von der Dosierung im Zulauf.
- SO₄²⁻: Die Sulfatkonzentration wurde, wenn auch mit 350 – 780 mg/l im Zulauf sehr hoch, durch die TMBR-Behandlung kaum verändert.
- DOC: Der Abbaugrad des DOC war nahezu gleich dem des CSB.
- Nitrit: Bei den Laborversuchen konnte eine geringe Nitritbildung im Reaktor beobachtet werden.
- AOX: Die AOX-Konzentration wurde um 18 % (vor-Ort) bzw. 29 % (Labor PF A) reduziert (Einzelmessungen). Neben biologischem Abbau spielen dabei auch Adsorptionseffekte an den Belebtschlamm eine Rolle [14].
- Das Permeat war absolut feststoff- und trübungsfrei (s. Abbildung 3). Es wies aber eine gelb-braune Färbung auf, die typisch für biologisch gereinigte Abwässer der Papierindustrie ist [15, 16].



Abbildung 3: Zulauf, Permeat und Schlamm aus der Laboranlage PF B

6 Flux und transmembrane Druckdifferenz

Laborversuch PF A

Ausgewertet wurde der Flux und TMP (transmembrane Druckdifferenz). Der Flux wurde geregelt und durch die Permeatpumpe eingestellt. Der entscheidende Parameter ist daher die transmembrane Druckdifferenz, da diese nicht geregelt wurde und sich demzufolge je nach vorliegendem Filtrationswiderstand anpasste. Der Flux für den ersten Laborversuch PF A wurde mit $8,2 \text{ L/m}^2/\text{h}$ relativ niedrig gewählt, da basierend auf dem bisherigen Stand des Wissens mit einem raschen Fluxverlust gerechnet werden musste. Der maximale, vom Hersteller vorgesehene TMP von 0,4 bar wurde im Laborversuch PF A bei weitem unterschritten. Stattdessen pendelte sich der TMP nach einer Einfahrphase von 4 Wochen bei 0,06 bar ein und blieb für > 30 Tage bis zum Versuchsende stabil. Der sehr konstante TMP-Verlauf, der sich ohne chemische Reinigung einstellte, zeigte, dass die gewählten $8,2 \text{ L/m}^2/\text{h}$ noch deutlich unter dem Kritischen Flux liegen und demnach auch bei einem höheren Flux ein stabiler Betrieb möglich sein sollte.

Laborversuch PF B

Im Laborversuch PF B wurde der Flux gezielt gesteigert. Bei $12 - 13 \text{ L/m}^2/\text{h}$ zeigten sich stabile Verhältnisse bei einem TMP von 0,04 bis 0,06 bar. Die versuchsweise durchgeführte Steigerung auf $> 18 \text{ L/m}^2/\text{h}$ ließ den TMP jedoch recht schnell über die Grenze von 0,4 bar ansteigen (Abbildung 4).

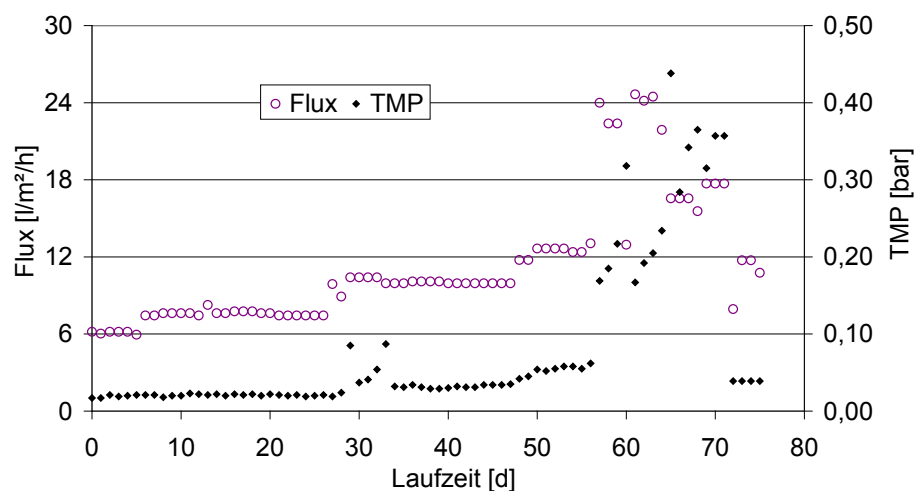


Abbildung 4: Flux und TMP bei dem Laborversuch PF B

Die Unregelmäßigkeiten des TMP von Tag 29 – 33 beruhen auf einem Verkleben der Membranplatten, die danach mit verbesserten Abstandshaltern fixiert wurden. Danach fand eine rein mechanische Membranreinigung mit Leitungswasser statt, um den anhaftenden Schlamm abzulösen. Eine solche Reinigung erfolgte auch am Tag 61 nach dem Verstopfen des Belüftungsrohres und am Tag 72, nachdem der Flux wieder von 18 auf $7 - 12 \text{ L/m}^2/\text{h}$ reduziert wurde.

Versuch vor-Ort

Im Versuch vor-Ort in PF A wurde eine Wasserprobe des gleichen Teilstromes wie im Laborversuch PF A eingesetzt, aber ein größeres Membranmodul. Die verfahrenstechnischen Unterschiede führten zu einem deutlich höheren TMP von 0,1 – 0,2 bar bereits ab dem ersten Versuchstag.

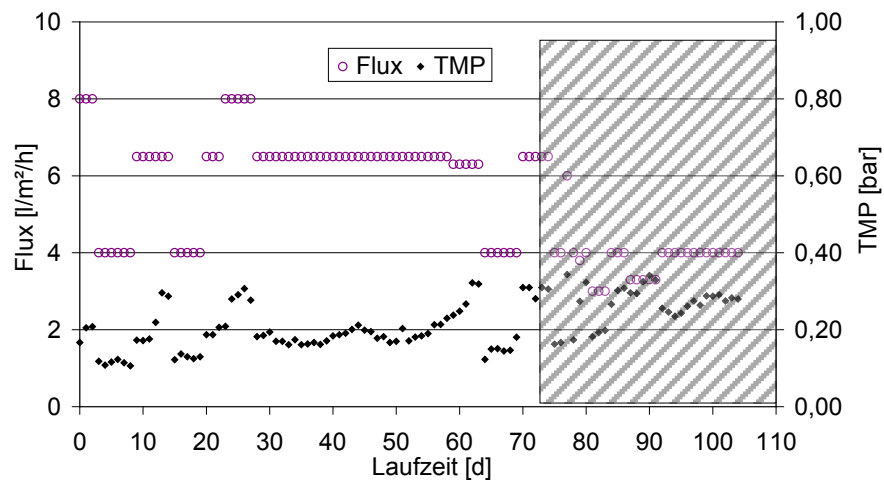


Abbildung 5: Flux und TMP bei dem vor-Ort-Versuch PF A (schraffiert ab dem 72. Versuchstag nach Riss in der Membranoberfläche)

Der Flux wurde ab dem 4. Versuchstag reduziert auf 4,5 bzw. 6,5 L/m²/h, was jedoch den TMP jeweils nur kurzfristig senkte. Eine stabile Phase konnte ab Tag 29 bei einem Flux von 6,5 L/m²/h gehalten werden. Ab Tag 53 stieg der TMP jedoch erneut an. Die Fläche ist in Abbildung 5 nach Tag 72 schraffiert, da nach einem Bruch der Membran und Schlammeintritt in die Permeatkanäle die Ergebnisse nicht mehr aussagekräftig sind. Die membranunabhängigen Ergebnisse, z. B. hinsichtlich des biologischen Abbaues, können aber alle berücksichtigt werden, da der Betrieb auch nach dem Membranbruch aufrecht erhalten wurde, wenn auch bei einem deutlich verminderten Flux von 4,5 L/m²/h.

Unterschied Labor <-> vor-Ort

Als Ursache für den raschen Fluxabfall beim vor-Ort-Versuch werden folgende Zusammenhänge angenommen:

- Geringere Belüftungsintensität: Vor-Ort wurde mit ca. 8 Nm³/h eine horizontale Grundfläche von 875 cm² belüftet. Im Laborversuch mit 2,5 Nm³/h eine Fläche von rund 200 cm² (kann nicht exakt angegeben werden, da das Labormodul ohne einfassende Rahmenkonstruktion ausgeführt war).
- Schwankungen der Prozessbedingungen im Versuch vor-Ort in PF A: Im Vergleich zu den Laborversuchen unterlag der vor-Ort-Versuch weniger stabilen Betriebsbedingungen durch die direkte Einbindung in den Papierproduktionsprozess. So sank bei Stillständen der Papiermaschine die Temperatur des Abwassers und damit auch im MBR an manchen Tagen auf bis zu < 35 °C. Diese instabilen Betriebszustände können dazu führen, dass erhöhte Mengen an EPS frei werden, die wiederum zu vermehrtem Fouling führen würden [17].
- Die Schlamm- und Raumbelastung war im Versuch vor-Ort in PF A 2 bis 2,5-fach höher. Gleichzeitig war die hydraulische Verweilzeit mit 15 h kürzer als im Laborversuch mit 19 bzw. 25 h. Dadurch kommt in dem einstufigen Prozess vermehrt unbehandeltes Abwasser direkt mit der Membran in Kontakt und die Ausbildung von Biofilmen wird begünstigt.
- Vermehrtes Scaling: Während im Laborversuch PF A keine signifikanten Kalkablagerungen auf der Membran sichtbar waren, konnten im Versuch vor-Ort in PF A Scalingscheinungen beobachtet werden.

Kritischer Flux

Zur Ermittlung des Kritischen Flux wurden nach Ende des Versuches PF B eigene Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden bei verschiedenen Flux-einstellungen die TMP-Werte aufgenommen. Die Filtrationsdauer betrug je Einstellung 9 min. Das Membranmodul wurde vor der Bestimmung des Kritischen Flux nur mit Wasser gespült. Es erfolgte absichtlich keine chemische Reinigung, da der Kritische Flux so bestimmt werden sollte, wie er auch im laufenden Betrieb zutrifft bei einer Membran mit irreversibler Deckschicht. Des Weiteren zeigte die Membranoberfläche nur in einigen begrenzten Bereichen Scaling. Der erste Versuch wurde in deionisiertem Wasser (50°C) durchgeführt, um die Abhängigkeiten von Flux und TMP in Wasser (PWF „pure water flux“) zu bestimmen. Der zweite Versuch erfolgte dann mit dem gleichen Modul im Schlamm des TMBR-Reaktors.

Nach Field et al. (1995) ist der Kritische Flux so definiert, dass der TMP während der Filtration nicht ansteigt, bzw. der Flux dem des PWF bei gleichem TMP entspricht. Ersteres ist bis zu einem Flux von ca. 15 L/m²/h der Fall (Abbildung 6). Die zweite Anforderung kann man in Abbildung 7 bis zu einem Flux von ca. 15 L/m²/h erkennen, da hier die (Punkt)-Kurve aus dem anfangs linearen Bereich abknickt und der Verlauf unterhalb von 15 L/m²/h nahezu identisch mit der (durchgezogenen) Kurve des Flux in Wasser (PWF) ist.

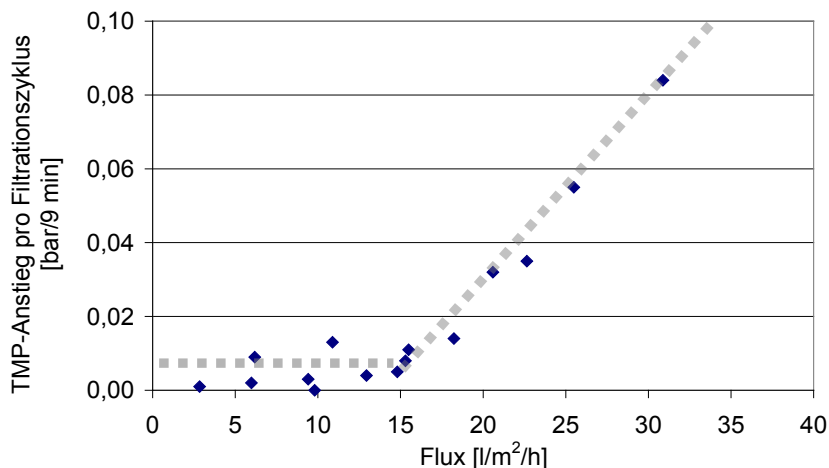


Abbildung 6: TMP-Anstieg pro Filtrationszyklus (1 Zyklus = 9 min) in [bar/Zyklus] während der Bestimmung des Kritischen Flux

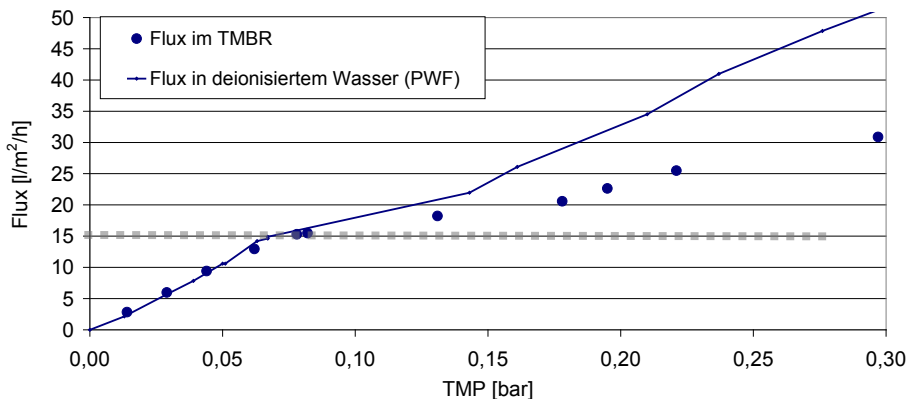


Abbildung 7: Flux vs. TMP zur Ermittlung des Kritischen Flux (ca. 15 L/m²/h)

7 Überschussschlammanfall

oTS Laborversuch PF A

Ein geringer biologischer Überschussschlammertrag gehört zu den grundlegenden Vorteilen des thermophilen Abbaues. Wie im Abschnitt 8 noch gezeigt werden wird, bedingten Kalkausfällungen einen Teil des TS-Anstieges. Für die Auswertung des Ertragskoeffizienten Y_{TS} muss daher unterschieden werden zwischen organischem Anteil oTS und Gesamt-TS, ausgedrückt als biologischer Überschussschlammertrag Y_{oTS} bzw. als Ertragskoeffizient Y_{TS} (Berechnungsformeln im Anhang).

Abbildung 8 zeigt die Entwicklung des oTS während Laborversuch PF A.

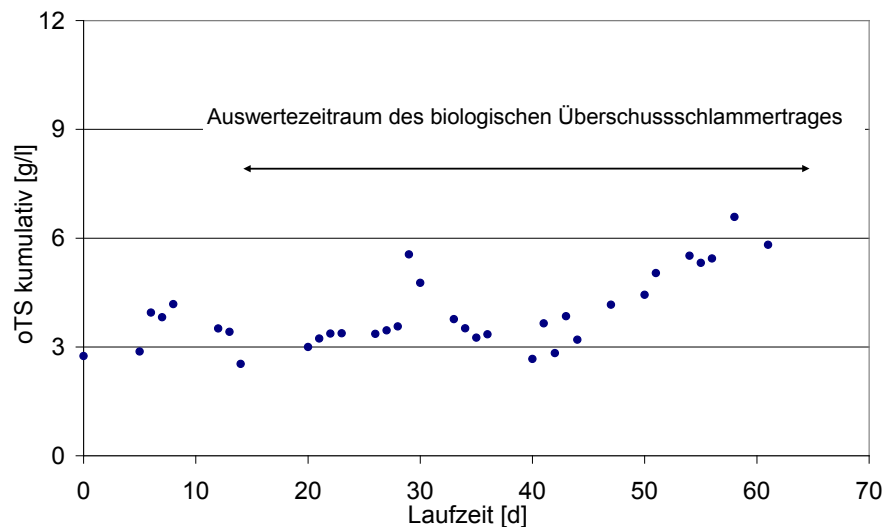


Abbildung 8: Verlauf des oTS bei Laborversuch PF A („oTS kumulativ“, d. h. ohne ÜS-Abzug)

Im Laborversuch mit Proben aus PF A wurde ein äußerst geringer biologischer Überschussschlammertrag Y_{oTS} von nur 0,03 g oTS/g CSB_{5eli} festgestellt (0,06 g oTS/g BSB_{5eli}). Der Ertragskoeffizient Y_{TS} bezogen auf den Gesamt-TS betrug 0,07 g TS/g CSB_{5eli} (0,13 g TS/g BSB_{5eli}). Ausgewertet wurde die akkumulierte Gesamtmasse des Schlammes sowie die aufsummierte Gesamtmasse des eliminierten CSB im Zeitraum nach dem Anfahren von Tag 14 bis zum Versuchsende am 64. Tag (Abbildung 8).

oTS Laborversuch PF B

Beim Laborversuch PF B sinkt der oTS durch den Zerfall der mesophilen Mikroorganismen in der Anfahrphase ab, steigt dann erst leicht und ab dem 50. Tag stärker an. In Abbildung 9 ist dabei der „kumulierte oTS“ aufgetragen, d. h. die Gesamtmenge ohne Verluste durch ÜS-Abzug. Ausgewertet wurde für die Berechnung des Überschussschlammanfalls der Zeitraum von Tag 15 bis zum Versuchsende. Der biologische Überschussschlammertrag wurde berechnet zu 0,09 g oTS/g CSB_{5eli} (0,16 g oTS/g BSB_{5eli}). Der Ertragskoeffizient Y_{TS} betrug 0,29 g TS/g CSB_{5eli} (0,54 g TS/g BSB_{5eli}).

Die Kurve zeigt in den letzten 25 Tagen des Versuches einen stärkeren Anstieg als in der mittleren Versuchsphase. Ein Abgleich mit den Einstellparametern deutet auf einen Zusammenhang mit der Nährstoffversorgung hin. Vor allem

Ammonium-Stickstoff wurde ab dem 40. Versuchstag stufenweise höher dosiert, so dass ab dem 65. Versuchstag das theoretisch optimale Verhältnis von $\text{BSB}_5\text{:N}$ von 100:5 eingehalten oder überschritten wurde. Die Phosphatdosierung wurde ebenfalls erhöht, jedoch nicht so stark wie die des Ammoniums. Die Schlammbelastung war weitgehend konstant. Für die gezielte Untersuchung der Einflüsse einer N- oder P-Limitierung wären eigene Langzeitversuche nötig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Eine Unterversorgung mit N+P während den gesamten TMBR-Versuchen konnte jedoch ausgeschlossen werden.

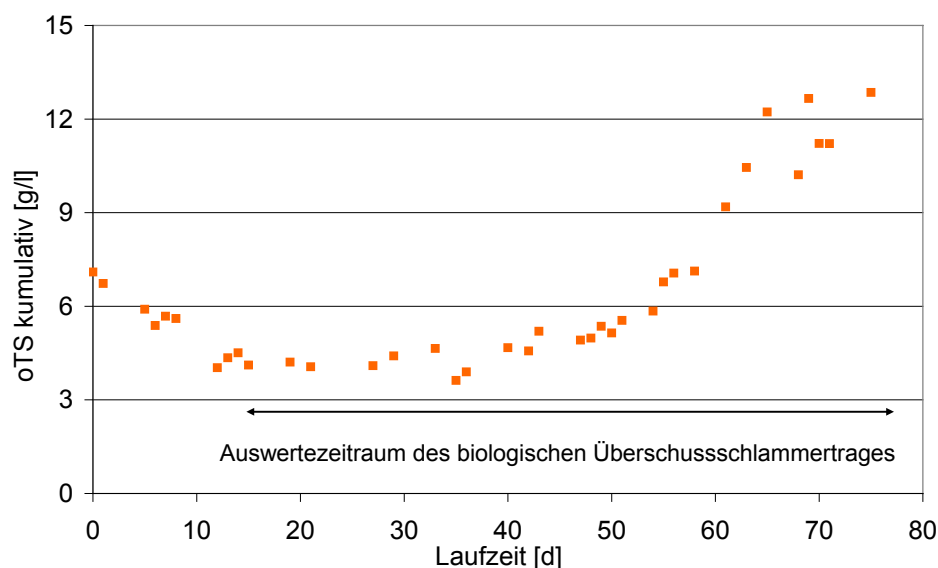


Abbildung 9: oTS Laborversuch PF B („oTS kumulativ“, d. h. ohne ÜS-Abzug)

Versuch vor-Ort

Für den Versuch vor-Ort in PF A kann keine Auswertung des biologischen Überschussschlammtrages erfolgen, da während des Versuches immer wieder feine Faserstoffe eingetragen wurden, die den Vorfilter passierten. Der Anteil der Fasern am oTS-Anstieg konnte nicht exakt bestimmt werden, da sich die Faserkonzentration im Zulauf laufend änderte. Der Ertragskoeffizient betrug inklusive diesem Faseranteil $0,12 \text{ g TS/g CSB}_{\text{eli}}$, berechnet über den gesamten Versuchszeitraum. Da dieser Wert zwischen denen der beiden Laborversuche liegt, kann man davon ausgehen, dass auch der biologische Überschussschlammtrag in diesem Bereich zwischen den Ergebnissen aus den Laborversuchen aus PF A und PF B liegt.

Abgleich mit Stand der Technik

Die erhaltenen Werte des Ertragskoeffizienten sind niedriger als die Angaben aus der bisherigen Literatur. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse im Vergleich. Speziell im Vergleich zu Erfahrungsdaten aus der mesophilen Abwasserreinigung von Papierfabriksabwässern (PTS-Erfahrungen und [12]), beträgt der Schlammanteil im TMBR nur 19 – 77 %. Bei stabilen Verhältnissen und optimierten Bedingungen erscheint ein Ertragskoeffizient realistisch, der nur 15 – 50 % eines mesophilen MBR beträgt. Damit verfügt das TMBR-Verfahren über einen deutlichen Vorteil gegenüber aerob mesophilen Prozessen, da mit reduzierten Kosten für die Reststoffentsorgung gerechnet werden kann.

Tabelle 4: Vergleich des Ertragskoeffizienten mit Daten aus der Literatur

Verfahren	Quelle	g TS/g BSB _{5,eli}	g TS/g CSB _{eli}
TMBR (Eigene Versuche)	-	0,13 – 0,54 (0,06 – 0,16)*	0,07 – 0,29 (0,03 – 0,09)*
Allg. Abwasserreinigung (mesophil)	[18]	0,54 – 0,83	k.A.
Papierfabrikabwasser (mesophil)	[12]	0,7	0,39**
Thermophil-Aerob (Review 1)	[4]	k.A.	0,3 – 0,6
Thermophil-Aerob (Review 2)	[3]	k.A.	-0,14 – 0,79

*Unter Berücksichtigung des nur biologischen Überschussschlammtrages (g oTS/g CSB_{eli}).

** Schätzwert berechnet aus BSB₅/CSB-Verhältnis von 0,5 und CSB-Abbaugrad von 90 %.

Geringere Kosten für N+P

Generell ist die Konzentration von Ammonium und Phosphat in Abwässern aus der Papiererzeugung deutlich geringer als z. B. in kommunalen Abwässern. Tatsächlich muss in den meisten Fällen vor der biologischen Behandlung Stickstoff und Phosphor zudosiert werden. Da im TMBR die Bildung von (organischem) Überschussschlamm deutlich geringer ist als die in einem mesophilen MBR, kann davon ausgegangen werden, dass niedrigere Dosiermengen von Ammonium und Phosphat nötig sind. Basierend auf den durchgeführten Versuchen wurde das nötige Verhältnis BSB₅:N:P zu 100:1-2:0,2-0,4 bestimmt. Noch geringere Werte von N+P erscheinen möglich, müssen aber im Betriebsversuch überprüft werden. Damit kann die geringere Menge an Nährstoffen als weiterer Vorteil des TMBR definiert werden. Speziell für die Industrieabwasserbehandlung ist die Nährstoffaddition ein Kostenfaktor, der mit einem TMBR verringert werden könnte.

8 Calciumablagerungen

ΔCalcium

Durch die Messung der Calciumkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Versuchsanlagen wurde klar, dass es zur Ausfällung im TMBR kommt, da zwischen der Calciumkonzentration im Zulauf und der im Permeat durchgängig eine Differenz von rund 60 – 80 % besteht.

Die Bestimmung des Glühverlustes (GV) des Schlammes ergab, dass bei beiden Versuchen zu PF A der GV nahezu konstant blieb (Labor: 53 % ±5; vor-Ort: 56 % ±3). Beim Versuch zu PF B sank der GV im Versuchsverlauf, was ein deutlicher Hinweis auf Calcium-Akkumulation im Schlamm ist. Ergänzend wurden mehrere ICP-MS-Analysen zur Bestimmung des Calcium-Gehaltes im Schlamm durchgeführt. Abbildung 10 zeigt den GV sowie die Calcium-Gehalte nach drei ICP-MS-Analysen des Belebtschlammes im Versuch PF B.

Hierbei ist ein deutlicher Trend zu erkennen. Der organische Anteil im Schlamm sinkt in der ersten Hälfte des Versuchszeitraumes rasch und betrug nach 30 Tagen durchgängig < 40 %. Danach stellt sich ein Gleichgewicht ein, da ab dem 42. Tag Überschussschlamm abgezogen wurde und so auch CaCO₃ aus dem System entfernt wurde.

Am Tag 49 des Laborversuches PF B betrug der Calciumanteil im Schlamm nach einer ICP-MS-Analyse bereits 23 % (Abbildung 10). Bezogen auf CaCO₃ entspräche dies 57,5 %. Da der GV an diesem Tag 34,2 % ausmachte, kann man berechnen, dass der anorganische Anteil des Schlammes zu 87 % durch CaCO₃ gebildet wurde.

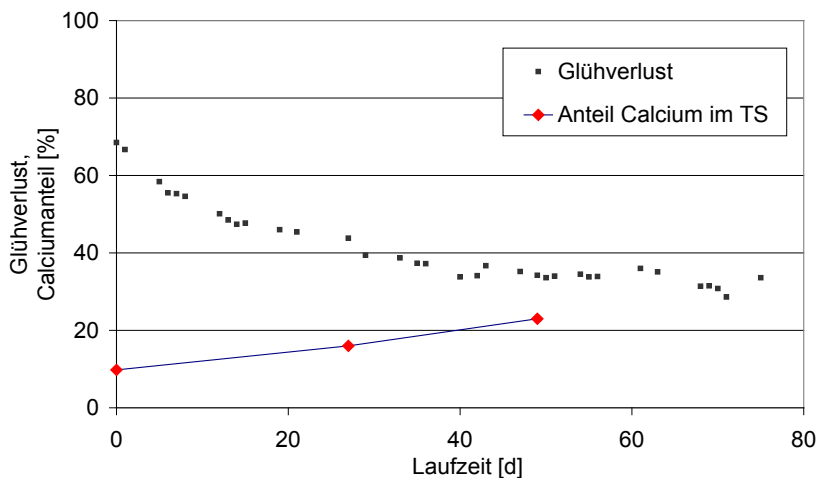


Abbildung 10: GV des TS und %-Anteil von Calcium im Schlamm (Labor PF B)

Calciumbilanzierung

Eine Bilanzierung klärte den Verbleib des Calciums im Reaktor auf. Abbildung 11 zeigt in der Punktklinie den „kumulierten“ TS (rechte Achse), d. h. den TS im Reaktor, der sich ohne ÜS-Abzug ergeben hätte. Die gestapelten Flächen (linke Achse) zeigen den oTS (ebenfalls kumuliert, d. h. ohne Überschussschlamm-Abzug) sowie die kumulierte, berechnete CaCO_3 -Ausfällung im TMBR, bezogen auf das Reaktorvolumen von 70 L. Die Berechnung der Menge an ausgefälltem CaCO_3 im Reaktor erfolgte basierend auf der Differenz der Zulauf- und Ablaufkonzentrationen des Calciums.

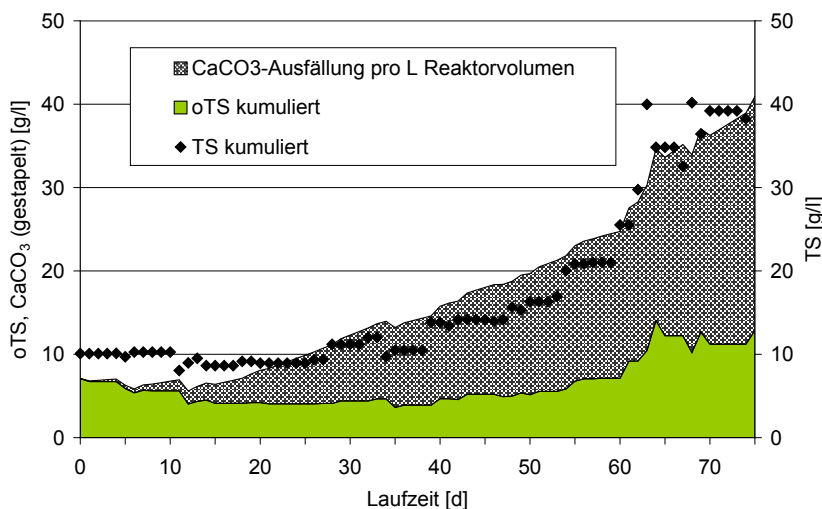


Abbildung 11: Bilanzierung der akkumulierten Hauptbestandteile des TS (Punktkurve) durch Auftragung von oTS und CaCO_3 in gestapelten Flächenkurven, bezogen auf einen Liter Reaktorinhalt (Laborversuch PF B)

Nach einer Anfangsphase von 19 Tagen zeigt sich, dass die akkumulierte Kurve aus oTS und CaCO_3 auf nahezu gleichem Niveau wie die Kurve des Gesamt-TS verläuft. Für die beiden anderen Versuche (Labor- und vor-Ort-Versuch PF A) ergab diese Bilanzierung ein analoges Ergebnis (ohne Abbildung). Auch hier deckt sich der Kurvenverlauf von oTS+ CaCO_3 nahezu mit der des TS.

Fazit: Kalk im TMBR

Aus der Bilanzierung der Calciumausfällung wurden im Projektverlauf folgende Rückschlüsse gezogen:

- Die TS-Zunahme beruhte nur scheinbar auf Schlammzuwachs. Ein Großteil des Wachstums war in einem steigenden anorganischen Anteil begründet.
- Die Calciumausfällung fand vor allem im Schlamm statt, da visuell keine Ablagerungen an Behälterwänden/-boden oder am Wärmetauscher bzw. anderen Einbauten zu beobachten waren. Der Kalk adsorbierte an die Schlammflocken, bzw. der Schlamm wuchs auf den Kalkpartikeln.
- Falls der biologische Überschussschlammertag zu gering ist, kann das negative Folgen für den Betrieb ergeben, wenn der organische Anteil immer weiter verdrängt wird. Dadurch steigt die tatsächliche CSB-Schlammbelastung für die Mikroorganismen im geringer werdenden organischen Anteil des Schlammes und der CSB-Abbaugrad kann sich verringern. Die mit Kalk beschwerten Schlammflocken setzen sich schneller ab, was in einem Sedimentationsbecken erwünscht sein kann, aber in Belebungsbecken zu einer verringerten Durchmischung des Schlamm-Wasser-Gemisches führt.
- Kalkablagerungen fanden auch auf der Membran statt, allerdings im Vergleich zu der Kalkmenge, die im Schlamm verblieb, verschwindend gering. Im Laborversuch PF A ergab die Gewichtsanalyse der anorganischen Ablagerung (Glührückstand), die von 10 % der gesamten Membranfläche abgetragen werden konnte, nur 0,02 g. Demgegenüber stehen 282 g an CaCO_3 , das im Versuchsverlauf im Reaktor ausfiel.

Die Fragestellung nach dem Verbleib des Calcium bei Einsatz eines TMBR kann basierend auf den Ergebnissen folgendermaßen beantwortet werden:

Bei den vorliegenden Zulaufkonzentrationen von 100 – 180 mg/l Calcium und dem leicht alkalischen pH-Wert im Belebungsbecken passieren 35 – 60 mg/l des Calciums den TMBR mit dem Permeat. Der Rest fällt im Reaktor aus. Die Ablagerung als Scaling auf der Membran fand ebenfalls statt. Der prozentuale Anteil im Vergleich zu den Kalkmengen im Schlamm ist jedoch mit < 0,1 % verschwindend gering (bezogen auf die gesamte Masse an Calcium im Zulauf und im gesamten Versuchszeitraum).

9 Partikelgrößenverteilung

Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung des Schlammes wurde im Laborversuch PF B am 49. Versuchstag bestimmt. Zum Vergleich wurde eine Probe des mesophilen Schlammes aus der großtechnischen Anlage herangezogen, der auch bei Versuchsstart als Impfschlamm eingesetzt wurde. Der Messbereich des Gerätes liegt bei 0,3 bis 300 μm , daher wurden die Proben mit einem 315 μm Sieb vorfiltriert. Um die dabei abgetrennten Feststoffe quantifizieren zu können, wurden diese getrocknet und ausgewogen. Dabei ergab die Messung, dass 27,5 % des mesophilen Schlammes durch diese Vorfiltration zurückgehalten wurden, aber nur 1,6 % des thermophilen. Die Summenkurven der Partikelgrößenverteilung der Fraktion < 315 μm zeigt die Abbildung 12. Die Abbildung 13 zeigt vergleichende Mikroskopaufnahmen der Schlammflocken der beiden Proben.

**50°C => kleinere
Flocken**

Wie auch in der bisherigen Literatur beschrieben, enthielt der thermophile Schlamm deutlich kleine Partikel als der mesophile. Vor allem die gut sichtbaren Flocken, die vor der Partikelgrößenanalyse aus dem mesophilen Schlamm abfiltriert wurden, fehlen nahezu vollständig. Stattdessen gibt es einen hohen Feinanteil des thermophilen Schlammes mit 53 % der Partikel < 30 µm im Gegensatz zu nur 11 % im mesophilen Schlamm. Wie im Abschnitt 3 beschrieben, führen geringere Partikelgrößen zu einer kompakteren Deckschicht auf der Membran und damit zu erhöhtem Druck- und Fluxverlust. Die Ergebnisse und die bisherige Literatur deuten darauf hin, dass bei thermophilem MBR-Betrieb nur aufgrund des positiven Effektes der geringeren Viskosität des Schlamm-Wassergemisches kein höherer Flux erwartet werden kann, da die Partikelgrößenverschiebung dem entgegenwirkt. Stattdessen muss allgemein mit einem ähnlichen bzw. sogar eher geringeren Flux als bei mesophilem Betrieb gerechnet werden.

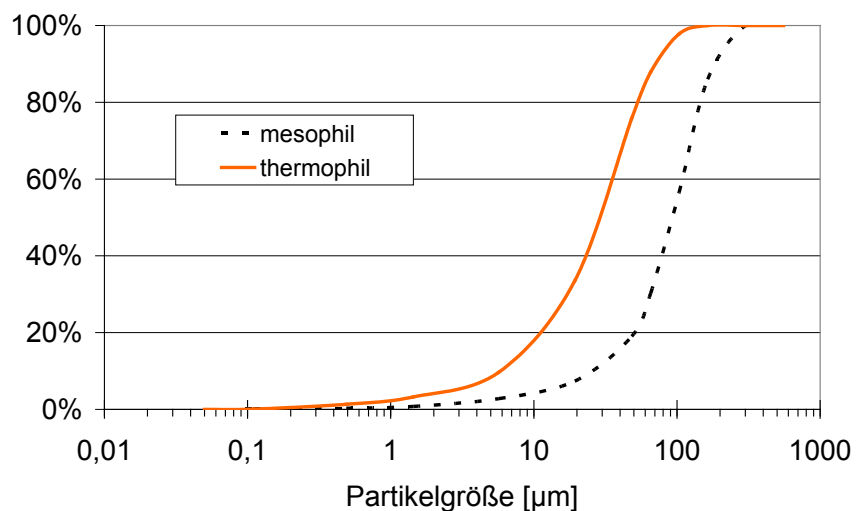


Abbildung 12: Summenverteilung Partikelgrößen der Schlammflocken

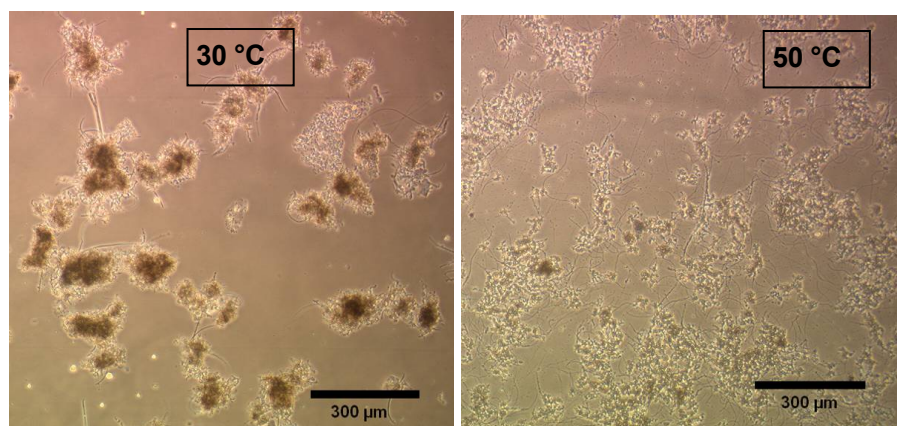


Abbildung 13: Mikroskopaufnahme mit 10-facher Vergrößerung des Schlammes von Laborversuch PF B: links der mesophile Schlamm vor dem Anfahren des Reaktors; rechts der thermophile Schlamm am 65. Versuchstag

10 Scaling

Ablagerungs-analyse

Die Ablagerungen auf der Membran wurden nach Versuchsabbruch jeweils mit einer Rasierklinge abgeschabt und mittels einer ICP-MS/ICP-OES-Analyse untersucht. Basierend auf diesen Untersuchungen war es möglich, einen elementspezifischen Index der Ablagerungsneigung zu berechnen. Dafür wurde die Konzentration jedes Elementes in der Membrandeckschicht durch die Konzentration im Zulauf dividiert. Darüber hinaus wurden die Untersuchungen unterstützt durch die Messung des Glühverlustes der Deckschichten sowie REM und RMA-Analysen.

Es zeigte sich, dass Härteablagerungen durch Calciumverbindungen 27 – 75 % der gesamten Deckschicht bildeten. Die höchste Ablagerungsneigung hatten Ca, Al, Ba und Fe-Verbindungen. Die geringsten Ablagerungsneigungen hatten Na, K und auch Si.

Da die ICP-Analyse Salzverbindungen nur als Summe ihrer elementaren Einzelkomponenten analysieren kann, erfolgte für die Auswertung eine Hochrechnung auf wahrscheinliche Verbindungen. So wird das Ergebnis der Calciumkonzentration auf CaCO_3 hochgerechnet. Das gleiche erfolgte für $\text{P} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ und $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, unter der näherungsweisen Annahme, dass diese als Salze auftreten und nur vernachlässigbar gering gebunden in organischer Molekülstruktur. Mit dieser Methode kann der prozentuale Anteil der aufgeklärten Deckschichtzusammensetzung gesteigert werden. Für die Membranen aus Laborversuch PF A und B ergibt sich die in Abbildung 14 dargestellte Zusammensetzung.

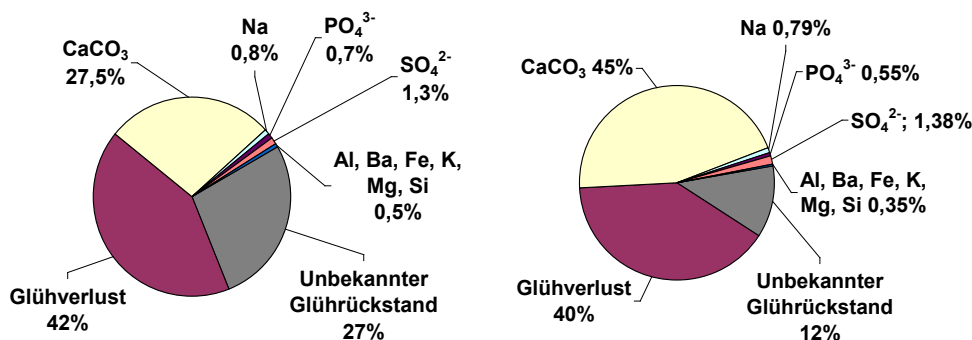


Abbildung 14: Deckschichtzusammensetzung auf der Membran aus Laborversuch PF A (links) und PF B (rechts) nach Versuchsende.

Eine umfangreiche Darstellung weiterer Ergebnisse wird in [8] veröffentlicht werden.

11 Untersuchung der Biozönose mittels Gensondentechnologie

Das Verfahren Um die Mikroorganismenpopulation im Vergleich zwischen mesophilem und thermophilem Schlamm zu untersuchen, wurden Gensondenanalysen von einem externen Labor durchgeführt. Mit Hilfe der Gensondentechnik wurden die Vertreter der Domäne *Bacteria* analysiert und den entsprechenden Hauptgruppen zugeordnet. Auch der Anteil an aeroben ammonium- und nitritoxidierenden Mikroorganismen wurde ermittelt. Das Prinzip der Gensondentechnik basiert darauf, dass fluoreszenzmarkierte Gensonden in die morphologisch intakten Bakterien eindringen und diese anschließend fest an ihre spezifischen Zielstellen innerhalb der DNA der Zellen binden. Eine Identifizierung und Quantifizierung findet nach Anregung des an die Gensonden gekoppelten Fluoreszenzmarkers unter dem Fluoreszenzmikroskop statt. Diese molekularbiologische Analysenmethode ermöglicht es, Mikroorganismen spezifisch, individuell und kultivierungsunabhängig direkt in der Untersuchungsprobe (in situ) zu visualisieren, zu identifizieren und zu quantifizieren mit einer Nachweisgrenze von etwa 1.000 Zellen/ml.

Ergebnisse Die mesophile Ausgangsprobe zeigte eine typische Mikroorganismendiversität für Belebtschlämme ohne größere Absetzschwierigkeiten. Diese Probe wurde von der Gruppe der *Betaproteobacteria* dominiert, was sich mit Literaturangaben deckt (z. B. [3]). Sie hatte insgesamt einen Anteil von 35 % an der vitalen Gesamtpopulation und zeichnete sich durch eine hohe Diversität an unterschiedlichen Bakterien aus. Weitere Gruppen mit höheren Anteilen waren die *Alphaproteobacteria* (21 %) und die *Chloroflexi* mit einem Anteil von 11 %, wobei in dieser Gruppe der Hauptanteil von filamentösen Bakterien gebildet wurde. Die weiteren untersuchten Hauptgruppen verteilten sich mit typischen Anteilen an der Gesamtpopulation (Abbildung 15).

Nach Umstellung auf thermophilen Betrieb ergaben sich deutliche Populationsverschiebungen der Bakterienhauptgruppen. Der Schlamm wurde nun von den *Alphaproteobacteria* und den *Chloroflexi* dominiert. Beide Gruppen zusammen stellten in der Folge >70 % aller Bakterien dar. Abbildung 15 zeigt die Populationsverschiebung der *Bacteria*-Hauptgruppen.

Diversität Die Diversität der Bakterienhauptgruppen war in den Proben vom Tag 64 und 70 vergleichbar hoch mit dem mesophilen Schlamm, was im Gegensatz zu den Berichten der bisherigen Literatur steht, die von einer generellen und starken Diversitätsverringering ausgehen (vgl. [3, 19, 20]).

Eine hohe Diversität wirkt sich positiv auf den Prozess aus, da dadurch der Abbau eine höhere Stabilität gegenüber Schwankungen der Prozessparameter hat. Dies ist gerade bei integrierten Reinigungsanlagen wichtig, die plötzliche Änderungen von z. B. pH-Wert oder Temperatur erfahren können. Des Weiteren ist u. U. auch ein höherer Abbaugrad möglich, da mehr unterschiedliche Substratarten verwertet werden können.

Der Grund für die vergleichbare Diversität im TMBR könnte sein, dass durch die Membran ein vollständiger Mikroorganismenrückhalt erfolgte. Die oben zitierten Artikel behandeln jedoch Versuche, die ohne Membran und nur mit einer konventionellen Nachklärung betrieben wurden. Dabei wird immer ein Teil der Mikroor-

ganismen über den Ablauf ausgeschwemmt, wie auch von [21] vermutet wird.

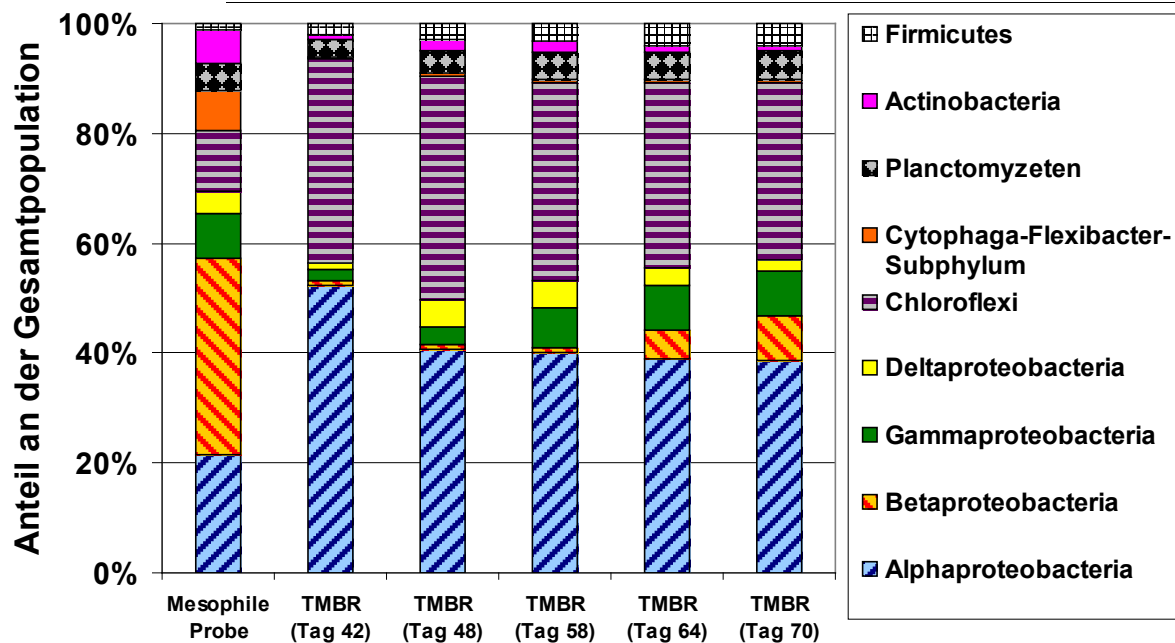


Abbildung 15: *Bacteria* Hauptgruppenanalyse im mesophilen Impfschlamm und thermophilen Belebtschlamm von Laborversuch PF B

Nitrifikation

Aufschlussreiche Ergebnisse erbrachte eine Analyse der nitrifizierenden Mikroorganismen. In der mesophilen Probe befanden sich Ammoniumoxidierer, vor allem *Nitrosomonas* (3 %), die jedoch in der anfänglichen Gensondenuntersuchungsphase nach 6 – 8 Wochen thermophilem Betrieb (Tag 42 – 58) komplett aus dem Konsortium verschwunden waren, bzw. unter der Nachweisgrenze von 1000 Bakterien/ml lagen. Erst in den Proben vom Tag 64 und 70 waren Ammoniumoxidierer, trotz der hohen Temperaturen, mit geringen Anteilen von $\leq 1\%$ wieder nachweisbar. Nitritoxidierer (*Nitrospira* und *Nitrobacter*) konnten dagegen in keiner Probe nachgewiesen werden.

Die Nitrifikation/Denitrifikation ist im thermophilen Temperaturbereich normalerweise nicht möglich bzw. ein natürliches Vorkommen thermophiler Spezies der *Nitrosomonas*, *Nitrobacter* sowie *Nitrospira* extrem selten [22]. In der einschlägigen Literatur zur thermophilen aeroben Abwasserreinigung wird bezüglich der Nitrifikation von den Autoren festgestellt, dass diese bei $> 40\text{ °C}$ nicht mehr möglich ist [4, 20].

Wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, scheinen bei den durchgeführten Versuchen in geringem Maße ammoniumoxidierende Mikroorganismen in der Lage zu sein, sich an die Temperaturverhältnisse anzupassen. Im Laborversuch geschah dies aber erst nach > 60 Tagen Versuchsdauer. Während dieser Zeit wurde Ammonium im Überschuss dosiert, so dass für die Ausbildung der Mikroorganismen optimale Versorgungsverhältnisse vorgelegen haben sollten. Außerdem wirkte auch hierbei die Membran als Barriere für jegliche Mikroorganismen, was die Ansiedlung von *Nitrosomonas* unterstützte.

12 Wirtschaftliches Potenzial

Kosten Abwasser Um das mögliche Einsparpotenzial durch die Installation einer Membrananlage beurteilen zu können, müssen die Kosten für den Betrieb, den Anlagenbau und die Schlammbehandlung in Betracht gezogen werden. Dem gegenüber stehen die Einsparungen durch die Verringerung der Abwassermenge und -belastung.

Nach einer Umfrage der Papiertechnischen Stiftung [23] lagen die Kosten für die Abwasserreinigung im Jahr 2010 für direkteinleitende Papierfabriken im Mittel bei 0,45 €/m³ (regional stark unterschiedlich; Mittelwert gewichtet nach der Abwassermenge). Für Indirekteinleiter waren die Einleitkosten ungleich höher und betragen im Mittel 1,27 €/m³ (Angaben ohne Aufwendungen für Abschreibungen, Abfallbehandlung/-entsorgung und Abwasserabgabe). Wenn durch die Installation einer prozessintegrierten Membrananlage die Menge des Abwassers signifikant reduziert werden könnte, würde sich das gegebenenfalls für Indirekteinleiter und auch für einige der Direkteinleiter auszahlen.

**Betriebskosten
MBR ggü. TMBR**

Abschätzungsbasis ist eine Modellpapierfabrik mit einer Gesamtabwassermenge von 150 m³/h, die Altpapier einsetzt und eine Deinkingstufe betreibt. Die gewählte TMBR-Anlage hat eine Kapazität (Teilstrom) von 50 m³/h bei prozessintegriertem Einsatz zur Kreislaufwasserreinigung und Permeatnutzung. Nach Literaturangaben betragen die Betriebskosten von großtechnischen, mesophilen MBR-Anlagen ca. 0,30 bis 0,77 € pro m³ Permeat [24, 25, 26]. Für den Vergleich MBR vs. TMBR in dem Modellfall wird davon ausgegangen, dass eine mesophil aerobe MBR-Behandlung des gleichen Abwassers Kosten von 0,50 € pro m³ Permeat verursachen würde. Die Einzelpositionen der Betriebskosten werden kalkuliert in einer Aufteilung für Energie (35 %), Folgekosten durch Schlammfall (25 %) (100 €/t [27]; Trockengehalt 30 %.), Membranersatzkosten (25 %) sowie Kosten, die unabhängig von der Temperatur sind, z. B. für Personal, Chemikalien, Wartung etc. (15 %) [28].

Durch den thermophilen Betrieb ist der Schlammfall geringer. Für die Rechnung werden dafür 50 % niedrigere Kosten berücksichtigt. Der Sauerstoffbedarf ist bei beiden Temperaturniveaus ähnlich. Da keine vergleichenden Versuche bei 30 und 50 °C durchgeführt wurden, ist der zu erwartende Flux in einer mesophilen Anlage, die das gleiche Wasser behandelt hätte, unbekannt. Es wird für die Rechnung die Annahme getroffen, dass der Flux eines TMBR um ca. 20 % geringer wäre als in einem MBR. Da damit eine größere Membranfläche nötig ist, wird der für die Betriebskosten ausschlaggebende Energiebedarf mit +20 % berücksichtigt, ebenso wie die Membranersatzkosten.

Tabelle 5: Betriebskostenvergleich MBR vs. TMBR

Parameter	Einheit	MBR	TMBR
Schlammkosten	€/m ³	(25 %) 0,125	0,063
Energiekosten	€/m ³	(35 %) 0,175	0,210
Membranersatzkosten	€/m ³	(25 %) 0,125	0,150
Temp.-unabh. Kosten	€/m ³	(15 %) 0,075	0,075
Gesamt	€/m³	0,50	0,50
Jahreskosten	€/a	219.000	219.000

Das heißt, die Betriebskosten liegen für MBR und TMBR in einem ähnlichen Rahmen, da sich Vor- und Nachteile gegenseitig aufheben.

Investitionskosten

Die Investitionskosten eines MBR liegen nach Literaturangaben bei 50 – 100 EUR/m² Membranfläche [29]. Es erlaubt das gewählte Modulsystem mit getauchten Plattenmembranen eine effektive Raumausnutzung bei geringer Packungsdichte. Für die folgende Abschätzung wird daher von 60 EUR/m² ausgegangen. Wenn ein Flux von 10 L/m²/h und ein Volumenstrom von 50 m³/h berücksichtigt werden, betragen die resultierenden Investitionskosten 0,3 Mio. €.

Einsparungen

Die realisierbaren Einsparungen sind im Vergleich zu den anfallenden Kosten vergleichsweise gering. Die Preise, die die Papierfabriken für die Frischwassernutzung zahlen, sind in den allermeisten Fällen äußerst niedrig. Über 75 % der Papierfabriken nutzen Oberflächenwässer, die Abgaben dafür liegen zwischen 0 und 25 Ct/m³ (Mittelwert 4 Ct/m³) [23]. Probleme mit einer Nutzungsbeschränkung von Frischwasser, wie es häufig in Mitteleuropa diskutiert wird, treten in Deutschland derzeit kaum auf. Da aber durch die weitere Kreislaufeinengung ein Teil der abgaberelevanten Parameter im Ablauf reduziert wird, kommt es zu Einsparungen bei der Abwasserabgabe. Es wird für die Rechnung von dem oben genannten Modelfall einer Papierfabrik mittlerer Produktionskapazität ausgegangen. Die Überwachungswerte werden in mindestens 4 von 5 Messungen eingehalten, so dass bereits eine Ermäßigung der Abwasserabgabe von 50 % eingerechnet wurde. Grundlage für die Abschätzung der Einsparungen ist, dass durch die Ergänzung der Kreislauwasserbehandlung mit einem TMBR eine weitere Teilschließung des Wasserkreislaufes möglich ist. Dadurch sinken die Abwassermenge und auch deren Belastung. Da sich höhere Konzentrationen im Kreislauwasser einstellen werden, verringert sich die Störstofffracht im Abwasser jedoch nicht so stark wie die Menge. Es wird für die Abschätzung davon ausgegangen, dass eine Volumenreduktion um 30 % möglich ist und gleichzeitig die Fracht der abgaberelevanten Parameter um 20 % reduziert wird.

Tabelle 6: Berechnung Abwasserabgabe für die oben beschriebene Papierfabrik (Angaben zu Schadeinheiten und Überwachungswerten nach [30])

Jahresabwassermenge bei 150 m ³ /h		m ³ /a	1.314.000		
CSB-Vorbelastung Frischwasser		mg/l	25		
Abgabesatz pro Schadeinheit		€/SE	35,79		
Ermäßigungsfaktor da Überwachungswerte eingehalten		-	0,5		
		CSB	AOX	P	N
Überwachungswert	mg/l	200	0,4	2	10
1 Schadeinheit	kg/a	50	2	3	25
Abgabe	€/a	70.500	4.700	15.670	9.400
Summe Abwasserabgabe (ohne TMBR)				€/a	100.000
Davon 20 % mgl. Einsparung mit TMBR				€/a	20.000

Die kalkulierte Einsparung von 20.000 €/a steht den Betriebskosten des TMBR von 219.000 €/a gegenüber. D. h., durch die Einsparung der Abwasserabgabe könnten nur 9 % der Betriebskosten der TMBR-Anlage gedeckt werden. Für den Fall, dass die Überwachungswerte ohne Membrananlage nicht eingehalten

werden konnten und somit die Ermäßigung von 50 % nur mit Membranfiltration erreicht werden könnte, würden die Einsparungen rund 120.000 €/a betragen. Damit würden sie 55% der kalkulierten Betriebskosten des TMBR decken.

Verrechnung mit Abwasserabgabe

Neben der Möglichkeit, die Überwachungswerte zu verringern und damit Einleitgebühren zu sparen, kann die Investition in eine erweiterte Abwasserreinigung auch mit den bereits gezahlten Abwasserabgaben der zurückliegenden 3 Jahre verrechnet werden. Der Gesetzgeber unterstützt mit diesem finanziellen Ausgleich die Investition in Technologien, die die Konzentration eines abgaberelevanten Abwasserparameters in einem Teilstrom um mindestens 20 % reduzieren. D. h., wenn in einen TMBR investiert und die geforderte Abwasserqualität erreicht wird, verrechnet die Behörde die Abwasserabgaben rückwirkend mit den Investitionskosten. Sofern diese Erstattung nicht bereits für eine andere Baumaßnahme der Fabrik in Anspruch genommen wird. Bezogen auf den betrachteten Fall könnte dies bis zu 0,3 Mio. € und damit die Gesamtkosten der TMBR-Anlage ausmachen.

Fazit

Die Berechnung eines ROI ist für die TMBR-Technologie in der betrachteten Anwendung nicht zielführend, da für die Kosten/Nutzen-Rechnung mehr Faktoren eine Rolle spielen als nur die einfachen Betriebskosten und Einsparungen. Allen voran der Aspekt der Standortsicherung, da die Wasserreinigung fester Bestandteil jeder Papierfabrik ist und die gesetzlichen Vorgaben diesbezüglich eingehalten werden müssen.

Unter Berücksichtigung der individuellen Randbedingungen kann die Installation eines TMBR sowohl für einige bestehende Papierfabriken, als auch für Neuinstallationen wirtschaftlich rentabel sein. Besonders relevant könnte das Verfahren auch für Indirekteinleiter sein, die mit einem integrierten TMBR unmittelbar Abwasserkosten reduzieren würden. Wenn im Zuge zukünftiger Forschungsarbeiten ein höherer Flux realisiert werden könnte, würde dies zu einer weiteren Reduktion der Investitions- und Betriebskosten führen und die Technologie damit noch attraktiver machen.

Dabei ist auf den Einsatz möglichst wirtschaftlicher und nachhaltiger Systeme zu achten, zu deren Weiterentwicklung die Forschungsergebnisse einen Betrag leisten.

13 Schlussfolgerungen und Ausblick

Projektergebnis Das untersuchte TMBR Verfahren erwies sich als geeignet für den Einsatz in der Papierindustrie. Der Machbarkeitsnachweis wurde erbracht. Die Projektergebnisse liefern einen Beitrag zur weiteren Entwicklung dieser Technologie. Das Verfahren zeigte einen guten Abbau der organischen Abwasserbelastung und einen geringen Reststoffanfall. Der Flux erwies sich als stabil und ausreichend hoch für einen wirtschaftlichen Betrieb im großtechnischen Einsatz. Trotz hoher Calciumkonzentrationen kam es zu keinen Problemen aufgrund von Härteablagerungen auf der Membran. Das Verfahren zeichnete sich im Besonderen durch einen sehr geringen Überschussschlammerntrag aus.

Weitere F&E Weiterer Forschungsbedarf besteht hinsichtlich einer Optimierung der Betriebsparameter, vor allem des Fluxes. So gibt es zum Beispiel die Möglichkeit, den Schlamm mittels Polymeren zu agglomerieren und so den Filtrationswiderstand zu verringern [31]. Auch die Fluxerhöhung, die z. B. von [32] mit dem Einsatz von Granulatpartikeln im MBR erzielt wurde, könnten sich gegebenenfalls auf den TMBR übertragen lassen. Bei dem Verfahren erfolgt eine kontinuierliche mechanische Abreinigung der Membranoberfläche durch anorganisches Granulat, das mit in das Belebungsbecken eingebracht wird.

Bezüglich eines Einsatzes des TMBR-Verfahrens speziell in der Papierindustrie besteht in Zukunft besonderer Forschungsbedarf zu den Themen der Spurenstoffelimination sowie der Verminderung von Calcium-Scaling. Die beständig steigende Anzahl an Veröffentlichungen zum Thema MBR verdeutlicht, dass die Entwicklung noch lange nicht abgeschlossen ist und noch einige Möglichkeiten für weitere Optimierungen bestehen. Diese können auch in einem TMBR von Nutzen sein und diese Verfahrensvariante so noch attraktiver machen.

Beitrag zur Ressourceneffizienz

Die Papier- und Zellstoffproduktion gehört weltweit zu den fünf wasser- und energieintensivsten Industriebranchen. Die Produktionsmenge betrug 2008 weltweit rund 390 Mio. t Papier. Der durchschnittliche spezifische Energiebedarf wird für Europa mit 1040 kWh/t angegeben. Der spezifische Abwasseranfall lag [33] 2007 in Deutschland bei knapp über 10 m³/t [23]. Damit verbunden sind ebenso CO₂-Emissionen von 0,34 + 0,11 t CO₂/t Papier (direkte + indirekte Emissionen) [33]. Letztere Zahlen gelten für Europa. Man kann davon ausgehen, dass die Umweltauswirkungen in weniger industrialisierten Ländern noch erheblich schwerwiegender sind. Klar ist, dass die Papier- und Zellstoffproduktion große Mengen natürlicher Ressourcen verbraucht, insbesondere Süßwasser und fossile Energieträger. Die bisherige Entwicklung zeigt, dass die wichtigste Voraussetzung für eine Reduktion von Emissionen und Ressourceneinsatz neben den gesetzlichen Rahmenbedingungen vor allem die Einführung neuer Technologien ist. Mit diesem Projekt konnte gezeigt werden, dass die TMBR-Technologie geeignet ist für einen sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvollen Einsatz. Damit konnte ein Beitrag geleistet werden, der nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht den theoretischen Stand der Technik erweitert, sondern insbesondere die Möglichkeit bietet für eine zukünftig gesteigerte Ressourceneffizienz einer wichtigen Industriesparte.

Ansprechpartner für weitere Informationen

Dipl.-Ing. Benjamin Simstich

Tel. 089/12146-388

benjamin.simstich@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS

Heißstraße 134

80797 München

Tel. (089) 1 21 46-0

Fax (089) 1 21 46-36

www.ptspaper.de

Weitere Veröffentlichungen zu diesem Projekt

SIMSTICH B.; CÜCÜK H.; BIERBAUM S. 2011. Challenge of High Water Hardness and Elevated Temperature: MBR Pilot Trials in the Paper Industry under Mesophilic and Thermophilic Conditions. Poster presentation at the 6th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water & Wastewater Treatment; Aachen/Germany; 3.10.–7.10.2011

SIMSTICH B.; CÜCÜK H.; BIERBAUM S. 2011. Challenge of High Water Hardness and Elevated Temperature: MBR Pilot Trials in the Paper Industry under Mesophilic and Thermophilic Conditions. *gwf water/wastewater* international issue S1/2011 (152); 78-83

SIMSTICH B. 2011 (in Vorbereitung). Einsatz der getauchten MBR-Technologie zur thermophil aeroben Behandlung von Kreislaufwässern der Papierherstellung. Dissertation; TU-München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft; Prof. Dr. Horn

SIMSTICH B. 2012 (in Vorbereitung). Laboratory experiments with a submerged MBR at thermophilic aerobic conditions for the treatment of paper mill process waters; (eingereicht)

SIMSTICH B. 2012. "Hot microorganisms" to reduce treatment costs: Operation of a thermophilic submerged MBR as an innovative technology for process integrated wastewater treatment at 50 °C. IFAT ENTSORGA Fachmesse München; 05/2012; Vortrag auf Thementag der DGMT e.V. (angenommen)

Glossar

AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
c	Konzentration
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
D	Dalton (Atomare Masseneinheit, entspricht ca. 1 u)
DOC	Dissolved organic carbon
eli	„Elimination“ (Als Zusatz z. B. CSB _{eli})
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
GV	Glühverlust
HRT	Hydraulische Verweilzeit (hydraulic retention time)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
kA	Keine Angabe
LF	Leitfähigkeit
MBR	Membran-Bioreaktor
MW	Mittelwert
n	Anzahl der Messwerte, die für die Mittelwertbildung berücksichtigt wurden
N+P	Stickstoff und Phosphor (als Nährstoffe für den biologischen Prozess)
oTS	organischer TS; durch Glühverlust ermittelter Anteil; (MLVSS)
PF	Papierfabrik
PTS	Papiertechnische Stiftung (www.ptspaper.de)
PWF	Flux in destilliertem Wasser (pure water flux)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMA	Röntgen-Mikroanalyse
St.-Abw.	Standardabweichung
TMBR	Thermophil betriebener Membran-Bioreaktor
TMP	Transmembrandruck
TNb	Gesamter gebundener Stickstoff (engl. Total Nitrogen bound)
TS	Trockensubstanz; Entspricht im Belebungsbecken den abfiltrierbaren Stoffen (MLSS)
UF	Ultrafiltration
ÜS	Überschussschlamm
Y _{TS}	Ertragskoeffizient (g TS/g CSB _{eli})
Y _{oTS}	Ertragskoeffizient (g oTS/g CSB _{eli})

Verwendete Berechnungsformeln

$$\text{Schlammbelastung: } B_{TS,CSB} = \frac{B_{R,CSB}}{TS} \quad \left[\frac{\text{kg}_{CSB}}{\text{kg}_{TS} d} \right]$$

TS Trockensubstanz des Belebtschlammes [kg/m^3]

$$\text{Ertragskoeffizient: } Y_{TS} = \frac{\Delta TS_{BB} + \frac{\sum_{d=1}^{d=x} (\dot{U}S)}{d}}{V_{BB} \sum_{d=1}^{d=x} (CSB_{eli})} \quad \left[\frac{\text{g}_{TS}}{\text{g}_{CSB_{eli.}}} \right]$$

ΔTS_{BB} Änderung des TS im Belebungsbecken in x Tagen [g/l]

x Anzahl Tage des Beobachtungszeitraumes [d]

CSB_{eli} Masse des abgebauten CSB pro Tag [kg/d]

$\dot{U}S$ Überschussschlammmenge pro Tag [kg/d]

Biologischer Überschussschlammtrug:

$$Y_{oTS} = Y_{TS} \times \frac{oTS}{TS} = Y_{TS} \times GV \quad \left[\frac{\text{g}_{oTS}}{\text{g}_{CSB_{eli.}}} \right]$$

oTS Organischer Anteil der Trockensubstanz des Belebtschlammes [kg/m^3]

GV Glühverlust [%]

Literaturverzeichnis

- 1 KAPPEN J.; WILDERER P. 2002. Key parameter methodology for increased water recovery in the pulp and paper industry. In: Lens P, Hulshoff Pol L., Wilderer P. and Asano T. (eds.); *Water Recycling and Resource Recovery in Industries: Analysis, Technologies and Implementation*. London: IWA Publishing; 29-251
- 2 JUNG H.; PAULY D. 2011. Water in the Pulp and Paper Industry. In: P. Wilderer (Editor); *Treatise on Water Science*; vol. 1; Oxford: Academic Press; Elsevier; ISBN 978-0-444-53193-3; 667–684
- 3 SUVILAMPI J.; RINTALA J. 2003. Thermophilic aerobic wastewater treatment, process performance, biomass characteristics, and effluent quality. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology* 2; 35-51
- 4 LAPARA T. M.; ALLEMAN J. E. 1999. Thermophilic aerobic biological wastewater treatment. *Water Research* 33 (4); 895-908
- 5 JOORE L.; WORTLN N.; BRONOLD N. 2001. MBR in waterloop closure concepts in Dutch recycled papermills – from pilot towards full-scale installations. *Paper Technology* 42 (7); 27-36
- 6 BERTANZA G.; COLLIVIGNAERELLI M. C.; CROTTI B. M.; PEDRAZZANI R. 2010. Integration between chemical oxidation and membrane thermophilic biological process. *Water Science and Technology* 61 (1); 227-234
- 7 JUDD S. 2011. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier Science; 2nd edition
- 8 SIMSTICH B. 2011 (in Vorbereitung). Einsatz der getauchten MBR-Technologie zur thermophil aeroben Behandlung von Kreislaufwässern der Papierherstellung. Dissertation; TU-München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft; Prof. Dr. Horn
- 9 SIMSTICH B. 2012 (in Vorbereitung). Laboratory experiments with a submerged MBR at thermophilic aerobic conditions for the treatment of paper mill process waters. (eingereicht)
- 10 KWON D. Y.; VIGNESWARAN S. 1998. Influence of particle size and surface charge on critical flux of crossflow microfiltration. *Water Science and Technology* 38 (4-5); 481-488
- 11 MENG F.; ZHANG H.; YANG F.; ZHANG S.; LI Y.; ZHANG X. 2006. Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology* 51; 95–103
- 12 MÖBIUS C. H. 2009. *Abwässer der Papier- und Zellstoffindustrie*. 3. Auflage; Augsburg; Online verfügbar unter www.cm-consult.de
- 13 N.N. 2010. Interne Daten aus der VDP-PTS Wasserumfrage im Bezugsjahr 2010; München, Papiertechnische Stiftung PTS
- 14 ÖLLER H.-J. 2007. Verringerung der AOX-Konzentration im Abwasser zur Einhaltung von AOX-Grenzwerten bei direkt und indirekt einleitenden Papierfabriken. Abschlussbericht zum Projekt IGF 14372 „AOX-Anforderungen“; München; Online verfügbar unter www.ptspaper.de
- 15 SPÖRL R.; WAGENKNECHT A.; ÖLLER H.-J. 2004. Neue Erkenntnisse zum stofflichen Charakter der organischen Restbelastung im Abwasser der Papierfabrikation. Abschlussbericht zum Projekt AiF 13279 BR „Stofflicher Charakter Rest-CSB“; Online verfügbar unter www.ptspaper.de
- 16 HUBER S. 2006. Woraus besteht der Rest-CSB? Aussagen der LC-OCD Analytik. In: Problemlösungsorientierte Kreislaufwasser- und Abwasseruntersuchungen (Seminar); G. Weinberger und H.- J. Öller (Hrsg.); München: PTS; Manuskript: MS 622
- 17 HABERKAMP J. 2008. Organisches Membranfouling bei der Ultrafiltration kommunaler Kläranlagenabläufe: Ursachen, Mechanismen und Maßnahmen zur Verringerung. Dissertation; TU-Berlin; Fakultät Prozesswissenschaften (Prof. Dr.-Ing. Geißen)
- 18 HOSANG W.; BISCHOF W. 1998. *Abwassertechnik*. 11. Auflage; Teubner Stuttgart/Leipzig; ISBN 3-519-15247- 9
- 19 LAPARA T. M.; NAKATSU C. H.; PANTEA L. M.; ALLEMAN J. E. 2000. Phylogenetic analysis of bacterial communities in mesophilic and thermophilic bioreactors treating pharmaceutical wastewater. *Applied and environmental microbiology* 66 (9); 3951 – 3959
- 20 JUTEAU P. 2006. Review of the use of aerobic thermophilic bioprocesses for the treatment of swine waste. *Livestock Science* 102; 187– 196
- 21 VOGELAAR J. 2002a. Thermophilic aerobic post treatment of anaerobically pretreated paper process water. Dissertation; Wageningen University, The Netherlands; ISBN: 90-5808-713-1
- 22 WIEGEL S. 2002. Einfluss der Temperatur auf die Ammoniakoxidantenpopulation eines Biofilmreaktors und auf Reinkulturen von *Nitrosomonas eutropha*. Dissertation; Universität Hamburg, Fachbereich Biologie
- 23 JUNG H. 2011. Wasser- und Rückstandsumfrage in der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie 2010. Abschlussbericht zum INFOR Projekt 146
- 24 JUNK H.-H.; DÖRFER T.; STRÄTZ K.; MÜLLER B. 2007. Einsatz der Membranbioreaktor-Technologie in der Papierindustrie – Pilotversuche bei der Köhler Pappen GmbH. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 21 – 22; 1220 – 1223

- 25 MÖBIUS C. H.; HELBLE A. 2007. Membranbioreaktoren im Vergleich zu konventionell aeroben Abwasserreinigungsanlagen für Papierfabriks-Abwässer. ipw „Das Papier“ 5; 49 – 53
- 26 KLEEGRAF F.; LAHNSTEINER J. 2008. MARAPUR – a new process combination for the optimization of MBR. *Water Science and Technology* 58 (11); 2101 – 2107
- 27 ZULAUF M. 2009. Der Entsorgungsmarkt – ein Statusbericht vier Jahre nach Greifen der TA Siedlungsabfall. In: *Umweltrecht in der Papierindustrie*; ÖLLER H.-J. und PFAFF D. (Hrsg.); München: PTS; Manuskript: PTS-MS 916
- 28 ENGELHARDT N.; JANOT A.; DRENSLA K.; GRÖNING N. 2007. Die Membranbelebungsanlage GWK Nordkanal – Betriebsergebnisse mit neuer Vorreinigung. 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen; 30./31.10.2007
- 29 N.N. 2005. 2. Arbeitsbericht des DWA-Fachausschusses KA-7 „Membranbelebungsverfahren“. Stand 19.01.2005
- 30 MÖBIUS C. H. 2004. Abwasserabgaben sparen und verrechnen. In: *Betrieb biologischer Abwasserreinigungsanlagen (Seminar)*; F. Schmid und I. Demel (Hrsg.); München: PTS; Manuskript MS 410
- 31 WOZNIAK T. 2010. MBR design and operation using MPE-technology (Membrane Performance Enhancer). *Desalination* 250 (2); 723 – 728
- 32 KRAUSE S.; ZIMMERMANN B.; MEYER_BLUMROTH U.; LAMPARTER W.; SIEMBIDA B.; CORNEL P. 2010. Enhanced membrane bioreactor process without chemical cleaning. *Water Science and Technology* 61 (10); 2575 – 2580
- 33 N.N. 2009. Sustainability report 2009. CEPI (Confederation of European paper industries); www.cepi.org