

Forschungszentrum Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität

**Untersuchung verfahrenstechnischer Möglichkeiten zur
Brauchwasserkreislaufführung in der Brauerei**

Simon Walter

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
der Technische Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Sommer

Prüfer der Dissertation:

1. apl. Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing.habil. H. Miedaner
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr. h.c. P. A. Wilderer, i. R.
3. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. agr. habil.,
Dr. h.c. (Zonguldak Univ. / Türkei) H. Parlar

Die Dissertation wurde am 15.12.2005 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
am 03.05.2005 angenommen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützten. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. H. Miedaner für das Bereitstellen des Themas,
- Herrn Dr. Glas für die Betreuung und Unterstützung während der Erstellung der Arbeit,
- Herrn Bromig, Herrn König und den weiteren Laborangestellten des Forschungszentrum Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität für die zahlreichen Analysen,
- der Firma Ecolab, insbesondere Herrn Dr. Preibsch und Herrn Krack, für finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung der Versuchsanlagen,
- der Brauerei Paulaner München, insbesondere Herrn Dr. Fischer und Herrn Fremuth, für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und ihre tatkräftige Unterstützung,
- G. Walter, W. Floren, S. Meilinger, N. Essig, P. Schwindt und J. Löfflad für die tatkräftige Unterstützung.

Synopsis

This scientific study looks into the possibility of circulating industrial water in breweries in order to reduce the total amount of fresh water required. Tests for a possible use for the industrial water were carried out in a big German brewery. The results of these tests revealed, while taking into consideration the guidelines in The German Drinking Water Regulation (TwVO), that each year approximately 76.000 m³ of drinking water could be replaced with industrial water. The 76.000 m³ of drinking water corresponds to 7% of the brewery's total fresh water requirement. It is only possible to replace the drinking water with industrial water, if the industrial water does not come into contact with the product being made.

For this reason a division of the different waste water streams into modules was worked out. Two waste water streams were chosen for the treatment and supply of industrial water required. The treatment of a beer and water mixture from the bottling plant was investigated as a production integrated possibility. As an End-Of-Pipe solution, the treatment of the brewery's own anaerobic pre-treated waste water was selected. In both cases reverse osmosis was the centrepiece of the water treatment measures.

The industrial water production was objectively tested according to the guidelines stated in the German Drinking Water Regulation of 2001 (TwVO).

By treating the beer and water mixture from the bottling plant with reverse osmosis, the treated water kept to all the maximum permitted values in the German Drinking Water Regulation (TwVO) except for that of the COD. An increased concentration of ethanol of approximately 1 g/l was the cause for the increased COD values. The specific costs of the treatment ran at 0,80 €/m³ industrial water.

The anaerobic waste water was treated using a combination of sedimentation, ultra filtration and reverse osmosis. Apart from the parameters ammonium and odour all of the maximum permitted values in the German Drinking Water Regulation (TwVO) were kept to. The odour was completely removed from the water with an active carbon filter. The costs of the water treatment before sanitising and removing the

odour and ammonium ran at 1,79 €/m³ industrial water. The ultra filtration caused the largest costs at 0,86 €/m³ industrial water.

After removing the ammonium from the industrial water, water of drinking water quality was made. If this step is necessary or not depends on the area of the brewery in which the industrial water will be used.

The circulation of industrial water in breweries is definitely feasible. The potential to save water in the brewery, where these tests were carried out, was at 7% of the total fresh water demand and 11,5% of the waste water amount. With the further increasing drinking water shortage and the rising waste water costs, the circulation of industrial water will have to be considered, especially in areas with water shortages when planning and setting up breweries.

This investigation showed that industrial water of almost drinking water quality can be recovered by treating various waste water streams with membrane technology. By using this industrial water in various steps of the brewing process, it is possible to make a large contribution to a more ecological way to brew beer and it helps improve a brewery's image. In addition it is possible that the circulation of industrial water can lead to the cutting down on costs. This all depends on the economic conditions, like the current fresh water and sewage costs, the price of power but also the amount of industrial water used.

I Inhaltsverzeichnis

I	Inhaltsverzeichnis	IV
1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung und Vorgehensweise	2
2	Theoretische Grundlagen.....	7
2.1	Frischwasserarten und -qualitäten in der Brauerei	7
2.2	Verfahrenstechnik der Wasser- und Abwasseraufbereitung	10
2.2.1	Abwasserinhaltsstoffe und Überblick ausgewählter Aufbereitungsverfahren.....	10
2.2.2	Physikalische Verfahren	13
2.2.2.1	Sedimentation.....	13
2.2.2.2	Dekanter, Separatoren und Zentrifugen	16
2.2.2.3	Flotation.....	18
2.2.2.4	Siebung	20
2.2.2.5	Filtration.....	21
2.2.2.6	Membranfiltration.....	26
2.2.2.6.1	Membranverfahren allgemein.....	26
2.2.2.6.2	Mikrofiltration und Ultrafiltration	34
2.2.2.6.3	Nanofiltration und Umkehrosmose	45
2.2.2.6.4	Membranverfahren in der Abwasseraufbereitung.....	53
2.2.2.7	Gasaustausch.....	55
2.2.3	Chemische Verfahren	57
2.2.3.1	Oxidation	57
2.2.3.2	Fällung und Flockung	58
2.2.3.3	Sonstige chemische Verfahren.....	60
2.2.4	Adsorptive Verfahren	61
2.2.4.1	Ionenaustausch	61
2.2.4.2	Aktivkohle Adsorption	63
2.2.5	Biologische Verfahren.....	67
2.2.5.1	Aerobe Behandlung von Abwasser	67

2.2.5.2	Anaerobe Behandlung von Abwasser	68
2.3	Möglichkeiten der Wasseraufbereitung für die verschiedenen Prozeßanforderungen in der Brauerei	74
3	Material und Methoden	82
3.1	Analytik	82
3.1.1	Summenparameter	82
3.1.2	Ionenbestimmungen	83
3.1.3	Ethanolbestimmung	83
3.1.4	Färbungs- und Trübungsmessung	83
3.1.5	Bestimmung des Filtertrockenrückstandes	84
3.1.6	Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe	85
3.1.7	Bestimmung des Silt Density Index (SDI)	85
3.1.8	Untersuchungsparameter nach TwVO 2001	85
3.2	Material	86
3.2.1	Versuchsanlagen	86
3.2.2	Verwendete Filter und Filtermodule	88
3.2.3	Verwendete Reinigungsmittel	90
3.2.4	Verwendete Fällungs- und Flockungsmittel	91
3.2.5	Dekanter	92
3.2.6	Sonstige verwendete Geräte	94
3.3	Versuchsdurchführung	95
3.3.1	Reinigung der Membranfilter	95
3.3.2	Bestimmung des Wasserwertes	96
3.3.3	Durchführung der Fällungs- und Flockungsversuche	97
4	Ergebnisse und Diskussion	98
4.1	Darstellung des Wasserhaushaltes am Beispiel einer Großbrauerei	98
4.1.1	Frischwassersituation	98
4.1.2	Abwassersituation – Zur Aufbereitung geeignete Abwasserströme ...	103
4.1.3	Mögliche Einsparpotentiale von Trinkwasser durch Brauchwasserkreislaufführung	110
4.1.4	Auswahl der Verfahren zur Wasseraufbereitung	115

4.2	Produktionsintegrierte Alternative zur Brauchwasserkreislaufführung - Aufbereitung von Bier-Wasser-Gemischen.....	117
4.2.1	Charakterisierung des Abwassers	117
4.2.2	Gesamtkonzept der produktionsintegrierten Kreislaufführung im Bereich Flaschenkeller	118
4.2.3	Stofftransport von Bier-Wasser-Gemischen in RO-Membranen	120
4.2.4	Beurteilung der Permeatqualität	128
4.2.5	Langzeitversuche und Zusammenfassung der Ergebnisse	131
4.3	End-Of-Pipe Alternative zur Brauchwasserkreislaufführung - Aufbereitung von anaerob vorbehandeltem Abwasser	135
4.3.1	Charakterisierung des Abwassers der anaeroben Vorklärung.....	135
4.3.2	Gesamtkonzept und Einflußfaktoren der Aufbereitung	141
4.3.3	Vorbehandlung – Entfernung von dispersen Stoffen	145
4.3.3.1	Sedimentation und Dekanter	145
4.3.3.2	Fällung und Flockung	150
4.3.3.3	Behandlungskombinationen Flockung und Dekanter	158
4.3.3.4	Mikro- und Ultrafiltration.....	159
4.3.3.4.1	Ultrafiltration mittels verschiedener Mehrrohrmodule	160
4.3.3.4.2	Ultrafiltration mittels Hohlfasermodule	168
4.3.3.5	Fazit der Vorbehandlung	181
4.3.4	Hauptbehandlung mittels Umkehrosmose	188
4.3.5	Kosten- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	199
4.3.5.1	Kosten der Vorbehandlung.....	199
4.3.5.2	Kosten der Ultrafiltration	201
4.3.5.2.1	Energiekosten der Ultrafiltration	203
4.3.5.2.2	Reinigungskosten der Ultrafiltration.....	204
4.3.5.2.3	Auswirkungen der Standzeit auf die Kosten der Ultrafiltration	205
4.3.5.2.4	Überblick Kosten der Ultrafiltration	210
4.3.5.3	Kosten der Umkehrosmose	214
4.3.5.4	Überblick der Gesamtkosten der Aufbereitung des Abwassers „CIRCOX“	217
4.3.6	Mögliche Nachbehandlungsmaßnahmen	218
4.3.6.1	Entfernung des Geruches.....	218
4.3.6.2	Entfernung von Ammonium	218

4.3.6.3	Hygienisierung.....	220
5	Ausblick.....	221
6	Zusammenfassung.....	228
7	Literaturverzeichnis.....	230
II	Abbildungsverzeichnis.....	235
III	Tabellenverzeichnis.....	237
IV	Diagrammverzeichnis.....	239
V	Abkürzungsverzeichnis.....	242
VI	Anhang.....	244

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Die Vereinten Nationen haben 2003 zum „Internationalen Jahr des Süßwassers“ erklärt. Dadurch soll weltweit auf den verantwortungsvollen und nachhaltigen Umgang mit frischem, klarem und sauberem Trinkwasser hingewiesen werden, um auch in Zukunft die natürlichen Wasservorkommen zu erhalten.

Auch die Brauindustrie kann durch die Einsparung von Trinkwasser einen Beitrag zur Erhaltung von natürlichen Wasservorkommen leisten. Brauereien haben mit 4 bis 10 Litern pro Liter Bier einen verhältnismäßig hohen Wasserverbrauch. Eine Senkung des Trinkwasserverbrauchs hätte in erster Linie eine Senkung der Betriebskosten zur Folge, da nicht nur Frischwasser- sondern auch Abwasserkosten eingespart werden könnten. Ein weiterer positiver Nebeneffekt wäre eine ökologischere Produktionsweise, welche durch gezielte Kommunikationsmaßnahmen zu einer generellen Imageverbesserung der Brauerei beitragen könnte.

Ansätze zur Einsparung von Frisch- und Abwasser sind in der Brauerei bereits allgegenwärtig. Der sparsame Umgang, die Mehrfachverwendung oder die Anschaffung und Einführung neuartiger Anlagen und Technologien sind Maßnahmen, mit denen versucht wird, den Wasserverbrauch zu senken.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit untersucht, ob ein Brauchwasserkreislauf in einer Brauerei technisch realisierbar und wirtschaftlich sinnvoll ist. Wäre dies der Fall, ergäbe sich eine ökologischere Produktionsweise, mit der sowohl Trink- als auch Abwasser und folglich Produktionskosten eingespart werden könnten.

Die Untersuchungen hierzu wurden in einer großen deutschen Brauerei durchgeführt. Anhand des Wasserhaushalts konnten mögliche Einsparpotentiale ausgearbeitet werden. Durch Untersuchungen mit verschiedenen Aufbereitungsverfahren, insbesondere der Membranverfahren, konnte ein Beitrag zur Kreislaufführung von Brauchwasser erarbeitet werden.

1.2 Problemstellung und Vorgehensweise

In Abbildung 1 ist ein theoretischer Wasserkreislauf einer Brauerei dargestellt. Neben den normalen Wegen des Frisch- und Abwassers wird hier zusätzlich die Möglichkeit einer Kreislaufführung durch eine produktionsintegrierte Wasseraufbereitung dargestellt:

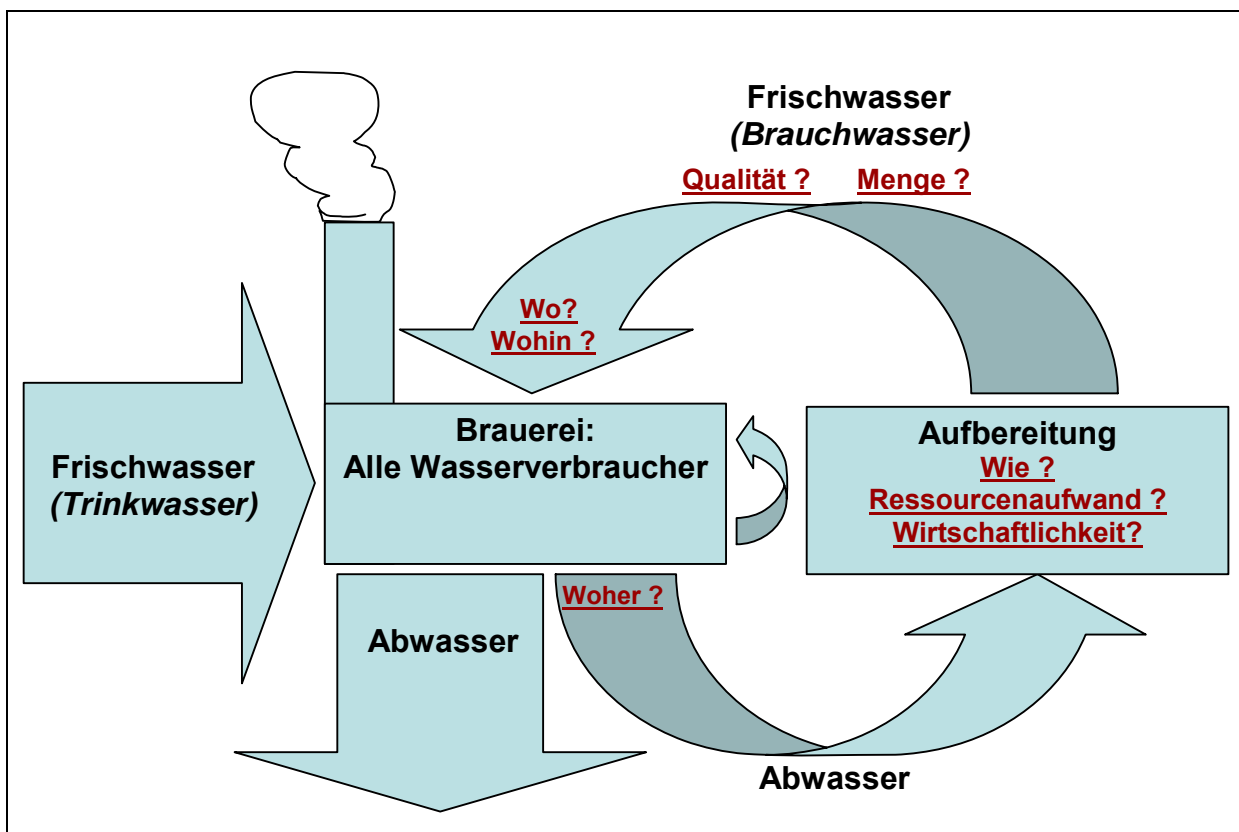


Abbildung 1: Schema des produktionsintegrierten Abwasserrecyclings

Das Ziel ist, bei geeigneten Verbrauchern, Trinkwasser durch aufbereitetes Brauchwasser zu ersetzen. Die Qualität des Brauchwassers muß den Anforderungen der einzelnen Verbraucher genügen, so daß der Produktionsablauf nicht beeinträchtigt wird. Die ermittelte Menge Trinkwasser, welche durch Brauchwasser ersetzt werden kann, muß durch geeignete Verfahren aus ebenfalls geeigneten Abwasserströmen hergestellt werden. Wichtige Kriterien für die Art der Aufbereitung sind zum einen die erforderliche Qualität und zum anderen der benötigte Ressourcenaufwand, da dieser den wirtschaftlichen Erfolg des Brauchwasserkreislaufs maßgeblich beeinflusst. Die möglichen Einsparungen an Frisch- und Abwasser ergeben sich aus der Menge Brauchwasser, welche im

Kreislauf geführt wird. Demgegenüber stehen die Kosten, die die benötigten Aufbereitungsmaßnahmen erfordern.

Die Problemstellung der Arbeit läßt sich nach Abbildung 1 demnach in zwei Fragesätzen darstellen:

- **Welche?** Menge Trinkwasser kann **Wo?** im Gesamtprozeß durch Brauchwasser mit **Welcher?** Qualität ersetzt werden.
- **Wie?** und mit welchem **Ressourcenaufwand** kann die **Woher?** entnommene Abwassermenge aufbereitet werden um, die **Wirtschaftlichkeit** des Brauchwasserkreislaufs zu wahren.

Wo? / Wohin?

Wohin mit dem aufbereiteten Brauchwassers ist die wichtigste Frage, die zuerst beantwortet werden muß. Ohne die Kenntnis potentieller Abnehmer ist ein Brauchwasserkreislauf nicht denkbar. Um die Frage **Wo? / Wohin?** beantworten zu können, müssen die gesetzlichen Vorschriften und Richtlinien beachtet werden. Bei Brauereien handelt es sich um Lebensmittelbetriebe. In der Trinkwasserverordnung von 2001 ist über die Verwendung von Trinkwasser in Lebensmittelbetrieben folgendes zu lesen:

„Trinkwasser ist alles Wasser, ungeachtet seiner Herkunft und seines Aggregatzustandes, das in einem Lebensmittelbetrieb für die Herstellung, Behandlung, Konservierung oder zum Inverkehrbringen von Erzeugnissen oder Substanzen, die für den menschlichen Gebrauch bestimmt sind, sowie zur Reinigung von Gegenständen und Anlagen, die bestimmungsgemäß mit Lebensmitteln in Berührung kommen können, verwendet wird, soweit die Qualität des verwendeten Wassers die Genußtauglichkeit des Enderzeugnisses beeinträchtigen kann“ (1,2).

Somit muß bei der Verwendung von Brauchwasser, unter Berücksichtigung der gültigen Trinkwasserverordnung, in Verbraucher mit und jene ohne Produktkontakt unterschieden werden. Allen Verbrauchern mit Produktkontakt muß Trinkwasserqualität zugeführt werden. Einsparpotentiale können sich demnach nur

bei Verbrauchern oder Prozeßschritten ergeben, welche keinerlei Produktkontakt aufweisen.

Qualität?

Die Frage nach der benötigten Brauchwasserqualität ist allgemein nicht zu beantworten, da die verschiedenen Verbraucher unterschiedliche Anforderungen an diese stellen. Soll eine einheitliche Brauchwasserqualität eingesetzt werden, muß sich diese nach den Verbrauchern mit den „höchsten“ Ansprüchen richten. Somit kommen Verbraucher mit zu hohen Qualitätsansprüchen ebenfalls nicht in Frage. In jedem Fall muß ein reibungsloser Ablauf weiterhin garantiert werden.

Woher?

Von welchen Prozeßschritten soll das anfallende Abwasser aufbereitet werden? Die Beantwortung dieser Frage bedarf der Kenntnis über Art und Menge der einzelnen Abwasserströme. Es liegt nahe, daß verschiedene Abwasserqualitäten unterschiedliche Aufbereitungsmaßnahmen erfordern. Die Abwasserqualitäten der Brauerei sind in Menge und Zusammensetzung sehr unterschiedlich. In dieser Arbeit wurde versucht, die verschiedenen Abwasserströme nach deren Inhaltsstoffen und den Gesichtspunkten einer möglichen Aufbereitung in verschiedene Gruppen zu unterteilen. Wichtige Parameter hierbei waren Menge, Feststoffgehalt, CSB, Salzfracht, Temperatur, pH-Wert sowie Art und Menge von Reinigungsmitteln und chemischen Produkten. Auf Basis dieser Aufstellung wurden die zur Aufbereitung geeigneten Abwasserteilströme ermittelt.

Wie? / Ressourcenaufwand?

Diese beiden Fragen sind sehr eng miteinander verknüpft. Von der Art der Aufbereitung sind direkt die Kosten des Brauchwasserkreislaufes abhängig. Es stellt sich also die Frage, ob die geforderte Menge und Qualität durch wirtschaftlich sinnvolle Aufbereitung aus den vorliegenden Abwasserströmen erstellt werden kann.

Auf der Grundlage der vorliegenden Abwasserqualitäten und den verfahrenstechnischen Möglichkeiten zur Abwasserbehandlung müssen Wege gefunden werden, die benötigte Brauchwasserqualität zu erzeugen.

Sind diese Verfahren gefunden, können unter Berücksichtigung der aufbereiteten Brauchwassermenge, die spezifischen Kosten der einzelnen Verfahrensschritte ermittelt werden. Daraus kann abgeleitet werden, bei welchen Rahmenbedingungen, wie beispielsweise den Kosten für Wasser oder Energie, ein Prozeßwasserkreislauf wirtschaftlich sinnvoll wäre.

- **Vorgehensweise**

Zur leichteren Orientierung wird im folgenden kurz die Vorgehensweise bei der Lösung der Problemstellung aufgezeigt.

Theoretische Grundlagen

Zunächst werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen der gängigsten Abwasseraufbereitungsverfahren sowie der Wasseraufbereitungsverfahren in der Brauerei beschrieben. Auf Basis dieser Aufstellung kann später eine Auswahl von Aufbereitungsverfahren getroffen werden, mit denen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Bedarfsberechnung des Ersatzes von Frischwasser durch Brauchwasser

Im zweiten Schritt wird die Frisch- und Abwassersituation der Untersuchungsbrauerei charakterisiert. Der Frischwasserbedarf der Hauptverbraucher wird anhand von Mengen und Qualitäten beschrieben. Aus dieser Zusammenstellung und den vorgehenden Überlegungen wird das Substitutionspotential von Trinkwasser durch Brauchwasser ermittelt.

Einteilung der verschiedenen Abwasserströme in Module

Durch die Einteilung der verschiedenen Abwasserströme nach aufbereitungstechnischen Gesichtspunkten in Module werden jene Module und Abwasserströme ermittelt, welche zu weiteren Aufbereitungsversuchen geeignet erscheinen.

Verfahrensauswahl

Basierend auf den theoretischen Grundlagen und der Qualität der ausgewählten Abwasserströme werden Verfahren zur Aufbereitung des Abwassers ausgewählt.

Durchführung der Aufbereitungsversuche

Nach der Festlegung geeigneter Parameter der einzelnen Aufbereitungsverfahren folgt eine Bestimmung der erzeugten Brauchwasserqualität in Abhängigkeit des Aufbereitungsverfahrens sowie der gewählten Verfahrensparameter. Dabei stellt sich die Frage, welche Brauchwasserqualität mit Hilfe der einzelnen Verfahren erreicht werden kann. Weiterhin soll geklärt werden, welche technischen Schwierigkeiten wie z. B. die Reinigbarkeit von Filtern bei der Aufbereitung auftreten können. Aus den gewonnenen Versuchsdaten werden im folgenden die Kosten ermittelt, die sich aus den Aufbereitungsverfahren und den gewählten Parametern ergeben.

Diskussion und Ausblick

In der anschließenden Diskussion wird zunächst die Brauchwasserqualität beurteilt. Aus dieser Beurteilung können weitere zusätzlich nötige Aufbereitungsmaßnahmen abgeleitet werden. Schließlich wird die Wirtschaftlichkeit des Brauchwasserkreislaufs im Hinblick auf die gegebenen Rahmenbedingungen diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Frischwasserarten und -qualitäten in der Brauerei

In folgender Abbildung sind die wichtigsten Wasserarten in der Brauerei schematisch dargestellt. Anhand der Darstellung werden im folgenden die wichtigsten Begriffe und Bezeichnungen erläutert:

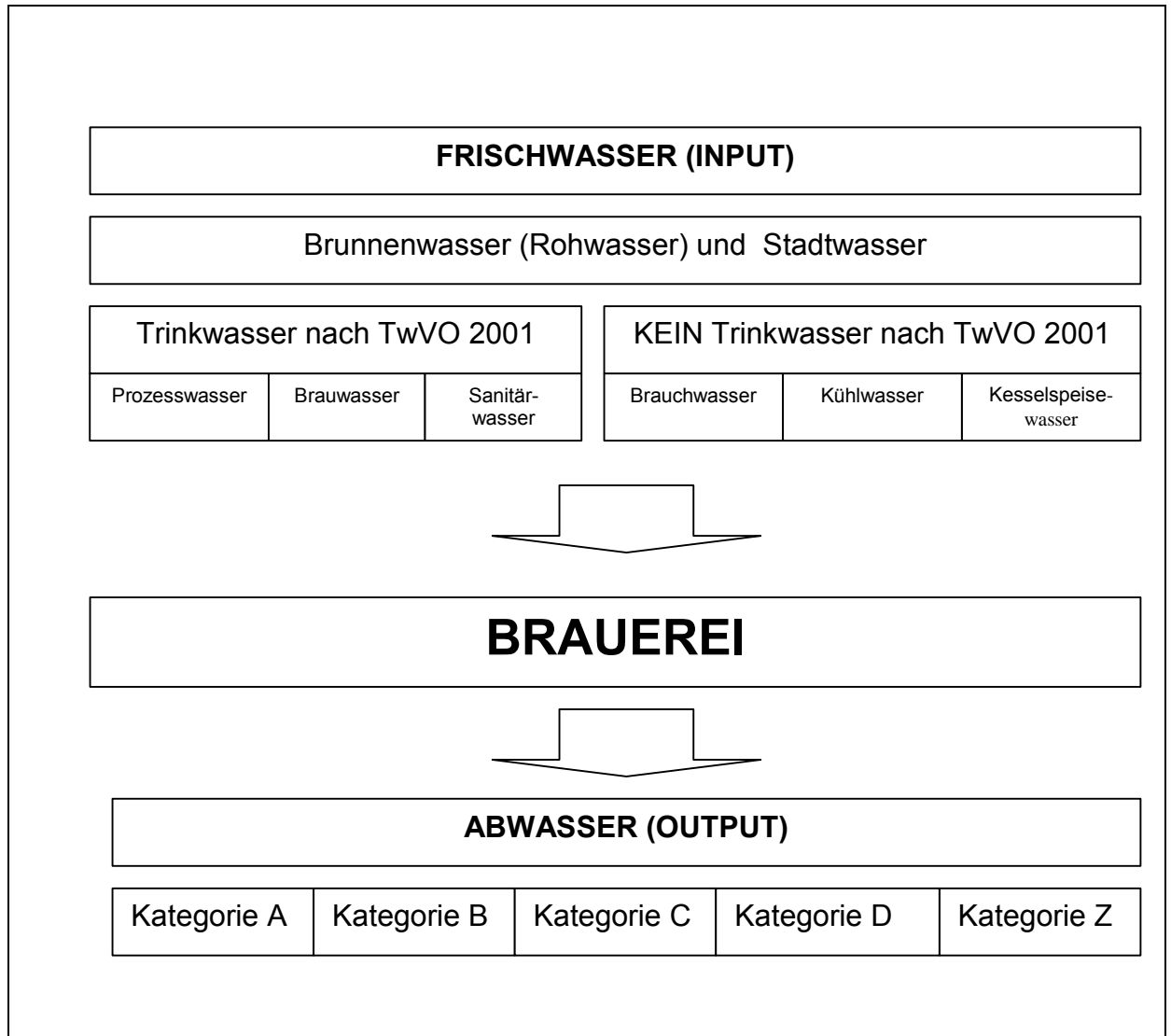


Abbildung 2: Die wichtigsten Wasserarten der Brauerei

Unter Frischwasser versteht man ganz allgemein den gesamten Input aller Verbraucher. Hierbei können je nach Verbraucher verschiedene Qualitäten gefordert werden. Analog dazu wird durch den Begriff Abwasser der gesamte Output aller Verbraucher bezeichnet. Die einzelnen Abwasserströme unterscheiden sich in

Menge und Zusammensetzung sehr stark voneinander und können dadurch in unterschiedliche Kategorien unterteilt werden (vgl. Abschnitt 4.1.2).

In der Regel bezieht eine Brauerei ihr Frischwasser sowohl aus eigenen Brunnen als auch aus Wasserwerken bzw. öffentlichen Versorgern. Je nach benötigter Wasserqualität handelt es sich bei den Brunnen um Tief- oder Flachbrunnen.

Als Rohwasser wird unbehandeltes Brunnenwasser bezeichnet. Dieses kann auch bereits ohne Aufbereitung Trink- oder Brauwasserqualität aufweisen. Wird Rohwasser in der Lebensmittelproduktion in Produktionsschritten eingesetzt, in denen ein direkter oder indirekter Produktkontakt entsteht, muß dieses laut TwVO 2001 Trinkwasserqualität aufweisen (vgl. Abschnitt 1.2).

Wasser mit möglichem oder sicherem Produktkontakt wird in dieser Arbeit als Prozeßwasser bezeichnet. Prozeßwasser mit besonderen Qualitätsanforderungen stellt das Brauwasser dar. Beim Brauwasser werden zusätzlich zu den Grenzwerten der TwVO weitergehende Forderungen an die Qualität, wie zum Beispiel die Ionenzusammensetzung und Härte des Wassers, gestellt (3,4,5). Gängige Verfahren zur Verbesserung der Rohwasserqualität in der Brauerei sind im Abschnitt 2.3 dargestellt.

Wasser, welches zu sanitären Zwecken eingesetzt wird, unterliegt nicht zwingend der TwVO. Als Beispiel wäre Wasser zur Toilettenspülung zu nennen. In dieser Arbeit wird jedoch für das gesamte Sanitärwasser Trinkwasserqualität gefordert. Es werden nur Einsparpotentiale im eigentlichen Produktionsprozeß gesucht.

Bei allen übrigen Produktionsschritten, in denen kein Produktkontakt möglich ist, kann Frischwasser verwendet werden, welches nicht der TwVO 2001 unterliegt. Dieses Wasser wird in dieser Arbeit als Brauchwasser bezeichnet. Aufgrund der verschiedenen Anforderungen der einzelnen Produktionsschritte ist es nicht sinnvoll, eine einheitliche Brauchwasserqualität zu definieren. Welche Qualitäten letztendlich erforderlich sind, wird im späteren Verlauf Abschnitt 4.1.3 erörtert.

Kühlwasser wird zur Kühlung verwendet und kann direkt, nachweislich ohne Veränderung der Zusammensetzung, einer Sickergrube oder einem Schluckbrunnen wieder zugeführt werden. Es entsteht somit kein zu behandelndes Abwasser. Das Kühlwasser muß in der Regel der TwVO nicht entsprechen. Dennoch werden auch an Kühlwässer Qualitätsanforderungen gestellt. Schwierigkeiten in Kühlkreisläufen können durch Korrosion, Ablagerungen oder mikrobiologisches Wachstum auftreten.

Kesselspeisewasser wird zur Dampferzeugung benötigt. Es unterliegt je nach Art des Dampferzeugers speziellen Richtlinien und stellt somit ebenfalls spezielle Qualitätsanforderungen (6,7).

2.2 Verfahrenstechnik der Wasser- und Abwasseraufbereitung

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen ausgewählter Aufbereitungsverfahren dargestellt. Dabei wurde versucht, jene Verfahren und Merkmale zu betonen, welche sowohl für die Versuchsdurchführung als auch für weitergehende Überlegungen von besonderem Interesse waren. Dieses Kapitel soll somit nicht als ein vollständiger und detaillierter Verfahrensüberblick verstanden werden. Vielmehr soll dieses Kapitel einen knappen Überblick über gängige Aufbereitungsverfahren geben. Das Hauptverfahren der untersuchten Aufbereitungsprozesse war die Membrantechnologie. Aus diesem Grund werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen der Membranverfahren etwas ausführlicher erläutert.

2.2.1 Abwasserinhaltsstoffe und Überblick ausgewählter Aufbereitungsverfahren

Bank et al. gliedert die Abwasserinhaltsstoffe in lösliche und unlösliche Stoffe. In Abbildung 3 wird deutlich, daß die Beseitigung der unlöslichen Inhaltsstoffe, mit Ausnahme der Flockung von suspendierten Schwebestoffen, ausschließlich auf mechanischem Wege erfolgt (8,9,10,11). Dementsprechend erfolgt die Entfernung von gelösten Abwasserinhaltsstoffen entweder auf biologischem oder chemisch-physikalischem Weg.

Im Hinblick auf spätere Untersuchungen ist besonders die Entfernung organischer, gelöster Inhaltsstoffe interessant. Da die Umkehrosmose bislang meist zur Entfernung von anorganischen Inhaltsstoffen wie Salzen eingesetzt wird, führt *Bank* diese bei der Entfernung organischer Inhaltsstoffe nicht auf.

Dennoch wird die Umkehrosmose z. B. bei Deponiesickerwässern auch zur Entfernung von organischen Inhaltsstoffen bereits erfolgreich eingesetzt (39). Im Vordergrund stehen hierbei die Reduzierung von Stickstoff- und Phosphorverbindungen sowie die Reduzierung von BSB₅ und CSB. Ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen dieser Arbeit war zu überprüfen, inwieweit die

Umkehrosmose zur weitgehenden Entfernung gelöster, organischer Inhaltsstoffe wie beispielsweise des CSB geeignet ist.

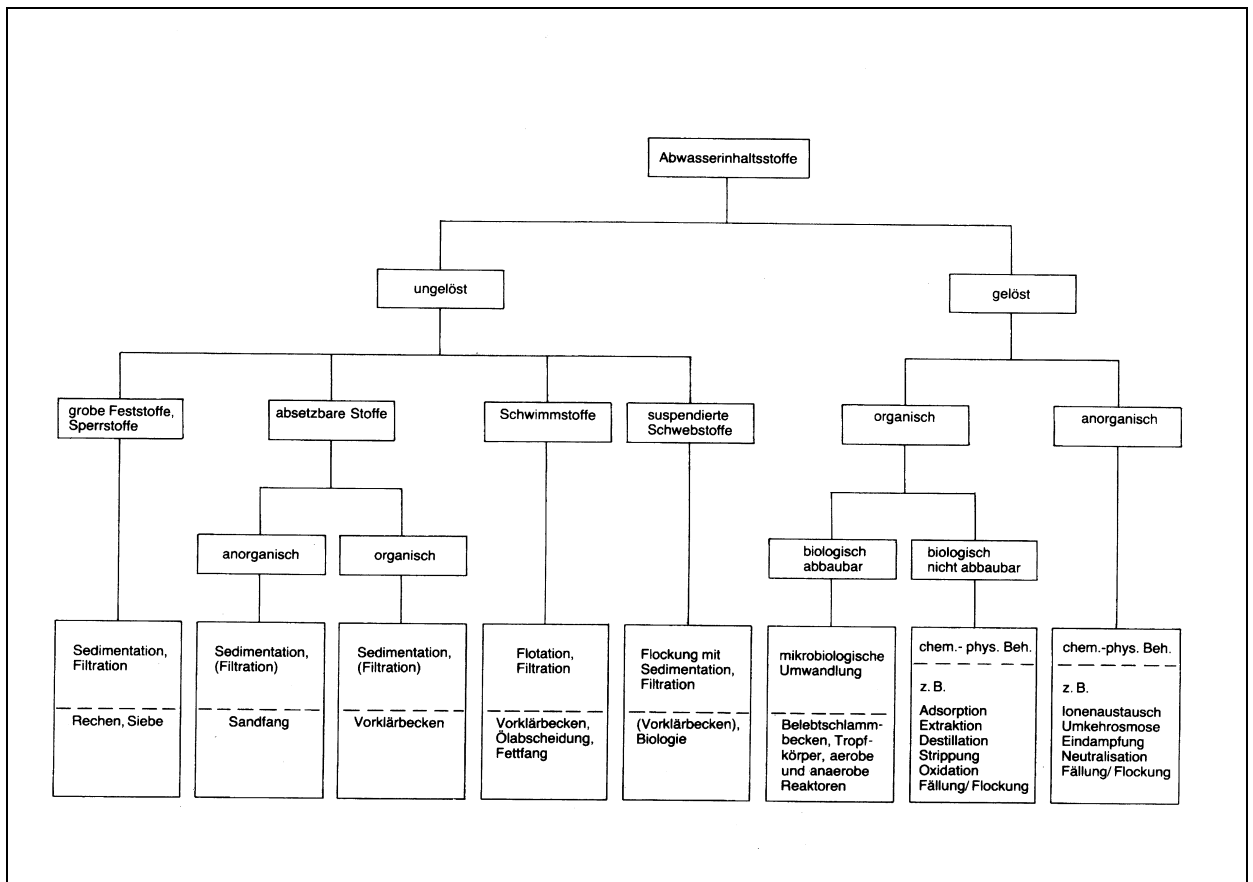


Abbildung 3: Wichtige Abwasserinhaltsstoffe und Verfahren zu deren Beseitigung

(11)

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung von Abwasser dargestellt. Neben den hier dargestellten Parametern ist die Abwassermenge ein wichtiger Parameter zur Beschreibung von Abwasserströmen. Schwankungen sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der Menge sind ebenfalls wichtig für die korrekte Beschreibung von Abwasserströmen.

Tabelle 1: Abwasserinhaltsstoffe und zugehörige Parameter

Abwasserinhaltsstoffe	Parameter / Analytik
Allgemein	Temperatur pH-Wert
Sinnesprüfung	Färbung Trübung Geruch (Geschmack)
Ungelöste Inhaltsstoffe <ul style="list-style-type: none"> • grobe Feststoffe • Sinkstoffe • Schwebstoffe • Schwimmstoffe 	absetzbare Stoffe abfiltrierbare Stoffe, Trockensubstanz Trübung Zusammensetzung (N _{ges} , P _{ges} , BSB ₅ , CSB, TOC..)
Gelöste Inhaltsstoffe <p><i>biologisch abbaubare</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • C-Verbindungen • N-Verbindungen • P-Verbindungen <p><i>biologisch nicht abbaubare</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Salze bzw. Ionen • Schwermetalle • organische Problemstoffe (HKW, Pestizide) 	BSB ₅ , CSB, TOC, DOC NH ₄ -N, NO ₂ -N, NO ₃ -N, N _{anorganisch} , N _{ges} , TN _b PO ₄ -P, P _{ges} Leitfähigkeit Ionenanalyse, Einzelbestimmung AOX, Einzelbestimmung
Besondere (fisch-) toxische Inhaltsstoffe <ul style="list-style-type: none"> • Ammonium • Cyanid • Schwermetalle 	NH ₄ -N Einzelbestimmung

2.2.2 Physikalische Verfahren

2.2.2.1 Sedimentation

Unter Sedimentation versteht man die Abtrennung von Feststoffen aus Abwasser durch die Schwerkraft. Im Falle einer laminaren Umströmung beträgt die Sinkgeschwindigkeit eines kugelförmigen Partikels mit dem Durchmesser d_p bei einer stationären Sinkbewegung nach Stokes $w_{v,s}$:

$$w_{v,s} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_1)}{18 \cdot \eta_1} \cdot g \text{ [m/s]} \dots\dots\dots \text{(Gl. 1)}$$

Die Sinkgeschwindigkeit nimmt somit proportional zur Dichtedifferenz zwischen Teilchen und Fluid mit dem Quadrat der Teilchengröße und mit zunehmender Temperatur bzw. abnehmender Viskosität zu. Nach Tabelle 2 hat eine Temperaturänderung um 10 K von 20 auf 30° C eine Erhöhung der Absetzgeschwindigkeit in Wasser um den Faktor 1,25 zur Folge. Somit stellt die Temperatur für den Absetzvorgang eine wichtige Größe dar. Die physikalische Anwendungsgrenze für die Sedimentation im Erdschwerefeld liegt nach *Bohnet* bei mittleren Partikeldurchmessern von 1 µm (12).

Tabelle 2: Dichte sowie kinematische und dynamische Zähigkeit von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur (13)

Temperatur [°C]	Dichte [kg/m ³]	kin. Zähigkeit ν [m ² /s]	dyn. Zähigkeit $10^3 \eta$ [kg/m·s]
5	1000	1,520	1,520
10	999,7	1,307	1,307
20	998,2	1,004	1,002
30	995,7	0,801	0,798

Nach *Kunz* verringert sich in polydispersen Systemen mit einem Feststoffanteil von größer 2 % die Absetzgeschwindigkeit exponentiell, da sich die enthaltenen Feststoffe gegenseitig beim Absetzen behindern. *Vauck* und *Müller* bezeichnet diesen Vorgang als gestörtes Sedimentieren (14). Weiterhin ist die gemessene Absetzgeschwindigkeit niedriger, da im Falle realer Systeme die Partikel nicht

kugelförmig sondern platten- oder fadenförmig vorliegen. Um diesen Sachverhalt zu berücksichtigen, könnte man die theoretische Beziehung nach *Stokes* mit der Suspensionsdichte und –Zähigkeit modifizieren (15):

$$\rho_k = \rho_1 + (\rho_p - \rho_1) \cdot c_v \text{ [kg/m}^3\text{]} \dots\dots\dots \text{(Gl. 2)}$$

$$\eta_k = \eta_1 \cdot (1 + 4,5 \cdot c_v) \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \dots\dots\dots \text{(Gl. 3)}$$

mit c_v = Feststoffvolumenanteil = Feststoffvolumen/Gesamtvolumen

$$w_{v,s} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_k)}{18 \cdot \eta_k} \cdot g \text{ [m/s]} \dots\dots\dots \text{(Gl. 4)}$$

Wichmann, Geiger et al. beschreiben in Ihren Ausführungen, daß die Sinkgeschwindigkeiten in Suspensionen mit erhöhten Partikelkonzentrationen nur durch experimentelle Versuche zu ermitteln sei (16,17).

Zur Dimensionierung von durchströmten Absetzbecken wird allgemein die aktive Oberfläche bestimmt. Die aktive Oberfläche eines durchströmten Absetzbeckens ist nach dem Oberflächensatz maßgeblich an der Dimensionierung beteiligt:

$$O = \frac{\dot{V}}{w_{v,s}} \dots\dots\dots \text{(Gl. 5)}$$

Oberfläche [m²] = Beckendurchsatz/Sinkgeschwindigkeit des Grenzpartikels

Durch den Einbau von n schrägliegenden Platten in den Abscheider kann diese zu

$$O_{\text{eff}} = n \cdot O_{\text{Pl}} \cdot \cos \alpha \dots\dots\dots \text{(Gl. 6)}$$

erhöht werden. Somit kann auf gleichem Raum der Beckendurchsatz erhöht werden.

In Abbildung 4 ist ein einfacher, durchströmter Schrägklärer dargestellt. Durch die eingebauten Platten wird die aktive Oberfläche erhöht. Mit Hilfe eines solchen Schrägklärers können kontinuierlich grobe Feststoffe ohne großen Energieaufwand entfernt werden.

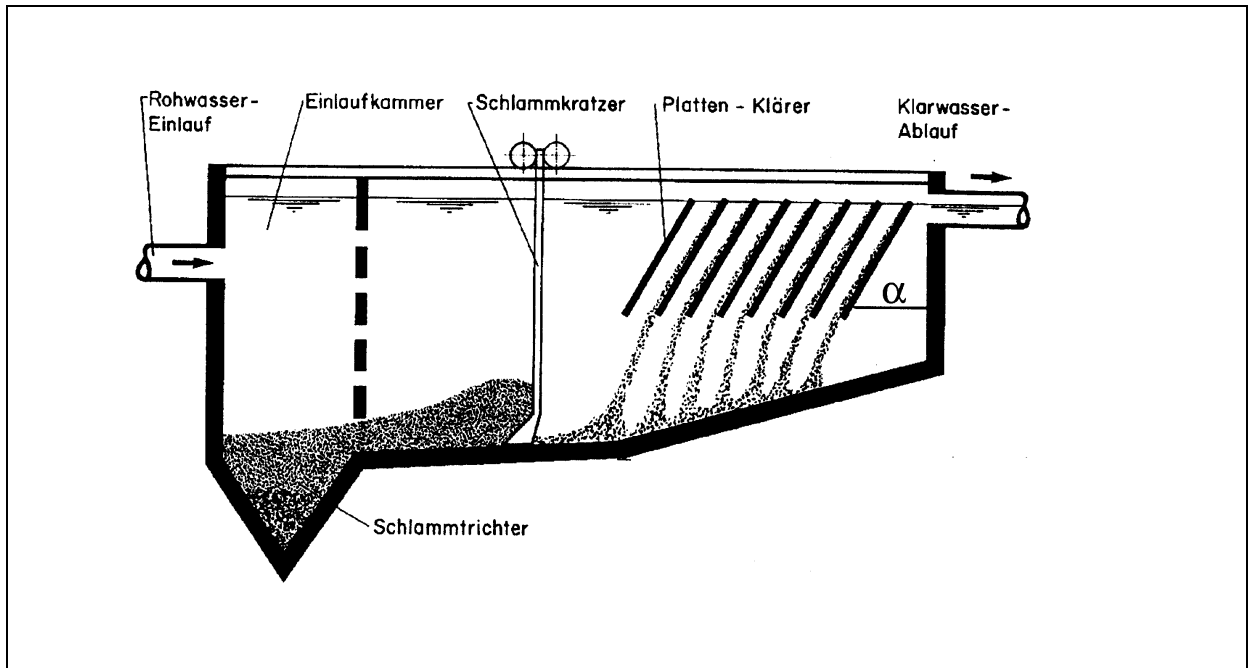


Abbildung 4: Schrägklärer nach *Grombach* (18)

2.2.2.2 Dekanter, Separatoren und Zentrifugen

Die Wirkung von Separatoren, Dekanter und Zentrifugen beruht auf der Erhöhung der Zentrifugalbeschleunigung. „Dekanterzentrifugen gehören zu den kontinuierlich arbeitenden Zentrifugen, deren Feststoffabscheidung auf dem Prinzip der Sedimentation beruht. ... Bildlich gesehen kann die Dekanterzentrifuge als Klärbecken aufgefaßt werden, dessen „Wirksamkeit“ um den Faktor der angreifenden Zentrifugalbeschleunigung im Vergleich zum Erdfeld erhöht ist“ (19). Die Abtrennung beruht also auf dem Dichteunterschied zwischen Feststoff und Fluid. Mittels Dekanterzentrifugen können körnige aber auch kompressible, pastöse Materialien mit Partikelgrößen bis zu wenigen μm abgetrennt werden.

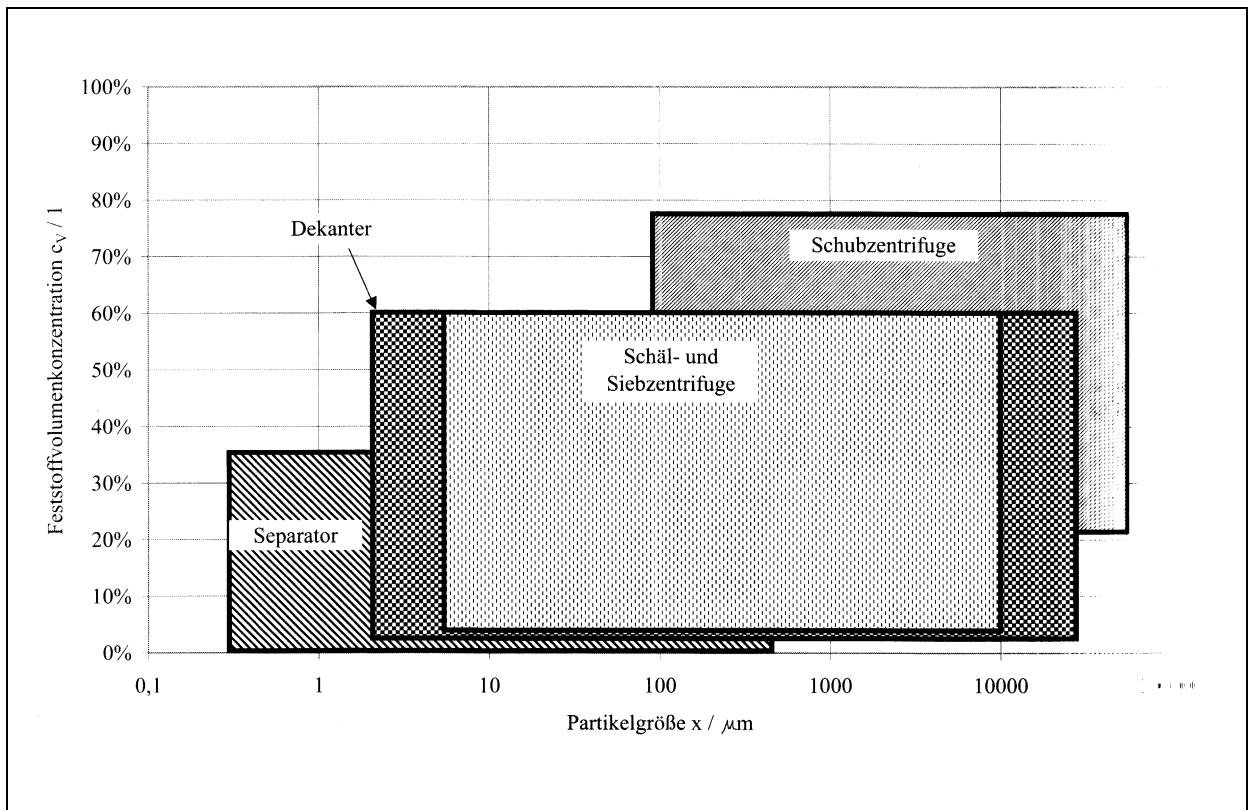


Abbildung 5: Einsatzgebiet der Dekanterzentrifuge im Vergleich zu anderen Zentrifugentypen (19)

Die Beziehung nach Stokes für die Sedimentationsgeschwindigkeit (Gl. 1) erweitert sich im Zentrifugalfeld durch den einheitslosen Faktor C.

$$C = \frac{r_m \cdot \omega_{dr}^2}{g} \dots\dots\dots (Gl. 7)$$

r_m mittlerer Radius [m]

ω_{dr} Winkelgeschwindigkeit [1/s]

$$w_{v,s} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_l) \cdot C}{18 \cdot \eta_l} \cdot g \text{ [m/s]} \dots\dots\dots (Gl. 8)$$

Weiterhin lässt sich die abzutrennende Grenzkorngröße x_{crt} vereinfacht folgendermaßen berechnen:

$$x_{crt} \geq \sqrt{\frac{9}{\pi^3}} \cdot \sqrt{\frac{\eta_l}{(\rho_p - \rho_l)}} \cdot \frac{\sqrt{\dot{V}_{in}}}{n_{dr}} \cdot \frac{1}{(R_{dr} + R_{niv}) \cdot \sqrt{L}} \quad (20) \dots\dots\dots (Gl. 9)$$

η_l	Viskosität der Lösung	0,001 kg/m*s
n_{dr}	Trommeldrehzahl	33,3 1/s
\dot{V}_{in}	Durchsatz	30 m ³ /h
R_{dr}	Trommelradius	300 mm
R_{niv}	Niveauradius	275 mm
L	Klärlänge	880 mm

Als Beispiel für den Grenzkorndurchmesser berechnete *Stahl* bei einer 2,7-fachen Dichte des Feststoffs gegenüber dem Fluid mit den oben gegebenen Beispieldaten einen Grenzdurchmesser von 2,1 µm (20). Zum Vergleich hat gewöhnlicher Ziegelstein eine 2,6-fache Dichte und Granit eine 2,8-fache Dichte von Wasser (21). High-Density-Lipoproteine weisen dagegen nur die 1,21-fache Dichte gegenüber Wasser auf (22,23).

2.2.2.3 Flotation

Bei der Flotation gelten sinngemäß die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei der Sedimentation. Treibende Kraft ist die niedrigere Dichte des Partikels gegenüber der des Fluids. Dies wird durch Anlagerung feiner Luftblasen an den Partikeln erreicht. Durch Einblasen von mit Luft gesättigtem Wasser in das Flotationsbecken werden Luftblasen, je nach gewähltem Sättigungsdruck, von 5 bis $20 \cdot 10^{-3}$ mm mittleren Durchmesser erzeugt. Dadurch werden Steiggeschwindigkeiten zwischen 0,01 und 0,1 m/s erreicht (24). Je feiner die Luftblasen, um so besser lagern sie sich an Partikeln an, aber um so langsamer steigen sie auf. In der Abwasseraufbereitung werden insbesondere organische Verunreinigungen durch Flotation abgetrennt. Abbildung 6 zeigt eine Flotationsvorrichtung mit Druck-Entspannung in einem Längsklärbecken:

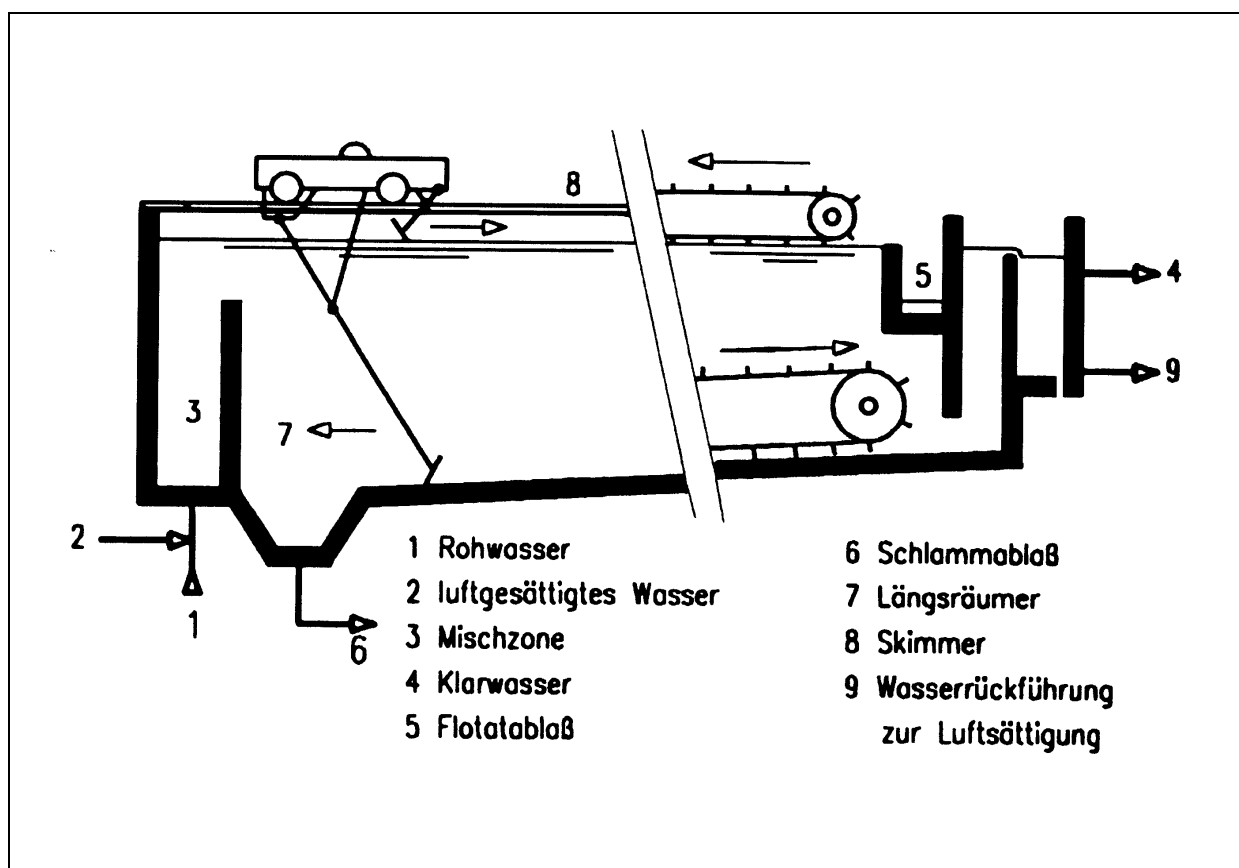


Abbildung 6: Schematische Darstellung Flotationsbecken mit Räumern (13)

Bisher existieren keine zuverlässigen mathematischen Beschreibungen um den Flotationsvorgang darzustellen. Neis stellt die Einflußgrößen für den Flotationsprozeß wie folgt dar (16):

Tabelle 3: Einflußgrößen auf die Flotation

	Gasphase	Flüssige Phase	Feste Phase
Gegebene oder schwer beeinflussbare Kenngrößen	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatur des Wassers und Löslichkeit des Gases - Größenverteilung der Gasblasen - Kollisionswirksamkeit/Anhaftung 	<ul style="list-style-type: none"> - Viskosität - Oberflächenspannung - Leitfähigkeit - pH-Wert 	<ul style="list-style-type: none"> - Konzentration - Größen- bzw. Dichtenverteilung der Feststoffe - Oberflächeneigenschaften
Wählbare Kenngrößen	<ul style="list-style-type: none"> - Blasengröße - Blasenauftiegeschwindigkeit - Sättigungsdruck - Realisierung des Entspannungsvorganges 	<ul style="list-style-type: none"> -Oberflächenbeschickung - Rücklaufvolumenstrom 	<ul style="list-style-type: none"> - Oberflächenfeststoffbelastung - Eindickzeit

2.2.2.4 Siebung

Unter Siebung versteht man in der Abwasseraufbereitung die Trennung einer festen von einer flüssigen Phase durch ein im wesentlichen zweidimensionales Stab- oder Netzwerk (18,25). Zur Grobstoffentfernung werden, je nach der Größe der abzutrennenden Stoffe, Rechen oder Siebe eingesetzt. Eine grobe Einteilung von Rechen und Sieben zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4: Einteilung zweidimensionaler Netzwerke zur Feststoffentfernung

Typ	Maschenweite [mm]	Flächenbelastung [$m^3/(m^2 \cdot h)$]
Grobrechen	200 – 500	100 – 3000
Feinrechen	20 – 200	50 – 300
Lochblende	1 – 20	20 – 200
Trommelsiebe	0,015 – 1	10 – 100

Die ausgesiebten Feststoffe werden sowohl bei Rechen als auch Sieben regelmäßig oder kontinuierlich mechanisch entfernt. Es werden zahlreiche Bauformen unterschieden. Abbildung 7 zeigt ein Trommelsieb mit Abspritzvorrichtung zur Entfernung des gebildeten Filterkuchens:

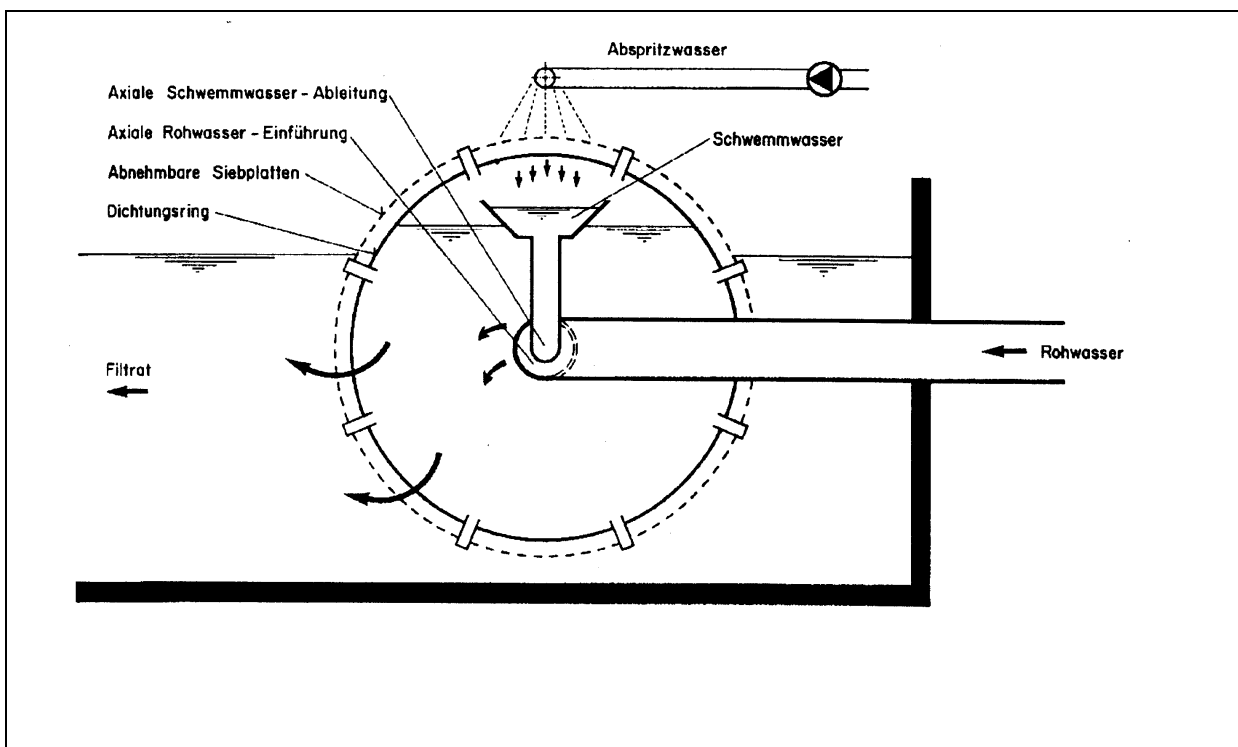


Abbildung 7: Trommelsieb mit Abspritzvorrichtung (18)

2.2.2.5 Filtration

Die Filtration bezeichnet die Trennung von suspendierten Feststoffpartikeln aus einer flüssigen Phase. Es werden die Oberflächenfiltration und die Tiefenfiltration unterschieden. Bei der Oberflächenfiltration werden Partikel durch Poren, welche kleiner als die abzutrennende Partikelgröße sind, an der Oberfläche zurückgehalten. Dabei ist wichtig, daß die abzutrennenden Partikel größer als die Filterporen sind. Gelangen Partikel in die Filterporen, können diese irreversibel verblockt werden. Dies führt langfristig zu einer Leistungsminderung der Filterschicht. Bei der Tiefenfiltration werden die Partikel im Inneren einer porösen Filterschicht durch verschiedene Anlagerungsmechanismen zurückgehalten. Abbildung 8 verdeutlicht dies:

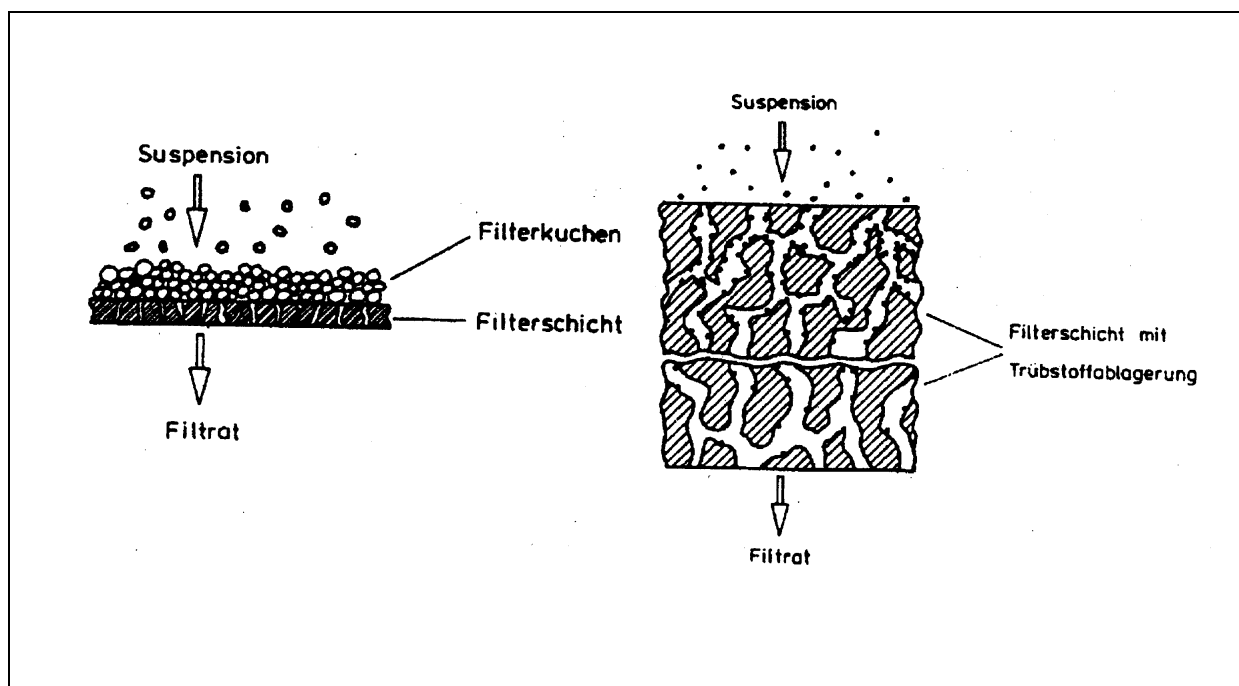


Abbildung 8: Prinzip der Oberflächen- und Tiefenfiltration (17)

Die Anschwemmfiltration stellt im Grunde ebenfalls eine Tiefenfiltration dar, bei der das Filtermittel, wie beispielsweise Kieselgur, mit dem zu filtrierenden Medium auf eine Stützschrift aufgebracht wird. Auf die Oberflächenfiltration wird genauer im Kapitel Membranfiltration eingegangen. Im Folgenden werden die grundlegenden Dinge der Tiefenfiltration kurz erläutert.

Aufgrund der Komplexizität von Tiefenfiltern können nach *Hancke* keine zuverlässigen verfahrenstechnischen Berechnungsmethoden angegeben werden. Die Gründe sind in dem Ineinandergreifen folgender Vorgänge zu suchen (26).

I) Transportvorgänge

- Diffusion
- Sedimentation
- Einfangmechanismen
- Hydrodynamische Effekte

II) Anlagerungsmechanismen

- zwischenmolekulare Kräfte
- elektrische Kräfte
- Adsorptionsvorgänge
- Chemische Vorgänge

III) Abreißvorgänge durch Scherkräfte

Allgemein kann man den Filtrationsablauf bei Tiefenfiltern in die drei Phasen Anfiltrieren (bis t_1), die eigentliche Filtration (t_1 bis t_2) und den Durchbruch (t_4) einteilen. (vgl. Abbildung 9) Die Filtration wird entweder durch Erreichen des zulässigen oder gewünschten maximalen Differenzdruckes am Filter (t_3) oder durch den Durchbruch (t_4), das Erreichen der maximal zulässigen Trübstoffkonzentration im Permeat, beendet. Das Ansteigen der Trübstoffkonzentration im Permeat ist in den meisten Fällen auf eine Belegung der möglichen Anlagerungsstellen im Filtermittel zurückzuführen. Nach erfolgter Filtration muß der Filter rückgespült bzw. gereinigt werden.

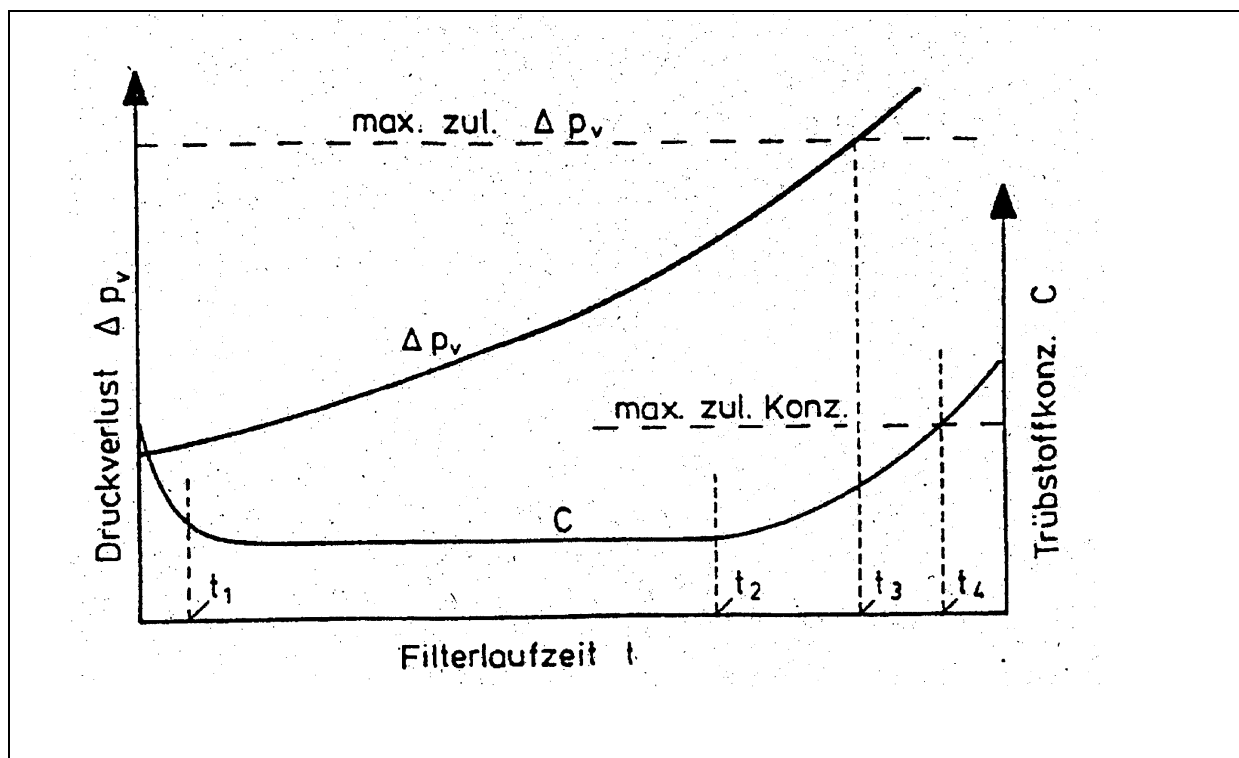


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Ablaufs einer Tiefenfiltration (27)

Bei Schnellfiltern, deren Laufzeit gewöhnlich 1 bis 10 Tage und die Filtrationsgeschwindigkeit 3 bis 20 m/h beträgt, erfolgt die Reinigung bzw. Regenerierung durch kombiniertes Rückspülen von Luft und Wasser. Durch die Luftspülung werden anhaftende Partikel von dem Filtermaterial abgelöst. Der Abtransport der gelösten Verunreinigungen wird durch die Wasserspülung realisiert. Eine Ausnahme bildet die Schnellfiltration mit Aktivkohle. Um das Adsorptionsvermögen der Aktivkohle wieder herzustellen, muß diese nach dem Durchbruch thermisch regeneriert werden. (siehe Kapitel Aktivkohleadsorption)

Langsamfilter zeigen Laufzeiten von bis zu einem Jahr und Filtrationsgeschwindigkeiten von 0,05 bis 0,5 m/h. Die Reinigung ist wesentlich aufwendiger, da die oberste Filterschicht abgehoben und mechanisch gereinigt werden muß.

Weiter werden Tiefenfilter in Einschicht und Mehrschichtfilter, sowie in offene und geschlossene, druckbeaufschlagte Filter unterschieden. Mehrschichtfilter zeichnen sich dadurch aus, daß das Filterbett aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Materialien und Korngrößen, die getrennt übereinander angeordnet sind, besteht.

Dabei besitzen die oberen Schichten geringere Dichten als die unteren, damit nach der Rückspülung die gewünschte Schichtfolge wieder hergestellt werden kann. Die Filtrationsgeschwindigkeiten sind höher als bei Einschichtfiltern. Bei der Feststoffentfernung ist eine Kombination aus Bimskies, Anthrazit und Sand üblich. Die Schichthöhen betragen gewöhnlich 1 m bei Einschicht- und bis zu 2 m bei Mehrschichtfiltern. Die Größe der Körnung beträgt je nach vorliegender Rohwasserqualität und gewünschter Wasserqualität zwischen 0,4 und 3,0 mm.

Der Vorteil der Druckfiltration liegt in der höheren erzielbaren Filtrationsgeschwindigkeit. Eine weitere Verfahrensmöglichkeit stellt die Trockenfiltration dar. Bei ihr durchströmen Flüssigkeiten und Gase gleichzeitig das Filtermaterial. Dies wird dadurch ermöglicht, daß der Flüssigkeitsspiegel sich unterhalb des Filterbodens befindet. Dieses Verfahren wird angewendet, wenn Oxidationsvorgänge oder Gasaustausch während der Filtration erwünscht sind. Anwendung findet dieses Verfahren häufig bei der Ammoniumentfernung im Trinkwasser.

Neben dem eigentlichen Abscheiden von Partikeln können auch Adsorptionsvorgänge und je nach Filtermaterial chemische und biologische Vorgänge ablaufen. Die Filtermaterialien werden in reaktive und nicht reaktive Materialien unterteilt und durch Korngröße, Porosität und Ungleichförmigkeitsgrad spezifiziert. Der Ungleichförmigkeitsgrad wird durch Siebversuche bestimmt. Er wird berechnet als Quotient aus der Maschenweite, bei der 60 Massenprozent das Prüfsieb passieren, und der Maschenweite, bei der 10 Massenprozent das Prüfsieb passieren. Je steiler die Siebsummenlinie, um so kleiner wird demnach U. In der Literatur werden für U Werte von kleiner als 1,4 bis 1,5 gefordert.

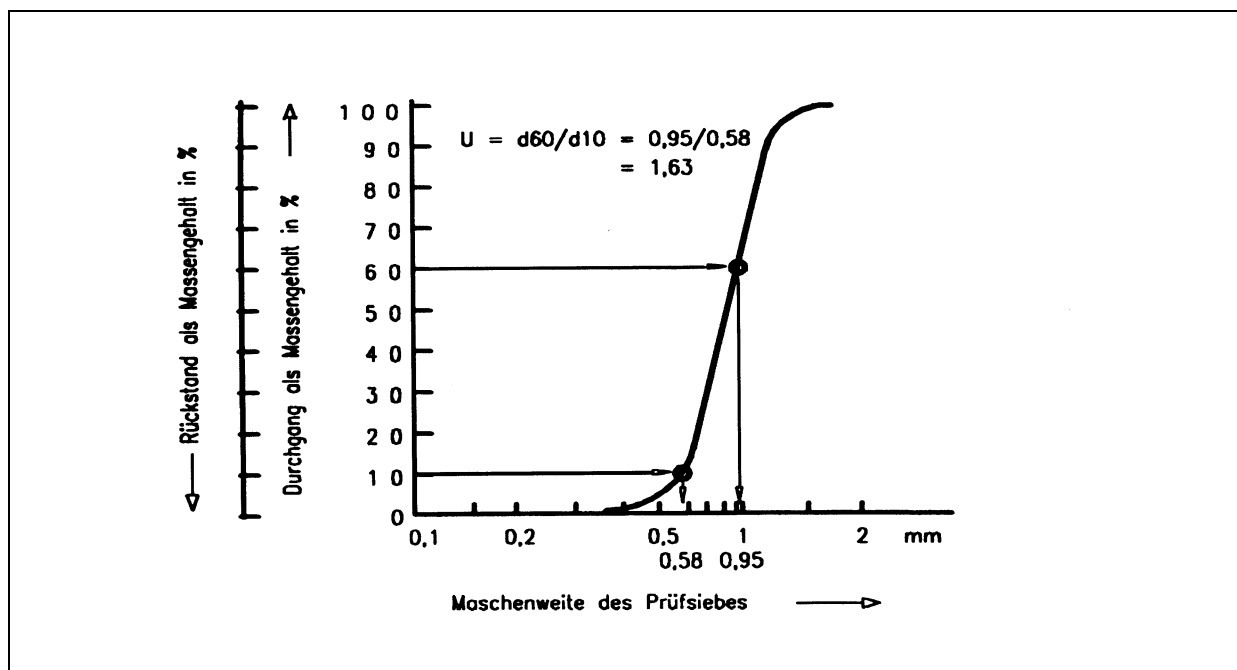


Abbildung 10: Beispiel einer Siebsummenlinie (27)

Typische Filtermaterialien zur Feststoffentfernung sind Sand und Kies. Zur Enteisenung werden auch Kunststoffe wie bspw. Styropor eingesetzt. Bei der Entsäuerung wird meist halbgebrannter Dolomit oder Jurakalk verwendet. Aktivkohle findet Einsatz zur Entfernung von organischen Restverschmutzungen.

Magnetfilter

Magnetfilter entfernen aus flüssigen Medien ferromagnetische Verbindungen. Der Vorteil dieser Filter liegt darin, daß kleinste Teilchen von 0,1 µm abgeschieden werden. Magnetfilter finden vor allem im Kraftwerksbereich Anwendung.

Membrantechnik

Die Membrantechnik stellt das Hauptaufbereitungsverfahren dieser Arbeit dar und wird aus diesem Grund im nachfolgenden Abschnitt gesondert und ausführlicher behandelt.

2.2.2.6 Membranfiltration

2.2.2.6.1 Membranverfahren allgemein

Die Membranverfahren lassen sich den Filtrationstechniken zuordnen. Seit ungefähr 15 Jahren spielt die Membrantechnologie als alternative Verfahrenstechnik in der Stofftrennung eine immer größere Rolle. Da mittels Membranverfahren höchst selektiv Stoffe abgetrennt werden können, wird sich dieser Trend voraussichtlich auch in Zukunft fortsetzen. Durch zahlreichere Einsatzgebiete reduzieren sich die Anschaffungs- und Betriebskosten für Membranverfahren ständig. In den Bereichen Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung gewinnt diese Technologie immer mehr an Bedeutung.

Tabelle 5 enthält die Systeme, die mit Membranen behandelt werden, und die treibenden Kräfte, die den Transport bewirken.

Tabelle 5: Übersicht Membranverfahren (28)

System	Operation	Treibende Kraft	Membrantyp
Gas/Gas	Gasseparation	Δp	dicht (porös)
Elektrolyt/Wasser	Umkehrosiose/Nanofiltration	Δp	dicht (feinporig)
	Dialyse	ΔC	porös
	Elektrodialyse	ΔE	dicht
	Membrandestillation	ΔT	porös
org. Substrat/Wasser	Pervaporation	Δp	dicht
	Umkehrosiose/Nanofiltration	Δp	dicht (feinporig)
org. Substrat/org. Substrat	Pervaporation	Δp	dicht
Makromolekül/Wasser (Kolloide/Wasser)	Ultrafiltration	Δp	porös
Wässrige Suspension	Mikrofiltration	Δp	porös

Die in dieser Arbeit angewandten Verfahren beschränken sich auf die Mikrofiltration, die Ultrafiltration und die Umkehrosiose.

In der nachfolgenden Abbildung 11 sind die unterschiedlichen Arbeitsbereiche sowie die Einsatzgebiete der einzelnen Filtrationstypen dargestellt. Die Übergänge der einzelnen Filtrationsarten sind fließend, so daß sich diese nicht eindeutig voneinander abgrenzen lassen.

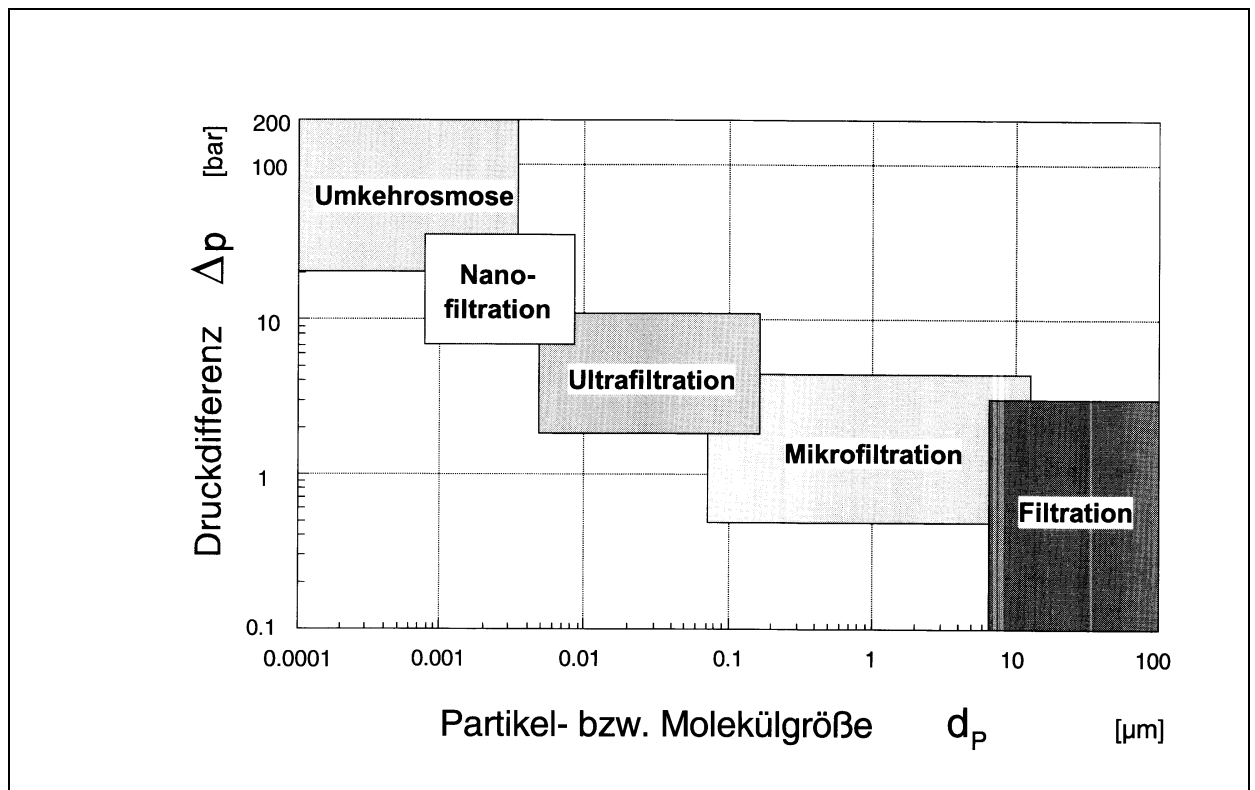


Abbildung 11: Arbeitsbereiche und Einsatzgebiete druckgetriebener Membranverfahren (29)

Zusätzlich zu dem gewünschten Verfahren müssen bei der Planung von Anlagen weitere Überlegungen hinsichtlich der eingesetzten Membran, dem gewählten Modultyp sowie der Modulschaltung getroffen werden.

Membranklassifizierung

Membranen lassen sich im allgemeinen nach folgenden Kriterien einordnen:

- **Herkunft:** biologisch oder synthetisch
- **Werkstoff:** flüssig oder fest. Bei festem Material: organisch oder anorganisch
- **Morphologie:** porös oder dicht
- **Struktur:** symmetrisch oder asymmetrisch
- **Herstellung:** Phaseninversion oder Komposit

In dieser Arbeit wurden nur synthetische, feste, organische Membranen verwendet. Bei der Ultra- bzw. Mikrofiltration können mittels poröser Membranen nur Partikel abgetrennt werden, während bei der Umkehrosrose mittels dichter Membranen auch gelöste und kolloidal gelöste Inhaltsstoffe zurückgehalten werden können. Die Ursache hierfür ist in der unterschiedlichen Membranstruktur zu sehen. Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal der einzelnen Membranen ist daher die Morphologie. Es wird in Poren- und dichte Lösungsdiffusionsmembranen unterschieden. Bei der Lösungsdiffusionsmembran handelt es sich um eine kompakte Filterschicht, in der sich der zu permeierende Stoff vor der Diffusion durch die Membran lösen muß. Bei der Porenmembran erfolgt der Transport durch die Membran rein konvektiv (Abbildung 12).

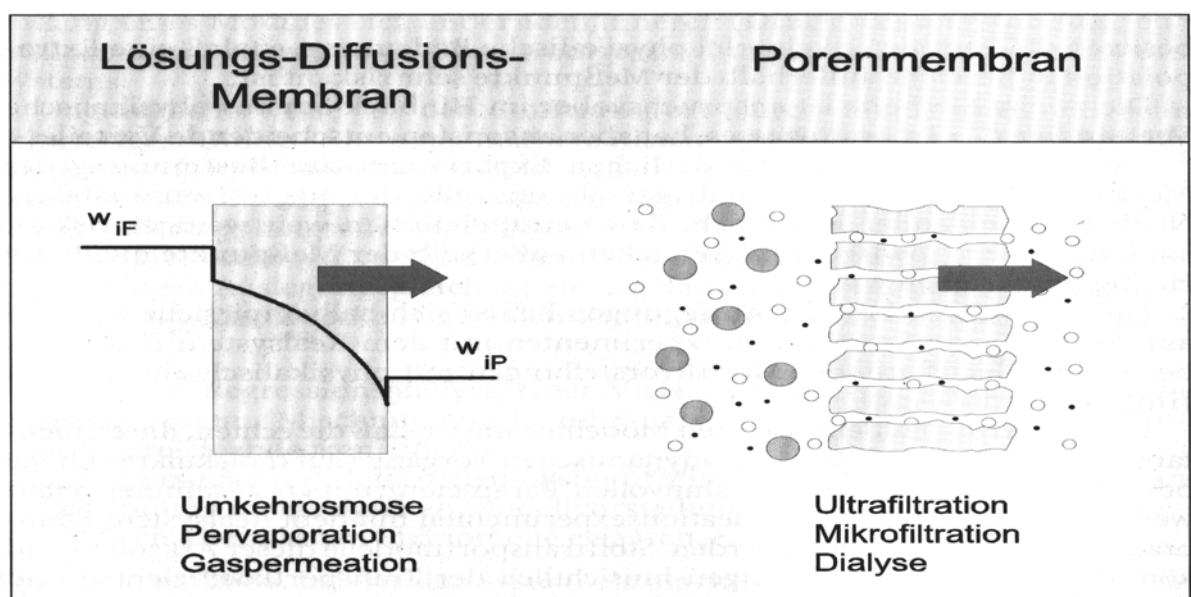


Abbildung 12: Lösungs-Diffusions- und Porenmembran (29)

Module in der Membrantechnologie

Kernstück jeder Membrananlage ist das Modul, d.h. die technische Anordnung der Membranen. Nach *Rautenbach* müssen bei der Modulentwicklung im wesentlichen die folgenden, zum Teil widersprüchlichen, Anforderungen berücksichtigt werden:

- gute, gleichmäßige Überströmung der Membran (keine Totwasserzonen)
- mechanische, chemische und thermische Stabilität
- große Packungsdichte
- kostengünstige Fertigung
- gute Reinigungsmöglichkeiten
- kostengünstige Möglichkeit des Membranwechsels
- geringe Druckverluste

Sieht man von konstruktiven Einzelheiten ab, so lassen sich die Module auf 2 Bauklassen und 6 Bauarten zurückführen (29).

Tabelle 6: Einordnung verschiedener Modulbauformen

Schlauchmembranen	Flachmembranen
Rohrmodul	Plattenmodul
Kapillarmodul	Wickelmodul
Hohlfasermodule	Kissenmodul

In dieser Arbeit wurden zur Ultrafiltration Rohr- und Hohlfasermodule, zur Umkehrosiose Wickelmodule eingesetzt.

Das Rohrmodul

Das Rohrmodul enthält eine schlauchförmige, an der Innenwand eines druckfesten Rohres anliegende Membran. Das Rohr ist entweder selbst porös oder mit gleichmäßig verteilten Bohrungen zur Ableitung des Permeates ausgestattet. Zur Erhöhung der Packungsdichte von $<80 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bis auf $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ wird häufig ein Bündel von Rohrmodulen in einem Mantelrohr untergebracht. Durch die Turbulenzen, die in Rohrmodulen entstehen, wird eine gute Spülwirkung der Membrane im Betrieb erzielt. Deshalb eignet sich das Rohrmodul gut zur Reinigung von verschmutzten, partikelhaltigen Flüssigkeiten. Die in dieser Arbeit verwendete Form hatte einen Innendurchmesser von 14,1 mm.

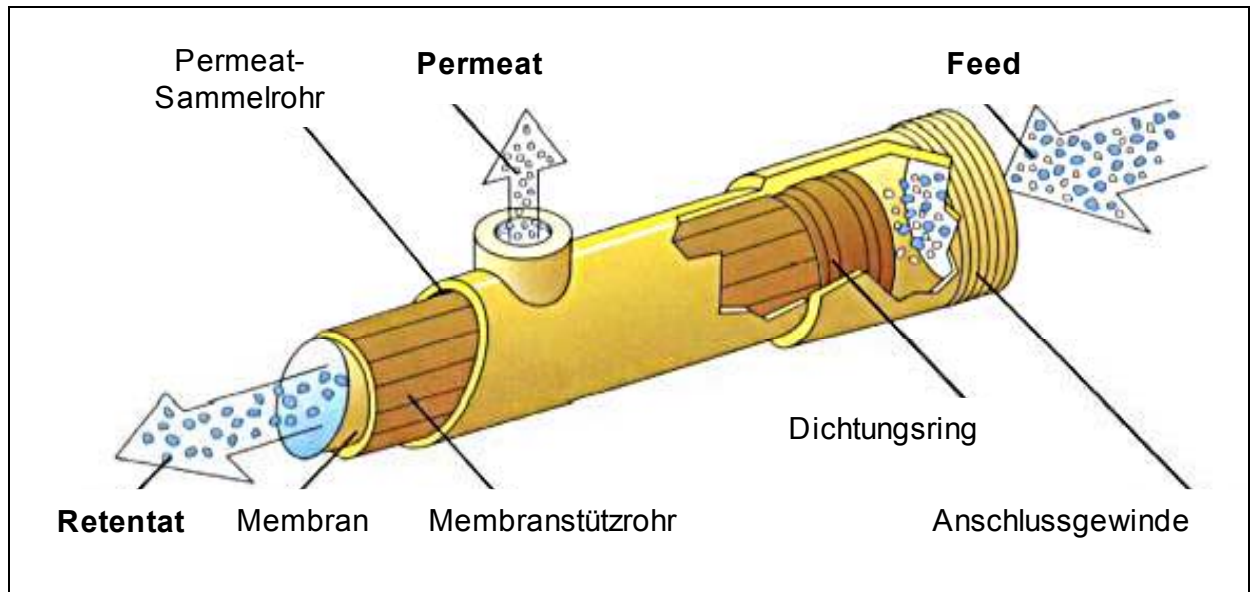


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Rohrmoduls (30)

Das Hohlfasermodule

Hohlfasermodule sind ähnlich wie Rohrmodule aufgebaut. Die Rohre sind durch dünne, gebündelte, spaghettiartige Hohlfasern ersetzt. Der eigentliche Unterschied liegt somit in den wesentlich engeren Strömungskanälen. Dadurch resultiert eine wesentlich höhere Packungsdichte. Hohlfasermodule haben eine Packungsdichte von $<10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und einen Innendurchmesser von $40 - 1400 \mu\text{m}$. Die in dieser Arbeit verwendete Form hatte einen Innendurchmesser von $800 \mu\text{m}$. Ein großer Vorteil der Hohlfasermodule ist, daß diese permeatseitig spülbar sind.

Das Wickelmodule

Beim Wickelmodule werden eine oder mehrere Membrantaschen zusammen mit je einem netzähnlichen Kunststoffgewebe (Retentatspacer) spiralförmig um ein Permeatsammelrohr gewickelt. Dabei bestehen die Membrantaschen aus zwei Membranen, zwischen denen ein feines Kunststoffgewebe (Permeatspacer) liegt. Während die Taschen an drei Seiten geschlossen sind, ist die vierte Seite offen und wird an das perforierte Permeatrohr angeschlossen.

Die zu trennende Flüssigkeit tritt an der Stirnseite als sogenannter Feedstrom ein und strömt axial durch das Rohr. Das Permeat fließt innerhalb der porösen Stützschrift spiralförmig dem Sammelrohr zu, um von dort aus zentral abgeleitet zu werden.

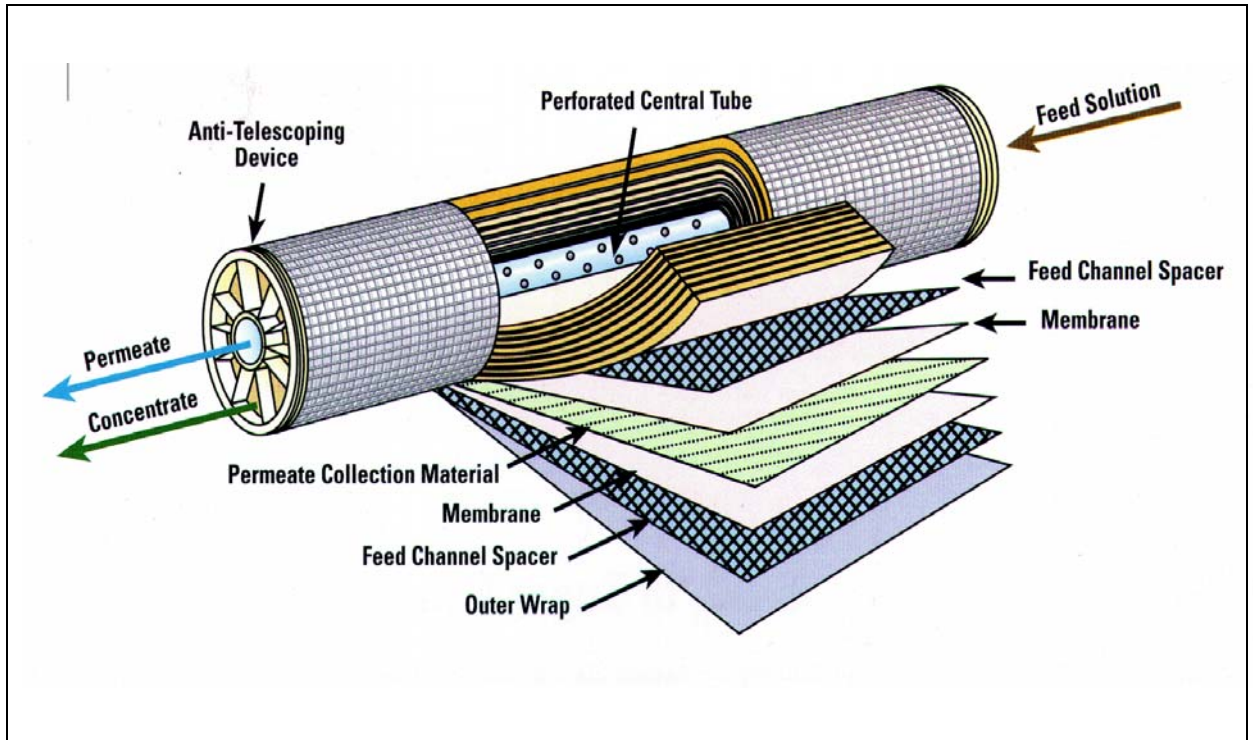


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines Spiral-Wickelmoduls (31)

Die feedseitigen Spacer dienen dabei nicht nur als Abstandhalter für die beiden Membranen, sondern haben außerdem die Aufgabe, besonders bei geringen Überströmungsgeschwindigkeiten durch Verwirbelung des Feedstroms der Konzentrationspolarisation entgegenzuwirken und damit den Stoffaustausch positiv zu beeinflussen.

Die wesentlichen Nachteile des Spiral-Wickelmoduls gegenüber anderen Modulbauarten liegen in der schlechten Reinigungsmöglichkeit, da diese Modulart in der Regel weder rückspülbar noch mechanisch zu reinigen ist und in den zum Teil langen permeatseitigen Strömungswegen.

Vorteile sind die hohe Packungsdichte ($>1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$), eine relativ einfache und kostengünstige Fertigung, der geringe Energieverbrauch durch das sehr günstige Verhältnis von Strömungsquerschnitt zu Membranfläche, eine stabile Bauform, die

eine hohe Festigkeit gegenüber Druck und Druckstößen aufweist, und der einfache Modulwechsel.

Die bei dieser Arbeit verwendeten Module werden im Kapitel 3 „Material und Methoden“ genauer beschrieben.

Anordnung von Modulen

In der Praxis können Module unterschiedlich angeordnet werden. Hier wird grundsätzlich zwischen zwei Arten von Schaltungen unterschieden, der Reihen- und der Parallelschaltung. Bei der wohl bekanntesten Anordnung, der so genannten Tannenbaumstruktur, werden beide Arten von Schaltungen miteinander verknüpft.

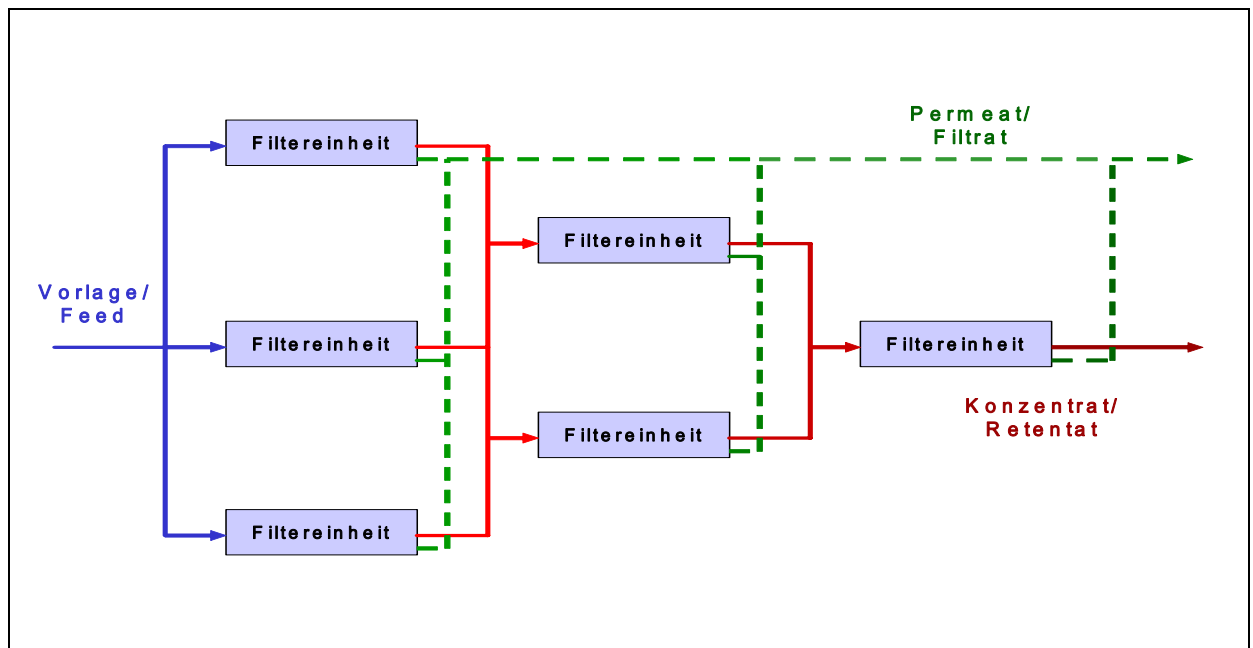


Abbildung 15: Tannenbaumschaltung

Den größten Vorteil dieser Art von Schaltung bietet der sehr geringe Energiebedarf, da lediglich eine Pumpe vor der ersten Filtereinheit benötigt wird.

Eine weitere Möglichkeit der Modulanordnung stellt die Kaskadenschaltung dar, die vom Verfahren her einer Rektifikationsanlage ähnelt.

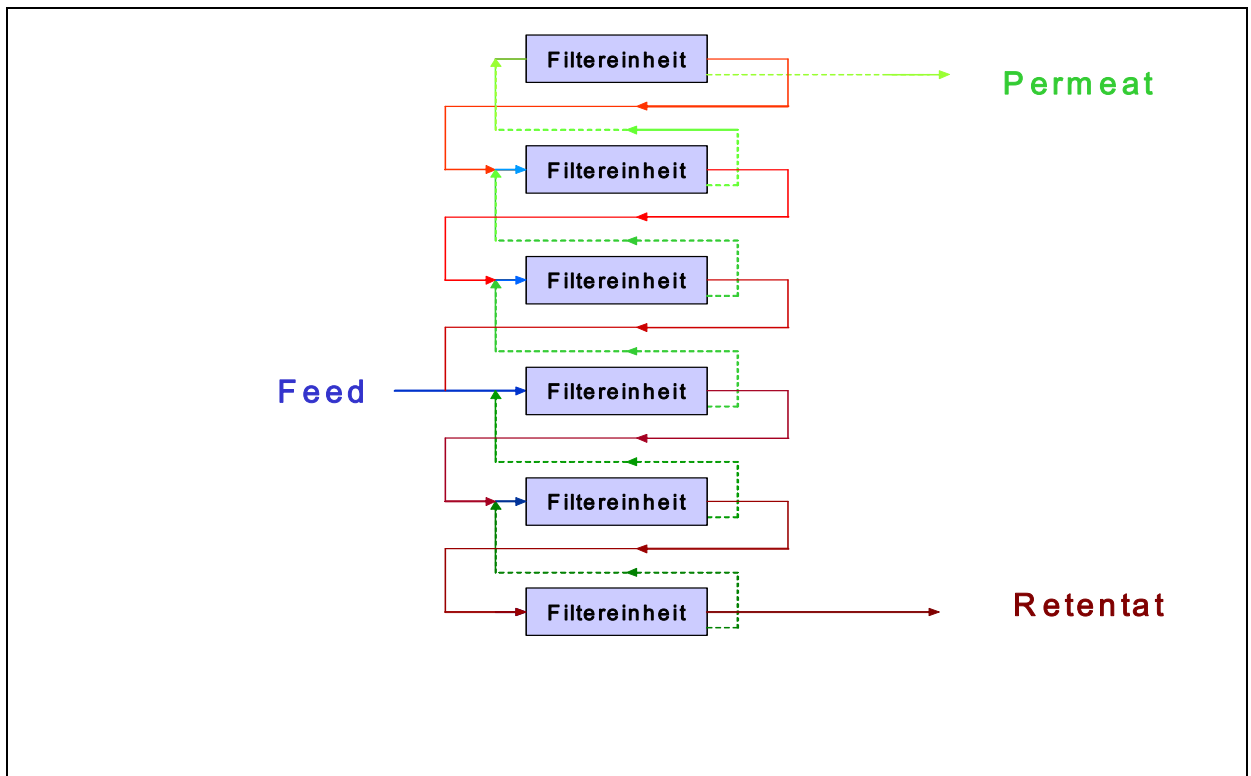


Abbildung 16: Beispiel einer Kaskadenschaltung

Hier wird sowohl eine extreme Anreicherung der zu entfernenden Inhaltsstoffe im Retentat, als auch ein sehr hoher Reinheitsgrad des Permeates erreicht. Die Trenneigenschaft einer solchen Anlage ist dadurch als hervorragend anzusehen. Der Nachteil hier ist der große Energie- sowie Investitionsbedarf, da jede Filtereinheit eine eigene Pumpe benötigt.

Allein durch diese Beispiele der Modulanordnung wird deutlich, wie wichtig diese für den Filtrationsprozeß ist. Durch die vielseitigen Schaltmöglichkeiten kann die Membranfiltration in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt werden; sie bietet somit oft eine interessante Alternative zu herkömmlichen Trennverfahren.

2.2.2.6.2 Mikrofiltration und Ultrafiltration

Mit Hilfe der Ultra- bzw. Mikrofiltration können Partikel von ca. 0,01 bis 10 μm Größe zurückgehalten werden. Die abzutrennenden Stoffe in der Ultra- und Mikrofiltration liegen in ungelöstem Zustand vor. Die transmembrane Druckdifferenz liegt zwischen 0,5 und 10 bar.

Der Trennmechanismus hierbei beruht auf einem Siebeffekt durch die mikroporöse Membranstruktur. Somit erfolgt der Stofftransport bei der Ultra- und Mikrofiltration in erster Linie konvektiv. Da insbesondere bei der Mikrofiltration neben dynamischen auch statische Trennverfahren zum Einsatz kommen, wird hier kurz auf die wesentlichen Unterschiede der beiden Filtrationsverfahren eingegangen.

Beim statischen Betrieb, auch Dead-End-Filtration genannt, wird die Membran orthogonal von der Suspension durchströmt, wobei sich ein zeitlich anwachsender Filterkuchen ausbildet, da sich alle von der Membran zurückgehaltenen Partikel ablagern. Die Deckschicht wächst im allgemeinen proportional zum Filtratvolumen. Die aufgebaute Schicht muß über eine permeatseitige Rückspülung in bestimmten Intervallen entfernt werden. Die Dead-End-Filtration wird hauptsächlich bei Lösungen mit niedrigen Partikelkonzentrationen angewendet. Der Vorteil der Dead-End-Filtration besteht darin, daß kein behandlungsbedürftiges Restvolumen entsteht, und der benötigte Energiebedarf gering ist (32).

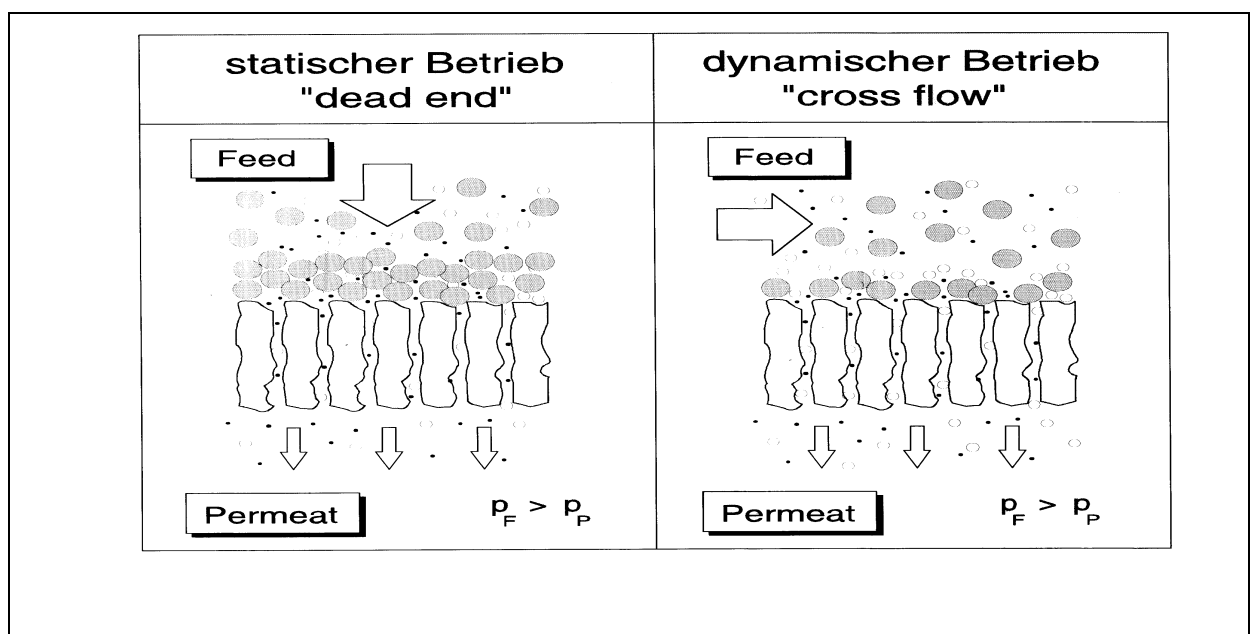


Abbildung 17: Prinzip der Dead-End- und der Cross-Flow-Filtration (29)

Im Gegensatz zum statischen Betrieb werden bei der dynamischen oder auch Cross-Flow-Filtration durch eine membranparallele Überströmung Partikel durch entstehende Scher- und Auftriebskräfte an der Oberfläche der Deckschicht mitgerissen und können so in die Vorlage zurückgeführt werden. Zusätzlich zu diesen hydrodynamischen Effekten können auch diffusive Effekte dazu beitragen, der Deckschichtbildung entgegenzuwirken. Diese sind auf den Konzentrationsgradienten der Inhaltsstoffe zwischen der Deckschicht und der Kernströmung zurückzuführen. Nach *Rautenbach* überwiegen bei der Ultrafiltration die diffusiven Effekte, während bei der Mikrofiltration die hydrodynamischen Effekte überwiegen. Die Deckschicht kann in vielen Fällen durch die Membranüberströmung kontrolliert werden, sie ist also reversibel. Die folgende Abbildung verdeutlicht die Permeatflüsse bei einer reversiblen und irreversiblen Deckschichtbildung.

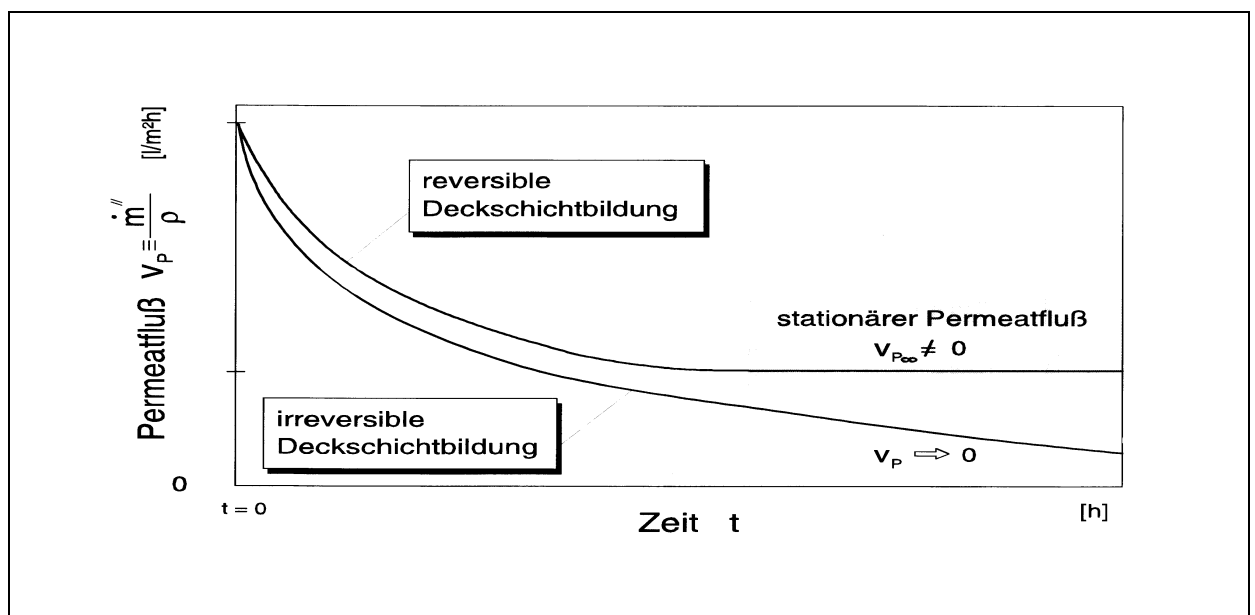


Abbildung 18: Permeatfluß und Deckschichtbildung während der Mikro- und Ultrafiltration (29)

Kommt es hierbei zu einem Zustand, bei dem der Massenstrom der mitgerissenen und abgelagerten Partikel identisch ist, stellt sich ein konstanter Permeatfluß ein. Dieser erhöht sich bei Temperaturerhöhung, höherer Überströmung und Abnahme der Feststoffkonzentration im Feed.

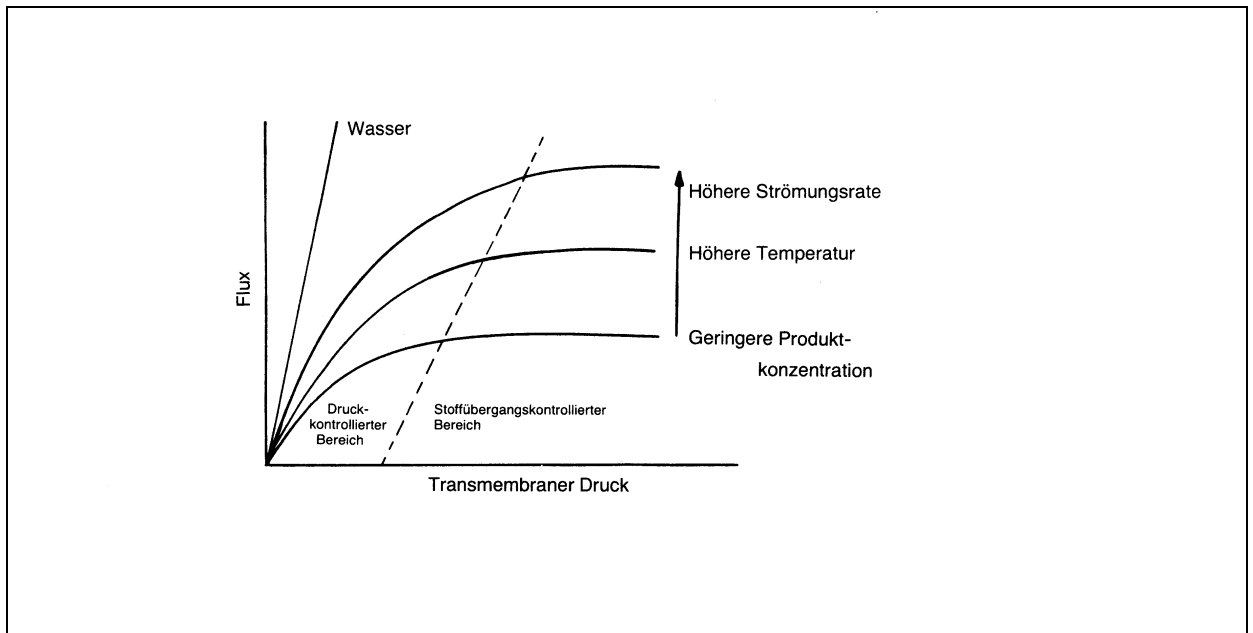


Abbildung 19: Verallgemeinerte Korrelation zwischen Betriebsparameter und Permeatfluß bei der Mikro- und Ultrafiltration (33)

Abbildung 19 ist zu entnehmen, daß ab einem gewissen transmembranen Druck der Permeatfluß nicht mehr durch weitere Drucksteigerung erhöht werden kann. Durch weitere Druckerhöhung wird der Permeatfluß zwar kurzzeitig gesteigert, dieser wird sich aufgrund der wachsenden Deckschicht jedoch wieder auf das Ausgangsniveau begeben.

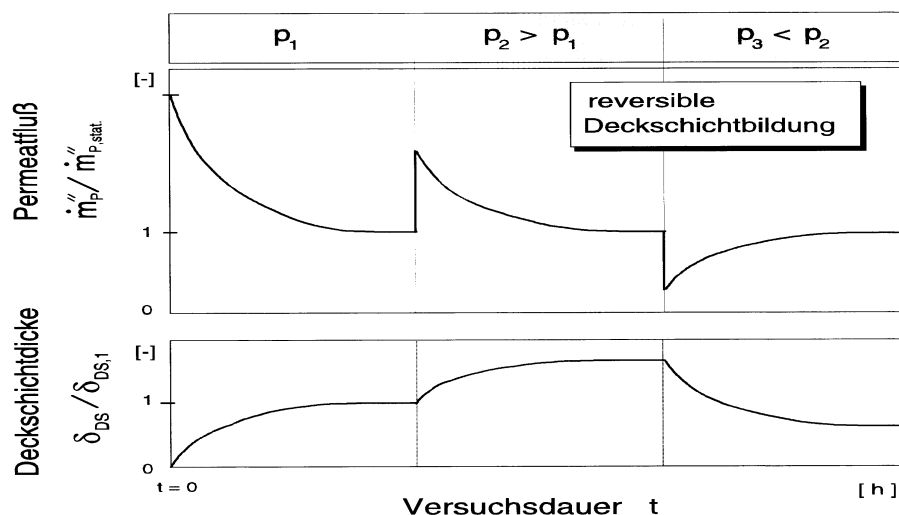


Abbildung 20: Zusammenhang zwischen transmembranem Druck und Deckschichtbildung (29)

Die Modulgeometrie ist im Hinblick auf die Deckschichtbildung ebenfalls ein wichtiger Einflußfaktor, da durch sie und durch die Überströmgeschwindigkeit die resultierende Wandschubspannung an der Deckschicht bestimmt wird. Somit kann einerseits durch eine Erhöhung des Feedstroms und die damit verbundene erhöhte Überströmgeschwindigkeit und andererseits durch die Wahl eines engeren Feedkanals die Wandschubspannung erhöht, und somit die Deckschicht verringert werden. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß zu enge Feedkanäle zur Verstopfung des Moduls führen können.

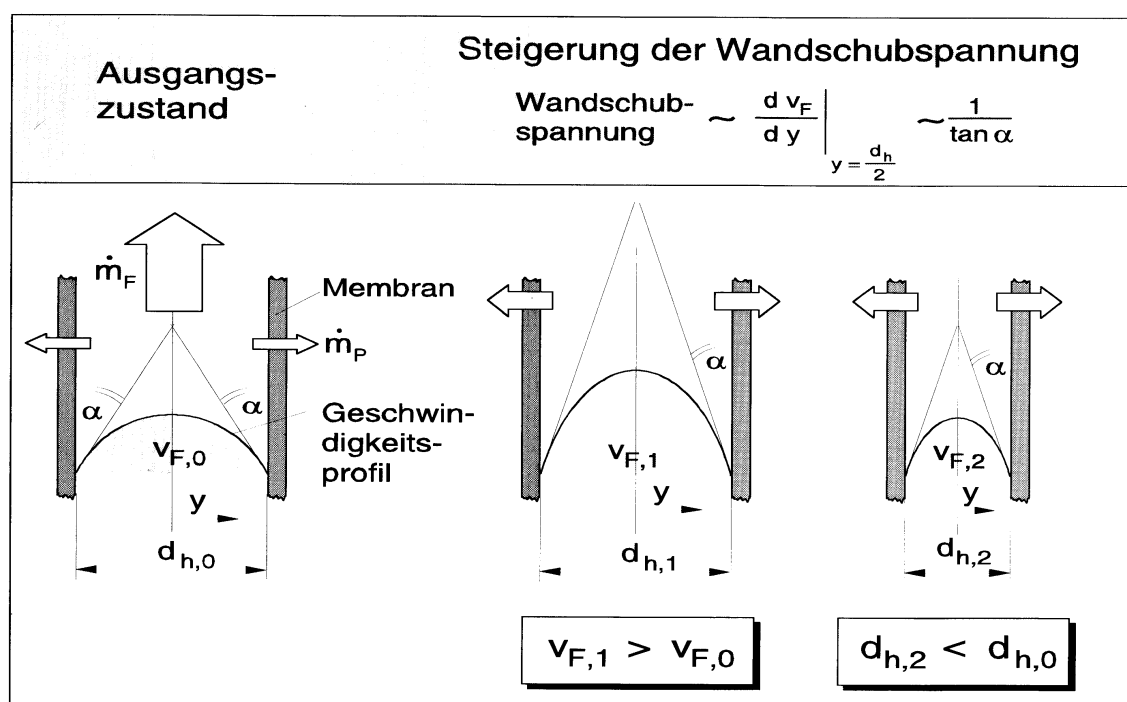


Abbildung 21: Beispiel für die Bedeutung der Modulgeometrie anhand der Steigerung der Wandschubspannung (29)

Während die Porenweite maßgeblich an der Deckschichtbildung beteiligt ist, werden durch die Deckschicht zusätzlich Inhaltsstoffe zurückgehalten. Somit hängt die Permeatqualität stark von der Ausbildung der Deckschicht ab.

Fouling

„Ein erheblicher Grenzfaktor bei der Anwendung der Membranprozesse, speziell bei Multikomponenten-Strömen, ist, was vereinfacht als das Fouling der Membran bezeichnet wird. Fouling manifestiert sich als Abnahme des Flux mit der Betriebszeit, und genau genommen tritt diese Fluxreduzierung auf, wenn alle Betriebsparameter wie Druck, Strömungsrate, Temperatur und Konzentration des Produktstroms konstant gehalten werden“ (33).

Fouling stellt somit einen limitierenden Faktor bei Membranprozessen dar. Ist die Foulingneigung des Produktstroms an der verwendeten Membran zu hoch, wird der gesamte Membranprozeß unwirtschaftlich. Mit Hilfe der dargestellten Modelle läßt sich der zu erwartende weitere Verlauf des Permeatfluß mathematisch beschreiben.

Nr.	Modell	Literatur
1	$J_t = J_1 t^{-b}$	Sheppard und Thomas, 1970 Kuo und Cheryan, 1983
2	$J_t = J_0 e^{-bt}$	Sheppard und Thomas, 1970
3	$J = J_0 V^{-b}$	Merin und Cheryan, 1980
4	$J = e^a V^{-b}$	Matthews, et al., 1978
5	$J_t = A + B e^{-bt}$	Mehta, 1971
6	$(J_0 - J_t) = (J_0 - J_f) (1 - e^{-kt})$	Probstein, et al., 1981
7	$\frac{J_0}{J_e} = 1 + \frac{\alpha a}{AU} 1 - \exp \left[\frac{J_0 J_e - 1 - J_0 AU t}{(1 + \alpha a / AU)} \right]$	Gutman, 1977

J_t ist der Flux zu jeder beliebigen Zeit, V ist das Permeatvolumen, die Indexe 0 und 1 bezeichnen den Flux am Nullzeitpunkt oder nach 1 Minute

Abbildung 22: Mathematische Modelle des Fouling (33)

Ist der Permeatfluß nach einiger Zeit unter einen festgelegten Volumenstrom gesunken, muß dem Fouling mit der Reinigung der Membranoberfläche entgegengewirkt werden. Im Idealfall läßt sich der Ausgangsfluß durch eine Reinigung wiederherstellen. Kann der Ausgangsfluß nicht wiederhergestellt werden, muß entweder die Art oder die Intensität der Reinigung geändert werden. Möglicherweise müssen zudem andere Membranen aus unterschiedlichen Materialien oder mit anderen Trenngrenzen eingesetzt werden.

Membranarten in der Mikrofiltration

Wichtig bei der Wahl der Membran sind die vorliegenden Filtrationsbedingungen bzw. die chemische Zusammensetzung des Unfiltrats. Membranwerkstoffe können empfindlich gegenüber zu hohen Temperaturen, extremen pH-Werten, starken mikrobiologischen Belastungen und oxidativen Substanzen sein.

Die Membranen bestehen entweder aus organischen Polymerwerkstoffen oder seit einigen Jahren auch aus anorganischen Sinterwerkstoffen. Letztere bieten eine hohe thermische und chemische Resistenz sowie sehr gute mechanische Eigenschaften (34,35).

Zu den verwendeten organischen Werkstoffen zählen unter anderem:

- Polypropylen (PP)
- Polytetrafluorethylen (PTFE)
- Celluloseester
- Polyamid
- Polysulfon
- Polyvinylidenfluorid (PVDF)
- Polycarbonate

Zu den moderneren anorganischen Sinterwerkstoffen gehören:

- keramische Werkstoffe wie Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid
- Glas
- Edelstahl
- faserverstärkter Kunststoff

Modularten in der Mikro- und Ultrafiltration

Bei der Mikrofiltration kommen Rohr-, Kapillar-, Hohlfaser-, Platten- und Kissenmodule zum Einsatz. Diese unterscheiden sich unter anderem in den Reinigungsmöglichkeiten. Zum Teil ist es möglich, die Membranen permeatseitig rückzuspülen, um somit die Deckschicht abzubauen. Die intervallweise Permeatrückspülung, bei der sich im Mittel hohe Permeatflüsse erreichen lassen, kann durch eine kurzzeitige permeatseitige Druckerhöhung herbeigeführt werden. Voraussetzung hierfür sind permeatseitig druckstabile Membranen, wie z.B. jene aus keramischen Werkstoffen.

Der Stofftransport in der Ultra- und Mikrofiltrationsmembran

Die Grundlage für den Stofftransport bei der Ultra- und Mikrofiltration bildet das Porenmodell.

Die Porosität ε wird über den Quotient aus Porenvolumen V_{Por} und Gesamtvolumen V_{ges} eines Körpers definiert.

$$\varepsilon = \frac{V_{Por}}{V_{ges}} \dots\dots\dots (Gl. 10)$$

Zusätzlich wird die Membranstruktur über die volumenspezifische Oberfläche $S_{(V)}$ charakterisiert.

$$S_{(V)} = \frac{A_{Por}}{V_S} \dots\dots\dots (Gl. 11)$$

Zur Beschreibung der Kapillarströme wird das *Hagen-Poiseuille-Gesetz* angewandt:

$$V_{KAP} = \frac{d_h^2}{32\eta} * \frac{\Delta p}{L} \dots\dots\dots (Gl. 12)$$

Mit

$$L = \mu H \dots\dots\dots (Gl. 13)$$

als Kapillarlänge L und dem hydraulischen Kapillardurchmesser d_h

$$d_h = \frac{4\varepsilon}{(1-\varepsilon)S_{(V)}} \dots\dots\dots (Gl. 14)$$

sowie

$$V_{KAP} = \frac{V_P}{\varepsilon} = \frac{\dot{m}_P''}{\rho_P \varepsilon} \dots\dots\dots (Gl. 15)$$

als Zusammenhang zwischen mittlerer Geschwindigkeit in den Kapillaren und Permeatfluß ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem Permeatfluß und der Druckdifferenz, der Triebkraft.

$$v_P = \frac{\dot{m}_P''}{\rho_P} = A \Delta p \dots\dots\dots (Gl. 16)$$

Die Membrankonstante A

$$A = \frac{\varepsilon^3}{\eta(1-\varepsilon)^2 S_{(V)}^2 2\mu H} \text{ (Carman-Kozeny)} \dots\dots\dots (Gl. 17)$$

läßt sich einfach experimentell mittels eines Reinwasserversuches ermitteln.

Bei praktischen Filtrationsvorgängen mit ungelösten Partikeln treten Phänomene wie z.B. eine Deckschichtbildung während des Filtrationsprozesses auf, die, wie schon erwähnt, ab einem bestimmten transmembranen Druck den Permeatfluß limitieren. Hierzu reicht das Porenmodell zur korrekten Beschreibung der Vorgänge an der Membran nicht mehr aus. Es werden hydrodynamische Modelle, wie z.B. das Ablagerungsmodell nach *Rautenbach*, oder das Deckschichtmodell nach *Ripperger* benötigt, auf die hier nicht mehr genauer eingegangen werden soll (36). Abbildung 23 verdeutlicht, daß die Deckschicht und nicht die Porengröße maßgeblich am Permeatfluß beteiligt ist.

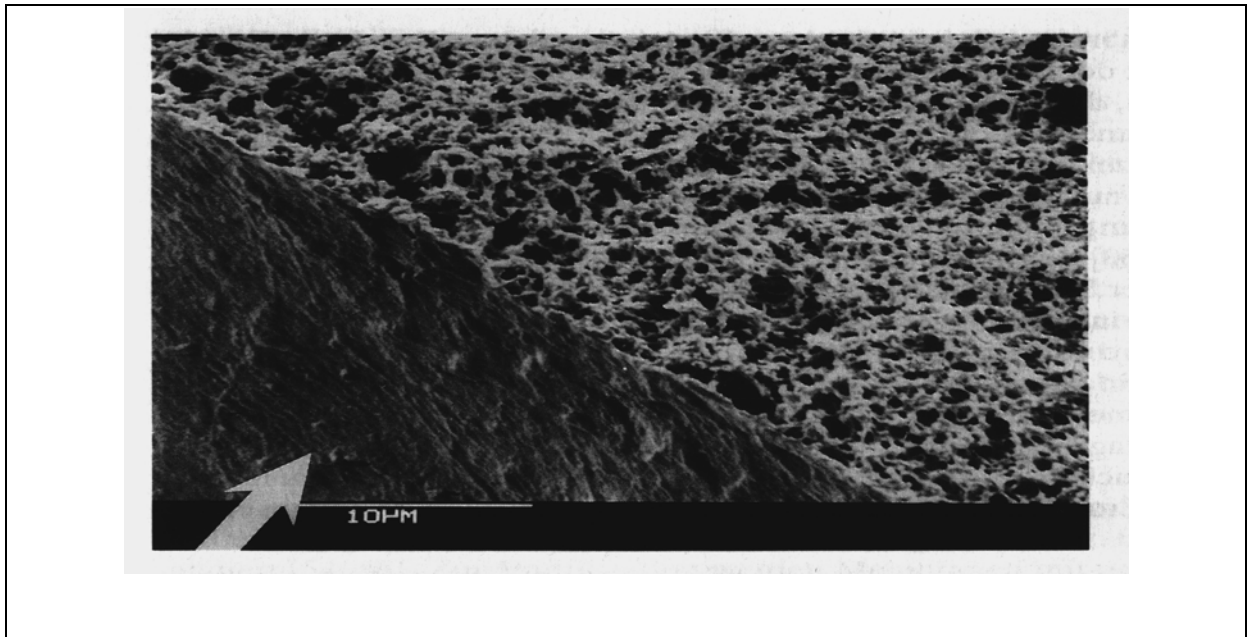


Abbildung 23: Deckschicht auf Mikrofiltrationsmembran (36)

Dennoch läßt sich anhand der *Carman-Kozeny-Konstante* eine Aussage über die Leistungsfähigkeit einer Membran treffen. Der zu erwartende Permeatfluß liegt zwar meist weit unter dem ermittelten Wasserwert, aber insbesondere zur Validierung einer erfolgten Reinigung ist die Konstante von großer Bedeutung. Ist der Wert dem vor der Verwendung der Membran identisch, ist davon auszugehen, daß die zuvor gebildete Deckschicht während der Reinigung vollständig entfernt wurde und somit die Membran bei der durchgeführten Reinigung sauber wurde.

Ausbeute des Filtrationsvorganges

Bei der Membranfiltration wirken sich somit die Parameter Temperatur, durch den Einfluß auf die Viskosität, die Konzentration des abzutrennenden Stoffes, die gewählte Überströmung, durch den Einfluß auf die Deckschichtbildung und der transmembrane Druck als Triebkraft direkt auf die Filtrationsleistung aus. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Ausbeute (A). Sie berechnet sich aus dem Permeatvolumenstrom (\dot{V}_P) und dem Retentatvolumenstrom (\dot{V}_R).

$$A = \left(\frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_P + \dot{V}_R} \right) \cdot 100 \text{ [%]} \dots\dots\dots \text{(Gl. 18)}$$

Die Ausbeute gibt somit an, wieviel Prozent des Ausgangsvolumens in Permeat überführt wird. Je höher die Ausbeute eines Filtrationsprozesses gewählt wird, um so höher wird die Feedkonzentration. Somit wirkt sich die Ausbeute ebenfalls direkt auf die Filtrationsleistung aus.

Rückhalt von Inhaltsstoffen

Der Rückhalt ist ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Trennleistung einer Membran. Dabei kann entweder der Rückhalt von Summenparametern wie dem CSB oder der Rückhalt einzelner Inhaltsstoffe wie einzelner Anionen oder Kationen bestimmt werden. Der Rückhalt in Prozent berechnet sich aus der Konzentration im Permeat (c_P) und der Konzentration im Feed (c_F) folgendermaßen:

$$R = \left(1 - \frac{c_P}{c_F} \right) \cdot 100 \text{ [%]} \dots\dots\dots \text{(Gl. 19)}$$

Dabei ist zu beachten, daß je nach Wahl der Ausbeute die Feedkonzentration in der Regel wesentlich höher ist als die Konzentration der Vorlage. Der Rückhalt gibt somit an, um wieviel Prozent Inhaltsstoffe durch den Filtrationsprozeß zurückgehalten wurden.

Energieverbrauch bei der Ultrafiltration

Einen wichtigen Faktor zur Ermittlung der Kosten einer Ultrafiltrationsanwendung stellt der Energieverbrauch dar. Abbildung 24 stellt einen typischen Ultrafiltrationsprozeß dar.

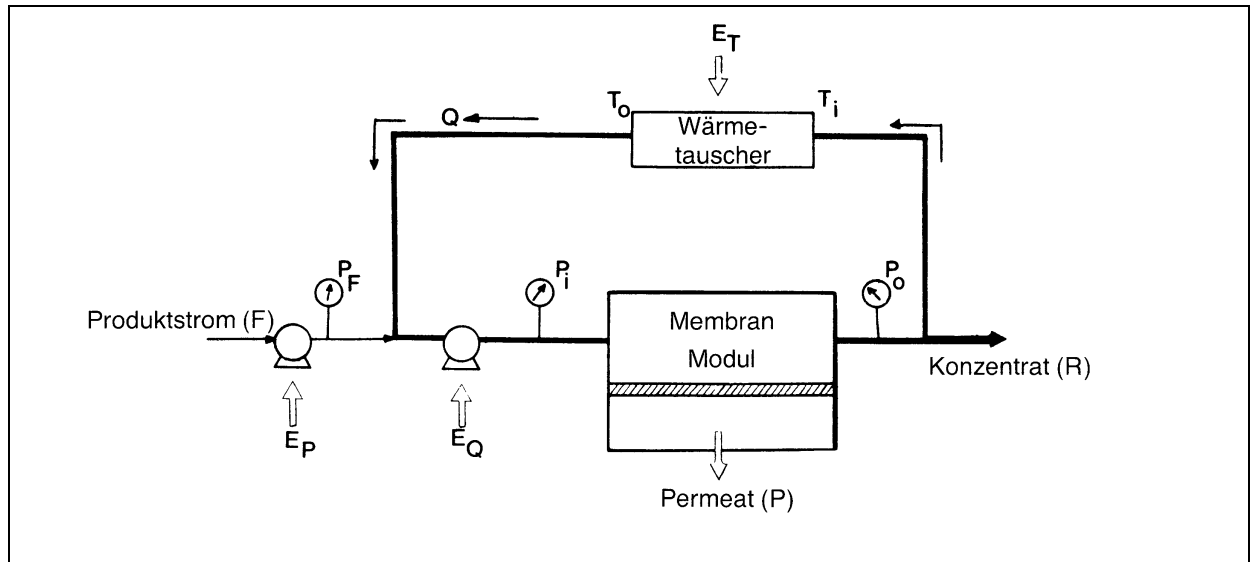


Abbildung 24: „Feed and Bleed-Ultrafiltrationsverfahren“ (33)

Zur Aufrechterhaltung des Filtrationsprozesses werden demnach drei verschiedene Energien benötigt, die Gesamtenergie beträgt $E = E_T + E_P + E_Q$:

- 1) E_T – Thermische Energie zur Kühlung oder Aufheizung des Mediums
- 2) E_P – Druckenergie für gewünschten transmembranen Druck
- 3) E_Q – Rezirkulationsenergie zur Förderung des Feedvolumenstroms

Nach *Cheryan* lassen sich die Energien folgendermaßen berechnen:

$$E_P = p_F \cdot F = p_F \cdot (P + R) \dots\dots\dots (Gl. 20)$$

$$E_Q = \Delta p \cdot Q \dots\dots\dots (Gl. 21)$$

Da $Q \gg F$, kann zur Berechnung der benötigten Energie, E_P gegenüber E_Q vernachlässigt werden. Daraus läßt sich nach *Cheryan* E_Q , mit J als Permeatfluß und A als Membranfläche, folgendermaßen näherungsweise berechnen (33):

$$E_Q (kJ / m^3) = 5909,4 \cdot \frac{\Delta p \cdot Q}{J \cdot A} \dots\dots\dots (Gl. 22)$$

2.2.2.6.3 Nanofiltration und Umkehrosmose

Die Nanofiltration und die Umkehrosmose unterscheiden sich durch den unterschiedlichen Rückhalt von Ionen. Mit der Umkehrosmose können sowohl einwertige als auch zweiwertige Ionen mit über 90% zurückgehalten werden. Die Nanofiltration ist ionenselektiv. Bei ihr kann man eine fraktionierte Ionentrennung beobachten. Während einwertige Ionen wie Chlorid durch die Membran teilweise permeieren, können zweiwertige Ionen wie z.B. Mg^{2+} oder Sulfat in hohem Maße zurückgehalten werden. Dieses Merkmal basiert auf Ladungsgruppen auf bzw. in der Membran, die über elektrostatische Wechselwirkungen mehrwertige Ionen an der Permeation hindern.

Membranarten in der Nanofiltration und Umkehrosmose

Es werden hauptsächlich Kompositmembranen eingesetzt, bei denen aktive Membranschicht und Stützstruktur aus unterschiedlichem Material bestehen. Die aktive Schicht besteht aus einer dichten Polymerschicht von ca. 0,2-0,3 μm Dicke, in der die eigentliche Trennung erfolgt. Zur Abfangung der Druckkräfte ist diese Schicht mit einer porösen Stützschrift unterlegt, die wiederum auf Vliesstoff aufgebracht ist. Stützschrift und Vlies stellen prinzipiell eine Ultrafiltrationsschrift dar, auf welche die eigentliche Trennschrift nachträglich aufgebracht wird.

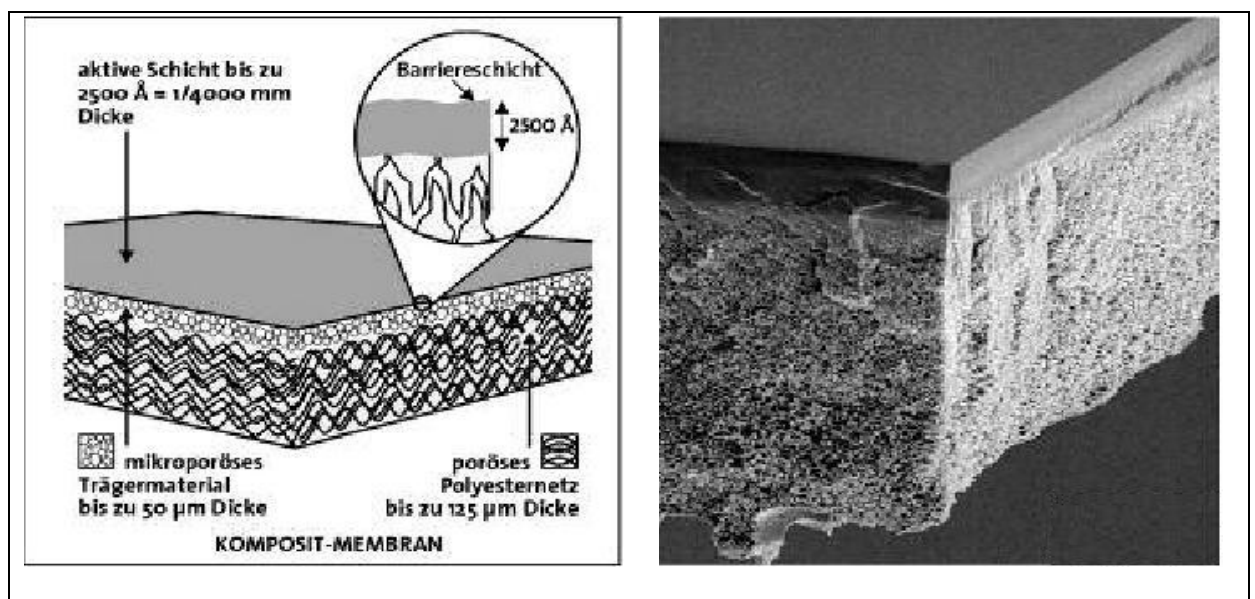


Abbildung 25: Schematischer Aufbau und Schnitt durch eine Kompositmembran (37)

Der Stofftransport in der Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen mittels des Lösungs-Diffusionsmodells

Das Lösungs-Diffusionsmodell eignet sich zur Beschreibung des Stofftransports in Umkehrosmose- und Nanofiltrationsmembranen. Es ist jedoch zu beachten, daß dieses Modell speziell im Falle von Nanofiltrationsmembranen nur bei wäßrigen Lösungen mit elektrisch neutralen, organischen Komponenten angewendet werden darf. Bei ionogenen Lösungen mit mehreren gelösten Salzen (z.B. Regenerationswasser aus Ionentauscher) ist die Beschreibung des Stofftransportes mathematisch zu aufwendig. Aufgrund der verschieden geladenen Teilchen treten elektrostatische Wechselwirkungen im Inneren der Membran auf. Diese Effekte werden vom Lösungs-Diffusionsmodell nicht berücksichtigt, welches daher nicht zur Beschreibung des Stofftransportes herangezogen werden kann. Eine Möglichkeit hierfür bietet die *Nernst-Planck-Gleichung* (Modell der mikroporösen Membran) (38). Die Beschreibung des NF-Stofftransportes mit diesem Modell setzt aber u. a. eine quantitative Kenntnis der Festionenkonzentration in der Membran voraus, die in der Regel nicht bekannt und auch nicht meßbar ist. Selbst wenn sie bekannt wäre, enthielt das Modell bereits für binäre Systeme noch 6 freie Parameter, deren Anpassung aus Experimenten nicht sinnvoll wäre (39). Dies hat zur Folge, daß man in diesem Fall bei der Beschreibung des Stofftransportes auf ein rein empirisches Vorgehen mit Filtrationsversuchen von realen Gemischen zurückgreifen muß.

Zur Beschreibung des Stofftransports wäßrig/organischer Systeme in RO-Membranen ist das erweiterte Lösungs-Diffusionsmodell jedoch gut geeignet. Es wird davon ausgegangen, daß der Transport durch die Membran in drei Schritten vorstatten geht (vgl. Abbildung 26).

Diese sind:

- 1) Absorption des permeierenden Stoffes in der Membran
- 2) Das Diffundieren des in der Membran gelösten Stoffes durch die Membran (dies legt zugrunde, daß der Stofftransport in der Membran rein diffusiv erfolgt)
- 3) Desorption aus der Membran in das permeatseitige Lösungsmittel

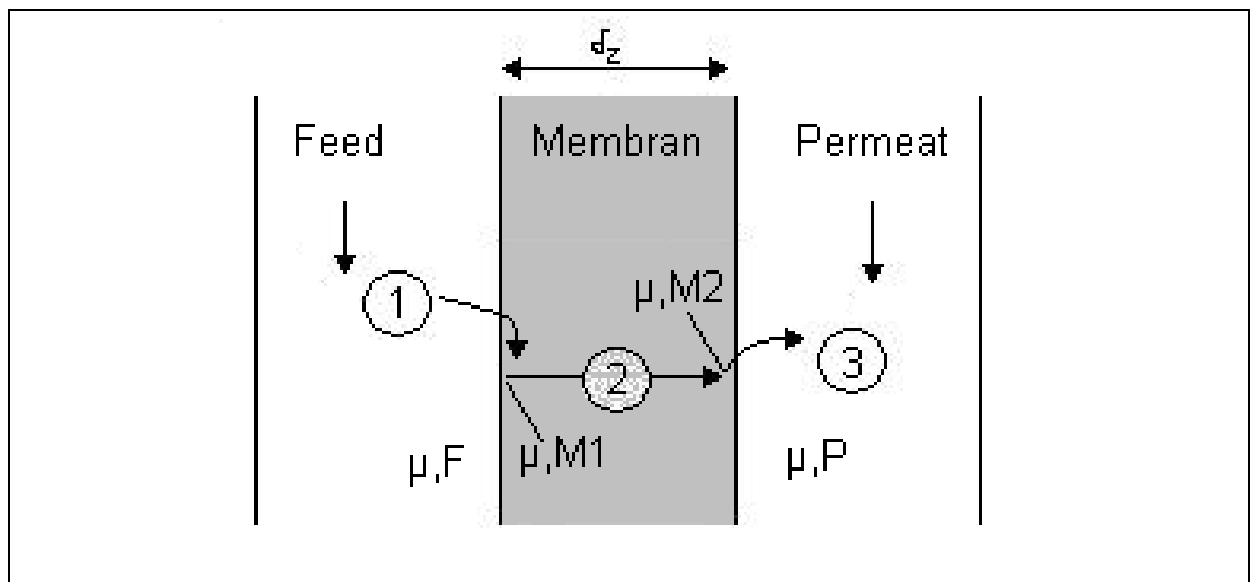


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Stofftransports in Lösungs-Diffusions-Membranen

Zusätzlich basiert das Lösungs-Diffusions-Modell auf folgenden Vorstellungen:

1. Feldgrößen wie Konzentration, Fluß oder Temperatur in der Membran können durch stetige und differenzierbare Funktionen erfaßt werden.
2. An den Phasengrenzen zwischen Membran und angrenzender Lösung herrscht chemisches Gleichgewicht. Es gilt also:

$$\mu_{i,F} = \mu_{i,M1} > \mu_{i,M2} = \mu_{i,P} \dots\dots\dots (Gl. 23)$$

Nach *Teorell* läßt sich der Fluß bzw. der flächenspezifische Stoffmengenstrom einer Komponente i durch eine Membran beschreiben durch:

$$\text{Fluß} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] = \text{Konzentration} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right] * \text{Beweglichkeit} \left[\frac{\text{mol} \cdot \text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{kJ}} \right] * \text{Triebkraft} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{m}} \right] \dots\dots (\text{Gl. 24})$$

Danach findet kein Fluß mehr statt, sobald die Triebkraft gleich Null ist. Ist die Triebkraft von rein diffusiver Natur, so ist alleine das elektro-chemische Potential für den Stofftransport verantwortlich. Da in diesem Falle von ungeladenen Inhaltsstoffen auszugehen ist, reduziert sich das elektrochemische Potential μ_i :

$$\eta_i = \mu_i + z_j \cdot F \cdot \varphi \dots\dots\dots (\text{Gl. 25})$$

auf das chemische Potential μ_i .

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik findet ein Stofftransport zwischen zwei benachbarten Systemen immer dann statt, wenn die Differenz des chemischen Potentials der beiden Systeme positiv ist. Somit kann ein Filtrationsvorgang nach dem Lösungs-Diffusionsmodell nur dann erfolgen wenn:

$$\mu_{i,Feed} > \mu_{i,Permeat} \text{ ist.} \dots\dots\dots (\text{Gl. 26})$$

Die Definition für das chemische Potential von Komponenten in Flüssigkeiten lautet:

$$\mu_j = \mu_{j,0}(T, p_0, c_{j0}) + RT \cdot \ln a_j(T, p_0, c_j) + \tilde{V}_j(p - p_0) \dots\dots (\text{Gl. 27})$$

Somit ist

$$\mu_{i,Feed} - \mu_{i,Permeat} = \Delta\mu_i = RT \cdot \ln \frac{a_{i,Feed}}{a_{i,Permeat}} + \tilde{V}_i(p_{Feed} - p_{Permeat}) \dots (\text{Gl. 28})$$

Analog erhält man mit der allgemeinen Definition für den osmotischen Druck:

$$\pi_j(T, p, c_j) = -\frac{RT}{\tilde{V}_j} \cdot \ln a_j(T, p, c_j) \dots\dots\dots (Gl. 29)$$

$$\pi_{i,Feed} - \pi_{i,Permeat} = \Delta\pi_i = \frac{RT}{\tilde{V}_i} \cdot \ln \frac{a_{i,Permeat}}{a_{i,Feed}} \dots\dots\dots (Gl. 30)$$

Aus Gleichung 28 und Gleichung 30 ergibt sich die Triebkraft für die Komponente i:

$$\frac{\Delta\mu_i}{\delta_m} = \frac{\tilde{V}_i}{\delta_m} \cdot (\Delta p - \Delta\pi_i) \dots\dots\dots (Gl. 31)$$

Die Triebkraft ist somit der Differenz aus dem hydrostatischen, transmembranen Druckunterschied und der osmotischen Druckdifferenz zwischen Feed und Permeat proportional.

Die allgemeine Fluß-Gleichung nach Teorell

$$Flu\beta \left[\frac{kmol}{m^2 s} \right] = Konzentration \left[\frac{kmol}{m^3} \right] * Beweglichkeit \left[\frac{mol \cdot m^2}{s \cdot kJ} \right] * Triebkraft \left[\frac{kJ}{mol \cdot m} \right] \dots\dots\dots (Gl. 32)$$

läßt sich nach dem *Fick'schen* Gesetz auch folgendermaßen formulieren:

$$\dot{n}_j'' = -c_j \cdot b \cdot \frac{d\mu_j^M}{dx} \dots\dots\dots (Gl. 33)$$

Die *Nernst-Einstein-Gleichung* liefert eine Beziehung zwischen der Beweglichkeit und dem thermodynamischen Diffusionskoeffizienten.

$$b = \frac{D_j^M}{RT} \dots\dots\dots (Gl. 34)$$

Nimmt man eine konstante Wasserkonzentration über der aktiven Schicht an, läßt sich Gleichung 33 integrieren. Dies ergibt für den Wasserfluß folgende Beziehung:

$$\dot{n}_w'' = -c_w^M \cdot \frac{D_w^M}{RT} \cdot \frac{\Delta\mu_w}{\delta} \dots\dots\dots (Gl. 35)$$

Mit Gleichung 31 und der Beziehung $\dot{m}_w'' = \dot{n}_w'' \cdot M_w$ erhält man für den flächenspezifischen Massenstrom des Wasserflusses:

$$\dot{m}_w'' = c_w^M \cdot M_w \frac{D_w^M}{RT} \cdot \frac{\tilde{V}_w}{\delta_m} \cdot (\Delta p - \Delta\pi_w) \dots\dots\dots (Gl. 36)$$

Mit

$$A^* = c_w^M \cdot M_w \frac{D_w^M}{RT} \cdot \frac{\tilde{V}_w}{\delta_m} \dots\dots\dots (Gl. 37)$$

ergibt sich

$$\dot{m}_w'' = A^* \cdot (\Delta p - \Delta\pi_w) \dots\dots\dots (Gl. 38)$$

Somit ist der Wasserfluß durch die Membran zur Druckdifferenz $(\Delta p - \Delta\pi_w)$ proportional.

Der Proportionalitätsfaktor A^* wird auch als Membrankonstante bezeichnet, da sie bei vernachlässigbarer Membrankompaktierung und geringen Salzkonzentrationen (Wasserwert) druck- und konzentrationsunabhängig ist.

Analog zum Wasserfluß ergibt sich für die permeierende Komponente j:

$$\dot{m}_j'' = c_j^M \cdot M_j \frac{D_j^M}{RT} \cdot \frac{\tilde{V}_j}{\delta_m} \cdot (\Delta p - \Delta \pi_j) \dots\dots\dots (Gl. 39)$$

Es ist zu beachten, daß die Proportionalitätskonstante temperaturabhängig ist. Dadurch sollte die Bestimmung der Konstante mittels Wasserversuch immer bei gleicher Temperatur erfolgen. Bei Annahme einer konstanten Gesamtkonzentration in der Membran

$$c_j^M + c_w^M = c_{ges}^M = const \dots\dots\dots (Gl. 40)$$

und der Beschreibung des Sorptionsverhalten der permeierenden Komponente in der Membran mittels den Langmuir-Isothermen, erhält man: (40,41)

$$c_j^M = c_{ges}^M \frac{k \cdot c_{j,F}}{1 + k \cdot c_{j,F}} \dots\dots\dots (Gl. 41)$$

mit $c_{j,F} = W_{i,F}$

und dem Arrheniusansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit:

$$A^*(T) = A_0^* \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \exp\left\{-Q_w \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \dots\dots\dots (Gl. 42)$$

das erweiterte Lösungsdiffusionsmodell:

$$\dot{m}_w'' = A_0^* \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{k \cdot W_{i,F}}{1 + k \cdot W_{i,F}}\right)}_{\text{Sorptionstherm}} \cdot \underbrace{(\Delta p - b_w \cdot \Delta W_i)}_{\text{Drucktherm}} \cdot \underbrace{\frac{T_0}{T} \cdot \exp\left\{-Q_w \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\}}_{\text{Temperaturtherm}} \dots\dots\dots (Gl. 43)$$

↑
Membran-
konstante

Es enthält im isothermen Fall fünf Parameter: A^* , B^* , k , b_w , b_j . Der Parameter A^* kann direkt aus dem Reinwasserversuch bestimmt werden ($W_{i,F=0}$), die Proportionalitätskonstante b_w kann aus der Messung der Gefrierpunktsabsenkung der Lösung gegenüber reinem Wasser bestimmt werden. Damit bleiben im isothermen Fall drei Parameter, die über eine Annäherung an Meßdaten ermittelt werden können.

2.2.2.6.4 Membranverfahren in der Abwasseraufbereitung

Die Einsatzgebiete der Membrantechnik sind heute ungeheuer vielfältig. Neuentwicklungen bei Membranen, Modulen und der Prozeßführung eröffneten den Membranverfahren Anwendungen, die vor wenigen Jahren noch als undenkbar galten. Im folgenden ist eine Auswahl verschiedener Einsatzmöglichkeiten der Membrantechnologie aufgeführt (42,43,44,45):

Getränkeindustrie:

- Aufbereitung von Kühlwässern
- Klärungs- und Konzentrierungsverfahren in der Getränkeindustrie, Klarfiltration von Fruchtsaft
- Molkeentsalzung
- Substitution von Anschwemmfiltern
- CIP-Laugenentsalzung
- Kreislaufführung von Teilströmen der Flaschenwaschmaschine
- Recycling von Brüdenkondensaten
- Aufbereitung von Filterrückspülwässern
- Nitrat- und Härteentfernung
- Tensidrückgewinnung

Lebensmittelindustrie:

- Fa. *Puron* plant: Membranbelebungsanlage eines Mälzereiunternehmens in Belgien: Gesamtmembranfläche 8000m^2 , größte Membrankläranlage in Belgien, nach Fertigstellung tägliche Aufbereitung von täglich rund 2 Mio. Litern Fabrikabwasser, Inbetriebnahme für September 2004 geplant (46)
- Zuckerabwasseraufbereitung
- Abwasseraufbereitung aus Ketchup- und Senfproduktion
- Wasser aus Waffelproduktion
- Abwasser aus der Schokoladenindustrie

Im weiteren finden die Membranverfahren u. a. in der Arzneimittelindustrie, Halbleiterindustrie, Automobilindustrie und Chemieindustrie in verschiedenartigsten Prozessen Anwendung.

2.2.2.7 Gasaustausch

Mit dem Begriff „Gasaustausch“ wird die Absorption oder Begasung von gasförmigen Stoffen in Wasser und die Desorption oder das Strippen von Gasen aus der Lösung in die Gasphase verstanden. Die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit ist abhängig von der *Henry-Konstante* und dem Partialdruck des zu lösenden Gases in der Umgebung. Die Beziehung ist durch das Gesetz von *Henry-Dalton* gegeben und stellt einen Gleichgewichtszustand dar:

$$c_i = K_{H,i} \cdot p_i \text{ oder } C_w = \alpha \cdot C_g \text{ (Gl. 44)}$$

Danach ist die Sättigungskonzentration C_w des gelösten Gases in Wasser bei Atmosphärendruck gleich der Konzentration des gleichen Gases in der umgebenden Gasphase multipliziert mit dem Absorptionkoeffizient α . Demnach steigt die Löslichkeit eines Gases in Wasser mit zunehmendem Absorptionskoeffizienten, der sowohl temperatur- als auch gasdruckabhängig ist:

Tabelle 7: Sättigungskonzentration und Absorptionskoeffizienten ausgewählter Stoffe in Wasser (18)

Gas	Sättigungskonzentration [g/m ³]	Absorptionskoeffizient α bei 20° C
Sauerstoff	44	0,031
Stickstoff	19	0,015
Kohlenstoffdioxid	1700	0,88
Ammoniak	530000	650
Schwefeldioxid	113000	39
Schwefelwasserstoff	3900	2,6
Chlor	7200	2,3
Chlordioxid	80000	29
Ozon	790	0,37

Absorptionsvorgänge stellen das Anreichern von Sauerstoff zur Enteisung, das Lösen von Chlorgas zur Desinfektion und das Lösen von Ozon zur Oxidation von biologisch schwerabbaubaren Substanzen dar. Die Desorption findet Anwendung bei der Kohlenstoffdioxid Entfernung zur Entsäuerung, bei der Entgasung von Brauwasser (Austreiben des Sauerstoffs), bei der Austreibung von geruchsaktiven Stoffen oder kurzkettigen, organischen Kohlenstoffverbindungen sowie dem Strippen von Ammoniak.

Mögliche Verfahren zum Gasaustausch sind die Verregnung, die Rieselung, die Verdüsung und die Blasen- oder Druckbelüftung. Zur Entgasung wird die thermische Entgasung als Riesel- oder Kaskadenentgaser oder die Vakuumentgasung eingesetzt.

2.2.3 Chemische Verfahren

2.2.3.1 Oxidation

Generell wird die Oxidation von Trinkwasser bei Wässern mit weniger als 1 mg/l Sauerstoff und einem Redoxpotential von weniger als +100 mV notwendig. Mögliche Oxidationsmittel sind Luftsauerstoff, technischer Sauerstoff, Chlor, Chlordioxid, Ozon, Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat sowie die Kombination aus UV-Strahlung und H₂O₂ oder Ozon.

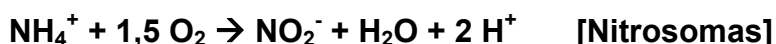
Oxidationsverfahren kommen zur Anwendung bei:

- Desinfektion
- Strukturelle Veränderung und Entfernung anorganischer Stoffe (z.B. Eisen, Mangan, Ammonium, Arsen)
- Strukturelle Veränderung und Entfernung organischer Stoffe

Im Hinblick auf spätere Ausführungen wird an dieser Stelle auf die Oxidation von Ammonium hingewiesen. Früher wurde die Oxidation von Ammonium mittels Chlorung durchgeführt. Diese ist aufgrund der entstehenden Halogenverbindungen jedoch nicht mehr erlaubt. Nach *Grombach* lassen sich höhere Ammoniumgehalte durch technischen Sauerstoff, Mehrfachbelüftung oder Trockenfiltration zu Nitrat oxidieren. Die Dosierung beträgt etwa 30 g/m³ (18).

Eine weitere Möglichkeit der Entfernung von Ammonium bietet die biologische Oxidation zu Nitrat mittels der Bakteriengattungen Nitrosomas und Nitrobacter nach folgendem Reaktionsschema:

1. Stufe Nitritation



2. Stufe Nitrifikation



Dabei entstehen aus 1 mg Ammonium 3,5 mg Nitrat. Die Umsetzung erfolgt auf Festbettreaktoren (Trockenfilter). Als Trägermaterial dient Kies oder Aktivkohle (47).

2.2.3.2 Fällung und Flockung

Fällung bezeichnet die Überführung von echt oder kolloidal gelösten Bestandteilen in eine unlösliche und abtrennbare Form. Flockung bezeichnet die Überführung fein suspendierter und kolloidaler Stoffe in eine abtrennbare Flockenform. Durch Aggregation der Inhaltstoffe können durch Vergrößerung der Partikeldurchmesser abtrennbare Makroflocken gebildet werden. Die Abtrennung der Inhaltstoffe erfolgt durch Sedimentation, Flotation oder Filtration (48). In der Wasseraufbereitung und der Abwasserbehandlung finden Fällung- und Flockungsvorgänge oft zeitgleich statt, so daß eine strenge Unterscheidung kaum möglich ist.

Generell kann man die Flockung in vier Verfahrensschritte unterteilen (47):

Tabelle 8: Die vier Phasen der Flockung

Verfahrensschritt	Hinweis zur Realisierung
Speichern, Ansetzen und Lösen des Flockungsmittels	
1. Dosierung und Einmischung	Schnelle, homogene Verteilung erforderlich, zumeist hohe Turbulenz zweckmäßig
2. Entstabilisierung	Aufhebung von abstoßenden Oberflächenkräften zwischen Kolloiden und Suspensa. Fällung gelöster Stoffe
3. Mikrofloccenbildung	Aggregation der entstabilisierten Dispergentia zu kleinen Flocken
4. Makrofloccenbildung	Aggregation von Mikrofloccen zu abtrennbaren Makrofloccen. Gegebenfalls durch Dosierung von Flockungshilfsmitteln. Relativ langsam gegenüber Mikrofloccenbildung
Abtrennen der vorhandenen Flocken mittels Absetzverfahren, Flotation oder Filtration	

Die kolloidalen Wasserinhaltsstoffe sind nach außen hin meist negativ geladen und somit elektrostatisch stabilisiert (49,50). Durch diese negativen Oberflächenkräfte kommt es zu einer Abstoßung, die eine Aggregation der Teilchen verhindert, so daß diese stabil in Schwebelage bleiben. Durch Zugabe von Metallsalzen mit positiven Ladungen kann dieser stabile Zustand entstabilisiert werden. Die bei der Hydrolyse der Metallsalze gebildeten, positiv geladenen Metall-Hydroxo-Komplexe werden an den Kolloidoberflächen adsorbiert. Dadurch erfolgt eine teilweise oder vollständige

Ladungsneutralisation und somit eine Verringerung des Oberflächenpotentials und der gegenseitigen Abstoßung. Dies führt zu einer Mikroflockenbildung.

Kolloidale Wasserinhaltsstoffe werden bei Flockungsreaktionen mit Al- oder Fe-III-Salzen somit hauptsächlich durch Adsorptionskoagulation aber auch durch Mitfällung entstabilisiert. Der Adsorptionskoagulationsmechanismus ist dadurch gekennzeichnet, daß die benötigte Flockungsmittelmenge der Kolloidoberfläche proportional ist, und eine Überdosierung zu Umladung und Restabilisierung des Kolloids führen kann. Adsorptionskoagulation und Mitfällung finden unter praktischen Verhältnissen meistens zeitgleich statt.

Grombach faßt die wichtigsten praktischen Erkenntnisse der Flockung bei der Wasseraufbereitung folgendermaßen zusammen (18):

- Die Salze des dreiwertigen Eisen und Aluminiums sind besonders geeignet.
- Die Flockung ist stark pH-Wert abhängig und sollte in jedem Fall über 5,5 liegen.
- Die Wirkung der Flockungsmittel nimmt mit steigender Temperatur zu.
- Zur Flockung werden $0,7 - 7 \text{ g/m}^3$ Al- bzw. $1,7 - 17 \text{ g/m}^3$ Fe-Ionen benötigt. Werte bis 100 g/m^3 können bei großer Belastung nötig sein. Dies ergibt Werte bis 300 ppm Fe-III-Cl.
- Die Flockungseigenschaften können durch Flockungshilfsmittel verbessert und optimiert werden.
- Oft ist eine anschließende Regulierung des pH-Wertes notwendig.

In Abbildung 27 ist eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Flockung und Abscheidung dargestellt:

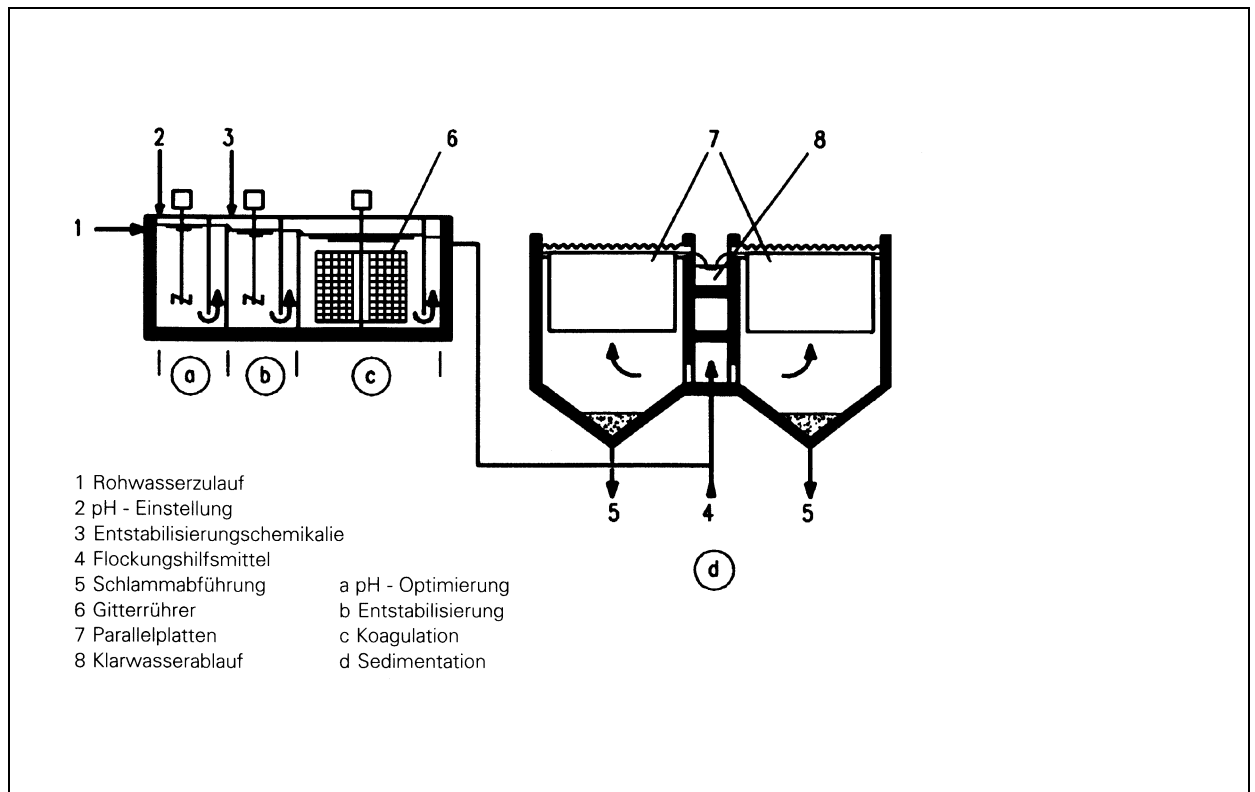


Abbildung 27: Schematische Darstellung eines klassischen Flockungsverfahrens (13)

Nach der Einstellung des optimalen pH-Werts (a), erfolgt im nächsten Becken die Dosierung des Flockungsmittels. Dort findet die Entstabilisierung (b) und Mikroflokkbildung statt. Anschließend folgt die Makroflokkbildung durch Koagulation (c). Die gebildeten Flokken werden im nachfolgenden Sedimentationsbecken abgetrennt.

2.2.3.3 Sonstige chemische Verfahren

Die Verfahren Enteisung, Entmanganung, Entsäuerung, Entsalzung, Entgasung und Desinfektion werden in Kapitel 2.3 erläutert.

2.2.4 Adsorptive Verfahren

2.2.4.1 Ionenaustausch

Ionentauscher sind feste, unlösliche und in der Wasseraufbereitung meist synthetische Polyelektrolyte, die ihre beweglichen Ionen gegen Ionen gleicher Ladung aus dem umgebenen Medium austauschen können. Der dadurch zustande kommende Ionenaustausch erfolgt reversibel und stöchiometrisch (18).

Die häufigsten Anwendungsgebiete in der Trinkwasseraufbereitung sind:

- Entfernung von Kationen wie Calcium- und Magnesiumionen zur Enthärtung
- Entfernung von Anionen wie Nitrat, Sulfat und Chlorid
- Entfernung von Huminstoffen
- Entfernung von Metallspuren

Ionenaustauscher bestehen aus einer schwammartigen, hochmolekularen Matrix, üblicherweise aus vernetztem Polystyrol oder Polyacrylat, an deren Polymergerüst bestimmte Ionen fest gebunden sind, die so genannten Festionen oder Ankergruppen. Ihre Ladung wird durch eine äquivalente Menge beweglicher Gegenionen im Austauscherkorn kompensiert. Beide zusammen bilden nach außen eine neutral geladene funktionelle Gruppe. Die Selektivität eines Austauschers gegenüber verschiedener Ionen wird durch die Art der funktionellen Gruppe, aber auch durch die Porosität und die Vernetzung des Austauschers beeinflusst. In Lebensmittelbetrieben ist besonders darauf zu achten, daß die eingesetzten Harze lebensmittelecht sind.

Wenn alle Gegenionen ausgetauscht sind, ist die Kapazität des Austauschers erschöpft, er muß regeneriert werden. Dies geschieht, indem mit einer Regenerierlösung gespült wird. Diese enthält in hohen Konzentrationen das ausgetauschte Gegenion. Dadurch kommt es zu einer Umkehrung des Austauschvorganges und der Austauscher wird wieder in seine ursprüngliche Form versetzt.

In folgender Tabelle sind verschiedene Ionenaustauscher mit Ankergruppe und Gegenion, typische Einsatzgebiete und Regeneriermittel dargestellt.

Tabelle 9: Verschiedene Ionenaustauscher und typische Einsatzgebiete (18)

TYP	Zur Verminderung	Ankergruppe	Gegenion	Regeneriermittel: Wäßrige Lösung von
Kationentauscher				
stark sauer	Ca, Mg	Cl, SO ₄ , NO ₃ , HCO ₃	H ⁺ Na ⁺	HCl, H ₂ SO ₄ NaCl
schwach sauer	Ca, Mg	HCO ₃ , CO ₃	H ⁺ H ⁺ Na ⁺	HCl, H ₂ SO ₄ , CO ₂ NaOH
Anionentauscher				
stark basisch	Alle Anionen Cl, SO ₄ , NO ₃ , HCO ₃	Alle Kationen Na, K, Ca, Mg	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	NaCl, HCl Na ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄
schwach basisch	Anionen starker Säuren Cl, SO ₄ , NO ₃	Alle Kationen Na, K, Ca, Mg	Cl ⁻ OH ⁻ (fr. Basenform) HCO ₃ ⁻	NaCl NaOH CO ₂

Rheinheimer und *Semmens* berichten von einer Ammoniumentfernung mittels selektivem Ionenaustausch (51,52). Als Austauscher dienen hierbei Clinopilolyte, die den natürlichen Zeolithen zuzuordnen sind. Diese bevorzugen Ammonium gegenüber anderen Kationen wie Calcium oder Magnesium und sind somit zur Ammoniumentfernung im Trinkwasser geeignet. Die Restkonzentration an Ammonium im Ablauf der Austauscherfilter liegt, unabhängig von der Zulaufkonzentration meist um 0,5 mg/l. Die Regeneration erfolgt bei hohen pH-Werten mittels Calcium- oder Natriumsalzen.

2.2.4.2 Aktivkohle Adsorption

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von gelösten oder gasförmigen Stoffen an Feststoffoberflächen. Adsorbens wird der Feststoff genannt, an dessen Oberfläche der Stoff, das Adsorptiv, sich anlagert. Es wird in zwei Arten der Adsorption unterschieden. Bei der physikalischen Adsorption wird das Adsorptiv meist durch *Van der Waals-Kräfte* unspezifisch an die Oberfläche des Adsorbens gebunden. Dabei werden bevorzugt unpolare, hydrophobe Wasserinhaltsstoffe an die Oberfläche gebunden. Die chemische Adsorption ist wesentlich spezifischer. Bei ihr wird die Struktur des Adsorptivs durch chemische Reaktion mit dem Adsorbens verändert. Zwischen Adsorbens und Adsorptiv stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dieses kann mit Hilfe der *Freundlich-Isotherme* beschrieben werden:

$$\frac{q}{M} = K_F \cdot c^n \dots\dots\dots (Gl. 45)$$

- q: Menge des adsorbierten Stoffes [g]
- M: Gewicht des Adsorbens [kg]
- K_F: *Freundlich-Konstante*
- c: Konzentration Adsorptiv [g/kg]
- n: *Freundlich-Exponent*

Die Gleichgewichtswerte q/M und c werden im Versuch mit Pulveraktivkohle bestimmt. Trägt man q gegen c doppelt logarithmisch auf, so erhält man mit der Umformung:

$$\lg\left(\frac{q}{M}\right) = n \cdot \lg(c) + \lg(K_F) \dots\dots\dots (Gl. 46)$$

die Darstellung einer Geraden mit K_F als Achsenabschnitt und n als Steigung.

Diese Adsorptionsisotherme stellt die maximale Beladbarkeit des Adsorbens gegenüber eines Adsorptivs oder eines Summenparameters wie CSB, AOX usw. dar. In Abbildung 28 sind Isothermen ausgewählter Adsorptive an Wasserreinigungskohlen dargestellt:

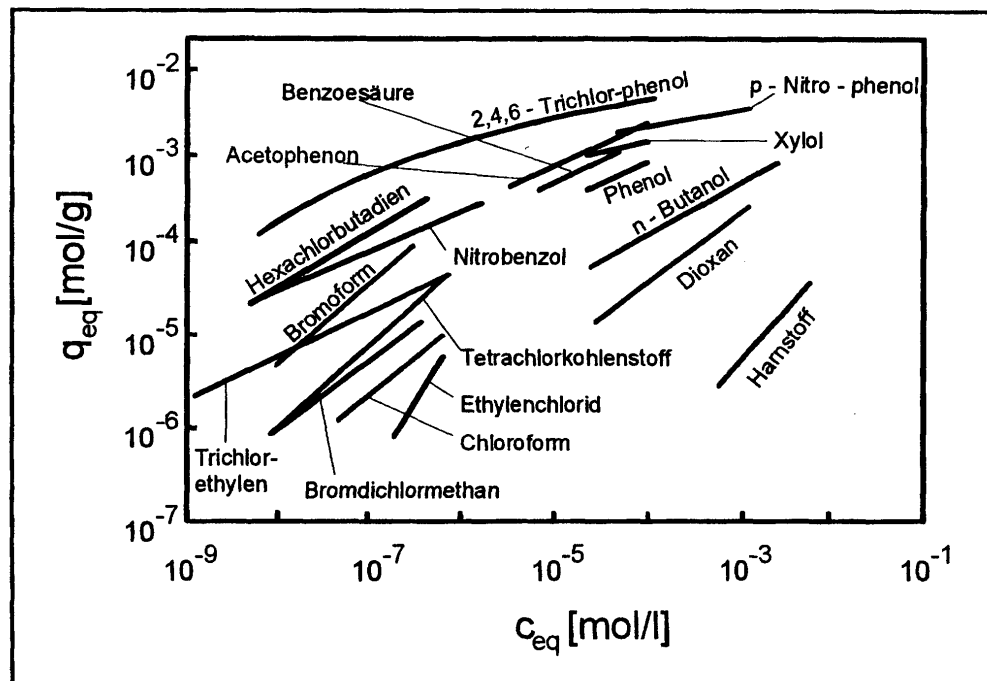


Abbildung 28: Isothermen ausgewählter Adsorptive an Wasserreinigungskohlen (53)

Ein wichtiges Adsorbens in der Wasser- und Trinkwasseraufbereitung stellt die Aktivkohle dar. Aktivkohle ist ein Sammelbegriff. Sie besteht nahezu aus reinem Kohlenstoff. Das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der verschiedenen Aktivkohlearten ist auf die unterschiedlichen verwendeten Rohstoffe, unterschiedliche spezifische Oberflächen und Porositäten zurückzuführen. Somit haben die Aktivkohlearten unterschiedliche Affinitäten zu den einzelnen Adsorptiven. Aktivkohle kommt in der Natur nicht vor, sie muß technisch hergestellt werden. Mögliche Rohstoffe sind Torf, Holz, Holz-, Braun-, Steinkohle oder organischer Abfall. Die Herstellungsschritte sind Verkokung, und anschließender Abbrand unter Wasserdampf oder CO_2 -Atmosphäre bei 750 bis 1100° C (Aktivierung). Bei der Aktivierung vergast ein Großteil des Ausgangsmaterials, wodurch die Hohlräume oder Poren und damit die hohe spezifische Oberfläche von 800-1200 m^2/g gebildet werden. Die Durchmesser der Poren betragen 25 nm und mehr bei Makroporen, in denen der Transport des Adsorptivs von der Kornoberfläche in das Korninnere stattfindet. Mikroporen haben Durchmesser von 0,4-2,0 nm. In ihnen findet die eigentliche Anlagerung statt (54,55,56).

Anwendung findet die Aktivkohle in Kornform, mit Korngrößen zwischen 0,4 bis 4,0 mm, und in Pulverform (0,01 bis 0,1 mm). Kornkohle kann thermisch reaktiviert werden und wird in Aktivkohle oder Mehrschichtfiltern eingesetzt. Pulverkohle wird nicht regeneriert und wird somit bei einem Kohlebedarf von 5-50 g/m³ nach einmaligem Gebrauch verworfen. Die Reaktivierung findet bei ähnlichen Bedingungen wie die Aktivierung statt. Bei ihr werden die gebundenen organischen Verbindungen ausgegast und somit die Poren oder „Bindungsstellen“ des Adsorbens von Anlagerungen befreit. Bei der Reaktivierung ist mit Verlusten von bis zu 15% zu rechnen.

Aktivkohle wird in erster Linie zur Schönung des Wassers eingesetzt. Dabei können Geruch- und Geschmacksstoffe, Verfärbungen, organische Wasserinhaltsstoffe, halogenierte organische Wasserinhaltsstoffe, freies Chlor und Mikroverunreinigungen aus dem Wasser entfernt werden. Häufig kommt es in Aktivkohlefiltern auch zu einer gewünschten Bildung von Biofilmen, durch die organische Verbindungen, wie z.B. Ammonium, oxidiert werden können. Ist die Bildung eines Biofilms nicht erwünscht muß mit geeigneten Sterilisationsmaßnahmen wie der Dämpfung des Aktivkohlefilters einer Biofilmbildung entgegengewirkt werden.

In Abbildung 29 und 30 sind Einsatzverfahren von Pulveraktivkohle in Kombination mit einer Fällung und Flockung sowie ein Aktivkohlefilter für Kornkohle schematisch dargestellt.

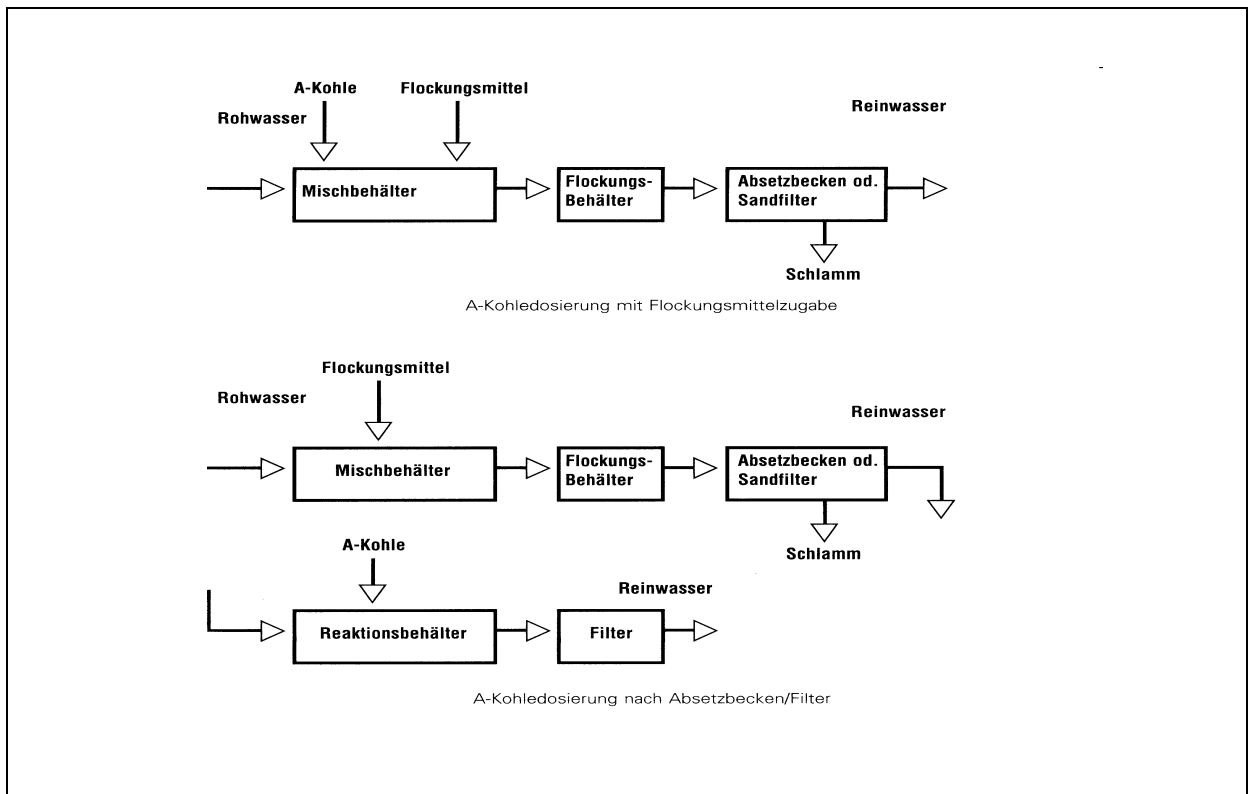


Abbildung 29: Verfahrensmöglichkeiten für die Zugabe von Pulveraktivkohle (13)

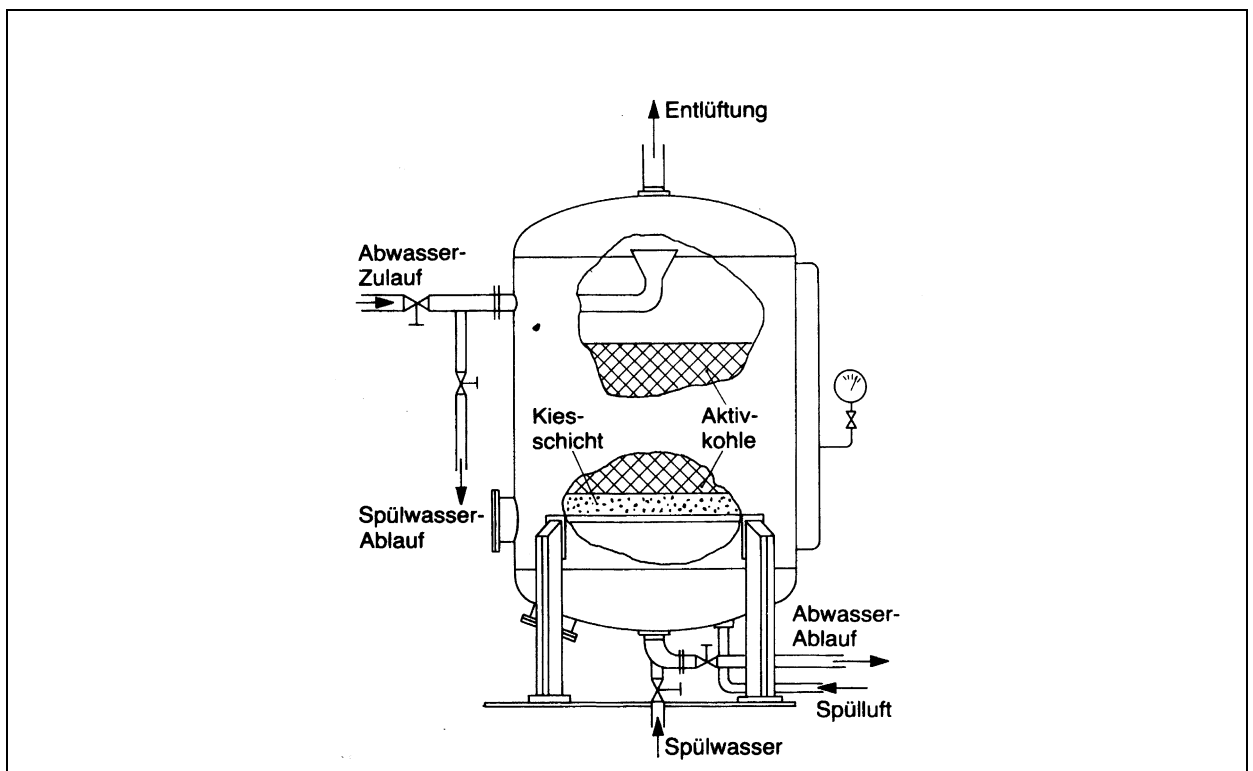


Abbildung 30: Schematische Darstellung eines Aktivkohlefilters der Fa. Uhde (11)

2.2.5 Biologische Verfahren

2.2.5.1 Aerobe Behandlung von Abwasser

Bei der biologischen Abwasserbehandlung werden die im Wasser befindlichen organischen Komponenten durch eine Mischkultur von Bakterien umgesetzt. Die dazu nötige Bakterienmischkultur kann sich hierzu entweder im Wasser in Schwebelag befinden oder an Trägermaterialien als biologischer Biofilm oder Rasen angebracht sein. Daher wird bei der aeroben Abwasserbehandlung in Belebtschlammverfahren und Verfahren mit Festbettreaktoren unterschieden. Belebtschlammverfahren können kontinuierlich oder chargenweise als SBR-Verfahren betrieben werden. Als Festbettreaktoren dienen Tropf- und Tauchkörper, biologische Abwasserfilter sowie Fließbett und Wirbelschichtreaktoren.

In einer aerob arbeitenden Kläranlage werden die organischen Bestandteile des Abwassers in einem belüfteten Reaktor mit Sauerstoff verarbeitet. Die Bakterien verbrauchen hierbei den Sauerstoff und produzieren aus den organischen Komponenten hauptsächlich Kohlendioxid und Wasser. Bei dem reinen BSB₅-Abbau mit ausreichend vorhandener Biomasse und Substrat ist der Sauerstoff der limitierende Faktor. Um die aerobe Umsetzung aufrecht zu erhalten, muß eine Sauerstoffkonzentration von mindesten 2 mg/l vorliegen. Diese muß künstlich aufrechterhalten werden. Die in diesem Prozeß umgesetzte Energie wird von den Bakterien zum Wachstum und dem Aufbau von Biomasse verwendet. Dabei wird etwa die Hälfte der angebotenen Substrate in neue Bakteriensubstanz umgesetzt (57,58).

Zusätzlich zu der Reduzierung des BSB ist bei der aeroben Abwasserreinigung die Entfernung von N- und P-Quellen ein wichtiges Ziel. Auf diese biologische, weitergehende Abwasserreinigung wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen, da in der Untersuchungsbrauerei das Wasser mittels einer anaeroben Vorklärung behandelt wird. Ausführliche Informationen zur N- und P-Eliminierung stellen *Rheinheimer, Teichmann et al* dar (51,59,60,61).

2.2.5.2 Anaerobe Behandlung von Abwasser

Zum besseren Verständnis für die vorliegende Arbeit wird auf die Anaerobie näher eingegangen. Bei anaeroben Vorgängen sind Abbaugeschwindigkeit und Bakterienwachstum wesentlich geringer als bei der Aerobie. Es werden nur 5 bis 10% des angebotenen Kohlenstoffs in Bakterienmasse umgesetzt. Dadurch wird in einem anaeroben Reaktor das organische Material ohne Sauerstoff zu Biogas umgesetzt, das einen Methananteil von bis zu 80% besitzen kann. Dieser anaerobe Abbau kann in vier verschiedene, aber eng miteinander verknüpfte Stufen unterteilt werden: Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese. An den vier verschiedenen Prozessen sind drei Bakteriengruppen beteiligt. In der folgenden Abbildung sind die Stufen des anaeroben Abbaus organischer Verbindungen dargestellt:

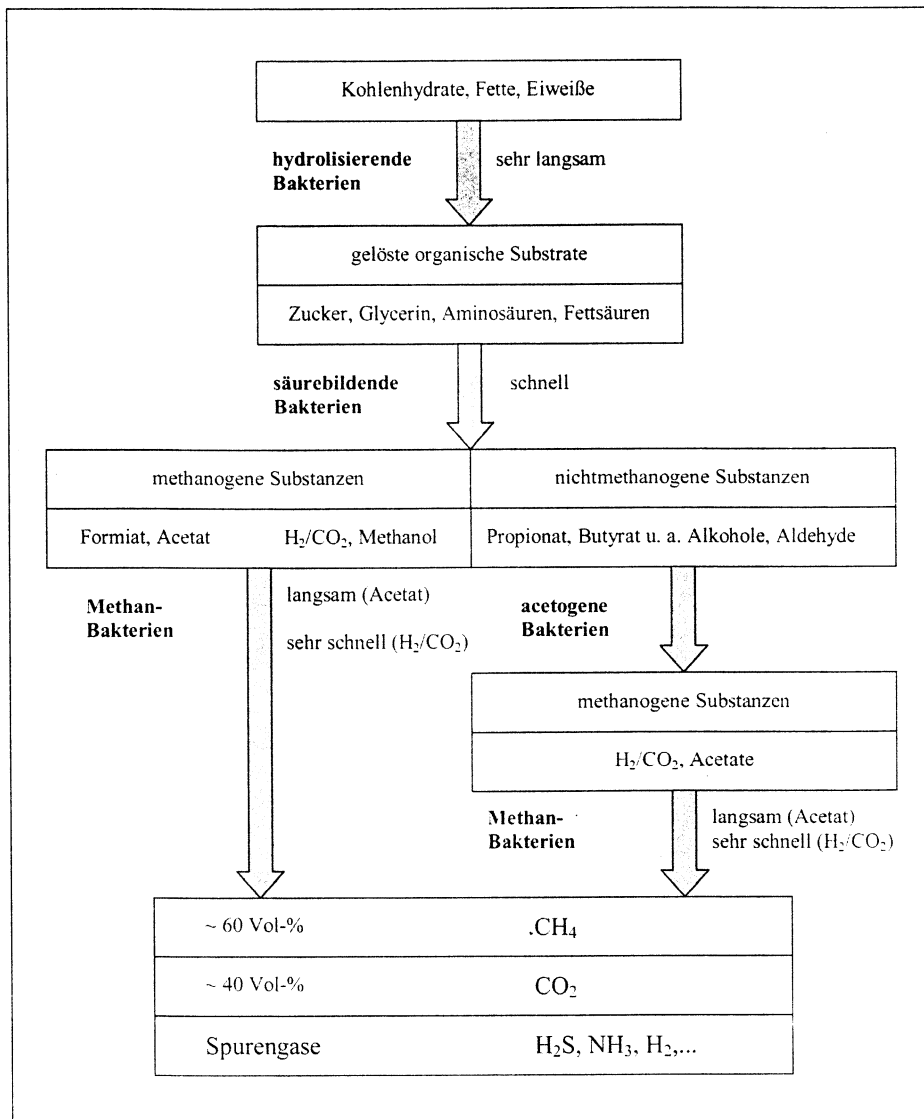


Abbildung 31: Die vier Prozessschritte der Biogasbildung (62)

Die ersten zwei Schritte des anaeroben Abbaus werden von acidogenen, also versäuernden Bakterien durchgeführt. Diese Bakterien hydrolysieren organische Polymere, wie Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße durch die Freisetzung von Exo-Enzymen, welche außerhalb der Bakterienzelle arbeiten. So werden die oben genannten großen Moleküle zu kleineren Einheiten abgebaut, die von der Zelle aufgenommen werden können. Bei den Abbauprodukten handelt es sich um Zucker, Fettsäuren, Glycerin und Aminosäuren.

Der weitere Abbau der gebildeten Zucker erfolgt hierbei über das Zwischenprodukt Pyruvat, welches durch verschiedene Bakteriengruppen zu den bekannten Gärungsprodukten abgebaut wird. Nachfolgendes Schema zeigt mögliche Stoffwechselwege ausgehend von Glucose:

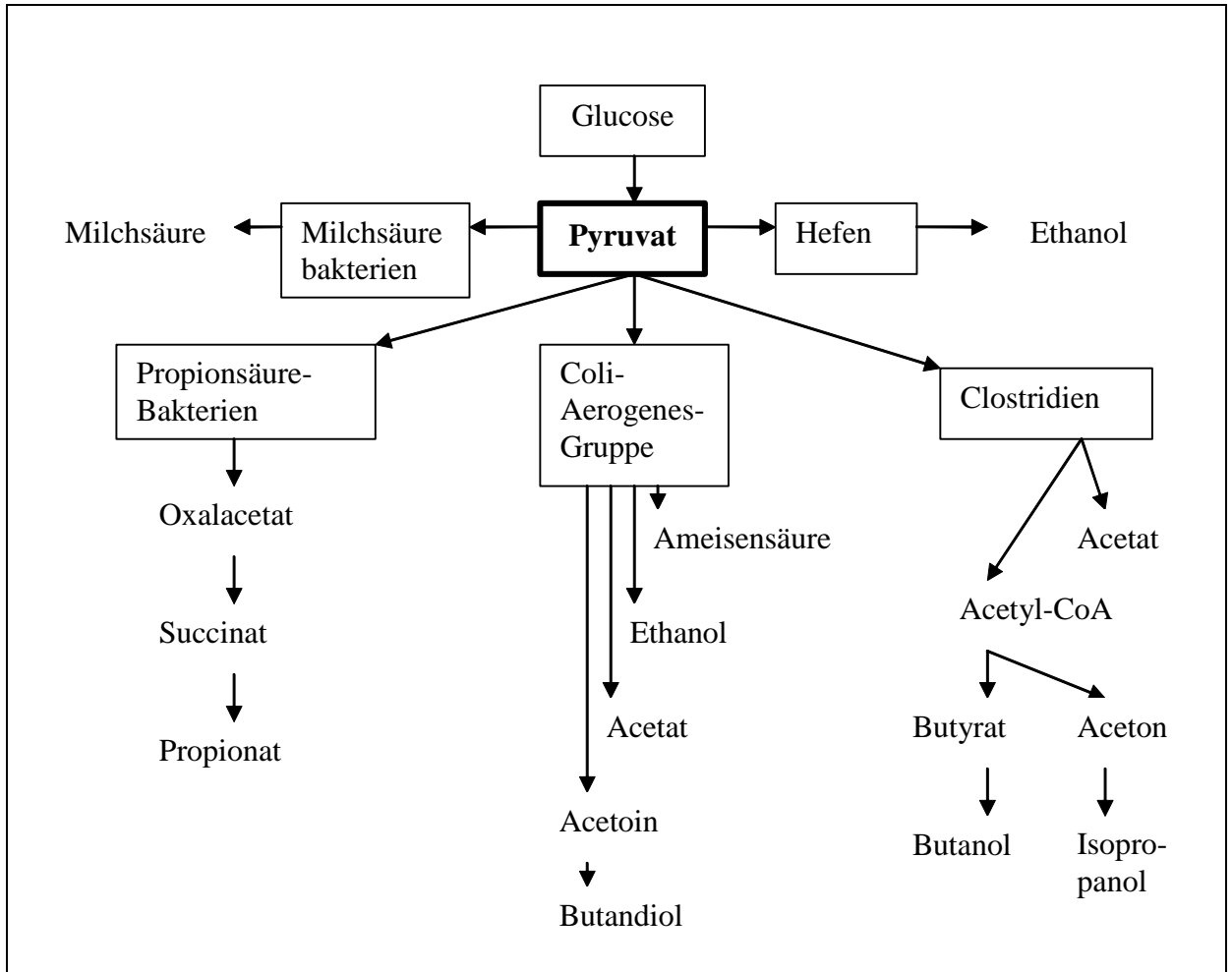


Abbildung 32: Schema möglicher Stoffwechselwege des anaeroben Kohlenhydratabbaus (63)

Der Abbau der Fettsäuren erfolgt über den Stoffwechselweg der β -Oxidation. Fettsäuren sind chemisch relativ inert, weshalb ihre Reaktionsfähigkeit dadurch erhöht wird, daß sie in Thioester überführt werden. Durch eine Folge von vier Reaktionen wird die Fettsäurekette in C_2 -Bruchstücke, die aktivierte Essigsäure (Acetyl-CoA), zerlegt. Da die vier Reaktionen das β -C-Atom betreffen, heißt der Abbau β -Oxidation (22).

Glycerin und Aminosäuren werden z.B. über eine Transaminierung mit anschließender Desaminierung oder über die *Stickland-Reaktion* umgesetzt.

Somit werden in der Versäuerungsphase die Produkte Kohlendioxid, Wasserstoff, Alkohole, Essigsäure und andere niedermolekulare organische Säuren gebildet. Diese stellen energiereiche Verbindungen dar, die anschließend weiter abgebaut werden müssen. Hier setzt dann der Methanstoffwechsel ein.

Die methanogenen Bakterien setzen Essigsäure zusammen mit Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan um. Andere mögliche Substrate für die Methanogenese, wie Formiat, Methanol, Kohlenmonoxid und Methylamine, sind in den meisten anaeroben Abbauprozessen nur von nebensächlicher Bedeutung. Es kann jedoch festgehalten werden, daß alle Methanbakterien sehr substratspezifisch sind. Der größte Teil der bei diesem Prozeß umgesetzten Energie bleibt im Methan gespeichert, so daß den Bakterien nur wenig Energie für die Biomassebildung zur Verfügung steht. Die im Methan gespeicherte Energie kann zum Betrieb von Verbrennungsmotoren oder Heizkesseln verwendet werden.

Bei der Kombination von aerober und anaerober Technik handelt es sich um einen zweistufigen Prozeß. Hierbei wird in der anaeroben Stufe der größte Teil des organischen CSB umgesetzt. Die aerobe Stufe wird zur Nachklärung verwendet.

Anaerobe Stufe:

- Umsetzung des größten Anteils an organischem Material
- Energierückgewinnung in Form von Biogas
- Geringe Produktion von Überschussschlamm

Aerobe Stufe:

- Oxidation von geruchsintensiven Schwefel- und Stickstoffverbindungen
- Teilweise weitere Umsetzung des organischen Restmaterials
- Teilweise Entfernung von Stickstoff und Phosphor

Für einen reibungslosen anaeroben Abbau sind die folgenden Parameter und Einflußfaktoren entscheidend (64).

- Temperatur
- pH-Wert
- Durchmischung
- Spurenelemente
- Substratzusammensetzung

Chemische Reaktionen, und damit auch biochemische Reaktionen, sind stark temperaturabhängig. Bisherige Erfahrungen zeigen jedoch, daß versäuernde Bakterien hinsichtlich ihrer Umgebungstemperatur relativ unempfindlich und flexibel sind. Es sind zwei ausgeprägte Temperaturoptima zu lokalisieren, zum einen im mesophilen Bereich bei 35°C, zum anderen im thermophilen Bereich bei 48 bis 55°C.

Die ungestörte Entwicklung von Mikroorganismen ist sehr eng mit einem optimalen pH-Wert verbunden. Vor allem die anaerobe Biozönose ist als sehr pH-spezifisch einzustufen. In der Literatur wird der Toleranzbereich für den pH-Wert allgemein von pH=6,8 bis pH=7,5 angegeben. Sind Industrieabwässer mit extremem Charakter zu behandeln, ist die Vorschaltung einer pH-Regulierung oder eines Kalamitätentanks häufig unumgänglich.

Maßgebliche Bedingung für eine hohe Abbauaktivität der Bakterien ist die ausreichende Versorgung der aktiven Biomasse mit abbaufähigem Substrat und gleichzeitig der Abtransport der Stoffwechselprodukte der Organismen. Dadurch ergibt sich die Forderung einer intensiven Reaktorumwälzung, welcher jedoch die symbiotische Lebensweise von acetogenen und methanogenen Bakterien entgegen steht, die durch eine allzu intensive Durchmischung gestört werden kann.

Bei der Substratzusammensetzung spielen vielerlei Dinge eine Rolle. Hier sollen nur kurz die wichtigsten Einflußfaktoren genannt werden.

- Verhältnis von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor
- Einfluß hemmender und toxischer Stoffe
- Feststoffgehalt
- Sauerstoff
- Schwefelverbindung insbesondere Sulfat
- Organische Säuren
- Nitrat- und Ammoniumstickstoff
- Schwermetalle

Auch das Vorhandensein von Spurenelementen ist für den normalen Ablauf von Lebensvorgängen unentbehrlich. Ein völliges Fehlen wichtiger Spurenelemente ruft schwere Mangelerscheinungen hervor und kann sogar zum Absterben der Organismen führen. *Bank* stellt die wichtigsten Kriterien für die Auswahl anaerober und aerober Verfahren wie folgt zusammen:

Tabelle 10: Auswahlkriterien anaerober und aerober Behandlungsverfahren für Industrieabwässer (11)

anaerob	aerob
nur bei hochkonzentrierten Abwässern einsetzbar (CSB>1500 mg/l)	bei geringer Schmutzkonzentration
relativ warmes Wasser erforderlich (T>25 °C)	kaltes Wasser möglich
keine toxischen Stoffe erlaubt	toxische Stoffe bedingt erlaubt
alkalische Abwässer ohne Vorneutralisation behandelbar	Vorneutralisation bei alkalischen Abwässern erforderlich
diskontinuierlicher Betrieb möglich	nur kontinuierlicher Betrieb
keine bedeutende N- oder P-Eliminierung	integrierte N- und P-Eliminierung möglich
sehr wenig Überschussschlamm	viel Überschussschlamm
hohe Raumbelastung	geringe Raumbelastung
kaum Wartung erforderlich	hoher Wartungsaufwand
Investitionen höher	geringe Investitionskosten
geringe Betriebskosten, kaum Nährstoffe nötig	hohe Betriebskosten, Nährstoffe erforderlich

2.3 Möglichkeiten der Wasseraufbereitung für die verschiedenen Prozeßanforderungen in der Brauerei

In vielen Fällen entspricht das Brunnen- oder Stadtwasser nicht den Anforderungen für Prozeß-, Brau-, Kühl- oder Kesselspeisewasser. Dadurch ist eine Aufbereitung des Rohwassers in Brauereien die Regel. Inwieweit die Maßnahmen gehen, bestimmt die Rohwasserqualität. In folgender Tabelle sind die Ziele und gängigen Verfahren zur Verbesserung der Rohwasserqualität in Brauereien dargestellt:

Tabelle 11: Rohwasseraufbereitung in der Brauerei

Ziel der Aufbereitung	gängige Verfahrensbeispiele
Entfernung von Schwebestoffen und Trübung	- Sand-/Kiesfilter
Entfernung von gelöstem Eisen und Mangan	- Belüftung/Oxidation - Mangan-Bakterien - Sand-/Kiesfilter
Entsäuerung	- Filtration über erdalkalische Filtermaterialien - Neutralisation mit Laugen
Entcarbonisierung (Entfernung von Hydrogencarbonat)	- physikalisch: Strippen - chemisch: Zugabe von gelöschtem Kalk
Enthärtung (Entfernung von Ca^{2+} , Mg^{2+}) Entsalzung	- Kalkfällung - Ionentauscher - Umkehrosmose
Desinfektion, Hygienisierung	- Filtration - UV-Strahlung - Chlorung - Ozonung - Chlordioxidbehandlung
Entgasung	- CO_2 – Wäsche - Vakuumentgasung - Reduktion mittels Wasserstoff - thermische Entgasung

Aufgrund der Komplexität der oben aufgeführten Verfahren folgt nun im einzelnen nur eine kurze Skizzierung dieser, um die wichtigsten Sachverhalte darzustellen:

Schönung - Entfernung von Schwebestoffen und Trübung

Um Ablagerungen und Verstopfungen aller Art zu vermeiden, müssen alle unlöslichen Stoffe aus dem Rohwasser entfernt werden. Die Entfernung von unlöslichen Schwebestoffen bis 50 mg/l wird meist über Quarzsand- bzw. Kiesfilter erreicht (65). Die Filtrationsgeschwindigkeiten betragen 4-20 m/h. Üblich ist eine Kombination aus Hydroanthrazit und Sand. Die Schichthöhen betragen gewöhnlich 1 m und 1,5 m. Die Größe der Körnung beträgt je nach vorliegender Rohwasserqualität und gewünschter Wasserqualität zwischen 0,4 und 2,5 mm. Steigt der Filtrationswiderstand im Filter über einen definierten Wert, ist eine Rückspülung des Filters notwendig. Je nach Verfahren werden 2-15% des behandelten Wassers als Rückspülwasser verbraucht und fallen somit als Abwasser an.

Entfernung von gelöstem Eisen

Meist werden nicht nur unlösliche Schwebestoffe, sondern auch lösliche Eisen- und Mangansalze über Kiesfilter abgeschieden. Diese müssen entfernt werden, da sie sonst nach Kontakt mit Sauerstoff, zu Verfärbungen oder Verkrustungen und Korrosion an Rohrleitungen neigen. Die löslichen Eisensalze sind meist Eisen-II-Hydrogencarbonat und Eisen-II-Sulfat. Neben den gelösten Eisen-II-Salzen kommt Eisen(III) auch organisch, an Huminsäure gebunden, in kolloidaler Form vor. In den ersten beiden Fällen lassen sich die löslichen Fe-II-Verbindungen durch intensive Belüftung in unlösliche Fe-III-Verbindungen oxidieren und nach Flockenbildung ausfiltrieren. Bei der Belüftung werden Sauerstoffkonzentrationen von $8\text{g O}_2/\text{m}^3 \text{H}_2\text{O}$ angestrebt. Bei organisch gebundenem Eisen reicht eine Belüftung meist nicht aus. Dieses läßt sich durch Zugabe von Oxidationsmitteln (Ozon, Chlor, Kaliumpermanganat) und Flockungsmitteln (Al-SO_4 , Fe-III-Cl) ausflocken und anschließend ausfiltrieren (66).

Entfernung von gelöstem Mangan

Die zweiwertigen, löslichen Mangansalze werden in vierwertige, unlösliche Salze überführt. Im Gegensatz zur Oxidation des Eisens findet eine Oxidation des Mangans mit Luftsauerstoff nur bei höheren pH-Werten statt. Durch Filterung über dolomitische Filtermaterialien ($\text{Ca}(\text{CO}_3)\cdot\text{Mg}(\text{CO}_3)$) bei pH-Werten kleiner 7,8 kann

das lösliche Manganbikarbonat in Manganhydroxid überführt werden. Dieses läßt sich dann anschließend zu der unlöslichen Mn^{4+} -Form oxidieren. (Mangan-Dreieck).

Häufig wird die Entmanganung unter Einsatz von Oxidationsmitteln wie Ozon oder Kaliumpermanganat durchgeführt.

Oft sind auch Mangan-Bakterien, welche das Mn^{2+} biochemisch zu Mn^{4+} oxidieren, an der Entmanganung beteiligt. Ihre Ansiedlung im Filter kann durch gezielte Wahl des Filtermaterials positiv beeinflusst werden. Die Anlaufzeit einer biologischen Entmanganung beträgt zwischen zwei Wochen und mehreren Monaten (66).

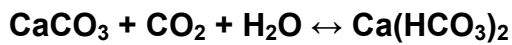
Entsäuerung

Kohlendioxid, welches über die Calcitsättigung hinaus in Wässern enthalten ist, wird auch als überschüssiges aggressives CO_2 bezeichnet. Dieses muß durch Entsäuerungsverfahren aus dem Wasser entfernt werden, da sonst Korrosionsvorgänge zu befürchten sind. Tabelle 12 stellt mögliche Entsäuerungsmittel sowie benötigte Mengen zur Entfernung von 10 g aggressivem CO_2 dar.

Tabelle 12: Möglichkeiten der Entsäuerung (13)

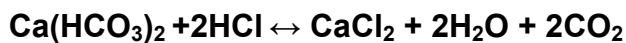
	Verbrauch an Entsäuerungsmittel [g]	Zunahme der Carbonathärte [°d]	Bemerkung
Ausblasen mit Luftstrom			nur bei hohen CO_2 Konzentration
Marmorsplit	25	1,28	lange Kontaktzeit* bis $c(HCO_3^-) < 1,5 \text{ mmol/l}$ bis Calcitsättigung
halbgebr. Dolomit ($MgO \cdot CaCO_3$)	13	0,85	bis $c(HCO_3^-) < 2,5 \text{ mmol/l}$ über Calcitsättigung hinaus
Kalk, $Ca(OH)_2$	10	0,64	lange Kontaktzeit*
Ätznatron	10	0	teuer über Calcitsättigung hinaus
Soda (wasserfrei)	25	0	teuer über Calcitsättigung hinaus

Die Zunahme der Carbonathärte ist auf die Bildung von Ca- oder Mg-Hydrogencarbonat zurückzuführen:



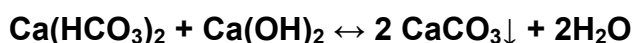
Entcarbonisierung

Die Entcarbonisierung wird zur Senkung der Carbonathärte eingesetzt. Eine Möglichkeit, die Carbonathärte in Nichtcarbonathärte umzuwandeln, ist die Säureimpfung:



Die entstehende freie Kohlensäure wird gewöhnlich nachträglich, beispielsweise durch Belüftung, entfernt. Zu beachten ist die Erhöhung des Anionengehaltes.

Bei der Entcarbonisierung durch Zugabe von gelöschtem Kalk wird das vorhandene Hydrogencarbonat des Wassers mit Calciumhydroxid als Kalkmilch oder Kalkwasser zur Reaktion gebracht. Das entstandene Calciumcarbonat ist unlöslich und fällt aus:



Zur Klärung wird zusätzlich ein Kiesfilter benötigt. Man unterscheidet zwischen Langsam- und Schnellentcarbonisierung. Neben der Entcarbonisierung findet zusätzlich eine Teilenthärtung (Kalkfällung) und eine Teilentsalzung statt (17).

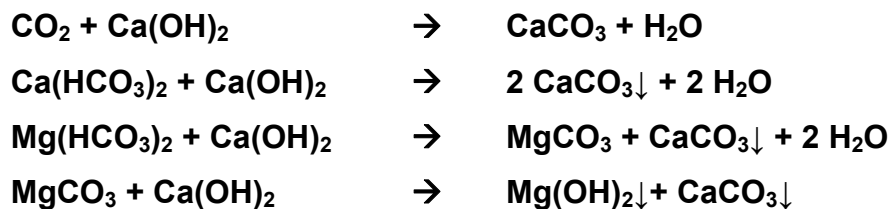
Enthärtung/Entsalzung mittels Ionentauschern

Ein übliches Verfahren zur Enthärtung von Wasser in Brauereien stellt der Kationentauscher dar. Die Enthärtung basiert auf dem Austausch der Kationen Ca^{2+} und Mg^{2+} mit einer ladungsäquivalenten Menge H^+ -Ionen. Dieser Austausch findet in Kunstharzen, die funktionelle chemische Gruppen wie beispielsweise $-\text{SO}_3^-$ enthalten, statt.

Durch anschließende Behandlung mittels Anionentauscher kann das enthärtete Wasser vollentsalzt werden. Hierbei werden die Anionen $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{OH}^-$ durch eine ladungsäquivalenten Menge OH^- Ionen ausgetauscht. Vollentsalztes Wasser findet unter anderem als Kesselspeisewasser Verwendung.

Enthärtung/Entsalzung mittels Kalkfällung

Die Enthärtung/Entsalzung mittels Kalkfällung entspricht im wesentlichen der Entcarbonisierung mittels Kalkwasser (s.o.). Sie beruht auf folgenden vier wesentlichen Reaktionen (67):



Enthärtung/Entsalzung mittels Umkehrosiose

Mit Hilfe der Umkehrosiose kann ebenfalls Wasser enthärtet werden. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens ist in Abschnitt 2.2.2.6. nachzulesen.

Entgasung

Sauerstoff schädigt durch Oxidation die Qualität und die Geschmackstabilität des Bieres und beschleunigt Alterungsprozesse. Um den Kontakt des im Wasser gelösten Sauerstoffs mit fertigem Bier im Filterkeller, beim Einmischen oder Läutern zu unterbinden, ist es sinnvoll, Prozeßwasser in der Brauerei zu entgasen. Mögliche Verfahren zur Entgasung sind Strippen mit CO_2 , die Vakuum-Entgasung, die katalytische Reduktion mittels Wasserstoff oder die Wasserentgasung mittels Hohlfasermembranen (68).

Desinfektion und Hygienisierung

Bei der Desinfektion kann in physikalische und chemische Verfahren unterschieden werden. Bei den physikalischen Verfahren sind die Sterilfiltration und die UV-Strahlung zu erwähnen.

Desinfektion mittels Filtration

Die Sterilfiltration beruht auf dem mechanischen Rückhalt von Bakterien und Viren durch Membranfilter mit sehr geringen Porenweiten. Diese liegen je nach Anwendung zwischen 0,003 µm (Ultrafiltration) und 1µm (Mikrofiltration). Nachteilig ist die Verblockungsneigung, sowie die Gefahr einer physikalischen oder chemischen Beschädigung der Membranen und die damit verbundene Durchlässigkeit des Filters.

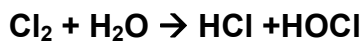
Desinfektion mittels UV-Strahlung

Durch energiereiche UV-Strahlung mit 254 nm Wellenlänge, die mittels Quecksilberdampf gefüllter Quarzlampen erzeugt wird, lassen sich Mikroorganismen ebenfalls abtöten. Die Abtötung beruht auf der photochemischen Zersetzung wichtiger Bestandteile der Keimzelle. Große Probleme bereiten jedoch Verschmutzungen an Lampen sowie Trübungen und Verfärbungen im Wasser. Durch sie wird die Strahlungsdurchlässigkeit und somit die Wirkung der UV-Behandlung herabgesetzt. Aus diesem Grund beträgt die Schichtdicke des zu behandelnden Wassers meist nur bis zu 45 mm. Die Trübung des Wassers sollte kleiner als 0,2 NTU sein (66).

Bei den chemischen Verfahren wird die Chlorung, die Ozonung und die Behandlung mit Chlordioxid eingesetzt.

Desinfektion mittels Chlorung

Bei der Chlorung unterscheidet man die direkte Chlorung, bei der Chlorgas direkt dem zu behandelndem Wasser zudosiert wird, und die indirekte Chlorung, bei der wird Chlorgas zuerst in Wasser gelöst und anschließend als Chlorwasser zudosiert wird. Die oxidative Wirkung der Chlorung beruht auf der Bildung der hypochlorigen Säure, die bei der Lösung von Chlorgas in Wasser entsteht. Zusätzlich bildet sich HCl.

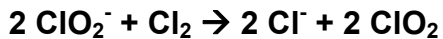


Da HOCl ein stärkeres Oxidationsmittel ist als die dissoziierte Form ClO^- , läßt die Desinfektionswirkung ab pH 6 mit steigendem pH-Wert nach. Eine weitere Möglichkeit der Chlorung stellt die Zugabe von flüssigem Natriumhypochlorit (NaOCl) oder festem Calciumhypochlorit (Ca(OCl)_2) dar. Die Anwendungskonzentration liegt gewöhnlich unter 1,2 mg/l. In Ausnahmefällen darf bis 6 mg/l Cl_2 zudosiert werden. Nach der Anwendung müssen Konzentrationen von 0,1-0,3 (0,6) mg/l nachweisbar sein. Der Vorteil der Chlorung liegt in der sicheren Desinfektion, ein großer Nachteil beruht auf der Reaktion mit organischen Wasserinhaltsstoffen. Neben der Bildung von geruchsaktiven Substanzen aus phenolischen Verbindungen (Chlorphenole) muß die Bildung von Chlorid, CO_2 , AOX, Trihalogenmethanen und die Modifikation organischer Verbindungen erwähnt werden (69).

Trihalogenmethane, deren Grenzwert in der TwVO mit 0,05 mg/l festgelegt ist, werden durch die Reaktion mit Huminstoffen gebildet (70). Organische Verbindungen können nach der Modifikation mit Chlor eine verbesserte biologische Abbaubarkeit besitzen, so daß diese für Mikroorganismen nach Aufzehrung des dosierten Chlors leichter zugänglich sind. Um einer Wiederverkeimung vorzubeugen wird deshalb nach der Chlorung eine Restkonzentration gefordert (s.o).

Desinfektion mittels Chlordioxid

Chlordioxid ist ein explosives Gas. Aus diesem Grund kann es nur direkt vor der Dosierung hergestellt werden. Zur Herstellung dienen das Salzsäure- und das Chlorverfahren. Bei erst genannten wird Salzsäure, bei dem letzt genannten Chlorwasser mit einer wäßrigen Natrium-Chlorit-Lösung (NaClO_2) zur Reaktion gebracht.



Die Anwendungskonzentration liegt gewöhnlich unter 0,4 mg/l. Nach der Anwendung müssen Konzentrationen von 0,05-0,2 mg/l nachweisbar sein. Der Vorteil von Chlordioxid gegenüber Chlor liegt in der höheren oxidativen Wirkung sowie der geringeren (langsameren) Reaktion mit organischen und insbesondere phenolischen Verbindungen. Die Oxidationsgeschwindigkeit ist pH-Wert unabhängig, damit zeigt ClO_2 auch bei pH 8-9 eine gute desinfizierende Wirkung. Ein Nachteil birgt sicherlich der hohe Aufwand gegenüber der Chlorung und die damit höheren Kosten.

Desinfektion mittels Ozon

Ozon wird durch elektrische Entladung aus (Luft-)Sauerstoff gewonnen. Die oxidative Wirkung des Ozons ist sehr hoch, die abtötende Wirkung gegenüber Bakterien und Viren wird von anderen Desinfektionsmitteln nicht erreicht. Im Gegensatz zu Cl_2 oder ClO_2 besitzt Ozon (O_3) keine Depot- oder Langzeitwirkung. Ozon reagiert innerhalb 10 bis 60 Minuten mit den Wasserinhaltsstoffen und zerfällt. Vorteilhaft gegenüber der Chlorung ist, daß bei der Ozonung kaum störende Geruchs- und Geschmackstoffe entstehen. Ähnlich wie bei der Chlorung werden auch bei der Behandlung mit Ozon organische Verbindungen modifiziert, was eine bessere biologische Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe zur Folge hat. Dieser Effekt wird bei schwerabbaubaren Wässern genutzt. Nachteilig sind der hohe apparative Aufwand und die hohen Investitionskosten. Bei dem Einsatz von Ozon sind in jedem Fall die vorgeschriebenen maximalen Arbeitsplatz Konzentrationen (MAK) einzuhalten (71).

3 Material und Methoden

3.1 Analytik

Die folgenden Bestimmungen wurden im Labor des Forschungszentrums Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität der Technischen Universität München und im Abwasserlabor der Brauerei Paulaner in München durchgeführt.

3.1.1 Summenparameter

CSB-Wert

Zur Bestimmung des CSB wurde ein Spektralphotometer der Firma *DR LANGE* verwendet. Des weiteren kamen folgende Schnelltests von *DR LANGE* zum Einsatz:

- LCK 314 (15-150mg O₂/l)
- LCK 214 (100-1000mg O₂/l)
- LCK 014 (1000-10000mg O₂/l)

TOC/DOC

Die Bestimmung des TOC erfolgte nach DEV Bd. 4 H 3 (72).

Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde mittels eines „testo®240“-Gerätes bestimmt.

pH-Wert

Das verwendete pH-Meter war vom Typ „pH 535 Multical®“ des Herstellers WTW.

p- und m-Wert

Die Bestimmung erfolgte nach MEBAK Band I Kapitel 1.1.11 (73).

3.1.2 Ionenbestimmungen

Die Bestimmung der Ionen erfolgte nach folgenden Richtlinien:

- Kationen: EN ISO 11885 E22
- Anionen: EN ISO 10304-1 D19

3.1.3 Ethanolbestimmung

Die Ethanolbestimmung erfolgte nach MEBAK III 1.1.1 (73)

3.1.4 Färbungs- und Trübungsmessung

Die Färbungs- bzw. Trübungsmessung wurde zum objektiven Vergleich der Wirkung der einzelnen Flockungsversuche herangezogen. Die Messung erfolgte mit einem Photometer der Fa. Shimadzu Typ UV 120-01 bei einer Wellenlänge von 594 nm. Da die Trübung des untersuchten Abwassers unterschiedlich stark war, wurde bei jeder Versuchsreihe eine Eichgerade als Vergleichskurve erstellt. Die Eichgerade wurde aus der Extinktion einer Verdünnungsreihe des 30 Minuten abgesetzten Rohabwassers ermittelt. Verdünnt wurde das Abwasser mit destilliertem Wasser.

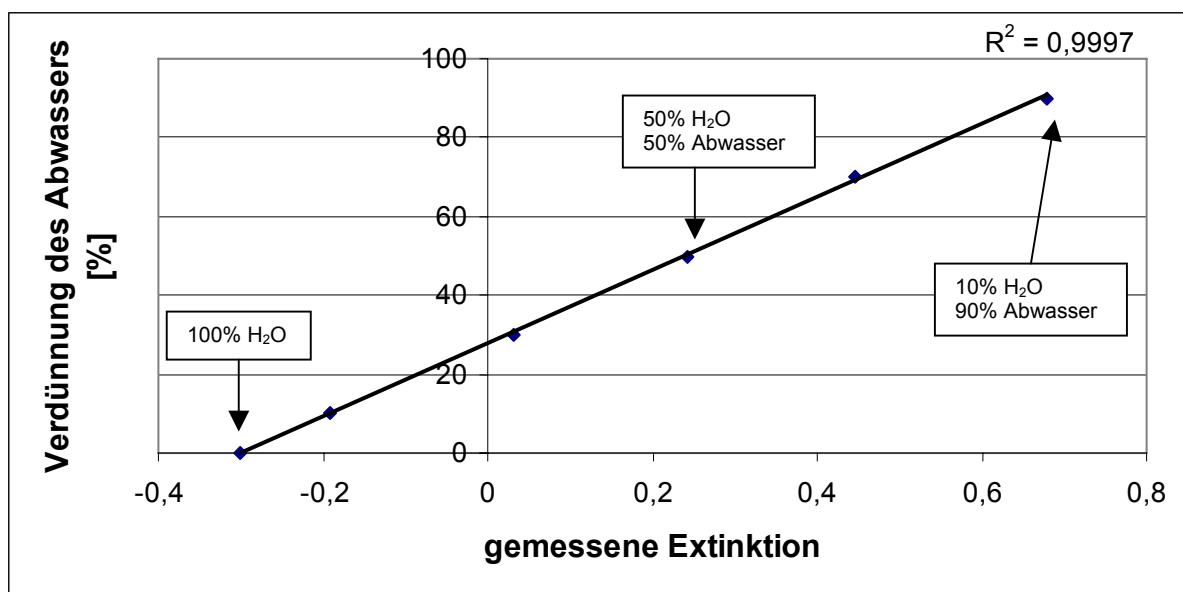


Diagramm 1: Extinktion einer Verdünnungsreihe des Abwasser „CIRCOX“

Die hier gezeigte Gerade ist als Beispiel zu verstehen, da sich auf Grund der Veränderung des Abwassers immer unterschiedliche Steigungen ergaben. Der Nullwert von destilliertem Wasser wurde immer bei $-0,300$ eingestellt.

Die Extinktion des Überstandes der Flockungsversuche wurde anschließend bei gleichen Einstellungen gemessen. Mit Hilfe der erstellten Eichgerade konnte diese in eine prozentuale Verdünnung des Abwassers umgerechnet werden. Diagramm 2 zeigt beispielhaft die berechnete Verdünnung nach Zugabe von Fe-III-Cl in verschiedenen Konzentrationen.

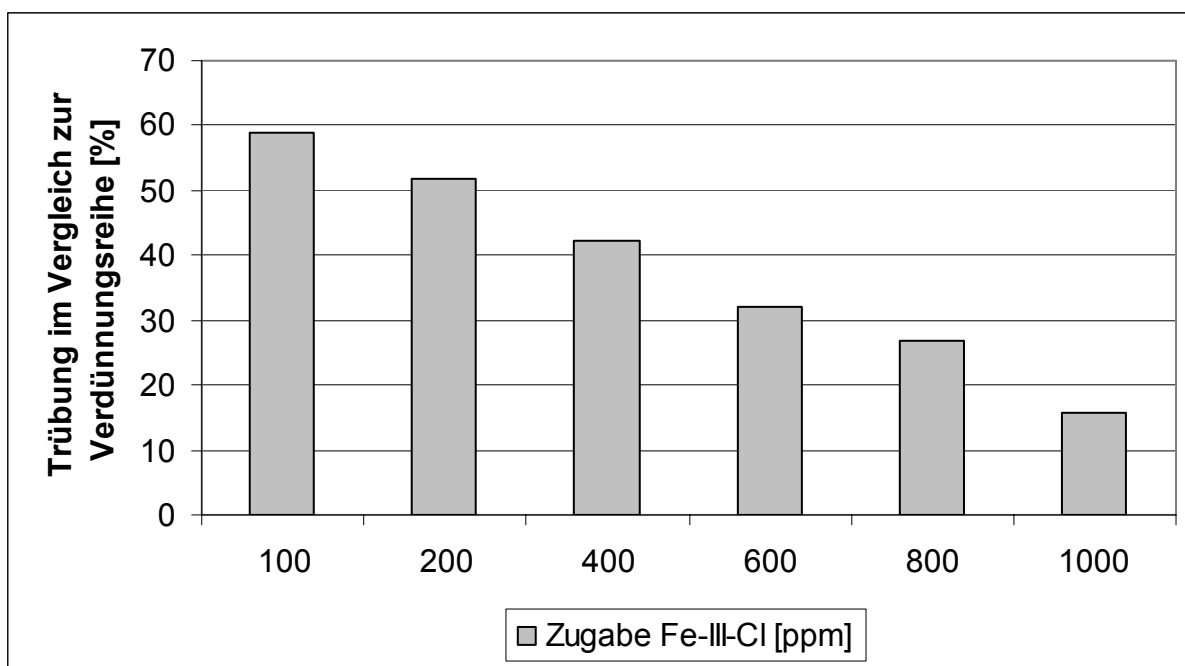


Diagramm 2: Gemessene Trübung bei Zugabe von Fe-III-Cl

3.1.5 Bestimmung des Filtertrockenrückstandes

Die Bestimmung des Filtertrockenrückstandes erfolgte gemäß MEBAK I 1.1.9.2 (7373).

3.1.6 Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe

Die Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe erfolgte mittels Filtration über 0,45 µm Membran-Rundfilter aus Cellulose-Acetat. Die Filter wurden in einem Trockenschrank bei Standardbedingungen getrocknet und vor und nach der Filtration mittels Feinwaage gewogen. Aus der Gewichts Differenz und dem Filtratvolumen wurde die Konzentration in mg/l berechnet.

3.1.7 Bestimmung des Silt Density Index (SDI)

Viele Membranhersteller von Umkehrosmosemembranen geben einen maximalen SDI an. Wird dieser Wert überschritten, muß nach Angaben der Hersteller mit Membranfouling gerechnet werden. Zur Bestimmung des SDI, wird die zu untersuchende Lösung durch einen 0,45 µm Filter mit 47 mm Durchmesser bei 2,1 bar filtriert. Gemessen wird die Zeit t_1 , welche benötigt wird, um ein Probenvolumen von 500 ml zu filtrieren. Die Zeitmessung wird gestartet, sobald sich ein konstanter Volumenstrom eingestellt hat. Nach der Bestimmung von t_1 wird die Filtration weitere 15 Minuten fortgesetzt (T). Danach wird die Zeit t_2 bestimmt, welche benötigt wird, um weitere 500 ml zu filtrieren. Aus den gemessenen Daten errechnet sich der SDI folgendermaßen:

$$SDI = \frac{\left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right) \cdot 100}{T} \dots\dots\dots (Gl. 47)$$

In der Regel wird von Membranherstellern ein $SDI < 5$ gefordert (74).

3.1.8 Untersuchungsparameter nach TwVO 2001

Die Meßmethoden der aufgeführten Parameter sind dem Anhang zu entnehmen.

3.2 Material

3.2.1 Versuchsanlagen

Zur Durchführung der Untersuchungen wurden zwei Versuchsanlagen der Firma *Ecolab* verwendet. Dabei handelte es sich um eine Anlage zur Mikro- bzw. Ultrafiltration und eine Anlage zur Umkehrosmose. Der prinzipielle schematische Aufbau der beiden Versuchsanlagen war gleich:

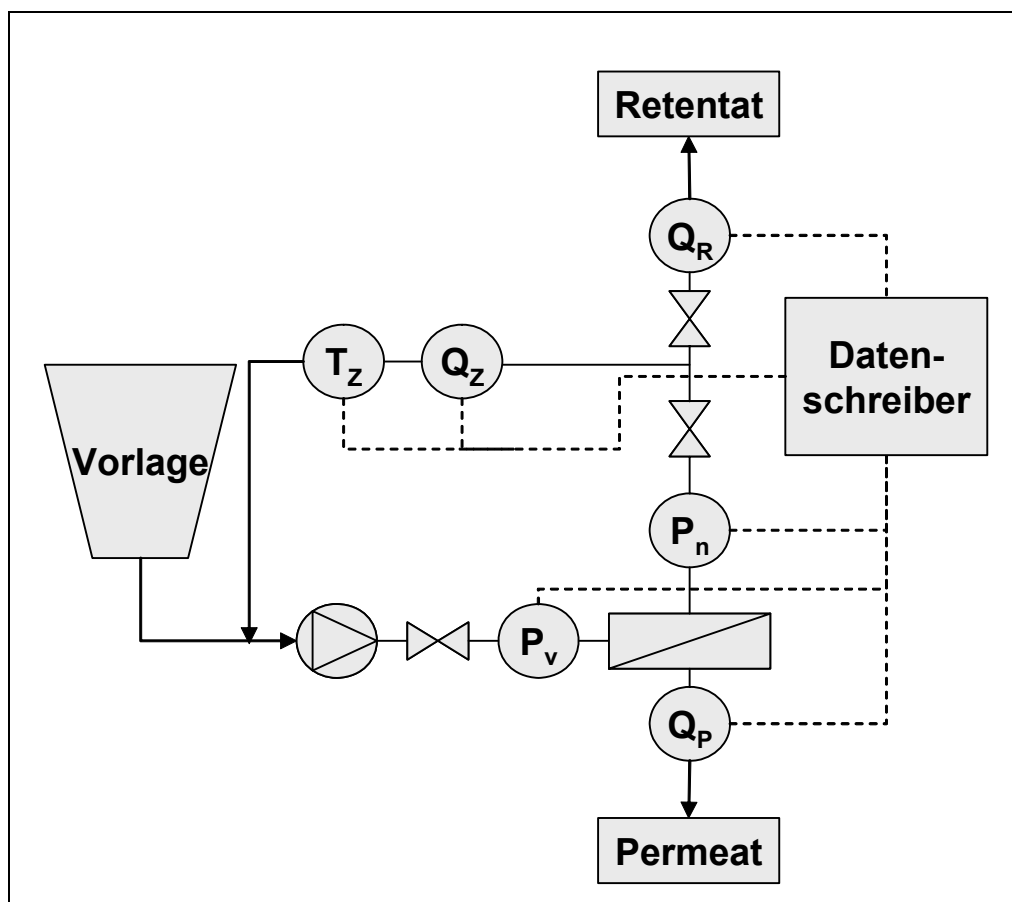


Abbildung 33: Schematischer Aufbau der Membranfiltrations-Versuchsanlagen

Beide Anlagen wurden nach einem Feed-And-Bleed Verfahren betrieben (vgl. Abschnitt 2.2.2.6.2). Gemessen wurden jeweils die Volumenströme von Zirkulat (Q_z), Permeat (Q_p) und Konzentrat (Q_k), die Drücke vor und nach dem Filtermodul (P_v , P_n) und die Temperatur des Feedstroms (T_z). Bei der Umkehrosmose konnte zusätzlich die Leitfähigkeit des Permeatstroms gemessen werden.

Die Versuchsanlage zur Mikro- oder Ultrafiltration konnte mit verschiedenen Modulen über Schläuche mit Milchrühranschluß (DN 25) bestückt werden. Die Pumpe der Versuchsanlage konnte nicht frequenzgesteuert werden, dies führte teilweise zu Schwierigkeiten bei den unterschiedlichen verwendeten Modulen. Die Ultrafiltrationsanlage wurde während der Versuchsdurchführung mit einem elektronischen Datenschreiber ausgerüstet. Dies war nötig, um die Ergebnisse von Langzeitversuchen auch bei Abwesenheit über Nacht auswerten zu können. Die elektronisch aufgezeichneten Daten konnten mittels Diskette auf den PC exportiert und dort in einer Tabellenkalkulation ausgewertet werden.

Die Umkehrosroseanlage war mit vier, in Reihe geschalteten Modulen des Typs BW30-4040, fest bestückt. Dies ergab eine gesamte Membranfläche von ca. 30 m².

Tabelle 13 sind die wichtigsten verwendeten Bauteile und Meßgeräte zu entnehmen:

Tabelle 13: Verwendete Messgeräte

Gerät	TYP	Herstellerfirma
Datenschreiber	Eco-graph	<i>Endress + Hauser</i>
Thermometer	Omnigrad M TR 10	<i>Endress + Hauser</i>
Druckmessung	Cerabar S	<i>Endress + Hauser</i>
Durchflußmessung	Promag 33 / 53	<i>Endress + Hauser</i>
Füllstandsmessung	Liquipoint T FTW 31	<i>Endress + Hauser</i>
Pumpe UF	CRN 4-220 S	<i>Grundfos</i>
Pumpe RO	CRN 4-220	<i>Grundfos</i>
Dosierpumpe	Elados EMP II	<i>Ecolab</i>

3.2.2 Verwendete Filter und Filtermodule

Zu den Ultrafiltrationsversuchen wurden folgende Filter eingesetzt:

Mehrrohrmodule, Firma *Nadir*:

Tabelle 14: Kennzahlen der Mehrrohrmodule (75)

Modultyp	MH12-NN	MH12-NN	MH25-NN	MH25-NN
Membrantyp	DUS 400	DUS 1010	DUY L	DUY M
Membranmaterial	Polyethersulfon	Polyethersulfon	Polyacrylnitril	Polyacrylnitril
Innendurchmesser, Einzelrohr [mm]	14,1	14,1	14,1	14,1
Membranfläche [m ²]	1	1	2	2
MWCO [kDa]	40	100	40	20
Wasserfluß, 25°C, 1bar [l/m ² *h]	130	210	130	70
Temperaturbeständigkeit [°C]	60	60	45	45
pH-Bereich	1 -13	1 -13	2 – 12	2 – 12
Empfohlene Überströmrate [m ³ /h]	0.9 – 1,2	0.9 – 1,2	0.9 – 1,2	0.9 – 1,2
Überstromrate [m/s]	1,6 – 2,1	1,6 – 2,1	1,6 – 2,1	1,6 – 2,1

Hohlfasermodul, Firma *Nadir*:

Tabelle 15: Kennzahlen des Hohlfasermoduls (75)

Modultyp	FS10- FS
Membrantyp	FUS 0382
Membranmaterial	Polyethersulfon
Hohlfaserdurchmesser, innen/außen [mm]	0,8 / 1,3
Membranfläche [m ²]	5,3
MWCO [kDa]	30
Wasserfluß, 25°C, 1bar [l/m ² *h]	509
Temperaturbeständigkeit [°C]	<95
pH-Bereich	1-14
Überströmrate, für 1m/s [m ³ /h]	3,8

Zur Umkehrosmose wurden Wickelmodule der Firma *Filmtec* eingesetzt. In unten stehender Tabelle sind die wichtigsten Kennzahlen der Membran aufgeführt:

Tabelle 16: Kennzahlen der Umkehrosmosemembran (76)

FILMTEC-Membran	
Bezeichnung	BW30-4040
Filtrationsfläche	7,6 m ²
empfohlener Betriebsdruck	15,5 bar
maximaler Permeatfluß	8,3 m ³ /d
Salzrückhalt bei definierten Standardbedingungen	99,5%
maximaler Feedstrom	3,6 m ³ /h
maximale Temperatur	45 °C
maximaler Druck	41 bar
maximaler Druckabfall	1 bar
pH-Bereich während der Filtration	2-11
pH-Bereich während kurzer Reinigung	1-12
maximale Konzentration an freiem Chlor	<0,1 ppm
maximaler SDI-Index	5

3.2.3 Verwendete Reinigungsmittel

Zur Reinigung der Versuchsanlagen wurden verschiedene saure, alkalische und enzymatische Reinigungsmittel der Firma *Ecolab* verwendet. Die einzelnen Mittel sind in nachfolgender Tabelle kurz charakterisiert. Die Datenblätter mit weiteren Informationen zu den aufgeführten Reinigungsmitteln können über den Hersteller bezogen werden.

Tabelle 17: Überblick über verwendete Reinigungsmittel (77)

Mittel	Art	Entfernung von:	Konzentration [%]	Temperatur-Bereich	Komponenten
P3-Ultrasil 53	- pulvrig - neutral - enzymatisch - tensidhaltig	Proteinen	0,5–1,5	Bis 55 °C	- Enzyme - Komplexbildner - anionische Tenside - Puffersubstanzen
P3-Ultrasil 73	- flüssig - sauer - tensidhaltig	mineralischen, fett-, protein-, und ölhaltigen Belägen	0,5–1,5	Bis 85 °C	- organische Säuren - Tenside
P3-Ultrasil 75	- flüssig - sauer - tensidfrei	mineralischen Beläge	0,3–1,5	Bis 85 °C	- Salpetersäure - Phosphorsäure
P3-Ultrasil 112	- flüssig - alkalisch - tensidhaltig	Proteinen und organischen Rückständen	1,5-3,0	Bis 85 °C	- org. Sequestrierungsmittel - anionische Tenside - Emulgatoren - Alkaliträger

3.2.4 Verwendete Fällungs- und Flockungsmittel

Die in dieser Arbeit verwendeten Fällungs- und Flockungsmittel sind in folgender Tabelle dargestellt. Weitere Informationen zu den Mitteln sind bei den Herstellern erhältlich.

Tabelle 18: Verwendete Fällungs- und Flockungsmittel

Hersteller:	Mittel:	Art:	Abkürzung:	Dosierung
Südchemie	P150	Fest, Bentonit	P150	k.A.
	P150A	Fest, Bentonit	P150A	k.A.
	P220	Fest, Bentonit	P220	k.A.
	P250	Fest, Bentonit	P250	0,5-2 kg/m ³
	P289	Fest, Bentonit	P289	0,5-2 kg/m ³
	P290	Fest, Bentonit	P290	0,5-3 kg/m ³
	P290A	Fest, Bentonit	P290A	0,5-3 kg/m ³
	P294	Fest, Bentonit	P294	0,5-2 kg/m ³
Henkel	8720	Fest, Anionisch	8720	0,2-5 g/m ³
	8721	Fest, Anionisch	8721	0,2-5 g/m ³
	8740	Fest, Anionisch	8740	0,2-5 g/m ³
	8763	Fest, Anionisch	8763	0,2-5 g/m ³
	8765	Fest, Anionisch	8765	0,2-5 g/m ³
	8766	Fest, Anionisch	8766	0,2-5 g/m ³
Biesterfeld	Aquarhone 18D	Flüssig, Al, Fe	18D	k.A.
	AlCl ₃	Lösung	Al-III-Cl	k.A.
Sonstige	FeCl ₃	Lösung	Fe-III-Cl	k.A.

Tabelle 19: Kosten der flüssigen Fällungs- und Flockungsmittel (78)

Mittel	Kosten [€/100 kg]
Eisen-III-Chlorid (40%ige Lösung)	26
Aluminium-III-Chlorid (30%ige Lösung)	41
Aquarhone 18 D PAC	46

3.2.5 Dekanter

Klär-Dekanter der Firma *Westfalia Separator* vom Typ CA 22.-01-00.

Leistung	bis 4 m ³ /h
Trommeldrehzahl:	5100 U/min
Zentrifugalbeschleunigung (b/g)	3200
Regulierscheibe:	150 mm, 8191-6726-070
Motor-Wechselscheibe:	8191-3357-300
Dekanter-Wechselscheibe:	8191-3356-260
Motorleistung:	11 kW
Mögliche Differenzdrehzahl:	8,12 und 20 U/min

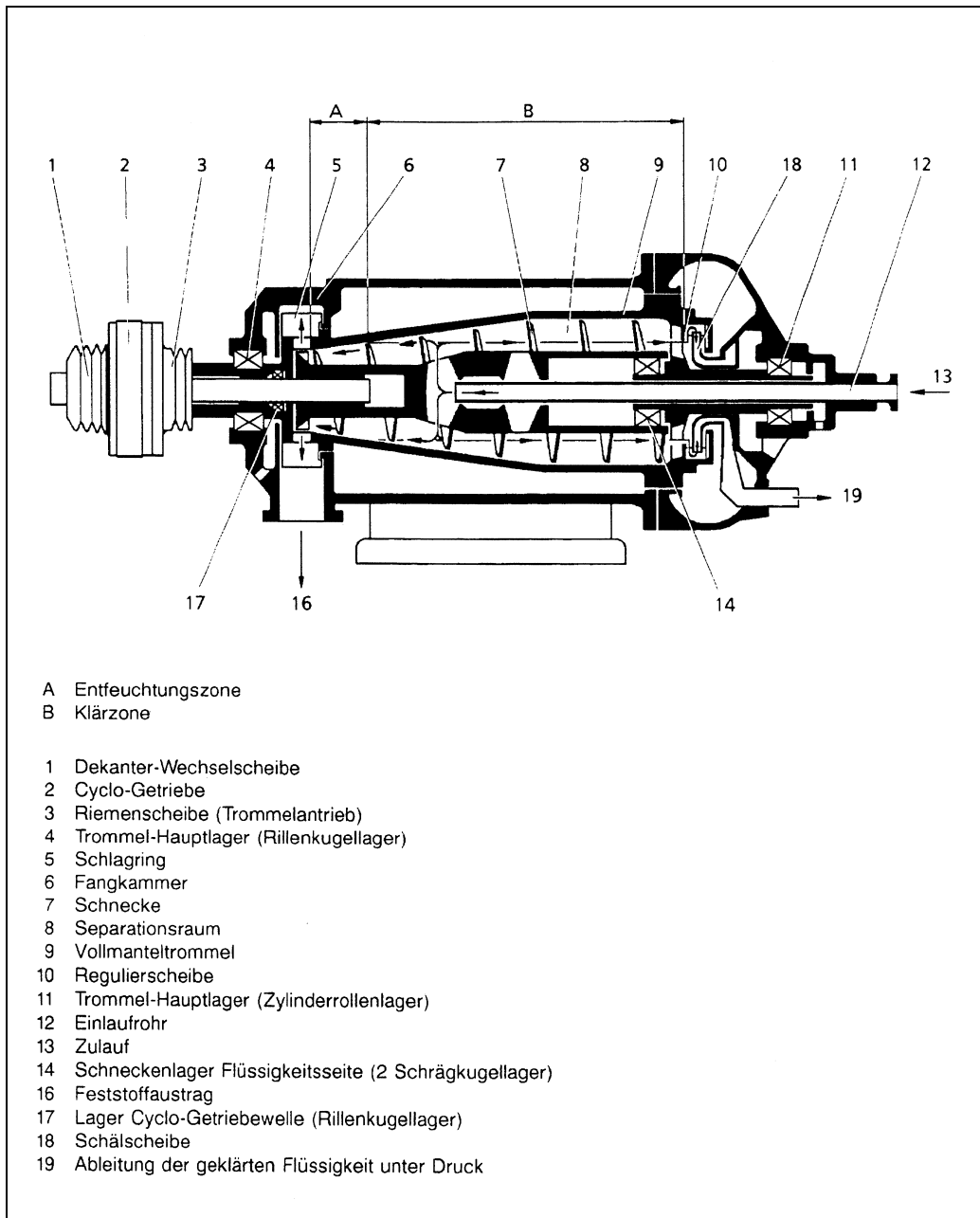


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Dekanters – „Westfalia Separator HB CA22“ (79)

Tabelle 20: Verschiedene Einstellungen des Dekanters

	Druck [bar]	Differenzdrehzahl [1/min]
Dekanter Einstellung I	0,1	8
Dekanter Einstellung II	2	8
Dekanter Einstellung III	0,1	20
Dekanter Einstellung IV	2	20

3.2.6 Sonstige verwendete Geräte

- **Faltenfilter:**

Rundfilter 589 Schwarzband

(*Schleich&Schüll*)

- **Labor-Rundfilter:**

Cellulose-Nitrat-Filter der Porenweiten 12 µm bis 0,025 µm

(*Sorbis Typ SM113...*)

- **Dead-End-Filter:**

Kerzenfilter der Firma *Seitz & Schenk*

Porenweite: 0,45 µm

Material Cellulose-Acetat

3.3 Versuchsdurchführung

3.3.1 Reinigung der Membranfilter

Wie bereits in Abschnitt 3.3.3 erwähnt, standen vier verschiedene Reinigungsmittel zur Verfügung: zwei saure, ein alkalisches und ein enzymatisches Reinigungsmittel. Die sauren Mittel dienten zur Entfernung von mineralischen Belägen. Die zusätzlich enthaltenen Tenside führen zu einer Entfernung von protein-, fett-, und ölhaltigen Belägen. Das alkalische Reinigungsmittel wird zur Entfernung von organischer Verschmutzung verwendet, durch die eingesetzten Enzyme werden Proteine abgebaut.

Prinzipiell bestand die Möglichkeit, diese Mittel in verschiedenen Reihenfolgen einzusetzen, oder auch einzeln, um den Reinigungserfolg der einzelnen Mittel separat zu ermitteln. Außerdem konnten im Reinigungsprozeß des weiteren folgende Parameter entsprechend dem *Sinner'schen* Wirkungskreislauf variiert werden:

- transmembraner Druck
- Überströmungsgeschwindigkeit
- Temperatur
- Konzentration des Reinigungsmittel
- Reinigungsdauer
- Reinigung permeat- oder feedseitig

Bei den Hohlfasermodulen bestand die Möglichkeit, die Membran permeatseitig rückzuspülen. Bei den verwendeten Mehrrohr- und Wickelmodulen bestand diese Möglichkeit nicht.

Bei feedseitiger Reinigung galt es zu untersuchen, inwieweit sich eine hohe Überströmungsgeschwindigkeit mit daraus resultierenden hohen Scherkräften auf den Reinigungserfolg auswirkt. Aufgrund der Versuchsanlage hatten höhere Überströmungsgeschwindigkeiten auch immer höhere transmembrane Drücke zur Folge. Weiterhin wurde die Effizienz einer Reinigung mit sehr geringem transmembranen Druck und entsprechend niedrigeren Überströmgeschwindigkeiten untersucht.

Zusätzlich wurde die optimale Reihenfolge und Konzentration der Mittel sowie die ausreichende Reinigungsdauer ermittelt. Die Validierung der Reinigung erfolgte durch die Bestimmung des Wasserwertes.

3.3.2 Bestimmung des Wasserwertes

Der Wasserwert gibt den Wasserfluß einer Membran in Abhängigkeit des transmembranen Druckes an. Da dieser temperaturabhängig ist, wird er bei konstanter Temperatur ermittelt. Im Idealfall wird der Wasserwert mit vollentsalztem Wasser aufgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Wasserwert immer mittels Stadtwasser mit gleichbleibender Qualität bestimmt. Alle Angaben des Wasserwertes beziehen sich auf 25 °C.

Mithilfe des Wasserwertes kann sehr zuverlässig die Effizienz einer erfolgten Reinigung bewertet werden. Dazu wird der ermittelte Wert vor der Filtration mit dem Wert des gereinigten Filters nach der Filtration verglichen. Bei einer erfolgreichen Reinigung muß der Wasserwert den Ausgangswert theoretisch erreichen.

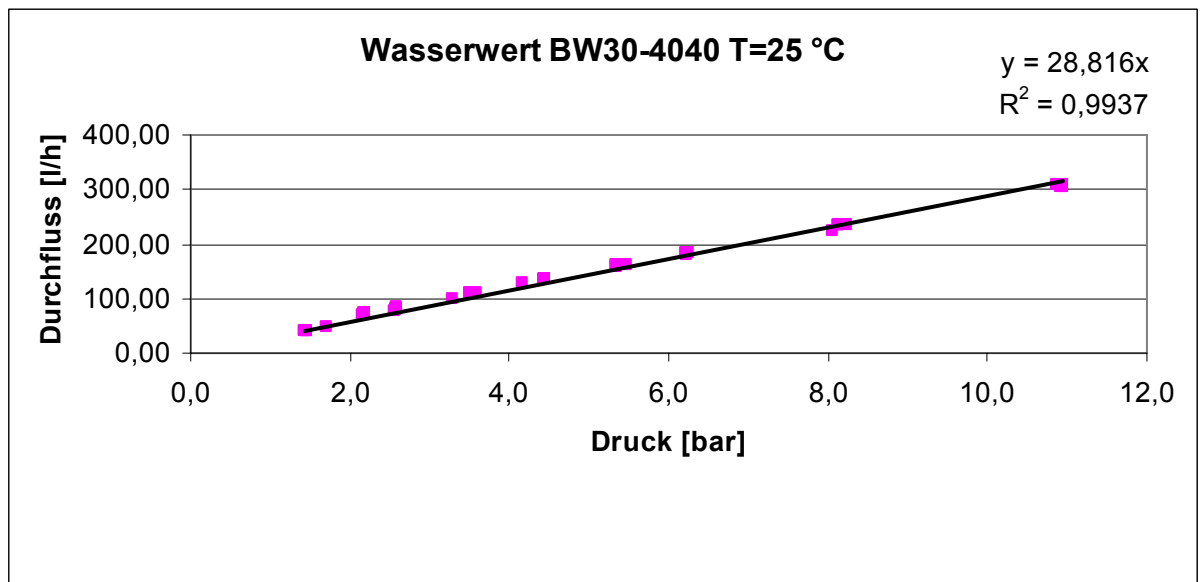


Diagramm 3: BW30-4040 - Beispiel eines Wasserwertes

3.3.3 Durchführung der Fällungs- und Flockungsversuche

Die Durchführung der Flockungsversuche erfolgte nach einem standardisierten *Jar-Test* mit folgenden Randbedingungen:

- Becherglas 1l mit Rührer
- Wasservolumen 500 ml
- Schnellrührphase 30 s, 300 Upm
- Langsamrührphase 20 min, 40 Upm
- Sedimentationszeit 30 min

Zur Beurteilung der Fällung/Flockung wurde der Überstand auf Trübung, Trockensubstanz, den CSB sowie auf Aluminium untersucht.



Abbildung 35: Beispiel eines Fällungs- und Flockungsversuchs mit unterschiedlichen Einsatzkonzentrationen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Darstellung des Wasserhaushaltes am Beispiel einer Großbrauerei

4.1.1 Frischwassersituation

Die in diesem Kapitel dargestellten Werte stammen aus dem Jahr 2001 und basieren auf den gemittelten Jahreswerten. Sie stellen somit die Zahlen zu Beginn der Untersuchungen dar. Neben einem geringen Anteil Stadtwasser werden in der Untersuchungsbrauerei im wesentlichen fünf verschiedene Wasserarten und Wasserqualitäten verwendet. Diese sind:

- 1) Rohwasser mit Chlordioxid versetzt (Trinkwasserqualität)
- 2) Rohwasser zur Limoausmischung (Trinkwasserqualität)
- 3) Brauwasser (Trinkwasserqualität)
- 4) Vollentsalztes Wasser
- 5) Kühlwasser

Die Brauerei ist in einen oberen und einen unteren Betrieb geteilt. Im unteren Betrieb befindet sich die Produktion bis zum Gärkeller. Im oberen Betrieb werden die Produktionsschritte vom Gärkeller bis zur Abfüllung durchgeführt. Die Mengen und die prozentualen Anteile der Frischwasserarten sind Tabelle 21 zu entnehmen:

Tabelle 21: Mengen und Anteile der einzelnen Frischwasserarten der Untersuchungsbrauerei – Stand 2001

Wasserqualität	Menge [m ³ /a]	Anteil in Prozent
Rohwasser mit ClO ₂ unterer Betrieb (Sudhaus bis Gärkeller)	64.942	5,9
Rohwasser mit ClO ₂ oberer Betrieb (Gärkeller bis Abfüllung)	467.498	42,6
Brauwasser gesamt	421.473	38,4
Kühlwasser aus Flachbrunnen	132.960	12,2
Kesselspeisewasser vollentsalzt	4.364	0,4
Rohwasser für Limonade	5.236	0,5
SUMME	1.096.473	100

Die folgende Tabelle zeigt die einzelnen Wasserverbräuche nach Abteilungen verglichen mit Literaturdaten.

Tabelle 22: Vergleich des spezifischen Wasserverbrauchs der Untersuchungsbrauerei mit Literaturdaten – Stand 2001

Bereich	Untersuchungsbrauerei Frischwasser [m ³ /hl VB]	Literaturwerte (80,81,82) Frischwasser [m ³ /hl VB]
Wasseraufbereitung	0,019	k. A.
Sudhaus/ Würzekühlung	0,180	0,130-0,236
Gär- und Lagerkeller	0,031 0,016	0,032-0,080 0,024-0,067
Filterkeller/ Drucktankkeller	0,014	0,010-0,109
Flaschen- und Faßkeller	0,092	0,090-0,210 0,008-0,067
Dampferzeugung	0,002	0,001-0,030
Luftkompressoren Kühlwasser	0,053	0,012-0,050
Sonstiges	0,045	0,100-0,300
Gesamt	0,45	0,407-1,149

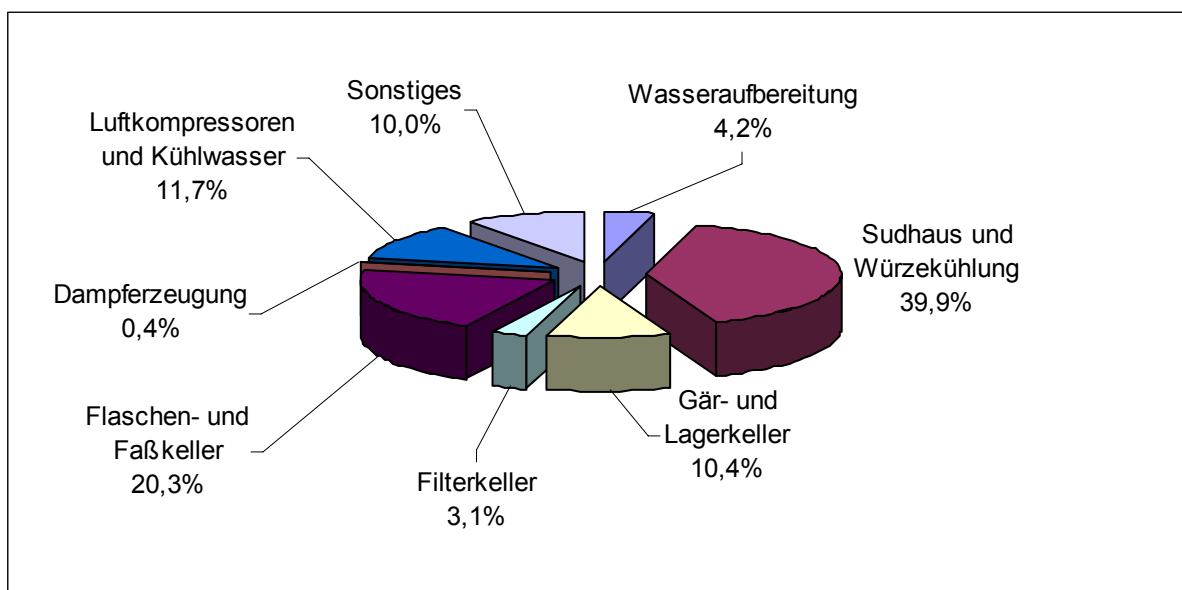


Diagramm 4: Prozentuale Verteilung der Wasserverbräuche einzelner Abteilungen der Untersuchungsbrauerei

Tabelle 22 ist zu entnehmen, daß der spezifische Wasserverbrauch der Untersuchungsbrauerei bereits zu Beginn der Untersuchungen mit $0,45 \text{ m}^3$ pro hl VB sehr niedrig lag.

Im folgenden werden die einzelnen Wasserqualitäten kurz beschrieben.

Rohwasser mit ClO_2

Dieses Wasser wird, gemeinsam mit dem Brauwasser, aus den Tiefbrunnen 3, 4 und 5 gewonnen. Nach dem Fördern wird das Wasser belüftet und anschließend mittels Mehrschichtfiltern von dem ausgefällten Eisen- und Manganoxid getrennt. Vor dem Einsatz im Betrieb wird das Wasser mit Chlordioxid versetzt und in den Reserven R2A und R2B gespeichert. Die Zahlen in Abbildung 36 geben die Nummern der Wasseruhren an.

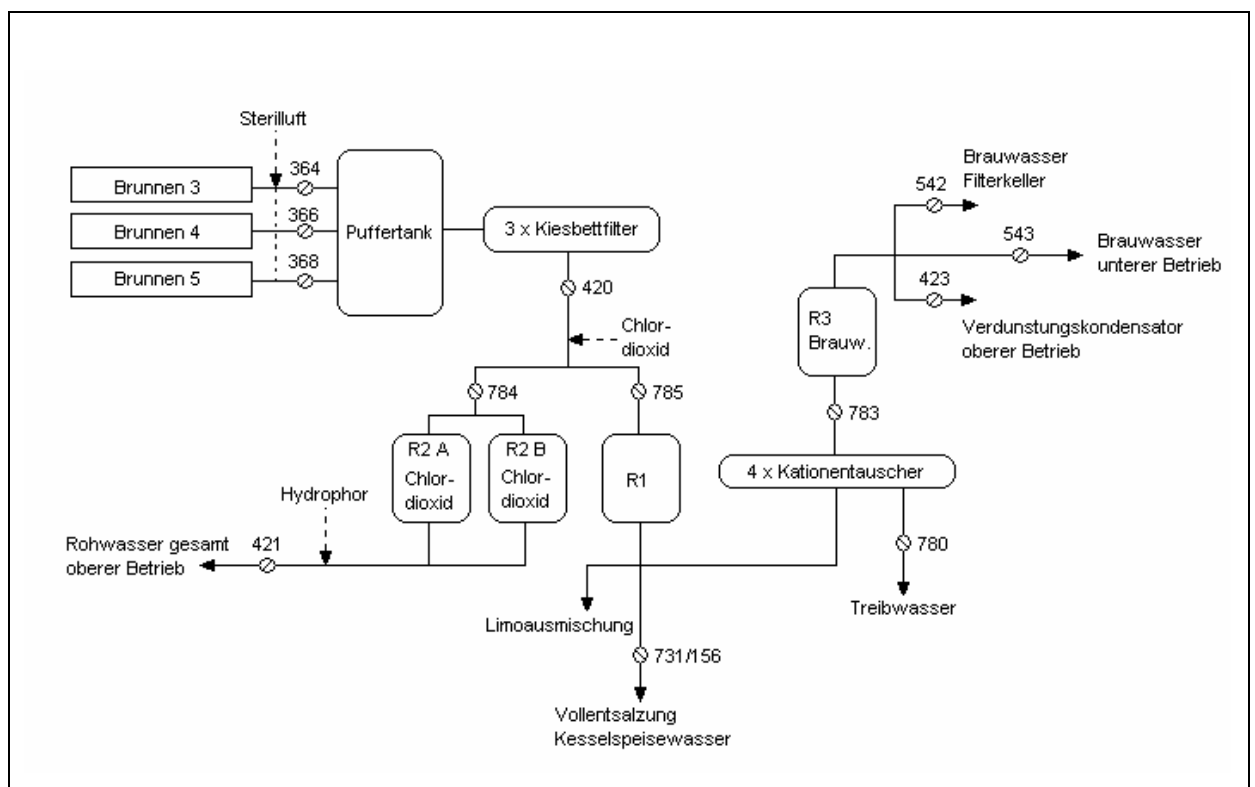


Abbildung 36: Vereinfachte, schematische Darstellung der Wasseraufbereitung der Untersuchungsbrauerei.

Das Wasser wird größtenteils im Flaschenkeller als Kalt- und auch Warmwasser verwendet. Wie bereits erwähnt muß dieses Wasser nach der Trinkwasserverordnung 2001 bei der Möglichkeit eines Produktkontaktes Trinkwasserqualität aufweisen. Abbildung 36 zeigt die jahresdurchschnittlichen, prozentualen Anteile der Hauptverbraucher.

Tabelle 23: Rohwasserverbrauch der Untersuchungsbrauerei – Stand 2001

Verbraucher	Menge [m ³ /a]	Anteil in Prozent
Flaschenwaschmaschinen	88.104	18,8%
Pasteur	27.720	5,9%
Einspeisung WW Verteiler	79.116	16,9%
Filterkeller/CIP 8/CIP 9/CIP 13	33.096	7,1%
Flaschenkeller	73.464	15,7%
Faßkeller/Einwegverpackung	12.672	2,7%
CIP 10	9.972	2,1%
Lagerkeller/CIP 14	27.984	6,0%
sonstiges	115.370	24,7%
SUMME	467.798	100%

Rohwasser zur Limoausmischung

In der Untersuchungsbrauerei wurden im Jahr 2001 5.760 m³ Frischwasser zur Limonadenausmischung benötigt. Das hierfür verwendete Wasser muß der TWVO entsprechen.

Brauwasser

Dieses Wasser wird gemeinsam mit dem Rohwasser, aus den Tiefbrunnen 3, 4 und 5 gewonnen. Nach dem Fördern wird das Wasser belüftet und anschließend mittels Kiesbettfilter von Eisen und Mangan befreit. Vor dem Einsatz im Betrieb wird das Wasser mittels eines Kationenaustauschers enthärtet (Abbildung 36).

Der Brauwasseranteil am Gesamtwasserverbrauch liegt bei ca. 44 %. Die folgende Tabelle zeigt die Mengenaufteilung des verwendeten Brauwassers. Mit Brauwasser zum UB wird jenes Wasser bezeichnet, welches in das Sudhaus gelangt und damit

größtenteils direkt zur Würzebereitung Verwendung findet. Das Wasser, welches in den Verdunstungskondensatoren Verwendung findet, hat keinen Produktkontakt und unterliegt somit nicht der Trinkwasserverordnung von 2001.

Tabelle 24: Brauwasserverbrauch der Untersuchungsbrauerei

Verbraucher	Menge [m³/a]	Anteil [%]
Brauwasser für Verdunstungskondensatoren	16.775	4,0%
Brauwasser zum Filterkeller	34.940	8,3%
Brauwasser zum UB (Sudhaus)	369.755	87,7%
SUMME	421.470	100%

Vollentsalztes Kesselspeisewasser

Das Kesselspeisewasser machte mit einem Verbrauch von 4.800 m³ im Jahr 2001 nur einen geringen Anteil am Gesamtverbrauch aus. Das Wasser wird mittels Kationen- und Anionentauscher vollentsalzt. Das Wasser unterliegt speziellen Richtlinien (6,7).

Kühlwasser aus Flachbrunnen

Dieser Wasserstrom betrug mit ca. 144.000 m³ monatlich etwa 12 % des gesamten Wasserbedarfs des Jahres 2001. Das Wasser wird aus einem Flachbrunnen gefördert und ohne Aufbereitungsmaßnahmen direkt als Kühlwasser genutzt. Nach der Kühlung wird es direkt wieder einem Schluckbrunnen zugeführt und ist somit für eventuelle Aufbereitungsmaßnahmen uninteressant.

4.1.2 Abwassersituation – Zur Aufbereitung geeignete Abwasserströme

Das Ziel der Untersuchungen war die gezielte Suche nach geeigneten Abwasserströmen zur Aufbereitung und nicht das Erstellen eines Abwasserkatasters, welches eine komplette Aufstellung aller Abwasserströme mit Mengen und Inhaltsstoffen der verschiedenen Abteilungen der Brauerei beinhaltet. Derartige Untersuchungen wurden von *Heidemann*, *Rosenwinkel* und *Seyfried* sowie anderen in Brauereien verschiedener Größenordnungen bereits durchgeführt (83,84).

Um der Aufgabenstellung nachgehen zu können, welche Abwasserströme zur Aufbereitung geeignet sind, müssen einige Vorüberlegungen angestellt werden. Generell stellt sich die Frage, ob Abwasserströme einzeln oder getrennt aufbereitet werden sollen.

Eine getrennte Aufbereitung hat in vielerlei Hinsicht Vorteile. Werden Abwasserströme gezielt voneinander getrennt aufbereitet, kann eine Durchmischung verschiedener Abwässer verhindert werden. Durch eine Vermischung von Abwasserströmen verschiedener Zusammensetzung wird das Mischprodukt in seiner Zusammensetzung in der Regel komplexer, da nach einer Vermischung mehr verschiedenartige Inhaltsstoffe vorliegen. Dies würde eine anschließende Aufbereitung weiter erschweren. Ein Beispiel wäre die Vermischung eines partikelhaltigen Abwasserstromes, der keine störenden gelösten Inhaltsstoffe enthält (Rückspülwasser aus Enteisung), mit einem partikelfreien aber durch gelöste Bestandteile stark belasteten Abwasserstrom (Bier-Wasser-Gemisch). Dadurch würde ein Abwasserstrom entstehen, der sowohl durch gelöste als auch durch ungelöste Inhaltsstoffe belastet ist. Eine Ausnahme wäre eine Verdünnung von Abwasserströmen mit anderen, sehr schwach, aber ähnlich verschmutzten Strömen.

Ein weiterer Vorteil der getrennten Aufbereitung liegt darin, daß das Abwasser am Ort der Entstehung aufbereitet werden kann, und somit lange Transportwege wegfallen. Idealerweise können die so aufbereiteten Abwasserströme bei den gleichen oder anderen ortsnahe Verbrauchern wieder eingesetzt werden. Das bedeutet, daß auch die Wahl einer möglichen Wiederverwendung des Brauchwassers die Wahl der geeigneten Abwasserströme beeinflusst. Es müssen

somit verstärkt dort Abwasserströme untersucht werden, wo eine Wiederverwendung des Brauchwassers möglich ist. Dadurch können lange Transportwege des Brauchwassers vermieden und zusätzliche Kosten eingespart werden.

Die getrennte, produktionsintegrierte Aufbereitung stellt drei wesentliche Voraussetzungen an die jeweiligen Abwasserströme:

- 1) Der Abwasserstrom sollte sammelbar sein und eine gewisse Mindestmenge überschreiten.
- 2) Der Abwasserstrom sollte einen bestimmten Verschmutzungsgrad nicht überschreiten.
- 3) Die Menge und Zusammensetzung des Abwasserstroms sollte nicht zu stark variieren.

Ad 1) Eine getrennte Aufbereitung der einzelnen Verbraucher setzt voraus, daß eine gewisse Abwassermenge, je nach Art der Aufbereitung, vorhanden sein muß, um diese wirtschaftlich betreiben zu können.

Das Sammeln mehrerer kleiner, gleichartiger, aber örtlich getrennter Abwasserströme, wie diese beispielsweise bei verschiedenen CIP-Anlagen vorliegen, ist prinzipiell denkbar. Bei bestehenden Brauereien ist dies in der Regel jedoch mit einem sehr hohen Aufwand für Verrohrungen verbunden. Dies führt dazu, daß diese Maßnahmen unwirtschaftlich werden. Im Falle der Untersuchungsbrauerei wäre eine nachträgliche Installation eines Brauchwasserleitungsnetzes mit unverhältnismäßig großem Aufwand verbunden. Es ist zu bedenken, daß bei der Einbeziehung verschiedener CIP-Anlagen in einen möglichen Brauchwasserkreislauf, neben den weiterhin benötigten Trinkwasserleitungen zusätzlich Brauchwasserzuleitungen und Abwasser-Sammelleitungen benötigt werden. Da der CIP-Prozeß aufgrund der letzten Frischwasserausspülung weiterhin auf Trinkwasser angewiesen ist, müßten somit alle Leitungen zweifach ausgeführt werden, um ein Vermischen von Brauch- und Trinkwasser zu verhindern. Bei Neubauten von Brauereien könnten derartige Überlegungen jedoch mit in die Planung aufgenommen werden. Aus diesen Gründen werden die Abwasserströme der CIP-Anlagen bei den folgenden Überlegungen nicht weiter berücksichtigt.

In den Untersuchungen dieser Arbeit kamen deshalb nur Abwasserströme mit ausreichendem Volumenstrom oder aber mehrere, gleichartige und örtlich nahe gelegene Abwasserströme in Betracht.

Ad 2) Es liegt nahe, daß die Aufbereitung von Abwasser mit zunehmender Verschmutzung immer komplexer wird. Aus diesem Grund sollten die zur Aufbereitung ausgewählten Abwasserströme möglichst wenig belastet sein. Sehr viele Abwasserströme einer Brauerei beinhalten viele Produkt- oder Nebenproduktreste und sind dadurch besonders stark organisch verschmutzt. Abgesehen von den Reinigungsvorgängen (CIP) sind in den Bereichen Sudhaus, Gär- und Lagerkeller sowie Filterkeller CSB-Konzentrationen im Abwasser von 4.000–180.000 mg/l zu erwarten. Tabelle 25 verdeutlicht dies anhand einiger Beispiele:

Tabelle 25: Beispiele für hoch belastete Abwasserteilströme und CIP-Abwässer in der Brauerei (85)

Abteilung	Abwasserteilstrom	Art	CSB-Konzentration [mg/l]
Sudhaus	Würze Separieren	Produkt/Nebenprodukt	155.000
	Treberpreßsaft	Produkt/Nebenprodukt	40.000
	alkalische Reinigung Würzeweg	CIP	930
Gär- und Lagerkeller	Hefeweißbier Separieren	Produkt/Nebenprodukt	180.000
	Überschäumen ZKG	Produkt/Nebenprodukt	156.000
	Kellerleitung vorreinigen	Produkt/Nebenprodukt	22.500
	ZKG Hauptreinigung	CIP	2.200
	ZHF-Spülung	CIP	1.000
Filterkeller	Kieselgurpreßsaft	Produkt/Nebenprodukt	34.400
	Drucktank Vorreinigung	CIP	4.400

Ad 3) Geeignete Abwasserströme sollten konstante Volumenströme aufweisen. Bei starken Schwankungen in der Abwassermenge sind sonst unverhältnismäßig große Puffertanks notwendig, um eine konstante Aufbereitung zu ermöglichen. Eine zu lange Pufferung von Abwasserströmen birgt zudem biologische Risiken.

Tabelle 26 gibt einen Überblick über die wichtigsten anfallenden Abwasserströme in den einzelnen Abteilungen einer Brauerei, sowie über den durchschnittlichen CSB des Gesamtabwassers der jeweiligen Abteilungen.

Tabelle 26: Beispiele für Abwasseranfallstellen in der Brauerei (80,86,87).

Abteilung	Ø CSB [mg/l]	Menge [m ³ /hl VB]	Abwasseranfall	Abwasserart / Kommentar
Wasser- aufbereitung	<15	0,019	- Rückspülung Mehrschichtfilter - Regeneration Ionentauscher	- partikelhaltig, kaum gelöste Inhaltsstoffe - stark salzhaltig, partikelfrei
Sudhaus	3000	0,029	CIP-Reinigung - Maischebottich - Läuterbottich - Würzpfanne - evt. Separator, Whirlpool - Leitungen Rohrleitungen leeren Treberpreßsaft Glattwasser Heißtrub Kühltrub	- partikelhaltige Abwässer aus CIP-Prozessen - partikelhaltige Abwässer mit Produkt- oder Nebenproduktresten und zum Teil sehr hohen CSB-Frachten.
Gärkeller Lagerkeller	800 - 2000	0,047	CIP-Reinigung - Hefereinzucht - Hefetank - Gärtank, Lagertank - Separator - Leitungen Hefepreßsaft Hefe-Bier-Gemisch (separieren) Geläger	- partikelhaltige Abwässer aus CIP-Prozessen oder partikelhaltige Abwasser mit Produkt- oder Nebenproduktresten und zum Teil sehr hohen CSB-Frachten und Feststoffkonzentrationen.
Filterkeller Drucktankkeller	3000	0,033	CIP-Reinigung - Tanks - Filter - Kieselgurpresse Filter Vor- und Nachlauf Kieselgurpreßsaft	-teilweise sehr hohe Produktreste in Vor- und Nachlauf der Filtration. Sehr hohe Frachten in Kieselgurpreßsaft.
Flaschenfüllerei	800 - 1200	0,097	Reinigung - Flaschen - Kisten - Füller Füller spülen, leeren Vakuumpumpe Vollgutdusche Pasteur Ettikettierer Transport	-mit Ausnahme der Flaschenwaschmaschine meist partikelfreie Abwässer mit geringen Produktresten und niedrigen CSB-Frachten.

Wie bereits erwähnt ist es nicht Sinn der Untersuchungen auf die Zusammensetzung aller Abwasserströme im Detail einzugehen. Wesentlich im Hinblick auf eine mögliche Aufbereitung sind jedoch drei Dinge:

1) Grundsätzlich ist partikelhaltiges Brauchwasser nicht geeignet, so daß in jedem Fall eventuell vorhandene Partikel entfernt werden müssen. Dies führt dazu, daß bei einer Aufbereitung partikelfreie Abwässer vorzuziehen sind.

Bis einschließlich zum Bereich Filterkeller ist mit hohen Produkt- und Nebenproduktresten zu rechnen. Dies sind in erster Linie Treber, Glattwasser, Heiß- und Kühltrub, Geläger, Hefe-Bier-Wasser-Gemische und Kieselgur sowie Kieselgurpreßsaft. All diese Produkt- und Nebenproduktströme weisen sehr hohe CSB-Konzentrationen und/oder hohe Feststoffkonzentrationen auf. Dies führt dazu, daß in diesen Bereichen mit Ausnahme der CIP-Abwässer mit sehr hoch belasteten, und meist stark partikelhaltigen Abwasserströmen zu rechnen ist.

2) Im Bereich Flaschenkeller entsteht die größte Abwassermenge. Mit Ausnahme der Flaschenwaschmaschine sind die Abwässer im Flaschenkeller meist partikelfrei oder nur sehr schwach partikelhaltig. Neben der Flaschenwaschmaschine und der Bandschmierung handelt es sich bei den Abwasserströmen im wesentlichen um Bier-Wasser-Gemische mit CSB-Konzentrationen unter 2000 mg/l.

3) Der Bereich Wasseraufbereitung ist gesondert zu betrachten. In diesem Bereich handelt es sich entweder um partikelfreie, aber sehr salzhaltige Abwasserströme aus den Ionenaustauschern, oder um stark partikelhaltige Abwässer, mit wenigen oder kaum störenden gelösten Inhaltsstoffen aus der Enteisung und Entmanganung.

Aufgrund dieser oben genannten Überlegungen, wurde versucht, die verschiedenen Abwasserströme nach aufbereitungstechnischen Gesichtspunkten in Modulen zu definieren.

Ein wesentliches Charakteristikum für Abwasserströme aus aufbereitungstechnischer Sicht ist die Menge an unlöslichen Feststoffen. Demnach können alle Abwasserströme in partikelhaltige und partikelfreie Abwässer aufgeteilt werden. Weiterhin lassen sich Abwässer hinsichtlich ihrer gelösten Inhaltsstoffe unterscheiden. Durch die Parameter Leitfähigkeit, pH-Wert, Temperatur und CSB können sieben verschiedene Abwassertypen unterschieden werden:

Tabelle 27: Gruppeneinteilung der verschiedenen Abwasserströme nach Art der Verschmutzung

Partikelfreie Abwässer	Partikelhaltige Abwässer
<p>1) - kein oder kaum gelöster CSB - keine erhöhte Salz- oder Chemikalienkonzentration - gemäßigter pH-Wert.</p> <p>unter Berücksichtigung des Wärmehaushaltes direkt wieder verwendbar</p> <p>Beispiele: Kühlwässer, Pasteur, evt. Vollgutduschen</p>	<p>2) - kein gelöster CSB - keine Belastung durch hohe Salzfrachten - keine R&D-Mittel</p> <p>nach reiner Fest/Flüssig-Trennung wieder verwendbar</p> <p>Beispiele: Rückspülwasser Mehrschichtfilter</p>
<p>3) - kein gelöster CSB, - hohe Salzfrachten und/oder - extreme pH-Werte durch Chemikalien</p> <p>Beispiele: Regenerationswasser Ionentauscher</p>	<p>4) - wenig gelöster CSB - gemäßigte pH-Werte - Wasser biologisch vorbehandelt</p> <p>Beispiele: Abwasser aus anaerober oder aerober Abwasserbehandlung</p>
<p>5) - mittlere gelöster CSB Konzentration - gemäßigter pH-Wert - wenige oder keine R&D-Mittel</p> <p>Beispiele: Bier-Wasser-Gemische, Schwaden, Brüden 2. Stufe Kastenwascher</p>	
<p>6) - viel gelöster CSB - hohe Produktreste - evt. extreme pH-Werte durch R&D-Mittel</p> <p>Beispiele: Glattwasser Stapellauge und Stapelsäure im Filtratbereich</p>	<p>7) - viel gelöster CSB - viel ungelöster CSB - hohe Produktreste - evt. extreme pH-Werte - evt. hohe Belastung R&D-Mittel</p> <p>Beispiele: Kühltrub, Treberpreßsaft Lauge Flaschenwaschmaschinen Vorreinigung CIP Stapellauge, Stapelsäure Unfiltratbereich</p>

Diese sieben Gruppen unterscheiden sich hinsichtlich einer möglichen Aufbereitung. Während bei den Gruppen 1) und 2) keine Aufbereitung oder nur eine fest-flüssig-Trennung nötig ist, ist bei der Gruppe 7) eine Entfernung von ungelösten und gelösten Inhaltsstoffen notwendig. Zusätzlich muß mit sehr hohen Salzfrachten und extremen pH-Werten gerechnet werden. Diese müssen entfernt bzw. neutralisiert werden. Das Vorhandensein verschiedenartiger Reinigungs- und Desinfektionsmittel sowie anderer Chemikalien kann die Aufbereitung zusätzlich negativ beeinflussen.

Aufgrund der obigen Überlegungen, wurden somit genauere Untersuchungen und Versuche zur Aufbereitung der Abwasserkategorien 4) und 5) durchgeführt. Die Mengen und die Zusammensetzung der Abwasserströme sind in den Kapiteln 4.2.1 Aufbereitung von Bier-Wasser-Gemischen bzw. 4.3.1 Aufbereitung von anaerob vorbehandeltem Abwasser näher beschrieben.

4.1.3 Mögliche Einsparpotentiale von Trinkwasser durch Brauchwasserkreislaufführung

Potentielle Verbraucher für eine Brauchwasserzuleitung sind bei den Wasserarten „Rohwasser“ und „Brauchwasser“, aufgrund der Verdunstungskondensatoren, zu suchen. Tabelle 28 stellt das theoretische Einsparpotential an Frischwasser dar. Aufgeführt sind alle Verbraucher, bei denen ein Ersatz der derzeitigen Wasserqualität durch Brauchwasser geeigneter Qualität denkbar ist. Da von einer Brauchwassertemperatur von $>25\text{ °C}$ auszugehen ist, wurden alle Verbraucher, bei denen der Wärmehaushalt beeinträchtigt werden könnte, in dieser Aufstellung weggelassen. Beispiele hierfür wären der Pasteur oder die Vakuumpumpe. Diese beiden Verbraucher benötigten zum Zeitpunkt der Untersuchungen zusätzliche 41.300 m^3 Rohwasser pro Jahr.

Tabelle 28: Mögliche Einsparpotentiale für Trinkwasser – Stand 2001

Verbraucher	derzeitige Qualität	Menge [m³/a]
Allgemein		
Verdünnungswasser für NaOH von 50% auf 30%	Rohwasser (Chlordioxid)	2.000
Garagen, Hof, Vorweiche im Winter usw.	Rohwasser (Chlordioxid)	500
Bereich Flaschenkeller		
Bandschmierung	Rohwasser (Chlordioxid)	13.500
Vollgutduschen	Rohwasser (Chlordioxid)	13.500
Kastenwascher 2. Stufe	Rohwasser (Chlordioxid)	8.000
Bereich Kühlung		
Verdunstungskondensatoren (oberer Betrieb) Lagerkeller	Brauwasser	16.700
Verdunstungskondensatoren (unterer Betrieb) Würzekühlung, ZKT-Kühlung	Brauwasser	5.000
CO ₂ -Wäscher / Kühlung	Rohwasser (Chlordioxid)	2.000
Bereich CIP		
Zuspeisewasser zur heißen Laugereinigung (CIP2,13a,13b,CIP-Faßreinigung) [evt. CIP 6,8]	Rohwasser (Chlordioxid)	<i>15.000</i>
Zuspeisewasser zur kalten Laugereinigung (CIP4,5,9,14,15)	Rohwasser (Chlordioxid)	
SUMME		76.200

Die Zahlen in obiger Tabelle basieren entweder auf Messungen mit Wasseruhren oder auf eigener Messung durch auslitern. Die Werte sind Mittelwerte und wurden gerundet. Der kursiv gedruckte Wert für die CIP-Verbräuche wurde anhand des Laugeverbrauchs berechnet. Der Anteil an Trinkwasser, welcher unter den dargestellten Vorgaben durch Brauchwasser ersetzt werden könnte, lag somit im Falle der Untersuchungsbrauerei im Jahre 2001 bei 76.200 m³ oder ca. 7 %.

Die in obiger Tabelle dargestellten Verbraucher haben unterschiedliche Anforderungen an die benötigte Wasserqualität. Eine einheitliche Brauchwasserqualität läßt sich daher nicht definieren. Bei Verwendung einer Brauchwasserqualität ist somit immer der Verbraucher mit den höchsten Anforderungen maßgeblich. Dies führt dazu, daß einzelne Verbraucher ausgeschlossen werden müssen. Als Beispiel wäre das Kesselspeisewasser zu nennen. Ohne auf die unterschiedlichen Anforderungen der einzelnen Verbraucher einzugehen, werden im folgenden die Anforderungen an das Brauchwasser dargestellt, die generell berücksichtigt werden sollten. Das Brauchwasser muß demnach:

- partikelfrei sein, um Ablagerungen und Verstopfungen aller Art zu vermeiden
- eine geringe Härte aufweisen, um Ablagerungen und Steinbildung zu vermeiden
- stapelbar sein
- nicht korrosiv sein
- klar und geruchsfrei sein
- mikrobiologisch Trinkwasserqualität aufweisen

Korrosionen sind meist auf Sauerstoff, schwefeldioxidhaltige Gase, Kohlensäure oder hohe Chlorid- und Sulfatkonzentrationen zurückzuführen. Zu Feststoffablagerung oder Steinbildung kommt es meist durch CaCO_3 oder CaSO_4 . Ablagerungen biologischer Art und Biofilmbildung entstehen durch Wachstum von Bakterien, Algen und Pilzen. Auf diese Inhaltsstoffe sollte bei der Beurteilung der Brauchwasserqualität besonders geachtet werden.

Werden die Ergebnisse der Kapitel 4.1.2 und 4.1.3 zusammengefasst, so ergibt sich somit, unabhängig von der Art der Aufbereitung, das theoretisch mögliche Einsparpotential. Dieses ist in Abbildung 37 nochmals schematisch dargestellt.

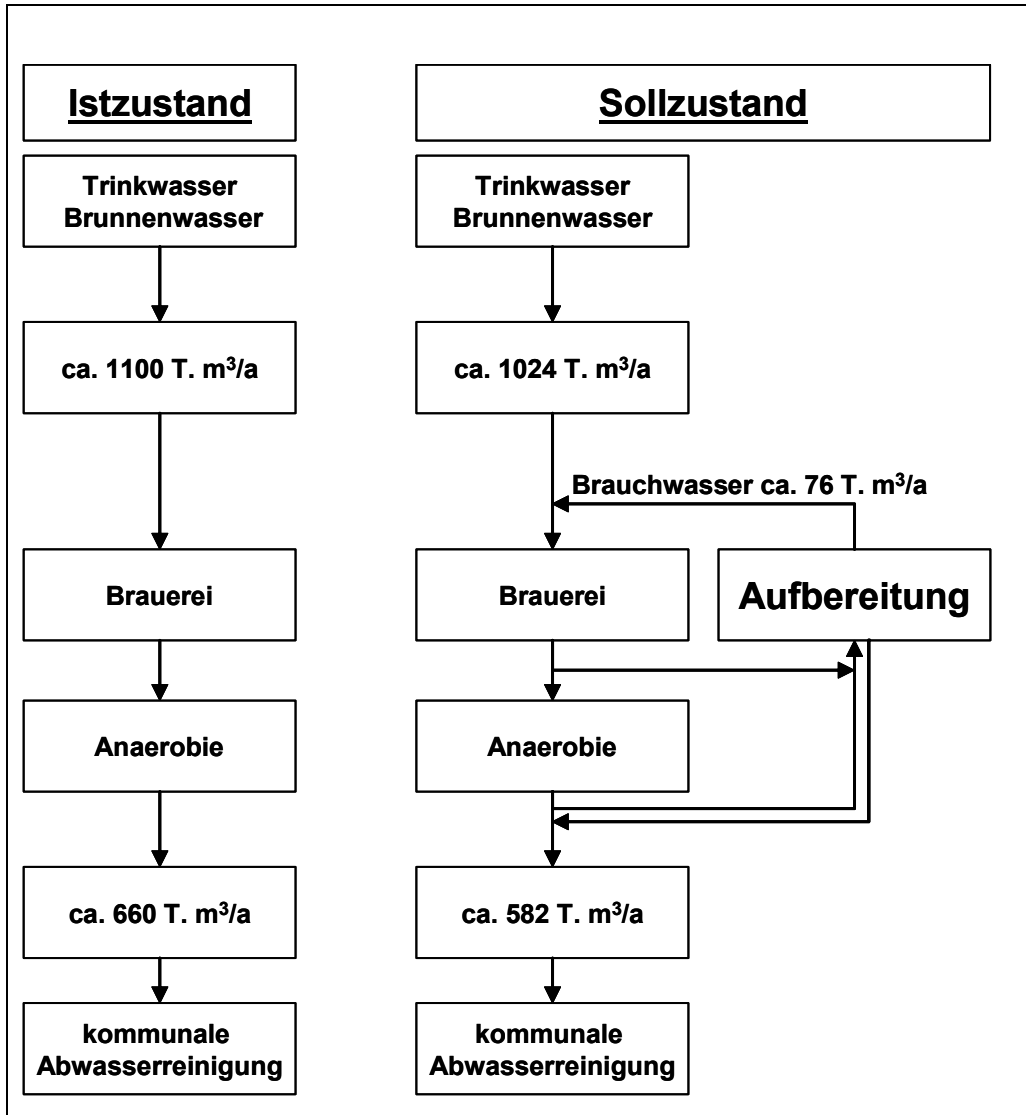


Abbildung 37: Trinkwassereinsparungspotential der Untersuchungsbrauerei

Demnach könnten ca. 76.000 m³ Trinkwasser durch Brauchwasser anhand der dargestellten Beispiele ersetzt werden. Dies ergäbe eine prozentuale Einsparung an Trinkwasser von ca. 7 % und eine Einsparung an Abwasser von ca. 11,5 %.

Würden bei der Aufbereitung die gelösten und ungelösten Inhaltsstoffe weitgehend beseitigt, käme dies bei einer Reduzierung des gesamten Abwasseranfalls um 11,5 % einer Aufkonzentrierung des Abwassers um den Faktor 1,13 gleich. Es ist zu

prüfen, ob bei einer derartigen Aufkonzentrierung der einzelnen Inhaltsstoffe Grenzwertüberschreitungen, im Hinblick auf eine mögliche Zahlung von Starkverschmutzerzuschlägen, zu befürchten sind. Beispielsweise beträgt der maximal zulässige CSB 1000 mg/l (88).

4.1.4 Auswahl der Verfahren zur Abwasseraufbereitung

Bei der Aufbereitung des Abwassers müssen drei grundlegende Dinge realisiert werden:

1) Entfernung der ungelösten Feststoffe, Partikel und Suspensa

Abbildung 38 zeigt nochmals einen Überblick über die bereits beschriebenen Möglichkeiten der fest-flüssig Trennung. In dieser ist die Trennung mittels Industriezentrifugen nicht dargestellt. Dennoch zeigt die Abbildung, daß die Wahl des geeigneten Verfahrens sowohl von den vorliegenden Partikelgrößen als auch von der Partikelkonzentration abhängt. Enthält das Abwasser keine partikulären Inhaltsstoffe, kann auf diesen Verfahrensschritt verzichtet werden.

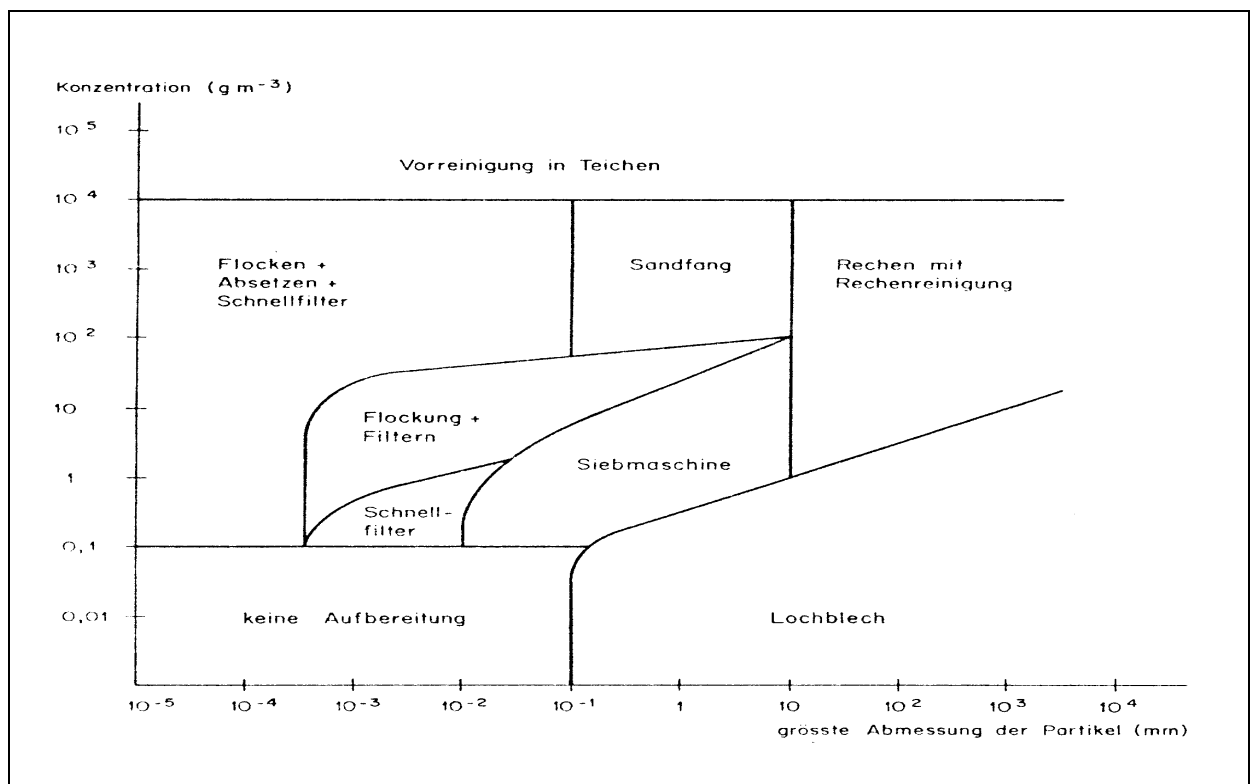


Abbildung 38: Einsatzbereiche der Aufbereitungsverfahren zur Feststoff-Entfernung (18)

Zur Entfernung von Feststoffen wurden die Verfahren Sedimentation, Sedimentation mittels Dekanter, Fällung/Flockung und Filtration untersucht.

2) Die Entfernung aller störenden gelösten Inhaltsstoffe

Zur Reduzierung gelöster Inhaltsstoffe wie dem CSB oder einzelner Ionen wird in dieser Arbeit in erster Linie die Umkehrosmose verwendet. Im Vorfeld ist eine Reduzierung gelöster Inhaltsstoffe durch Fällung/Flockung denkbar. Eine weitergehende Abwasserreinigung wäre anschließend durch Ionentausch, Adsorption, oder Oxidation möglich. Diese weitergehenden Behandlungen könnten auch zur Beseitigung von Spurenstoffen, Verfärbungen oder Gerüchen dienen.

3) Hygienisierung des Abwassers

Damit eine biologische Stabilität des Brauchwassers gewährleistet werden kann, muß das Abwasser hygienisiert bzw. desinfiziert werden. Versuche zur Desinfektion wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Theoretisch sind alle bereits erwähnten Desinfektionsverfahren zur Hygienisierung denkbar.

Zur Beurteilung des hergestellten Brauchwassers wurden die vorgegebenen Parameter der Trinkwasserverordnung 2001 herangezogen. Obwohl es nicht Ziel war, die gegebenen Grenzwerte einzuhalten, waren die Parameter der Trinkwasserverordnung 2001 gut geeignet, eine objektive Aussage über die Qualität des erzeugten Brauchwassers durch einen Vergleich der jeweiligen Parameter zu treffen.

4.2 Produktionsintegrierte Alternative zur Brauchwasserkreislaufführung - Aufbereitung von Bier-Wasser-Gemischen

4.2.1 Charakterisierung des Abwassers

Unter Bier-Wasser-Gemischen werden in dieser Arbeit alle Abwasserströme bezeichnet, welche im wesentlichen aus den Komponenten Bier und Wasser bestehen. Verunreinigungen durch Chemikalien sollten bei der Aufbereitung dieser Abwasserströme nicht oder nur in sehr geringem Maße vorhanden sein. Nach der Einteilung in Kapitel 4.1.2 handelt es sich somit um die fünfte Abwassergruppe. Wie schon beschrieben ist das Gemisch aus Bier und Wasser in der Brauerei ein Abfallprodukt, welches in den verschiedensten Abteilungen anzutreffen ist. Tabelle 29 gibt einen Überblick über gängige Abwasserströme die aus Bier und Wasser zusammengesetzt sind. Aus ihr geht hervor, daß jährlich 52.700 Kubikmeter nur sehr schwach verschmutztes Wasser anfallen. Die Mengen des Vor- und Nachlaufs im Filterkeller variierten sehr stark, deshalb konnte keine Menge angegeben werden.

Tabelle 29: Anfallende Abwasserströme aus Bier und Wasser

Abteilung	Verbraucher	Zusammensetzung	Menge [m ³ /a]
Gärkeller	Jungbierleitungen	Bier/Wasser/Trübstoffe	3.000
Filterkeller	Vor- und Nachlauf und Leitungen	Bier/Wasser	n. b.
Flaschenkeller	Vakuumpumpe	Bier/Wasser ca. 1%ig	27.000
	Vollgutduschen	Spuren von Bier und Bandschmiermittel in Wasser	13.500
	Kistenwascher 2. Stufe	Spuren von Lauge in Wasser	8.000
	Etikettierer	Wasser	1.200
SUMME			52.700

4.2.2 Gesamtkonzept der produktionsintegrierten Kreislaufführung im Bereich Flaschenkeller

Rechnet man die schwach verschmutzten Abwasserströme im Bereich Flaschenkeller zusammen, so beträgt die Menge knapp 50.000 m³/a. Der Abwasserstrom der Vakuumpumpen macht den größten Anteil aus und ist gleichzeitig am stärksten verschmutzt. Aus diesem Grund wurde das Abwasser der Vakuumpumpe, stellvertretend für das Gemisch oben genannter Abwässer, Aufbereitungsversuchen unterzogen. In Abbildung 39 ist schematisch das mögliche Gesamtkonzept der Aufbereitung im Bereich Flaschenkeller dargestellt.

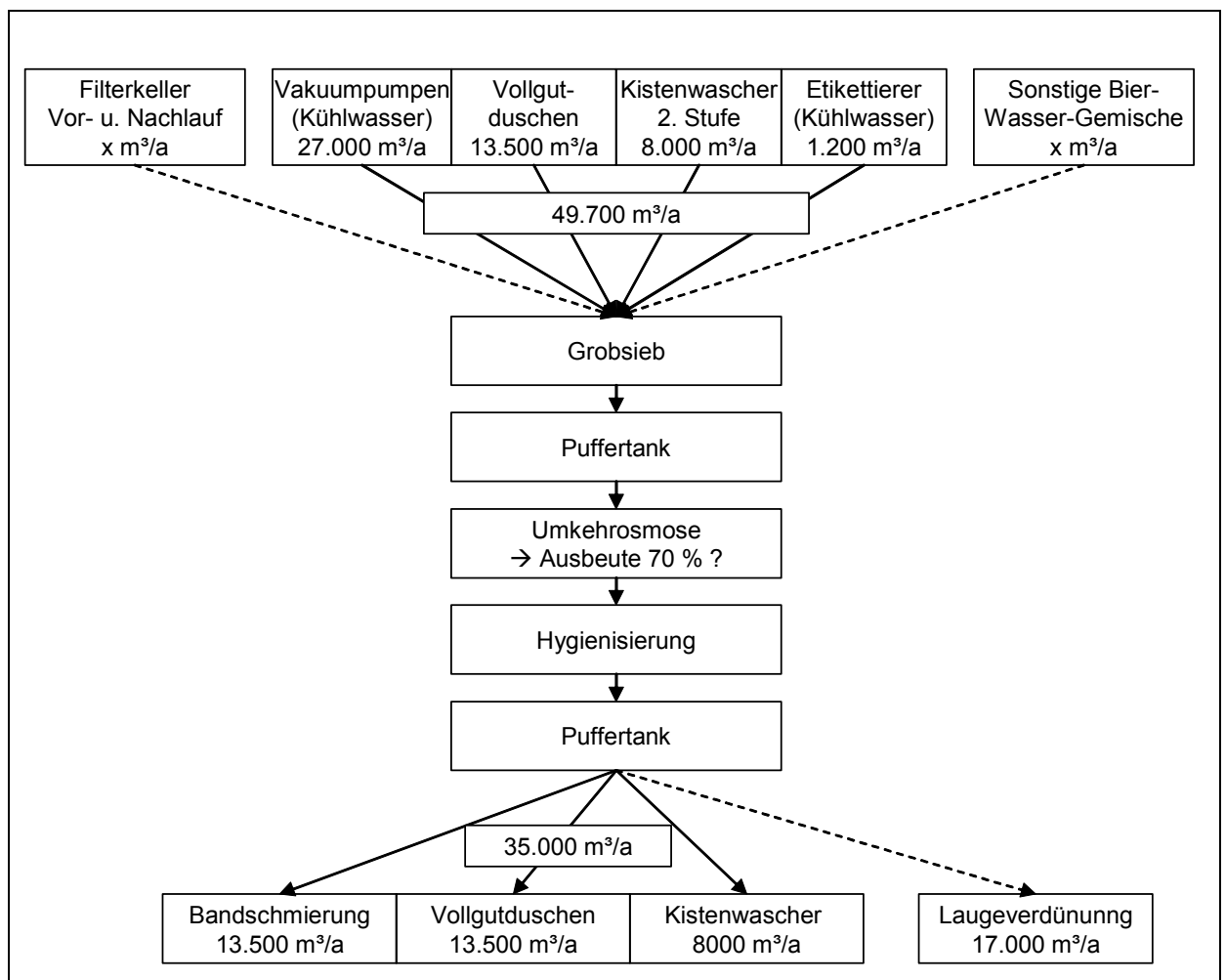


Abbildung 39: Gesamtkonzept zur Brauchwasserkreislaufführung im Flaschenkeller

Da das Wasser weitgehend partikelfrei ist, besteht das eigentliche Aufbereitungsverfahren aus einer Umkehrosiosebehandlung der schwach verschmutzten Abwasserströme. Bei einer Ausbeute von 70 %, was einer 3,3 fachen Aufkonzentrierung entspricht, würden sich ca. 35.000 m³/a Permeat ergeben. Dieses könnte ortsnah bei den Verbrauchern Bandschmierung, Vollgutduschen und Kistenwascher wieder eingesetzt werden. Da die einzelnen Verbraucher im Flaschenkeller voneinander abhängig sind, sind diese in der Regel gleichzeitig in Betrieb, was einen direkten Einsatz ermöglichen sollte. Vor dem Einsatz ist eine Hygienisierung des hergestellten Brauchwassers angedacht, um einen einwandfreien mikrobiologischen Zustand des Brauchwassers zu gewährleisten.

Aufgabe für dieses Konzept war zu untersuchen, inwieweit die Umkehrosiose zur Entfernung von organischen, gelösten Wasserinhaltsstoffen geeignet ist. Durch die Bestimmung geeigneter Betriebsparameter wie resultierender Druck, Ausbeute, Standzeit und Art der Reinigung sollten Aussagen über Foulingpotential, erzielbare Permeatflüsse und somit die Kosten der Umkehrosiosebehandlung getroffen werden. Das entstandene Permeat sollte auf die Eignung als Brauchwasser für die oben erwähnten Verbraucher analysiert werden.

4.2.3 Stofftransport von Bier-Wasser-Gemischen in RO-Membranen

Bei dem Abwasser der Vakuumpumpe handelt es sich um ein reines Bier-Wasser-Gemisch. Je nach Einstellung und Füllerauslastung beträgt die Bierkonzentration etwa 0 bis 3 %. Dies entspricht CSB-Werten von ca. 100 bis 4.500 mg/l. Um das generelle Verhalten von Umkehrosmosemembranen gegenüber organisch-wäßrigen Systemen kennenzulernen, wurden zunächst Vorversuche durchgeführt. In den Voruntersuchungen wurde gezeigt, inwieweit die Parameter resultierender Druck, Konzentration und Temperatur den Stofftransport einer Umkehrosmosemembran beeinflussen. Als Modelllösung diente, im Hinblick auf die Aufbereitung des Abwassers der Vakuumpumpen, ein zweiprozentiges Bier-Wasser-Gemisch.

Wie bereits erwähnt, kann die mathematische Beschreibung des Stofftransports durch Umkehrosmosemembranen mit dem erweiterten Lösungs-Diffusionsmodell nach *Rautenbach* erfolgen. In diesem Abschnitt soll ermittelt werden, ob der Stofftransport von Bier-Wasser-Gemischen sich auch mit o. g. Modell beschreiben läßt. Aufgrund der vielen verschiedenen Einzelkomponenten im Bier wird die mathematische Beschreibung nur auf das Lösungsmittel Wasser angewendet. Die Beschreibung des Stofftransports gelöster Inhaltsstoffe erfolgt durch Analysen des Permeates. Zur Beschreibung der Permeatqualität werden die beiden Parameter CSB [mg/l] und Ethanol [mg/l] herangezogen.

Der Permeatmassenstrom des Lösungsmittels (Wasser) berechnet sich folgendermaßen:

$$\dot{m}_w'' = A_0^* \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{k \cdot W_{i,F}}{1 + k \cdot W_{i,F}}\right)}_{\text{Sorptionstherm}} \cdot \underbrace{(\Delta p - b_w \cdot \Delta W_i)}_{\text{Drucktherm}} \cdot \underbrace{\frac{T_0}{T} \cdot \exp\left\{-Q_w \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\}}_{\text{Temperaturtherm}} \dots \text{(Gl. 48)}$$

Membran-
konstante

Aus der Gleichung geht hervor, daß der Permeatvolumenstrom konzentrations-, druck-, und temperaturabhängig ist. Die chemische Zusammensetzung,

insbesonderen der osmotische Druck des zu filtrierenden Mediums, nimmt ebenfalls Einfluss auf den Permeatvolumenstrom. Falls $T = T_0$ und $W_{i,F} = 0$ reduziert sich

obige Gleichung zu: $\dot{m}_w'' = A_0^* \cdot \Delta p$ (Gl. 49)

Somit kann die Membrankonstante A_0^* ermittelt werden, indem der Wasserfluß als Funktion des resultierenden Druckes aufgetragen wird.

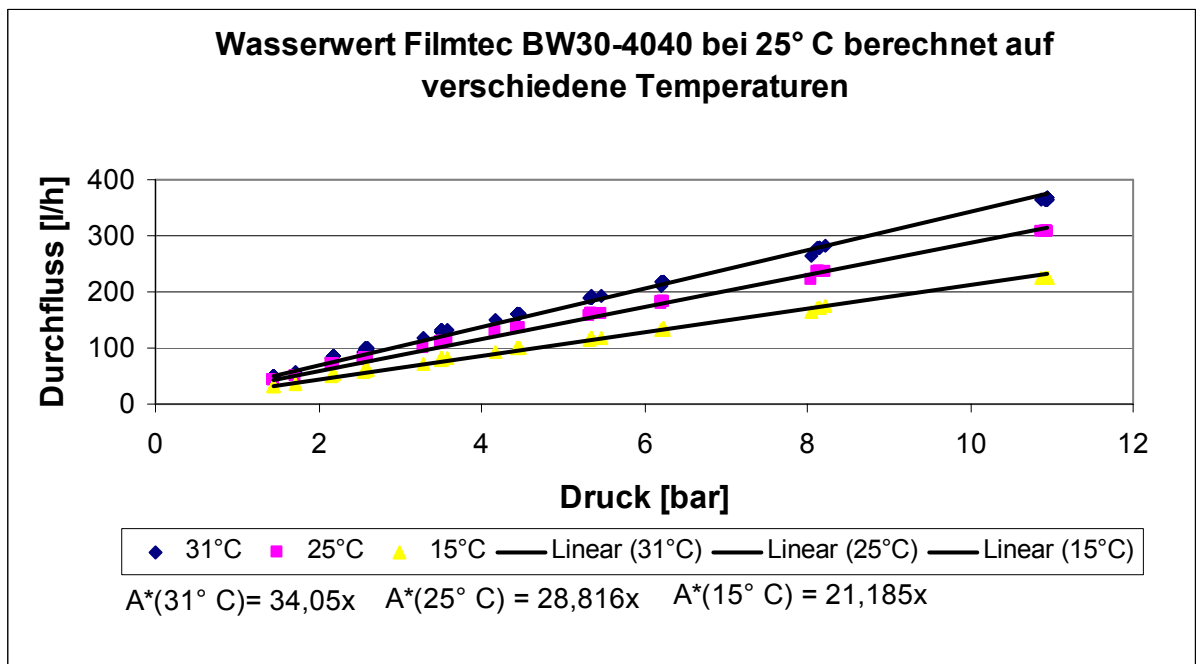


Diagramm 5: BW30-4040 - Ermittlung der Membrankonstante A_0^*

Durch Angleichung der Rechnung an den gemessenen Wasserfluß bei Konzentrations-, Druck und Temperaturvariation können die Konstanten k , b_w und Q der Gleichung 48 bestimmt werden. Bei dem Gemisch aus hellem Vollbier und Wasser ergeben sich folgende Werte für die gesuchten Konstanten:

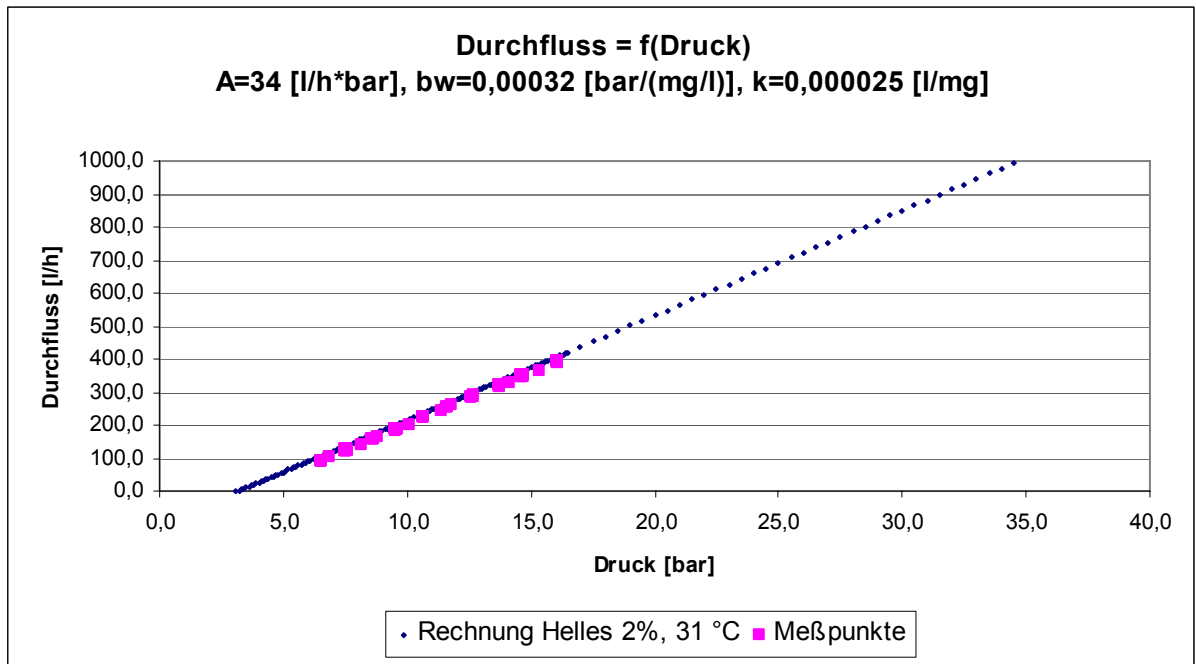


Diagramm 6: BW30-4040 - Permeatfluß als Funktion des Druckes

Mit Hilfe von Diagramm 6 können Aussagen über den zu erwartenden Fluß bei Drücken oberhalb der durchgeführten Versuche von maximal 16 bar getroffen werden. Die berechnete Gerade geht, anders als der ermittelte Wasserwert, aufgrund des osmotischen Drucks von Bier-Wasser-Gemischen nicht durch den Ursprung. Somit müssen mindestens ca. 3 bar Druck aufgebracht werden, um einen Permeatfluß überhaupt zu erzeugen. Aus diesem Grund ist es nicht sinnvoll, den ermittelten Permeatfluß in $l/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ anzugeben. In dieser Arbeit wird der Fluß immer in $l/(m^2 \cdot h)$ mit zugehörigem Filtrationsdruck angegeben. Eine Umrechnung des gemessenen Permeatfluß von beispielsweise 10 auf 20 bar ist mittels der dargestellten Funktion jedoch möglich.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß bei den hier dargestellten Werten und Berechnungen auftretendes Fouling- und Scaling auf der Membran nicht berücksichtigt werden. Dennoch geben die Daten wertvolle Hinweise auf den zu erwartenden Fluß zu Filtrationsbeginn bei neuen bzw. gereinigten Membranen. Im Falle von auftretendem Scaling oder Fouling liegt der Fluß unter dem theoretisch ermittelten. Nach einer erfolgreichen Reinigung sollte jedoch wieder der theoretisch ermittelte Fluß vorhanden sein. Auf das Foulingverhalten von Bier-Wasser-Gemischen wird später in diesem Kapitel eingegangen.

Im folgenden Diagramm wurde die Konzentration des Bieres in Wasser variiert. Die berechneten Werte ergeben eine Aussage über Permeatflüsse bei höheren Konzentrationen. Die Konzentrationsangabe $W_{i,F}$ wurde in der Berechnung als CSB [mg/l] eingesetzt. Eine Umrechnung der Bierkonzentration in den jeweiligen CSB der Verdünnung erfolgte mittels Verdünnungsreihe. Das Foulingverhalten muß wie bereits erwähnt zusätzlich berücksichtigt werden.

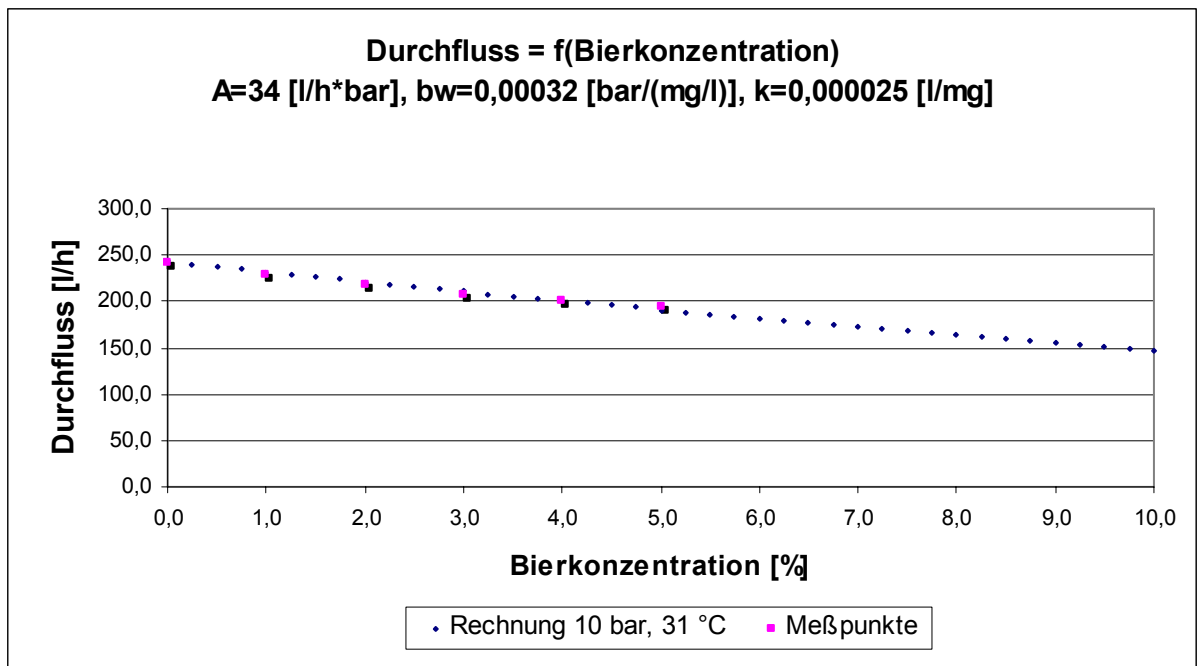


Diagramm 7: BW30-4040 - Permeatfluß als Funktion der Konzentration

Diagramm 8 zeigt das Flußverhalten bei Temperaturvariation. Dieses wurde bei Temperaturschwankungen während der Versuchsdurchführung zur Umrechnung auf die jeweils gewählte Standardtemperatur verwendet.

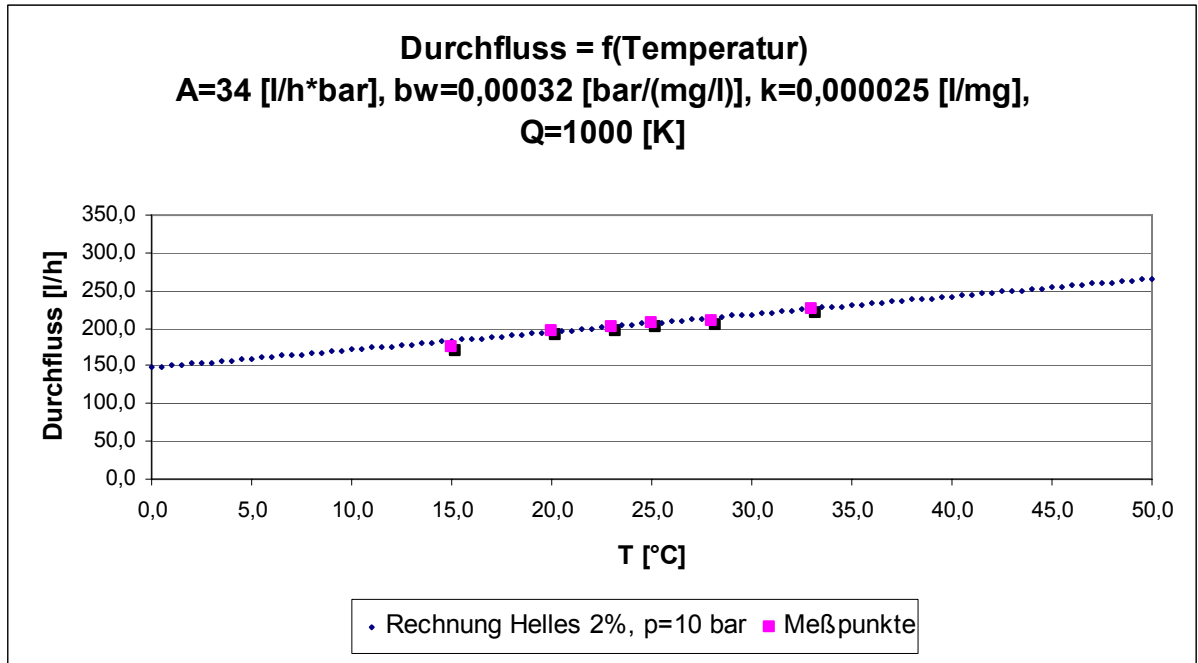


Diagramm 8: BW30-4040 - Permeatfluß als Funktion der Temperatur

Entscheidend für die Beschreibung der Membrantrennleistung ist aber nicht allein der Permeatvolumenstrom sondern auch dessen Qualität. Der Permeatmassenstrom gelöster Bestandteile läßt sich analog zum Massenstrom des Lösungsmittels bei konstanter Temperatur durch die folgende Formel ermitteln:

$$\dot{m}_p'' = B_0^* \cdot \underbrace{\left(\frac{k \cdot W_{i,F}}{1 + k \cdot W_{i,F}} \right)}_{\text{Sorptionstherm}} \cdot \underbrace{(\Delta p - b_i \cdot \Delta W_i)}_{\text{Drucktherm}} \dots\dots\dots \text{(Gl. 50)}$$

↑
Membran-
konstante

Diagramm 9 ist zu entnehmen, daß der Massenstrom gelöster Inhaltsstoffe bei Bier-Wasser-Gemischen bei niedrigen Konzentrationen nahezu proportional zur Feedkonzentration zunimmt. Das Diagramm stellt nur eine theoretische Berechnung dar und keine Meßwerte.

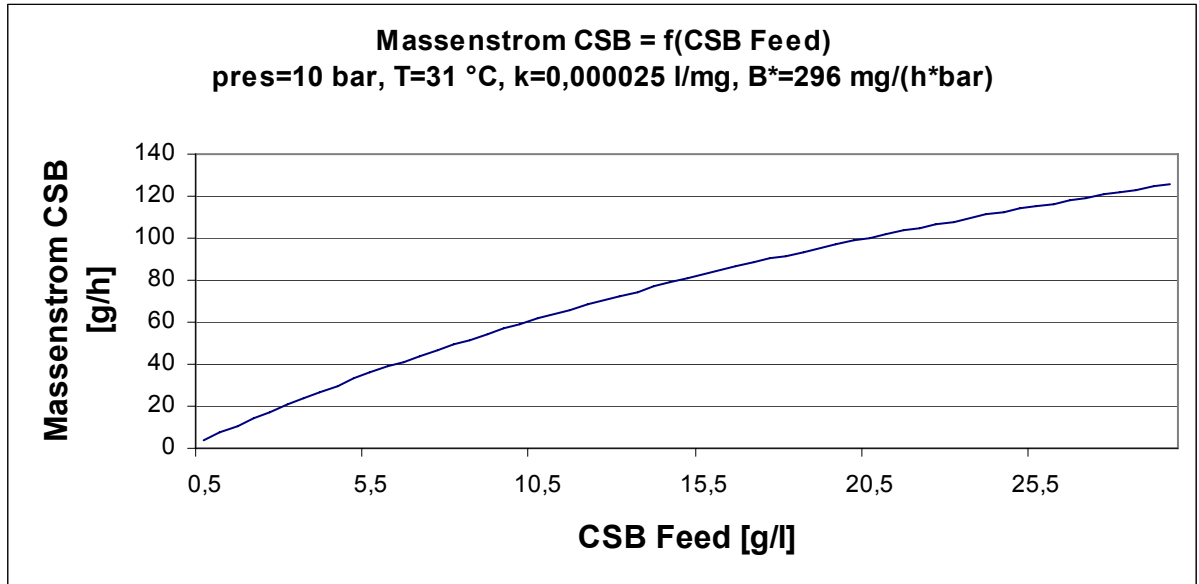


Diagramm 9: BW30-4040 - Berechneter CSB-Massenstrom

Da eine ständige Messung des CSB-Permeatmassenstroms bzw. der CSB-Konzentration im Permeat nur mit hohem apparativem Aufwand möglich ist, wurde in den nachfolgenden Untersuchungen nicht der Permeatmassenstrom sondern der Rückhalt zur Beurteilung der Trennleistung der Membran herangezogen. Dieser wird folgendermaßen ermittelt:

$$Rückhalt(\%) = 100 * \left(1 - \frac{c_{Permeat}}{c_{Feed}} \right) \dots\dots\dots (Gl. 51)$$

Somit konnten durch Messung ausgewählter Inhaltsstoffe im Feed und im Permeat Aussagen über den Membranrückhalt dieser Inhaltsstoffe getroffen werden.

Für die weiteren Untersuchungen war von Interesse, inwieweit sich der Rückhalt durch Erhöhung der Feedkonzentration ändert. Diagramm 10 ist zu entnehmen, daß der Rückhalt mit steigender Feedkonzentration nahezu konstant bleibt. Der Permeatmassenstrom muß daher mit steigender Feedkonzentration, wie in Diagramm 9 gezeigt, linear zunehmen.

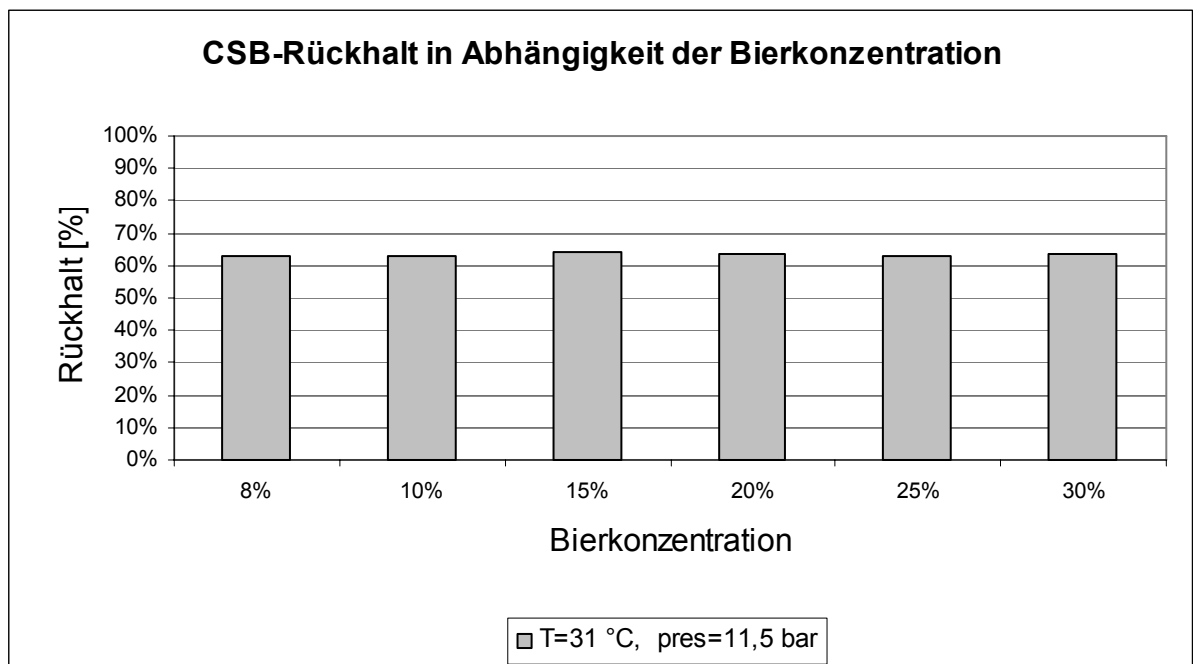


Diagramm 10: BW30-4040 – CSB-Rückhalt als Funktion der Feedkonzentration

Wird der resultierende Druck variiert, erhöht sich der Rückhalt mit zunehmendem Druck. Die Zunahme ist nicht proportional zur Druckerhöhung. Diagramm 11 ist zu entnehmen, daß die Zunahme des Rückhaltes näherungsweise mittels Ausgleichskurve logarithmisch berechnet werden kann.

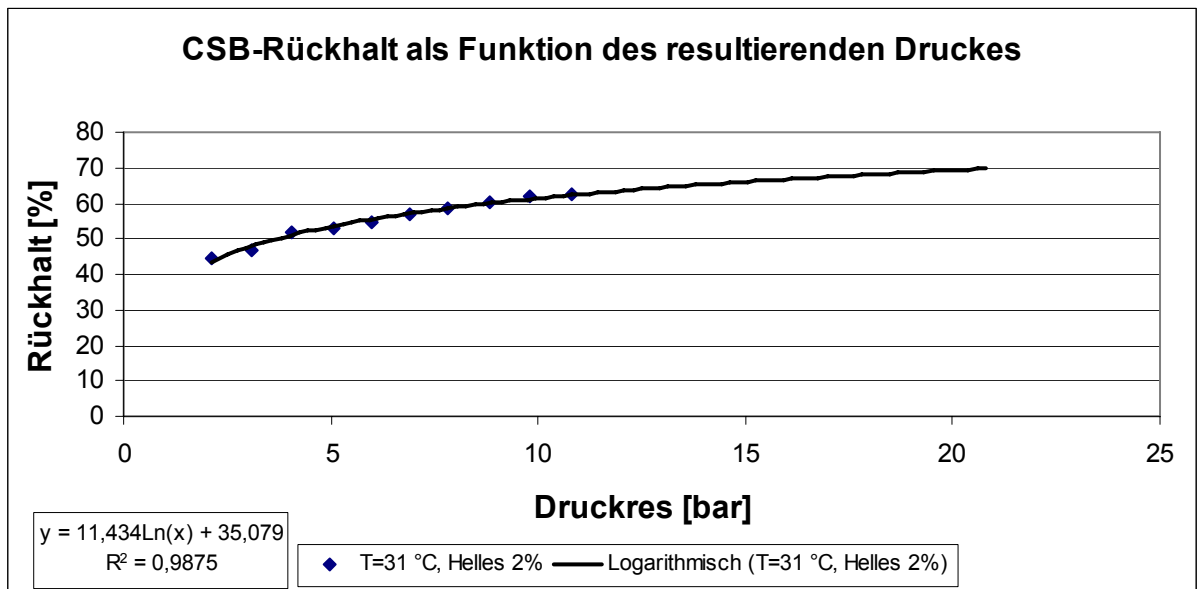


Diagramm 11: BW30-4040 - CSB-Rückhalt als Funktion des Druckes

Aus Diagramm 11 geht auch hervor, daß eine Umkehrosmose von Bier-Wasser-Gemischen bei einem resultierendem Druck von mehr als 10 bar zu betreiben ist. Bei Drücken unter 10 bar nimmt der Rückhalt stark ab.

4.2.4 Beurteilung der Permeatqualität

Wie bereits im Kapitel „Material und Methoden“ erwähnt, zeichnet sich die verwendete Umkehrosmosemembran durch einen Salzurückhalt bei Standardbedingungen von 99,5 % aus. Der CSB-Rückhalt bei Bier-Wasser-Gemischen beträgt jedoch nur etwa 60 %. Ursache hierfür ist das im Bier enthaltene Ethanol, welches bei den Standardversuchsbedingungen nur zu etwa 40 % zurückgehalten wurde. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurde der Rückhalt einer 2%-igen Lösung mit alkoholfreiem Bier bestimmt.

Tabelle 30: BW30-4040 - CSB-Rückhalt bei hellem Vollbier und alkoholfreiem Bier

Verdünnung 2 %	CSB Vorlage	CSB Permeat	Rückhalt [%]
alkoholfreies Bier	874	43	95%
helles Vollbier	3081	1190	61%

Dieser liegt mit 95 % deutlich höher als bei hellem Vollbier. Der verbleibende CSB im Permeat des alkoholfreien Bieres kann ebenfalls auf Ethanol zurückgeführt werden. Alkoholfreies Bier weist in der Regel eine Alkoholkonzentration bis 0,5 Vol. % aus.

In Tabelle 31 sind die rechnerisch ermittelten Alkoholkonzentrationen und CSB-Werte im Permeat dargestellt, wenn eine zweiprozentiges, „alkoholfreies“ Bier-Wasser-Gemisch bei Standardbedingungen (Rückhalt Ethanol ca. 40 %) einer Umkehrosmosebehandlung unterzogen wird. So ist bei einer Ausgangskonzentration von 0,2-0,3 Vol % im alkoholfreien Bier ein CSB des Permeates von 40 bis 60 mg/l zu erwarten. Diese Konzentration entspricht dem in Tabelle 30 dargestellten Meßwert.

Tabelle 31: Rechnerische Ethanolkonzentrationen im RO-Permeat bei Gemischen von alkoholfreiem Bier und Wasser

Ethanol [Vol %] in alkoholfreiem Bier	Ethanol GG % [g/l] der 2%-igen Verdünnung	Ethanol GG % [mg/l] im Permeat / R [40%]	CSB Permeat Rechnerisch [mg/l]
0,5	0,080	48,0	100
0,4	0,064	38,4	80
0,3	0,048	28,8	60
0,2	0,032	19,2	40

Daraus kann geschlossen werden, daß ein sehr großer Teil des verbleibenden CSB im Permeat aus Ethanol, welches durch die Membran permeiert ist, resultiert. Tabelle 32 unterstreicht diese These. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß in den untersuchten Fällen ca. 100% des gemessenen CSB auf die vorliegende Ethanolkonzentration im Permeat zurückzuführen sind.

Tabelle 32: Gemessene Ethanol- und CSB-Konzentrationen im RO-Permeat von Bier-Wasser-Gemischen

Ethanol [g/l] gemessen	CSB [mg/l], gemessen	CSB Ethanol [mg/l], rechnerisch	Faktor	Anteil Ethanol an CSB
0,58	1190	1206	2,05	101,38%
0,47	1001	978	2,13	97,66%
0,39	815	811	2,09	99,53%
0,31	644	645	2,08	100,12%
0,20	419	416	2,10	99,28%
0,13	273	270	2,10	99,05%
0,11	229	229	2,08	99,91%

Der gemessene Anteil des Ethanol am Gesamt-CSB lag bei Standardbedingungen in der Vorlage bei 67 % und im Retentat bei 56 %.

Tabelle 33 ist die Ionenzusammensetzung des RO-Permeat zu entnehmen. Mit Ausnahme von Bor und Natrium liegt der Rückhalt der einzelnen Ionen über 90 %. Die Konzentrationen der einzelnen Ionen im Permeat sind somit sehr gering.

Tabelle 33: Ionenzusammensetzung der Bier-Wasser-Vorlage und RO-Permeat Bier-Wasser-Gemisch unter Standardbedingungen

Kationen	Vorlage	Permeat	Rückhalt [%]
Ag [$\mu\text{g/l}$]	0,18	< 0,01	100,0
Al [$\mu\text{g/l}$]	1,01	< 0,01	100,0
B [mg/l]	0,09	0,04	51,7
Ba [$\mu\text{g/l}$]	32,40	0,64	98,0
Ca [mg/l]	84,00	0,50	99,4
Co [$\mu\text{g/l}$]	0,65	< 0,01	100,0
Fe [mg/l]	0,01	< 0,01	100,0
K [mg/l]	14,18	1,40	90,1
Mg [mg/l]	23,19	< 0,01	100,0
Mn [mg/l]	0,00	< 0,01	100,0
Mo [$\mu\text{g/l}$]	26,00	2,41	90,7
Na [mg/l]	19,05	3,07	83,9
Sr [$\mu\text{g/l}$]	213,00	1,51	99,3
Zn [mg/l]	0,18	< 0,01	100,0
Anionen	Vorlage	Permeat	Rückhalt [%]
Fluorid [mg/l]	0,085	< 0,01	100,0
Chlorid [mg/l]	35,73	0,71	98,0
Nitrit [mg/l]	1,205	< 0,01	100,0
Nitrat [mg/l]	14,12	< 0,01	100,0
Sulfat [mg/l]	27,68	0,03	99,9
Phosphat [mg/l]	18,02	< 0,01	100,0

Das untersuchte RO-Permeat eines Bier-Wasser-Gemisches enthält somit neben sehr geringen Mengen an Natrium, Kalium und Chlorid eine Ethanolkonzentration von bis zu 1 g/l oder einem Promille. Die hohe Oxidierbarkeit des Permeates ist auf das vorhandene Ethanol zurückzuführen. Das Permeat war stets klar, farb- und nahezu geruchslos.

4.2.5 Langzeitversuche und Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei der theoretischen Berechnung des Stofftransports in RO-Membranen wird das Foulingpotential des zu filtrierenden Abwassers nicht berücksichtigt. Diagramm 12 stellt eine Filtration eines Bier-Wasser-Gemisch über 44 Stunden dar. Bei dem dargestellten Versuch wurden während der gesamten Filtrationsdauer die Vorlagenkonzentration und alle übrigen Parameter nahezu konstant gehalten. Die Tatsache, daß der Permeatvolumenstrom über den gesamten Zeitraum abnimmt, läßt Fouling an der Membranoberfläche vermuten. Die Abnahme verläuft nicht linear sondern entspricht im wesentlichen den mathematischen Foulingmodellen von *Cheryan et al.* Der durchschnittliche Permeatfluß beträgt $24,8 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$. Der hier dargestellte Filtrationsverlauf ist als typisch für die Filtration von Bier-Wasser-Gemischen anzusehen. Andere Langzeitversuche brachten sehr ähnliche Ergebnisse.

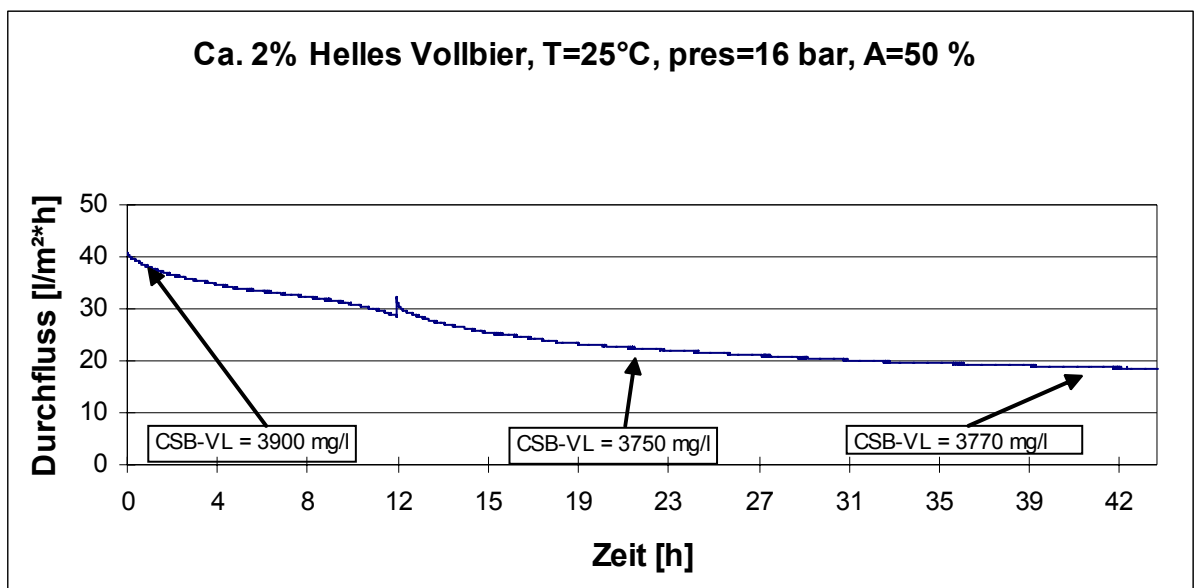


Diagramm 12: BW30-4040 - Langzeitfiltration von Bier-Wasser-Gemischen I

Diagramm 13 zeigt einen weiteren Filtrationsversuch, bei dem die Bierkonzentration in der Vorlage höher war als in Diagramm 12. Der resultierende Druck lag mit 14,5 bar ca. 10 % unter dem im vorigen Versuch. Erwartungsgemäß ist der durchschnittliche Fluß durch den niedrigeren Druck und die höhere Konzentration geringer. Der Kurvenverlauf ist dem hier gezeigten dennoch recht ähnlich. Der durchschnittliche Permeatfluß, bei einer Filtrationsdauer von 70 Stunden, betrug in diesem Versuch 14,6 l/h*m², die durchschnittliche Vorlagenkonzentration, gemessen als CSB, betrug ca. 5300 mg/l.

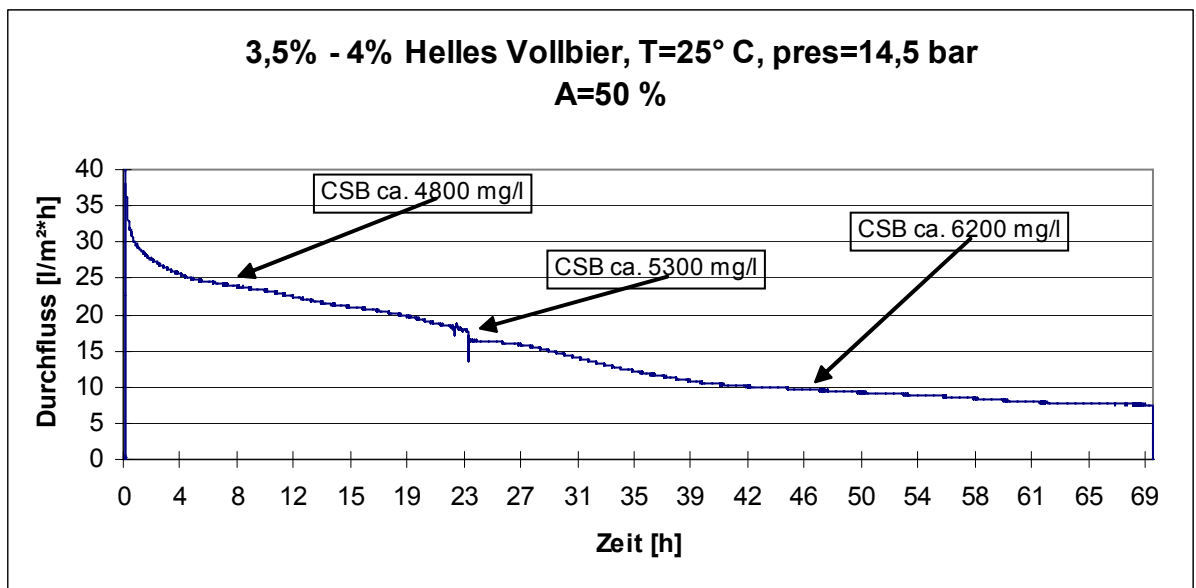


Diagramm 13: BW30-4040 - Langzeitfiltration von Bier-Wasser-Gemischen II

Der folgende Versuch stellt eine Filtration des Abwassers einer Vakuumpumpe dar. Der durchschnittliche Permeatfluß ohne Füllerstillstandszeit über 68 Stunden betrug $30,6 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$. Der durchschnittliche CSB des Abwassers bzw. der Vorlage lag bei ca. 1500 mg/l . Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die unterschiedlichen abgefüllten Sorten verschiedene Foulingpotentiale aufweisen. Der Verlauf beginnt mit einer starken Abnahme des Permeatflusses wie bereits in den vorherigen Abbildungen. Durch eine Störung des Bierfüllers wurde 2,5 Stunden nicht gefüllt. Die Anlage war dennoch in Betrieb, so daß das Abwasser der Vakuumpumpe aus nahezu reinem Wasser bestand. Der Permeatfluß stieg in dieser Phase durch Ablösen der gebildeten Deckschicht wieder an. Bei der darauf folgenden Füllung von Pils und alkoholfreiem Bier wurde nach 13 Stunden ein Permeatfluß von unter $30 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ erreicht, der bis zur Füllung von Radler nur sehr langsam abnahm. Mit Beginn der Füllung von Radler sank der Permeatfluß sofort konstant ab. Diese schlagartige Abnahme ist vermutlich auf den hohen Zuckergehalt des Radlers zurückzuführen. Während der Füllpause stand auch die Umkehrosioseanlage. In dieser Zeit wurde bewußt keine Reinigung oder Zwischenspülung durchgeführt. Nach einer Pause von ca. 12 Stunden wurde die Filtration mit hellem Vollbier fortgesetzt. Der Permeatfluß sank anschließend mit ähnlicher Steigung in den verbleibenden 22 Stunden auf einen Fluß von unter $10 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ ab.

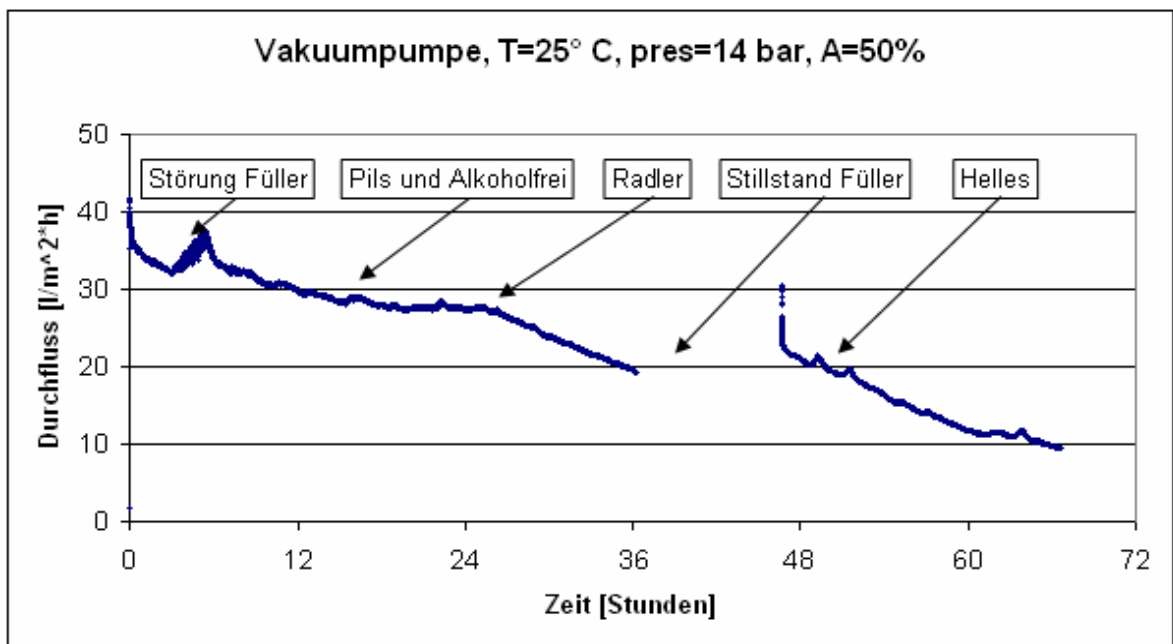


Diagramm 14: BW30-4040 - Langzeitfiltration von Bier-Wasser-Gemischen III

Tabelle 34: Überblick der Ergebnisse Umkehrosmose von Bier-Wasser-Gemischen

Parameter	Ermittelter Wert
Verwendete Membran	Filmtec BW30-4040
Resultierender Druck	15 bar
Feedvolumenstrom	1,8 m ³ /h
Ausbeute	55%*
durchschnittliche, lineare Abnahme des Permeatfluß	0,4 l/m ² /h oder 1,2 %
Dauer Reinigung	1,5 h
Kosten Reinigung	0,22 €/m ² Reinigung
empfohlene Standzeit für maximalen Deckungsbeitrag	24 h
berechneter Deckungsbeitrag	429 €/m ² *a
durchschnittlicher Permeatfluß	28 l/m ² *h
Kosten für Umkehrosmose	0,91 €/m ³
Rückhalt CSB/TOC	60-65%
Rückhalt Ethanol	40%
Rückhalt sonstiger oxidierbarer, organischer Substanzen	>99%
Verschlechterung Rückhalt CSB/TOC während Filtration	nein
Verschlechterung Rückhalt der Ionen während Filtration	nein
Einfluß von unfiltriertem Bier (Hefe-Weißbier)	nicht erkennbar
biologische Stabilität	keine durch C-Quelle aus Ethanol
Hygienisierungs- und Stabilisierungsmaßnahmen	unbedingt erforderlich

Die Ermittlung der Reinigungskosten, des maximalen Deckungsbeitrages und der optimalen Standzeit ist im Abschnitt 4.3.5 ausführlich beschrieben. Eine ausführliche Kostenberechnung ist dem Anhang zu entnehmen.

Grundsätzlich konnte gezeigt werden, daß eine produktionsintegrierte Aufbereitung von Bier-Wasser-Gemischen mit Hilfe der Umkehrosmose möglich ist. Eine Hygienisierung des RO-Permeates ist zu empfehlen. Die Kosten der Aufbereitung ohne Hygienisierung belaufen sich auf 0,91 €/m³. Im Permeat konnten bei den durchgeführten Untersuchungen Ethanolkonzentrationen zwischen 0,1 und 0,6 g/l nachgewiesen werden. Die gemessenen CSB-Konzentrationen sind auf das vorhandene Ethanol zurückzuführen. Bei der Pufferung des Brauchwassers ist die im Brauchwasser vorhandene C-Quelle in Form von Ethanol zu berücksichtigen.

4.3 End-Of-Pipe Alternative zur Brauchwasserkreislaufführung - Aufbereitung von anaerob vorbehandeltem Abwasser

4.3.1 Charakterisierung des Abwassers der anaeroben Vorklärung

Das gesamte Produktionsabwasser der Untersuchungsbrauerei wird von zwei parallel betriebenen anaeroben Linien vorgeklärt. Die beiden Linien sind von zwei verschiedenen Firmen. Eine Linie stammt von der *Fa. WABAG ESMIL GmbH*, die andere von der *Fa. Paques Water Systems (89,90)*. Da die Linie der *Fa. WABAG ESMIL GmbH* aufgrund von Abwassermangel des öfteren stillstand, wurden alle Untersuchungen dieser Arbeit mit dem Abwasser des „CIRCOX“-Reaktors der *Paques-Linie* durchgeführt. Abbildung 40 zeigt eine schematische Übersicht der *Paques-Linie*:

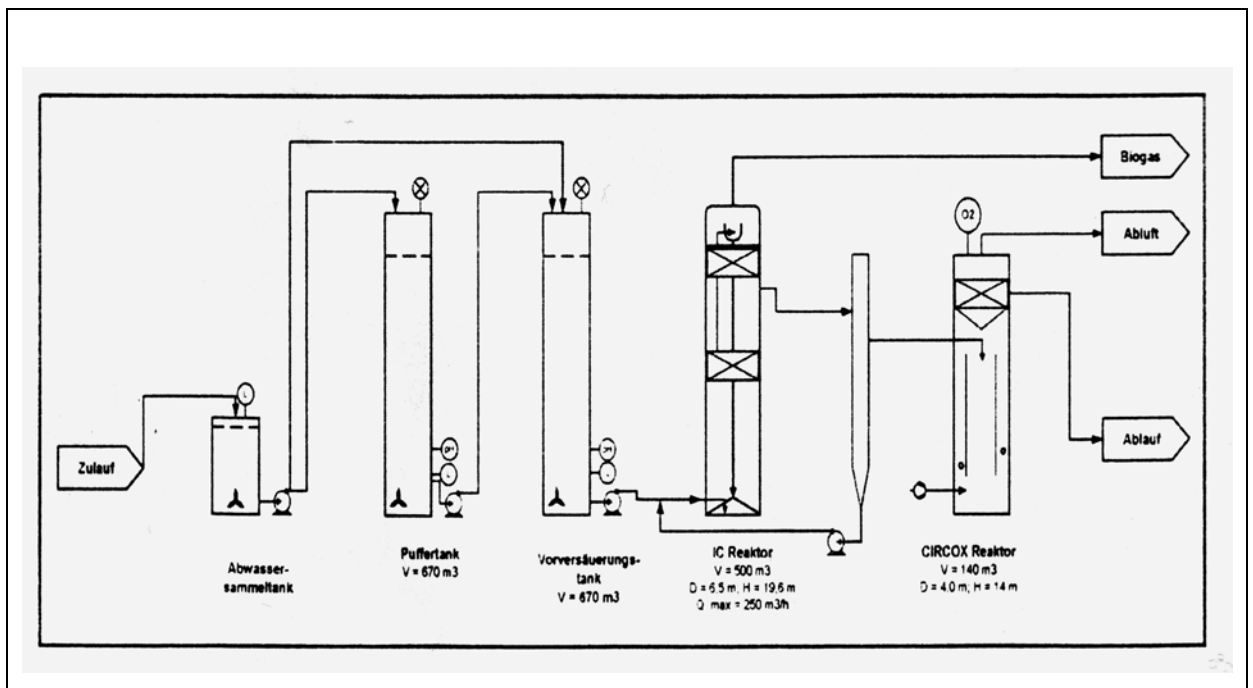


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Abwasseraufbereitungsanlage der Versuchsbrauerei (91)

Wie im Schema gezeigt ist, wird zunächst das gesamte Produktionsabwasser einem Sammel tank zugeführt. Aus diesem wird das Abwasser in der Regel in den Puffertank weitergeleitet. Dieser ist notwendig, um produktionsbedingten Schwankungen der Abwassermenge entgegenzuwirken. Nur bei extremen

pH-Werten unter drei oder über elf erfolgt eine Zwischenlagerung im so genannten Kalamitätentank. Dieser ist in Abbildung 40 nicht dargestellt ist.

Im Versäuerungstank wird das meist leicht saure Wasser mit NaOH auf einen pH-Wert von 6,2 eingestellt und anschließend in den Anaerobreaktor gepumpt. Dort erfolgt der Abbau organischer Substanz durch Mikroorganismen zu Biogas, analog zu den Erläuterungen in Abschnitt Fehler! Keine gültige Verknüpfung.. Das erzeugte Biogas hat einen Methangehalt von 80 % bis 83 % und wird als Heizmittel in einem Mischbrenner für Biogas, Erdgas und Leichtöl im Kesselhaus verbrannt.

Als letzter Behandlungsschritt folgt eine aerobe Behandlung im „CIRCOX“-Reaktor. In diesem befinden sich auf einem Trägermaterial angebrachte aerobe Organismen. Durch starke Belüftung und Durchmischung werden leicht flüchtige, geruchsaktive, meist stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen oxidiert. Die Reinigungsleistung des „CIRCOX“-Reaktors beträgt bis zu 5 kg CSB/m³*d.

Da das Abwasser nach der Vorklärung die Grenzwerte für eine Direkteinleitung noch überschreitet, muß dieses der zuständigen kommunalen Kläranlage zugeführt werden.

Mit der *Paques-Linie* kann eine CSB-Fracht von bis zu 12.000 kg/d, oder eine Abwassermenge von 100 m³ pro Stunde, vorgeklärt werden. Die Raumbelastung des Anaerobreaktors liegt bei 22 kg CSB/m³*d. Die durchschnittliche Abbaurate des CSB beider Reaktoren zusammen liegt bei 84 %.

Die Vorklärung erfolgt aus zwei Gründen: Zum einen kann durch die Vorbehandlung die Konzentration einzelner Inhaltsstoffe so gesenkt werden, daß die Untersuchungsbrauerei keine Starkverschmutzerzuschläge an die Kommune zu entrichten hat. Dadurch können ca. 1,65 €/m³ Abwassergebühren eingespart werden. Der andere Grund ist der, daß durch die Biogasgewinnung der Bedarf an Erdgas um 15 bis 20 % gedeckt werden kann. Dadurch können durch die anaerobe Vorbehandlung des Abwassers erhebliche Energiekosten eingespart werden.

Die folgende Tabelle gibt die wichtigsten Daten und Summenparameter des Abwassers des „CIRCOX“-Reaktor wieder. Die Werte sind Mittelwerte aus einer Meßzeit von 6 Monaten.

Tabelle 35: Abwasser „CIRCOX“ – Allgemeine Abwasserdaten

Abwasserparameter	Wert
durchschnittliche Menge	ca. 80 m ³ /h
Temperatur	27 °C
PH-Wert	7,6
Leitfähigkeit	4 mS/cm
CSB (unfiltriert)	820 mg/l
BSB ₅	400 mg/l
CSB (filtriert mit Laborfilter)	350 mg/l
CSB (1h abgesetzt)	520 mg/l
Trockensubstanz	400 mg/l
absetzbare Stoffe	15 ml/l
NH ₄ -N	31,0 [mg/l]
PO ₄ -P	25,4 [mg/l]

Absetzverhalten

Zur Untersuchung des Absetzverhaltens wurde ein Liter des aufgeschüttelten Abwasser „CIRCOX“ in einen Imhofftrichter gegeben und eine Stunde absetzen gelassen. Das Abwasser hat einen erdigen, aber nicht unangenehmen Geruch. Das Aussehen ist trüb und gelb bis bräunlich. Innerhalb weniger Sekunden sanken wenige grobe Verunreinigungen von bis zu 5 mm Größe rasch zu Boden. Bei diesen großen Partikeln mit hoher Dichte handelt es sich um Basaltkugeln, dem Trägermaterial für die aeroben Mikroorganismen. Nach ca. 15 Minuten war ein Bodensatz von 20 ml zu verzeichnen, der auch nach längerer Absetzzeit kaum zunahm. Der Überstand blieb weiterhin trüb und wies keine merkliche Klärung auf. Der Schlamm des abgesetzten Wassers war körnig bis samtweich und wies einen sehr starken faulig-erdigen Geruch auf. Selbst nach 24 Stunden konnte keine starke Trübungsverringerung festgestellt werden.

Nach der Sedimentationsgleichung nach *Stokes* (Gl. 1) ist dieses Verhalten auf

- die geringe Dichtedifferenz zwischen Partikel und Fluid und/oder
- die geringen Partikeldurchmesser

zurückzuführen.

Um eine Aussage über die Größe der trübungsverursachenden Partikel im Abwasser treffen zu können, wurde zunächst das Abwasser durch Rundfilter mit Porengrößen von 12 µm bis 0,1 µm filtriert. Anschließend wurde die Trübung des Filtrats wie unter **Fehler! Keine gültige Verknüpfung.** beschrieben photometrisch bestimmt. Diese Untersuchung sollte Auskunft darüber geben, ob eine Beurteilung der Aufbereitungsmaßnahmen mittels Trübung sinnvoll ist. Diagramm 3 zeigt die Trübung der unterschiedlichen Filtrate.

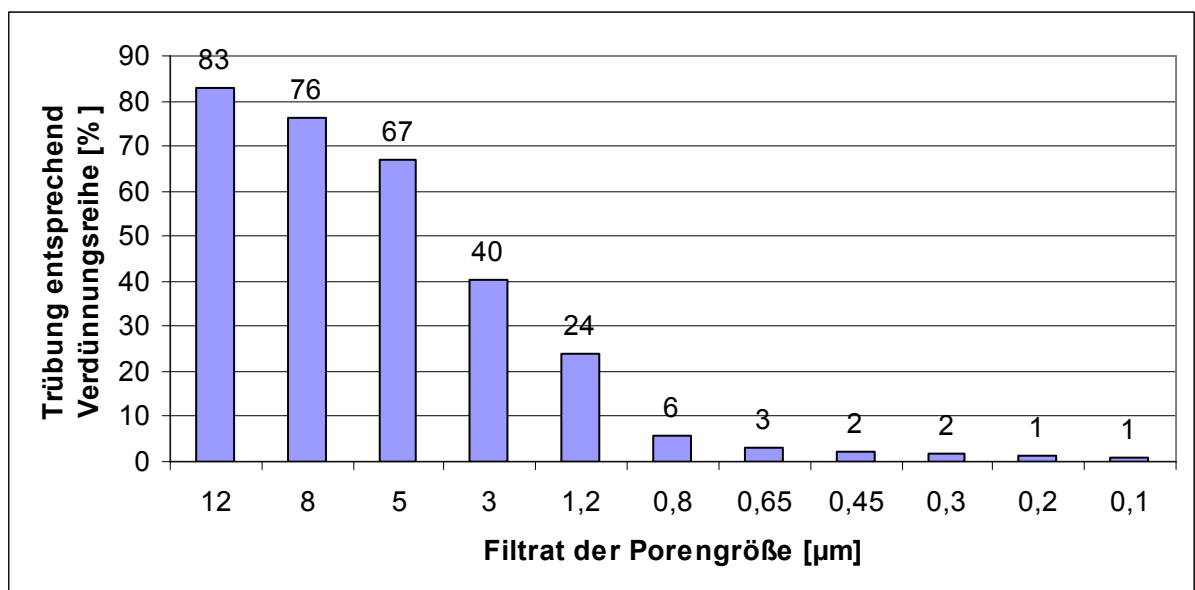


Diagramm 15: Abwasser „CIRCOX“ - Trübung des Filtrats unterschiedlicher Porenweiten

Ein Großteil der trübungsverursachenden Schwebestoffe hat somit einen mittleren Partikeldurchmesser zwischen 12 und 0,45 µm. Daraus kann im Umkehrschluß geschlossen werden, daß in einem vorbehandelten Abwasser, welches Trübungen über 10 % aufweist, Partikel mit mittleren Durchmessern über 0,45 µm vorliegen müssen.

Eine weitgehende Entfernung der Trübung wird erst bei einer Entfernung der Partikel mit Durchmessern bis 0,3 µm erreicht. Liegen Partikel mit mittleren Durchmessern von 0,45 µm oder größer in Lösungen vor, wird die Messung des SDI nicht mehr möglich, da es bei der Messung zu einer sehr schnellen Verblockung des Testfilters kommt. Somit lässt sich mit Hilfe der Trübungsmessung eine gute Aussage über die Effektivität der Vorbehandlung treffen, da bei einer nachweisbaren Trübung nach Diagramm 15 eine RO-Tauglichkeit ausgeschlossen werden kann.

Nach der Sedimentationsgleichung von *Stokes* hat ein Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 1 µm und einer 2-fachen Dichte gegenüber Wasser etwa eine Sedimentationsgeschwindigkeit von 0,002 m/h oder 0,2 cm/h. Somit kann bereits anhand dieses Versuchs eine Klärung des Wassers durch eine reine Sedimentation ohne Zugabe von Flockungsmitteln oder künstliche Erhöhung der Schwerkraft ausgeschlossen werden.

Von der gleichen Probe wurden die wichtigsten Kationen und Anionen des Abwasser „CIRCOX“ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 36 dargestellt.

Tabelle 36: Abwasser „CIRCOX“ - Ionenzusammensetzung

Ion	Konzentration
Al [mg/l]	1,96
Ca [mg/l]	34,67
Cu [mg/l]	0,13
Fe [mg/l]	0,22
K [mg/l]	23,68
Mg [mg/l]	9,27
Mn [mg/l]	0,02
Na [mg/l]	1008,00
Zn [mg/l]	0,10
B [mg/l]	0,78
Ba [mg/l]	0,08
Co [mg/l]	< 0,001
Mo [mg/l]	0,02
Pges [mg/l]	22,55
Si [mg/l]	7,60
SiO ₂ [mg/l]	16,26
Sr [mg/l]	0,49
Cl [mg/l]	279,00
SO ₄ [mg/l]	35,70
NO ₃ [mg/l]	< 0,05
F [mg/l]	0,10

Die Abwasserqualität ist nicht gleichbleibend, sondern schwankt produktionsbedingt. Die Schwankungen spiegeln sich in allen Parametern wieder. Stellvertretend für die restlichen Parameter ist in Abbildung 16 der gemessene CSB über einen Zeitraum von drei Monaten dargestellt.

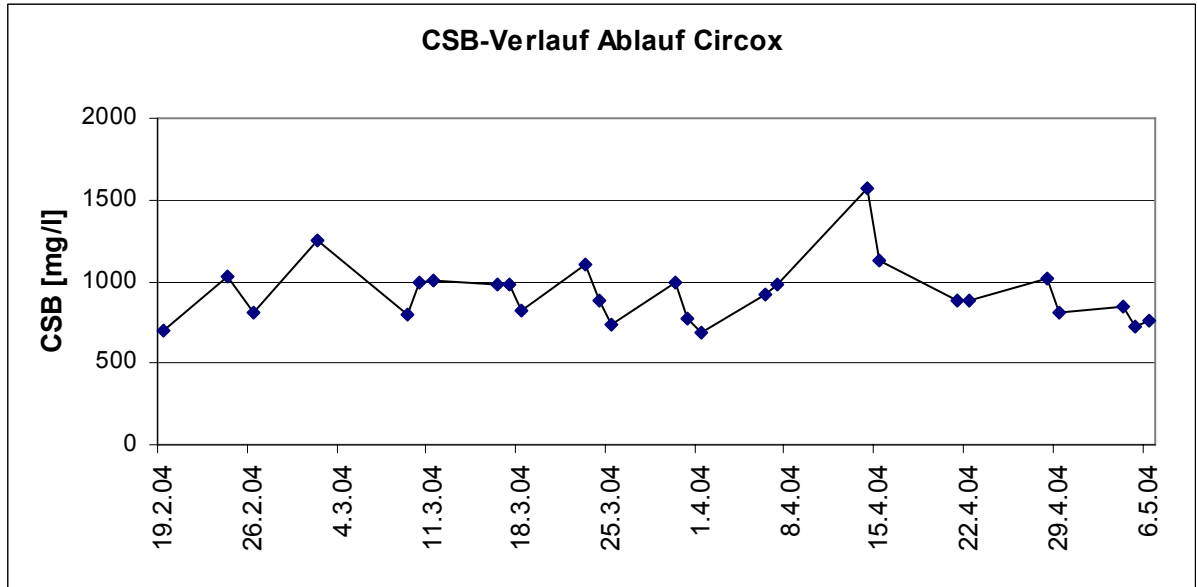


Diagramm 16: Abwasser „CIRCOX“ – Schwankung der CSB-Konzentrationen im Ablauf „CIRCOX“

4.3.2 Gesamtkonzept und Einflußfaktoren der Aufbereitung

Ziel der Untersuchungen ist die Aufbereitung des anaerob vorbehandelten Prozeßabwassers der Untersuchungsbrauerei zu Brauchwasser. Dieses soll alle geforderten Qualitätsmerkmale erfüllen, so daß es dem Produktionsprozeß wieder zugeführt werden kann. Da die Definition einer einheitlichen Brauchwasserqualität nur schwer möglich ist, wird stellvertretend für alle benötigten Qualitäten zur Beurteilung des aufbereiteten Brauchwassers die Trinkwasserverordnung von 2001 zugrunde gelegt. Um den Anforderungen der Trinkwasserverordnung gerecht zu werden, müßten aus dem Abwasser somit alle störenden, ungelösten und gelösten Inhaltsstoffe, einschließlich des Geruches und der Trübung, entfernt werden. Zusätzlich müssen auch die mikrobiologischen Grenzwerte der Trinkwasserverordnung eingehalten werden. Diese Anforderungen können mit einem Verfahrensschritt alleine nicht umgesetzt werden. Ein geeignetes Verfahren zur Entfernung von Ionen und gelösten Inhaltsstoffen stellt die Umkehrosmose dar. Um ausreichende Standzeiten der Umkehrosmose garantieren zu können, müssen zuvor die im Abwasser befindlichen ungelösten Partikel und Suspensa weitestgehend entfernt werden. Für die Einhaltung der mikrobiologischen Grenzwerte sind eventuell zusätzliche, desinfizierende Maßnahmen nötig. Die einzelnen Phasen der Aufbereitung und deren Zielsetzungen sind demnach folgende:

1) Vorbehandlung

- Entfernung grober Verunreinigungen und Partikel
- Weitgehende Entfernung feiner Partikel und Suspensa
- Größtmögliche Senkung des ungelösten und gelösten CSB
- SDI <5 bzw. Wasser muß für anschließende RO geeignet sein

2) Hauptbehandlung (Umkehrosmose)

- Weitgehende Entfernung störender, gelöster Inhaltsstoffe
- Weitgehende Entfernung von Geruch und Trübung

3) Nachbehandlung

- Entfernung störender, gelöster Inhaltsstoffe
- Hygienisierung

Ad 1) Die Aufgabe der Vorbehandlung besteht also in erster Linie darin, einen wirtschaftlichen Betrieb der Hauptbehandlung, also der Umkehrosmose, zu ermöglichen. Dies kann nur dadurch erreicht werden, indem die Stoffe, die die Umkehrosmose stören, in der Vorbehandlung in ausreichendem Maße entfernt werden. In dieser Arbeit wurden folgende Möglichkeiten zur Entfernung von Partikeln, Suspensa und kolloidal gelösten Inhaltsstoffen untersucht:

- Reine Sedimentation
- Dekanter
- Chemische Fällung/Flockung
- Mikro- oder Ultrafiltration
- Kombination oben genannter Verfahren

Im Vordergrund stand die Frage nach der Leistungsfähigkeit der einzelnen Verfahren. Es wurde untersucht, ob ohne Kombination der oberen Verfahren eine zufriedenstellende Wasserqualität erzeugt werden konnte. Probleme bereitete die Beurteilung der erzeugten Wasserqualität. Zwar konnte die Effizienz der verschiedenen Verfahren anhand der Parameter CSB, Trübung und abfiltrierbarer Stoffe miteinander verglichen werden, es konnte jedoch mit diesen Parametern keine Aussage bezüglich der Eignung des vorbehandelten Wassers für eine anschließende Umkehrosmose getroffen werden.

Mithilfe des Parameters SDI, der von den meisten Membranherstellern angegeben wird, ist dies zwar prinzipiell möglich, dieser war jedoch nur nach einer Ultrafiltration des Abwassers überhaupt bestimmbar. Aus diesem Grund wurde die Ultrafiltration als unbedingt erforderlich angesehen. Zur Beschreibung der Ergebnisse der Verfahren Sedimentation, Dekanter und Fällung/Flockung konnte der SDI somit nicht herangezogen werden. Dies läßt vermuten, daß keines der Verfahren, für sich alleine angewendet, ausreichende Qualitäten liefert und somit Verfahrenskombinationen nötig sind. Die folgende Abbildung stellt die aufgeführten Verfahrensmöglichkeiten, die wichtigsten wählbaren Einflußfaktoren und die daraus resultierenden kostenrelevanten Einflußfaktoren des gesamten Aufbereitungsprozeß graphisch dar.

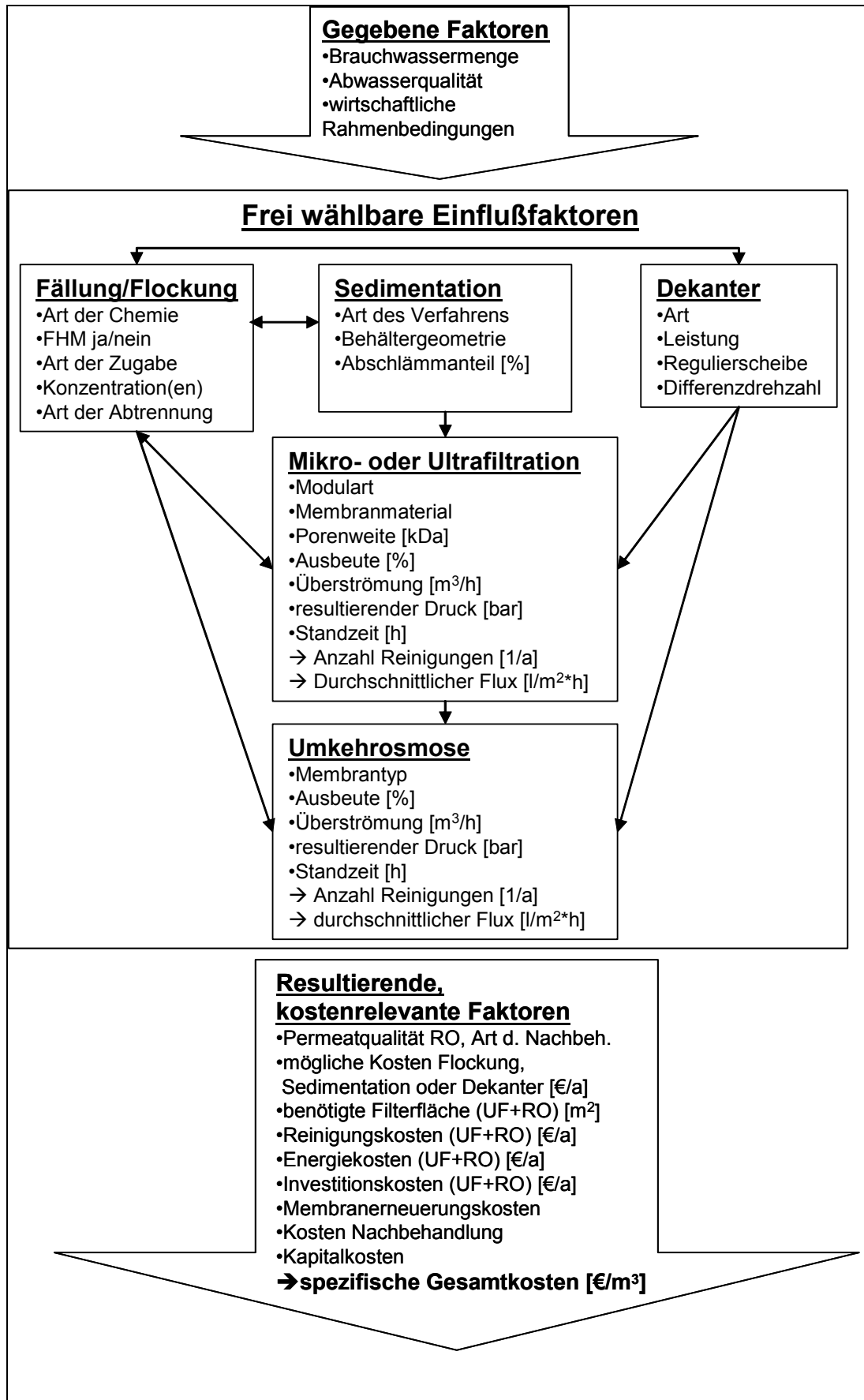


Abbildung 41: Gegebene, frei wählbare und resultierende Einflußfaktoren der Aufbereitung des Abwassers „CIRCOX“

Aus obiger Darstellung wird die Komplexität der Aufgabenstellung deutlich. Aufgrund der vielen, frei wählbaren Einflußfaktoren der Vor- und Hauptbehandlung können nur bestimmte Verfahrenskombinationen mit festgelegten Verfahrensparametern untersucht werden. Jede Veränderung eines Einflußfaktors eines Verfahrens hat direkten Einfluß auf die nachfolgenden Verfahren. Welche Verfahren sich gegenseitig direkt beeinflussen, wird durch Pfeile dargestellt. Wichtig ist, daß die Verfahren Fällung/Flockung und Dekanter nicht nur die nachfolgende Ultrafiltration, sondern auch die Umkehrosmose stark beeinflussen können. Da auf den Aufbereitungsschritt Ultrafiltration nicht verzichtet werden kann, ist eine direkte Beurteilung der Verfahren Sedimentation, Dekanter, Fällung/Flockung im Hinblick auf die Umkehrosmose eigentlich nicht möglich.

Ad 2)

Die Hauptbehandlung erfolgte mittels Umkehrosmose. Neben der maximal erzielbaren Ausbeute und der daraus resultierenden Permeatqualität waren die Filtrationsparameter wie die Standzeit, der durchschnittliche Permeatfluß, der resultierende Druck, die Art der Reinigung usw. zu bestimmen. Diese Parameter sind Grundlage der Kostenrechnung, mit der Aussagen über die spezifischen Kosten der Umkehrosmose getroffen werden. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß alle Verfahrensentscheidungen bis zur Umkehrosmose direkten Einfluß auf diese Parameter haben.

Da Umkehrosmoseversuche für späteres Upscaling nur bei ausreichender Versuchsdauer und im halbtechnischen Maßstab aussagekräftig sind, wurde in dieser Arbeit auf Laborversuche mit Umkehrosmose-Testzellen verzichtet.

Ad 3)

Alle Substanzen, welche durch die Umkehrosmose nicht in ausreichendem Maße entfernt werden können, müssen entweder in einer zweiten Umkehrosmosestufe oder anschließend in der Nachbehandlung, beispielsweise mittels adsorptiver oder oxidativer Verfahren, beseitigt werden. Falls das Wasser nach der Hauptbehandlung den mikrobiologischen Vorgaben nicht entspricht, muß dieses anschließend zusätzlich hygienisiert werden. Versuche zur Nachbehandlung wurden nur in sehr begrenztem Rahmen durchgeführt.

4.3.3 Vorbehandlung – Entfernung von dispersen Stoffen

In vorigen Abschnitt wurde bereits erläutert, daß das Ziel der Vorbehandlung eine weitgehende Entfernung disperser Stoffe aus dem Abwasser „CIRCOX“ ist. Dies ist Voraussetzung für eine anschließende Hauptbehandlung mittels Umkehrosmose. Im folgenden werden nun ausgewählte Ergebnisse der Sedimentation mit und ohne Dekanter und der Fällung/Flockung dargestellt.

4.3.3.1 Sedimentation und Dekanter

Sedimentation im Imhofftrichter

Das Sedimentationsverhalten des Abwassers wurde bereits beschrieben. Um eine Aussage über die Reduzierung des ungelösten CSB in Abhängigkeit der Sedimentationsdauer treffen zu können, wurden während eines Sedimentationszeitraumes von 2 Stunden Proben entnommen. Die Probenentnahme erfolgte aus einem Imhofftrichter bei der 100 ml Markierung mittels Pipette. Die Sedimentationshöhe betrug 0,25 m. Von den Proben wurde der CSB ermittelt.

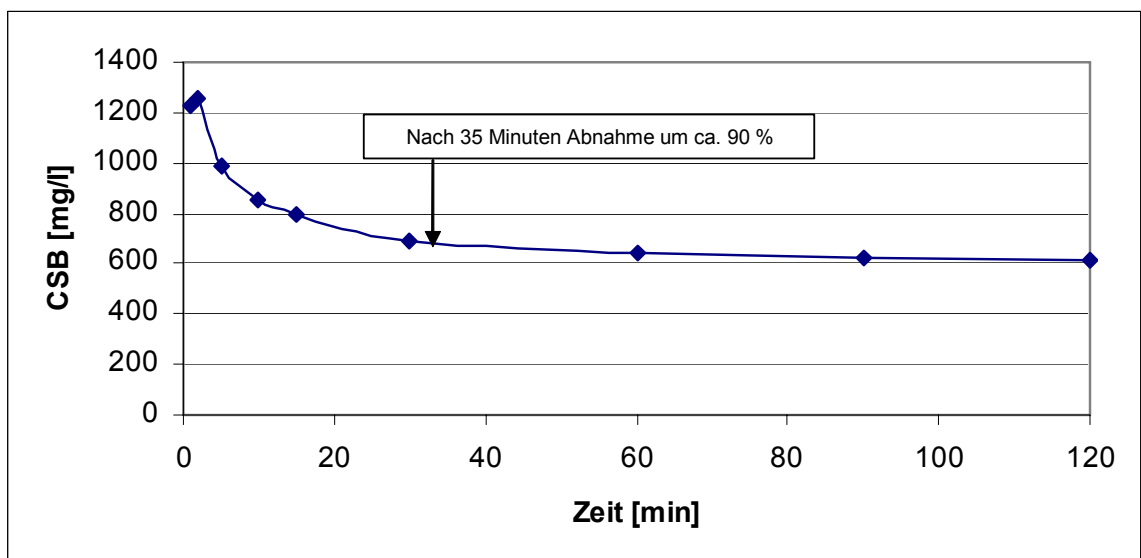


Diagramm 17: Abwasser „CIRCOX“ - Sedimentationsverhalten

Die Kurve zeigt einen typischen Sedimentationsverlauf. Nach 30 Minuten nahm der CSB um ca. 45 % ab. Bezogen auf die absolute Gesamtabnahme nach zwei Stunden, konnte der CSB nach 35 Minuten um ca. 90 % reduziert werden. Bei einer Sedimentationsgeschwindigkeit der groben Partikel von 0,5 m/h, ergibt sich bei einer Leistung von 15 m³/h eine aktive Oberfläche von 30 m².

Feststoffentfernung mittels Dekanter

In der Untersuchungsbrauerei bestand die Möglichkeit einen Klärdekanter vom Typ CA 22-01 (*Fa. Westfalia*) für Untersuchungszwecke zu nutzen. Die wichtigsten technischen Daten sowie eine schematische Darstellung des Gerätes ist dem Kapitel **Fehler! Keine gültige Verknüpfung.** zu entnehmen. Der Dekanter hat eine Leistung bis 4 m³ pro Stunde. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde er mit einer Leistung von ca. 1,5 m³ pro Stunde betrieben, um einen möglichst hohen Abscheidegrad zu erreichen. Der Auslauf des Dekanters wurde auf Trübung, CSB und abfiltrierbare Stoffe untersucht.

- Trübung

Durch optische Beurteilung mit bloßem Auge im Imhofftrichter konnten keine absetzbaren Inhaltsstoffe sondern nur noch Schwebestoffe im Auslauf des Dekanters nachgewiesen werden. Dennoch wies das Wasser eine deutliche Trübung auf. Die Trübungsmessungen ergaben eine Reduzierung der Trübung gegenüber den unabgesetzten Nullproben. Gegenüber den jeweils 30 Minuten im Imhofftrichter sedimentierten Vergleichsproben ergab die Trübungsmessung jedoch stets einen höheren Wert.

- Abfiltrierbare Stoffe

Ein vergleichbares Ergebnis zeigte auch die Menge an abfiltrierbaren Stoffen. In dem Abwasser, welches mit dem Dekanter behandelt wurde, konnten 185 mg/l abfiltrierbare Stoffe nachgewiesen werden. In einer Vergleichsprobe, die 30 Minuten abgesetzt wurde, waren es nur 112 mg/l. Die unabgesetzte Probe enthielt 420 mg/l abfiltrierbare Stoffe.

- Chemischer Sauerstoffbedarf

Auch bei dem Bedarf an chemischem Sauerstoff konnte eine ähnliche Tendenz festgestellt werden. Der CSB wurde gegenüber der Nullprobe zwar reduziert, lag aber dennoch über dem der Vergleichsprobe.

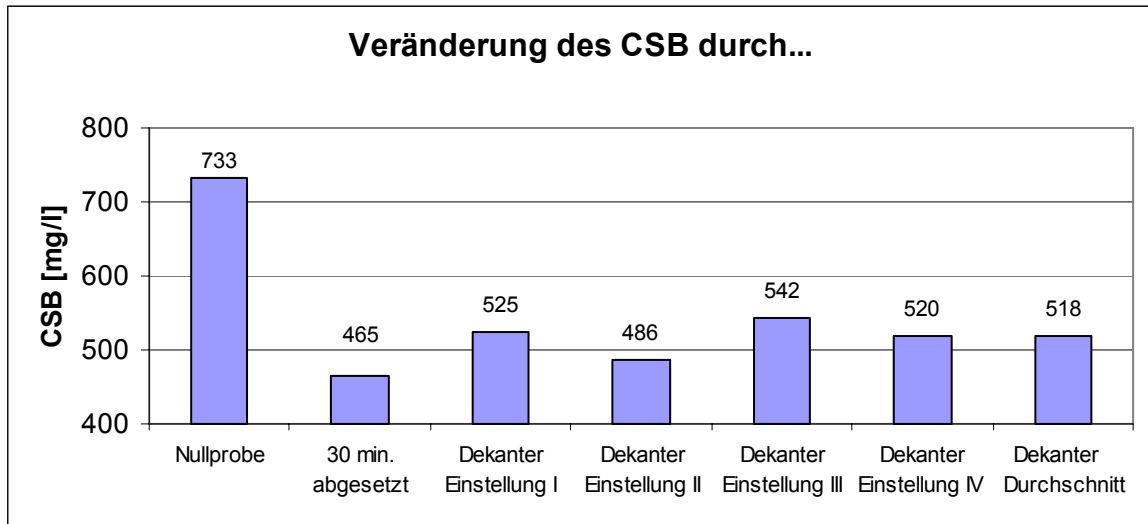


Diagramm 18: Abwasser „CIRCOX“ - Reduzierung des CSB durch verschiedene Maßnahmen

Die Einstellungen I-IV stellen unterschiedliche Drücke und unterschiedliche Differenzdrehzahlen dar. Die genauen Einstellungen sind Kap. **Fehler! Keine gültige Verknüpfung.** Material zu entnehmen. Die Trennleistung des Dekaners lag bei dem untersuchten Abwasser also unter der eines gewöhnlichen Sedimentationsvorganges von 4 h/m.

Es liegt der Verdacht nahe, daß der Dekanter partikuläre Inhaltsstoffe nicht nur abtrennt, sondern auch gleichzeitig zerstört oder zerkleinert. Dies wiederum führt zu einer noch schlechteren Abtrennbarkeit dieser Inhaltsstoffe. Im Vergleich zu einer abgesetzten Probe resultieren daraus eine höhere Trübung sowie eine Erhöhung der abfiltrierbaren Stoffe und des chemischen Sauerstoffbedarfs.

Nach Gleichung 20 kann die Grenzpartikelgröße, welche durch den Dekanter entfernt werden kann, in Abhängigkeit der Dichte berechnet werden. Einflußgrößen sind wie bereits beschrieben in erster Linie die Dichtedifferenz zwischen Partikel und Fluid, die Geometrie des Dekanters, der Durchsatz sowie die Trommeldrehzahl.

Abbildung 19 zeigt die berechneten Werte des verwendeten Dekanters. Es wird deutlich, daß eine 2,4-fache Dichte der Trübstoffe nötig ist, um Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 5 µm abzutrennen

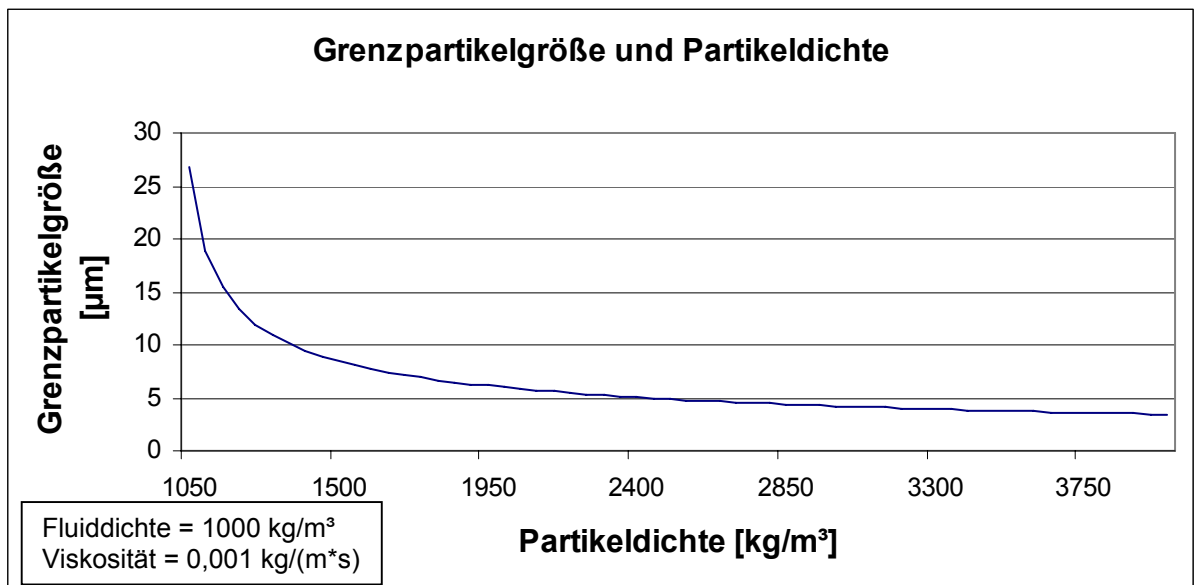


Diagramm 19: Berechnete Grenzpartikelgröße des verwendeten Dekanters als Funktion der Partikeldichte

Diese theoretisch berechnete Kurve der Grenzpartikelgröße bestätigt das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen. Der Dekanter ist nicht in der Lage, vorliegende Schwebstoffe mit mittleren Durchmessern von 1 µm oder kleiner abzutrennen und ist somit zur Vorbehandlung dieses Abwassers ungeeignet.

Eine weitere Untersuchung zeigte, daß die Konzentration verschiedener Kationen mit der Ausnahme von Mangan ebenfalls leicht anstieg.

Tabelle 37: Abwasser „CIRCOX“ - Erhöhung der Ionenkonzentrationen durch Dekanter

	30 min. abgesetzt [mg/l]	Behandlung mit Dekanter [mg/l]	absolute Zunahme [mg/l]
Al	0,774	0,927	0,153
Ca	20,390	21,460	1,070
Cu	0,066	0,078	0,012
Fe	0,154	0,181	0,027
K	16,700	17,830	1,130
Mg	7,790	7,844	0,054
Mn	0,018	0,018	0,000
Na	604,300	617,100	12,800
Zn	0,066	0,091	0,025

Aus den dargestellten Ergebnissen kann nicht ausgeschlossen werden, daß der Einsatz des Dekanters die nachfolgenden Aufbereitungsschritte zusätzlich erschwert. Ob und inwieweit sich der Dekanter auf eine anschließende Ultrafiltration oder Umkehrosmose nachteilig auswirkt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Rein qualitativ wäre also einem einfachen Absetzverfahren der Vorzug vor dem hier verwendeten Dekanter zu geben. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß in den durchgeführten Untersuchungen weitere Optimierungsmaßnahmen wie z.B. Austausch der Regulierscheibe aus Zeit und Kostengründen nicht durchgeführt wurden.

Ein großer Vorteil des Dekanters besteht jedoch zweifelsfrei in der kontinuierlichen Feststoffabtrennung mit gleich bleibender Qualität und dem geringen Platzbedarf. Nachteilig wirkt sich der Energieverbrauch aus.

4.3.3.2 Fällung und Flockung

Um das Absetzverhalten des Rohabwassers zu verbessern, wurden Untersuchungen mit verschiedenen Fällungs- und Flockungsmitteln durchgeführt. Eine Liste der verwendeten Chemikalien ist Abschnitt Fehler! Keine gültige Verknüpfung. zu entnehmen.

Die Fällung/Flockung bezeichnet die Überführung von suspendierten, kolloidal oder echt gelösten Inhaltsstoffen in eine abtrennbare Form. Durch Anlagerung vieler kleiner Partikel zu größeren Konglomeraten können höhere Absetzgeschwindigkeiten erreicht werden und somit auch kolloidal oder echt gelöste Inhaltsstoffe entfernt werden. Dies führt zu einer höheren Absetzgeschwindigkeit, einer Klärung des Überstandes und zu einer Senkung der Inhaltsstoffe, gemessen als abfiltrierbare Stoffe und CSB.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden die vorliegenden Mittel im Labor mittels *Jar-Test* untersucht. Als Kriterien wurden die Klärwirkung, die Reduzierung der Feststoffe, die Reduzierung des CSB des jeweiligen Überstandes und die Kosten der eingesetzten Chemikalien pro m³ behandeltem Wasser herangezogen. Ein weiteres wichtiges Kriterium war die Art der Anwendung. Da während der Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab keine Flockungsvorrichtungen oder kontinuierliche Flockungsapparaturen zur Verfügung standen, war eine möglichst einfache Handhabung der Fällungs- und Flockungschemikalien unbedingt notwendig.

Werden diese Gesichtspunkt berücksichtigt, ergibt sich folgende Vorauswahl der möglichen Chemikalien:

- Produkte *Fa. Südchemie*:

Diese Produkte werden in fester Form als Pulver geliefert. Die empfohlene Anwendungskonzentration lag bei 0,5 – 2 kg pro m³ Wasser. Bei einem Wasserbedarf von ca. 20 m³/h wären dies bis zu 40 kg/h oder bis zu 1000 kg/d. Aus diesem Grund ist ein Einsatz, allein wegen der Problematik der Schlammensorgung,

undenkbar. Ohne genauer auf Details einzugehen sei gesagt, daß diese Produkte dennoch teilweise hervorragende Ergebnisse zeigten.

- Produkte Fa. Henkel:

Diese Produkte werden in fester Form als Granulat geliefert. Vor der Anwendung muß das Granulat in Wasser gelöst werden. Bei den Produkten handelt es sich um kationische oder anionische Polymere, deren Haltbarkeit stark begrenzt ist. Die Lösung der Granulate in Wasser ist sehr aufwendig und kann nur mit speziell dafür vorgesehenen Mischern erfolgen. Die Produkte zeigten nur gute Ergebnisse als Flockungshilfsmittel, wenn eine Fällung/Flockung mit Metallsalzen vorausgegangen war. Auf weitergehende Versuche mit diesen Produkten wurde daher verzichtet.

- Flüssige Produkte:

Aus obigen Überlegungen kamen für weitergehende Versuche nur Chemikalien in flüssiger Form in Frage. Die Handhabung dieser Produkte ist einfach. Durch Zudosieren mittels Dosierpumpe bei der Befüllung der Flockungstanks ist eine gute Durchmischung gegeben. Ziel war es, das optimale Produkt und die optimale Einsatzkonzentration zu bestimmen. Die Kosten sollten hierbei jedoch in einem vertretbaren Rahmen bleiben. In der Auswahl standen somit zwei konfektionierte Mittel, *Aquarhone 18D* und *Aqualenc* der *Fa. Biesterfeld*, sowie Lösungen von Eisen-III-Chlorid und Aluminium-III-Chlorid. Diagramm 20 stellt die prozentuale Reduzierung des CSB der verschiedenen flüssigen Fällungs- und Flockungsmittel dar.

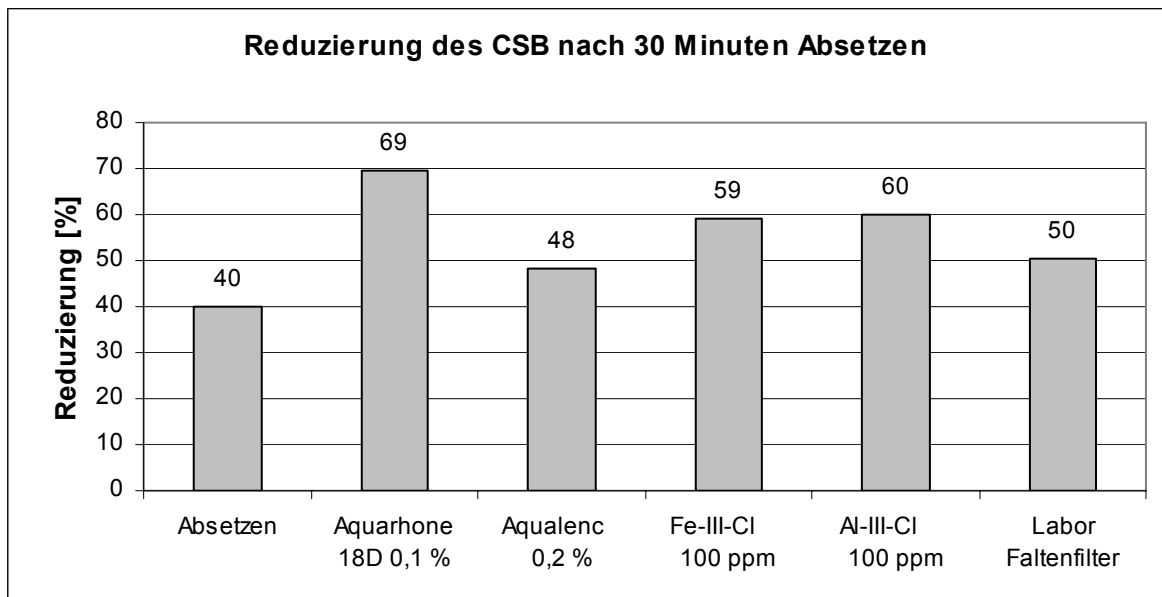


Diagramm 20: Abwasser „CIRCOX“ - Reduzierung des CSB durch verschiedene Flockungsmittel

Als Vergleichswerte wurde die Reduzierung des CSB bei einem reinen Absetzvorgang ohne Chemikalien und bei einer Filtration mit einem Labor-Faltenfilter angegeben. Es ist deutlich zu erkennen, daß das Mittel *Aquarhone 18D* das beste Resultat zeigte. Das zweitbeste Resultat zeigten Aluminium- und Eisen-III-Chlorid. Die CSB-Reduzierung dieser beiden Mittel lag deutlich über der des reinen Absetzvorgangs. Mit Ausnahme des Mittels *Aqualenc* konnten alle Mittel den CSB stärker reduzieren als ein konventioneller Laborfaltenfilter mit ca. 12 µm Porenweite. Das Mittel *Aqualenc* zeigte stets die schlechtesten Flockungseigenschaften bei den Vorversuchen, so daß keine weiteren Untersuchungen mit diesem Mittel durchgeführt wurden.

- Aquarhone 18D:

Im folgenden ist die Reduzierung des CSB, der Trübung und der abfiltrierbaren Stoffe nach einer Behandlung von *Aquarhone 18D* in unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt.

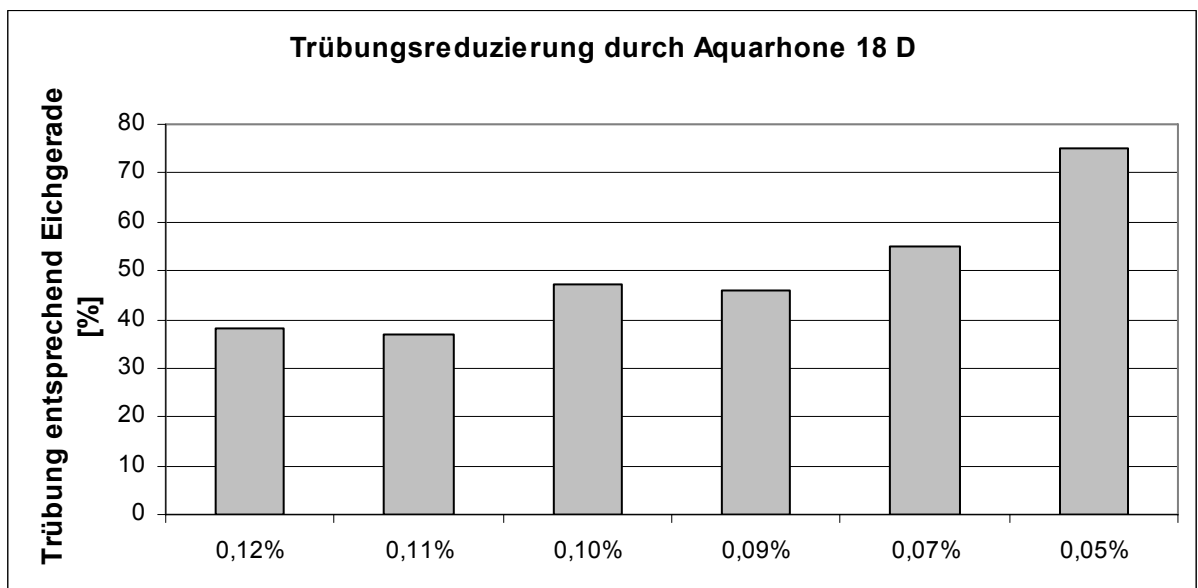


Diagramm 21: Abwasser „CIRCOX“ - Reduzierung der Trübung durch *Aquarhone 18D*

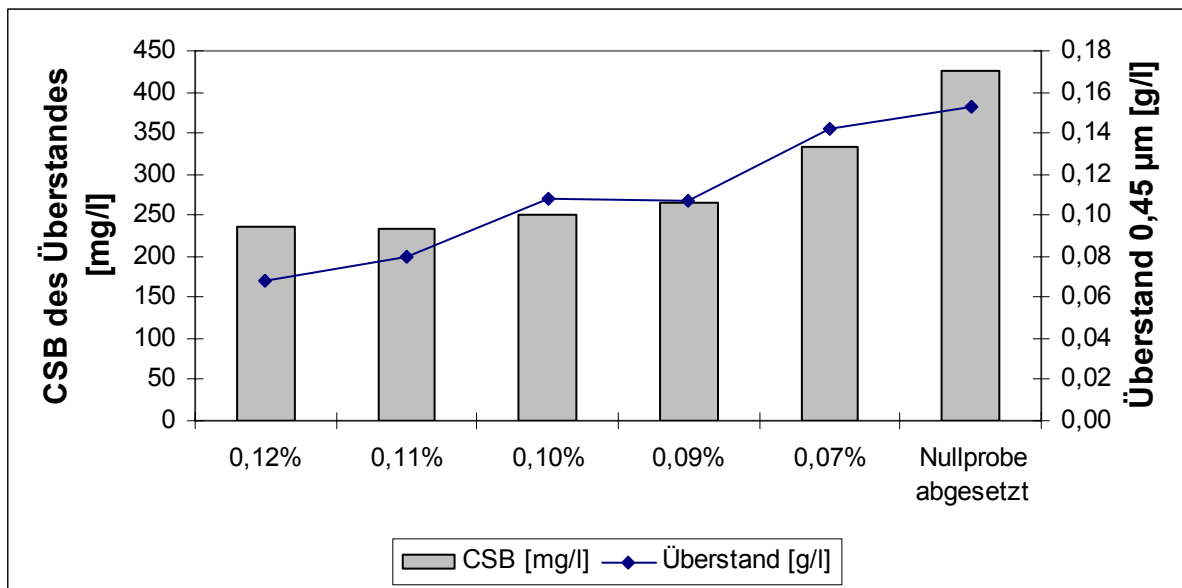


Diagramm 22: Abwasser „CIRCOX“ - Reduzierung des CSB und der abfiltrierbaren Stoffe durch Aquarhone 18D

Aus den beiden Diagrammen wird deutlich, daß die optimale Konzentration zwischen 0,1 und 0,11 % liegt. Bei dieser Konzentration wurde eine Reduzierung der Trübung von über 60 % erzielt. Der CSB und die abfiltrierbaren Stoffe wurden gegenüber der abgesetzten Nullprobe fast halbiert. Weiterhin läßt Diagramm 22 eine Korrelation zwischen dem CSB und den abfiltrierbaren Stoffen des Überstandes erkennen. Dies legt nahe, daß ein Großteil des im abgesetzten Abwasser befindlichen CSB in ungelöster Form vorliegt. Aus einem Vergleich der Diagramme 21 und 22 wird der ähnliche Verlauf von Trübung und abfiltrierbaren Stoffen deutlich.

Bei einer Einsatzkonzentration von 0,1% ergeben sich Kosten für die Flockung/Fällungsmittel von ca. 0,56 €/m³ behandeltem Abwasser. Bei der angestrebten Gesamtausbeute von 40 – 50 % wären dies über 2 €/m³ Brauchwasser. Die Kosten sind folglich viel zu hoch, so daß auf weitere Untersuchungen mit diesem Mittel verzichtet wurde, obwohl mit diesem Mittel die besten Flockungsergebnisse erzielt wurden. Dennoch wurde deutlich, daß auch mit diesem Mittel eine Klärung des Abwassers „CIRCOX“ nicht möglich ist. Dies zeigt, daß alleine durch eine Fällung und Flockung eine ausreichende Vorbehandlung nicht möglich war.

- Eisen- und Aluminium-III-Chlorid

Im folgenden Diagramm ist die Reduzierung der Trübung bei der Zugabe von Eisen- und Aluminium-III-Chlorid in unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt. Auf eine Darstellung der abfiltrierbaren Stoffe und des CSB wird an dieser Stelle aufgrund der obigen Ausführungen verzichtet.

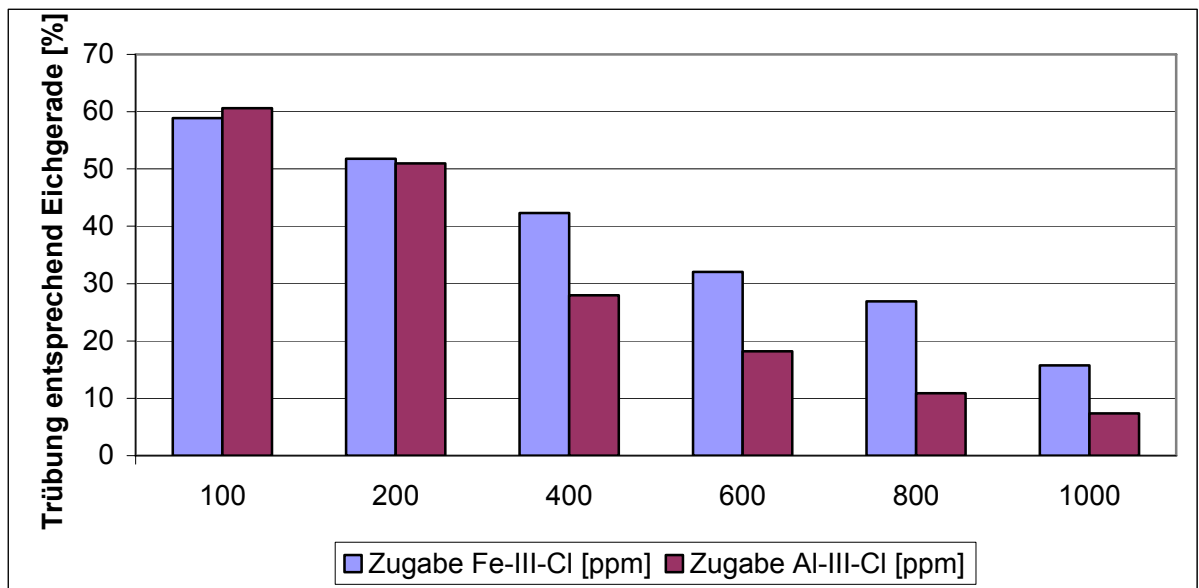


Diagramm 23: Abwasser „CIRCOX“ – Vergleich der Wirkung von Fe- und Al-Salzen

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß bei niedrigen Konzentrationen die Trübungsabnahme bei den Eisen und Aluminiumsalzen in etwa gleich zu bewerten ist. In höheren Konzentrationen ist die Abnahme bei Aluminiumsalz höher. Bei beiden Salzen ist jede Konzentrationserhöhung mit einer Abnahme der Trübung verbunden, so daß anhand dieses Versuches vermutet werden kann, daß die optimale Konzentration im Hinblick auf die Trübung des Überstandes bei über 1000 ppm liegt. Aus wirtschaftlicher Sicht ist eine Konzentration von 1000 ppm mit viel zu hohen Kosten verbunden. Diese würden bei der Anwendung von Fe-III-Chlorid etwa 1,63 €/m³ und bei Aluminium-III-Chlorid etwa 3,83 €/m³ Brauchwasser ergeben.

Ein weiterer Grund, der gegen eine Anwendung von derart hohen Konzentrationen spricht ist, die Aufsalzung des Abwassers und die damit verbundenen Probleme bei der nachfolgenden Ultrafiltration und Umkehrosmose.

Aufgrund der Tatsache, daß die Kosten pro ppm von Aluminium-III-Chlorid in etwa 2,3 mal so hoch wie die von Eisen-III-Chlorid sind und in vertretbaren Konzentrationen die beiden Salzlösungen sich ähnlich verhalten, wurden die nachfolgenden Versuche nur noch mit Eisen-III-Chlorid durchgeführt.

Ein wesentlicher Vorteil der Fällung/Flockung gegenüber dem reinen Absetzvorgang liegt in der Absetzgeschwindigkeit. Um den Einfluß von Eisen-III-Chlorid auf die Absetzgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden in einem Imhofftrichter mit 25 cm Höhe Versuche mit und ohne Flockungsmittel durchgeführt. Der CSB des Überstands wurde in festgelegten Zeitabständen im unteren Bereich bei der 150 ml Markierung des Imhofftrichters gemessen.

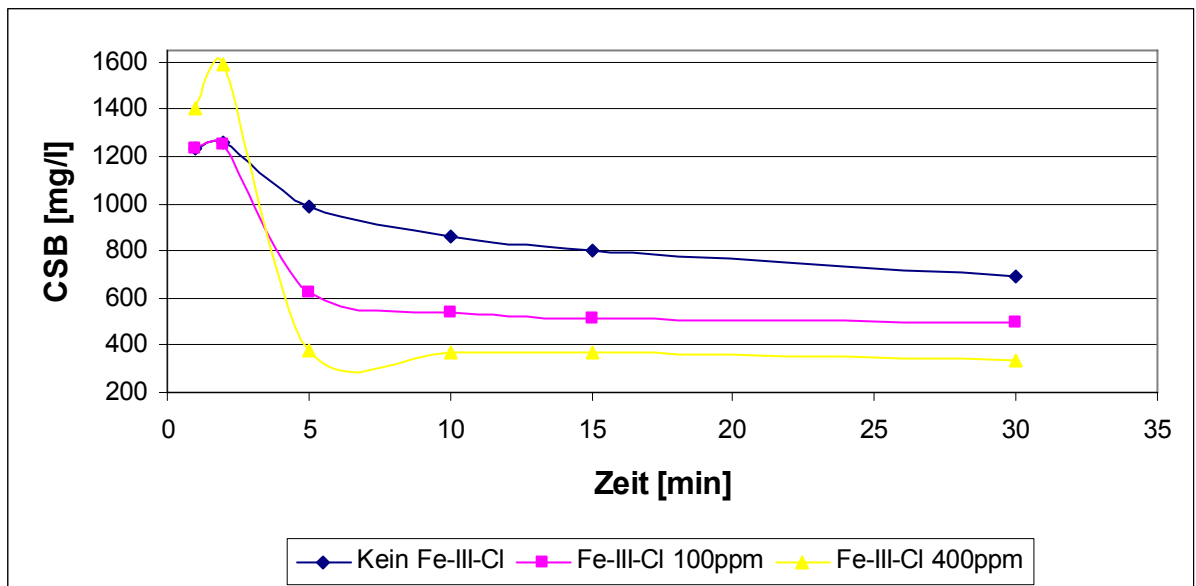


Diagramm 24: Abwasser „CIRCOX“ - Sedimentationsgeschwindigkeit mit und ohne Flockungsmittel

Die drei Kurven in obiger Abbildung zeigen deutlich, daß die geringsten CSB-Werte im Überstand mit einer Fe-III-Cl-Dosage in Höhe von 400ppm erreicht wurden. Diese Tatsache war aufgrund der Vorversuche zu erwarten. Wesentlich wichtiger war jedoch, daß bei einer Dosierung von 100 ppm der CSB in den letzten 15 Minuten nur noch um 24 mg/l abnahm. Bei dem Versuch ohne Chemiezugabe betrug die Abnahme noch 110 mg/l. Dies macht deutlich, daß durch die Zugabe von 100 ppm Eisen-III-Chlorid die Absetzzeit mindestens halbiert werden kann. In diesem Fall läge

eine angemessene Absetzzeit bei 10-15 Minuten für 100 ppm, bei 400 ppm sogar nur 5 Minuten. Demgegenüber stehen 30 Minuten ohne Chemiezugabe.

Die aktive Oberfläche eines Sedimentationsbeckens würde sich bei einer Leistung von 15 m³/h durch die Zugabe von 100 ppm Eisen-III-Chlorid von 30 m² auf 10 m² verringern.

Ein weiterer Vorteil der Fällung/Flockung gegenüber der reinen Sedimentation ist die Reduzierung von kolloidal oder echt gelösten Inhaltsstoffen. Es kann angenommen werden, daß diese Stoffe zum Teil eine anschließende Ultrafiltration passieren, da sie durch eine Porenmembran nicht zurückgehalten werden können. Durch eine Entfernung von kolloidal oder echt gelösten Inhaltsstoffen mittels Fällung/Flockung sinkt das Foulingpotential von Ultrafiltration und Umkehrosmose. Die Zugabe von Ionen oder Flockungshilfsmitteln in zu hohen Konzentrationen kann sich aber auch nachteilig auf anschließende Membranfiltrationen auswirken. *Liebig* konnte nachweisen, daß Flockungshilfsmittelkonzentrationen oberhalb von 2 ppm zu verstärktem Membranfouling führen können (92).

4.3.3.3 Behandlungskombinationen Flockung und Dekanter

Um die Abscheideleistung des Dekanters zu erhöhen, wurde folgender Versuch durchgeführt: Unmittelbar vor dem Dekantereinlauf wurde Flockungsmittel in die Einlaufleitung zudosiert. Vom Ablauf des Dekanters wurde die Trübung gemessen.

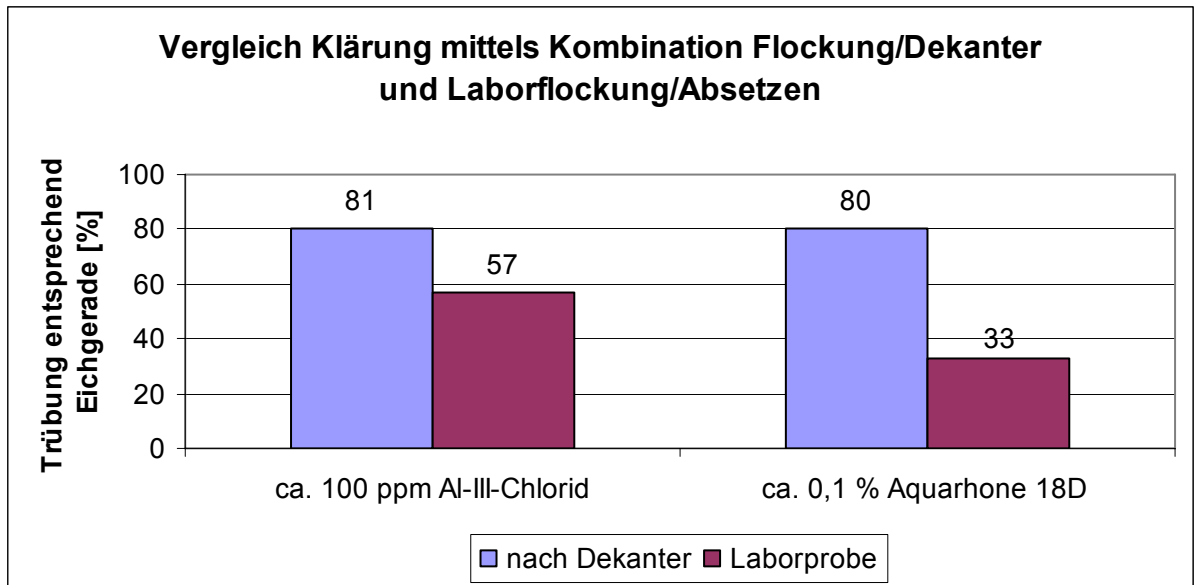


Diagramm 25: Abwasser „CIRCOX“ - Trübung nach der Kombination Flockung/Dekanter

Als Vergleich wurde ein Flockungsversuch unter Standardbedingungen mit den gleichen Flockungsmittelkonzentrationen im Labor durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, daß auch bei diesem Versuch die Trübung im Ablauf des Dekanters zwar unter der Rohwassertrübung lag, aber dennoch weit über der der Laborprobe. Das läßt darauf schließen, daß auch die durch Flockungsmittel erzeugten Agglomerate durch den hier verwendeten Dekanter zerschlagen werden. Die Kombination aus Flockung und Dekanter stellt in der Abtrennung von Feststoffen aus Abwasser eine gängige Methode dar. In dieser Arbeit konnten keine positiven Ergebnisse mit dieser Verfahrenskombination erzielt werden.

4.3.3.4 Mikro- und Ultrafiltration

- Dead-End-Mikrofiltration 0,45 µm

Um zu untersuchen, ob eine Dead-End-Filtration für das vorliegende Abwasser in Frage kommt, wurde ein Filtrationsversuch mit einem Dead-End Cellulose-Acetat Faltenfilter der *Fa. Pall* durchgeführt. Da die Porenweite des Filters 0,45 µm betrug, handelte es sich definitionsgemäß um eine Mikrofiltration. Es konnten ca. 700 Liter innerhalb 30 Minuten filtriert werden, ehe der maximal zulässige Filtrationsdruck erreicht wurde. Durch Rückspülung konnte der Filter anschließend nur teilweise freigespült werden. Bei der nachfolgenden Filtration wurde der maximal zulässige Eingangsdruck bereits nach weniger als 5 Minuten erreicht. Eine Dead-End-Filtration ist folglich mit dem vorliegenden Abwasser nicht sinnvoll.

Weiterhin sollte gezeigt werden, ob mittels einer Mikrofiltration von 0,45 µm eine ausreichende Qualität für die anschließende Umkehrosmose erzeugt werden kann. Dazu wurde 5 Minuten nach Filtrationsbeginn das Permeat aufgefangen und dieses anschließend der Umkehrosmose zugeführt. Das Permeat zeigte mit bloßem Auge keine Trübung. Die Reduzierung des CSB betrug durchschnittlich 60 %. Den Filtrationsverlauf der anschließenden Umkehrosmose zeigt Diagramm 26.

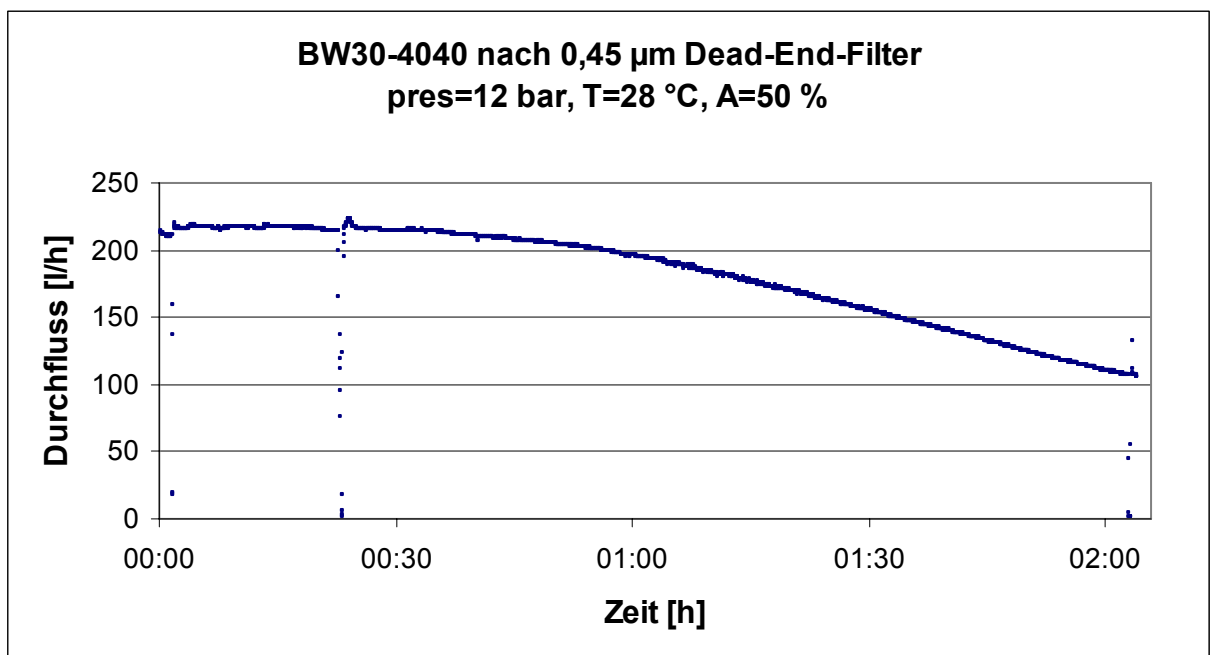


Diagramm 26: Umkehrosmose nach Mikrofiltration 0,45 µm

Bereits nach einer Stunde ist ein fast linearer Abfall des Permeatflusses zu verzeichnen. Dies verdeutlicht, daß eine Mikrofiltration mit einer Porenweite von 0,45 µm einen wirtschaftlichen Betrieb der Umkehrosmose nicht ermöglicht. Um das Foulingpotential der Umkehrosmose zu reduzieren, muß also eine intensivere Vorbehandlung und/oder eine wesentlich niedrigere Porenweite bzw. ein geringerer Cut Off verwendet werden.

- Ultrafiltration

Im Bereich der Ultrafiltration wurden Versuche mit zwei verschiedenen Modultypen und vier verschiedenen Membranen durchgeführt. Die genauen Spezifikationen dieser Module sind im Kapitel **Fehler! Keine gültige Verknüpfung.** Verwendete Filter dargestellt.

4.3.3.4.1 Ultrafiltration mittels verschiedener Mehrrohrmodule

Die verwendeten Mehrrohrmodule sind laut Hersteller besonders für Medien mit hohen Feststoffgehalten geeignet. In einem Hüllrohr sind 18 Einzelrohre mit einem Innendurchmesser von 14,1 mm untergebracht. Bei den verwendeten Modulen waren diese Einzelrohre seriell angebracht. Eine permeatseitige Rückspülung ist bei den Mehrrohrmodulen nicht möglich.

Die Verwendung der Module bedarf also prinzipiell keiner zusätzlichen Vorbehandlung. In den nachfolgenden Versuchen wurde das zu behandelnde Abwasser dennoch einer kurzen Sedimentation unterworfen, um die groben, schnell absinkenden Partikel sowie die geruchsintensive, schlammartige Biomasse größtenteils abzutrennen.

Die verschiedenen Membranen wurden zunächst auf folgende Kriterien untersucht:

- Reinigbarkeit
- Foulingpotential und Permeatfluß [$l/m^2 \cdot h$]
- mögliche Standzeiten
- Permeatqualität

- Modul MH12-DUS 1010

Das Modul MH12-DUS 1010 ist ein Mehrrohrmodul mit einem nominellen Cut Off von 100 kDa.

Die Reinigbarkeit ist ein sehr wichtiger Parameter, da sie für einen dauerhaften, wirtschaftlichen Betrieb absolut notwendig ist. Diagramm 27 zeigt die Entwicklung des Wasserwertes nach 6 Filtrationen.

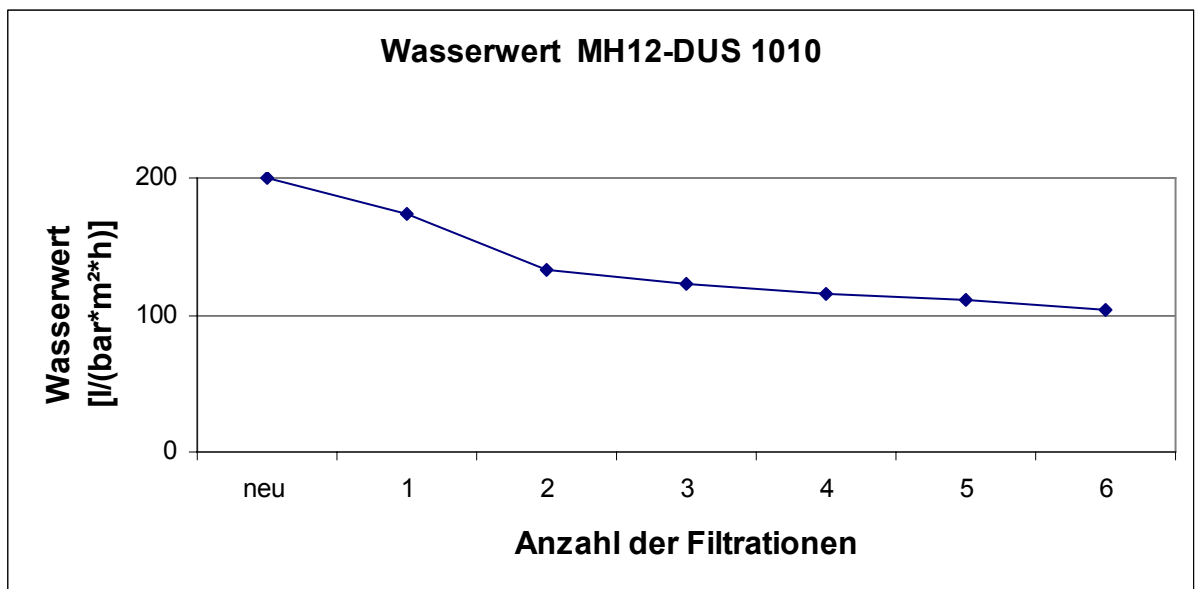


Diagramm 27: MH12-DUS 1010 - Wasserwerte I

Der Wasserwert nahm nach jeder Filtration trotz sehr intensiver, teils mehrmaliger Reinigung deutlich ab. Gereinigt wurde immer mit dem gleichen Reinigungsprogramm, dieses bestand aus folgenden Schritten:

Tabelle 38: MH12-DUS 1010 - Standardreinigungsprogramm

Schritt	Dauer [min]	Konzentration [GG%]
Vorspülen warm	30	
Reinigung enzymatisch	45	2
Zwischenspülen	5	
Reinigung sauer	30	1
Zwischenspülen	5	

Reinigung alkalisch	60	2,5
Nachspülen	15	

Da kein konstanter Wasserwert und somit keine erfolgreiche Reinigung erreicht werden konnte, wurden die Versuche nach sechs Filtrationen abgebrochen.

Der Verdacht lag nahe, daß der Cut Off von 100 kDa zu hoch ist. Möglicherweise können sich Partikel mit sehr kleinen Durchmessern bei der Filtration statt an der Oberfläche in den vorhandenen Poren festsetzen. Partikel, welche sich in Poren befinden, sind durch feedseitige Reinigungsmaßnahmen kaum zu entfernen. Die Wahl der richtigen Porenweite ist hierbei entscheidend. Diese muß so niedrig gewählt werden, daß eine Verblockung der Poren eher die Ausnahme bleibt.

Der Filtrationsverlauf und das Foulingpotential zeigten trotz des sinkenden Wasserwertes zufrieden stellende Ergebnisse. Abbildung 28 zeigt einen Typischen Filtrationsverlauf mit dem Filter MH12-DUS 1010. Bereits nach wenigen Stunden ist ein quasi stationärer Zustand zu erkennen.

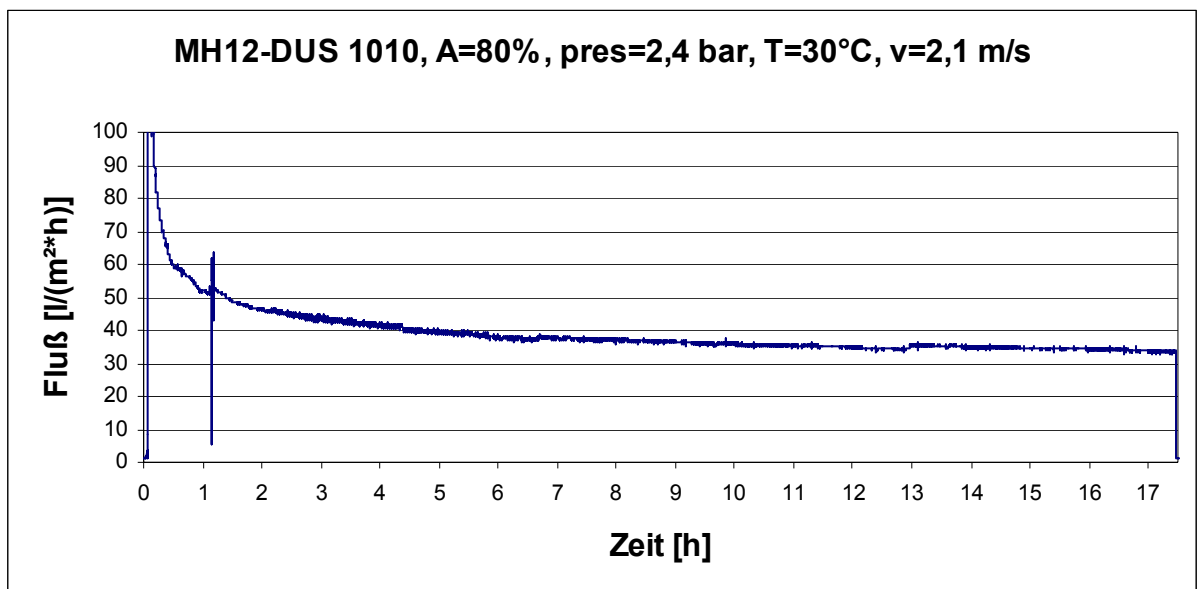


Diagramm 28: MH12-DUS 1010 - Filtrationsverlauf I

Auf Untersuchungen der Permeatqualität und weitergehende Untersuchungen, etwa der Eignung für eine anschließende Umkehrosmose, wurde aufgrund der schlechten Reinigbarkeit verzichtet.

Im weiteren wurde zunächst die Reinigbarkeit, der Permeatfluß und das Foulingverhalten eines baugleichen Moduls mit einer 40 kDa Membran untersucht.

- MH12-DUS 0410

Das Modul MH12-DUS 0410 ist ein Mehrrohrmodul mit einem nominellen Cut Off von 40 kDa. Mit diesem Rohrmodul wurden vier Langzeitversuche von jeweils einer Woche durchgeführt. Die Messung der Wasserwerte nach den Reinigungen zeigten eine sehr geringe Abnahme des Wasserflusses von 91 l/bar*m²*h auf 89 l/ bar*m²*h. Im Vergleich zu den Reinigungsergebnisse der Membran MH12-DUS 1010 waren diese Ergebnisse zufriedenstellend.

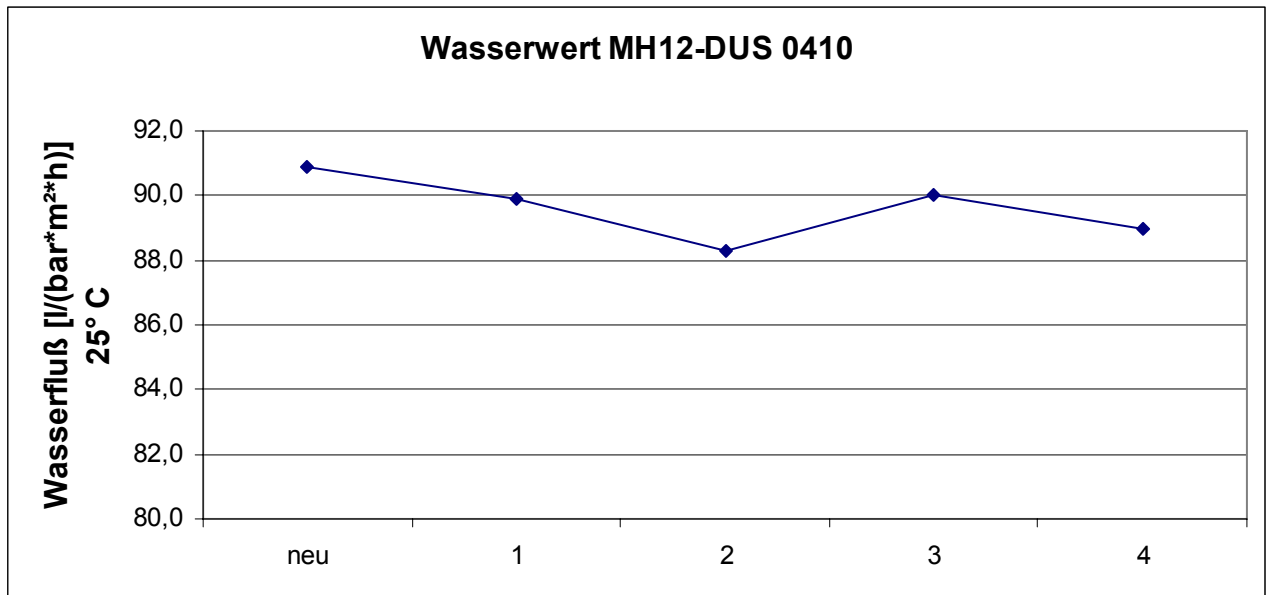


Diagramm 29: MH12-DUS 0410 - Wasserwerte I

Diagramm 30 ist ein typischer Filtrationsverlauf des Moduls MH12-DUS 0410 zu entnehmen. Nach anfänglich sehr starker Flußabnahme stellte sich nach einer Filtrationszeit von 70 Stunden ein Fluß von 32 l/h ein. Die Abnahme in den letzten 50h betrug lediglich 4 l/h, war also sehr gering. Bei einer Ausbeute zwischen 70% und 80% ergab sich bei dem hier beaufschlagten resultierenden Druck von 3,4 bar ein durchschnittlicher Permeatfluß von 37,4 l/h*m².

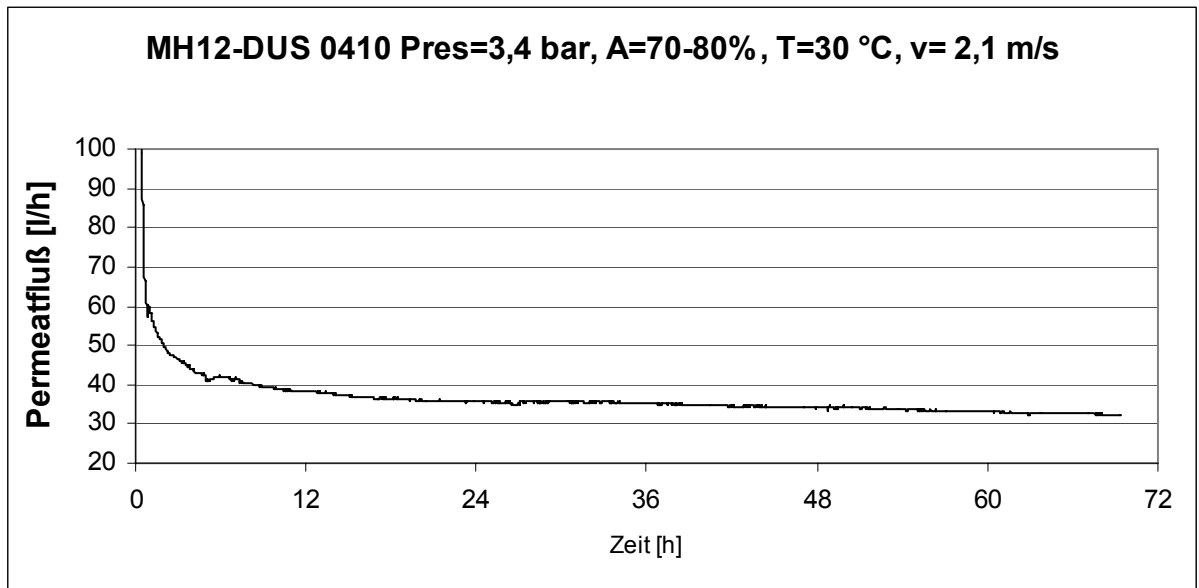


Diagramm 30: MH12-DUS 0410 – Langzeitversuch I

Aus dem so gewonnenen Filtrationsverlauf kann der weitere Filtrationsverlauf mit den unter 2.2.2.6. beschriebenen Beziehungen mathematisch näherungsweise berechnet werden. Zur mathematischen Berechnung wird die Beziehung

$$\dot{V}_t(t) = \dot{V}_0 \cdot t^{(-b)} \dots\dots\dots (Gl. 52)$$

mit:

\dot{V}_t, \dot{V}_0 Volumenstrom zur Zeit t und Anfangsvolumenstrom

b Foulingkonstante

verwendet.

Aus dem gemessenen Kurvenverlauf kann die Foulingkonstante b näherungsweise ermittelt werden. Diagramm 31 stellt den gleichen Filtrationsverlauf mit dem berechneten zu erwartenden Fluß dar. Der mittlere Fluß beträgt nach 190 Stunden $32,8 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$.

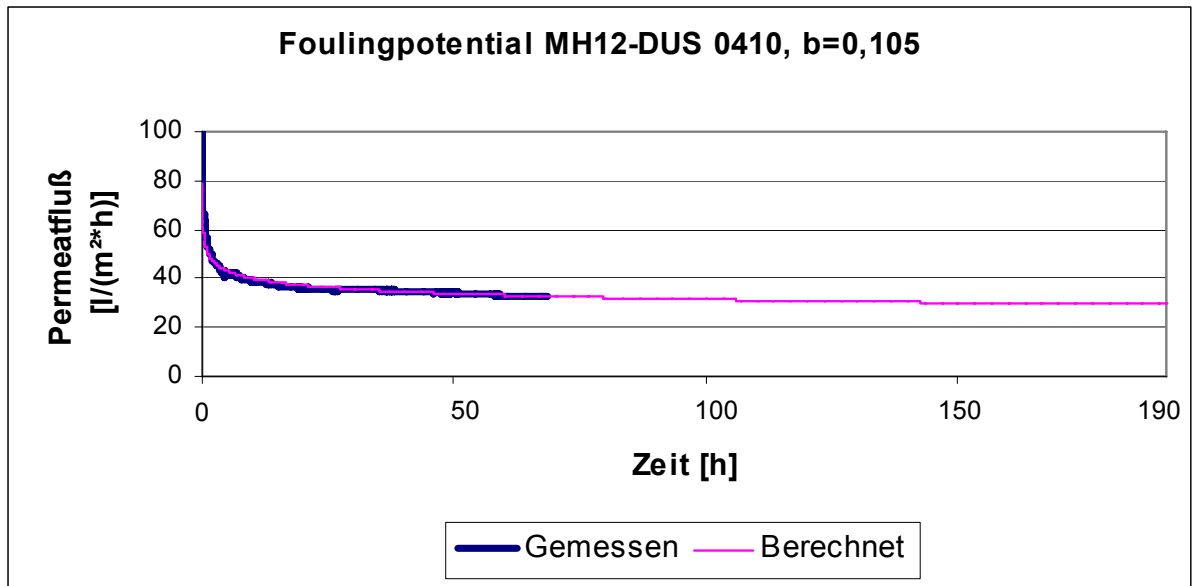


Diagramm 31: MH12-DUS 0410 - Foulingpotential

Das erhaltene Permeat wurde auf den CSB-Wert sowie die wichtigsten Kationen und Anionen analysiert. Die Daten hierzu und der Vergleich zur Vorlage sind in folgender Tabelle aufgelistet:

Tabelle 39: Ionenanalyse nach Ultrafiltration mit Cut-Off 40 kDa

Meßdaten [mg/l]	„CIRCOX“ abgesetzt	Molsep 0410, 1,6 bar	Rückhalt
CSB	742	63	91,51%
N _{ges}	77,4	20,2	73,90%
Chlorid	265,49	258,55	2,61%
Nitrit	< 0,01	< 0,01	n.b.
Bromid	< 0,01	< 0,01	n.b.
Nitrat	< 0,01	< 0,01	n.b.
Sulfat	18,65	18,17	2,57%
P _{ges}	40,01	26,15	34,64%
Al	1,155	0,138	88,05%
B	0,549	0,468	14,75%
Ba	0,070	0,016	77,14%
Ca	32,710	31,880	2,54%
Co	0,002	< 0,001	n.b.
Cu	0,057	0,003	94,74%
Fe	0,249	0,013	94,78%
K	26,440	23,760	10,14%
Mg	10,410	9,393	9,77%
Mn	0,039	0,014	64,10%
Mo	< 0,001	< 0,001	n.b.
Na	699,9	623,5	10,92%
Si	7,672	6,686	12,85%
Sr	0,429	0,362	15,62%
Zn	0,066	0,012	81,82%

Aus der Aufstellung wird deutlich, daß der CSB mit über 90 % in hohem Maße zurückgehalten wird. Mittels 0,45 µm Mikrofiltration konnte der CSB zu nur 60 % zurückgehalten werden. Dies legt die Vermutung nahe, daß ein sehr großer Anteil des CSB in ungelöster Form vorliegt. Gleiches gilt für den Gesamtstickstoff, der mit 74 % zurückgehalten wird. Die in höheren Konzentrationen vorliegenden Ionen wie

Chlorid, Sulfat, Calcium, Kalium oder Natrium wurden erwartungsgemäß nur sehr schwach zurückgehalten, da diese in hohem Maße in gelöster Form vorliegen.

Um den Rückhalt der Membran während eines Langzeitversuchs zu untersuchen, wurden während eines solchen Versuchs über den ganzen Zeitraum Permeatproben genommen. Diese wurden zusammen mit Proben des jeweiligen Feedvolumenstroms auf den CSB untersucht. Unter Berücksichtigung der Ausbeute wurde der CSB-Rückhalt der einzelnen Zeitpunkte berechnet:

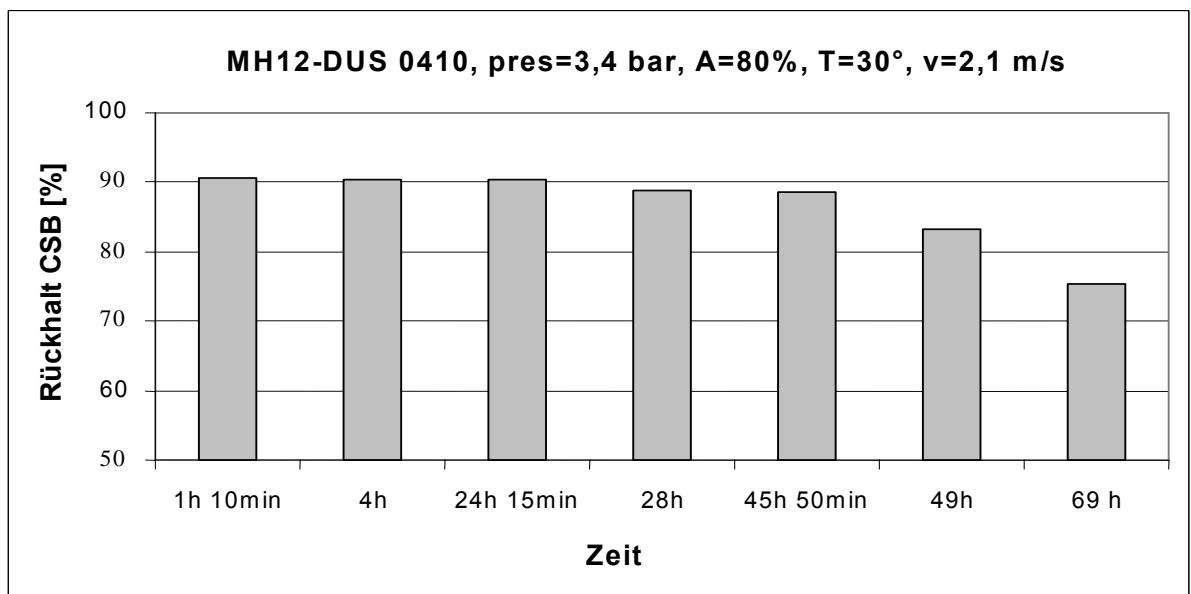


Diagramm 32: MH12-DUS 0410 - CSB-Rückhalt bei Langzeitfiltrationsversuch

Der CSB-Rückhalt war nach 25 Stunden Filtrationszeit mit 91% noch genauso hoch wie zu Filtrationsbeginn. Nach ca. 50 Betriebsstunden war eine deutliche Abnahme des CSB-Rückhaltes zu verzeichnen. Im weiteren zeitlichen Verlauf wurde eine Abnahme auf einen Wert von 74% nach 69 Stunden festgestellt. Es stellt sich die Frage, ob diese Abnahme auf feedseitige Konzentrationspolarisation oder mikrobiologisches Wachstum zurückzuführen ist.

Mit dem untersuchten Modul sind Filtrationszeiten von einer Produktionswoche oder 120 Stunden also durchaus möglich. Aufgrund der Abnahme des CSB-Rückhaltes nach 50 Stunden empfiehlt sich jedoch eine Reinigung, sobald der Rückhalt sich signifikant verschlechtert. Nach erfolgter Reinigung konnte der anfängliche

Wasserwert und auch der CSB-Rückhalt wieder hergestellt werden. Auftretendes Membranfouling ist somit beherrschbar.

Gegen einen Einsatz des Moduls sprechen der zu erwartende geringe Permeatfluß von durchschnittlich maximal $40 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$. Dieser Wert ist für eine Ultrafiltration sehr gering. Durch den geringen Fluß und die sehr hohen Modulkosten von über 500 €/m^2 ist eine wirtschaftliche Anwendung dieses Modultyps fraglich, da die Kosten für Membran und Membranerneuerung sehr hoch wären. Aus diesen Gründen wurde auf weitere Untersuchungen mit diesem Modul verzichtet. Weitere Untersuchungen wurden mit den wesentlich günstigeren Hohlfasermodulen durchgeführt.

4.3.3.4.2 Ultrafiltration mittels Hohlfasermodul

Die Membran des verwendeten Hohlfasermoduls hatte einen nominellen Cut Off von 30 kDa und eine Membranfläche von $5,3 \text{ m}^2$. Die einzelnen Fasern hatten einen Innendurchmesser von 0,8 mm. Durch den engen Hohlfaserdurchmesser war dieses Modul besonders anfällig gegenüber Verstopfung der einzelnen Hohlfasern, so daß eine Vorbehandlung des Rohabwassers notwendig erschien. Die Verstopfung der Hohlfasern konnte mit Hilfe der drei Vorbehandlungsverfahren Sedimentation, Dekanter oder Fällung/Flockung sowie der Wahl geeigneter Betriebsparameter und Reinigungsprogramme unterbunden werden.

Da die Art der Vorbehandlung, wie z. B. die Sedimentationsdauer, sich sehr stark auf die Ergebnisse der Filtrationsversuche auswirken, wurde versucht, während der Filtrationsversuche die Art der Vorbehandlung möglichst konstant zu halten. Aus den Daten von Vorversuchen wurde eine Sedimentationsdauer von 4 Stunden bzw. eine Sedimentationsdauer von 2 Stunden in Kombination mit einer Fällung/Flockung (100 ppm Fe-III-Cl) als Standard festgelegt. Zusätzlich wurden Leitungsfiler mit 0,5 mm bzw. 0,1 mm Porenweite als Schutzfilter in der Saugleitung der Druckpumpe eingesetzt.

Die generellen Vor- und Nachteile des Hohlfasermoduls gegenüber dem Mehrrohrmodul sind folgende:

Tabelle 40: Vor- und Nachteile des Hohlfasermoduls gegenüber dem Mehrrohrmodul

Vorteile	Nachteil
ca. 7,8-fache Packungsdichte	Innendurchmesser nur 0,8 mm dadurch Verstopfungsgefahr der Hohlfasern zusätzliche Vorbehandlung nötig
fast 4-facher Wasserfluß pro Quadratmeter	
wesentlich niedrigere Membrankosten pro Quadratmeter	
permeatseitige Rückspülung und Reinigung möglich	
Temperaturtoleranz bis 90° C	

Analog zu den Ergebnissen des Abschnitts Mehrrohrmodul wird zuerst die Reinigbarkeit des Hohlfasermoduls dargestellt.

- Reinigung

Die Reinigung des Hohlfasermoduls bereitete zu Beginn der Untersuchungen sehr große Probleme. Es wurde jedoch schnell deutlich, daß die Ursache für die erhaltenen schlechten Wasserwerte nicht durch eine Membranverblockung, sondern durch eine Verstopfung einzelner Hohlfasern verursacht wurde. Durch die verlegten Hohlfasern erfolgte keine Strömung des Rohwassers, was einer Reduzierung der zur Verfügung stehenden Filtrationsfläche gleichkam. Diagramm 33 zeigt die gemessenen Wasserwerte der ersten sieben Versuchswochen.

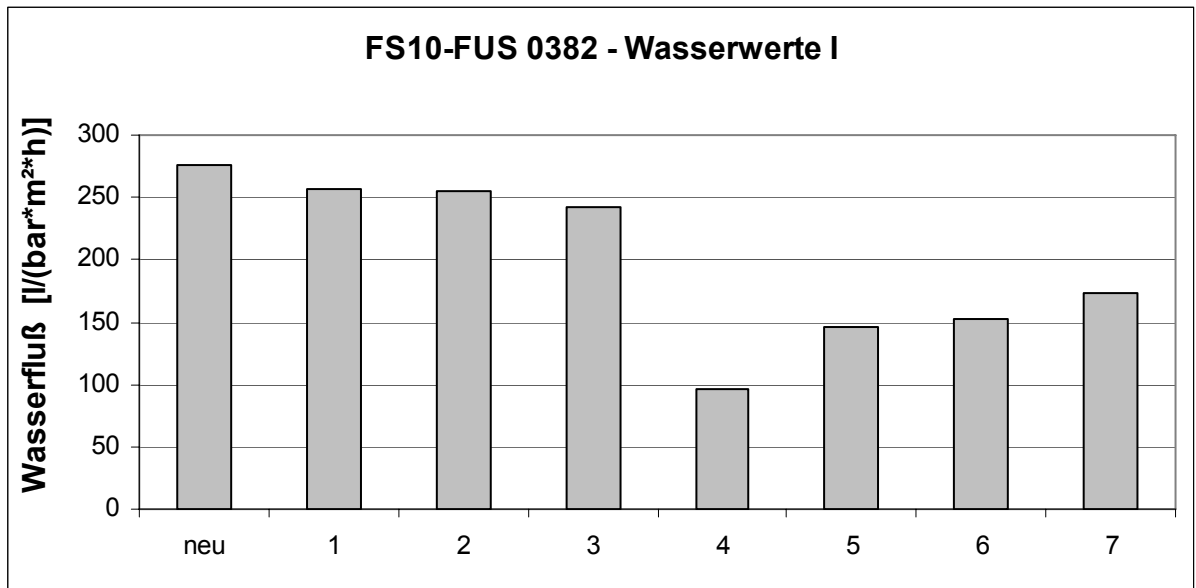


Diagramm 33: FS10-FUS 0382 - Wasserwerte I

In diesem Zeitraum wurde nach dem Standardprogramm zunächst sehr intensiv, jedoch nur feedseitig gereinigt. Während der ersten drei Versuche nahm der Wasserwert leicht aber stetig ab. In der vierten Versuchswoche verstopften während eines Versuches durch eine Undichtigkeit im Schutzfilter mehrere Hohlfasern, so daß auch durch sehr intensive, mehrmalige Reinigung nur weniger als 50% des ursprünglichen Wasserwertes erreicht wurden. Anschließend wurde versucht, zusätzlich zu der Standardreinigung durch Feedumkehr den ursprünglichen Wasserwert wiederherzustellen. Dies erbrachte jedoch ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg.

Nach dem fünften Versuch wurde erstmals eine permeatseitige Rückspülung mit Wasser zusätzlich zu der Standardreinigung durchgeführt. Dies brachte eine leichte Verbesserung des Wasserwertes, jedoch keine Wiederherstellung des Ausgangswertes. Der Verdacht lag nahe, daß durch den Zwischenfall im vierten Versuch einige Hohlfasern irreversibel verstopft worden waren. Aus diesem Grund wurde zur weiteren Versuchsdurchführung ein neuer Filter gleichen Bautyps verwendet.

Diagramm 34 zeigt die ermittelten Wasserwerte nach weiteren 7 Versuchsdurchführungen.

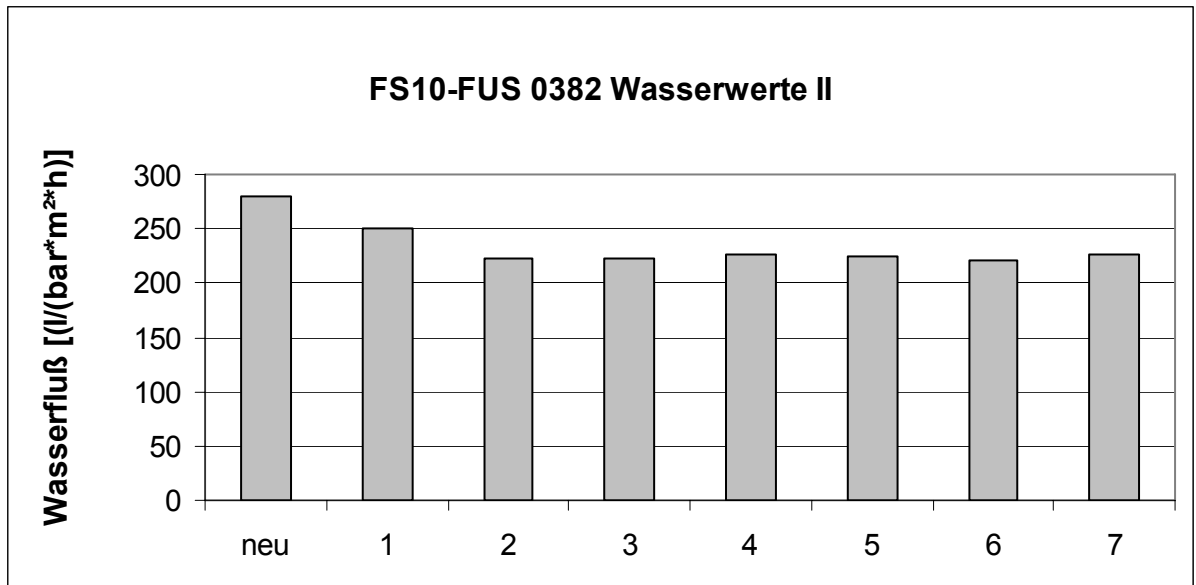


Diagramm 34: FS10-FUS 0382 - Wasserwerte II

Nach den ersten zwei Versuchen sank der Wasserwert trotz intensivster Bemühungen wiederum ab.

Nach der dritten Versuchswoche wurde der Filter erstmals permeatseitig gereinigt. Dazu wurde eine ausreichende Reinigungsmittelmenge angesetzt, um das Filtermodul komplett mit Reinigungsmittel zu füllen. Das Modul wurde bei geringem Druck von 0,2 bis 0,5 bar permeatseitig mit Reinigungsmittel gefüllt. Nach einer Verweilzeit von 10 bis 15 Minuten wurde dieses binnen weiterer 5 Minuten permeatseitig mit warmem Wasser ausgespült. Dieser Vorgang wurde nacheinander mit enzymatischem, saurem und alkalischem Reiniger durchgeführt. Anschließend folgte eine verkürzte und schwächer konzentrierte feedseitige Reinigung. Abbildung 34 ist zu entnehmen, daß durch dieses Reinigungsprogramm ab dem dritten Versuch der Wasserwert immer wieder erreicht werden konnte. Weitere Versuche mit einem dritten baugleichen Modul bestätigten dieses Ergebnis.

Durch die permeatseitige Vorreinigung konnten eventuell verstopfte Hohlfasern wieder freigespült werden, zusätzlich konnte das Reinigungsprogramm optimiert

werden. Die eingesetzten Reinigungsmittelmengen konnten reduziert und die gesamte Reinigungsdauer verkürzt werden. Tabelle 41 stellt das optimierte Reinigungsprotokoll dar.

Tabelle 41: FS10-FUS 0382 - Optimiertes Reinigungsprogramm

Art der Reinigung	Dauer /Art	Konzentration	Temperatur	Wasserwert
	[min]	[%]	[°C]	25 °C
permeatseitige Spülung bei 0,2 bis 0,5 bar				
enzymatisch	10 Verweilzeit, 5 ausspülen	1	50	
sauer	10 Verweilzeit, 5 ausspülen	0,5	50	
alkalisch	10 Verweilzeit, 5 ausspülen	1	50	
Wasserwert				193
feedseitige Reinigung				
sauer	15	1	50	
alkalisch	30	1	50	
Wasserwert				228

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß eine permeatseitige Reinigung alleine nicht ausreichte, um den vorhergehenden Wasserwert wiederherzustellen. Eine feedseitige, wenn auch kurze Reinigung war jeweils nötig. Versuche zeigten, daß auf eine feedseitige, enzymatische Reinigung jedoch verzichtet werden konnte.

- Langzeitversuch

Diagramm 35 stellt einen typischen Verlauf eines Langzeitversuches dar. Die Filtrationspausen sind auf die langsame Befüllung (2 m³/h) und die unterschiedliche Größe der Puffertanks mit Volumina von 5 und 9 m³ zurückzuführen.

In den dargestellten Pausen wurde der Filter nicht gereinigt. Das im Filter vorhandene Produkt wurde ebenfalls nicht entfernt. Dennoch ist zu Beginn der einzelnen Filtrationsphasen ein wesentlich höherer Fluß als am Ende der vorhergehenden Phase zu beobachten. Dieser anfänglich höhere Fluß beruht vermutlich auf einer Reduzierung der während der Filtration gebildeten Deckschicht, verursacht durch diffusive Vorgänge während der Filtrationspausen. Im weiteren Filtrationsverlauf wird diese wieder nachgebildet, was zu einer Abnahme des Permeatfluß führte. Die Filtrationspausen sind bei der Berechnung der Mittelwerte in Tabelle 42 nicht miteinbezogen.

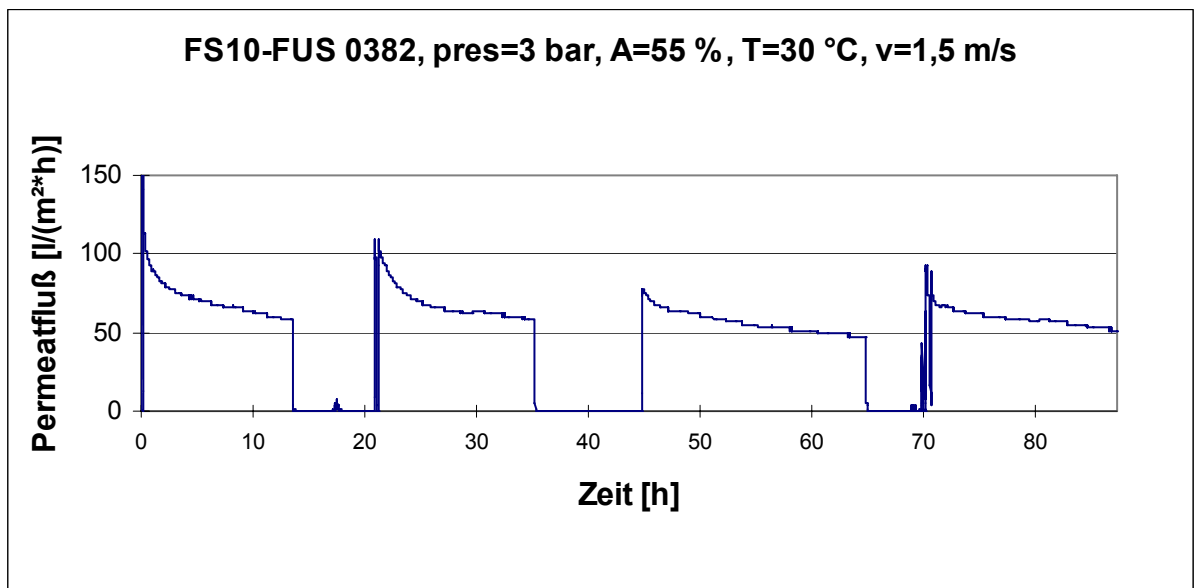


Diagramm 35: FS10-FUS 0382 - Langzeitversuch I

Tabelle 42: FS10-FUS 0382 - Berechnete Mittelwerte Filtration I

Mittelwert	Fluß [l/h]	Fluß [l/m ² *h]
Mittelwert 1 [l/h]	377	71
Mittelwert 2 [l/h]	360	68
Mittelwert 3 [l/h]	298	56
Mittelwert 4 [l/h]	314	59
Gesamt, Ø	332	63

Bei der Beschreibung der Ergebnisse der Mehrrohrmodule wurde bereits erwähnt, daß mit Hilfe der gewonnenen Meßdaten eine mathematische Näherung des zu erwartenden Fluß berechnet werden kann. Dies wurde anhand der ersten Filtrationsphase durchgeführt:

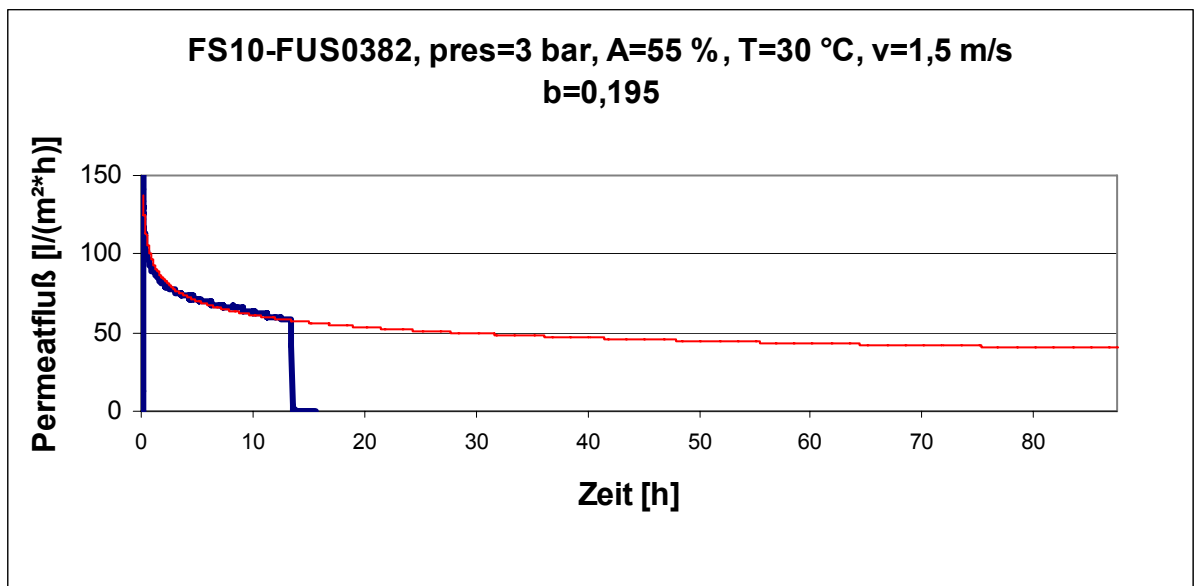


Diagramm 36: FS10-FUS 0382 – Foulingpotential I

Der theoretisch zu erwartende Mittelwert beträgt ca. 49 l/h bei einer Filtrationsdauer von knapp 90 Stunden. Nach einer Filtrationsdauer von 63 Stunden, der eigentlichen Filtrationsdauer ohne Pausen, ergibt sich ein durchschnittlicher Fluß von 52 l/h. Der tatsächlich gemessene Fluß lag bei 63 l/h, also wesentlich höher. Würde statt der Pausen eine kurze, aber effektive Reinigung erfolgen, läge der durchschnittliche Fluß noch darüber. Die Frage, die zu beantworten ist, lautet also: Nach welcher Filtrationsdauer ist eine Reinigung einerseits für den maximal erzielbaren Fluß und andererseits für die Wirtschaftlichkeit des Ultrafiltrationsprozesses angebracht? Anzustreben ist der maximal erreichbare Deckungsbeitrag pro m² Filtrationsfläche

und Jahr. Die Berechnung des Deckungsbeitrages wird in dem Abschnitt 4.3.5.2.3 „Auswirkungen der Standzeit auf die Kosten der Ultrafiltration“ genauer beschrieben.

In Diagramm 37 ist ein weiterer Langzeitversuch dargestellt. In diesem Versuch wurde die Überströmung von 1,5 m/s auf 1,8 m/s erhöht. Alle anderen Parameter wie resultierender Druck, Sedimentationsdauer, Temperatur usw. wurden möglichst konstant gehalten. Vor den letzten beiden Filtrationsphasen wurde eine kurze, nur permeatseitige Reinigung durchgeführt. Die Reinigung bestand lediglich aus einem enzymatischen Schritt.

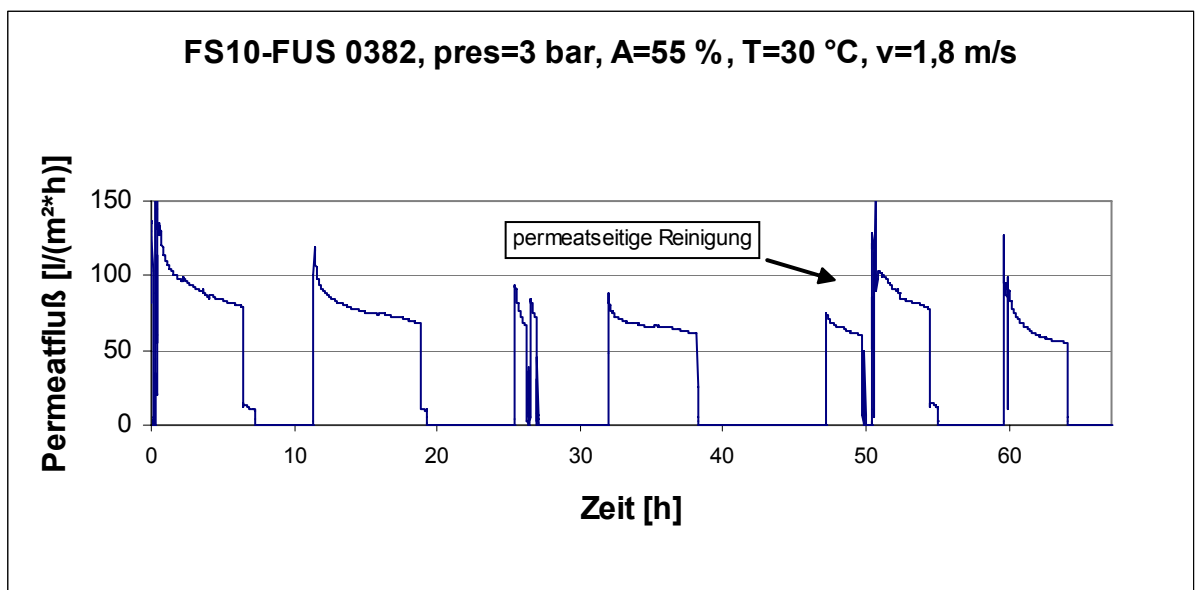


Diagramm 37: FS10-FUS 0382 - Langzeitversuch II

Tabelle 43: FS10-FUS 0382 - Berechnete Mittelwerte Filtration II

Mittelwert	Fluß [l/h]	Fluß [l/h*m2]
Mittelwert 1 [l/h]	972	92
Mittelwert 2 [l/h]	830	78
Mittelwert 3 [l/h]	n.b	n.b
Mittelwert 4 [l/h]	710	67
Mittelwert 5 [l/h]	690	65
Mittelwert 6 [l/h]	944	89
Mittelwert 7 [l/h]	688	65
Mittelwert ohne Pause [l/h]	818	77

Aus dem Vergleich der Tabellen 42 und 43 wird deutlich, daß in dem zuletzt dargestellten Versuch die ersten fünf Mittelwerte wesentlich höher sind. Da alle Parameter außer der Überströmung konstant gehalten wurden, ist dies auf die höhere Überströmung zurückzuführen. Die Abwasserqualität gemessen als CSB war ebenfalls vergleichbar.

Es konnte gezeigt werden, daß durch eine kurze permeatseitige Reinigung nach der fünften Filtrationsphase der durchschnittliche Permeatfluß im weiteren Verlauf stark erhöht werden konnte. Dieser erreichte in der 6. Filtrationsphase mit einem durchschnittlichen Fluß von $89 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ fast den Wert der ersten Filtrationsphase.

Eine höhere Überströmung drückt sich somit direkt in einem niedrigeren Foulingpotential aus. Abbildung 38 ist der zu erwartende Filtrationsverlauf zu entnehmen. Die Kurve verläuft wesentlich flacher als Diagramm 36. Der berechnete Mittelwert liegt in diesem Fall bei 63 l/h gegenüber 49 l/h im vorhergehenden Versuch.

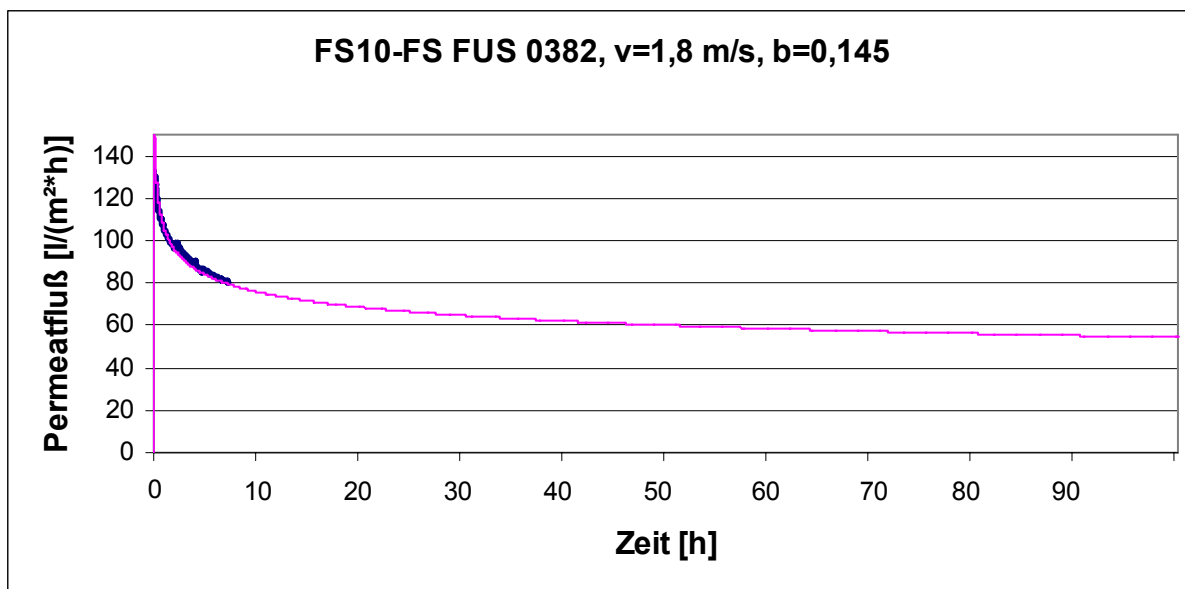


Diagramm 38: FS10-FUS 0382 – Foulingpotential II

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß durch eine kurze, permeatseitige, enzymatische Reinigung fast der Ausgangszustand der Filtration wiederhergestellt werden konnte.

- Permeatqualität und CSB-Rückhalt

Der CSB-Rückhalt war bei den Hohlfasermodulen niedriger als bei den Mehrrohrmodulen. Dies ist etwas verwunderlich, da die Membran des Hohlfasermoduls einen niedrigeren nominellen Cut-Off von 30 kDa hatte. Mögliche Ursachen hierfür könnten die unterschiedlichen Betriebsdrücke, Scherkräfte an der Deckschicht und Ausbeuten sein.

Abbildung 39 zeigt, daß der Rückhalt während eines Langzeitversuches in den ersten 4 Stunden abnahm. Danach blieb er während 73 Stunden, bei einem Wert von 75 %, ziemlich konstant. Die Membran wurde während dieses Versuches nicht gereinigt.

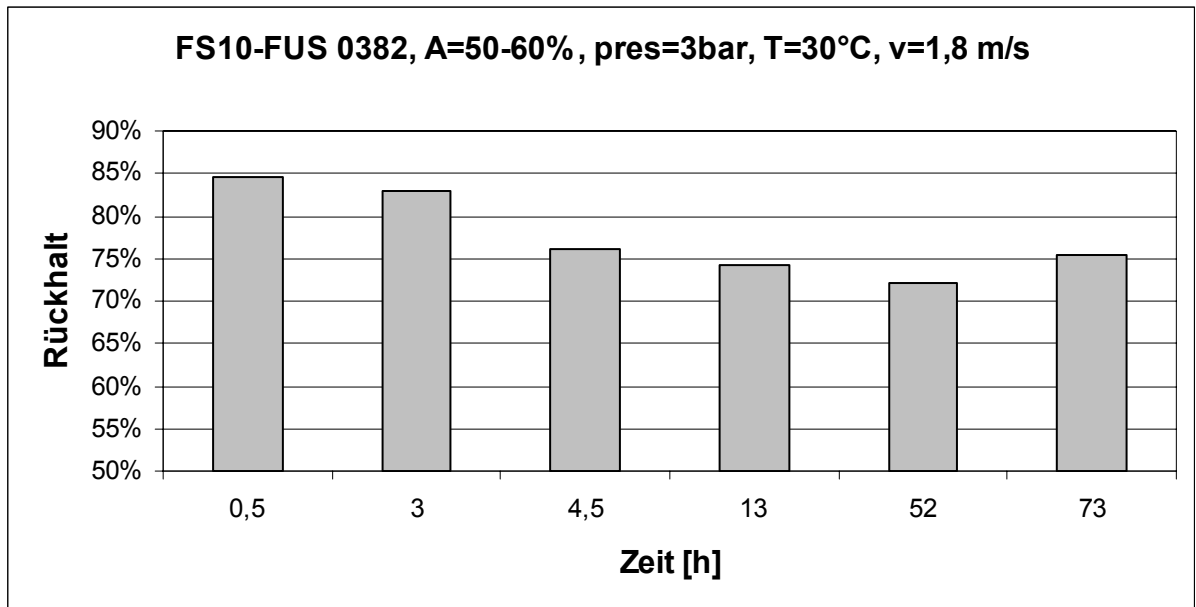


Diagramm 39: FS10-FUS 0382 – CSB-Rückhalt

- Permeatseitige Rückspülung

Da das Hohlfasermodul für eine permeatseitige Rückspülung ausgelegt ist, wurde in dem folgenden Versuch untersucht, inwiefern sich eine periodisch wiederkehrende, permeatseitige Rückspülung auf den Permeatfluß auswirkt, und in wie weit sich mit dieser Methode auftretendes Membranfouling reduzieren läßt.

Der Versuch wurde mit einem zuvor gereinigten Modul unter Standardbedingungen durchgeführt. Die Rückspülung erfolgte rein durch die Schwerkraft. Dies wurde ermöglicht, indem der Permeatauslauf mittels eines Schlauches ca. 2,5 m über dem Modul angebracht wurde. Dem so entstandenen zusätzlichen permeatseitigen Gegendruck wurde während des Filtrationsbetriebs durch eine entsprechende Erhöhung des resultierenden Druckes entgegengewirkt.

Durch Abschalten der Pumpe und schließen der Feedzufuhr konnte so ein permeatseitiger Druck von ca. 0,25 bar erzielt werden. Die rückgespülte Permeatmenge konnte über den Konzentratauslauf entweichen. Anfangs wurde alle 5 Minuten, später alle 10 Minuten die Pumpe für jeweils 30 Sekunden abgeschaltet:

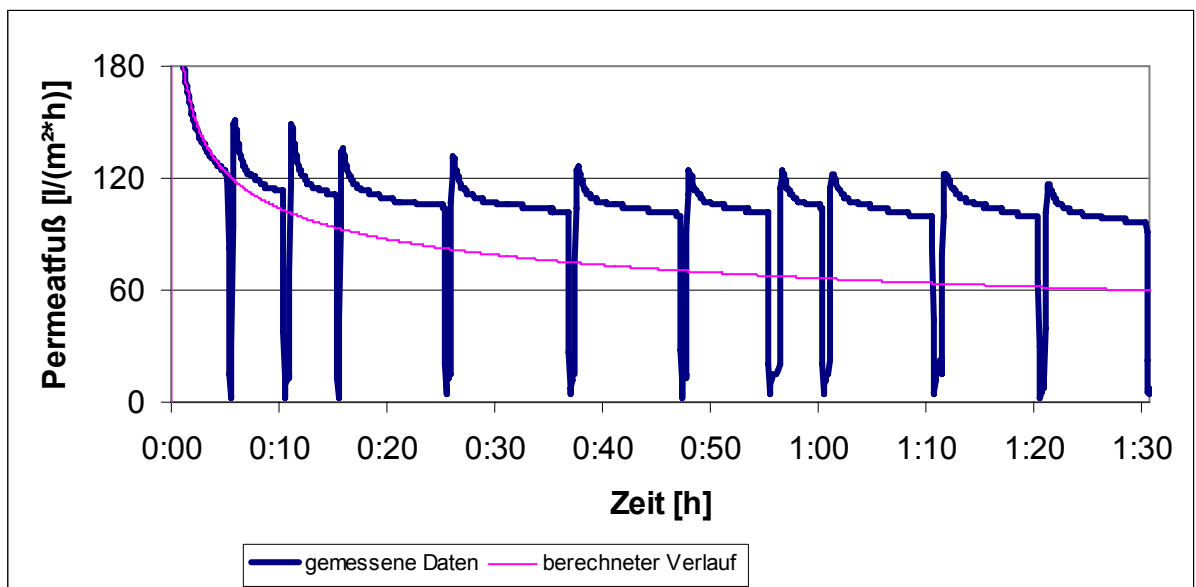


Diagramm 40: FS10-FUS 0382 – permeatseitige Rückspülung I

Im Diagramm sind die gemessenen Daten und eine berechnete Vergleichskurve dargestellt. Der gemessene durchschnittliche Fluß lag inklusive Pausen bei $104 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$. Der durchschnittliche Fluß der Vergleichskurve lag bei $79 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$. Die berechnete Vergleichskurve kann aufgrund der wenigen Datenpunkte keine exakte Aussage über den weiteren Verlauf geben, sondern wurde lediglich zum besseren Vergleich dargestellt. Es wird jedoch deutlich, daß durch die Rückspülung die Filtrationskurve deutlich flacher verläuft, was einer Reduzierung des Membranfoulings gleichkommt.

Um zu zeigen, daß oben dargestelltes Sägezahnmuster auf die Rückspülung und nicht etwa durch das An- und Ausschalten der Pumpe zurückzuführen ist, wurde der gleiche Versuch erneut durchgeführt. In der ersten Stunde wurde wie zuvor alle 10 Minuten die Pumpe abgeschaltet, die Feedzufuhr blieb aber geöffnet. Dies hatte zur Folge, daß kein permeatseitiger Überdruck resultierte und somit keine Rückspülung stattfand. In der zweiten Stunde wurde bei der Abschaltung der Pumpe die Feedzufuhr geschlossen, so daß ein permeatseitiger Überdruck resultierte:

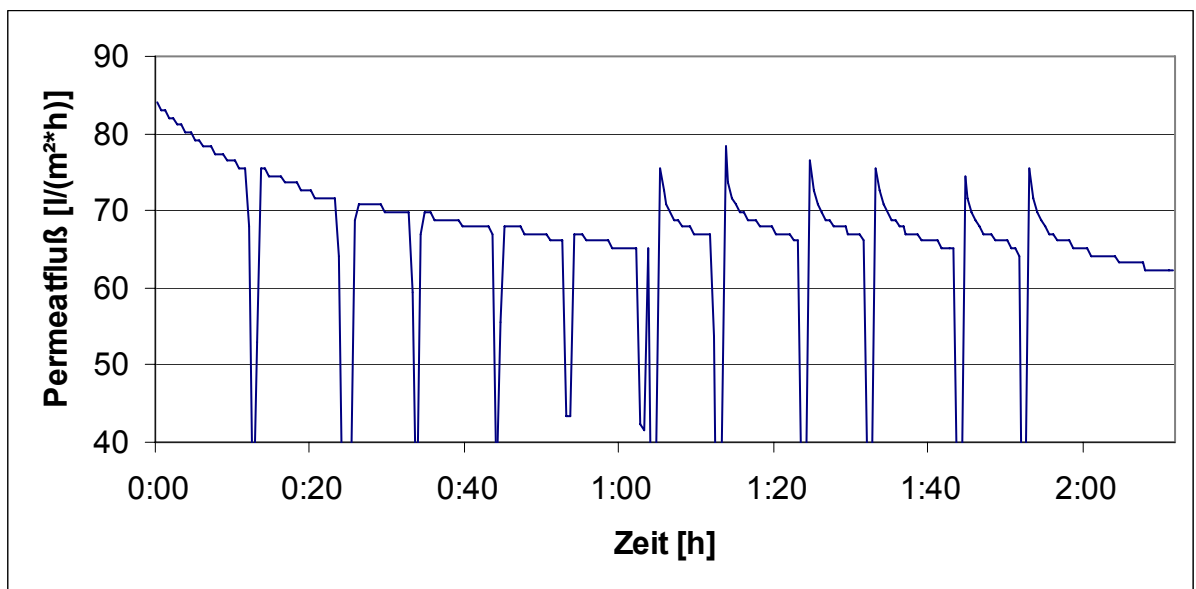


Diagramm 41: FS10-FUS 0382 – permeatseitige Rückspülung II

Die intervallartige permeatseitige Rückspülung zeigte die gleichen Auswirkungen wie in Abbildung 40. Da keine Möglichkeit zur Automatisierung bestand, konnte dieser Sachverhalt nicht in Langzeitversuchen untersucht werden. Es wurde jedoch

deutlich, daß mit einer intervallartigen Rückspülung der Permeatfluß deutlich erhöht werden kann.

4.3.3.5 Fazit der Vorbehandlung

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zur Vorbehandlung (vgl. Abschnitt 4.3.3) lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Dead-End-Mikrofiltration 0,45 µm

Eine Mikrofiltration mit 0,45 µm Porenweite erbrachte im Hinblick auf die Trübung sehr gute Ergebnisse. Diese waren wesentlich besser als bei Sedimentation, Dekanter oder Fällung/Flockung. Die Reduzierung des CSB betrug nur ca. 60 %. Dennoch war das Permeat für eine anschließende Umkehrosmose ungeeignet. Dies wurde bereits nach einem zweistündigen Filtrationsversuch deutlich, da bereits nach einer Stunde der Permeatfluß der Umkehrosmose stark abnahm. Eine Dead-End-Filtration erscheint aufgrund des hohen Feststoffanteils und der damit verbundenen äußerst geringen Filterstandzeit nicht praktikabel. Durch eine Filtrerrückspülung konnte weder der Ausgangsfluß noch die anfängliche Filterstandzeit erreicht werden. Dies deutet auf eine starke Verblockung und Verunreinigung der Poren hin.

- Cross-Flow-Ultrafiltration Rohrmodul (100 kDa, 40 kDa)

Bei der Verwendung von Rohrmodulen ist keine vorhergehende Aufbereitung des Abwassers nötig. Aufgrund des großen Rohrdurchmessers von 14,1 mm ist dieses Modul unempfindlich gegenüber Verstopfung durch größere Partikel. Darin liegt der eigentliche Vorteil dieser Module. Dadurch, daß bereits nach 5 bis 10 Stunden ein quasi stationärer Zustand erreicht wird, stellen Standzeiten von 100 Stunden oder mehr keine Probleme dar. Eine Verschlechterung der Permeatqualität war nach 50 bis 80 Stunden zu beobachten.

Bei dem Cut Off von 100 kDa konnte kein erfolgreiches Reinigungskonzept ausgearbeitet werden. Vermutlich ist ein Cut Off von 100 kDa zu groß, so daß Partikel in die Poren gelangen und diese irreversibel verblocken. Dies wird durch die Tatsache untermauert, daß die Reinigung der 40 kDa Membran erfolgreich war. Der anfängliche Wasserwert wurde bei der 40 kDa Membran nach den einzelnen Filtrationen immer wieder erreicht.

Mit den Rohrmodulen konnten Ausbeuten von über 80% bei einem durchschnittlichen Permeatfluß von maximal 40 l/m²*h realisiert werden. Aus technischer Sicht ergaben die Versuche mit Rohrmodulen somit keine Probleme.

Problematisch erweist sich jedoch die geringe Packungsdichte und die hohen Membrankosten. Aufgrund der hohen Membrankosten von 500 €/m² kann ohne weitere Kostenberechnung ein wirtschaftlicher Betrieb mit Rohrmodulen ausgeschlossen werden.

- Dekanter

Der Dekanter zeigte im Hinblick auf Trübung, CSB und abfiltrierbare Stoffe das schlechteste Ergebnis. Die abzutrennenden Trübstoffe haben Partikelgrößen bis unter einem µm, daher ist der Dekanter ungeeignet. Zusätzlich zerschlägt der Dekanter vermutlich größere Partikel zu kleineren. Auch die Kombination aus Fällung/Flockung und Dekanter brachte mit dem verwendeten Gerät keinen Erfolg. Vorteilhaft ist der Dekanter einzig durch den geringen Raumbedarf. Nachteilig wirken sich die hohen Investitionskosten und Wartungskosten aus (vgl. **Fehler! Keine gültige Verknüpfung.**). Eine ausreichende Standzeit der nachfolgenden Umkehrosmose wurde aufgrund des sehr hohen Foulingpotentials nicht erreicht.

- Sedimentation

Die einfache Sedimentation zeigte im Hinblick auf die nachfolgende Ultrafiltration ausreichende Ergebnisse. Nachteilig ist jedoch die sehr geringe Sedimentationsgeschwindigkeit. Dies führt bei der Sedimentation zu Verweilzeiten von ca. 2-4 Stunden pro Meter und dadurch zu hohen aktiven Oberflächen. Mittels spezieller Vorrichtungen wie bspw. Plattenabscheidern stellt die Sedimentation dennoch ein brauchbares Verfahren zur Abtrennung der groben Partikel und Verunreinigungen dar, um eine anschließende Ultrafiltration mit Hohlfasermodulen zu ermöglichen. Eine ausreichende Standzeit der nachfolgenden Umkehrosmose wurde aufgrund des sehr hohen Foulingpotentials nicht erreicht.

- Fällung/Flockung

Mit Hilfe der Fällung/Flockung konnten eine bessere Klärwirkung als mittels Dekanter oder reiner Sedimentation erzielt werden. Die benötigten Konzentrationen, um gute bis sehr gute Ergebnisse zu erzielen, waren jedoch sehr hoch. Dennoch konnte auch mit vertretbaren Konzentrationen die Klärleistung gegenüber der reinen Sedimentation stark verbessert werden. Gut geeignet waren dreiwertige Eisen- und Aluminiumsalze. Der größte meßbare Vorteil liegt in der Beschleunigung der Absetzgeschwindigkeit. Ein weiterer, nur schwer meßbarer Vorteil gegenüber der Sedimentation liegt in der Reduzierung der kolloidal und echt gelösten Inhaltsstoffe. Dies könnte vor allem im Hinblick auf die Standzeit der Umkehrosmose erhebliche Vorteile bringen. Eine ausreichende Standzeit der nachfolgenden Umkehrosmose wurde bei vertretbaren Einsatzkonzentrationen aufgrund des sehr hohen Foulingpotentials ebenfalls nicht erreicht.

- Cross-Flow-Ultrafiltration mittels Hohlfasermodule (30 kDa)

Das Hohlfasermodule ist aufgrund des geringen Durchmessers der einzelnen Hohlfasern sehr anfällig gegenüber Verstopfung. Diese macht sich in einer sukzessiven Abnahme des Wasserwertes nach der Reinigung bemerkbar.

Durch eine entsprechende Vorbehandlung, die richtige Wahl der Betriebsparameter „Überströmung“ und „Ausbeute“ sowie mittels permeatseitiger Rückspülung und Reinigung kann eine Verstopfung der Hohlfasern jedoch verhindert werden. Die wichtigsten zu beachtenden Parameter sind folgende:

- Sedimentationsdauer in statischen Absetztank ohne Fällung/Flockung mindestens 2 Stunden pro Meter
- Schutzfilter in Saugleitung der Ultrafiltrationspumpe mit 0,5 mm bis 0,1 mm Maschenweite
- Ausbeute max. 65 %
- Überströmung mindestens 1,8 m/s
- regelmäßiges permeatseitiges Rückspülen und Reinigen

Werden diese Punkte beachtet, ist eine Ultrafiltration des Rohabwassers auch mittels Hohlfasermodule möglich.

Bei einer Standzeit von 50 Stunden konnte ein durchschnittlicher Permeatfluß von 80 l/(m²*h) erreicht werden. Dies entspricht dem doppelten Permeatfluß des Mehrrohrmoduls. Die Kosten des Hohlfasermodule belaufen sich dabei nur auf ein Fünftel des Mehrrohrmoduls.

Durch eine periodische permeatseitige Rückspülung konnte der durchschnittliche Permeatfluß in den durchgeführten Untersuchungen um 15-20 % erhöht werden. Eine kurze permeatseitige, enzymatische Reinigung erbrachte ebenfalls eine beachtliche Erhöhung des durchschnittlichen Permeatfluß. Alle anderen Vor- und Nachteile des Hohlfasermodule werden im direkten Vergleich mit den Mehrrohrmodulen aufgeführt.

- Vergleich zwischen Mehrrohr- und Hohlfasermodule

Die folgende Tabelle stellt tabellarisch die Vor- und Nachteile des Mehrrohr- und des Hohlfasermodule zusammen:

Tabelle 44: Vergleich zwischen Mehrrohr- und Hohlfasermodule

Parameter	Mehrohrmodule	Hohlfasermodule
durchschnittlicher Permeatfluß [l/m ² *h] (gewählte Standzeit 50 h)	40	70 - 80
mögliche Ausbeute	80 – 95 %	<70 %
Membrankosten [€/m ²]	500	100
Innendurchmesser [mm]	14,1	0,8
theoretische Packungsdichte [m ² /m ³]	48	376
Mögliche Verstopfung	Nein	Ja
Vorbehandlung erforderlich	Nein	Ja
Reinigung erfolgreich	Ja	Ja
max. Temperaturtoleranz [°C]	60	90
CSB-Rückhalt	85 – 90 %	75 – 85 %

Generell läßt sich festhalten, daß alle wirtschaftlichen bzw. kostenrelevanten Gesichtspunkte für das Hohlfasermodule sprechen. Werden alle wirtschaftlichen Überlegungen außer acht gelassen, müßte der Vergleich ganz klar zugunsten des Mehrrohrmoduls ausfallen. Die optimale Lösung wäre ein Rohrmodul mit einem Innendurchmesser zwischen 0,8 mm und 14,1 mm. Ein Modul dieser Anforderungen wurde mit dem verwendeten Membrantyp jedoch nicht von der *Fa. Nadir* angeboten. Weitere Optimierungsmaßnahmen könnten somit darin bestehen, nach der Wahl der geeigneten Membran einen optimalen Rohrdurchmesser zu finden, um die Verstopfungsproblematik völlig auszuschließen.

Da die Verstopfungsproblematik wie bereits beschrieben beherrschbar ist, und aus wirtschaftlicher Sicht das Hohlfasermodule erhebliche Vorteile bietet, fiel die Wahl auf das Hohlfasermodule.

Basierend auf den dargestellten Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde somit die dargestellte, halbtechnische Pilotanlage realisiert. Eine detaillierte Darstellung der Anlagen Ultrafiltration und Umkehrosmose ist dem Abschnitt „Material und Methoden“ zu entnehmen.

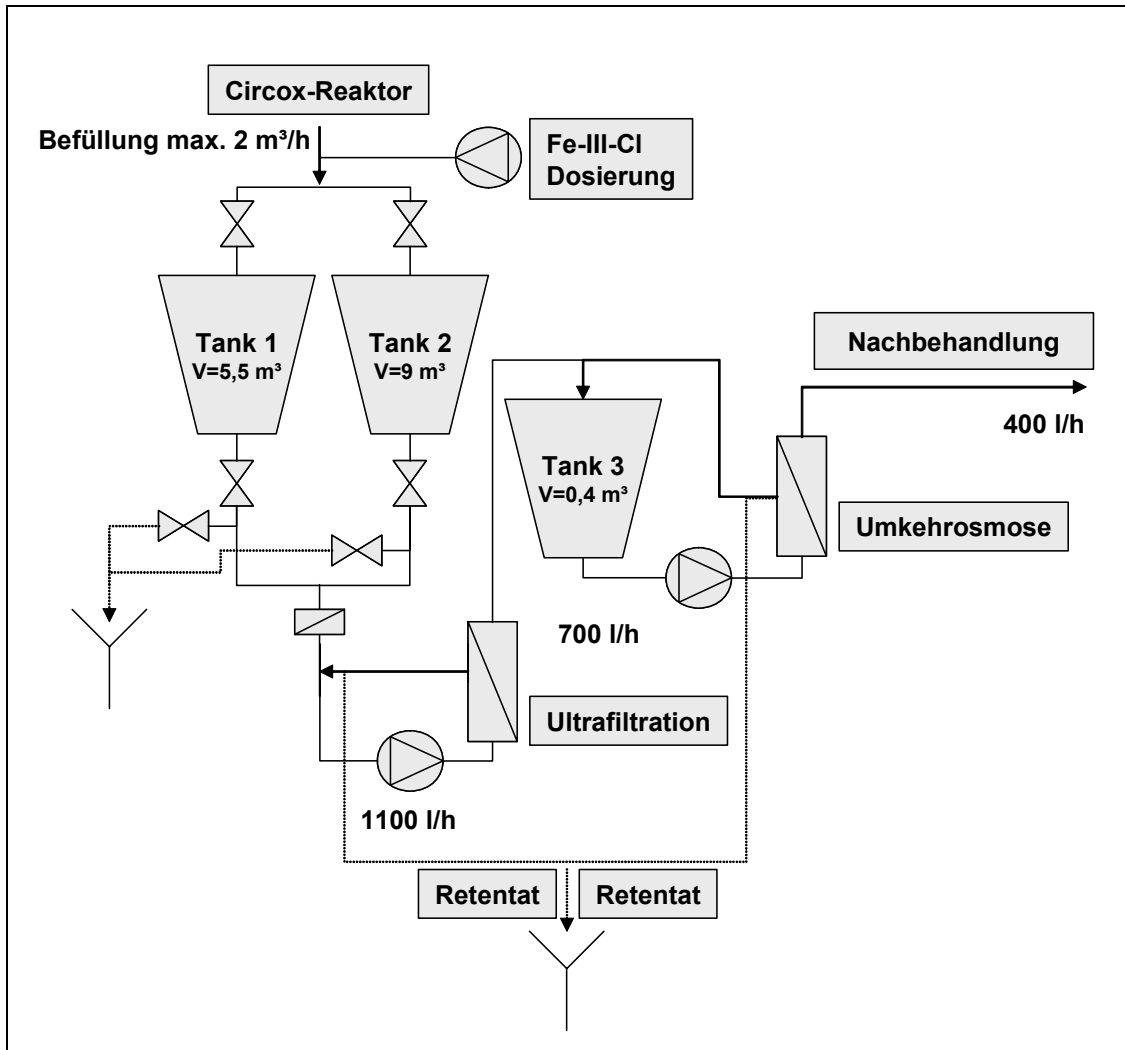


Abbildung 42: Schema der realisierten Pilotanlage

Die zwei Sedimentations- bzw. Flockungstanks wurden im Wechsel durch das ablaufende Abwasser aus dem „CIRCOX“-Reaktor befüllt. Das Abwasser hatte eine konstante Temperatur von ca. 30 °C. Als Tanks wurden alte Edelstahl tanks der Untersuchungsbrauerei verwendet. Die Volumina betragen 5,5 und 9 m³. Da das Abwasser aus dem Reaktor übergehebert werden mußte, betrug der maximale Volumenstrom zur Befüllung nur 2 m³ pro Stunde. Bei Bedarf konnte Fe-III-Cl mittels Dosierpumpe als Flockungs- und Fällungsmittel in der Befüllungsleitung zugegeben werden.

Nach einer Sedimentationsphase von zwei bzw. vier Stunden wurden die Absetztanks abgeschlämmt. Der geklärte Überstand wurde über einen Schutzfilter (0,1 – 0,5 mm) der Ultrafiltration mit einem Volumenstrom von ca. 1100 -1400 l/h zugeführt. Die Druck- bzw. Zirkulationspumpe der Ultrafiltration wurde von einer *Siemens S7* Steuerung angesteuert, so daß diese immer lief, wenn vorgeklärtes Abwasser in den Absetztanks zur Verfügung stand. Die Rezirkulation des Feedstroms betrug ca. 7 m³/h. Der resultierende Filtrationsdruck betrug ca. 3 bar. Die Ultrafiltration wurde mit einer Ausbeute von 60 bis 65% betrieben, so daß stündlich etwa 700 – 900 Liter UF-Permeat entstanden.

Dieses wurde im zweiten Filtrationsprozeß über einen kleinen Puffertank der Umkehrosmoseanlage zugeführt. Die Umkehrosmose wurde mit einer Ausbeute von 55 bis 60% und mit resultierenden Drücken von 7,5 bis 10 bar betrieben, so daß stündlich ca. 400 bis 550 Liter RO-Permeat produziert wurden. Aufgrund des limitierten Permeatfluß der Ultrafiltration von maximal 900 l/h konnten über längere Filtrationszeiten keine Versuche mit höheren Drücken als 10 bar durchgeführt werden. Der Volumenstrom der Rezirkulation betrug ca. 2,1 m³/h. Kontinuierlich wurde die Leitfähigkeit des Permeats gemessen.

Da eine CSB-Messung aufgrund der geringen Belastung nicht möglich war, wurde zur Bestimmung der Permeatqualität eine Messung des TOC und ausgewählter Kationen und Anionen vorgenommen. Gegen Ende der Untersuchungen wurden zusätzlich zwei Untersuchungen nach der Trinkwasserverordnung 2001 durchgeführt. Eine Untersuchung der mikrobiologischen Parameter erfolgte nicht. Zum einen war eine sterile Probenahme nicht möglich, zum anderen ist nach der Umkehrosmose ohnehin ein Desinfektionsschritt vorgesehen. Daher ist es zweckmäßig die mikrobiologische Beurteilung erst nach einer Desinfektion anzusetzen.

Das Retentat der Ultrafiltration und der Umkehrosmose wurde zusammen mit dem restlichen „CIRCOX“-Abwasser der kommunalen Kläranlage zugeleitet.

4.3.4 Hauptbehandlung mittels Umkehrosmose

Ziel der beschriebenen Pilotanlage war die möglichst kontinuierliche Produktion von Umkehrosmose-Permeat. Dadurch sollten Erkenntnisse über die Wahl der Betriebsparameter, den Permeatfluß sowie die Permeatqualität der Umkehrosmose gewonnen werden. Abbildung 43 sind die wesentlichen, zu ermittelnden Fragestellungen sowie die wichtigsten Einflußfaktoren des Prozesses zu entnehmen.

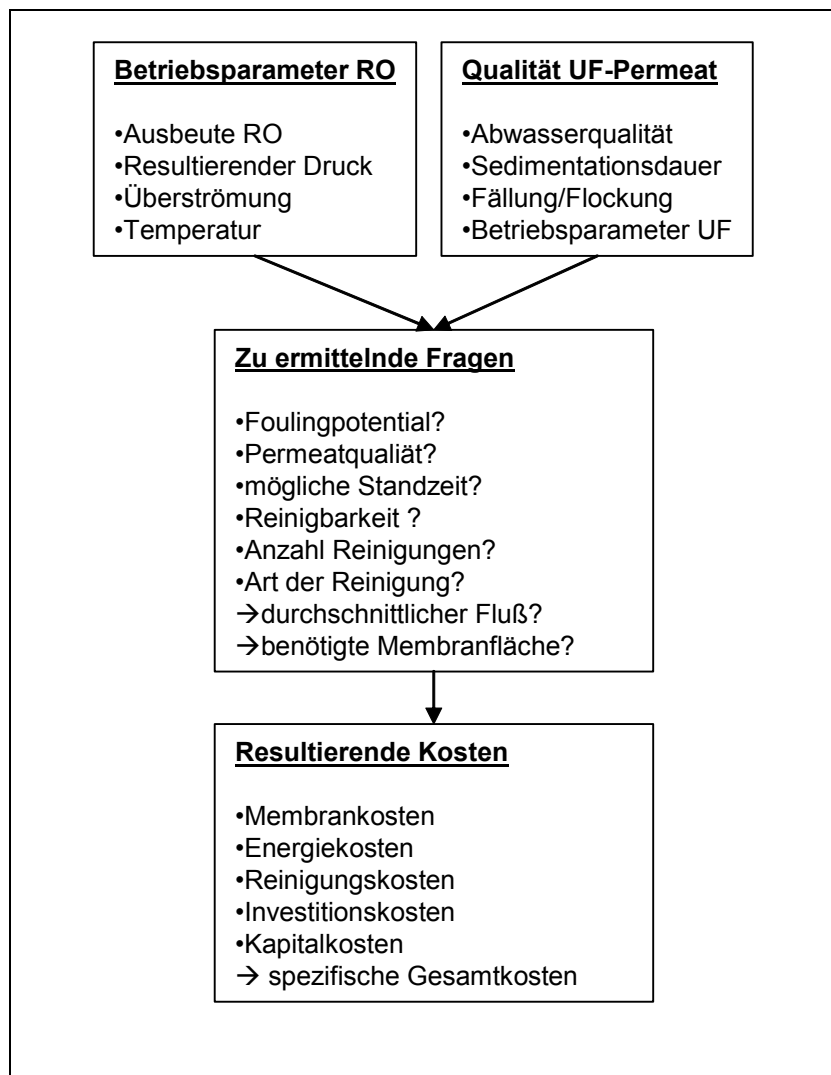


Abbildung 43: Zu ermittelnde Parameter der Umkehrosmose und deren Einflußfaktoren

In der Mitte der Abbildung sind die wichtigsten Fragestellungen dargestellt. Diese müssen nacheinander beantwortet werden, da sie voneinander abhängig sind. So ist beispielsweise die Permeatqualität nicht nur von den Betriebsparametern, der Art der Vorbehandlung und der Abwasserqualität abhängig, sondern auch von der gewählten Standzeit. Sind alle diese Fragen beantwortet, können daraus alle Kosten des Umkehrosmoseprozesses abgeleitet werden.

Die dargestellten Fragen sind sehr stark von den Einflußfaktoren Ausbeute, den Betriebsparametern Druck und Überströmung sowie der Qualität des Permeats der Ultrafiltration abhängig. Zuverlässige Antworten auf die diese Fragen können nur gefunden werden, wenn diese Einflußfaktoren konstant gehalten werden. Dies ist für die Ausbeute und die Betriebsparameter möglich, die Qualität des Produktionsabwassers und damit des Permeats der Ultrafiltration unterliegt jedoch produktionsbedingten Schwankungen. Diese machen sich im Hinblick auf die Umkehrosmose vor allem in der Ionenzusammensetzung und dem Leitwert bemerkbar. Die Vorbehandlung bestand bei allen dargestellten Versuchen aus der Kombination Sedimentation und Ultrafiltration mittels des Moduls *FS10-FS 0382*.

Die Ausbeute der Umkehrosmose stellt den wichtigsten zu wählenden Parameter dar. Durch die Wahl der Ausbeute werden alle zu ermittelnden Faktoren direkt beeinflusst. Die Ermittlung der optimalen Ausbeute im Hinblick auf Permeatqualität und Wirtschaftlichkeit ist ein sehr komplexer Vorgang, der nur in lang angelegten Untersuchungen zufriedenstellend geklärt werden kann. In dieser Arbeit wurde eine Ausbeute von 50 – 60 % angestrebt. Ob die Ausbeute, etwa durch intensivere Vorbehandlungsmaßnahmen oder andere Betriebsparameter, erhöht werden kann, ist in weiteren Versuchen zu klären.

Die Betriebsparameter Temperatur, Überströmung und resultierender Druck haben ebenfalls, wie bereits unter **Fehler! Keine gültige Verknüpfung.** gezeigt, einen großen Einfluß auf das Gesamtergebnis. Die Temperatur ist durch die Ablauftemperatur vorgegeben und somit als konstant anzusehen. Eine Variation der Überströmung wurde nicht durchgeführt. Diese wurde ebenfalls konstant gehalten. Der resultierende Druck wurde im Bereich 7 bis 10 bar variiert.

Aus dem Foulingpotential des Abwassers bei den jeweils eingehaltenen Bedingungen ergibt sich direkt die maximale Standzeit. Hat der Permeatfluß ein so niedriges Niveau erreicht, daß die Filtration unwirtschaftlich wird, muß gereinigt werden. Daraus ergibt sich die Anzahl der Reinigungen pro Jahr.

Selbstverständlich muß die Reinigbarkeit der Module gegeben sein. Die Reinigbarkeit spiegelt sich direkt in der Membranlebensdauer wieder. Am Anfang der Untersuchungen muß ein zuverlässiges und effektives Reinigungsprogramm gefunden werden. Ist dieses gefunden, können die Reinigungskosten durch Optimierungsmaßnahmen wie etwa Verkürzung des Reinigungsprogrammes oder Verringerung der Einsatzkonzentrationen nach und nach gesenkt werden. Aus der Anzahl der Reinigungen und dem Reinigungsprogramm ergeben sich die jährlichen Reinigungskosten.

Die erzielbare Permeatqualität ist neben der Wirtschaftlichkeit die zentrale Frage der Untersuchungen. Die Permeatqualität ist möglicherweise auch von der gewählten Standzeit abhängig. Dies führt dazu, daß die Filterstandzeit zum einen durch einen unwirtschaftlichen Permeatfluß und zum anderen durch die Überschreitung von festgelegten Grenzwerten ausgewählter Inhaltsstoffe im Permeat bestimmt wird. Des weiteren gibt die erzielte Permeatqualität Aufschluß über weitere mögliche oder notwendige Nachbehandlungsmaßnahmen.

Der durchschnittliche Fluß ergibt sich aus dem Foulingpotential, und dem anfänglichem Fluß, der bestimmt wird durch Abwasserzusammensetzung, die gewählten Betriebsparameter, sowie die gewählte Standzeit. Damit ist er der wichtigste Parameter zur Bestimmung der Gesamtkosten. Aus ihm können die benötigte Membranfläche und damit alle übrigen Kosten zur Auslegung der Anlage abgeleitet werden.

- Reinigung

Die Reinigung der Umkehrosmose-Membranen erfolgte immer nach folgendem identischen Ablauf:

Tabelle 45: Langes Reinigungsprogramm Umkehrosmose

Schritt	Dauer [min]	Konzentration [GG%]	Temperatur [°C]
Vorspülen	5		40
Reinigung enzymatisch	40	1,5	40
Zwischenspülen	5		40
Reinigung sauer	15	0,5	40
Zwischenspülen	5		40
Reinigung alkalisch	50	2	40
Nachspülen	5		

Die Reinigung erfolgte nur feedseitig bei sehr niedrigem resultierendem Druck, und zwischenzeitlichen kurzen Druckerhöhungen zur Reinigung des Permeatraumes. Im Wechsel zum langen Reinigungsprogramm wurde ein kurzes Reinigungsprogramm gefahren, welches nur aus 30 Minuten alkalischer Reinigung bestand. In Diagramm 42 sind die Wasserwerte nach der jeweils wöchentlichen langen Reinigung dargestellt.

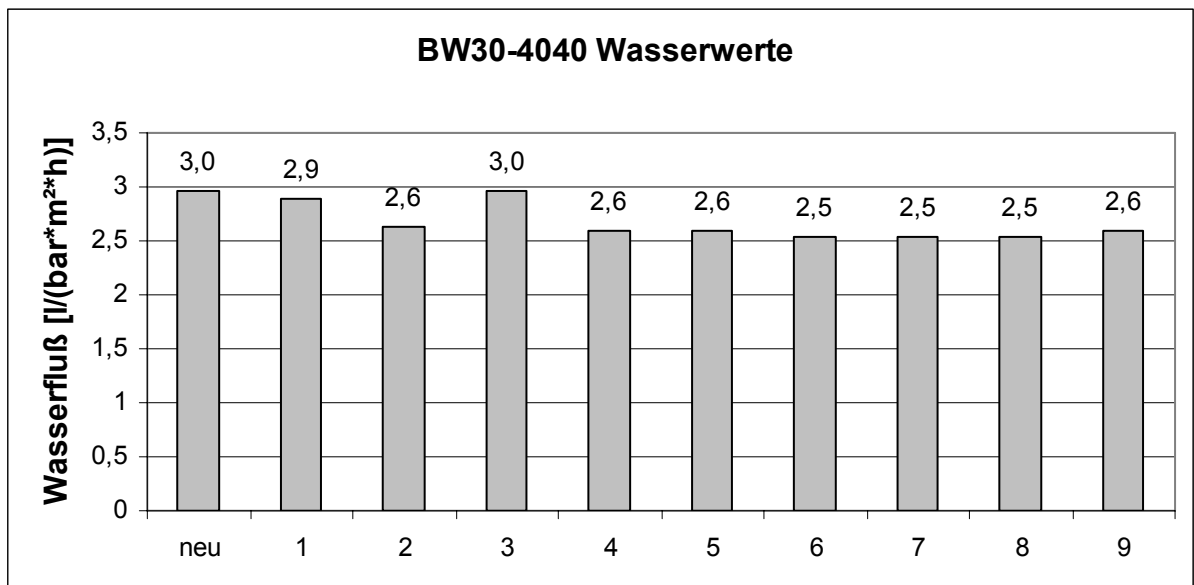


Diagramm 42: BW30-4040 – Wasserwerte

Der anfängliche Wasserwert der neuen Membran konnte nur noch einmal erreicht werden, dennoch war keine kontinuierliche Verschlechterung des Wasserwertes zu verzeichnen. Die erreichten Wasserwerte pendelten sich auf einen ziemlich konstanten Wert von ca. 2,6 l/(h*bar*m²) ein. Daraus kann geschlossen werden, daß die Reinigbarkeit der Umkehrosmose Membran auch auf längere Sicht gegeben ist.

- Foulingpotential

Abbildung 43 zeigt den Beginn eines typischen Filtrationsverlaufs der Umkehrosmose. Es ist gut zu erkennen, daß nach ca. zwei Stunden der Fluß nicht mehr weiter abnimmt.

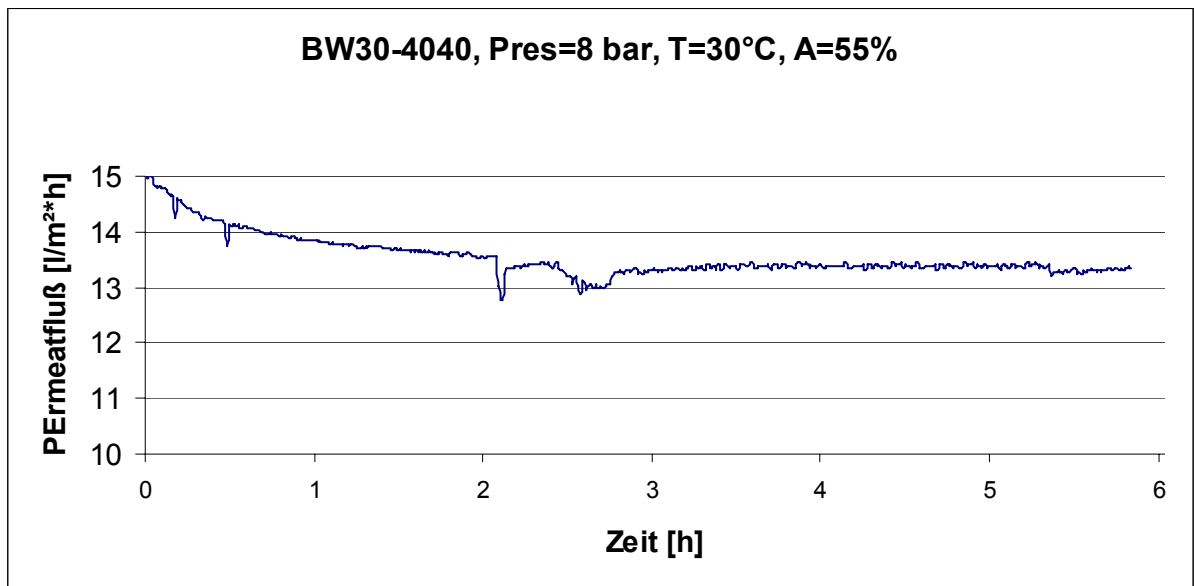


Diagramm 43: BW30-4040 - Filtrationsverlauf UF-Permeat I

Der Verlauf läßt vermuten, daß es sich bei der Flußabnahme um Fouling mit Deckschichtbildung handelt. Die anfängliche Flußabnahme ist jedoch auf die Einstellung des Konzentrationsgleichgewichtes im Puffer- bzw. Vorlagetank zurückzuführen.

Je nach gewählter Ausbeute, Rückhalt und Kreislaufvolumen der Anlage dauert die Einstellung einer konstanten Feedkonzentration unterschiedlich lange. In dem dargestellten Fall stieg während der ersten zwei Stunden die Leitfähigkeit des

Feedvolumenstroms an. Durch die direkte Beziehung zwischen Leitfähigkeit, Ionenkonzentration und osmotischem Druck muß daher bei sonst konstanten Betriebsparametern der Permeatfluß sinken.

Ein Gleichgewichtszustand ist erst erreicht, wenn der Massenstrom - der in Form von UF-Permeat zugeführt wird - dem abgeführten Massenstrom – der Summe aus Permeat und Retentat - gleicht. Diese Bedingung wird bei der Filtration über einen Puffertank praktisch nur dann erfüllt, wenn der zugeführte Volumenstrom dem abgeführten Volumenstrom entspricht. Ist dies der Fall, kann sich ein Gleichgewicht einstellen. Diagramm 44 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit des Feed- und dem Permeatflusses.

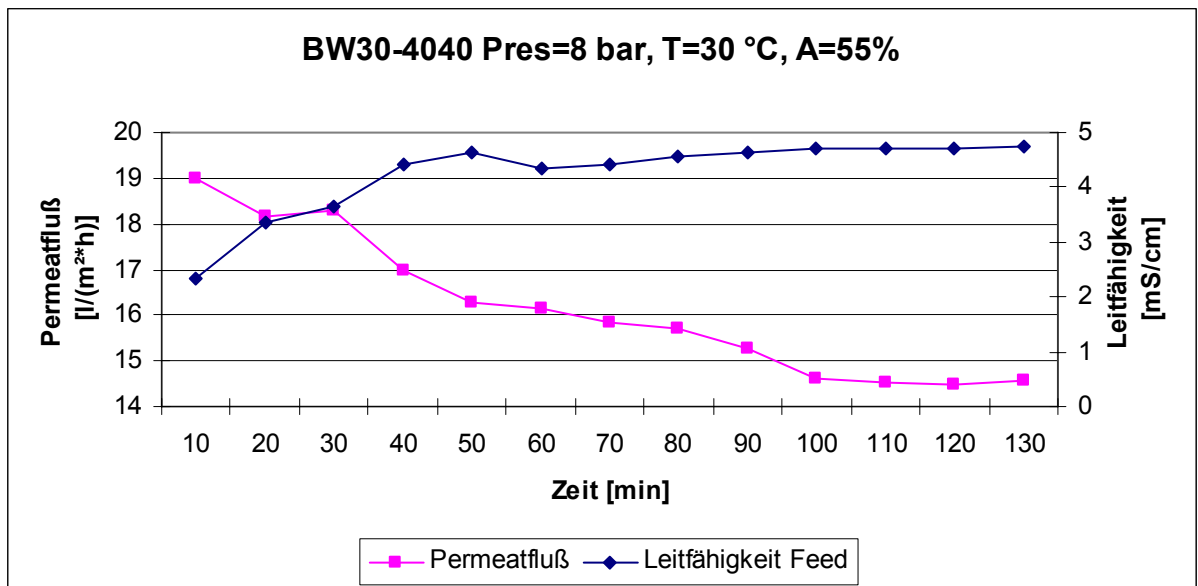


Diagramm 44: BW30-4040 - Permeatfluß als Funktion der Feedkonzentration

Nach der Einstellung einer gleichbleibenden Feedkonzentration erfolgte keine weitere Abnahme des Permeatvolumenstroms. Aufgrund dieser Überlegung kann ein Fouling während der ersten 6 Betriebsstunden ausgeschlossen werden. Bei der Umkehrosmose von Bier-Wasser-Gemischen war dagegen bereits ein von Beginn an auftretendes Fouling zu beobachten.

- Standzeit und durchschnittlicher Permeatfluß

Die Frage der optimalen Standzeit ist von einer möglichen Abnahme des Permeatvolumenstroms und von der Veränderung der Permeatqualität abhängig. Würden beide Phänomene nicht eintreten, wäre die optimale Standzeit theoretisch unendlich groß.

Das erste Beispiel zeigt einen Filtrationsverlauf über 65 Stunden. Die Filtrationspausen sind auf die gleichen Ursachen wie bei der Ultrafiltration zurückzuführen. Abgesehen von den angesprochenen Gleichgewichtseinstellungen sind keine signifikanten Abnahmen des Permeatvolumenstroms zu verzeichnen. Vor der zweiten Filtrationsphase erfolgte eine kurze Wasserspülung zur Aufnahme des Wasserwertes. Eine Reinigung wurde während der 65 Stunden nicht durchgeführt. Der Permeatfluß war in der dritten Filtrationsphase recht konstant und betrug 18,7 l/m²*h.

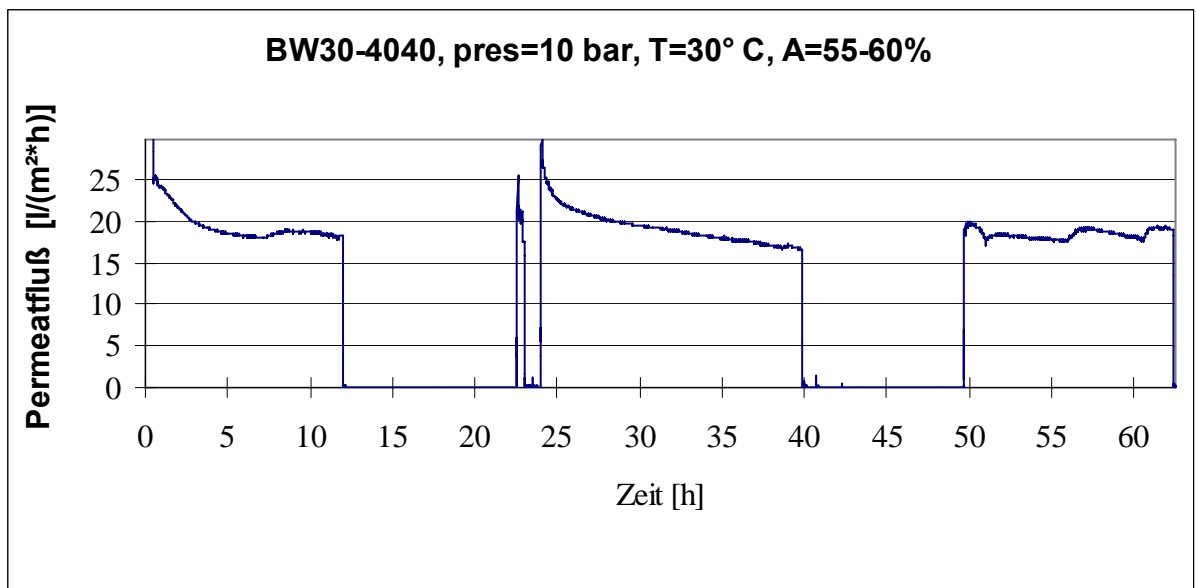


Diagramm 45: BW30-4040 - Filtrationsverlauf UF-Permeat II

Das zweite Beispiel zeigte einen etwas anderen Filtrationsverlauf. Während der ersten 20 Stunden war der Permeatvolumenstrom nahezu konstant. Dieser konnte nach 30 Stunden fortgesetzt werden. Eine Erhöhung der Ausbeute auf 60% führte zu einer Abnahme des Permeatvolumenstroms durch eine Erhöhung der Feedkonzentration. Während der letzten zwei Stunden der vierten Filtrationsphase war der Permeatfluß jedoch wieder konstant. Anschließend folgte eine Pause von über 10 Stunden. Nach dieser Pause sank der Permeatfluß in kurzer Zeit deutlich ab. Nach anschließender erfolgter Reinigung verlief der Fluß wieder konstant.

Der Verdacht liegt nahe, daß es in diesem Fall durch die langen Pausen zu mikrobiologischem Wachstum auf der Membranoberfläche kam. Möglich wäre auch, daß die Erhöhung der Ausbeute auf über 60 % zu dem Flußabfall beigetragen hat. Vorausgegangene Untersuchungen haben gezeigt, daß Ausbeuten über 60% zu keinem kontinuierlichen Permeatfluß führen.

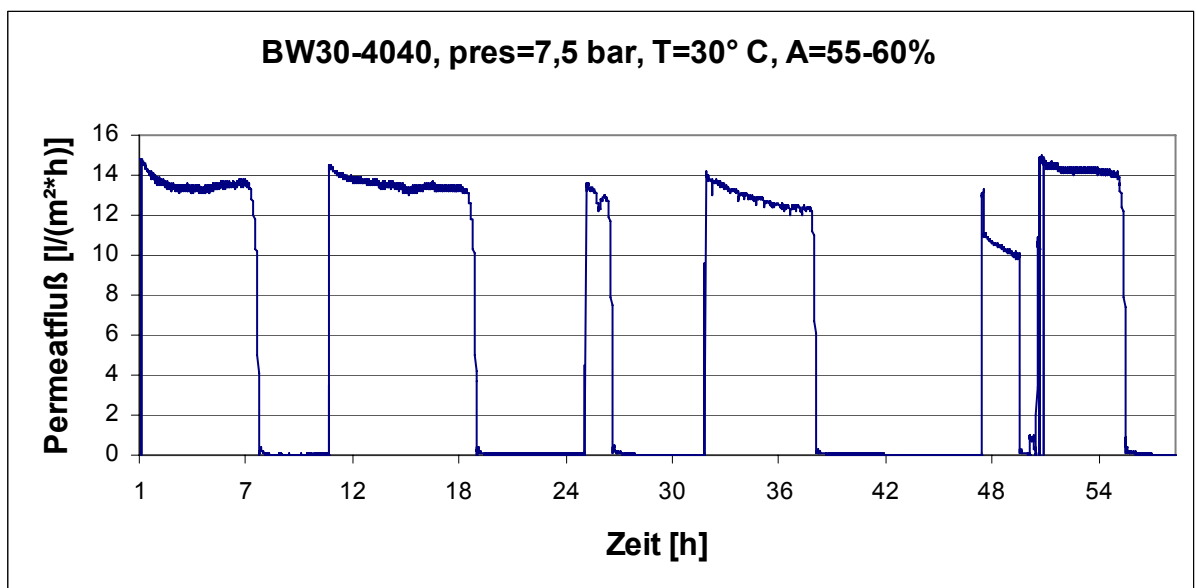


Diagramm 46: BW30-4040 - Filtrationsverlauf UF-Permeat III

Festzuhalten bleibt, daß eine Standzeit von 40 Stunden bei einer Ausbeute von 55 % in keiner der durchgeführten Untersuchungen zu extremen Abnahmen des Permeatvolumenstroms führte. Welche Standzeiten bei konstanten Filtrationsbedingungen ohne Pausen realisierbar sind, muß in weiteren Versuchen ohne Filtrationspausen gezeigt werden.

Im folgenden sind alle ermittelten durchschnittlichen Permeatflüsse von Filtrationsversuchen mit einer Standzeit von 40 Stunden dargestellt. Der durchschnittliche Permeatfluß ist als Funktion des jeweiligen resultierenden Druckes aufgetragen. Die Versuche wurden jeweils mit einer Ausbeute von ca. 55% durchgeführt. Dadurch ist, abgesehen von den Schwankungen der Abwasserqualität, die Feedkonzentration der einzelnen Versuche als vergleichbar anzusehen. Die Temperatur war ebenfalls konstant. Nach Gleichung 43 kann der Wasserfluß bei konstanter Konzentration und Temperatur durch die Beziehung

$$\dot{m}_w = C \cdot (\Delta p - \Delta \pi) \dots\dots\dots (Gl. 53)$$

ausgedrückt werden. Dabei ist C nach Gl. 43 eine von der Konzentration, den Membraneigenschaften und der Temperatur abhängige Konstante.

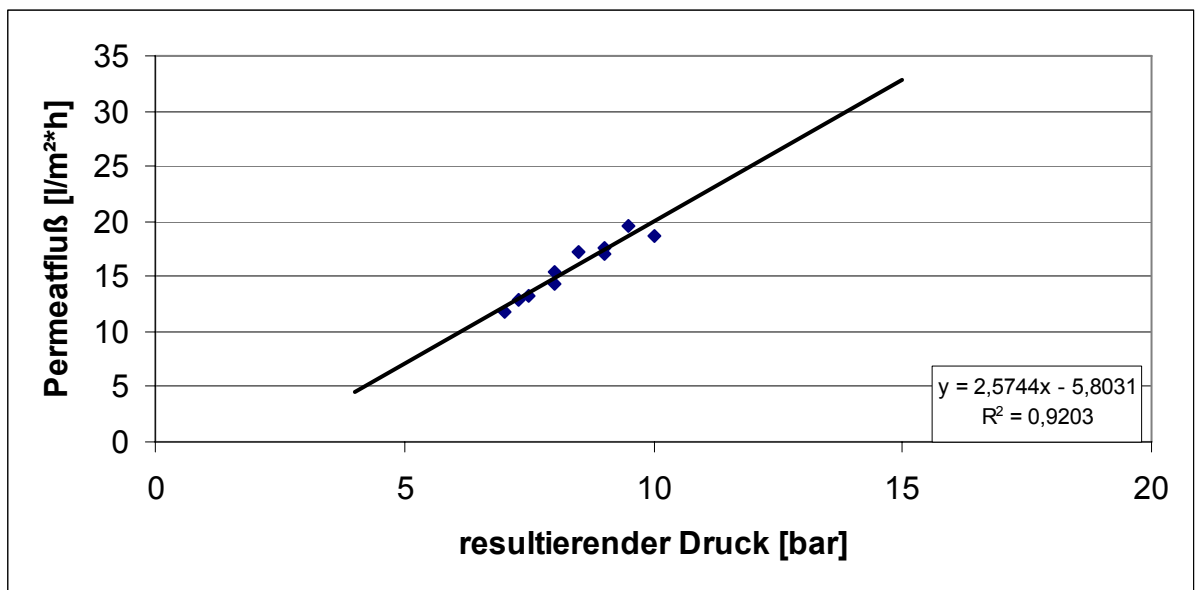


Abbildung 44: Gemessene mittlere Permeatflüsse der Umkehrosmose

Wird bei höheren Filtrationsdrücken ein vergleichbares Foulingverhalten vorausgesetzt, können anhand von Abbildung 44 die zu erwartenden Permeatflüsse mit resultierenden Drücken oberhalb 10 bar dargestellt werden. Danach ist bei dem empfohlenen Betriebsdruck der verwendeten Umkehrosmosemembran von 15,5 bar ein durchschnittlicher Permeatfluß von über 30 l zu erwarten. Kurze Filtrationsversuche bei Drücken über 10 bar bestätigten einen derartigen Fluß. Ob diese Abschätzung auch in Langzeitversuchen tatsächlich zutrifft, ist dennoch

unbedingt in praxisnahen Versuchen über 40 Stunden oder mehr zu überprüfen, da der Einfluß des erhöhten transmembranen Druckes auf die Deckschicht und somit auf ein verändertes Foulingverhalten nicht abschätzbar ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß ein durchschnittlich Permeatfluß von $20 \text{ l/h}^2\cdot\text{h}$ bei Drücken von oberhalb 10 bar und Standzeiten von 40 Stunden ohne Probleme zu realisieren ist. Diese Werte wurden zur Berechnung der spezifischen Gesamtkosten verwendet.

- Beurteilung der Permeatqualität

Zur Charakterisierung der RO-Permeatqualität wurde dieses nach den Vorschriften der TwVO untersucht. In nachfolgender Tabelle sind alle Substanzen aufgelistet, die im Rahmen dieser Untersuchung überhaupt nachweisbar waren. Die mikrobiologischen Parameter wurden nicht bestimmt, da eine sterile Probenahme nicht möglich war und eine anschließende Hygienisierung des Permeats ohnehin angedacht ist. Die untersuchten Proben wurden an der frisch gereinigten Anlage nach einer Produktionsstunde und nach fünf Produktionstagen genommen. In diesem Zeitraum wurde die Anlage nicht gereinigt. Dadurch sollte gezeigt werden, inwieweit sich einzelne Parameter innerhalb von einer Woche verschlechtern. Die Ergebnisse der kompletten TwVO-Untersuchung befinden sich im Anhang. Die Temperatur des aufbereiteten Brauchwassers entsprach in etwa der des Ablaufs der Anaerobie und betrug zwischen 28 und 31 °C.

Tabelle 46: Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung 2001

Parameter	Nach 1h Filtration	Nach 5 Tagen Filtration	Grenzwert TwVO 2001
<i>Chemische Parameter, deren Konzentrationen im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöhen:</i>			
Bor [mg/l]	0,278	0,450	1,000
Fluorid [mg/l]	<0,1	0,2	1,5
Nitrat [mg/l]	0,1	<0,1	50
Tetrachlorethen [mg/l]	0,0001	0,0001	
Summe LHKW [mg/l]	0,0001	0,0001	0,01
<i>Chemische Parameter, deren Konzentrationen sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen können:</i>			
Nicht nachweisbar			
<i>Indikatorparameter:</i>			
Ammonium [mg/l]	4,6	10,2	0,5
Chlorid [mg/l]	3,7	12,6	250
Färbung [1/m]	0,1	0,1	0,5
Geruchsschwellenwert	>100	>100	2
Leitfähigkeit [µS/cm]	166	483	2500
Natrium [mg/l]	29,7	92,1	200
TOC [mg/l]	1,4	<0,1	
KMNO ₄ -Index, Oxidierbarkeit	0,5	1,1	5
Sulfat [mg/l]	0,2	0,2	240
Trübung [NTU]	0,93	1,46	1
pH-Wert	7,18	7,05	6,5-9,5
m-Wert [mmol/l]	1,71	4,8	
Karbonathärte [°d]	4,8	13,4	
Restalkalität [°d]	4,8	13,4	
Kalium [mg/l]	0,9	2,3	

Die in obiger Tabelle **fett** gekennzeichneten Werte haben den vorgeschriebenen Grenzwert überschritten: Dies waren Ammonium, der Geruchsschwellenwert bei beiden Proben und die Trübung bei der zweiten Probe. Alle anderen Parameter waren unter den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung von 2001.

4.3.5 Kosten- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

In diesem Kapitel werden die Kosten der einzelnen Aufbereitungsschritte berechnet und aufgeführt. Es werden alle Einflußfaktoren, welche die Kosten stark beeinflussen, ausführlich diskutiert. Die Kosten der Vorbehandlung sind nur sehr knapp auf Basis von Angaben verschiedener Herstellerfirmen aufgeführt. Die spezifischen Kosten der Ultrafiltration und der Umkehrosmose beziehen sich auf ein Scale-Up der dargestellten Pilotanlage. Die Anlage soll jährlich 65.000 m³ Brauchwasser produzieren. Das entspricht bei den dargestellten Ausbeuten folgenden Stundenleistungen der einzelnen Verfahrensschritte:

Tabelle 47: Zugrundegelegte Leistungsdaten für Scale-Up der Pilotanlage

	Produzierte Wassermenge [m ³ /a]	Stundendurchsatz bei 91% Verfügbarkeit (Reinigungsdauer inklusive) [m ³ /h]
Vorbehandlung/Sedimentation	180.000	22,6
Ultrafiltration (A=65%)	118.000	14,4
Umkehrosmose (A=55%)	65.000	8,2

4.3.5.1 Kosten der Vorbehandlung

In nachfolgender Tabelle sind die Kosten pro m³ behandeltem Abwasser der untersuchten Vorbehandlungsmaßnahmen dargestellt. Bei der durchgeführten Rechnung wird mit einer behandelten Abwassermenge von 180.000 m³/a gerechnet. Die Kapitalkosten wurden mit einem Abschreibungszeitraum von 8 Jahren und einem Zinssatz von 10% berechnet. Bei der Angabe der Kosten pro m³ Brauchwasser wird mit einer Gesamtausbeute der nachfolgenden Ultrafiltration und Umkehrosmose von ca. 40% gerechnet, so daß sich die aufgeführten Kosten um den Faktor 2,5 erhöhen. Somit kann, je nach zulässigen Gesamtkosten der Aufbereitung, das Optimum zwischen Wirkung und Kosten bestimmt werden.

Tabelle 48: Kostenüberblick der Vorbehandlungsmaßnahmen (18,78,93)

Kosten [€/m ³]	Absetztank	Dekanter	Fällung/Flockung		
			Fe-III-Cl 100 ppm	Al-III-Cl 100 ppm	18 D 0,1 %
Investition und Abschreibung	0,068	0,100	k.A.	k.A.	k.A.
Wartung und Reparatur	0,005	0,020	k.A.	k.A.	k.A.
Energie	---	0,050	0,001	0,001	0,001
Chemie	---	---	0,065	0,153	0,560
gesamt pro m ³ vorbehandeltem Wasser	0,073	0,170	0,066	0,154	0,561
gesamt pro m ³ Brauchwasser	0,183	0,425	0,165	0,385	1,402

- Absetztank

Der Absetztank ohne zusätzliche chemische Flockung stellt die kostengünstigste und umweltverträglichste Variante dar. Vorteilhaft ist, daß sowohl Energie- als auch Chemiekosten entfallen. Die angegebenen Investitionskosten wurden mittels Preisvergleich verschiedener Tankgrößen grob abgeschätzt (94). Die Gesamtkosten eines reinen Sedimentationsvorganges würden sich demnach auf etwa 0,18 € pro m³ Brauchwasser belaufen.

- Dekanter

Die Kosten des Dekanters setzten sich aus Kapital-, Energie und Wartungskosten zusammen. Die Gesamtkosten belaufen sich auf 0,43 € pro m³ Brauchwasser.

- Fällung/Flockung

Die Fällung/Flockung kann in Kombination mit Absetztank oder Dekanter durchgeführt werden. Die Kosten addieren sich jeweils. Es wird deutlich, daß bei dem Mittel *Aquarhone 18D*, mit dem die besten Flockungsergebnisse erzielt wurden, die spezifischen Kosten der Chemie mit 1,4 € pro m³ Brauchwasser vergleichsweise sehr hoch liegen. Die kostengünstigste Alternative stellt die Flockung mit 100 ppm Fe-III-Cl Lösung mit 0,17 € pro m³ Brauchwasser dar.

4.3.5.2 Kosten der Ultrafiltration

Zu den wichtigsten Einflußfaktoren der Ultrafiltration gehören die Art der Vorbehandlung, die gewählten Betriebsparameter, die Dauer der Filterstandzeit und daraus resultierend der Permeatfluß pro m^2 Filterfläche bzw. pro m^3 umbautem Filtervolumen. Prinzipiell ist die Filterstandzeit bei der Crossflow-Filtration frei wählbar, da der Permeatvolumenstrom in der Regel nur langsam abnimmt. Mit zunehmender Standzeit nimmt der Einfluß auf die Kosten ab. In den obigen Versuchen konnte gezeigt werden, daß Standzeiten bis maximal eine Woche zu realisieren waren, dies ist als relativ kurz anzusehen. Aus diesem Grund hat die gewählte Standzeit einen entscheidenden Einfluß auf die Kosten, da durch sie der durchschnittliche Permeatfluß pro m^2 und somit die benötigte Filterfläche stark beeinflußt werden. Hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung des Permeatfluß kann in zwei unterschiedliche Fälle unterschieden werden:

1) Ausbildung einer reversiblen Deckschicht

Der Permeatfluß nimmt nach Ausbildung der Deckschicht nicht oder nur in sehr geringem Maße ab, da die Dicke der Deckschicht durch die Überströmung konstant bleibt. Die Gesamtkosten werden mit steigender Standzeit immer niedriger. Eine Reinigung wird erst erforderlich, wenn die Permeatqualität den gewählten Vorgaben nicht mehr entspricht. Dieser Fall kann als ideal angesehen werden.

2) Ausbildung einer irreversiblen Deckschicht

Der Permeatfluß nimmt ständig mit der Filtrationsdauer ab. In diesem Fall, der auch den durchgeführten Untersuchungen entspricht, können durch die Bestimmung einer optimalen Standzeit die Kosten minimiert werden. In Abbildung 45 sind die nötigen Einflußfaktoren zur Ermittlung der Kosten für diesen Fall dargestellt.

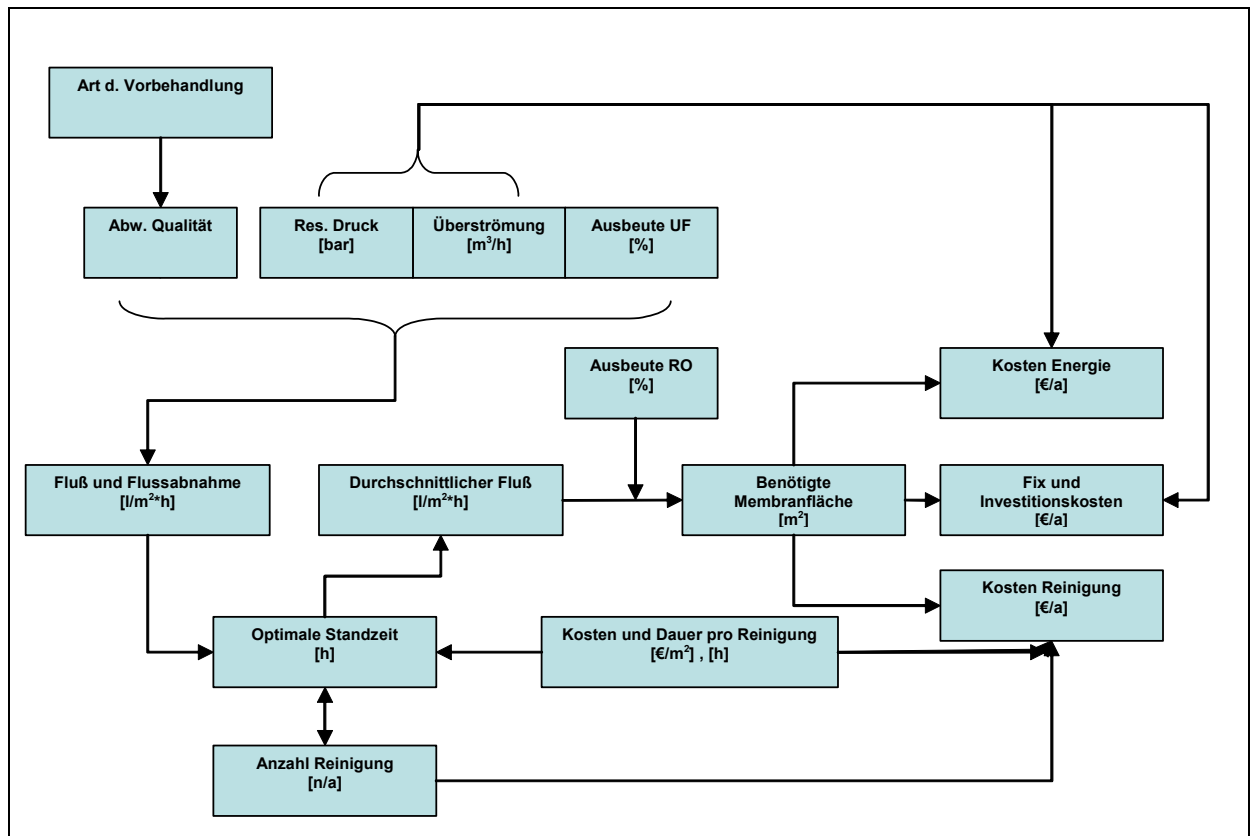


Abbildung 45: Einflußfaktoren und Kostenermittlung der Ultrafiltration bei Ausbildung einer irreversiblen Deckschicht

Die Kosten lassen sich in Fix- und Investitions-, Energie- und Reinigungskosten unterteilen. Die wichtigste Einflußgröße zur Bestimmung dieser Kosten stellt die benötigte Membranfläche dar. Diese hat sowohl Einfluß auf die Energiekosten durch die Wahl geeigneter Pumpen, die Reinigungsmittelmenge und somit die Reinigungskosten, und auch auf die Investitionskosten durch die benötigte Anlagengröße bzw. das erforderliche umbaute Volumen. Um die benötigte Membranfläche bestimmen zu können, muß zuerst die Ausbeute der nachfolgenden Umkehrosmose bekannt sein. Mit ihr wird die benötigte Menge an Permeat der Ultrafiltration berechnet.

Aufgrund der Tatsache, daß der Permeatfluß nicht konstant ist, muß zur Berechnung der benötigten Membranfläche der zu erwartende durchschnittliche Permeatfluß aus Versuchsergebnissen errechnet werden. Die entscheidenden Einflußgrößen für den durchschnittlichen Fluß sind die Abwasserqualität, die gewählte Überströmung, der resultierende Druck und die optimale Standzeit.

Die Abwasserqualität wird maßgeblich durch die Art der Vorbehandlung beeinflusst. In Abschnitt 4.3.3 wurden verschiedene Möglichkeiten zur Vorbehandlung des Abwassers untersucht. Der Zeitrahmen dieser Arbeit erlaubte nicht die Wirkung aller untersuchten Verfahren auf die anschließende Ultrafiltration mittels Versuch zu ermitteln. In Abschnitt 4.3.3 sind die Wirkungen und in Abschnitt 4.3.5.1 die Kosten ausgewählter Verfahren beschrieben. Generell kann gesagt werden, daß mit zunehmender Feststoffkonzentration im Abwasser der Fluß der Ultrafiltration abnimmt.

4.3.5.2.1 Energiekosten der Ultrafiltration

Eine wichtige Einflußgröße auf den mittleren Fluß stellt die gewählte Überströmung dar (vgl. Theorie). Generell steigt mit höherer Überströmung der Permeatvolumenstrom. Gleichzeitig steigen jedoch auch die Kosten der benötigten Pumpenenergie. Im Falle der gewählten Parameter der durchgeführten Versuche ergab sich aus Gleichung 22 ein Energieverbrauch von 1,3 – 1,5 kWh/m³ Permeat.

4.3.5.2 Reinigungskosten der Ultrafiltration

Nachfolgend sind zwei Reinigungsprogramme mit den zugehörigen Frischwasser- und Chemikalienkosten dargestellt. In der Rechnung wurden Frisch- bzw. Abwasserkosten von 2 €/m³ zugrunde gelegt. Die Kosten der verwendeten Reiniger betragen durchschnittlich 3 €/Kg. Das große und das kleine Reinigungsprogramm wurden abwechselnd durchgeführt.

Tabelle 49: Kostenüberblick lange Reinigung der Ultrafiltration

	Dauer	Art	Menge	Konzentration	Kosten Chemie	Kosten Wasser
	[min]		[m ³]	[Vol. %]	[€/Schritt]	[€/Schritt]
Vorspülen	5	verloren	6,5			13,0
Reinigung enzym.	40	Kreislauf	0,6	1,5	30,8	1,2
Zwischenspülen	1	verloren	1,3			2,6
Reinigung sauer	30	Kreislauf	0,6	0,5	10,3	1,2
Zwischenspülen	1	verloren	1,3			2,6
Reinigung alkalisch	50	Kreislauf	0,6	2	30,3	1,2
Nachspülen	3	verloren	3,9			7,8
SUMME	130		14,8		71,4	29,6
Kosten gesamt pro Reinigung				101,00 €		
Kosten gesamt pro Reinigung und m² Membranfläche				0,52 €		

Tabelle 50: Kostenüberblick kurze Reinigung der Ultrafiltration

	Dauer	Art	Menge	Konzentration	Kosten Chemie	Kosten Wasser
	[min]		[m ³]	[Vol. %]	[€/Schritt]	[€/Schritt]
Vorspülen	5	verloren	6,5			13,0
Reinigung enzym.	30	Kreislauf	0,6	1,5	30,8	1,2
Nachspülen	3	verloren	3,9			7,8
SUMME	38		11,0		30,8	22,1
Kosten gesamt pro Reinigung				52,88 €		
Kosten gesamt pro Reinigung und m² Membranfläche				0,27 €		

Aus den beiden Tabellen ergeben sich somit durchschnittliche Reinigungskosten von 0,39 €/Reinigung*m² und eine Reinigungsdauer von ca. 1,4 Stunden pro Reinigung.

4.3.5.2.3 Auswirkungen der Standzeit auf die Kosten der Ultrafiltration

Die Standzeit stellt neben dem Permeatfluß und der somit benötigten Fläche einen wichtigen Faktor zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dar. Im folgenden Diagramm sind die Anzahl der benötigten Reinigungen und die resultierende maximale Produktionsdauer in Abhängigkeit der Standzeit dargestellt.

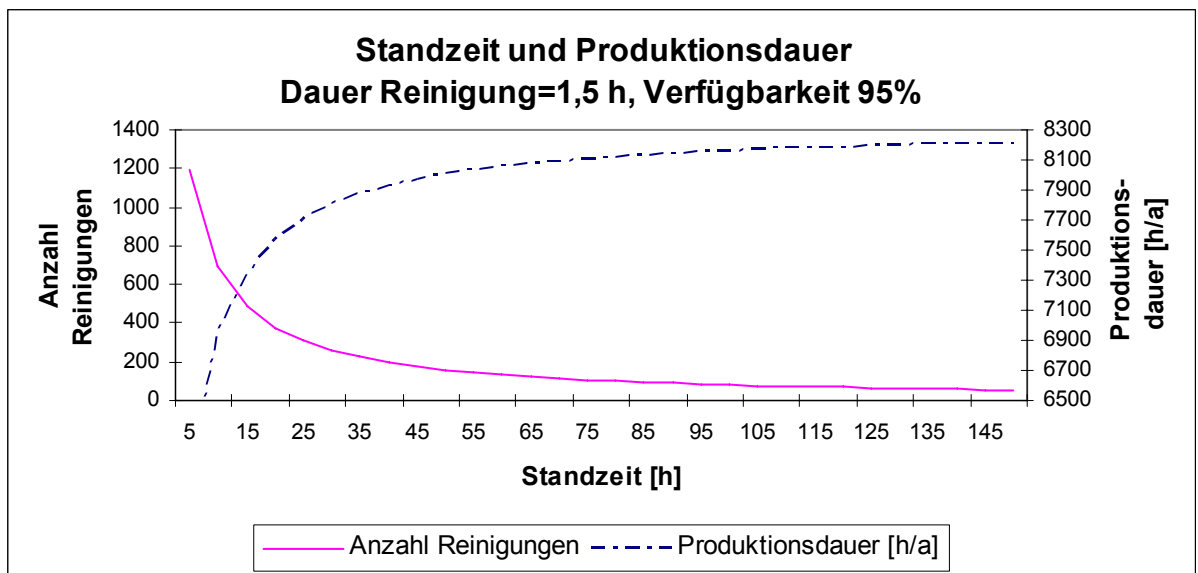


Diagramm 47: Produktionsdauer und Anzahl der Reinigungen als Funktion der Standzeit

Es liegt nahe, daß mit zunehmender Standzeit die Anzahl der Reinigungen und somit auch die Gesamtkosten der Reinigung abnehmen und dadurch die maximal mögliche Produktionsdauer und somit die Permeatmenge pro Jahr steigen. Aus obigem Diagramm wird deutlich, daß aus Kostengründen eine Standzeit von mehr als 24 Stunden anzustreben ist. Um eine Aussage über die optimale Standzeit im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit treffen zu können, müssen der Filtrationsverlauf und insbesondere die Abnahme des Permeatfluß zusätzlich betrachtet werden. Abbildung 48 und 49 zeigen die unterschiedlichen Filtrationsverläufe zweier Versuche.

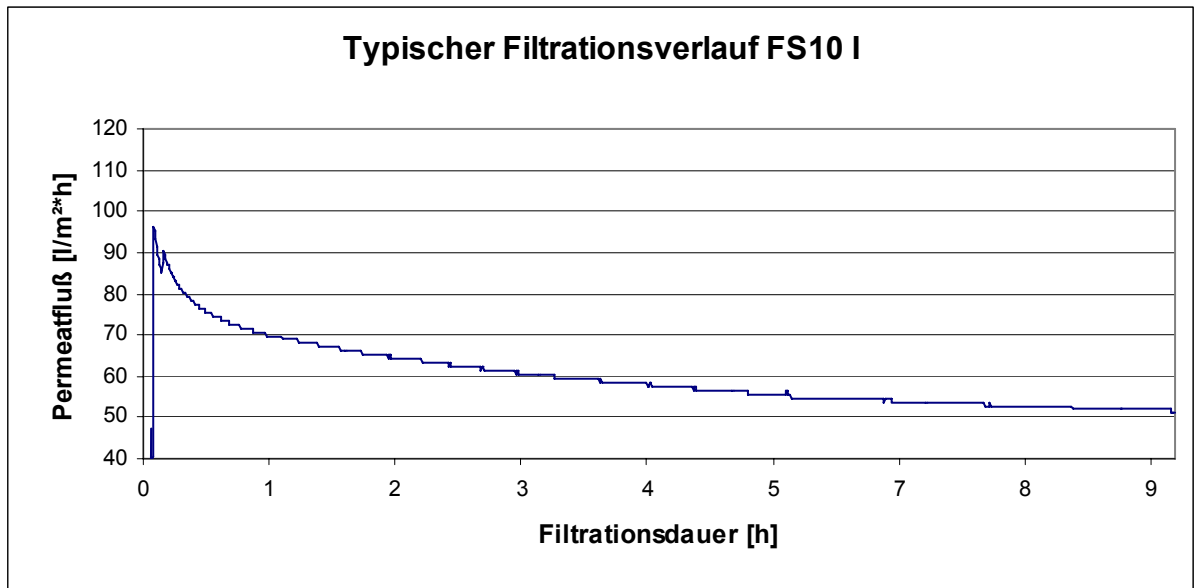


Diagramm 48: FS10-FUS 0382 – Filtrationsverlauf I

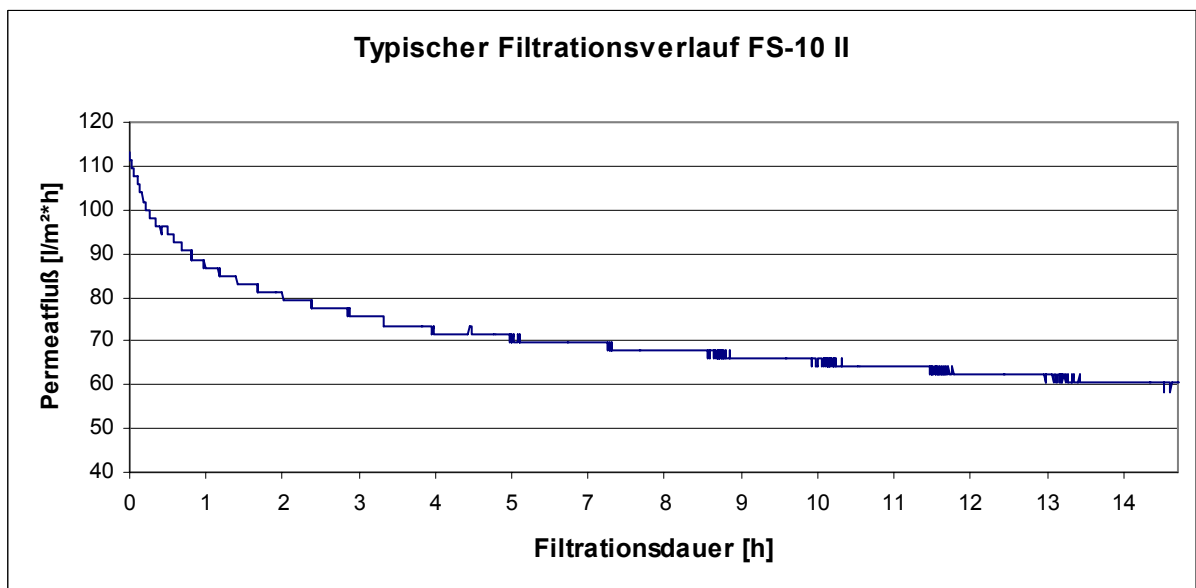


Diagramm 49: FS10-FUS 0382 – Filtrationsverlauf II

Die Filtrationsverläufe der übrigen durchgeführten Versuche lagen zwischen I und II, so daß die hier dargestellten Versuche als minimaler und maximaler Fluß bzw. Flußabfall bezeichnet werden können.

Die beiden Kurven I und II unterscheiden sich im Hinblick auf die Überströmung und den jeweils resultierenden Druck. Bei Versuch II wurde eine höhere Überströmung gewählt. Dadurch stellte sich anlagenbedingt ein höherer resultierender Druck am

Filtermodul ein. Wichtig für die weiteren Betrachtungen sind jedoch nicht die Absolutflüsse, sondern die Abnahme des Flusses. In den folgenden Diagrammen ist auf Basis der oberen Abbildungen der berechnete durchschnittliche Permeatfluß [$l/m^2 \cdot h$] in Abhängigkeit der Standzeit dargestellt.

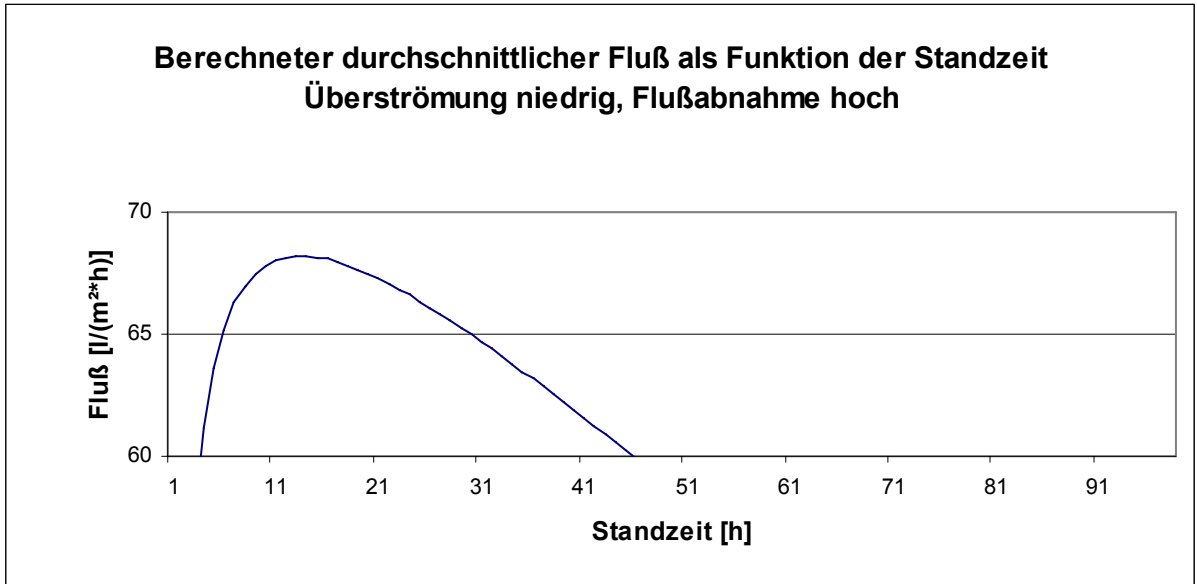


Diagramm 50: FS10-FUS 0382 – Fluß als Funktion der Standzeit I

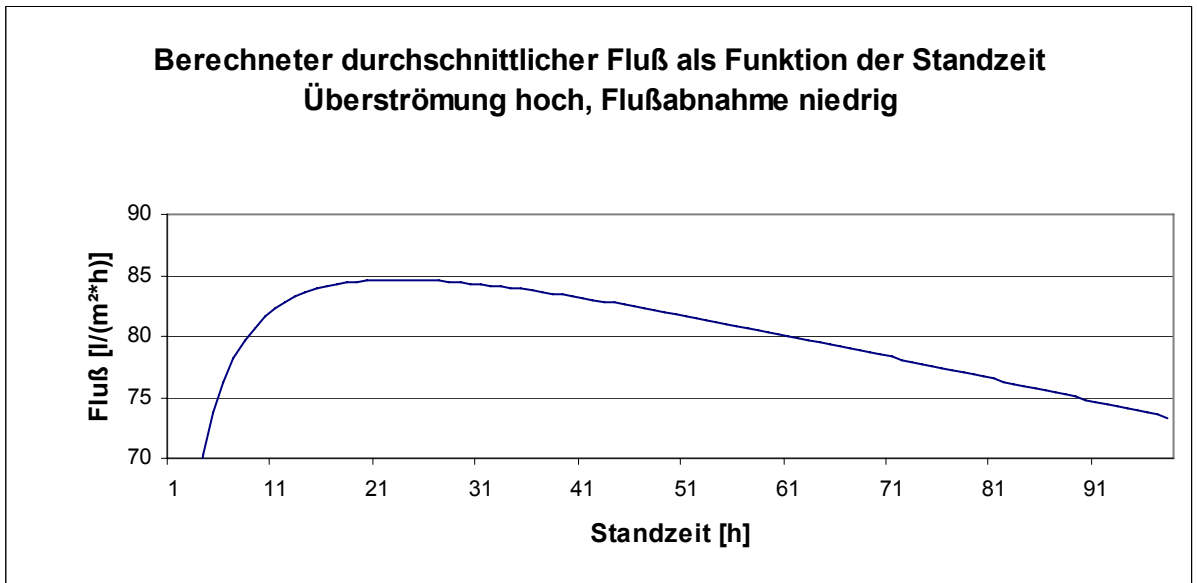


Diagramm 51: FS10-FUS 0382 – Fluß als Funktion der Standzeit II

In beiden Fällen nimmt der durchschnittliche Permeatfluß zunächst zu. Im Fall I erreicht dieser ein Maximum bei ca. 15 Stunden, im Fall II durch die niedrigere Flußabnahme erst bei ca. 25 Stunden.

Durch die Darstellung des folgenden Zusammenhangs läßt sich der maximale Deckungsbeitrag in Abhängigkeit der Standzeit darstellen:

$$DB(SZ) = \bar{V}_p(SZ) \cdot P(SZ) \cdot WP - AR(SZ) \cdot KpR \dots\dots\dots (Gl. 54)$$

DB = Deckungsbeitrag aus Produktionserlös abzüglich Reinigungskosten

\bar{V}_p = durchschnittlicher Permeatfluß

P = Produktionsdauer

WP = Wasserpreis Festgelegt auf 2 €/m³

AR = Anzahl Reinigungen

KpR = Kosten pro Reinigung

(SZ) als Funktion der Standzeit

Mit Hilfe der angegebenen Gleichung läßt sich der erzielbare Deckungsbeitrag als Funktion der Standzeit darstellen:

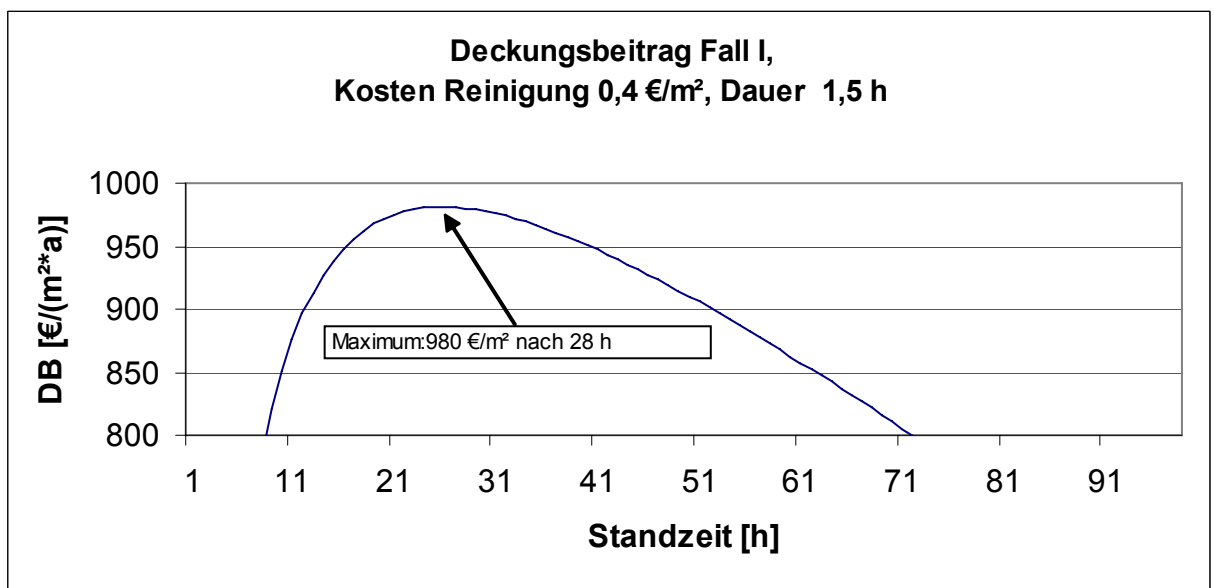


Diagramm 52: FS10-FUS 0382 – Deckungsbeitrag als Funktion der Standzeit I

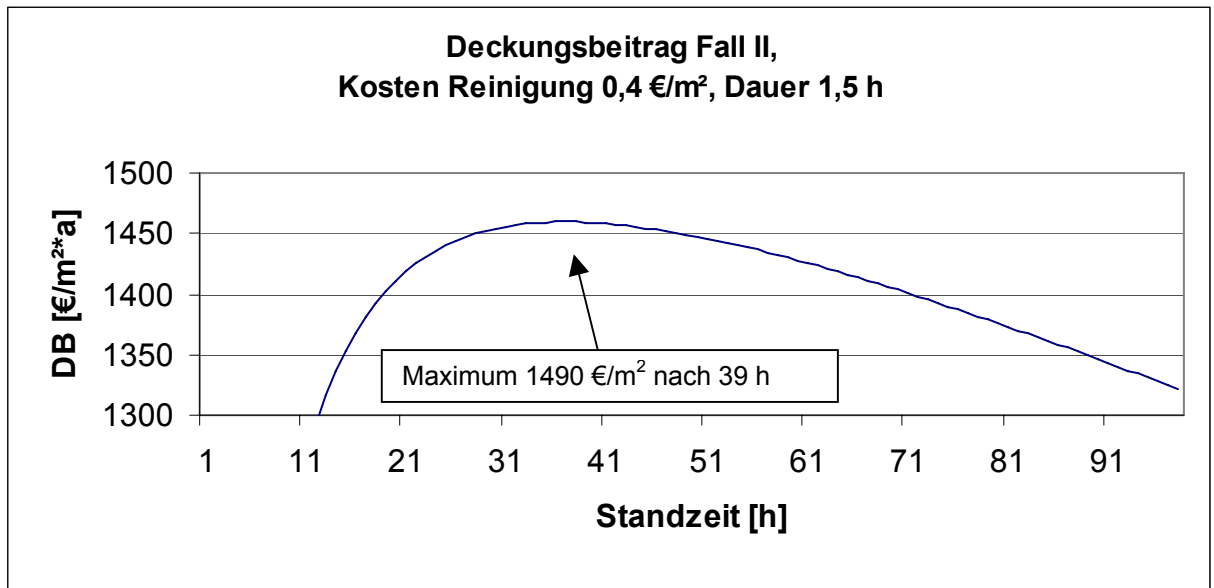


Diagramm 53: FS10-FUS 0382 – Deckungsbeitrag als Funktion der Standzeit II

Nach den beiden oberen Berechnungen liegt demnach der maximale Deckungsbeitrag und somit die ideale Standzeit im Fall I bei 28 und im Fall II bei 39 Stunden. Dies beträgt wesentlich mehr als die erforderliche Standzeit für den maximalen durchschnittlichen Permeatfluß. Die durchgeführten Versuche ergeben also im Fall II eine ideale Standzeit von ca. 40 Stunden und den damit verbundenen maximalen Deckungsbeitrag von ca. 1490 €/m².

Genaue Kenntnisse über den Permeatfluß, die Abnahme des Permeatfluß, die Dauer der Standardreinigung sowie die Kosten pro Reinigung sind demnach nötig, um die in wirtschaftlicher Hinsicht optimale Standzeit zu ermitteln. Die Energiekosten sowie die Änderung der Permeatqualität wurden in obigen Überlegungen nicht berücksichtigt. Die Pumpenleistung wird während der Produktion und der Reinigung als nahezu konstant angesehen, demnach ist sie für die obigen Betrachtungen irrelevant. Im Falle der Permeatqualität muß untersucht werden, ob sich diese im berechneten Zeitraum zwischen den Reinigungszyklen nicht signifikant verschlechtert.

4.3.5.2.4 Überblick Kosten der Ultrafiltration

Zur genauen Berechnung der Gesamtkosten der Ultrafiltration sind sehr viele Parameter nötig. Diese beeinflussen sich gegenseitig in vielen Fällen. Die folgende Tabelle stellt diese Einflußgrößen dar. Dabei ist der Einfluß der einzelnen Parameter auf die Gesamtkosten unterschiedlich groß. Ein sehr wichtiger Aspekt, welcher in den durchgeführten Untersuchungen nicht ermittelt werden konnte, stellt die Membranlebensdauer dar. In der nachfolgenden Kostenrechnung wurde diese mit 1,5 Jahren festgelegt. Der Einfluß auf die Auswirkung längerer Membranlebensdauern wird nach der Kostenrechnung diskutiert. Die angegebenen Investitionskosten beruhen auf Preisangeboten der Fa. MFT, Köln (95).

Tabelle 51: Parameter zur Kostenermittlung bei der Ultrafiltration

Parameter der Ultrafiltration	Menge	Einheit
Abschreibung Anlagentechnik	8	Jahre
Lebensdauer Membranen	1,5	Jahre
Wartung-/Reparaturkosten	3	% der Investitionssumme
Zinssatz	10	%
benötigte Mannjahre	0,05	Jahre
Gehalt pro Mannjahr	40.000	€
Investitionssumme Anlagentechnik ohne Membran	80.000	€
Investitionssumme inkl. Membranerneuerung	184.390	€
Maschinenverfügbarkeit	95	%
Standzeit	39	h
Anzahl Reinigungen	213	
durchschnittliche Reinigungsdauer	1,5	h
Maschinenverfügbarkeit	333	d
Kosten Wasser	2	€/m ³
Kosten Strom	0,06	€/kWh
Kosten pro Modul	5000	€
Pumpenleistung	1,5	kW/m ³
einsetzbare Wassermenge	65.000	m ³ /a
Ausbeute Umkehrosiose	55	%
benötigte Permeatmenge Ultrafiltration	118.182	m ³ /a
durchschnittlicher Permeatfluß	80	Liter/m ² *h
Anzahl Module	4	
Fläche pro Modul	50	m ²
benötigter Feedvolumenstrom	74	[m ³ /h]
Membranfläche gesamt	185	m ²
durchschnittlicher Permeatfluß	14.770	Liter/h

Aus den in obiger Tabelle gewählten Größen ergeben sich die Gesamtkosten der Ultrafiltration. In folgender Tabelle sind diese zusammengestellt:

Tabelle 52: Kostenübersicht der Ultrafiltration

Kosten	Menge	Einheit
Abschreibung	22.308	€/a
Zinsen	1.785	€/a
Personal	2.000	€/a
elektrische Energie	10.636	€/a
Wartung-/Reparatur	5.354	€/a
Reinigung	15.483	€/a
Summe	57.566	€/a
Kosten pro m³ Brauchwasser	0,86	€/m³
Kosten pro m³ UF-Permeat	0,47	€/m³

Somit liegen die Gesamtkosten der Ultrafiltration, unter Berücksichtigung der oben angegebenen Parameter, bei 0,86 € pro m³ erzeugtem Brauchwasser. Abbildung 46 ist die prozentuale Aufteilung der einzelnen Posten zu entnehmen:

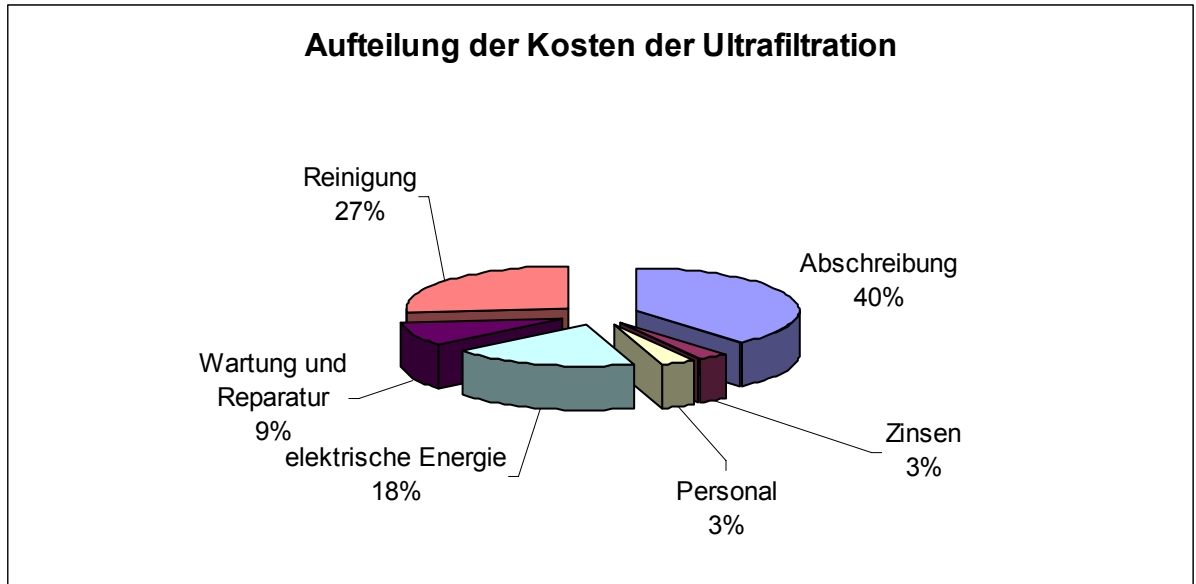


Abbildung 46: Prozentuale Aufteilung der Kosten der Ultrafiltration

- Die Membranlebensdauer:

Die Lebensdauer der Membranen konnte während des Versuchszeitraums nicht bestimmt werden. Den Einfluß der Membranlebensdauer bei einer 8-jährigen, linearen Abschreibung verdeutlicht Abbildung 54:

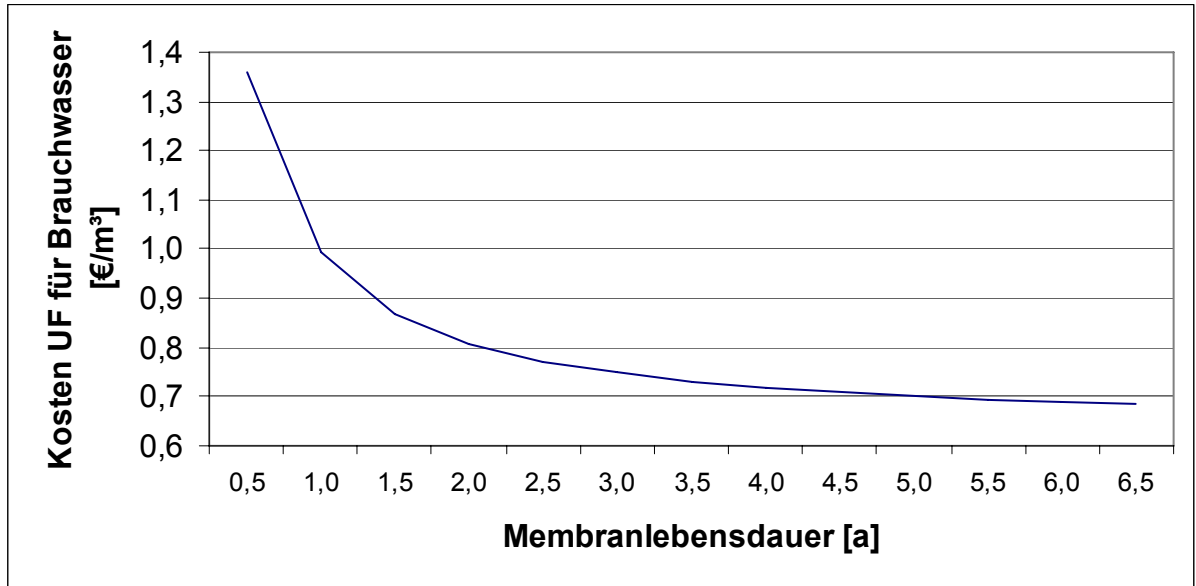


Diagramm 54: Spezifische Kosten als Funktion der Membranlebensdauer

Bei einer Membranlebensdauer von mehr als 4 Jahren sinken somit die spezifischen Kosten auf unter 0,70 €/m³ Brauchwasser. Eine schonende Membranbehandlung und insbesondere eine schonende, aber auch gründliche Membranreinigung stellen daher sehr wichtige Einflußfaktoren für den wirtschaftlichen Erfolg einer Ultrafiltration dar.

4.3.5.3 Kosten der Umkehrosmose

Die Gesamtkosten der Umkehrosmose lassen sich im wesentlichen in gleicher Weise wie die der Ultrafiltration berechnen. Ein gravierender Unterschied bestand jedoch in dem Deckschichtverhalten der beiden Filtrationsverfahren. Während bei der Ultrafiltration die Ausbildung einer irreversiblen Deckschicht zu beobachten war, zeigten die Ergebnisse der Umkehrosmose einen wesentlich konstanteren Verlauf. Abbildung 55 ist der Verlauf der ersten zwanzig Stunden eines ausgewählten Versuchs zu entnehmen:

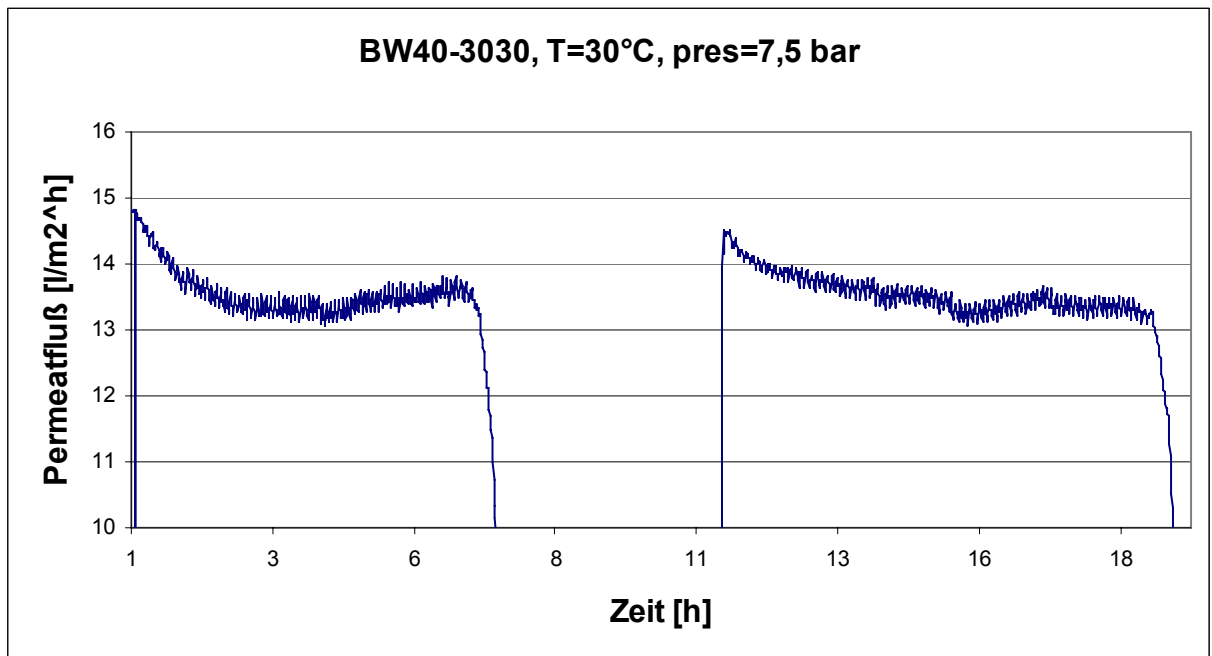


Diagramm 55: BW30-4040 - Filtrationsverlauf

Es ist gut zu erkennen, daß der Permeatfluß während der ersten zwanzig Stunden nahezu konstant bleibt. Die gewählte Standzeit richtet sich somit nach einer möglichen Verschlechterung der Permeatqualität. Während der Versuchsdurchführung wurde die Umkehrosmose zweimal wöchentlich gereinigt, was einer Standzeit von ca. 80 Stunden entspricht. Da die Ultrafiltration alle 40 Stunden gereinigt wird, wird zusätzlich eine Berechnung der spezifischen Kosten der Umkehrosmose bei einer Standzeit von 40 Stunden durchgeführt. Der Reinigungsablauf ähnelte dem der Ultrafiltration.

Nachfolgend sind die gewählten Parameter und die daraus resultierenden Kosten tabellarisch dargestellt:

Tabelle 53: Parameter zur Kostenermittlung bei der Umkehrosmose

Parameter	Menge	Einheit
Abschreibung Anlagentechnik	8	Jahre
Lebensdauer Membranen	3	Jahre
Wartung-/Reparaturkosten	3	% der Investitionssumme
Zinssatz	10	%
benötigte Mannjahre	0,05	Jahre
Gehalt pro Mannjahr	40.000	€
Investitionssumme Anlagentechnik ohne Membran	62.000	€
Investitionssumme inkl. Membranerneuerung	80.548	€
Maschinenverfügbarkeit	95	%
Standzeit	40	h
Anzahl Reinigungen	208	
durchschnittliche Reinigungsdauer	1,5	h
Maschinenverfügbarkeit ohne Reinigung	334	d
Kosten Wasser	2	€/m ³
Kosten Strom	0,06	€/kWh
Kosten pro Modul	600	€
Pumpenleistung	22	kW
ersetzbare Wassermenge	65000	m ³ /a
Ausbeute RO	55	%
durchschnittlicher Permeatfluß – 15 bar	20	Liter/m ² *h
Anzahl Module	12	
Fläche Membran	35	m ²
benötigter Feedvolumenstrom	30	[m ³ /h]
Membranfläche gesamt	406	m ²
durchschnittlicher Permeatfluß – 15 bar	8115	Liter/h

Tabelle 54: Kosten der Umkehrosmose

Kosten	Standzeit 40 h	Standzeit 80 h	Einheit
Abschreibung	10.069	10.024	€/a
Zinsen	805	802	€/a
Personal	2.000	2.000	€/a
elektrische Energie	8.418	8.418	€/a
Wartung-/Reparatur	2.416	2.406	€/a
Reinigung	28.033	13.940	€/a
SUMME	51.741	37.589	€/a
Kosten pro m3 Brauchwasser	0,79	0,58	€/m3

Somit liegen die Gesamtkosten der Umkehrosmose bei einer Standzeit von 40 Stunden bei 0,79 € pro m³ Brauchwasser. Durch eine Verdoppelung der Standzeit auf 80 Stunden reduzieren sich die Kosten auf 0,58 €/m³ Brauchwasser. Dies verdeutlicht nochmals wie groß der Einfluß der gewählten Standzeit auf die Kosten des Prozesses ist. Diagramm 56 ist die prozentuale Aufteilung der einzelnen Posten zu entnehmen (Standzeit 80 Stunden):

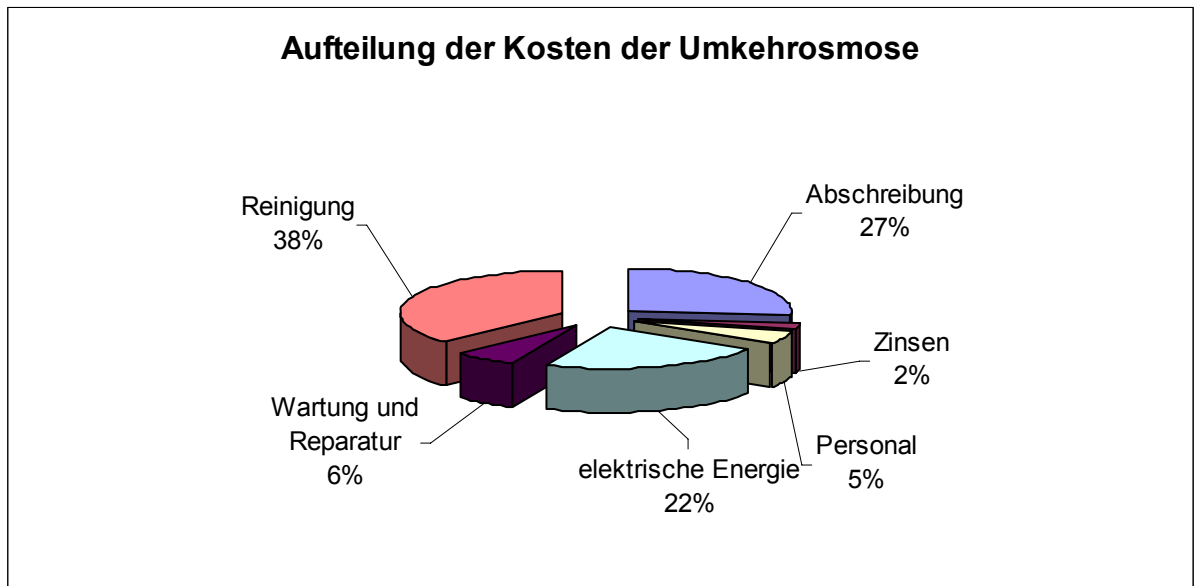


Diagramm 56: Aufteilung der Kosten der Umkehrosmose

4.3.5.4 Überblick der Gesamtkosten der Aufbereitung des Abwassers „CIRCOX“

In Tabelle 55 sind die Gesamtkosten der Aufbereitung des Abwassers „CIRCOX“ ohne einer möglichen Nachbehandlung dargestellt. Danach belaufen sich die Gesamtkosten auf 1,79 €/m³ Brauchwasser. *Der Wert für die Sedimentation ist als Schätzwert zu verstehen. Im Falle eines Scale-Up ist angedacht die Sedimentation und Flockung mit Hilfe einer kontinuierlichen Flockungsvorrichtung oder eines Schrägklärers durchzuführen (vgl. Theorie Sedimentation und Fällung/Flockung). Die dargestellten Kosten von 0,18 €/m³ beziehen sich auf die eines ausreichend dimensionierten Absetztanks. Dieser kommt jedoch aufgrund des hohen Raumbedarfs nicht in Frage.

Tabelle 55: Gesamtkostenüberblick der einzelnen Verfahrensschritte

Verfahrensschritt	Kosten Brauchwasser [€/m ³]
Sedimentations und Flockungsvorrichtung (Anlagentechnik)*	0,18
100 ppm Fe-III-Cl	0,17
Ultrafiltration	0,86
Umkehrosmose	0,58
GESAMT	1,79

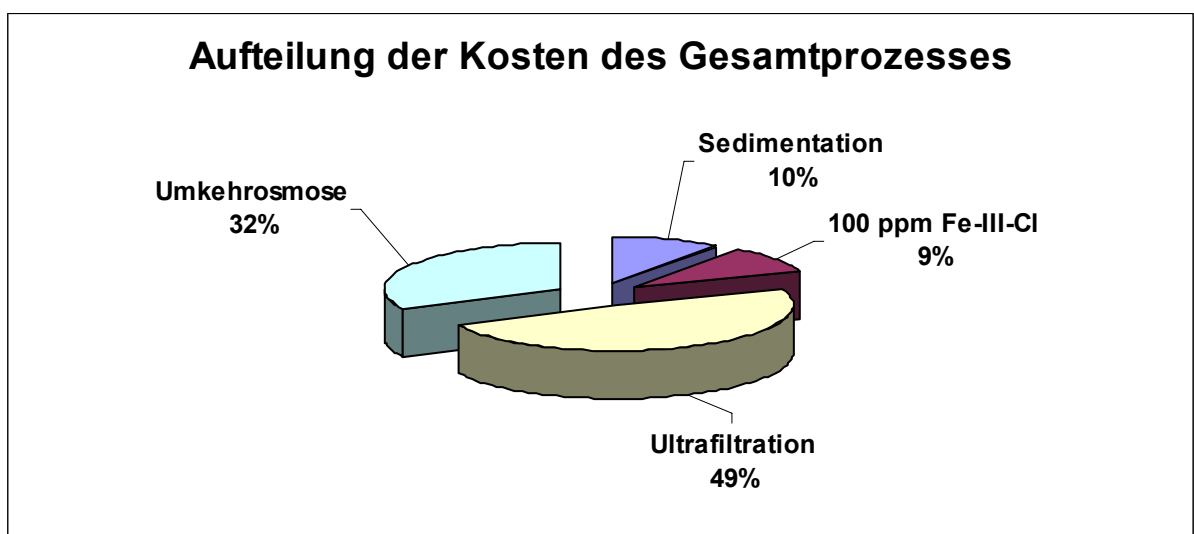


Diagramm 57: Aufteilung der Kosten des Gesamtprozesses – Aufbereitung Abwasser „CIRCOX“

4.3.6 Mögliche Nachbehandlungsmaßnahmen

4.3.6.1 Entfernung des Geruches

Um das Wasser betriebsintern wieder verwenden zu können, ist es unumgänglich, den Fehlgeruch des Wassers zu entfernen. Dazu wurden im Labor Nachbehandlungsversuche mit Pulveraktivkohle durchgeführt. Eine Geruchsuntersuchung ergab, daß das Wasser nach einer Filtration über Aktivkohle einen absolut reinen Geruch aufwies. Eine Entfernung der störenden Geruchskomponenten mittels Aktivkohle ist demnach prinzipiell möglich.

4.3.6.2 Entfernung von Ammonium

Wie bereits beschrieben entsteht bei dem anaeroben Abbau als Nebenprodukt Ammonium. Generell entsteht Ammonium durch den mikrobiellen Abbau stickstoffhaltiger organischer Verbindungen wie z.B. Proteine. Ammonium ist ein relativ kleines Molekül und sehr gut wasserlöslich. Aufgrund dieser Eigenschaften ist Ammonium im Vergleich zu anderen Stoffen oder Ionen ebenfalls gut in Umkehrosmembranen löslich. Dies führt dazu, daß der Ammoniumrückhalt in RO-Membranen bei nur ca. 95% liegt. Durch Herabsenkung des Feed pH-Werts auf 6-6,5 können Rückhalte bis maximal 97% erreicht werden. Wie gezeigt liegt die mittlere Ammoniumkonzentration im Abwasser des „CIRCOX“-Reaktors bei etwa 30 mg/l. Folglich sind bei einer gewählten Ausbeute von 55 % im RO-Permeat Ammoniumkonzentrationen von 3 bis 4 mg/l zu erwarten. Im Falle der durchgeführten Untersuchungen lagen die gemessenen Ammoniumkonzentrationen zwischen 2 und 10 mg/l.

Eigentlich hat Ammonium in diesen Konzentrationen keine humantoxikologische Bedeutung. Geogen bedingt sind im Trinkwasser Ammoniumkonzentrationen bis 30 mg/l zulässig (47). Dennoch bereitet Ammonium bei der Wasser- und Trinkwasseraufbereitung Probleme.

Bei der Desinfektion mit Chlor kommt es zu einer hohen Chlorzehrung durch die Bildung von Chloraminen (Knickpunktchlorung).

Ammonium kann in Rohrnetzen und Wasserspeichern zu Verkeimungen führen. Es ist Nährstoff für eine autochthone bakterielle Wasserflora, dies kann in Rohrleitungen und Wasserspeichern zu einer starken Sauerstoffzehrung und Nitritbildung führen. Nitrit ist schon in geringer Konzentration toxisch, der Grenzwert im Trinkwasser liegt bei 0,1 mg/l. Ammonium kann zudem zusätzlich korrosionsfördernd wirken.

Aus diesen Gründen ist eine Entfernung des Ammoniums mit chemischen, biologischen oder physikalischen Verfahren zu empfehlen. Untersuchungen zur Entfernung des Ammoniums wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt, Möglichkeiten hierzu sind in Tabelle 56 aufgeführt.

Tabelle 56: Möglichkeiten zur Entfernung von Ammonium (51)

Verfahren	Bemerkung
Physikalische Verfahren	
Strippen	- Überführung des Ammonium in ausblasbares Ammoniak $\text{pH} > 10!$
selektiver Ionentausch	- Austausch über natürliche Zeolithe
Chemische Verfahren	
Knickpunktchlorung	- Problematische Nebenprodukte wie Halogenverbindungen - zusätzliche Desinfektion
Oxidation mit Ozon	- Bildung von 3,6 mol Nitrat pro Mol Ammonium, teuer - zusätzliche Desinfektion
Biologische Verfahren	
Entfernung über Mehrschichtfilter	- Kombination Kiesfilter und Aktivkohlefilter - Zusätzliche Eliminierung von Geruch und organischen Spurenstoffen
Entfernung über Trockenfilter	- Zweistufiger Trockenfilter im Gleichstrom - Aktivkohle als Trägermaterial - Zusätzliche Eliminierung von Geruch und organischen Spurenstoffen
Entfernung über Wirbelschichtreaktor	- Feiner Sand als biologisches Trägermaterial - Ausspülung von Biomasse und Partikeln!

4.3.6.3 Hygienisierung

Um die biologische Betriebssicherheit der ganzen Brauerei zu gewährleisten muß das hergestellte Brauchwasser anschließend hygienisiert oder desinfiziert werden. Die gängigsten Desinfektionsverfahren wurden bereits in Kapitel **Fehler! Keine gültige Verknüpfung.** dargestellt. Die Kosten für die Desinfektion des Brauchwassers mittels Chlordioxid würde zusätzlich ca. 0,04 €/m³ kosten (96).

Die benötigte Brauchwasserqualität der einzelnen Verbraucher ist sehr unterschiedlich. Als Beispiel könnte der Vergleich zwischen dem Laugeansatz in CIP-Anlagen, dem Reinigungswasser für den Brauereihof oder dem Wasser, welches in Verdunstungskondensatoren Anwendung findet, dienen. Bei dem Versuch eine einheitliche Wasserqualität zu definieren, müssen die Verbraucher mit den höchsten Anforderungen an die Wasserqualität berücksichtigt werden. Sind die Anforderungen einzelner Verbraucher zu hoch oder nicht realisierbar, muß auf eine Einbeziehung dieser Verbraucher in den Brauchwasserkreislauf verzichtet werden. Beispielsweise wären die Anforderungen für Kesselspeisewasser im Hinblick auf die Zusammensetzung zu hoch. Eine weitere wichtige Einschränkung bei der Verwendung von Brauchwasser stellt die Brauchwassertemperatur dar. Diese ist durch die Ablauftemperatur der Anaerobie mit ca. 30 °C vorgegeben. Verbraucher, welche aufgrund ihres Wärmehaushaltes Temperaturen von <15 °C fordern wie beispielsweise der Pasteur oder die Vakuumpumpen sind demnach ebenfalls ohne eine Kühlung des hergestellten Brauchwassers auszuschließen. Eine Kühlung des Brauchwassers ist mittels verschiedener Wärmetauscher sicherlich denkbar und insbesondere in den kalten Jahreszeiten möglich. In dieser Arbeit wurden dennoch nur die Prozeßschritte in Betracht gezogen, bei denen die Verwendung von Brauchwasser mit Temperaturen von etwa 30 °C in Frage kommen. Die ermittelte Trinkwassermenge, welche durch Brauchwasser ersetzt werden kann, beträgt ca. 76.000 m³/a. Das sind etwa 7% des gesamten Frischwasserbedarfs der Untersuchungsbrauerei.

Um die Hauptaufgaben der Wasseraufbereitung zu definieren, wurden Kriterien bestimmt, welche das hergestellte Brauchwasser in jedem Fall erfüllen muß. Das Brauchwasser muß demnach:

- partikelfrei sein, um Ablagerungen und Verstopfungen aller Art zu vermeiden
- eine geringe Härte aufweisen, um Ablagerungen und Steinbildung zu vermeiden
- stapelbar sein
- nicht korrosiv sein
- klar und geruchsfrei sein
- mikrobiologisch Trinkwasserqualität aufweisen

Aus den obigen Vorgaben ergeben sich die Grundaufgaben der Aufbereitung. Diese sind:

- Entfernung aller ungelösten Inhaltsstoffe und Trübungen
- Entfernung erhöhter Salzkonzentrationen insbesondere der Ca- und Mg-Ionen
- weitgehende Entfernung oder Umwandlung aller biologisch leicht abbaubaren C-, N-, oder P-Quellen
- Einstellung eines neutralen pH-Wertes
- Entfernung von störenden Gerüchen
- Desinfektion des Brauchwassers

Um eine Aussage über die Art der Aufbereitung und die damit verbundenen Kosten treffen zu können, mußte zunächst die Frage nach der Qualität des aufzubereitenden Abwassers gestellt werden. Prinzipiell können alle Abwasserströme mit dem heutigen Stand der Technik zu Wasser mit Trinkwasserqualität aufbereitet werden. Entscheidend ist aber die Tatsache, daß mit zunehmender Verschmutzung eine Aufbereitung technisch immer aufwendiger und somit immer teurer wird. Da der Brauchwasserkreislauf nicht nur technisch realisierbar, sondern auch wirtschaftlich vertretbar sein sollte, lag es nahe, die einzelnen Abwasserströme nach den zu entfernenden Inhaltsstoffen in verschiedene Gruppen oder Module einzuordnen. Die Einteilung des Abwassers in Module erfolgte mittels aufbereitungstechnischer Kriterien. Dabei ergaben sich Abwassermodule, welche aufgrund der wenigen gelösten oder ungelösten Inhaltsstoffe keine oder nur eine verhältnismäßig wenig aufwendige Aufbereitung benötigten. Andere Abwässer erforderten durch eine Vielzahl an verschiedenen gelösten und ungelösten Inhaltsstoffen eine sehr aufwendige Aufbereitung. Ein weiteres wichtiges Kriterium bei der Auswahl geeigneter Abwasserströme war zudem die vorhandene Abwassermenge. Anhand von zwei unterschiedlichen Abwassermodulen wurden im folgenden die wesentlichen Merkmale der Abwasseraufbereitung ausführlich diskutiert:

Aufbereitung von Bier-Wasser-Gemischen im Bereich Flaschenkeller als produktionsintegrierte Lösung

Abwasser im Flaschenkeller bestehend aus dem Abwasser der Vakuumpumpen, Vollgutduschen, Kistenwascher und sonstigen Bier-Wasser-Gemischen wurde zu weiteren Untersuchungen herangezogen. Das Gemisch all dieser Abwasserströme stellt im wesentlichen ein Bier-Wasser-Gemisch mit einem Bieranteil von ca. einem Prozent dar. Die Menge beträgt ca. 52.700 m³ jährlich. Somit könnte bei einer realisierbaren Ausbeute von 65% knapp 35.000 m³ Brauchwasser pro Jahr aufbereitet werden. Falls nur filtriertes Bier gefüllt wird, ist dieses Wasser zudem weitgehend partikelfrei. Die Aufgabe der Aufbereitung bestand also darin, die ungelösten Bestandteile zu entfernen.

Das Abwasser wurde direkt einer einstufigen Umkehrosmose zugeführt. Mit Ausnahme des im Bier enthaltenen Ethanol konnten alle gelösten und ungelösten Inhaltsstoffe aus dem Abwasser weitgehend abgetrennt werden. Aufgrund der Tatsache, daß keine Behandlung vor der Umkehrosmose durchgeführt wurde, zeigte das Abwasser ein hohes Foulingpotential, so daß alle 40 Stunden eine Reinigung der Membran durchgeführt werden sollte. Versuche mit unfiltriertem, trübem Bier zeigten kein zusätzlich erhöhtes Foulingpotential. Die ermittelten spezifischen Kosten betragen dennoch nur 0,91 €/m³ RO-Permeat. Demgegenüber stehen Kosten für Frisch- und Abwasser der Untersuchungsbrauerei von etwa 2 €/m³.

Dadurch, daß das im Abwasser befindliche Ethanol zu nur 40% zurückgehalten werden konnte, ergab sich ein CSB-Rückhalt bei Standardbedingungen von maximal 65%. Im Permeat lag somit eine biologisch leicht abbaubare C-Quelle in Form von Ethanol vor. Dies könnte Probleme bei der Aufbewahrung des Brauchwassers bereiten. Mit Ausnahme der Oxidierbarkeit entsprachen alle anderen Parameter den Anforderungen der Trinkwasserverordnung 2001. Aufgrund der Ethanolproblematik wurden weitergehende Untersuchungen zur Aufbereitung des Abwassers aus dem Flaschenkeller nicht durchgeführt.

Allerdings sollte noch geklärt werden, ob und in wieweit sich eine Ethanolkonzentration von bis zu 0,1 Gewichtsprozent bei ausreichenden Desinfektionsmaßnahmen negativ auf eine Verwendung als Brauchwasser auswirkt. Es stellt sich weiterhin die Frage, ob Reaktionen des Ethanols durch die verschiedenen Desinfektionsmaßnahmen auftreten und ob das Brauchwasser nach erfolgter Desinfektion stapelbar ist. Weiterhin sollte untersucht werden, wie die störenden Ethanolkonzentrationen aus dem Brauchwasser sinnvoll entfernt oder umgewandelt werden könnten. Nach Klärung dieser Fragen stünde einer Aufbereitung und anschließenden Wiederverwendung von Bier-Wasser-Gemischen im Bereich Flaschenkeller nichts entgegen.

Aufbereitung von anaerob vorbehandeltem Abwasser als End-Of-Pipe Lösung

Vorteilhaft bei der Aufbereitung dieses Abwasserstroms ist die sehr große Menge von ca. 80 m³/h und der vorhergehende mikrobiologische Abbau gelöster Abwasserinhaltsstoffe. Nachteilig wirkt sich der verhältnismäßig hohe Salzgehalt sowie der hohe Gehalt an Schwebestoffen aus. Der Auslauf der Anaerobie stellt neben dem beschriebenen Teilstrom im Flaschenkeller den einzigen Abwasserstrom dar, der eine ausreichende hydraulische Menge bei niedrigen gelösten CSB-Werten und neutralem pH-Wert aufweist. Die Aufgabe der Aufbereitung bestand also im wesentlichen darin, die Partikel, insbesondere die Schwebstoffe, und die ungelösten Stoffe weitgehend zu entfernen. Somit beinhaltete die Aufbereitung des Abwassers der Anaerobie einen wesentlichen Aufbereitungsschritt mehr, nämlich die Entfernung der dispersen Stoffe.

Die Entfernung der Schweb- und Trübstoffe bereitete die größten Schwierigkeiten bei der Aufbereitung des Abwassers. Eine vollständige Entfernung der Schwebstoffe konnte mit den Maßnahmen Sedimentation, Fällung und Flockung, Behandlung mit einem Dekanter oder einer Kombination dieser Behandlungsverfahren nicht erreicht werden. Das vorbehandelte Abwasser war in keinem dieser Fälle für eine anschließende Umkehrosmose geeignet. Durch Mikrofiltration konnte ebenfalls kein für eine Umkehrosmose geeignetes Permeat erzeugt werden. Nur mittels Ultrafiltration konnten Partikel und Suspensa in ausreichendem Maße entfernt werden. Probleme bereitete jedoch die Reinigung der Ultrafiltrationsmembranen. Während bei einem Cut-Off von 100 kDa keine

zufriedenstellende Reinigung erzielt werden konnte, war eine Reinigung von Membranen mit einem Cut-Off von 40 kDa erfolgreich.

Zur Ultrafiltration wurden Mehrrohr- und Hohlfasermodule verwendet. Bei den Mehrrohrmodulen war der erzielte Permeatfluß zu niedrig und die Modulkosten zu hoch, so daß eine wirtschaftliche Aufbereitung des Abwassers mittels Mehrrohrmodulen nicht möglich war. Ausbeuten über 80% konnten problemlos realisiert werden. Eine Vorbehandlung war nicht zwingend nötig.

Die Hohlfasermodule zeigten einen fast vierfachen Permeatfluß und waren wesentlich günstiger. Durch eine Intervallweise permeatseitige Rückspülung konnte der Permeatfluß weiter erhöht werden. Ein weiterer Vorteil bestand zudem in der wesentlich höheren Packungsdichte der Module. Schwierigkeiten bereitete eine Verstopfung der einzelnen Hohlfasern. Dieser konnte jedoch durch geeignete Vorbehandlungsmaßnahmen wie ausreichender Sedimentation und Schutzfiltern, der Durchführung von permeatseitiger Reinigung und Ausbeuten unter 65% entgegengewirkt werden. Durch die Ultrafiltration konnte der CSB des Abwassers um ca. 80% reduziert werden. Die spezifischen Kosten der Ultrafiltration inkl. vorangegangener Sedimentation und Fällung/Flockung belaufen sich auf ca. 1,21 €/m³ Brauchwasser. Durch eine Fällung/Flockung mit 100 ppm Eisen-III-Chlorid vor der Ultrafiltration konnte die Sedimentationsgeschwindigkeit stark erhöht werden. Zusätzlich war eine leichte Reduzierung des gelösten CSB zu beobachten. Eine derartige Flockung ist sicherlich sinnvoll, war aber nicht zwingend notwendig. Die Flockung erhöhte die spezifischen Kosten durch den Chemikalieneinsatz um 0,17 €/m³ Brauchwasser. Ein Einfluß der Flockung auf die anschließende Umkehrosmose konnte nicht beobachtet werden.

Die nachfolgende Umkehrosmose zeigte recht unterschiedliche Ergebnisse. Bei Ausbeuten zwischen 50% und 55% konnte kaum Fouling beobachtet werden. Bei höheren Ausbeuten über 65% konnte bereits nach wenigen Stunden eine deutliche Abnahme des Permeatfluß verzeichnet werden. Unter Standardbedingungen wurde ein durchschnittlicher Permeatfluß von 20 l/m²*h realisiert. Die Reinigung der Membranen war stets erfolgreich und wurde alle 40 bis 80 Stunden durchgeführt. Die spezifischen Kosten der Umkehrosmose beliefen sich auf ca. 0,58 €/m³ bei 80

Stunden und $0,79 \text{ €/m}^3$ bei 40 Stunden Standzeit. Diese könnten aber durch längere Standzeiten von bis zu einer Woche auf $0,5 \text{ €/m}^3$ gesenkt werden. Das Permeat der Umkehrosmose entsprach mit Ausnahme zweier Parameter den Vorgaben der Trinkwasserverordnung von 2001. Zum einen wies das Permeat einen leicht erdigen bis stark fauligen Geruch auf. Diese Gerüche konnten jedoch durch Versuche mit Pulveraktivkohle vollständig beseitigt werden. Zum anderen lag die Ammoniumkonzentration des Permeates mit etwa 5 bis 10 mg/l deutlich über dem Grenzwert von 0,5 mg/l. Eine Entfernung des Ammoniums ist mit den verschiedensten Verfahren möglich. Durch eine biologische Oxidation des Ammoniums in Mehrschichtenfilter mit Aktivkohle könnten in einem Verfahrensschritt Ammonium und Geruch beseitigt werden. Eine anschließende Desinfektion des Permeates ist in jedem Fall empfehlenswert.

Die spezifischen Kosten einer Aufbereitung bestehend aus den Schritten Sedimentation und Fällung/Flockung, Ultrafiltration mittels Hohlfasermodule und Umkehrosmose mittels Wickelmodule betragen somit bei den dargestellten Parametern und Rahmenbedingungen $1,79 \text{ €/m}^3$. Alle weiteren Kosten, die beispielsweise durch zusätzliche Verrohrung verursacht werden, sind in dieser Kalkulation nicht berücksichtigt. Kosten für eine anschließende Desinfektion des Permeates der Umkehrosmose sind ebenfalls nicht berücksichtigt.

In weiteren Versuchen sollte geklärt werden, inwieweit derartige Ammoniumkonzentrationen, sowohl bei der Desinfektion als auch bei einer anschließenden Verwendung als Brauchwasser, zu Beeinträchtigungen führen können. Desweiteren sollte untersucht werden, welches der angesprochenen Verfahren zur Beseitigung des Ammoniums aus dem Brauchwasser geeignet ist und wie hoch die spezifischen Kosten sind.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit einer Brauchwasserkreislaufführung in Brauereien zur Einsparung von Frischwasser untersucht. Die Untersuchungen eines möglichen Brauchwassereinsatzes in der Untersuchungsbrauerei haben ergeben, daß unter Berücksichtigung der gültigen Trinkwasserverordnung jährlich ca. 76.000 m³ Trinkwasser, was etwa 7% des gesamten Frischwasserbedarfs entspricht, durch Brauchwasser ersetzt werden könnten. Dies ist überall dort möglich, wo ein Kontakt des eingesetzten Wassers mit dem Produkt ausgeschlossen werden kann.

Deshalb wurde eine Einteilung der verschiedenen Abwasserströme in Module erarbeitet. Aus dieser wurden zur Aufbereitung und Bereitstellung des benötigten Brauchwassers zwei Abwasserströme ausgewählt. Als produktionsintegrierte Möglichkeit wurde die Aufbereitung von Bier-Wasser-Gemischen im Bereich Flaschenkeller untersucht, als End-Of-Pipe Lösung wurde die Aufbereitung des Ablaufs der brauereieigenen Anaerobie gewählt. In beiden Fällen stellte die Umkehrosmose das Kernstück der Aufbereitungsmaßnahmen dar.

Um eine objektive Beurteilung der erzeugten Brauchwasserqualität treffen zu können, wurde dieses nach den Vorgaben der Trinkwasserverordnung von 2001 untersucht.

Im Falle des Bier-Wasser-Gemisches konnten durch eine Aufbereitung mittels Umkehrosmose alle Grenzwerte, mit Ausnahme der Oxidierbarkeit, eingehalten werden. Die erhöhte Oxidierbarkeit des Brauchwassers ist auf eine erhöhte Ethanolkonzentration von ca. 1 g/l zurückzuführen. Die spezifischen Kosten der Aufbereitung beliefen sich auf ca. 0,80 €/m³ Brauchwasser.

Das Abwasser der Anaerobie wurde durch eine Kombination aus Sedimentation, Ultrafiltration und Umkehrosmose aufbereitet. Mit Ausnahme der Parameter Ammonium und Geruch wurden alle Grenzwerte der gültigen Trinkwasserverordnung eingehalten. Der Geruch ließ sich mittels Aktivkohle vollständig entfernen. Die Aufbereitungskosten ohne Desinfektion und Geruchs- bzw. Ammoniumentfernung

beliefen sich auf 1,79 €/m³ Brauchwasser. Die Ultrafiltration verursachte mit 0,86 €/m³ Brauchwasser dabei die größten Kosten.

Durch eine anschließende Ammoniumentfernung könnte aus dem gewonnenen Brauchwasser Wasser mit Trinkwasserwasserqualität erzeugt werden. Ob dieser Schritt notwendig ist, bleibt jedoch offen und hängt vom Einsatzgebiet des Brauchwassers ab.

Ein Brauchwasserkreislauf in Brauereibetrieben ist durchaus realisierbar. Das Einsparpotential lag in der Untersuchungsbrauerei bei ca. 7% des gesamten Frischwasserbedarfs und 11,5% des Abwasseranfalls. Bei immer weiter zunehmender Trinkwasserknappheit und steigenden Abwasserkosten wird eine Brauchwasserkreislaufführung besonders in Gebieten mit Wassermangel in Zukunft bereits bei der Planung und Einrichtung von Brauereien zu berücksichtigen sein.

In dieser Untersuchung wurde gezeigt, daß die Aufbereitung verschiedener Abwasserströme zu Brauchwasser mit annähernder Trinkwasserqualität unter Anwendung der Membrantechnik technologisch möglich ist. Durch den Einsatz dieses Brauchwassers in verschiedenen Schritten des Brauprozesses kann ein großer Beitrag zur ökologischeren Produktionsweise und somit zur Imageaufwertung einer Brauerei geleistet werden. Je nach wirtschaftlichen Rahmenbedingungen, wie den gültigen Frisch- und Abwasserkosten, den Energiepreisen, aber auch der einsetzbaren Brauchwassermenge, kann ein Brauchwasserkreislauf zusätzlich zu Kosteneinsparungen führen.

7 Literaturverzeichnis

- (1) Die Trinkwasserverordnung von 2001
- (2) Grohmann, Hässelbath, Schwerdtfeger, Die Trinkwasserverordnung – Einführung mit Erläuterungen, Erich Schmidt Verlag, 4. Auflage
- (3) European Brewery Convention, Water in Brewing, S. 43 ff.
- (4) Dilly, P., Wasser für Brauereien, Behrs Verlag
- (5) MEBAK, Brautechnische Analysenmethoden Band 1
- (6) VdTÜV-Richtlinie für Speise- und Kesselwasserbeschaffenheit bei Dampf- Erzeugern bis 68 bar zulässigem Betriebsdruck
- (7) VGB-Richtlinie für das Speise- und Kesselwasser von Wasserrohrkesseln ab 64 bar Betriebsüberdruck
- (8) Görner, K., Hübner, K., Umweltschutztechnik, S. G-54 ff., Springer Verlag
- (9) Bischof, W., Abwassertechnik, Teubner, 1998
- (10) Conradin, F., Hahn, H., H., Lengyel, W., Handbuch Wasserversorgungs- technik und Abwassertechnik, Vulkan, 1999
- (11) Bank, M., Basiswissen Umwelttechnik, S. 130, Vogel Buchverlag, 2000
- (12) Bohnet, M., Mechanische Verfahrenstechnik, S. 137, Wiley-VCH, 2004
- (13) WABAG – Handbuch Wasser, Vulkan-Verlag-Essen, 8. Auflage 1996
- (14) Vauck, W. R. A., Müller, H. A., Grundoperationen chemischer Verfahren- technik, S. 166 ff, 11. Auflage, DVG
- (15) Kunz, P., Behandlung von Abwasser, S. 72, Vogel Buchverlag, 1995
- (16) Skriptum: Grundlagen der Wasserversorgung und Abwassertechnik, Universität Essen Siedlungswasserwirtschaft
- (17) Skriptum: Verfahrenstechnik der Wasser- und Abwasserbehandlung - Umweltschutztechnik II – Wasseraufbereitung zu Trinkwasser TUHH
- (18) Grombach, P. , Haberer, K., Trüeb, E.U., Handbuch der Wasserversorgungstechnik, R. Oldenbourg Verlag
- (19) Stahl, W.H., Industrie Zentrifugen Band II Maschinen und Verfahrenstechnik, S. 396, DrM Press, 2004
- (20) Stahl, W.H., Industrie Zentrifugen Band II Maschinen und Verfahrenstechnik, S. 465, DrM Press, 2004
- (21) Lindner, H., Physik für Ingenieure, S. 28, Vieweg 1991
- (22) Karlson, P., Kurzes Lehrbuch der Biochemie, S. 312, Thieme Verlag, 1991

-
- (23) Belitz, H.-D., Grosch, W., Lehrbuch der Lebensmittelchemie, S. 169, Springer Verlag, 1992
- (24) Jedele, K., Anwendung der Entspannungsflotation zur Trennung des belebten Schlammes vom Wasser, Universität Stuttgart 1984
- (25) Schmidt, P., Körber, R., Coppers, M., Sieben und Siebmaschinen, Wiley-VCH 2003
- (26) Hancke, K., Wasseraufbereitung, S. 114 ff, Springer Verlag, 2000
- (27) Jekel, M.: Skript: Wasserreinigung II, Fachgebiet Wasserreinigung, TU-Berlin
- (28) Staude, E., Membranen und Membranprozesse, 1992
- (29) Rautenbach, R., Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer Verlag, 1997
- (30) http://www.nadir-filtration.de/download/news/Spintek_News_d.pdf
- (31) <http://bibd.uni-giessen.de/gdoc/2000/uni/d000071/d000071h.pdf>
- (32) Frimmel, F.H., Gorenflo, A., Aufbereitung wäßriger Lösungen mittels Membranverfahren, S.26,27, Skriptum Universität Karlsruhe (TH), 2002
- (33) Cheryan, M.: Handbuch Ultrafiltration, S.106, Behrs Verlag
- (34) Strathmann, H., Water and Wastewater Treatment Experience in Europe and Japan using Ultrafiltration. In: Georges Belfort (ed) Synthetic Membran Processes, S. 346, Academic Press (1984)
- (35) Gillot, J., Brinkmann, B., Garcera, D., New Ceramic Filter Media for Crossflow-Microfiltration and Ultrafiltration, S. 6.13-6.20, Proceedings of the 4th World Filtration Congress Part III, 1986
- (36) Ripperger, S., Mikrofiltration mit Membranen, Grundlagen, Verfahren, Anwendungen, S.223, VCH, 1992
- (37) Schneider, G., Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen, Shaker Verlag Aachen, 1993
- (38) Schlögl, R., Stofftransport durch Membranen, Steinkopfverlag Darmstadt, 1964
- (39) Linn, T., Möglichkeiten und Grenzen der Behandlung von hochbelasteten Abwässern durch Umkehrosmose, Hochdruck-Umkehrosmose und Nanofiltration, S.21,26, Shaker Verlag Aachen, 1998
- (40) Mellis, R., Zur Optimierung einer biologischen Abwasserreinigungsanlage mittels Nanofiltration, S. 22 ff, Shaker Verlag, 1994

-
- (41) Gröschl, A., Umkehrosmose organisch/wäßriger Systeme – Stofftransport in Membranen und Verfahrensentwicklung, Shaker Verlag, 1991
- (42) Bildungszentrum für die Entsorgungs- und Wasserwirtschafts GmbH
- (43) 72. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium. Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e.V., Stuttgart, Einsatz von Membranen in der Abwassertechnik
- (44) Ahrens, A., Optimierung der anaeroben Behandlung von hochkonzentrierten Teilabwässern in der Brauerei durch Einsatz der Membrantrenntechnik, VLB, 1999
- (45) Goers, B., Spülwassermanagement und Tensidrückgewinnung in Mehrproduktanlagen mit Membranverfahren, TU Berlin 2001
- (46) www.puron.de
- (47) Mutschmann, J., Taschenbuch der Wasserversorgung, S. 264., Vieweg
- (48) Firk, W., Weitergehende Abwasserreinigung durch den kombinierten Einsatz der Fällung, der Flockung und der Filtration, RWTH Aachen 1985
- (49) Legaly, G., Schulz, O., Zimehl, R., Dispersionen und Emulsionen, S. 75 ff., Steinkopff Darmstadt, 2004
- (50) Kruse, R., Mechanische Verfahrenstechnik, S. 130 ff., Wiley-VCH, 2003
- (51) Rheinheimer, G., Stickstoffkreislauf im Wasser, S. 387, Oldenbourg, 1988
- (52) Semmens, M. J., Ammonium removal by ion exchange: using biologically restored regenerant, WPCF Vol. 15, S. 2928ff
- (53) Eltner, A., Behandlung hoch belasteter Abwässer durch Aktivkohleadsorption und Aktivkohle/Nanofiltration, S. 12, Verlag Shaker, 1998
- (54) Carl, P., S., Adsorption von Gemischen organischer Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle, TU-Berlin, 1991
- (55) Hobby, R., Entfernung organischer Störstoffe im Spurenbereich mit pulverförmiger Aktivkohle, Universität Duisburg 1995
- (56) Kornmüller, A., Sorptionsverfahren der Wasser- und Abwasserreinigung, TU Berlin 200
- (57) Förstner, U., Umweltschutztechnik, S. 176 ff., Springer Verlag, 2004
- (58) Görner, K., Hübner, K., Umweltschutztechnik, Springer Verlag, 2002
- (59) Teichmann, H., Biologische und weitergehende Abwasserreinigung

-
- (60) ATV Handbuch IV: Biologisch-chemische und weitergehende Abwasserreinigung, Ernst & Sohn
- (61) Bever, J., Stein, A., Teichmann, H., Weitergehende Abwasserreinigung, Oldenbourg 2002
- (62) Meyer-Pittroff, R., Pesta, G., in: Der Weihenstephaner 3/2004, S. 118
- (63) O.V.: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band 5: Organisch verschmutzte Abwässer der Lebensmittelindustrie, S.122ff
- (64) Böhnke, B., Bischofsberger, W., Seyfried, C.F., Anaerobtechnik, Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm
- (65) Hancke, K., Wasseraufbereitung, S. 118, Springer Verlag, 2000
- (66) Wilderer, P., Skript: Wasserversorgung, Lehrstuhl für Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Kap. 4.6.3 ff, TUM Loseblattsammlung 2003
- (67) Schuster, Weinfurter, Narziss, Die Bierbrauerei, S. 28, Enke Verlag, 1992
- (68) Kunze, W., Technologie Brauer und Mälzer, S. 828, VLB Berlin. 1998.
- (69) Kölle, W., Wasseranalysen - richtig beurteilt, S. 266 ff., Wiley-VCH, 2002
- (70) Roeske, W., Müller, Ch., Die Desinfektion von Trinkwasser mit Chlor und Chlordioxid Brauwelt Nr. 11/ 2003 S. 287 ff.
- (71) Haberl, R., Einsatz von Strahlung und Ozon in der Abwassertechnik zur Reduktion biologisch schwer abbaubarer Abwasserinhaltsstoffe, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft - Wien
- (72) DEV Bd. 4 H
- (73) MEBAK, Band I, Kapitel 1.1.11, Verlag Mebak, 1997
- (74) Vorgehensweise Messung des Silt Density Index unter www.filmtec.com
- (75) Weitere Informationen zu verwendeten Filtern unter www.nadir-filtration.com
- (76) Weitere Informationen zu verwendeten Filtern unter www.filmtec.com
- (77) Weitere Informationen zu verwendeten Reinigern unter www.ecolab.com
- (78) Herstellerangabe, Fa. Biesterfeld-Graen, München
- (79) Betriebsanleitung Klärdekanter TYP CA 22.-01-00 Fa. Gea-Westfalia
- (80) Mientkewitz, U., Diplomarbeit, Teilstromanalyse der Abwässer der Freiburger Brauhaus AG, TU Dresden
- (81) Geiger,E., Frank, T., Koller, A., Reduzierung des Wasserverbrauches in der Brauerei, in: Weihenstephaner 3/2002

-
- (82) Wissenschaftsförderung der deutschen Brauwirtschaft E.V., Ermittlung der Reststoffe und Abwasserteilströme in den einzelnen Abteilungen der Brauerei, S. 19
- (83) Rosenwinkel, K.-H., ATV Handbuch Industrieabwasser, Verlag Ernst, 1999
- (84) Kühbeck, G., Innerbetriebliche Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallverminderung, Brauwelt S. 236-238, 1980
- (85) Glas, K., Schmaus, B., Abwassersituation in der Brauwirtschaft, S. 16, Brauindustrie 1/99)
- (86) Donhauser, S., Glas, K., Schmaus, B., Reinigungs- und Desinfektionsmittelleinsatz und sein Einfluß auf die Abwasserzusammensetzung, Brauwelt 1/2 1995
- (87) ATV, Handbuch V organisch verschmutzte Abwässer der Lebensmittelindustrie, S. 509 ff., Ernst & Sohn
- (88) Entwässerungssatzung der Stadt München
- (89) Betriebshandbuch Anaerober BIOPAQ IC Reaktor, Paques Water Systems BV, Balk, Niederlande
- (90) Bedienungsanleitung Abwasserreinigungsanlage, WABAG ESMIL GmbH, Ratingen
- (91) Kormelinck Groot, V., Optimierte Abwasserreinigung, S. 1125 ff, in: Brauwelt 36/37 2003, :
- (92) Liebig, T, Membranverfahren zur Behandlung hochbelasteter Kläranlagenteilströme, S. 85, Shaker Verlag Achen 2001
- (93) Herstellerangabe, Fa. Gea-Westfalia Separator Deutschland GmbH, Oelde
- (94) Herstellerangabe, Fa. Edel
- (95) Herstellerangabe, Fa. MFT, Köln
- (96) Herstellerangabe, Fa. Ecolab/Lang Apparatebau, Siegsdorf

II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema des produktionsintegrierten Abwasserrecycling	2
Abbildung 2: Die wichtigsten Wasserarten der Brauerei	7
Abbildung 3: Wichtige Abwasserinhaltsstoffe und Verfahren zu deren Beseitigung .	11
Abbildung 4: Schrägklärer nach <i>Grombach</i>	15
Abbildung 5: Einsatzgebiet der Dekanterzentrifuge im Vergleich zu anderen Zentrifugentypen	16
Abbildung 6: Schematische Darstellung Flotationsbecken mit Räumern	18
Abbildung 7: Trommelsieb mit Abspritzvorrichtung	20
Abbildung 8: Prinzip der Oberflächen- und Tiefenfiltration	21
Abbildung 9: Schematische Darstellung des Ablaufs einer Tiefenfiltration	23
Abbildung 10: Beispiel einer Siebsummenlinie.....	25
Abbildung 11: Arbeitsbereiche und Einsatzgebiete druckgetriebener Membranverfahren	27
Abbildung 12: Lösungs-Diffusions- und Porenmembran	28
Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Rohrmoduls	30
Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines Spiral-Wickelmoduls	31
Abbildung 15: Tannenbaumschaltung.....	32
Abbildung 16: Beispiel einer Kaskadenschaltung.....	33
Abbildung 17: Prinzip der Dead-End- und der Cross-Flow-Filtration	34
Abbildung 18: Permeatfluß und Deckschichtbildung während der Mikro- und Ultrafiltration	35
Abbildung 19: Verallgemeinerte Korrelation zwischen Betriebsparameter und Permeatfluß bei der Mikro- und Ultrafiltration.....	36
Abbildung 20: Zusammenhang zwischen transmembranem Druck und Deckschichtbildung	36
Abbildung 21: Beispiel für die Bedeutung der Modulgeometrie anhand der Steigerung der Wandschubspannung	37
Abbildung 22 Mathematische Modelle des Fouling	38
Abbildung 23: Deckschicht auf Mikrofiltrationsmembran	42
Abbildung 24: „Feed and Bleed-Ultrafiltrationsverfahren“	44
Abbildung 25 Schematischer Aufbau und Schnitt durch eine Kompositmembran	45

Abbildung 26: Schematische Darstellung des Stofftransports in Lösungs-Diffusions-Membranen.....	47
Abbildung 27: Schematische Darstellung eines klassischen Flockungsverfahrens	60
Abbildung 28: Isothermen ausgewählter Adsorptive an Wasserreinigungskohlen ...	64
Abbildung 29: Verfahrensmöglichkeiten für die Zugabe von Pulveraktivkohle	66
Abbildung 30: Die vier Prozessschritte der Biogasbildung	69
Abbildung 31: Schema möglicher Stoffwechselwege des anaeroben Kohlenhydratabbaus	70
Abbildung 32: Schematischer Aufbau der Membranfiltrations-Versuchsanlagen.....	86
Abbildung 33: Schematische Darstellung des Dekanters – „Westfalia Separator HB CA22“	93
Abbildung 34: Vereinfachte, schematische Darstellung der Wasseraufbereitung der Untersuchungsbrauerei.....	100
Abbildung 35: Trinkwassereinsparungspotential der Untersuchungsbrauerei.....	113
Abbildung 36: Einsatzbereiche der Aufbereitungsverfahren zur Feststoff-Entfernung	115
Abbildung 37: Gesamtkonzept zur Brauchwasserkreislaufführung im Flaschenkeller	118
Abbildung 38: Schematische Darstellung der Abwasseraufbereitungsanlage der Versuchsbrauerei	135
Abbildung 39: Gegebene, frei wählbare und resultierende Einflußfaktoren der Aufbereitung des Abwassers „CIRCOX“	143
Abbildung 40: Schema der realisierten Pilotanlage.....	186
Abbildung 41: Zu ermittelnde Parameter der Umkehrosmose und deren Einflußfaktoren.....	188
Abbildung 42: Gemessene mittlere Permeatflüsse der Umkehrosmose	196
Abbildung 43: Einflußfaktoren und Kostenermittlung der Ultrafiltration bei Ausbildung einer irreversiblen Deckschicht	202
Abbildung 44: Prozentuale Aufteilung der Kosten der Ultrafiltration.....	212
Abbildung 45: Schema des Produktionsintegrierten Abwasserrecycling.....	221

III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Abwasserinhaltsstoffe und zugehörige Parameter	12
Tabelle 2: Dichte sowie kinematische und dynamische Zähigkeit von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur	13
Tabelle 3: Einflußgrößen auf die Flotation	19
Tabelle 4: Einteilung zweidimensionaler Netzwerke zur Feststoffentfernung.....	20
Tabelle 5: Übersicht Membranverfahren	26
Tabelle 6: Einordnung verschiedener Modulbauformen.....	29
Tabelle 7: Sättigungskonzentration und Absorptionskoeffizienten ausgewählter Stoffe in Wasser	55
Tabelle 8: Die vier Phasen der Flockung	58
Tabelle 9: Verschiedene Ionenaustauscher und typische Einsatzgebiete.....	62
Tabelle 10: Rohwasseraufbereitung in der Brauerei	74
Tabelle 11: Möglichkeiten der Entsäuerung	76
Tabelle 12: Verwendete Messgeräte.....	87
Tabelle 13: Kennzahlen der Mehrrohrmodule	88
Tabelle 14: Kennzahlen des Hohlfasermoduls	88
Tabelle 15: Kennzahlen der Umkehrosmosemembran	89
Tabelle 16: Überblick über verwendete Reinigungsmittel	90
Tabelle 17: Verwendete Fällungs- und Flockungsmittel.....	91
Tabelle 18: Kosten der flüssigen Fällungs- und Flockungsmittel	91
Tabelle 19: Verschiedene Einstellungen des Dekantern	93
Tabelle 20: Mengen und Anteile der einzelnen Wasserströme der Untersuchungsbrauerei – Stand 2001	98
Tabelle 21: Vergleich des spezifischen Wasserverbrauchs der Untersuchungsbrauerei mit Literaturdaten – Stand 2001.....	99
Tabelle 22: Rohwasserverbrauch der Untersuchungsbrauerei – Stand 2001	101
Tabelle 23: Brauwasserverbrauch der Untersuchungsbrauerei	102
Tabelle 24: Mögliche Einsparpotentiale für Trinkwasser – Stand 2001	111
Tabelle 25: Beispiele für Abwasseranfallstellen in der Brauerei.....	106
Tabelle 26: Gruppeneinteilung der verschiedenen Abwasserströme nach Art der Verschmutzung.....	108
Tabelle 27: Abwasserströme aus Bier und Wasser.....	117

Tabelle 28: BW30-4040 - CSB-Rückhalt bei hellem Vollbier und alkoholfreiem Bier	128
Tabelle 29: Rechnerische Ethanolkonzentrationen im RO-Permeat bei Gemischen von alkoholfreiem Bier und Wasser	128
Tabelle 30 Gemessene Ethanol und CSB-Konzentrationen im RO-Permeat von Bier-Wasser-Gemischen	129
Tabelle 31: Ionenzusammensetzung der Bier-Wasser-Vorlage und RO-Permeat Bier-Wasser-Gemisch unter Standardbedingungen	130
Tabelle 32: Überblick der Ergebnisse Umkehrosiose von Bier-Wasser-Gemischen	134
Tabelle 33: Abwasser „CIRCOX“ – Allgemeine Abwasserdaten	137
Tabelle 34: Abwasser „CIRCOX“ - Ionenzusammensetzung	139
Tabelle 35: Abwasser „CIRCOX“ - Erhöhung der Ionenkonzentrationen durch Dekanter	149
Tabelle 36: MH12-DUS 1010 - Standardreinigungsprogramm.....	161
Tabelle 37: Ionenanalyse nach Ultrafiltration mit Cut-Off 40 kDa.....	166
Tabelle 38: FS10-FUS 0382 - Optimiertes Reinigungsprogramm.....	172
Tabelle 39: FS10-FUS 0382 - Berechnete Mittelwerte Filtration I	174
Tabelle 40: FS10-FUS 0382 - Berechnete Mittelwerte Filtration II	175
Tabelle 41: Vergleich zwischen Mehrrohr- und Hohlfasermodule	184
Tabelle 42: Reinigungsprogramm Umkehrosiose lang	191
Tabelle 43: Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung 2001	198
Tabelle 44: Kostenüberblick der Vorbehandlungsmaßnahmen.....	200
Tabelle 45: Kostenüberblick lange Reinigung der Ultrafiltration.....	204
Tabelle 46: Kostenüberblick kurze Reinigung der Ultrafiltration.....	204
Tabelle 47: Parameter zur Kostenermittlung bei der Ultrafiltration	211
Tabelle 48: Kostenübersicht der Ultrafiltration.....	211
Tabelle 49: Parameter zur Kostenermittlung bei der Umkehrosiose	215
Tabelle 50: Kosten der Umkehrosiose	215
Tabelle 51: Möglichkeiten zur Entfernung von Ammonium	219

IV Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: Extinktion einer Verdünnungsreihe des Abwasser „CIRCOX“	83
Diagramm 2: Gemessene Trübung bei Zugabe von Fe-III-Cl	84
Diagramm 3: Wasserwert BW30-4040	96
Diagramm 4: Wasserverbräuche einzelner Abteilungen der Untersuchungsbrauerei	99
Diagramm 5: BW30-4040 - Ermittlung der Membrankonstante A_0^*	121
Diagramm 6: BW30-4040 - Permeatfluß als Funktion des Druckes	122
Diagramm 7: BW30-4040 - Permeatfluß als Funktion der Konzentration.....	123
Diagramm 8: BW30-4040 - Permeatfluß als Funktion der Temperatur	124
Diagramm 9: BW30-4040 - Berechneter CSB-Massenstrom	125
Diagramm 10: BW30-4040 – CSB-Rückhalt als Funktion der Feedkonzentration ..	126
Diagramm 11: BW30-4040 - CSB-Rückhalt als Funktion des Druckes	127
Diagramm 12: BW30-4040 - Langzeitfiltration von Bier-Wasser-Gemischen I	131
Diagramm 13: BW30-4040 - Langzeitfiltration von Bier-Wasser-Gemischen II	132
Diagramm 14: BW30-4040 - Langzeitfiltration von Bier-Wasser-Gemischen III	133
Diagramm 15: Abwasser „CIRCOX“ - Trübung des Filtrats unterschiedlicher Porenweiten	138
Diagramm 16: Abwasser „CIRCOX“ – Schwankung der CSB-Konzentrationen im Ablauf „CIRCOX“	140
Diagramm 17: Abwasser „CIRCOX“ - Sedimentationsverhalten	145
Diagramm 18: Abwasser „CIRCOX“ - Reduzierung des CSB durch verschiedene Maßnahmen	147
Diagramm 19: Berechnete Grenzpartikelgröße des verwendeten Dekanters als Funktion der Partikeldichte.....	148
Diagramm 20: Abwasser „CIRCOX“ - Reduzierung des CSB durch verschiedene Flockungsmittel	152
Diagramm 21: Abwasser „CIRCOX“ - Reduzierung der Trübung durch <i>Aquarhone</i> <i>18D</i>	153
Diagramm 22: Abwasser „CIRCOX“ - Reduzierung des CSB und der abfiltrierbaren Stoffe durch <i>Aquarhone 18D</i>	154
Diagramm 23: Abwasser „CIRCOX“ – Vergleich der Wirkung von Fe- und Al-Salzen	155

Diagramm 24: Abwasser „CIRCOX“ - Sedimentationsgeschwindigkeit mit und ohne Flockungsmittel	156
Diagramm 25: Abwasser „CIRCOX“ - Trübung nach der Kombination Flockung/Dekanter	158
Diagramm 26: Umkehrosmose nach Mikrofiltration 0,45 µm.....	159
Diagramm 27: MH12-DUS 1010 - Wasserwerte I	161
Diagramm 28: MH12-DUS 1010 - Filtrationsverlauf I	162
Diagramm 29: MH12-DUS 0410 - Wasserwerte I	163
Diagramm 30: MH12-DUS 0410 – Langzeitversuch I	164
Diagramm 31: MH12-DUS 0410 - Foulingpotential	165
Diagramm 32: MH12-DUS 0410 - CSB-Rückhalt bei Langzeitfiltrationsversuch.....	167
Diagramm 33: FS10-FUS 0382 - Wasserwerte I.....	170
Diagramm 34: FS10-FUS 0382 - Wasserwerte II.....	171
Diagramm 35: FS10-FUS 0382 - Langzeitversuch I.....	173
Diagramm 36: FS10-FUS 0382 – Foulingpotential I.....	174
Diagramm 37: FS10-FUS 0382 - Langzeitversuch II.....	175
Diagramm 38: FS10-FUS 0382 – Foulingpotential II.....	176
Diagramm 39: FS10-FUS 0382 – CSB-Rückhalt	177
Diagramm 40: FS10-FUS 0382 – permeatseitige Rückspülung I.....	178
Diagramm 41: FS10-FUS 0382 – permeatseitige Rückspülung II.....	179
Diagramm 42: BW30-4040 – Wasserwerte	191
Diagramm 43: BW30-4040 - Filtrationsverlauf UF-Permeat I.....	192
Diagramm 44: BW30-4040 - Permeatfluß als Funktion der Feedkonzentration	193
Diagramm 45: BW30-4040 - Filtrationsverlauf UF-Permeat II.....	194
Diagramm 46: BW30-4040 - Filtrationsverlauf UF-Permeat III.....	195
Diagramm 47: Produktionsdauer und Anzahl der Reinigungen als Funktion der Standzeit	205
Diagramm 48: FS10-FUS 0382 – Filtrationsverlauf I.....	206
Diagramm 49: FS10-FUS 0382 – Filtrationsverlauf II.....	206
Diagramm 50: FS10-FUS 0382 – Fluß als Funktion der Standzeit I	207
Diagramm 51: FS10-FUS 0382 – Fluß als Funktion der Standzeit II	207
Diagramm 52: FS10-FUS 0382 – Deckungsbeitrag als Funktion der Standzeit I....	208
Diagramm 53: FS10-FUS 0382 – Deckungsbeitrag als Funktion der Standzeit II...	209
Diagramm 54: Spezifische Kosten als Funktion der Membranlebensdauer	213

Diagramm 55: BW30-4040 - Filtrationsverlauf	214
Diagramm 56: Aufteilung der Kosten der Umkehrosmose	216

V Abkürzungsverzeichnis

A	Ausbeute der Membranfiltrationen in Prozent
AOX	an Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen
BSB ₅	Biologischer Sauerstoffbedarf
BW30-4040	Bezeichnung für Umkehrosmosemodul (siehe Material)
CIP	<u>C</u> leaning <u>I</u> n <u>P</u> lace
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cut-Off	Nominelle Trenngrenze bei Ultrafiltrationsmembranen [kDa]
DOC	gesamter gelöster organisch gebundener Kohlenstoff
FHM	Flockungshilfsmittel
HI	Hektoliter
k. A.	keine Angabe
kDa	Kilo Dalton / Trenngrenze bei Ultrafiltrationsmembranen
MF	Mikrofiltration
NF	Nanofiltration
N _{anorganisch}	Summe anorganisch gebundener Stickstoffe: NH ₄ -N +NO ₂ -N +NO ₃ -N
N _{ges}	Summe aller organisch und anorganisch gebundenen Stickstoffe
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff
NO ₂ -N	Nitritstickstoff
NO ₃ -N	Nitratstickstoff
P _{ges}	Gesamtphosphor
PO ₄ -P	Phosphoranteil im Phosphat
PO ₄ ³⁻	Phosphat-Ion
p _{res}	Resultierender Filtrationsdruck bei der Membranfiltration
R	Rückhalt
R&D	Reinigungs- und Desinfektionsmittel
RO	Reverse Osmosis / Umkehrosmose
TN _b	Gesamt gebundener Stickstoff
TKN	Kjeldahl-Stickstoff, Summe aus organischem Stickstoff und dem NH ₄ -N
TOC	gesamter organisch gebundener Kohlenstoff
UF	Ultrafiltration

VB helles Vollbier mit 12% Stammwürze

VI Anhang

Alle Meßdaten der Ultrafiltration und Umkehrosmose wurden elektronisch mittels Datenschreiber aufgezeichnet. Da einzelne Messungen Meßreihen mit bis zu 60.000 Datenpunkten ergaben, wird hier auf die Darstellung der Daten der Filtrationsversuche verzichtet.

Kostenübersicht der Aufbereitung von Bier-Wasser-Gemischen mittels Umkehrosmose

Fehler! Keine gültige Verknüpfung.

Reduzierung ausgewählter Parameter durch die Aufbereitung des Abwassers „CIRCOX“:

	Abwasser „CIRCOX“	RO – Permeat (nach 5 Tagen, ohne Reinigung)
Temperatur [°C]	27	28
PH-Wert	7,6	7,05
Leitfähigkeit [mS/cm]	4	0,483
CSB (unfiltriert) [mg/l]	820	<15
TOC [mg/l]	n.b.	< 0,1
Oxidierbarkeit [mg/l]	n.b.	1,1
BSB ₅ [mg/l]	400	n.b.
Trockensubstanz [mg/l]	400	n.n.
Absetzbare Stoffe [ml/l]	15	n.n.
Al [mg/l]	4,51	<0,01
Ca [mg/l]	36,73	<0,01
Cu [mg/l]	0,29	<0,01
Fe [mg/l]	0,87	<0,01
K [mg/l]	47,04	2,3
Mg [mg/l]	9,39	<0,01
Mn [mg/l]	0,04	<0,01
Na [mg/l]	925,9	92,1
Zn [mg/l]	0,25	<0,01
B [mg/l]	0,76	0,449
Ba [mg/l]	0,16	<0,001
Co [mg/l]	<0,001	<0,001
Mo [mg/l]	0,02	<0,001
Pges [mg/l]	25,65	<0,1
Si [mg/l]	10,8	0,362
SiO ₂ [mg/l]	23,1	0,77
Sr [mg/l]	0,53	<0,001
Cl [mg/l]	279	12,6
SO ₄ [mg/l]	35,47	0,2
NO ₃ [mg/l]	<0,05	<0,1
NO ₂ [mg/l]	<0,05	<0,05
NH ₄ -N [mg/l]	30	4,6 / 10,2*

Rückhalt der Umkehrosmose bei Abwasser „CIRCOX“ anhand ausgewählter Parameter

(Ausbeute 55%, $p_{\text{res}}=10$ bar)

[mg/l]	Feed	Permeat	Rückhalt [%]
Al	0,088	0	
B	0,322	0,231	28,3%
Ba	0,043	0	99,9%
Ca	82,54	0	99,9%
Co	0	0	-
Cu	0	0	-
Fe	0,239	0	99,9%
K	47,04	1,738	96,3%
Mg	27,44	0	99,9%
Mn	0,059	0	99,9%
Mo	0	0	-
Na	1483	87,31	94,1%
P	75,68	0	99,9%
P	76,7	0	99,9%
Si	16,83	0,358	97,9%
Si	16,6	0,362	97,8%
Sr	1,091	0	99,9%
Zn	0,01	0	99,9%
F	0	0	
Cl	945,19	49,5	94,8%
SO ₄	32,2	0,12	99,6%
PO ₄	194,5	0	99,9%
TOC	30	<0.1	99,9 %
pH-Wert	8,08	6,9	-
Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	9680	556	-

Daten der Trinkwasseranalysen nach einer Filtrationsdauer von einer Stunde:



Forschungszentrum für Brau- und Lebensmittelqualität
Alte Akademie 3, 85354 Freising

Wissenschaftszentrum Weihenstephan für
Ernährung, Landnutzung und Umwelt

Forschungszentrum für
Brau- und Lebensmittelqualität

Alte Akademie 3
85354 Freising-Weihenstephan
Telefon 0 81 61/71-33 31, -33 32, -33 33, -5628
Telefax 0 81 61/71-41 81
E-Mail: bliq@wzw.tum.de

Forschungszentrum Weihenstephan BLQ
Labor Dr. Glas
Weihenstephaner Steig 23
85350 Freising - Weihenstephan

Kundennummer : PUV
Eingang : 06.07.2004
Zertifiziert am : 22.07.2004
PID : 16575
Betriebsberatung :

Matrix: Wasser

Probenehmer: S. Walter

Probenort:

Bezeichnung: P-RO-1h

Kommentar: Die untersuchte Probe erfüllt NICHT die Anforderungen der TrinkwV in 2 Parametern!

Periodische und Routinemäßige Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung

Chemische Parameter	Anlage 2 (zu §6 Abs. 2)
Teil I: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht	

Nr.	Bezeichnung	Meßmethode	Grenzwerte			Ergebnis	
			unterer	oberer	Einheit	Meßwert	Einheit
1	Acrylamid		0,0001		mg/l	n.b.	mg/l
2	Benzol	DIN 38407-F9	0,001		mg/l	<0,001	mg/l
3	Bor	EN ISO 11885 E22	1,00		mg/l	0,278	mg/l
4	Bromat	DIN EN ISO 10304-1	0,010		mg/l	<0,001	mg/l
5	Chrom	DIN EN 1233: 1996-08	0,050		mg/l	<0,001	mg/l
6	Cyanid	DIN 38405-D13	0,05		mg/l	<0,01	mg/l
7	1,2-Dichlorethan	DIN EN ISO 10301	0,0030		mg/l	<0,0001	mg/l
8	Fluorid	DIN EN ISO 10304-1	1,5		mg/l	<0,1	mg/l
9	Nitrat	DIN EN ISO 10304-1	50,0		mg/l	0,1	mg/l
10	1 Desethyl-Atrazin	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	2 Desisopropyl-Atrazin	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	3 Desethyl-Terbuthylazin	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	4 Atrazin	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	5 Simazin	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	6 Propazin	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	7 Terbuthylazin	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	8 Sebuthylazin	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	9 Desmetryn	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	10 Ametryn	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	11 Prometryn	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	12 Terbutryn	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	13 Cyanazin	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l
	14 Methoprotryn	DIN EN ISO 11369 F12	0,00010		mg/l	<0,00001	mg/l

BANKVERBINDUNG: Staatsbank BAYERN für TUM-Weihenstephan, HYPOVEREINSBANK FREISING
KTO.-Nr. 4 001 001 (BLZ 700 211 80) S.W.I.F.T.-CODE: HYVEDEMM 418
Steuernummer 854/23092

Die Akkreditierung gilt nur auf die in der Urkunde angeführten Verfahren.
Die in den zitierten Normen und Richtlinien angegebenen Meßunsicherheiten
worden eingehalten. Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die
Prüfgegenstände. Dieser Prüfbericht darf ohne die Genehmigung des
Forschungszentrums Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität
nicht auszugsweise vervielfältigt werden.



Registriernummer
DAP-PL-3480.00

Prüfberichtsnummer: 16575

Seite 1 von 3

Chemische Parameter		Anlage 2 (zu §6 Abs. 2)				
Teil I: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht						

Nr.	Bezeichnung	Meßmethode	Grenzwerte			Ergebnis	
			unterer	oberer	Einheit	Meßwert	Einheit
15	Hexazinon	DIN EN ISO 11369 F12		0,00010	mg/l	<0,00001	mg/l
11	Summe s-Trazine			0,00050	mg/l	0,00000	mg/l
12	Quecksilber	DIN EN 12338-E31		0,0010	mg/l	<0,0005	mg/l
13	Selen	DIN 38405-23: 1994-10		0,010	mg/l	<0,001	mg/l
14	1 Trichlorethen	DIN EN ISO 10301				<0,0001	mg/l
	2 Tetrachlorethen	DIN EN ISO 10301				0,0001	mg/l
	3 Summe LHKW			0,0100	mg/l	0,0001	mg/l

Chemische Parameter		Anlage 2 (zu §6 Abs. 2)				
Teil II: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen kann						

Nr.	Bezeichnung	Meßmethode	Grenzwerte			Ergebnis	
			unterer	oberer	Einheit	Meßwert	Einheit
1	Antimon	DIN 38405-32: 2000-05		0,005	mg/l	<0,001	mg/l
2	Arsen	DIN EN ISO 11969: 1996-0		0,010	mg/l	<0,001	mg/l
3	Benzo-(a)-Pyren	DIN 38407-F8		0,00001	mg/l	<0,00001	mg/l
4	Blei	DIN 38406 E6 1998-07		0,010	mg/l	<0,001	mg/l
5	Cadmium	DIN EN ISO 5961: 1995-05		0,005	mg/l	<0,001	mg/l
6	Epichlorhydrin			0,0001	mg/l	n.b.	mg/l
7	Kupfer	EN ISO 11885 E22		2,0	mg/l	<0,01	mg/l
8	Nickel	DIN 38406-11: 1991-09		0,020	mg/l	<0,001	mg/l
9	Nitrit	DIN EN ISO 10304-1		0,50	mg/l	<0,05	mg/l
10	1 Benzo-(k)-Fluoranthen	DIN 38407-F8				<0,00001	mg/l
	2 Benzo-(b)-Fluoranthen	DIN 38407-F8				<0,00001	mg/l
	3 Indeno-(1,2,3-cd)-Pyren	DIN 38407-F8				<0,00001	mg/l
	4 Benzo-(ghi)-Perylen	DIN 38407-F8				<0,00001	mg/l
	5 Summe PAK			0,00010	mg/l	0,00000	mg/l
11	1 Trichlormethan	DIN EN ISO 10301				<0,0001	mg/l
	2 Dibromdichlormethan	DIN EN ISO 10301				<0,0001	mg/l
	3 Dibromchlormethan	DIN EN ISO 10301				<0,0001	mg/l
	4 Tribrommethan	DIN EN ISO 10301				<0,0005	mg/l
	5 Summe Trihalogenmethane			0,0500	mg/l	0,0000	mg/l
12	Vinylchlorid			0,0005	mg/l	n.b.	mg/l

Indikatorparameter		Anlage 3 (zu §7)				
--------------------	--	------------------	--	--	--	--

Nr.	Bezeichnung	Meßmethode	Grenzwerte			Ergebnis	
			unterer	oberer	Einheit	Meßwert	Einheit
1	Aluminium	EN ISO 11885 E22		0,20	mg/l	<0,01	mg/l
2	Ammonium	DIN 38406-E5-2		0,50	mg/l	4,60	mg/l +++
3	Chlorid	DIN EN ISO 10304-1		250,0	mg/l	3,7	mg/l
4	Clostridium perfringens					n.b.	Anz/100ml

BANKVERBINDUNG: Staatsoberkasse BAYERN für TUM-Weihenstephan, HYPOVEREINSBANK FREISING
 KTO.-Nr. 4 001 001 (BLZ 700 211 80) S.W.I.F.T.-CODE: HYVEDEMM 4 1 8
 Steuernummer 854/23092

Die Akkreditierung gilt nur auf die in der Urkunde angeführten Verfahren.
 Die in den zitierten Normen und Richtlinien angegebenen Meßunsicherheiten
 werden eingehalten. Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die
 Prüfgegenstände. Dieser Prüfbericht darf ohne die Genehmigung des
 Forschungszentrums Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität
 nicht auszugsweise vervielfältigt werden.



Registriernummer
 DAP-PL-3480.00

Indikatorparameter			Anlage 3 (zu §7)				
Nr.	Bezeichnung	Meßmethode	Grenzwerte			Ergebnis	
			unterer	oberer	Einheit	Meßwert	Einheit
5	Eisen	EN ISO 11885 E22		0,20	mg/l	<0,01	mg/l
6	Färbung	DIN EN ISO 7887-C1		0,5	1/m	0,1	1/m
7	Geruchsschwellenwert	DEV B1/2		2		>100	
8	Geschmack					n.b.	
9	Koloniezahl bei 22 °C					n.b.	
10	Koloniezahl bei 36 °C					n.b.	
11	Leitfähigkeit	DIN EN 27888-C8		2500	µS/cm	166	µS/cm
12	Mangan	EN ISO 11885 E22		0,05	mg/l	<0,01	mg/l
13	Natrium	EN ISO 11885 E22		200	mg/l	29,7	mg/l
14	TOC	DIN 38409-H3				1,4	mg/l
15	Oxidierbarkeit, KMNO4-Index	DIN 38409-H5		5,0	mg/l	0,5	mg/l
16	Sulfat	DIN EN ISO 10304-1		240,0	mg/l	0,2	mg/l
17	Trübung	DIN EN ISO 27027-C2		1,00	NTU	0,93	NTU
18	pH-Wert	DIN 38404-C5	6,50	9,50		7,18	
19	Tritium			100	Bq/l	n.b.	Bq/l
20	Gesamtrichtdosis			0,1	mSv/Jahr	n.b.	mSv/Jahr
21	Calcium	EN ISO 11885 E22				<0,01	mg/l
22	Magnesium	EN ISO 11885 E22				<0,01	mg/l
23	m-Wert	MEBAK I 1.1.11.				1,71	mmol/l
24	Gesamthärte	MEBAK I 1.1.10.				<0,1	°d
25	Calciumhärte	EN ISO 11885 E22				<0,1	°d
26	Magnesiumhärte	EN ISO 11885 E22				<0,1	°d
27	Carbonathärte	MEBAK I 1.1.10.				4,8	°d
28	Nichtcarbonathärte	MEBAK I 1.1.10.				<0,1	°d
29	Restalkalität					4,8	°d
30	Kalium	EN ISO 11885 E22				0,9	mg/l

Die untersuchte Probe erfüllt NICHT die Anforderungen der TrinkwV in 2 Parametern!



 Dr. Glas

 BANKVERBINDUNG: Staatsoberkasse BAYERN für TUM-Weihenstephan, HYPOVEREINSBANK FREISING
 KTO.-Nr. 4 001 001 (BLZ 700 211 80) S.W.I.F.T.-CODE: HYVEDEMM 418
 Steuernummer 854/23092

Die Akkreditierung gilt nur auf die in der Urkunde angeführten Verfahren.
 Die in den zitierten Normen und Richtlinien angegebenen Meßunsicherheiten
 werden eingehalten. Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die
 Prüfgegenstände. Dieser Prüfbericht darf ohne die Genehmigung des
 Forschungszentrums Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität
 nicht auszugsweise vervielfältigt werden.


 Registriernummer
 DAP-PL-3480.00

Prüfberichtsnummer: 16575

Seite 3 von 3

Daten der Trinkwasseranalysen nach einer Filtrationsdauer von 80 Stunde:



Forschungszentrum für Brau- und Lebensmittelqualität
Alte Akademie 3, 85354 Freising

Wissenschaftszentrum Weihenstephan für
Ernährung, Landnutzung und Umwelt

Forschungszentrum für
Brau- und Lebensmittelqualität

Alte Akademie 3
85354 Freising-Weihenstephan
Telefon 0 81 61/71-33 31, -33 32, -33 33, -5628
Telefax 0 81 61/71-41 81
E-Mail: blq@wzw.tum.de

Forschungszentrum Weihenstephan BLQ

Labor Dr. Glas

Weihenstephaner Steig 23

85350 Freising - Weihenstephan

Kundennummer : PUV
Eingang : 09.07.2004
Zertifiziert am : 22.07.2004
PID : 16710
Betriebsberatung :

Matrix: Wasser

Probenehmer: Auftraggeber

Probenort:

Bezeichnung: RO 08.07.2004

Kommentar: Die untersuchte Probe erfüllt die Anforderungen der TrinkwV.

Periodische und Routinemäßige Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung

Chemische Parameter	Anlage 2 (zu §6 Abs. 2)
Teil I: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht	

Nr.	Bezeichnung	Meßmethode	Grenzwerte		Ergebnis	
			unterer	oberer	Einheit	Meßwert
1	Acrylamid				n.b.	mg/l
2	Benzol	DIN 38407-F9			<0,001	mg/l
3	Bor	EN ISO 11885 E22			0,449	mg/l
4	Bromat	DIN EN ISO 10304-1			<0,001	mg/l
5	Chrom	DIN EN 1233: 1996-08			<0,001	mg/l
6	Cyanid	DIN 38405-D13			<0,01	mg/l
7	1,2-Dichlorethan	DIN EN ISO 10301			<0,0001	mg/l
8	Fluorid	DIN EN ISO 10304-1			0,2	mg/l
9	Nitrat	DIN EN ISO 10304-1			<0,1	mg/l
10	1 Desethyl-Atrazin	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	2 Desisopropyl-Atrazin	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	3 Desethyl-Terbuthylazin	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	4 Atrazin	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	5 Simazin	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	6 Propazin	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	7 Terbuthylazin	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	8 Sebuthylazin	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	9 Desmetryn	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	10 Ametryn	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	11 Prometryn	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	12 Terbutryn	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	13 Cyanazin	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l
	14 Methoprotryn	DIN EN ISO 11369 F12			n.b.	mg/l

BANKVERBINDUNG: Staatsoberkasse BAYERN für TUM-Weihenstephan, HYPOVEREINSBANK FREISING
KTO.-Nr. 4 001 001 (BLZ 700 211 80) S.W.I.F.T.-CODE: HYVEDEMM 4 1 8
Steuernummer 854/23092

Die Akkreditierung gilt nur auf die in der Urkunde angeführten Verfahren.
Die in den zitierten Normen und Richtlinien angegebenen Meßunsicherheiten werden eingehalten. Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die Prüfgegenstände. Dieser Prüfbericht darf ohne die Genehmigung des Forschungszentrums Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität nicht auszugswise vervielfältigt werden.



Registriernummer
DAP-PL-3480.00

Prüfberichtsnummer: 16710

Seite 1 von 3

Chemische Parameter Anlage 2 (zu §6 Abs. 2)
Teil I: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht

Nr.	Bezeichnung	Meßmethode	Grenzwerte			Ergebnis	
			unterer	oberer	Einheit	Meßwert	Einheit
15	Hexazinon	DIN EN ISO 11369 F12				n.b.	mg/l
11	Summe s-Trazine					0,0000	mg/l
12	Quecksilber	DIN EN 12338-E31				<0,0005	mg/l
13	Selen	DIN 38405-23: 1994-10				<0,001	mg/l
14	1 Trichlorethen	DIN EN ISO 10301				<0,0001	mg/l
	2 Tetrachlorethen	DIN EN ISO 10301				0,0001	mg/l
	3 Summe LHKW					0,0001	mg/l

Chemische Parameter Anlage 2 (zu §6 Abs. 2)
Teil II: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen kann

Nr.	Bezeichnung	Meßmethode	Grenzwerte			Ergebnis	
			unterer	oberer	Einheit	Meßwert	Einheit
1	Antimon	DIN 38405-32: 2000-05				<0,001	mg/l
2	Arsen	DIN EN ISO 11969: 1996-0				<0,001	mg/l
3	Benzo-(a)-Pyren	DIN 38407-F8				<0,00001	mg/l
4	Blei	DIN 38406 E6 1998-07				<0,001	mg/l
5	Cadmium	DIN EN ISO 5961: 1995-05				<0,001	mg/l
6	Epichlorhydrin					n.b.	mg/l
7	Kupfer	EN ISO 11885 E22				<0,01	mg/l
8	Nickel	DIN 38406-11: 1991-09				<0,001	mg/l
9	Nitrit	DIN EN ISO 10304-1				<0,05	mg/l
10	1 Benzo-(k)-Fluoranthen	DIN 38407-F8				<0,00001	mg/l
	2 Benzo-(b)-Fluoranthen	DIN 38407-F8				<0,00001	mg/l
	3 Indeno-(1,2,3-cd)-Pyren	DIN 38407-F8				<0,00001	mg/l
	4 Benzo-(ghi)-Perylen	DIN 38407-F8				<0,00001	mg/l
	5 Summe PAK					0,00000	mg/l
11	1 Trichlormethan	DIN EN ISO 10301				<0,0001	mg/l
	2 Dibromdichlormethan	DIN EN ISO 10301				<0,0001	mg/l
	3 Dibromdichlormethan	DIN EN ISO 10301				<0,0001	mg/l
	4 Tribrommethan	DIN EN ISO 10301				<0,0005	mg/l
	5 Summe Trihalogenmethane					0,0000	mg/l
12	Vinylchlorid					n.b.	mg/l

Indikatorparameter Anlage 3 (zu §7)

Nr.	Bezeichnung	Meßmethode	Grenzwerte			Ergebnis	
			unterer	oberer	Einheit	Meßwert	Einheit
1	Aluminium	EN ISO 11885 E22				<0,01	mg/l
2	Ammonium	DIN 38406-E5-2				10,20	mg/l
3	Chlorid	DIN EN ISO 10304-1				12,6	mg/l
4	Clostridium perfringens					n.b.	Anz/100ml

BANKVERBINDUNG: Staatsoberkasse BAYERN für TUM-Weihenstephan, HYPOVEREINSBANK FREISING

KTO.-Nr. 4 001 001 (BLZ 700 211 80) S.W.I.F.T.-CODE: HYVEDEMM 418

Steuernummer 854/23092

Die Akkreditierung gilt nur auf die in der Urkunde angeführten Verfahren.
 Die in den zitierten Normen und Richtlinien angegebenen Meßunsicherheiten
 werden eingehalten. Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die
 Prüfgegenstände. Dieser Prüfbericht darf ohne die Genehmigung des
 Forschungszentrums Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität
 nicht auszugsweise vervielfältigt werden.

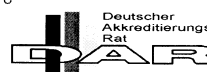

 Registrierungsnummer
 DAP-PL-3480.00

Indikatorparameter			Anlage 3 (zu §7)				
Nr.	Bezeichnung	Meßmethode	Grenzwerte			Ergebnis	
			unterer	oberer	Einheit	Meßwert	Einheit
5	Eisen	EN ISO 11885 E22				<0,01	mg/l
6	Färbung	DIN EN ISO 7887-C1				0,1	1/m
7	Geruchsschwellenwert	DEV B1/2				>100	
8	Geschmack					n.b.	
9	Koloniezahl bei 22 °C					n.b.	
10	Koloniezahl bei 36 °C					n.b.	
11	Leitfähigkeit	DIN EN 27888-C8				483	µS/cm
12	Mangan	EN ISO 11885 E22				<0,01	mg/l
13	Natrium	EN ISO 11885 E22				92,1	mg/l
14	TOC	DIN 38409-H3				<0,1	mg/l
15	Oxidierbarkeit, KMNO4-Index	DIN 38409-H5				1,1	mg/l
16	Sulfat	DIN EN ISO 10304-1				0,2	mg/l
17	Trübung	DIN EN ISO 27027-C2				1,46	NTU
18	pH-Wert	DIN 38404-C5				7,05	
19	Tritium					n.b.	Bq/l
20	Gesamtrichtdosis					n.b.	mSv/Jahr
21	Calcium	EN ISO 11885 E22				<0,01	mg/l
22	Magnesium	EN ISO 11885 E22				<0,01	mg/l
23	m-Wert	MEBAK I 1.1.11.				4,80	mmol/l
24	Gesamthärte	MEBAK I 1.1.10.				<0,1	°d
25	Calciumhärte	EN ISO 11885 E22				<0,1	°d
26	Magnesiumhärte	EN ISO 11885 E22				<0,1	°d
27	Carbonathärte	MEBAK I 1.1.10.				13,4	°d
28	Nichtcarbonathärte	MEBAK I 1.1.10.				<0,1	°d
29	Restalkalität					13,4	°d
30	Kalium	EN ISO 11885 E22				2,3	mg/l


 Dr. Glas

 BANKVERBINDUNG: Staatsoperkasse BAYERN für TUM-Weihenstephan, HYPOVEREINSBANK FREISING
 KTO.-Nr. 4 001 001 (BLZ 700 211 80) S.W.I.F.T.-CODE: HYVEDEMM 4 1 8
 Steuernummer 854/23092

Die Akkreditierung gilt nur auf die in der Urkunde angeführten Verfahren.
 Die in den zitierten Normen und Richtlinien angegebenen Meßunsicherheiten
 werden eingehalten. Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die
 Prüfgegenstände. Dieser Prüfbericht darf ohne die Genehmigung des
 Forschungszentrums Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität
 nicht auszugsweise vervielfältigt werden.


 Registrierungsnummer
 DAP-PL-3480.00

Prüfberichtsnummer: 16710

Seite 3 von 3